



## Simulation and improvement of biogas process using monoethanolamine solvent

Hamed Salehi<sup>1</sup>, Mirmohammad Khalilipour Langaroudi<sup>2\*</sup>, Farhad Shahraki<sup>3</sup>

<sup>1</sup> MSc student of Chemical Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

<sup>2</sup> Professor Assistant in Chemical Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

<sup>3</sup> Professor of Chemical Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

Received: 8 Mar 2022

Accepted: 16 Jul 2022

### Abstract

Biogas is a sustainable energy source produced from organic waste. Raw biogas can be used to generate electricity, but since the energy content of biogas is directly related to methane concentration, it is necessary to improve the biogas and remove its carbon dioxide and other impurities to inject it into the gas grid. This article represents the biogas-improving process based on low-pressure steam compression, which is optimized with an expansion of the clean solvent exiting from the reboiler of the solvent recovery tower, and sending dense hot steam to the reboiler. Two common and optimal modes have been simulated by Aspen-Hasys software based on pure amine solvents. The obtained results showed an increase in the amount of carbon dioxide recovery, and a decrease in the heat load of the reboiler of the disposal tower to the amount of 3.62 GJ/tCO<sub>2</sub>, which is a 28.74% reduction compared to the base process.

**Keyword:** Biogas, Simulation, Biomethane, Environment, Mono Ethanol Amine.

\* a.khalilipour@eng.usb.ac.ir

### Please Cite This Article Using:

Salehi, H., Khalilipour Langaroudi, M., Shahraki, F., "Simulation and improvement of biogas process using monoethanolamine solvent", Journal of Farayandno – Vol. 17 – No. 78, pp. 37-56, In Persian, (2022).

## شبیه‌سازی و بهبود فرآیند بیوگاز براساس استفاده از حلال مونواتانول آمین

حامد صالحی<sup>۱</sup>، میرمحمد خلیلی پورلنگرودی<sup>۲\*</sup>، فرهاد شهرکی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی دانشگاه دولتی سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

<sup>۲</sup> استادیار دانشکده شهید نیکبخت دانشگاه دولتی سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

<sup>۳</sup> استاد دانشکده شهید نیکبخت دانشگاه دولتی سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

دریافت: ۱۴۰۰/۱۲/۱۷ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۴/۲۵

### چکیده

بیوگاز یک منبع انرژی پایدار است که از هضم بی‌هوازی پسماندهای آلی تولید می‌شود. بیوگاز خام را می‌توان برای تولید برق مصرف کرد، ولی از آنجا که محتوای انرژی بیوگاز با غلظت متان نسبت مستقیم دارد، لذا برای تزریق به شبکه گاز باید بیوگاز را بهبود داد و دی‌اکسید کربن و سایر ناخالص‌ها را حذف کرد. در این مقاله یک فرآیند برای بهبود بیوگاز براساس فشرده‌سازی بخار کم فشار ارائه شده که همراه با انبساط حلال تمیز خروجی از ریبویلر برج بازیابی حلال و ارسال بخار گرم متراکم به ریبویلر بهینه‌سازی گردیده است. دو حالت متداول و بهینه توسط نرم‌افزار اسپن‌هایسیس براساس حلال‌های آمین خالص شبیه‌سازی شده است. نتایج بدست آمده حاکی از افزایش بازیابی مقدار دی‌اکسید کربن و کاهش بارحرارتی ریبویلر برج دفع به مقدار  $\frac{GJ}{t_{CO_2}}$   $\frac{3}{62}$  بود که در مقایسه با فرآیند مینا ۲۸/۷۴ درصد کاهش داشته است.

**کلمات کلیدی:** بیوگاز، شبیه‌سازی، بیومتان، محیط زیست، مونواتانول آمین.

\* a.khalilipour@eng.usb.ac.ir

## ۱- مقدمه

انتشار گاز دی‌اکسید کربن و تشخیص این پدیده که اخیراً به افزایش دمای جهانی منجر شده است و همچنان در سراسر جهان یک مشکل بوده، حائز اهمیت می‌باشد. بنابراین، طیف گسترده‌ای از استراتژی‌های جدید برای کاهش انتشار دی‌اکسید کربن با جذب و تزریق دی‌اکسید کربن ارتقاء می‌یابد. از نظر تئوری، جذب و ذخیره‌سازی دی‌اکسید کربن به عنوان روش مؤثر در ادامه استفاده از سوخت‌های فسیلی در بخش حمل و نقل غالب بوده است، اگرچه منابع انرژی تجدیدپذیر در بازار انرژی معرفی شده‌اند. با توجه به گزارش اخیر شبکه سیاست انرژی تجدیدپذیر قرن بیست و یکم، سهم قابل تجدید انرژی جهانی در سال ۲۰۱۶ به ۲۰/۵ درصد افزایش یافت. با این حال، نفوذ انرژی‌های تجدیدپذیر در بخش‌های مختلف مشابه نیست؛ به عنوان مثال؛ استفاده از انرژی در بخش حمل و نقل، شامل ۳۲ درصد کل مصرف انرژی در جهان است، که از بین آن انرژی‌های تجدیدپذیر مانند سوخت‌های زیستی و برق تجدیدپذیر تنها ۳/۱ درصد را شامل می‌شود [۲].

بررسی روند تغییرات کمیت و کیفیت آلاینده‌های هوا نشان می‌دهد که آلاینده‌های حاصل از فعالیت‌های انسان این مسئله را چنان می‌تواند تشدید کند که ادامه زندگی برای خود انسان و سایر موجودات غیرممکن شود. بخش‌های مختلف سهم متفاوتی در انتشار گازهای گلخانه‌ای دارند و با توجه به روند رو به رشد تولید و انتشار این گازهای خطرناک و تهدید حیات زیستی کره زمین، اهمیت پرداختن به این موضوع را می‌رساند [۳ و ۴]. در طی دهه‌های اخیر غلظت جهانی دی‌اکسید کربن در اتمسفر به سرعت رو به افزایش بوده و این روند نیز ادامه دارد. انتشار دی‌اکسید کربن بر غلظت دی‌اکسید کربن در اتمسفر و تغییرات آب و هوایی سهم به سزایی دارد. استراتژی‌های مرتبط با کاهش انتشار دی‌اکسید کربن نظیر جذب و ذخیره‌سازی کربن، پتانسیل بالایی برای مقابله با این روند را داراست. بیوگاز یک مخلوط گازی تولید شده توسط هضم هوازی یا بی‌هوازی زیست توده است، که اساساً از متان و دی‌اکسید کربن تشکیل شده است. به این دلیل بیوگاز به طور قابل توجهی در اثرات گلخانه‌ای سهمیم بوده و کاربرد آن می‌تواند منجر به کاهش ردپای کربن و کاهش گازهای گلخانه‌ای گردد [۵ و ۶].

جذب دی‌اکسید کربن از ارتقاء بیوگاز می‌تواند به عنوان جذب پیش از احتراق دسته‌بندی شوند. فن‌آوری‌های مختلف برای جذب دی‌اکسید کربن پیش از احتراق در گذشته ما مورد بررسی قرار گرفته‌اند. طبق این نتیجه‌گیری، با در نظر گرفتن خلوص دی‌اکسید کربن، نسبت جذب دی‌اکسید کربن و راندمان، جذب شیمیایی آمین‌ها مناسب‌ترین فن‌آوری است [۷ و ۸]. با این حال، از آنجا که بیوگاز خام عمدتاً شامل متان (۶۵ درصد حجمی) و دی‌اکسید کربن (۳۵ درصد حجمی) است، یک فرآیند ارتقاء به طور معمول برای حذف دی‌اکسید کربن و سایر ناخالصی‌های ناخواسته قبل از آن که بتواند به عنوان سوخت وسیله نقلیه مورد استفاده قرار گیرد، مورد نیاز است. اگر دی‌اکسید کربن از بیوگاز خام حذف و ذخیره‌سازی شود، انتشار دی‌اکسید کربن منفی می‌تواند به راحتی با هزینه کم تشخیص داده شود، چون دی‌اکسید کربن محصول جانبی ارتقاء است. به خاطر رشد سریع بیوگاز، پتانسیل زیادی برای جذب دی‌اکسید کربن وجود دارد [۹].

بیومتان یک جانشین گاز طبیعی است که می‌تواند از خالص‌سازی بیوگاز ناشی شود. بیوگاز یک ترکیب گازی متشکل از متان، دی‌اکسید کربن و سایر ناخالصی‌ها است که از هضم بی‌هوازی ترکیبات آلی تولید می‌شود. بیومتان به عنوان

یک حامل انرژی امیدبخش محسوب می‌شود، چرا که به نگرانی‌های زیست محیطی مربوط به افزایش انتشار دی‌اکسید کربن در اتمسفر توجه داشته؛ یک جایگزین برای گاز طبیعی فسیلی با منبع انرژی تجدیدپذیر به شمار می‌رود و به ایجاد تنوع در زنجیره تأمین انرژی می‌پردازد [۱۰]. تا به امروز، تعدادی از مطالعات بر روی جنبه‌های انرژی روش‌های مختلف بهبود بیوگاز متمرکز شده‌اند. رتونو و همکاران<sup>۱</sup> یک فرآیند شستشوی آب تحت فشار را با در نظر گرفتن یک مخلوط بیوگاز با ۶۰ درصد مول متان و ۴۰ درصد مول دی‌اکسید کربن شبیه‌سازی کردند. آن‌ها گزارش دادند که خلوص ۹۸/۱ درصد مولی متان در فشار ۱۰ بار و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به دست آمد که برای تزریق شبکه گاز و تولید بیو سی ان جی مناسب است. آن‌ها اظهار داشتند که بازدهی انرژی کارخانه در حال بهبود بیومتان با کیفیت تزریق شبکه گاز ۸۹/۸ درصد بوده است [۱۱]. بودزیافسکی و همکاران<sup>۲</sup> پیکربندی‌های مختلف شستشوی آب و احیاء آب برای یک مخلوط بیوگاز از ۶۵ درصد مولی متان و ۳۵ درصد مولی دی‌اکسید کربن را در نظر گرفتند. نتایج آن‌ها نشان داد که مصرف انرژی ویژه  $0.32 \text{ kWh/Nm}^3$  از بیوگاز خام مورد نیاز است تا بیومتان را با خلوص متان ۹۸ درصد مولی تولید کند که معادل ۱۵/۲ درصد از مقدار انرژی بیوگاز خام است [۱۲]. نیاز انرژی برای جذب شیمیایی شامل کار برای فشرده‌سازی بیوگاز و گرما در دمای بالا در محدوده ۱۰۰ تا ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد برای احیاء آمین در یک ستون دفع است. لازم به ذکر است که نوع آمین، تأثیر زیادی بر کاربرد انرژی در جذب شیمیایی دارد. به عنوان مثال، بیوگاز ارتقاء یافته با استفاده از مونواتانول آمین نسبت به دی‌اتانول آمین به گرمای بیشتری نیاز دارد تا آمین را در ستون دفع احیا کند. با این حال، در حالی که فشار عملیاتی در محدوده ۸۰۰-۳۰۰ کیلوپاسکال هنگام استفاده از مونواتانول آمین است، محدوده فشار ۷۰۰۰-۴۵۰۰ کیلوپاسکال برای حلال متیل دی‌اتانول آمین، بسته به نیاز به تصفیه، مورد نیاز است. این به این معنی است که مقدار کمتری از کار برای فشرده‌سازی بیوگاز قبل از ستون جذب با مونواتانول آمین نسبت به متیل دی‌اتانول آمین مورد نیاز است [۱۳]. وو<sup>۳</sup> و همکاران جذب شیمیایی را با مونواتانول آمین برای ارتقاء بیوگاز ارزیابی کردند. آن‌ها ثابت کردند که حدود  $2/5 \text{ kWh/m}^3$  از بیومتان به شکل برق و بخار برای بدست آوردن بیومتان با خلوص ۹۶ درصد مولی متان مورد نیاز است [۱۴].

بیشتر تحقیقات مربوط به جذب شیمیایی بر چگونگی کاهش بار گرمایی در ریویولر متمرکز است. به عنوان مثال، نجات<sup>۴</sup> و همکاران نشان دادند هنگامی که متیل دی‌اتانول آمین با مخلوطی از متیل دی‌اتانول آمین و سولفولان جایگزین شود، دیوتی گرمایی ریویولر به میزان تقریباً ۴۷ درصد کاهش می‌یابد [۱۵]. در یک مطالعه دیگر، پلگرینی<sup>۵</sup> و همکاران نیاز انرژی برای تولید بیومتان مایع از یک مخلوط بیوگاز با ۶۰ درصد مولی متان و ۴۰ درصد مولی دی‌اکسید کربن را بررسی کردند. آن‌ها جذب مونواتانول آمین را به عنوان روش ارتقاء به منظور رسیدن به الزامات خلوص بیومتان مایع مورد ارزیابی قرار دادند و یک دیوتی تبرید خارجی برای مایع‌سازی را در نظر گرفتند. آن‌ها دریافتند که حدود ۲۹ درصد از متان موجود در جریان بیوگاز خام در صورتی که این فرآیند باید با کار و گرما و با در نظر گرفتن فرآیندهای مهندسی مرسوم مورد استفاده قرار گیرد، مصرف خواهد شد. نتایج نشان داد که ارتقاء بیوگاز شامل ۵۷/۴ درصد از کل نیاز انرژی است. دفع دی‌اکسید کربن از طریق جذب شیمیایی یک واکنش گرماده است که

<sup>1</sup> Rotunno, et al., 2017

<sup>2</sup> Budzianowski, et al, 2017

<sup>3</sup> Vo et al

<sup>4</sup> Nejat et al

<sup>5</sup> Pellegrini et al

منجر به افزایش دمای بیومتانی می‌شود که ستون را ترک می‌کند. این امر در تضاد با دیوتی خنک کننده برای فرآیند مایع‌سازی بعدی است [۱۶]. بنابراین، یک مدل شبیه‌سازی جامع شامل هم ارتقا مبتنی بر جذب و هم مایع‌سازی در تعیین مصرف واقعی انرژی و بهبود انرژی پتانسیل کمک می‌کند. علاوه بر روش‌های ارتقاء فوق‌الذکر، جداسازی برودتی در ستون‌های تقطیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در جداسازی برودتی، تفاوت در نقطه جوش برای اجزای مختلف گاز به منظور جداسازی اجزاء مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۷]. به دست آوردن مقادیر بالای متان و میزان بازیافت دی‌اکسید کربن به عنوان مزایای این تکنولوژی به شمار می‌آید. علاوه بر این، جداسازی برودتی نیاز خنک‌کنندگی در تولید بیومتان مایع را کاهش می‌دهد، چون ارتقاء بیوگاز در دمای پایین‌تر رخ می‌دهد. یوسف و همکاران [۱۸] یک ستون تقطیر یک مرحله‌ای را برای یک مخلوط بیوگاز با ۶۰ درصد مولی متان و ۴۰ درصد مولی دی‌اکسید کربن ساختند که بیومتان خالص با ۹۴/۵ درصد مولی متان و یک جریان دی‌اکسید کربن با خلوص ۹۹/۷ درصد مولی به صورت محصول بدست آورد. در یک مطالعه موفق دیگر یوسف و همکاران [۱۹]، دو ستون تقطیر را در بالا و زیر فشار بحرانی متان خالص به ترتیب به منظور ارتقا بیوگاز تا ۹۷ درصد مولی متان بکار گرفتند. هنگامی که بازیافت حرارت در طراحی فرآیند در نظر گرفته شد، نیاز انرژی ویژه به  $0.25 \text{ kWh/Nm}^3$  از بیوگاز خام برای تولید دی‌اکسید کربن مایع با خلوص ۹۹/۷ درصد مولی در ۱۱۰ بار و بیومتان با خلوص ۹۷/۱ درصد مولی متان در ۵ بار کاهش یافت. لانگ<sup>۶</sup> و همکاران [۲۰] ستون‌های تقطیر فشار دوگانه را با یک ستون در فشار عملیاتی بالا به عنوان یک بخش دفع بدون کندانسور و یک ستون در فشار عملیاتی پایین به عنوان بخش غنی‌سازی بدون ریویولر پیشنهاد کردند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که استفاده از فن‌آوری‌های جداسازی دما پایین سودمند است، در حالی که غلظت دی‌اکسید کربن در گاز خوراک بالا بوده است.

در این تحقیق، به منظور تصفیه بیوگاز از چند حلال شیمیایی استفاده شد و عملکرد آن‌ها از لحاظ فرآیندی و اقتصادی مورد مقایسه قرار گرفته است. به علاوه ارتقای فرآیند بیوگاز با روش جذب شیمیایی براساس حلال مونواتانول آمین در دو حالت متداول و بهینه با استفاده از نرم‌افزار اسپن‌هایسیس شبیه‌سازی و بررسی شد. همچنین به منظور مقایسه عملکرد حلال‌های آلکانول آمین بکار رفته در فرآیند با هم مقایسه شد. علاوه بر آن آنالیز اقتصادی به منظور بررسی هزینه‌های عملکردی و تاثیر حلال‌های مصرفی بر میزان مصرف انرژی بررسی شد.

- بررسی ساختار بهینه LVC برای بهینه‌سازی انرژی فرایند تصفیه بیوگاز (Lean Vapour Compression)
- طراحی و بهبود فرآیند بیوگاز با هدف مشخص کردن حلال شیمیایی مطلوب جهت تولید بیومتان است.

## ۲- اساس شبیه‌سازی و بسته ترمودینامیکی

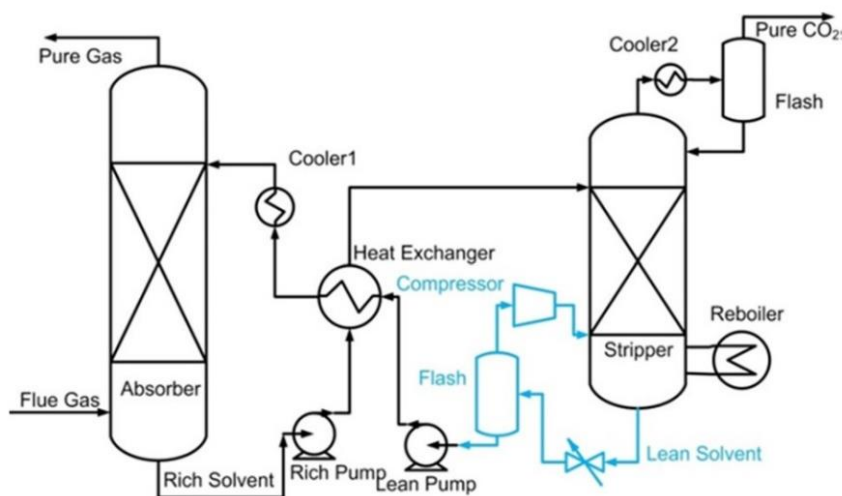
شبیه‌سازی فرآیندها در واقع اعمال معادلات موازنه جرم و انرژی به همراه شرایط تعادل فازها در یک سیستم است که معمولاً جهت سهولت کار به حالت پایای سیستم بسنده می‌شود. موارد کاربرد شبیه‌سازها در بررسی عملکرد، رفع تنگناها و مشکلات فرآیندی، ایجاد تغییرات در شرایط عملیاتی و پیش‌بینی نتایج حاصل از آن می‌باشد. شبیه‌سازی هر فرآیندی با استفاده از شبیه‌سازهای تجاری با انتخاب یک سیستم مشخص شروع می‌شود. برای نمونه در شبیه‌سازی اسپن‌هایسیس به صورت پیش فرض سیستم واحدها (احاد و ابعاد)، SI می‌باشد. اغلب شبیه‌سازهای تجاری به کاربر

<sup>6</sup> Lange et

اجازه ایجاد تغییر در سیستم احاد و ابعاد را می‌دهند. علاوه بر انتخاب سیستم واحدها (انگلیسی، آمریکایی یا SI) تنظیمات پایه شبیه‌سازی نیز بسیار حائز اهمیت است که این امر در شناخت ترکیبات شیمیایی موجود در فرآیند و همچنین انتخاب یک بسته ترمودینامیکی دقیق برای محاسبات فیزیکی-ترمودینامیکی کاربرد پیدا می‌نماید. فهم واکنش‌های فرآیند، نوع آن‌ها، ضرایب استوکیومتری و اطلاعات کنتیکی همگی از موارد بسیار مهم در تکمیل یک فلوشیت در محیط شبیه‌سازی هستند. در نسخه‌های پیشین اسپن هایسیس از معادله ترمودینامیکی "بسته آمین" استفاده شده است، در حالی که در نسخه‌های جدید این نرم‌افزار بسته ترمودینامیکی پیشرفته "گاز اسیدی" ارائه شده است که دارای دقت بالایی است و توسط دیگر محققین توصیه شده است. بنابراین در این کار شبیه‌سازی، جهت مدل‌سازی فرآیند ارتقای بیوگاز از نرم‌افزار اسپن هایسیس و بسته سیالاتی قدرتمند گاز اسیدی استفاده شده است. بسته سیالاتی گاز اسیدی برخلاف ورژن قدیمی بسته آمین دارای تغییرات وسیعی است. در نسخه بسته گاز اسیدی کاربر قادر است تا علاوه بر حلال‌های آمین به صورت تکی از مخلوط آمین‌ها نیز استفاده نماید. در بسته سیالاتی گاز اسیدی واکنش‌های شیمیایی برای هم حلال و مخلوط آمین‌ها با گازهای اسیدی و حتی مرکاپتان‌ها با ذکر پارامترهای کنتیکی و ثوابت تعادل به صورت خودکار تعبیه شده است. همچنین این واکنش‌های شیمیایی در کنار ضرایب دوتایی تجربی باعث شده تا بسته ترمودینامیکی گاز اسیدی به یک معادله قوی برای شبیه‌سازی واحدهای تصفیه گاز تبدیل گردد. لازم به ذکر است که در مطالعه حاضر جهت مدل‌سازی فرآیند بهبود بیوگاز از نرم‌افزار اسپن هایسیس 10.1 و مدل ترمودینامیکی قدرتمند گاز اسیدی استفاده شده است.

### ۳- ساختار بهینه برای ارتقای بیوگاز

فرآیند فشرده‌سازی بخار ضعیف یک ساختار انتگرال‌شده پیشرفته است که توسط طیف وسیعی از محققین برای بهینه‌سازی جذب دی‌اکسید کربن توصیه شده است [۲۰-۲۳]. ارتقای بیوگاز و جذب پس از احتراق دی‌اکسید کربن تشابهات بسیار زیادی بهم دارند؛ لذا می‌توان به دلیل وجود این تشابهات از ساختار بهینه فشرده‌سازی بخار ضعیف برای هر دو منظور استفاده نمود. فشار پایین جاذب و خوراک، بالا بودن غلظت دی‌اکسید کربن در خوراک ورودی، بالا بودن نرخ انرژی مصرف شده از تشابهات هر دو سیستم می‌باشند.



شکل ۱- شماتیک فرآیند بهینه [۲۳]

تفاوت ساختار بهینه با شکل متداول جذب دی‌اکسید کربن در تغییراتی است که در بخش دفع و بازیابی حلال رخ داده است. در فرآیند بهینه شکل ۱ مایع خروجی از ریویلر در دمای بالا ابتدا به وسیله یک شیر کاهنده فلش شده و طی یک جداکننده دو فازی عمودی بخار و مایع حاصل از فلش جداسازی می‌شوند. مایع تفکیکی در سیستم بهینه همان حلال ضعیف است که باید به وسیله یک پمپ فشار از دست رفته را جبران و دوباره در برج جذب استفاده شود در حالی که بخار بالای جداکننده دوباره به وسیله یک کمپرسور تا فشار عملیاتی ریویلر مترکم شده و با دمای بالاتری دوباره در ریویلر مورد استفاده قرار گرفته است [۲۴]. مزیت این روش این است که بخار گرم تامین شده از طریق کمپرسور کمک زیادی به بازیابی بخار در برج دفع نموده و این کار موجب می‌شود تا ریویلر برج دفع تقاضای کمتری برای بخارسازی داشته باشد که در نهایت منجر به کاهش بار حرارتی ریویلر و انرژی مصرفی حلال خواهد شد [۲۵].

#### ۴- انرژی بازیابی حلال

به صورت عمومی هدف از کار شبیه‌سازی به حداقل رساندن انرژی بازیابی (احیاء) حلال براساس رابطه (۱) می‌باشد [۲۶]:

$$E_{\text{regen}} \left( \frac{\text{GJ}}{\text{t}_{\text{CO}_2}} \right) = \frac{\phi_{\text{boiler}}}{G_{\text{CO}_2, \text{capt}}} \quad (1)$$

جایی که  $\phi_{\text{boiler}}$  بر حسب گیگاژول بر ثانیه، انرژی فراهم شده برای بازیابی حلال در ریویلر و  $G_{\text{CO}_2, \text{capt}}$  میزان دی‌اکسید کربن تولید شده بر اساس واحد تن در ثانیه از خروجی بالای برج دفع می‌باشد [۲۶]. باید توجه داشت که پارامتر  $E_{\text{regen}}$  در این مطالعه به عنوان یک شاخص رقابتی است که برای پنج حلال محاسبه و مورد مقایسه قرار گرفته است.

#### ۵- آنالیز انتشار دی‌اکسید کربن

فرآیند ارتقای بیوگاز از نظر زیست محیطی و بخصوص انتشار کلی دی‌اکسید کربن خالص ( $n_{\text{CO}_2, \text{net}}$ ) باید ارزیابی گردد. بدون شک هر چه مصرف انرژی در یک فرآیند شیمیایی کاهش یابد این مسئله تأثیر زیادی در کاهش انتشار دی‌اکسید کربن دارد؛ زیرا با کاهش مصرف یوتیلیتی سوخت کمتری برای تولید یوتیلیتی‌های برق و بخار مورد نیاز خواهد بود. در این مطالعه فرض شده است که یوتیلیتی برق و بخار از طریق احتراق سوخت فسیلی تأمین شده است. همچنین چگالنده برج دفع نیز آب خنک کننده را برای سرمایش استفاده نموده است که از این طریق نیز انتشاری متوجه سیستم نخواهد بود.

از طرف دیگر دی‌اکسید کربن تولیدی از طریق ارتقای بیوگاز به مصارفی همچون ازدیاد برداشت نفت خام یا تولید محصولات شیمیایی نظیر اوره یا متانول می‌رسد که در این صورت این جریان نمی‌تواند در محاسبات جزء انتشار مستقیم باشد. بنابراین در این مطالعه انتشار مستقیم فقط از طریق جریان گاز تصفیه و انتشار غیرمستقیم فقط به وسیله پمپ حلال، کمپرسور و ریویلر برج دفع می‌باشد.

براساس استانداردهای موجود به ازای تولید هر مگاوات ساعت برق معادل با ۵۹۶ کیلوگرم دی‌اکسید کربن و برای تأمین هر میلیون بی‌تی‌یو گرما ۲۰۵/۳ پوند دی‌اکسید کربن منتشر می‌شود [۲۷]. براساس رابطه ۲ [۲۷] انتشار کلی خالص دی‌اکسید کربن عبارتست از مجموع انتشار مستقیم و غیرمستقیم و اختلاف این دو با دی‌اکسید کربن وارد

شده توسط منبع بیوگاز. پارامتر انتشار خالص ( $n_{CO_2,net}$ ) می‌تواند منفی باشد که در این صورت بهترین نتیجه حاصل شده است. در صورت صفر شدن پارامتر انتشار خالص ( $n_{CO_2,net}$ ) دستیابی به انتشار صفر<sup>۷</sup> محقق شده است. پارامتر  $n_{CO_2,net}$  به عنوان یک شاخص زیست محیطی برای فرآیند ارتقای بیوگاز براساس حلال مونواتانول آمین مصرفی در این مطالعه محاسبه شده است.

$$n_{CO_2,net} = n_{CO_2,direct} + n_{CO_2,indirect} - n_{CO_2,inlet} \quad (۲)$$

## ۶- ارزیابی اقتصادی

هدف از ارزیابی اقتصادی فرآیند بهبود بیوگاز محاسبه پارامتر هزینه کلی تولید ( $TPC^8$ ) هر کیلوگرم از بیومتان می‌باشد که از بین همه پارامترهای رقابتی دارای اهمیت بالاتری است. جهت محاسبه هزینه تولید کلی  $TPC$  از رابطه (۳) استفاده می‌شود:

$$TPC \left( \frac{USD}{kg} \right) = \frac{Total Annual Cost}{Total Annual Product} \quad (۳)$$

در اینجا TAC هزینه کلی سالانه بوده که به پارامترهای هزینه سرمایه‌گذاری سالانه و هزینه عملیاتی سالانه بستگی داشته و از مجموع این دو پارامتر حاصل شده است (رابطه ۴):

$$Total Annual Cost = \frac{CAPEX}{CRF} + OPEX_y \quad (۴)$$

بنابراین هزینه عملیاتی سالانه که از طریق ابزار مالی اسپن هایسیس ( $APEA^9$ ) حاصل شده است و بخش عمده آن را هزینه یوتیلیتی برق و بخار و آب خنک کننده تشکیل داده است. پارامتر  $CRF^{10}$  (رابطه ۵) به دو پارامتر  $n$  و  $i$  بستگی دارد که به ترتیب نرخ نزولی سود بانکی و عمر اقتصادی پروژه هستند در این پروژه فرض شده است که:

۱- نرخ نزول سود بانکی ۸ درصد است.

۲- عمر اقتصادی طرح تصفیه بیوگاز ۲۵ سال است.

۳- هر سال معادل با ۸۱۵۰ ساعت است.

$$CRF = \frac{i \times (1 + i)^n}{(1 + i)^n - 1} \quad (۵)$$

$$OPEX_y = Steam Cost + Cooling Water Cost + Electricity Cost \quad (۶)$$

هزینه سرمایه‌گذاری ثابت به مجموعه‌ای از هزینه‌های دیگر ارتباط دارد که طبق جدول ۱ براساس هزینه تجهیزات ( $PEC^{11}$ ) محاسبه می‌شوند.

<sup>7</sup> Zero Emission

<sup>8</sup> Total Product Cost

<sup>9</sup> Aspen Process Economic Analyzer

<sup>10</sup> Capital Recovery Factor

<sup>11</sup> Purchased Equipment Cost



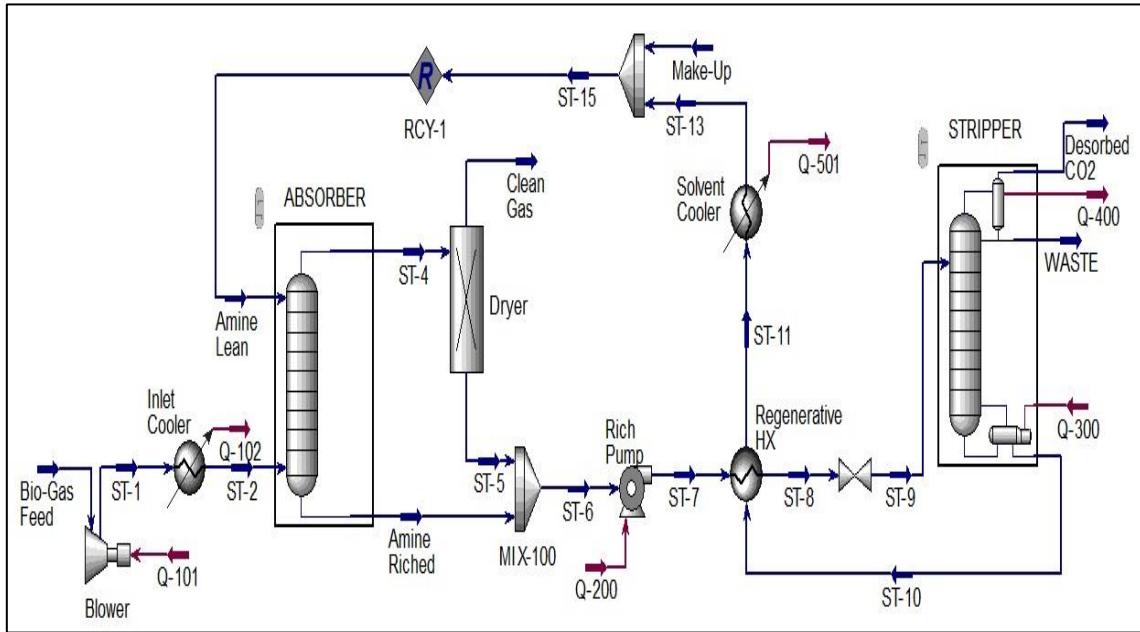
**جدول ۱- پارامترهای کلیدی برای برآورد اقتصادی [۲۸]**

I. هزینه سرمایه گذاری ثابت (FCI)	
A. هزینه مستقیم (DC)	
A.1. هزینه عمده (ONSC)	
(PEC) هزینه تجهیزات خریداری شده	PEC
خریداری شده-نصب تجهیزات	90% PEC
لوله کشی	70% PEC
ابزار دقیق و کنترل	40% PEC
تجهیزات و مواد الکتریکی	15% PEC
A.2. (OFSC) هزینه خارج از سایت	
زمین	10% PEC
کارهای عمرانی، سازه ای و معماری	90% PEC
امکانات خدماتی	100% PEC
$(DC) + (OFSC) = \text{کل هزینه مستقیم}$	
B. هزینه غیر مستقیم (IC)	
B.1. مهندسی و نظارت	75% PEC
B.2. هزینه های ساخت و ساز	15% DC
B.3. موارد احتمالی	25% sum of above
$(IC) = \text{کل هزینه غیر مستقیم}$	
$(FCI) = (DC) + (IC) = \text{کل هزینه سرمایه گذاری ثابت}$	
II. سایر هزینه ها	
هزینه های شروع	12% FCI
سرمایه در گردش	20% TCI
کمک هزینه برای وجوه مورد استفاده در ساخت و ساز	15% FCI
$(CAPEX) = (FCI) + (\text{سایر هزینه ها}) = \text{کل هزینه سرمایه گذاری شده}$	

به عبارت دیگر هر یک از هزینه‌هایی که در مجموع هزینه‌های مستقیم و غیرمستقیم را تشکیل داده‌اند، بر حسب درصدهایی از هزینه کلی تجهیزات ارائه شده‌اند. کلیه هزینه‌های مربوط به تجهیزات بکار رفته در فرایند تصفیه و بهبود بیوگاز با استفاده از نرم‌افزار اسپن هایسیس بدست آمده‌اند.

**۷- شبیه‌سازی فرآیند**
**۷-۱ شبیه سازی فرآیند بهبود بیوگاز (حالت متداول)**

در جداول ۲ و ۳ نتایج مربوط به شبیه‌سازی فرآیند بهبود بیوگاز (متداول) با استفاده از حلال مونواتانول آمین ارائه شده است. طبق نتایج بدست آمده میزان حلال مصرف شده برای تصفیه بیوگاز ۱۴ برابر بیوگاز ورودی است. همچنین درصد بازیابی دی‌اکسید کربن و بیومتان به ترتیب ۹۰ و ۹۹/۹۷ درصد شده است. شکل ۲ شماتیک فرآیند متداول را نشان داده است.



شکل ۲- شماتیک شبیه‌سازی فرآیند بهبود بیوگاز (متداول)

جدول ۲- نتایج موازنه انرژی فرآیند متداول

پارامتر	مقدار
نرخ انتقال حرارت در مبدل گرمایی آمین-آمین $(\frac{kJ}{h})$	۴/۸۲۲/۰۰۰
بارحرارتی کولر خنک‌سازی حلال $(\frac{kJ}{h})$	۵/۵۳۴/۰۰۰
انرژی مصرفی ریپولر $(\frac{GJ}{h})$	۸/۶۵۳
بارحرارتی کولر خنک‌سازی حلال $(\frac{GJ}{h})$	۲/۸۷۹
انرژی مصرفی پمپ حلال $(\frac{kJ}{h})$	۵/۸۴۴

جدول ۳- نتایج فنی (حلال مونواتانول آمین)

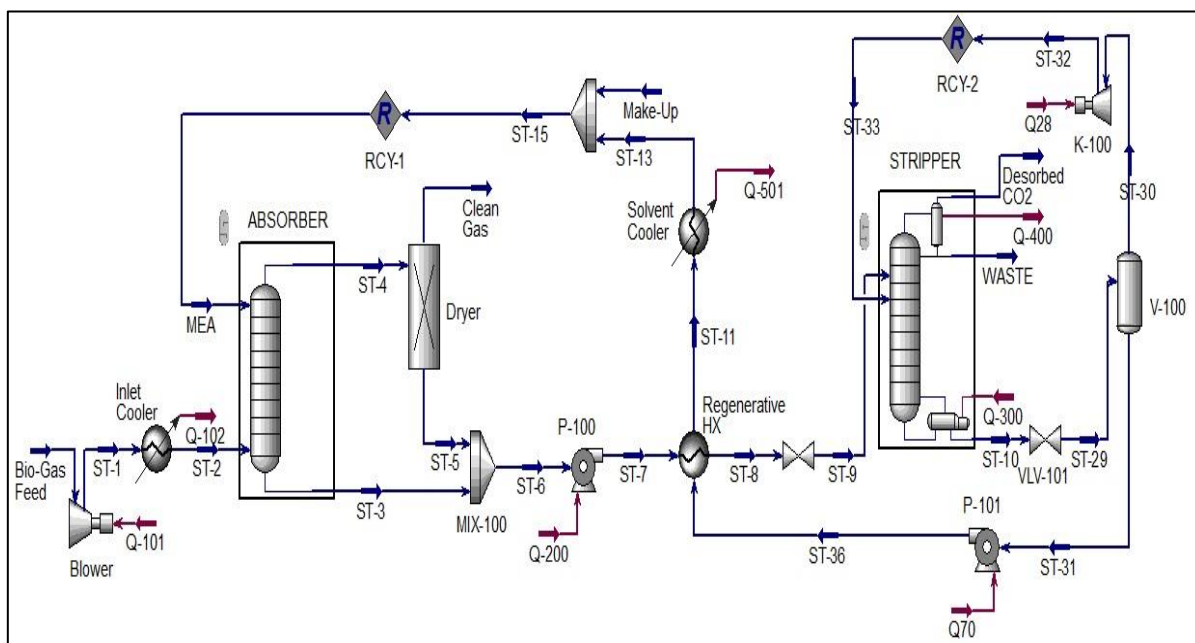
موضوع	مقدار
نسبت دبی حلال به بیوگاز $(\frac{L}{G})$ Ratio	۱۴
بارگیری آمین تمیز	۰/۰۹۹
بارگیری آمین کثیف	۰/۵۰۴۷
درصد بازیابی دی‌اکسید کربن $(\frac{CO_{2,capt}}{CO_{2,in}})$	۹۰
درصد بازیابی بیومتان $(\frac{CH_{4,out}}{CH_{4,in \text{ biogas}}})$	۹۹/۹۷
شدت انرژی بازیابی حلال $(\frac{GJ}{t_{CO_2}})$	۵/۰۸

## ۷-۲ شبیه‌سازی حالت بهینه

شماتیک بهینه‌سازی فرآیند انتگراسیون شده ارتقای بیوگاز در شکل ۳ نشان داده شده است. علاوه بر این در جدول‌های ۵ و ۶ نتایج مربوط به شبیه‌سازی ارائه شده است. خوراک ورودی بیوگاز در شرایط عملیاتی محیطی (۲۵ درجه سانتیگراد و فشار ۱ اتمسفر) با دبی استاندارد ۱۰۰ کیلومول بر ساعت (۲۷۶۱ کیلوگرم بر ساعت) با منشأ

فرمانتاسیون ذرت خوشه‌ای می‌باشد که در همه شبیه‌سازی‌ها دبی، ترکیب و شرایط عملیاتی آن یکسان در نظر گرفته شده است تا برای انجام مقایسه شرایط مساعد باشد. در این شبیه‌سازی تعدادی فرضیات لحاظ شده است که در ذیل به آن‌ها اشاره شده است:

- ۱- تعداد مراحل تعادلی برج جذب ۱۰ و برای برج دفع ۱۱ می‌باشد.
- ۲- فشار برج دفع ۲۰۰ کیلوپاسکال و افت فشار صفر است.
- ۳- فشار برج جذب ۱۰۱/۳ کیلوپاسکال و افت فشار صفر است.
- ۴- فشار خروجی از پمپ حلال غنی ۲۵۰ کیلوپاسکال است.
- ۵- اتلاف گرمایی در مبدل‌های حرارتی بسیار ناچیز و قابل صرفه‌نظر کردن است.
- ۶- مبدل حرارتی آمین-آمین از نوع پوسته-لوله است.
- ۷- برج‌های جذب و دفع آدیاباتیک هستند.



شکل ۳- شماتیک شبیه‌سازی فرآیند بهبود بیوگاز براساس حلال مونواتانول آمین

جدول ۴- ترکیبات خوراک بیوگاز براساس حلال مونواتانول آمین [۲۹]

ترکیبات	جزء مولی
متان	۰/۵
هیدروژن	۰/۰۵
دی‌اکسید کربن	۰/۴۳
نیتروژن	۰/۰۲

**جدول ۵- نتایج موازنه انرژی براساس حلال مونواتانول آمین بهینه**

پارامتر	مقدار
نرخ انتقال حرارت در مبدل گرمایی آمین-آمین $(\frac{kJ}{h})$	۳۶۴۷۰۰۰
دیوتی کولر خنک‌سازی حلال $(\frac{kJ}{h})$	۴۳۰۸۰۰۰
دیوتی کمپرسور $(\frac{kJ}{h})$	۱۸۳۶۰۰
انرژی مصرفی ریویلر $(\frac{GJ}{h})$	۶/۱۸۶
انرژی مصرفی پمپ حلال غنی $(\frac{kJ}{h})$	۵۸۴۲
انرژی مصرفی پمپ حلال تمیز $(\frac{kJ}{h})$	۳۸۸۹

**جدول ۶- نتایج فنی (مونواتانول آمین بهینه)**

موضوع	مقدار
نسبت دبی حلال به بیوگاز $(\frac{L}{G})_{Ratio}$	۱۴
بارگیری آمین تمیز	۰/۰۹۹
بارگیری آمین کثیف	۰/۵۰۴۷
درصد بازیابی دی‌اکسید کربن $(\frac{CO_{2,capt}}{CO_{2,in}})$	۹۰
درصد بازیابی بیومتان $(\frac{CH_{4,out}}{CH_{4,in\ biogas}})$	۹۹/۹۷
شدت انرژی بازیابی حلال $(\frac{GJ}{t_{CO_2}})$	۳/۶۲

### ۳-۷ تحلیل و بررسی نتایج شبیه سازی

نتایج به دست آمده برای شبیه سازی فرآیند در دو حالت متداول و بهینه و بر اساس حلال ۳۰ درصد وزنی مونو اتانول آمین حاکی از بازیابی بالای ۹۹ درصد بیومتان برای هر دو فرآیند صورت بوده است. همچنین دبی حلال در گردش با بارگیری ۰/۰۹۹، ۱۴ برابر دبی بیوگاز بود. نتایج بدست آمده حاکی از تفاوت عمده در مقدار انرژی بازیابی حلال بود؛ در روش بهینه با ارسال بخار متراکم شده در شرایط عملیاتی  $190/4^{\circ}C$  و فشار ۲۰۰ kPa، مصرف انرژی ریویلر برج دفع به مقدار  $\frac{GJ}{t_{CO_2}}$  ۳/۶۲ رسید که در مقایسه با فرآیند مبنا ۲۸/۷۴ درصد کاهش داشته است. استفاده از حلال MEA علی‌رغم اینکه دارای هزینه تولید کمتری است، ولی از مصرف انرژی بالایی برای بازیابی حلال در مقایسه با دیگر گزینه‌ها برخوردار است. ساختار بهینه LVC با هدف کاهش پارامتر شدت انرژی بازیابی حلال MEA در این مقاله مورد شبیه‌سازی قرار گرفته است. با توجه به بررسی انجام شده روش LVC توانسته تا حد زیادی به کاهش مصرف انرژی برای بازیابی حلال MEA کمک نموده و این حلال را از نظر انرژی نیز در جایگاه بسیار مناسبی قرار دهد. نتایج ارائه شده در جدول ۶ حاکی از این هستند که مقدار پارامتر  $E_{regen}$  (شدت انرژی بازیابی حلال) برای فرآیند بهینه برابر با ۳/۶۲ شده است که در مقایسه با فرآیند متداول با حلال MEA یک کاهش ۲۸/۷۴ درصدی را نشان داده است. بنابراین زمانی که از ساختار LVC استفاده می‌شود مصرف انرژی کاهش قابل توجهی پیدا می‌کند. ولی به دلیل استفاده از تجهیزات اضافی نظیر کمپرسور، پمپ و جداکننده، اولاً قیمت تجهیزات، ثانیاً هزینه یوتیلیتی و در آخر هزینه عملیاتی سیستم بیشتر شده و در نهایت هزینه تولید کلی بیومتان نسبت به فرآیند متداول MEA افزایش

۱۳/۳۸ درصدی را نشان داده است. تخت روانچی و همکاران در مقاله ای جداسازی دی اکسید کربن در صنعت پتروشیمی با هدف کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای را بررسی کردند که نتایجی مشابه با این شبیه سازی را بدست آوردند [۳۰].

فرایند بهبود بیوگاز از نظر زیست‌محیطی و بخصوص انتشار کلی دی‌اکسید کربن خالص ( $n_{CO_2,net}$ ) باید ارزیابی گردد. بدون شک هر چه مصرف انرژی در یک فرایند شیمیایی کاهش یابد این مسئله تأثیر زیادی در کاهش انتشار دی‌اکسید کربن دارد؛ زیرا با کاهش مصرف یوتیلیتی سوخت کمتری برای تولید یوتیلیتی‌های برق و بخار مورد نیاز خواهد بود. در این مطالعه فرض شده است که یوتیلیتی برق و بخار از طریق احتراق سوخت فسیلی تأمین شده است. همچنین چگالنده برج دفع نیز آب خنک‌کننده را برای سرمایش استفاده نموده است که از این طریق نیز انتشاری متوجه سیستم نخواهد بود. از طرف دیگر دی‌اکسید کربن تولیدی از طریق بهبود بیوگاز به مصارفی همچون ازدیاد برداشت نفت خام یا تولید محصولات شیمیایی نظیر اوره یا متانول می‌رسد که در این صورت این جریان نمی‌تواند در محاسبات جزء انتشار مستقیم باشد. بنابراین در این مطالعه انتشار مستقیم فقط از طریق جریان گاز تصفیه و انتشار غیرمستقیم فقط به وسیله پمپ حلال و ریویلر برج دفع می‌باشد.

بر اساس استانداردهای موجود به ازای تولید هر مگاوات ساعت برق معادل با ۵۹۶ کیلوگرم دی‌اکسید کربن و برای تأمین هر میلیون بی‌تی‌یو گرما ۲۰۵/۳ پوند دی‌اکسید کربن منتشر می‌شود [۳۱].

حلال که برای تصفیه بیوگاز و بهبود آن در این مطالعه استفاده شده است، ترکیبی از مونواتانول آمین با پیپرازین بوده است که نتایج فنی و نتایج موازنه انرژی برای آن در جداول ۷ و جدول ۸ ارائه شده‌اند. طبق نتایج درصد بازیابی دی‌اکسید کربن و بیومتان در این حالت به ترتیب ۸۸/۸۶ و ۹۹/۹۸ درصد بوده و برای بازیابی حلال مذکور انرژی مورد نیاز  $\frac{GJ}{t_{CO_2}}$  ۳/۷۵ می‌باشد.

به منظور شناسایی بیشتر تاثیرات حلال برای بهبود بیوگاز ترکیبی از پیپرازین با مونواتانول آمین-دی اتانول آمین و همچنین حلال پیپرازین-دی اتانول آمین به عنوان سیال خوراک استفاده شد و نتایج به دست آمده در جداول ۹ تا ۱۲ لحاظ شد. نتایج حاکی از افزایش درصد بازیابی دی اکسید کربن از ۹۰ به ۹۴/۵۸ درصد بوده است که نشان از میل بالای این حلال برای جذب گاز دی اکسید کربن می‌باشد. نتایج نشان دادند که در صورت استفاده از این حلال انرژی مورد نیاز برای دفع هر تن دی‌اکسید کربن در برج دفع برابر با ۳/۹۵ گیگاژول است. همچنین مشاهده شد که بار حرارتی ریویلر و انرژی مصرفی پمپ نیز نسبت به حالت های قبل کاهش یافته است. این کاهش به طور مستقیم به دبی سیال در گردش مربوط بوده که تاثیر مستقیم بر بخار مصرفی و دیوتی پمپ دارد. به منظور بررسی بیشتر این موضوع نسبت دبی حلال به بیوگاز برای حلال‌های استفاده شده در نمودار ۱ نشان داده شده است.

جدول ۷- نتایج موازنه انرژی (مونواتانول آمین با پیپرازین)

پارامتر	مقدار
نرخ انتقال حرارت در مبدل گرمایی آمین-آمین ( $\frac{kJ}{h}$ )	۲۱۴۵۰۰۰
بارحرارتی کولر خنک‌سازی حلال ( $\frac{kJ}{h}$ )	۱۳۶۶۰۰۰
انرژی مصرفی ریویلر ( $\frac{GJ}{h}$ )	۶/۲۹۹
انرژی مصرفی پمپ حلال ( $\frac{kJ}{h}$ )	۳۴۶

**جدول ۸- نتایج فنی (مونواتانول آمین با پیپرازین)**

موضوع	مقدار
نسبت دبی حلال به بیوگاز $\left(\frac{L}{G}\right)$ Ratio	۳/۹
بارگیری آمین تمیز	۰/۱۷۳۹
بارگیری آمین کثیف	۰/۶۶۵۸
درصد بازیابی دی اکسید کربن $\left(\frac{CO_{2,capt}}{CO_{2,in}}\right)$	۸۸/۸۶
درصد بازیابی بیومتان $\left(\frac{CH_{4,out}}{CH_{4\ in\ biogas}}\right)$	۹۹/۹۸
شدت انرژی بازیابی حلال $\left(\frac{GJ}{t_{CO_2}}\right)$	۳/۵۷

**جدول ۹- نتایج موازنه انرژی (حلال دی اتانول آمین)**

پارامتر	مقدار
نرخ انتقال حرارت در مبدل گرمایی آمین-آمین $\left(\frac{kJ}{h}\right)$	۶۱۰۸۰۰۰
بارحرارتی کولر خنک‌سازی حلال $\left(\frac{kJ}{h}\right)$	۵۸۲۳۰۰۰
انرژی مصرفی ریویولر $\left(\frac{GJ}{h}\right)$	۱۱/۲۷
انرژی مصرفی پمپ حلال $\left(\frac{kJ}{h}\right)$	۶۷۶۰

**جدول ۱۰- نتایج فنی (حلال دی اتانول آمین)**

موضوع	مقدار
نسبت دبی حلال به بیوگاز $\left(\frac{L}{G}\right)$ Ratio	۱۳
بارگیری آمین تمیز	۰/۰۱۴
بارگیری آمین کثیف	۰/۲۷۱۴
درصد بازیابی دی اکسید کربن $\left(\frac{CO_{2,capt}}{CO_{2,in}}\right)$	۸۰
درصد بازیابی بیومتان $\left(\frac{CH_{4,out}}{CH_{4\ in\ biogas}}\right)$	۹۹/۹۶
شدت انرژی بازیابی حلال $\left(\frac{GJ}{t_{CO_2}}\right)$	۷/۴۶

**جدول ۱۱- نتایج موازنه انرژی (دی اتانول آمین با پیپرازین)**

پارامتر	مقدار
نرخ انتقال حرارت در مبدل گرمایی آمین-آمین $\left(\frac{kJ}{h}\right)$	۲۴۵۰۰۰۰
بارحرارتی کولر خنک‌سازی حلال $\left(\frac{kJ}{h}\right)$	۳۱۶۶۰۰۰
انرژی مصرفی ریویولر $\left(\frac{GJ}{h}\right)$	۷/۰۷
انرژی مصرفی پمپ حلال $\left(\frac{kJ}{h}\right)$	۳۴۷۱

**جدول ۱۲- نتایج فنی (دی اتانول آمین با پیپرازین)**

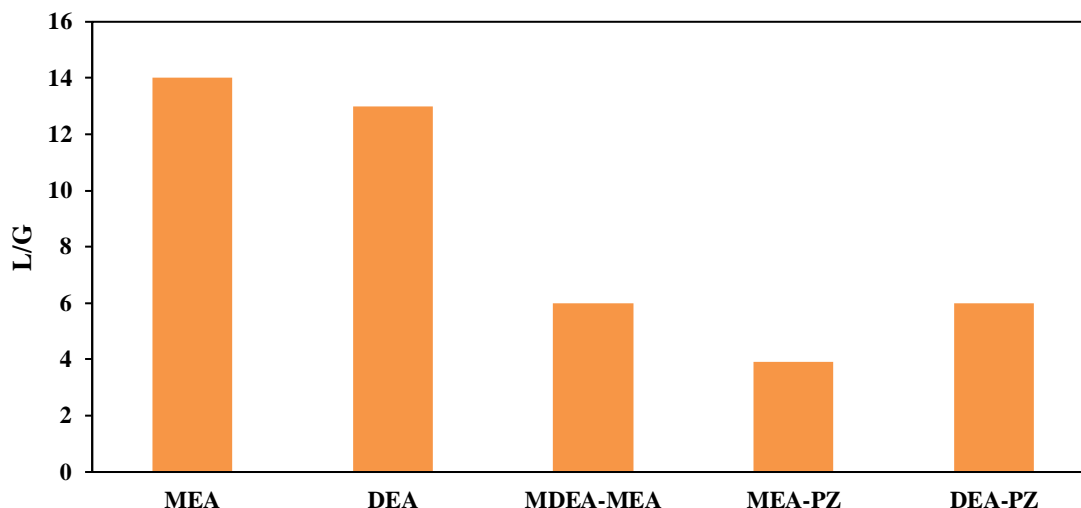
موضوع	مقدار
نسبت دبی حلال به بیوگاز $\left(\frac{L}{G}\right)_{Ratio}$	۶
بارگیری آمین تمیز	۰/۲۲۲
بارگیری آمین کثیف	۰/۶۵
درصد بازیابی دی اکسید کربن $\left(\frac{CO_{2,capt}}{CO_{2,in}}\right)$	۹۴/۵۸
درصد بازیابی بیومتان $\left(\frac{CH_{4,out}}{CH_{4\ in\ biogas}}\right)$	۹۹/۹۸
شدت انرژی بازیابی حلال $\left(\frac{GJ}{tCO_2}\right)$	۳/۹۵

با توجه به نمودار، نسبت حلال به گاز، زمانی که از حلال MEA استفاده شده است، نسبت به سایر حلال‌ها مقدار بیشتری را به خود اختصاص داده است. این در حالی است که حلال مخلوط MEA-PZ دارای کمترین مقدار برای نسبت حلال به گاز شده و در مقایسه با حلال MEA از یک کاهش ۷۲/۱۴ درصدی برخوردار شده است. این کاهش دبی حلال به جهت استفاده از پیپرازین و مونواتانول آمین است که هر دو میل ترکیبی بالایی برای جذب دی اکسید کربن دارند. پیپرازین یک زنجیره حلقوی با دو عامل آمین می‌باشد و آن را در دسته آلکانول آمین‌های نوع دوم دسته‌بندی می‌کنند. پیپرازین به عنوان یکی از مهم‌ترین جاذب‌ها برای حذف گازهای اسیدی یا ترش و همچنین به عنوان یک افزودنی با غلظت پایین به جاذب‌های متداول مطرح شده و مورد توجه فراوان قرار گرفته است. پیپرازین از یک سو ظرفیت بالایی در جذب گازهای اسیدی دارد و از سوی دیگر سرعت واکنش بالایی از خود نشان می‌دهد. پیپرازین واکنش پذیری بسیار بالایی با کربن دی اکسید داشته و ظرفیت بسیار بالایی برای جذب آن دارد. این ویژگی‌های پیپرازین بدین خاطر است که این ماده یک آمین نوع دوم حلقه‌ای ۱ محسوب می‌شود. بدین معنی که دی آمین بوده، یعنی دو گروه آمینی در هر مولکول خود دارد [۱۰]. بنابراین با دبی کمتری از حلال MEA-PZ می‌توان برای ارتقای بیوگاز استفاده نمود. شدت انرژی بازیابی برای حلال بهینه نسبت به مونواتانول آمین کاهش محسوسی داشته است و کمترین مقدار بدست آمده برای حلال MEA-PZ است که علت این امر کاهش دبی حلال در گردش می‌باشد. همچنین با کاهش حلال چرخشی در سیکل بار حرارتی ریبویلر نیز کاهش می‌یابد بدین معنی که انرژی مورد نیاز برای احیاء سیال کمتر خواهد شد که با نتایج بدست آمده مطابقت دارد. از طرفی درصد بازیابی گاز دی اکسید کربن با محلول دی اتانول آمین کاهش و شدت انرژی بازیابی افزایش یافته است. مکانیزم‌های مختلفی توسط محققین [۳۲-۳۳] در مورد واکنش محلول آمین با گازهای اسیدی ارائه شده است. واکنش آمین با CO<sub>2</sub> که در آمین‌های نوع اول و دوم عموماً مشاهده می‌شود و منجر به تشکیل نمک کربامات می‌شود به شرح ذیل است.



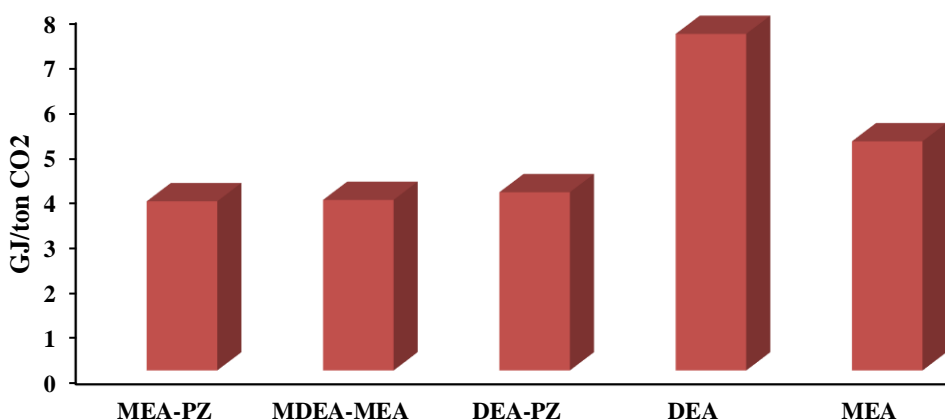
این واکنش گرمازا می‌باشد. حال هرچه گرمای واکنش بالاتر باشد، احیای آمین گرمای کمتری نیاز خواهد داشت. به طور کلی خاصیت جذب انتخابی در آمین‌ها عامل بسیاری مهمی در انتخاب نوع آمین برای فرآیند می‌باشد. آمین‌های نوع اول و دوم دارای خاصیت جذب انتخابی نیستند که ضعف این نوع از آمین‌ها محسوب می‌شود. جذب انتخابی باعث کاهش مقدار آمین در گردش و در نتیجه کاهش هزینه بازیابی آن خواهد شد [۳۳]. با مقایسه داده‌های جدول

۱۰ و ۱۲ می‌توان مشاهده نمود که میزان بازیابی دی‌اکسید کربن با استفاده از پپرازین نسبت به آمین خالص افزایش و از طرف دیگر شدت بازیافت حلال کاهش یافته است. همچنین بار حرارتی اعمال شده بر ریویولر هنگام استفاده از فعال کننده پپرازین نیز کاهش یافته است. با مقایسه بار حرارتی ریویولر و دیوتی پمپ در جداول ۷ و ۱۱ افزایش بار حرارتی ریویولر هنگام استفاده از محلول دی‌اتیلن آمین فعال شده نسبت به مونواتانول آمین فعال شده و از طرفی افزایش دیوتی پمپ برای محلول پپرازین-دی‌اتیلن آمین مشاهده می‌شود. این به دلیل ظرفیت پایین جذب گاز اسیدی آمین نوع دوم می‌باشد که منجر به دبی در گردش بیشتر نسبت به آمین نوع اول می‌شود.



نمودار ۱- مقایسه نسبت حلال به گاز

نمودار ۲ شدت انرژی بازیابی برای حلال‌های مصرفی را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار، زمانی که حلال DEA با پپرازین ترکیبی شده است شدت انرژی بازیابی حلال در مقایسه با حلال DEA از یک کاهش ۴۷/۰۵ درصدی برخوردار است که نشان دهنده اهمیت استفاده از فعال کننده‌ها در کاهش مصرف انرژی است.

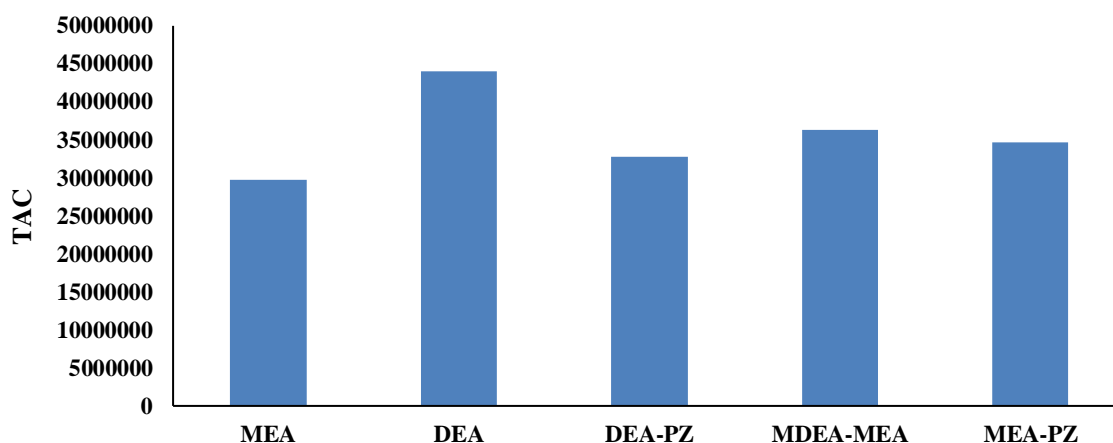


نمودار ۲- مقایسه شدت انرژی بازیابی حلال

برآورد هزینه و صرفه اقتصادی یکی از مهم‌ترین پارامترها در بحث بهبود بیوگاز می‌باشد. با توجه به نمودار ۳، حلال MEA در مقایسه با دیگر موارد هزینه سالانه کلی (TAC) کمتری دارد. طبق مقایسه صورت گرفته هزینه سالانه کلی



برای حلال MEA در مقایسه با حلال‌های DEA، DEA-PZ، MEA-PZ و MDEA-MEA بترتیب ۳۲/۵۳، ۹/۵۳، ۱۴/۴۷ و ۱۸/۱۲ درصد کاهش را نشان می‌دهد. این در حالی است که کاهش هزینه سالانه به نوعی در هزینه تمام شده کلی نیز مؤثر است، کما اینکه این را می‌توان از مقادیر به دست آمده برای هزینه کلی تولید یا TPC نیز دریافت نمود. براساس ارزیابی های اقتصادی انجام شده، هزینه کلی تولید هر کیلوگرم بیومتان از طرح ارتقای بیوگاز با استفاده از حلال MEA برابر با ۳/۴۳ دلار بوده که این مقدار در مقایسه با حلال‌های MEA-PZ، MEA-MEA و DEA-PZ به ترتیب کاهش ۲۳/۹۵، ۱۳/۳۸، ۲۳/۶۱ و ۱۷/۳۵ درصدی را نشان داده است، لذا با توجه به این که استفاده از حلال MEA دارای هزینه تولید کلی کمتری در مقایسه با دیگر حلال‌های بررسی شده بوده و از طرفی از لحاظ زیست محیطی نیز عملکرد همه حلال‌ها مشابه است و میزان بازیابی اجزا بیوگاز نیز به صورت میانگین در یک رده قرار دارند، می‌توان گفت که فرایند بهبود بیوگاز به روش جذب شیمیایی با حلال MEA مناسب‌تر می‌باشد. هزینه سالانه کلی طرح ارتقای بیوگاز در صورت استفاده از حلال DEA دارای بیشترین مقدار می‌باشد و همین امر موجب شده تا هزینه کلی تولید هر کیلوگرم از بیومتان برای این حلال بالا باشد در نتیجه استفاده از حلال DEA برای تصفیه شیمیایی بیوگاز مقرون به صرفه نیست.



نمودار ۳- مقایسه هزینه سالانه کلی

به منظور مقایسه عملکرد حلال‌های استفاده شده در بهبود فرآیند بیوگاز، تحقیقات انجام شده در زمینه شبیه‌سازی با حلال‌های آمین با استفاده از روش جذب شیمیایی با دو حلال آمین فعال استفاده شده در کار حاضر در جدول ۱۳ نشان داده شده‌اند. با توجه به نتایج می‌توان مشاهده نمود که تمامی حلال‌های استفاده شده در کاهش بار حرارتی ریبویلر موثر بوده‌اند. حلال‌های آمین فعال شده نسبت به بقیه حلال‌ها تاثیر بیشتری داشته که نشان دهنده بهبود خاصیت جذب انتخابی آن‌ها نسبت به آمین خالص می‌باشد. همچنین تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر روی میزان آمین در گردش و در نتیجه دیوتی پمپ سیرکولاسیون داشته‌اند. از نتایج فوق می‌توان نتیجه گرفت اضافه نمودن ماده فعال ساز پیپرازین به حلال آمین با حفظ مزایای سیال پایه، باعث تقویت خاصیت جذب انتخابی آن می‌شود.

جدول ۱۳- مقایسه کارهای انجام شده با تحقیق حاضر

نام	سال	فناوری	نوع حلال	نتیجه
لیو و همکاران [۹]	۲۰۱۵	جذب شیمیایی	MEA	کاهش ۳۲ درصدی بار حرارتی ریبولر
پلگرینی و همکاران [۱۶]	۲۰۱۷	جذب شیمیایی	MEA	کاهش ۴۴ درصدی بار حرارتی ریبولر
وو و همکاران [۱۴]	۲۰۱۸	جذب شیمیایی	MEA	کاهش ۲۶ درصدی بار حرارتی ریبولر
نجات و همکاران [۱۵]	۲۰۱۸	جذب شیمیایی	MDEA و سولفولان	کاهش ۴۷ درصدی بار حرارتی ریبولر
ژنگ و همکاران [۳۳]	۲۰۲۲	جذب شیمیایی	MEA-PZ	کاهش ۶۲ درصدی بار حرارتی ریبولر
لانگ ژی و همکاران [۳۲]	۲۰۲۲	جذب شیمیایی	DEA-PZ	کاهش ۷۲ درصدی بار حرارتی ریبولر

#### ۸- نتیجه‌گیری

در این مقاله ارتقای بیوگاز براساس حلال مونواتانول آمین در دو حالت متداول و بهینه به روش جذب شیمیایی با حلال‌های آلکانول آمین مورد شبیه‌سازی و بررسی قرار گرفته است. از آزمایشات انجام شده برای حلال‌های آمین خالص با آمین فعال شده با پیپرازین، نتایج حاکی از افزایش درصد بازیابی دی اکسید کربن از ۹۰ به ۹۴/۵۸ درصد هنگام استفاده از حلال دی اتانول آمین فعال شده بوده است که نشان از میل بالای این حلال برای جذب گاز دی اکسید کربن و بهبود خاصیت جذب انتخابی حلال پایه می‌باشد. بررسی‌ها نشان داد که فعال کننده پیپرازین در ترکیب با دیگر حلال‌ها تأثیر بسیار زیادی در کاهش شدت انرژی بازیابی حلال و همچنین کاهش بار حرارتی ریبولر تا  $7/1$  و  $6/3 \frac{GJ}{h}$  به ترتیب برای آمین نوع اول و دوم فعال شده داشت که مستقیماً بر بخار مصرفی و دیوتی پمپ تأثیرگذار بود. با توجه به بررسی انجام شده روش LVC توانسته تا حد زیادی به کاهش مصرف انرژی برای بازیابی حلال MEA کمک نموده و این حلال را از نظر انرژی نیز در جایگاه بسیار مناسبی قرار دهد. نتایج ارائه شده برای مونواتانول آمین بهینه حاکی از این هستند که شدت انرژی بازیابی حلال برای فرایند بهینه برابر با ۳/۶۲ شده است که در مقایسه با فرایند متداول با حلال MEA یک کاهش ۲۸/۷۴ درصدی را نشان داده است.

#### ۹- منابع

- [1] IEA. IEA Bioenergy Task 37 Country Reports Summary 2014. 2015.
- [2] Network-REN21 REP, "Renewables 2018 Global Status Report," REN21 Secretariat, Paris, 2018.
- [3] Tybirk K, Solberg FE, Wennerberg P, Wiese F, Danielsen CG. Biogas Liquefaction and use of Liquid Biomethane. Status on the market and technologies available for LNG/LBG/LBM of relevance for biogas actors in 2017.
- [4] Angelidaki I, et al. "Biogas upgrading and utilization: current status and perspectives", *Biotechnol Adv*, 36(2): pp. 452–66, 2018.
- [5] Austbo B, Lovseth SW, Gundersen T, "Annotated bibliography—use of optimization in LNG process design and operation", *Comput. Chem. Eng.*, 71(Supplement C): pp. 391–414, 2014.
- [6] J. Pavicic, K. Novak Mavar, V. Brkic and K. Simon, "Biogas and Biomethane Production and Usage: Technology Development, Advantages and Challenges in Europe", *Energies*, 15, 2940, 2022.

- [7] Navigant Research. Renewable Biogas - Methane Recovery and Utilization in Landfills and Anaerobic Digesters: Municipal Solid Waste, Agricultural, Industrial, and Wastewater Market Analysis and Forecasts. Boulder, USA: Navigant Research; 2014.
- [8] Navigant Research, Raw Biogas Production Capacity Is Expected to Reach 2,141 Billion Cubic Feet per Year by 2024.
- [9] Sun Q, Li H., Yan J., Liu L., Yu Z., Yu X., “Selection of appropriate biogas upgrading technology -a review of biogas cleaning, upgrading and utilization”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, pp. 521–532, 2015.
- [10] A. Nsair, S. Onen Cinar, A. Alassali, H. Abu Qdais and K. Kuchta, “Operational Parameters of Biogas Plants: A Review and Evaluation Study”, *Energies*, 13, 3761, 2022.
- [11] Rotunno P, Lanzini A, Leone P, “Energy and economic analysis of a water scrubbing based biogas upgrading process for biomethane injection into the gas grid or use as transportation fuel”, *Renew Energy*, 102(Part B): pp. 417–32, 2017.
- [12] L.C. Gopal, M. Govindarajan, M.R. Kavipriya, S. Mahboob, K.A. Al-Ghanim, P. Virik, Z. Ahmed, N. Al-Mulahim, V. Senthilkumaran, V. Shankar, “Optimization strategies for improved biogas production by recycling of waste through response surface methodology and artificial neural network: Sustainable Energy perspective research”, *Journal of King Saud University – Science*, 2020.
- [13] Lange S, Pellegrini LA, Vergani P, Lo Savio M., “Energy and economic analysis of a new low-temperature distillation process for the upgrading of high-CO<sub>2</sub> content natural gas streams”, *Ind Eng Chem Res*, 54(40), pp. 9770–82, 2015.
- [14] Vo TTQ, Wall DM, Ring D, Rajendran K, Murphy JD., “Techno-economic analysis of biogas upgrading via amine scrubber, carbon capture and ex-situ methanation”, *Appl Energy*, 212, pp. 1191–202, 2018.
- [15] Nejat T, Movasati A, Wood DA, Ghanbarabadi H., “Simulated exergy and energy performance comparison of physical–chemical and chemical solvents in a sour gas treatment plant”, *Chem Eng Res Des*, 133, pp. 40–54, 2018.
- [16] Pellegrini LA, De Guido G, Lange S., “Biogas to liquefied biomethane via cryogenic upgrading technologies”, *Renew Energy*, 124(C), pp. 75–83, 2017.
- [17] Berstad D, Neksa P, Anantharaman R., “Low-temperature CO<sub>2</sub> removal from natural gas”, *Energy Procedia*, 26, pp. 41–8, 2012.
- [18] Yousef AM, Eldrainy YA, El-Maghlany WM, “Attia A. Upgrading biogas by a lowtemperature CO<sub>2</sub> removal technique”, *Alexandria Eng J*, 55(2), pp. 1143–50, 2016.
- [19] Yousef AM, Eldrainy YA, El-Maghlany WM, Attia A., “Biogas upgrading process via low-temperature CO<sub>2</sub> liquefaction and separation”, *J Nat Gas Sci Eng.*, 45, pp. 812–24, 2017.
- [20] Lange S, Baccanelli M, Rocco MV, Pellegrini LA, Colombo E., “Low temperature techniques for natural gas purification and LNG production: an energy and exergy analysis”, *Appl Energy*, 180(Supplement C), pp. 546–59, 2016.
- [21] Batteux J, Godard A, “Process and installation for regenerating an absorbent solution containing gaseous compounds”, Patent No.US 4384875 A1, 1983.
- [22] Reddy S, Gilmartin J, Francuz V, “Integrated compressor/stripper configurations and methods”, Patent No. WO/2007/ 075466, *Fluor Technologies Corporation*, 2007.
- [23] Van Wagener DH, Rochelle GT, ‘Stripper configurations for CO<sub>2</sub> capture by aqueous monoethanolamine”, *Chem Eng Res Des* 89(9), pp. 1639–1646, 2011.
- [24] Solomon Aforkoghene Aromada, Lars Erik Øi, “Energy and Economic Analysis of Improved Absorption Configurations for CO<sub>2</sub> Capture”, *Energy Procedia* 114, pp. 1342 – 1351, 2017.
- [25] Lars Erik Øi, Terje Bråthen<sup>1</sup>, Christian Berg, Sven Ketil Brekne, Marius Flatin, Ronny Johnsen, Iselin Grauer Moen, Erik Thomassen, “Optimization of configurations for amine based CO<sub>2</sub> absorption using Aspen HYSYS”, *Energy Procedia* 51, pp. 224 – 233, 2014.

- [26] Boyang Xue , Yanmei Yu , Jian Chen , Xiaobo Luo ,Meihong Wang, “A comparative study of MEA and DEA for post-combustion CO<sub>2</sub> capture with different process configurations”, *Int J Coal Sci Technol*.
- [27] Rafael Oliveira dos Santos, Lizandro de Sousa Santos, Diego Martinez Prata, “Simulation and optimization of a methanol synthesis process from different biogas sources”, *Journal of Cleaner Production* 186, pp. 821-830, 2018.
- [28] Sarcheshmehpoor M., “Evaluation of a gas refinery using exergy-based methods”, *zur Erlangung des akademischen Grades*, Berlin, 2019.
- [29] Lionel Dubois and Diane Thomas, “Simulations of various configurations of the post-combustion CO<sub>2</sub> capture process applied to a cement plant flue gas: parametric study with different solvents”, *Energy Procedia* 114, pp. 1409 – 142, 2017.
- ۳۰- مریم تخت روانچی و همکاران، "بررسی جداسازی دی اکسید کربن در صنعت پتروشیمی با هدف کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای"، شرکت ملی صنایع پتروشیمی، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، گروه پژوهش‌های کاتالیستی.
- [31] Tuan B.H. Nguyen, Edwin Zondervan, “Methanol production from captured CO<sub>2</sub> using hydrogenation and reforming technologies\_ environmental and economic evaluation”, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 34, pp. 1–11, 2019.
- [32] Long. J, Xuan Z, Long. Z. L.,”Feasibility and mechanism of an amine-looping process for efficient CO<sub>2</sub> mineralization using alkaline ashes”, *Journal of chemical engineering*. 430, pp. 118-133, 2022.
- [33] Zheng. W, Wang. N, “New method of kinetic modeling for CO<sub>2</sub> absorption into blended amine systems: A case of MEA/EAE/3DEA1P trisolvant blends”, *Journal of Separation and purification*. 300, pp. 45-57, 2022.