

## مدل سازی حذف گاز CO<sub>2</sub> از گاز طبیعی حاوی H<sub>2</sub>S به کمک تماس دهنده های غشایی

سجاد پرویزی مریدانی<sup>۱</sup>، سید عباس موسوی<sup>۱\*</sup>، محمد رحیمی<sup>۱</sup>، مسعود صادقی<sup>۱</sup>

۱. دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

چکیده	مشخصات مقاله
<p>در این پژوهش، روش تماس دهنده ی غشایی برای حذف گازهای CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S از مخلوط گاز طبیعی و به کمک مایع جاذب مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین تلاش شد تا مدلی مناسب برای توصیف این فرایند ارائه گردد. بدین منظور، تأثیر پارامترهای شدت جریان مایع ورودی، نوع مایع جاذب استفاده شده و اثر خیس شدگی مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج به دست آمده از این تحقیق نشان داد که با استفاده از مایع جاذب MEA حذف تا بیش از ۹۵٪ انجام شده است. همچنین اثر خیس شدگی که در اکثر مطالعات گذشته نادیده گرفته شده، باعث کاهش درصد حذف گردیده است. به طوری که با ۵۰٪ خیس شدگی میزان حذف تا ۵۰٪ کاهش یافته است.</p>	<p><b>تاریخچه مقاله:</b> دریافت: ۱ شهریور ۹۴ دریافت پس از اصلاح: ۲۴ اردیبهشت ۹۵ پذیرش نهایی: ۲۳ مرداد ۹۵</p> <p><b>کلمات کلیدی:</b> تماس دهنده ی غشایی H<sub>2</sub>S CO<sub>2</sub> مدل سازی جذب گاز</p>
<p>حقوق ناشر محفوظ است.</p>	<p>* عهده دار مکاتبات musavi@sharif.edu</p>

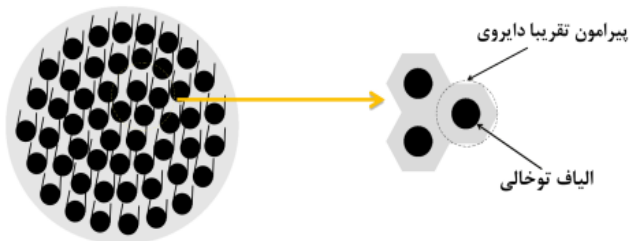
## ۱- مقدمه

همکاران<sup>۴</sup> انجام گرفته است [۱۸]. آتچاریاوت و همکاران<sup>۵</sup> جذب CO<sub>2</sub> با استفاده از MEA و NaOH را در تماس گیرنده غشایی الیاف توخالی مورد مطالعه قرار دادند [۱۹].

تقریباً در تمام مطالعات انجام شده فرض بر این است که با ساخت غشاء توسط مواد آب‌گریز، خلل و فرج غشاء خیس نمی‌شود. این فرض چندان صحیح نیست و همان‌طور که نشان داده شده است خیس شدگی تأثیر زیادی بر میزان جذب دارد. با در نظر گرفتن این پدیده، در این پژوهش غشای الیاف توخالی در سیستم استوانه‌ای و در دو بعد مدل شده است. همچنین بعد از تعیین گرادیان غلظت ابتدا با تغییر عبارت واکنش شیمیایی در شرایط مرزی، به مقایسه حلال‌های مختلف و تأثیر آن‌ها بر میزان جذب پرداخته شده است. در ادامه با جابه‌جا کردن شرایط مرزی برای مرز خیس شده، اثر خیس شدگی در حالت ۵۰٪ خیس شدگی و خیس شدگی کامل بررسی شده و با حالت خیس نشده مقایسه شده است.

## ۲- مدل سازی

مدل سازی انجام شده برای حرکت گازهای CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S بر روی غشاء به صورت دوبعدی است. برای هر دو گاز نفوذهای محوری و عمودی در جهت طول غشاء در میان لوله، خارج لوله و درون تماس دهنده‌ی غشایی در نظر گرفته شده است. باید افزود که غشای مورد بررسی به صورت پوسته استوانه‌ای بوده و جریان مایع و گاز به صورت ناهم‌سو است. در این حالت، مایع از درون لوله غشاء و گاز در بیرون آن حرکت می‌کند که شماتیک آن در شکل (۱) نشان داده شده است. دما و فشار سیستم نیز برای همه حالت‌های مدل سازی ثابت و برابر دما و فشار محیط فرض شده است.



شکل (۱) برشی از تماس گیرنده غشایی و تقریب دایروی پیرامونی که محل عبور گاز است (با اقتباس از [۱۸])

افزایش گازهای گلخانه‌ای موجب ایجاد پدیده‌های گرم شدن زمین<sup>۱</sup> و تغییرات آب‌وهوا<sup>۲</sup> شده است. علت اصلی افزایش این گازها، گسترش فعالیت صنایع در سه دهه اخیر است [۱]. حدود ۸۰٪ این گازها را CO<sub>2</sub> تشکیل می‌دهد که بیش از نیمی از آن توسط صنایع و نیروگاه‌هایی که از سوخت‌های فسیلی استفاده می‌کنند، تولید می‌شود [۲]. همچنین گاز H<sub>2</sub>S به شدت سمی است به طوری که در غلظت بیش از ۱۰۰۰ ppm تنها با یک‌بار تنفس باعث تخریب شدید سیستم تنفسی و مرگ می‌شود [۳]. هردوی این گازها در گاز طبیعی وجود دارد. با توجه به بالا بودن هزینه‌های آماده‌سازی نفت برای تولید انرژی، استفاده از گاز طبیعی به عنوان منبع انرژی در حال افزایش است. بنابراین حذف گازهای اسیدی مانند CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S از جریان گاز یکی از مهم‌ترین بخش‌های فرآوری گاز طبیعی محسوب می‌شود [۴-۶].

روشی که معمولاً برای حذف گازهای CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S استفاده می‌شود، جذب این گازها توسط حلال با استفاده از تماس دهنده‌های گاز - مایع مانند برج‌های سینی‌دار و آکنده است. مطالعات نظری و تجربی بر روی جذب همزمان این گازها با استفاده از برج‌های آکنده به طور گسترده‌ای در حال انجام است [۷]. از طرف دیگر هزینه زیاد آماده‌سازی این برج‌ها و نرخ بازگشت سرمایه پایین، موجب کاهش استفاده از این روش شده است. یکی از مهم‌ترین عوامل در بهبود شرایط جذب، بالا بودن نسبت سطح به حجم است. این عامل در برج‌های آکنده ۸۰۰ - ۱۰۰ و در تماس دهنده‌های غشایی ۳۰۰۰ - ۱۵۰۰ است [۸،۹]. به همین علت تماس دهنده غشای الیاف توخالی (HFM)<sup>۳</sup> مورد توجه بسیاری از تحقیقات قرار گرفته است [۱۵ - ۱۰]. علت استفاده از این تماس دهنده‌ها تماس در سطح بالا و بدون اختلاط دو فاز گاز و مایع با یکدیگر است.

بیشتر مطالعات انجام گرفته در مورد حذف CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S با محلول‌های آمینی مانند DEA و MDEA یا مخلوط این دو بوده است [۱۶]. استفاده از تماس گیرنده الیاف توخالی برای جذب CO<sub>2</sub> به وسیله محلول NaOH و آب نیز گزارش شده است [۱۷]. مطالعات نظری و تجربی برای جذب همزمان گازهای CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S با MDEA و DEA توسط المرزوقی و

<sup>1</sup> Global warming

<sup>2</sup> Climate changes

<sup>3</sup> Hollow fiber membrane

<sup>4</sup> Al Marzouqiet al.

<sup>5</sup> Atcharyawutet al.

مدل سازی حذف همزمان گازهای CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S از گاز طبیعی به کمک تماس دهنده های غشایی

$$D_{i-shell} \left[ \frac{\partial^2 C_{i-shell}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{i-shell}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{i-shell}}{\partial z^2} \right] = V_{z-shell} \frac{\partial C_{i-shell}}{\partial z} \quad (1)$$

$$D_{CO_2-shell} \left[ \frac{\partial^2 C_{CO_2-shell}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{CO_2-shell}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{CO_2-shell}}{\partial z^2} \right] = V_{z-shell} \frac{\partial C_{CO_2-shell}}{\partial z} \quad (2)$$

$$D_{H_2S-shell} \left[ \frac{\partial^2 C_{H_2S-shell}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{H_2S-shell}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{H_2S-shell}}{\partial z^2} \right] = V_{z-shell} \frac{\partial C_{H_2S-shell}}{\partial z} \quad (3)$$

برای عبارت  $V_{z-shell}$  در روابط فوق، از مدل سطح آزاد هپل استفاده شده که به صورت رابطه ی (۴) قابل بیان است [۲۲،۲۱]:

$$V_{z-shell} = 2(V) \left[ 1 - \left( \frac{R_2}{R_3} \right)^2 \right] \times \quad (4)$$

$$\left[ \frac{(r/R_3)^2 - (R_2/R_3)^2 + 2 \ln(R_2/r)}{3 + (R_2/R_3)^4 - 4(R_2/R_3)^2 + 4 \ln(R_2/R_3)} \right]$$

که در آن:  $R_3 = R_2 \sqrt{1/(1-\phi)}$  (کسر حجم خالی) است. شرایط مرزی برای حل معادله ی این قسمت با توجه به سیستم، به صورت روابط (۵ تا ۷) است:

$$C_{i-shell} = C_{\text{اولیه}} \quad : z = L \quad (5)$$

$$C_{i-shell} = C_{i-membrane} \quad : r = R_2 \quad (6)$$

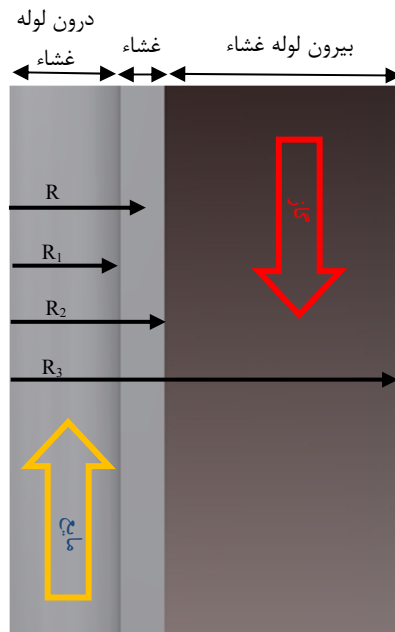
$$\frac{\partial C_{i-shell}}{\partial r} = 0 \quad : r = R_3 \quad (7)$$

در این بخش، عبارت واکنش شیمیایی ( $R_i$ ) و عبارت  $\frac{\partial C_i}{\partial t}$  در رابطه اصلی انتقال جرم [۲۰] صفر بوده زیرا برای این قسمت واکنشی شیمیایی اتفاق نمی افتد و سیستم پایا است.

**۳-۲- قسمت درون لوله غشاء (محل عبور مایع جاذب)**  
با توجه به اینکه در این قسمت، گاز توسط مایع جذب می شود، واکنش شیمیایی اتفاق می افتد. با توجه به پایا بودن سیستم و همچنین وجود واکنش شیمیایی، رابطه ی اصلی انتقال جرم به صورت رابطه ی (۸) بیان شده است:

$$D_{i-tube} \left[ \frac{\partial^2 C_{i-tube}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{i-tube}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{i-tube}}{\partial z^2} \right] + R_i = V_{z-tube} \frac{\partial C_{i-tube}}{\partial z} \quad (8)$$

در رابطه ی (۸)، جزء  $i$  علاوه بر CO<sub>2</sub>، H<sub>2</sub>S و مایع جاذب (برای نمونه MEA)، شامل موارد دیگری که در طول واکنش



شکل (۲) شماتیک کلی سیستم مدل سازی شده

برای نوشتن معادلات، سیستم به سه قسمت تقسیم شده و معادلات برای هر قسمت سیستم نوشته شده است. این سه قسمت عبارت اند از: خارج لوله غشاء (محل عبور گاز)، غشاء و درون لوله غشاء (محل عبور مایع جاذب). محل ورود مایع به سیستم نقطه  $z = 0$  و پروفایل سرعت مایع جاذب نیز به صورت جریان آرام سهمی شکل کاملاً توسعه یافته در نظر گرفته شده است. شماتیک کلی سیستم مدل سازی شده مطابق شکل (۲) است.

از آنجاکه غشاءها توسط گاز احاطه می شوند، برای به دست آوردن شعاع مؤثر گاز اطراف هر غشاء از مدل سطح آزاد هپل<sup>۶</sup> استفاده شده است. این شعاع در شکل (۲) با  $R_3$  نمایش داده شده است. در ادامه به بیان معادلات مربوط به مدل سازی هر قسمت پرداخته شده است. همچنین در فرمول بندی های انجام گرفته، قسمت بیرون لوله ی غشاء با shell، غشاء با membrane و درون لوله ی غشاء با tube نمادگذاری شده است.

### ۳- معادلات حاکم

#### ۳-۱- قسمت بیرون لوله غشاء (محل عبور گاز)

با در نظر گرفتن مختصات استوانه برای سیستم، رابطه ی زیر نوشته شده است [۲۰]:

رابطه (۱) برای هر یک از گازهای CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S نوشته شده که بر این اساس:

<sup>6</sup> Happel's model

$$R_{MEACOO^-} = k_{MEA}[CO_2][MEA] \quad (20)$$

$$R_{HS^-} = k_{H_2S-MEA} \left( [H_2S][MEA] - \frac{[HS^-][MEA^+]}{k_{eq}} \right) \quad (21)$$

### ۳-۳- قسمت غشاء

با توجه به رخ دادن یا عدم رخ دادن خیس شدگی، معادلات متفاوتی در این قسمت برقرار است. در صورتی که غشاء خیس نشود، درون غشاء فقط گاز وجود دارد. از آنجایی که گازها با هم واکنشی ندارند، پس عبارت واکنش در رابطه‌ی کلی انتقال جرم برابر صفر می‌شود. هم چنین به دلیل پایا بودن شرایط، عبارت  $\frac{\partial C_i}{\partial t}$  نیز برابر صفر می‌گردد. ضمناً با توجه به اینکه درون غشاء حرکت فقط در راستای شعاعی است، عبارت  $V_{z-tube}$  برابر صفر می‌شود. پس رابطه‌ی زیر برای قسمت غشاء برقرار است:

$$D_{i-membrane} \left[ \frac{\partial^2 C_{i-membrane}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{i-membrane}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{i-membrane}}{\partial z^2} \right] = 0 \quad (22)$$

که شرایط مرزی برای حل معادله‌ی این قسمت، با توجه به شرایط مسئله، قانون هنری در سطح تماس مایع و گاز در  $r = R_1$  و  $C_{i-membrane} = C_{i-shell}$  به دلیل پیوستگی غلظت در  $r = R_2$  است.

در صورت خیس شدن، غشاء به دو بخش تقسیم شده است: ۱- بخش خیس شده ۲- بخش خیس نشده. در بخش خیس شده، عبارت واکنش شیمیایی ( $R_i$ ) به دلیل وجود مایع جاذب درون غشاء، وجود دارد. در بخش خیس نشده این عبارت برابر با صفر خواهد بود. در این حالت (خیس بودن غشاء)، در سطح تماس مایع و گاز که درون غشاء است، قانون حلالیت هنری برقرار است. این در حالی است که اگر غشاء خیس نشود، سطح تماس مایع و گاز در مرز غشاء و محل عبور مایع ( $R_i$ ) اتفاق می‌افتد و قانون حلالیت هنری در این نقطه برقرار است.

معادلات حاکم بر حالتی که غشاء خیس شود به دو قسمت تقسیم شده است. برای قسمتی از غشاء که خیس نشده، رابطه‌ی (۲۲) برقرار است. شرایط مرزی برای حل معادله‌ی این قسمت، با توجه به شرایط مسئله، قانون هنری در سطح تماس مایع و گاز در  $r = R$  و  $C_{i-membrane} = C_{i-shell}$  به دلیل پیوستگی غلظت در  $r = R_2$  برقرار است. مقدار  $R$  نیز فاصله مرکز تا قسمتی از غشاء است که خیس شدگی در آنجا اتفاق می‌افتد. برای قسمتی از غشاء که خیس شده است، رابطه (۲۳) برقرار است.

تولید می‌شوند نیز است (مانند  $MEACOO^-$ ،  $HS^-$  و  $MEACOO^-$ ). برای عبارت  $V_{z-tube}$  با توجه به فرض جریان آرام سهمی شکل کاملاً توسعه‌یافته، رابطه‌ی (۹) برقرار است:

$$V_{z-tube} = 2\langle V \rangle \left[ 1 - \left( \frac{r}{R_1} \right)^2 \right] \quad (9)$$

شرایط مرزی برای حل معادله‌ی این قسمت با توجه به شرایط مسئله، به صورت روابط (۱۰ تا ۱۲) است:

$$C_{MEA-tube} = C_{i-tube} = 0 \quad : z = 0 \quad (10)$$

( $i$  شامل تمام اجزا به جز  $MEA$  است).

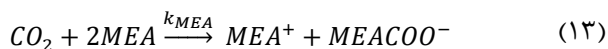
$$\frac{\partial C_{i-tube}}{\partial r} = 0 \quad : r = 0 \quad (11)$$

$$C_{i-tube} = C_{i-membrane} \times m_i \quad : r = R_1 \quad (12)$$

( $H_2S$ ،  $CO_2$ ،  $i$ )

توجه شود که:  $\frac{\partial C_{j-tube}}{\partial r} = 0$  (ج شامل تمام موارد به جز  $CO_2$  و  $H_2S$  می‌شود).

در ادامه باید عبارتی برای  $R_i$  به دست آورده شود. برای این کار مایع جاذب  $MEA$  در نظر گرفته شده است. در مورد معادله‌ی سرعت واکنش  $CO_2$  و  $MEA$  تحقیقات زیادی صورت گرفته است [۲۳، ۲۴]. یکی از مناسب‌ترین معادلات واکنش، به صورت معادله (۱۳) است.



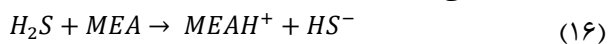
که عبارت سرعت واکنش آن به صورت رابطه (۱۴) است:

$$R_{CO_2} = -k_{MEA}[CO_2][MEA] \quad (14)$$

طبق مطالعات انجام شده [۲۳] عبارت  $k_{MEA}$  با رابطه‌ی زیر بیان می‌شود:

$$k_{MEA} = \frac{10^{(10.99 - 2152/T)}}{1000} [m^3 mol^{-1} s^{-1}] \quad (15)$$

در مورد واکنش  $H_2S$  و  $MEA$ ، معادله‌ی واکنش به صورت رابطه‌ی (۱۶) می‌باشد:



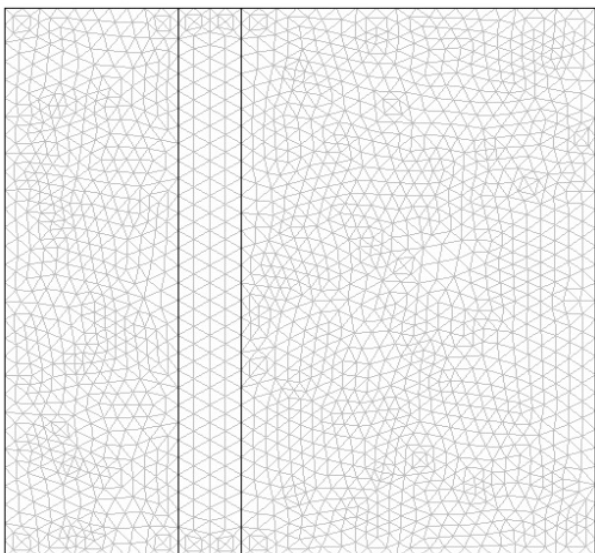
که معادلات سرعت اجزاء نیز به صورت روابط (۲۱ - ۱۷) بیان می‌شود:

$$R_{H_2S} = -k_{H_2S-MEA} \left( [H_2S][MEA] - \frac{[HS^-][MEA^+]}{k_{eq}} \right) \quad (17)$$

$$R_{MEA} = -2k_{MEA}[CO_2][MEA] - k_{H_2S-MEA} \left( [H_2S][MEA] - \frac{[HS^-][MEA^+]}{k_{eq}} \right) \quad (18)$$

$$R_{MEA^+} = k_{MEA}[CO_2][MEA] + k_{H_2S-MEA} \left( [H_2S][MEA] - \frac{[HS^-][MEA^+]}{k_{eq}} \right) \quad (19)$$

مدل سازی حذف همزمان گازهای CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S از گاز طبیعی به کمک تماس دهنده های غشایی



شکل (۳) گره بندی سیستم مدل سازی شده برای حل با استفاده از روش المان محدود

$$D_{i-membrane} \left[ \frac{\partial^2 C_{i-membrane}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{i-membrane}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{i-membrane}}{\partial z^2} \right] + R_i = 0 \quad (23)$$

شرایط مرزی برای حل معادله ی این قسمت با توجه به شرایط مسئله، به صورت روابط زیر قابل بیان است:

$$C_{MEA-tube} = C_{\text{اولیه}} \quad \text{و} \quad C_{i-tube} = 0 \quad : z = 0 \quad (24)$$

*i* شامل تمام اجزا به جز MEA است.

$$\frac{\partial C_{i-tube}}{\partial r} = 0 \quad : r = 0 \quad (25)$$

(به دلیل تقارن)

$$C_{i-tube} = C_{i-membrane} \times m_i \quad : r = R \quad (26)$$

(*i*: H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>)

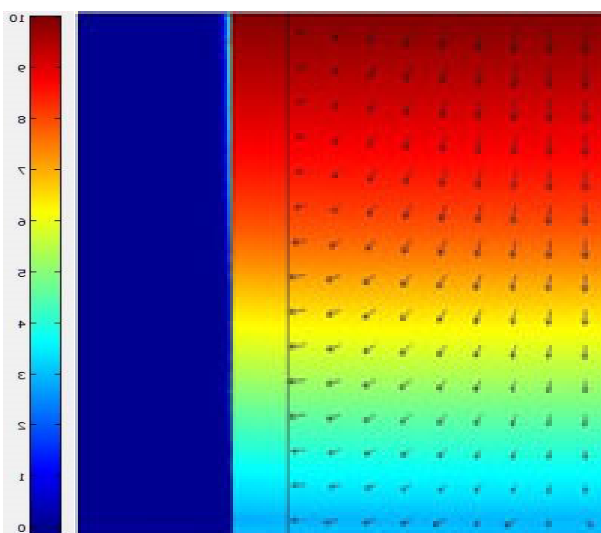
توجه شود که:  $\frac{\partial C_{j-tube}}{\partial r} = 0$  (ج شامل تمام موارد به جز CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S می شود).

#### ۴- حل مدل و بررسی آن

تاکنون معادله ی اصلی انتقال جرم [۲۰] برای هر سه قسمت مدل بسط داده شده و با حل آن ها تغییرات غلظت اجزاء در جهت طول و شعاع قابل بررسی است. برای حل دستگاه معادلات دیفرانسیل پاره ای حاصل از مدل، از نرم افزار COMSOL 3.4 استفاده شده و با روش المان محدود، دستگاه معادلات نیز حل شده است. همچنین سیستم مطابق شکل (۳) گره بندی گردیده است.

غلظت مایع جاذب ۱ مولار و ترکیب گاز طبیعی ورودی به صورت ۸۰٪ CH<sub>4</sub>، ۱۰٪ CO<sub>2</sub> و ۱۰٪ H<sub>2</sub>S در نظر گرفته شده است. همچنین دما نیز برابر دمای محیط (۲۵ °C) و فشار برابر ۱ atm است. گازهای CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S از قسمت بالای راکتور وارد سیستم شده اند. با توجه به وجود اختلاف غلظت بین قسمت بیرونی لوله ی غشاء و غشاء، در این ناحیه انتقال جرم با سازوکار نفوذ است. این گازها نیز وارد تماس دهنده غشایی شده و طی واکنش شیمیایی با مایع جاذب (MEA)، جذب آن شده و با مایع از سیستم خارج می شوند. در این سیستم گاز از بالای سیستم (*z* = *L*) به طرف پایین (*z* = 0) در حرکت است. در این حالت علاوه بر انتقال جرم در جهت *z* به علت حرکت توده و نفوذ مولکولی، به دلیل وجود اختلاف غلظت، انتقال جرم با سازوکار مولکولی بین تماس دهنده ی غشایی و گاز در جهت *r* نیز صورت می گیرد. در این شرایط بردارهای شار انتقال جرم و گرادیان غلظت برای مایع ورودی به صورت شکل (۴) است.

با توجه به این که نفوذ H<sub>2</sub>S به سطح مایع به خوبی انجام شده و ثابت سرعت واکنش شیمیایی H<sub>2</sub>S با محلول های آمینی مانند MEA بسیار زیاد است [۲۵]، می توان گفت در



شکل (۴) بردارهای شار انتقال جرم و گرادیان غلظت شدت جریان مایع ورودی: ۱/۵ L/min، شدت جریان گاز ورودی: ۲۵ L/min طول راکتور: ۵۰cm، ۱۸۰۰ غشاء

تمام حالات بررسی شده، H<sub>2</sub>S به صورت کامل، مصرف و حذف شده است. از این رو اثر جاذب های مختلف تنها بر روی درصد حذف CO<sub>2</sub> بررسی گردیده است.

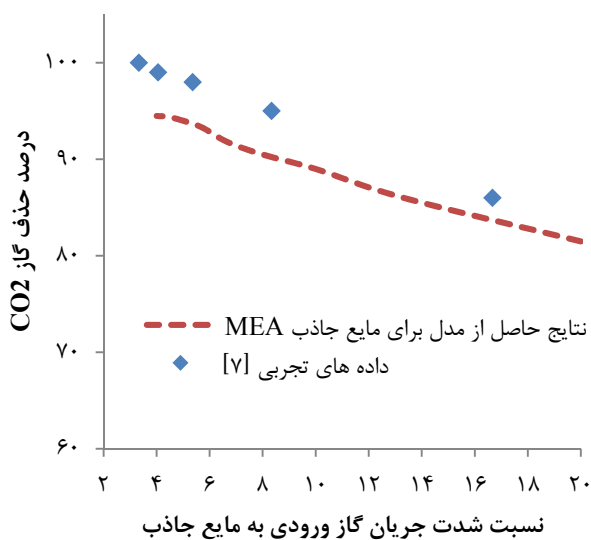
#### ۴-۱- بررسی اثر جاذب های مختلف در حذف CO<sub>2</sub>

با تغییر در نوع مایع جاذب، ضریب نفوذ گاز CO<sub>2</sub> در مایع جاذب، ثابت انحلال هنری برای مرز گاز - مایع و سرعت واکنش شیمیایی بین گاز CO<sub>2</sub> و مایع جاذب تغییر می کند. با توجه به تفاوت کم ضریب نفوذ و ثابت هنری برای جاذب های مختلف، عامل تعیین کننده در میزان جذب CO<sub>2</sub>، سرعت واکنش است. به دلیل غیرخطی بودن معادلات، برای اطمینان

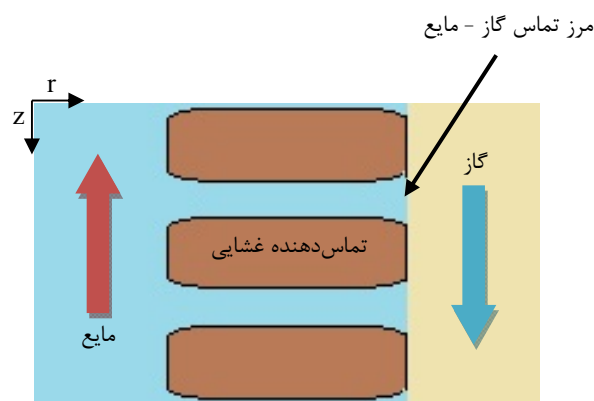
ورودی به مایع جاذب ورودی میزان حذف کاهش یافته است. زیرا در این شرایط مایع جاذب مدت کمتری برای تماس با گاز و واکنش با آن دارد.

#### ۲-۴- بررسی تأثیر خیس شدن غشاء بر روی جذب CO<sub>2</sub>

در صورتی که غشاء توسط مایع جاذب خیس نشود، گاز حفره‌های غشاء را پر می‌کند و حالتی که غشاء کاملاً خیس شود، مایع درون این حفره‌ها را پر می‌کند. در نتیجه خیس شدگی بر روی معادلات بخش غشاء تأثیرگذار است. این تأثیر به صورت وجود یا عدم وجود عبارت واکنش شیمیایی و تغییر در محل برقراری شرط مرزی قانون انحلال هنری خود را نشان می‌دهد. در حالت غشای کاملاً خیس، این شرط مرزی در شعاع  $R_2$  (در شکل ۲) اعمال می‌شود. همچنین در این حالت عبارت واکنش شیمیایی ( $R_i$ )، مخالف صفر است. شماتیک خیس شدگی کامل در شکل (۷) نشان داده شده است.



شکل (۶) مقایسه نتایج حاصل از مدل با داده‌های تجربی برای مایع جاذب MEA



شکل (۷) شماتیک خیس شدگی کامل غشاء توسط مایع جاذب

از این امر، معادلات با ثابت نگه داشتن عبارت سرعت واکنش و تغییر ضرایب نفوذ و هنری حل شده است. نتایج حاصل، درستی این گفته را تأیید می‌کند. برای مقایسه نقش جاذب در میزان حذف CO<sub>2</sub>، جاذب‌هایی که عموماً در این زمینه استفاده شده‌اند انتخاب شده و مورد مطالعه قرار گرفته است. این جاذب‌ها آب خالص، سدیم هیدروکسید، MEA، آدنوزین مونوفسفات<sup>۷</sup> و MDEA هستند. در ابتدا برای ساده‌تر شدن محاسبات، فرض شده است که خیس شدگی اتفاق نمی‌افتد. پس از انتخاب جاذب مناسب، به مطالعه اثر خیس شدن غشاء توسط جاذب پرداخته شده است. معادلات سرعت واکنش گاز CO<sub>2</sub> با جاذب‌های مورد مطالعه، مطابق روابط (۲۷ تا ۳۰) است [۲۳، ۲۶-۲۹]:

$$R_{CO_2-NaOH} = k_{CO_2-NaOH}[CO_2][NaOH] \quad (27)$$

$$R_{CO_2-MEA} = k_{CO_2-MEA}[CO_2][MEA] \quad (28)$$

$$R_{CO_2-AMP} = k_{CO_2-AMP}[CO_2][AMP] \quad (29)$$

$$R_{CO_2-MDEA} = k_{CO_2-MDEA}[CO_2][MDEA] \quad (30)$$

با توجه به سرعت بسیار پایین واکنش آب و CO<sub>2</sub>، با تقریب خوبی می‌توان از عبارت سرعت واکنش برای حالت آب و CO<sub>2</sub> صرف نظر کرد [۳۰]. شکل (۵) درصد حذف گاز CO<sub>2</sub> توسط جاذب‌های مختلف در شدت جریان‌های ورودی متفاوت را نشان داده است.

معادلات واکنش همه جاذب‌های انتخاب شده با گاز CO<sub>2</sub> از نوع معادلات درجه اول است. بنابراین با ثابت ماندن غلظت‌ها میزان حذف گاز CO<sub>2</sub> فقط به ثابت سرعت واکنش‌ها مربوط می‌شود. پس هرچه ثابت سرعت واکنش بیشتر باشد، درصد حذف گاز بیشتر خواهد بود. ثابت‌های سرعت واکنش برای جاذب‌های فوق در واکنش با CO<sub>2</sub> به ترتیب زیر است:

$$k_{NaOH} = 8.45 > k_{MEA} = 5.92 > k_{AMP} = 0.5 > k_{MDEA} = 0.002 > k_{Water} \cong 0$$

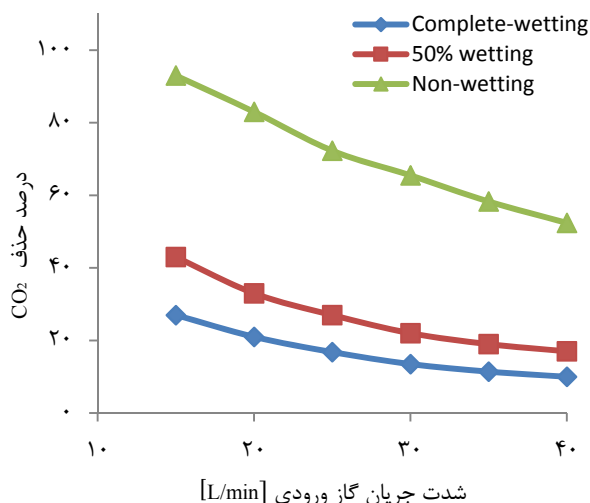
میزان حذف CO<sub>2</sub> توسط جاذب‌های مورد بررسی با استفاده از نتایج به دست آمده از محاسبات به صورت زیر است. این روند به طور کامل در توافق با روند ثابت‌های واکنش است.

$$NaOH > MEA > AMP > MDEA > Water$$

جهت بررسی اعتبار مدل‌سازی انجام شده از داده‌های تجربی موجود در مرجع ۷ استفاده شده است. برای مقایسه‌ی بهتر نتایج و مدل، درصد حذف گاز CO<sub>2</sub> در مقابل نسبت شدت جریان گاز ورودی به مایع ورودی رسم شده است. همان‌طور که در شکل (۶) مشخص است با افزایش نسبت گاز

<sup>7</sup> Adenosine monophosphate

### مدل‌سازی حذف هم‌زمان گازهای CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S از گاز طبیعی به کمک تماس‌دهنده‌های غشایی



شکل (۸) درصد حذف CO<sub>2</sub> به ازای شدت جریان‌های مختلف گاز ورودی برای انواع حالت‌های خیس شدن غشاء

درصد حذف گاز H<sub>2</sub>S تقریباً ۱۰۰٪ و درصد حذف گاز CO<sub>2</sub> در حدود ۹۵٪ است. بنابراین این روش می‌تواند به‌عنوان روشی جایگزین در فرآیند شیرین‌سازی گاز طبیعی مورد استفاده قرار گیرد.

### مراجع

- [1] I. Iliuta, F. Bougie, and M. C. Iliuta (2015), "CO<sub>2</sub> removal by single and mixed amines in a hollow-fiber membrane module investigation of contactor performance." *AICHE Journal* 61(3) 955-971.
- [2] U. Desideri and A. Paolucci (1999), "Performance modeling of a carbon dioxide removal system for power plants", *Energy Convers. Manage.*, 40(18) 1899-1915.
- [۳] اشکان ذوالفقاری (۱۳۹۰)، «مدل‌سازی و شبیه‌سازی عبور H<sub>2</sub>S و CO<sub>2</sub> از درون تماس‌دهنده‌های غشایی مورد استفاده در شیرین‌سازی گاز طبیعی»، دانشگاه صنعتی شریف، پایان‌نامه کارشناسی ارشد.
- [4] A. L. Kohl, R. B. Nielsen (1997), *Gas Purification*, fifth ed, Gulf Publishing Company, Houston, Texas.
- [5] S. M. Javaid Zaidi (2010), "Removal of acid gases from natural gas streams by membrane technology", in *Proceedings of the 2nd Annual Gas Processing Symposium*, 139-144.
- [6] A. Mansourizadeh, A. F. Ismail (2009), "Hollow fiber gas-liquid membrane contactors for acid gas capture: a review", *J. Hazard. Mater.*, 171(1) 38-53.
- [7] Y. Lv, X. Yu, S. T. Tu, J. Yan, and E. Dahlquist, (2012). Experimental studies on simultaneous removal of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> in a polypropylene hollow fiber membrane contactor. *Applied Energy*, 97, 283-288.
- [8] K. R. Westerterp, W. P. M. van Swaaij, A. A. C. M. Beenackers (1984), *Chemical Reactor Design and Operation*, Wiley, New York.

شکل (۸) اثر خیس شدن غشاء بر روی درصد حذف CO<sub>2</sub> را برای حالت‌های عدم خیس شدن، ۵۰٪ خیس شدگی و خیس شدگی کامل نشان داده است. با خیس شدن غشاء میزان حذف گاز CO<sub>2</sub> به‌شدت کاهش یافته زیرا در این حالت مقاومت کلی انتقال جرم گاز به مایع، به‌شدت افزایش یافته است. این حساسیت در شدت جریان‌های بالا کمتر از شدت جریان‌های پایین است. نکته قابل‌توجه در این شکل، اختلاف بین حالت‌های عدم خیس شدن و ۵۰٪ خیس شدگی با اختلاف بین حالت‌های ۵۰٪ خیس شدگی و خیس شدگی کامل است. با توجه به شکل (۷) در صورت ۵۰٪ خیس شدگی غشاء، درصد حذف گاز CO<sub>2</sub> در حدود ۵۰ - ۳۰ درصد کاهش می‌یابد. در صورت خیس شدن کامل غشاء، درصد حذف گاز CO<sub>2</sub> حدود ۷۰ - ۴۰ درصد کمتر از حالت خیس نشدن غشاء است. با توجه به نمودار درصد حذف گاز CO<sub>2</sub> نسبت به ۵۰٪ خیس شدگی تنها ۲۰ - ۱۰ درصد کاهش یافته است. به همین دلیل در ساخت این نوع غشاها توسط سازندگان سعی شده است تا از مواد آب‌گریز استفاده شود.

### ۵- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، حذف گازهای CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S از گاز طبیعی توسط تماس‌دهنده‌ی غشایی مدل‌سازی گردیده است. در ادامه به بررسی تأثیر جاذب‌های مختلف شامل آب خالص، AMP، MDEA، MEA و NaOH پرداخته شده است. مقایسه‌ها نشان داد که NaOH دارای بالاترین عملکرد و آب خالص دارای کمترین عملکرد به‌عنوان جاذب هستند. از طرف دیگر عدم قابلیت احیاء و جدا کردن CO<sub>2</sub> از NaOH و عدم استفاده مجدد آن در سیستم باعث افزایش شدید هزینه‌ها می‌گردد. در نتیجه برای جداسازی CO<sub>2</sub> از گاز طبیعی، پیشنهاد شده است تا از MEA استفاده شود؛ زیرا علاوه بر میزان بالای حذف CO<sub>2</sub> (حداکثر ۹۵٪)، قابلیت احیاء و بازگشت مجدد به سیستم را دارد. در انتها نیز تأثیر خیس شدن غشاء بر میزان جذب CO<sub>2</sub> بررسی شده است. نتایج نشان داده است که خیس شدن غشاء به دلیل بالا بردن مقاومت انتقال جرم، تأثیر منفی بسیار زیادی بر روی عملکرد سیستم می‌گذارد. همچنین میزان حذف CO<sub>2</sub> از مخلوط گاز طبیعی را به‌شدت کاهش داده است. لازم به ذکر است که از مزایای استفاده از تماس‌دهنده‌های غشایی، حذف تقریباً کامل گازهای H<sub>2</sub>S و CO<sub>2</sub> است. به‌طوری‌که تحت شرایط مناسب عملیاتی،

- [19] S. Atcharyawut, R. Jiratananon, R. Wang (2007), "Separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> by using gas-liquid membrane contacting process", *J. Membr. Sci.*, 304(1) 163-172.
- [20] R. E. Treybal (1980), *Mass Transfer Operation*, Third ed, McGraw-Hill.
- [21] Y. Lee, R. D. Noble, B. Y. Yeon, Y. I. Park, K. H. Lee (2001), "Analysis of CO<sub>2</sub> removal by hollow fiber membrane contactors", *J. Membr. Sci.*, 194(1) 57-67.
- [22] M. Mavroudi, S. P. Kaldis, G. P. Sakellariopoulos (2003), "Reduction of CO<sub>2</sub> emissions by a membrane contacting process", *Fuel*, 82(15) 2153-2159.
- [23] D. Barth, C. Tondre, J. Delpuech (1986), "Stopped-flow investigation of the reaction kinetics of carbon dioxide with some primary and secondary alkanolamines in aqueous solutions", *Int. J. Chem. Kinet.*, 18(4) 445-457.
- [24] P. D. Vaidya, E. Y. Kenig (2007), "CO<sub>2</sub>-alkanolamine reaction kinetics: a review of recent studies", *Chem. Eng. Technol.*, 30(11) 1467-1474.
- [25] A. E. Cornelissen (1980), "Simulation of absorption of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> into aqueous alkanolamines in tray and packed columns", *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 58 242-250.
- [26] M. Zangir, A. Gavriilidis, C. Wille, V. Hessel (2005), "Carbon dioxide absorption in a falling film microstructured reactor: experimental and modeling", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44(6) 1742-1751.
- [27] P. M. M. Blauwhoff, G. F. Versteeg, W. P. M. Van Swaaij (1984), "A study on the reaction between CO<sub>2</sub> and alkanolamines in aqueous solution", *Chem. Eng. Sci.*, 39(2) 207-225.
- [28] A. K. Saha, S. S. Bandyopadhyay, A. K. Biswas (1993), "Solubility and diffusivity of nitrous oxide and carbon dioxide in aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol", *J. Chem. Eng. Data.*, 38(1) 78-82.
- [29] J. J. Ko, M. H. Li (2000), "Kinetics of absorption of carbon dioxide into solutions of N-methyldiethanolamine + water", *Chem. Eng. Sci.*, 55(19) 4139-4147.
- [30] S. Karror, K. K. Sirkar (1993), "Gas absorption studies in microporous hollow fiber membrane modules", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32(4) 674-684.
- [9] P. S. Kumar, J. A. Hogendoorn, P. H. M. Feron, G. F. Versteeg (2002), "New absorption liquids for the removal of CO<sub>2</sub> from dilute gas streams using membrane contactors", *Chem. Eng. Sci.*, 57(9) 1639-1651.
- [10] Z. Wang, M. Fang, H. Yu, C. C. Wei, and Z. Luo, (2013). Experimental and Modeling Study of Trace CO<sub>2</sub> Removal in a Hollow-Fiber Membrane Contactor, Using CO<sub>2</sub>-Loaded Monoethanolamine. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(50), 18059-18070.
- [11] M. Rahbari-Sisakht, A. F. Ismail, D. Rana, and T. Matsuura, (2013). Carbon dioxide stripping from diethanolamine solution through porous surface modified PVDF hollow fiber membrane contactor. *Journal of Membrane Science*, 427, 270-275.
- [12] Z. A. Tarsa, S. Hedayat, and M. Rahbari-Sisakht, (2015). Fabrication and Characterization of Polyetherimide Hollow Fiber Membrane Contactor for Carbon Dioxide Stripping from Monoethanolamine Solution. *Journal of Membrane Science and Research*, 1(3), 118-123.
- [13] R. Wang, D. Li, C. Zhou, M. Liu, D. Liang (2004), "Impact of DEA solutions with and without CO<sub>2</sub> loading on porous polypropylene membranes intended for use as contactors", *J. Membr. Sci.*, 229(1) 147-157.
- [14] S. H. Yeon, B. Sea, Y. I. Park, K. H. Lee (2003), "Determination of mass transfer rates in PVDF and PTFE hollow fiber membranes for CO<sub>2</sub> absorption", *Sep. Sci. Technol.*, 38(2) 271-293.
- [15] J. M. Zheng, Y. Y. Xu, Z. K. Xu (2003), "Shell side mass transfer characteristics in parallel flow hollow fiber membrane module", *Sep. Sci. Technol.*, 38(6) 1247-1267.
- [16] B. P. Mandal, A. K. Biswas, S. S. Bandyopadhyay (2004), "Selective absorption of H<sub>2</sub>S from gas streams containing CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine and 2-amino-2-methyl-1-propanol", *Sep. Purif. Technol.*, 35(3) 191-202.
- [17] V. Dindore, D. Brillman, G. Versteeg (2005), "Hollow fiber membrane contactor as a gas-liquid model contactor", *Chem. Eng. Sci.*, 60(2) 467-479.
- [18] M. Al-Marzouqi, M. El-Naas, S. Marzouk, N. Abdullatif (2008), "Modeling of chemical absorption of CO<sub>2</sub> in membrane contactors", *Sep. Purif. Technol.*, 62(3) 499-506.



## Modeling of the simultaneous elimination of $CO_2$ and $H_2S$ in hollow fiber membrane contactors

Sajjad Parvizi Moridani<sup>1</sup>, Mohammad Rahimi<sup>1</sup>, Seyed Abbas Mousavi<sup>1,\*</sup>, Masoud Sadeghi<sup>1</sup>

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

---

### ABSTRACT

In this study, membrane contactors are modeled for removal of  $CO_2$  and  $H_2S$  from natural gas stream. In this modeling, the effects of different parameters such as the inlet flow rates, and different types of liquid, as well as wetting phenomenon are investigated. The results showed that NaOH and mono-ethanol amine (MEA) are the best candidates to remove  $H_2S$  and  $CO_2$ . Also, wetting - which was ignored in the previous studies - has a considerable effect on this process. As a result, in the case of 50% wetting,  $CO_2$  and  $H_2S$  removal reduced down to 50%. Finally, it can be concluded that although NaOH showed the highest amount of gas removal, MEA could be a better absorbent from an economic point of view.

---

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: Aug. 23, 2015

Revised from: May 13, 2016

Accepted: Aug. 13, 2016

---

Key words:

Membrane contactors

$H_2S$

$CO_2$

Modeling

Gas absorption

---

All right reserved.

---

\* Corresponding author  
musavi@sharif.edu