

مدل سازی حذف گاز CO₂ از گاز طبیعی حاوی H₂S به کمک تماس دهنده های غشایی

سجاد پرویزی مریدانی^۱، سید عباس موسوی^{۱*}، محمد رحیمی^۱، مسعود صادقی^۱

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

چکیده

در این پژوهش، روش تماس دهنده ی غشایی برای حذف گازهای CO₂ و H₂S 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.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱ شهریور ۹۴

دریافت پس از اصلاح: ۲۴ اردیبهشت ۹۵

پذیرش نهایی: ۲۳ مرداد ۹۵

کلمات کلیدی:

تماس دهنده ی غشایی

H₂S

CO₂

مدل سازی

جذب گاز

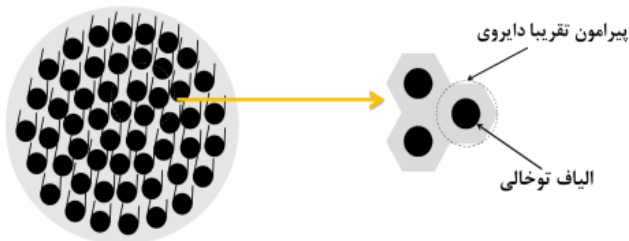
۱- مقدمه

همکاران^۴ انجام گرفته است [۱۸]. آتچاریاوت و همکاران^۵ جذب CO₂ 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 CO₂ و H₂S 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^۱ و تغییرات آب‌وهوا^۲ شده است. علت اصلی افزایش این گازها، گسترش فعالیت صنایع در سه دهه اخیر است [۱]. حدود ۸۰٪ این گازها را CO₂ تشکیل می‌دهد که بیش از نیمی از آن توسط صنایع و نیروگاه‌هایی که از سوخت‌های فسیلی استفاده می‌کنند، تولید می‌شود [۲]. همچنین گاز H₂S 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 CO₂ و H₂S از جریان گاز یکی از مهم‌ترین بخش‌های فرآوری گاز طبیعی محسوب می‌شود [۴-۶].

روشی که معمولاً برای حذف گازهای CO₂ و H₂S 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)^۳ 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 CO₂ و H₂S با محلول‌های آمینی مانند DEA و MDEA یا مخلوط این دو بوده است [۱۶]. استفاده از تماس گیرنده الیاف توخالی برای جذب CO₂ به وسیله محلول NaOH و آب نیز گزارش شده است [۱۷]. مطالعات نظری و تجربی برای جذب همزمان گازهای CO₂ و H₂S با MDEA و DEA توسط المرزوقی و

¹ Global warming

² Climate changes

³ Hollow fiber membrane

⁴ Al Marzouqiet al.

⁵ Atcharyawutet al.

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

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

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

برای عبارت $V_{z-shell}$ در روابط فوق، از مدل سطح آزاد هیل 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:

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

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

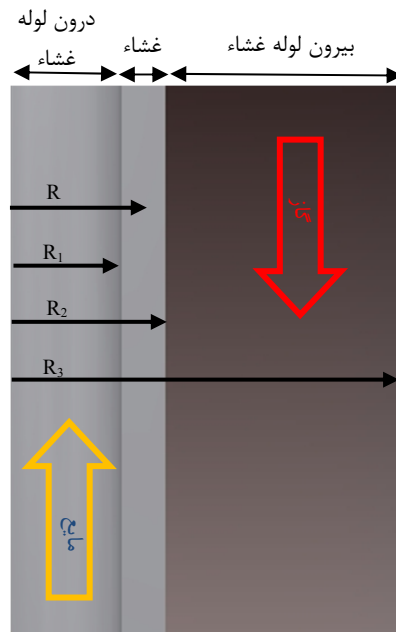
$$\frac{\partial C_{i-shell}}{\partial r} = 0 \quad : r = R_3 \quad (7)$$

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 ۱ علاوه بر CO₂، H₂S 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 هیل^۶ 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 CO₂ و H₂S نوشته شده که بر این اساس:

⁶ 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 رابطه 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 رابطه 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 معادله 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، رابطه (۲۲) برقرار است. شرایط مرزی برای حل معادله 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 $MEACOO^-$ و HS^-). برای عبارت V_{z-tube} با توجه به فرض جریان آرام سهمی شکل کاملاً توسعه یافته، رابطه (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 معادله این قسمت با توجه به شرایط مسئله، به صورت روابط (۱۰ تا ۱۲) است:

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

(i شامل تمام اجزا به جز MEA است).

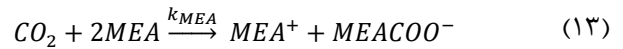
$$\frac{\partial C_{i-tube}}{\partial r} = 0 : r = 0 \quad (\text{به دلیل تقارن}) \quad (11)$$

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

($H_2S, CO_2 : i$)

توجه شود که: $\frac{\partial C_{j-tube}}{\partial r} = 0$ (j شامل تمام موارد به جز H_2S و CO_2 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 معادله سرعت واکنش CO_2 و MEA تحقیقات زیادی صورت گرفته است [۲۳، ۲۴]. یکی از مناسبترین معادلات واکنش، به صورت معادله (۱۳) است.



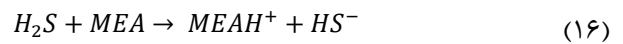
که عبارت سرعت واکنش آن به صورت رابطه (۱۴) است:

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

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

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

در مورد واکنش H_2S و MEA، معادله واکنش به صورت رابطه (۱۶) می‌باشد:

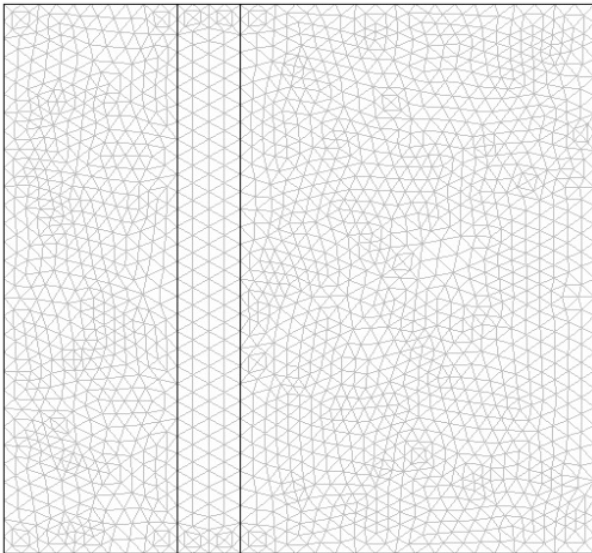


که معادلات سرعت اجزاء نیز به صورت روابط (۲۱ - ۱۷) بیان می‌شود:

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

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

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



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*: H₂S, CO₂)

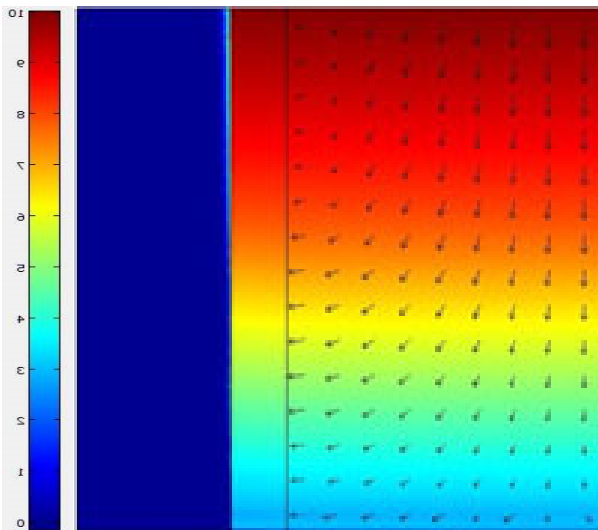
توجه شود که: $\frac{\partial C_{j-tube}}{\partial r} = 0$ (ج شامل تمام موارد به جز CO₂ و H₂S می شود).

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٪ CH₄، ۱۰٪ CO₂ و ۱۰٪ H₂S در نظر گرفته شده است. همچنین دما نیز برابر دمای محیط (۲۵ °C) و فشار برابر ۱ atm است. گازهای CO₂ و H₂S 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 H₂S به سطح مایع به خوبی انجام شده و ثابت سرعت واکنش شیمیایی H₂S 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، H₂S به صورت کامل، مصرف و حذف شده است. از این رو اثر جاذب های مختلف تنها بر روی درصد حذف CO₂ بررسی گردیده است.

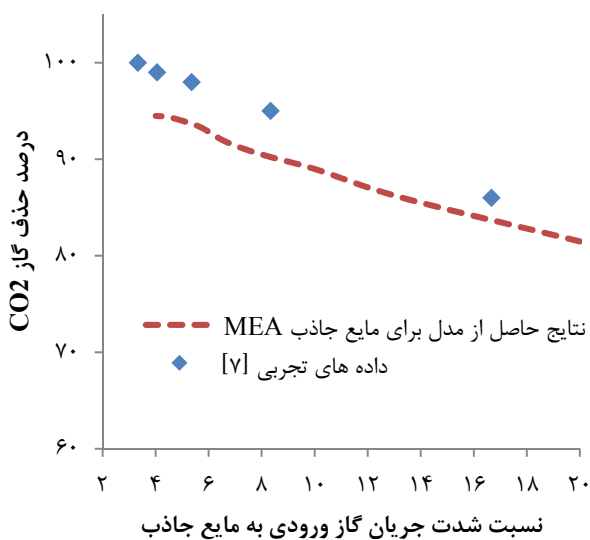
۴-۱- بررسی اثر جاذب های مختلف در حذف CO₂

با تغییر در نوع مایع جاذب، ضریب نفوذ گاز CO₂ در مایع جاذب، ثابت انحلال هنری برای مرز گاز - مایع و سرعت واکنش شیمیایی بین گاز CO₂ 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 CO₂، سرعت واکنش است. به دلیل غیرخطی بودن معادلات، برای اطمینان

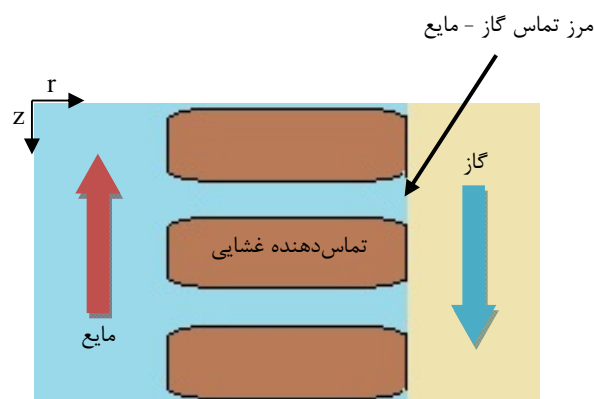
ورودی به مایع جاذب ورودی میزان حذف کاهش یافته است. زیرا در این شرایط مایع جاذب مدت کمتری برای تماس با گاز و واکنش با آن دارد.

۲-۴- بررسی تأثیر خیس شدن غشاء بر روی جذب CO₂

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 ۷) 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 CO₂، 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^۷ 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 CO₂ 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 CO₂، با تقریب خوبی می‌توان از عبارت سرعت واکنش برای حالت آب و CO₂ صرف نظر کرد [۳۰]. شکل (۵) درصد حذف گاز CO₂ توسط جاذب‌های مختلف در شدت جریان‌های ورودی متفاوت را نشان داده است.

معادلات واکنش همه جاذب‌های انتخاب شده با گاز CO₂ از نوع معادلات درجه اول است. بنابراین با ثابت ماندن غلظت‌ها میزان حذف گاز CO₂ 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 CO₂ به ترتیب زیر است:

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

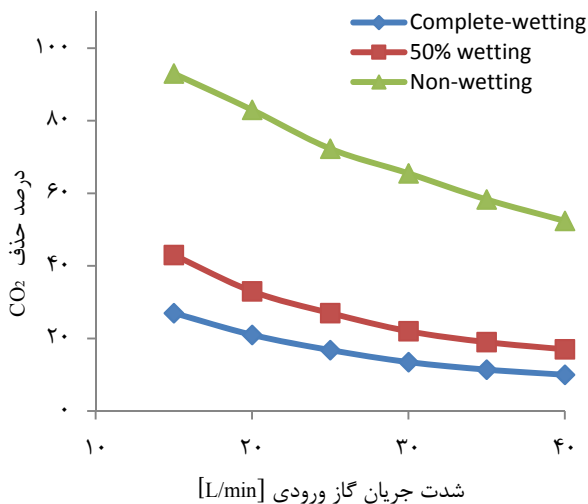
میزان حذف CO₂ توسط جاذب‌های مورد بررسی با استفاده از نتایج به دست آمده از محاسبات به صورت زیر است. این روند به طور کامل در توافق با روند ثابت‌های واکنش است.

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

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 CO₂ در مقابل نسبت شدت جریان گاز ورودی به مایع ورودی رسم شده است. همان‌طور که در شکل (۶) مشخص است با افزایش نسبت گاز

⁷ Adenosine monophosphate

مدل‌سازی حذف هم‌زمان گازهای CO₂ و H₂S از گاز طبیعی به کمک تماس دهنده‌های غشایی



شکل (۸) درصد حذف CO₂ به ازای شدت جریان‌های مختلف گاز ورودی برای انواع حالت‌های خیس شدن غشاء

درصد حذف گاز H₂S تقریباً ۱۰۰٪ و درصد حذف گاز CO₂ 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), "CO₂ 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 H₂S و CO₂ از درون تماس دهنده‌های 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 CO₂ and SO₂ 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 CO₂ را برای حالت‌های عدم خیس شدن، ۵۰٪ خیس شدگی و خیس شدگی کامل نشان داده است. با خیس شدن غشاء میزان حذف گاز CO₂ 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 قابل توجه 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 CO₂ در حدود ۵۰ - ۳۰ درصد کاهش می‌یابد. در صورت خیس شدن کامل غشاء، درصد حذف گاز CO₂ حدود ۷۰ - ۴۰ درصد کمتر از حالت خیس نشدن غشاء است. با توجه به نمودار درصد حذف گاز CO₂ 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 CO₂ و H₂S 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 CO₂ از NaOH و عدم استفاده مجدد آن در سیستم باعث افزایش شدید هزینه‌ها می‌گردد. در نتیجه برای جداسازی CO₂ از گاز طبیعی، پیشنهاد شده است تا از MEA استفاده شود؛ زیرا علاوه بر میزان بالای حذف CO₂ (حداکثر ۹۵٪)، قابلیت احیاء و بازگشت مجدد به سیستم را دارد. در انتها نیز تأثیر خیس شدن غشاء بر میزان جذب CO₂ 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 CO₂ از مخلوط گاز طبیعی را به‌شدت کاهش داده است. لازم به ذکر است که از مزایای استفاده از تماس دهنده‌های غشایی، حذف تقریباً کامل گازهای H₂S و CO₂ است. به‌طوری‌که تحت شرایط مناسب عملیاتی،

- [19] S. Atcharyawut, R. Jiratananon, R. Wang (2007), "Separation of CO₂ from CH₄ 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 CO₂ 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 CO₂ 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), "CO₂-alkanolamine reaction kinetics: a review of recent studies", *Chem. Eng. Technol.*, 30(11) 1467-1474.
- [25] A. E. Cornelissen (1980), "Simulation of absorption of H₂S and CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ Removal in a Hollow-Fiber Membrane Contactor, Using CO₂-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 CO₂ 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 CO₂ 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 H₂S from gas streams containing CO₂ and H₂S 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 CO₂ 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 Moridani¹, Mohammad Rahimi¹, Seyed Abbas Mousavi^{1,*}, Masoud Sadeghi¹

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