



An Insight into Hollow Fiber Membrane Contactor Technology and its Position in Separation of Carbon Dioxide Gas

M. Mohammadi Saadat¹, S. Norouzbahari^{2*}, M. Esmaeili³

1- M. Sc. in Applied Chemistry, Kharazmi University

2- Assistant Professor of Applied Chemistry, Kharazmi University

3- Ph. D. in Chemical Engineering, Researcher in Research Institute of Petroleum Industry

Email: norouzbahari@khu.ac.ir

Abstract

The increasing trend of pollutant gases emission into the atmosphere, particularly greenhouse gases, such as carbon dioxide (CO₂) and their role in global warming, has led to numerous investigations to separate these gases. For this purpose, the hollow fiber membrane contactor (HFMC) technology, possessing advantages over traditional separation processes, has drawn a great deal of attention. Some of these advantages include consumption of less energy, low footprint, providing high contact area for mass transfer, and easier scale up. Therefore, compared to traditional separation methods, such as chemical absorption in packed columns, adsorption, and cryogenic distillation, HFMC might be considered as a proper alternative for separation of pollutant gases, more specifically CO₂, which is the most important greenhouse gas. In this paper, technical characteristics and effective parameters on separation performance of HFMC along with a number of studies conducted by foreign and internal researchers have been investigated and some active companies involving in this field have been also introduced.

Received: 10 February 2021

Accepted: 30 June 2021

Page Number: 66-77

Keywords:

Membrane Contactor,
Hollow fiber,
Carbon Dioxide,
Separation

Please Cite this Article Using:

Mohammadi Saadat, M., Norouzbahari, S., Esmaeili, M., "An Insight into Hollow Fiber Membrane Contactor Technology and its Position in Separation of Carbon Dioxide Gas", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 20, No. 118, pp. 66-77, In Persian, (2022).



نگاهی بر فناوری تماس دهنده غشایی الیاف توخالی و جایگاه آن در جداسازی گاز کربن دی اکسید

میثم محمدی سعادت^۱، سمیه نوروزبهراری^{۲*}، مجید اسماعیلی^۳

۱- کارشناس ارشد شیمی کاربردی، دانشگاه خوارزمی

۲- استادیار شیمی کاربردی، دانشگاه خوارزمی

۳- دکتری مهندسی شیمی، پژوهشگر پژوهشگاه صنعت نفت

پیام نگار: norouzbahari@khu.ac.ir

چکیده

روند رو به افزایش انتشار گازهای آلاینده، به ویژه گازهای گلخانه‌ای مانند کربن دی‌اکسید (CO_2) و نقش آن‌ها در گرمایش کره زمین، تحقیقات بسیار زیادی را برای جداسازی این گازها در پی داشته است. به این منظور، فناوری تماس دهنده غشایی الیاف توخالی (HFMC) با داشتن برتری‌هایی نسبت به فرایندهای مرسوم جداسازی، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از موارد برتری این روش می‌توان به مصرف کمتر انرژی، نیازمندی به فضای کم، فراهم آوردن سطح تماس بالای انتقال جرم و افزایش مقیاس راحت‌تر، اشاره کرد. از این رو در مقایسه با روش‌های مرسوم جداسازی مانند جذب شیمیایی در برج‌های پرشده، جذب سطحی و تقطیر تیریدی، HFMC را می‌توان جایگزینی مناسب برای جداسازی گازهای آلاینده به ویژه CO_2 که مهم‌ترین گاز گلخانه‌ای است، در نظر گرفت. در این مقاله، ویژگی‌های فنی و عوامل مؤثر بر عملکرد جداسازی HFMC به همراه نتایج تعدادی از مطالعات محققان خارجی و داخلی بررسی و چند شرکت خارجی فعال در این زمینه معرفی شده است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۱/۲۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۴/۰۹

شماره صفحات: ۶۶ تا ۷۷

کلیدواژه‌ها:

تماس دهنده غشایی،

الیاف توخالی،

کربن دی‌اکسید،

جداسازی

* تهران، دانشگاه خوارزمی، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی

استناد به مقاله:

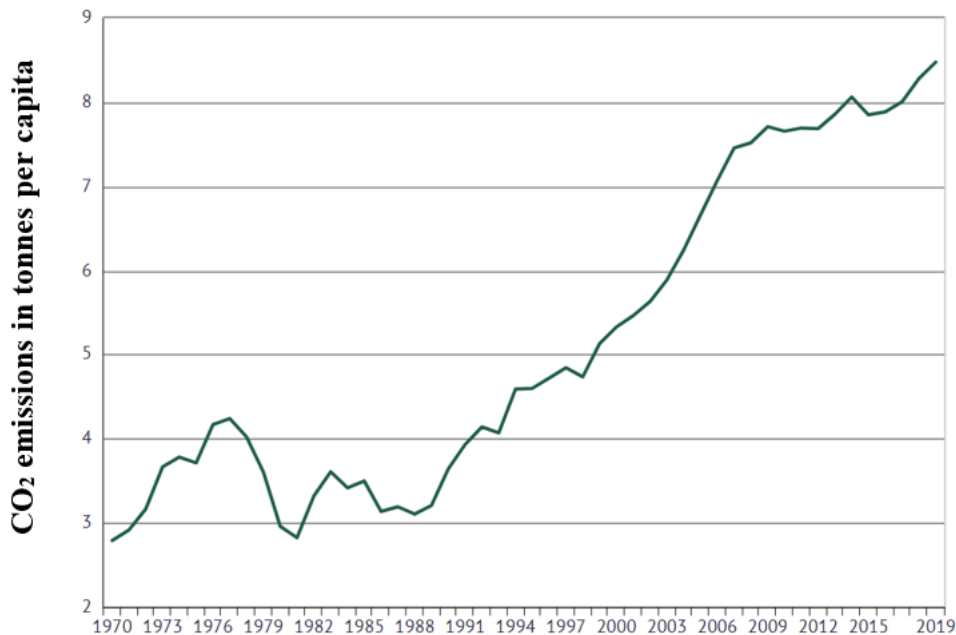
محمدی سعادت، م.، نوروزبهراری، س.، اسماعیلی، م.، "نگاهی بر فناوری تماس دهنده غشایی الیاف توخالی و جایگاه آن در جداسازی گاز کربن دی‌اکسید"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیستم، شماره ۱۱۸، صص. ۶۶-۷۷، (۱۴۰۰).

۱. مقدمه

با توجه به افزایش جمعیت کره زمین و روند رو به رشد صنعتی شدن کشورها، مصرف انواع سوخت‌ها به‌ویژه سوخت‌های فسیلی در صنایع مختلف و نیروگاه‌های تولید برق، بسیار افزایش یافته است. حدود ۸۶٪ انرژی مورد نیاز جهان از احتراق سوخت‌های فسیلی مانند زغال سنگ، نفت و گاز طبیعی حاصل می‌شود؛ این امر باعث رهاسازی مقدار بسیار زیادی از انواع آلاینده‌های اتمسفری، شامل گازهای گلخانه‌ای^۱ (GHGs) شده است [۱]. انتشار این گازهای گلخانه‌ای به هواکره، مانند متان (CH₄)، دی‌نیتروژن اکسید (N₂O) و کربن‌دی‌اکسید (CO₂) باعث گرمایش کره زمین^۲ و تأثیر منفی آن بر محیط زیست می‌شود. گاز CO₂ حدود ۷۷٪ گازهای گلخانه‌ای را به خود اختصاص داده؛ از این رو مهم‌ترین گاز گلخانه‌ای به شمار می‌رود. به دلیل وابستگی کشورهای جهان به سوخت‌های فسیلی، انتشار CO₂ هر سال حدود ۶٪ افزایش می‌یابد [۲،۳]. بر اساس گزارش‌های هیئت بین‌دولتی تغییرات اقلیمی^۳ (IPCC)، غلظت CO₂ در هواکره به ۴۱۰ ppm در سال ۲۰۱۸ رسیده که بیشتر از

تمامی غلظت‌هایی است که در چهارصد هزار سال گذشته (۳۰۰-۱۰۰ ppm) داشته است [۴]. در دهه‌های گذشته، کشورمان ایران جزو ده کشور نخست جهان از نظر تولید گاز CO₂ با سهمی حدود ۲٪ است. شکل (۱)، روند افزایشی گاز CO₂ تولیدشده از منابع مختلف را در ایران، از سال ۱۹۷۰ تا ۲۰۱۹ به‌ازای هر نفر^۴ نشان می‌دهد [۵].

به طور کلی سه راه کار مختلف برای کاهش انتشار CO₂ پیشنهاد شده است: احتراق سوخت با اکسیژن^۵، جداسازی پیش‌احتراقی^۶ و جداسازی پس‌احتراقی^۷. روش آخر یعنی جداسازی پس‌احتراقی گاز CO₂، به دلیل قابلیت به‌کارگیری در نیروگاه‌های با ساختار فعلی بدون نیاز به تغییری در فرایند احتراق سوخت، به‌عنوان مؤثرترین و امکان‌پذیرترین راه کار در نظر گرفته می‌شود [۲]. در این زمینه، فرایندهای جداسازی مختلفی می‌توانند در جداسازی CO₂ موجود در گاز دودکش^۸ به کار گرفته شوند که فناوری تماس‌دهنده غشایی از آن جمله است و در بخش بعد بررسی می‌شود.



شکل ۱. روند افزایش سرانه تولید گاز CO₂ بر حسب تن در ایران [۵].

Figure 1. Increasing trend of CO₂ gas production per capita in tonnes in Iran [5].

1. Greenhouse Gases
4. Per Capita
7. Post-Combustion

2. Global Warming
5. Oxy-Fuel Combustion
8. Flue Gas

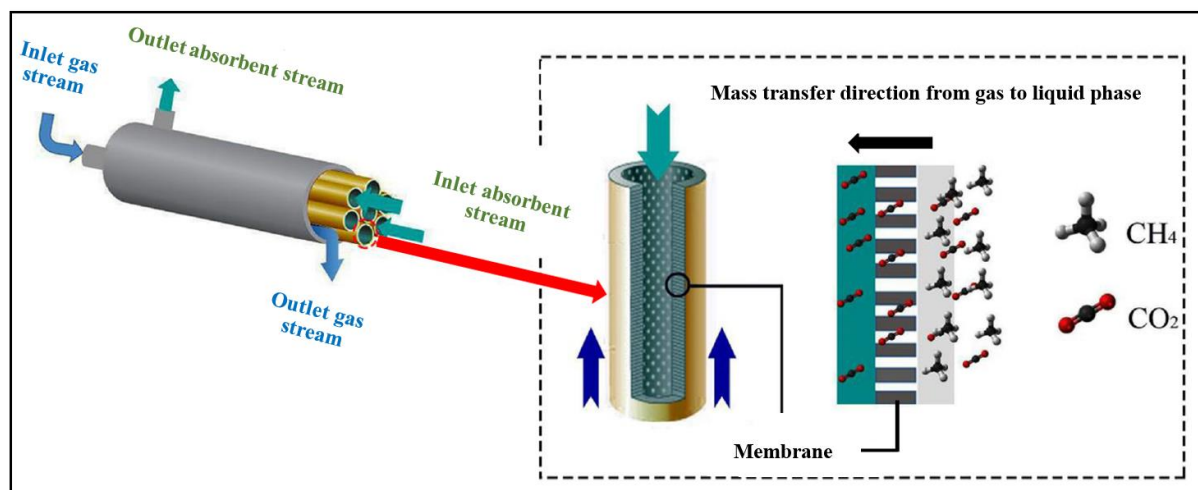
3. Intergovernmental Panel on Climate Change
6. Pre-Combustion

این فرایند با فرایند جداسازی غشایی معمولی که گازها را بر اساس تراوایی گزینشی از لایه متراکم غشا با سازوکار انحلال- نفوذ جدا می‌کند، تفاوت دارد [۳]. در فرایندهای متداول غشایی، نیروی محرکه جداسازی اختلاف فشار هر کدام از اجزای موجود در گاز خوراک در دو سمت غشاست و با توجه به گزینش‌گری^۷ غشای مورد نظر، می‌توان CO_2 را از مخلوط گازهای همراه آن جدا کرد؛ در حالی که در HFMC، غشا کار اصلی جداسازی را انجام نمی‌دهد و به‌طور فیزیکی فازهای گاز و مایع را از هم جدا کرده است [۸]. در واقع، نقش غشا در HFMC، فراهم کردن سطح تماس کافی به‌منظور انتقال جرم بین دو فاز گاز و مایع بدون تماس مستقیم و اختلاط کامل آن‌ها، از راه حفره‌های غشاست [۹]. بنابراین، برخلاف فرایندهای مرسوم جداسازی گازی غشایی که غشا ساختار متراکم و غیرمتخلخل دارد، در HFMC، ساختار غشا به‌صورت ریزمتخلخل^۸ است [۱۰، ۱۱]. در شکل (۲)، طرحواره‌ای از یک ماژول تماس دهنده غشایی الیاف توخالی به‌منظور جداسازی گاز CO_2 از مخلوط گازی CO_2/CH_4 نشان داده شده است. برای نمایش بهتر ساختار داخلی ماژول، الیاف با بزرگ‌نمایی بسیار زیادی در این شکل نشان داده شده‌اند.

۲. معرفی فناوری تماس دهنده غشایی

از دیرباز، روش‌های مختلفی مانند جذب فیزیکی و شیمیایی^۱، جذب سطحی^۲، تقطیر تبریدی^۳ و نیز فرایندهای جداسازی غشایی برای جداسازی گازهای اسیدی مانند CO_2 استفاده شده‌اند که هر کدام برتری‌ها و کاستی‌های خاص خود را دارند. در این میان، استفاده از فرایندهای ترکیبی^۴ برای غلبه بر چالش‌های موجود در فرایندهای جداگانه جداسازی به‌ویژه مصرف بالای انرژی، مطرح شده‌اند. این فرایندها، عموماً شامل دو یا چند فرایند متداول مانند جذب شیمیایی، جذب سطحی و غشاست [۶]. انتخاب یک فرایند ترکیبی مناسب برای جداسازی CO_2 به‌میزان زیادی به خصوصیات گاز خوراک، شامل غلظت CO_2 ، دما و فشار، میزان جداسازی مورد نظر و در دسترس بودن تجهیزات لازم بستگی دارد [۷].

تماس دهنده‌های غشایی الیاف توخالی^۵ (HFMCs) از متداول‌ترین فناوری‌های ترکیبی پرکاربرد به‌منظور جداسازی CO_2 هستند که هر دو فرایند جذب و جداسازی غشایی در آن‌ها به‌صورت همزمان انجام می‌شود. در ابتدا، HFMC در دهه ۱۹۶۰ میلادی به‌منظور تصفیه آب و نمک‌زدایی در فرایندی موسوم به تقطیر غشایی^۶ به کار رفت. در عین حال HFMC می‌تواند برای جداسازی گازهای مختلف مانند CO_2 ، H_2S ، SO_2 و NO_2 نیز به کار گرفته شود. لازم به ذکر است که



شکل ۲. طرحواره سه‌بعدی یک ماژول غشایی HFMC به‌منظور جداسازی گاز CO_2 از CH_4 [۳].

Figure 2. 3D schematic of a HFMC module for separation of CO_2 from CH_4 [3].

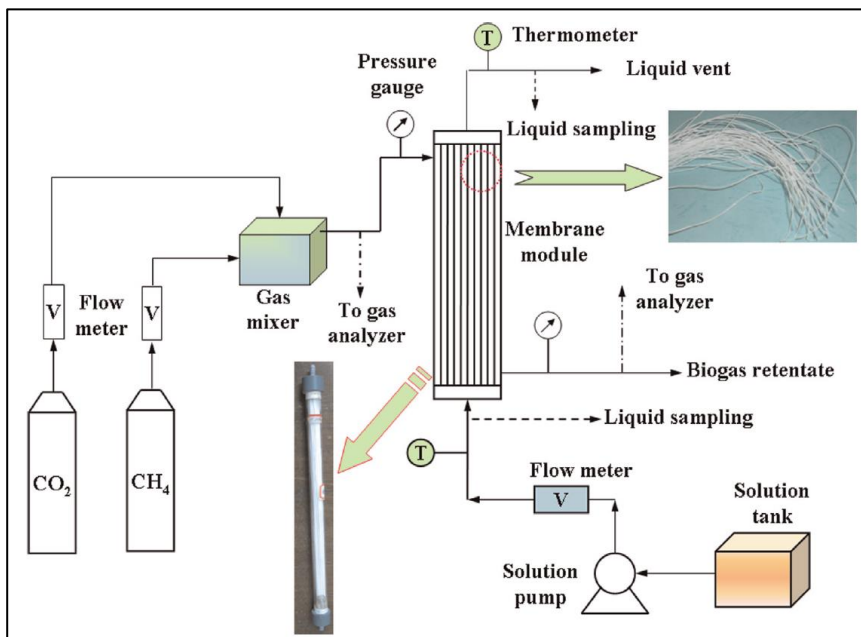
1. Chemical and Physical Absorption
4. Hybrid Processes
7. Selectivity

2. Adsorption
5. Hollow Fiber Membrane Contactors
8. Microporous

3. Cryogenic Distillation
6. Membrane Distillation

به مراتب بیشتر از برج‌های پرشده ($800-1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) است که بیشترین سطح تماس ویژه را در بین تماس‌دهنده‌های مرسوم دارند [۱۴]. بنابراین، تماس‌دهنده‌های غشایی با سطح تماس ویژه بسیار بالایی که دارند می‌توانند جایگزین مناسبی برای سامانه‌های مرسوم جذب گاز و راه حلی برای غلبه بر کاستی‌های آن‌ها باشند؛ از برتری‌های دیگر HFMC می‌توان به بروز نکردن مشکلات عملیاتی شایع در برج‌های جذب پرشده مانند طغیان^۵، کفزایی^۶ و ماندگی فاز مایع در فاز گاز و همچنین کنترل آسان شدت جریان‌های گاز و مایع به‌طور مستقل اشاره کرد [۱۵، ۱۶]. لازم به ذکر است که افزایش مقیاس نیز برای HFMC برای به‌کارگیری در فرایندهای مختلف راحت‌تر انجام می‌شود. با وجود برتری‌های ذکرشده، وجود غشا بین دو فاز گاز و مایع به‌صورت یک مقاومت اضافی در برابر انتقال جرم عمل می‌کند. تخریب حلال و همین‌طور ناخالصی‌های موجود در فاز گاز، می‌تواند منجر به گرفتگی حفره‌های غشا شود و انتقال جرم و عمر مفید HFMC را کاهش دهد [۹]. همچنین چالش‌هایی نیز در به‌کارگیری این تماس‌دهنده‌ها وجود دارد که مهم‌ترین آن‌ها افزایش مقاومت انتقال جرم به‌ویژه زمانی است که حفره‌های غشا به‌وسیله حلال مایع‌تر شده باشد [۱۷].

همان‌طور که پیداست HFMC از سه جزء تشکیل شده است: (۱) بخش پوسته^۱ که عموماً محل عبور جریان گاز است، (۲) غشا که به‌صورت یک مانع متخلخل بین گاز و مایع جاذب^۲ یا حلال قرار می‌گیرد و (۳) بخش لوله که حلال جریان پیدا می‌کند. بنابراین، فرایند جداسازی در HFMC فرایندی است که در آن جریان گاز خوراک و جریان مایع یا حلال، به‌طور هم‌زمان از درون یک ماژول غشایی که به‌صورت الیاف توخالی است عبور می‌کنند، به‌طوری که سطح تماس انتقال جرم بین دو فاز گاز و مایع، حفره‌های روی سطح غشای متخلخل است. جهت حرکت جریان‌ها در ماژول غشایی می‌تواند همسو یا ناهمسو باشد که حالت ناهمسو به‌دلیل عملکرد بهتر، ارجحیت دارد. جذب گاز^۳ در این تماس‌دهنده‌ها به دو روش جذب فیزیکی و شیمیایی می‌تواند روی دهد. جذب فیزیکی به حلالت گاز در مایع جاذب، و جذب شیمیایی به واکنش‌پذیری بین مایع جاذب و جزء مورد نظر در فاز گاز وابسته است [۱۲]. در شکل (۳)، نمودار جریانی یک فرایند تماس‌دهنده غشایی به‌منظور جداسازی گاز CO_2 از مخلوط گازی CO_2/CH_4 نشان داده شده است. سطح تماس ویژه^۴ تماس‌دهنده‌های غشایی ($1500-3000 \text{ m}^2/\text{m}^3$)



شکل ۳. نمودار جریانی فرایند جداسازی گاز CO_2 به‌وسیله تماس‌دهنده غشایی الیاف توخالی [۱۳].^۱

Figure 3. Process flow diagram of the CO_2 separation by a hollow fiber membrane contactor module [13].

1. Shell Side
4. Specific Surface Area

2. Liquid Absorbent
5. Flooding

3. Gas Absorption
6. Foaming

۳. بررسی ویژگی‌های فنی تماس دهنده‌های غشایی

۳-۱ جنس غشا

غشاهای بسیاری، به دلیل هزینه نسبتاً پایین تولید، راحتی ساخت و افزایش مقیاس، گزینه مطلوبی برای به کارگیری در ماژول‌های غشایی HFMC به شمار می‌روند. از آنجایی که ترشوندگی^۱ حفره‌های غشا با حلال، منجر به کاهش عملکرد جداسازی به‌علت افزایش مقاومت انتقال جرم می‌شود، آب‌گریزی غشاهای مورد استفاده در HFMC یک عامل بسیار مهم و تعیین‌کننده به شمار می‌رود. هم‌چنین استفاده کردن از غشاهایی که دارای پایداری حرارتی و شیمیایی بالایی هستند موجب پایداری سطح غشا در برابر مایع جاذب در مدت زمان طولانی فرایند

می‌شود [۳]. اگرچه بسیار پلی‌تترافلوئورو اتیلن^۲ (PTFE)، به دلیل آب‌گریزی بالا، ماده‌ی منتخب برای جلوگیری از تر شدن غشاست، کاستی‌هایی مانند قیمت بالا، بازیافت نشدن و سازگار نبودن فرایند ساخت آن با محیط زیست، منجر به آن شد که از بسپارهای دیگری مانند پلی‌پروپیلن (PP)، پلی‌وینیلیدن دی‌فلوئورید^۳ (PVDF) و پلی‌اتیلن (PE) با وجود آب‌گریزی کمتر استفاده شود. بسپارهای دیگری که می‌توانند انتخاب شوند شامل پلی‌ایمید (PI)، پلی‌دی‌متیل‌فنیلن‌اکسید، پلی‌اتر سولفون (PES)، پلی‌اترایمید (PEI)، پلی‌آکریلونیتریل (PAN) و پلی‌اتراکرتون (PEEK) هستند [۱۸]. در جدول (۱) ویژگی‌های تعدادی از این بسپارها ارائه شده است.

جدول ۱. ویژگی‌های مواد بسپاری آب‌گریز متداول مورد استفاده در ساخت تماس دهنده‌های غشایی [۱۹].

Table 1. Characteristics of common hydrophobic polymer materials used in fabrication of membrane contactors [19].

Membranes Properties	Polyethylene (PE)	Polyether ether ketone (PEEK)	Polypropylene (PP)	Polytetrafluoroethylene (PTFE)	Polyvinylidene fluoride (PVDF)
Structure of the repeating unit					
Type of thermoplastic polymer [1]	Semi-crystalline	Semi-crystalline	Semi-crystalline	Semi-crystalline	Semi-crystalline
Density (g/cm ³)	0.960	1.32	0.946	2.20	1.78
Melting Point (°C) [2]	135	343	160	327	177
Glass Transition Temperature (°C) [3]	- 110 to - 115	140 - 145	- 20 to - 10	115 - 130	- 42 to - 25
Merits	<ul style="list-style-type: none"> Cheap Stable membrane performance if absorbents with lower wettability are used. 	<ul style="list-style-type: none"> High solvent and chemical resistance. Superior mechanical properties. High melting point indicates its ability to withstand desorption temperature (100 – 150 °C). 	<ul style="list-style-type: none"> Cheap (US\$ 0.01/m) [4] Commercially available (under trade name Liqui-Cel) Stable membrane performance if absorbents with lower wettability are used. 	<ul style="list-style-type: none"> High hydrophobicity. Low surface energy. High resistance to wetting by aqueous solution. High melting point indicates its ability to withstand desorption temperature (100 – 150 °C). 	<ul style="list-style-type: none"> Cheap (US\$ 0.36/m) [4] Membrane performance are intermediate (between PP and PTFE) PVDF hollow fiber membranes can be obtained through phase inversion
Limitations	<ul style="list-style-type: none"> Membrane degradation can occur if alkanolamine solutions are used. Difficult to withstand desorption temperature (100 – 150 °C) due to the low melting point. 	<ul style="list-style-type: none"> Creation of porous PEEK membranes via concentrated acids creates difficulty in scaling up for commercial use. Creation of porous PEEK via melt spinning requires an extraordinary operating condition (370 °C and 17,000 kPa). High temperature is required to dissolve PEEK polymer. 	<ul style="list-style-type: none"> Severe membrane wetting if alkanolamine solutions are used. Difficult to withstand desorption temperature (100 – 150 °C) due to the low melting point. 	<ul style="list-style-type: none"> Expensive (US\$ 11.50/m) [4] Difficult to fabricate PTFE hollow fibers with small diameter (high interfacial area). Insoluble in common organic solvents (conventional phase inversion method is not feasible). 	<ul style="list-style-type: none"> Difficult to withstand desorption temperature (100 – 150 °C) due to the low melting point. Weaker chemical resistance than PTFE

1. Wetting

2. Poly(Tetrafluoroethylene)

3. Poly

4. Semi-Crystalline

اصلاح سطح غشا به منظور تغییر ساختار و ویژگی‌های غشا، ساخت غشاهای چندسازه‌ای و ساخت غشاهای ماتریس آمیخته^۱ (MMMs) از روش‌های دستیابی به یک غشا با عملکرد بهتر هستند [۲۲-۲۰]. غشاهای بسپاری نامتقارن که برای جداسازی گازها استفاده می‌شوند، معمولاً به روش جدایی فاز القاشده به وسیله ضد حلال^۲ (NIPS) و حرارت^۳ (TIPS) ساخته می‌شوند [۲۳]. در روش TIPS، بسپار مورد نظر با یک رقیق‌کننده^۴ که باید دمای جوش بالایی داشته باشد، در دمای زیاد ذوب می‌شود تا محلولی همگن حاصل شود. سپس، محلول حاصل به صورت صفحه تخت یا الیاف توخالی ریخته‌گری شده، در ادامه در یک شدت کنترل شده سرد می‌شود تا در اثر سرما وارونگی فاز رخ دهد و رقیق‌کننده خارج شود [۲۴]. از عوامل مؤثر بر ساختار غشا در روش TIPS می‌توان به سرعت سرد شدن، دمای استخراج و غلظت بسپار اشاره کرد. در غشاهایی که به روش NIPS تولید می‌شوند، غلظت بسپار، غلظت و جنس ماده افزودنی، دما، سرعت حجمی محلول بسپاری از مهم‌ترین مؤلفه‌های مؤثر بر خواص این غشاها هستند که موجب افزایش انتقال جرم و بهبود کارایی در آن‌ها می‌شوند. برخلاف روش TIPS که یک سامانه دوتایی متشکل از بسپار و رقیق‌کننده است، روش NIPS یک سامانه سه‌جزئی شامل بسپار، حلال و ضد حلال است. بنابراین روش TIPS تکرارپذیری بیشتری دارد و نقص‌های غشا کمتر است [۲۵].

۴. حلال‌های مورد استفاده در HFMC

تعداد زیادی از حلال‌ها یا جاذب‌های^۵ شیمیایی و فیزیکی در ماژول‌های غشایی HFMC برای جداسازی گاز CO₂، استفاده شده‌اند. باید در انتخاب یک حلال مناسب ویژگی‌های خاصی در نظر گرفته شود، از جمله: (۱) حلالیت و ظرفیت جذب بالایی با جزء گازی مورد نظر داشته باشد، (۲) در صورت استفاده از حلال شیمیایی یا واکنشی، واکنش‌پذیری بالایی با گاز مورد نظر داشته باشد، (۳) کشش سطحی بالایی داشته باشد تا ترشوندگی غشا کاهش یابد، (۴) پایداری شیمیایی و حرارتی مناسبی داشته باشد، (۵) فشار بخار آن کم باشد تا تراکم بخار حلال درون حفره‌های غشا

کاهش یابد، (۶) با مواد تشکیل‌دهنده غشا سازگار باشد؛ زیرا نداشتن سازگاری شیمیایی مایع جاذب، در طولانی‌مدت سبب خوردگی و تخریب سطح غشا خواهد شد، (۷) به منظور کاهش مقاومت انتقال جرم و افت فشار در طول HFMC، مایع جاذب باید گران‌روی پایینی داشته باشد و در پایان (۸) به راحتی احیا شود [۲۶، ۲]. در میان این عوامل، واکنش‌پذیری بالا با CO₂ و راحتی احیای مایع جاذب، بیشترین اثر را در هزینه‌های جداسازی داشته و اولویت دارند [۹].

آب، حلال اصلی برای جذب فیزیکی در HFMCs محسوب می‌شود که برتری‌هایی مانند در دسترس و غیر سمی بودن، فراریت کم و سازگاری با بسپارهای مختلف، دارد؛ با این حال در فشارهای پایین مانند فشار گاز دودکش (فشار اتمسفری)، به دلیل حلالیت کم گاز CO₂ در آب، این حلال کاربردی ندارد [۲۷]. حلال‌های آلی فیزیکی متنوعی مانند سلکسول^۶ (دی‌متیل‌اترهای پلی‌اتیلن گلایکول)، پروپیلن کربنات، ۱-متیل-۲-پیرولیدون و مورفولین‌ها (شامل نرمال فرمیل مورفولین و نرمال استیل مورفولین)، می‌توانند به جای آب در HFMC به کار روند [۲۸]. حلال‌های شیمیایی که در تماس‌دهنده‌های غشایی استفاده می‌شوند، عمدتاً آمین‌ها هستند که به دلیل خاصیت قلیایی، ظرفیت جذب بالایی برای گازهای اسیدی مانند CO₂ دارند. آلکانول آمین‌ها^۸ ترکیباتی هستند که هر دو گروه عاملی هیدروکسیل و آمینو را دارند و به دلیل داشتن حد اقل یک گروه هیدروکسیل، حلالیت زیادی در آب دارند. متداول‌ترین آلکانول آمین‌های مورد استفاده در جذب شیمیایی عبارتند از آمین‌های نوع اول مانند مونواتانول آمین (MEA) و آمین‌های نوع دوم مانند دی‌اتانول آمین (DEA) که سرعت واکنش بالایی با CO₂ دارند. با این حال، این حلال‌ها دارای ظرفیت جذب کمی هستند و به انرژی بالایی برای احیا نیاز دارند. از کاستی‌های دیگر آن‌ها می‌توان به کشش سطحی پایین در مقایسه با آب و خوردگی اشاره کرد. از سوی دیگر، از آنجایی که متیل‌دی‌اتانول آمین (MDEA) که یک آمین نوع سوم است، دارای ظرفیت جذب بالایی است و به انرژی کمی برای احیا نیاز دارد، کاربرد بسیاری پیدا کرده است. هم‌چنین، مخلوط آمین‌های نوع اول و دوم با آمین‌های نوع سوم یا با آمین‌های با ممانعت فضایی به دلیل بهره‌مندی از برتری‌های هر دو نوع آمین، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲۹].

6. Regenerate
7. Selexol
8. Alkanolamines

1. Mixed Matrix Membranes
2. nonsolvent Induced Phase Separation
3. Thermally Induced Phase Separation
4. Diluent
5. Absorbents

در سال‌های اخیر برای هر دو جذب فیزیکی و شیمیایی مورد توجه قرار گرفته‌اند. با این حال، این حلال‌ها گران‌روی بالایی دارند که کاربرد آن‌ها را کمی محدود می‌کند. از کاستی‌های دیگر ILS، خاصیت جذب رطوبت^۶ بسیار زیاد آنهاست. به عبارتی اگر در معرض یک گاز خوراک مرطوب، مانند گاز دودکش که شامل بخار آب نیز می‌شود، قرار گیرند رقیق می‌شوند و ظرفیت جذب آن‌ها کاهش می‌یابد [۹، ۳۳]. مایعات یونی قابل ذکر که در HFMC بیشتر استفاده شده‌اند، عبارتند از ۱- بوتیل ۳- متیل- ایمیدازولیوم تترا فلئورو بورات^۷ ([bimim][BF4])، ۱- (۳- آمینو پروپیل)- ۳- متیل ایمیدازولیوم تترا فلئورو بورات ([apmim][BF4]) و بوتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم تری سیانومتانید ([bimim][TCM]) [۳۴]. اخیراً، حلال‌های جدید دیگری نیز توسعه یافته و برای استفاده در HFMC پیشنهاد شده‌اند. به عنوان مثال حلال‌های با تغییر فاز^۸، مانند مخلوطی از محلول آبی ۳- متیل آمینو پروپیل آمین^۹ (MAPA) و دی‌اتیل اتانول آمین (DEEA) که هنگام جذب گاز CO₂ دو فاز مایع مختلف تشکیل می‌دهند: یک فاز غنی از CO₂ که به سمت فرایند احیای حلال فرستاده می‌شود و یک فاز عاری از CO₂ که می‌تواند مستقیماً به سمت ورودی حلال در HFMC برگشت داده شود. برتری این کار، افزایش بازده انرژی برای احیای حلال است. افزون بر این، حلال‌های MAPA و DEEA، به دلیل سرعت واکنش بالا و شدت انتقال جرم که حدوداً دو برابر MEA است مورد توجه هستند. با این وجود، کشش سطحی پایین آن‌ها و مشکل سازگاری با بسپارهای متداول، ایجاب می‌کند که اصلاح غشاها و هرچه آنگریز کردن آن‌ها و همچنین توسعه غشاهای مرکب (کامپوزیت)، به طور جدی دنبال شود [۳۵]. نانوسیالات، انواع دیگری از حلال‌های جاذب هستند که در آن‌ها عملکرد جذب CO₂ با آب، از راه جذب سطحی این گاز بر روی نانوذرات اضافه شده به آن، بهبود یافته است. نانوذراتی که بیشتر در این زمینه بررسی شده‌اند، عبارتند از SiO₂، Fe₃O₄، نانولوله‌های کربنی^{۱۰} (CNT) و Al₂O₃. جلوگیری از رسوب نانوذرات و افزایش پایداری آن‌ها در محلول از چالش‌های مهم در به کارگیری نانوسیالات است [۳۶]. بنابراین می‌توان گفت که حلال‌های شیمیایی به دلیل انجام واکنش با CO₂

پیپرازین^۱ (PZ) یک دی آمین حلقوی است که به عنوان یک افزودنی یا تقویت کننده به آمین‌های دیگر، به ویژه آمین‌های نوع سوم رایج شده است. این امر به دلیل سرعت بسیار زیاد واکنش آن با CO₂ است؛ هم‌چنین ظرفیت جذب بالای آن به دلیل دی آمین بودنش دلیل دیگر این امر است [۳۰]. با این حال، کاستی‌های اساسی جاذب‌های آمینی، کشش سطحی کم آن‌ها در مقایسه با آب، پایداری نسبتاً پایین و مستعد تخریب بودن آن‌هاست [۳۱].

علاوه بر آمین‌ها، حلال‌های مختلف دیگری برای به کارگیری در HFMC پیشنهاد شده است. برای نمونه، محلول‌های سدیم هیدروکسید (NaOH) به دلیل ارزان و در دسترس بودن و داشتن کشش سطحی بالا رایج شده است. با این حال، به دلیل پایداری زیاد نمک‌های تشکیل شده حاصل از واکنش NaOH با CO₂، احیای حلال بسیار مشکل است. آمونیاک (NH₃)، به عنوان یک حلال شیمیایی، برتری‌هایی مانند هزینه تولید پایین، ظرفیت بالای جذب CO₂ و کشش سطحی زیاد دارد؛ با این حال، به دلیل فراریت بالایی که دارد، لازم است فرایند جذب در در دماهای پایین انجام شود که این امر موجب تشکیل رسوب حین جذب گاز خواهد شد [۱۱]. استفاده از نمک‌های آمینو اسیدی نیز مانند پتاسیم گلیسینات^۲ (PG)، پتاسیم لایسینات^۳ (PL) و پتاسیم آرژینات^۴ (PA) به دلیل سرعت زیاد واکنش، ظرفیت جذب بالای CO₂ و کشش سطحی زیاد، توصیه شده است. کاستی اساسی این مایعات جاذب، تهیه انرژی بالای مورد نیاز برای احیای آن‌هاست [۳۲]. به عنوان حلال شیمیایی دیگر، می‌توان از محلول پتاسیم کربنات (K₂CO₃) نام برد. این حلال با وجود سرعت واکنش پایین آن با CO₂، برتری‌های مختلفی مانند فراریت و خوردگی کمتر، مقاومت بیشتر نسبت به اکسید شدن و سازگاری بیشتر زیست محیطی، در مقایسه با آمین‌های متداول و کشش سطحی بالاتر در مقایسه با آب و انرژی احیای کم دارد [۱۲].

مایعات یونی^۵ (ILs)، نمک‌های آلی هستند که به دلیل استفاده از ترکیباتی متراکم و نامتقارن آلی به عنوان کاتیون یا آنیون، در دمای محیط، حالت مایع دارند [۹]. به دلیل حلالیت بالای CO₂ در آن‌ها، انرژی احیای کم، فراریت و فشار بخار پایین و پایداری حرارتی زیاد

6. Hygroscopic Nature
7. 1-butyl-3-methyl-Imidazolium Tetrafluoroborate
8. Phase Change Solvents
9. 3-Methyl Amino Propyl Amine
10. Carbon Nanotubes

1. Piperazine
2. Potassium Glycinate
3. Potassium Lysinate
4. Potassium Arginate
5. Ionic Liquids

تجهیزات پزشکی، مواد شیمیایی و قطعات الکترونیکی ارائه می دهد. این شرکت اروپایی بزرگترین شرکت در بین شرکت های صنایع گازی در دنیاست که در ۸۰ کشور با ۶۸۰۰۰ پرسنل در حال فعالیت است و بیش از سه میلیون مشتری دارد. این شرکت با خرید شرکت آمریکایی پوروزن^۲، که یکی از شرکت های جدید و نوظهور در عرصه تولید غشاهای بسیاری متخلخل است، توانسته به تولید HFMC برای کاربردهای مختلف جداسازی، دست یابد. شرکت پوروزن، غشاهای الیاف توخالی از جنس پلی اتر اتر کتون^۳ (PEEK) را عرضه می کند که برتری های قابل توجهی در مقایسه با دیگر مواد مورد استفاده در ساخت تماس دهنده های غشایی دارد [۳۷].

۲-۵ شرکت Leroux & Lots

این شرکت از سال ۲۰۱۱ فعالیت نوآورانه خود را در زمینه ساخت تماس دهنده های غشایی برای جداسازی گاز CO₂ آغاز کرده است. این شرکت فرانسوی، HFMC با اندازه های مختلف از جنس PTFE تولید می کند. این ماژول ها با قابلیت جذب گاز CO₂ با بازدهی بیش از ۹۰٪ با مصرف بهینه انرژی عرضه می شوند [۳۸].

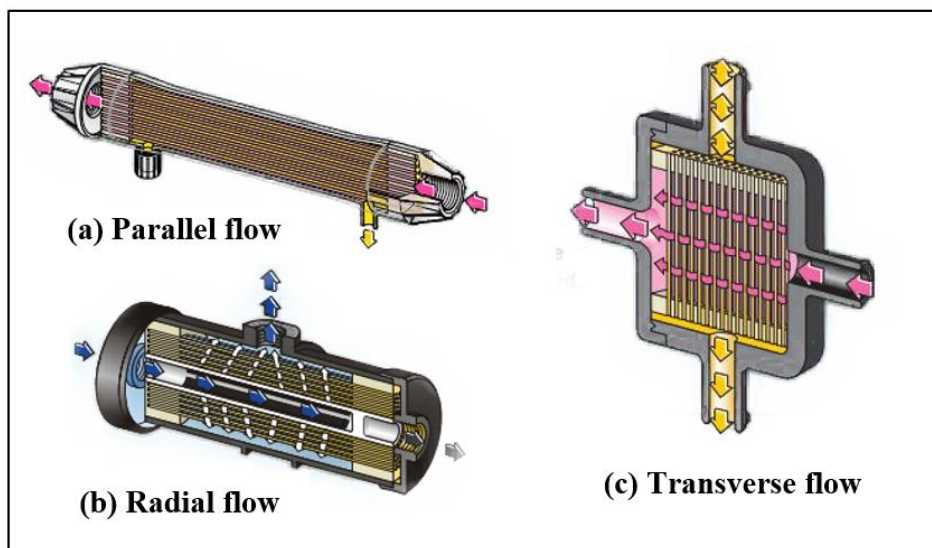
افزایش نیروی محرکه انتقال جرم از فاز گاز به مایع، ظرفیت جذب بالاتری نسبت به جاذب های فیزیکی دارند و گزینه های مناسب تری برای استفاده در HFMC به شمار می روند. به دلیل اهمیت بسیار زیاد نقش حلال یا مایع جاذب در سامانه های HFMC، تحقیقات زیادی در این زمینه انجام شده و هم چنان در حال انجام است تا جاذب های جدیدی تولید شوند که افزون بر واکنش پذیری بالا با CO₂، کشش سطحی زیادی نیز داشته باشند تا ترشوندگی غشا به کمترین مقدار برسد.

۵. تعدادی از شرکت های صنعتی فعال در زمینه ساخت تماس دهنده های غشایی

در زمینه تولید تماس دهنده های غشایی الیاف توخالی، چندین شرکت در کشورهای مختلف مشغول فعالیت هستند که تعدادی از آن ها در ادامه معرفی شده است:

۱-۵ شرکت ایر لیکوئید^۱

شرکت چندملیتی فرانسوی است که تأمین گازهای صنعتی و خدمات مرتبط با آن را به صنایع مختلف مانند کارخانه های تولید



شکل ۴. نحوه تماس جریان های گاز و مایع در تماس دهنده های غشایی 3M™ Liqui-Cel™

(a) جریان موازی (سری MM)، (b) جریان متقاطع (سری SP)، (c) جریان شعاعی (سری SP) [۳۹].

Figure 4. Gas and liquid phase streams contact pattern in membrane contactors of 3M™ Liqui-Cel™ (a) Parallel flow (MM series), (b) Radial flow (SP series), (c) Transverse flow (SP series) [39].

۵-۳ شرکت 3M

این شرکت آمریکایی از حدود ۲۰ سال پیش فعالیت خود را در زمینه غشاهای جداسازی گاز آغاز کرده است و تماس دهنده‌های غشایی با نام تجاری 3M™ Liqui-Cel™ تولید می‌کند. این تماس دهنده‌ها که از جنس پلی‌پروپیلن و پلی‌اولیفین ساخته می‌شوند دارای طراحی‌های متفاوتی هستند که هر کدام از آن‌ها در شرایط خاص، بازدهی بالایی دارند [۳۹]: (۱) سری EXF: در این سری تماس دهنده شامل یک بافل مرکزی است که با بالا بردن سطح تماس غشا، بازدهی جذب گاز را بالا می‌برد، (۲) سری MM: جریان گاز و مایع به صورت موازی (هم سو و ناهمسو) و عرضی بدون وجود بافل با هم در تماس هستند و (۳) سری SP: جریان‌ها به صورت شعاعی و عرضی در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند و جنس غشاهای فقط از پلی‌اولیفین است. در شکل (۴) نحوه تماس جریان‌های گاز و مایع در HFMC‌های ساخته شده شرکت 3M با طراحی‌های متفاوت نشان داده شده است [۳۹].

۵-۴ پروژه سزار^۱

این پروژه که اتحادیه اروپا آن را پشتیبانی می‌کند، برخی از شرکت‌های صنعتی، دانشگاه‌ها و مؤسسات تحقیقاتی را به منظور جذب گاز CO₂ با هم مرتبط می‌کند و تمامی مراحل راه، از تحقیقات آزمایشگاهی گرفته تا کاربران شامل می‌شود. این پروژه از سه موسسه تحقیقاتی، سه دانشگاه، یک شرکت تولیدکننده مایع جاذب، یک شرکت سازنده غشا، سه شرکت تأمین‌کننده تدارکات، دو شرکت نفت و گاز و شش نیروگاه برق تشکیل شده است [۴۰]. در این پروژه از MEA به عنوان جاذب در HFMC از جنس PTFE به مساحت ۱۰ m² استفاده شده است. این سامانه به دلیل داشتن حجم بسیار کم و انعطاف پذیر بودن ماژول‌ها، یک سامانه بی‌مانند به شمار می‌رود. با این وجود، هنوز نیازمند اقداماتی برای کاهش هزینه ساخت این تماس دهنده‌هاست که در رأس کار قرار دارد.

۶. نتیجه‌گیری کلی

در این مقاله، فناوری تماس دهنده غشایی الیاف توخالی، به عنوان روشی مؤثر در جداسازی گاز گلخانه‌ای CO₂ بررسی شد؛ با توجه به این که در HFMC، هر دو فرایند جذب شیمیایی و جداسازی غشایی

در یک ماژول غشایی الیاف توخالی به طور هم‌زمان انجام می‌گیرد، می‌توان به برتری‌های هر دو فرایند دست یافت. در واقع، HFMC با داشتن تجهیزاتی با حجم کوچک و سبک، گزینه مناسبی برای به‌کارگیری در جداسازی انواع گازهاست. از موارد مهم در ساخت ماژول‌های HFMC، مشکل ترشوندگی غشا و انتخاب محلول جاذب مناسب است که با میزان پایداری بلندمدت HFMC در کاربردهای صنعتی ارتباط مستقیم دارد. با این وجود، عمده مطالعات، محدود به فرایندهای در مقیاس آزمایشگاهی هستند. در حال حاضر، تعدادی شرکت صنعتی فعال خارجی در زمینه ساخت تماس دهنده‌های غشایی برای کاربردهای متنوع از جمله جداسازی CO₂ وجود دارد که در عملیات بلندمدت، پایداری محصولات آن‌ها تأیید شده و در سطح جهانی عرضه می‌شوند. در ایران، اگر چه کاربردهای صنعتی زیادی برای جداسازی گازها به‌ویژه CO₂ وجود دارد و با توجه به این که ایران جزو کشورهای تولیدکننده بالای گازهای گلخانه‌ای است؛ اما هنوز لازم است که تحقیقات و زیرساخت‌های بسیاری عملیاتی شوند تا جنبه‌های مختلف این فناوری آشکار و از نظر تجاری اجرایی شود. لازم است که پژوهشگران در تحقیقات پیش‌روی خود به پایداری بلندمدت عملیات جداسازی، نوع بسیار سازنده غشا (آب‌گریزی و تخلخل بالا، اندازه حفره‌های بسیار کوچک، پایداری حرارتی و شیمیایی قابل قبول و استحکام مکانیکی بالا) و انتخاب مایع جاذب مطلوب (غیر فرار، داشتن کشش سطحی بالا، سازگاری بلندمدت با مواد سازنده غشا و احیای راحت) توجه کنند. در حقیقت، این غشای به کار رفته در HFMC است که طول عمر مفید سامانه جداسازی را تعیین می‌کند. با در نظر داشتن این که تأثیر عوامل مختلف مؤثر و میزان اهمیت آن‌ها در عملکرد مطلوب تماس دهنده‌های غشایی در فرایندهای مختلف جداسازی گازی، تقریباً مشابه است، با شناخت و درک عمیق این عوامل، امکان تعمیم این فناوری به سایر فرایندهای جداسازی در صنایع پالایش نفت خام و گاز طبیعی، صنایع پتروشیمی و هم‌چنین صنایع غذایی و تصفیه آب نیز در کشورمان امکان پذیر می‌شود.

مراجع

- [1] Li, J. R., Ma, Y., McCarthy, M. C., Sculley, J., Yu, J., Jeong, H. K., Balbuena, P. B., Zhou, H. C., "Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks". Coordination Chemistry Reviews, 255, pp. 1791-1823, (2011).

1. CESAR Project

- [2] Qazi, S., Gómez-Coma, L., Albo, J., Druon-Bocquet, S., Irabien, A., Sanchez-Marcano, J., "CO₂ capture in a hollow fiber membrane contactor coupled with ionic liquid: Influence of membrane wetting and process parameters", *Separation and Purification Technology*, 233, pp. 115986-116000, (2020).
- [3] Abdolahi-Mansoorkhani, H., Seddigh, S., "CO₂ capture by modified hollow fiber membrane contactor: Numerical study on membrane structure and membrane wettability", *Fuel Processing Technology*, 209, pp. 106530-106540, (2020).
- [4] Zhang, X., Chuah, C.Y., Dong, P., Cha, Y. H., Bae, T. H., Song, M. K., "Hierarchically Porous Co-MOF-74 Hollow Nanorods for Enhanced Dynamic CO₂ Separation", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10, pp. 43316-43322, (2018).
- [5] Knoema, in: [https://knoema.com/atlas/Iran/CO₂-emissions-per-capita](https://knoema.com/atlas/Iran/CO2-emissions-per-capita), (2019).
- [6] Song, C., Liu, Q., Ji, N., Deng, S., Zhao, J., Li, Y., Song, Y., Li, H., "Alternative pathways for efficient CO₂ capture by hybrid processes—A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, pp. 215-231, (2018).
- [7] Zhao, L., Riensche, E., Menzer, R., Blum, L., Stolten, D., "A parametric study of CO₂/N₂ gas separation membrane processes for post-combustion capture", *Journal of Membrane Science*, 325, pp. 284-294, (2008).
- [8] Chuah, C. Y., Kim, K., Lee, J., Koh, D. Y., Bae, T. H., "CO₂ Absorption Using Membrane Contactors: Recent Progress and Future Perspective", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (2019).
- [9] Kim, S., Scholes, C. A., Heath, D. E., Kentish, S. E., "Gas-liquid membrane contactors for carbon dioxide separation: A review", *Chemical Engineering Journal*, 411, pp. 128468-128483, (2021).
- [10] Babin, A., Bougie, F., Rodrigue, D., Iliuta, M. C., "A closer look on the development and commercialization of membrane contactors for mass transfer and separation processes", *Separation and Purification Technology*, 227, pp. 115679-115695, (2019).
- [11] Villeneuve, K., Roizard, D., Remigy, J. C., Iacono, M., Rode, S., "CO₂ capture by aqueous ammonia with hollow fiber membrane contactors: Gas phase reactions and performance stability", *Separation and Purification Technology*, 199, pp. 189-197, (2018).
- [12] Mumford, K. A., Wu, Y., Smith, K. H., Stevens, G. W., "Review of solvent based carbon-dioxide capture technologies", *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 9, pp. 125-141, (2015).
- [13] Yan, S., He, Q., Zhao, S., Wang, Y., Ai, P., "Biogas upgrading by CO₂ removal with a highly selective natural amino acid salt in gas-liquid membrane contactor", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 85, pp. 125-135, (2014).
- [14] Mansourizadeh, A., Ismail, A. F., "Hollow fiber gas-liquid membrane contactors for acid gas capture: A review", *Journal of Hazardous Materials*, 171, pp. 38-53, (2009).
- [15] Muhammad, A., Younas, M., Rezakazemi, M., "Quasi-dynamic modeling of dispersion-free extraction of aroma compounds using hollow fiber membrane contactor", *Chemical Engineering Research and Design*, 127, pp. 52-61, (2017).
- [16] Li, M., Zhu, Z., Zhou, M., Jie, X., Wang, L., Kang, G., Cao, Y., "Removal of CO₂ from biogas by membrane contactor using PTFE hollow fibers with smaller diameter", *Journal of Membrane Science*, 627, pp. 119232-119246, (2021).
- [17] Zhao, S., Feron, P. H. M., Deng, L., Favre, E., Chabanon, E., Yan, S., Hou, J., Chen, V., Qi, H., "Status and progress of membrane contactors in post-combustion carbon capture: A state-of-the-art review of new developments", *Journal of Membrane Science*, 511, pp. 180-206, (2016).
- [18] Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane R. B., Bland A. E., Wright, I., "Progress in carbon dioxide separation and capture: A review", *Journal of Environmental Sciences*, 20, pp. 14-27, (2008).
- [19] Chuah, C. Y., Kim, K., Lee, J., Koh, D. Y., Bae, T. H., "CO₂ Absorption Using Membrane Contactors: Recent Progress and Future Perspective", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59, pp. 6773-6794, (2019).
- [20] Julian, H., Sutrisna, P. D., Hakim, A. N., Harsono, H. O., Hugo, Y. A., Wenten, I. G., "Nano-silica/polysulfone asymmetric mixed-matrix membranes (MMMs) with high CO₂ permeance in the application of CO₂/N₂ separation", *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 58, pp. 678-689, (2019).
- [21] Kostyanaya, M., Bazhenov, S., Borisov, I., Plisko, T., Vasilevsky, V., "Surface modified polysulfone hollow fiber membranes for ethane/ethylene separation using gas-liquid membrane contactors with ionic liquid-based absorbent", *Fibers*, 7, pp. 4-20, (2019).
- [22] Mosadegh-Sedghi, S., Rodrigue, D., Brisson, J., Iliuta, M. C., "Wetting phenomenon in membrane contactors—causes and prevention", *Journal of Membrane Science*, 452, pp. 332-353, (2014).
- [23] Liu, F., Hashim, N. A., Liu, Y., Abed, M. M., Li, K., "Progress in the production and modification of PVDF membranes", *Journal of membrane science*, 375, pp. 1-27, (2011).
- [24] Kim, J. F., Jung, J. T., Wang, H. H., Lee, S. Y., Moore, T., Sanguineti, A., Drioli, E., Lee, Y. M., "Microporous PVDF membranes via thermally

- induced phase separation (TIPS) and stretching methods", *Journal of Membrane Science*, 509, pp. 94-104, (2016).
- [25] Kim, J. F., Kim, J. H., Lee, Y. M., Drioli, E., "Thermally induced phase separation and electrospinning methods for emerging membrane applications: A review", *AIChE Journal*, 62, pp. 461-490, (2016).
- [26] Zhao, S., Feron, P. H., Deng, L., Favre, E., Chabanon, E., Yan, S., Hou, J., Chen, V., Qi, H., "Status and progress of membrane contactors in post-combustion carbon capture: A state-of-the-art review of new developments", *Journal of membrane science*, 511, pp. 180-206, (2016).
- [27] Dindore, V. Y., Brilman, D. W. F., Feron, P. H. M., Versteeg, G. F., "CO₂ absorption at elevated pressures using a hollow fiber membrane contactor", *Journal of Membrane Science*, 235, pp. 99-109, (2004).
- [28] Dindore, V. Y., Brilman, D. W. F., Geuzebroek, F. H., Versteeg, G. F., "Membrane-solvent selection for CO₂ removal using membrane gas-liquid contactors", *Separation and Purification Technology*, 40, pp. 133-145, (2004).
- [29] Iliuta, I., Bougie, F., Iliuta, M. C., "CO₂ removal by single and mixed amines in a hollow-fiber membrane module—investigation of contactor performance", *AIChE Journal*, 61, pp. 955-971, (2015).
- [30] Norouzbahari, S., Shahhosseini, S., Ghaemi, A., "CO₂ chemical absorption into aqueous solutions of piperazine: modeling of kinetics and mass transfer rate", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 26, pp. 1059-1067, (2015).
- [31] Bougie, F., Iliuta, M. C., "Stability of aqueous amine solutions to thermal and oxidative degradation in the absence and the presence of CO₂", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 29, pp. 16-21, (2014).
- [32] Li, Y., Wang, L. A., Zhang, Z., Hu, X., Cheng, Y., Zhong, C., "Carbon Dioxide Absorption from Biogas by Amino Acid Salt Promoted Potassium Carbonate Solutions in a Hollow Fiber Membrane Contactor: A Numerical Study", *Energy & Fuels*, 32, pp. 3637-3646, (2018).
- [33] Lu, J. G., Lu, C. T., Chen, Y., Gao, L., Zhao, X., Zhang, H., Xu, Z.W., "CO₂ capture by membrane absorption coupling process: Application of ionic liquids", *Applied Energy*, 115, pp. 573-581, (2014).
- [34] Dai, Z., Deng, L., "Membrane absorption using ionic liquid for pre-combustion CO₂ capture at elevated pressure and temperature", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 54, pp. 59-69, (2016).
- [35] Ansaloni, L., Arif, A., Ciftja, A. F., Knuutila, H. K., Deng, L., "Development of membrane contactors using phase change solvents for CO₂ capture: material compatibility study", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, pp. 13102-13113, (2016).
- [36] Peyravi, A., Keshavarz, P., Mowla, D., "Experimental investigation on the absorption enhancement of CO₂ by various nanofluids in hollow fiber membrane contactors", *Energy & Fuels*, 29, pp. 8135-8142, (2015).
- [37] Air-liquide, reference document in: <https://www.airliquide.com/investors/2018-reference-document>, Air Liquid Paris, French, (2018).
- [38] Leroux & Lotz, Leroux & Lotz Technologies, in: <http://www.lerouxlotz.com/>, Leroux & Lotz Company, (2015).
- [39] Liqui-Cel, M., in: <https://multimedia.3m.com/mws/media/14124850/3m-liqui-cel-membrane-contactors-liquid-degasgaslc-1096-pdf.pdf>, (2017).
- [40] Knudsen, J. N., Andersen, J., Jensen, J. N., Biede, O., "Results from test campaigns at the 1 t/h CO₂ post-combustion capture pilot-plant in Esbjerg under the EU FP7 CESAR project", *First Post Combustion Capture Conference (PCCC1)*, pp. 1-2, Abu Dhabi, (2011).