



# Modeling and Simulation of Natural Gas Sweetening Process by Methyl-diethanolamine (MDEA) Absorbent in the Hollow Fiber Membrane Contactor Using COMSOL Software

M. Bakhsizade<sup>1</sup>, O. Bakhtiari<sup>1,2\*</sup>

1- M. Sc. in Chemical Engineering, Razi University

2- Associated Professor of Chemical Engineering, Razi University

Email: obakhtiari@razi.ac.ir

## Abstract

Membrane separation processes are interesting compared with the traditional processes such as distillation, extraction, absorption, etc. due to their superior advantages. Development and simulation of a precise mathematical model for description of phenomena occurred during permeation and transfer of components through membrane could enable one to improve their design, application and operation. In this research a two-dimensional model was used for simulation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S removal from their mixture with CH<sub>4</sub> (as a representative of natural gas sweetening) by absorption on MDEA aqueous solution in polypropylene hollow fiber membrane contactors. The model was solved and simulated using computational fluid dynamic (CFD) in COMSOL software by finite element method. Validation of the simulated CO<sub>2</sub> fluxes (0.4 - 2.5 × 10<sup>-3</sup> mol/m<sup>2</sup>.s) through the membrane vs. liquid phase velocity vs. experimental data revealed minimum, average, and maximum errors of 3.45, 9.56, and 17.45 % and those for the gas phase velocity were 2.64, 4.31, and 5.59 %, respectively. The results showed that the gas and liquid absorbent phases' velocities are the most important affecting factors on the acid gas removal. Also, the liquid phase mass transfer resistance was found determining. With increase in membrane porosity, absorbent concentration and gas phase temperature, the gas outlet's CO<sub>2</sub> concentration were reduced by 45, 68, and 17.5 %, respectively. Increment in the gas and absorbent velocities, reduced and increased the CO<sub>2</sub> absorption flux by 15 % and 4.5-fold, respectively. Simultaneous removal of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> reduces the only CO<sub>2</sub> removal efficiency by ~8 %.

Received: 29 July 2023

Accepted: 10 October 2023

Page Number: 102-119

## Keywords:

Hollow Fibers,  
 Membrane Contactor,  
 Natural Gas Sweetening,  
 Simulation,  
 Computational Fluid  
 Dynamic

## Please Cite this Article Using:

Bakhsizade, M., & Bakhtiari, O. (2024). Modeling and Simulation of Natural Gas Sweetening Process by Methyl-diethanolamine (MDEA) Absorbent in the Hollow Fiber Membrane Contactor Using COMSOL Software. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(135), 102-119, [In Persian].



# مدلسازی و همانندسازی فرایند شیرین سازی گاز طبیعی با جاذب متیل دی اتانول آمین (MDEA) در تماس دهنده رشته‌های غشایی توخالی با نرم افزار کامسول

مهدی بخشی زاده<sup>۱</sup>، امید بختیاری<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه رازی

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه رازی

پیام نگار: obakhtiari@razi.ac.ir

## چکیده

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۵/۰۷  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۷/۱۸  
شماره صفحات: ۱۰۲ تا ۱۱۹

## کلیدواژه‌ها:

کیفیت،  
آب صنعتی،  
کارخانه شیمیایی،  
هوش مصنوعی

فرایندهای جداسازی غشایی با ویژگی‌های برجسته خود در برابر فرایندهای سنتی مانند تقطیر، استخراج، جذب و غیره، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. با گسترش و همانندسازی یک مدل ریاضی توانا در توصیف درست پدیده‌های انتقال از میان غشاهای می‌توان طراحی، کاربرد و راهبری آن‌ها را بهبود بخشید. در این پژوهش، مدلی دوبعدی برای زدایش  $CO_2$  و  $H_2S$  از مخلوط آن‌ها با  $CH_4$  (نمایانگر شیرین‌سازی گاز طبیعی) با جذب بر محلول آبی MDEA در تماس دهنده رشته‌های غشایی توخالی پلی پروپیلن گسترش یافته و بایه‌راه‌از دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) در نرم‌افزار کامسول با روش المان محدود حل شده است. با راستی‌آزمایی شار همانندسازی شده دی‌اکسید کربن ( $10^{-3} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$  -  $2/5$  -  $0/4$ ) از میان غشا با داده‌های آزمایشگاهی، کمینه، میانگین و بیشینه خطای همانندسازی شار به ترتیب در برابر سرعت‌های خطی فاز مایع  $2/45$ ،  $9/56$  و  $17/45$ ٪ و فاز گاز  $2/64$ ،  $4/31$  و  $5/59$ ٪ برآورد شدند. از برون‌دادهای همانندسازی می‌توان دریافت که سرعت فازهای گاز و مایع جاذب، از مهم‌ترین عامل‌های اثرگذار در زدایش گازهای اسیدی هستند و همچنین مقاومت انتقال جرم فاز مایع تعیین‌کننده است. با افزایش تخلخل غشا، غلظت مایع جاذب و افزایش دمای گاز، غلظت  $CO_2$  در گاز خروجی به ترتیب  $46$ ،  $68$  و  $17/5$ ٪ کاهش می‌یابد. افزایش سرعت خطی فازهای گاز و مایع در درون تماس دهنده غشایی، شار جذب  $CO_2$  را به ترتیب  $15$ ٪ کاهش و  $4/5$  برابر افزایش می‌دهد. در زدایش هم‌زمان گازهای اسیدی نسبت به زدایش  $CO_2$  به تنهایی راندمان فرایند حدود  $8$ ٪ کاهش می‌یابد.

\* کرمانشاه، دانشگاه رازی، دانشکده نفت و پتروشیمی، گروه مهندسی شیمی

## استناد به مقاله:

بخشی زاده، مهدی، و بختیاری، امید. (۱۴۰۳). مدل‌سازی و همانندسازی فرایند شیرین‌سازی گاز طبیعی با جاذب متیل دی اتانول آمین (MDEA) در تماس دهنده رشته‌های غشایی توخالی با نرم‌افزار کامسول، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۳(۱۳۵)، ۱۱۹-۱۰۲.

## ۱. مقدمه

زدایش آلاینده‌های اسیدی مانند  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  از مخلوط‌های گازی اهمیت بنیادینی برای پالایشگاه‌های گاز و نیز صنایع شیمیایی/پتروشیمیایی دارد. فرایندهای رایج برای زدایش این گازها دربرگیرنده جذب در مایع‌های جاذب، جذب سطحی و به‌تازگی فناوری غشایی هستند. فرایندهای کنونی کاستی‌هایی مانند طغیان، کف‌زایی، کانالیزه‌شدن جریان سیال، هزینه‌های سرمایه‌گذاری و راهبری بالا و پیامدهای عملیاتی زیان‌باری بر زیست‌بوم دارند [۱ و ۲]. به‌تازگی فرایند نوین تماس‌دهنده غشایی مایع-گاز، ترکیبی از جذب سنتی بر جاذب مایع و یک غشای روزنه‌دار برای فراهم‌آوردن سطح تماس میان فازها، در بسیاری از زمینه‌ها، از جمله شیرین‌سازی گاز طبیعی، توجه بسیاری را به‌خود جلب کرده‌است. به‌دلیل نیامیختن مستقیم این فازها، مشکلات رایج دستگاه‌های سنتی تماس فازها مانند ایجاد امولسیون، طغیان، کف‌زایی و/یا کانالیزه‌شدن جریان پدید نمی‌آید. برتری‌های تماس‌دهنده‌های غشایی نسبت به دیگر تماس‌دهنده‌های رایج/سنتی را می‌توان در دبی مستقل جریان فازها و نیز استقلال و نیز استقلال سطح تماس آن‌ها، آسانی افزایش/کاهش اندازه فرایند، سطح تماس مشخص و قابل تغییر میان فازها دانست [۳ و ۴]. روند تغییر انتشار مقاله‌ها در زمینه تماس‌دهنده‌های غشایی از سال ۲۰۱۰ تا کنون نشان از رویکرد فزاینده پژوهشگران به این دستگاه‌های فرایندی دارد [۵]. آزمایش‌های تجربی و نیز مدل‌سازی و همانندسازی آن‌ها دو شیوه اصلی برای بررسی/پیش‌بینی کارکرد فرایندهای گوناگون جریان سیال‌ها و انتقال جرم در دستگاه‌های فرایندی صنعتی و آزمایشگاهی، از جمله تماس‌دهنده‌های غشایی، هستند. بررسی/اندازه‌گیری‌های تجربی نیازمند صرف هزینه/زمان بسیاری هستند؛ اما بررسی فرایندها با همانندسازی آن‌ها دشواری/هزینه بررسی‌های تجربی را به‌شیوه چشم‌گیری کاهش می‌دهد و از دیگر سو، انعطاف بسیاری نیز در گسترش دامنه بررسی اثر متغیرهای گوناگون اثرگذار بر فرایند مورد نظر دارد. دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) یکی از روش‌های کارآمد و دقیق عددی در بررسی پدیده‌های سه‌گانه انتقال جرم، مومنتوم و گرما در فرایندهاست. با بهره‌گیری از این ابزار می‌توان داده‌های دقیق و

کارآمدی از توزیع‌های غلظت، سرعت، دما و فشار - که در خیلی از دستگاه‌های فرایندی تعیین‌کننده کارایی/کاستی‌های احتمالی آن‌ها هستند - و یا درک بهتری از دستگاه‌ها برای راهبری/بهینه‌سازی آن‌ها به‌دست آورد.

کیم و ینگ<sup>[۶]</sup> در سال ۲۰۰۰ جداسازی دی‌اکسید کربن از مخلوط  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  را با به‌کارگیری تماس‌دهنده‌های رشته‌های غشایی میان‌تهی (HFMC) بررسی کردند. پروفایل سرعت در سمت لوله و پوسته به‌ترتیب از رابطه‌های نیوتن و هاپل<sup>[۷]</sup> تعیین شدند. میانگین قدر مطلق خطای نسبی (AARE<sup>۵</sup>) تخمین ضریب انتقال جرم با این رابطه در این پژوهش حدود ۰.۶٪ محاسبه شده‌است.

شیرازیان و همکاران [۸] در سال ۲۰۰۹ رفتار جذب  $\text{CO}_2$  را در یک تماس‌دهنده غشایی بررسی کردند. همانندسازی آن‌ها دو بعدی و با فرض جذب فیزیکی، غشای آب‌گریز و جریان آرام فازهای جاذب مایع و مخلوط گازی  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  به‌ترتیب در درون پوسته و لوله در تماس‌دهنده انجام شد. شار جذب  $\text{CO}_2$  در برابر دبی مایع جاذب با AARE برابر ۰.۵/۱٪ پیش‌بینی شد.

فیض و المرزوقی [۹] در سال ۲۰۰۹ برپایه مدل راستی‌آزمایی شده برای جذب  $\text{CO}_2$ ، رفتار جذب  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  را همانندسازی کردند. آن‌ها انتقال جرم دوبعدی را در راستای محورهای  $r$  و  $z$  برای جاذب‌های مایع آب (فیزیکی) و محلول آبی MEA (شیمیایی) در نظر گرفتند. AARE برون‌دادهای همانندسازی برای زدایش  $\text{CO}_2$  با جاذب‌های آب و محلول آبی MEA در برابر دبی جاذب کمتر از ۰.۶/۷٪ گزارش شده‌است.

سهرابی و همکاران [۱۰] در سال ۲۰۱۱ رفتار جذب  $\text{CO}_2$  را از یک مخلوط گازی  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  بر جاذب‌های شیمیایی MEA، MDEA و AMP در یک مدل دوبعدی با جریان‌های ناهم‌سوی گاز و جاذب در سوی پوسته و جاذب بررسی کردند. AARE پیش‌بینی راندمان زدایش دی‌اکسید کربن حدود ۱/۹٪ به‌دست آمد. هم‌چنین نرخ انتقال دی‌اکسید کربن از میان غشا برای جاذب‌های MDEA و MEA به‌ترتیب با AARE‌های ۴ و ۱/۴٪ برآورد شد.

مهدویان و همکاران [۱۱] در سال ۲۰۱۲ یک مدل دوبعدی برای را توصیف فرایند جداسازی هم‌زمان  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  از مخلوط آن‌ها با

2. Young-Seok Kim and Seung-Man Yang  
3. Hollow Fiber Membrane Contactor  
4. Happel  
5. Absolute Average Relative Error

1. Computational Fluid Dynamic

تقوای نخجیری و همکاران [۱۶] در سال ۲۰۲۰ شیرین سازی گاز طبیعی (زدایش  $CO_2$  و  $H_2S$ ) با جاذب آلکالی ( $K_2CO_3$ ) را در تماس دهنده های غشایی با یک مدل دوبعدی بررسی کردند. راستی آزمایی برون داده های همانندسازی آن ها با نرم افزار کامسول در برابر داده های آزمایشگاهی شار دی اکسید کربن در برابر سرعت خطی فازهای مایع و جاذب نشان از AARE های به ترتیب ۱/۲ و ۱/۵٪ دارد. همچنین آن ها افزایش پیچش روزنه های غشا (تا ۵۰٪) و سرعت خطی فاز گاز (تا ۷۰٪) را از مهم ترین عامل های کاهش زدایش این گازهای اسیدی دانستند.

ژنگ و همکاران [۱۷] در سال ۲۰۲۰ زدایش هم زمان  $H_2S$  و  $CO_2$  از متان گازسازی زغال سنگ را در تماس دهنده های غشایی با جاذب مخلوط  $K_2CO_3$  و لیزینات پتاسیم با AARE کم تر ۳٪ با نرم افزار کامسول همانندسازی کردند. آن ها سرعت های خطی فاز گاز و فاز مایع در تماس دهنده و دما و غلظت جاذب را به ترتیب از مؤثرترین عامل های اثرگذار بر راندمان زدایش گازهای اسیدی دریافتند. آن ها گزارش کردند که با افزایش سرعت فاز گاز تا  $0.14 m/s$  راندمان زدایش  $CO_2$  و  $H_2S$  به ترتیب به یک سوم و ۸۰٪ کاهش یافت. با افزایش فشار فاز گاز تا ۵۰ bar شار  $H_2S$  و  $CO_2$  از میان غشا به ترتیب تا ۲/۵ برابر و ۲۰٪ افزایش یافت.

قاعدی و همکاران در سال ۱۴۰۱ دو گونه غشای رشته های توخالی را از پلیمرهای پلی وینیلیدن فلوراید و پلی وینیلیدین فلئورید-کلروتری فلئورو اتیلن با روش جدایش فازی تر ساختند و کارکرد آن ها را برای جذب گاز دی اکسید کربن بر محلول آبی MEA آزمودند. آن ها شار جذب دی اکسید را در تماس دهنده غشایی پلی وینیلیدین فلئورید-کلروتری فلئورو اتیلن پایدارتر (۷۰ h) گزارش کردند [۱۸].

### ۱-۱ معادله های انتقال جرم و جذب در تماس دهنده غشایی

پس از نفوذ اجزا از سوی جریان گاز و از میان غشای تماس دهنده و بسته به محلول جاذب جاری در سوی پوسته، جذب اجزا به دو صورت فیزیکی یا شیمیایی انجام می شود. در جذب فیزیکی داده های حلالیت اجزا در آب را می توان از مراجع به دست آورد. در جذب شیمیایی نیاز به داشتن معادله واکنش شیمیایی میان اجزا اسیدی همراه گاز و جاذب است. برای تعیین میزان جذب  $CO_2$  و

$CH_4$  با جاذب متانول در یک تماس دهنده غشایی ارائه کردند. همانندسازی مخلوط سه جزئی با بهره گیری از داده های مخلوط دوجزئی زدایش  $CO_2$  و  $H_2S$  و با دقت مناسبی انجام شد. در ادامه، توزیع های سرعت و غلظت فازها و نیز زدایش گازهای اسیدی از مخلوط خوراک در درون تماس دهنده غشایی همانندسازی شد.

آشوبی و همکاران [۱۲] در سال ۱۳۹۳ یک تماس دهنده های غشایی پلی اتر سولفون تخت را برای زدایش  $CO_2$  و  $H_2S$  از مخلوط آن ها با متان بر MDEA راه اندازی کرد و آزمودند. آن ها متغیرهای دبی فازهای گاز و مایع و نیز دمای کاری را از مهم ترین متغیرهای اثرگذار دانستند.

سروش و همکاران [۱۳] بازیابی مواد خوش بو از پساب ها را در تماس دهنده های غشایی رشته های توخالی در حالت ناپایا با میانگین خطای ۱۷٪ همانندسازی کردند. آن ها نیز دبی حلال در گردش در تماس دهنده را مهم ترین عامل گزارش کردند.

عثمان و همکاران [۱۴] در سال ۲۰۱۸ مدلی برای زدایش دی اکسید کربن از گاز سنتز با  $0.14 M ton/year$  با راندمان زدایش ۹۰٪ و با به کارگیری تماس دهنده های غشایی گسترش دادند و آن را با اتصال هم زمان نرم افزارهای متلب و اسپن هایسیس همانندسازی کردند. آن ها هزینه های ثابت و عملیاتی فرایند را به ترتیب برابر  $4 M\$/year$  (۳۹٪ مربوط به هزینه تماس دهنده غشایی) و  $9.04 M\$/year$  و هم چنین هزینه و انرژی ویژه فرایند را بسیار کم تر از دیگر فرایندها مانند جذب سطحی برآورد کردند.

قبادی و همکاران [۱۵] در سال ۲۰۱۸ رشته های غشایی تماس دهنده پلی تترافلئورواتیلن (PTFE) تجاری را برای تماس دادن محلول آبی ۱ M جاذب های MEA، دی اتانول آمین (DEA) و تری اتانول آمین (TEA) با مخلوط گازی  $CO_2$  (۲/۵ mol) و  $CH_4$  (۹۷/۵ mol) و زدایش دی اکسید کربن از آن در آرایش های سری و موازی مدول ها به صورت آزمایشگاهی در شرایط گوناگون عملیاتی آزمودند. آن ها دریافتند که راندمان زدایش  $CO_2$  در تماس دهنده های PTFE با قطر رشته ۱/۲ mm به اندازه ۲۰٪ بیشتر از دیگر تماس دهنده ها است. هم چنین بیشترین راندمان زدایش  $CO_2$  در آرایش جریان ناهمسوی فازها در تماس دهنده و با محلول آبی MEA برابر ۸۵٪ گزارش شده است.

1. Diethanol Amine

H<sub>2</sub>S در یک محلول آمینی، سرعت واکنش این گازها در آن محلول باید برآورد شود. غلظت یون‌های هیدرونیوم، هیدروکسید، سولفید و کربنات که از این واکنش‌ها پدید می‌آیند، به نسبت کم هستند. همچنین غلظت آب در فیلم مایع می‌تواند مستقل از سینتیک واکنش‌ها در نظر گرفته شود. برای محاسبه شدت جذب CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S، باید غلظت اجزای بازمانده در فیلم مایع را با دقت تعیین کرد [۱].

## ۱-۲ سازوکار واکنش CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S در محلول آبی آلکانول آمین‌ها

واکنش‌های میان سازنده‌های اسیدی H<sub>2</sub>S و CO<sub>2</sub> گاز طبیعی با جاذب MDEA در محیط آبی و گونه‌های پدیدآمده از آن‌ها از سوی مندال و همکاران گزارش شده است [۱۹]. دونالدسون و نگوین<sup>۱</sup> پیشنهاد کردند که سازوکار واکنش میان دی‌اکسید کربن و آمین‌های سومین (مانند MDEA) یک واکنش هیدراسیون با کاتالیست بازی است. برابر این سازوکار پیشنهادی آمین به صورت مستقیم با CO<sub>2</sub> واکنش نمی‌دهد. ورستیگ<sup>۲</sup> و سویج<sup>۳</sup> دریافتند که در محیط‌های غیرآبی MDEA تنها جذب فیزیکی CO<sub>2</sub> رخ می‌دهد. واکنش میان H<sub>2</sub>S و محلول آبی آمین‌ها در برگیرنده انتقال پروتون است و می‌تواند یک واکنش برگشت‌پذیر خودبه‌خود آبی نسبت به نرخ انتقال جرم انگاشته شود [۱۹].

با بررسی کارهای پژوهشی پیشین در چند سال گذشته در زمینه تماس‌دهنده‌های رشته‌های غشایی میان‌تهی می‌توان دریافت که این تماس‌دهنده‌ها برای افزایش بازده، کاهش اندازه فرایند، و کنترل آسان‌تر فرایندهای جداسازی، کاربرد گسترده‌تری یافته‌اند. با ارائه مدل فراگیری از تماس‌دهنده‌های رشته‌های غشایی میان‌تهی، افزون بر کاهش هزینه‌های چشم‌گیر بررسی تجربی این فرایندها، امکان تغییرات بسیاری با دامنه گسترده در متغیرهای عملیاتی مانند دبی و غلظت جریان‌های مخلوط گازی و مایع جاذب، دما و فشار و بررسی اثر آن‌ها بر راندمان جداسازی این واحد فرایندی فراهم می‌شود (بهینه‌سازی فرایند). از این‌رو، در این پژوهش مدل‌سازی و همانندسازی تماس‌دهنده رشته‌های غشایی توخالی در زدایش هم‌زمان گازهای اسیدی CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S از مخلوط آن‌ها با متان

(نمایان گر شیرین‌سازی گاز طبیعی) با جاذب MDEA و با استفاده از CFD انجام می‌شود که در کارهای پیشین توجه چندانی به هم‌زمانی حضور این گازهای اسیدی و زدایش هم‌زمان آن‌ها نشده است. انتخاب جاذب MDEA با توجه به در دسترس بودن داده‌های تجربی کافی آن از منابع کتابخانه‌ای انجام شده است. برای مدل‌سازی و همانندسازی پروفایل سرعت در دو سوی پوسته و لوله تماس‌دهنده، معادله‌های مومنتوم و پیوستگی حل شده‌اند. انتقال اجزا از یک سو به سوی دیگر تماس‌دهنده، به دلیل اختلاف غلظت انجام می‌شود که در این انتقال سازوکار نفوذ و جابه‌جایی در دو سوی پوسته و لوله با سازوکار نفوذ در غشا در نظر گرفته شده است. نتایج همانندسازی در دامنه گسترده‌ای از داده‌های تجربی راستی‌آزمایی شده‌اند. همچنین برای بررسی اثر دمای فاز گاز بر روی جذب از ماژول انتقال گرما استفاده شده است که در کارهای پیشین معمولاً از آن چشم‌پوشیده‌اند. همچنین اثر مشخصه‌های هندسی و ساختاری ماژول تماس‌دهنده غشایی بر کارکرد آن پس از راستی‌آزمایی برون‌دادهای همانندسازی انجام شد.

## ۲. مدل‌ها و روش‌ها

در این پژوهش مدل‌سازی جذب شیمیایی دی‌اکسید کربن (CO<sub>2</sub>) و سولفید هیدروژن (H<sub>2</sub>S) از گاز طبیعی در تماس‌دهنده رشته‌های غشایی توخالی بررسی شده است. داده‌های تماس‌دهنده همانندسازی شده در جدول (۱) و شمایی از مدل دو بعدی یک رشته توخالی از رشته‌های تماس‌دهنده غشایی در شکل (۱) نمایش داده شده است.

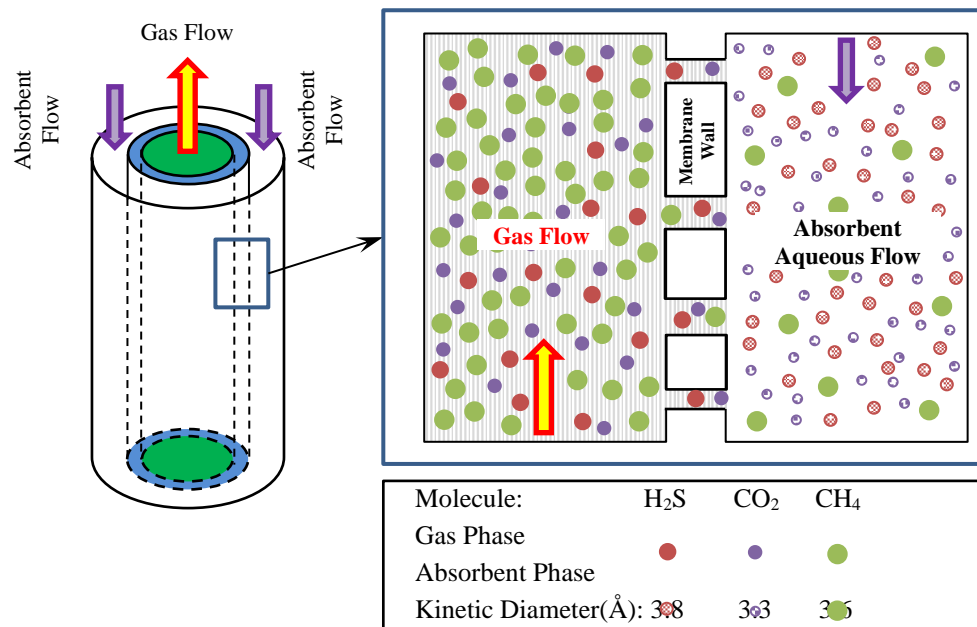
همانندسازی عددی در دامنه گسترده‌ای از دبی جریان‌های گاز و مایع جاذب ورودی به لوله و پوسته تماس‌دهنده غشایی انجام شده است. در همه موارد غلظت ورودی CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S در فاز مایع صفر فرض شده است. ضریب نفوذ هر یک از اجزا در هر یک از سه فاز گاز، غشای متخلخل و محلول مایع جاذب برآورد و نیز راستی‌آزمایی برون‌دادهای همانندسازی با داده‌های آزمایشگاهی منصورزاده [۲۰] انجام شده است.

1. Donaldson and Nguyen
2. Versteeg
3. Swaaij

جدول ۱. داده‌های ماژول تماس‌دهنده رشته‌های غشایی توخالی همانندسازی شده در این پژوهش [۲۰].

Table 1. HFMC data used for simulation in the current study[20].

Variable/Parameter	Unit	Value	Variable/Parameter	Unit	Value
Module ID	mm	14	Tortuosity of Hollow Fibers Pores	-	4
Module Length	mm	270	Diameter of Hollow Fibers Pores	Nm	9.6
Hollow Fibers OD	$\mu\text{m}$	950	Hollow Fibers Counts	-	30
Hollow Fibers ID	$\mu\text{m}$	600	Porosity of Hollow Fibers	%	77.1
Hollow Fibers Effective Length	mm	150	Module Specific Surface Area	$\text{m}^2/\text{m}^3$	582



شکل ۱. طرح یک رشته غشایی توخالی و جریان‌های جاری از میان و بیرون آن.

Figure 1. Schematic representation of a hollow fiber membrane and its associated in and out phase flows.

۱. حالت فرایند پایا است.
۲. سیال‌های درون تماس‌دهنده نیوتنی (گران روی ثابت) و جریان‌های آن‌ها آرام و فاز مایع تراکم‌ناپذیر است.
۳. جریان‌های سیال در ورودی به تماس‌دهنده اثرهای ورودی را دارند و سرعت ورودی سیال‌ها به تناسب با دبی ورودی آن‌ها و نیز انتقال جرم در هر مکانی از تماس‌دهنده غشایی تغییر می‌کند.
۴. ماده جامد سازنده غشا ناتراوا؛ اما در سطح تماس میان فازها در گشودگی روزنه‌ها تعادل ترمودینامیکی برقرار است و از قانون هنری برای تعیین غلظت‌ها در فصل مشترک گاز-مایع بهره گرفته می‌شود.

## ۱-۲ فرض‌های ساده‌کننده در مدلسازی تماس‌دهنده

### رشته‌های غشایی توخالی

جریان‌های واقعی صنعتی مانند گاز طبیعی یا گاز دودکش، دربرگیرنده اجزای بسیاری مانند متان، اتان، پروپان، بخار آب دی‌اکسید کربن، سولفید هیدروژن و غیره هستند. از آنجایی که داده‌های مورد نیاز برای همانندسازی همه این اجزای واقعی در دسترس نیستند و نیز برای سادگی انجام همانندسازی مخلوط‌های چندجزئی به اجزای شاخص آن گازها (در کار کنونی متان، دی‌اکسید کربن و سولفید هیدروژن) ساده‌سازی می‌شوند. مدل ریاضی برای پیش‌بینی انتقال اجزای CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S از میان تماس‌دهنده رشته‌های غشایی توخالی و جذب آن‌ها بر جاذب مایع آمینی، با فرض‌های ساده‌کننده زیر گسترش یافته‌است:

۵. روزنه‌های غشا با مایع خیس نمی‌شوند (روزنه‌های خیس نشونده) یا به زبان دیگر سراسر آن‌ها با مخلوط گازی پر شده‌است.

۶. واکنش  $H_2S$  با مایع جاذب آمینی آنی است (مولکول‌های  $H_2S$  در فاز مایع آمینی وجود ندارند).

## ۲-۲ معادله‌های دیفرانسیل پاره‌ای حاکم بر انتقال در تماس‌دهنده‌های رشته‌های غشایی توخالی و شرط‌های مرزی آن‌ها

معادله‌های دیفرانسیل پاره‌ای (PDEs) پایه و اساس توصیف پدیده‌های علمی و مهندسی گسترده‌ای هستند. معادله کلی پیوستگی در رخداد هم‌زمان انتقال جرم (نفوذ- جابه‌جایی) و واکنش شیمیایی در یک سامانه جذب شیمیایی برای هرگونه موجود را می‌توان به صورت زیر نوشت [۹]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot N_i + R_i \quad (1)$$

$$N_i = -D_i \nabla C_i + C_i V_z \quad (2)$$

که در این رابطه،  $C_i$ ،  $N_i$  و  $D_i$  به ترتیب نشان‌دهنده غلظت از/به فاز گاز، شار انتقال و ضریب نفوذ مولکولی جزء انتقالی  $i$  (با یکاهای  $mol/m^3$ ،  $mol/m^2 \cdot s$  و  $m^2/s$ )، بردار سرعت محوری سیال (با یکای  $m/s$ )،  $t$  زمان فرایند (با یکای  $s$ ) و  $R_i$  عبارت انجام واکنش در سامانه (با یکای  $mol/m^3 \cdot s$ ) است.

در درون رشته‌های غشایی توخالی می‌توان از قانون دوم فیک برای برآورد کردن شار نفوذی- جابه‌جایی اجزای  $CO_2$  یا  $H_2S$  (با نماد  $i$ ) می‌توان نوشت [۲۱]:

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

که در آن  $r$  و  $z$  به ترتیب نشان‌دهنده محورهای شعاع و طول رشته‌های غشایی توخالی و زیرروند  $T$  نشان‌دهنده درون رشته‌های توخالی است. در این معادله، به دلیل آن که خوراک و حلال در راستای محوری ( $z$ ) جاری است، از انتقال جرم همرفتی در راستای شعاع چشم‌پوشی شده‌است.

توزیع‌های غلظت و سرعت با حل هم‌زمان معادله‌های جرم و حرکت

به دست می‌آیند. برای به دست آوردن توزیع سرعت در درون رشته‌های غشایی میان تهی از معادله ناویر- استوکس برای سیال نیوتنی بهره گرفته می‌شود [۲۲]:

$$\rho DV_{z-T}/D = -\nabla p + \mu \nabla^2 V_{z-T} + \rho g \quad (4)$$

که در این رابطه، گرانروی پویا (دینامیک با یکای  $kg/m \cdot s$ )،  $\rho$  چگالی سیال (با یکای  $kg/m^3$ ) و  $p$  فشار سیال (با یکای  $Pa$ ) است. شرط‌های مرزی در نظر گرفته شده برای معادله‌های دیفرانسیل بالا در درون رشته‌های غشایی توخالی به صورت زیر تعریف می‌شوند [۲۱]:

$$z = 0: C_i = C_{i,0} \quad (5)$$

$$z = L: p = p_{atm} \quad (6)$$

$$r = 0: \partial C_{i-T} / \partial r = 0 \quad (7)$$

$$r = r_1: \begin{cases} C_{i-T} = C_{i-M} \\ V_z = 0 \end{cases} \quad (8)$$

## ۳-۲ معادله‌های پوسته ماژول رشته‌های غشایی توخالی

معادله نفوذ- جابه‌جایی در حالت پایا برای انتقال  $CO_2$  و  $H_2S$  در سوی پوسته ماژول تماس‌دهنده رشته‌های غشایی توخالی به صورت زیر نوشته می‌شود [۲۱]:

$$D_{i-S} \left[ \frac{\partial^2 C_{i-S}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{i-S}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{i-S}}{\partial z^2} \right] = V_{z-S} \frac{\partial C_{i-S}}{\partial z} - R_{i-MDEA} \quad (9)$$

$$D_{MDEA-S} \left[ \frac{\partial^2 C_{MDEA-S}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{MDEA-S}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{MDEA-S}}{\partial z^2} \right] = V_{z-S} \frac{\partial C_{MDEA-S}}{\partial z} - R_{MDEA} \quad (10)$$

که در آن زیرروند  $S$  اشاره به بخش پوسته ماژول دارد. شعاع هم‌ارز میان رشته‌های غشایی در سوی پوسته ماژول از مدل سطح آزاد هایل تعیین می‌شود [۹]:

$$D_{i-M} \left[ \frac{\partial^2 C_{i-M}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{i-M}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{i-M}}{\partial z^2} \right] = 0 \quad (18)$$

شرط‌های مرزی انتقال از میان غشا به صورت زیر نوشته می‌شوند [۲۱]:

$$r = r_2: C_{CO_2, M} = C_{CO_2-S} / m \quad (19)$$

$$r = r_1: \begin{cases} C_{H_2S, M} = 0 \\ C_{CO_2, M} = C_{CO_2, T} \\ C_{H_2S, M} = C_{H_2S, T} \end{cases} \quad (20)$$

که در آن  $m$  حلالیت  $CO_2$  در محلول است. به دلیل آنی بودن واکنش  $H_2S$  با MDEA غلظت آن در خروجی از غشا در سوی پوسته، صفر انگاشته شده است [۲۳].

باتوجه به تأثیر تخلخل غشا و پیچ خوردگی روزنه‌های آن بر کارکرد تماس دهنده غشایی، ضریب نفوذ اجزا در درون غشا با رابطه زیر اصلاح می‌شود [۹]:

$$D_{i, M} = \varepsilon D_{i, T} / \tau \quad (21)$$

ضریب نفوذ و حلالیت گاز  $CO_2$  در محلول MDEA را می‌توان از رابطه ورستیگ، سوییج، چان<sup>۱</sup> و یا ویلک<sup>۲</sup> به دست آورد. از رابطه ورستیگ می‌توان نوشت [۲۴]:

$$D_{W, CO_2} = 2.35 \times 10^{-6} \exp(-2119/T) \quad (22)$$

$$m_{W, CO_2} = 3.59 \times 10^{-7} RT \exp(2044/T) \quad (23)$$

رابطه واکنش شیمیایی میان  $CO_2$  و MDEA به صورت زیر نوشته می‌شود [۲۵]:

$$R_{CO_2-MDEA} = k_{CO_2-MDEA} C_{CO_2} C_{MDEA} \quad (24)$$

$$k_{CO_2-MDEA} = 4.01 \times 10^8 \exp(-5400/T) \quad (25)$$

که در این رابطه  $R_{CO_2-MDEA}$  سرعت واکنش با یکای  $kmol./m^3.s$  و  $k_{CO_2-MDEA}$  ثابت سرعت واکنش با یکای  $m^9.kmol/s$  و  $C_i$  نیز غلظت اجزا با یکای  $kmol/m^3$  است.

## ۲-۵ نرم افزار و روش حل معادله‌های مدل و همانندسازی

معادله‌های دیفرانسیل پاره‌ای در مدل گسترش یافته با شرط‌های مرزی گزارش شده برای آن‌ها با نرم افزار کامسول فیزیک چندگانه

1. Chang  
2. Wilke

$$r_3 = r_2 \sqrt{1/(1-\phi)} \quad (11)$$

که در این رابطه،  $r_2$  و  $r_3$  به ترتیب شعاع‌های بیرونی رشته‌های غشایی توخالی و سطح آزاد هاپل و  $\phi$  کسر حجمی فضای خالی میان رشته‌های غشایی در چینش آن‌هاست. کسر حجمی فضای خالی از رابطه زیر حساب می‌شود [۹]:

$$1 - \phi = nr_2^2 / (R^2) \quad (12)$$

که در آن  $R$  شعاع ماژول رشته‌های غشایی توخالی است. با در نظر گرفتن جریان آرام، توزیع سرعت در بخش پوسته تماس دهنده غشایی به صورت زیر به دست می‌آید [۱۱]:

$$V_{z, S} = 2V_{z, S, Ave} \left[ 1 - (r_2/r_3)^2 \right] \left[ \frac{(r/r_3)^2 - (r_2/r_3)^2 + 2 \ln(r_2/r)}{3 + (r_2/r_3)^4 - 4(r_2/r_3)^2 + 2 \ln(r_2/r_3)} \right] \quad (13)$$

برای به دست آوردن توزیع سرعت در میان رشته‌های غشایی و درون پوسته نیز از معادله ناویر-استوکس بهره گرفته می‌شود [۲۲]. شرط‌های مرزی در نظر گرفته شده برای معادله‌های دیفرانسیل بالا در درون پوسته ماژول رشته‌های غشایی توخالی به صورت زیر تعریف می‌شوند [۲۱]:

$$z = L: \begin{cases} C_{i-S} = 0 \\ C_{MDEA} = C_{MDEA, 0} \\ V = V_{in, L} \end{cases} \quad (14)$$

$$z = 0: p = p_{atm} \quad (15)$$

$$r = r_3: \begin{cases} \partial C_{i-S} / \partial r = 0 \\ \partial C_{MDEA-S} / \partial r = 0 \\ V_z = 0 \end{cases} \quad (16)$$

$$r = r_2: \begin{cases} C_{i-S} = m C_{i-M} \\ V_z = 0 \end{cases} \quad (17)$$

## ۲-۴ معادله‌های دیواره غشایی ماژول تماس دهنده رشته‌های

### غشایی توخالی

معادله نفوذ در حالت پایا برای انتقال اجزا از میان دیواره رشته‌های غشایی توخالی به صورت زیر نشان داده می‌شود [۲۱]:

نسخه ۴-۱۴ و با روش المان محدود<sup>۲</sup> حل شده‌اند [۲۶]. انواع گوناگونی از روش‌های المان محدود وجود دارد؛ اما یکی از رایج‌ترین آن‌ها روش گالرکین<sup>۳</sup> است [۲۸ و ۲۷]. هم‌چنین از شبکه‌بندی مثلثی برای گسسته‌سازی مدل دوبعدی یک رشته توخالی تماس‌دهنده غشایی بهره گرفته شده‌است. در نزدیکی مرزهای تغییر فازها (از گاز به دیواره جامد غشا و از دیواره جامد به مایع جاذب آمینی) از شبکه ریزتری (شمار بیشتری) استفاده شده‌است تا بتوان پدیده‌های مرزی غلظتی/سرعتی را که در نزدیک دیواره‌های جامد رخ می‌دهند، با دقت بیشتری بررسی کرد.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳-۱- استقلال برون‌دادهای همانندسازی از شبکه‌بندی

##### هندسه تماس‌دهنده

در شکل (۲) اثر شمار گره‌ها (اندازه شبکه‌بندی) بر غلظت خروجی دی‌اکسید کربن و سرعت خروجی محلول جاذب آمینی از تماس‌دهنده رشته‌های غشایی توخالی نمایش داده شده‌است. همان‌گونه که دیده می‌شود، پس از حدود ۲۰۰۰۰ گره تغییری در غلظت دی‌اکسید کربن یا محلول جاذب آمینی دیده نمی‌شود و از این‌رو، در ادامه همانندسازی و بررسی اثر هر یک از متغیرها با ۲۰۰۰۰ گره انجام شد [۱۱ و ۲۹].

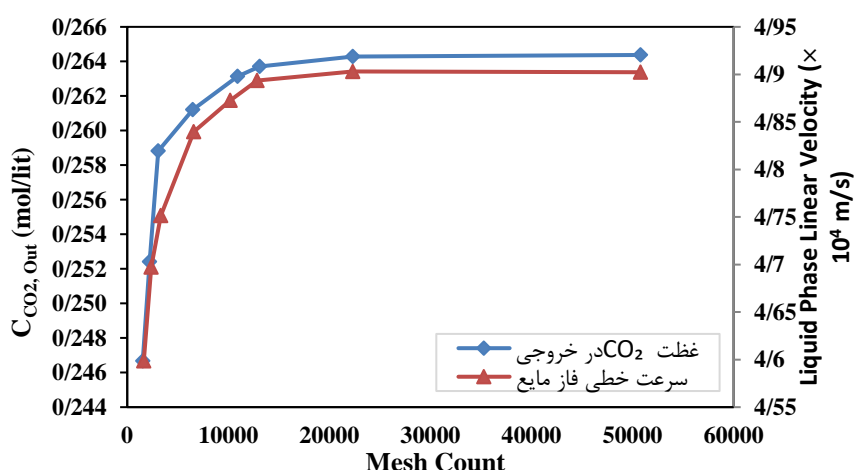
#### ۳-۲- راستی‌آزمایی برون‌دادهای همانندسازی تماس‌دهنده

##### غشایی

#### ۳-۲-۱- بررسی اثر سرعت فازهای گاز و مایع جاذب بر شار جذب

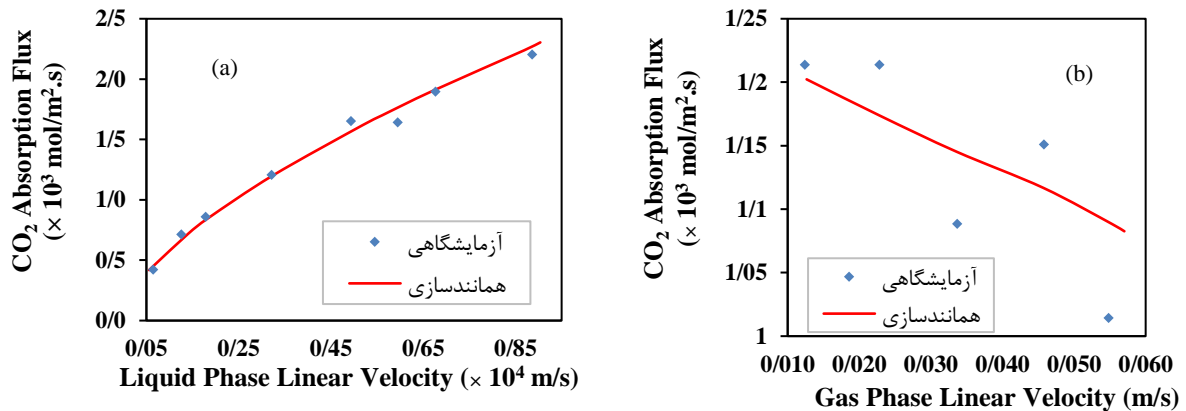
##### دی‌اکسید کربن در تماس‌دهنده غشایی

برای به‌دست‌آوردن اطمینان از درستی همانندسازی انجام‌شده، داده‌های آزمایشگاهی گزارش‌شده در پژوهش منصوری‌زاده [۲۰] همانندسازی شدند و نتایج در شکل (۳) نمایش داده‌شد. AARE‌های همانندسازی شار جذب دی‌اکسید کربن در برابر سرعت‌های مایع جاذب و گاز به ترتیب ۳ و ۲/۸٪ حساب شده‌اند. در شکل (۳-a) و با ثابت نگه‌داشتن سرعت و دمای فاز گاز در  $2\text{ m/s}$  و  $25\text{ }^\circ\text{C}$  دیده می‌شود که شار جذب  $\text{CO}_2$  در مایع جاذب با افزایش سرعت مایع تا ۴/۵ برابر افزایش یافته‌است. دلیل این افزایش را می‌توان کاهش ضخامت لایه مرزی مایع جاذب در نزدیکی دیواره غشا با افزایش سرعت مایع جاذب دانست [۲۹ و ۱]. هم‌چنین، اثر سرعت فاز گاز بر روی شار جذب  $\text{CO}_2$  در سرعت و دمای ثابت فاز مایع جاذب  $0/05\text{ m/s}$  و  $25\text{ }^\circ\text{C}$  بررسی شده‌است. نتایج به‌روشنی نشان می‌دهد که با تغییر سرعت گاز و به‌دلیل کاهش زمان ماند این فاز، شار جذب  $\text{CO}_2$  حدود ۱۶٪ کاهش یافته‌است. از مقایسه تغییر بسیار بیشتر ایجادشده در شار جذب  $\text{CO}_2$  در برابر تغییر سرعت فاز مایع نسبت به این تغییر در برابر سرعت فاز گاز می‌توان دریافت که



شکل ۲. اثر شمار المان‌های شبکه مش بر غلظت  $\text{CO}_2$  خروجی و سرعت مایع خروجی از ماژول تماس‌دهنده غشایی.

Figure 2. Mesh count impact on the  $\text{CO}_2$  outlet concentration and liquid linear velocity of HFMC.



شکل ۳. مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و برون‌داد همانندسازی شار جذب CO<sub>2</sub> در سرعت‌های گوناگون فازهای (a) مایع (AARE ۹/۵۶٪) و (b) گاز در تماس‌دهنده غشایی (AARE ۴/۳۱٪). داده‌های آزمایشگاه از کار منصوریزاده برگرفته شده‌اند [۲۰].

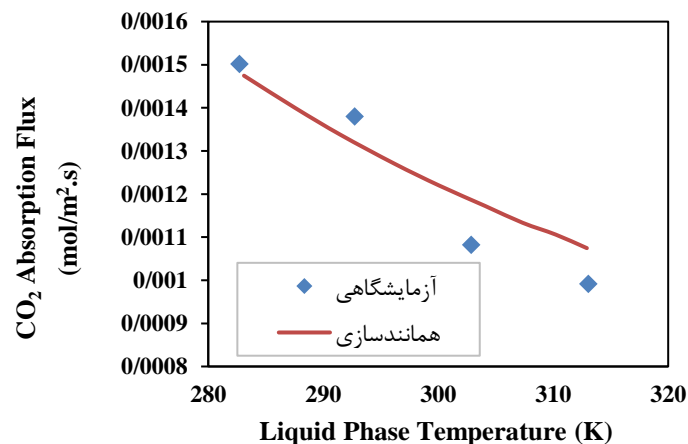
Figure 3. Simulated and experimental CO<sub>2</sub> adsorption fluxes in different linear velocity of (a) liquid phase (AARE of 9.56 %) and (b) gas phase (AARE of 4.31 %). Experimental data were gathered from Mansourizadeh [20].

فازهای گاز و مایع، با افزایش دمای جاذب مایع از ۱۰ تا ۴۰ °C شار جذب CO<sub>2</sub> حدود ۴۰٪ کاهش یافته‌است. دلیل این کاهش را می‌توان به کاهش حلالیت CO<sub>2</sub> در مایع جاذب با دما نسبت داد [۳۰ و ۲۵]. همان‌گونه که از راستی‌آزمایی برون‌دادهای همانندسازی در این بخش دیده می‌شود، برون‌دادهای دقت بسنده‌ای برای پیش‌بینی داده‌های آزمایشگاهی دارند. در بخش‌های بعد، با مدل گسترش یافته، اثر متغیرهای مهم بر کارکرد تماس‌دهنده رشته‌های غشایی توخالی بررسی و تلاش می‌شود که حالت بهینه کارکرد تماس‌دهنده به دست آید.

مقاومت انتقال جرم در درون فاز گاز و نیز روزه‌های رشته‌های غشایی توخالی ناچیز هستند و مقاومت تعیین‌کننده انتقال جرم در فاز مایع است [۱۱ و ۱].

#### ۳-۲-۲ بررسی اثر دمای فاز مایع بر شار جذب CO<sub>2</sub>

در شکل (۴) نیز داده‌های آزمایشگاهی و نیز همانندسازی شده اثر دما بر شار جذب CO<sub>2</sub> بر جاذب مایع نمایش داده شده‌است. AARE پیش‌بینی شار با همانندسازی انجام شده در گستره بررسی شده دمای جاذب حدود ۴٪ است که نشان از دقت پذیرفتنی برون‌دادهای همانندسازی دارد. همان‌گونه که دیده می‌شود، در سرعت‌های ثابت



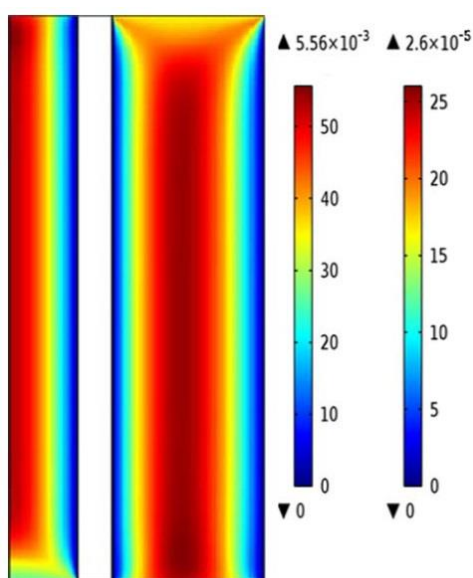
شکل ۴. مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و برون‌دادهای همانندسازی شار جذب CO<sub>2</sub> در دماهای گوناگون جاذب مایع (AARE ۵/۸۹٪). داده‌های آزمایشگاه از کار منصوریزاده برگرفته شده‌اند [۲۰].

Figure 4. Comparison of simulated and experimental CO<sub>2</sub> adsorption fluxes in different temperatures (AARE of 5.89 %). Experimental data were gathered from Mansourizadeh [20].

### ۳-۳ توزیع‌های سرعت خطی جریان فازها در سوی پوسته و لوله تماس‌دهنده

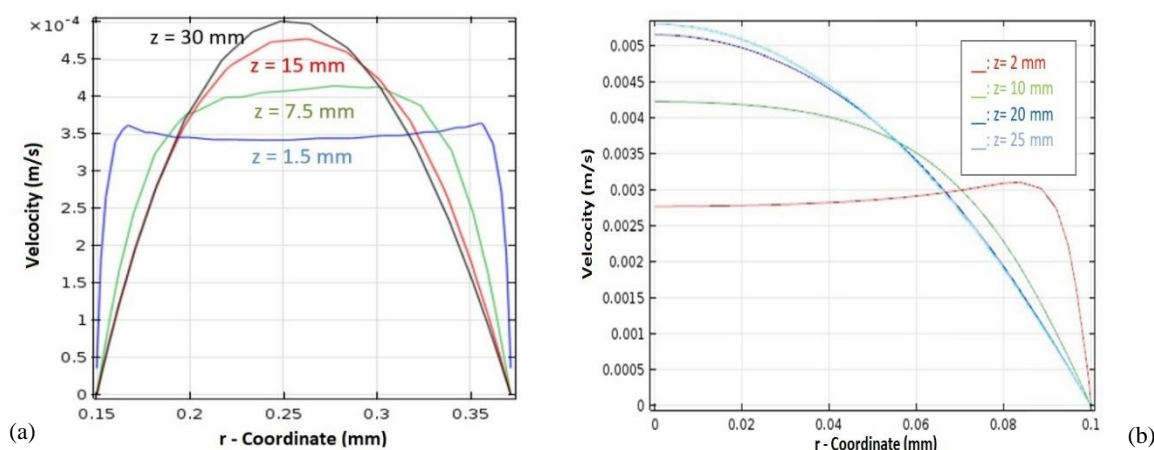
و گاز در دو سوی پوسته و لوله در شکل (۶) بررسی شده‌اند. به‌روشنی دیده می‌شود که با حرکت سیال‌ها از ورودی تماس‌دهنده به درون آن، توزیع سرعت هر دو سیال به‌سوی گسترش‌یافتگی پیش می‌رود، تا این‌که در حالت گسترش‌یافته به شکل سهموی درآید. همان‌گونه که پیش‌تر نیز بررسی شد، در تماس‌دهنده‌های غشایی گاز-مایع، مقاومت تعیین‌کننده انتقال جرم در فاز مایع است و از این‌رو، توزیع سرعت این فاز اثر تعیین‌کننده‌ای بر شار انتقال جرم (در اینجا  $\text{CO}_2$ ) میان فازها دارد [۳۱ و ۹ و ۱۸].

در شکل (۵) توزیع سرعت جریان فازها در سوی لوله و پوسته تماس‌دهنده غشایی برای دبی‌های فاز مخلوط گاز و مایع به‌ترتیب برابر  $480$  و  $3/5 \text{ lit/h}$  نمایش داده شده‌است. همان‌گونه که دیده می‌شود، در ناحیه‌های ورودی در سوی پوسته و لوله تماس‌دهنده توزیع‌های سرعت فازهای گاز و مایع در حال گسترش هستند و پس از طول کوتاهی (طول گسترش‌یافتگی) به حال کاملاً گسترش‌یافته می‌رسند. طول گسترش‌یافتگی برای جریان‌های مایع



شکل ۵. میدان سرعت جریان فازهای گاز، غشا و مایع در تماس‌دهنده غشایی.

Figure 5. Velocity contour in the gas, the membrane and the liquid absorbent phases inside HFMC.



شکل ۶. توزیع سرعت جریان در راستای شعاعی درون تماس‌دهنده غشایی (a) جاذب مایع و (b) مخلوط گاز. مقدارهای  $z$  فاصله از ورود مایع جاذب به تماس‌دهنده غشایی است.

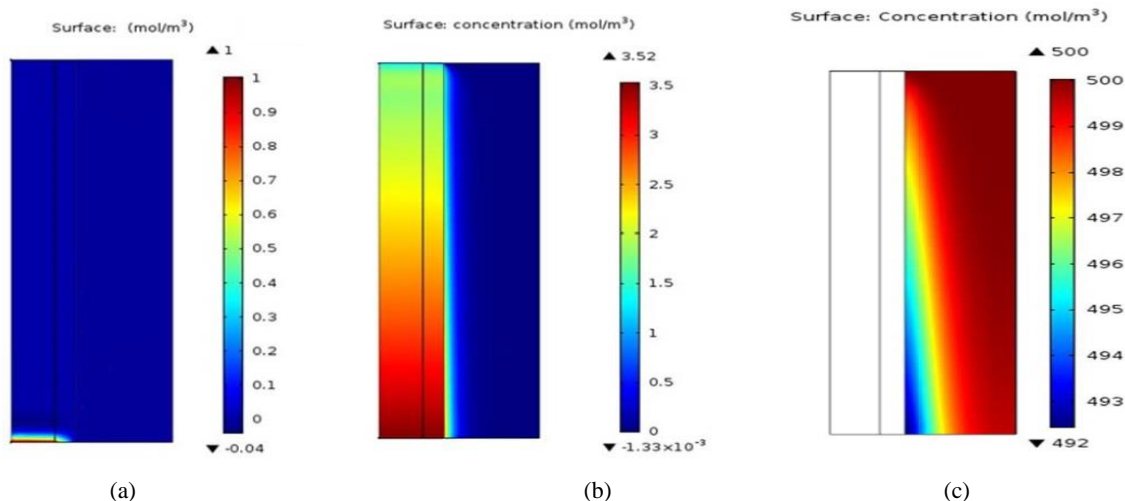
Figure 6. Radial velocity profile inside HFMC: (a) liquid absorbent and (b) gas phase.  $z$  is distance from the liquid absorbent inlets.

قرمز و در فاصله مکانی کمی به ویژه برای  $H_2S$  دیده می شود که نشان دهنده نرخ چشم گیر انتقال جرم به واسطه گرادیان غلظت در فاز گاز است. در فاز مایع نیز گرادیان غلظتی چندانی از سازنده های گاز و حتی مایع (MDEA) دیده نمی شود که نشان از کندی انتقال جرم (مقاومت بالای) در فاز مایع (رنگ آبی تیره) دارد. در شکل (c-(7)) توزیع غلظت بی بعد MDEA در سوی پوسته ماژول تماس دهنده غشایی نمایش داده شده است. جریان مایع جاذب MDEA با غلظت  $0.5 \text{ mol/lit}$  در  $z = L$  وارد می شود و با  $H_2S$  و  $CO_2$  نفوذی از فاز گاز واکنش می دهد. غلظت آمین به دلیل انجام واکنش با گازهای اسیدی در ناحیه فصل مشترک گاز- مایع به شیوه چشم گیری کاهش می یابد. تفاوت چشم گیر در پروفایل های غلظتی اجزای  $H_2S$  و  $CO_2$  به دلیل نرخ واکنش بسیار بالای  $H_2S$  با فاز مایع جاذب آمینی است که پس از رسیدن به فاز مایع تقریباً بی درنگ با آن واکنش می دهد. با توجه به این شکل می توان گفت که بخشی از جاذب آمینی بدون انجام واکنش از ماژول تماس دهنده غشایی بیرون می رود که به دلیل ورود جاذب آمینی بیشتر از اندازه مورد نیاز برای واکنش با اجزای اسیدی همراه جریان فاز گاز است [۳۰].

### ۴-۳ توزیع غلظت های $H_2S$ ، $CO_2$ و MDEA درون

#### تماس دهنده غشایی

در شکل (7) توزیع غلظت های  $H_2S$ ،  $CO_2$  و MDEA در درون ماژول تماس دهنده رشته های غشایی توخالی و در دمای  $25^\circ C$  نمایش داده شده است. جریان مایع با غلظت  $0.5 \text{ mol/lit}$  در  $z = L$  و جریان ناهم سوی گاز با غلظت های  $H_2S$  و  $CO_2$  به ترتیب  $3/5$  و  $1 \text{ mol/m}^3$  در  $z = 0$  وارد می شود. اجزای  $H_2S$  و  $CO_2$  از فاز گاز با غلظت بالاتر به سوی دیواره غشایی و از آن جا به سوی جاذب مایع پیش می روند تا آن که جذب جاذب مایع شوند. غلظت گازهای اسیدی در ورودی فاز گاز در بیشترین مقدار خود است (شکل (a, b-(7))); اما با پیشروی فاز گاز در درون تماس دهنده غشایی و به دلیل انتقال جرم از فاز گاز به فاز مایع و جذب شیمیایی بر جاذب مایع، رفته رفته از غلظت این اجزا در فاز گاز کاسته می شود. واکنش شیمیایی در سوی پوسته تماس دهنده و به تناسب گازهای نفوذی از فاز گاز و از میان رشته های غشایی انجام می شود. غلظت  $H_2S$  به دلیل واکنش آنی آن با MDEA به صفر نزدیک است [۳۰ و ۱۹ و ۸]. همان گونه که دیده می شود عملاً پروفایل غلظتی از سازنده های گازی در سوی جریان مایع دیده نمی شود؛ اما گرادیان به نسبت شدیدی از این اجزا در سوی فاز گاز (تغییر رنگ از سبز تا



شکل ۷. توزیع غلظت فازها در ماژول تماس دهنده غشایی: (a)  $H_2S$ ، (b)  $CO_2$  و (c) MDEA با فرض تر نشوندگی روزنه های غشا.

Figure 7. Concentration contours in HFMC: (a)  $H_2S$ , (b)  $CO_2$ , and (c) MDEA by nonwetting assumption of the membrane pores.

### ۳-۵ توزیع غلظت $\text{CO}_2$ و $\text{H}_2\text{S}$ در درون تماس دهنده رشته‌های غشایی توخالی در راستای محور

در شکل (۸-ا) توزیع غلظت  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  در درون رشته غشایی توخالی و در راستای محور آن نمایش داده شده است. همان گونه که پیداست، غلظت  $\text{CO}_2$  در راستای محور رشته غشایی کاهش می‌یابد؛ اما غلظت  $\text{H}_2\text{S}$  به صورت ناگهانی کاهش یافته است که دلیل آن غلظت کم این گاز اسیدی در ورودی مخلوط گازی و نیز واکنش سریع آن با جاذب MDEA است. در شکل (۸-ب) توزیع غلظت  $\text{CO}_2$  در مخلوط آن با  $\text{CH}_4$  در نبود  $\text{H}_2\text{S}$  برای بررسی برهم کنش این گازها بررسی شده است. همان گونه که دیده می‌شود، در نبود  $\text{H}_2\text{S}$  غلظت خروجی  $\text{CO}_2$  ۳٪ بیشتر کاهش می‌یابد که آن را می‌توان به دسترسی بیشتر مولکول‌های این گاز به جاذب آمینی در نبود رقیب  $\text{H}_2\text{S}$  نسبت داد [۱۱۳ و ۱۰۸].

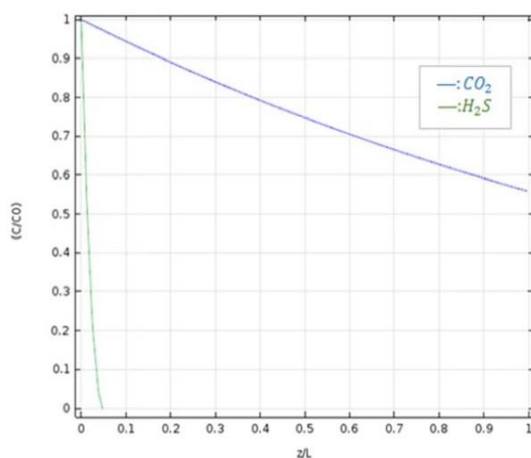
### ۳-۶ تغییر غلظت $\text{CO}_2$ در خروجی تماس دهنده با افزایش غلظت جاذب MDEA در فاز مایع

در شکل (۹) اثر غلظت MDEA در حلال بر میزان زدایش  $\text{CO}_2$  از مخلوط گازی ورودی به تماس دهنده غشایی نمایش داده شده است.

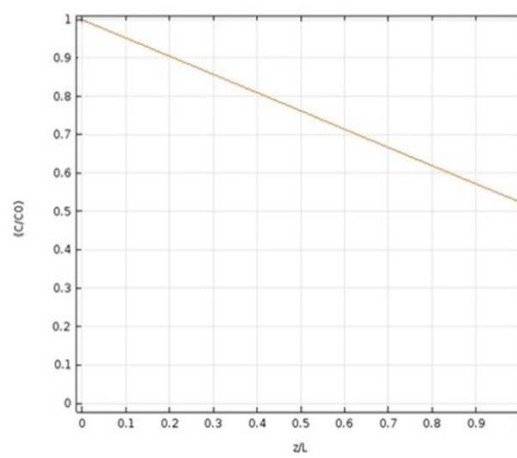
چنان که پیداست، با افزایش غلظت MDEA در محلول جاذب، غلظت  $\text{CO}_2$  در خروجی از تماس دهنده نیز کاهش می‌یابد که دلیل آن افزایش سهم غلظتی MDEA در سرعت واکنش میان MDEA و  $\text{CO}_2$  است [۳۰ و ۲۵].

### ۳-۷ توزیع دما و اثر دمای گاز ورودی به تماس دهنده بر زدایش $\text{CO}_2$ از مخلوط گاز

در شکل (۱۰) توزیع غلظت  $\text{CO}_2$  در دو دمای ۲۹۸ K و ۳۵۸ K مخلوط گاز نمایش داده شده است. چنان که پیداست، با افزایش دما میزان جذب  $\text{CO}_2$  بر محلول جاذب و زدایش آن از مخلوط گاز ورودی افزایش می‌یابد، به گونه‌ای که در دمای ۳۵۸ K غلظت  $\text{CO}_2$  در خروجی از تماس دهنده، کاهش معنی‌داری یافته است و دلیل آن را می‌توان در افزایش نرخ انتقال جرم گازهای اسیدی به سوی محلول جاذب با افزایش ضریب نفوذ در فاز گاز و نیز کاهش گرانی روی فاز مخلوط گاز دانست. در شکل (۱۱) نیز توزیع دمایی درون تماس دهنده غشایی نمایش داده شده است. دمای محلول مایع و نیز مخلوط گاز به ترتیب در ادامه پیش‌روی در درون تماس دهنده در حال کاهش هستند [۳۲ و ۲۵ و ۱۱].



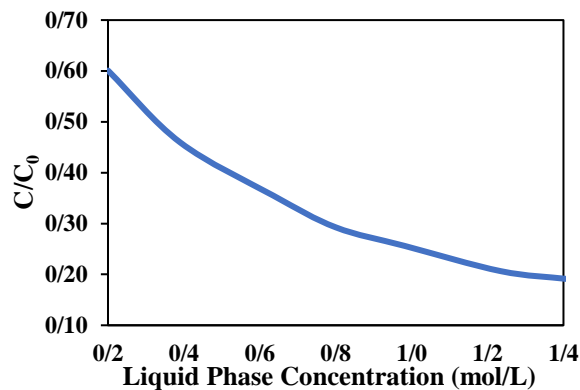
(a)



(b)

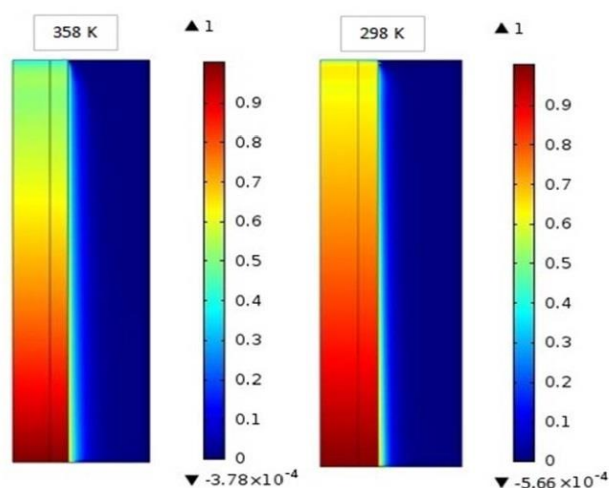
شکل ۸. توزیع بی‌بعد غلظت در راستای محور رشته غشایی: (a)  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  و (b)  $\text{CO}_2$  بی  $\text{H}_2\text{S}$ .

Figure 8. Dimensionless concentration profile in axial direction of hollow fiber membrane: (a)  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$ , and (c)  $\text{CO}_2$  without  $\text{H}_2\text{S}$ .



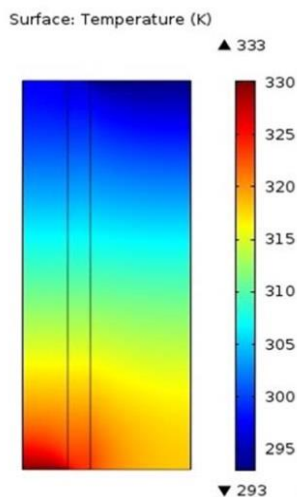
شکل ۹. تغییرات غلظت  $CO_2$  در خروجی از تماس دهنده غشایی در برابر غلظت MDEA در مایع جاذب.

Figure 9. Concentration profile of  $CO_2$  at outlet of HFMC vs. MDEA aqueous phase.



شکل ۱۰. تغییرات غلظت  $CO_2$  درون تماس دهنده غشایی در دو دمای ۲۹۸ K و ۳۵۸ K مخلوط گاز ورودی. دمای ورودی محلول جاذب مایع برابر ۲۹۳ K است.

Figure 10.  $CO_2$  concentration profile in HFMC in gas phase temperatures of 298 and 358 K. Liquid absorbent temperature is 293 K.



شکل ۱۱. توزیع دمای فازهای مخلوط گاز، غشا و مایع جاذب در درون تماس دهنده غشایی.

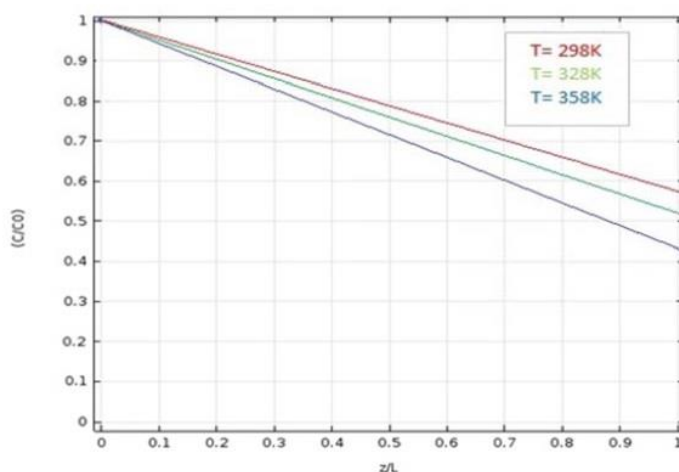
Figure 11. Temperature profile of gas, membrane and liquid absorbent phases in HFMC.

۳-۸ بررسی اثر تخلخل رشته‌های غشایی بر میزان  $\text{CO}_2$

### خروجی از تماس‌دهنده غشایی

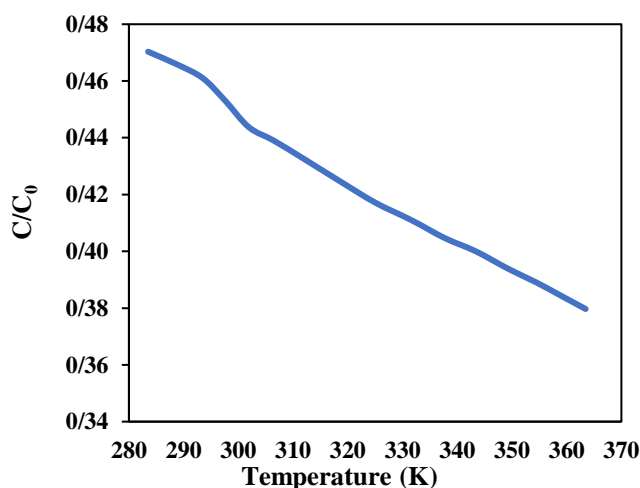
در شکل (۱۴) اثر تخلخل رشته‌های غشایی بر غلظت  $\text{CO}_2$  در خروجی تماس‌دهنده، نمایش داده شده است. با افزایش تخلخل رشته‌های غشایی از ۱۰ تا ۸۰٪ غلظت  $\text{CO}_2$  در خروجی از تماس‌دهنده ۴۶٪ کاهش می‌یابد؛ زیرا با افزایش تخلخل رشته‌های غشایی، سطح تماس و نیز فضای تماس میان فازهای گاز و مایع جاذب برای نفوذ هرچه بیشتر  $\text{CO}_2$  افزایش می‌یابد [۱ و ۹ و ۳۳].

در شکل (۱۲) اثر دما بر غلظت  $\text{CO}_2$  همراه مخلوط گازی در دماهای گوناگون درون تماس‌دهنده غشایی نمایش داده شده است. با افزایش دما ضریب نفوذ  $\text{CO}_2$  نیز افزایش می‌یابد؛ از این رو، دلیل غلظت آن در خروجی از تماس‌دهنده کاهش می‌یابد [۳۲ و ۸]. در شکل (۱۳) اثر دما بر میزان غلظت  $\text{CO}_2$  خروجی از تماس‌دهنده غشایی نمایش داده شده است. چنان‌که پیداست، با افزایش دما تا  $80^\circ\text{C}$  غلظت  $\text{CO}_2$  خروجی از تماس‌دهنده غشایی ۱۷/۵٪ کاهش می‌یابد [۳۲ و ۸].



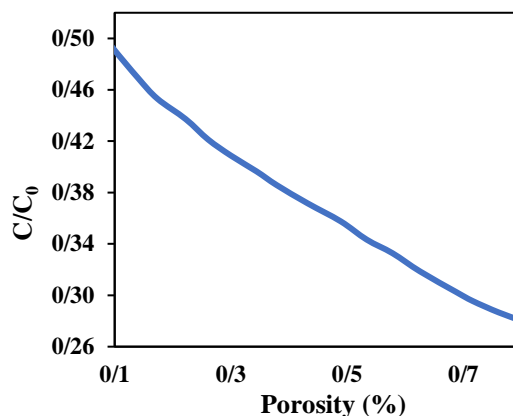
شکل ۱۲. توزیع غلظت  $\text{CO}_2$  در خروجی از تماس‌دهنده غشایی در دماهای کاری گوناگون.

Figure 12.  $\text{CO}_2$  concentration at HFMC outlet in different operating temperatures.



شکل ۱۳. غلظت  $\text{CO}_2$  در خروجی از تماس‌دهنده غشایی در دماهای گوناگون مخلوط گاز ورودی.

Figure 13. Impact of the gas phase temperature on the  $\text{CO}_2$  concentration at HFMC outlet.



شکل ۱۴. تأثیر تخلخل رشته‌های غشایی توخالی بر غلظت دی‌اکسید کربن خروجی از تماس‌دهنده غشایی.

Figure 14. Impact of the membrane porosity on the CO<sub>2</sub> concentration at HFMC outlet.

### مراجع

- [1] Wang, D., Teo, W. K., & Li, K. (2004). Selective removal of trace H<sub>2</sub>S from gas streams containing CO<sub>2</sub> using hollow fibre membrane modules/contractors. *Separation and Purification Technology*, 35(2), 125-131. doi:https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00135Y-
- [2] Mokhatab, S., Poe, W. A., & Speight, J. G. (2006). *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing*. In S. Mokhatab, W. A. Poe, & J. G. Speight (Eds.). Retrieved from https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780750677769500063 doi:https://doi.org/10.1016/B978-075067776-9/50006-3
- [3] Gabelman, A., & Hwang, S.-T. (1999). Hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science*, 159(1), 61-106. doi:https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00040-X
- [4] Kim, S., Scholes, C. A., Heath, D. E., & Kentish, S. E. (2021). Gas-liquid membrane contactors for carbon dioxide separation: A review. *Chemical Engineering Journal*, 411, 128468. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128468
- [5] Dimensions. (2023). Retrieved from https://app.dimensions.ai/discover/publication
- [6] Kim, Y. -S., & Yang, S. -M. (2000). Absorption of carbon dioxide through hollow fiber membranes using various aqueous absorbents. *Separation and Purification Technology*, 21(1), 101-109. doi:https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00195-7
- [7] Happel, J. (1959). (Viscous flow relative to arrays of cylinders. *AIChE Journal*, 5(2), 174-177. doi:https://doi.org/10.1002/aic.690050211

### ۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش یک مدل حالت پایای دوبعدی از یک ماژول تماس‌دهنده رشته‌های غشایی توخالی گسترش یافت و با بهره‌گیری از نرم‌افزار کامسول برای جداسازی گازهای اسیدی CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S از مخلوط گازی آن‌ها با متان با جذب بر جاذب شیمیایی محلول MDEA با جریان ناهمسوی فازها، همانندسازی شد. معادله‌های نفوذ- جابه‌جایی برای انتقال CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S در بخش‌های فاز گاز، غشا و محلول جاذب در درون تماس‌دهنده رشته‌های غشایی توخالی با روش عددی المان محدود حل شدند. برون‌دادهای همانندسازی میانگین خطای قابل قبول کم‌تر از ۱۰٪ نسبت به داده‌های آزمایشگاهی داشتند. توزیع سرعت فازهای مخلوط گازی و محلول جاذب مایع نشان از اثرهای ابتدایی ورود به کانال رشته توخالی یا فضای میان آن‌ها دارد که پس از طول مشخصی به جریان گسترش یافته می‌رسند. هم‌چنین توزیع غلظت اجزای CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S در هریک از فازهای مخلوط گازی، دیواره غشایی و محلول مایع نشان از گرادیان بالای انتقال جرم در فاز گاز و گرادیان کمتر در فاز مایع (مقاومت تعیین‌کننده انتقال جرم) دارد. سرعت خطی هر یک از فازهای مخلوط گازی و نیز محلول جاذب مایع از مهم‌ترین عامل‌های اثرگذار بر درصد زدایش CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S از مخلوط گازی آن‌ها با متان هستند. سرعت محلول مایع جاذب، باتوجه‌به تعیین‌کنندگی مقاومت انتقال جرم آن، اهمیت و اثر بیشتری دارد. با افزایش دمای مایع جاذب، به دلیل کاهش حلالیت آن در مایع، زدایش CO<sub>2</sub> کاهش می‌یابد. تخلخل بیشتر غشا نیز سطح بیشتری برای تماس و انتقال جرم میان فازها فراهم می‌آورد.

- [8] Shirazian, S., Moghadassi, A., & Moradi, S. (2009). Numerical simulation of mass transfer in gas-liquid hollow fiber membrane contactors for laminar flow conditions. *Simulation Modelling Practice and Theory*, 17(4), 708-718. doi:https://doi.org/10.1016/j.simpat.2008.12.002
- [9] Faiz, R., & Al-Marzouqi, M. (2009). Mathematical modeling for the simultaneous absorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S using MEA in hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science*, 342(1), 269-278. doi:https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.06.050
- [10] Sohrabi, M. R., Marjani, A., Moradi, S., Davallo, M., & Shirazian, S. (2011). Mathematical modeling and numerical simulation of CO<sub>2</sub> transport through hollow-fiber membranes. *Applied Mathematical Modelling*, 35(1), 174-188. doi:https://doi.org/10.1016/j.apm.2010.05.016
- [11] Mahdavian, M., Atashi, H., Zivdar, M., & Mousavi, M. (2012). Simulation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Removal Using Methanol in Hollow Fiber Membrane Gas Absorber (HFMA). *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2(1), 50-61. doi:10.4236/aces.2012.21007
- [12] Ashoubi, F., Mousavi S. A., & Roostaazad, R. (2014). Preparation of an Experimental Setup for Separation of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide from Methane by Using Membrane Contactor. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*. 33(1):21-30, In Persian .
- [13] Soroush, S., Bakhtiari, O., & T. Mohammadi, T. (2014). Modeling of Aroma Compound Recovery from Waste Streams by Membrane Contactors. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, 33(1): 9-19, In Persian.
- [14] Usman, M., Hillestad, M., & Deng, L. (2018). Assessment of a membrane contactor process for pre-combustion CO<sub>2</sub> capture by modelling and integrated process simulation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 71, 95-103. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.02.012
- [15] Ghobadi, J., Ramirez, D., Jerman, R., Crane, M., & Khoramfar, S. (2018). CO<sub>2</sub> separation performance of different diameter polytetrafluoroethylene hollow fiber membranes using gas-liquid membrane contacting system. *Journal of Membrane Science*, 549, 75-83. doi:https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.11.060
- [16] Taghvaie Nakhjiri, A., Heydarinasab, A., Bakhtiari, O., & Mohammadi, T. (2020). Numerical simulation of CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>S simultaneous removal from natural gas using potassium carbonate aqueous solution in hollow fiber membrane contactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104130. doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104130
- [17] Pan, Z., Zhang, N., Zhang, W., & Zhang, Z. (2020). Simultaneous removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S from coalbed methane in a membrane contactor. *Journal of Cleaner Production*, 273, 123107. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123107
- [18] Ghaedi, S. & Rahbari-Sisakht, M. (2022). Comparison of Carbon Dioxide Absorption of PVDF and PVDF-CTFE Hollow Fiber Membranes. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, 40(4): 177-188. In Persian
- [19] Mandald, B., & Bandyopadhyay, S. S. Simultaneous absorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S into aqueous blends of N-methyldiethanolamine and diethanolamine. (0013-936X (Print)).
- [20] Mansourizadeh, A. (2012). Experimental study of CO<sub>2</sub> absorption/stripping via PVDF hollow fiber membrane contactor. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(4), 555-562. doi:https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.08.017
- [21] Al-Marzouqi, M., El-Naas, M., Marzouk, S., & Abdullatif, N. (2008). Modeling of chemical absorption of CO<sub>2</sub> in membrane contactors. *Separation and Purification Technology*, 62(3), 499-506. doi:https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.02.009
- [22] Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (2002). *Transport Phenomena*: J. Wiley.
- [23] Haimour, N., & Sandall, O. C. (1987). Absorption of H<sub>2</sub>S into aqueous methyldiethanolamine. *Chemical Engineering Communications*, 59(1-6), 85-93. doi:10.1080/00986448708911987
- [24] Versteeg, G. F., & Van Swaaij, W. P. M. (1988). Solubility and diffusivity of acid gases (carbon dioxide, nitrous oxide) in aqueous alkanolamine solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 33(1), 29-34. doi:10.1021/je00051a011
- [25] Ko, J. -J., & Li, M. -H. (2000). Kinetics of absorption of carbon dioxide into solutions of N-methyldiethanolamine+water. *Chemical Engineering Science*, 55(19), 4139-4147. doi:https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00079-8
- [26] Shafei, F. (2012). Comsol multiphysics video tutorial from introductory to advanced level, Ati Negar Publication. In Persian
- [27] Qudousian, A., & Ramezani, M. (2016). An introduction to finite element method in engineering, Semnan University Publication, In Persian
- [28] Nazif, H., & Akbar Zamaniyan, A. (2008). Computational fluid dynamics: finite volume method in unorganized and organized networks with problems and complete answers, Research Institute of Petroleum Industry Publication, In Persian
- [29] Marcos, B., Moresoli, C., Skorepova, J., & Vaughan, B. (2009). CFD modeling of a transient hollow fiber

- ultrafiltration system for protein concentration. *Journal of Membrane Science*, 337(1), 136-144. doi:https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.03.036
- [30] Gonzalez, K., Boyer, L., Almouchachar, D., Poulain, B., Cloarec, E., Magnon, C., & de Meyer, F. (2023). CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S absorption in aqueous MDEA with ethylene glycol: Electrolyte NRTL, rate-based process model and pilot plant experimental validation. *Chemical Engineering Journal*, 451, 138948. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138948
- [31] Chen, B., Gao, Z., Jin, W., & Zheng, S. (2011). Analytical mass transfer solution of longitudinal laminar flow of Happel's free surface model. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54(17), 4000-4008. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.04.025
- [32] Mandal, B. P., Biswas, A. K., & Bandyopadhyay, S. S. (2004). Selective absorption of H<sub>2</sub>S from gas streams containing H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> into aqueous solutions of N-methyldiethanolamine and 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Separation and Purification Technology*, 35(3), 191-202. doi:https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00139-4
- [33] Nakhjiri, A. T., Heydarinasab, A., Bakhtiari, O., & Mohammadi, T. (2018). Experimental investigation and mathematical modeling of CO<sub>2</sub> sequestration from CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gaseous mixture using MEA and TEA aqueous absorbents through polypropylene hollow fiber membrane contactor. *Journal of Membrane Science*, 565, 1-13. doi:https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.095