

## مدل سازی برای جداسازی گاز های اسیدی با استفاده از مایعات یونی و غشا و مقایسه عملکرد بین دو غشای متفاوت

بهنام بیگی<sup>۱</sup>

نادیا اسفندیاری<sup>۲\*</sup>

[esfandiari\\_n@miau.ac.ir](mailto:esfandiari_n@miau.ac.ir)

تاریخ پذیرش: ۹۷/۳/۲۳

تاریخ دریافت: ۹۷/۱/۴

### چکیده

**زمینه و هدف:** گاز طبیعی تولیدی از چاههای نفت و گاز، اغلب دارای سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن می باشد که اصطلاحاً این گازها را گاز ترش می گویند. وجود دی اکسید کربن (به مقدار زیاد) و سولفید هیدروژن (حتی به مقدار کم) باعث اشکالات فراوانی در هنگام انتقال و مصرف گاز طبیعی می شود. در این تحقیق، مدل ریاضی برای جداسازی گازهای دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن از هلیوم به کمک دو جنس متفاوت غشایی شامل مدول سرامیکی و PEEK-L II و مایعات یونی مورد بررسی قرار گرفت.

**روش بررسی:** تاثیر جنس، قطر، فشار و دما بر روی بازده جداسازی بررسی شد. مایع یونی مورد استفاده در این تحقیق [BF<sub>4</sub>][hemim] می باشد. مدول سرامیکی و PEEK-L II مورد مطالعه قرار گرفت. تغییرات فشار و غلظت در هنگام جذب بررسی شد. تغییرات غلظت دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن در مایع یونی بر حسب زمان بررسی شد.

**یافته ها:** برای مدول سرامیکی حدود ۵۰ تا ۶۰٪ افت فشار در ۱۰۰ تا ۱۲۰ ثانیه اول رخ می دهد. برای مدول PEEK-L II در ۳۰ ثانیه اول حدود ۵۰ تا ۶۰٪ افت فشار ناشی از جذب گاز رخ می دهد. اثر تغییر دما بر روی غلظت دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن در سه دمای ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ درجه سانتی گراد بررسی شد. با افزایش دما در مدول سرامیکی مقدار دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن بیشتری از غشا عبور می کند.

**بحث و نتیجه گیری:** با افزایش زمان غلظت دو گاز دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن در مایع یونی رو به افزایش می باشد. با افزایش دما از ۲۵ به ۱۰۰ درجه سانتی گراد، میزان گازهای اسیدی بیشتری جذب مایع یونی شد. مدول PEEK-L II نسبت به مدول سرامیکی مقدار بیشتری از گازهای اسیدی را از سیستم حذف می کند.

**واژه های کلیدی:** جداسازی، دی اکسید کربن، سولفید هیدروژن، مایع یونی، غشا.

۱- کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران.

۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران.\* (مسوول مکاتبات)

## **Modeling of acid gases separation via ionic liquids and membrane and performance comparison between two different membrane**

**Behnam Beigi**<sup>1</sup>

**Nadia Esfandiari**<sup>2\*</sup>

[esfandiari\\_n@miau.ac.ir](mailto:esfandiari_n@miau.ac.ir)

Admission Date: June 13, 2018

Date Received: April 3, 2018

### **Abstract**

**Background and Objective:** Natural gas produced from oil and gas wells often contains hydrogen sulfide and carbon dioxide, which are so-called “sour gasses”. Carbon dioxide (in large quantities) and hydrogen sulfide (even in small quantities) cause many problems during the transmission and consumption of natural gas. In this study, mathematical model for the separation of carbon dioxide and hydrogen sulfide from helium has been investigated with two different membrane species including a ceramic modulus and PEEK-L II and ionic liquids.

**Material and Methodology:** The effect of material, diameter, pressure and temperature on separation efficiency has been investigated. The ionic liquid used in this study is [hemim] [BF<sub>4</sub>]. The ceramic and PEEK-L II was studied. The pressure and concentration during absorption is investigated. The concentration variations of carbon dioxide and hydrogen sulfide in ionic fluid were investigated in time.

**Findings:** For a ceramic modulus, about 50 to 60% of the pressure drop occurs in the first 100 to 120 seconds. For the PEEK-L II modulus, in the first 30 seconds, about 50 to 60% of the pressure drop occurs due to gas absorption. The effect of temperature on the concentration of carbon dioxide and hydrogen sulfide at three temperatures of 25, 50 and 100 °C was investigated. As the temperature rises in the ceramic modulus, the amounts of carbon dioxide and hydrogen sulfide, passing through the membrane, increase.

**Discussion and Conclusion:** As the time increases, the concentrations of carbon dioxide and hydrogen sulfide in the ionic fluid are increasing. With increasing temperature from 25 to 100 °C, the amount of absorbed acidic gases into ionic liquid was increased. The PEEK-L II modules removed more acidic gases than the ceramic modules.

**Keywords:** Separation, Carbon dioxide, hydrogen sulfide, Ionic liquid, Membrane.

---

1- MS, Department of Chemical Engineering, Marvdasht Branch, Islamic Azad University, Marvdasht, Iran.

2- Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Marvdasht Branch, Islamic Azad University, Marvdasht, Iran. \*(Corresponding Author)

## مقدمه

از غشاء موثر خواهد بود. خواص اصلی این سیستم‌های غشایی شامل فراهم آوردن سطح ثابت برای جذب، کاهش هزینه عملیات و پایین آوردن هزینه نگهداری به علت نبودن قسمت‌های متحرک است (۵).

مختاری و همکارانش بر روی حذف دی اکسید کربن موجود در گاز دودکش کارخانه سیمان سبزوار توسط زئولیت کلینوپتیلولیت مطالعه کردند. تاثیر پارامترهای اندازه زئولیت، نسبت ارتفاع به قطر ستون پر شده و فشار گاز ورودی به ستون بر روی جذب بررسی شد (۶). آشوبی و همکارانش با استفاده از غشای پلی اتر سولفون در کنار جاذب دی اتانول آمین، سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن را جدا کردند. نتایج مطالعه آن‌ها نشان داد که افزایش شدت جریان مایع و افزایش دما موجب افزایش جداسازی گازها شده است (۷). غشاهای آلیاژی آکریلونیتریل- بوتادی ان-استایرن و پلی وینیل استات جهت جداسازی گاز دی اکسید کربن استفاده شد (۸). از مایع یونی [emim][FAP] در کنار غشای گاما آلومینا جهت خالص سازی گاز طبیعی استفاده شد. تراوش پذیری دی اکسید کربن، متان، اتان و پروپان در این سیستم در فشار ۰/۷ MPa و دمای ۳۱۳ K مورد بررسی قرار گرفت (۹). جداسازی گاز دی اکسید کربن با استفاده از غشای پلی سولفون و مایع یونی [emim][AC] مورد مطالعه قرار گرفت (۱۰). همچنین تاثیر مایع یونی بر روی ساخت غشا مورد بررسی قرار گرفت. غلظت های متفاوتی از مایع یونی بر روی پلی اتر سولفون مورد مطالعه قرار گرفت (۱۱). مدل انتقال جرم دو بعدی با نرم افزار Comsol جهت جداسازی دی اکسید کربن مورد مطالعه قرار گرفت. غشای مورد استفاده از نوع شیشه ای بود و از مایع یونی [Bmim][Tf<sub>2</sub>N] استفاده شد (۱۲). مدل سازی ریاضی و انتقال جرم جذب دی اکسید کربن با غشا و آمین [Bmim][Tcm] مورد بررسی قرار گرفت (۱۳).

در این پژوهش مدل سازی فرآیند جداسازی گاز های اسیدی دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن با استفاده از دو نوع غشا به همراه مایع یونی صورت گرفت. با بررسی مدل، تغییرات

گاز طبیعی تولیدی از چاههای نفت و گاز اغلب دارای مقادیر سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن می‌باشد. وجود دی اکسید کربن (به مقدار زیاد) و سولفید هیدروژن (حتی به مقدار کم) باعث اشکالات فراوانی در هنگام انتقال و مصرف گاز طبیعی می‌شود. بنابراین لازم است دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن از گاز طبیعی جدا گردد. روش جذب به همراه واکنش شیمیایی توسط حلال های آمینی، یکی از روش های جداسازی است. خوردگی، تجزیه آمین، ایجاد کف در سیستم و بالا بودن فشار بخار محلول های آمین مشکلات این روش جداسازی است (۱). در سال های اخیر دسته جدیدی از حلال ها با عنوان مایعات یونی معرفی شده اند که از ویژگی های منحصر به فردی برخوردار هستند. خصوصاً که فشار بخار این مایعات تقریباً صفر است که به آن‌ها حلال های سبز نیز گفته می‌شود (۱). یکی از کاربردهای مایعات یونی جداسازی گازها است. دو گروه عمده از مایعات یونی شامل ترکیباتی می‌شوند که به ترتیب از مولکول های آلی ایمیدازولیم و پیریدینیوم به عنوان کاتیون ساخته شده‌اند. آنیون های متداول شامل Br<sup>-</sup>، BF<sub>6</sub><sup>-</sup>، BF<sub>4</sub><sup>-</sup> و Cl<sup>-</sup> ... هستند (۲).

کاربرد عمده مایعات یونی به عنوان حلال می باشد. از مهمترین مزایای استفاده از مایعات یونی ازدیاد سرعت واکنش ها و بالا بودن گزینش پذیری نسبت به حلال های دیگر است (۳ و ۴). از مایعات یونی به عنوان گاز جارویی در غشا استفاده می شود، زیرا مایعات یونی سازگاری مناسب تری با محیط زیست دارند و بازده بالایی دارند (۱). مصرف انرژی در جداسازی با غشا بسیار پایین تر از جداسازی های رایج می‌باشد. به همین دلیل تکنولوژی استفاده از غشا گسترش روزافزون داشته است. (۱). یکی از تکنیک‌های پرکاربرد در جداسازی گازهای سمی از گازهای طبیعی، استفاده از غشاء می‌باشد. غشاءهای جاذب فیبر توخالی، برای حذف H<sub>2</sub>S و با بازده بیش از ۹۰٪ استفاده می شود (۲). یک غشای فیبری توخالی از پلی پروپیلن می‌تواند برای جذب و حذف H<sub>2</sub>S از جریان گاز مورد استفاده قرار گیرد. نیروی محرکه انتقال جرم، اختلاف غلظت می باشد. این فرآیند برای حذف حدود ۹۶٪ از H<sub>2</sub>S از فاز گاز در یک بار عبور کردن

اختصاری [BF4][hemim] است. در این مدل فرض می‌شود لیاف توخالی ساختاری منظم داشته و می‌توان تحلیل صورت گرفته بر روی یک رشته را به تمام مدول توسعه داد. از مدل سطح آزاد هاپل که توسط کارور و سیرکار برای تماس دهنده های غشایی گاز- مایع معرفی گردیده، استفاده می‌شود.

در شکل ۱ سیستم مدل سازی ارائه گردیده است. در این شکل دو استوانه هم مرکز نشان داده شده است؛ استوانه داخلی از یک لیف تو خالی و استوانه خارجی از یک جاذب مایع با یک سطح آزاد، که در امتداد آن هیچ گونه انتقال جرمی صورت نمی‌گیرد، تشکیل شده است. جریان گازی متشکل از دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن و مابقی هلیوم به درصد های مشخص وارد لوله غشا می‌گردد و مایع یونی مشخص شده نیز از قسمت پوسته وارد سیستم می‌گردد به دلیل اختلاف فشار و غلظت گازهای اسیدی در پوسته و لوله، گازهای اسیدی از تخلخل درون تماس دهنده عبور می‌کند و وارد مایع یونی می‌گردد (۱۴).

فشار، غلظت دی اکسید کربن، سولفید هیدروژن در فاز گاز و مایع مورد مطالعه قرار گرفت.

## روش بررسی

### مدل سازی

در این پژوهش بررسی رفتار گازهای دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن ورودی به غشا همراه با گاز هلیوم با استفاده از حلالیت گاز های اسیدی در مایعات یونی مورد بررسی قرار گرفت. از دو غشا برای مدل سازی استفاده شده است. از ترکیبات آلی، غشا PEEK-L II و از ترکیبات معدنی نیز غشا سرامیکی انتخاب شد. مشخصات دو نوع مدول غشایی مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ ارائه شده است (۱۴). حذف دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن از جریان گاز هلیوم برای این دو مدول متفاوت مدل سازی شده و مورد بررسی قرار گرفت. عملکرد هر دو غشا در زمینه حذف ترکیبات اسیدی مقایسه شد. مایع یونی مورد استفاده در این تحقیق با نام

### جدول ۱- مشخصات دو مدول های غشایی (۱۴)

Table.1 Characteristics of membrane modules (14)

مدول	قطر خارجی (سانتی متر)	قطر داخلی (سانتی متر)	طول (سانتی متر)	سایز حفره ها (انگستروم)	تعداد فیبرها	سطح ویژه (سانتی متر مربع)
Ceramic	۰/۵۷	۰/۳۷	۴۴	۵۰~	۱	۷۸/۷۵
PEEK-L II	۰/۴۵۲	۰/۰۲۹	۴۱	۲۰~	۵۶۸	۳۴۲۰

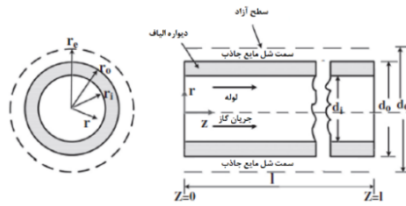
### فرضیات

هاگن-پوازی برای سیال تراکم پذیر بدون جذب شعاعی، محاسبه می‌گردد. تغییر شکل لیاف در اثر اعمال فشار خارجی مایع ناچیز است، به گونه‌ای که اندازه لیاف و کسر فضای خالی بدون تغییر باقی می‌ماند. از اثرات انتهایی صرف نظر می‌شود. حجم گاز موجود در حفرات در مقایسه با بالک گاز قابل صرف نظر است. مدت زمان جذب در مایع جاذب محدود و در حدود ۳۰ تا ۶۰ ثانیه می‌باشد. بنابراین فاصله شعاعی پیموده شده بسیار کوچک است. از سوی دیگر با مقایسه ابعاد پیموده شده در راستای شعاعی و محوری، مشخص است طول محوری بسیار بزرگتر است. در این مدت زمان کوتاه نفوذ محوری بسیار

در مدل سازی عددی سیستم جذب غشایی با استفاده از یک جاذب فرضیات زیر به کار گرفته شده است (۱۴):

قانون گاز ایده‌آل برقرار است. فرآیند جذب همدماست. ضرایب جذب و حلالیت ثابت بوده و مستقل از غلظت هستند. بین مایع و اجزای گازی هیچ گونه واکنشی صورت نمی‌گیرد و هلیوم در مایع یونی حل نمی‌شود. اجزای موجود فاز گاز با اجزای جذب شده در سطح مشترک گاز- مایع در حال تعادل بوده و در این شرایط قانون هنری حاکم است. الگوی جریان سیال در منافذ لیاف را می‌توان با مدل جریان لوله‌ای همراه با نفوذ محوری توصیف نمود. افت فشار در خارج حفرات لیاف توسط معادله

کوچک خواهد بود. بنابراین از آن در معادلات فاز مایع صرف نظر می شود.



شکل ۱- نمایش شماتیک مدل سطح آزاد هاپل (۱۴)

Figure1. Schematic representation of Happels free surface model (14)

### روابط حاکم

$$\frac{\partial C_{jg}}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (۸)$$

گاز ایده آل در نظر گرفته می شود. تحت چنین شرایطی می توان فشار جزئی هر گاز را به صورت مقابل در نظر گرفت:

$$P_j = C_j RT \quad (۹)$$

پس از محاسبه ضریب نفوذ دو به دو هر دو جفت ترکیب، از فرمول زیر ضریب نفوذ متوسط محاسبه می گردد (۱۵).

$$\frac{1 - x_\alpha}{D_{am}} = \sum \frac{x_\beta}{D_{\alpha\beta}} \quad (۱۰)$$

اگر در رابطه فوق  $P$  بر حسب اتمسفر،  $T$  بر حسب کلوین و جرم مولی مواد نیز بر حسب گرم بر مول قرار داده شود، ضریب نفوذ بر حسب سانتی متر مربع بر ثانیه به دست می آید. برای به دست آوردن ویسکوزیته مخلوط گاز از رابطه زیر استفاده می شود (۱۶):

$$\mu_{mix} = \sum_{\alpha=1}^N \frac{y_\alpha \mu_\alpha}{\sum_{\beta} y_\beta \Phi_\beta} \quad (۱۱)$$

که در رابطه فوق  $\mu_{mix}$  ویسکوزیته مخلوط گازی،  $\mu_\alpha$  ویسکوزیته اجزای خالص و  $y_\alpha$  کسر مولی اجزاست. همچنین (۱۶):

$$\Phi_{\alpha\beta} = \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\mu_\alpha}{\mu_\beta} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{M_\beta}{M_\alpha} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2}{\left\{ 8 \left[ 1 + \left( \frac{M_\alpha}{M_\beta} \right) \right] \right\}^{\frac{1}{2}}} \quad (۱۲)$$

$$\Phi_{21} = \Phi_{12} \frac{\mu_2 M_1}{\mu_1 M_2} \quad (۱۳)$$

کسر فضای خالی مجموعه لایف حاوی  $N$  رشته توخالی در رابطه زیر آورده شده است (۱۴):

$$\varepsilon = 1 - \frac{N \pi r_0^2}{\pi r_s^2} \quad (۱)$$

شعاع معادل  $r_e$  را می توان از معادله زیر محاسبه کرد (۱۴):

$$r_e = \left( \frac{1}{1 - \varepsilon} \right)^{1/2} r_0 \quad (۲)$$

اگر افت فشار در بالک سیال ناچیز باشد، معادلات موازنه جرم و شرایط مرزی حاکم برای هر جزء  $j$  ( $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$ ) در یک لایف توخالی را می توان به صورت زیر نوشت (۱۴):

الف) فاز گاز: معادله موازنه جرم،  $j = \text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}$

$$\frac{\partial C_{jg}}{\partial t} = D_{jg} \frac{\partial^2 C_{jg}}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial z} (v_g C_{jg}) - \frac{4k_{jg} d_0}{d_i^2} (C_{jg} - C_{jg}^i) \quad (۳)$$

که در رابطه فوق،  $v_g$  سرعت گاز درون لوله می باشد که به صورت زیر محاسبه می گردد.

$$v_g = - \frac{RT d_i^2}{32 \mu_{mix}} \sum_{j=1}^n \frac{\partial C_{jg}}{\partial z} \quad (۴)$$

رابطه بین غلظت جز  $j$  در فاز گاز و فاز مایع به صورت زیر نوشته می شود. در رابطه زیر  $H$  ضریب حلالیت جز  $j$  در مایع می باشد.

$$C_{jg}^i = \frac{C_{jl} |_{r=r_0}}{H_j RT} \quad (۵)$$

با توجه به این که فرآیند جذب مورد بررسی قرار می گیرد، شرایط اولیه و مرزی به صورت زیر نوشته می شود:

$$t = 0 \quad C_{jg} = C_{jg \text{ feed}} \quad (۶)$$

$$C_{jg} |_{z=0} = 0 \quad (۷)$$

## جدول ۲- مقادیر پارامترها برای دی اکسید کربن و

سولفید هیدروژن (۱۷)

Table 2. Values of the parameters of carbon dioxide and hydrogen sulfide (17)

دی اکسید کربن	سولفید هیدروژن	اجزاء
۰/۵۰۶۶۰	-۱/۰۰۳۱۹	A <sub>0</sub>
۲۷۱۸/۸	۳۷۴۴/۷	A <sub>1</sub>
-۶۵۱۹۱۹	-۹۳۵۶۷۴	A <sub>2</sub>
-۹۱۵/۸۴	۵۳۰۴۸	B <sub>0</sub>
۴/۳۱۸۸	-۳۰۸/۸۳	B <sub>1</sub>
-۰/۰۰۵۵۴	۰/۴۴۹۵۲	B <sub>2</sub>
-۱۹/۱۶۶۸	۴۲/۲۴۳۶	C <sub>0</sub>
۰/۰۲۹۲۱	-۰/۲۹۵۸۹	C <sub>1</sub>
۰/۰۰۰۱۲۷	۰/۰۰۰۵۳۶	C <sub>2</sub>

یافته ها

## صحت سنجی

با استفاده از مدل مورد نظر تغییرات فشار بر حسب زمان بی بعد مورد بررسی قرار گرفت و با داده های آزمایشگاهی چاوو و همکارانش (۱۴) مقایسه شد. همان طور که در شکل ۲ مشخص است اختلاف داده های آزمایشگاهی با آنچه مدل پیش بینی کرده است، کم می باشد.

## مدت زمان جذب

زمان جذب یکی از پارامترهای مهم و اثر گذار در این فرایند می باشد؛ چرا که مستقیماً تعیین می کند که خوراک گازی چه مدتی در تماس با مایع یونی درون پوسته باشد تا جذب گاز انجام شود. برای بهبود بهتر فرآیند جذب، در ابتدا زمان جذب ۹۰۰ ثانیه در نظر گرفته شده است، تا افت فشار حاصل از جذب گازی در مایع یونی [hemim][BF<sub>4</sub>] خالص در سمت پوسته مدول غشایی محاسبه شود. شکل ۳ داده های افت فشار گازهای اسیدی را در مدت زمان ۹۰۰ ثانیه برای سیستم مدول سرامیکی در سه دمای متفاوت نشان می دهد. حدود ۵۰ تا ۶۰٪ افت فشار در ۱۰۰ تا ۱۲۰ ثانیه اول رخ می دهد. بنابراین این امر می تواند قابل قبول باشد که زمان ماند گاز در سمت لوله

نرخ جذب گاز در مایع ساکن با زمان جذب نسبت عکس دارد (۱۵):

$$K_{jg} = \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t}} \quad (14)$$

مایع یونی مورد استفاده در این تحقیق [hemim][BF<sub>4</sub>] می باشد. ثابت هنری و ضریب نفوذ دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن در مایع یونی و حجم مولی جزئی به صورت زیر محاسبه می شوند (۱۷):

$$D = \sum_{i=0}^2 C_i \left(\frac{T}{K}\right)^i \quad (15)$$

$$\ln K_h = \sum_{i=0}^2 A_i \left(\frac{T}{K}\right)^{-i} \quad (16)$$

$$V_2^\infty = \sum_{i=0}^2 B_i \left(\frac{T}{K}\right)^i \quad (17)$$

که ثابت موجود در روابط فوق در جدول ۲ ارائه شده است (۱۷). واحد ثابت هنری مورد استفاده در معادله موازنه جرم

می باشد و با معادله زیر محاسبه می شود (۱۶):

$$H_j = \frac{1}{V_2^\infty K_h} \quad (18)$$

(ب) فاز مایع: به طور مشابه معادلات موازنه جرم و شرایط حاکم برای فاز مایع برای هر جزء [نوشته می شود (۱۴):

$$\frac{\partial C_{jl}}{\partial t} = D_{jl} \left( \frac{\partial^2 C_{jl}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{jl}}{\partial r} \right) \quad (19)$$

$$\text{at } t = 0 \quad (20)$$

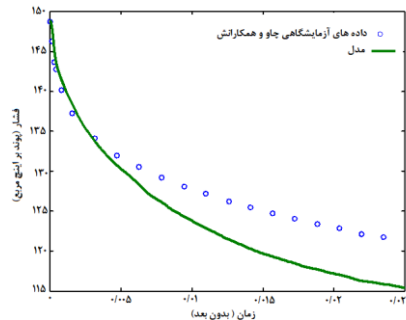
$$C_{jl} = 0 \quad (0 \leq z \leq L \text{ and } r_0 < r < r_e)$$

$$-D_{jl} \frac{\partial C_{jl}}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = K_{jg} \left( C_{jg} - \frac{C_{jl}|_{r=r_0}}{H_j RT} \right) \quad (21)$$

$$\frac{\partial C_{jl}}{\partial z} \Big|_{r=r_e} = 0$$

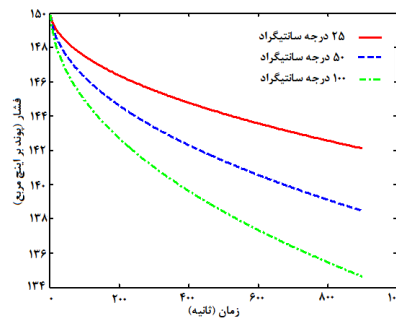
این معادلات به کمک نرم افزار Matlab حل شده اند که روش حل نیز روش تفاضل محدود می باشد.

۱۲۰ ثانیه در نظر گرفته شود. با بررسی کار چاوو و همکارانش (۱۴) رفتار مشابهی دیده شد.



شکل ۲- مقایسه مدل و داده های آزمایشگاهی چاوو و همکارانش

Figure 2. Comparison of model and Experimental data of Chau et al.

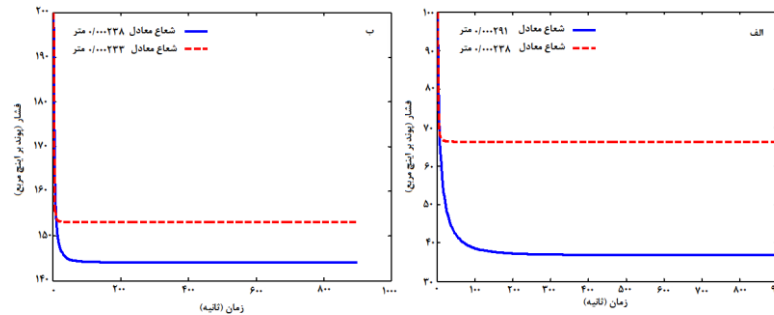


شکل ۳- تغییرات فشار در فاز گاز بر حسب زمان جذب در دمای ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ درجه سانتی گراد و فشار ۱۰۳۴kPag و شعاع معادل ۰/۰۰۳۶۸ متر در مدول سرامیکی

Figure 3. Pressure of gas phase as a function of absorption time at 25, 50 and 100 °C, pressure 1034 kPag, re=0.00368 m for ceramic modules

اول حدود ۵۰ تا ۶۰٪ افت فشار ناشی از جذب گاز رخ می دهد. چاوو و همکارانش (۱۴) مدت زمان ۳۰ ثانیه را برای یک مدول اندکی متفاوت با این مدول و نیز کوچکتر مناسب دانستند. در شکل ۴-الف می توان اثر شعاع معادل را مشاهده نمود که با افزایش سطح آزاد هاپل مقدار جذب در فشار ۶۸۹ kPag بیشتر شده است. همان طور که در شکل ۴-ب نیز می توان مشاهده کرد. با افزایش شعاع معادل از ۲۳۳ به ۲۳۸ میلی متر در فشار ورودی ثابت ۱۳۷۹ kPag و در دمای محیط میزان جذب افزایش می یابد.

در شکل ۳ می توان اثر دما را در مدول سرامیکی مشاهده نمود که با افزایش دما افت فشار بیشتر می شود. با افزایش دما از ۲۵ درجه سانتی گراد به ۱۰۰ درجه سانتی گراد مقدار فشار ۸ واحد بیشتر کاهش می یابد که نشان می دهد با افزایش دما مقدار جذب گازهای اسیدی افزایش می یابد. به همین ترتیب شکل ۴ اثر تغییر شعاع معادل در دمای ثابت را بر روی جذب در مدول PEEK-L II در مدت زمان ۹۰۰ ثانیه نشان می دهد. به دلیل مساحت سطح بر واحد حجم غشای بیشتر، جذب گاز خیلی سریع تری در این مدول صورت می گیرد. در ۳۰ ثانیه



شکل ۴- تغییرات فشار در فاز گاز بر حسب زمان جذب در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و الف) فشار ۶۸۹ kPag در شعاع

معادل ۰/۰۰۰۲۳۸ متر و ۰/۰۰۰۲۹۱ متر و ب) فشار ۱۳۷۹ kPag در شعاع معادل ۰/۰۰۰۲۳۸ و ۰/۰۰۰۲۳۳ متر

Figure 4. Pressure of gas phases as a function of absorption time at 25 °C and a) pressure 689 kPag at re=0.000238 and 0.000291 m, b) pressure 1379 kPag at re=0.000238 and 0.000233 m

داد که، الیاف در مدول PEEK-L II به صورت مارپیچی در یک رشته بافته شده‌اند؛ بنابراین محاسبه re با استفاده از روش هاپل با خطا همراه خواهد بود چرا که الیاف دستی در کنار هم فشرده شده‌اند. مقادیر re واقعی بایستی کمتر از مقادیر شعاع به دست آمده با روش هاپل باشد. از طرفی، حجم مرده زیادی در دو انتهای مدول فیبر توخالی وجود دارد که باعث می‌شود فشار انتهای مدول افزایش یابد. گاز در این حجم مرده در مدول غشای PEEK-L II در فرآیند جذب شرکت نخواهد کرد. بنابراین، افت فشار کمتر خواهد بود.

#### غلظت دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن

اثر تغییر دما بر روی غلظت دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن در سمت لوله اندازه‌گیری شده در سه دمای ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ درجه سانتی گراد در شکل ۵ نشان داده شده است. با مشاهده نتایج ارائه شده می‌توان گفت با افزایش دما در مدول سرمایی مقدار دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن بیشتری از غشا عبور می‌کند در همین غشا مقدار عبور دی اکسید کربن تابعیت بیشتری با دما دارد. این اثر پذیری بیشتر می‌تواند به دلیل اثر پذیری بیشتر ضریب نفوذ دی اکسید کربن از دما باشد. همچنین برای مدول PEEK-L II با افزایش فشار مقدار عبور گازهای اسیدی از غشا به طور قابل ملاحظه ای افزایش می‌یابد.

#### افت فشار در هنگام جذب

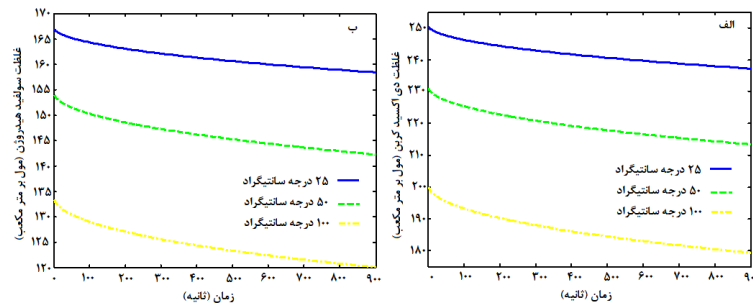
##### سیستم مدول غشایی سرمایی

مدول غشایی سرمایی برای جداسازی گازهای اسیدی با مایع یونی خالص [hemim][BF4] به عنوان جاذب مایع به کار گرفته شد. تغییرات فشار در بازه زمانی ۹۰۰ ثانیه در سه دمای ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ درجه سانتی گراد در فشار خوراک گازی ثابت اولیه برابر با ۱۰۳۴ کیلوپاسکال بررسی شد. افت فشار گاز در سمت لوله در شکل ۳ نشان داده شده است. کاهش فشار در هنگام جذب بر حسب زمان جذب رسم شده است. در تمامی دماها کاهش فشار تولید شده توسط مدل ریاضی به خوبی با نتایج مقالات گذشته مطابقت دارد (۱۸).

##### سیستم مدول غشای PEEK-L II

یک مدول غشای PEEK-L II و مایع یونی [hemim][BF4] خالص به عنوان جاذب مایع برای جذب استفاده شده است. محاسبات در فشار گاز خوراک ۶۸۹ و ۱۳۷۹ kPag و در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد انجام یافت. نتایج حاصل از مدل در شکل های ۴-الف و ۴-ب نمایش داده شده است. مقایسه نتایج شکل ۳ با شکل ۴ نشان می‌دهد که کاهش فشار به دست آمده در مدل ریاضی برای مدول PEEK-L II خیلی بیشتر از کاهش فشار به دست آمده از مدول سرمایی می‌باشد. دلیل آن را می‌توان این گونه توضیح





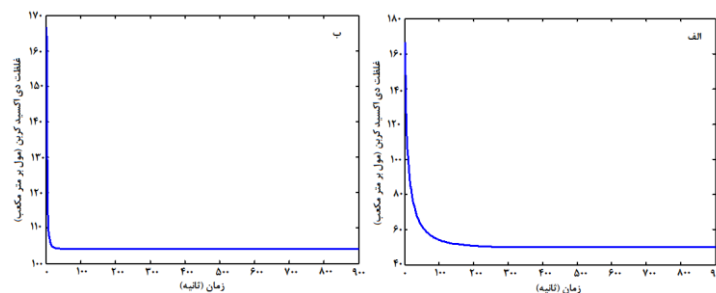
شکل ۵- غلظت الف) دی اکسیدکربن ب) سولفید هیدروژن در فاز گاز بر حسب زمان جذب در دمای ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ درجه

سانتی گراد و فشار ۱۰۳۴kPag و شعاع معادل ۰/۰۰۳۶۸ متر در مدول سرامیکی

Figure 5. Concentration of a) carbon dioxide, b) hydrogen sulfide of gas phase as a function of absorption time at 25, 50 and 100 °C and pressure 1034 kPag,  $re=0.00368$  m for ceramic modules

در شکل ۷ تغییرات غلظت این دو ماده در فاز مایع که از غشا عبور می کنند ارائه شده است. همان طور که مشاهده می گردد در ابتدا شیب تغییرات زیاد است و همان طور که از سطح شعاع به سمت سطح آزاد هایل جلو می رود تغییرات غلظت کم می شود که نشان می دهد بیشترین تغییرات غلظت در نزدیکی سطح شعاع می باشد و همچنین شیب تغییرات در نزدیکی های سطح آزاد هایل تقریباً صفر می باشد که این نشان دهنده درست بودن فرض سطح آزاد هایل است. همچنین مشاهده می شود که مقدار دی اکسید کربن بیشتری وارد فاز مایع می گردد که این امر با آنچه در فاز گاز در غشا روی داده انطباق دارد.

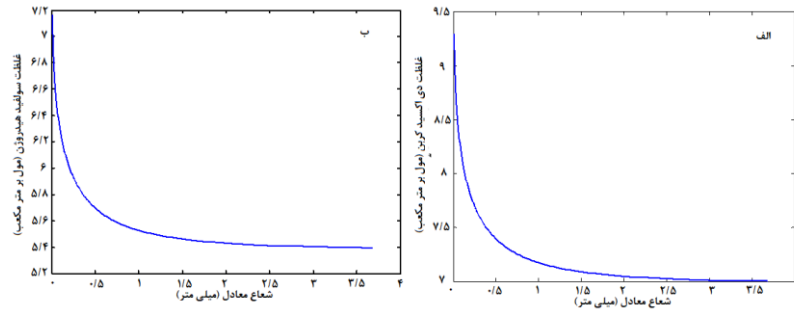
با توجه به شکل ۶ برای غلظت دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن می توان گفت که با کاهش قطر خارجی مقدار بازدهی غشا پایین می آید. این نتایج نشان می دهد که در مدول غشای سرامیکی به دلیل قطر زیاد لوله، کیفیت محصول برای هر دو جریان پایین می باشد، که باعث می شود خوراک گازی زیادی برای جذب نیاز باشد. با این حال، به دلیل مساحت تماس محدود در سمت لوله، تنها مقدار کمی گاز خوراک می تواند جذب شود. بنابراین، بیشتر احتمال دارد که توزیع غلظت گاز در طول لوله برای سیستم سرامیکی کاملاً توسعه یافته نبوده و کیفیت محصول کمتر باشد. علاوه بر این، با مدول PEEK-L II نتایج بهتری در مقایسه با مدول سرامیکی به دست می آید چرا که مساحت تماس موثر بیشتری دارد.



شکل ۶- غلظت دی اکسیدکربن در فاز گاز بر حسب زمان جذب در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و فشار ۶۸۹ kPag و شعاع

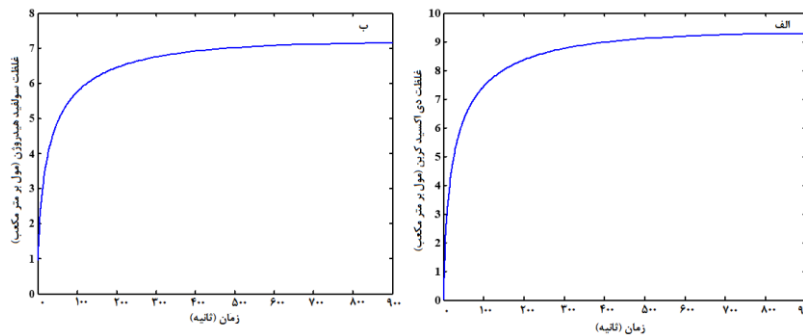
معادل الف) ۰/۰۰۰۲۹۱ (ب) ۰/۰۰۰۲۳۸ متر در مدول PEEK-L II

Figure 6. Carbon dioxide concentration of gas phase as a function of absorption time at 25 °C, pressure 689 kPag, a)  $re=0.000291$  m, b)  $re=0.000238$  m for PEEK-L II modules



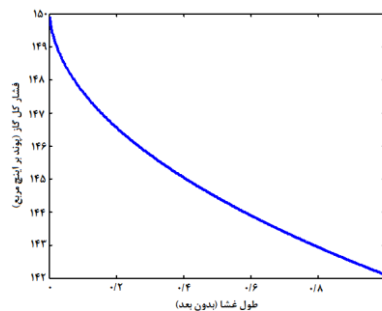
شکل ۷- غلظت الف) دی اکسید کربن و ب) سولفید هیدروژن بر حسب شعاع معادل در مایع یونی

Figure 7. Concentration of a) carbon dioxide and b) hydrogen sulfide as a function of equivalent radius at ionic liquid



شکل ۸ - غلظت الف) دی اکسید کربن و ب) سولفید هیدروژن با زمان در مایع یونی

Figure 8. Concentration of a) carbon dioxide and b) hydrogen sulfide via time at ionic liquid



شکل ۹- تغییرات فشار فاز گاز بر حسب طول غشا

Figure 9. Pressure of gas phase as a function of membrane length

زمان کاهش می یابد و مقدار کمتری از گاز ها وارد مایع یونی می شود.

در طول غشا فشار جریان گاز کاهش می یابد (شکل ۹) که بیانگر عبور دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن از غشا می باشد با پیشروی در طول غشا نیرو محرکه کاهش می یابد و در نتیجه مقدار عبور کاهش می یابد و شب تغییرات کاهش می یابد.

در شکل ۸ تغییرات غلظت دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن در مایع یونی بر حسب زمان نمایش داده شده است. با افزایش زمان غلظت این دو گاز در مایع یونی رو به افزایش می باشد. نکته قابل توجه این که در اوایل بازه زمانی شیب تغییرات (مقدار ورودی) بیشتر می باشد که این با نتایج شبیه سازی در فاز گاز مطابقت دارد. این تغییرات زیاد در اوایل بازه زمانی به دلیل این است که مایع یونی خالص وارد سیستم می شود و در ادامه با افزایش ورود دو گاز نیرو محرکه انتقال جرم در امتداد

## بحث و نتیجه گیری

یک مدل ریاضی جذب با اختلاف فشار برای بررسی رفتار گازهای اسیدی دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن در غشا و با حضور مایع یونی [BF<sub>4</sub>][hemim] به عنوان مایع جاذب مورد بررسی قرار گرفت. جذب دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن برای دو سیستم غشایی با مدول سرامیکی و PEEK-L II مورد بررسی قرار گرفت. افت فشار حین جذب و غلظت دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن با حل عددی مدل ریاضی بررسی شد. به دلیل مساحت سطح بر واحد حجم در مدول PEEK-L II، جذب گاز خیلی سریع تری در این مدل مشاهده می شود. برای مدول سرامیکی حدود ۵۰ تا ۶۰٪ افت فشار در ۱۰۰ تا ۱۲۰ ثانیه اول رخ می دهد. با بررسی کار چاوو و همکارانش (۱۴) رفتار مشابهی دیده شد. برای مدول PEEK-L II در ۳۰ ثانیه اول حدود ۵۰ تا ۶۰٪ افت فشار ناشی از جذب گاز رخ داد. بر خلاف لوله های کوچک سرامیکی کاهش فشار به دست آمده در مدل ریاضی برای مدول های PEEK-L II خیلی بیشتر از کاهش فشار به دست آمده از لوله های کوچک سرامیکی است.

با افزایش دما در مدول سرامیکی مقدار دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن بیشتری از غشا عبور می کند. در همین غشا مقدار عبور دی اکسید کربن تابعیت بیشتری با دما دارد و با افزایش دما مقدار بیشتری از غشا عبور می کند. همچنین برای مدول PEEK-L II با افزایش فشار مقدار عبوری برای هر دو ماده به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد. با افزایش دما از ۲۵ به ۱۰۰ درجه سانتی گراد، دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن بیشتری با مایع یونی جذب خواهد شد. مدول PEEK-L II نتایج بهتری در مقایسه با مدول سرامیکی نشان داد. مشابه این روند در مدل سازی عثمان و همکارانش مشاهده شد، با افزایش دما از ۲۹۵ تا ۳۵۳ کلین میزان جذب بیشتری از دی اکسید کربن را در غشای شیشه ای مشاهده کردند (۱۳).

تغییرات غلظت دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن با زمان در دو شعاع مختلف از غشا مورد مطالعه قرار گرفت. با کاهش قطر

خارجی مقدار بازدهی غشا پایین می آید. دایی و همکارانش این شکل از تغییرات را در جداسازی دی اکسید کربن مشاهده کردند که با کاهش قطر غشا، میزان جداسازی دی اکسید کربن کاهش یافت (۱۲). با افزایش زمان غلظت دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن در مایع یونی رو به افزایش می باشد. نکته قابل توجه این که در اوایل بازه زمانی شیب تغییرات (مقدار ورودی) بیشتر می باشد که این با نتایج شبیه سازی در فاز گاز مطابقت دارد. این تغییرات زیاد در اوایل بازه زمانی به دلیل این است که مایع یونی خالص وارد سیستم می شود و در ادامه با افزایش ورود دو گاز نیرو محرکه انتقال جرم کاهش می یابد و مقدار کمتری از گاز ها وارد مایع یونی می شود. تغییرات فشار کل جریان گاز در طول غشا مورد مطالعه قرار گرفت. در طول غشا فشار جریان گاز کاهش می یابد که بیانگر عبور دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن از غشا است. با پیشروی در طول غشا نیروی محرکه کاهش می یابد و در نتیجه مقدار عبور کاهش می یابد.

## References

1. Kohl, A.L., Nielsen, R., 1997. Gas purification. Gulf Professional Publishing.
2. Freire, M.G., 2016. Ionic-Liquid-Based Aqueous Biphasic Systems. Springer.
3. Bozym, D.J., Uralcan B.I., Limmer D.T., Pope M.A., Szamreta N.J., Debenedetti P.G., 2015. Anomalous Capacitance Maximum of the Glassy Carbon-Ionic Liquid Interface through Dilution with Organic Solvents. The Journal of Physical Chemistry, Vol. 6, pp. 2644-2648.
4. Clough, M.T., Geyer, K., Hunt, P.A., Son, S., Vagt, U., Welton, T., 2015. Ionic liquids: not always innocent solvents for cellulose. Green Chemistry, Vol. 17, pp. 231-243.

11. Farhan Mohshim, D., Mukhtar, H., Mon, Z., 2018. A study on carbon dioxide removal by blending the ionic liquid in mambrane synthesis. Separation and Purification Technology, Vol. 196, pp. 20-26.
12. Dai, Z., Usman, M., Hillestad, M., Deng, L., 2016. Modeling of a tubular membrane contactor for pre-combusion CO<sub>2</sub> capture using liquid: Influence of the membrane configuration, absorbent properties and operation parameters. Green Energy & Environment, Vol. 1, pp. 266-275.
13. Usman, M., Dai, Z., Hillestad, M., Deng, L. 2017. Mathematical modeling and validation of CO<sub>2</sub> mass transfer in a membrane contactor using ionic liquids for pre-combustion CO<sub>2</sub> capture. Chemical Engineering Research and Design, Vol. 123, pp. 377-387.
14. Chau, J., Obuskovic, G., Jie, X., Sirkar, K.K., 2014. Pressure swing membrane absorption process for shifted syngas separation: Modeling vs. experiments for pure ionic liquid. Journal of Membrane Science, Vol. 453, pp. 61-70.
15. Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., 2007. Transport phenomena, John Wiley & Sons.
16. Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., 1987. The properties of gases and liquids.
17. Shokouhi, M., Adibi, M., Jalili, A.H., Hosseini-Jenab, M., Mehdizadeh, A., 2010. Solubility and diffusion of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> in the ionic liquid 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. Journal of Chemical Engineering Data, Vol. 55, pp. 1663-1668.
5. Trujillo-Rodríguez, M.J., Afonso, A.M., Pino, V., 2016. Analytical Applications of Ionic Liquids in Chromatographic and Electrophoretic Separation Techniques. Ionic Liquids for Better Separation Processes, pp. 193-233.
6. Mokhtari Hosseini, Z.B., Shenavaei Zare, T., Kamalifar, Y., 2015. The Removal of CO<sub>2</sub> from Cement Plant Flue Gas by Sabzevar Natural Clinoptilolite. Journal of Chemical and Chemical Engineering of Iran, Vol. 34, pp. 63-72. (Persian)
7. Ashoubi, F., Mousavi, S.A., Roostaazad, R., 2014. Preparation of an Experimental Setup for Separation of Hydrogrn Sulfide and Carbon Dioxide from Methane by Using Membrane Contactor. Journal of Chemical and Chemical Engineering of Iran Vo. 33, pp. 21-30. (Persian)
8. Sanaeepour, H.R., Ebadi Amooghin, A., Moghadassi, A., Kargari, A., Ghanbari, D., Sheikhi Mehrabadi, Z., Gaemi, M., 2011. Study of the Gas Separation Properties of ABS/PVAc Novel Blend Membrane. Journal of Chemical and Chemical Engineering of Iran, Vol. 30, pp. 43-51. (Persian)
9. Althuluth, M., Overbeek, J.P., Wees, H.J., Zubeir, L.F., Haije, W.G., Berrouk, A., Peters, C.J. Kroon, M.C., 2015. Natural gas purification using supported ionic liquid membrane. Journal of Membrane Science, Vol. 484, pp. 80-85.
10. Gomez-Coma, L., Garea, A., Irabien, A., 2016. Carbon dioxide capture by [emim][AC] ionic liquid in a polysulfone hollow fiber mambrane contactor. International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 52, pp. 401-409.

for CO<sub>2</sub> separation. Journal of Membrane Science, Vol. 497, pp. 1-20.

18. Dai, Z., Noble, R.D., Gin, D.L., Zhang, X., Deng, L., 2016. Combination of ionic liquids with membrane technology: a new approach