

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Атласкина Мария Евгеньевна

**Физико-химические основы технологии мембранно -
абсорбционного газоразделения (МАГ) для удаления диоксида
углерода из метансодержащих газовых смесей**

2.6.15. Мембраны и мембранная технология (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в лаборатории мирового уровня «SMART полимерных материалов и технологий» **РХТУ им. Д.И. Менделеева**.

Научный руководитель профессор, доктор технических наук, **Воротынцев Илья Владимирович**, и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Официальные оппоненты:

профессор, доктор химических наук
Пенькова Анастасия Владимировна

доцент кафедры аналитической химии
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет»

Кандидат химических наук
Дибров Георгий Альбертович

доцент кафедры мембранной технологии
ФГБОУ ВО «Российский химико-
технологический университет имени Д.И.
Менделеева»

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Ордена Трудового Красного Знамени **Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук**»

Защита состоится 8 декабря 2023 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.08 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». (125047, г. Москва, Миусская пл., 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева, а также на официальном сайте https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/ федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат разослан « ____ » ноября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.08
кандидат технических наук

Атласкин Артем Анатольевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Природный газ, добываемый на различных месторождениях, существенно отличается по составу. Тем не менее, метан является основным компонентом природного газа, а его содержание варьируется в диапазоне от 75 до 90 %. Также, в состав входят этан, пропан, бутан и 1 – 3 % других высших углеводородов. Кроме того, природный газ содержит нежелательные примеси (вода, ртуть, азот, диоксид углерода и сероводород). Несмотря на то, что состав добываемого газа непостоянен, содержание основных компонентов, и, особенно, примесей, в товарном природном газе строго регламентировано. Поэтому, перед подачей в трубопровод, природный газ проходит подготовку, включающую удаление конденсата и свободной воды, удаление кислых газов, удаление водяных паров, удаление ртути, улавливание азота, а также извлечение жидких углеводородов, их фракционирование и очистку. В силу своей востребованности, потребление природного газа ежегодно увеличивается, а мировыми лидерами по его потреблению являются США, Россия и Китай. Поэтому переработка природного газа, безусловно, является крупнейшим направлением в сфере промышленной очистки и подготовки газов.

Одним из наиболее энергоемких этапов в технологическом маршруте подготовки природного газа является удаление примесей кислых газов (CO_2 и H_2S). В настоящее время повсеместно применяемой в промышленности технологией является химическая абсорбция с использованием водных растворов алканоломинов, таких как моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), триэтаноламин (ТЭА), диизопропаноламин (ДИПА), дигликоламин (ДГА) и метилдиэтаноламин (МДЭА). Несмотря на то, что это широко используемый метод, он имеет ряд недостатков, например потерю абсорбента, величина которой является одним из важнейших показателей работы аминовых установок, поскольку затраты на абсорбент составляют существенную часть эксплуатационных затрат. Основными причинами потери абсорбента являются унос газом (величина потери амина достигает $100 \text{ мг} \cdot \text{м}_{\text{газа}}^{-3}$), механические потери и термохимическая деструкция аминов, которая приводит к образованию стойких азотсодержащих соединений. Накопление труднорегенерируемых продуктов в системе приводит к повышению вязкости раствора, что ведет к росту нагрузки на насосы, увеличению коррозионной активности и, как следствие, уменьшению эффективности процесса газоочистки в целом.

Еще одним недостатком аминовых процессов являются высокие энергетические затраты, обусловленные главным образом стадией регенерации насыщенных растворов, а также значительные капитальные затраты в виду необходимости использования дорогостоящего перекачивающего оборудования и габаритности установок. Это отражается на себестоимости, которая находится в диапазоне 3 800 – 9 700 рублей (40 – 100 долларов США).

Одним из путей интенсификации процесса удаления кислых газов из природного газа является проведение абсорбции с использованием новых абсорбентов, например, растворов на основе МДЭА и дополнительных агентов, повышающих их сорбционную емкость. МДЭА, по сравнению с другими аминами характеризуется меньшей теплотой реакции с CO_2 и H_2S (1 340 и 1 047 кДж·кг⁻¹), что позволяет снизить затраты тепла на регенерацию абсорбента. В качестве добавки в растворах МДЭА возможно использование ионных жидкостей (ИЖ), поскольку они обладают уникальными свойствами: низким давлением насыщенных паров, термической стабильностью и высокой сорбционной емкостью по отношению к кислым газам. За счет сочетания различных катионов и анионов или введения функциональных групп возможно варьирование их физико-химических свойств. Кроме того, большинство ИЖ с высокой сорбционной емкостью по CO_2 имеют анион, содержащий атомы фтора (например, бис(трифторметилсульфонил)имид $([\text{Tf}_2\text{N}]^-)$, тетрафторборат $([\text{BF}_4]^-)$, гексафторфосфат $([\text{PF}_6]^-)$). Фторсодержащие анионы склонны к гидролизу, в результате которого может образовываться фтористый водород, что повышает класс опасности производств и является ограничивающим фактором их применения. Поэтому с точки зрения создания новых сорбентов для улавливания кислых газов большое значение приобретает разработка новых бесфторных экологически безопасных соединений.

Наряду с разработкой новых сорбционных материалов большой интерес вызывают новые подходы, обеспечивающие отказ от энергоемких методов химической абсорбции. Мембранные методы, являясь безреакционными процессами, представляются перспективным способом снижения энергопотребления и повышения экономической эффективности очистки природного газа. Уникальный гибридный метод – мембранно-абсорбционное газоразделение (МАГ) обеспечивает разделение без фазовых переходов в однообъемном массообменном аппарате и не требует дополнительного подвода и отвода тепла. Применение в этом процессе жидких

абсорбентов повышает селективность, при этом газоразделительная мембрана обеспечивает регенерацию абсорбента в непрерывном стационарном режиме.

Степень разработанности темы. В работе Малдуна и соавторов¹ была показана способность CO₂ хорошо растворяться в ИЖ, содержащей бис(2-этилгексил)сульфосукцинат. При высоком давлении (9 МПа) растворимость CO₂ в бис(2-этилгексил)сульфосукцинате тетрабутиламмония ([N₄₄₄₄][doc]) была почти идентична растворимости в 1-гексил-3-метилимидазолий трис (пентафторэтил) трифторфосфат [hmim][eFAP] – одной из наиболее эффективных фторированных ИЖ (молярная доля CO₂ в растворе достигла 0.8). По мнению авторов, анион [doc] имеет несколько особенностей, которые приводят к хорошим значениям растворимости CO₂, а именно наличие карбонильной функциональной группы и длинных разветвленных алкильных цепей. Также в последнее время внимание привлекают ионные жидкости на основе фосфония, поскольку они имеют низкую вязкость, демонстрируют хорошую термическую стабильность и низкую горючесть, что благоприятно сказывается на работе при высоких температурах, а также относительно недорого.

Чтобы преодолеть ограничения реакционной способности растворов МДЭА и повысить способность поглощать диоксид углерода, возможно создание новых абсорбционных растворов. Так, есть работы, где описана добавка в поглощающие растворы ионных жидкостей в качестве дополнительных агентов для увеличения скорости реакции, что приводит к увеличению скорости абсорбции CO₂ путем добавления ограниченного количества [bmim][BF₄] в водный раствор МДЭА². Также было показано, что системы, содержащие ИЖ в качестве компонента, характеризуются повышенной растворимостью CO₂, а их вязкости ниже, чем у чистых ИЖ. Было показано, что 1 кг абсорбента может поглотить 3.6 моль CO₂, что демонстрирует потенциал таких комбинированных систем³. В работе⁴ представлен метод комбинации газоразделительных мембран с движущимися жидкими носителями который позволил снизить концентрацию CO₂ до 4 мол.% из технологического процесса в одну стадию.

¹ Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids / M.J. Muldoon, Sudhir N. V. K. Aki, J. L. Anderson et al. // J. Phys. Chem. B. –2007.- Vol. 111.- № 30.- P. 9001–9009.

² Ahmady A. Experimental investigation on the solubility and initial rate of absorption of CO₂ in aqueous mixtures of methyl-diethanolamine with the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate / A. Ahmady, M.A. Hashim, M.K. Aroua // J. Chem. Eng. Data. –2010.- Vol. 55.- № 12.- P. 5733–5738.

³ Density, Viscosity, and Performances of Carbon Dioxide Capture in 16 Absorbents of Amine + Ionic Liquid + H₂O, Ionic Liquid + H₂O, and Amine + H₂O Systems / Y. Zhao, X. Zhang, S. Zeng, et al. // J. Chem. Eng. Data. –2010. - Vol. 55. - № 9. - P. 3513–3519.

⁴ Membrane contactor air conditioning system: Experience and prospects / V.V. Usachov, V.V. Teplyakov, A.Yu. Okunev, et. al. // Separation and Purification Technology. –2007.- Vol. 57.- P. 502–506.

Целью работы является разработка подхода для повышения эффективности процесса удаления примесных кислых газов (диоксид углерода и сероводород), содержащихся в потоке природного газа, путем создания новых абсорбционных растворов на основе алканоламинов с ионными жидкостями и их применения в качестве абсорбентов в новом гибридном разделительном процессе – мембранно-абсорбционном газоразделении (МАГ).

Задачи работы.

1. Синтез ИЖ с бесфторными анионами, идентификация их структуры и определение их сорбционных свойств по отношению к CO_2 .
2. Получение абсорбционных растворов на основе МДЭА, имеющих в качестве компонента синтезированные ИЖ и воду в различных соотношениях. Выбор наиболее перспективного состава раствора.
3. Экспериментальное определение сорбционных свойств полученных растворов, по отношению к CO_2 .
4. Экспериментальное определение селективности полученных растворов по компонентам модельной газовой смеси на основе CH_4 , содержащей примеси CO_2 и H_2S . Определение наиболее перспективного состава абсорбционного раствора.
5. Определение эффективности процесса удаления CO_2 и H_2S методом мембранно-абсорбционного газоразделения на примере 3-х и 8-ми компонентных газовых смесей.

Научная новизна.

Впервые синтезированы новые ионные соединения: 1-гексилпиридиния бис(2-этилгексил)сульфосукцинат ($[\text{HPyr}][\text{Doc}]$), 1-этил-1-метилпирролидиния бис(2-этилгексил)сульфосукцинат ($[\text{EMPyrr}][\text{Doc}]$), тригексилтетрадецилфосфония индазолида ($[\text{P}_{66614}][\text{Inda}]$) и бис(2-гидроксиэтил) диметиламмония глицинат ($[\text{BHEDMA}][\text{Gly}]$).

Впервые получены новые абсорбционные растворы на основе метилдиэтанолamina, имеющие в качестве компонентов ионные соединения бис(2-гидроксиэтил) диметиламмония глицината и таурата ($[\text{BHEDMA}][\text{Gly}]$ и $[\text{BHEDMA}][\text{Tau}]$) и воду в различных соотношениях.

Впервые экспериментально определены селективности полученных абсорбционных растворов по компонентам тройной газовой смеси $\text{CH}_4 / \text{CO}_2 / \text{H}_2\text{S}$ при

различных величинах давления газовой смеси (0.13 – 0.37 МПа) для оценки поведения системы при повышении давления.

Экспериментально определен наиболее эффективный состав раствора, с точки зрения его сорбционной емкости по отношению к диоксиду углерода и сероводороду среди рассмотренных.

Предложена новая конфигурация мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля на основе полволоконных мембран с целью оптимизации соотношения объема абсорбента к площади мембраны и повышения эффективности массообменного процесса.

Впервые выполнена экспериментальная оценка эффективности процесса мембранно-абсорбционного газоразделения в задачах удаления примесей диоксида углерода и сероводорода на примере разделения модельной трехкомпонентной и приближенной по составу к природному газу восьмикомпонентной газовой смеси. В результате исследования была продемонстрирована перспективность рассмотренного полволоконного мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля с использованием предложенных абсорбционных растворов.

Теоретическая и практическая значимость. Фундаментальное значение комплексного подхода заключается в создании и исследовании новых абсорбционных растворов с точки зрения изучения их физико-химических свойств, а прикладная значимость обоснована оптимизацией процесса подготовки природного газа методом мембранно-абсорбционного газоразделения. Результаты работы имеют ценность для оптимизации традиционного метода очистки природного газа от кислых газов – аминовая очистка за счет создания новых абсорбентов кислых газов, а также за счет внедрения дополнительного мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля в технологические схемы.

Методология и методы исследования. Для достижения обозначенной цели были использованы такие методы и подходы, как: методики органического синтеза на основе реакции получения четвертичных аммониевых солей и ионообменных реакций, методы спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК) с целью идентификации синтезированных соединений, метод вискозиметрии Штабингера для определения вязкости и плотности полученных абсорбционных растворов, манометрический метод определения сорбционных свойств синтезированных ИЖ, гравиметрический метод

определения сорбционных свойств полученных абсорбентов, метод газовой хроматографии для определения состава газовых смесей, метод обращенной газовой хроматографии для определения сорбционных свойств синтезированных ИЖ и метод статистической обработки полученных экспериментальных данных.

Положения, выносимые на защиту:

1. Синтез ионных жидкостей на основе четвертичного аммониевого катиона с анионами таурата и глицината и их характеристика методами ЯМР и ИК спектроскопии.
2. Экспериментальное исследование сорбционной емкости водных растворов МДЭА с различным содержанием ИЖ [BHEDMA][Tau] и [BHEDMA][Gly] по отношению к CO₂.
3. Экспериментальное исследование сорбционной емкости водных растворов МДЭА, содержащих синтезированные ИЖ [BHEDMA][Tau] и [BHEDMA][Gly] по компонентам в газовой смеси (CH₄ / CO₂ / H₂S).
4. Экспериментальная оценка эффективности мембранно-абсорбционного метода газоразделения с применением водного раствора МДЭА, содержащего [BHEDMA][Gly].
5. Применение нового мембранно-абсорбционного газоразделительного полуволоконного модуля в процессе удаления кислых газов из метансодержащих газовых смесей.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов работы обеспечена высоким теоретическим и экспериментальным уровнем исследований; воспроизводимостью результатов; системным подходом к анализу работ в области газоразделения и применением современного высокоточного оборудования, а также традиционных методов и подходов к представлению и численной обработке экспериментальных данных.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на XXVI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, республика Марий Эл, август 2020), XIX Всероссийской молодежной научно-технической конференции, посвященной 75-летию Победы в Великой Отечественной войне (Нижний Новгород, октябрь 2020 г.); XXVI Нижегородской сессии молодых ученых (Нижний Новгород, май 2021 год); XXV Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, апрель 2022 г.);

XXI Всероссийской молодежной научно-технической конференции, посвященной 105-летию Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева «Будущее технической науки» (Нижний Новгород, май 2022 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 6 работ в материалах всероссийских и международных конференций. Получен 1 патент РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка работ, опубликованных автором. Общий объем работы 116 страниц, включая 53 рисунка, 21 таблицу и библиографию из 150 наименований.

Благодарности. Ряд исследований проведен при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (FSSM-2021-0014 и FSSM-2022-0005), грантов Российского научного фонда (№ 22-79-10222 и № 23-79-10288) и гранта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 20-38-90207). Автор выражает глубокую признательность научному руководителю – Воротынцеву И.В., а также, Атласкину А.А., Воротынцеву В.М., Воротынцеву А.В., Казариной О.В., Петухову А.Н., работникам и аспирантам ННГУ им. Н.И. Лобачевского, РХТУ им. Д.И. Менделеева и НГТУ им. Р.Е. Алексеева за содействие в подготовке настоящей работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

В первой главе (Обзор литературных источников) обобщены современные методы очистки природного газа от диоксида углерода и сероводорода. На основе обзора приведено обоснование необходимости разработки комплексного подхода к решению проблемы очистки природного газа от диоксида углерода и сероводорода.

Во второй главе описаны методы и подходы, применяемые в процессе выполнения настоящей диссертационной работы. Были синтезированы новые ионные соединения для улавливания CO_2 . Определены их сорбционные характеристики. С целью определения сорбционных свойств полученных растворов была разработана экспериментальная установка для определения абсорбционной емкости растворов к компонентам в газовой смеси.

В рамках экспериментального изучения функционирования мембранно-абсорбционного аппарата был разработан газоразделительный радиальный модуль (рисунок 1). Эффективность разделения применяемого метода – мембранно-абсорбционного газоразделения (МАГ) для удаления кислых газов оценивали на примере разделения двух специально приготовленных газовых смесей, которая представлена зависимостью содержания метана в потоке ретентата от величины доли отбора.

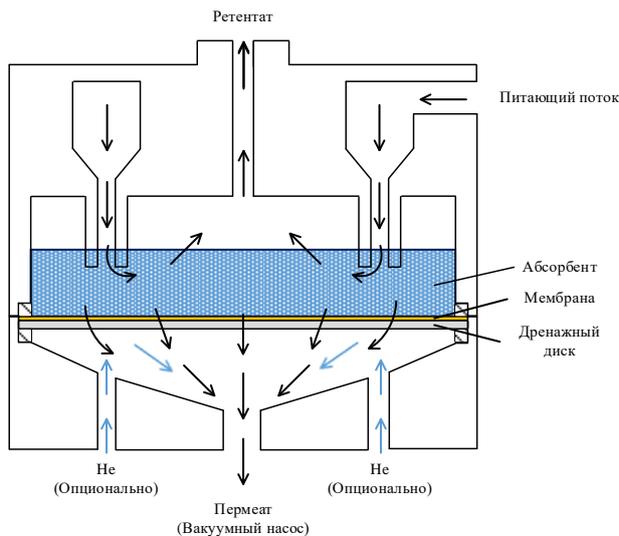


Рисунок 1 – Принципиальная схема радиального МАГ модуля.

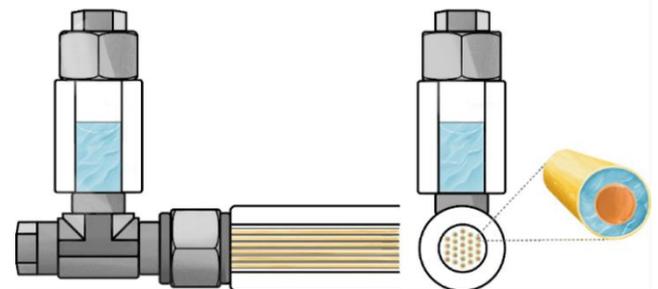


Рисунок 2 – Принципиальная схема волоконной МАГ ячейки

С целью интенсификации газоразделительного процесса (увеличения площади мембраны в ед. объема модуля и уменьшения слоя абсорбента) конструкция газоразделительного мембранно-абсорбционного модуля была оптимизирована путем использования полых волокон вместо плоской мембраны. Принципиальная схема модуля приведена на **рисунке 2**. Для проведения оценки эффективности нового мембранно-абсорбционного модуля для задач переработки природного газа, а именно, для удаления примесей кислых газов, были приготовлены специальные газовые смеси (таблица 1). При этом обе газовые смеси содержат малые концентрации ксенона, наличие которого в природном газе подтверждается сведениями, полученными в результате проведенного патентного анализа⁵. В качестве жидкого абсорбента в

⁵ Пат. 2 466 086 Российская Федерация, МПК C01B 23/00, B01D 53/00. Способ получения ксенонового концентрата из природного горючего газа, продуктов его переработки, включая техногенные отходящие газы, и устройство для его реализации (варианты) / Сметанников В.П., Орлов А.Н., Малинин Н.Н., Семенова О. П.; заявители и патентообладатели Сметанников В.П., Орлов А.Н., Малинин Н.Н., Семенова О. П. - N 2010105321/05; заявл. 16.02.2010; опубл. 10.11.2012.

процессе улавливания кислых газов с помощью мембранно-абсорбционного модуля на полых волокнах использовался 30 мас.% водный раствор МДЭА, а также аналогичный раствор, содержащий 20 масс.% [BHEDMA][Gly].

Таблица 1 – Состав исследуемых газовых смесей по данным ГХ анализа

	C, мол. %							
	CH ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₃ H ₈	N ₂	C ₄ H ₁₀	H ₂ S	Xe
Смесь 1	75.68	7.41	5.40	4.53	3.01	2.47	1.39	0.11
Смесь 2	94.50	-	5.35	-	-	-	-	0.15

В третьей главе приведены результаты исследований. По экспериментальным данным наиболее эффективной ионной жидкостью из синтезированных на первом этапе является [P₆₆₆₁₄][Inda], поскольку она обладает наибольшей сорбционной емкостью по CO₂ по сравнению с [H₂Pyrr][Doc] и [EM₂Pyrr][Doc]. Во всем исследованном диапазоне температур и давлений значения растворимости CO₂ в [P₆₆₆₁₄][Inda] выше в несколько раз чем в других исследованных ИЖ. Так, при температуре 313.15 К и давлениях ~ 0.4 МПа значение сорбционной емкости для [P₆₆₆₁₄][Inda] (1.647 моль_{CO₂} · кг⁻¹_{ИЖ}) выше более чем в 12 раз, по сравнению с [H₂Pyrr][Doc] и [EM₂Pyrr][Doc]. Кроме того, значение вязкости [P₆₆₆₁₄][Inda] (177.12 мПа·с) при 313.15 К и атмосферном давлении меньше чем те же значения для [H₂Pyrr][Doc] (1895.2 мПа·с) и [EM₂Pyrr][Doc] (2670 мПа·с) в 10 и 15 раз, соответственно. Экспериментальное определение сорбционной емкости растворов алканоламинов показало, что наиболее эффективным абсорбентом является 30% водный раствор МДЭА, поэтому дальнейшие эксперименты были выполнены с использованием этого абсорбента.

Была проведена экспериментальная оценка предложенного метода – МАГ, для задач удаления кислых газов из метан-содержащих газовых смесей на примере разделения двух бинарных газовых систем CH₄/CO₂ и CH₄/H₂S с содержанием примеси 20 и 5 мол.%, соответственно. В качестве абсорбционного раствора был использован раствор синтезированной ИЖ - [P₆₆₆₁₄][Inda] в МДЭА (5 об.%). Ранее полученные результаты при использовании имидазолиевых ИЖ были использованы в качестве эталона. Такой подход к проведению исследования позволяет провести оценку целесообразности применения [P₆₆₆₁₄][Inda] в качестве сорбента в этой технологии. Результаты этого исследования приведены на рисунке 3.

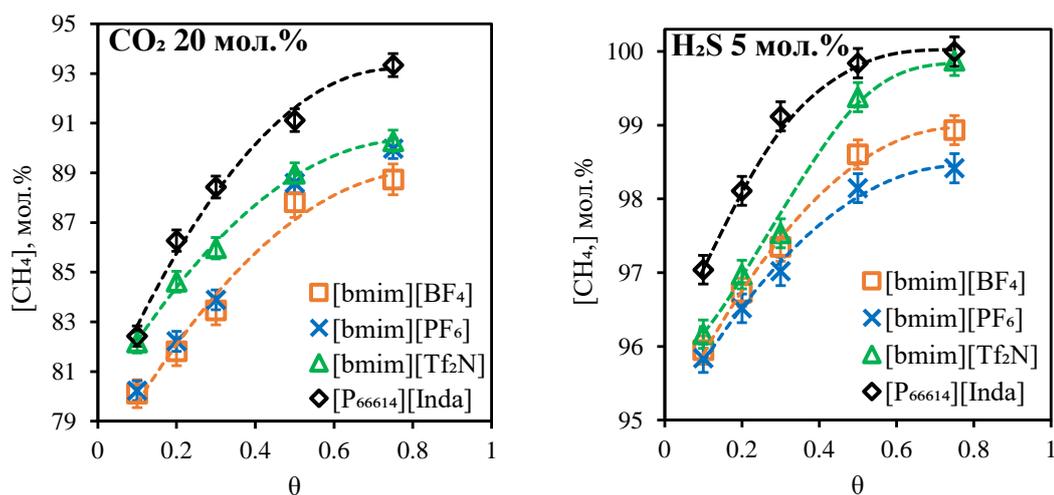


Рисунок 3 – Содержание CH_4 в потоке ретентата в зависимости от величины доли отбора (θ) при разделении бинарной газовой смеси CH_4/CO_2 при начальном содержании CO_2 20 мол.% (слева) и при разделении бинарной газовой смеси $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$ при начальном содержании H_2S 5 мол.% (справа) использованием имидазолиевых ИЖ и синтезированной $[\text{P}_{66614}][\text{Inda}]$.

Абсорбент, содержащий $[\text{P}_{66614}][\text{Inda}]$, обеспечивает более высокую эффективность разделения по сравнению с ранее изученными ИЖ во всем исследованном интервале величин доли отбора. Таким образом, случае разделения бинарной газовой смеси на основе метана с примесью CO_2 (20 мол.%) разница в концентрации метана, которая достигается с помощью $[\text{bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ и $[\text{P}_{66614}][\text{Inda}]$, составляет более 3 мол.% (достигнутая концентрация метана составила 93.341 мол.%). В случае разделения бинарной газовой смеси на основе метана с примесью H_2S (5 мол.%) при использовании раствора с $[\text{P}_{66614}][\text{Inda}]$ достигнутая концентрация метана составила 99.998 мол.%.

По результатам предварительных измерений была установлена необходимость создания альтернативных сорбционных систем, отвечающих ранее обозначенным требованиям и выгодно отличающихся стоимостью исходных веществ. В связи с этим, проведен и подробно описан синтез ионных соединений четвертичного аммония – ацетата, таурата и глицината бис(2-гидроксиэтил) диметиламмония. Определены их сорбционные свойства методом обращенной газовой хроматографии. Значения растворимости CO_2 при температуре 313.15 К увеличиваются в ряду: $[\text{BHEDMA}][\text{Ac}]$ ($0.044 \text{ моль}_{\text{CO}_2} \cdot \text{кг}^{-1}_{\text{ИЖ}}$) < $[\text{BHEDMA}][\text{Tau}]$ ($0.097 \text{ моль}_{\text{CO}_2} \cdot \text{кг}^{-1}_{\text{ИЖ}}$) < $[\text{BHEDMA}][\text{Gly}]$ ($0.107 \text{ моль}_{\text{CO}_2} \cdot \text{кг}^{-1}_{\text{ИЖ}}$). В связи с этим, для последующих исследований были выбраны соединения $[\text{BHEDMA}][\text{Tau}]$ и $[\text{BHEDMA}][\text{Gly}]$.

Экспериментальную оценку сорбционной емкости растворов к CO_2 с различным содержанием ионных компонентов проводили гравиметрическим методом. По результатам эксперимента определено, что в случае растворов с [BHEDMA][Tau] наиболее перспективным абсорбентом является раствор с массовым содержанием ионного компонента 20% (по сравнению с чистым раствором, сорбционная емкость увеличилась на 10% и составила $1.69 \text{ моль}_{\text{CO}_2} \cdot \text{кг}^{-1}_{\text{раствора}}$).

В растворах с [BHEDMA][Gly] наибольшей сорбционной емкостью обладает раствор, содержащий 30 мас.% ИЖ ($3.00 \text{ моль}_{\text{CO}_2} \cdot \text{кг}^{-1}_{\text{раствора}}$), однако поскольку это значение практически не отличается от значения сорбционной емкости для 20% раствора ($2.98 \text{ моль}_{\text{CO}_2} \cdot \text{кг}^{-1}_{\text{раствора}}$), но насыщение происходит медленнее, и с повышением концентрации ионного компонента с 20 мас.% до 30 мас.% вязкость раствора повышается в 1.5 раза. Поэтому было принято решение дальнейшие исследования проводить с растворами МДЭА 30 мас.% / H_2O 50 мас.% / ИЖ 20 мас.%.

Затем, была проведена экспериментальная оценка сорбционной емкости этих растворов к компонентам в газовой смеси CH_4 (93.38 мол.%) – CO_2 (6.15 мол.%) – H_2S (0.47 мол.%) (таблица 2). Фактор разделения в данном случае определяется отношением факторов извлечения компонента кислого газа к основному компоненту газовой смеси.

Фактор извлечения компонента А из исходной фазы (1) в фазу (2):

$$R_A = \frac{Q_A}{(Q_A)_0} \cdot 100,$$

где Q_A – количество газового компонента А, выделенное в фазу 2 (абсорбент) (моль), $(Q_A)_0$ – количество газового компонента А в исходной фазе (моль).

Далее было выполнено экспериментальное определение эффективности полученных растворов в процессе удаления кислых газов из природного газа методом МАГ на примере половолоконного модуля. Изначально процесс газоразделения проводили с использованием трехкомпонентной газовой смеси. Из представленной зависимости концентрации метана от величины доли отбора (рисунок 4) видно, что для раствора МДЭА-вода, не содержащего ионный компонент, максимально достигнутая концентрация метана в потоке ретентата составила 98.76 мол.%.

Таблица 2 – Значения сорбционных емкостей различных растворов по отношению к компонентам тройной газовой смеси

Раствор	Фактор извлечения, %			Фактор разделения	
	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	CO ₂ /CH ₄	H ₂ S/CH ₄
Давление, МПа	0.13				
МДЭА 30% / H ₂ O 70%	0.7	35.5	85.3	48.5	116.7
МДЭА 30% / H ₂ O 50% / [BHEDMA] [Tau] 20%	0.7	32.4	85.3	46.8	123.3
МДЭА 30% / H ₂ O 50% / [BHEDMA] [Gly] 20%	0.7	45.1	86.4	64.4	123.4
Давление, МПа	0.37				
МДЭА 30% / H ₂ O 70%	2.3	31.2	81.6	13.6	35.7
МДЭА 30% / H ₂ O 50% / [BHEDMA] [Tau] 20%	3.4	20.1	81.7	6.0	24.2
МДЭА 30% / H ₂ O 50% / [BHEDMA] [Gly] 20%	2.4	39.8	90.0	16.7	37.8

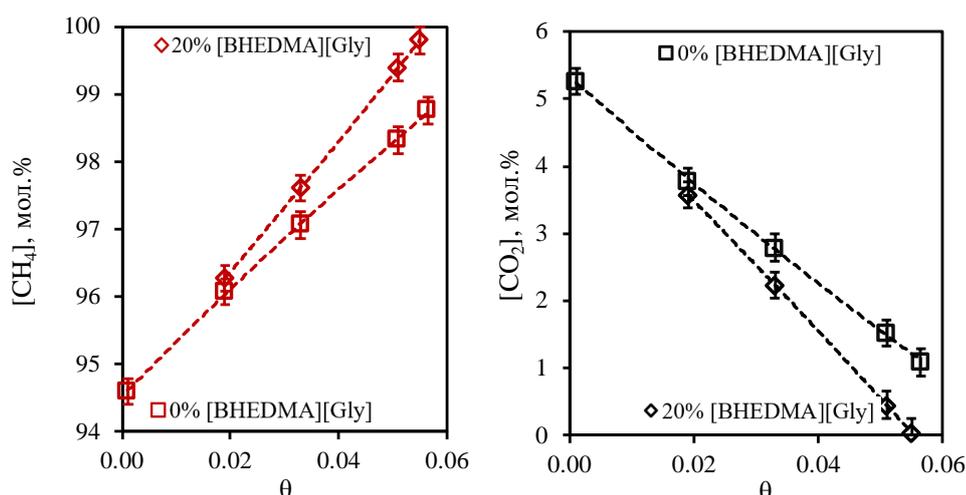


Рисунок 4 – Зависимость содержания CH₄ (слева) и CO₂ (справа) в потоке ретентата от величины доли отбора при разделении трехкомпонентной газовой смеси с помощью полуволоконного МАГ модуля.

В случае применения раствора, содержащего ионную жидкость, максимально достигнутая концентрация этого компонента в потоке ретентата составила 99.80 мол.%. Так, при добавлении 20 мас.% [BHEDMA][Gly] в абсорбент концентрация метана в потоке ретентата увеличилась на 6% относительно его начальной концентрации в смеси, и на 1% относительно достигнутой концентрации метана в водном растворе МДЭА.

При этом, проведение процесса при максимальном значении доли отбора (0.06) позволяет снизить концентрацию диоксида углерода в отбираемом потоке ретентата с

5.35 до 1.08 мол. % при использовании раствора без ИЖ, и до 0.04 мол. % при использовании раствора, содержащего ИЖ.

Затем, осуществлялось разделение восьмикомпонентной газовой смеси. На рисунке 5 представлена зависимость концентрации метана, диоксида углерода и сероводорода в потоке ретентата от величины доли отбора. При проведении процесса с долей отбора 0.05 – 0.07, в случае применения водного раствора МДЭА содержание метана изменяется в диапазоне от 79.10 до 80.38 мол.%. Это свидетельствует о незначительном влиянии доли отбора на концентрацию основного компонента смеси. В случае применения водного раствора МДЭА, содержащего [BHEDMA][Gly], содержание метана в потоке ретентата изменяется в диапазоне от 79.50 до 80.71 мол.%, что также подтверждает ранее озвученный тезис. Учитывая начальное содержание этого компонента в смеси (75.68 мол.%), можно сделать вывод о том, что проведение процесса МАГ с применением водного раствора МДЭА способствует незначительному концентрированию метана в отбираемом потоке, однако при добавлении в раствор 20 мас.% [BHEDMA][Gly] максимально достигнутая концентрация метана в ретентате увеличилась на 7% относительно его начального содержания в смеси.

При этом, увеличение доли отбора сопровождается снижением содержания диоксида углерода в потоке ретентата, отбираемом из мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля в случае применения обоих абсорбционных растворов. Проведение процесса при значении доли отбора 0.07 как в случае применения раствора МДЭА-вода, так и раствора МДЭА/Н₂О/ИЖ, позволило снизить содержание диоксида углерода с 5.40 до 0.24 и 0.07 мол.%, соответственно. Таким образом, при проведении процесса с долей отбора равной 0.07, концентрация диоксида углерода относительно его начальной концентрации снижается на 82% (водный раствор МДЭА) и на 99% (раствор МДЭА-вода-ИЖ).

При доли отбора равной 0.05 концентрация сероводорода составляет 1.07 мол.% в случае применения раствора без ИЖ, и 0.78 мол.% в случае применения раствора с ИЖ, а при доле отбора равной 0.07 концентрация сероводорода снизилась с 1.39 до 0.75 и 0.23 мол.%, соответственно. Таким образом, в результате проведения этого процесса также наблюдали снижение содержания сероводорода относительно его начальной концентрации в смеси на 46% для раствора МДЭА-вода. Добавление в абсорбент 20 мас.% синтезированной ионной жидкости позволило снизить концентрацию сероводорода в потоке ретентата относительно его концентрации в исходной смеси на

83%. Так, при реализации процесса газоразделения при значении доли отбора равном 0.07, состав потока газа, отбираемого в качестве ретентата представлен в таблице 3.

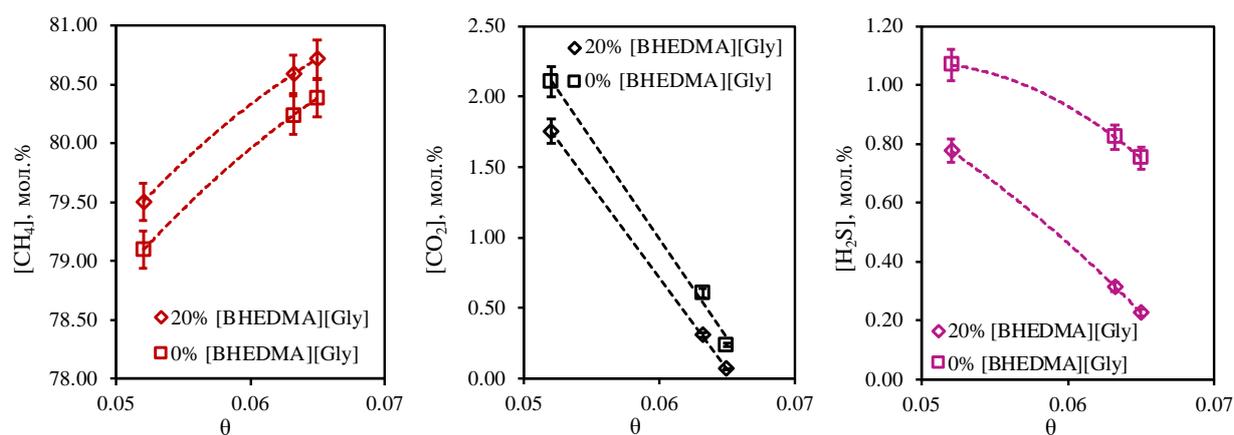


Рисунок 5 – Зависимость содержания метана, диоксида углерода и сероводорода (слева направо) в потоке ретентата от величины доли отбора при разделении восьмикомпонентной газовой смеси с помощью МАГ половоколонного модуля

Таблица 3 – Состав потока ретентата в результате проведения процесса МАГ на примере разделения 8-ми компонентной газовой смеси

Абсорбент	C, мол. %							
	N ₂	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	H ₂ S	Xe	C ₄ H ₁₀
МДЭА/Н ₂ О	3.34	80.38	0.24	7.86	4.81	0.75	0.12	2.50
МДЭА/Н ₂ О/[BHEDMA][Gly]	3.35	80.71	0.07	7.90	4.83	0.23	0.12	2.80

Процесс мембранно-абсорбционного газоразделения, реализуемый при доле отбора равной 0.07 обеспечивает значительное снижение концентрации примесей кислых газов (CO₂ и H₂S) с увеличением концентрации метана и сохранением других компонентов в потоке ретентата, что говорит о высокой селективности процесса и высокой степени извлечения углеводородов (до 99 %). Важно отметить, что применение нового абсорбента, содержащего синтезированную [BHEDMA][Gly] обеспечивает более эффективное удаление примесей кислых газов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы были синтезированы новые соединения с бесфторными анионами. Определены их сорбционные свойства по отношению к CO₂. Проведена апробация мембранно-абсорбционного метода газоразделения с использованием радиального модуля на примере разделения двух бинарных газовых смесей. Наиболее перспективным поглотителем CO₂ из исследуемых определен раствор МДЭА, содержащий ИЖ [P₆₆₆₁₄][Inda].

С целью повышения интенсификации процесса газоразделения и снижения затрат на исходные компоненты для синтеза ионных соединений был выполнен синтез новых ИЖ на основе четвертичного аммониевого катиона, а также оптимизирована конструкция газоразделительного мембранного модуля путем использования полых волокон вместо плоской мембраны. На основании экспериментального определения сорбционных свойств новых ИЖ, [BHEDMA][Tau] и [BHEDMA][Gly] были выбраны как наиболее перспективные абсорбенты CO₂. Определены наиболее эффективные соотношения компонентов в комбинированных системах МДЭА-ИЖ-вода для поглощения CO₂. Экспериментально определены селективности полученных абсорбционных растворов с [BHEDMA][Tau] и [BHEDMA][Gly] по компонентам газовой смеси CH₄ / CO₂ / H₂S. Определена эффективность наиболее перспективного абсорбционного раствора в процессе удаления кислых газов из природного газа методом мембранно-абсорбционного газоразделения с использованием полуволоконного модуля. Показана перспективность предложенного метода газоразделения с использованием полученных абсорбционных растворов.

Настоящая технология может быть применена в газоперерабатывающей промышленности для снижения энергопотребления и капитальных затрат. Кроме того, настоящая технология характеризуется возможностью варьирования абсорбентов, для разделения других газовых сред, например, для концентрирования аммиака из реакционной смеси.

Выводы:

В результате выполнения работы были сформулированы следующие выводы:

1. Впервые синтезированы ионные соединения 1-гексилпиридиния бис(2-этилгексил)сульфосукцинат ([HPyr][Doc]), 1-этил-1-метилпирролидиния бис(2-этилгексил)сульфосукцинат ([EMPyrr][Doc]) и тригексилтетрадецилфосфония индазолида ([P₆₆₆₁₄][Inda]), бис(2-гидроксиэтил) диметиламмония глицинат ([BHEDMA][Gly]). Определены их сорбционные свойства по отношению к CO₂. По экспериментальным данным наиболее эффективными ионными жидкостями из синтезированных в качестве абсорбентов CO₂ являются [P₆₆₆₁₄][Inda] и [BHEDMA][Gly].

2. Впервые проведена экспериментальная оценка эффективности предложенного метода – мембранно-абсорбционного газоразделения для задач удаления кислых газов из метан-содержащих газовых смесей на примере разделения

двух бинарных газовых систем CH_4/CO_2 и $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$ с использованием растворов МДЭА, содержащих синтезированную $[\text{P}_{66614}][\text{Inda}]$ и 3 коммерческие ИЖ. Применение абсорбента, содержащего $[\text{P}_{66614}][\text{Inda}]$ обеспечило более высокую эффективность разделения по сравнению с ранее изученными коммерческими ИЖ и позволило значительно снизить концентрацию кислых компонентов в потоке ретентата. В случае удаления CO_2 применение раствора с синтезированной $[\text{P}_{66614}][\text{Inda}]$ позволило снизить концентрацию этого компонента в потоке ретентата с 20 мол.% до 6.66 мол.%, что примерно в 1.5 раза ниже чем для раствора с $[\text{Vmim}][\text{TF}_2\text{N}]$ и $[\text{Vmim}][\text{PF}_6]$ (концентрация CO_2 составила 9.73 и 10.03 мол.%, соответственно), и в 1.7 раз ниже чем для раствора с $[\text{Vmim}][\text{BF}_4]$ (11.26 мол.%). В случае удаления H_2S использование раствора с $[\text{P}_{66614}][\text{Inda}]$ позволило снизить концентрацию этого компонента с 5 мол.% до 0.002 мол.%, что в 65 раз ниже чем для раствора с $[\text{Vmim}][\text{TF}_2\text{N}]$ (0.13 мол.%), в 525 раз ниже чем для раствора с $[\text{Vmim}][\text{BF}_4]$ (1.07 мол.%) и в 795 раз ниже чем для раствора с $[\text{Vmim}][\text{PF}_6]$ (1.59 мол.%).

3. Получены новые абсорбционные растворы на основе МДЭА, имеющие в качестве компонента ионные жидкости $[\text{BHEDMA}][\text{Tau}]$ или $[\text{BHEDMA}][\text{Gly}]$ и воду в различных соотношениях. Определен наиболее перспективный состав абсорбционного раствора диоксида углерода. Удалось увеличить сорбционную емкость водных растворов метилдиэтанолamina в 1.1 раза с использованием 20 масс.% $[\text{BHEDMA}][\text{Tau}]$ и почти в 2 раза по сравнению с чистым водным раствором путем введения в состав 20 масс.% $[\text{BHEDMA}][\text{Gly}]$. Полученные результаты показывают, что введение подобных ИЖ в абсорбционный раствор оказывает положительное влияние на сорбционные свойства всего раствора.

4. Экспериментально определены значения селективности полученных абсорбционных растворов с $[\text{BHEDMA}][\text{Tau}]$ и $[\text{BHEDMA}][\text{Gly}]$ по компонентам газовой смеси $\text{CH}_4 / \text{CO}_2 / \text{H}_2\text{S}$. Фактор разделения $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ как для раствора с $[\text{BHEDMA}][\text{Gly}]$ так и с $[\text{BHEDMA}][\text{Tau}]$ находится на уровне 123. При этом для системы CO_2/CH_4 раствор с $[\text{BHEDMA}][\text{Gly}]$ демонстрирует увеличение фактора разделения по сравнению с раствором, содержащим $[\text{BHEDMA}][\text{Tau}]$ в 1.5 и 3 раза при давлении 0.13 и 0.37 МПа, соответственно (64.4 и 16.7).

5. Впервые определена эффективность полученных растворов в процессе удаления кислых газов из метансодержащих газовых смесей предложенным методом. Проведение процесса при использовании водного раствора МДЭА, содержащего 20

мас.% [BHEDMA][Gly] обеспечивает снижение концентрации CO₂ в отбираемом потоке ретентата почти в 134 раза (с 5.35 до 0.04 мол. %) при разделении трехкомпонентной газовой смеси, а также в 10 раз (с 5.40 до 0.07 мол. %) при разделении восьмикомпонентной газовой смеси. Введение 20 мас.% [BHEDMA][Gly] в раствор МДЭА повышает эффективность процесса удаления CO₂ из природного газа.

6. Выполнена экспериментальная оценка эффективности новой конфигурации мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля с точки зрения интенсификации массообмена между абсорбентом и мембраной путем использования комбинации половолоконных мембран, что позволяет существенно снизить количество используемого абсорбента и увеличить площадь контакта двух фаз.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. Atlaskina M.E., Atlaskin A.A., Kazarina O.V., Petukhov A.N., Zarubin D.M., Nyuchev A.V., Vorotyntsev A.V., Vorotyntsev I.V. / Synthesis and comprehensive study of quaternary-ammonium-based sorbents for natural gas sweetening // *Environments – MDPI*, 2021.-V. 8, 134. (Scopus, Web of Science).

2. Atlaskin A.A., Kryuchkov S.S., Smorodin K.A., Markov A.N., Zarubin D.M., Atlaskina M.E., Vorotyntsev A.V., Nyuchev A.V., Petukhov A.N., Vorotyntsev I.V. / Towards the potential of trihexyltetradecylphosphoniumindazolid with aprotic heterocyclic ionic liquid as an efficient absorbent for membrane-assisted gas absorption technique for acid gases removal applications // *Separation and Purification Technology*, 2020.-Vol. 257, DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117835 (Scopus, Web of Science).

3. Sazanova, T.S., Akhmetshina, A.I., Petukhov, A.N., Vorotyntsev, A.V., Suvorov, S.S., Barysheva, A.V., Mechergui, A., Nyuchev, A.V., Kazarina, O.V., Stepakova, A.N., Atlaskina, M.E., Atlaskin, A.A., Kryuchkov, S.S., Vorotyntsev, I.V. / The Cation Effect on the Free Volume and the Solubility of H₂S and CO₂ in Ionic Liquids Based on Bis(2-Ethylhexyl) Sulfosuccinate Anion // *Membranes*, 2023.- Vol.13 Issue 2, 238. DOI: 10.3390/membranes13020238. (Scopus, Web of Science).

4. Атласкина М.Е., Воротынцев И.В. Разработка материалов для повышения эффективности удаления кислых газов из природного газа // XIX Всероссийская молодежная научно-техническая конференция, посвященная 75-летию Победы в

Великой Отечественной войне «Будущее технической науки». Сборник материалов. Нижний Новгород. 08.10. 2020, С. 339.

5. Атласкина М.Е., Атласкин А.А., Казарина О.В., Воротынцев И.В. Разработка комплексного подхода к интенсификации процесса очистки природного газа // XXVI Нижегородская сессия молодых ученых (технические, естественные науки). Сборник материалов. Нижний Новгород. 2021 год. С. 212-213.

6. Атласкина М.Е., Казарина О.В., Петухов А.Н., Атласкин А.А., Нючев А.В., Зарубин Д.М., Воротынцев И.В., Воротынцев А.В. Разработка сорбентов на основе четвертичного аммония для очистки природного газа от диоксида углерода // XXV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием). Сборник материалов. Нижний Новгород. 2022. С.265.

7. Атласкина М.Е., Казарина О.В., Атласкин А.А., Петухов А.Н., Воротынцев А.В., Воротынцев И.В. Разработка новых эффективных сорбентов CO₂ XXI Всероссийской молодежной научно-технической конференции, посвященной 105-летию Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева «Будущее технической науки». Сборник материалов. 2022. С. 358-359.

8. Атласкин А.А., Атласкина М.Е., Крючков С.С., Воротынцев А.В., Воротынцев И.В. Экспериментальная оценка эффективности удаления кислых газов из природного газа и биогаза методом мембранно-абсорбционного газоразделения с использованием ионных жидкостей в качестве абсорбента // XXVI Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», 17-я Школа молодых ученых «Синтез, структура и динамика молекулярных систем». Сборник материалов. Яльчик. 2020. С. 14-15.

9. Зарубин Д.М., Атласкина М.Е., Казарина О.В., Петухов А.Н., Атласкин А.А., Крючков С.С., Смородин К.А., Воротынцев И.В., Воротынцев А.В. Изучение сорбционных свойств материалов на основе ионных жидкостей методом обратной газовой хроматографии // XXV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием). Сборник материалов. Нижний Новгород. 2022. С.275.

10. Атласкин А.А., Крючков С.С., Воротынцев А.В., Петухов А.Н., Трубянов М.М., Атласкина М.Е., Воротынцев И.В. Способ удаления диоксида углерода и сероводорода из метансодержащих газовых смесей. Патент на изобретение № 2768147 С1, 23.03.2022. Заявка № 2020142596 от 23.12.2020.