

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**

Специальность 2.6.15. Мембраны и мембранная технология (технические науки)

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:  
профессор, доктор технических наук  
Воротынцев И.В.

Москва – 2023

## Оглавление

Введение .....	4
1 Обзор литературных источников .....	10
1.1 Природный газ .....	10
1.2 Методы очистки природного газа от кислых газов .....	11
1.2.1 Абсорбция. Аминовая очистка .....	11
1.2.2 Адсорбция .....	17
1.2.3 Мембранная очистка .....	19
1.2.4 Ионные материалы .....	23
2 Методы и подходы .....	36
2.1 Реактивы и материалы .....	36
2.2 Синтез бесфторных ионных соединений .....	39
2.2.1 Синтез ионных жидкостей с анионом докюзата .....	39
2.2.2 Синтез ионной жидкости с анионом индазолида .....	40
2.2.3 Синтез ионных жидкостей с анионами таурата и ацетата .....	41
2.2.4 Синтез ионной жидкости с анионом глицината .....	43
2.3 Характеризация синтезированных бесфторных ионных соединений .....	44
2.3.1 ЯМР спектроскопия .....	44
2.3.2 ИК – Фурье спектроскопия .....	45
2.4 Определение сорбционных свойств ионных соединений .....	46
2.4.1 Определение сорбционных свойств ИЖ манометрическим методом .....	46
2.4.2 Определение сорбционных свойств ИЖ методом обращенной газовой хроматографии .....	47
2.5 Экспериментальная оценка сорбционной емкости полученных растворов к компонентам в газовой смеси .....	49
2.6 Экспериментальная оценка сорбционной емкости полученных растворов алканоламинов к CO <sub>2</sub> .....	53
2.7 Определение вязкости и плотности полученных абсорбционных растворов .....	54

2.8 Апробация метода мембранно-абсорбционного газоразделения на примере радиального модуля .....	54
2.9 Оценка эффективности мембранно-абсорбционного метода газоразделения на примере полволоконного модуля.....	57
2.10 Определение газотранспортных характеристик мембран .....	61
3 Обсуждение результатов .....	63
3.1 Характеризация синтезированных ионных соединений методом ЯМР спектроскопии.....	63
3.2 Определение сорбционных свойств ионных соединений с анионами докузата и индазолита.....	64
3.3 Экспериментальная оценка сорбционной емкости растворов алканоламинов к CO <sub>2</sub> .....	67
3.4 Апробация метода мембранно-абсорбционного газоразделения на примере радиального модуля .....	68
3.5 Характеризация синтезированных ионных соединений на основе четвертичного аммония методом ЯМР спектроскопии.....	71
3.6 Характеризация синтезированных ионных соединений на основе четвертичного аммония методом ИК-Фурье спектроскопии .....	74
3.7 Определение сорбционных свойств синтезированных ионных соединений на основе четвертичного аммония методом ОГХ.....	75
3.8 Экспериментальная оценка сорбционной емкости полученных растворов к CO <sub>2</sub> .	76
3.9 Экспериментальная оценка сорбционной емкости полученных растворов к компонентам в газовых смесях. ....	79
3.10 Экспериментальная оценка эффективности мембранно-абсорбционного метода газоразделения на примере полволоконного модуля.....	81
Заключение.....	102
Список литературы.....	106

## Введение

**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 ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ). В настоящее время повсеместно применяемой в промышленности технологией является химическая абсорбция с использованием водных растворов алканололаминов, 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 [1–3]. 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 обладает характеризуется меньшей теплотой реакции с  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  (1 340 и 1 047 кДж·кг<sup>-1</sup>), 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  $\text{CO}_2$  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 [4]. 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 [5,6]. 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 [7] была показана способность  $\text{CO}_2$  хорошо растворяться в ИЖ, содержащей бис(2-этилгексил)сульфосукцинат. При высоком давлении (9 МПа) растворимость  $\text{CO}_2$  в бис(2-этилгексил)сульфосукцинате тетрабутиламмония ( $[\text{N}_{4444}][\text{doc}]$ ) была почти идентична растворимости в 1-гексил-3-метилимидазолий трис(пентафторэтил)трифторфосфат  $[\text{hmim}][\text{eFAP}]$  – одной из наиболее эффективных фторированных ИЖ (мольная доля  $\text{CO}_2$  в растворе достигла 0.8). По мнению авторов, анион  $[\text{doc}]$  имеет несколько особенностей, которые приводят к хорошим значениям растворимости  $\text{CO}_2$ , 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 недороги.

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  $\text{CO}_2$  путем добавления ограниченного количества  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  в водный раствор МДЭА [8]. Также было показано, что системы, содержащие ИЖ в качестве компонента, характеризуются повышенной растворимостью  $\text{CO}_2$ , а их вязкости ниже, чем у чистых ИЖ. Было показано, что 1 кг абсорбента может поглотить 3.6 моль  $\text{CO}_2$ , что демонстрирует потенциал таких комбинированных систем [9].

**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 алканолламинов 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  $\text{CO}_2$ .
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  $\text{CO}_2$ .
4. Экспериментальное определение селективности полученных растворов по компонентам модельной газовой смеси на основе  $\text{CH}_4$ , содержащей примеси  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Определение наиболее перспективного состава абсорбционного раствора.
5. Определение эффективности процесса удаления  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  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 ( $[\text{BHEDMA}][\text{Gly}]$ ).



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 CO<sub>2</sub>.
3. Экспериментальное исследование сорбционной емкости водных растворов МДЭА, содержащих синтезированные ИЖ [BHEDMA][Tau] и [BHEDMA][Gly] по компонентам в газовой смеси (CH<sub>4</sub> / CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>S).
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.

**Личный вклад автора.**

Личный вклад автора заключается в непосредственном формулировании и обосновании целей и задач, выборе методов исследования, проведения анализа и обработке полученных результатов. Автор синтезировал и охарактеризовывал ионные соединения, проектировал экспериментальную установку для определения абсорбционной емкости растворов к компонентам в газовой смеси, принимал непосредственное участие в постановке задач, проектировании и апробации мембранно-абсорбционных модулей и экспериментальной работе по оценке их эффективности, а также статистической обработке полученных результатов и их интерпретации, формулировании выводов и положений и подготовке публикаций.

**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.

## 1 Обзор литературных источников

### 1.1 Природный газ

Природный газ в настоящее время является наиболее безопасным и чистым, с точки зрения экологии, источником энергии. Основным компонентом природного газа является метан ( $\text{CH}_4$ ), состоящий из одного атома углерода и четырех атомов водорода. В чистом виде он бесцветен и не имеет запаха.

Образование природного газа можно объяснить двумя основными теориями: органической (биогенной) и минеральной. Согласно неорганической (минеральной) теории, углеводороды образуются из неорганических веществ на больших глубинах в мантии. Они являются процессом дегазации Земли [10]. Биогенная теория описывается как процесс, который начался миллионы лет назад, когда микроскопические растения и животные, живущие в океане, поглощали энергию солнца, которая накапливалась в их телах в виде молекул углерода [11,12]. На протяжении миллионов лет на дне океана формировались слои биомассы (биологические материалы, полученные из живых организмов). Температура, давление и тип биомассы предопределяет, станет материал нефтью или природным газом. При более высокой температуре или биомассе, состоящей преимущественно из растительного сырья, образуется природный газ. Некоторое количество нефти и природного газа мигрировало на поверхность и испарялось, а большая часть залежи нефти и природного газа оказались под непроницаемыми слоями породы или глины. В этих захваченных месторождениях сегодня находятся нефтяные и газовые скважины.

Природный газ используется как промышленное и бытовое топливо, а также для производства сажи и химического синтеза. Природный газ транспортируется по крупным трубопроводам или (в жидком виде) в цистернах-рефрижераторах. Природный газ представляет собой горючую смесь углеводородных газов и при сгорании выделяет большое количество энергии. в отличие от других ископаемых видов топлива, природный газ сгорает чисто и выделяет в воздух меньше потенциально вредных побочных продуктов. Именно эта потребность в энергии подняла природный газ до такого уровня важности в нашей жизни. Состав природного газа может сильно различаться в зависимости от месторождений, но ниже приведена таблица 1, описывающая типичный состав природного газа до его очистки.

Таблица 1 – Состав природного газа

Наименование	Химическая формула	Содержание, %
Метан	CH <sub>4</sub>	70-90
Этан	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
Пропан	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0-20
Бутан	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	
Диоксид углерода	CO <sub>2</sub>	0-8
Кислород	O <sub>2</sub>	0-0.2
Азот	N <sub>2</sub>	0-5
Сероводород	H <sub>2</sub> S	0-5
Благородные газы	Ar, He, Ne, Xe	следовые количества

## 1.2 Методы очистки природного газа от кислых газов

Диоксид углерода и сероводород являются основными загрязняющими кислыми примесями в природном газе. H<sub>2</sub>S токсичен, имеет сильный запах, когда его концентрация падает до 0.01–1.5 частей на миллион. При концентрации от 100 до 150 частей на миллион он вызывает потерю обоняния, а при концентрациях выше 1000 частей на миллион вызывает почти мгновенную смерть от одного вдоха. Допустимая массовая концентрация H<sub>2</sub>S в природном газе промышленного и коммунально-бытового назначения не должна превышать 0.020 г·м<sup>3</sup> [13]. Диоксид углерода не токсичен, однако, если он присутствует в высоких концентрациях, он может снизить высокую теплотворную способность природного газа. Содержание CO<sub>2</sub> в природном газе не должно превышать 2.5 мол. %. [13].

### 1.2.1 Абсорбция. Аминовая очистка

Абсорбция – это процесс перехода компонента из газовой фазы в жидкость при условии, что газ растворим в этой жидкости. В случае CO<sub>2</sub> растворимость газа зависит от физических и химических свойств растворителя. Когда газообразные молекулы CO<sub>2</sub> присоединяются к молекулам жидкости с помощью слабых межмолекулярных сил, поглощение описывается как физическое поглощение. Следовательно, физический процесс абсорбции обычно проводится при высоком давлении и низкой температуре для увеличения растворимости CO<sub>2</sub> в абсорбирующей жидкости. Процесс химического поглощения осуществляется путем поглощения CO<sub>2</sub> из природного газа путем ковалентного связывания его с молекулами поглощающей жидкости. Сильные ковалентные связи между молекулами химического растворителя и молекулами CO<sub>2</sub>

делают процесс химической абсорбции более эффективным при абсорбции  $\text{CO}_2$  даже при температуре и давлении окружающей среды.

Ведущее место в мировой практике в области очистки природного газа от кислых компонентов занимает химическая абсорбция с применением растворов алканоламинов [14]. Она применяется для очистки природного газа уже несколько десятилетий. Аминовая очистка — это достаточно эффективный метод, тем не менее, он характеризуется рядом недостатков: высокие капитальные и операционные затраты, высокое энергопотребление (потребление энергии в процессе может составлять до половины годовой стоимости процесса) [15,16], а сорбционные установки сложны в эксплуатации и требуют постоянного мониторинга параметров и условий проведения процесса. Схема процесса аминовой очистки приведена на рисунке 1 [17].

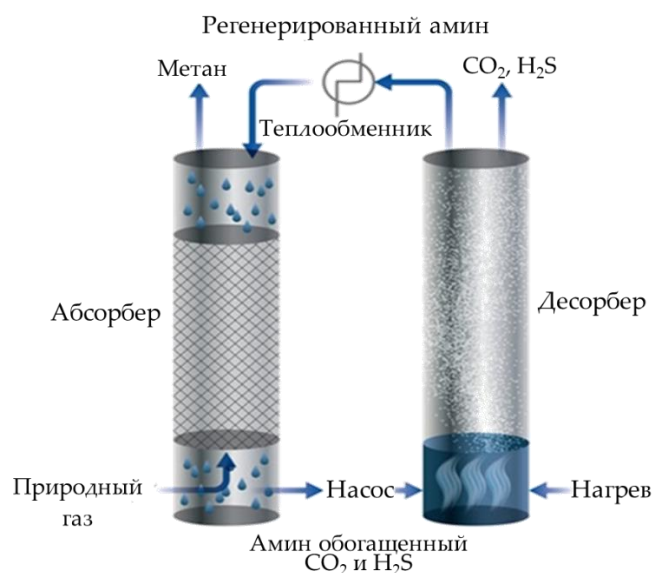


Рисунок 1 – Упрощенная схема аминовой очистки природного газа

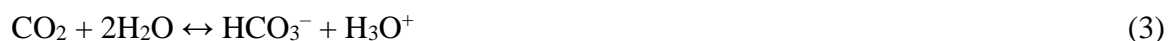
Химическая реакция (химическая абсорбция) происходит в ректификационной колонне (абсорбере), оснащенной тарелками или насадками. Газ поступает в колонну через нижнюю тарелку (или через нижнюю часть насадки). Водный раствор поступает в колонну через верхнюю тарелку (или через верхнюю часть насадки). Очищенный газ выходит из установки при более высокой температуре, чем исходный газ. Это означает, что содержание воды в обработанном газе будет выше, чем содержание воды в сырьевом газе. Обогащенный  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  аминовый раствор поступает в десорбер, где при повышенной температуре происходит десорбция. Затем обедненный аминовый раствор возвращается в абсорбер и цикл повторяется снова.

Сероводород является донором протонов в соответствии с определением кислоты Бренстеда, тогда как диоксид углерода является акцептором электронов или кислотой Льюиса. Оба газа являются слабыми кислотами, причем  $\text{CO}_2$  немного сильнее, чем  $\text{H}_2\text{S}$ . Таким образом,

равновесная растворимость  $\text{CO}_2$  в условиях абсорбера выше, чем растворимость  $\text{H}_2\text{S}$ . Однако, когда  $\text{H}_2\text{S}$  растворяется в воде, он быстро протонирует воду одним или двумя протонами, в зависимости от pH водного раствора, как показано в уравнениях 1-2 [18].



$\text{CO}_2$  медленно реагирует с водой с образованием угольной кислоты, которая последовательно диссоциирует на ионы бикарбоната/карбоната, как показано в уравнениях 3–4:



В диапазоне pH 8–10, который является типичным рабочим условием для алканоломинов, преобладают первые реакции ионизации (уравнения 1 и 3). Поэтому концентрации  $\text{S}^{2-}$  и, в меньшей степени,  $\text{CO}_3^{2-}$  пренебрежимо малы. Кроме того, поглощение  $\text{H}_2\text{S}$  контролируется скоростью диффузии через газовую пленку на границе раздела жидкость-газ. И наоборот, поглощение  $\text{CO}_2$  контролируется массопереносом через жидкую фазу, что является контролирующей стадией явления переноса  $\text{CO}_2$ . В целом поглощение  $\text{H}_2\text{S}$  происходит быстрее, чем поглощение  $\text{CO}_2$ . В условиях промышленной абсорбции это приводит к большей, чем ожидалось, абсорбции  $\text{H}_2\text{S}$  исключительно на основе химического равновесия.

Алканоломины являются наиболее общепринятыми и широко используемыми из многих доступных растворителей из-за их реакционной способности и доступности по низкой цене. Эти химические вещества представляют собой органические основания, полученные из аммиака путем замены одного, двух или трех атомов водорода на алкильную, гидроксиалкильную или арильную группу [19]. Алканоломины представляют собой прозрачные бесцветные жидкости с резким запахом. В таблице 2 приведены основные свойства алкноламинов.

Алканоломины можно разделить на первичные (моноэтаноламин (МЭА)), вторичные (диэтаноламин (ДЭА) и диизопропиламин (ДИПА)) и третичные (метилдиэтаноламин (МДЭА) и триэтаноламин (ТЭА)), в зависимости от количества вытесненных атомов водорода в аминофункциональной группе. Щелочность аминов уменьшается от первичных к третичным аминам.

Снижение щелочности влечет за собой уменьшение теплоты реакции, а следовательно, МДЭА требует меньше энергии для регенерации, чем МЭА. Первичные и вторичные амины быстро и непосредственно реагируют с  $\text{CO}_2$  с образованием карбаматных солей ( $\text{R}_1\text{R}_2\text{NCOO}^-$ ), которые относительно стабильны, поскольку их реакция гидролиза до бикарбоната протекает очень медленно.

МДЭА, третичный амин, вообще не образует карбамат, а поглощение  $\text{CO}_2$  происходит только за счет образования ионов бикарбоната. Последний механизм представляет собой очень медленный процесс, что объясняет, почему МДЭА более эффективен в сорбции  $\text{H}_2\text{S}$  по сравнению с МЭА и ДЭА. Гидроксильные группы ( $-\text{OH}$ ) алканоламинов оказывают влияние на растворимость их в воде и с высокой температурой кипения (низкое давление паров); при этом они помогают снизить потери растворителя и затраты на процесс газоразделения. Основные амины часто смешивают с различными добавками — активаторами, промоторами, буферами, ингибиторами коррозии и подавителями пены — для конкретных применений, таких как глубокое удаление  $\text{CO}_2$  в секции подготовки газа на заводе СПГ. Добавки, используемые в рецептуре, можно разделить на кислоты (фосфорную, лимонную и др.) и органические соединения, содержащие функциональную группу  $-\text{NH}$  (пиперазин, МЭА, ДЭА и др.) [22].

Таблица 2 – Свойства алканоламинов

Свойства	Моноэтанол-амин (МЭА)	Диэтанол-амин (ДЭА)	Триэтанол-амин (ТЭА)	Метилдиэтанол-амин (МДЭА)
Химическая формула	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$	$\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$
Молярная масса, $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$	61.08	105.14	149.19	119.16
Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	170	269	335.4	247
Плотность, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	1.015 <sup>а</sup>	1.096	1.124	1.018 <sup>а</sup>
Вязкость, $10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$	19 <sup>а</sup>	350 (20 $^{\circ}\text{C}$ , 90% масс) <sup>б</sup>	1013 (20 $^{\circ}\text{C}$ , 95% масс) <sup>б</sup>	80 <sup>а</sup>
Удельная теплоемкость, $\text{кДж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$	2.72 (30 $^{\circ}\text{C}$ ) <sup>а</sup>	2.51 (15.5 $^{\circ}\text{C}$ ) <sup>б</sup>	2.93(15.5 $^{\circ}\text{C}$ ) <sup>б</sup>	2.32(30 $^{\circ}\text{C}$ ) <sup>а</sup>
Теплота реакции, $\text{кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$ ( $\text{H}_2\text{S}$ )	1511 <sup>а</sup>	-	-	1047 <sup>а</sup>
Теплота реакции, $\text{кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$ ( $\text{CO}_2$ )	1919 <sup>а</sup>	-	1468 <sup>в</sup>	1340 <sup>а</sup>

<sup>а</sup> Данные из источника [20]; <sup>б</sup> Данные из источника[21]; <sup>в</sup> Данные из источника[18].

Первым коммерчески используемым сорбентом кислых газов из потока природного газа был триэтаноламин (ТЕА). Однако, он разлагается при температуре ниже его нормальной точки кипения, поэтому со временем он был вытеснен другими алканоламинами, такими как моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА) и метилдиэтаноламин (МДЭА). Проведение химической сорбции с применением алканоламинов целесообразно в случаях низкого парциального давления кислых газов, а некоторые амины могут быть использованы для селективного удаления  $\text{H}_2\text{S}$  в присутствии  $\text{CO}_2$  [23,24].

Механизм сорбции кислых газов аминспиртами представлен на примере взаимодействия первичных аминов с  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  (формулы 5-9)[18].

В случае диоксида углерода:



В случае сероводорода:



Что касается химических реакций с диоксидом углерода, первичные и вторичные амины, отличаются от третичных аминов, таких как ТЭА и МДЭА.

С первичными и вторичными аминами преобладающая общая реакция (уравнение 5) быстро приводит к образованию стабильного карбамата, который медленно гидролизует до бикарбоната. Другие общие реакции, приводящие к образованию бикарбоната (уравнение 6) и карбоната (уравнение 7), протекают медленно, потому что они должны проходить через гидратацию  $\text{CO}_2$ .

В отличие от первичных и вторичных аминов азот в третичных аминах не имеет свободного водорода для быстрого образования карбамата в соответствии с общим уравнением (5). Как следствие, удаление  $\text{CO}_2$  третичными аминами может происходить только по медленному пути к бикарбонату согласно уравнению (6) и карбонату по уравнению (7).

Медленность реакции, приводящей к образованию бикарбоната, является основной причиной, по которой третичные амины можно рассматривать как селективные для удаления  $\text{H}_2\text{S}$ , в случае, когда полное удаление  $\text{CO}_2$  не требуется. Однако, при высоком парциальном давлении растворимость  $\text{CO}_2$  в третичных аминах намного выше, чем в первичных и вторичных аминах [18].

Очистка газа с помощью МЭА предпочтительна в процессах проводимых при низком давлении в контакторе и / или характеризующимися строгими требованиями к кислому газу [25]. МЭА поглощает как  $\text{H}_2\text{S}$ , так и  $\text{CO}_2$  из газовых потоков. В результате необратимой реакции неизбежна потеря раствора и накопление продуктов разложения в системе [26]. Общее поглощение кислого газа традиционно ограничивается 0.3–0.35 моля кислого газа / моль МЭА, а концентрация раствора обычно ограничивается 10 – 20 мас. %. Поскольку МЭА имеет самое высокое давление пара среди аминов, используемых для очистки газа, потери раствора из-за испарения могут быть высокими. Эту проблему можно свести к минимуму, если промыть водой. МЭА обычно следует использовать в виде 10 – 20 мас. % раствора в воде. Сам по себе он не считается особенно коррозионным. Однако продукты его разложения проявляют коррозионную активность.  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  могут частично деактивировать МЭА, что может потребовать восстановления с помощью регенератора. Теплота реакции для  $\text{CO}_2$  в МЭА составляет около  $1930 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1} \text{ CO}_2$ . Теплота реакции всех аминов колеблется от  $117\text{--}138 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$  до примерно  $0.5 \text{ моль}\cdot\text{моль}^{-1}$  от общей загрузки кислого газа.

Среди процессов, использующих ДЭА - процесс SNPA-DEA, разработанный Societe Nationale des Petroles d'Aquitaine (Total) (Национальная нефтяная компания Аквитании) для очистки очень высокосернистого газа. Первоначальные патенты охватывали очень высокое содержание кислого газа, составляющее 0.9–1.3 моль на моль амина. ДЭА обычно используется в диапазоне 25–35 массовых процентов. При использовании оборудования из нержавеющей стали ДЭА можно безопасно насыщать до равновесия. Продукты разложения ДЭА гораздо менее агрессивны, чем продукты разложения МЭА. Поскольку ДЭА является вторичным алканоламином, он имеет пониженное сродство к кислым газам. В результате для некоторых газовых потоков низкого давления ДЭА не может производить газ согласно спецификации трубопровода. Теплота реакции ДЭА и  $\text{CO}_2$  составляет  $151 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1} \text{ CO}_2$ , что примерно на 22% меньше, чем для МЭА [18].

МДЭА – это третичный амин, который можно использовать для избирательного удаления  $\text{H}_2\text{S}$  в присутствии  $\text{CO}_2$ . Особенностью МДЭА является то, что он может быть частично регенерирован за одно мгновение. Как следствие, удаление большого количества кислых газов может быть достигнуто с помощью небольшого количества тепла для регенерации (температура десорбции 373 К) [27]. МДЭА чаще всего используется в диапазоне 30–50 масс%. Поскольку МДЭА является третичным амином, он имеет меньшее сродство к  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ , чем ДЭА. МДЭА имеет несколько явных преимуществ перед первичными и вторичными аминами. Например, по сравнению с МЭА у МДЭА более низкое давление пара (24 Па (МДЭА) и 660 Па (МЭА) при  $T=333 \text{ К}$ ), более низкая теплота реакции как с  $\text{CO}_2$  ( $1340 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$  (МДЭА) и  $1919 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$  (МЭА)), так и с  $\text{H}_2\text{S}$  ( $1047 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$  (МДЭА) и  $1511 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$  (МЭА)). Кроме того, МДЭА



характеризуется более высокой стойкостью к разложению. Хотя МДЭА и не может напрямую реагировать с  $\text{CO}_2$  из-за отсутствия связи N-H, необходимой для образования карбамата, он может образовывать специфические химические связи с кислыми газами и ускорять гидролиз  $\text{CO}_2$  с образованием бикарбоната и пронирированного амина. Процесс абсорбции  $\text{CO}_2$  смесями МДЭА и аминовых добавок описан как челночный механизм. По пути диффундирования от границы раздела к объему жидкости  $\text{CO}_2$  сначала реагирует с реактивным амином и образует карбамат, затем он диссоциирует на карбонат, а высвобожденный  $\text{H}^+$  реагирует с МДЭА, наконец, высвобожденная добавка снова может реагировать с  $\text{CO}_2$ .

ТЭА является третичным амином и проявляет селективность в отношении  $\text{H}_2\text{S}$  по сравнению с  $\text{CO}_2$  при низких давлениях. ТЭА был первым амином, коммерчески используемым для очистки газа от серы. Он был заменен на другие амины из-за его неспособности удалять  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  до низких выходных характеристик [18]. МЭА обычно не является предпочтительным из-за его высокой теплоты реакции и более низкой пропускной способности кислого газа на единицу объема раствора.

### 1.2.2 Адсорбция

Удаление кислых газов путем физической абсорбции также возможно, и существует ряд конкурирующих процессов, которые следует учитывать, когда:

1. Парциальное давление кислого газа в сырье превышает 350 кПа.
2. Низкая концентрация тяжелых углеводородов в сырьевом газе.
3. Желательно полное удаление кислого газа
4. Желательно селективное удаление  $\text{H}_2\text{S}$
5. Как правило, физические растворители способны удалять  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$  и меркаптаны.

Использование твердых веществ для удаления кислых газов основано на адсорбции кислых газов на поверхности твердого адсорбента или реакции с каким-либо компонентом на этой поверхности. Эти типы процессов не так широко используются, как жидкостные процессы, но есть несколько преимуществ, которые делают их достойными внимания.

Процессы с твердыми частицами обычно лучше всего применять к газам, содержащим  $\text{H}_2\text{S}$  или меркаптаны в концентрациях от низких до средних. Процессы с твердыми частицами имеют тенденцию быть высокоселективными и обычно не удаляют значительных количеств  $\text{CO}_2$ . Кроме того, давление относительно мало влияет на адсорбционную способность адсорбента. Большинство процессов с твердыми веществами относятся к периодическому типу и, как правило, имеют низкие инвестиционные и эксплуатационные затраты.

*Цеолиты*

Цеолиты имеют трехмерную микропористую кристаллическую силикатную структуру, состоящую из взаимосвязанных каналов с одинаковыми размерами пор в диапазоне 0.5–1.2 нм [28,29].

Присутствие алюминия (Al) в силикатной структуре создает отрицательный заряд на кислороде, окружающем замещенный атом Al в каркасе цеолита, когда чистый кремнезем (Si) в тетраэдрическом положении каркаса цеолита замещен типичным заместителем Al с образованием анионного на силикатной основе [30]. Они компенсируются обменными катионами щелочных или щелочноземельных металлов в канале каркаса цеолита, что позволяет использовать цеолиты для адсорбции CO<sub>2</sub>.

Преимущества микропористых цеолитов в качестве адсорбентов CO<sub>2</sub> включают их эффект молекулярного сита, высокую селективность по отношению к CO<sub>2</sub> (в 5-10 раз выше, чем у углеродсодержащих материалов) и настраиваемые физические свойства, такие как большая площадь поверхности, регулярная пористость, взаимосвязанные каналы пор и избирательные структуры. С другой стороны, цеолиты имеют пониженную эффективность адсорбции в присутствии влаги и примесей.

#### *Диоксид кремния*

Адсорбенты на основе диоксида кремния представляют собой мезопористые материалы, имеющие правильный цилиндрический мезопористый канал с диаметром пор в диапазоне 2-30 нм и большой площадью поверхности (700-1500 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>). Материалы из мезопористого кремнезема могут использоваться для адсорбции CO<sub>2</sub> из-за их высокой химической и термической стабильности, регулируемого диаметра пор, большой удельной поверхности и функционализации легким кремнеземом. Сорбционная емкость мезопористого SBA-15 составила 7.13 ммоль·г<sup>-1</sup> при 25 °С и 40 бар [30].

Однако материалы из мезопористого кремнезема обладают низкой гидротермической стабильностью в присутствии кипящей воды [30] или пара и требуют функционализации различными функциональными аминогруппами для повышения адсорбции CO<sub>2</sub>.

#### *Активированный уголь*

Многие исследования показали, что активированный уголь (АУ) является перспективным адсорбентом в процессе улавливания диоксида углерода благодаря большому количеству исходного сырья, недорогим материалам и высоким адсорбционным характеристикам. Сорбционные свойства и процесс активации АУ можно объяснить происхождением и составом сырья. Активированный уголь представляет собой углеродсодержащий адсорбент, который может быть синтезирован с помощью процессов физической, химической активации или их комбинации. Физическая активация активированного угля осуществляется двухстадийным процессом, который включает обугление исходного прекурсора в инертной атмосфере с

последующей активацией обогащенного углеродом угля при температурах в диапазоне 800–1100 °С в сочетании с активирующими агентами, такими как пар, CO<sub>2</sub>, бинарная смесь CO<sub>2</sub> и азота (N<sub>2</sub>) или воздух. Процесс химической активации для производства активированного угля состоит из одностадийного процесса карбонизации и активации в инертной атмосфере термоактивацией при температуре 400-600 °С после пропитки исходного прекурсора выбранными химическими активаторами.

К преимуществам использования активированного угля для улавливания CO<sub>2</sub> относятся низкая стоимость, хорошая термическая стабильность при высоких температурах в инертной атмосфере, низкая кислотно-щелочная реакционная способность, высокая адсорбционная способность при атмосферном давлении, хорошо развитая пористая структура, большая площадь пористой поверхности, регулируемый химический состав поверхности и пористой структуры, хорошими механическими свойствами, хорошей стабильностью во влажном состоянии, легкой регенерацией, высокой гидрофобностью и возможностью использования при атмосферном давлении и умеренной температуре.

Авторы [31] изучили способность активированного угля, полученного из различной биомассы адсорбировать CO<sub>2</sub>. Они обнаружили, что при 0 °С и давлении 1 бар кожура граната показала самую высокую способность адсорбировать CO<sub>2</sub> (6.03 ммоль·г<sup>-1</sup>). При 25 °С и 1 бар морковная кожура продемонстрировала самую высокую адсорбционную способность по CO<sub>2</sub> — 4.18 ммоль·г<sup>-1</sup>. На свойства активированного угля сильно влияют поверхностные функциональные группы, в то время как физические и химические свойства предшественников и методы активации влияют на эффективность адсорбции CO<sub>2</sub> и характеристики их пор.

### 1.2.3 Мембранная очистка

Разделение газовых смесей с помощью полимерных мембран используется в коммерческих целях с конца 1970-х гг. Преимущество мембранного разделения заключается в низких операционных расходах, но оно требует больших первоначальных капитальных затрат по сравнению с более распространенными процессами разделения газов (например, адсорбцией). В связи с увеличением стоимости электроэнергии мембранное разделение вновь становится перспективной альтернативой для разделения различных газовых сред.

Одним из основных направлений применения мембранных процессов может быть улавливание диоксида углерода в промышленных процессах для повторного использования или секвестрации. В таких задачах особое внимание уделяется селективности мембран по паре газов CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, который представлен в диаграмме Робсона [32]. Ключевыми параметрами газоразделения в таком анализе материалов являются проницаемость конкретного компонента

газовой смеси и селективность. В результате такого анализа были определены компромиссные параметры, поскольку селективность обычно уменьшается с ростом проницаемости более проницаемого газового компонента. Было показано, что это компромиссное соотношение связано с соотношением верхней границы, где значение селективности в логарифмических координатах по сравнению с логарифмом коэффициента проницаемости газа с более высокой проницаемостью дает предел для достижения желаемого результата высокой селективности в сочетании с высокой проницаемостью для полимерных мембран [33,34]. Было показано, что соотношение верхней границы справедливо для множества пар газов, включая  $O_2/N_2$ ,  $CO_2/CH_4$ ,  $H_2/N_2$ ,  $He/N_2$ ,  $H_2/CH_4$ ,  $He/CH_4$ ,  $He/H_2$ ,  $H_2/CO_2$  и  $He/CO_2$ .

И проницаемость, и селективность являются важными факторами при выборе мембраны. Чем выше проницаемость, тем меньшая площадь мембраны требуется для реализации конкретного процесса разделения и, следовательно, тем ниже стоимость системы. Чем выше селективность, тем ниже потери углеводородов при удалении  $CO_2$  и, следовательно, выше объем товарного продукта.

Современные мембраны, используемые для разделения природного газа, изготавливаются в виде полых волокон или плоских листов, упакованных в виде модулей со спиральной намоткой. Модули с полыми волокнами позволяют упаковывать мембраны больших площадей в компактные мембранные модули. Однако, потоки природного газа, содержат множество компонентов, некоторые из которых (вода, двуокись углерода, ароматические соединения) разрушают и пластифицируют мембрану.

Потоки природного газа могут также содержать уносимый масляный туман, мелкие частицы и пары углеводородов, которые могут легко скапливаться на поверхности мембраны. Кроме того, газ обычно обрабатывают при относительно высоком давлении 30-60 бар. В этих условиях обычно более высокая проницаемость плоских листовых мембран, сформированных в виде модулей со спиральной намоткой, может компенсировать их более высокую стоимость.

Прорывом в промышленном применении мембран является создание ассиметричных мембран. Они состоят из плотного поверхностного слоя толщиной от 0.1 до 5 мкм, нанесенного на пористую подложку толщиной от 50 до 150 мкм. Эти мембраны сочетают высокую селективность с высокой скоростью массопереноса через очень тонкий селективный слой мембраны. Сопротивление массопереносу определяется в большей степени тонким поверхностным слоем. Одной из тенденций, появившихся в коммерческих газоразделительных мембранах, является переход к композиционным мембранам, которые фактически являются ассиметричной мембраной, покрытой селективным слоем из другого материала. В таких мембранах базовая анизотропная мембрана используется в качестве высокопористой подложки, обеспечивающей механическую прочность, а тонкий слой материала, нанесенный на нее

(толщина до 1 мкм), обеспечивает селективное газоразделение. Поскольку в композиционной мембране слои созданы из различных полимерных материалов, каждый такой слой может быть оптимизирован независимо. Такие мембраны позволяют экономно использовать дорогостоящие полимерные материалы в разделительных слоях. Мембраны из полых волокон и плоские листовые мембраны могут быть изготовлены в форме такой композиционной мембраны. Композиционные мембраны обладают двумя ключевыми преимуществами по сравнению с обычной ассиметричной мембраной, в которой подложка и селективный слой изготовлены из одного и того же материала. Это ограничивает количество материалов, которые можно использовать для изготовления мембраны. Это также означает, что разделительные свойства часто снижаются для изготовления мембран с достаточной механической прочностью [35].

Мембраны на основе ацетата целлюлозы для отделения  $\text{CO}_2$  от  $\text{CH}_4$  стали коммерческими продуктами с середины 1980-х годов и возникли непосредственно в результате использования ацетата целлюлозы в мембранах обратного осмоса [36,37]. Как правило, мембраны состоят из комбинации ацетата целлюлозы, диацетата целлюлозы и/или триацетата целлюлозы. Эти мембраны составляют до 80% рынка мембран для обработки природного газа, и из-за их широкого промышленного применения они стали отраслевым стандартом. Мембраны из ацетата целлюлозы являются наиболее распространенным изделием, применяемым на месторождениях с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  и местах, где пространство сильно ограничено, например, на морских платформах. Было определено, что для крупномасштабных процессов, применение мембран из ацетата целлюлозы экономически конкурентоспособно в сравнении с химической абсорбцией только тогда, когда природный газ содержит более 10 – 20 мол. %  $\text{CO}_2$  [38].

Важнейшим фактором эффективности мембран из ацетата целлюлозы является степень ацетилирования, т. е. замена гидроксильных групп в повторяющемся звене глюкозида ацетильными группами. Разница в размерах между гидроксильными и ацетильными группами снижает эффективность упаковки цепей и улучшает гибкость и подвижность цепей из-за уменьшения межмолекулярных водородных связей между цепями [39,40].

Мембранные установки, использующие ацетат целлюлозы, должны иметь несколько стадий предварительной обработки, поскольку присутствие воды и некоторых производных углеводов, таких как ацетон, повреждает и растворяет мембрану [41]. Удаление этих компонентов из природного газа увеличит срок службы модулей. Однако мембраны из ацетата целлюлозы устойчивы к ароматическим углеводородам, таким как бензол и ксилол, которые часто встречаются в природном газе [36]. В последние годы универсальность ацетата целлюлозы также привела к тому, что его стали использовать в качестве пористой опорной структуры для ряда полимерных мембран. Это связано с тем, что ацетат целлюлозы недорогой, а методы

изготовления хорошо известны и могут снизить стоимость изготовления дорогого нового полимера, поскольку дорогой полимер ограничен только тонким активным слоем.

Полиимиды представляют собой класс полимеров, обладающих высокой проницаемостью для  $\text{CO}_2$  и хорошей селективностью по отношению к  $\text{CH}_4$ . Их рассматривают как альтернативу ацетату целлюлозы, поскольку их также легко приготовить в виде асимметричных мембран, которые, при этом, демонстрируют хорошую термическую и химическую стабильность [42]. Полиимиды состоят из сегментов диамина-диангидрида, подвергшихся поликонденсации [43], и поэтому существует широкий спектр полиимидов с хорошими газоразделительными свойствами, основанными на варьировании как диамина, так и диангидрида. Также из полиимида возможно создание полволоконных ассиметричных мембран [44, 45]. Мембраны из ассиметричных полых волокон часто изготавливаются с использованием процесса разделения фаз, индуцированного нерастворителем. Этот метод является одним из первых, коммерчески освоенных, и является одним из самых популярных методов формирования мембран, поскольку он позволяет получать мембраны различной морфологии, адаптированные для конкретного разделения.

Перфторполимеры представляют собой класс полимеров, обладающих уникальной устойчивостью к агрессивным химическим и термическим средам [46] и, в частности, устойчивостью к пластификации под действием как  $\text{CO}_2$ , так и углеводородов [47]. Это сделало их привлекательными для переработки природного газа, поскольку они не подвержены тем же проблемам, что полиимиды и ацетат целлюлозы. Причиной их уникальных свойств является высокая энергия связей  $\text{C-F}$ , существующих в замещающих группах вне основной цепи полимера. Наиболее распространенным перфторполимером является поли(тетрафторэтилен) (ПТФЭ). Однако ПТФЭ и подобные полимеры, такие как поли(гексафторпропилен-тетрафторэтилен), обладают плохими газоразделительными свойствами из-за высокой степени кристалличности при отливке в виде пленок. Другим преимуществом перфторполимеров является их пригодность для изготовления мембран, обусловленная их высокой растворимостью во фторированных растворителях и последующей низкой вязкостью растворов.

#### *Мембранные контакторы*

В работе [48] представлен метод комбинации газоразделительных мембран с движущимися жидкими носителями который (мембранный контактор). Мембранный газожидкостный контактор — сепарационное устройство, сочетающее в себе мембранный и абсорбционный методы разделения газов, в котором реализуется селективный массоперенос между движущимся газом и жидким абсорбентом, разделенным мембраной. Компоненты могут избирательно переходить из газовой фазы в жидкость или наоборот, реализуя таким образом процесс разделения. В таком методе используется два мембранных модуля, один из которых выполняет функцию абсорбера, а другой – десорбера. Применяемые модули эффективно

работают в диапазоне температур до 60 °С при давлении газа до  $P > 0.5$  МПа, что позволяет работать модулю в качестве поглотителя при комнатной температуре, а температуру десорбера поддерживать повышенной.

В работе [49] процесс газоразделения реализован подобным методом, однако в качестве абсорбента использовался раствора МЭА с  $K_2CO_3$ , что позволило снизить концентрацию  $CO_2$  до 4 мол.% из технологического процесса в одну стадию. Также возможно применение в качестве абсорбента в подобных модулях растворов  $K_2CO_3$  с пиперазином [50].

Показано, что применение мембранно-абсорбционной технологии в области производства энергии с использованием альтернативных возобновляемых источников имеет значительные перспективы. Возможно одновременное достижение высоких значений как коэффициентов разделения, так и степени извлечения компонентов. Подбора абсорбента – особенно важная задача для системы разделения, работающей совместно с биореактором, поскольку состав биогаза и его расход могут существенно меняться в ходе цикла биопереработки.

#### 1.2.4 Ионные материалы

Ионные жидкости (ionic liquids, ИЖ) – в широком смысле это органические соли аммония, фосфония, различных гетероциклов, являющиеся, как правило, жидкими при температурах ниже 373К. В литературе также встречается понятие ионные жидкости комнатной температуры (room temperature ionic liquids (RTIL)) – это органические соли, имеющие точку плавления ниже 293К. Высокая температура плавления большинства соединений с ионной связью обусловлена тем, что катионы и анионы, составляющие данные соединения, формируют устойчивую кристаллическую решетку, для разрушения которой требуется большая энергия. Наличие ионных связей в жидком фазовом состоянии выделяет эти вещества в особый класс и наделяет их набором уникальных свойств, таких как хорошая растворяющая способность широкого круга неорганических и полярных органических соединений, нулевая плотность паров, относительно высокая химическая и термическая стабильность, низкая токсичность и другие [51].

Существует большое структурное разнообразие ионов, которые варьируются от неорганических до органических, от простых до сложных, хиральных или ахиральных, включая полностью или частично ионизированные кислоты или основания, заряженные мостиковые лиганды, металлолатные координационные полимеры, органические полимерные ионы металлов, и т. д. К ним относятся хорошо известные азолиевые (например, имидазолиевые, триазолиевые), фосфониевые, пиридиниевые, пирролидиниевые, алкиламмониевые и т. д. катионы, а также многие новые классы катионов. Анионы включают широкий спектр неорганических анионов (например, галогениды, нитраты, перхлораты, сульфаты, нитриты,

гексафторфосфаты, тетрафторбораты, азиды) и все большее число органических анионов (например, трифлаты, бензоаты, сульфацетамиды, алкилсульфаты, алкилкарбонаты, органические карбоксилаты) [52]. Такая внутренняя сложность ИЖ и разнообразие ионов усугубляется невозможностью приписать всем ИЖ единую общую характеристику, кроме точки плавления (т.пл.), и не существует единой модели, которая могла бы быть достаточно всеобъемлющей для описания всего семейства ионных жидкостей [53].

Ионные жидкости как класс материалов нашел применение во многих областях: экстракция [54], нанотехнологии [55], электрохимия [56], электролиз [57], катализ [58], газоразделение и абсорбция [59]. В обычных ИЖ катион играет незначительную роль, и наблюдается влияние основности аниона на адсорбцию  $\text{CO}_2$ . Более высокое поглощение  $\text{CO}_2$  было достигнуто в специализированных ИЖ, несмотря на их высокую вязкость.

В 2010 г. Гуркан и соавторы сообщили о 32 ИЖ с апротонными гетероциклическими анионами (АГА) для стехиометрического и обратимого поглощения  $\text{CO}_2$  [60]. Атомистическое моделирование предсказало, что соответствующим образом замещенные апротонные гетероциклические анионы, связывают  $\text{CO}_2$  с энергиями, которые можно контролировать в широком диапазоне, подходящем для разделения газов. Кроме того, в отличие от всех ранее известных  $\text{CO}_2$ -связывающих ИЖ, прогнозируется, что вязкость этих ИЖ нечувствительна к  $\text{CO}_2$ .

Авторы [61] продемонстрировали механизм захвата  $\text{CO}_2$  ионными жидкостями на примере четырех ИЖ с одинаковым катионом и различными анионами. Было установлено, что взаимодействие с  $\text{CO}_2$  реализуется как через хемосорбцию (образование карбаматной связи N-C), так и через физическую сорбцию (без образования ковалентных связей). По результатам моделирования авторы [62] выполнили ранжирование 400 ионных жидкостей на основании величины их абсорбционной селективности среди  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  в  $\text{CH}_4$ . Было установлено, что анионы  $\text{BF}_4$ ,  $\text{NO}_3$  и  $\text{CH}_3\text{SO}_4$  и катионы  $\text{N}_{4111}$ , pmg и tmg показали наиболее эффективные сорбционные свойства. Кроме того, было установлено, что ионные жидкости на основе имидазола демонстрируют высокую сорбционную селективность для систем  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$  вплоть до 38.24 и 62.9 соответственно. Однако, ионные жидкости дороги в производстве, а их высокая вязкость не позволяет реализовать достаточно эффективный массообмен из-за низкой диффузии газов [63].

В работах [64-66] было проведено исследование растворов МДЭА с  $[\text{N}_{1111}][\text{Gly}]$ ,  $[\text{Bmim}][\text{Gly}]$  и  $[\text{Bmim}][\text{Lys}]$  для поглощения  $\text{CO}_2$ . Определено, что добавление небольшого количества этих ионных жидкостей, может увеличить скорость поглощения.



### 1.2.4.1 Анион функционализированные ионные жидкости

#### *Функционализированные амино-анионом ИЖ.*

Тригексил(тетрадецил)фосфония глицинат [P<sub>66614</sub>][Gly], аланат [P<sub>66614</sub>][Ala], саркозинат [P<sub>66614</sub>][Sar], валинат [P<sub>66614</sub>][Val], лейцинат [P<sub>66614</sub>][Leu] и изолейцинат [P<sub>66614</sub>][Ile] были синтезированы и исследованы в работе [67] в качестве потенциальных абсорбентов для улавливания CO<sub>2</sub> из дымовых газов после сжигания. Обсуждается влияние изменения аниона и, более конкретно, длины алкильной цепи. Все четыре ИЖ обеспечили более 0.5 моль CO<sub>2</sub>·моль<sup>-1</sup> ИЖ при давлении CO<sub>2</sub> менее 0.1 МПа. Это указывает на преобладание механизма 1:1, при котором CO<sub>2</sub> реагирует с одной ИЖ с образованием карбаминовой кислоты, над последующей реакцией с другой ИЖ с образованием карбамата (механизм 1:2). Химическая абсорбция CO<sub>2</sub> резко увеличила вязкость ИЖ, но это можно до некоторой степени смягчить, уменьшив количество атомов водорода на анионе, доступных для образования водородных связей.

Катион [P<sub>66614</sub>] относительно недорогой, легкодоступный, термостабильный катион. Он играет очень небольшую роль в определении поглощения CO<sub>2</sub>, но оказывает значительное влияние на физические свойства. Например, увеличение длины алкильной цепи снижает плотность. Катион [P<sub>66614</sub>] является очень стабильным катионом с температурой разложения до 420°C, достигаемой при соединении с более стабильным анионом. Авторы предполагают, что асимметрия катиона [P<sub>66614</sub>] увеличивает его стабильность.

#### *Функционализированные фенолят-анионом ИЖ.*

При соответствующей кислотности (pKa = 10 в воде) фенол может быть использован для образования функционального аниона, фенолята (или феноксида), путем удаления атома водорода из группы –ОН фенола для получения эффективной для улавливания CO<sub>2</sub> ИЖ. Авторы [68] исследовали серию ИЖ, функционализированных фенолят-анионом, для хемосорбции CO<sub>2</sub>. На поглощение CO<sub>2</sub> в значительной степени влияли электроноакцепторная или электронодонорная способность, положение и количество заместителей на анионе. Авторы исследовали влияние заместителей, таких как NO<sub>2</sub>, Cl и CH<sub>3</sub> в положении 4 фенольного аниона на захват CO<sub>2</sub>. Способность поглощать CO<sub>2</sub> заметно снижалась с 0.85 моль<sub>CO<sub>2</sub></sub> · моль<sup>-1</sup><sub>ИЖ</sub> до 0.61 и 0.30 моль CO<sub>2</sub>, когда CF<sub>3</sub> и NO<sub>2</sub> (обе электроноакцепторные группы) замещали H-группу в 4-м положении аниона, соответственно. Чем сильнее была электроноакцепторная группа, тем ниже становилась способность поглощать CO<sub>2</sub>. И наоборот, размещение электронодонорной группы на анионе увеличивает способность поглощать CO<sub>2</sub>. Эти результаты показали, что способность ИЖ к улавливанию CO<sub>2</sub> легко настраивается с помощью электроноакцепторных и электронодонорных заместителей.

Количество заместителей групп Cl также оказывает влияние на сорбционную способность ИЖ. Поглощающая способность уменьшилась с 0.82 моль  $\text{CO}_2 \cdot \text{моль}^{-1}$  ИЖ до 0.72 и 0.67 моль  $\text{CO}_2 \cdot \text{моль}^{-1}$  ИЖ, когда  $[\text{P}_{66614}][4\text{-Cl-PhO}]$  заменили на  $[\text{P}_{66614}][3\text{-Cl-PhO}]$  и  $[\text{P}_{66614}][2\text{-Cl-PhO}]$ , соответственно. Способность поглощать  $\text{CO}_2$  уменьшалась, когда большее количество групп Cl было замещено в фенольном кольце.

Те же авторы также обнаружили, что карбонилзамещенные фенолятные ИЖ  $[\text{P}_{66614}][4\text{-Kt-PhO}]$ ,  $[\text{P}_{66614}][4\text{-EF-PhO}]$  и  $[\text{P}_{66614}][4\text{-CHO-PhO}]$  могут достигать 1.04, 1.03, и 1.01 моль  $\text{CO}_2 \cdot \text{моль}^{-1}$  ИЖ, соответственно при 20 °C и атмосферном давлении [69].

#### *Функционализированные имид- и амид-анионом ИЖ.*

В работе [70] были синтезированы ионные жидкости, функционализированных имид-анионом,  $[\text{P}_{4442}][\text{Suc}]$  и  $[\text{P}_{4442}][\text{DAA}]$ . Благодаря стратегии предварительной организации приготовленный  $[\text{P}_{4442}][\text{Suc}]$  показал высокую эффективность улавливания  $\text{CO}_2$  (1.65 моль  $\text{CO}_2 \cdot \text{моль}^{-1}$  ИЖ для 10 мол. % и 1.87 моль  $\text{CO}_2 \cdot \text{моль}^{-1}$  ИЖ для 100 мол. %). Кроме того, авторы работы [71] сообщили, что структура  $[\text{P}_{4442}][\text{Suc}]$  с основным анионом может улучшить реакцию  $\text{CO}_2$  и водного раствора  $[\text{P}_{4442}][\text{Suc}]$  за счет образования бикарбоната и сопряженной кислоты.

#### *Функционализированные азолат-анионом ИЖ.*

Азолы, такие как имидазол (Im), пиразол (Pyrz), 1,3,4-тризол (Triz), тетразол (Tetz) и др., представляют собой разновидность пятичленных гетероциклов. Было проведено множество исследований захвата  $\text{CO}_2$  азолатными ИЖ, включая протонные ИЖ и апротонные ИЖ. Имидазолатные ИЖ, заявленную способность поглощения  $\text{CO}_2$   $[\text{MTBDH}][\text{Im}]$  [72],  $[(\text{P}_2\text{-Et})\text{H}][\text{Im}]$  [72],  $[\text{P}_{66614}][\text{Im}]$  [73],  $[\text{TMGH}][\text{Im}]$  [74,75],  $[\text{DBUH}][\text{Im}]$  [71–73] и  $[\text{DBNH}][\text{Im}]$  [72] находились в диапазоне 0.8–1.0 при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Авторы работ [79] и [80] изучали ионные жидкости с анионом азолата для улавливания  $\text{CO}_2$ , и первые авторы выявили, что  $\text{CO}_2$  реагирует с азолат-анионами, а вторыми было обнаружено, что  $\text{CO}_2$  взаимодействует с катионами. На молярное отношение абсорбции  $\text{CO}_2$  к ИЖ влияла основность ИЖ. Ван и др. [73] показали, что абсорбционная способность снижается с 1.02 для  $[\text{P}_{66614}][\text{Pyrz}]$  до 0.08 для  $[\text{P}_{66614}][\text{Tetz}]$ , когда значение  $\text{pK}_a$  азолов уменьшается с 19.8 для Pyrz до 8.2 для Tetz. В таблице 3 представлены ионные сорбционные свойства анион функционализированных ионных жидкостей по отношению к диоксиду углерода.

Таблица 3 – Анион функционализированные ионные жидкости

№	ИЖ	МОЛЬ <sub>CO<sub>2</sub></sub> · МОЛЬ <sup>-1</sup> ИЖ	МОЛЬ <sub>CO<sub>2</sub></sub> · КГ <sup>-1</sup> ИЖ	Г <sub>CO<sub>2</sub></sub> · Г <sup>-1</sup> ИЖ	Давление, МПа	Температура, К	Ссылка
<i>Аминокислотный анион</i>							
1.	[P <sub>66614</sub> ][Gly]	1.26	2.26	0.10			
2.	[P <sub>66614</sub> ][Ala]	0.66	1.28	0.06	0.1	286.15	[67]
3.	[P <sub>66614</sub> ][Sar]	0.91	1.59	0.07			
4.	[P <sub>66614</sub> ][Ile]	0.97	1.58	0.07			
5.	[P <sub>66614</sub> ][Pro]	0.88	1.47	0.06	0.1	286.15	[81]
6.	[P <sub>66614</sub> ][Met]	0.88	1.39	0.06			
7.	[P <sub>4444</sub> ][Gly]	0.6	1.80	0.08		-	
8.	[P <sub>4444</sub> ][Ala]	0.67	1.93	0.08	0.1	-	[82]
9.	[P <sub>4444</sub> ][β-Ala]	0.6	1.73	0.08		-	
10.	[N <sub>1111</sub> ][Gly]	0.169	1.15	0.05	0.1	298.15	[83]
<i>Фенолят анион</i>							
11.	[P <sub>66614</sub> ][4-Cl-PhO]	0.82	1.34	0.06			
12.	[P <sub>66614</sub> ][3-Cl-PhO]	0.72	1.18	0.05		303.15	
13.	[P <sub>66614</sub> ][2-Cl-PhO]	0.67	1.10	0.05			
14.	[P <sub>66614</sub> ][2,4-Cl-PhO]	0.48	0.74	0.03			
15.	[P <sub>66614</sub> ][4-Cl-PhO]	0.65	1.06	0.05		323.15	
16.	[P <sub>66614</sub> ][4-Cl-PhO]	0.50	0.82	0.04	0.1	343.15	[68]
17.	[P <sub>66614</sub> ][3-NMe <sub>2</sub> -PhO]	0.94	1.52	0.07			
18.	[P <sub>66614</sub> ][1-Naph]	0.89	1.42	0.06			
19.	[P <sub>66614</sub> ][2-Naph]	0.86	1.37	0.06		303.15	
20.	[P <sub>66614</sub> ][4-Me-PhO]	0.91	1.54	0.07			
21.	[P <sub>66614</sub> ][4-H-PhO]	0.85	1.47	0.06			
22.	[P <sub>66614</sub> ][4-Cl-PhO]	0.82	1.34	0.06			

Продолжение таблицы 3

№	ИЖ	МОЛЬ <sub>СО<sub>2</sub></sub> · МОЛЬ <sup>-1</sup> ИЖ	МОЛЬ <sub>СО<sub>2</sub></sub> · КГ <sup>-1</sup> ИЖ	Г <sub>СО<sub>2</sub></sub> · Г <sup>-1</sup> ИЖ	Давление, МПа	Температура, К	Ссылка
23.	[P <sub>66614</sub> ][4-CF <sub>3</sub> -PhO]	0.61	0.95	0.04			
24.	[P <sub>66614</sub> ][4-NO <sub>2</sub> -PhO]	0.30	0.48	0.02			
25.	[P <sub>66614</sub> ][2,4,6-Cl-PhO]	0.07	0.10	0.004			
26.	[P <sub>66614</sub> ][4-Kt-PhO]	1.04	1.68	0.07			
27.	[P <sub>66614</sub> ][4-EF-PhO]	1.03	1.59	0.07		303.15	[69]
28.	[P <sub>66614</sub> ][4-CHO-PhO]	1.01	1.67	0.07			
<i>Амидный анион</i>							
29.	[P <sub>4442</sub> ][Suc]	1.87	5.68	0.25			
		1.65	5.01	0.22	0.1	293.15	[70]
30.	[P <sub>4442</sub> ][DAA]	1.25	3.77	0.17			
31.	[P <sub>4442</sub> ][DAA]	1.12	3.38	0.15			
<i>Азолят анион</i>							
32.	[TMGH][Im]	1.00	5.46	0.24		303.15	[74]
33.	[DBUH][Im]	0.88	3.99	0.18		298.15	[78]
34.	[DBNH][Im]	0.80	4.16	0.18		298.15	[77]
35.	[MTBDH][Im]	1.03	4.65	0.20		296.15	[72]
36.	[(P <sub>2</sub> -Et)H][Im]	0.96	2.36	0.10			
37.	[DMAPAH][Im]	0.81	4.76	0.21	0.1	295.15	[79]
38.	[DMEDAH][Im]	0.77	4.93	0.22			[80]
39.	[P <sub>66614</sub> ][Pyrz]	1.02	1.85	0.08			
40.	[P <sub>66614</sub> ][Tetz]	0.08	0.14	0.01			
41.	[P <sub>66614</sub> ][Triz]	0.95	1.72	0.08		296.15	[73]
42.	[P <sub>66614</sub> ][Im]	1.00	1.82	0.08			

#### 1.2.4.2 Катион функционализированные ИЖ

Известно, что наиболее изученными катион-функционализированными ИЖ для захвата СО<sub>2</sub> являются амино-функционализированные ИЖ, о которых впервые сообщили авторы новаторской работы [84]. Они показали, что ИЖ (1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфат, [Bmim][PF<sub>6</sub>]) можно использовать для улавливания СО<sub>2</sub>. С тех пор было проведено множество

исследований, раскрывающих способ и механизм захвата  $\text{CO}_2$  в обычных и функционализированных ИЖ. В работе [85] показали, что почти  $0.5 \text{ моль}_{\text{CO}_2} \cdot \text{моль}^{-1}_{\text{ИЖ}}$  захватывается тетрафторборатом 1-пропиламид-3-бутилимидазолия ( $[\text{apbim}][\text{BF}_4]$ ) по карбаматному механизму (2 амино: 1  $\text{CO}_2$ ). Впоследствии сообщалось о ряде катион-функционализированных ИЖ с привитым амином для эффективного захвата  $\text{CO}_2$  [86–89]. Механизмы реакции амино- $\text{CO}_2$  в ИЖ сходны с таковыми в водных растворах алканоламинов. В таблице 4 представлены ионные сорбционные свойства катион функционализированных ионных жидкостей по отношению к диоксиду углерода.

Таблица 4 – Катион функционализированные ИЖ для поглощения  $\text{CO}_2$ 

№	ИЖ	$\text{моль}_{\text{CO}_2} \cdot \text{моль}^{-1}_{\text{ИЖ}}$	$\text{моль}_{\text{CO}_2} \cdot \text{кг}^{-1}_{\text{ИЖ}}$	$\Gamma_{\text{CO}_2} \cdot \Gamma^{-1}_{\text{ИЖ}}$	Давление, МПа	Температура, К	Ссылка
1.	$[\text{Aemim}][\text{BF}_4]$	0.41	1.92	0.08	-	303.15	[89]
2.	$[\text{Apbim}][\text{BF}_4]$	0.5	1.86	0.08	-	295.15	[85]
		0.295	1.49	0.06	0.39-2.10		
		0.338	1.70	0.07	0.58-2.85		
		0.404	2.04	0.08	1.17-4.93		
3.	$[\text{Bmim}][\text{Ac}]$	0.465	2.34	0.09	2.11-7.27	303.15-	[90]
		0.511	2.58	0.10	3.10-11.85	373.15	
		0.541	2.73	0.11	3.68-15.01		
		0.568	2.86	0.12	4.71-18.61		
		0.591	2.98	0.13	5.91-26.50		
		1.17	5.49	0.24		288.15	
4.	$[\text{Bmim}][\text{Gly}]$	0.94	4.42	0.19		298.15	
		0.74	3.47	0.15		308.15	
		0.65	3.07	0.14	0.1	318.15	[91]
		0.46	2.04	0.09		288.15	
		0.37	1.63	0.07		298.15	
5.	$[\text{Bmim}][\text{Ala}]$	0.28	1.21	0.05		308.15	
		0.17	0.73	0.03		318.15	

Продолжение таблицы 4

№	ИЖ	МОЛЬ <sub>CO<sub>2</sub></sub> · МОЛЬ <sup>-1</sup> ИЖ	МОЛЬ <sub>CO<sub>2</sub></sub> · КГ <sup>-1</sup> ИЖ	Г <sub>CO<sub>2</sub></sub> · Г <sup>-1</sup> ИЖ	Давление, МПа	Температура, К	Ссылка
6.	[Bmim] [Val]	0.45	1.77	0.08		288.15	
		0.28	1.11	0.05		298.15	
		0.21	0.81	0.04		308.15	
		0.15	0.59	0.03		318.15	
7.	[Bmim] [Met]	0.42	1.46	0.06			
8.	[Bmim] [ARG]	0.62	1.99	0.09			
9.	[Bmim] [LYS]	0.48	1.69	0.07	0.2	298.15	[92]
10.	[Bmim] [HIS]	0.45	1.54	0.07			
11.	[Bmim] [LEU]	0.48	1.78	0.08			
12.	[Bmim] [Gly]	0.38	1.78	0.08			
13.	[Bmim] [PF <sub>6</sub> ]	0.017	0.06	0.003	0.105	313.15	
		0.045	0.16	0.007	0.424	333.15	
		0.020	0.07	0.003	0.266	353.15	[93]
		0.014	0.05	0.002	0.229	373.15	
14.	[Bmim] [Pro]	0.32	1.26	0.06		298.15	[92]
15.	[Bmim] [Tf <sub>2</sub> N]	0.06	0.31		0.2918	279.98	
		0.05	0.28		0.4058	299.98	
		0.05	0.26	0.01	0.5181	319.98	[94]
		0.04	0.24		0.6350	339.97	
16.	[Hmim] [Tf <sub>2</sub> N]	0.270	1.27	0.06	0.1	298.15	
17.	[Emim] [BF <sub>4</sub> ]	0.041	0.2067	0.01	0.496	303.2	
		0.100	0.503	0.02	0.1607	313.2	
		0.100	0.503	0.02	0.1228	323.2	[95]
		0.100	0.503	0.02	0.0951	333.2	
18.	[Emim] [Ac]	0.102	0.517	0.02	0.0802	343.2	
		0.28	1.65	0.07			
19.	[Emim] [Ala]	0.38	1.89	0.08	0.1	313.15	[96]
20.	[Emim] [Gly]	0.43	2.32	0.10			

### 1.2.4.3 Катион-анионные двухфункциональные ИЖ

*Холиновые ИЖ с аминокислотными анионами.*

Воздействие ИЖ на окружающую среду и потенциальная токсичность стали главной проблемой в последние годы. Поэтому исследователи сосредоточились на разработке экологически чистых, биосовместимых ИЖ. Анион или катион этих ИЖ получают из биоматериалов, например аминокислоты, холина. Эта новая категория соединений была предложена в качестве подходящего кандидата благодаря их биоразлагаемости и биосовместимости по сравнению с другими ионными жидкостями [68,97]. Аминокислота ИЖ на основе холина предлагается в работе [98] качестве перспективного абсорбента для отделения  $\text{CO}_2$ . Чтобы получить глубокие знания о поглощении  $\text{CO}_2$  в аминокислотных ИЖ авторы синтезировали и изучали сорбцию шести ионных жидкостей холиний-аминокислоты, включая аргинат холиния ([Cho][Arg]), гистонат холиния ([Cho][His]), тирозинат холиния ([Cho][Tyr]), глутамат холиния ([Cho][Glu]), глутамат холиния ([Cho][Gln]) и пролинат холиния ([Cho][Pro]). Результаты исследования показывают, что среди исследованных ИЖ [Cho][Arg] показал наибольшую способность к поглощению  $\text{CO}_2$ , а [Cho][Pro] показал наименьшую способность к поглощению  $\text{CO}_2$ .

*Аминофункциональные ИЖ с апротонным гетероциклическим анионом.*

Увеличение числа аминогрупп является эффективной стратегией повышения емкости ИЖ по отношению к  $\text{CO}_2$ . Однако стабильная структура карбаматных продуктов не способствует регенерации. С другой стороны, карбаматные продукты  $\text{CO}_2$ , захваченные ИЖ на основе апротонных гетероциклических анионов (АГА), легче десорбировать, в то время как их абсорбционная способность требует дальнейшего повышения для применения. Таким образом, для эффективного и обратимого поглощения  $\text{CO}_2$  авторами [99] был предложен новый метод сочетания аминофункционального катиона с апротонным гетероциклическим анионом. [DETAH]<sup>+</sup>, полученный из диэтилентриамин (ДЭТА), был выбран в качестве идеального катиона из-за его длинной алкильной цепи и большого количества аминогрупп, которые были благоприятны для улучшения абсорбционной способности ИЖ. Между тем, имидазол, пиразол и триазол были выбраны в качестве подходящих анионов для улучшения абсорбционной способности ИЖ, которые, как ожидалось, будут способствовать дальнейшему производительности растворителей, особенно их способность к регенерации  $\text{CO}_2$ .

В таблице 5 представлены катион-анионные двухфункциональные ионные жидкости.

Таблица 5 – Катион-анионные двухфункциональные ИЖ

№	ИЖ	МОЛЬ <sub>CO<sub>2</sub></sub> · МОЛЬ <sup>-1</sup> ИЖ	МОЛЬ <sub>CO<sub>2</sub></sub> · КГ <sup>-1</sup> ИЖ	Г <sub>CO<sub>2</sub></sub> · Г <sup>-1</sup> ИЖ	Давление, МПа	Температура, К	Ссылка
<i>Аминофункциональные ИЖ с апротонным гетероциклическим анионом</i>							
1.	[DETAH][Tz]	1.74	10.10	0.44			
2.	[DETAH][Py]	1.95	11.39	0.50			[99]
3.	[DETAH][Im]	2.04	11.91	0.52	0.1	313.15	
4.	[DETAH][Gly]	1.81	10.15	0.45			
5.	[DETAH][Lys]	2.13	8.54	0.38			[100]
6.	[TETAH][Lys]	2.59	8.86	0.39			
<i>Холиновые ИЖ с аминокислотными анионами</i>							
		0.32	1.15	0.05		298.15	
7.	[Cho] [Arg]	0.29	1.04	0.05	0.1	308.15	
		0.21	0.75	0.03		318.15	
		0.29	1.11	0.05		298.15	
8.	[Cho] [His]	0.25	0.96	0.04	0.1	308.15	
		0.21	0.80	0.04		318.15	
		0.26	1.05	0.05		298.15	
9.	[Cho] [Gln]	0.21	0.85	0.04	0.1	308.15	
		0.17	0.69	0.03		318.15	[98]
		0.23	0.94	0.04		298.15	
10.	[Cho] [Glu]	0.18	0.71	0.03	0.1	308.15	
		0.15	0.61	0.03		318.15	
		0.23	0.80	0.04		298.15	
11.	[Cho] [Tyr]	0.16	0.56	0.02	0.1	308.15	
		0.14	0.49	0.02		318.15	
		0.19	0.87	0.04		298.15	
12.	[Cho] [Pro]	0.16	0.73	0.03	0.1	308.15	
		0.11	0.52	0.02		318.15	



Продолжение таблицы 5

№	ИЖ	МОЛЬ <sub>CO<sub>2</sub></sub> · МОЛЬ <sup>-1</sup> · ИЖ	МОЛЬ <sub>CO<sub>2</sub></sub> · КГ <sup>-1</sup> · ИЖ	Г <sub>CO<sub>2</sub></sub> · Г <sup>-1</sup> · ИЖ	Давление, МПа	Температура, К	Ссылка
13.	[Cho] [Gly]	0.75	4.20	0.18	0.1037	288.15	[101]
14.		0.47	2.64	0.12	0.1041	298.25	
15.		0.30	1.69	0.07	0.1054	308.15	
16.		0.19	1.04	0.05	0.1006	318.15	
17.	[Cho] [Ala]	0.61	3.42	0.15	0.1057	288.15	
18.		0.39	2.20	0.10	0.1079	298.25	
19.		0.24	1.33	0.06	0.1082	308.15	
20.		0.14	0.80	0.04	0.1079	318.15	
21.	[Cho] [Val]	0.08	0.45	0.02	0.0996	288.15	
22.		0.05	0.26	0.01	0.0993	298.25	
23.		0.03	0.15	0.01	0.0996	308.15	
24.		0.01	0.05	0.002	0.1089	318.15	

В работе [102] оценивали растворимость сероводорода (H<sub>2</sub>S) в ионной жидкости бромид 1-бутил-3-метилимидазолия ([BMIM][Br]) при температуре и давлении окружающей среды. [BMIM][Br] продемонстрировал свой потенциал в качестве растворителя для селективного удаления H<sub>2</sub>S из смеси CO/H<sub>2</sub>S: селективность H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> в пределах 3.48.

Растворимость сероводорода была также изучена в трех ионных жидкостях: гексафторфосфате 1-бутил-3-метилимидазолия ([bmim][PF<sub>6</sub>]), тетрафторборате 1-бутил-3-метилимидазолия ([bmim][BF<sub>4</sub>]) и 1-бутил-3 в работе [103]. Сравнение показало, что растворимость H<sub>2</sub>S в этих трех ионных жидкостях находится в последовательности: [bmim][Tf<sub>2</sub>N] > [bmim][BF<sub>4</sub>] > [bmim][PF<sub>6</sub>].

Растворимость сероводородного газа в ионных жидкостях (ИЖ) гексафторфосфате 1-этил-3-метилимидазолия ([emim][PF<sub>6</sub>]) при температуре от (333.15 до 363.15) К и бис(трифторметилом эфире 1-этил-3-метилимидазолия) сульфонилимида ([emim][Tf<sub>2</sub>N]) при температурах (303.15 до 353.15) К и давлениях примерно до 2.0 МПа измеряли в работе [104] с использованием статического прибора на основе объемного измерения. Сравнение показало, что растворимость H<sub>2</sub>S в [emim][Tf<sub>2</sub>N] выше, чем в [emim][PF<sub>6</sub>].

В таблице 6 представлены сорбционные свойства некоторых ИЖ по отношению к H<sub>2</sub>S.

Таблица 6 – Сорбционные характеристики ионных жидкостей по отношению к H<sub>2</sub>S

№	ИЖ	Мольная доля H <sub>2</sub> S	Давление, МПа	Температура, К	Ссылка
1.	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	0.016–0.875	0.069–9.630	298.15–403.15	[105]
		0.044–0.405	0.123–1.011	303.15–333.15	[103]
2.	[BMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	0.012–0.118	0.114–1.270	303.15–353.15	[106]
3.	[BMIM][MeSO <sub>4</sub> ]	0.022–0.521	0.011–0.751	298.10	[107]
4.	[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	0.03–0.354	0.061–0.836	303.15–343.15	[103]
5.	[BMIM][Tf <sub>2</sub> N]	0.051–0.51	0.094–0.916	303.15–343.15	
6.	[EMIM][Tf <sub>2</sub> N]	0.049–0.609	0.108–1.686	303.15–353.15	[104]
7.	[EMIM][PF <sub>6</sub> ]	0.032–0.359	0.145–1.933	333.15–363.15	
8.	[OMIM][Tf <sub>2</sub> N]	0.063–0.7355	0.094–1.912	303.15–353.15	[108]
9.	[OMIM][PF <sub>6</sub> ]	0.0463–0.6972	0.085–1.958	303.15–353.15	[109]
		0.0368–0.7012	0.069–2.017	303.15–353.15	[108]
10.	[HMIM][Tf <sub>2</sub> N]	0.029–0.533	0.097–1.050	303.15–343.15	
		0.06–0.499	0.111–1.10	303.15–343.15	[110]
12.	[HMIM][PF <sub>6</sub> ]	0.05–0.441	0.138–1.09	303.15–343.15	
13.	[HEMIM][BF <sub>4</sub> ]	0.02–0.247	0.121–1.066	303.15–353.15	[111]
14.	[HEMIM][PF <sub>6</sub> ]	0.0347–0.4627	0.134–1.685	303.15–353.15	
15.	[HEMIM][Tf <sub>2</sub> N]	0.0576–0.5724	0.156–1.832	303.15–353.15	[112]
16.	[HEMIM][TfO]	0.0357–0.5483	0.106–1.839	303.15–353.15	
17.	[EMIM][OAc]	0.0917–0.5103	0.0014–0.3248	293.15–333.15	
18.	[EMIM][Pro]	0.1206–0.5897	0.0011–0.3239	293.15–333.15	
19.	[EMIM][Lac]	0.0759–0.4898	0.0044–0.3216	293.15–333.15	[113]
20.	[BMIM][OAc]	0.0740–0.5790	0.0001–0.3415	293.15–333.15	
21.	[HMIM][OAc]	0.0900–0.6094	0.0003–0.3309	293.15–333.15	
22.	[BMIM][Br]	0.03	0.1	299.15	[102]
23.	[MEDAH][OAc]	0.0095–0.1618	0.0097–0.1396	303.2–333.2	
24.	[MEDAH][For]	0.0061–0.0807	0.0079–0.1242	303.2–333.2	[114]
25.	[DMEAH][OAc]	0.0104–0.2085	0.0031–0.1111	303.2–333.2	
26.	[DMEAH][For]	0.0065–0.1189	0.0058–0.1153	303.2–333.2	

Несколько исследований показали замечательную растворимость полярных газов в ИЖ посредством физического растворения [115]. Среди них наибольшая поглотительная способность наблюдалась у ИЖ, содержащих высокофторированные анионы. С помощью метода

COSMO-RS авторы доказали, что чем длиннее фторалкильная цепь в анионе (например, анион [FAP]), тем выше растворимость  $\text{CO}_2$  [116]. Однако фторированные анионы обычно склонны гидролизываться во влажных условиях и выделять в окружающую среду агрессивную плавиковую кислоту [9]. В связи с этим, для эффективного удаления кислых газов основное внимание следует уделить созданию новых экологически безопасных ионных жидкостей (ИЖ).

В работе [12] была показана способность  $\text{CO}_2$  хорошо растворяться в ИЖ, содержащей бис(2-этилгексил)сульфосукцинат. При высоком давлении (9 МПа) растворимость  $\text{CO}_2$  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 (мольная доля  $\text{CO}_2$  в растворе достигла 0.8). По мнению авторов, анион [doc] имеет несколько особенностей, которые приводят к хорошим значениям растворимости  $\text{CO}_2$ , 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 недороги.

Также в последнее время внимание привлекают ионные жидкости на основе фосфония, поскольку они относительно недороги, имеют низкую вязкость, демонстрируют хорошую термическую стабильность и низкую горючесть, что благоприятно сказывается на работе при высоких температурах [117].

## 2 Методы и подходы

### 2.1 Реактивы и материалы

Для синтеза ионных соединений на основе четвертичного аммониевого катиона были использованы: диметилэтаноламин (ДМЭА) ( $\geq 99.6$  мол. %) (ООО «Синтез ОКА», Россия), 2-хлорэтанол (об.99%) (Sigma Aldrich, Германия), диэтиловый эфир ( $> 99.5$  мол. %) (ООО «Векос» (Россия), таурин ( $\geq 99\%$ ) (Sigma Aldrich, Германия), глицин ( $\geq 99\%$ ) (Sigma Aldrich, Германия), анионообменная смола Amberlyst A21 free base (Sigma Aldrich, Германия), уксусная кислота приобретена у АО Вектон (Россия), соляная кислота получена в ЗАО «Химреактив» (Россия), гидроксид натрия и гидроксид калия закуплены в ООО «Векос» (Россия).

Для синтеза ионных соединений на основе гетероциклического катиона с анионами докузата были использованы: бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (чистота 96%) (Sigma Aldrich, Германия), 1-этил-1-метилпирролидиний бромид (чистота 99%) (Sigma Aldrich, Германия), пиридин чистота 99.8%) (Sigma Aldrich, Германия), 1-бромгексан (чистота 98%) (Sigma Aldrich, Германия), азотнокислое серебро и ацетон приобретены у АО Вектон (Россия). Для синтеза ионной жидкости с апротонным гетероциклическим анионом индазол были приобретены Sigma Aldrich (Германия) бромид тригексилтетрадецилфосфония ( $\geq 95\%$ ) и индазол (98%).

Для определения сорбционной емкости растворов алканоламинов были использованы моноэтаноламин (МЭА) ( $\geq 99$  %), диэтаноламин (ДЭА) ( $\geq 99$  %), триэтаноламин (ТЕА) ( $\geq 99$  %) и метилдиэтаноламин (МДЭА) ( $\geq 99\%$ ), полученные от Ока-Синтез (Россия), а также ионные жидкости на основе имидазолия: 1-бутил-3-метилимидазолия бис(трифторметилсульфонил)имид ([bmim] [Tf<sub>2</sub>N]) ( $\geq 98.0$  %), тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия ([bmim][BF<sub>4</sub>]) ( $\geq 98.0$  %), 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфат ([bmim][PF<sub>6</sub>]) ( $\geq 98.0$  %) были приобретенные у Sigma-Aldrich (Германия). В работе использовали деионизированную воду (DI) Millipore Direct-Q3.

В работе также были использованы индивидуальные газы: азот ( $\geq 99.999$  %), метан ( $\geq 99.99$  %), ксенон ( $\geq 99.999$  %), этан ( $\geq 99.94$  %), пропан ( $\geq 99.98$  %), бутан ( $\geq 99.97$  %), диоксид углерода ( $\geq 99.99$  %), сероводород ( $\geq 99.5$  %), гелий (99.995 %) и гелий (99.9999 %), поставляемых ООО «НИИ КМ», ООО «Фёссен Эм Ай И» и ООО «Фирма Хорст».

Мембрана ПВТМС (поли(винилтриметилсилан)) была приобретена в ОАО «Владимир ПолимерСинтез» (Владимир, Россия). Это композитная мембрана с тонким селективным слоем толщиной 0.25 мкм на пористой фторполимерной подложке, используемая в мембранно-абсорбционном радиальном модуле. Для реализации мембранно-абсорбционного газоразделительного процесса на примере половолоконного модуля использовались два

различных типа полых волокон: ультрафильтрационная полуволоконная мембрана ПС-50, предоставленная Лабораторией мембранных процессов Института физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, и газоразделительная асимметричная полуволоконная мембрана из полисульфона, предоставленная Hangzhou Kelin Aier Qiyuan Equipment Co. Обзор используемых веществ приведен в таблице 7.

Таблица 7 – Список используемых в работе веществ

№	Соединение	CAS номер	Аббр.	Чистота, %	Метод очистки
1.	N,N-диметил-2-гидроксиэтиламин	108-01-0	ДМЭА	≥99	Сушка при пониженном давлении, выдержка над активированными молекулярными ситами (4 Å) не менее 48 часов.
2.	N,N-бис(2-гидроксиэтил)метиламин	105-59-9	МДЭА	≥99	
3.	2-хлорэтанол	107-07-3	-	≥99	
4.	Бромид тригексилтетрадецил фосфония	654057-97-3	-	≥95	
5.	Индазол	271-44-3	Inda	>98	
6.	1-бутил-3-метилимидазолия бис (трифторметилсульфонил) имид	174899-83-3	[bmim] [Tf <sub>2</sub> N]	≥98	Использование без дополнительной очистки
7.	тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия	174501-65-6	[bmim] [BF <sub>4</sub> ]	≥98	
8.	гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия	174501-64-5	[bmim] [PF <sub>6</sub> ]	≥98	Использование без дополнительной очистки

Продолжение таблицы 7

№	Соединение	CAS номер	Аббр.	Чистота, %	Метод очистки
9.	Глицин	56-40-6	Gly	≥99	Использование без дополнительной очистки
10.	Таурин	107-35-7	Tau	≥99	Использование без дополнительной очистки
11.	Уксусная кислота	64-19-7	AcOH	ХЧ	Использование без дополнительной очистки
12.	Гидроксид калия	1310-58-3	КОН	ЧДА	Использование без дополнительной очистки
13.	Этанол	64-17-5	EtOH	≥99	Вакуумная дистилляция
14.	Ацетон	67-64-1	-	99	Использование без дополнительной очистки
15.	бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия	577-11-7	Doc	96	Использование без дополнительной очистки
16.	1-этил-1- метилпирролидин ий бромид	69227-51- 6	-	99	Использование без дополнительной очистки
17.	пиридин	110-86-1	Pу	99.8	Использование без дополнительной очистки
18.	1-бромгексан	111-25-1	-	98	Использование без дополнительной очистки
19.	1- гексилпиридиния бис (2-этилгексил) сульфосукцинат	-	[HPyr] [Doc]	-	Сушка при пониженном давлении
20.	1-этил-1- метилпирролидин ия бис (2- этилгексил) сульфосукцинат	-	[EMPyr] [Doc]	-	

Продолжение таблицы 7

№	Соединение	CAS номер	Аббр.	Чистота, %	Метод очистки
21.	Тригексил (тетрадецил) фосфония индазолид	-	[P <sub>66614</sub> ] [Inda]	-	Сушка при пониженном давлении
22.	Бис (2-гидроксиэтил) диметиламмония глицинат	-	[BHEDMA] [Gly]	-	Перекристаллизация, сушка при пониженном давлении
23.	Бис (2-гидроксиэтил) диметиламмония таурат	-	[BHEDMA] [Tau]	-	Сушка при пониженном давлении
24.	Бис (2-гидроксиэтил) диметиламмония ацетат	-	[BHEDMA] [Ac]	-	Сушка при пониженном давлении

## 2.2 Синтез бесфторных ионных соединений

### 2.2.1 Синтез ионных жидкостей с анионом докузата

ИЖ 1-гексилпиридиния бис(2-этилгексил)сульфосукцинат ([HPyr][Doc]) и 1-этил-1-метилпирролидиния бис(2-этилгексил)сульфосукцинат ([EMPyrr][Doc]) были синтезированы с использованием реакции бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия и соответствующей гетероциклической соли, а именно 1-этил-1-метилпирролидиний бромид и 1-гексилпиридиний бромид, в среде ацетона (рисунок 2). Предварительно 1-гексилпиридиний бромид был синтезирован путем кватернизации пиридина 1-бромгексаном. Побочный продукт анионного обмена (бромид натрия) удаляли фильтрованием. Ацетон выпаривали при пониженном давлении на роторном испарителе (RV 10 digital, ИКА, Staufen, Германия) с вакуумным насосом LVS 105 T-10 ef (ИКА, Германия). Ионные жидкости промывали пять раз деионизированной водой до тех пор, пока водная фаза не начинала образовывать осадок с 0.05 моль·л<sup>-1</sup> раствором AgNO<sub>3</sub>, после чего высушивали [118].

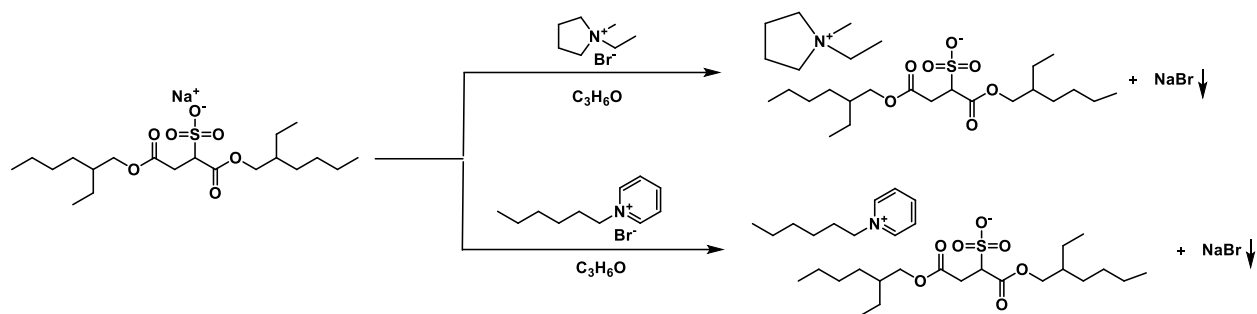


Рисунок 2 – Схема синтеза [HPyg][doc] и [EMPyg][doc]

### 2.2.2 Синтез ионной жидкости с анионом индазолида

Для этого первоначально производилась подготовка анионообменной смолы в несколько этапов: смола Amberlyst A21 промывалась 10% водным раствором соляной кислоты в течении 24 часов в реакционной колонке, после чего остатки раствора удалялись с помощью дистиллированной воды, на следующем этапе полученная смола в  $\text{Cl}^-$  форме промывалась 10% водным раствором NaOH в течение 24 часов для получения  $\text{OH}^-$  формы, после чего остатки раствора NaOH также удалялись промыванием дистиллированной водой. Активированная смола сушилась при комнатных температуре и давлении в потоке инертного газа аргона.

Синтез тригексилтетрадецилфосфония индазолида проводился по схеме, представленной на рисунке 3. На первом этапе синтеза раствор тригексилтетрадецилфосфония бромид в пятикратном избытке этанола прокапывался через реакционную колонку с анионообменной смолой Amberlyst A21 в  $\text{OH}^-$  форме для получения тригексилтетрадецилфосфония гидроксида.

Далее, в раствор тригексилтетрадецилфосфония гидроксида в этаноле в круглодонной колбе добавлялось эквимольное количество индазола. Раствор был помещен на магнитную мешалку на 72 часа при постоянном перемешивании. Этанол отгонялся на роторном испарителе ИКА RV-10 digital (ИКА-Werke, Германия) при пониженном давлении и температуре 323 К в течение 12 часов. Сушка тригексилтетрадецилфосфония индазолида осуществлялась в вакуумном шкафу Binder VD 23 (BINDER GmbH, Германия) при температуре 323 К в течение 48 часов.



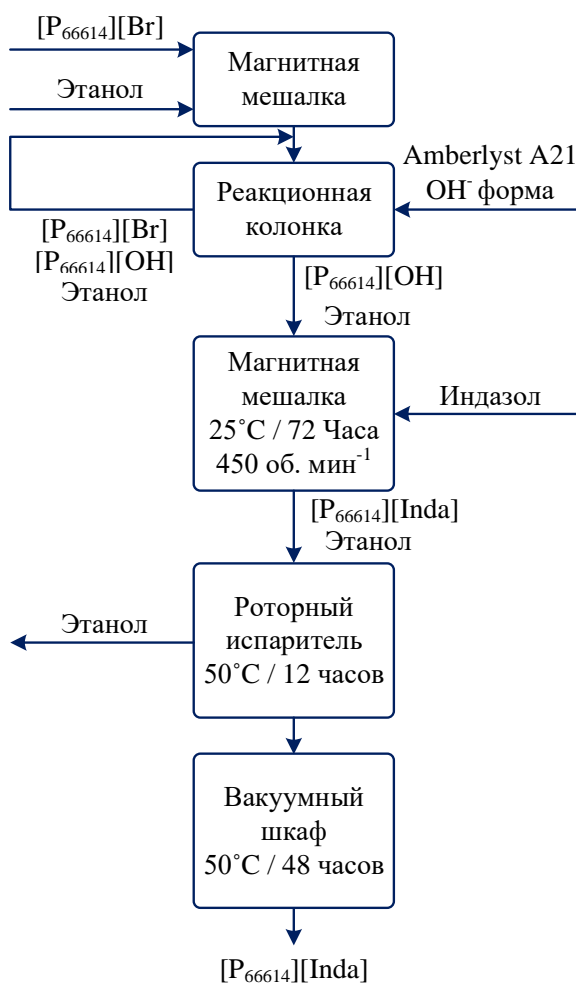


Рисунок 3 – Схема синтеза ионной жидкости тригексилтетрадецилфосфония индазолид  $[P_{66614}][Inda]$ .

### 2.2.3 Синтез ионных жидкостей с анионами таурата и ацетата

Синтез ионных соединений проводили в 3 этапа. Синтез бис(2-гидроксиэтил) диметиламмоний таурата ( $[BHEDMA][Tau]$ ) и бис(2-гидроксиэтил) диметиламмония ацетата  $[BHEDMA][Ac]$  представлен на рисунке 4 [119], а синтез бис(2-гидроксиэтил) диметиламмония глицината ( $[BHEDMA][Gly]$ ) представлен на рисунке 5. Реакции проводили в атмосфере инертного газа (азота).

На первом этапе эквимольное количество 2-хлорэтанола добавляли к 2-диметиламиноэтанолю для получения хлорид-ионного соединения. Реакционную смесь нагревали до  $70^{\circ}\text{C}$  с обратным холодильником в течение 6 часов. Полученное ионное соединение несколько раз промывали диэтиловым эфиром. Растворитель декантировали, а конечный продукт сушили в вакууме при  $65^{\circ}\text{C}$  в течение 3 суток. Продукт представляет собой белую соль, выход составил 92%.

Затем, для замены аниона хлора на анион  $\text{OH}^-$ , применялась анионообменная смола со свободным основанием, которая была первоначально активирована на следующих этапах: смола Amberlyst со свободным основанием промывалась 10% водным раствором соляной кислоты в течение 20 часов с использованием ионообменника с пористым фильтром, после чего смола промывалась деионизированной водой.

Полученную смолу  $\text{Cl}^-$  промывали 10% водным раствором  $\text{NaOH}$  в течение 20 часов, чтобы получить смолу с анионом  $\text{OH}^-$ , после чего смола несколько раз промывалась деионизированной водой. Активированную смолу сушили при комнатной температуре и давлении в потоке инертного газа  $\text{N}_2$ . Затем водный раствор хлорного ионного соединения бис-2-гидроксиэтил диметиламмония гидроксида.

На третьем этапе к полученному раствору гидроксидного ионного соединения добавляли эквимольные количества таурина или уксусной кислоты с получением таурата или ацетата бис(2-гидроксиэтил) диметиламмония, соответственно. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 часов. Растворитель декантировали, а конечный продукт сушили в вакууме при  $70^\circ\text{C}$  в течение 3 суток. Выход продуктов составил 95%.

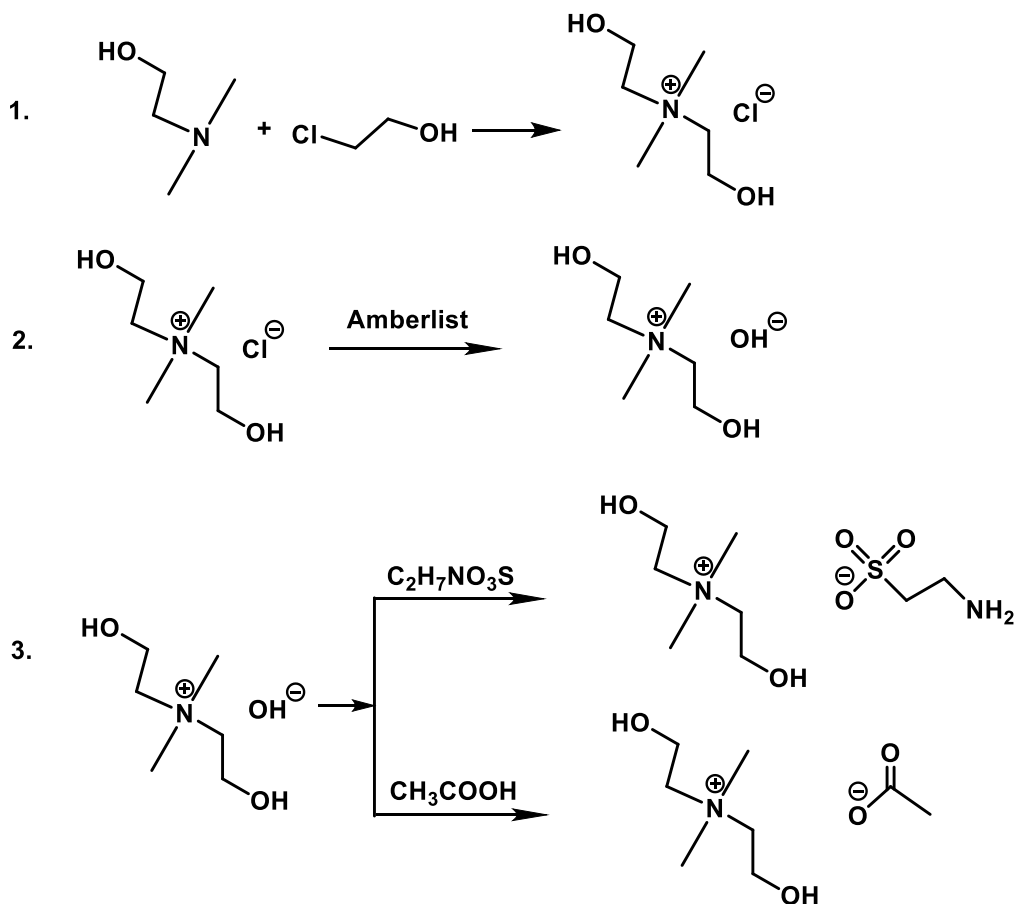


Рисунок 4 – Схема синтеза [BHEDMA][Tau] и [BHEDMA][Ace]

### 2.2.4 Синтез ионной жидкости с анионом глицината

Эквимольное количество 2-хлорэтанола добавляли к 2-диметиламиноэтанолу для получения хлорид-ионного соединения. Реакционную смесь нагревали до 70°C с обратным холодильником в течение 6 часов. Полученное ионное соединение несколько раз промывали диэтиловым эфиром. Растворитель декантировали, а конечный продукт сушили в вакууме при 65°C в течение 3 суток. Продукт представляет собой белую соль, выход составил 92%.

Затем, к хлорид-ионному соединению (0.09 моль) добавляли 10% молярный избыток гидроксида калия (0.1 моль), растворенного в абсолютном этаноле (0.4 моль). Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником до 60°C в течение 6 часов при перемешивании. Раствор фильтровали и упаривали при 70°C в течение 12 часов.

Далее, к гидроксид-ионному соединению добавляли водный раствор глицина (0.1 моль) и смесь перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. Растворитель декантировали, а конечный продукт сушили в вакууме при 70°C в течение 3 суток. Продукт представляет собой светло желтую жидкость, выход составил 90 %.

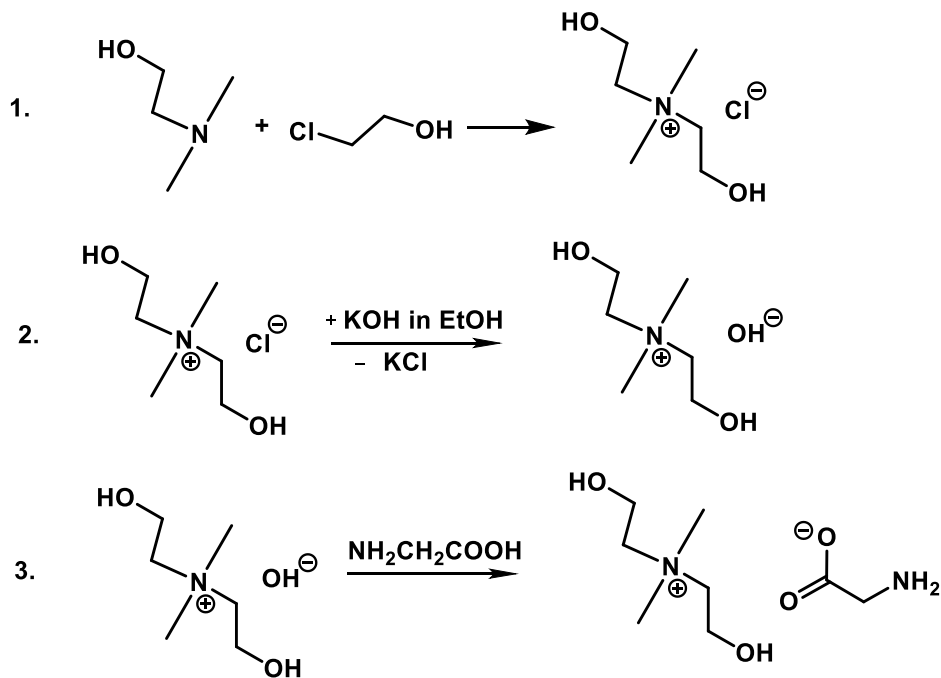


Рисунок 5 – Схема синтеза [BHEDMA][Gly]

## 2.3 Характеризация синтезированных бесфторных ионных соединений

### 2.3.1 ЯМР спектроскопия

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на спектрометре Agilent DD2 (Agilent Technologies, США) 400 МГц. Химические сдвиги ( $\delta$ ) указаны в миллионных долях (ppm) для растворов соединений в ДМСО- $d_6$  и  $\text{D}_2\text{O}$  с остаточным пиком растворителя в качестве внутреннего стандарта.

#### [EMPYRR][Doc]

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  3.95–3.82 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.64 (dd,  $J = 11.5, 3.7$  Hz, 1H, CHSO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 3.54–3.35 (m, 6H, NCH<sub>2</sub>), 2.97 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.91 (dd,  $J = 17.2, 11.5$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 2.79 (dd,  $J = 17.2, 3.7$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 2.14–2.00 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 1.53–1.44 (m, 2H, CH), 1.39–1.18 (m, 19H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), and 0.91–0.77 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  170.99 (CO<sub>2</sub>), 168.35 (CO<sub>2</sub>), 66.17 (OCH<sub>2</sub>), 66.10 (OCH<sub>2</sub>), 66.06 (OCH<sub>2</sub>), 66.02 (OCH<sub>2</sub>), 62.87 (NCH<sub>2</sub>), 62.84 (NCH<sub>2</sub>), 62.81 (NCH<sub>2</sub>), 61.41 (CSO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 58.32 (NCH<sub>2</sub>), 58.29 (NCH<sub>2</sub>), 58.26 (NCH<sub>2</sub>), 46.89 (NCH<sub>3</sub>), 46.85 (NCH<sub>3</sub>), 46.81 (NCH<sub>3</sub>), 38.18 (CH), 38.13 (CH), 38.10 (CH), 34.08 (CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 29.73 (CH<sub>2</sub>), 29.62 (CH<sub>2</sub>), 29.56 (CH<sub>2</sub>), 28.35 (CH<sub>2</sub>), 28.33 (CH<sub>2</sub>), 23.18 (CH<sub>2</sub>), 23.16 (CH<sub>2</sub>), 23.00 (CH<sub>2</sub>), 22.98 (CH<sub>2</sub>), 22.41 (CH<sub>2</sub>), 22.38 (CH<sub>2</sub>), 21.06 (CH<sub>2</sub>), 13.88 (CH<sub>3</sub>), 13.85 (CH<sub>3</sub>), 10.78 (CH<sub>3</sub>), 10.75 (CH<sub>3</sub>), 10.71 (CH<sub>3</sub>), and 8.85 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

#### [HPYR][Doc]

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  9.19 (d,  $J = 5.6$  Hz, 2H, o-H-Ar), 8.63 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1H, p-H-Ar), 8.17 (dd,  $J = 7.4, 6.8$  Hz, 2H, m-H-Ar), 4.65 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.95–3.80 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.71 (dd,  $J = 11.5, 3.7$  Hz, 1H, CHSO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 2.95 (dd,  $J = 17.2, 11.5$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 2.83 (dd,  $J = 17.2, 3.7$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 2.00–1.82 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.54–1.40 (m, 2H, CH), 1.39–1.15 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 0.92–0.70 (m, 15H, CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  170.93 (CO<sub>2</sub>), 168.40 (CO<sub>2</sub>), 145.50 (p-C-Ar), 144.82 (o-C-Ar), 128.10 (m-C-Ar), 66.20 (OCH<sub>2</sub>), 66.13 (OCH<sub>2</sub>), 66.04 (OCH<sub>2</sub>), 66.00 (OCH<sub>2</sub>), 61.45 (NCH<sub>2</sub>), 60.65 (CSO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 38.19 (CH), 38.16 (CH), 38.14 (CH), 38.13 (CH), 34.02 (CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 30.81 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.75 (CH<sub>2</sub>), 29.73 (CH<sub>2</sub>), 29.63 (CH<sub>2</sub>), 29.56 (CH<sub>2</sub>), 28.35 (CH<sub>2</sub>), 25.05 (CH<sub>2</sub>), 23.18 (CH<sub>2</sub>), 23.15 (CH<sub>2</sub>), 23.00 (CH<sub>2</sub>), 22.41 (CH<sub>2</sub>), 22.39 (CH<sub>2</sub>), 21.86 (CH<sub>2</sub>), 13.81 (CH<sub>3</sub>), 13.78 (CH<sub>3</sub>), 13.71 (CH<sub>3</sub>), 10.71 (CH<sub>3</sub>), 10.68 (CH<sub>3</sub>), and 10.64 (CH<sub>3</sub>).

#### [P<sub>66614</sub>][Inda]

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$  8.06 (s, 1H, Ar-H), 7.75 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H, Ar-H), 7.53 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H, Ar-H), 7.33 (ddd,  $J = 8.3, 6.7, 1.1$  Hz, 1H, Ar-H), 7.10 (dd,  $J = 8.2, 6.7$  Hz, 1H, Ar-H), 2.27 – 2.08 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-P), 1.59 – 1.13 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 0.96 – 0.79 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  139.84 (quart Ar), 133.28 (Ar-H), 125.83 (Ar-H), 122.76 (quart Ar), 120.43 (Ar-H), 120.12 (Ar-H), 110.06 (Ar-H), 31.28 (CH<sub>2</sub>), 30.39 (CH<sub>2</sub>), 30.01 (CH<sub>2</sub>), 29.86 (CH<sub>2</sub>), 29.80 (CH<sub>2</sub>),

29.65 (CH<sub>2</sub>), 29.05 (CH<sub>2</sub>), 29.03 (CH<sub>2</sub>), 29.01 (CH<sub>2</sub>), 28.99 (CH<sub>2</sub>), 28.94 (CH<sub>2</sub>), 28.69 (CH<sub>2</sub>), 28.62 (CH<sub>2</sub>), 28.06 (CH<sub>2</sub>), 22.08 (CH<sub>2</sub>), 21.79 (CH<sub>2</sub>), 20.54 (CH<sub>2</sub>), 20.49 (CH<sub>2</sub>), 20.47 (CH<sub>2</sub>), 20.43 (CH<sub>2</sub>), 17.72 (CH<sub>2</sub>), 17.63 (CH<sub>2</sub>), 17.25 (CH<sub>2</sub>), 17.16 (CH<sub>2</sub>), 13.93 (CH<sub>3</sub>), 13.85 (CH<sub>3</sub>).

[BHEDMA][Cl]

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 5.56 – 5.49 (m, 2H; OH), 3.85 – 3.75 (m, 4H; CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 3.49 – 3.44 (m, 4H; CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 3.13 (s, 6H; NCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 65.75 (t, J = 2.9 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 54.89 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 51.62 (t, J = 3.0 Hz, CH<sub>3</sub>). Элементный анализ, рассчитано: C, 42.48; H, 9.51; N, 8.26. Найдено: C, 42.4; H, 9.5; N 8.3.

[BHEDMA][Tau]

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O): δ 4.11 – 4.06 (m, 4H; CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 3.63 – 3.59 (m, 4H; CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 3.43 (t, J = 6.6 Hz, 2H; S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>), 3.27 (t, J = 6.6 Hz, 2H; S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>), 3.24 (s, 6H; NCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, D<sub>2</sub>O) d = 66.28 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 55.23 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 53.19 (CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 52.21 (CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup>), 36.58 ppm (CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>). Элементный анализ, рассчитано: C, 37.20; H, 8.58; N, 10.84. Найдено: C, 37.1; H, 8.5; N, 10.8.

[BHEDMA][Ac]

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O): δ 4.12 – 4.05 (m, 4H; CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 3.63 – 3.59 (m, 4H; CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 3.25 (s, 6H; NCH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 1H; CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, D<sub>2</sub>O) d = 65.14 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 55.63 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 52.20 (CH<sub>3</sub>), 24.00 (CH<sub>3</sub>COO), 173.12 (CH<sub>3</sub>COO). Элементный анализ, рассчитано: C, 49.72; H, 9.91; N, 7.25. Найдено: C, 49.7; H, 9.9; N, 7.3.

[BHEDMA][Gly]

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 4.35 (s, 2H; CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 3.86 – 3.82 (m, 4H; CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 3.51 – 3.46 (m, 4H; CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 3.15 (s, 6H; NCH<sub>3</sub>), 2.79 (s, 2H; C-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, D<sub>2</sub>O) d = 65.42 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 55.32 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 52.50 (CH<sub>3</sub>), 177.48 (COO), 48.58 (CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>). Elemental analysis: calc.: C, 47.17; H, 10.18; N, 15.72; O, 26.93. Found: C, 47.09; H, 10.19; N, 15.74; O, 26.91.

Содержание влаги определяли с помощью титратора Фишера. Кулонометрическое титрование по Карлу Фишера представляет собой классический метод определения воды. Для определения количества влаги в синтезированных ионных соединениях навески веществ массой до 50 мг вводили непосредственно в измерительный модуль. Содержание влаги в соединениях составило от 1.7·10<sup>-3</sup> до 0.2 мас. %.

### 2.3.2 ИК – Фурье спектроскопия

ИК-Фурье-спектры соединений [BHEDMA][Cl], [BHEDMA][Tau], [BHEDMA][Ac] регистрировали на приборе IRrfinity-1 (Shimadzu, Kioto, Япония) при температуре окружающей

среды. Минимум 30 сканирований усредняли по сигналу с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$  в диапазоне  $4000 - 700 \text{ см}^{-1}$  на ячейке НАТR РІКЕ (приставка многократного нарушенного полного внутреннего отражения) с ZnSe-стеклом при температуре окружающей среды, усредняли минимум 30 сканирований. Остальные параметры соответствовали характеристикам испытаний, установленным производителем.

## **2.4 Определение сорбционных свойств ионных соединений**

### **2.4.1 Определение сорбционных свойств ИЖ манометрическим методом**

Сорбционные свойства ионных соединений [EMPyтr][Doc], [HPyтr][Doc] и [P<sub>66614</sub>][Inda] определялись на экспериментальной манометрической установке, которая применяется в большинстве экспериментальных исследований в литературе и описан в нескольких публикациях [120,121]. Схема установки представлена на рисунке 6. Установка состоит из камеры равновесия высокого давления (4), снабженной магнитной мешалкой объемом  $16.72 \text{ см}^3$ , и газового сосуда (ГС) (3) для добавления известного объема  $35.24 \text{ см}^3 \text{ CO}_2$ . Колба известного объема применяется для предварительной калибровки и измерения объемов различных отсеков установки. Давление в ГС контролировали с помощью двух датчиков давления: CPG 1000 (5, 6) (WІKA GmbH, Германия) с точностью 0.05 % для избыточного давления FS и 0.25 % для вакуума FS/34.5 бар и ниже. Термостатическая воздушная баня (7) с датчиком температуры (8, 9) (точность 0.1 К) поддерживала постоянную температуру. В измерительную ячейку вводили предварительно взвешенное количество ИЖ и откачивали систему при открытых вентилях (11) и (13). В течение суток ИЖ дегазировали и обезвоживали в вакууме при 343.15 К. Затем клапаны закрывали и через клапан (11) из ГС (3) вводили определенное количество  $\text{CO}_2$ . После этого клапан (12) открывали, чтобы ИЖ могли контактировать с газом. Определение растворимости при различных температурах проводили с помощью воздушного термостата.

Такая методика позволяет проводить измерения в широком диапазоне температур (от 303.15 до 333.15 К) при однократной загрузке установки. За наступление абсорбционного равновесия принималось достижение постоянства величины давления в измерительной ячейке и сохраняющиеся не менее 2 часов. Позже разница между двумя измерениями давления, объема и температуры была применена для определения количества растворенного вещества в ионной жидкости.

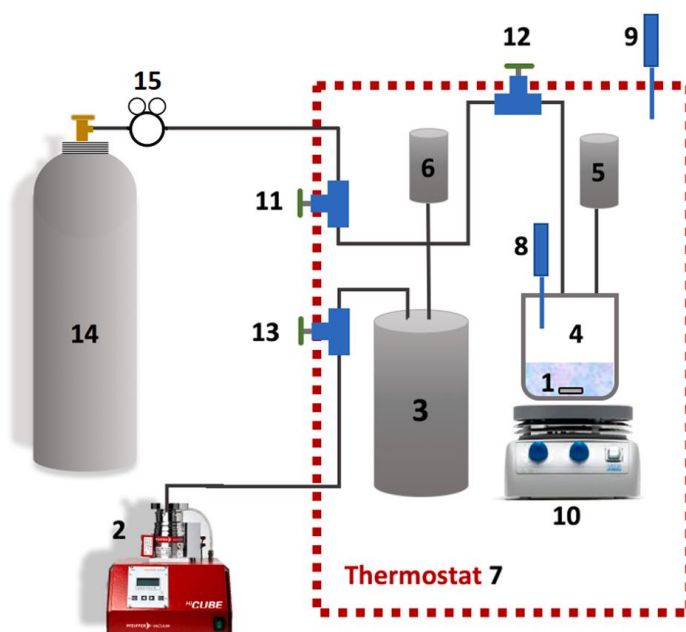


Рисунок 6 – Принципиальная схема установки для измерения растворимости газов. 1 – образец; 2 – вакуумная станция; 3 – сосуд с проверочным газом; 4 – уравнивающая испытательная камера; 5, 6 – датчик давления; 7 – термостатическая камера; 8, 9 – термодатчики; 10 – магнитная мешалка; 11, 12, 13 – клапаны; 14 – газовый баллон; 15 – регулятор давления

## 2.4.2 Определение сорбционных свойств ИЖ методом обращенной газовой хроматографии

Сорбционные свойства полученных ионных соединений [BHEDMA][Tau], [BHEDMA][Ac] и [BHEDMA][Gly] оценивали методом обращенной газовой хроматографии (ОГХ). Основная цель любого метода определения сорбционных характеристик, включая ОГХ - определение константы распределения  $K$  растворенного вещества между газовой и твердой фазами. Кроме того, константа  $K$  может быть получена из данных о статической сорбции в условиях равновесия [122] следующим образом:

$$K = \frac{c_{1,L}}{c_{1,G}}, \quad (11)$$

где  $c_{1,L}$  и  $c_{1,G}$  концентрации растворенных веществ в полимерной и газовой фазах соответственно. В хроматографии соотношение концентраций заменяется отношением времени, в течение которого молекула сорбата остается в потоке газа-носителя ( $t_{1,G}$ ) ко времени, в течение которого молекула сорбата остается в сорбированном состоянии ( $t_{1,L}$ ). В этом случае постоянная разделения:

$$K = \frac{t_{1,L}}{t_{1,G}}. \quad (12)$$

Чтобы определить параметры  $t_{1,G}$  and  $t_{1,L}$  в эксперименте, необходимо измерить времена удерживания сорбированных и несорбированных компонентов,  $t_r$  and  $t_a$ , соответственно. Фактически, значение  $t_a$  соответствует времени удерживания «почти несорбируемого» или «плохо сорбируемого» компонента и используется для оценки «мертвого объема» хроматографа. «Мертвый объем» — это объем элюента, необходимый для заполнения пор сорбента и пространства между его частицами в колонке.

$$t_a = \frac{V_a}{F}, \quad (13)$$

где  $V_a$  это «мертвый объем»,  $\text{см}^3$ ;  $F$  — объемный расход газа носителя,  $\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ .

На основе этого времени мы можем рассчитать скорректированный удерживаемый объем [117].

$$V_r^0 = (t_r - t_a) \cdot F_{p,T}, \quad (14)$$

где  $t_r$  and  $t_a$  времена элюирования удерживаемых и не удерживаемых компонентов, соответственно;  $F_{p,T}$  объемный расход газа-носителя при среднем давлении в колонне и температуре  $T$ ,  $\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ .

$$F_{p,T} = F \cdot j_3^2 \cdot \frac{T}{T_a}, \quad (15)$$

где  $T$  and  $T_a$  температура колонки и комнатная температура соответственно,  $\text{K}$ ;  $j_n^m$  определяется поправочным коэффициентом Джеймса – Мартина [123] следующим образом:

$$j_n^m = \frac{n((p_1/p_0)^m - 1)}{m((p_1/p_0)^n - 1)}, \quad (16)$$

где  $n$  и  $m$  целые числа (1, 2, 3, ...),  $p_1$  и  $p_0$  давление в атмосферах на входе и выходе из колонки, соответственно. Нормализация скорректированного удерживаемого объема к массе  $m_L$  массы ионного соединения в хроматографической колонке дает удельный удерживаемый объем  $V_g$  следующим образом:

$$K = \frac{V_r^0}{m_L} = V_g \cdot \rho_L, \quad (17)$$

где  $\rho_L$  плотность ионного соединения,  $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ ;  $m_L$  масса ионного соединения в колонке,  $\text{г}$ .

Удельный удерживаемый объем  $V_g$  является одним из основных экспериментальных параметров, используемых для расчета всех термодинамических параметров на основе простого соотношения.

$$K = \frac{(t_r - t_a) \cdot F_{p,T}}{m_L} \cdot \rho_L \quad (18)$$

Затем безразмерная константа закона Генри преобразуется в размерную константу закона Генри ( $K_C$ ) ммоль  $\cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  [124].

$$K_C = \frac{K}{RT\rho_L} = \frac{(t_r - t_a) \cdot F_{p,T}}{RTm_L}, \quad (19)$$



где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Константа размерного закона Генри ( $K_C$ ) в единицах  $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  может быть преобразована в размерную постоянную закона Генри ( $K_H$ ) в единицах атм следующим образом:

$$K_H = \frac{1}{K_C M_L}, \quad (20)$$

где  $M_L$  молярная масса ионного соединения,  $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Ионное соединение, растворенное в этаноле в соотношении 1:2 по массе, соответственно добавляли к сорбенту-носителю Силохром-80. Раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов, а затем удаляли растворитель в вакууме в течение 10 часов, постепенно повышая температуру до 333.15 К. После этого сорбент загружали в газохроматографическую колонку из нержавеющей стали с помощью вакуумного насоса, подключенного к противоположной стороне, до заполнения колонки. Колонка помещалась в термостат газового хроматографа ГХ – 1000 (ООО «ХРОМОС», Дзержинск). Далее проводили кондиционирование колонки с сорбентом в потоке гелия при скорости потока  $7.5 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$  и температуре 373.15 К в течение 8 часов.

Детали анализа приведены в таблице 8. Измерения сорбции  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  выполнены при температурах: 303.15, 313.15, 323.15, 333.15 К и давлении близкому к атмосферному. Чтобы получить точные данные и гарантировать воспроизводимость, каждый эксперимент включал 10 циклов, в которых регенерация ионного соединения происходила самопроизвольно от цикла к циклу в условиях эксперимента.

Таблица 8 – Условия проведения хроматографического анализа.

Компонент	Характеристики
Детектор	TCD, 393.15 К
Хроматографическая колонка	1 м × 3 мм внутр. трубка из нержавеющей стали 303.15–333.15 К
Дозирующая петля	0.5 мл
Газ-носитель	Гелий 99.9999 %, $15 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$

## 2.5 Экспериментальная оценка сорбционной емкости полученных растворов к компонентам в газовой смеси

Определение сорбционной емкости жидкостей по компонентам газовой смеси проводилось на специально разработанном экспериментальном стенде. Принципиальная схема такой установки приведена на рисунке 7. Газораспределительная система установки для исследования сорбции включает в себя баллон с приготовленной газовой смесью (1), газовый

редуктор (2) 072S-0050C-1S-5 (Drastar LTD, Корея) для напуска газа в систему, набор кранов (3,4,7,12) необходимых для отсечения газопроводов установки друг от друга и пробоотборный цилиндр (5) (Swagelok), заполняемый газовой смесью. Также, система снабжена преобразователем давления (6) (Wika (S-20)), значения которого выводятся на экран компьютера (17) и преобразователем давления (11) ПД 100И (ОВЕН, Россия), значения которого выводятся на экран измерителя сигнала токовой петли ИТП-11 (16) (ОВЕН, Россия).

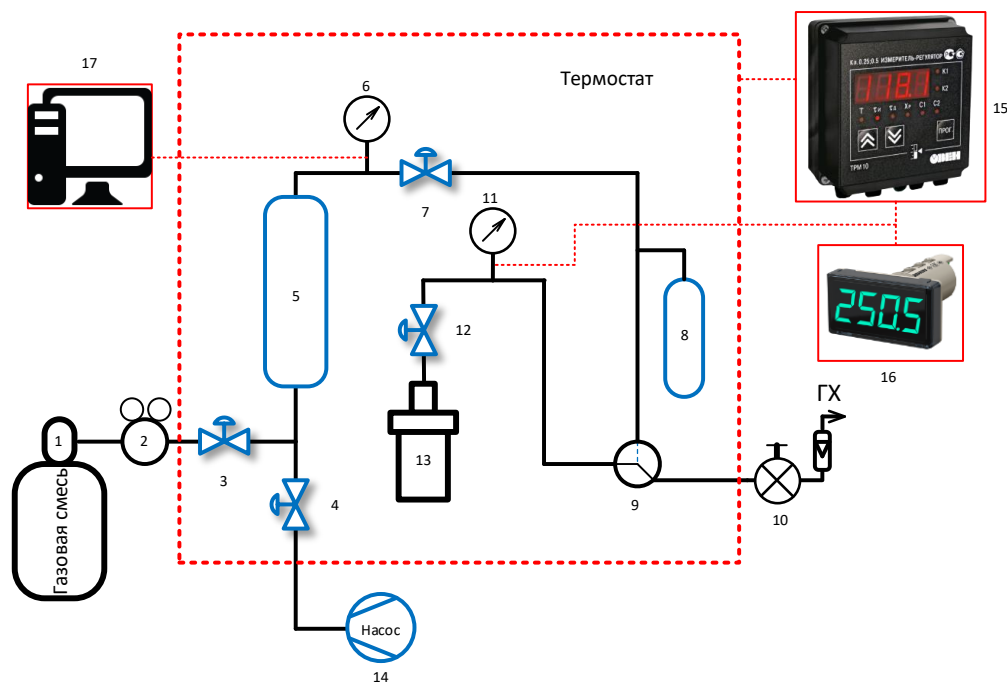


Рисунок 7 – Принципиальная схема установки для измерения сорбционной емкости жидкостей по компонентам газовой смеси

Также в систему встроены емкость малого объема (8) для проведения наиболее точных измерений, сорбционная ячейка (13) в которую помещается исследуемая жидкость, двухходовой трехпортовый кран (9) и вентиль тонкой регулировки (10). Все компоненты системы термостатированы, управление нагревом осуществляется с помощью выносного блока управления Овен ТРМ-10 (15). Все контуры и компоненты газораспределительной системы выполнены из нержавеющей стали.

Процедура проведения эксперимента включает в себя несколько основных этапов. Для проведения точных измерений необходимо достигнуть стабильной температуры всех компонентов системы, которая задается блоком управления (15). Также, перед началом каждого эксперимента открывались все краны, и система вакуумировалась. Затем, система одновременно отсекалась от насоса и газового баллона кранами (3) и (4), также перекрывались краны (7) и (12). Далее с помощью крана (3) осуществлялся напуск газа в пробоотборный цилиндр, до необходимого значения давления с последующей его стабилизацией. Давление

контролировалось преобразователем давления (6). При достижении в контуре стабильного значения давления, с помощью крана (7) в смежный контур, содержащий емкость малого объема, набирается давление до необходимых значений. Затем, контур с помощью крана (12) объединяется с сорбционной ячейкой, в которой находится исследуемый абсорбент. После достижения квазиравновесия (изменение давления менее  $1.00 \cdot 10^{-3}$  МПа в течение 4 ч.) измерение завершается и полученные значения давления и температуры фиксируются. Принципиальная схема термостатируемой проточно-вакуумной системы напуска в ГХ представлена на рисунке 8.

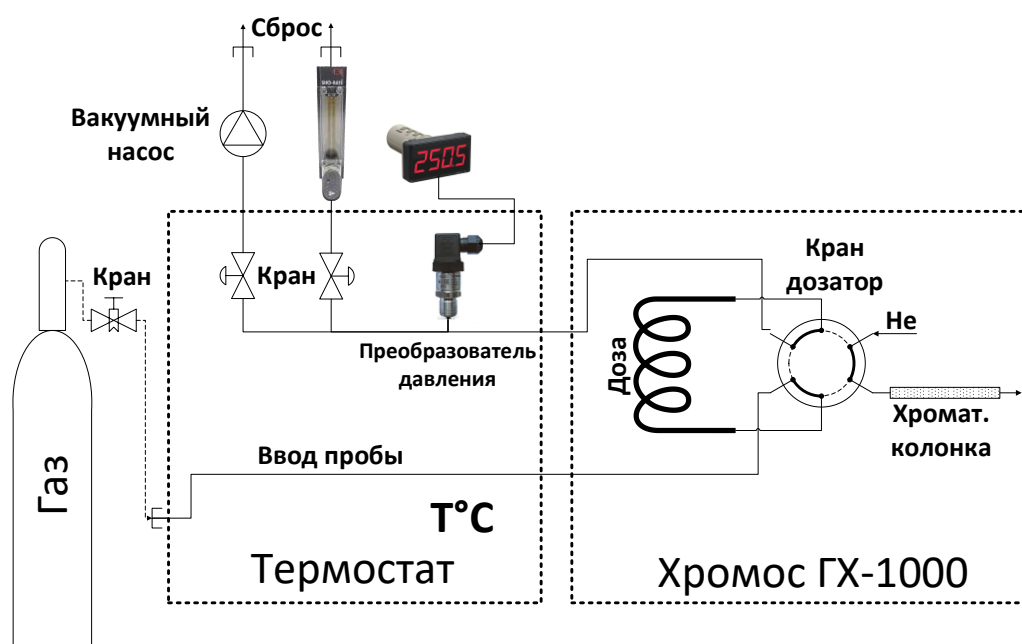


Рисунок 8 – Проточно-вакуумная система напуска в газовый хроматограф.

Подробные условия хроматографического анализа представлены в таблице 9. Газовая смесь  $\text{CH}_4$  (93.38 мол. %) –  $\text{CO}_2$  (6.15 мол. %) –  $\text{H}_2\text{S}$  (0.47 мол. %) приготовлена манометрическим методом в 10 л газовом баллоне из нержавеющей стали марки 12X18H10T под давлением 3 МПа. Состав смеси подтвержден методом ГХ. Напуск газа в дозирующую петлю осуществлялся по описанной ниже разработанной методике. Расчет концентрации в ПО Хромос: метод расчета - абсолютная градуировка, способ расчета - по площади пика.

Принцип работы системы напуска заключается в следующем: баллон с газом подсоединяется к порту проточно-вакуумной системы. Для уменьшения времени удаления воздуха из линий и как следствие, повышения качества анализа, трубопроводы периодически вакуумируются и наполняются газом из баллона до достижения атмосферного давления не менее

10 раз. Для данной процедуры используются два мембранных клапана производства Swagelok, затем давление набирается выше атмосферного на 0.5 кПа, и выход с хроматографа объединяется с атмосферой, выдерживается время порядка 5 секунд для окончательного падения давления анализируемого газа до атмосферного в дозе хроматографа и осуществляется запуск анализа в ПО Хромос.

Таблица 9 – Условия проведения хроматографического анализа.

Компонент ГХ	Характеристика
Детектор	ДТП, 393 К, 111mA
Хроматографическая колонка	Наysep R, 80/100 меш, 4м × 3мм, нержавеющая сталь 313 К (4.2 мин) нагрев 25 К/мин (0.8 мин); 323 К (1.2 мин), нагрев 25 К/мин; 333 К (1.5 мин) нагрев 35 К/мин. (1.57 мин); 373 К (6.3 мин.); 388 К
Дозирующие петли	1 см <sup>3</sup> , 393 К
Газ носитель	Гелий 99.9999 %, 20 см <sup>3</sup> /мин

Принципиальная схема автоматизации системы напуска представлена на рисунке 9. 2ТРМ1 и ТРМ10 (ОВЕН, Россия) запитаны от источника переменного напряжения, 2ТРМ1 терморегулятор используется для измерения и регулирования температуры нагрева термостата. ТРМ10 предназначен для измерения и регулирования температуры нагрева линии отбора. Элементы нагревания питаются от сети через ТТР (220В).

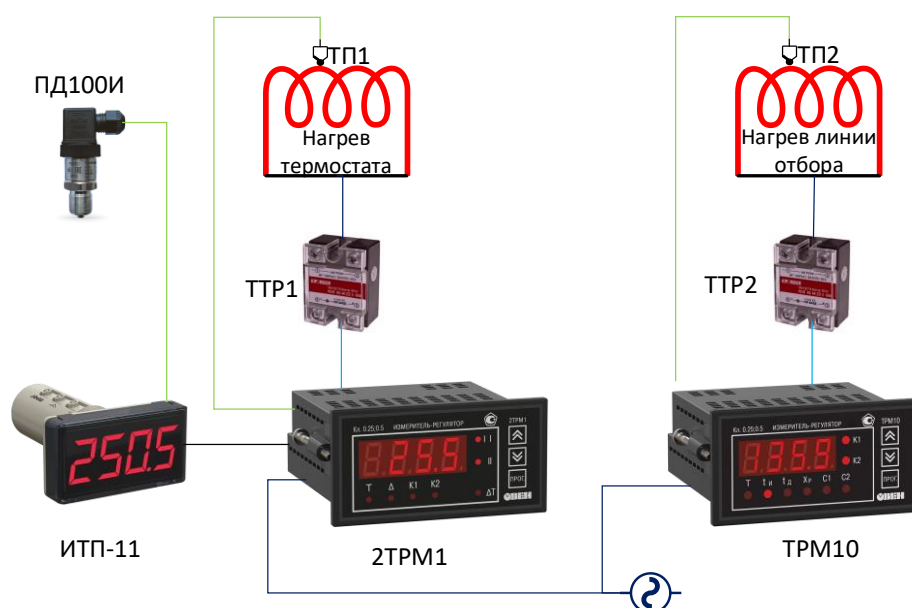


Рисунок 9 – Принципиальная схема электроники проточно-вакуумной системы напуска.

На рисунке 10 представлена разработанная совместно с компанией ООО «ХРОМОС Инжиниринг» принципиальная схема используемого канала газового хроматографа «ХРОМОС ГХ-1000».

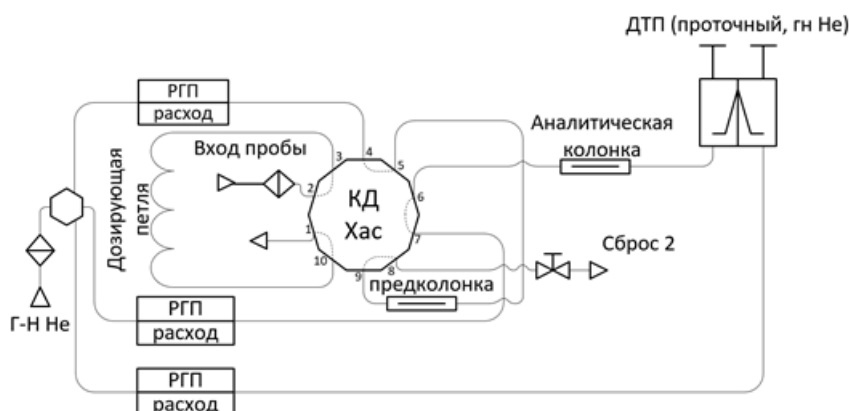


Рисунок 10 – Принципиальная схема используемого канала газового хроматографа «ХРОМОС ГХ-1000»

Градуировка хроматографа осуществлялась по чистым газам: диоксид углерода и метан (площадь пика соответствует содержанию 100%). Градуировка по сероводороду осуществлялась по поверочной газовой смеси производства ООО «Мониторинг», с содержанием сероводорода 2.3 % об.

## 2.6 Экспериментальная оценка сорбционной емкости полученных растворов алканоламинов к $\text{CO}_2$

В работе было проведено экспериментальное исследование сорбции кислых газов различными алканолaminaми, чтобы определить наиболее эффективный абсорбент. Сорбционную емкость растворов рассчитывали по результатам гравиметрического анализа на аналитических весах SHIMADZU AUW-220D (Точность:  $1 \cdot 10^{-4}/1 \cdot 10^{-5}$  г). Гравиметрический анализ основан на законе сохранения массы веществ при химических превращениях, законе постоянства состава и законе эквивалентов.

Водные растворы, содержащие 30 мас. % алканолamina, загружали в стеклянную кювету с отверстиями для ввода и вывода газа. Ячейку помещали в термостат и поддерживали при постоянной температуре. Эксперимент проводили при атмосферном давлении. Скорость потока газа поддерживалась постоянной с помощью регулятора массового расхода газа и составляла  $20 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Приготовление абсорбционных растворов на основе воды и МДЭА с различным содержанием ионных соединений проводили при комнатной температуре. Массовая доля МДЭА оставалась постоянной - 30 мас. % во всех растворах. Массовая доля [BHEDMA][Tau] и [BHEDMA][Gly] в растворах составляла 0, 5, 10, 20 и 30 мас. %.

## 2.7 Определение вязкости и плотности полученных абсорбционных растворов

Для измерения динамической вязкости ( $\eta$ ) и плотности ( $\rho$ ) при атмосферном давлении использовали прибор Anton Paar SVM3001, оснащенный ячейкой Штабингера и вибрирующей трубкой. Прибор характеризуется воспроизводимостью плотности  $0.00005 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , повторяемостью вязкости 0.1% и температурной стабильностью 0.005 К. Суммирование всех источников погрешности величин, включая температуру ячейки, калибровку и чистоту веществ, неточности определения плотности ( $\rho$ ) и вязкости ( $\eta$ ) равны  $U_r(\rho) = 0.001$  и  $U_r(\eta) = 0.02$ , соответственно.

## 2.8 Апробация метода мембранно-абсорбционного газоразделения на примере радиального модуля

В настоящей работе рассматривается новый метод разделения – мембранно-абсорбционное газоразделение (МАГ), который ранее был предложен авторами [125–129] и ранее назывался абсорбционной первапорацией. Это гибридный метод, основанный на перепаде давления, который сочетает в себе абсорбцию газов жидким абсорбентом, покрывающим мембрану, с дальнейшим переносом десорбированного газа через нее. Такой подход обеспечивает возможность проведения процесса разделения в отсутствии фазовых переходов, при температуре окружающей среды, в одном массообменном аппарате, а использование системы жидкий абсорбент-мембрана повышает селективность по сравнению с традиционным мембранным процессом [130]. Важной особенностью предлагаемой методики является процесс регенерации абсорбента, происходящий непрерывно за счет градиента давления в этой комбинированной системе (десорбция газов и проникновение через мембрану).

Схема экспериментальной установки, предназначенной для оценки эффективности метода мембранно-абсорбционного газоразделения, показана на рисунке 11. Аналитическое обеспечение установки представлено газовым хроматографом (ГХ) GX-1000 (ООО «Хромос», Россия), оснащенный детектором по теплопроводности (ТПД) для определения состава образца ретентата.

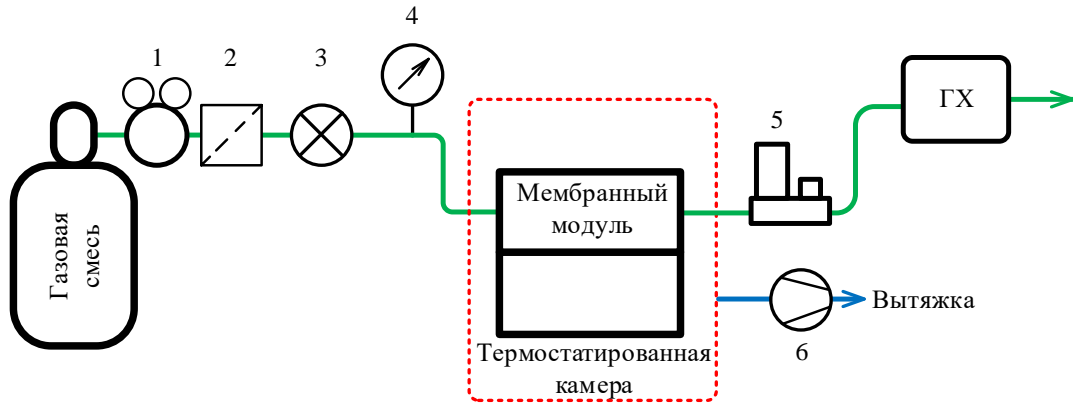


Рисунок 11 – Принципиальная схема экспериментальной установки. 1 – регулятор давления; 2 – фильтр; 3 – клапан; 4 – манометр 5 – регулятор расхода газа; 6 – вакуумный насос.

В экспериментальную установку подается газовая смесь из баллона под постоянным давлением 0.4 МПа, поддерживаемым регулятором давления (1) через фильтр (2). Полость низкого давления модуля соединена с вакуумным насосом (6) MZ 2C NT (Vacuubrand, Германия). Величина давления определяется манометром (4) с точностью 0.4% от полной шкалы. Величина расхода потока ретентата устанавливается с помощью регулятора расхода газа (5), установленного на этой линии. Проба ретентата вводится в проточный кран-дозатор ГХ. Компоненты пробы разделяются на хроматографической колонке Porapak Q [131–134] в изотермических условиях и детектируются с помощью детектора по теплопроводности. Детали анализа приведены в таблице 10. Продолжительность каждого отдельного эксперимента составляла не менее 8 часов.

Таблица 10 – Условия проведения хроматографического анализа

Компонент ГХ	Характеристика
Детектор	ДТП, 393 К
Хроматографическая колонка	Porapak Q, 80/100 меш, 323.15 К (CH <sub>4</sub> / CO <sub>2</sub> ) и 373.15 К (CH <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> S) 3м × 2мм, нержавеющая сталь
Дозирующая петля	1 см <sup>3</sup> , 373.15 К
Газ носитель	Гелий 99.9999 %, 30 см <sup>3</sup> ·мин <sup>-1</sup>

Оценку эффективности разделения проводили после выхода процесса на стационарный режим, который контролировали по величине концентрации примеси CO<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>S в потоке ретентата. Стационарное состояние считалось достигнутым, когда значение концентрации примесных компонентов переставало изменяться. Каждое измерение проводилось не менее 5 раз. Величина погрешности измерения не превышала 1 %.

Ключевым компонентом установки является радиальный мембранный модуль, специально разработанный для метода мембранно-абсорбционного газоразделения, изготовленный из нержавеющей стали AISI 316 с уплотнением из политетрафторэтилена (ПТФЭ). Математическая модель и экспериментальное исследование процесса газоочистки в мембранном модуле этого типа были представлены Воротынцевым и соавторами в работе [132]. На рисунке 12 представлена принципиальная схема используемого мембранного модуля.

Плоская мембрана, покрытая равномерным слоем абсорбирующей жидкости, диаметром, соответствующим внутреннему диаметру модуля, размещена на дренажном диске, изготовленном из спеченной нержавеющей стали, внутри модуля и разделяет систему на полости высокого и низкого давления. Уплотнение из политетрафторэтилена (ПТФЭ) используется для предотвращения утечки газа по краям пленки между полостями модуля, а также для предотвращения газообмена между полостями модуля и внешней атмосферой. Исходный газ поступает в центр модуля и течет радиально от периферии к центру дренажного диска, а затем вводится в жидкий абсорбент, размещенный на высокопроницаемой мембране. Растворенный газ проходит через абсорбент в полость низкого давления и удаляется вакуумным насосом. Такой принцип организации потоков устраняет тупики и мертвые зоны в модуле. Основной разделительный эффект достигается в жидком абсорбенте, а мембрана служит опорой и обеспечивает дополнительную селективность процесса.

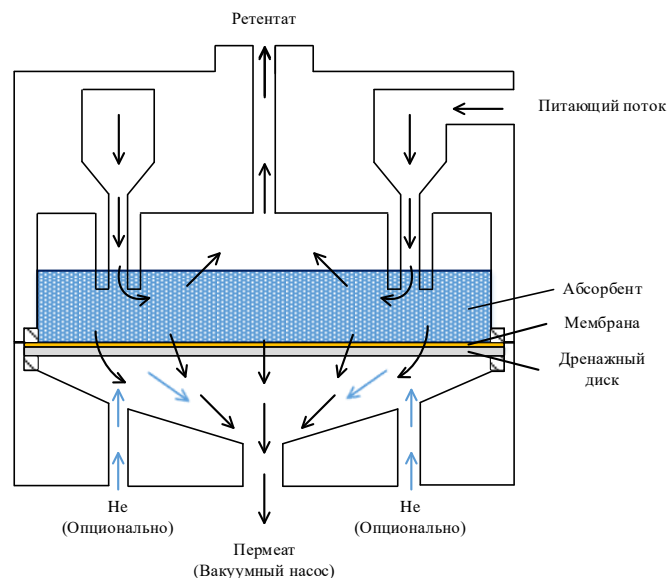


Рисунок 12 – Принципиальная схема радиального мембранного модуля МАГ.

Диаметр мембраны, доступный для массообмена, составляет 7 см, что соответствует площади мембраны  $\sim 38.5 \text{ см}^2$ . Эффективный объем полости высокого давления находится в зазоре 0.65 см между дренажным диском и мембраной и равен примерно  $25 \text{ см}^3$ .



Эффективность разделения предлагаемого метода – мембранно-абсорбционного газоразделения для удаления кислых газов оценивали при разделении двух специально приготовленных газовых смесей:  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$  с использованием растворов МДЭА, содержащих 5 об. % синтезированной в работе [P<sub>66614</sub>][Inda] ионной жидкости и трех коммерчески-доступных ионных жидкостей. Эффективность разделения процесса МАГ представлена уравнением (21), как содержание метана в потоке ретентата в зависимости от доли:

$$\vartheta = \frac{l_{perm}}{l_{feed}}, \quad (21)$$

где  $l_{perm}$  – объемный расход пермеата ( $\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ ),  $l_{feed}$  – объемный расход питающего потока ( $\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ ).

## 2.9 Оценка эффективности мембранно-абсорбционного метода газоразделения на примере полволоконного модуля

Для проведения оценки эффективности полволоконного мембранно-абсорбционного модуля, для задач переработки природного газа, а именно, для удаления примесей кислых газов, были приготовлены специальные газовые смеси в баллонах из нержавеющей стали. Первая, содержащая три компонента: метан, диоксид углерода и ксенон в соотношении 94.50/5.35/0.15 мол. % служит для первичной оценки эффективности предложенного метода. Вторая смесь, идентичная по составу природному газу и содержащая восемь компонентов: метан, этан, диоксид углерода, пропан, азот, бутан, сероводород и ксенон в соотношении: 75.68/7.41/5.40/4.53/3.01/2.47/1.39/0.11 мол. %. При этом обе газовые смеси содержат малые концентрации ксенона, наличие которого в природном газе подтверждается сведениями, полученными в результате проведенного патентного анализа [135]. Приготовление газовых смесей осуществляли с использованием чистых газов: азот ( $\geq 99.999\%$ ), метан ( $\geq 99.99\%$ ), ксенон ( $\geq 99.999\%$ ), этан ( $\geq 99.94\%$ ), пропан ( $\geq 99.98\%$ ), бутан ( $\geq 99.97\%$ ), диоксид углерода ( $\geq 99.99\%$ ), сероводород ( $\geq 99.5\%$ ) поставляемых ООО «НИИ КМ», ООО «Фёссен Эм Ай И», ООО «Фирма Хорст».

В качестве жидкого абсорбента в процессе улавливания кислых газов с помощью мембранно-абсорбционного модуля использовался 30 мас. % водный раствор аминоспирта – метилдиэтанолamina (МДЭА), а также раствор, содержащий 20 мас. % синтезированного ионного соединения [BHEDMA][Gly], который показал себя как перспективный агент, повышающий эффективность абсорбции  $\text{CO}_2$ . Метилдиэтанолamin был предоставлен ООО «Ока-Синтез» (Россия). Для приготовления растворов использовали деионизированную воду, получаемую с помощью Millipore Direct-Q3. Реагенты были использованы без дополнительной

очистки. Приготовление растворов проводили стандартным гравиметрическим методом на аналитических весах SHIMADZU AUW-220D.

Принципиальная схема экспериментальной установки показана на рис. 13 и содержит мембранно-абсорбционный газоразделительный модуль, где разделительный процесс реализуется в режиме противотока. Таким образом, входы питающего потока и потока гелия расположены на одной стороне разделительной ячейки, а выходы потоков ретентата и пермеата — на противоположной стороне. Как питающий поток, так и поток пермеата регулируются высокоточным регулятором расхода газа от Bronkhorst (El-Flow Prestige FG-201CV) и датчиками давления от Wika (S-20). Для поддержания постоянного давления во время процесса разделения линия ретентата оснащена регулятором давления «до себя» (EL-Press P-702CM) фирмы Bronkhorst. Давление в трубопроводе пермеата является регулируемым технологическим процессом значением и формируется за счет сопротивления в волокнах и потока проникающего газа, другими словами, оператор не поддерживает его вручную. Выходные потоки процесса, ретентат и пермеат, подключаются к переключающему клапану VICI Valco с пневматическим приводом (A4VL4MWE2), оснащенный высокоскоростным переключающим устройством (HSSA), которое позволяет выполнять быстрое переключение, требующее всего 8 мс. Он используется для попеременного переключения анализируемых потоков с помощью системы газовой хроматографии, и это устройство не создает пневматического сопротивления в линии, что характерно для обычных клапанов, где время переключения составляет более 180 мс. Анализируемый поток поступает в аналитическую систему, представленную газовым хроматографом Хромос GX-1000, где проба разделяется в хроматографической колонке в изотермических условиях и изменение сигнала регистрируется детектором теплопроводности (ДТП). Подробные условия проведения ГХ-анализа представлены в таблице 11.

Экспериментальная процедура включает подачу газовой смеси во входной нипель экспериментальной установки через газовый редуктор DRASTAR, поддерживающий постоянное давление перед регулятором расхода газа, который обеспечивает точный расход разделяемой смеси. Питающий поток поступает в мембранно-абсорбционный газоразделительный модуль, где примеси кислых газов улавливается с помощью комбинированной мембранно-абсорбционной системы и перемещается в поток пермеата. Далее, поток проникших газов захватывается с помощью газа носителя, подаваемого через редуктор и регулятор расхода, и выходит из ячейки на анализ, также как и ретентат, который обеднен этими компонентами. Регулятор давления, установленный на линии ретентата, поддерживает постоянное значение давления по всей линии от подачи до самого себя и гарантирует постоянный перепад давления в ячейке. Потоки пермеата и ретентата поочередно анализируются с использованием газового

хроматографа для определения динамики установления стационарного состояния и эффективности разделения. Условия эксперимента приведены в таблице 12.

Таблица 11 – Условия ГХ анализа при экспериментальном определении эффективности мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля

Детектор	ДТП-1, 3В, 443.15 К ДТП-2, 3В, 443.15 К
Аналитическая колонка	Hayesep R 3м×2мм, нержавеющая сталь SS316 (08X17H13M2), 80/100 mesh Hayesep Q 3м×2мм, нержавеющая сталь SS316 (08X17H13M2), 80/100 mesh 313.15 К (5.8 мин) нагрев 288 К·мин <sup>-1</sup> (0.8 мин); 333.15 К (3.6 мин), нагрев 288 К·мин <sup>-1</sup> (0.8 мин); 353.15 К (2.5 мин) нагрев 308 К·мин <sup>-1</sup> . (1.57 мин); 408.15 К (9.9 мин); 473.15 К
Дозирующая петля	1 мл, 418.15 К
Газ-носитель	He 99.995 %, 20 см <sup>3</sup> ·мин <sup>-1</sup>

Таблица 12 – Экспериментальные условия проведения процесса мембранно-абсорбционного газоразделения

Параметр	Значение
Давление питающей смеси	0.4 МПа
Давление пермеата	0.104 – 0.105 МПа
Температура	298.15 К
Доля отбора	0.001 – 0.065

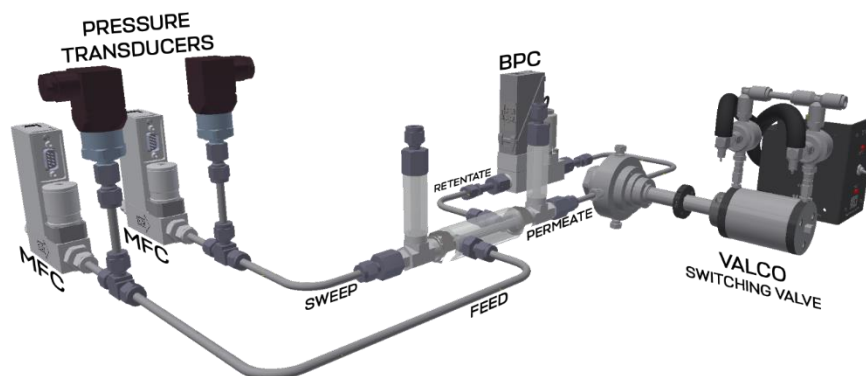


Рисунок 13 – 3D схема экспериментальной установки для определения эффективности мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля.

В рамках работ была определена оптимальная конструкция мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля для разделения компонентов природного газа (рисунок 13). Для реализации разделительного процесса используются два различных типа полых волокон: ультрафильтрационная полуволоконная мембрана ПС-50, предоставленная Лабораторией мембранных процессов Института физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, и газоразделительная асимметричная полуволоконная мембрана из полисульфона, предоставленная Hangzhou Kelin Aier Qiuyan Equipment Co. В качестве кожуха мембранного модуля было использовано оргстекло из полиметилметакрилата, чтобы иметь возможность визуально контролировать процесс.

Основной особенностью разработанного в рамках работ мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля (рисунок 14), используемого в настоящем проекте, является применение комбинированной системы из двух типов полых волокон. В торцах цилиндрического кожуха модуля с применением специального состава реализована фиксация и герметизация полимерного ультрафильтрационного волокна, которое используется для обеспечения контакта двух фаз (разделяемая газовая смесь и жидкий абсорбент). В такой конфигурации модуля, газоразделительное полое волокно размещается внутри ультрафильтрационного волокна и используется для удаления непрерывно десорбируемой газовой фазы из жидкости. Газоразделительные полые волокна зафиксированы и загерметизированы не в торцевых частях кожуха модуля, как в случае ультрафильтрационного волокна, а на концах специально изготовленных фитингов (тройников), расположенных на концах цилиндрического кожуха модуля, что позволяет образовывать зазор между двумя типами волокон и предотвращает возможность проникновения жидкости внутрь газоразделительных полых волокон. Жидкий абсорбент загружается в специальные цилиндрические контейнеры, размещенные на тройнике, соединяющем корпус разделительной ячейки с системой распределения газа. Контейнеры с абсорбентом установлены между концами полых волокон таким образом, чтобы жидкость находилась в зазоре, образованном двумя волокнами. Таким образом, жидкий абсорбент расположен в замкнутом объеме между двумя полыми полимерными волокнами, через одно из которых подаваемая газовая смесь контактирует с жидким абсорбентом, а через другое удаляется абсорбированный компонент. На внешней поверхности цилиндрической оболочки разделительной ячейки закреплены два ниппеля: один - для ввода питающей смеси, а другой - для отведения ретентата.

Разделительный процесс реализуется следующим образом. Через один из ниппелей, закрепленных на внешней поверхности кожуха мембранно-абсорбционного модуля, вводится поток разделяемой газовой смеси, который заполняет внутренний объем кожуха и контактирует с жидким абсорбентом через ультрафильтрационное волокно. Далее компоненты, которые были

растворены в абсорбенте, удаляются из него под действием градиента давления и перемещаются через газоразделительное полое волокно и образуют поток, обогащенный высокорастворимым компонентом. Компоненты, которые характеризуются низкой растворимостью в используемом абсорбенте, образуют поток ретентата и удаляются из разделительной ячейки с помощью мембраны через фитинг, установленный на противоположной стороне корпуса. Полость низкого давления спроектированного модуля представляет собой проточный объем и обеспечивает массообмен между двумя контурами рециркуляции газовых смесей.

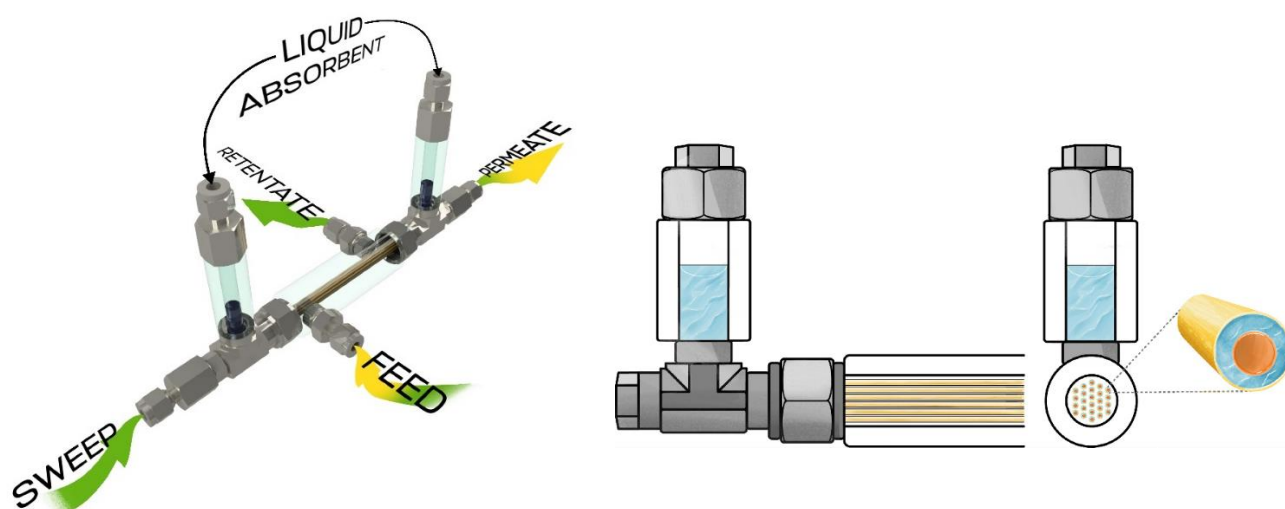


Рисунок 14 – Трехмерное изображение мембранной газоразделительной ячейки и ее принципиальная схема.

## 2.10 Определение газотранспортных характеристик мембран

Идеальные газотранспортные характеристики полых волокон были определены с использованием известной экспериментальной установки (Рисунок 15) методом «time-lag» (метод Дайнса-Баррера) [136,137]. Газораспределительная система включает в себя мембранный модуль (1), вакуумный пост (2) (Pfeiffer HI-CUBE-80 ECO) редуктор (3) RPA1 (A-Flow), мембранные вентили (4) SS-DSS4 (Swagelok), пневматические клапаны (5) 6LVV-DPFR4-P1-C (Swagelok), датчики давления (6) 0 – 16 бар (Wika S-10) в полости высокого давления и 0-100 торр в полости низкого давления (MKS Instruments 750B), манометры (7) – 0.1 – 1.5 МПа в полости высокого давления и – 0.1 – 0.3 МПа в полости низкого давления. В качестве арматуры была использована нержавеющая трубка (SS316) 1/4'', в качестве соединений использовались трубные обжимные фитинги Swagelok или фитинги VCR, обеспечивающие утечку по гелию менее  $4 \cdot 10^{-9}$  ст.см<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup>.

После того, как образец мембраны был помещен в испытательную ячейку, всю систему откачивали до остаточного давления  $<0.13$  кПа. После этого система отключалась от вакуумного насоса и в нее последовательно подавались чистые газы метан, этан, диоксид углерода, пропан, азот, бутан, сероводород и ксенон под давлением 101.325 кПа. Между каждым измерением система продувалась гелием и откачивалась с помощью вакуумного поста в течение 2 часов.

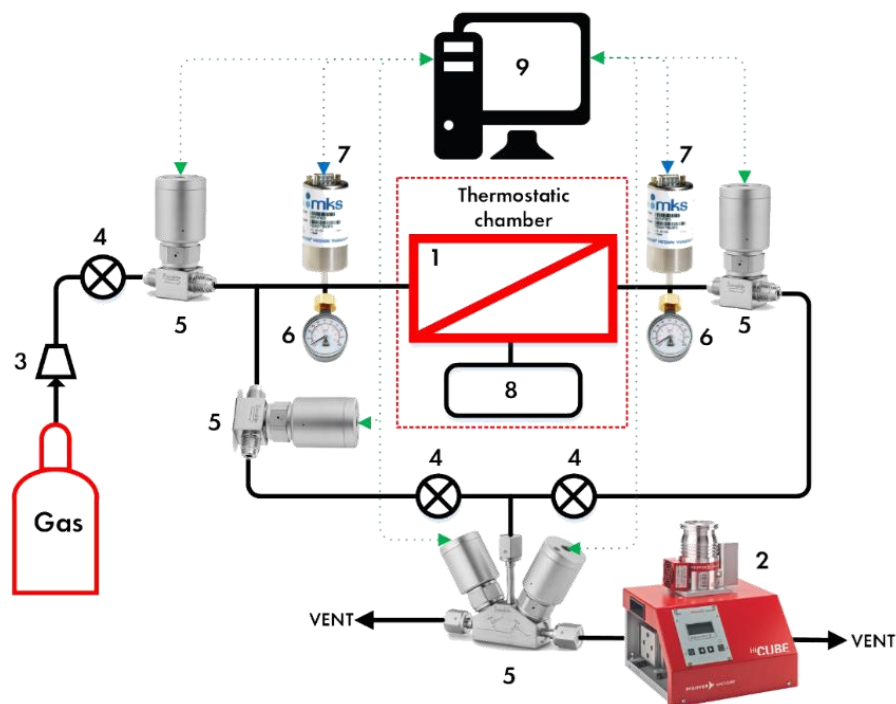


Рисунок 15 – Принципиальная схема установки для измерения проницаемости газов методом «тайм-лаг». 1 – Мембранный модуль; 2 – Вакуумный пост; 3 – Редуктор; 4 – мембранные вентильные краны; 5 – пневматические клапаны; 6 – манометры; 7 – Датчики давления; 8 – Дополнительный объем; 9 – персональный компьютер.

Проницаемость  $Q$  рассчитывается по формуле:

$$Q = \frac{V}{V_m S \tau (p_1 - p_2)}, \quad (22)$$

где  $V$  – объем полости низкого давления (мл);  $V_m$  – молярный объем (мл/моль);  $p_1$  – давление в полости высокого давления (Па);  $S$  – эффективная площадь мембраны ( $m^2$ );  $\tau$  – время эксперимента (с);  $p_2$  – давление в полости низкого давления (Па). Затем проницаемость была преобразована в единицы GPU с помощью следующего уравнения:

$$1 \text{ GPU} = 3.346 \times 10^{-10} \frac{\text{mol}}{m^2 \text{ s Pa}} \quad (23)$$

Идеальная селективность рассчитывается по формуле

$$\alpha = Q_A / Q_B, \quad (24)$$

где  $Q_A$  и  $Q_B$  проницаемости газов А и В.

### 3 Обсуждение результатов

#### 3.1 Характеризация синтезированных ионных соединений методом ЯМР спектроскопии

Для подтверждения состава синтезированных ионных соединений [HPyr][Doc], [EMPyrr][Doc] и [P<sub>66614</sub>][Inda] были проведены анализы методом ЯМР (рисунок 16-18). В спектрах 1-гексилпиридиния бис(2-этилгексил)сульфосукцинат ([HPyr][Doc]) и 1-этил-1-метилпирролидиния бис(2-этилгексил)сульфосукцинат ([EMPyrr][Doc]) присутствуют сигналы как протонов катиона, так и протонов анионов. Так в спектре [HPYR][Doc] (рисунок 16) присутствует дуплеты и триплеты протонов при 9, 8.63 и 8.17 м.д., триплет и мультиплеты метиленовых протонов при 4.65, 2.00 – 1.82 и 1.39–1.15 м.д., а также мультиплет метильных протонов катиона в диапазоне 0.92 – 0.70 м.д.

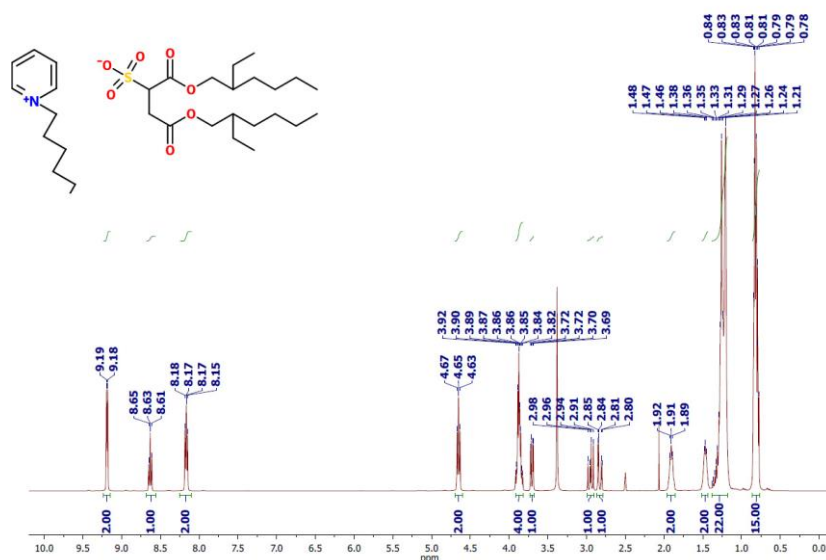
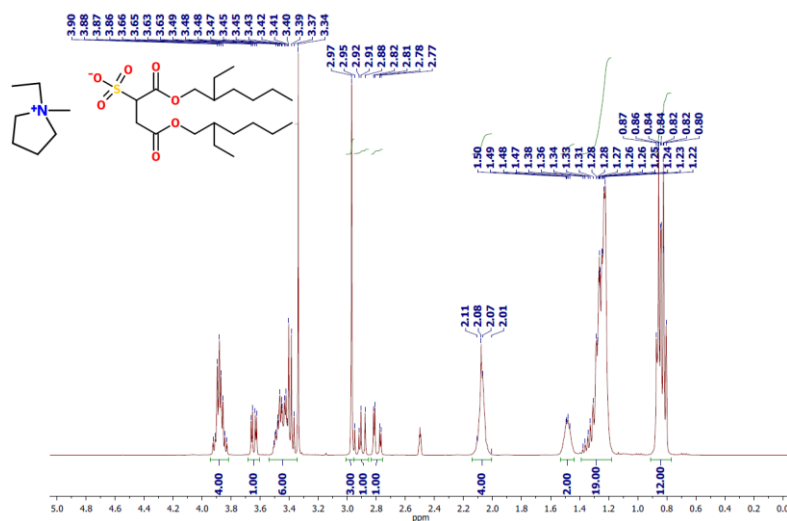
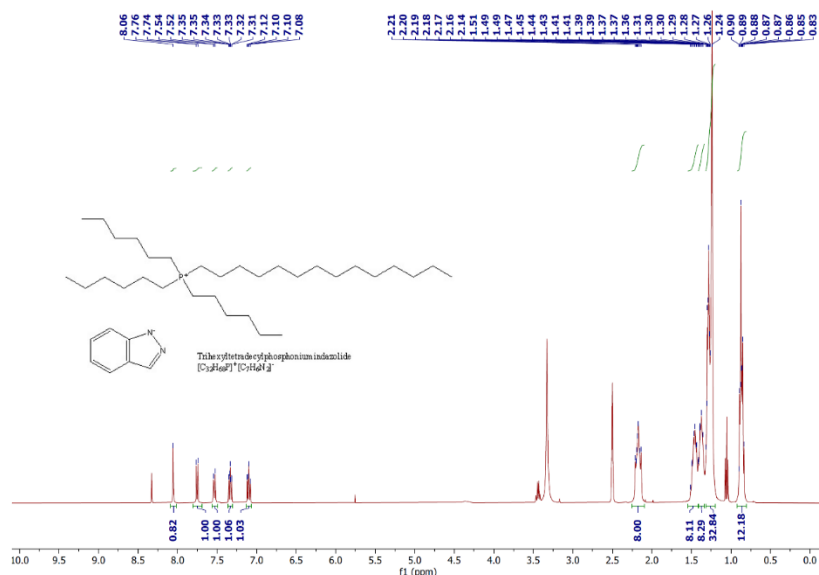


Рисунок 16 – Спектр ЯМР <sup>1</sup>H [HPyr][Doc]

В спектре [EMPyRR][Doc] (рисунок 17) присутствует мультиплет метиленовых протонов катиона в диапазоне 3.54 – 3.35 м.д., синглет метильных протонов при 2.97 м.д., мультиплет метильных протонов в диапазоне 2.14 – 2.00 м.д. и мультиплеты в диапазоне 1.39–1.18 м.д., что подтверждает успешный синтез.

Рисунок 17 – Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  [EMPyrr][Doc]Рисунок 18 – Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР [P<sub>66614</sub>][Inda]

### 3.2 Определение сорбционных свойств ионных соединений с анионами докузата и индазолита

В таблице 13 представлены данные по результатам измерений растворимости  $\text{CO}_2$  в ионных соединениях [HPyr][Doc], [EMPyrr][Doc] и [P<sub>66614</sub>][Inda] при температурах 303.15, 313.15, 323.15 и 333.15 К и давлениях до 0.69 МПа. Точность и надежность метода измерения были подтверждены с помощью определения сорбционных свойств хорошо изученной и коммерчески доступной ИЖ - [bmim][Tf<sub>2</sub>N] [121,138]. Средняя воспроизводимость данных растворимости была в пределах 1%.



Таблица 13 – Значения сорбционной емкости [НРуг][Doc], [ЕМРуг][Doc] и [P<sub>66614</sub>][Inda] по CO<sub>2</sub> ( $m_{CO_2}$  (моль<sub>CO<sub>2</sub></sub> · кг<sup>-1</sup><sub>ИЖ</sub>)).

Температура, К	Давление, МПа		Давление, МПа		Давление, МПа	
	$m_{CO_2}$	[НРуг][Doc]	$m_{CO_2}$	[ЕМРуг][Doc]	$m_{CO_2}$	[P <sub>66614</sub> ][Inda]
298.15	-		-		0.120	0.920
303.15	0.219	0.095	0.209	0.103	0.401	1.864
	0.358	0.140	0.351	0.154		
	0.466	0.169	0.502	0.197		
	0.629	0.205	0.619	0.224		
313.15	0.221	0.088	0.223	0.096	0.401	1.647
	0.367	0.132	0.367	0.142		
	0.478	0.160	0.518	0.183		
	0.639	0.195	0.638	0.210		
323.15	0.223	0.078	0.224	0.084	0.401	1.464
	0.378	0.121	0.387	0.128		
	0.493	0.148	0.526	0.168		
	0.666	0.183	0.641	0.194		
333.15	0.248	0.074	0.238	0.078	0.401	1.231
	0.399	0.110	0.380	0.117		
	0.518	0.135	0.542	0.156		
	0.690	0.167	0.659	0.181		

Как видно из экспериментальных данных с повышением давления в системе в пределах одной температуры сорбционная емкость [НРуг][Doc] и [ЕМРуг][Doc] возрастает, что указывает, предположительно, на физический характер сорбции CO<sub>2</sub>. С ростом температуры в пределах одного значения давления все исследованные ионные жидкости демонстрируют снижение сорбционных показателей, что также может указывать на физическую составляющую абсорбции.

В ходе работы по характеристике синтезированных ИЖ - [P<sub>66614</sub>][Inda], [НРуг][Doc] и [ЕМРуг][Doc] были определены зависимости вязкости и плотности от температуры. С повышением температуры наблюдается закономерное снижение как плотности, так и вязкости исследуемых ИЖ. Измеренная вязкость [НРуг][Doc] составила 1895.2 мПа·с при 313.15 К и атмосферном давлении, а плотность синтезированной ИЖ равна 1.08 г·см<sup>-3</sup> (рисунок 19). Вязкость [ЕМРуг][Doc] составила 2670 мПа·с при этих же условиях, а плотность равна

1.09 г·см<sup>-3</sup> (рисунок 20). Измеренная вязкость ионной жидкости [P<sub>66614</sub>][Inda] при 313.15 К и атмосферном давлении составила 177.12 мПа·с, а плотность синтезированной [P<sub>66614</sub>][Inda] равна 0.96 г·см<sup>-3</sup> (рисунок 21).

По экспериментальным данным наиболее эффективной ионной жидкостью из синтезированных является [P<sub>66614</sub>][Inda], поскольку она обладает наибольшей сорбционной емкостью по CO<sub>2</sub> по сравнению с [HPyr][Doc] и [EMPyrr][Doc]. Во всем исследованном диапазоне температур и давлений значения растворимости CO<sub>2</sub> в [P<sub>66614</sub>][Inda] выше в несколько раз чем в других исследованных ИЖ. Так, при температуре 313.15 К и давлениях ~0.4 МПа значение абсорбционной емкости для [P<sub>66614</sub>][Inda] (1.647 моль<sub>CO<sub>2</sub></sub> · кг<sup>-1</sup><sub>ИЖ</sub>) выше более чем в 12 раз, по сравнению с [HPyr][Doc] и [EMPyrr][Doc]. Кроме того, значение вязкости [P<sub>66614</sub>][Inda] при 313.15 К и атмосферном давлении меньше чем те же значения для [HPyr][Doc] и [EMPyrr][Doc] в 10 и 15 раз, соответственно.

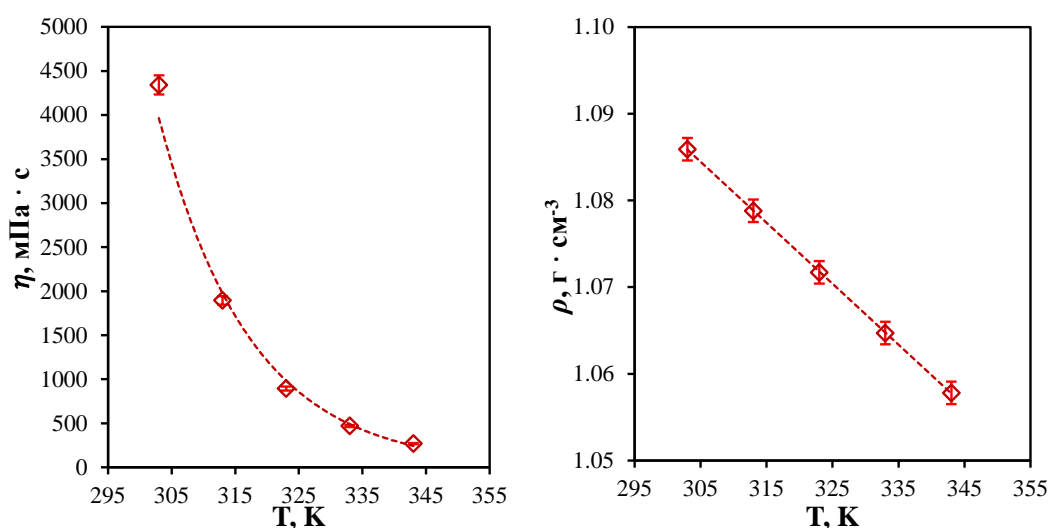


Рисунок 19 – Зависимость вязкости ( $\eta$ ) (слева) и плотности ( $\rho$ ) (справа) ионной жидкости [HPyr][Doc] от температуры.

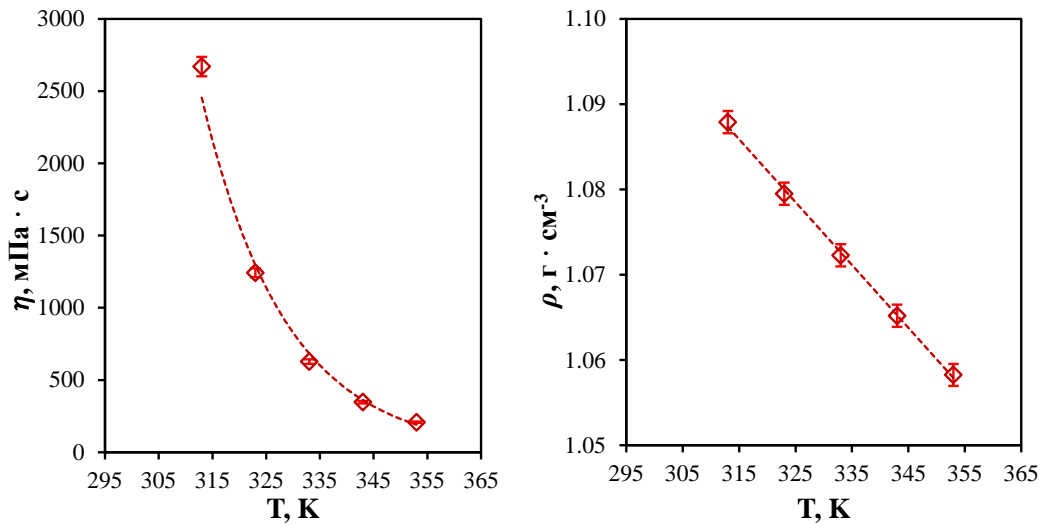


Рисунок 20 – Зависимость вязкости ( $\eta$ ) (слева) и плотности ( $\rho$ ) (справа) ионной жидкости [EMPyrr][Doc] от температуры.

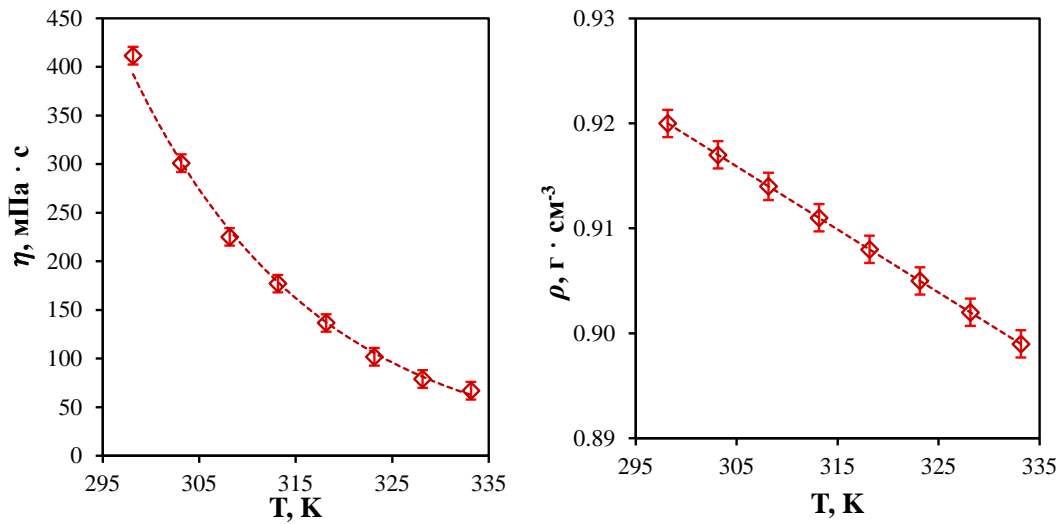


Рисунок 21 – Зависимость вязкости ( $\eta$ ) (слева) и плотности ( $\rho$ ) (справа) ионной жидкости [P<sub>66614</sub>][Inda] от температуры.

### 3.3 Экспериментальная оценка сорбционной емкости растворов алканоламинов к CO<sub>2</sub>

На рисунке 22 представлен график насыщения диоксидом углерода 30 мас. % водных растворов алканоламинов при температуре 313.15 К.

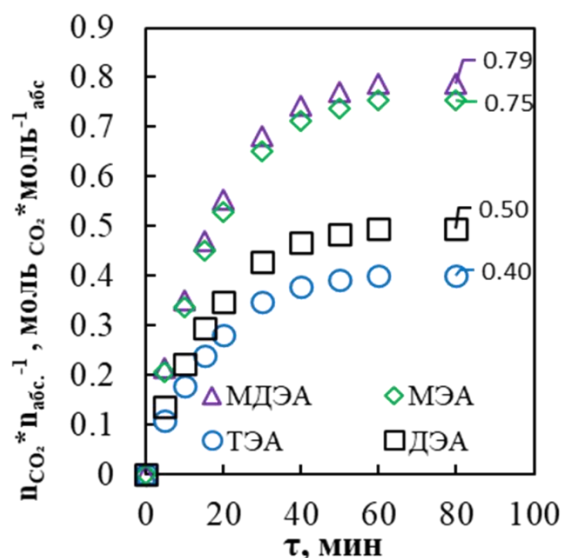


Рисунок 22 – График насыщения 30 мас. % водных растворов алканоламинов CO<sub>2</sub>

Как видно из экспериментальных данных по построенным графикам, в случае абсорбции CO<sub>2</sub> через 40 минут после начала эксперимента кривая насыщения для всех растворов выходит на плато. При этом, к моменту достижения насыщения значение сорбционной емкости раствора МДЭА составляет 0.79 моль<sub>CO<sub>2</sub></sub> · моль<sup>-1</sup><sub>амин</sub> и превышает значения сорбционной емкости по МЭА на 5% (0.75 моль<sub>CO<sub>2</sub></sub> · моль<sup>-1</sup><sub>МЭА</sub>), по ТЭА на 49% (0.40 моль<sub>CO<sub>2</sub></sub> · моль<sup>-1</sup><sub>ТЭА</sub>) и на 37% по ДЭА (0.50 моль<sub>CO<sub>2</sub></sub> · моль<sup>-1</sup><sub>ДЭА</sub>).

Из экспериментальных данных, отраженных на рисунке 22 видно, что наиболее эффективным абсорбентом является 30% водный раствор метилдиэтанолamina (МДЭА), поэтому дальнейшие эксперименты были проведены с использованием водных растворов МДЭА.

### 3.4 Апробация метода мембранно-абсорбционного газоразделения на примере радиального модуля

Была проведена экспериментальная оценка предложенного метода – мембранно-абсорбционного газоразделения для задач удаления кислых газов из метан-содержащих газовых смесей на примере разделения двух бинарных газовых систем CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>S с содержанием примеси 20 и 5 мол. % соответственно. В качестве абсорбирующего раствора был использован раствор синтезированной ИЖ - тригексилтетрадецилфосфония индазолид в метилдиэтанолamine (содержание ИЖ 5 об. %). Ранее полученные результаты при использовании имидазолиевых ИЖ [139] были использованы в качестве эталона. Такой подход к проведению исследования

позволяет провести оценку целесообразности применения  $[P_{66614}][Inda]$  в качестве сорбента в этой технологии. Результаты этого исследования приведены на рисунках 23 и 24.

В качестве предварительного исследования были изучены газотранспортные свойства комбинированной системы на основе раствора ионной жидкости  $[P_{66614}][Inda]$  в растворе МДЭА в случае переноса индивидуальных газов и газовых смесей. Измерения проводились при температуре 298.15 К и давлении 0.11 МПа. Полученные результаты представлены в таблице 14. По результатам, полученным при измерении газотранспортных характеристик системы ПВТМС-МДЭА +  $[P_{66614}][Inda]$ , наблюдаются рост значений коэффициента проницаемости по газам  $CO_2$   $H_2S$  (более чем в два раза) по сравнению с ранее изученной системой.

Таблица 14 – Проницаемость индивидуальных газов и компонентов газовых смесей через мембрану ПВТМС, покрытую различными жидкими абсорбентами.

Газовый компонент	Система			
	ПВТМС -МДЭА + [bmim] [Tf <sub>2</sub> N]	ПВТМС -МДЭА + [bmim] [PF <sub>6</sub> ]	ПВТМС -МДЭА + [bmim] [BF <sub>4</sub> ]	ПВТМС -МДЭА + [P <sub>66614</sub> ][Inda]
	P <sup>a</sup> , Баррер			
CH <sub>4</sub>	0.06	0.06	0.06	0.08
CO <sub>2</sub>	2.21	2.11	2.06	4.87
H <sub>2</sub> S	3.36	3.25	3.42	7.68
	P <sup>b</sup> , Баррер			
CH <sub>4</sub>	0.04	0.04	0.04	0.07
CO <sub>2</sub>	1.84	1.73	1.79	4.34
H <sub>2</sub> S	3.54	3.35	3.14	7.48

*a* - коэффициент проницаемости индивидуального газа.

*b* - коэффициент проницаемости газа в газовой смеси.

$1 \text{ Баррер} = 3.346 \cdot 10^{-16} \text{ моль} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{Па}^{-1}$ .

Из графиков, представленных на рисунках 23 и 24 видно, что эффективность удаления примесей кислых газов определяется параметром  $\Theta$  (доля отбора), и рост этого значения ведет к увеличению содержания метана в отбираемом, в качестве продукта, потоке ретентата. Эта взаимосвязь между параметрами легко объясняется ограниченной сорбционной емкостью абсорбента и общей проницаемостью системы мембрана-абсорбент. Процесс осуществляется при непрерывно откачиваемом потоке пермеата, поддерживая вакуум в полости низкого давления на таком высоком уровне, который могут обеспечить условия проведения процесса. Таким образом, величина  $\Theta$  определяется величиной потока ретентата, который контролируется

вентилем тонкой регулировки. С ростом потока ретентата питающий поток также увеличивается, что, соответственно, приводит к увеличению количества вещества проходящего через слой абсорбента.

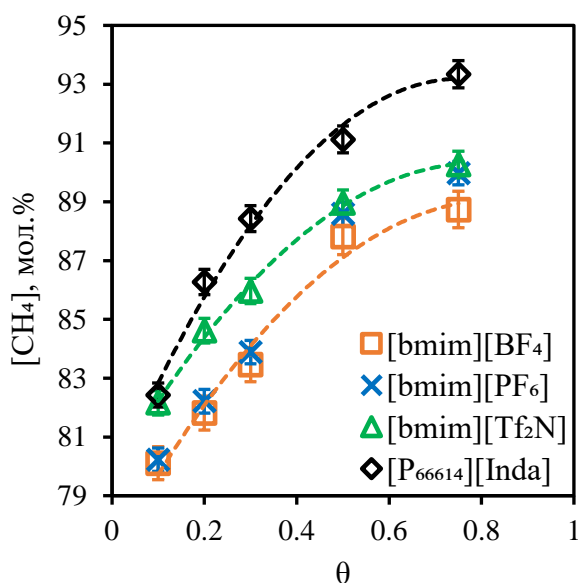


Рисунок 23 – Содержание  $CH_4$  в потоке ретентата в зависимости от доли отбора при разделении бинарной газовой смеси  $CH_4/CO_2$  при начальном содержании  $CO_2$  20 мол. % с использованием имидазольевых ИЖ и синтезированной  $[P_{66614}][Inda]$ .

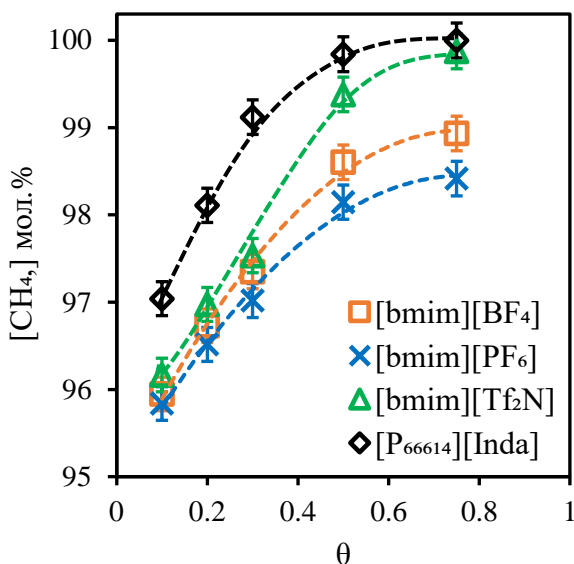


Рисунок 24 – Содержание  $CH_4$  в потоке ретентата в зависимости от доли отбора при разделении бинарной газовой смеси  $CH_4/H_2S$  при начальном содержании  $H_2S$  5 мол. % с использованием имидазольевых ИЖ и синтезированной  $[P_{66614}][Inda]$ .

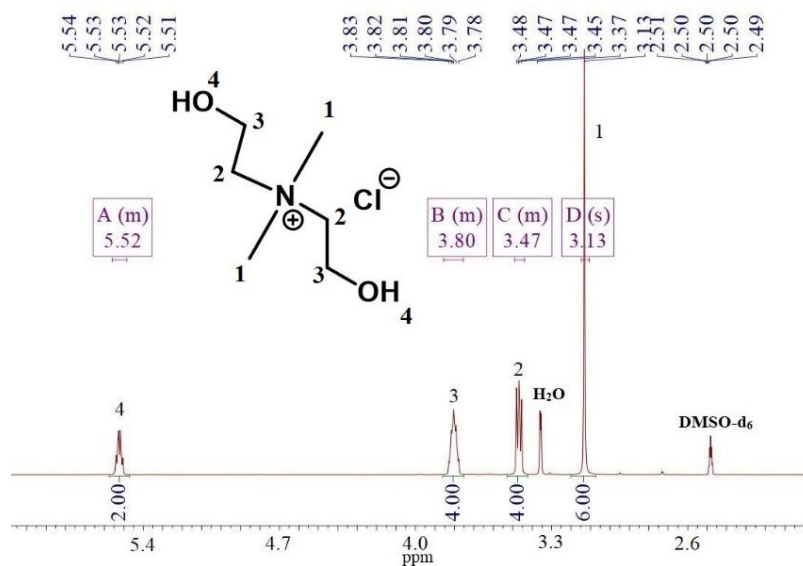
Абсорбент, содержащий  $[P_{66614}][Inda]$ , обеспечивает более высокую эффективность разделения по сравнению с ранее изученными ИЖ во всем исследованном интервале доли

отбора, что хорошо согласуется с измеренной растворимостью  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  в этой ИЖ. ИЖ на основе имидазолия, которые характеризуются сопоставимыми показателями растворимости  $\text{CO}_2$ , обеспечивают так же близкие по значения эффективности разделения, в то время как сорбент с  $[\text{P}_{66614}][\text{Inda}]$  значительно их превосходит. Таким образом, разница в объемной 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 в потоке ретентата составляет 93.341 мол. %). Что касается случая удаления  $\text{H}_2\text{S}$ , достигнутая концентрация метана составляет 99.998 мол. %.

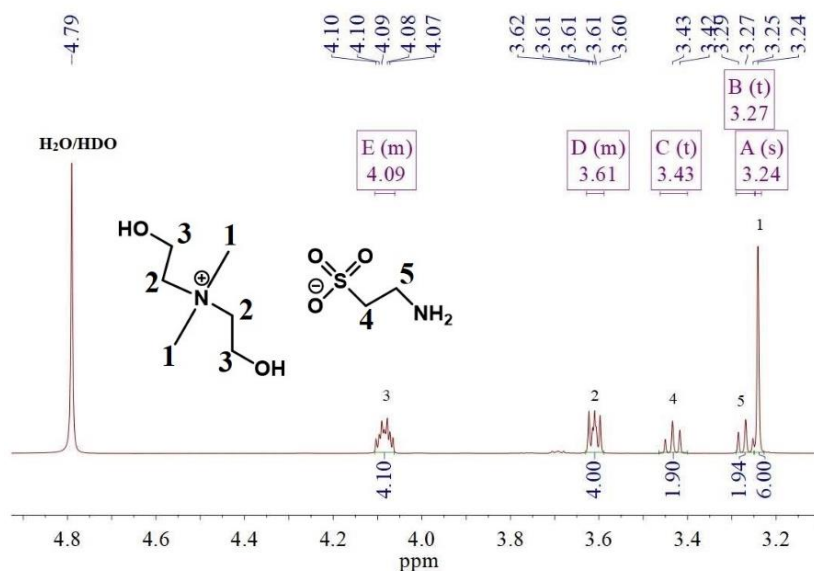
Важно отметить, что использование  $[\text{P}_{66614}][\text{Inda}]$  также обеспечивает более высокий поток пермеата по сравнению с ИЖ на основе имидазолия, несмотря на более чем вдвое более высокую вязкость этой ИЖ по сравнению с  $[\text{bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  и меньшие значения коэффициентов диффузии кислых газов. По-видимому, именно сорбционная составляющая проницаемости через эту систему обеспечивает увеличение потока пермеата примерно на 75% ( $21 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$  в настоящем исследовании против  $12 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$  в [130]). Однако, в связи с тем, что ионная жидкость  $[\text{P}_{66614}][\text{Inda}]$  имеет сложную разветвленную структуру и исходные компоненты для синтеза достаточно дороги, требуется синтез более дешевых ионных соединений простой структуры, имеющих сродство к алканоламинам.

### **3.5 Характеризация синтезированных ионных соединений на основе четвертичного аммония методом ЯМР спектроскопии**

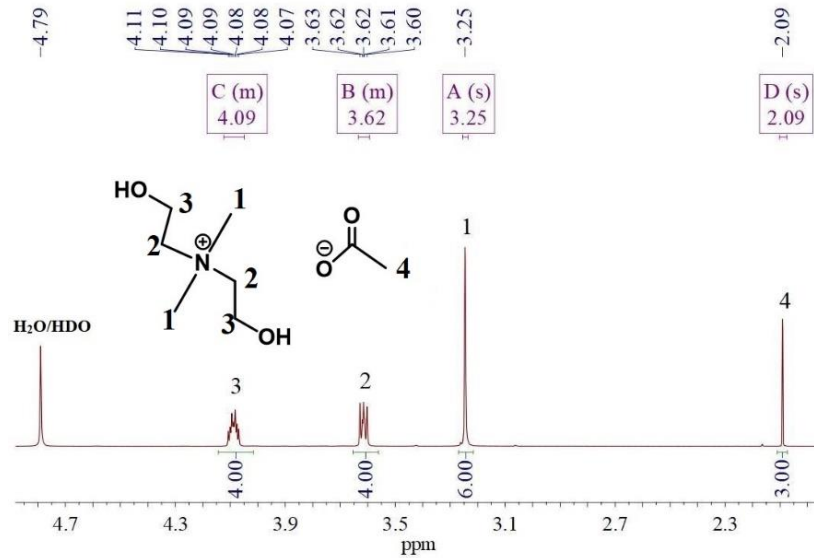
В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  хлорного соединения (рисунок 25) присутствует мультиплет, соответствующий гидроксильным протонам, в диапазоне 5.49 – 5.56 м.д. Эти пики не наблюдаются в спектрах соединений таурата и ацетата, так как эти спектры сняты в дейтерированной воде. Во всех спектрах присутствуют синглеты метильных протонов: при 3.13 м.д. для соединения 1, при 3.24 м.д. для соединения таурата, при 3.25 м.д. для соединения ацетата и при 3.15 м.д. для соединения глицината. Мультиплеты метиленовых протонов возникают при 3.83 – 3.78 и 3.48 – 3.45 м.д. для  $[\text{BHEDMA}][\text{Cl}]$ , при 4.06 – 4.11 и 3.63–3.59 м.д. для  $[\text{BHEDMA}][\text{Tau}]$ , 4.12–4.05 и 3.63–3.59 для  $[\text{BHEDMA}][\text{Ac}]$ .

Рисунок 25 – Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  [BHEDMA][Cl]

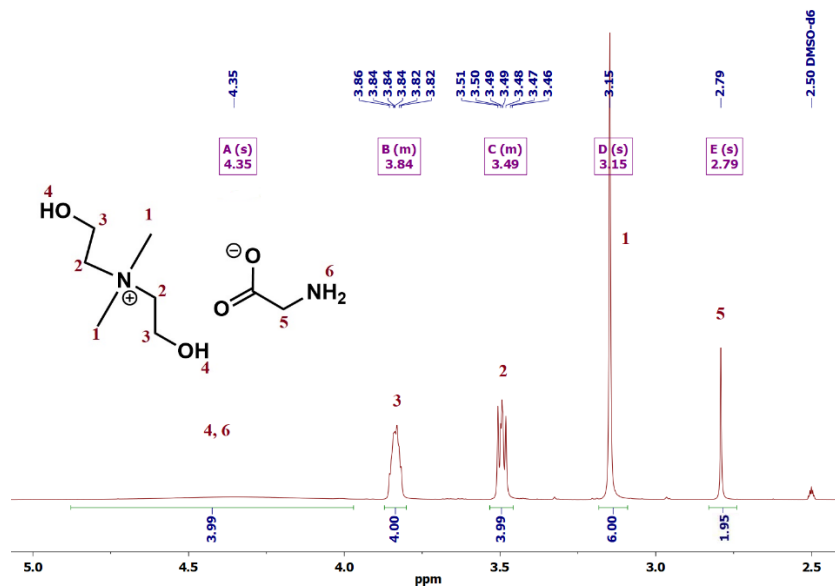
Кроме того, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений таурата (рисунок 26) и ацетата (рисунок 27) присутствуют сигналы, соответствующие протонам анионов. Таким образом, метиленовые протоны таурат-аниона возникают в виде триплетов при 3.27 и 3.43 м.д. Однако протоны аминогруппы (таурат-анион) в спектре не видны. Это наблюдение можно объяснить обменом дейтерия с протонами дейтерированного растворителя [140]. Три метильных протона аниона ацетата появляются в виде синглета при 2.09 м.д.

Рисунок 26 – Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  [BHEDMA][Tau]



Рисунок 27 – Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  [BHDMA][Ac]

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения глицината представлен на рисунке 28. Мультиплеты метиленовых протонов возникают при 3.86–3.82 и 3.51–3.46 м.д. Кроме того, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединения присутствуют сигналы, соответствующие протонам аниона. Таким образом, метиленовые протоны глицинат-аниона возникают в виде синглета при 2.79 м.д. Широкий синглет при 4.35 м.д. (4.75-4.00) представляет собой протоны групп  $\text{NH}_2$  и  $\text{OH}$ .

Рисунок 28 – Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  [BHDMA][Gly]

### 3.6 Характеризация синтезированных ионных соединений на основе четвертичного аммония методом ИК-Фурье спектроскопии

Как и ожидалось на ИК-Фурье спектре (рисунок 29) видно, что для всех ионных соединений четвертичного аммония наблюдается набор аналогичных полос. К ним относятся расширенная полоса поглощения валентных колебаний гидроксильных групп с центром около  $3300\text{ см}^{-1}$ , валентные моды C – H в гидроксильных радикалах, расположенные около  $2800\text{--}3050\text{ см}^{-1}$  [141–143]. В спектрах также можно обнаружить несколько характерных колебаний для спиртовых фрагментов. Например, в спектрах также появляются одиночные или двойные пики при  $1150\text{--}1050\text{ см}^{-1}$  и пики при  $950\text{--}930\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям C – O этокси группы [144].

Кроме того, в спектрах 2-4 появляются новые пики, соответствующие анионам, которые свидетельствуют об успешной анионообменной реакции. Таким образом, мы наблюдаем в спектре тауратного соединения полосы поглощения при  $1637\text{ см}^{-1}$  (асим. N – H) и  $1211\text{ см}^{-1}$  (растяжение S = O) [145], в спектре ацетатного соединения – полосу  $1730\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к колебанию C = O [146] и в спектре глицинатного соединения – полосы поглощения при  $1290\text{--}1388\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебанию C-O карбоксилата.

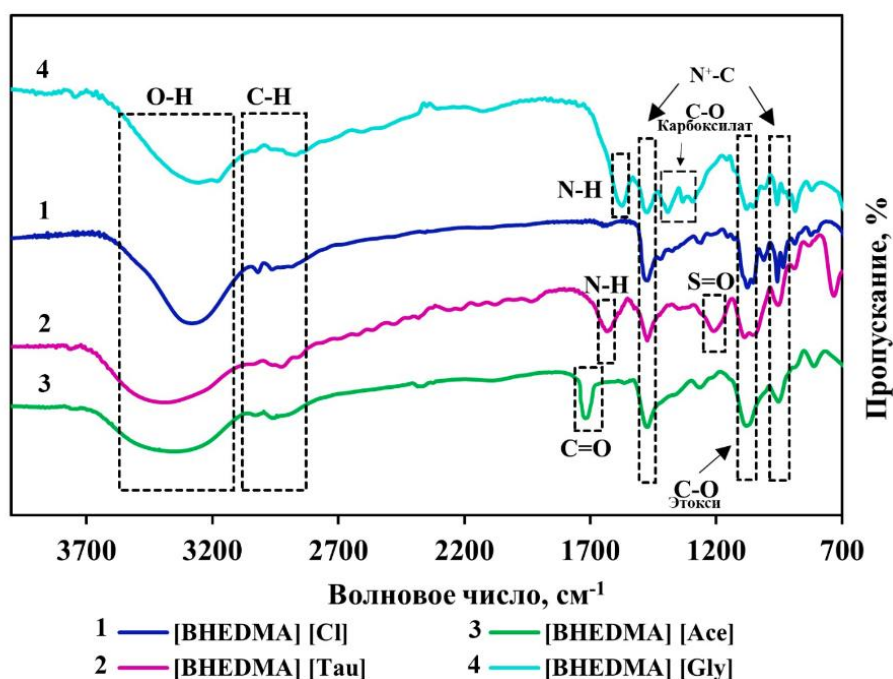


Рисунок 29 – ИК-Фурье-спектры 1 – хлорида (синий), 2 – таурата (красный), 3 – ацетата (зеленый) и 4 – глицината (голубой) четвертичного аммония

### 3.7 Определение сорбционных свойств синтезированных ионных соединений на основе четвертичного аммония методом ОГХ

Определение сорбционных свойств ионных жидкостей четвертичного аммония проводили методом обращенной газовой хроматографии (ОГХ). На рисунках 30 (а – в) показаны полученные константы закона Генри в зависимости от температуры. Значения констант закона Генри [BHEDMA][Tau] по метану лежат в пределах – 11.07 – 13.50 МПа. В случае [BHEDMA][Ac] значения еще выше и составляют 28.14 – 92.00 МПа. В случае [BHEDMA][Gly] значения константы закона Генри по метану самые большие, и составляют 44.95 – 127.98 МПа, показывая, что количество захваченного газа довольно низкое.

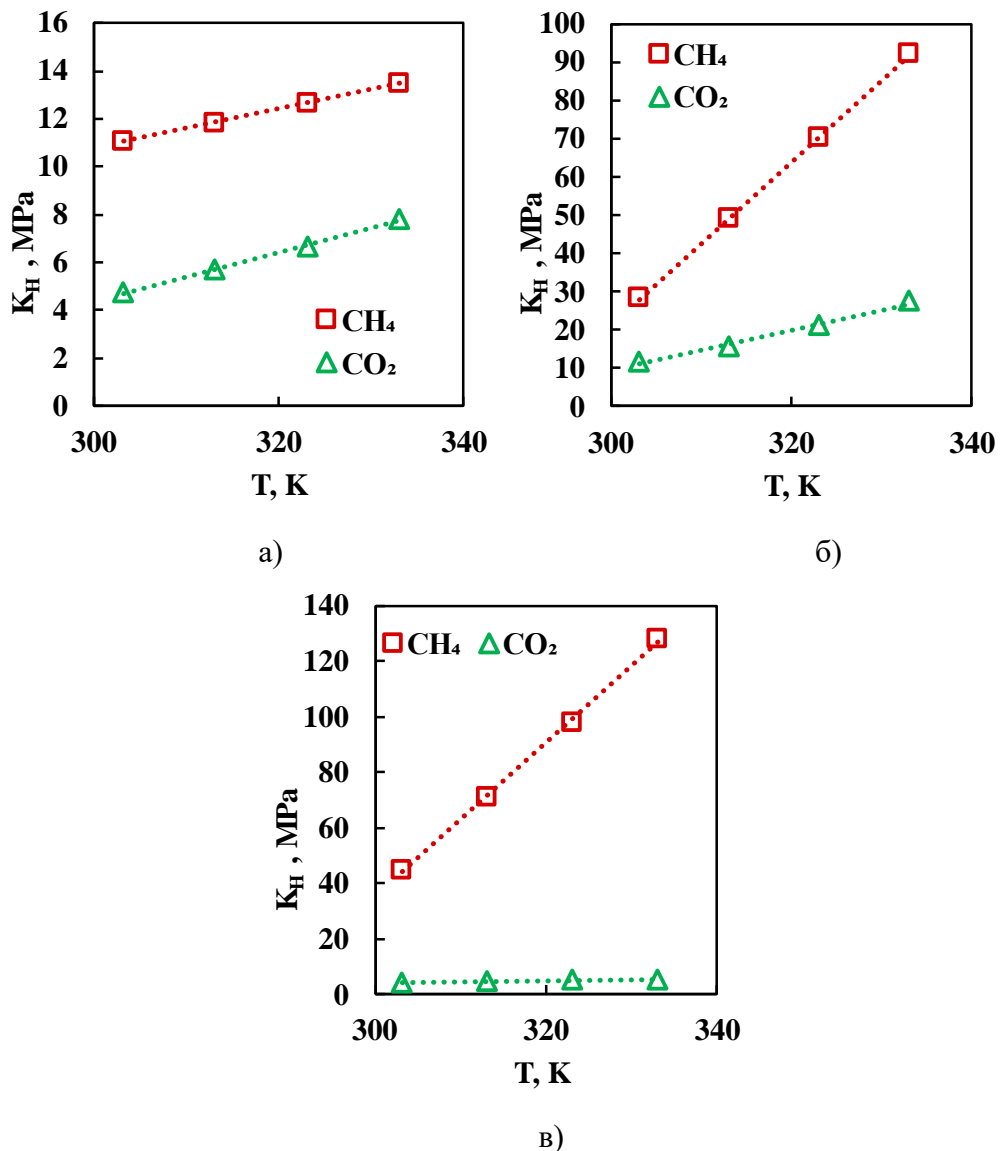


Рисунок 30 – Константы закона Генри для синтезированных соединений: (а) [BHEDMA][Tau]; (б) [BHEDMA][Ac], (в) [BHEDMA][Gly]

При этом константы закона Генри для [BHEDMA][Tau] по отношению к углекислому газу составляют 4.76–7.80 МПа, в случае [BHEDMA][Ac] – 11.55–27.38 МПа, а для [BHEDMA][Gly] – 4.01 – 5.56 МПа. В таблице 15 приведены значения растворимости диоксида углерода в ионных жидкостях на основе четвертичного аммония при температурах 303.15 – 333.15 К.

Таблица 15 – Значения сорбционной емкости [BHEDMA][Ac], [BHEDMA][Tau] и [BHEDMA][Gly] по CO<sub>2</sub> ( $m_{CO_2}$  (моль<sub>CO<sub>2</sub></sub> · кг<sup>-1</sup><sub>ИЖ</sub>)).

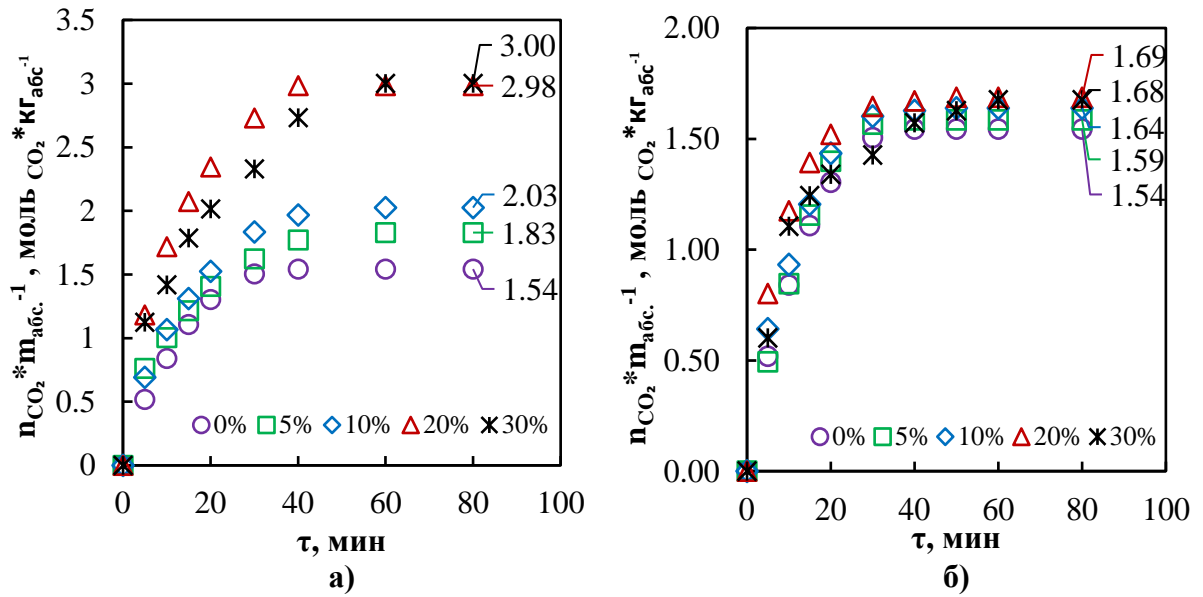
Температура, К	Давление, МПа	$m_{CO_2}$	Давление, МПа	$m_{CO_2}$	Давление, МПа	$m_{CO_2}$
	[BHEDMA][Ac]		[BHEDMA][Tau]		[BHEDMA][Gly]	
303.15		0.059		0.116		0.120
313.15	0.142	0.044	0.132	0.097	0.100	0.107
323.15		0.033		0.082		0.095
333.15		0.025		0.070		0.086

Значения сорбционной емкости ИЖ по CO<sub>2</sub> увеличиваются в ряду: [BHEDMA][Ac] (0.044 моль<sub>CO<sub>2</sub></sub> · кг<sup>-1</sup><sub>ИЖ</sub>) < [BHEDMA][Tau] (0.097 моль<sub>CO<sub>2</sub></sub> · кг<sup>-1</sup><sub>ИЖ</sub>) < [BHEDMA][Gly] (0.107 моль<sub>CO<sub>2</sub></sub> · кг<sup>-1</sup><sub>ИЖ</sub>). В связи с этим, для последующих исследований были выбраны соединения на основе четвертичного аммониевого катиона: [BHEDMA][Tau] и [BHEDMA][Gly].

### 3.8 Экспериментальная оценка сорбционной емкости полученных растворов к CO<sub>2</sub>

На рисунке 31 представлены результаты гравиметрического анализа абсорбционных растворов с различным массовым содержанием [BHEDMA][Gly] и [BHEDMA][Tau] при температуре 313.15 К.

Сорбционная емкость чистого 30 мас. % водного раствора МДЭА составляет 1.54 моль<sub>CO<sub>2</sub></sub> · кг<sup>-1</sup><sub>р-ра</sub>. По сравнению с чистым раствором, в растворах, содержащих [BHEDMA][Gly] сорбционная емкость увеличилась на 18 % для 5 мас. % раствора и составила 1.83 моль<sub>CO<sub>2</sub></sub> · кг<sup>-1</sup><sub>р-ра</sub>, увеличилась на 32 % для 10 мас. % раствора (2.03 моль<sub>CO<sub>2</sub></sub> · кг<sup>-1</sup><sub>р-ра</sub>), увеличилась на 94 % для 20 мас. % раствора (2.98 моль<sub>CO<sub>2</sub></sub> · кг<sup>-1</sup><sub>р-ра</sub>) и увеличилась на 95 % для 30 мас. % раствора (3.00 моль<sub>CO<sub>2</sub></sub> · кг<sup>-1</sup><sub>р-ра</sub>).



а) – [BHEDMA][Gly], б) – [BHEDMA][Tau]

Рисунок 31 – Зависимость сорбционной емкости водных растворов МДЭА с различным содержанием ИЖ по отношению к CO<sub>2</sub> от времени насыщения.

В растворах, содержащих [BHEDMA][Tau], по сравнению с чистым раствором, сорбционная емкость увеличилась на 3 % для 5 мас. % раствора и составила 1.59 моль<sub>CO<sub>2</sub></sub> · кг<sup>-1</sup><sub>р-ра</sub>, на 6 % для 10 мас. % раствора и составила 1.64 моль<sub>CO<sub>2</sub></sub> · кг<sup>-1</sup><sub>р-ра</sub>, увеличилась на 9 % для 30 мас. % раствора (1.68 моль<sub>CO<sub>2</sub></sub> · кг<sup>-1</sup><sub>р-ра</sub>) и на 10 % для 20 мас. % раствора и составила 1.69 моль<sub>CO<sub>2</sub></sub> · кг<sup>-1</sup><sub>р-ра</sub>.

Третичные амины, такие как МДЭА, не образуют карбаматов, так как в них нет атома водорода, который можно было бы заместить на CO<sub>2</sub>. Однако в водных растворах амины являются слабыми основаниями, и CO<sub>2</sub> непосредственно соединяется со свободным OH<sup>-</sup>, образуя при протонировании аминов.



Когда группа R амина представляет собой спирт, образование моноалкилкарбоната будет происходить при высоких значениях pH.

Механизм реакции МДЭА (третичных аминов) и CO<sub>2</sub> был предложен Дональдсоном и Нгуеном [147]:



Поскольку эта реакция, по существу, представляет собой гидролиз CO<sub>2</sub>, катализируемый основанием, т.е. не соединяется с CO<sub>2</sub>, процесс абсорбции протекает сравнительно медленно. Для чистых ИЖ на основе аминокислот одна молекула CO<sub>2</sub> объединяется с двумя молекулами ИЖ

[82], таким образом, теоретический максимум абсорбционной емкости по  $\text{CO}_2$  составляет  $0.5 \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1}$  ИЖ.

Цвиттерионный механизм обычно применяется для моделирования поглощения углекислого газа растворами аминокислот [148]. Первоначально цвиттер-ион образуется в результате реакции  $\text{CO}_2$  с аминокислотой:



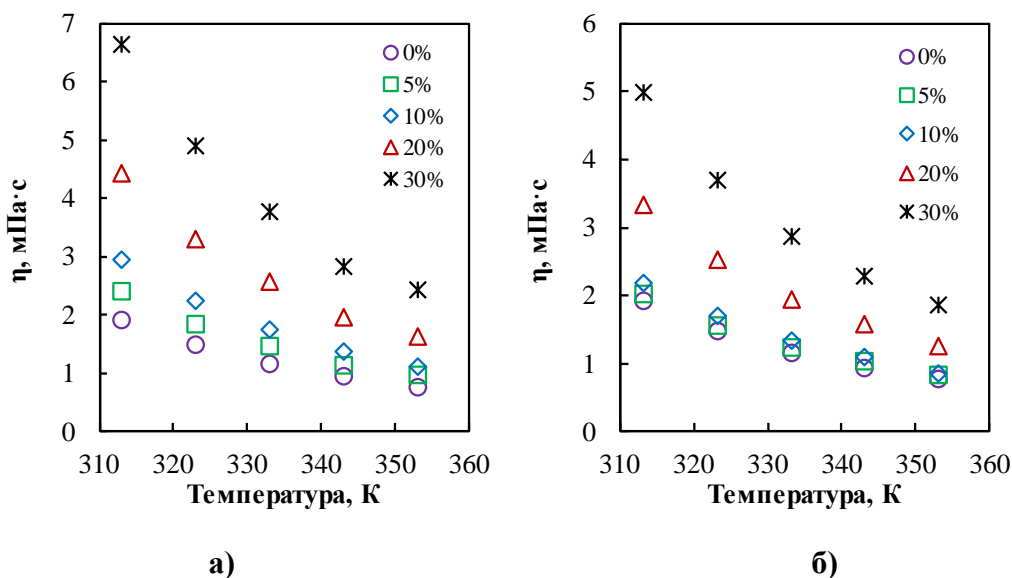
Затем цвиттер-ион депротонируется основаниями (обозначенными буквой В) в растворе, включая  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  и МДЭА.



Процесс абсорбции  $\text{CO}_2$  смесями МДЭА и аминовых добавок можно представить как челночный механизм: по пути диффузии от границы раздела к объемной жидкости  $\text{CO}_2$  сначала вступает в реакцию с реакционноспособным амином с образованием карбамата, затем диссоциирует на карбонат, а высвобожденный  $\text{H}^+$  реагирует с МДЭА, наконец, высвобожденная добавка снова может реагировать с  $\text{CO}_2$ .

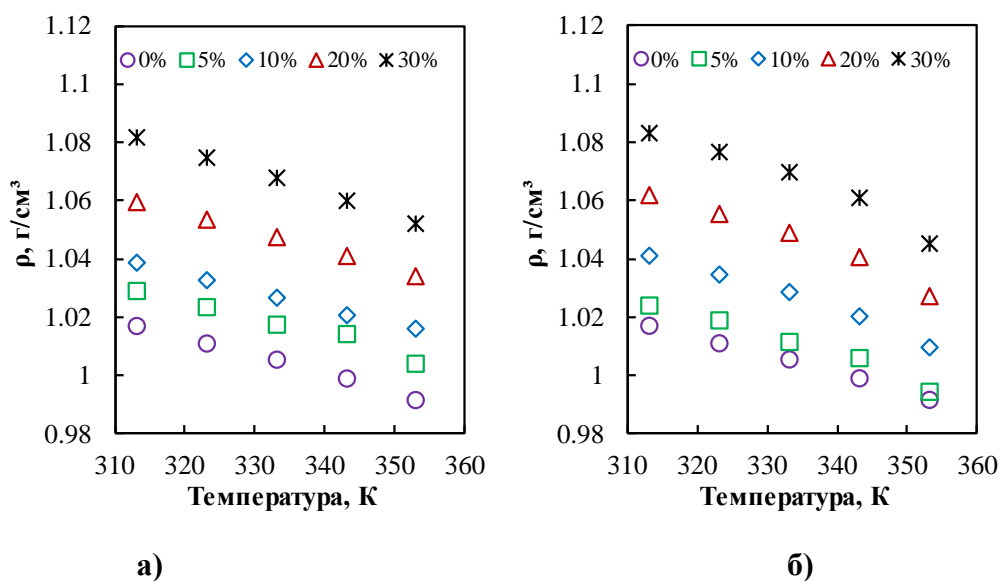
В настоящих системах водных растворов аминогруппа аминокислоты может быстро реагировать с  $\text{CO}_2$  с образованием цвиттер-ионов, которые будут переносить протоны к МДЭА, поэтому скорость поглощения  $\text{CO}_2$  значительно увеличивается по сравнению с водным раствором МДЭА.

На рисунках 32 и 33 представлены зависимости вязкости и плотности абсорбционных растворов, содержащих 0, 5, 10 и 20 мас. % [BHEDMA][Gly] и [BHEDMA][Tau] от температуры.



а) [BHEDMA][Gly]; б) [BHEDMA][Tau].

Рисунок 32 – Зависимость вязкости абсорбционных растворов, содержащих 0, 5, 10, 20 и 30 мас. % ионной жидкости от температуры:



а) [BHDMA][Gly]; б) [BHDMA][Tau].

Рисунок 33 – Зависимость плотности абсорбционных растворов, содержащих 0, 5, 10, 20 и 30 мас. % ионной жидкости от температуры:

Как и ожидалось, плотность и вязкость абсорбционных растворов увеличивается с увеличением массовой доли ионной жидкости. С ростом температуры вязкость и плотность растворов снижаются.

По результатам экспериментальной оценки сорбционной емкости полученных растворов к CO<sub>2</sub> видно, что в случае растворов с [BHDMA][Tau] наиболее перспективным абсорбентом является раствор с массовым содержанием ионного компонента 20%. В растворах с [BHDMA][Gly] наибольшей сорбционной емкостью обладает раствор, содержащий 30 мас. % ИЖ, однако поскольку это значение практически не отличается от значения сорбционной емкости для 20 мас. % раствора, но насыщение происходит медленнее, и с повышением концентрации ионного компонента вязкость раствора повышается, было принято решение дальнейшие исследования проводить с растворами МДЭА 30 мас. % / вода 50 мас. % / ИЖ 20 мас. %.

### 3.9 Экспериментальная оценка сорбционной емкости полученных растворов к компонентам в газовых смесях.

Была проведена экспериментальная оценка сорбционной емкости растворов к компонентам в газовой смеси CH<sub>4</sub> (93.38 мол. %) – CO<sub>2</sub> (6.15 мол. %) – H<sub>2</sub>S (0.47 мол. %) для 30 мас. % водных растворов МДЭА с ионными соединениями, которые показали себя как наиболее

эффективные абсорбенты кислых газов. Результаты анализа сорбционной емкости растворов представлены в таблице 16.

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

$$R_A = \frac{Q_A}{(Q_A)_0}, \quad (30)$$

где  $Q_A$  – количество компонента А, выделенное в фазу 2 (абсорбент),  $(Q_A)_0$  – количество компонента А в исходной фазе [149].

Фактор разделения в данном случае определяется отношением факторов извлечения компонента кислого газа к основному компоненту газовой смеси.

Таблица 16 – Результаты анализа сорбционной емкости растворов

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

Как видно из экспериментальных данных с ростом давления фактор извлечения кислых компонентов уменьшается, а метана – возрастает. Это может означать, что абсорбция диоксида углерода и сероводорода происходит по механизму хемосорбции. Самое большое значение фактора извлечения как по CO<sub>2</sub>, так и по H<sub>2</sub>S достигнуто для раствора МДЭА, содержащего 20 мас. % [BHEDMA][Gly] при обоих значениях давлениях.



### 3.10 Экспериментальная оценка эффективности мембранно-абсорбционного метода газоразделения на примере полволоконного модуля

Одной из основных задач является определение подходящей мембраны с учетом ее массообменных свойств (проницаемость, селективность) и стабильности в присутствии пластифицирующих компонентов, таких как диоксид углерода и сероводород. Ключевым требованием, предъявляемым к мембране, является высокая проницаемость, в то время как высокая селективность обеспечивается жидким абсорбентом.

В настоящем исследовании рассматривается новая мембранно-абсорбционная газоразделительная ячейка на основе полых волокон. Кроме того, на сегодняшний день существует очень мало исследований, содержащих данные о проницаемости полых волокон для газов, входящих в состав рассматриваемых смесей. В связи с этим и для точного определения подходящей мембраны было проведено экспериментальное исследование газотранспортных свойств мембран PSF (полисульфон) и PEI+PI (полиэфиримид + полиимид), результаты которого приведены в таблицах 17 – 20. Полисульфон является перспективным материалом для создания, как полволоконных так и плоских мембран [150].

По результатам исследования для полволоконных мембран PSF и PEI + PI установлены значения проницаемости по ряду газов, входящих в состав рассматриваемых газовых смесей. Было определено, что полое волокно из полисульфона обладает более высокими значениями проницаемости по всем рассмотренным газам. Так, для мембраны из полисульфона проницаемость уменьшается в ряду  $\text{CO}_2 > \text{H}_2\text{S} > \text{C}_4\text{H}_{10} > \text{CH}_4 > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{N}_2 > \text{C}_3\text{H}_8 > \text{Xe}$  и составляет 322.1, 244.3, 37.2, 30, 22.9, 22.3, 16.9 и 11.2 GPU, соответственно. В то же время, значения проницаемости мембраны PEI+PI убывает в ряду  $\text{CO}_2 > \text{H}_2\text{S} > \text{CH}_4 > \text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_4\text{H}_{10} > \text{N}_2 > \text{Xe}$  и составляет 30.7, 13.6, 2.8, 2, 2, 2, 1.6 и 0.9 GPU, соответственно. Таким образом, значения проницаемости мембраны PEI+PI ниже тех же значений мембраны PSF более чем на 90.5 %. При этом, обе мембраны демонстрируют сравнимые значения селективности.

При исследовании газотранспортных характеристик компонентов газовой смеси было установлено, что значения проницаемости мембраны PEI+PI по всем рассмотренным компонентам практически не изменяется, в то время как для мембраны PSF наблюдается резкое увеличение значений, что, вероятнее всего, вызвано пластификацией мембраны под действием диоксида углерода и сероводорода. При этом, наблюдается значительное снижение селективности мембраны по всем рассмотренным парам газов. Однако, такие значения сохраняются при длительной эксплуатации мембраны. Так как проницаемость мембраны является ключевой характеристикой, определяющей возможность ее применения в мембранно-

абсорбционном методе газоразделения, то волокна из полисульфона являются наиболее предпочтительным вариантом из рассмотренных.

Таблица 17 – Проницаемость ( $Q$ , GPU) мембран на основе PSF и PEI+PI для индивидуальных газов.

Образец	$Q^a$ , GPU							
	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Xe	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
PSF	22.3	30.0	11.2	22.9	16.9	37.2	322.1	244.3
PEI+PI	1.6	2.8	0.9	2.0	2.0	2.0	30.7	13.6

<sup>a</sup>перепад давления через мембрану 101 кПа, 293.15 К.

<sup>a</sup>1 GPU =  $1 \times 10^{-6}$  см<sup>3</sup> см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> см.рт.ст.<sup>-1</sup>

Таблица 18 – Идеальная селективность мембран на основе PSF и PEI+PI для индивидуальных газов.

Образец	$\alpha$						
	N <sub>2</sub> /Xe	CH <sub>4</sub> /Xe	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /Xe	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /Xe	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> /Xe	CO <sub>2</sub> /Xe	H <sub>2</sub> S/Xe
PSF	2.0	2.7	2.0	1.5	3.3	28.7	21.7
PEI+PI	1.7	2.9	2.2	2.2	2.1	32.6	14.4

Таблица 19 – Проницаемость ( $Q$ , GPU) мембран на основе PSF и PEI+PI для компонентов газовой смеси.

Образец	$Q^a$ , GPU							
	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Xe	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
PEI	4.0	4.0	2.4	2.5	1.5	0.9	23.9	20.0
PEI+PI	4.4	4.8	3.0	3.7	3.5	2.3	33.7	24.5
PSF	103.4	112.1	124.9	131.9	141.2	14.3	332.9	307.2

@ перепад давления через мембрану 101 кПа, 293.15 К.

<sup>a</sup>1 GPU =  $1 \times 10^{-6}$  см<sup>3</sup> см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> см.рт.ст.<sup>-1</sup>

Таблица 20 – Селективность мембран на основе PSF и PEI+PI для компонентов газовой смеси.

Образец	$\alpha$						
	N <sub>2</sub> /Xe	CH <sub>4</sub> /Xe	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /Xe	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /Xe	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> /Xe	CO <sub>2</sub> /Xe	H <sub>2</sub> S/Xe
PEI	1.7	1.7	1.1	0.6	0.4	10	8.3
PEI+PI	1.5	1.6	1.2	1.2	0.8	11.2	8.1

PSF	0.8	0.9	1.1	1.1	0.1	2.7	2.5
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Эффективность предложенного метода удаления примесей кислых газов с помощью мембранно-абсорбционного процесса (на примере газоразделительного модуля на полых волокнах) оценивалась на примере двух газовых смесей: трехкомпонентной, содержащей метан, диоксид углерода и ксенон в соотношении 94.50/5.35/0.15 мол. % и восьмикомпонентной, содержащей метан, этан, диоксид углерода, пропан, азот, бутан, сероводород и ксенон в соотношении: 75.68/7.41/5.40/4.53/3.01/2.47/1.39/0.11 мол. %. В качестве абсорбента использовался чистый 30 мас. % водный раствор аминспирта – метилдиэтанолamina, не содержащий ионного компонента и раствор, содержащий 20 мас. % [BHEDMA][Gly].

Результаты, полученные для процесса разделения трехкомпонентной газовой смеси представлены на рисунках 34 – 38, при этом рисунки 34 – 36 содержат данные о зависимостях содержания компонентов тройной газовой смеси в потоке ретентата от доли отбора, а на рисунках 37 и 38 представлены зависимости содержания метана и диоксида углерода в потоке пермеата от доли отбора. Зависимость содержания ксенона в потоке пермеата от величины доли отбора не приведена, т.к. во всем рассмотренном диапазоне значений доли отбора его содержание было ниже предела обнаружения газового хроматографа, укомплектованного детектором по теплопроводности с повышенной чувствительностью, что позволяет сделать вывод о том, что содержание ксенона в потоке пермеата не превышало 10 ppm.

Из представленной зависимости концентрации метана от доли отбора (рисунок 34) видно, что для раствора МДЭА – вода, не содержащего ионного компонента, при проведении процесса с минимальным значением доли отбора равной 0.001 не наблюдается изменения состава разделяемой смеси, так, значение концентрации метана в потоке ретентата составляет 94.59 мол. % при том, что его начальная концентрация в смеси была равна 94.50 мол. %. Однако максимально достигнутая концентрация этого компонента в потоке ретентата составляет 98.76 мол. %.

В случае раствора, содержащего ионную жидкость, при проведении процесса с минимальным значением доли отбора равной 0.02 наблюдается увеличение концентрации метана в потоке ретентата, которая составила 96.27 мол. %. Максимально достигнутая концентрация этого компонента в потоке ретентата составляет 99.80 мол. %.

Так, при добавлении 20 мас. % [BHEDMA][Gly] в абсорбент концентрация метана в потоке ретентата увеличилась на 6 % по сравнению с начальной концентрацией этого компонента в смеси, и на 1 % по сравнению с чистым раствором МДЭА.

Из представленной зависимости видно, что рост доли отбора сопровождается значительным ростом содержания метана в потоке ретентата. Такая зависимость объясняется

тем, что метан является малорастворимым компонентом в используемой абсорбционной системе, а также тем, что значение проницаемости используемой мембраны по этому компоненту существенно ниже того же значения по диоксиду углерода. Так как величина доли отбора определяется отношением величины расхода потока пермеата к величине питающего потока, то рост доли значения доли отбора означает увеличение потока пермеата (при постоянстве величины расхода питающей смеси). Таким образом, при увеличении доли отбора в подмембранное пространство проникает большее количество растворимого компонента – диоксида углерода, что и позволяет получать более концентрированный метан в потоке ретентата.

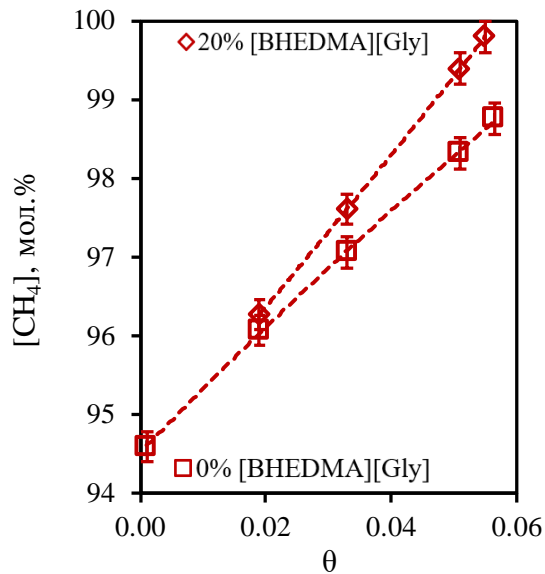


Рисунок 34 – Зависимость содержания метана в потоке ретентата от величины доли отбора при разделении трехкомпонентной газовой смеси с помощью мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля

Зависимость концентрации диоксида углерода в потоке ретентата от доли отбора, представленная на рисунке 35 хорошо согласуется с выводами, описанными выше. Видно, что рост доли отбора сопровождается резким снижением содержания диоксида углерода в потоке ретентата. Так, в случае раствора, не содержащего ионного компонента, при минимальном значении доли отбора, концентрация диоксида углерода практически не изменилась и равна 5.26 мол. %. При этом, проведение процесса при максимальном значении доли отбора (0.06) позволяет снизить концентрацию диоксида углерода в отбираемом потоке ретентата до 1.08 мол. %.

В случае раствора, содержащего ионную жидкость, при проведении процесса с минимальным значением доли отбора наблюдается резкое снижение концентрации диоксида углерода в потоке ретентата, которая составила 3.57 мол. %. Минимальная концентрация этого

компонента в потоке ретентата наблюдается при максимальной доле отбора (0.06) и составляет 0.04 мол. %.

Так, при добавлении 20 мас. % [BHEDMA][Gly] в абсорбент концентрация  $\text{CO}_2$  в потоке ретентата снизилась на 99% по отношению к начальной концентрации этого компонента в смеси, и на 96% по отношению к чистому раствору МДЭА.

Такая зависимость объясняется тем, что диоксид углерода хорошо растворяется в используемой абсорбционной системе, а его эффективное удаление из системы при большем значении расхода потока пермеата позволяет удалять бóльшую его часть из разделяемой газовой смеси.

Полученные зависимости хорошо согласуются с результатами гравиметрического исследования сорбционной емкости, где при добавлении 20 мас. % ионного компонента был получен прирост величины сорбционной емкости в 94 % по отношению к исходным водным раствором МДЭА.

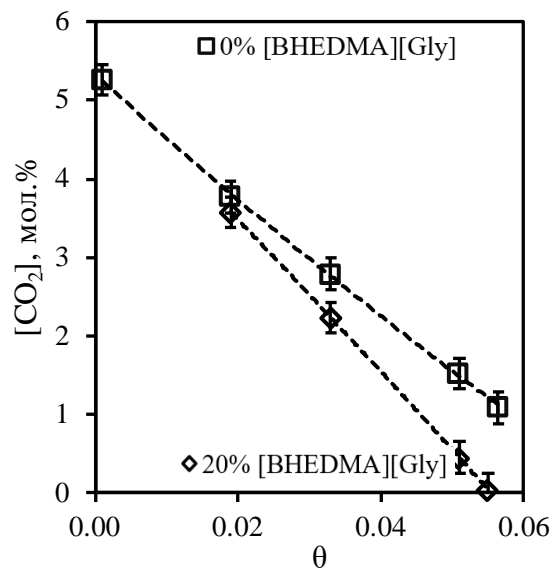


Рисунок 35 – Зависимость содержания диоксида углерода в потоке ретентата от величины доли отбора при разделении трехкомпонентной газовой смеси с помощью мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля

На рисунке 36 представлена зависимость содержания ксенона в потоке ретентата от доли отбора. Из полученной кривой, описывающей эту зависимость видно, что рост значения доли отбора сопровождается снижением концентрации ксенона в отбираемом потоке. Увеличение доли отбора практически не сказывается на изменении концентрации ксенона в потоке ретентата. Так, при проведении процесса с максимальной долей отбора равной 0.06, концентрация ксенона в случае применения как водного раствора МДЭА без ионного компонента, так и с 20 мас. % [BHEDMA][Gly] составляет 0.16 мол. %.

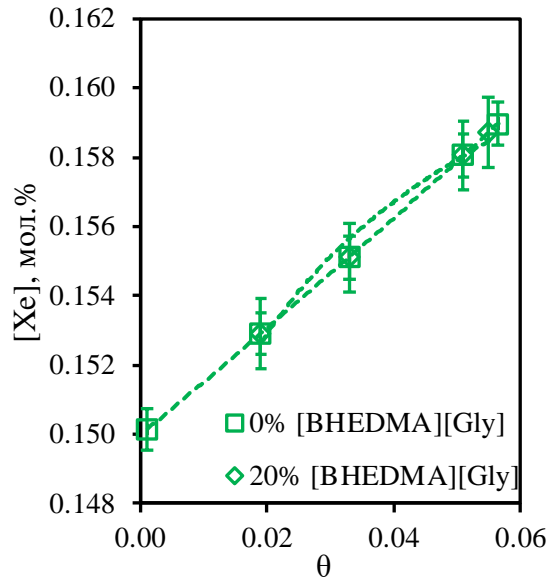


Рисунок 36 – Зависимость содержания ксенона в потоке ретентата от величины доли отбора при разделении трехкомпонентной газовой смеси с помощью мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля

Такая зависимость объясняется несколькими факторами: неспособностью ксенона растворяться в подобном абсорбенте, низкой проницаемостью используемой мембраны по этому газу и сравнительно большим кинетическим диаметром молекулы ксенона. Низкая проницаемость мембраны по этому компоненту и большой размер молекулы не позволяют ксенону проникать через комбинированную систему мембрана – абсорбент, что и объясняет тот факт, что в потоке пермеата содержание ксенона оказалось ниже предела обнаружения ГХ. Ксенон не переносится в подмембранное пространство, что говорит о том, что не происходит потери такого ценного продукта. Такой эффект следует учесть при дальнейшей оптимизации предложенного метода.

На рисунке 37 представлена зависимость концентрации метана в потоке пермеата от величины доли отбора при разделении трехкомпонентной газовой смеси. Из представленной кривой видно, что рост доли отбора сопровождается увеличением концентрации метана в потоке пермеата. Так, при наименьшем значении доли отбора (0.001), концентрация метана равна 3.6 мол. %, а при значении доли отбора 0.05 и 0.06 содержание метана в потоке пермеата составляет 23.32 и 23.37 мол. %, соответственно. Видно, что изменение доли отбора с 0.05 до 0.06, не сопровождается значительным изменением концентрации метана в потоке пермеата, при этом, изменение доли отбора от 0.02 до 0.05 вызывает резкий рост содержания метана в этом потоке. Полученная зависимость для потока пермеата хорошо согласуется с данными, полученными для потока ретентата. Так, рост доли отбора, а, следовательно, увеличение расхода потока пермеата приводит к росту доли метана, проникающего через комбинированную систему: мембрана –

абсорбент. Так как метан практически не растворяется в используемом абсорбенте, его перенос через эту систему, вероятнее всего, вызван диффузионными процессами. Такой эффект требует дополнительного исследования, направленного на определение коэффициентов диффузии газов, входящих в состав рассматриваемых смесей.

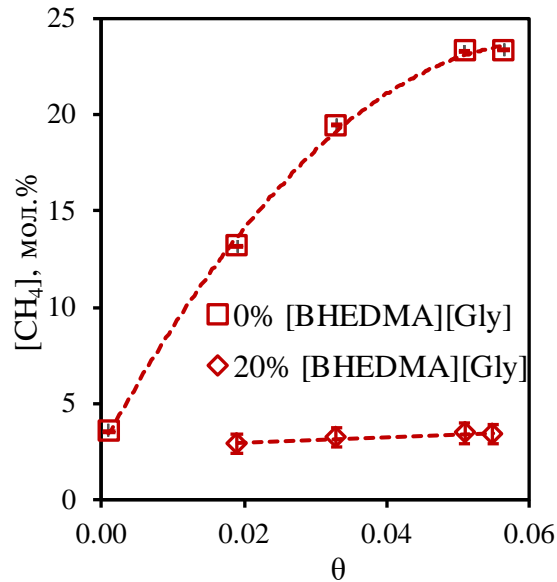


Рисунок 37 – Зависимость содержания метана в потоке пермеата от величины доли отбора при разделении трехкомпонентной газовой смеси с помощью мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля

В случае применения раствора МДЭА-вода-ионная жидкость с ростом доли отбора концентрация метана в потоке пермеата незначительно растет. Так при минимальной доле отбора (0.02) содержание метана в потоке пермеата составляет 2.91 мол. %, а при максимальной доле отбора (0.06) это значение составляет 3.40 мол. %.

Такая разница в характере зависимости концентрации метана в потоке пермеата от величины доли отбора при разделении трехкомпонентной газовой смеси может быть связана с повышением вязкости раствора при добавлении ионной жидкости.

Рисунок 38 иллюстрирует зависимость содержания диоксида углерода в потоке пермеата от величины доли отбора, при которой реализуется разделительный процесс в мембранно-абсорбционном газоразделительном модуле. В случае применения раствора МДЭА, не содержащего ИЖ, из представленной на рисунке кривой видно, что рост доли отбора в диапазоне от 0.001 до 0.06 сопровождается изменением содержания диоксида углерода от 96.40 до 76.63 мол. %. При этом, концентрация диоксида углерода не опускается ниже 76.63 мол. %, что позволяет сделать вывод о довольно высокой эффективности предлагаемого метода, т.к. классическое мембранное газоразделение редко позволяет получить концентрат диоксида

углерода более 50 – 65 мол. % в одну стадию даже при использовании высокоселективной мембраны [2].

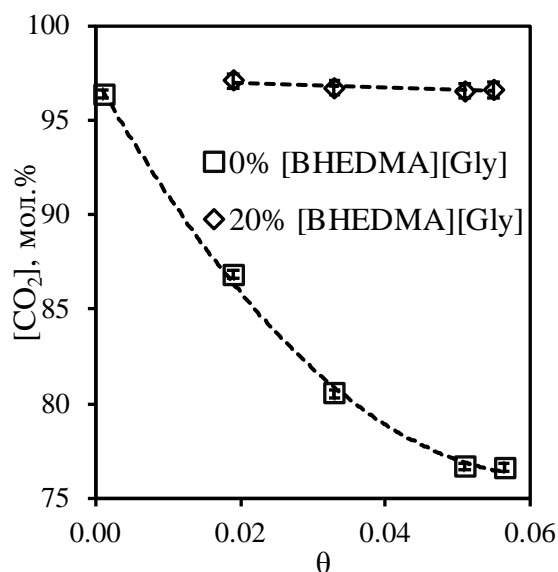


Рисунок 38 – Зависимость содержания диоксида углерода в потоке пермеата от величины доли отбора при разделении трехкомпонентной газовой смеси с помощью мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля

В случае применения раствора МДЭА-вода-ИЖ в качестве абсорбента, концентрация диоксида углерода в пермеате практически не изменяется. Так при максимальной доле отбора (0.06) это значение составляет 96.6 мол. %, что больше на 26% этой величины в случае водного раствора МДЭА.

В результате совокупного анализа полученных результатов на примере разделения трехкомпонентной газовой смеси можно сделать вывод о перспективности предложенного метода для задач удаления кислых газов из потока природного газа. Так, в случае применения 30 мас. % водного раствора метилдиэтанолamina максимальная концентрация метана, отбираемого в виде потока ретентата составляет 98.76 мол. % при его же содержании в потоке пермеата на уровне ~ 24 мол. %. В случае применения раствора МДЭА, содержащего ИЖ, максимальная концентрация метана в потоке ретентата составляет 99.80 мол. % при его содержании в потоке пермеата на уровне 3.40 мол. %. Полученные результаты показывают, что добавление синтезированной ионной жидкости [BHEDMA][Gly], в качестве агента, повышающего эффективность абсорбции диоксида углерода водным раствором МДЭА является перспективным решением, направленным на повышение эффективности концентрирования метана в потоке ретентата, а также на сокращение потерь метана в потоке пермеата.

Для более детального изучения и апробации предложенного метода было проведено аналогичное исследование для восьмикомпонентной газовой смеси, содержащей метан, этан,



диоксид углерода, пропан, азот, бутан, сероводород и ксенон в соотношении: 75.68/7.41/5.40/4.53/3.01/2.47/1.39/0.11 мол. %. Результаты, полученные для процесса разделения восьмикомпонентной газовой смеси представлены на рисунках 39 – 53, при этом рисунки 39 – 46 содержат данные о зависимостях содержания компонентов восьмикомпонентной газовой смеси в потоке ретентата от доли отбора, а на рисунках 47 – 53 представлены зависимости содержания метана, этана, пропана, н-бутана, азота, диоксида углерода и сероводорода в потоке пермеата от доли отбора. Также, как и в предыдущем случае, зависимость содержания ксенона в потоке пермеата от доли отбора не приведена, т.к. во всем рассмотренном диапазоне значений доли отбора его содержание было ниже предела обнаружения газового хроматографа, укомплектованного детектором по теплопроводности с повышенной чувствительностью, что позволяет сделать вывод о том, что содержание ксенона в потоке пермеата не превышало 10 ppm.

На рисунке 39 представлена зависимость концентрации метана в потоке ретентата от доли отбора. Из представленной кривой видно, что изменение содержания метана находится в диапазоне от 79.10 до 80.38 мол. %, в случае применения водного раствора МДЭА, что говорит о незначительном изменении этой величины от доли отбора при которой реализуется процесс. В случае применения водного раствора МДЭА, содержащего ионную жидкость [BHEDMA][Gly], изменение содержания метана в потоке ретентата находится в диапазоне от 79.50 до 80.71 мол. %, что также говорит о незначительном изменении этой величины от доли отбора при которой реализуется процесс.

Учитывая начальное содержание этого компонента в смеси (75.68 мол. %), можно сделать вывод о том, что проведение процесса мембранно-абсорбционного газоразделения с применением водного раствора МДЭА способствует незначительному концентрированию метана в отбираемом потоке, однако при добавлении в раствор 20 мас. % [BHEDMA][Gly] максимально достигнутая чистота метана в ретентате увеличилась на 7% по сравнению с начальным содержанием этого компонента в смеси.

При этом, рост доли отбора сопровождается ростом значения концентрации метана, что хорошо согласуется с данными, полученными ранее для трехкомпонентной газовой смеси. Полученная зависимость объясняется тем, что рост доли отбора вызван увеличением расхода потока пермеата, что в свою очередь способствует более эффективному отведению высоко растворимых компонентов в подмембранное пространство, а т.к. метан практически не растворяется в выбранном абсорбенте, то происходит его накопление в потоке ретентата.

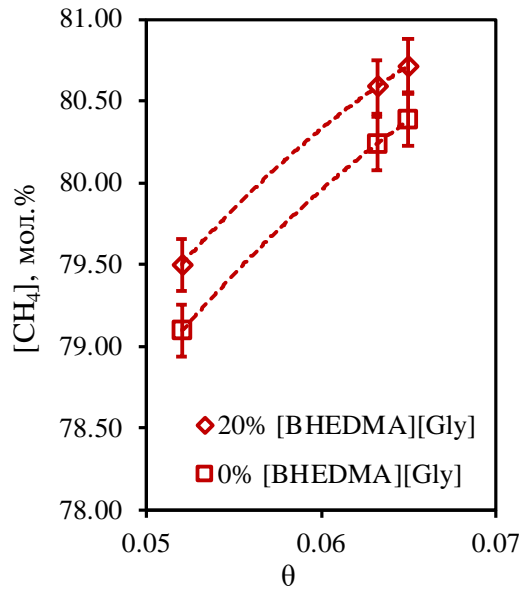


Рисунок 39 – Зависимость содержания метана в потоке ретентата от величины доли отбора при разделении восьмикомпонентной газовой смеси с помощью мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля

На рисунке 40 представлена зависимость содержания этана в потоке ретентата от величины доли отбора, при которой реализуется газоразделительный процесс. Из представленной зависимости видно, что концентрация этана, также, как и в случае с метаном, практически не зависит от значения доли отбора. При этом, по мере роста доли отбора наблюдается крайне незначительное увеличение содержания этого компонента в потоке ретентата, а именно, при изменении величины доли отбора от 0.05 до 0.07 концентрация этана увеличивается с 7.72 до 7.86 мол. % в случае применения раствора МДЭА в качестве абсорбента, и с 7.78 до 7.90 мол. % в случае применения раствора с ИЖ. Так как этан также является мало растворимым компонентом, то его концентрация мало зависит от расхода потока газа, проходящего через комбинированную систему мембрана-абсорбент. Сравнивая концентрацию этана в отбираемом потоке с его начальным содержанием в смеси (7.41 мол. %) видно, что наблюдается незначительное концентрирование этого компонента.

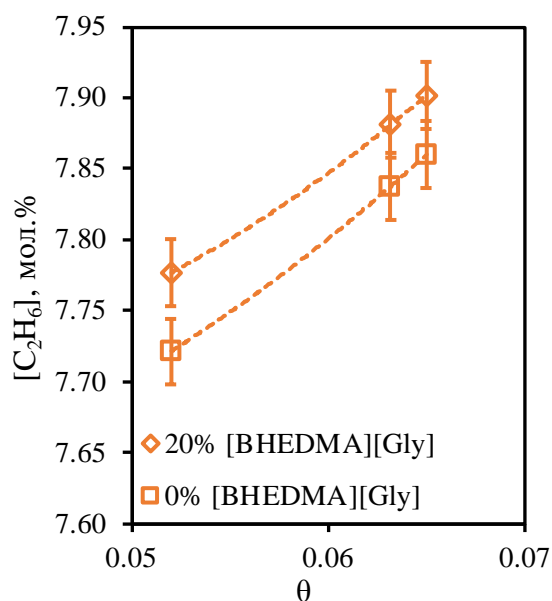


Рисунок 40 – Зависимость содержания этана в потоке ретентата от величины доли отбора при разделении восьмикомпонентной газовой смеси с помощью мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля

На рисунке 41 представлена зависимость содержания пропана в потоке ретентата от величины доли отбора. Из полученных кривых этой зависимости видно, что и для концентрации пропана наблюдается описанная выше тенденция, а именно, рост доли отбора сопровождается крайне низким изменением концентрации пропана. Так, в случае применения водного раствора МДЭА при величине доли отбора 0.05 содержание пропана в потоке пермеата находится на уровне 4.72 мол. %, в то время как при максимальном значении доли отбора (0.07) его концентрация составляет 4.81 мол. %. В случае применения раствора, содержащего ионный компонент, при минимальной величине доли отбора содержание пропана в потоке пермеата находится на уровне 4.73 мол. %, в то время как при максимальном значении доли отбора его концентрация составляет 4.83 мол. %.

Здесь стоит отметить, что в результате проведения процесса даже при самом низком значении доли отбора, которое способствует наименьшему концентрированию труднопроникающих и малорастворимых компонентов, наблюдается прирост содержания пропана равный 0.2 мол. % по сравнению с его начальным содержанием.

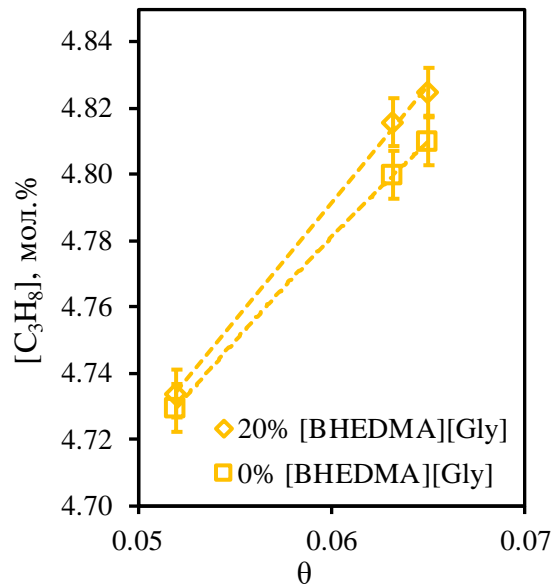


Рисунок 41 – Зависимость содержания пропана в потоке ретентата от величины доли отбора при разделении восьмикомпонентной газовой смеси с помощью мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля

Рисунок 42 иллюстрирует зависимость концентрации н-бутана в потоке ретентата от величины доли отбора. Из полученной зависимости видно, что в случае применения водного раствора МДЭА, изменение доли отбора вызывает незначительное изменение в содержании этого компонента в потоке ретентата. Так, проведение процесса при доле отбора равной 0.05 наблюдается снижение значения концентрации н-бутана до 2.09 мол. % при его начальном содержании в смеси (2.47 мол. %). Однако увеличение значения доли отбора до 0.07 сопровождается ростом концентрации н-бутана до 2.50 мол. %, что уже превышает его начальное содержание на 0.03 мол. %.

В случае применения раствора МДЭА-вода-ИЖ в качестве абсорбента, зависимость концентрации н-бутана в потоке ретентата от величины доли отбора также носит линейный характер и практически не изменяется. Так, проведение процесса при доле отбора равной 0.05 наблюдается незначительное повышение значения концентрации н-бутана (2.57 мол. %) по сравнению с его начальным содержанием в смеси (2.47 мол. %). Увеличение значения доли отбора до 0.07 сопровождается ростом концентрации н-бутана до 2.80 мол. %, что превышает его начальное содержание в смеси на 0.33 мол. %.

Таким образом, совокупный анализ зависимостей концентраций углеводородов от величины доли отбора показывает, что по всем этим компонентам наблюдается незначительное концентрирование при проведении процесса с долей отбора  $\geq 0.06$ . Такой характер полученных зависимостей объясняется тем, что все эти компоненты, во-первых, слаборастворимы в

применяемом жидком абсорбенте, а во-вторых, используемая мембрана, характеризуется низкими значениями проницаемостей по этим газам. Таким образом, применение гибридного метода – мембранно-абсорбционного газоразделения позволяет незначительно сконцентрировать эти компоненты в отбираемом потоке ретентата.

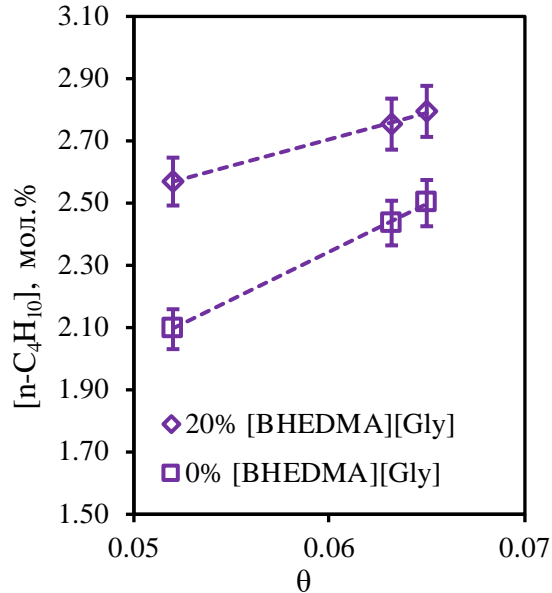


Рисунок 42 – Зависимость содержания н-бутана в потоке ретентата от величины доли отбора при разделении восьмикомпонентной газовой смеси с помощью мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля

На рисунке 43 представлена зависимость содержания азота в потоке ретентата от величины доли отбора. Из полученной зависимости для водного раствора МДЭА видно, что содержание азота в отбираемом потоке ретентата мало зависит от величины доли отбора, при которой реализуется процесс газоразделения. Так, концентрация азота во всем рассмотренном диапазоне значений доли отбора колеблется от 3.07 до 3.42 мол. %. При этом, сравнивая достигнутую среднюю концентрацию азота с его начальным содержанием в разделяемой газовой смеси, видно, что его содержание увеличилось на 0.4 мол.%. Однако, в случае применения раствора МДЭА-вода-ИЖ концентрация азота в потоке ретентата при значении доли отбора 0.05 незначительно снижается с 3.01 до 2.77 мол. %. При этом, с увеличением доли отбора до 0.07 достигнутая концентрация азота в потоке ретентата все же увеличилась до 3.52 мол.%, что на 17% больше по сравнению с его начальным содержанием в разделяемой газовой смеси.

Таким образом, можно заключить, что реализация процесса мембранно-абсорбционного газоразделения позволяет незначительно сконцентрировать азот, который так же является малорастворимым компонентом, что не позволяет ему проникать и концентрироваться в подмембранном пространстве.

Рисунок 44 иллюстрирует зависимость содержания ксенона в потоке ретентата от величины доли отбора. В целом, в случае применения водного раствора МДЭА, для ксенона наблюдается зависимость аналогичная азоту. Во всем рассмотренном диапазоне доли отбора, величина концентрации ксенона изменяется от 0.116 до 0.118 мол. %. Однако, наблюдается слабовыраженная тенденция к повышению концентрации ксенона в потоке ретентата при увеличении доли отбора, при которой реализуется газоразделительный процесс. Так, при доле отбора равной 0.05 концентрация ксенона равна 0.116 мол. %, а при доле отбора равной 0.07 концентрация ксенона повысилась до 0.118 мол. %. Во всем рассмотренном диапазоне значений доли отбора было установлено, что в процессе разделения смеси, происходит концентрирование ксенона в потоке ретентата. Так, максимальное увеличение концентрации ксенона равно 0.018 мол. % в случае применения водного раствора МДЭА.

В случае применения раствора МДЭА, содержащего 20 мас. % [BHEDMA][Gly] во всем рассмотренном диапазоне доли отбора от 0.05 до 0.07, величина концентрации ксенона изменяется также от 0.116 до 0.118 мол. %, соответственно. Характер зависимостей концентрации ксенона от доли отбора для чистого раствора и раствора с ИЖ не отличается, и максимальное увеличение концентрации ксенона для обоих растворов равно.

Зависимость, полученная для восьмикомпонентной смеси, отличается от той же зависимости, полученной для тройной смеси. Несмотря на то, что ксенон способен растворяться в воде, этого не происходит в водном растворе МДЭА.

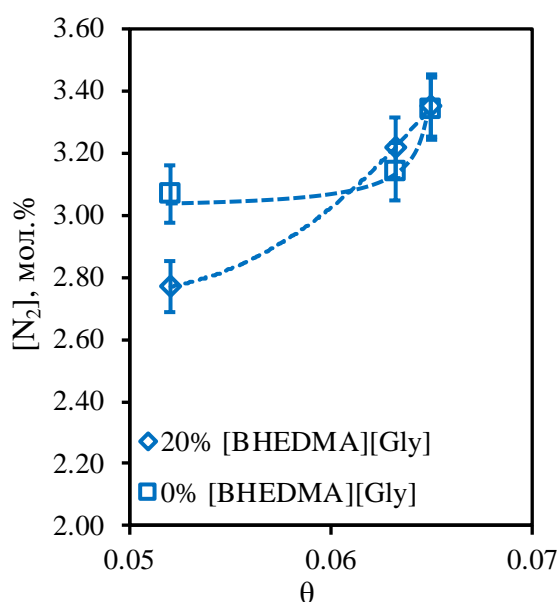


Рисунок 43 – Зависимость содержания азота в потоке ретентата от величины доли отбора при разделении восьмикомпонентной газовой смеси с помощью мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля

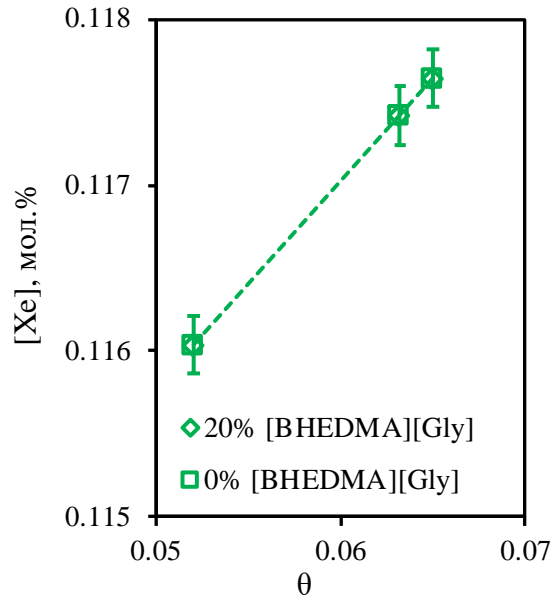


Рисунок 44 – Зависимость содержания ксенона в потоке ретентата от величины доли отбора при разделении восьмикомпонентной газовой смеси с помощью мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля

На рисунке 45 представлена зависимость содержания диоксида углерода в потоке ретентата от величины доли отбора. Из полученной зависимости видно, что увеличение доли отбора сопровождается снижением содержания диоксида углерода в потоке ретентата, отбираемом из мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля в случае применения обоих абсорбционных растворов. Так, при доле отбора равной 0.05, достигается максимальная концентрация диоксида углерода, которая составляет 2.11 мол. % для чистого раствора МДЭА и 1.76 мол. % для раствора, содержащего ИЖ. Проведение процесса при значении доли отбора 0.07 как в случае применения раствора МДЭА-вода, так и раствора МДЭА-вода-ИЖ, позволило снизить содержание диоксида углерода до 0.24 мол. % и 0.07 мол. %, соответственно. При этом, наблюдается существенное снижение концентрации диоксида углерода в сравнении с его начальным содержанием в смеси (5.40 мол. %). Таким образом, при проведении процесса с долей отбора равной 0.07, концентрация диоксида углерода снижается на 82% (водный раствор МДЭА) и на 99% (раствор МДЭА-вода-ИЖ). Полученная зависимость объясняется тем, что диоксид углерода, является хорошо растворимым газом в водном растворе метилдиэтанолamina, а добавление в раствор 20 мас. % [BHEDMA][Gly] повышает эффективность абсорбции  $CO_2$ . Кроме того, мембрана характеризуется самой высокой проницаемостью по этому компоненту (среди рассматриваемых). Таким образом, в рассматриваемом процессе, диоксид углерода

способен эффективно растворяться в слое жидкого абсорбента и перемещаться в подмембранное пространство мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля.

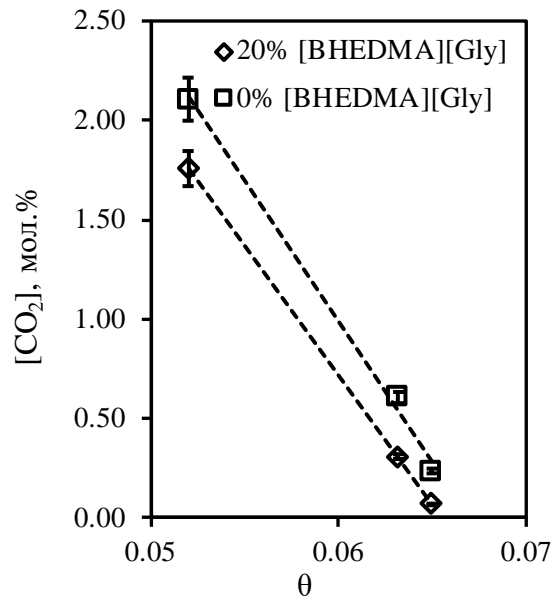


Рисунок 45 – Зависимость содержания диоксида углерода в потоке ретентата от величины доли отбора при разделении восьмикомпонентной газовой смеси с помощью мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля

На рисунке 46 представлена зависимость концентрации сероводорода от величины доли отбора, при которой осуществляется разделительный процесс. Из полученной кривой видно, что рост доли отбора сопровождается снижением содержания сероводорода в потоке ретентата. Так, при доле 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 до 0.75 мол. % и 0.23 мол. %, соответственно. Таким образом, в результате этого процесса наблюдается снижение содержания сероводорода по сравнению с его начальной концентрацией в смеси на 46% для раствора МДЭА-вода. Добавление в абсорбент 20 мас. % синтезированной ионной жидкости позволило снизить концентрацию сероводорода в потоке ретентата по сравнению с его концентрацией в исходной смеси на 83%.

Как и в случае с диоксидом углерода, полученная зависимость объясняется способностью абсорбента эффективно растворять этот компонент и сравнительно высокой проницаемостью мембраны по сероводороду, что обеспечивает эффективный перенос этого газа в подмембранное пространство.



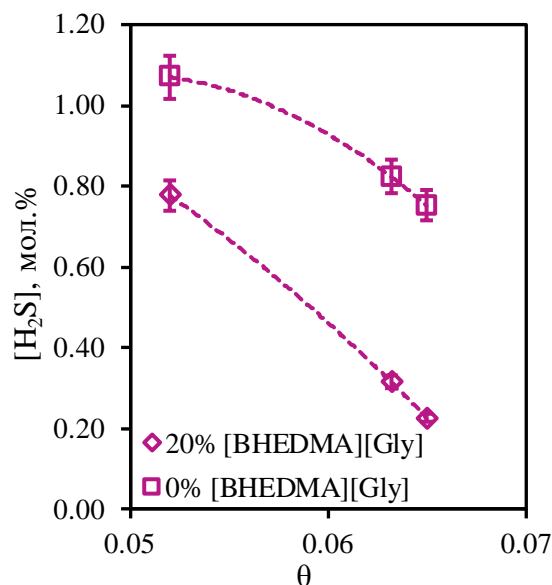


Рисунок 46 – Зависимость содержания сероводорода в потоке ретентата от величины доли отбора при разделении восьмикомпонентной газовой смеси с помощью мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля.

Так, реализация процесса при значении доли отбора равном 0.07, поток газа, отбираемый в качестве ретентата, состоит из метана, этана, диоксида углерода, пропана, азота, н-бутана, сероводорода и ксенона в соотношении 80.38/7.86/0.23/4.81/3.34/2.50/0.75/0.12 мол. % в случае применения 30 мас. % водного раствора МДЭА, и в соотношении 80.71/7.90/0.07/4.83/3.35/2.80/0.23/0.12 мол. % в случае применения раствора МДЭА-вода-ИЖ, что соответствует увеличению концентрации всех компонентов в потоке ретентата кроме примесей кислых газов, и, что не менее важно, сохранению и небольшому увеличению содержания ксенона.

Анализируя состав потока пермеата при различных значениях доли отбора видно, что зависимости концентрации метана, этана, пропана, н-бутана и азота (рисунки 47 – 51) от доли отбора, формируют кривые схожего характера и близкие по интенсивности снижения концентраций, сопутствующих росту доли отбора. Так, в случае раствора МДЭА-вода, по мере увеличения доли отбора от 0.05 до 0.07 с шагом равным 0.01 наблюдается снижение концентраций этих компонентов. В абсолютных величинах это соответствует следующим значениям: 8.02, 0.94, 0.50, 0.23, 1.06 мол. % для метана, этана, пропана, н-бутана и азота при проведении процесса с долей отбора равной 0.07. В случае раствора МДЭА-вода-ИЖ по мере увеличения доли отбора также наблюдается снижение концентраций этих компонентов. В абсолютных величинах это соответствует следующим значениям: 3.26, 0.34, 0.28, 0.27, 1.98 мол.

% для метана, этана, пропана, н-бутана и азота при проведении процесса с долей отбора равной 0.07.

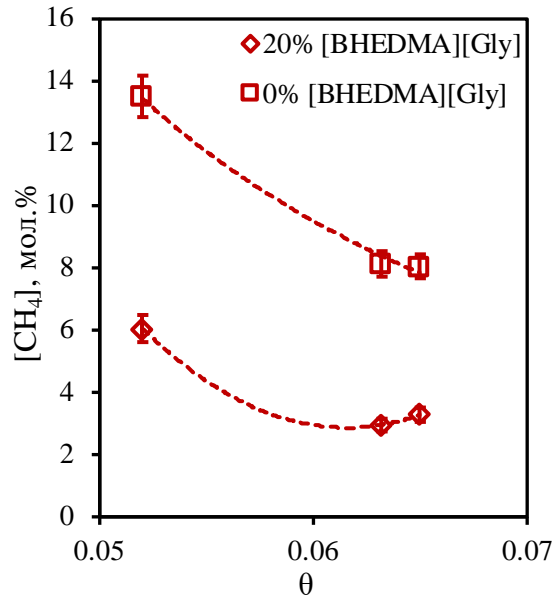


Рисунок 47 – Зависимость содержания метана в потоке пермеата от величины доли отбора при разделении восьмикомпонентной газовой смеси с помощью мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля

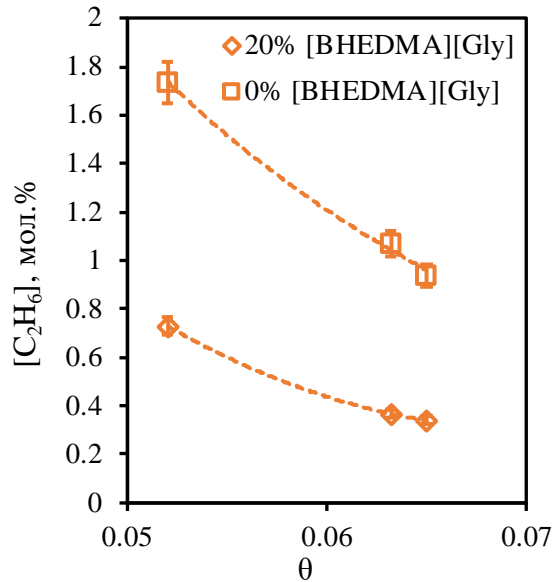


Рисунок 48 – Зависимость содержания этана в потоке пермеата от величины доли отбора при разделении восьмикомпонентной газовой смеси с помощью мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля

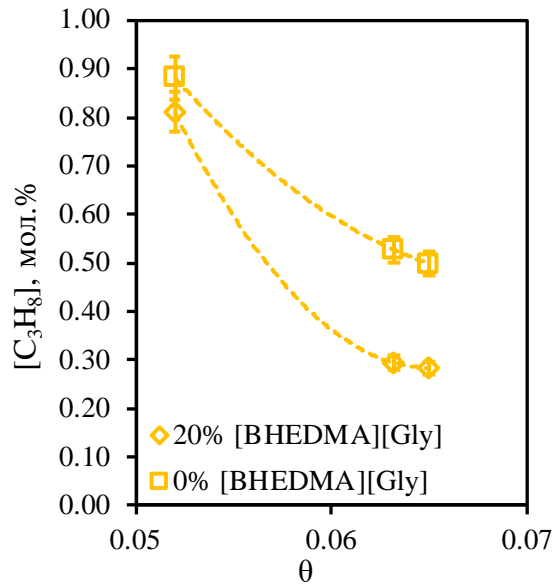


Рисунок 49 – Зависимость содержания пропана в потоке пермеата от величины доли отбора при разделении восьмикомпонентной газовой смеси с помощью мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля

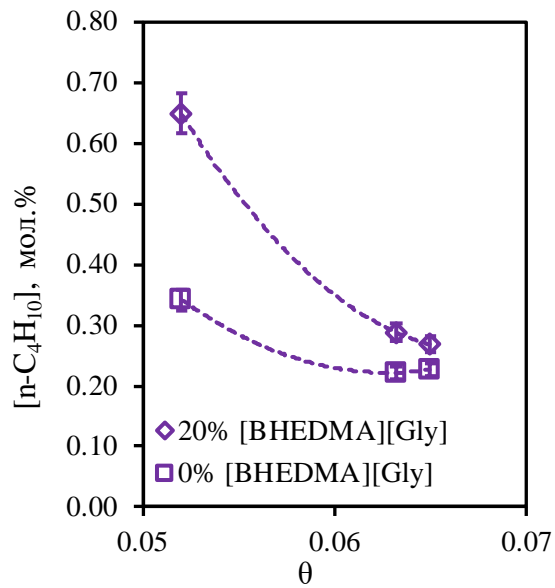


Рисунок 50 – Зависимость содержания н-бутана в потоке пермеата от величины доли отбора при разделении восьмикомпонентной газовой смеси с помощью мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля

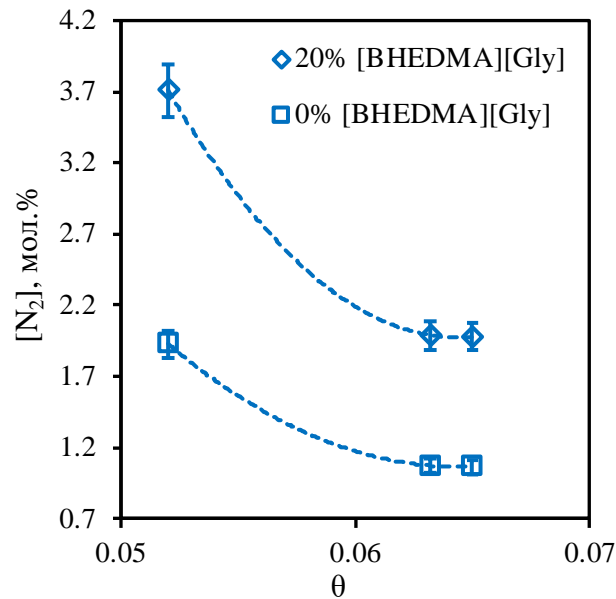


Рисунок 51 – Зависимость содержания азота в потоке пермеата от величины доли отбора при разделении восьмикомпонентной газовой смеси с помощью мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля

Объяснение полученным зависимостям дано выше. Все эти компоненты являются слаборастворимыми компонентами смеси, что обуславливает, низкую эффективность их переноса через комбинированную систему мембрана-абсорбент, и, как следствие, их низкое содержание в потоке пермеата, что соответствует малым потерям по этим компонентам даже при высоком значении доли отбора, при котором реализуется рассматриваемый газоразделительный процесс.

На рисунках 52 и 53 представлены зависимости концентрации примесей кислых газов – диоксида углерода и сероводорода в потоке пермеата от доли отбора. Из представленных кривых видно, что характер этих зависимостей противоположный, но значения концентраций этих компонентов высоки. Так, в случае применения в качестве абсорбента 30 мас. % водного раствора МДЭА, концентрация диоксида углерода находится в диапазоне 65.43 – 79.70 мол. %, а содержание сероводорода в потоке пермеата равно 9.55 – 16.2 мол. %. Для диоксида углерода наблюдается существенный рост его концентрации, вызываемой увлечением доли отбора. При переходе величины доли отбора от 0.05 к 0.07 концентрация диоксида углерода увеличивается на 21%. Снижение концентрации сероводорода в потоке пермеата, вызываемое ростом доли отбора составляет 41% при таком росте значения доли отбора.

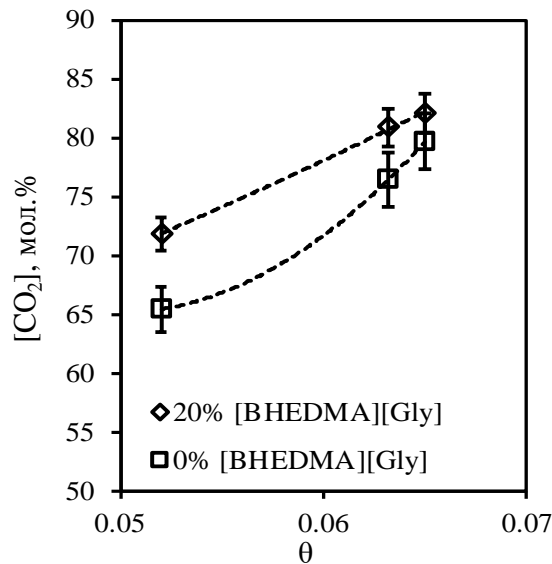


Рисунок 52 – Зависимость содержания диоксида углерода в потоке пермеата от величины доли отбора при разделении восьмикомпонентной газовой смеси с помощью мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля

В случае применения в качестве абсорбента водного раствора МДЭА, содержащего 20 мас. % [BHEDMA][Gly], концентрация диоксида углерода находится в диапазоне 71.85 – 82.11 мол. %, а содержание сероводорода в потоке пермеата равно 11.76 – 16.22 мол. %. Для диоксида углерода так же наблюдается существенный рост его концентрации, вызываемой увлечением доли отбора. При переходе величины доли отбора от 0.05 к 0.07 концентрация диоксида углерода увеличивается на 14.3%. Снижение концентрации сероводорода в потоке пермеата, вызываемое ростом доли отбора составляет 27.5%.

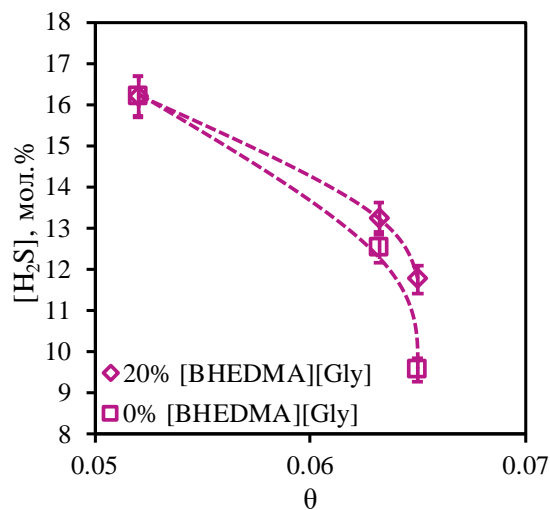


Рисунок 53 – Зависимость содержания сероводорода в потоке пермеата от величины доли отбора при разделении восьмикомпонентной газовой смеси с помощью мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля

Состав потока газа, отбираемого в качестве ретентата в результате проведения процесса МАГ на примере разделения 8-ми компонентной газовой смеси представлен в таблице 21.

Таблица 21 – Состав потока ретентата в результате проведения процесса МАГ на примере разделения 8-ми компонентной газовой смеси

Абсорбент	C, мол. %							
	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	H <sub>2</sub> S	Хе	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
МДЭА/Н <sub>2</sub> О	3.34	80.38	0.24	7.86	4.81	0.75	0.12	2.50
МДЭА/Н <sub>2</sub> О/[ВНEDМА][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 (СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>С) 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 [ВНEDМА][Gly] обеспечивает более эффективное удаление примесей кислых газов.

## Заключение

В ходе выполнения работы были синтезированы новые соединения с бесфторными анионами. Определены их абсорбционные свойства по отношению к  $\text{CO}_2$ . Проведена апробация мембранно-абсорбционного метода газоразделения с использованием радиального модуля на примере разделения двух бинарных газовых смесей. Наиболее перспективным поглотителем  $\text{CO}_2$  из исследуемых определен раствор МДЭА, содержащий ИЖ  $[\text{P}_{66614}][\text{Inda}]$ .

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 абсорбционных свойств новых ИЖ,  $[\text{BHEDMA}][\text{Tau}]$  и  $[\text{BHEDMA}][\text{Gly}]$  были выбраны как наиболее перспективные абсорбенты  $\text{CO}_2$ . Определены наиболее эффективные соотношения компонентов в полученных растворах МДЭА-ИЖ-вода для поглощения  $\text{CO}_2$ . Экспериментально определены селективности полученных абсорбционных растворов с  $[\text{BHEDMA}][\text{Tau}]$  и  $[\text{BHEDMA}][\text{Gly}]$  по компонентам газовой смеси  $\text{CH}_4 / \text{CO}_2 / \text{H}_2\text{S}$ . Определена эффективность наиболее перспективного 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.

В результате выполнения работы были сформулированы следующие выводы:

1. Впервые синтезированы ионные соединения 1-гексилпиридиния бис(2-этилгексил)сульфосукцинат ( $[\text{HPyr}][\text{Doc}]$ ), 1-этил-1-метилпирролидиния бис(2-этилгексил)сульфосукцинат ( $[\text{EMPyrr}][\text{Doc}]$ ) и тригексилтетрадецилфосфония индазолида ( $[\text{P}_{66614}][\text{Inda}]$ ), бис(2-гидроксиэтил) диметиламмония глицинат ( $[\text{BHEDMA}][\text{Gly}]$ ). Определены их сорбционные свойства по отношению к  $\text{CO}_2$ . По экспериментальным данным наиболее эффективными ионными жидкостями из синтезированных в качестве абсорбентов  $\text{CO}_2$  являются  $[\text{P}_{66614}][\text{Inda}]$  и  $[\text{BHEDMA}][\text{Gly}]$ .

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  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  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  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  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.%  $[\text{BHEDMA}][\text{Gly}]$  обеспечивает снижение концентрации  $\text{CO}_2$  в отбираемом потоке ретентата почти 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 CO<sub>2</sub> 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 полволоконных мембран, что позволяет существенно снизить количество используемого абсорбента и увеличить площадь контакта двух фаз.

**Список литературы**

1. Baker R. Future Directions of Membrane Gas Separation Technology / R. Baker // *Ind Eng Chem Res.* – 2002. – Vol. 41. – № 6. – P. 1393-1411.
2. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes / T.C. Merkel, H. Lin, X. Wei, et. al. // *J Memb Sci.* 2010. – Vol. 359. – № 1-2. – P. 126-139.
3. Simulation of Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture, a Comparison among Absorption, Adsorption and Membranes / H. Anselmi, O. Mirgaux, R. Bounaceur, et. al. // *Chem Eng Technol.* –2019. – Vol. 42. – №.4. – P.797-804.
4. Swatloski R.P. Ionic liquids are not always green: Hydrolysis of 1-butyl-3- methylimidazolium hexafluorophosphate / R.P. Swatloski, J.D.Holbrey, R.D. Rogers // *Green Chem.* –2003. Vol. 5, № 4. P. 361–363.
5. A highly-efficient hybrid technique – Membrane-assisted gas absorption for ammonia recovery after the Haber-Bosch process/ A.N. Petukhov, A.A. Atlaskin, S.S. Kryuchkov, et al. // *Chem Eng J.* – 2020. – Vol. 421. – № 2. – № 127726.
6. Kryuchkov S.S. Experimental Evaluation of the Membrane-Assisted Gas Absorption Technique Efficiency Using an Aqueous Solution Of PEG-400 for the Ammonia Capture / S.S. Kryuchkov, A.N. Petukhov, A.A. Atlaskin // *IOP Conf Ser Earth Environ Sci.* –2021. – Vol.666. – №.5. – № 052071.
7. 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.
8. Ahmady A. Experimental investigation on the solubility and initial rate of absorption of CO<sub>2</sub> in aqueous mixtures of methyldiethanolamine 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.
9. Density , Viscosity , and Performances of Carbon Dioxide Capture in 16 Absorbents of Amine + Ionic Liquid + H<sub>2</sub>O , Ionic Liquid + H<sub>2</sub>O , and Amine + H<sub>2</sub>O Systems / Y. Zhao, X. Zhang, S. Zeng, et al. // *J. Chem. Eng. Data.* –2010. - Vol. 55. - № 9. - P. 3513–3519.
10. Геология и геохимия нефти и газа: Учебник / О.К. Баженова, Ю.К. Бурлин, Б.А. Соколов, В.Е. Хаин. - Москва : МГУ, 2012. – 432 с. ISBN: 5-211-04888-1
11. Битнер, А. К. Геология и геохимия нефти и газа : учеб. пособие / А.К. Битнер, Е.В. Прокатень. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2019. – 428 с.- ISBN 978-5-7638-4182-4
12. Технология переработки углеводородных газов: Учебник / В.С. Арутюнов, И.А. Голубева, О.Л. Елисеев, Ф.Г. Жагфаров. — Москва : Издательство Юрайт, 2023. — 723 с. —ISBN 978-5-534-12398-2.

13. Газ природный промышленного и коммунально-бытового назначения. Технические условия: ГОСТ 5542-2022: межгосударственный стандарт: дата введения 2023-01-01.
14. Пат. US4080424A. Process for acid gas removal from gaseous mixtures / Miller L.N, Macriss R.A, Zawacki T.S. .-заявл. 11.02.1976; опубл. 21.03.1978
15. Aghel B. Carbon dioxide desorption from aqueous solutions of monoethanolamine and diethanolamine in a microchannel reactor / B. Aghel, S. Sahraie, E. Heidaryan // Sep Purif Technol. –2020. – Vol.237. 116390.
16. Aghel B. Comparison of aqueous and non-aqueous alkanolamines solutions for carbon dioxide desorption in a microreactor / B. Aghel, S. Sahraie, E. Heidaryan // Energy. –2020. – Vol.201. – № 117618.
17. Review on CO<sub>2</sub> capture by blended amine solutions / B. Aghel, S. Janati, S. Wongwises, M.S. Shadloo // Int J Greenh Gas Control. –2022. – Vol.119. – № 103715.
18. Bahadori A. Natural Gas Processing: Technology and Engineering Design / A. Bahadori. – Elsevier, 2014. – 872p. - ISBN 978-0-08-099971-5
19. Пат. 2141475 Российская Федерация, МПК С07 С 213/04, 215/08. Способ получения этаноламинов / Михайлова Т.А, Луговской С.А, Нагородский М.И, Никущенко Н.Т, Лаврентьев И.А.; заявитель и патентообладатель ЗАО "ХИМТЭК Инжиниринг".- N 98123408/04; заявл. 17.12.1998; опубл. 20.11.1999.
20. Лаврентьев И.А. Анализ применения новых сорбентов в процессах абсорбционной очистки технических и природных газов от сероводорода и углекислого газа. [Электрон. текстовые дан.]. Режим доступа : <http://sintez-oka.com>. свободный. Доклад на семинаре в ОАО «Гипрогазоочистка» 21–23 мая 2001 года
21. Энергетический анализ влияния очистки газа от диоксида углерода на его транспортировку по магистральным газопроводам / Р.Е. Шестерикова, А.А. Шестерикова И.А.Галанин // Булатовские чтения. –2017. – Т.4. – С.74-77.
22. Pat. US4336233A Appl MD, Fuerst ED, Henrici HJD, Kuessner KD, Volkamer KD, Wagner DU. Removal of CO<sub>2</sub> and/or H<sub>2</sub>S and/or COS from gases containing these constituents.-заявл. 23.02.1982; опубл. 22.06.1999.
23. CO<sub>2</sub> capture from power plants. Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine / M.R.M. Abu-Zahra, L.H.J. Schneiders, J.P.M. Niederer, et al. // Int J Greenh Gas Control. –2007. – Vol.1. – №.1. – P.37-46.
24. CO<sub>2</sub> capture by aqueous amines and aqueous ammonia-A Comparison / N. Dave, T. Do, G. Puxty, et al. // Energy Procedia. –2009. – Vol.1. – №.1. – P.949-954.
25. Aaron D. Separation of CO<sub>2</sub> from flue gas: A review / D. Aaron, C. Tsouris. // Sep Sci Technol. – 2005. – Vol.40. – №.1-3. – P.321-348.

26. Luis P. Use of monoethanolamine (MEA) for CO<sub>2</sub> capture in a global scenario: Consequences and alternatives / P. Luis // *Desalination*. –2016. – Vol.380. – P.93-99.
27. Kinetics of carbon dioxide absorption and desorption in aqueous alkanolamine solutions using a novel hemispherical contactor—I. Experimental apparatus and mathematical modeling / A. Jamal, A. Meisen, C. Jim Lim // *Chem Eng Sci*. –2006. – Vol.61. – №.19. – P.6571-6589.
28. Srivastava R. Synthesis and applications of ordered and disordered mesoporous zeolites: present and future prospective / R. Srivastava // *Catal Today*. –2018. – Vol.309. – P.172-188.
29. Chester A.W. Zeolite Characterization and Catalysis / A.W. Chester, E.G. Derouane. - Springer, 2009. - 358 p.
30. Muraoka K. Energy Analysis of Aluminosilicate Zeolites with Comprehensive Ranges of Framework Topologies, Chemical Compositions, and Aluminum Distributions Energy Analysis of Aluminosilicate Zeolites with Comprehensive Ranges of Framework Topologies / K. Muraoka, W. Chaikittisilp, T. Okubo // *Chemical C.J Am Chem Soc*. –2016. – Vol.138. – №.19. – P.6184–6193.
31. Highly microporous activated carbons from biomass for CO<sub>2</sub> capture and effective micropores at different conditions / J. Serafin, U. Narkiewicz, A.W. Morawski, et al. // *J CO<sub>2</sub> Util*. –2017. – Vol.18. – P.73-79.
32. Robeson L.M. The upper bound revisited / L.M. Robeson // *J Memb Sci*. –2008. – V.320. – №.1-2. – P.390-400.
33. High performance polymers for membrane separation / L.M. Robeson, W.F. Burgoyne, M. Langsam, et. al. // *Polymer (Guildf)*. –1994. – Vol.35. – №.23. – P.4970-4978.
34. Robeson L.M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes / L.M. Robeson // *J Memb Sci*. –1991. – Vol.62. – №.2. – P.165-185.
35. Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology / M. Mulder.- Springer Dordrecht, 1996. - 363 p.
36. Recent advances in cellulosic membranes for gas separation and pervaporation / W.J. Schell, C.G. Wensley, M.S.K. Chen, et. al. // *Gas Sep Purif*. –1989. – Vol.3. – №.4. – P.162 – 169.
37. White L.S. Evolution of Natural Gas Treatment with Membrane Systems / L.S. White // *Membrane Gas Separation* / Y. Yampolskii, B. Freeman, 1983. – P.313-332.
38. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей: уч.пособие / А.К. Мановян . - М.: Химия, КолосС, 2004. - 456 с.
39. Kamide K. Nuclear Magnetic Resonance Study of Thermodynamic Interaction between Cellulose Acetate and Solvent / K. Kamide, K. Okajima, M. Saito // *Polym J*. –1981. – Vol.13. – №.2. – P.115-125.
40. Kamide K. Cellulose and cellulose derivatives: Recent advances in physical chemistry / Kamide K.,

- Saito M. // In: *Advances in Polymer Science*. –1987. – P. 1 - 57.
41. Funk E.W. Effect of impurities on cellulose acetate membrane performance / E.W. Funk, S. Kulkarni, A.X. Swamikannu // *AIChE Symp Ser*. –1986. – Vol.82. – P.27–34.
  42. Tanaka K. Structure and Transport Properties of Polyimides as Materials for Gas and Vapor Membrane Separation / K. Tanaka, K. Okamoto // *Mater Sci Membr Gas Vap Sep*. –2006. – P.271-291.
  43. Powell C.E. Polymeric CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases / C.E. Powell, G.G. Qiao // *J Memb Sci*. –2006. – V.279. – P.1-49.
  44. Influence of Draw Ratio and Take-Up Velocity on Properties of Ultrafiltration Hollow Fiber Membranes from Polyethersulfone / G. Dibrov, G. Kagramanov, V. Sudin, et. al. // *Fibers*. –2022. – Vol.10. - № 29.
  45. High-pressure aging of asymmetric Torlon® hollow fibers for helium separation from natural gas / G. Dibrov, M. Ivanov, M. Semyashkin et. al. // *Fibers*. –2008. – Vol. 6. - № 83.
  46. Pinnau I. Gas and vapor transport properties of amorphous perfluorinated copolymer membranes based on 2,2-bistrifluoromethyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole/tetrafluoroethylene / I. Pinnau, L.G. Toy // *J Memb Sci*. –1996. – Vol.109. – P.125-133.
  47. Tokarev A. Sorption and Diffusion of Organic Vapors in Amorphous Teflon AF2400 / A. Tokarev, K. Friess, J. Machkova // *J Polym Sci Part B Polym Phys*. –2006. – Vol.44. – P.832-844.
  48. 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.
  49. Novel membrane contactor for gas upgrading in biohydrogen production / F. Beggel, M. Modigell, M. Shalygin, et al.// *Chemical Engineering Transactions*. –2009.– Vol. 18. – P. 397 - 402
  50. A novel gas purification system for biologically produced gases / F. Beggel, I.J. Nowik, M. Modigell, et al. // *Journal of Cleaner Production*. –2010. – Vol. 18. – P. S43-S50.
  51. Designing Ionic Liquids: Imidazolium Melts with Inert Carborane Anions / A.S. Larsen, J.D. Holbrey, F.S. Tham, et al. // *J Am Chem Soc*. –2000. – Vol.122. – №.30. – P.7264–7272.
  52. Forsyth S.A. Ionic Liquids — An Overview / S.A. Forsyth, J.M. Pringle, D.R. Macfarlane // *Aust J Chem*. –2004. – Vol.57. – №.2. – P.113-119.
  53. Shamshina J.L. Ionic Liquids / J.L. Shamshina, O. Zavgorodnya, R.D. Rogers // *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. - 3rd ed. Elsevier Inc., 2018. - 9 p.
  54. Progress on the pre-treatment of lignocellulosic biomass employing ionic liquids / P. Halder, S. Kundu, S. Patel, et al. // *Renew Sustain Energy Rev*. –2019. – Vol.105. – P.268-292.
  55. Minea A.A. A review on development of ionic liquid based nanofluids and their heat transfer behavior / A.A. Minea, S.M.S. Murshed // *Renew Sustain Energy Rev*. –2018. – Vol.91. – P.584-

- 599.
56. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future / M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, et. al. // *Nat Mater.* –2009. – Vol.8. – №.8. – P.621-629.
  57. Galiński M. Ionic liquids as electrolytes / M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stepniak // *Electrochim Acta.* –2006. – Vol.51. – №.26. – P.5567-5580.
  58. Advances in synthesis of biodiesel via enzyme catalysis: Novel and sustainable approaches / A. Guldhe, B. Singh, T. Mutanda, et. al. // *Renew Sustain Energy Rev.* –2015. – Vol.41. – P.1447-1464.
  59. Aghaie M. A systematic review on CO<sub>2</sub> capture with ionic liquids: Current status and future prospects / M. Aghaie, N. Rezaei, S. Zendehboudi // *Renew Sustain Energy Rev.* –2018. – Vol.96. – P.502-525.
  60. Molecular Design of High Capacity, Low Viscosity, Chemically Tunable Ionic Liquids for CO<sub>2</sub> Capture / B. Gurkan, B. F. Goodrich, E. M. Mindrup, et. al. // *J Phys Chem Lett.* –2010. – Vol.1. – №.24. – P.3494-3499.
  61. Mercy M. Mechanisms of CO<sub>2</sub> capture in ionic liquids: a computational perspective / M. Mercy, N.H. de Leeuw, R.G. Bell // *Faraday Discuss.* –2016. – Vol.192. – P.479–492.
  62. Mortazavi-Manesh S. Screening ionic liquids as candidates for separation of acid gases: Solubility of hydrogen sulfide, methane, and ethane / S. Mortazavi-Manesh, M.A. Satyro, R.A. Marriott // *AIChE J.* –2013. – Vol.59. – №.8. – P.2993–3005.
  63. Simultaneous capture of acid gases from natural gas adopting ionic liquids: Challenges, recent developments, and prospects / J. Haider, S. Saeed, M. Abdul, et al. // *Renew Sustain Energy Rev.* –2020. – Vol.123. – P.109771.
  64. Fu D. Absorption performance of CO<sub>2</sub> in high concentrated [Bmim][Lys] -MDEA aqueous solution / D. Fu, P. Zhang, L. Wang // *Energy.* –2016. – Vol.113. – P.1-8.
  65. Fu D. Investigation of the absorption performance and viscosity for CO<sub>2</sub> capture process using [Bmim][Gly] promoted MDEA ( N-methyldiethanolamine ) aqueous solution / D. Fu, P. Zhang // *Energy.* –2015. – Vol.87. – P.165-172.
  66. Fu D. Effects of concentration and viscosity on the absorption of CO<sub>2</sub> in [N<sub>1111</sub>][Gly] promoted MDEA (methyldiethanolamine) aqueous solution / D. Fu, P. Zhang, C. Mi // *Energy.* –2016. – Vol.101. – P.288-295.
  67. Experimental measurements of amine-functionalized anion-tethered ionic liquids with carbon dioxide / B.F. Goodrich, J. C. de la Fuente, B.E. Gurkan, et. al. // *Ind Eng Chem Res.* –2011. – Vol.50. – №.1. – P.111-118.
  68. Tuning the physicochemical properties of diverse phenolic ionic liquids for equimolar CO<sub>2</sub> capture by the substituent on the anion / C. Wang, H. Luo, H. Li, et. al. // *Chem - A Eur J.* –2012. – Vol.18.

– №.7. – P.2153-2160.

69. Highly efficient CO<sub>2</sub> capture by carbonyl-containing ionic liquids through lewis acid-base and cooperative C-H···O hydrogen bonding interaction strengthened by the anion / F. Ding, X. He, X. Luo, et al. // *ChemComm.* –2014. – Vol.50. – №.95. – P.15041–15044.
70. Preorganization and Cooperation for Highly Efficient and Reversible Capture of Low-Concentration CO<sub>2</sub> by Ionic Liquids / Y. Huang, G. Cui, Y. Zhao, et al. // *Angew Chemie - Int Ed.* –2017. – Vol.56. – №.43. – P. 13293-13297.
71. Reply to the Correspondence on "Preorganization and Cooperation for Highly Efficient and Reversible Capture of Low-Concentration CO<sub>2</sub> by Ionic Liquids" / Y. Huang, G. Cui, Y. Zhao, et al. // *Angew Chemie - Int Ed.* –2019. – Vol.58. – №.2. – P.386-389.
72. Carbon Dioxide Capture by Superbase-Derived Protic Ionic Liquids / C. Wang, H. Luo, D. Jiang, et. al. // *Angew Chemie.* –2010. – Vol.122. – №.34. – P.6114-6117.
73. Tuning the basicity of ionic liquids for equimolar CO<sub>2</sub> capture / C. Wang, H. Luo, D. Jiang, et. al. // *Angew Chemie - Int Ed.* –2011. – Vol.50. – №.21. – P.4918-4922.
74. Highly efficient and reversible CO<sub>2</sub> capture through 1,1,3,3-tetramethylguanidinium imidazole ionic liquid / X. Lei, Y. Xu, L. Zhu, et. al. // *RSC Adv.* –2014. – Vol.4. – №.14. – P.7052-7057.
75. Protic ionic liquids with low viscosity for efficient and reversible capture of carbon dioxide / F. Li, Y. Bai, S. Zeng, et al. // *Int J Greenh Gas Control.* –2019. – Vol.90. - № 102801.
76. CO<sub>2</sub> absorption by DBU-based protic ionic liquids: Basicity of anion dictates the absorption capacity and mechanism / F. Gao, Z. Wang, P. Ji, et. al. // *Front Chem.* –2019. – Vol.6. - № 658.
77. Xu Y. CO<sub>2</sub> absorption behavior of azole-based protic ionic liquids: Influence of the alkalinity and physicochemical properties / Y. Xu // *J CO<sub>2</sub> Util.* –2017. – Vol.19. – P.1-8.
78. Zhu X. DBU-Based Protic Ionic Liquids for CO<sub>2</sub> Capture / X. Zhu, M. Song, Y. Xu // *ACS Sustain Chem Eng.* –2017. – Vol.5. – №.9. – P.8192-8198.
79. Oncsik T. High CO<sub>2</sub> absorption by diamino protic ionic liquids using azolide anions / T. Oncsik, R. Vijayaraghavan, D.R. Macfarlane // *Chem Commun.* –2018. – Vol.54. – №.17. – P.2106-2109.
80. Wang X. CO<sub>2</sub> absorption mechanism by diamino protic ionic liquids (DPILs) containing azolide anions / X. Wang, C. Wu, D. Yang // *Processes.* –2021. – Vol.9. – №.6. – P.1-7.
81. Equimolar CO<sub>2</sub> Absorption by Anion-Functionalized Ionic Liquids / B.E. Gurkan, J.C. de la Fuente, E.M. Mindrup, et. al. // *J. Am. Chem. Soc.* –2010. Vol. 132. P. 2116–2117.
82. Supported absorption of CO<sub>2</sub> by tetrabutylphosphonium amino acid ionic liquids / J. Zhang, S. Zhang, K. Dong, et. al. // *Chem - A Eur J.* –2006. – Vol.12. – №.15. – P.4021-4026.
83. Absorption of CO<sub>2</sub> in the aqueous solutions of functionalized ionic liquids and MDEA / Z. Feng, F. Cheng-Gang, W. You-Ting, et. al. // *Chem Eng J.* –2010. – Vol.160. – №.2. – P.691-697.
84. Blanchard L.A. Green processing using ionic liquids and CO<sub>2</sub> / L.A. Blanchard, D. Hancu // *Nature.*

- 1999. – Vol.399. – №.6731. – P.28-29.
85. Bates E.D. CO<sub>2</sub> Capture by a Task-Specific Ionic Liquid Eleanor / E.D. Bates, J.H. Davis, R.A. Mayton // *Abstr Pap Am Chem Soc.* –2001. – Vol.124. – №.6. – P. 926-927.
  86. Sistla Y.S. Carbon dioxide absorption studies using amine-functionalized ionic liquids / Y.S. Sistla, A. Khanna // *J Ind Eng Chem.* –2014. – Vol.20. – №.4. – P.2497-2509.
  87. Gutowski K.E. Amine-functionalized task-specific ionic liquids: A mechanistic explanation for the dramatic increase in viscosity upon complexation with CO<sub>2</sub> from molecular simulation / K.E. Gutowski, E.J. Maginn // *J Am Chem Soc.* –2008. – Vol.130. – №.44. – P.14690-14704.
  88. Carbon dioxide capture by amino-functionalized ionic liquids: DFT based theoretical analysis substantiated by FT-IR investigation / B. Cao, J. Du, S. Liu, et al. // *RSC Adv.* –2016. – Vol.6. – №.13. – P.10462-10470.
  89. Solubility of carbon dioxide in amine-functionalized ionic liquids: Role of the anions / P. Sharma, S.D. Park, K.T. Park, et al. // *Chem Eng J.* –2012. – Vol.193-194. – P.267-275.
  90. Yim J.H. Measurement and correlation of CO<sub>2</sub> solubility in 1-butyl-3-methylimidazolium ([BMIM]) cation-based ionic liquids: [BMIM][Ac], [BMIM][Cl], [BMIM][MeSO<sub>4</sub>] / J.H. Yim, S.J. Ha, J.S. Lim // *J Supercrit Fluids.* –2018. – Vol.138. – P.73-81.
  91. Noorani N. CO<sub>2</sub> solubility in some amino acid-based ionic liquids: Measurement, correlation and DFT studies / N. Noorani, A. Mehrdad // *Fluid Phase Equilib.* –2020. – Vol.517. - № 112591.
  92. Sistla Y.S. CO<sub>2</sub> absorption studies in amino acid-anion based ionic liquids / Y.S. Sistla, A. Khanna // *Chem Eng J.* –2015. – Vol.273. – P.268-276.
  93. Solubility of H<sub>2</sub> in the Ionic Liquid [hmim][Tf<sub>2</sub>N] / J. Kumełan, Á.P.-S.Kamps, D.Tuma, et. al. // *J Chem Eng Data Chem Eng Data.* –2003. – Vol.48. – P.746-749.
  94. Lee B.C. Solubilities of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide / B.C. Lee, S.L. Outcalt // *J Chem Eng Data.* –2006. – Vol.51. – №.3. – P.892-897.
  95. Soriano A.N. Solubility of carbon dioxide in 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate / A.N. Soriano, B.T. Doma, M.H. Li // *J Chem Eng Data.* –2008. – Vol.53. – №.11. – P.2550-2555.
  96. Chemical Solvent in Chemical Solvent: A Class of Hybrid Materials for Effective Capture of CO<sub>2</sub> / F.-F. Chen, K. Huang, J.-P. Fan, et. al. // *AIChE J.* –2017. – Vol.64. – №.2. – P.632–639.
  97. Ionic liquids: A pathway to environmental acceptability / M. Petkovic, K.R. Seddon, L.P.N. Rebelo, et. al. // *Chem Soc Rev.* –2011. – Vol.40. – №.3. – P.1383-1403.
  98. Noorani N. Cholinium-amino acid ionic liquids as biocompatible agents for carbon dioxide absorption / N. Noorani, A. Mehrdad // *J Mol Liq.* –2022. – Vol.357. - № 119078.
  99. Aprotic Heterocyclic Anion-Based Dual-Functionalized Ionic Liquid Solutions for Efficient CO<sub>2</sub> Uptake: Quantum Chemistry Calculation and Experimental Research / Wu J., Lv B., Wu X., et. al.



- // ACS Sustain Chem Eng. –2019. – Vol.7. – №.7. – P.7312-7323.
100. Designing and Screening of Multi-Amino-Functionalized Ionic Liquid Solution for CO<sub>2</sub> Capture by Quantum Chemical Simulation / G. Jing, Y. Qian, X. Zhou, et. al. //ACS Sustain Chem Eng. – 2018. – Vol.6. – №.1. – P.1182-1191.
  101. Noorani N. Experimental and theoretical study of CO<sub>2</sub> sorption in biocompatible and biodegradable cholinium-based ionic liquids / N. Noorani, A. Mehrdad // Sep Purif Technol. –2021. – Vol.254. - № 117609.
  102. H<sub>2</sub>S–CO<sub>2</sub> Separation Using Room Temperature Ionic Liquid [BMIM][Br] / P. Taylor, H. Handy, A. Santoso, et al. // Sep Sci Technol. –2014. – Vol.49. – №.13. – P.2079–2084.
  103. Solubility of H<sub>2</sub>S in Ionic Liquids [bmim][PF<sub>6</sub>], [bmim][BF<sub>4</sub>], and [bmim][Tf<sub>2</sub>N] / A.H. Jalili, M. Rahmati-rostami, C. Ghotbi, et al. // J Chem Eng Data. –2009. – Vol.54. – P.1844-1849.
  104. Solubility of H<sub>2</sub>S in Ionic Liquids 1-Ethyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate ([emim][PF<sub>6</sub>]) and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis (trifluoromethyl) sulfonylimide ([emim][Tf<sub>2</sub>N]) / H. Sakhaeinia, A.H. Jalili, V. Taghikhani, et. al. // J Chem Eng Data. –2010. – Vol.55. – №.2. – P.5839-5845.
  105. Jou F-Y, Mather E.A. Solubility of Hydrogen Sulfide in [bmim][PF<sub>6</sub>] / F-Y. Jou, E.A. Mather // Int J Thermophys. –2007. – Vol.28. – №.2. – P.490-495.
  106. Solubility and diffusion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate / A.H. Jalili, A. Mehdizadeh, M. Shokouhi, et. al. // J Chem Thermodyn. –2010. – Vol.42. – P.1298-1303.
  107. Shiflett M.B. Separation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Using Room-Temperature Ionic Liquid [bmim][MeSO<sub>4</sub>] / M.B. Shiflett, A.M.S. Niehaus, A. Yokozeki // J Chem Eng Data. –2010. – Vol.55. – P.4785-4793.
  108. Solubility of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, and Their Mixture in the Ionic Liquid 1-Octyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethyl)sulfonylimide / A.H. Jalili, M. Safavi, C. Ghotbi, et. al. // J Chem Thermodyn. –2013. – Vol.67. – P.55–62.
  109. Study of the solubility of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and their mixture in the ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate : Experimental and modelling / M. Safavi, C. Ghotbi, V. Taghikhani, et. al. // J Chem Thermodyn. –2013. – Vol.65. – P.220-232.
  110. Solubility of H<sub>2</sub>S in ionic liquids [hmim][PF<sub>6</sub>], [hmim][BF<sub>4</sub>], and [hmim][Tf<sub>2</sub>N] / M. Rahmati-Rostami, C. Ghotbi, M. Hosseini-jenab, et. al. // J Chem Thermodyn. –2009. – Vol.41. – P.1052-1055.
  111. Solubility and Diffusion of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> in the Ionic Liquid 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate / M. Shokouhi, M. Adibi, A.H. Jalili, et. al. // J Chem Eng Data. –2010. – Vol.55. – P.1663-1668.
  112. Solubility of H<sub>2</sub>S in 1-(2-hydroxyethyl) -3-methylimidazolium ionic liquids with different anions /

- H. Sakhaeina, V. Taghikhani, A. Hossein, et. al. // *Fluid Phase Equilib.* –2010. – Vol.298. – №.2. – P.303-309.
113. Thermodynamic Validation of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Carboxylates as Task-Specific Ionic Liquids for H<sub>2</sub>S Absorption / K. Huang, D. Cai, Y.Chen, et. al. // *Am Inst Chem Eng.* –2012. – Vol.59. – №.6. – P.2227–2235.
114. Protic Ionic Liquids for the Selective Absorption of H<sub>2</sub>S from CO<sub>2</sub> : Thermodynamic Analysis / K. Huang, X. Zhang, Y. Xu, et. al. // *Am Inst Chem Eng.* –2014. – Vol.60. – №.12. – P.4232-4240.
115. Solubility of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> in imidazolium-based ionic liquids with bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate anion / A.I. Akhmetshina, A.N. Petukhov, O.R. Gumerova, et. al. // *J Chem Thermodyn.* –2019. – Vol.130. – P.173-182.
116. Zhang X. Screening of Ionic Liquids to Capture CO<sub>2</sub> by COSMO-RS and Experiments / X. Zhang, Z. Liu, W. Wang // *AIChE J.* –2008. – Vol.54. – №.10. – P.2717-2728.
117. Novel Phosphonium-Based Ionic Liquid Electrolytes for Battery Applications / Hofmann A., Rauber D., Wang T.M., et. al. // *Molecules.* –2022. – Vol.27. – №.15. – P.1-25.
118. The Cation Effect on the Free Volume and the Solubility of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> in Ionic Liquids Based on Bis(2-Ethylhexyl) Sulfosuccinate Anion / T.S. Sazanova, A.I. Akhmetshina, A.N. Petukhov, et al. // *Membranes.* –2023. – Vol.13. - № 2. 238.
119. Synthesis and Comprehensive Study of Quaternary-Ammonium-Based Sorbents for Natural Gas Sweetening / M.E. Atlaskina, A.A. Atlaskin, O.V. Kazarina, et al. // *Environments.* –2021. – Vol.8. – №.134. – P.1-15.
120. Low-pressure solubilities and thermodynamics of solvation of eight gases in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate / J. Jacquemin, P. Husson, V. Majer, et. al. // *Fluid Phase Equilib.* –2006. – Vol.240. – №.1. – P.87-95.
121. Solubility and Diffusion of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> in the Ionic Liquid 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate / M. Shokouhi, M. Adibi, A.H. Jalili, et. at. // *J Chem Eng Data.* –2009. – Vol.87. – P.1663-1668.
122. Belov N.A. Inverse-gas chromatography and the thermodynamics of sorption in polymers / N.A. Belov, A.P. Safronov, Y.P. Yampolskii // *Polym Sci - Ser A.* –2012. – Vol.54. – №.11. – P.859-873.
123. Kawakami M. Measurements of the Solubility Coefficients of Gases and Vapors in Natural Rubber by Gas Chromatographic Technique / M. Kawakami, S. Kagawa // *Bull Chem Soc Jpn.* –1978. – Vol.51. – №.1. – P.75-78.
124. Wilson S.M.W. Adsorption separation of CF<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and COF<sub>2</sub> from an excimer gas mixture / S.M.W. Wilson, T.F. Handan // *Sep Purif Technol.* –2021. – Vol.258. 117659.
125. Towards the potential of absorbing pervaporation based on ionic liquids for gas mixture separation

- / I.V. Vorotyntsev, A.A. Atlaskin, M.M. Trubyanov, et al. // *Desalin Water Treat.* –2017. – Vol.75. – P.305–313.
126. Evaluation of the absorbing pervaporation technique for ammonia recovery after the Haber process / A.A. Atlaskin, A.N. Petukhov, N.R. Yanbikov, et al. // *Chem Process Eng.* –2018. – Vol.39. – №.3. – P.323-333.
127. Ammonia separation and purification by absorbing pervaporation / I.V. Vorotyntsev, P.N. Drozdov, D.N. Shablikin, et. al. // *Desalination.* –2006. – Vol.200. – №.1. – P.379-380.
128. Vorotyntsev V.M. Gas mixtures separation by an absorbing pervaporation method / V.M. Vorotyntsev, P.N. Drozdov, E.Y. Kolotilov // *Desalination.* –2002. – Vol.149. – №.1. – P.23-27.
129. Vorotyntsev V.M. Mathematical modeling of the fine purification of gas mixtures by absorption pervaporation / V.M. Vorotyntsev, P.N. Drozdov, I.V. Vorotyntsev // *Theor Found Chem Eng.* – 2011. – Vol.45. – P.180-184.
130. Comprehensive experimental study of acid gases removal process by membrane-assisted gas absorption using imidazolium ionic liquids solutions absorbent / A.A. Atlaskin, S.S. Kryuchkov, N.R. Yanbikov, et al. // *Sep Purif Technol.* –2020. – Vol.239. - № 116578
131. An improved back-flush-to-vent gas chromatographic method for determination of trace permanent gases and carbon dioxide in ultra-high purity ammonia / M.M. Trubyanov, G.M. Mochalov, I.V. Vorotyntsev, et. al. // *J Chromatogr A.* –2016. – Vol.1447. – P.129–134.
132. Fine purification of silane for removal of chlorosilanes by membrane gas separation / V.M. Vorotyntsev, P.N. Drozdov, I.V. Vorotyntsev, et. al. // *Pet Chem.* –2013. – Vol.53. – P.627–631.
133. Gas- chromatographic determination of the impurity composition of permanent gases, methane, carbon monoxide, and carbon dioxide in high-purity monogermane / V.M. Vorotyntsev, G.M. Mochalov, S.S. Suvorov, et. al. // *J Anal Chem.* –2010. – Vol.65. – №.6. – P.634–639.
134. Determination of Trace Impurities of H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, and Hydrocarbons in High-Purity Monosilane by Gas Chromatography / V.M. Vorotyntsev, G.M. Mochalov, A.K. Matveev, et. al. // *J Anal Chem.* –2003. – Vol.58. – P.156–159.
135. 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.
136. Barrer R.M. Diffusion et solution dans quelques polymères / R.M. Barrer, R.S. F. // *J Chim Phys.* – 1958. – Vol.55. – P.139-148.
137. Barrer R.M. Gas Flow in Solids / R.M. Barrer // *Phil. Mag.* –1939. Vol. 28. P. 148–162.

138. Gas solubilities in room-temperature ionic liquids / D. Camper, P. Scovazzo, C. Koval, et. al. // *Ind Eng Chem Res.* –2004. – Vol.43. – №.12. – P.3049-3054.
139. Comprehensive experimental study of acid gases removal process by membrane-assisted gas absorption using imidazolium ionic liquids solutions absorbent / A.A. Atlaskin, S.S. Kryuchkov, N.R. Yanbikov, et al. // *Sep Purif Technol.* –2020. – Vol.239. - № 116578.
140. Proton–deuterium exchange of acetone catalyzed in imidazolium-based ionic liquid–D<sub>2</sub>O mixtures / A.A. Shahkhatuni, A.G. Shahkhatuni, S.S. Mamyán, et. al. // *RSC Adv.* –2020. – Vol.10. – №.54. – P.32485-32489.
141. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds: Handbook of vibrational spectroscopy / K. Nakamoto. –Wiley, 2006. – P.1872-1892.
142. Infrared studies of the phase transitions of alkylammonium halides, RNH<sub>3</sub>X, and bis-(alkylammonium) tetrahalogenometallates(II), (RNH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MX<sub>4</sub>, (R = alkyl, M = metal, X = Cl or Br) / C.N.R. Rao, S. Ganguly, H.R. Swamy, et. al. // *J Chem Soc Faraday Trans 2 Mol Chem Phys.* – 1981. – Vol.77. – №.10. – P.1825-1836.
143. Snavely D.L. Near-IR spectra of polyethylene, polyethylene glycol, and polyvinylethyl ether / D.L. Snavely, J. Dubsy // *J Polym Sci Part A Polym Chem.* –1996. – Vol.34. – №.13. – P.2575-2579.
144. Miyazawa T. Molecular vibrations and structure of high polymers. III. Polarized infrared spectra, normal vibrations, and helical conformation of polyethylene glycol / T. Miyazawa, K. Fukushima, Y. Ideguchi // *J Chem Phys.* –1962. – Vol.37. – №.12. – P.2764-2776.
145. Alginate-Based Hydrogel Containing Taurine-Loaded Chitosan Nanoparticles in Biomedical Application / A. Goodarzi, M. Khanmohammadi, S. Ebrahimi-Barough, et al.// *Arch Neurosci.* – 2019. – Vol.6. – №.2. - № e86349.
146. Song J. Deposition of silver nanoparticles on cellulosic fibers via stabilization of carboxymethyl groups / J. Song, N.L. Birbach, J.P. Hinestroza // *Cellulose.* –2012. – V.19. – №.2. – P.411-424.
147. Donaldson T.L. Carbon Dioxide Reaction Kinetics and Transport in Aqueous Amine Membranes / T.L. Donaldson, Y.N. Nguyen // *Ind Eng Chem Fundam.* –1980. – Vol.19. – №.3. – P.260-266.
148. Characterization of potassium glycinate for carbon dioxide absorption purposes / A.F. Portugal, P.W.J. Derks, G.F. Versteeg, et. al. // *Chem Eng Sci.* –2007. – Vol.62. – №.23. – P.6534-6547.
149. Нисельсон Л.А. Межфазовые Коэффициенты Распределения: Равновесия Кристалл - Жидкость и Жидкость - Пар. / Л.А. Нисельсон, А.Г. Ярошевский. - Москва: Наука, 1992. – 390 с.- ISBN 5-02-001592-X
150. Effect of Pluronic F127 on porous and dense membrane structure formation via non-solvent induced and evaporation induced phase separation / T.V. Plisko, A.V. Penkova, K.S. Burts, et. al. // *Journal of Membrane Science.* – 2019. – Vol.580. – P. 336–349.