

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

На правах рукописи



Поярков Андрей Александрович

**Интенсификация процессов массопереноса с
использованием мембранных контакторов на основе
нанопористых мембран**

2.6.15. Мембраны и мембранная технология (технические науки)

2.6.17. Материаловедение (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова».

Научные руководители: доктор химических наук, чл.-корр. РАН, профессор
Лукашин Алексей Викторович
кандидат химических наук
Елисеев Андрей Анатольевич

Официальные оппоненты: **Гаврилова Наталья Николаевна**,
доктор химических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», кафедра коллоидной химии,
профессор

Назаров Виктор Геннадьевич,
доктор технических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет»,
кафедра инновационных материалов принтмедиаиндустрии,
профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Защита состоится 27 февраля 2024 г. в 16:00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.06.08 при Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., 9, конференц-зал (ауд. 443).

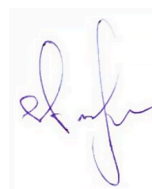
С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева, а также на официальном сайте

https://www.muotr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат разослан «24» января 2024 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.06.08,
кандидат технических наук



Атласкин Артем Анатольевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Актуальной проблемой нефтегазодобывающей отрасли в России и за рубежом является очистка природного и попутного нефтяного газа от серосодержащих и «кислых» компонентов, таких как H_2S , CO_2 , меркаптаны, а также осушение газа для его дальнейшего компримирования и трубопроводного транспорта. При подготовке газа его компонентный состав должен быть приведен в соответствие с требованиями СТО Газпром 089-2010 по ряду параметров. Эти меры направлены на снижение коррозии трубопроводов и арматуры. Если допустимое содержание CO_2 в продуктивном газе может достигать 2 об. %, то содержание сероводорода не должно превышать 7 мг/м^3 , что соответствует степени извлечения 99.995 % при содержании в сырьевом газе до 10 об. %. Существующие технологии сероочистки в условиях постоянно растущего содержания H_2S с трудом справляются с данной задачей. Осушение также является неотъемлемой частью подготовки газа. Согласно требованиям нормативной документации, значение температуры точки росы (ТТР) для паров воды не должно превышать -10°C (а для холодных регионов -20°C).

В настоящее время задачи очистки и осушения газа решаются традиционными рефрижераторными, адсорбционными или абсорбционными методами, обладающими рядом недостатков, такими как высокая энергоемкость и значительные массогабаритные характеристики массообменных устройств. Это существенно ограничивает применимость технологий, особенно в условиях малых месторождений. Развивающейся в настоящее время альтернативой являются мембранные технологии, принцип действия которых основан на селективном переносе компонентов газовых смесей через мембраны. Однако мембранные технологии обладают целым рядом недостатков – невозможностью глубокой очистки сырьевой смеси, значительными потерями целевых компонентов (даже в системах с рециклом) и ограничениями по минимальному давлению сырьевого потока. Например, для снижения ТТР сырьевой смеси с 32°C до 0°C требуется селективность мембраны по паре $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ более 200 при коэффициентах проницаемости мембраны по воде – более 5000 Баррер¹, для очистки газа от сероводорода до 7 мг/м^3 селективность по паре $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ должна составлять более 1000 при аналогичной проницаемости². Таких показателей удастся достичь только с использованием в качестве материала мембраны специфических полимерных композиций: сульфонируемого полиамид-имида, полиамидных сополимеров,

¹Flue Gas Dehydration Using Polymer Membranes [Текст] / H. Sijbesma [и др.] // Journal of Membrane Science. 2008. Апр. Т. 313. С. 263–276.

²Wang, D. Selective Removal of Trace H_2S From Gas Streams Containing CO_2 Using Hollow Fibre Membrane Modules/Contractors [Текст] / D. Wang, W. Teo, K. Li // Separation and Purification Technology. 2004. Февр. Т. 35. С. 125–131.

модифицированных полидиметилсилоксанов, либо же цеолитных мембран. Все вышеперечисленные мембраны дороги в изготовлении, поэтому применение данного способа оказывается нецелесообразно.

Степень разработанности темы. Перспективным подходом подготовки газа, развиваемым в последнее время, являются гибридные технологии с использованием мембранных контакторов, основанные на поглощении загрязняющих компонентов жидкими абсорбентами через мембрану. Данный способ получил название пертракции (от англ. permeation + extraction). При этом мембрана выполняет роль разделителя газовой и жидкой фаз, обеспечивающей постоянную высокую площадь контакта и предотвращающую взаимопроникновение фаз. Газожидкостные контакторы представляются весьма эффективными в процессах газоразделения и могут быть использованы для извлечения различных компонентов в зависимости от выбранного жидкого абсорбента. Гибридные технологии обладают рядом преимуществ: небольшие габаритные размеры установок, меньший объем абсорбента в системе, пространственное разделение газовой и жидкой фаз, позволяющее независимо управлять потоками каждой из фаз, а также предотвращать каналирование и вспенивание.

Для обеспечения максимальной селективности таких мембран, наряду с традиционным подходом, связанным с использованием высокопроницаемых микропористых полимеров, активно развивается подход, связанный с формированием селективных слоев на основе квазидвумерных материалов, таких как графен, оксиды графена (ОГ), слоистые карбиды и сульфиды переходных металлов.

Целью работы является разработка новых нанопористых мембранных материалов и процессов выделения компонентов из газовых смесей на их основе для очистки и осушения природных и технологических газов.

Для достижения указанной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Определение газовой и жидкостной проницаемости нанопористых мембранных материалов в зависимости от их микроструктуры и поверхностных характеристик. Определение механизмов массопереноса при различных условиях проведения процесса пертракции. Установление оптимальных для интенсификации процессов диффузии и массопереноса микроструктуры и поверхностных свойств мембран с целью создания высокоэффективных мембранных контакторов газ-жидкость. Исследование процессов деградации материала мембраны в долговременных экспериментах в условиях, приближенных к условиям эксплуатации мембран.
2. Разработка и оптимизация процессов извлечения компонентов газовых смесей (H_2O , CO_2 , H_2S , RSH) с использованием мембранных контакторов на основе

нанопористых мембран. Определение оптимальных способов снижения химического потенциала извлекаемого компонента в подмембранном пространстве с использованием абсорбентов различных составов и условий проведения процесса. Установление эффективности удаления компонентов газовых смесей на мембранных контакторах газ/жидкость в зависимости от содержания удаляемого компонента в сырьевом потоке, степени насыщения жидкого абсорбента, потоков сырьевой смеси и абсорбента, давления процесса и межфазного перепада давления на мембране.

3. Разработка способа модификации поверхности полуволоконной нанопористой мембраны из полипропилена путем создания фторсодержащих покрытий для стабилизации гидрофобных свойств поверхности мембраны.
4. Разработка новых композиционных капиллярно-пористых мембран с селективными слоями на основе оксида графена и изучение взаимосвязи структуры и транспортных характеристик селективных слоев в процессах осушения газов в зависимости от парциального давления паров воды.
5. Разработка и компьютерная реализация математической модели физико-химических превращений в газожидкостном мембранном контакторе.
6. Проведение технико-экономической оценки предлагаемых технологий для реализации систем очистки и осушения природных и технологических газовых смесей.

Научная новизна: Основные закономерности процесса селективного удаления компонентов газовых смесей в мембранных контакторах. Полученные экспериментальные данные описаны с использованием разработанной математической модели массопереноса в газожидкостном мембранном контакторе, учитывающей геометрию системы, распределение скоростей потоков и диффузию компонентов в газовой и жидкой фазах, диффузию через поры мембраны, абсорбцию компонентов жидким абсорбентом на границе раздела газ/жидкость, а также химические равновесия в жидком абсорбенте. На основании проведенных экспериментов и результатов моделирования показано, что ключевыми параметрами, влияющими на эффективность работы мембранных контакторов, являются перепад межфазного давления, определяющий режим массопереноса через поры мембраны, а также диссоциация и диффузия извлекаемых компонентов (или продуктов) в слое жидкого абсорбента.

Синергетический эффект, основанный на одновременной конденсации и абсорбции конденсирующихся паров в охлажденный жидкий абсорбент, использованный для создания

мембранного абсорбционно-конденсационного контактора с улучшенной энергоэффективностью.

Теоретическая и практическая значимость работы обусловлена тем, что предложенные в данной работе способы предоставляют эффективное решение для подготовки технологических и природных газов, что позволяет снизить капитальные и эксплуатационные затраты на установки очистки и осушения газа и сопутствующее оборудование газотранспортных систем, а также повышает экологичность производства. Высокопроизводительные мембранные контакторы с плотностью упаковки до $3000 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и производительностью более $100 \text{ м}^3(\text{н.у.})/(\text{м}^2/\text{ч})$, разработанные в настоящей работе, позволяют очищать сырьевой поток от «кислых» компонентов до концентрации менее 0.0005% по H_2S и менее 0.01% по CO_2 при начальном содержании $2\text{-}10\%$, используя в качестве абсорбентов растворы щелочи и моноэтаноламина. С использованием контроля продолжительности контакта фаз экспериментально установлена возможность селективного удаления H_2S из газовых смесей, содержащих избыток CO_2 , с формальной селективностью экстракции, превышающей 1500 . Продемонстрирована возможность осушения газов с использованием триэтиленгликоля до точки росы по воде ниже -15°C с удалением более 95% паров воды. При этом использование комбинированной мембранно-абсорбционной технологии с охлаждаемым абсорбентом позволяет дополнительно увеличить энергоэффективность установок на $10\text{-}30\%$ по сравнению с традиционными схемами осушения газовых смесей. Проведены экономические расчеты, включающие капитальные и операционные затраты на создание и эксплуатацию установок осушения и очистки попутного нефтяного газа на основе разработанных принципов и показана высокая экономическая эффективность предлагаемых решений. Доказана работоспособность предложенной технологии очистки попутных нефтяных газов от сероводорода и углекислого газа в ходе проведения промышленных испытаний. (Нефтегорский газоперерабатывающий завод ПАО «НК «Роснефть», 08.2017; УПСВ Гаршино ПАО «Оренбургнефть», 11-12.2019; 10-12.2022)

Методология и методы исследования. Для достижения обозначенной цели были использованы такие методы и подходы, как: растровая электронная микроскопия (РЭМ), ИК-Фурье спектроскопия, КР-спектроскопия, измерение контактного угла смачивания поверхности. Газопроницаемость мембран определяли динамическим (дифференциальным) методом с использованием термомассовых расходомеров и статическим (интегральным) методом с использованием высокоточных датчиков давления. Исследования состава газовых смесей проводили с использованием газовых хроматографов с использованием гелия 6.0 в качестве газа-носителя. Эксперименты по малоугловой дифракции рентгеновского излучения проводили в геометрии скользящего падения с использованием установки для исследования поверхности методом рефлектометрии на синхротронном источнике

станции ID10 ESRF (Гренобль, Франция). Равновесное межслоевое расстояние в оксиде графена и энергию активации транспорта молекул H_2O определяли моделированием структуры и процессов массопереноса молекул воды методом Хартри-Фока с полуэмпирическим гамильтонианом PM7³ в MOPAC2016⁴.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Технические решения для селективного извлечения загрязняющих компонентов из газовых сред с использованием мембранных контакторов газ/жидкость в следующих процессах:
 - осушение влагонасыщенных газовых сред до точки росы подготовленного газа по воде менее -15°C с использованием растворов триэтиленгликоля в качестве абсорбентов;
 - осушение влагонасыщенных газовых сред до точки росы подготовленного газа по воде менее -30°C в комбинированном абсорбционно-конденсационном процессе;
 - очистку газовых сред от кислых компонентов с начальным содержанием кислых газов до 10% до остаточного содержания менее 7 мг/м^3 для H_2S и менее 0,01% для CO_2 с использованием растворов моноэтаноламина и NaOH в качестве абсорбентов.
2. Основные закономерности эффективности извлечения компонентов газовых смесей в процессах мембранно-абсорбционного и мембранного абсорбционно-конденсационного осушения газов в зависимости от содержания извлекаемых компонентов в исходном газе, степени насыщения жидкого абсорбента, предельной емкости абсорбента, потоков жидкой и газовой сред, давления процесса, температуры и трансмембранного давления.
3. Способ поверхностной модификации полуволоконной нанопористой мембраны из полипропилена для стабилизации гидрофобных свойств поверхности мембраны.
4. Ультратонкие (до 50 нм) мембраны на основе нанослоев оксида графена для процессов осушения газов и механизм транспорта молекул воды в межслоевом пространстве оксида графена с динамически изменяющимся размером щели между нанолитами.
5. Математическая модель массопереноса компонентов газовых смесей в мембранном контакторе газ-жидкость, устанавливающая эффективность и производительность процесса в зависимости от термодинамических и кинетических параметров.

³Stewart, J. J. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: More modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters [Текст] / J. J. Stewart // Journal of Molecular Modeling. 2013.

⁴Stewart, J. J. P. MOPAC2016 [Текст] / J. J. P. Stewart. 2016.

6. Техничко-экономическая оценка предложенных технических решений по использованию мембранных контакторов и комбинированных адсорбционно-рефрижераторных технологий для очистки и осушения газовых смесей.

Достоверность результатов работы обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих инструментальных методов физико-химического исследования при определении состава, структуры и свойств материалов: сканирующей электронной микроскопии, малоуглового рассеяния рентгеновского излучения на синхротронном источнике, ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния, измерения контактных углов смачивания, определения газовой и жидкостной проницаемости мембранных материалов, а также компонентного анализа состава сырьевого, ретенатного и пермеатного потоков с помощью газовой хроматографии.

Апробация работы. Результаты работы доложены на международных и всероссийских конференциях: 5th International Conference on Desalination using Membrane Technology (Shanghai, China, 2021); XIV Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Мембраны-2019» (Сочи, Россия, 2019); Техническая конференция по вопросам повышения рационального использования ПНГ на месторождениях ПАО «НК «Роснефть» с Дочерними Обществами, корпоративными институтами и сторонними организациями. (Краснодар, Россия, 2019 г.); XXIV, XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», (Москва, Россия, 2017; 2018); 15th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM 2018), (Дрезден, Германия, 2018); 51-ая, 52-ая Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2017,2018, (Санкт-Петербург, Россия, 2017; 2018).

Публикации по теме диссертационной работы. Основные результаты по теме диссертации изложены в 19 печатных изданиях, 3 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 6 — в периодических научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 5 — в тезисах докладов. Зарегистрированы 5 патентов.

Благодарности. Ряд исследований проведен при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы» (Номер соглашения 14.604.21.0177, уникальный идентификатор проекта RFMEFI60417X0177), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-19105, 20-58-14003 АНФ_a), Российского научного фонда (грант № 20-79-10205), а также Программы развития Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Автор выражает благодарность научным руководителям д.х.н. А.В. Лукашину, к.х.н. А.А. Елисееву, а также к.х.н. Д.И. Петухову и всему коллективу группы функциональных наноматериалов кафедры наноматериалов факультета наук о материалах, группы проекта

«Мембраны» компании «Иннопрактика» и кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Полный объем диссертации составляет **223** страницы, включая **87** рисунков и **27** таблиц. Список литературы содержит **216** наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель исследований, показана научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** представлен анализ научной литературы по теме диссертации. Рассмотрены традиционные и современные методы очистки и осушения газов. Подробно описаны механизмы транспорта через мембранные материалы. Рассмотрены мембраны различного типа, в частности мембраны на основе оксида графена и полимерные мембраны. Даны отправные точки для сопоставительного анализа традиционных технологических процессов и предлагаемых решений. Проведен краткий анализ представленной информации, позволивший сформулировать цель и основные задачи работы.

Вторая глава посвящена экспериментальной части исследования. В ней описаны методики формирования и поверхностной модификации полуволоконных мембран на основе полипропилена, а также синтез мембран на основе оксида графена. Формирование пористых полуволоконных мембран на основе полипропилена осуществляли непосредственной экструзией расплава полимера при температуре $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении >20 бар через фильеру с последующей термообработкой ($145\text{ }^{\circ}\text{C}$), холодной (степень растяжения 20%) и горячей вытяжкой ($135\text{-}140\text{ }^{\circ}\text{C}$, степень растяжения 100%). Гидрофобизацию нанопористых мембран осуществляли путем поверхностной модификации полимера фторсодержащими группами (CF_3 , $-\text{CHF}_2$, $-\text{C}_4\text{F}_9$) посредством неразрушающего фторирования XeF_2 или перфторалкилирования, инициируемого температурой или УФ-облучением, с использованием в качестве реагентов CF_3I и $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$. Полые волокна были использованы для формирования мембранных элементов, используемых для тестирования мембранных контакторов в процессах очистки и подготовки газа (рисунок 1). Формирование композиционных мембран на основе оксида графена со средними размерами наночастиц 500-1000 нм, полученных из средне-чешуйчатого графита модифицированным методом Хаммерса, осуществлено нанесением из суспензий с концентрацией 1 мг/мл в водно-метанольной смеси ($\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH} = 1:3$) на плоскую вращающуюся подложку анодного оксида алюминия с вакуумным прижимом (давление 0,7 бар абс.) при скорости вращения 2800 об/мин.

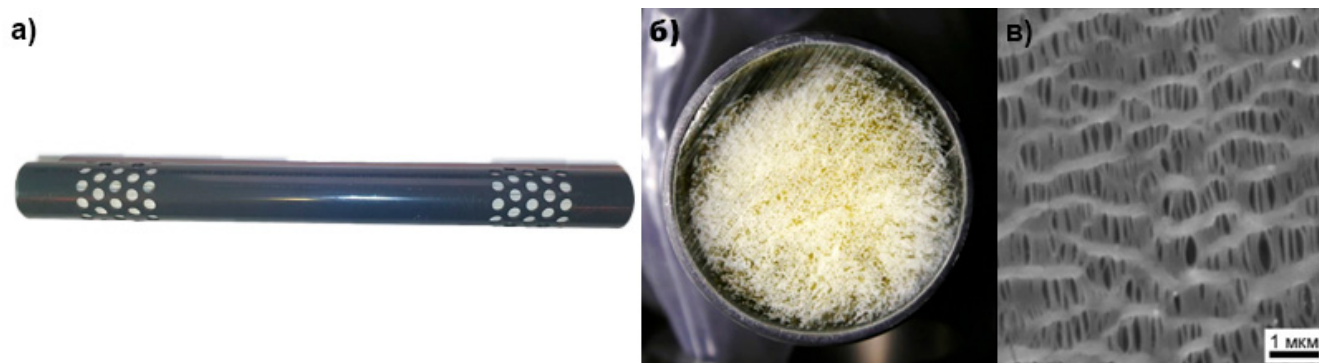


Рисунок 1 — Вид мембранного элемента сбоку (а), с торца (б) и микроструктура (в)

Дано описание экспериментального оборудования, методик и методов исследования структуры и свойств полученных мембранных материалов. Детально описана реализация исследования структуры мембран оксида графена в процессе осушения газа в режиме эксплуатации с использованием рассеяния рентгеновского излучения при скользящем падении на синхротронном источнике. Представлены технические схемы использованных в работе систем для тестирования мембранных контакторов газ-жидкость и описаны эксперименты по осушению газов на мембранном контакторе газ-жидкость, удалению кислых газов CO_2 и H_2S растворами NaOH и МЭА.

В третьей главе представлена разработанная математическая модель массопереноса в контакторе газ-жидкость и информационная система компьютерного моделирования процесса удаления компонентов из газовых смесей. Система предназначена для расчета концентрационных полей компонентов в жидкой и газовой фазе при реализации комбинированной технологии, основанной на использовании межфазных мембранных контакторов в процессе извлечения компонентов газа в жидкий абсорбент через пористую мембрану. В информационной системе учтены аспекты геометрии системы, распределения скоростей потоков и диффузии компонентов в газовой и жидкой фазах, массопереноса при протекании жидких и газовых сред в наноразмерных каналах, абсорбции компонентов жидким абсорбентом на границе раздела газ/жидкость, а также химические равновесия в жидком абсорбенте (рисунок 2). Реализованы широкие возможности параметризации процесса, а также визуализация концентрации кислых компонентов в очищаемом газе и абсорбенте.

Результаты моделирования, иллюстрирующие роль кинетических констант адсорбции и диссоциации сероводорода, представлены на рисунке 3. Несмотря на схожее поведение зависимостей остаточного парциального давления от степени насыщения абсорбента при ограничении процесса по стадиям адсорбции ($K_{H_{rate}}$) и диссоциации ($K_{diss_{rate}}$) кислых компонентов, наилучшее теоретическое описание экспериментальных данных достигается при ограничении скорости химической реакции диссоциации и без кинетических

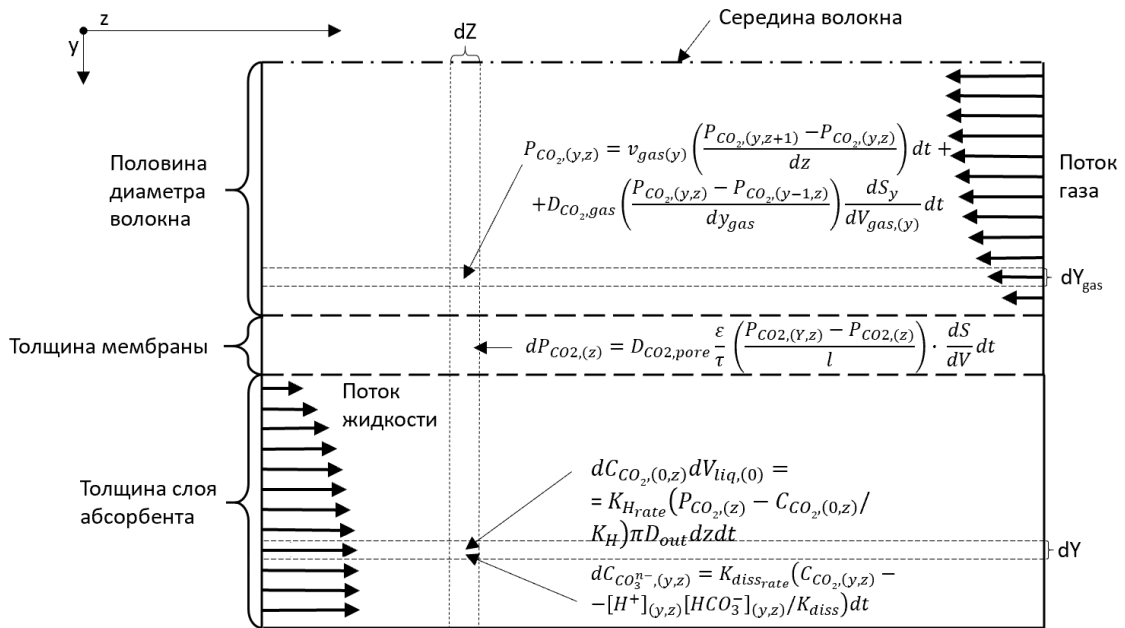


Рисунок 2 — Геометрия модели полуволоконного мембранного контактора и основные уравнения, используемые для моделирования процесса

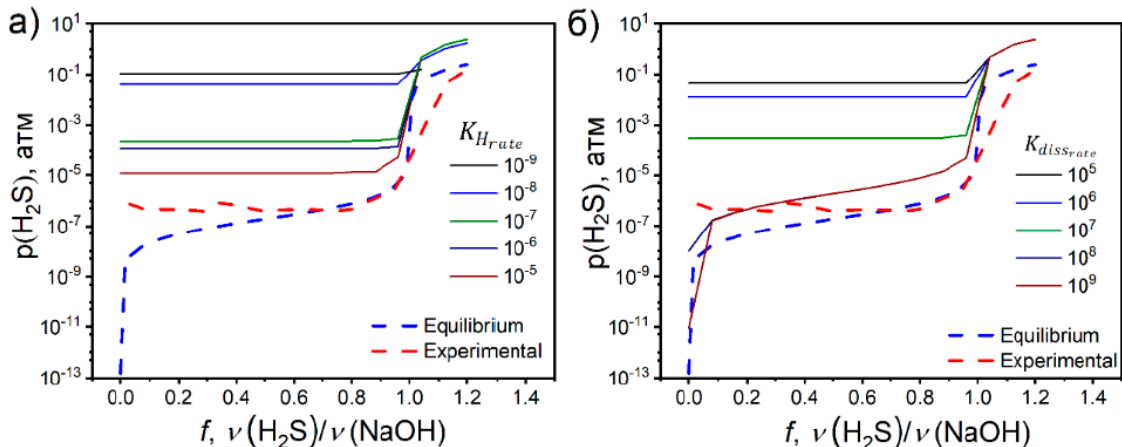


Рисунок 3 — Влияние константы скорости абсорбции (а) и константы скорости диссоциации (б) на эффективность мембранного контактора при абсорбции H_2S в зависимости от степени насыщения абсорбента

ограничений процесса адсорбции. Это хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемым различием в эффективности контактора в процессах абсорбции CO_2 и H_2S при одинаковой продолжительности контакта фаз.

На основании совокупности экспериментальных данных и моделирования установлено, что эффективность поглощения кислых газов в водные абсорбенты лимитируется константой скорости диссоциации. На основании моделирования также установлено, что ключевым параметром, определяющими эффективность и производительность процесса пертракции, является массообмен в фазе жидкого абсорбента.

В первом разделе четвертой главы дана характеристика микроструктуры **половолоконных полипропиленовых мембран**, использованных в работе в качестве основы мембранных контакторов. Микрофотография поверхности полуволоконной мембраны

(рисунок 1в) иллюстрирует щелевидные поры с типичными размерами 100×500 нм, ориентированные вдоль направления волокна. Полые волокна обладают симметричной пористой структурой с общей пористостью 30-35%. Данная микроструктура полволоконной мембраны определяет высокую проницаемость мембраны.

В работе были реализованы и протестированы способы **осушения и очистки газовых смесей жидкими абсорбентами с использованием мембранных контакторов**. Нанопористая мембрана действует как барьер между фазами и определяет границу раздела фаз. Площадь контакта определяется исключительно плотностью упаковки мембраны и достигает значений до $10000 \text{ м}^2/\text{м}^3$. Эта величина превышает площадь контакта традиционных контакторных устройств как минимум на порядок, что позволяет существенно снизить их массогабаритные характеристики.

Предложенная система **абсорбционного осушения газа** на основе мембранных контакторов с использованием триэтиленгликоля в качестве абсорбента демонстрирует высокую эффективность удаления паров воды с удельными скоростями массопереноса до $3 \cdot 10^{-4}$ моль/ $(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, что соответствует эффективному осушению влагонасыщенного (при 298 К) газа до точки росы по воде менее $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ с производительностью до $9 \text{ м}^3(\text{газа н.у.})/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. При этом точка росы подготовленного газа практически не зависит от давления газа, а степень извлечения паров воды ожидаемо уменьшается с уменьшением давления газа и степени насыщения жидкого абсорбента водой (рисунок 4).

Для увеличения эффективности мембранно-абсорбционного процесса в рамках работы была предложена и протестирована технологическая схема **комбинированного абсорбционно-рефрижераторного способа осушения газов с использованием нанопористых мембранных контакторов** (рисунок 5). Предлагаемая схема предполагает синергетический эффект осушения газовой фазы за счет конденсации и абсорбции паров в охлаждаемый жидкий абсорбент (смесь этиленгликоль-вода). При этом малая толщина стенок мембраны определяет высокую эффективность теплообмена. Данное решение позволило увеличить удельную скорость массопереноса до $6 \cdot 10^{-4}$ моль/ $(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, что соответствует эффективному осушению влагонасыщенного (при 298 К) газа до точки росы по воде менее $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ с производительностью более $10 \text{ м}^3(\text{газа н.у.})/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Применение данного способа позволяет увеличить энергоэффективность процесса осушения на 40-50% по сравнению с традиционным рефрижераторным осушением газа.

Согласно проведенным экспериментам, эффективность удаления паров воды немного уменьшается при увеличении потока осушаемого газа и достаточно существенно зависит от содержания воды в этиленгликоле. Для практического использования технологии оптимальное содержание воды в растворе охлажденного абсорбента составляет

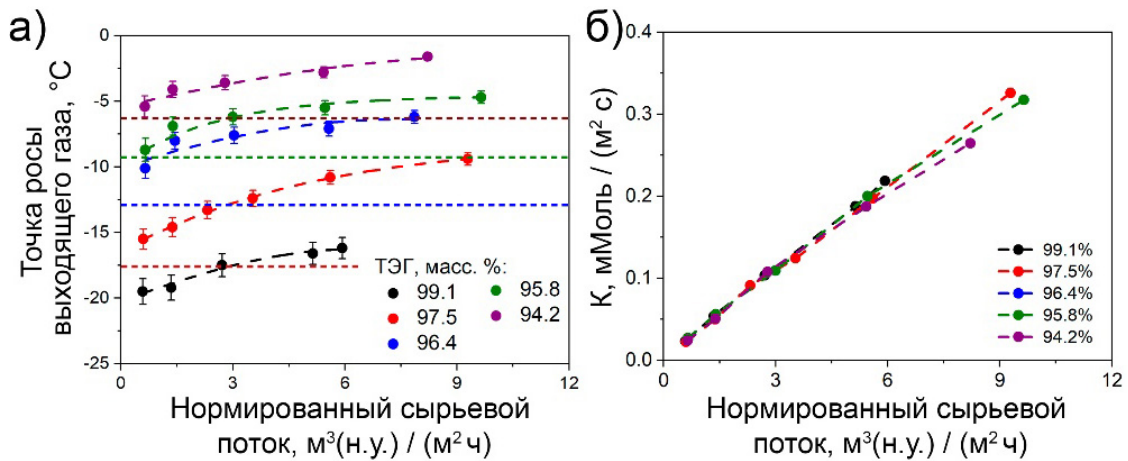


Рисунок 4 — Зависимости ТТР подготовленного газа (а) и коэффициента массопереноса (б) от расхода сырьевого газа при различных концентрациях абсорбента и давлении процесса 0.6 МПа; пунктиром показано равновесное давление паров над раствором ТЭГ

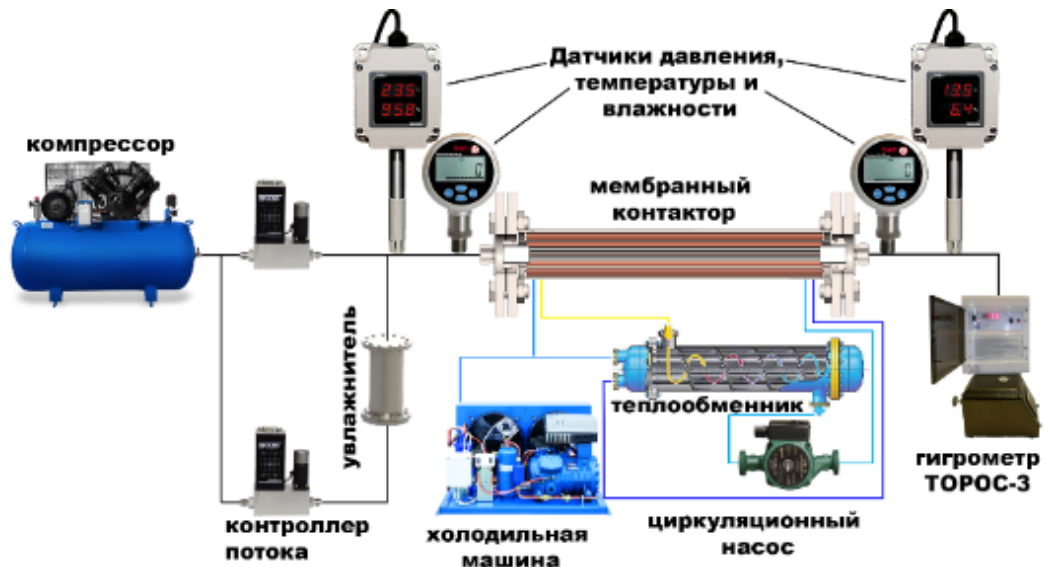


Рисунок 5 — Схема экспериментальной установки для осушения воздуха с мембранным конденсатором и охлажденным абсорбентом

10–30% масс. Для таких растворов удается снизить ТТР на $\sim 15^{\circ}\text{C}$, по сравнению с температурой абсорбента (рисунок 6). Данные составы также имеют подходящую вязкость ~ 250 сП и могут использоваться при температурах ниже -40°C , что принципиально позволяет достичь ТТР подготовленного газа менее -50°C .

Альтернативой традиционным системам **удаления кислых компонентов из газовых смесей** в работе представлены мембранные контакторы на основе полых полипропиленовых волокон с использованием щелочных и аминовых абсорбентов. Были установлены основные закономерности по эффективности извлечения в зависимости от содержания извлекаемых компонентов в исходном газе, степени насыщения абсорбента, его предельной емкости, потоков жидкой и газовой сред, давления процесса, температуры и трансмембранного давления. Согласно полученным результатам, использование мембранных контакторов с щелочным абсорбентом оказывается эффективным вплоть до степеней

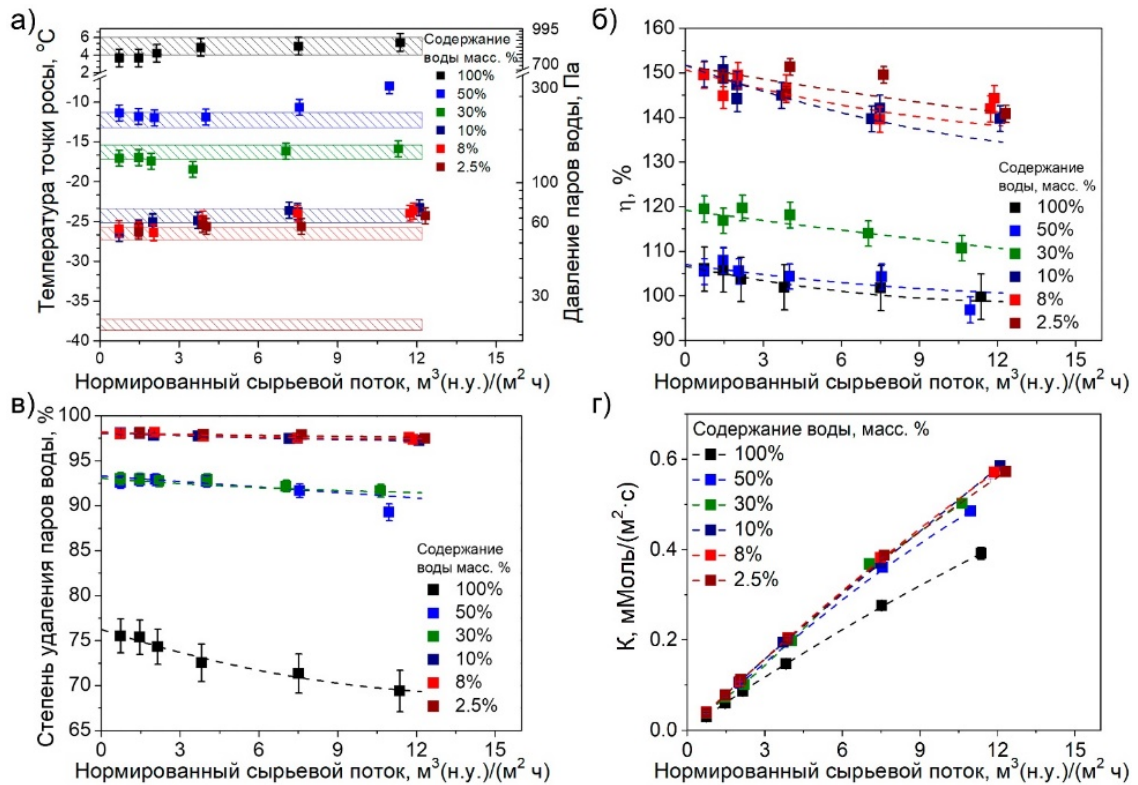


Рисунок 6 — ТТР ретената и остаточное содержание водяных паров в ретенате от расхода сырьевого газа (а). Точки соответствуют экспериментальным значениям, а заштрихованные области – теоретически рассчитанным. Зависимости относительной энергоэффективности процесса осушения (б), степени удаления паров воды (в) и количество удаляемых через мембрану паров воды (г) от потока сырьевого газа.

насыщения абсорбента $f \sim 0,45$ моль (CO_2)/моль (NaOH) для углекислого газа и $f \sim 0,95$ моль (H_2S)/моль (NaOH) для сероводорода. При этом эффективность извлечения кислых компонентов незначительно уменьшается при увеличении потока кислого газа и увеличении его концентрации и возрастает при увеличении общего давления и скорости потока жидкого абсорбента (рисунок 7). Последнее, согласно результатам моделирования процесса пертракции, хорошо объясняется пересыщением примембранного слоя недиссоциированными частицами.

Пределная скорость массопереноса при поглощении на мембранных контакторах достигает $3 \cdot 10^{-3}$ моль/($\text{m}^2 \cdot \text{с}$) для CO_2 и до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/($\text{m}^2 \cdot \text{с}$) для H_2S при плотности упаковки мембраны в контакторе более $3000 \text{ m}^2/\text{m}^3$. При этом удовлетворительное качество подготовленного газа с содержанием H_2S ниже $7 \text{ mg}/\text{m}^3$ и содержанием CO_2 ниже $0,01\%$ было достигнуто при производительности контактора более $7 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{ч})$ и начальном содержании кислых компонентов 2% (рисунок 6). Использование щелочного абсорбента также позволяет удалять меркаптаны с эффективностью, достигающей 99% для свежего абсорбента. Существенное различие в константах скорости поглощения сероводорода и углекислого газа позволяет эффективно использовать время контакта фаз для селективного удаления

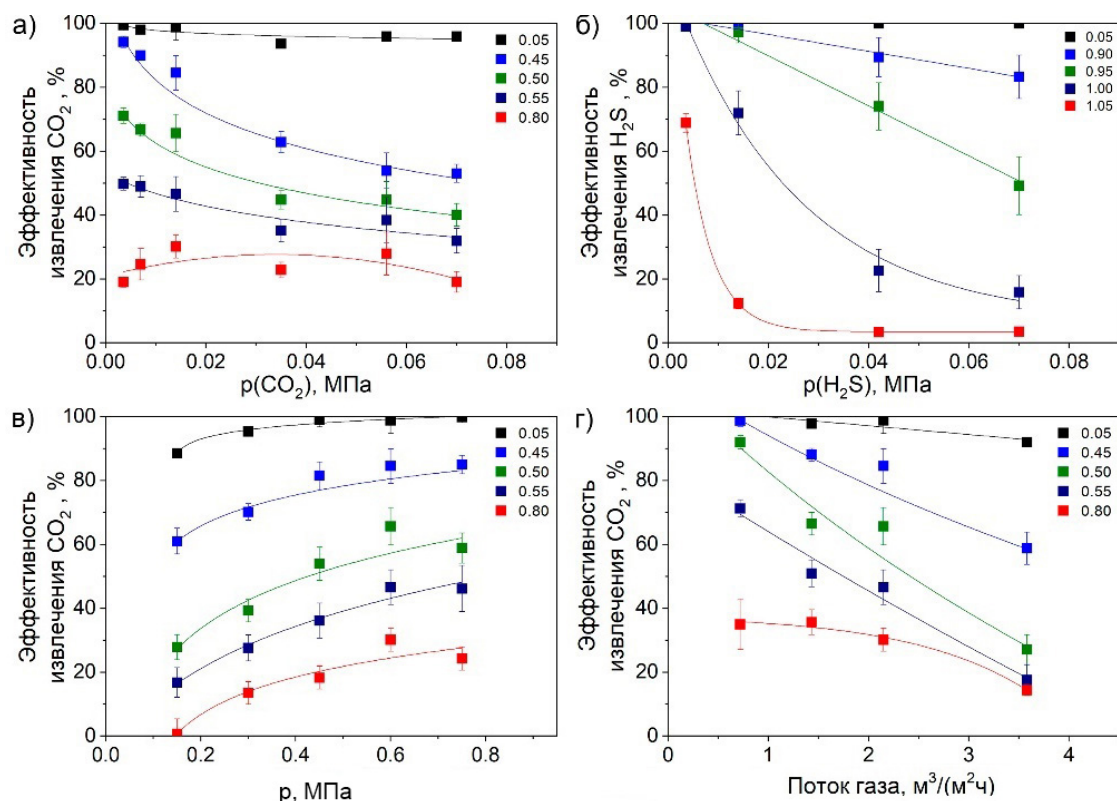


Рисунок 7 — Эффективность удаления CO_2 (а, в, г) и H_2S (б) для щелочного абсорбента от содержания кислых компонентов (а, б), потока сырьевого газа (г, д), давления процесса (в)

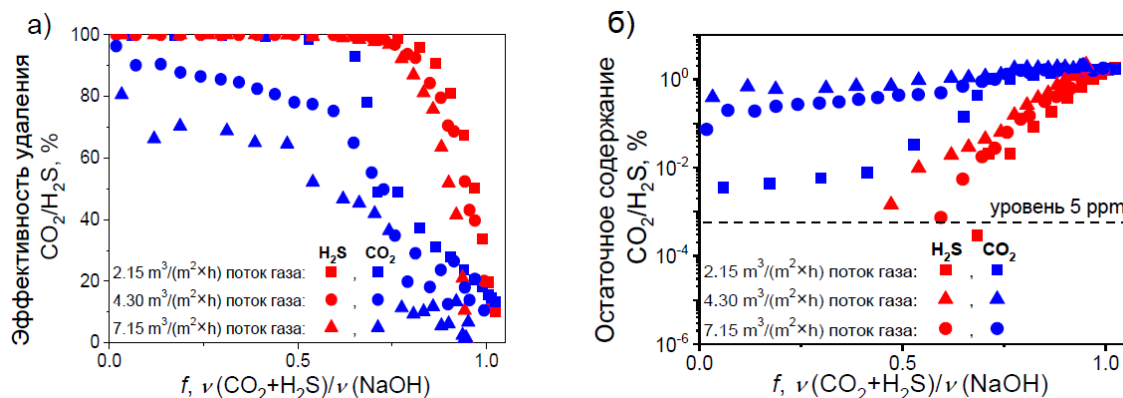


Рисунок 8 — Эффективность удаления из смесей 2% H_2S и 2% CO_2 (а) и остаточные парциальные давления CO_2 и H_2S (б) при различных уровнях насыщения абсорбента H_2S из смесей, содержащих CO_2 , достигая формальной селективностью экстракции, превышающей 1500 (рисунок 8).

Исследование долговременной стабильности показало несущественное снижение эффективности газопоглощения после 6 месяцев эксплуатации в щелочном абсорбенте с сохранением микроструктуры и химического состава мембраны, что позволяет эффективно удалять кислые компоненты из газовых смесей, демонстрируя достаточную стабильность с щелочным абсорбентом, а утилизация насыщенного абсорбента может быть реализована в систему поддержания пластового давления.

При существенном загрязнении газа кислыми компонентами (более 1%) особенно важно использование регенерируемых абсорбентов, таких как растворы моноэтаноламина. В работе было проведено исследование эффективности удаления CO_2 и H_2S от степени насыщения абсорбента при различных концентрациях абсорбента, давлениях и удельных расходах сырьевой смеси. Были установлены основные закономерности, иллюстрирующие улучшение качества подготавливаемого газа при снижении концентрации моноэтаноламина и увеличении давления газа. Предельные скорости массопереноса составили $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$) для CO_2 и $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$) для H_2S . Проведенные исследования также показали применимость способа для очистки газа до требований СТО Газпром 089-2010 с производительностью по сырью газу $\sim 4 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ при условии достижения степени регенерации абсорбента менее 0,2.

Работоспособность технологии очистки попутных нефтяных газов от сероводорода и углекислого газа с использованием пертракции на нанопористых мембранах была подтверждена в ходе промышленных испытаний (Нефтегорский газоперерабатывающий завод ПАО «НК «Роснефть», 08.2017; УПСВ Гаршино ПАО «Оренибургнефть», 11-12.2019; 10-12.2022) с использованием полволоконных мембранных элементов 20x700 и 50x700 с эффективной площадью поверхности мембраны 0,84-6,43 м^2 . Результаты испытаний частично опубликованы в открытой печати⁵.

Для увеличения стабильности нанопористых мембран была проведена их **поверхностная модификация** с применением фторирования, трифторметиллирования и перфторалкилирования, а также созданы тонкие селективные слои на основе оксида графена. Подходы перфторалкилирования привели к росту контактного угла смачивания водой, однако также увеличили гистерезис контактных углов, что может способствовать заполнению пор жидкой фазой. Прямое фторирование с использованием XeF_2 привело к увеличению контактных углов на более чем 10°C , указывая на однородную модификацию поверхности волокна. Для модифицированных мембран наблюдается снижение количества адсорбированной воды. Показано увеличение эффективности осушения газа в процессе пертракции, что определяет перспективы использования поверхностно-модифицированных нанопористых мембран в контакторных приложениях.

Для создания барьерных мембран с тонким высокопроницаемым селективным слоем в работе изучены композиционные мембраны на основе оксида графена (ОГ), (рисунок 9). Такие мембраны способны обеспечить высокую селективность разделения ($\gg 1000$ в парах с целевыми CH_4 , N_2 или O_2) при крайне высокой проницаемости паров воды до 100000

⁵Petukhov D.I., Poyarkov A.A. et al. Removal of acidic components of associated petroleum gas by pertraction on microporous membranes // Neft. Khozyaystvo - Oil Ind. 2016. № 11. P. 55–58.

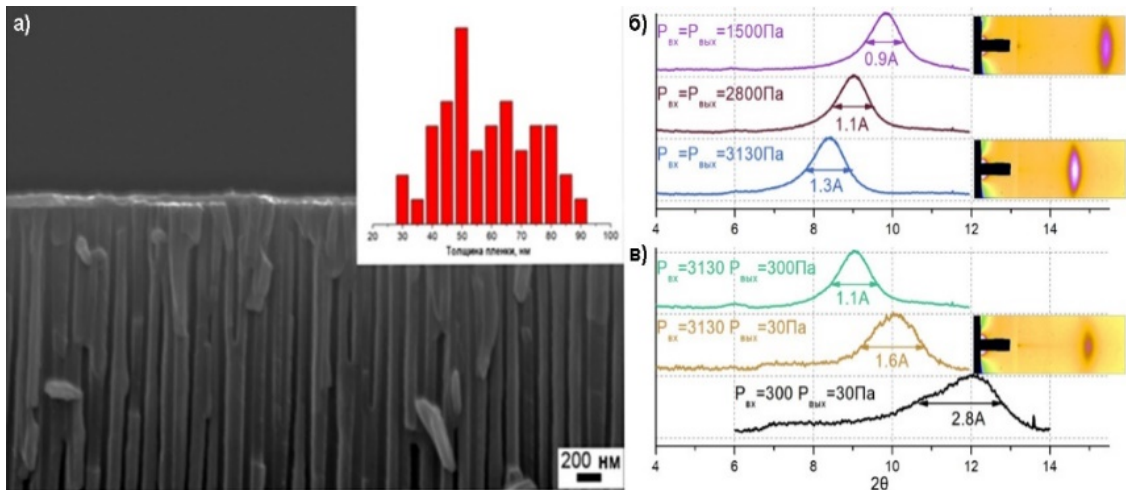


Рисунок 9 — Микрофотография поперечного скола мембраны оксида графена на подложке анодного оксида алюминия и диаграмма распределения толщины селективного слоя (а), дифрактограммы мембраны оксида графена, полученные при различных парциальных давлениях паров воды (б, в)

л/(м²·атм·ч)⁶. Данные показатели делают мембраны на основе оксида графена крайне перспективными для процессов осушения газов, существенно превосходя все существующие полимерные мембраны. Кроме того, наличие барьерного слоя делает такие мембраны непроницаемыми для большинства крупных частиц и ионов, что обуславливает их применимость в процессах первапарации и жидкостного разделения. В то же время, данные по проницаемости оксида графена существенно разнятся в литературе, а межслоевое расстояние в структуре оксида графена существенно изменяется с изменением парциального давления паров воды⁷. Это обуславливает необходимость проведения экспериментальных исследований по проницаемости оксида графена при различных условиях и установления механизма транспорта паров воды через такие мембраны.

Для установления корреляций структурных и транспортных характеристик оксида графена, в работе были использованы мембраны с тонкими селективными слоями ОГ (100 нм - 3 мкм) на подложках анодного оксида алюминия (рисунок 10). Были проведены *in situ* и *in operando* исследования межслоевого расстояния в ОГ в зависимости от парциального давления паров воды и перепада давления на мембране. Было установлено, что для оксида графена наблюдается существенное возрастание межплоскостного расстояния от ~8 до ~11 Å при увеличении парциального давления паров воды, соответствующее изотерме абсорбции паров типа Н₂ (рисунок 10а). Полученные изотермы позволили оценить избыточную энергию капиллярной конденсации воды в нанощелях оксида графена в ~0,6 кДж/моль. В то же время в *in operando* экспериментах наблюдался существенный гистерезис межслоевого расстояния в оксиде графена, свидетельствующий об ограничении

⁶Chernova E.A., et al/ Nanoscale architecture of graphene oxide membranes for improving dehumidification performance // *Nanosyst. Physics, Chem. Math.* 2018. Vol. 9, № 5. P. 614–621.

⁷Eliseev A.A., Poyarkov A.A. et al. Operando study of water vapor transport through ultra-thin graphene oxide membranes // *2D Mater.* 2019. Vol. 6, № 3. P. 035039

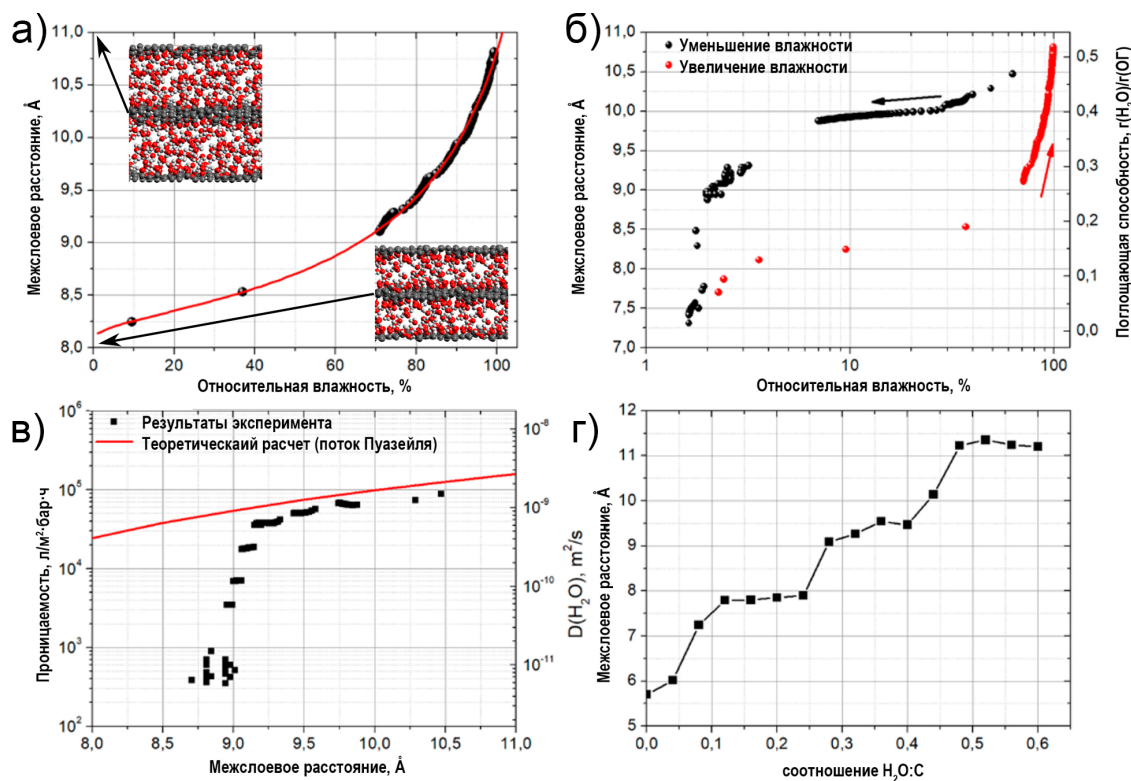


Рисунок 10 — Зависимость межслоевого расстояния в ОГ от влажности газа в условиях одинаковой влажности с двух сторон мембраны (а) и варьируемой влажности со стороны пермеата (б) в *in operando* эксперименте. Зависимость проницаемости мембраны от расстояния между слоями в селективном слое (в). Зависимость межслоевого расстояния от количества поглощенной воды, полученная с помощью моделирования структуры оксида графена, интеркалированного водой полуэмпирическими методами (г)

переноса воды через внешние слои ОГ со стороны пермеата (рисунок 10б). Было показано, что при высокой влажности (0.7-1.0 P₀) высокая проницаемость мембран (0.3-0.9·10⁵ л/(м²·атм·ч)) хорошо описывается в приближении течения сплошной среды в нанощелях с учетом величины лапласовского давления (рисунок 10в). При $d \sim 9,2$ Å. происходит резкое снижение проницаемости мембраны до ~ 300 л/(м²·атм·ч), соответствующее смене механизма транспорта молекул воды в нанощелях с механизма течения сплошной среды на прыжковый механизм диффузии.

Для оценки количества воды в межслоевом пространстве оксида графена и подвижности молекул воды в нанощелях было выполнено моделирование структуры ОГ, интеркалированного водой, полуэмпирическим методом Хартри-Фока (рисунок 10г). Результаты моделирования позволили установить дискретное увеличение межслоевого расстояния с ростом количества абсорбированной воды, соответствующее послойному заполнению структуры ОГ/H₂O, а также выявить существенное увеличение энергии активации диффузии с $\sim 0,25$ эВ при $d > 9,2$ Å до $\sim 0,75$ эВ при $d = 7,2$ Å - межслоевом расстоянии, характерном для наличия единичного слоя молекул воды между нанослоями.

Таким образом, по данным *in situ* и *in operando* экспериментов, а также по результатам математического моделирования было установлено, что механизм транспорта паров

воды в оксиде графена устанавливается межслоевым расстоянием, которое, в свою очередь, определяется влажностью сырьевого потока и пермеата. При малых межслоевых расстояниях наблюдается прыжковый механизм диффузии молекул воды между адсорбированными состояниями. Однако при увеличении количества абсорбированной воды происходит формирование нескольких слоев молекул воды в межслоевом пространстве и переход к механизму течения квазисплошной среды под действием сил капиллярного давления. Это определяет эффективность использования мембран на основе оксида графена исключительно в приложениях с высоким парциальным давлением паров воды в пермеатном потоке (>50%). Снижение парциального давления в пермеате будет приводить к существенной потере проницаемости мембраны по парам воды и соответствующей потере эффективности контактора.

Барьерные мембраны на основе оксида графена, нанесенного на полые полипропиленовые волокна протестированы в процессе опреснения рассолов (35 г/л NaCl, 100 мг/л (Mg+Ca)) с помощью первапорации. Показано, что использование тонкого селективного слоя оксида графена позволяет избежать проникновения жидкой фазы в пористую структуру полого волокна - и, таким образом, предотвратить блокировку пор отложениями солей, что позволяет в дальнейшем использовать композитные мембраны ОГ/ПП в задачах опреснения морской воды и водоподготовки.

В заключительной части представлена **технико-экономическая оценка мембранных контакторов для систем очистки и осушения газов**. Проведено сопоставление способов очистки и осушения газа с использованием нанопористых мембранных контакторов и существующих мембранных и традиционных схем подготовки. Показано, что несмотря на существенное увеличение эффективности (скорости массопереноса) мембранных контакторных устройств, снижение массогабаритных характеристик не всегда является ключевым для достижения максимальной экономической эффективности. Увеличение операционных затрат (за счет стоимости мембраны) и нецелесообразность применения при высоких концентрациях кислых газов (более 5%) можно отнести к основным недостаткам метода пертракции. Существенным преимуществом мембранных контакторов является возможность установки систем очистки газа до компрессорных установок, что во многом определяет их технологическую применимость для газов низкого давления. Компактность установок для безрегенераторных систем (с щелочным абсорбентом) также может являться ключевым достоинством технологии, особенно для слабозагрязненных газов.

Рассчитаны капитальные вложения, операционные затраты и основные экономические показатели установок осушения и очистки газа производительностью 600 н.м³/ч (5,1 млн.нм³/год) с использованием различных технологических схем при давлении сырьевого потока 0,6 МПа. Показано, что наряду с технологическими преимуществами,

предложенные способы подготовки газа на основе нанопористых мембранных контакторов способны обеспечить и экономические преимущества (увеличение NPV на 10-30%), что делает целесообразным внедрение данных подходов в промышленной подготовке газов. Работоспособность технологии очистки попутных нефтяных газов от сероводорода и углекислого газа подтверждена при проведении промышленных испытаний (Нефтегорский газоперерабатывающий завод ПАО «НК «Роснефть», 08.2017; УПСВ Гаршино ПАО «Оренбургнефть», 10-11.2019; 10-12.2022).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложены технические решения для селективного извлечения компонентов из газовых сред с использованием мембранных контакторов газ/жидкость, позволяющие реализовать:
 - осушение влагонасыщенных газовых сред до точки росы подготовленного газа по воде менее -15°C с эффективностью удаления паров воды до 95% и скоростью массопереноса паров воды до $0.3 \cdot 10^{-3}$ моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$) с использованием растворов триэтиленгликоля в качестве абсорбентов;
 - осушение влагонасыщенных газовых сред до точки росы подготовленного газа по воде менее -30°C при степени удаления паров воды более 98% и скоростью массопереноса паров воды до $0.6 \cdot 10^{-3}$ моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$) в комбинированном абсорбционно-конденсационном процессе;
 - очистку газовых сред от кислых компонентов с начальным содержанием кислых газов до 10% до остаточного содержания менее 7 мг/м^3 для H_2S и менее 0,01% для CO_2 с использованием растворов моноэтаноламина и NaOH в качестве абсорбентов.
2. Для мембранного абсорбционно-конденсационного осушения газов показаны основные закономерности эффективности извлечения компонентов от их содержания в исходном газе, степени насыщения жидкого абсорбента, предельной емкости абсорбента, потоков жидкой и газовой сред, давления процесса, температуры и трансмембранного давления.
3. Разработан способ поверхностной модификации полуволоконной нанопористой мембраны из полипропилена путем создания покрытия из соединений, образующих фторсодержащие функциональные группы. Подтверждена стабилизация гидрофобных свойств поверхности модифицированной мембраны.
4. Предложены новые ультратонкие (до 50 нм) композиционные капиллярно-пористые мембраны на основе слоев оксида графена для процессов осушения газов. Исследована

- структура селективных слоев мембран в различных режимах эксплуатации. Установлено существенное изменение межслоевого расстояния в оксиде графена в диапазоне от 7,2 до 11,5 Å в зависимости от относительной влажности сырьевого потока и пермеата.
5. Разработана математическая модель физико-химических превращений в мембранном контакторе газ-жидкость и проведено моделирование процесса массопереноса. Установлено, что ключевым параметром, определяющими эффективность и производительность процесса пертракции является массообмен в фазе жидкого абсорбента.
 6. Проведена технико-экономическая оценка предложенных технических решений и показаны перспективы использования мембранных контакторов и комбинированных адсорбционно-рефрижераторных технологий для очистки и осушения газовых смесей.

Результаты проведенных исследований актуальны для решения различных задач химической и нефтехимической промышленности и перспективны для интенсификации процессов массообмена при очистке и осушении природных и технологических газов. Технология извлечения кислых газов на основе мембранных контакторов успешно прошла опытно-промышленные испытания. Гибридная мембранно-абсорбционная технология осушения газов показала высокую эффективность и может быть рекомендована к дальнейшим испытаниям в ходе опытно-конструкторских работ. Для ультратонких мембран на основе нанослоев оксида графена показаны колоссальные значения проницаемости по воде, что обуславливает перспективность их применения для задач осушения газов на бытовом и промышленном уровне.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. Tunable sieving of ions using graphene oxide: Swelling peculiarities in free-standing and confined states [Текст] / A. A. Eliseev, K.E.Gurianov, **A. A. Poyarkov**, et al. // Nano Lett. — 2023. — Vol. 23, no. 21. — P. 9719–9725. DOI 10.1021/acs.nanolett.3c02247 **IF = 10.8 (Scopus, WoS)**
2. **Poyarkov A. A.** Hollow fiber nanoporous membrane contactors for evaporative heat exchange and desalination [Текст] / **Poyarkov A. A.**, Petukhov D. I., Eliseev A. A. // Desalination. — 2023. — Vol. 550. — P. 116366. DOI 10.1016/j.desal.2022.116366. **IF = 11.2 (Scopus, WoS)**
3. Pervaporation desalination with graphene oxide membranes: The influence of cation type and loading [Текст] / Gurianov K.E., Eliseev A.A., **Poyarkov A.A.**, et al. // Desalination. — 2023. — Vol. 547. — P. 116238. DOI 10.1016/j.desal.2022. 116238. **IF = 11.2 (Scopus, WoS)**
4. Nanoporous polypropylene membrane contactors for CO₂ and H₂S capture using alkali absorbents [Текст] / Petukhov D.I., Komkova M.A., Eliseev Ar A., **Poyarkov A.A.**, Eliseev

- An A. // Chemical Engineering Research and Design. — 2022. — Vol. 177. — P. 448-460 DOI 10.1016/j.cherd.2021.11.005. **IF = 4.1 (Scopus, WoS)**
5. Membrane condenser heat exchanger for conditioning of humid gases [Текст] / Petukhov D.I., Komkova M.A., **Poyarkov A.A.**, et al. // Separation and Purification Technology. — 2020. — Vol. 241. — P. 116697. DOI 10.1016/j.seppur.2020.116697. **IF=9.1 (Scopus, WoS)**
 6. Operando study of water vapor transport through ultra-thin graphene oxide membranes [Текст] / Eliseev A.A., **Poyarkov A.A.**, Chernova E.A., et al. // 2D materials. — 2019. — Vol. 6, no. 3. — P. 035039. DOI 10.1088/2053-1583/ab15ec. **IF=6.9 (Scopus, WoS)**
 7. Применение технологий пертракции и капиллярной конденсации на микропористых мембранах для комплексной подготовки нефтяного газа [Текст] / Петухов Д.И., **Поярков А.А.**, Елисеев А.А., и др. // Нефтяное хозяйство. — 2018. — № 11. — С. 51–57. DOI 10.24887/0028-2448-2018-11-51-57 (**Scopus, WoS**)
 8. Porous polypropylene membrane contactors for dehumidification of gases [Текст] / Petukhov D.I., Eliseev A.A., **Poyarkov A.A.**, et al. // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. — 2017. — Vol. 8, no. 6. — P. 798–803. DOI 10.17586/2220-8054-2017-8-6-798-803 (**WoS**)
 9. Очистка нефтяных газов от кислых компонентов с использованием метода пертракции на микропористых мембранах [Текст] / Петухов Д.И., **Поярков А.А.**, Чернова Е.А., и др. // Нефтяное хозяйство. — 2016. — №11. — С. 55–58. (**Scopus**)
 10. Method of extracting components of gas mixtures by pertraction on nanoporous membranes/ Eliseev, A. A., Petukhov, D. I., **Poyarkov, A. A.**, et al. // US Patent 010828599B2 2020-11-10.
 11. Патент №2626645 РФ Способ извлечения компонентов из природных и технологических газовых смесей пертракцией на нанопористых мембранах : №2016140487 : заявл. 14.10.2016 : опубл. 31.07.2017/ Елисеев Ан.А., Елисеев Ар.А., Петухов Д.И., **Поярков А.А.**, и др.; заявитель ПАО "НК "Роснефть". — 5 с. : ил.
 12. Патент №2672452 РФ Мембранный контактор для очистки природных и технологических газов от кислых компонентов : № 2018102871 : заявл. 25.01.2018 : опубл. 14.11.2018/ Елисеев Ан.А., Петухов Д.И., **Поярков А.А.** и др.; ПАО "НК "Роснефть". — 6 с. : ил.
 13. Патент №2718928 РФ Модифицированная нанопористая полимерная мембрана с улучшенными водоотталкивающими свойствами для мембранных контакторов и способ ее получения : № 2018147069 : заявл. 27.12.2018 : опубл. 15.04.2020/ Броцман В.А., Елисеев А.А., Петухов Д.И., **Поярков А.А.** и др.; заявитель МГУ. — 7 с. : ил.
 14. Патент №2729243 РФ Абсорбционно-конденсационный способ осушения природных и технологических смесей на нанопористых мембранах : №2019145178 : заявл. 30.12.2019 : опубл. 05.08.2020/ Петухов Д.И., Комкова М.А., **Поярков А.А.** и др.; МГУ. — 7 с. : ил.