

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова». Факультет наук о материалах



На правах рукописи

Поярков Андрей Александрович

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

Специальность 2.6.15. Мембраны и мембранная технология (технические науки)

Специальность 2.6.17. Материаловедение (технические науки)

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научные руководители:

доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор  
Лукашин Алексей Викторович  
кандидат химических наук  
Елисеев Андрей Анатольевич

Москва — 2024

## Оглавление

<b>Введение</b> . . . . .	5
<b>Глава 1. Литературный обзор</b> . . . . .	12
1.1 Классические технологии подготовки газа . . . . .	12
1.1.1 Методы низкотемпературной сепарации и конденсации . . .	13
1.1.2 Метод сверхзвуковой газодинамической сепарации . . . . .	15
1.1.3 Адсорбционные методы подготовки газов . . . . .	17
1.1.4 Абсорбционные методы подготовки газа . . . . .	20
1.1.5 Абсорбционные методы очистки газа от кислых компонентов	23
1.2 Мембранные материалы и технологии . . . . .	28
1.2.1 Абсорбционные методы очистки газа от кислых компонентов	28
1.2.2 Общие принципы мембранной подготовки газа . . . . .	38
1.2.3 Непористые полимеры для очистки и осушения газов . . . . .	41
1.2.4 Пористые мембранные материалы . . . . .	48
1.2.5 Очистка газовых смесей от кислых компонентов методом пертракции на пористых мембранных контакторах . . . . .	54
1.2.6 Примеры промышленных испытаний мембранного контактора . . . . .	58
1.3 Постановка задачи исследования . . . . .	65
<b>Глава 2. Экспериментальная часть</b> . . . . .	69
2.1 Объекты исследования . . . . .	69
2.2 Получение полипропиленовых волокон . . . . .	69
2.3 Методы модификации мембран . . . . .	72
2.3.1 Поверхностная модификация полуволоконных мембран методом фторирования . . . . .	72
2.4 Методы исследования микроструктуры и характеристик мембран .	75
2.4.1 Растровая электронная микроскопия . . . . .	75
2.4.2 ИК и КР спектроскопия. . . . .	76
2.4.3 Исследование контактного угла смачивания . . . . .	76
2.4.4 Исследование газопроницаемости мембран . . . . .	76
2.4.5 Газовая хроматография . . . . .	77
2.4.6 Малоугловая дифракция рентгеновского излучения при скользящем падении на синхротронном источнике . . . . .	78

2.4.7	Моделирование атомной структуры и транспорта молекул воды в мембранах оксида графена полуэмпирическими методами . . . . .	80
2.5	Исследования массопереноса в мембранных контакторах. . . . .	81
2.5.1	Очистка газа от кислых компонентов . . . . .	82
2.5.2	Осушение газов на мембранном контакторе газ-жидкость . . . . .	85
2.5.3	Исследование долговременной стабильности половолоконных мембран . . . . .	89
<b>Глава 3. Моделирование процессов массопереноса в мембранных контакторах . . . . .</b>		<b>91</b>
3.1	Моделирование удаления кислых газов в процессе пертракции раствором NaOH . . . . .	92
3.1.1	Основные уравнения связи. . . . .	94
3.1.2	Моделирование процесса пертракции. . . . .	101
3.2	Моделирование удаления кислых газов в процессе пертракции раствором МЭА . . . . .	102
<b>Глава 4. Обсуждение результатов . . . . .</b>		<b>107</b>
4.1	Характеристика микроструктуры, газопроницаемости и контактного угла смачивания нанопористых полых волокон, использованных в мембранных контакторах . . . . .	107
4.2	Осушение газовых смесей с использованием мембранных контакторов . . . . .	110
4.2.1	Абсорбционное осушение газа с использованием нанопористых мембранных контакторов . . . . .	111
4.2.2	Комбинированный абсорбционно-рефрижераторный способ осушения газов с использованием нанопористых мембранных контакторов . . . . .	115
4.3	Удаление кислых компонентов из газовых смесей с использованием нанопористых мембранных контакторов . . . . .	125
4.3.1	Удаление кислых газов в процессе пертракции раствором NaOH . . . . .	126
4.3.2	Удаление кислых газов в процессе пертракции раствором МЭА . . . . .	139

4.3.3	Извлечение меркаптанов (RSH) . . . . .	145
4.3.4	Изучение долговременной стабильности половолоконных мембранных контакторов . . . . .	147
4.4	Поверхностная модификация половолоконных мембран . . . . .	154
4.5	Композиционные мембраны на основе оксида графена . . . . .	159
4.6	Анализ эффективности мембранных контакторов в процессах очистки и осушения газа . . . . .	171
4.7	Технико-экономическая оценка мембранных контакторов для систем очистки и осушения газов . . . . .	176
<b>Заключение . . . . .</b>		<b>186</b>
<b>Список литературы . . . . .</b>		<b>188</b>
<b>Список иллюстративного материала (рисунки) . . . . .</b>		<b>209</b>
<b>Список иллюстративного материала (таблицы) . . . . .</b>		<b>222</b>

## Введение

**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  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ , 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  $\text{CO}_2$  в продуктивном газе может достигать 2 об. %, то содержание сероводорода не должно превышать  $7 \text{ мг/м}^3$ , что соответствует степени извлечения 99.995 % при содержании в сырьевом газе до 10 об. %. Существующие технологии сероочистки в условиях постоянно растущего содержания  $\text{H}_2\text{S}$  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  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  (а для холодных регионов  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

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  $32 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  требуется селективность мембраны по паре  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  более 200 при коэффициентах проницаемости мембраны по воде – более 5000 Баррер [63], для очистки газа от сероводорода до  $7 \text{ мг/м}^3$  селективность по паре  $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$  должна составлять более 1000 при аналогичной проницаемости [200]. Таких показателей удастся достичь только с использованием в качестве материала мембраны специфических полимерных

композиций: сульфонированного полиамид-имида, полиамидных сополимеров, 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 являются:

рами, 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  $\text{H}_2\text{S}$  и менее  $0.01\%$  по  $\text{CO}_2$  при начальном содержании 2-10%, используя в качестве абсорбентов растворы щелочи и моноэтаноламина. С использованием контроля продолжительности контакта фаз экспериментально установлена возможность селективного удаления  $\text{H}_2\text{S}$  из газовых смесей, содержащих избыток  $\text{CO}_2$ , с формальной селективностью экстракции, превышающей 1500. Продемонстрирована возможность осушения газов с использованием триэтиленгликоля до точки росы по воде ниже  $-15^\circ\text{C}$  с удалением более 95% паров воды. При этом использование комбинированной мембранно-абсорбционной технологии с охлаждаемым абсорбентом позволяет дополнительно увеличить энергоэффективность установок на 10-30% 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 PM7 [171] в MORAC2016 [170].

**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  $-15^{\circ}C$  с использованием растворов триэтиленгликоля в качестве абсорбентов;
  - осушение влагонасыщенных газовых сред до точки росы подготовленного газа по воде менее  $-30^{\circ}C$  в комбинированном абсорбционно-конденсационном процессе;
  - очистку газовых сред от кислых компонентов с начальным содержанием кислых газов до 10% до остаточного содержания менее  $7 \text{ мг/м}^3$  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 мембранно-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.
6. Технико-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, ретентатного 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\_а), 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, 4 глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 223 страницы, включая 87 рисунков и 27 таблиц. Список литературы содержит 216 наименований.

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1 Классические технологии подготовки газа

Как уже отмечалось во введении, классические технологии подготовки газа во многом направлены на снижение содержания кислых и конденсируемых компонентов для снижения коррозионной нагрузки на машины и элементы трубопроводов. От технологии подготовки газов непосредственно зависит качество выполнения технологических процессов в промышленности, а также срок службы оборудования. В различных станах приняты международные стандарты, предъявляющие требования к подготовке газа для трубопроводного транспорта (Таблица 1.1). Низкие предельные содержания кислых и конденсируемых компонентов в данных стандартах накладывают серьезные требования на качество подготовки газа. Тогда как добываемые природные газы, как правило, являются достаточно чистыми и содержат небольшое количество загрязняющих компонентов, газы, выделяющиеся при добыче нефти (30-300 м<sup>3</sup> газа на 1 т нефти) оказываются существенно загрязненными. Попутные газы отличаются меньшим содержанием метана и повышенным содержанием тяжелых углеводородов (см. Таблица 1.2). Наряду с углеводородами, попутные газы как правило содержат N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, COS, CS<sub>2</sub>, меркаптаны, тиофены, He, Ar, а также пары H<sub>2</sub>O. При этом, содержание кислых компонентов в природном газе может составлять доли процентов, а в продуктах сепарации нефти достигать 20% (Таблица 1.2). В целом, при уменьшении давления извлекаемого газа существенно увеличивается содержание тяжелых углеводородов и кислых компонентов. Аналогично, содержание тяжелых углеводородов и кислых компонентов растет по мере выработки месторождений. Для попутных газов давление существенно падает в зависимости от ступени сепарации нефти (I ступень – 0,5-2,0 МПа, II ступень - 0,3-1,0 МПа, III ступень - 0,1-0,4 МПа). Низкое давление газа и высокое содержание кислых компонентов во многом определяет сложность и нецелесообразность его очистки (особенно – в условиях малых месторождений), и он как правило направляется на сжигание, значительно увеличивая углеродный след производств.

Традиционными методами газоподготовки являются низкотемпературная сепарация (НТС), сверхзвуковая газодинамическая сепарация, адсорбция, абсорбция и мембранное газоразделение. Следует отметить, что использование

газодинамических методов, адсорбции, равно как и традиционных схем мембранного разделения требует использования газа высокого давления ( $>20$  бар), тогда как компримирование газа оказывается невозможным при высоких содержаниях кислых компонентов. Очистка газа от кислых компонентов также требуется при использовании компрессорных агрегатов перед подачей газа на установки НТС [208]. При этом остаточное содержание сероводорода должно составлять не более 0,001%, углекислого газа – 0,02%. Таким образом, особое значение в подготовке газа приобретают методы очистки и осушения газа низкого давления. Среди традиционных подходов такую возможность предоставляют только абсорбционные методы.

Контроль влагосодержания газов также является одним из ключевых факторов, определяющих надежность и срок службы газотранспортных систем. Влажность трубопроводного газа регламентируется международными стандартами наряду с содержанием кислых компонентов (Таблица 1.1). Влагосодержание газовых потоков оказывается также крайне важно для функционирования воздушных систем отопления, вентиляции и кондиционирования. Особое место занимают задачи осушения технических газов для пневматических систем, чистых комнат [2], химической и биохимической промышленности [28], где требуется точка росы ниже  $-20^{\circ}\text{C}$ . Традиционными технологиями удаления водяных паров из газовых смесей являются рефрижераторная [160] и сорбционная технологии твердыми [10] или жидкими [101; 143; 150] сорбентами. Для высокопроизводительных установок предпочтительнее оказываются методы с использованием жидкого абсорбента или рефрижераторные [7; 123].

Несмотря на то, что традиционные методы широко применяются в технологических процессах, они крайне энергозатратны в части охлаждения газа или регенерации абсорбентов/адсорбентов, а также требуют значительных капитальных вложений.

### **1.1.1 Методы низкотемпературной сепарации и конденсации**

Очистка газа от тяжелых углеводородов, водяных паров и, частично, от кислых компонентов данными методами заключается в ступенчатой сепарации газожидкостной смеси с применением низких температур ( $-30^{\circ}\text{C}$  и ниже) на по-

Таблица 1.1 — Международные требования к подготовке природного газа для трубопроводного транспорта

	Массовая концентрация $H_2S$ , мг/м <sup>3</sup> , не более	Массовая концентрация меркаптановой серы, мг/м <sup>3</sup> , не более	Массовая концентрация общей серы мг/м <sup>3</sup> , не более	$CO_2$ , %	Точка росы $C_3^+$ , °C	Точка росы $H_2O$ , °C
Евросоюз	<5-10	6-15	10-100	2,5-6	0 – 2	-5 – -8
СТО Газпром 089-2010	7	16	30	0,1-2,5	-2 – -10	-10 – -20
США	4-15		70	не более 4% (+ $N_2$ )	4,5	-39 – -45 (1 атм.)
Азиатско-Тихоокеанский регион (АТР)	5-10		10-60	2-6	0 – -5	0 – -5

Таблица 1.2 — Типичные содержания кислых компонентов в природном газе и продуктах сепарации нефти

	Давление, бар	Содержание $H_2S$ , %	Содержание меркаптановой серы, мг/м <sup>3</sup>	Массовая концентрация общей серы мг/м <sup>3</sup>	$CO_2$ , %	Точка росы $C_3^+$ , °C	Точка росы $H_2O$ , °C
Природный газ [216]	50-200	<<0.1 (до 100 мг/м <sup>3</sup> )	<<100	<<1000	<2	По давлению пласта	По давлению пласта
Продукты сепарации нефти							
I ступень	5-20	<<1 (до 100 мг/м <sup>3</sup> )		<100	0,1	0-10	0-10
II ступень [196]	4-10	<1	<100	<1000	0,2	15	17
III ступень [196]	1-5	<10%	<3000	<30000	1	19	19

следней ступени сепарации и рекуперацией холода, получаемого за счет энергии пласта (низкотемпературная сепарация) или холодильного цикла (низкотемпературная конденсация). Охлаждение газа при низкотемпературной сепарации происходит путем его дросселирования через клапан Джоуля-Томсона, либо за счет расширения в турбодетандерах. Их холодопроизводительность выше, чем у клапанов Джоуля-Томсона, поэтому, в большинстве установок НТС применяются турбодетандерные агрегаты.

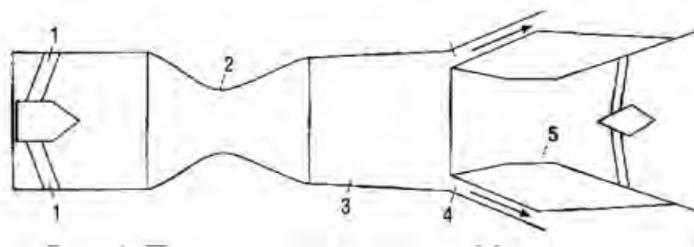
По мере выработки месторождения и снижения пластового давления метод НТС становится менее эффективным и вместо него используется низкотемпературная конденсация (НТК). В методе НТК наряду с дросселированием (или расширением в турбодетандерах), используется искусственное охлаждение за счет испарения хладагента (пропан, аммиак, каскадный пропан-этановый холодильный цикл). Метод НТК позволяет извлекать до 90% этана, 99% пропана и более тяжелых углеводородных фракций. В отличие от метода НТС данный метод не требует высокого входного давления газа, что существенно упрощает его использование для очистки и подготовки нефтяного газа второй и третьей ступеней сепарации.

Технологически режим установки низкотемпературной сепарации зависит от термодинамической характеристики месторождения, химического состава газа и конденсата, а также требований к конечной продукции. Преимуществами данной технологии являются крайне низкие эксплуатационные и капитальные затраты, а недостатками – снижение эффективности в процессе разработки месторождения, низкая степень извлечения компонентов из тощих газов, а также необходимость реконструкции в случае исчерпания дроссель-эффекта.

### **1.1.2 Метод сверхзвуковой газодинамической сепарации**

Перспективной технологией подготовки природного и попутного газа к транспортировке и переработке является сверхзвуковая газодинамическая сепарация (ГДС, Supersonic separation, SSS, 3S-сепарация) [83; 175; 213]. Метод основан на охлаждении газовой смеси в процессе ее адиабатного расширения в конфузорно-диффузорных соплах Лавалья с последующим отделением двухфазной газоконденсатной смеси от центрального очищенного потока газа посред-

ством целевого отбора. На рисунке 1.1 представлена принципиальная схема сверхзвукового сепаратора.



1- форкамера с завихряющим устройством; 2 – сопло Лавалья; 3 – рабочая секция;  
4 – двухфазный сепаратор газ-жидкость; 5 – диффузор

Рисунок 1.1 — Принципиальная схема сверхзвукового сепаратора

Конструкционно, сверхзвуковой сепаратор состоит из четырехтрубных секций, соединенных фланцами, движущиеся части в системе отсутствуют. Входной поток пластового газа (давление 60-200 атм.,  $T$  от 5 до 25 °С, содержание влаги до 20 об. %) закручивается на лопатках завихрителя в форкамере (1, ускорение до 100000  $g$ ). Далее газ поступает в сопло Лавалья (2), где резко повышается его скорость до величины, большей, чем скорость распространения звука в газе (величина тангенциальной составляющей скорости потока составляет 200-400 м/с). При этом, часть потенциальной энергии молекул газа переходит в кинетическую, резко снижается давление в газе (до 30 атм.), что приводит к его сильному охлаждению ( $\Delta T=70^\circ\text{C}$  и более). Как следствие, формируются субмикронные капли водяных паров и углеводородов с дальнейшим ростом капель конденсата в результате их активной коалесценции в турбулентном потоке. В рабочей секции (3) (давление 30-50 атм.,  $T = -80/-40$  °С) продолжается рост капель конденсата, под действием центробежных сил формируется пристеночный пограничный газо-жидкостный слой, при этом центральное ядро потока газа оказывается очищенным от примесей влаги и углеводородов. В двухфазном газожидкостном сепараторе (4) реализуется разделение газоконденсатной смеси. В диффузоре (5) осуществляется торможение потока и повышается его давление. Очищенный газ подается в систему трубопроводного транспорта после необходимого компримирования.

Одними из главных преимуществ технологии является простота конструкции и малый диаметр сверхзвукового сопла, что существенно уменьшает габариты установки. Кроме того, сверхзвуковые установки не содержат движущихся

частей, следствием чего является простота эксплуатации и технического обслуживания. Операционные затраты метода также существенно ниже по сравнению с традиционными методами.

### 1.1.3 Адсорбционные методы подготовки газов

Адсорбционный метод осушения и очистки газов основывается на поглощении нежелательных компонентов газа поверхностью твердого вещества (адсорбента). Традиционно, в качестве адсорбентов используются силикагели, активированный гамма-оксид алюминия, цеолиты 4А (NaX) и 3А (KX) (Таблица 1.3). Физическая адсорбция на твердых носителях применяется в промышленности с начала 1950-х годов.

Таблица 1.3 — Свойства промышленных адсорбентов

Показатель	Силикагель	Оксид алюминия	Цеолит 4А
Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	650-750	325-360	600-800
Температура регенерации, °С	190	160-220	200-315
Минимальное значение ТТРв, °С	-60	-75	-100

Для процессов глубокой очистки газов наиболее эффективными являются цеолиты (молекулярные сита), представляющие собой алюмосиликаты с упорядоченной каркасно-полостной структурой. В зависимости от структуры каркаса размер его каналов может варьироваться в диапазоне от 2 до 15 Å [20; 162]. Неоспоримым преимуществом цеолитов является их способность одновременно эффективно удалять пары воды, углекислый газ и сероводород из очищаемого газа. Поверхность цеолитов покрыта гидрофильными ОН-группами, поэтому наибольшее сродство цеолиты проявляют к полярным молекулам. При пропускании газа через слой сухого цеолита поглощаемые компоненты газовой смеси адсорбируются с различной скоростью. В течение короткого интервала времени в слое адсорбента появляется несколько адсорбционных зон, которые образуются и перемещаются по слою адсорбента в направлении потока газа.

В работе [25] была изучена адсорбция компонентов смеси, содержащей 0,075 мол% H<sub>2</sub>S и 1,4 мол. % CO<sub>2</sub>, насыщенной водяными парами, на цеолите 5А (рисунок 1.2). За счет высокой концентрации, углекислый газ быстро поглощался

цеолитом, и время его выхода из колонки составило порядка 30 минут. Молекулы  $\text{CO}_2$  постепенно вытеснялись сероводородом и, далее наиболее полярным компонентом смеси – водой.

Стандартная схема установок адсорбционной очистки включает два параллельных адсорбера. Тогда как один из адсорберов используется для очистки газа, второй адсорбер находится на стадии регенерации. Газ для регенерации, как правило, отбирается из потока осушенного газа и компрессором через печь подогрева подается через регенерируемый адсорбер. Отработанный газ регенерации охлаждается и поступает в сепаратор С-2, где из газа отделяются сконденсировавшиеся десорбированные компоненты. После второго сепаратора газ возвращается во входной сепаратор и повторно проходит весь цикл. Типовые операционные условия установки адсорбционного осушения приведены в таблице 1.4

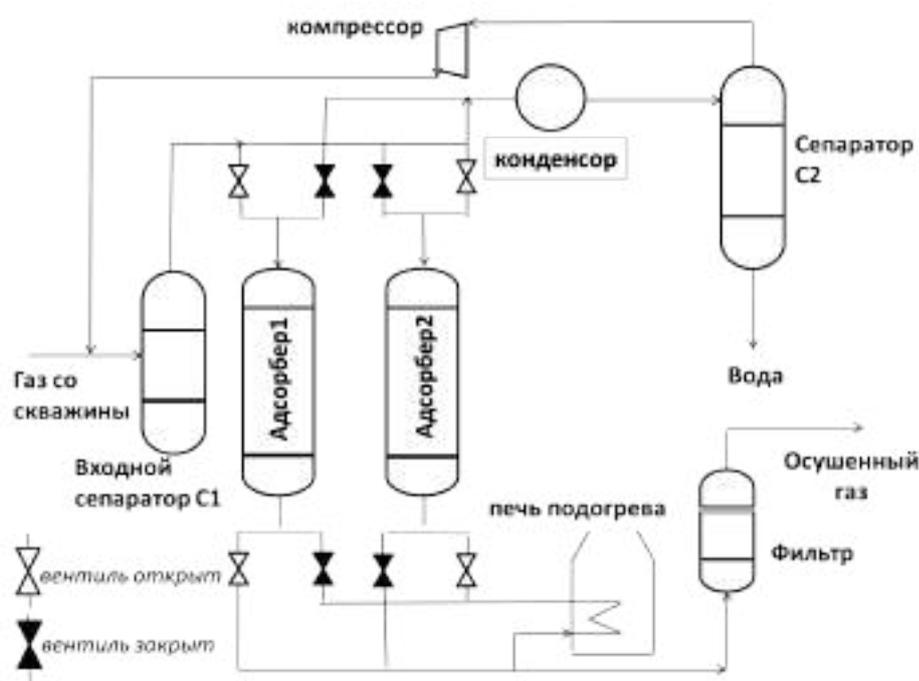


Рисунок 1.2 — Классическая схема установки адсорбционной очистки

Следует подчеркнуть, что все адсорбенты в процессе эксплуатации постепенно теряют свою активность [92; 122; 152]. Снижение адсорбционных свойств вызвано уменьшением удельной площади поверхности адсорбента в результате многократных регенераций. Амины, ингибиторы коррозии и гликоли не удаляются целиком в процессе регенерации и вызывают постепенную дезактивацию цеолита. Для предотвращения дезактивации адсорбента на входной линии адсорбера должен быть установлен эффективный фильтр, также возможно использование жертвенного слоя более дешевого адсорбента, который поглощает инактивирующие компоненты газовой смеси. Кроме того, в случае высоких концентраций

Таблица 1.4 — Типовые условия эксплуатации установки адсорбционной очистки

Параметр	Величина
Поток сырого газа	0,3 – 42 106 м <sup>3</sup> /день
Перепад давления, кПа	35-60
Время цикла, ч	От 4 до 24. Оптимальное время 8 часов
Условия адсорбционного цикла	Давление: 100 бар
	Температура: 10-45 °С
Условия цикла регенерации	Давление: 100 бар или ниже
	Температура: 200-315 °С

сероводорода в очищаемом газе каталитическая активность цеолита 4А может привести к ускорению формирования сульфида карбонила по реакции [92]:



Данный продукт способен блокировать поры цеолита, хотя и образуется в незначительных количествах. В целом, полную замену цеолитов, как правило, необходимо проводить каждые 2-3 года.

Капитальные и операционные затраты при использовании адсорбционных технологий как правило, достаточно высоки и превышают затраты на абсорбционные технологии, однако эти затраты оправданы при необходимости в высоком качестве подготовленного газа. Для очистки газа по кислым компонентам, целесообразно применять адсорбцию при низких концентрациях H<sub>2</sub>S [38; 94; 131; 188]. Ключевым недостатком адсорбционной технологии является требование по высокому давлению входящего газового потока (как правило более 50 бар), поскольку с уменьшением парциального давления извлекаемых компонентов емкость адсорбента существенно падает (рисунок 1.3). Это определяет области применения адсорбционных технологий для подготовки природного газа и практически полную непригодность для очистки продуктов сепарации нефти. Для подготовки газа низкого давления были предложены нерегенерируемые высокоактивные твердые адсорбенты на основе оксидов железа [80], однако, применение данной технологии сопряжено с необходимостью утилизации больших объемов насыщенного

адсорбента и целесообразно исключительно в случае невысокого загрязнения газа.

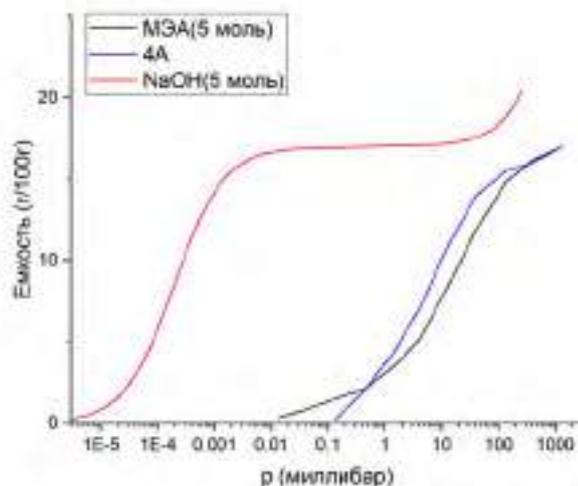


Рисунок 1.3 — Зависимость емкости жидких абсорбентов (МЭА, NaOH) и цеолита 4A от парциального давления  $H_2S$

#### 1.1.4 Абсорбционные методы подготовки газа

Абсорбционный метод осушения и очистки газов основан на поглощении примесей жидкими абсорбентами. В зависимости от задачи газоподготовки, традиционно, в качестве абсорбентов используются водные растворы гигроскопичных солей (контроль влажности в зданиях), ди- или триэтиленгликолей (осушение промышленных газов по воде), спиртов (осушение промышленных газов по воде и углеводородам), моно-, ди- и триэтаноламинов (очистка от кислых компонентов) и щелочей (очистка от кислых компонентов и меркаптанов).

В системах осушения газа жидкие абсорбенты обычно используются для достижения умеренного давления водяного пара с точкой росы подготавливаемого газа в диапазоне от  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Основным недостатком абсорбционного осушения является довольно высокий расход энергии, необходимый для процесса регенерации абсорбента. Кроме того, использование растворов гигроскопических солей сопряжено с проблемами коррозии и кристаллизации соли [150]. При осушении растворами гликолей (Таблица 1.5). Чаще всего используется высококонцентрированный триэтиленгликоль (ТЭГ), либо диэтиленгликоль (ДЭГ).

Таблица 1.5 — Сравнительная характеристика гликолей [1]

Спирт	Формула	Вязкость, сП, 25 С (60 С)	Температура регенерации, С
Этиленгликоль	$C_2H_6O_2$	16,5 (5,08)	
Диэтиленгликоль	$4H_{10}O_2$	28,2 (7,6)	160
Триэтиленгликоль	$6H_{14}O_4$	37,3 (9,6)	180
Тетраэтиленгликоль	$8H_{18}O_5$	39,9 (10,2)	200

Метод гликолевой осушки позволяет удалить влагу из природного газа и ПНГ до уровня 100-200 ppm (ТТРВ от -15 до -20 °С при давлении 40 бар).

Типовая схема установки гликолевой осушки представлена на рисунке 1.4. Традиционно, установка содержит два блока: блок абсорбции водяных паров и блок регенерации абсорбента. Влажный газ подается на в нижнюю секцию гликолевого абсорбера насадочного или тарелочного типа. Гликоль подается противотоком, насыщается водяными парами и отводится через нижнюю секцию абсорбера через теплообменник в регенератор. Далее гликоль подается в испаритель с отделением абсорбированных газов. В ребойлере происходит нагрев и отгонка водяных паров от гликоля.

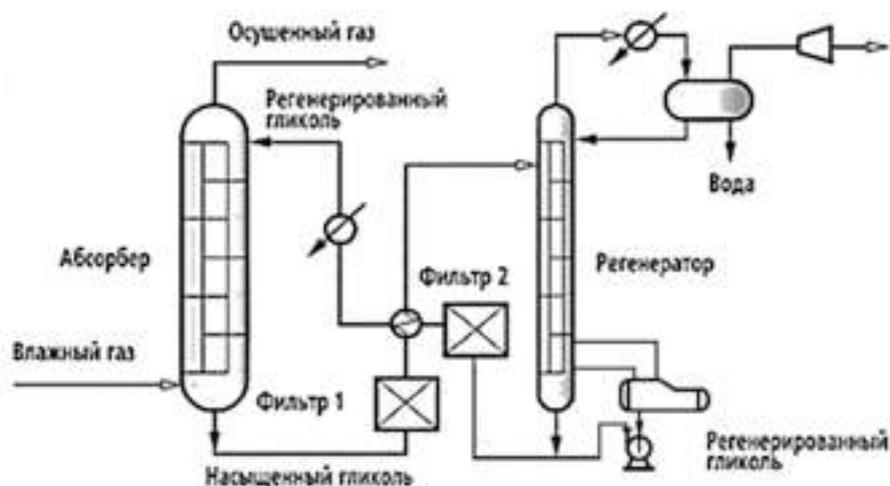


Рисунок 1.4 — Схема установки традиционного осушения газа гликолями

Условия гликолевой осушки определяются требуемой глубиной осушения газа (Таблица 1.6). Точка росы газа по воде определяется числом тарелок в абсорбере, концентрацией регенерированного гликоля, а также скоростью его циркуляции. Наибольшее влияние на значение точки росы подготовленного газа оказывает концентрация гликоля, поступающего в абсорбер (Таблица 1.7). На промышленных установках при температуре ребойлера 204,4 °С и атмосферном давлении получают регенерированный триэтиленгликоль концентрации 98-98,7%.

Таблица 1.6 — Типовые условия проведения процесса гликолевой осушки

Абсорбция	Р = 139 атм., Т = 16-38 °С, перепад давления 34-69 кПа, скорость циркуляции гликоля 17-42 л/кг (паровой влаги)
Десорбция	Т (ребойлер) = 204 °С; давление/температура испарителя 4,5-6,2 атм./60 °С
Общие потери гликоля, л/млн.м <sup>3</sup>	3,3
В т.ч. испарение, л/млн.м <sup>3</sup>	1,6

Таблица 1.7 — Равновесная точка росы газа по влаге при его осушении растворами ДЭГ и ТЭГ

Температура контакта, °С	Концентрация раствора					
	98,0 масс. %		99,0 масс. %		99,5 масс. %	
	ДЭГ	ТЭГ	ДЭГ	ТЭГ	ДЭГ	ТЭГ
5	-24,0	-31,5	-31,7	-38,0	-36,0	-44,0
10	-20,6	-27,1	-28,5	-35,3	-34,5	-41,7
20	-14,4	-20,0	-21,7	-28,4	-27,8	-35,0
30	-6,2	-13,3	-15,2	-22,5	-21,7	-27,8
35	-2,4	-8,0	-11,5	-18,5	-18,8	-25,1
40	+0,7	-5,0	-9,2	-15,8	-15,8	-23,0

Максимальная величина депрессии точки росы газа, осушаемого гликолем с концентрацией 98,9-99,9 масс. %), достигает 89 °С (для абсорбера с 16 контактными тарелками, температуре контакта не выше 60 °С и удельном орошении 66,8 л ТЭГ на 1 кг паровой влаги).

В промышленных абсорберах достичь равновесной точки росы оказывается невозможно. Как правило, ТТРВ газа на выходе из абсорбера на 5-11 °С превышает ее равновесное значение [214]. Поэтому, с учетом реальных условий эксплуатации установки, необходима более высокая концентрация гликоля. Например, в летний период, когда температура осушаемого газа высока, при температуре контакта газ-ТЭГ, равной 30 °С, применяют 98,6% раствор ТЭГ для достижения точки росы по воде -16 °С (давление подготовленного газа – 4,0 МПа).

Аппараты регенерации гликоля, по сути, представляют собой отпарную колонну. Пары, выходящие из колонны регенерации, состоят практически из чистой воды вследствие большой разницы температур кипения воды и гликолей. Степень

конденсации паров должна быть довольно высокой, чтобы минимизировать потери гликоля. Процесс регенерации гликоля можно рассчитать, как ректификацию смеси «вода-ТЭГ».

Первым и главным этапом при проектировании установок гликолевой осушки является установление концентрации гликоля, необходимой для достижения требуемой температуры точки росы по воде. Концентрация и, соответственно, вязкость гликоля при заданной температуре и давлении, в свою очередь, определяет скорость циркуляции гликоля, а также энергетические затраты на процесс регенерации абсорбента. С учетом многофакторности процесса, проведение точных расчетов связано со значительными сложностями. Поэтому, в настоящее время научные разработки, в основном, направлены на создание новых и оптимизации существующих методов расчета абсорберов [12—14; 125].

В качестве альтернативы, в ряде работ предлагается регенерация гликоля методом первапорации с использованием керамических, а также полимерных полуволоконных мембран [135]. Важным достоинством первапорации является исключение риска перегрева гликоля, а, следовательно, снижение вероятности его быстрой деградации. Известны способы регенерации органических растворителей с помощью кремний-органических мембран HybSi (Energy Research Centre of the Netherlands), а также с помощью мембран SepraTek на основе селективного слоя из поливинилового спирта [44], но данный материал существенно уступает мембранам HybSi в химической стабильности, а также эффективности регенерации гликоля.

Метод гликолевой осушки является традиционным способом удаления водяных паров из ПНГ и природного газа на промышленных установках. Кроме того, абсорбционные блоки могут встраиваться в технологические схемы для разгрузки стандартных адсорбционных установок осушки газа на цеолитах.

### **1.1.5 Абсорбционные методы очистки газа от кислых компонентов**

Абсорбционные методы очистки газа от кислых компонентов представлены методами аминовой и щелочной очистки. Аминовая очистка предполагает поглощение кислых газов растворами алканоламинов с их последующей десорбцией и дальнейшей утилизацией. Водные растворы аминов представляют собой слабые

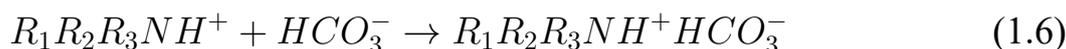
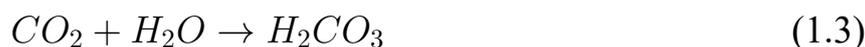
основания, способные к нейтрализации кислых компонентов ПНГ. Удаление  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  реализуется в два этапа:

- Физическая абсорбция: поглощение кислого газа раствором амина. Движущая сила процесса: парциальное давление кислого газа;
- Химическая реакция между слабоосновным амином и кислым газом с формированием солей. Движущая сила процесса: химическое сродство амина к кислому газу.

Строение молекул амина, его физические свойства во многом определяют эффективность (емкость раствора по кислому газу), а также избирательность процесса абсорбции (Таблица 1.8). Химия процесса взаимодействия аминов с сероводородом и углекислым газом существенно различается. Во многом взаимодействие с аминами определяется молекулярной структурой последних (первичные, вторичные и третичные амины). Сероводород активно реагирует со всеми аминами с формированием гидросульфида:



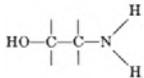
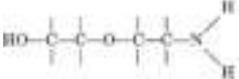
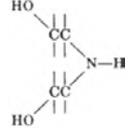
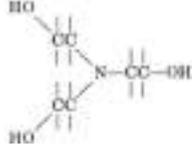
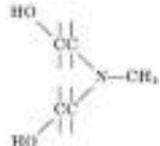
В свою очередь, для  $\text{CO}_2$  существует два механизма реакции с аминами. Первый наиболее характерен для третичных аминов и выражается следующими реакциями:



В данном механизме лимитирующей является реакция (1.3): формирование гидрокарбонат-иона. Данная стадия является медленной, поскольку скорость диссоциации угольной кислоты крайне низка. Как следствие, скорость реакции  $\text{CO}_2$  с амином оказывается существенно ниже, чем в случае сероводорода.

Второй механизм поглощения  $\text{CO}_2$  может реализоваться при наличии N-H связи в молекуле амина, то есть в случае использования первичных и вторичных

Таблица 1.8 — Сравнительная характеристика алканоломинов

Амин	Структурная формула	Ткип, °С (1 атм)	Давление паров, мм.рт.ст. (20 °С)	Концентрация раствора, масс.%
Моноэтаноламин (МЭА)		171	0,36	15-20
2(2-аминоэтокси)-этанол (ДГА)		221	0,01	40-60
Диэтаноламин (ДЭА)		Разлагается	0,01	25-30
Триэтаноламин (ТЭА)		360	0,01	15-20
Метилдиэтаноламин (МДЭА)		247	0,01	35-55

аминов. При этом образуются карбамат-ионы:



Гидролиз карбамата  $R_1R_2NCO_2^-$  по реакции (1.10) приводит к медленной регенерации амина. Высокая стабильность карбамата и его медленный гидролиз до амина является причиной того, что емкость аминного раствора по  $CO_2$  не превышает 0,5:1 даже при высоком парциальном давлении  $CO_2$ .

Скорость взаимодействия  $CO_2$  и  $H_2S$  с растворами первичных и вторичных аминов отличается несущественно. Поэтому применение таких растворов

позволяет практически целиком извлечь оба кислых газа из ПНГ. Напротив, с третичными аминами диоксид углерода реагирует исключительно по первому механизму. Поэтому использование третичных аминов (в частности, МДЭА и смесей на его основе) предполагает селективное извлечение сероводорода из ПНГ, даже в присутствии высоких концентраций  $\text{CO}_2$ .

Моноэтаноламин (МЭА) является наиболее основным из всех используемых аминов [48; 212]. Он характеризуется довольно высокой емкостью по кислым газам (0,45-0,52 моль газа/моль амина). Использование данного амина эффективно для одновременного удаления  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  из природного и попутного нефтяного газа. К основным недостаткам МЭА относится высокое давление паров, что приводит к значительным потерям амина в процессе парообразования, а также формирование труднорастворимых солей с  $\text{CO}_2$  и сульфидом карбонила. Кроме того, высокие значения теплоты реакции МЭА с кислыми газами требуют существенных энергетических затрат на его регенерацию. В настоящее время коммерчески доступны смеси аминов, в которые дополнительно введены ингибиторы коррозии и пенообразования. Выбор композиции аминного раствора определяется химическим составом газа, условиями его подготовки, селективностью процесса, а также требуемой чистотой газа.

Схема установки аминовой осушки традиционно включает блоки абсорбции и регенерации насыщенного амина (Рисунок 1.5). Газ, обогащенный кислыми компонентами, поступает во входной скруббер для очистки от механических частиц и капельной влаги. Под давлением 5-7 бар и при температуре 30-32°C газ направляется в нижнюю часть контактора (абсорбера), где противотоком осуществляется подача раствора амина ( $T = 38-40^\circ\text{C}$ ). В процессе контакта газа с аминным раствором происходит удаление кислых компонентов и повышение температуры газа. Реакционные процессы происходят, в основном, в нижней части контактора, где, в результате выделения тепла, температура может достигать 80°C. Очищенный газ с температурой порядка 40°C поступает на дальнейшую переработку. Аминовый раствор, насыщенный кислыми газами, направляется через расширительный бак и теплообменник в отпарную колонну, где происходит его регенерация и удаление кислых газов. Из ребойлера через рекуперативный теплообменник и охлаждающий воздушный теплообменник регенерированный амин с температурой 38-40°C поступает в абсорбционную колонну.

Помимо установок, использующих регенерируемые абсорбенты на основе аминов, достаточно широко используются абсорбционные установки с нерегене-



Рисунок 1.5 — Схема установки традиционной аминовой очистки газа

рируемыми щелочными абсорбентами. Во многом использование нерегенерируемых щелочей в качестве абсорбентов определяется возможностью извлечения низших меркаптанов, также проявляющих кислую реакцию.

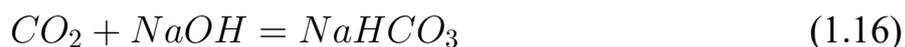
Связывание сероводорода и меркаптанов раствором  $\text{NaOH}$  происходит с получением гидросульфида натрия ( $\text{NaHS}$ ) меркаптидов ( $\text{NaRS}$ ) и гидрокарбоната натрия ( $\text{NaHCO}_3$ ) по следующим реакциям:



В реакции (1.11)  $\text{NaOH}$  частично реагирует с  $\text{CO}_2$ , при этом расход щелочи традиционно учитывается коэффициентом 1,2. Образовавшийся  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  также частично взаимодействует с сероводородом с образованием гидросульфида и гидрокарбоната натрия:



При избытке кислого газа образуются  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{NaHCO}_3$ :



Гидрокарбонат натрия образуется также при взаимодействии  $Na_2CO_3$  с  $CO_2$  и водой:



Основными реакциями, описывающими процессы, происходящие при сероочистке газов, являются реакции (1.11) и (1.15), где происходит химическое связывание сероводорода. Селективная сероочистка возможна из-за различия физических и химических свойств углекислого газа и сероводорода. Направление процесса (в сторону поглощения сероводорода или углекислого газа) зависит от концентрации  $H_2S$  и  $CO_2$ , pH, давления и температуры газа.

Традиционно щелочную сероочистку газов проводят с использованием контакторных устройств: абсорбционных колонн (аналогичных колоннам для аминной очистки) и скрубберов. Использование последних оказывается возможным благодаря высокой скорости реакции сероводорода со щелочными абсорбентами. Диаметр скруббера традиционно рассчитывается таким образом, чтобы средняя скорость газа, отнесенная ко всему сечению скруббера, составляла 0,06—0,2 м/сек. Внутренний объем скруббера заполняют насадкой с удельной площадью 100 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>. Сверху насадка орошается раствором NaOH, а поток газа организуют снизу, навстречу стекающему раствору. Использование щелочных абсорбентов позволяет осуществлять глубокую очистку газа от кислых компонентов, а также извлекать 90% легких меркаптанов. Насыщенный абсорбент утилизируют закачкой в пласт через систему поддержания пластового давления.

## 1.2 Мембранные материалы и технологии

### 1.2.1 Абсорбционные методы очистки газа от кислых компонентов

Мембранные технологии газоразделения основываются на селективном транспорте компонентов газовых смесей через мембрану, разделяющую мембранный элемент на две рабочие камеры, в которых поддерживаются различные давления и составы смеси. В настоящее время встречается несколько классификаций мембран, используемых в процессах газоразделения. Исходя из химической

природы материала, мембраны можно разделить на две большие группы: полимерные и неорганические мембраны, также, отдельно следует упомянуть импрегнированные мембраны с жидкостью в порах. Неорганические мембраны можно разделить на керамические, металлические, металлокерамические, стеклянные и углеродные. Морфологически мембраны разделяются на твердые синтетические мембраны, на пористые и непористые, структурно-симметричные и асимметричные, по материалу – на композиционные и однородные, конфигуративно – на плоскорамные, трубчатые и полволоконные. В зависимости от решаемой задачи выбирается мембранный материал, наиболее полно удовлетворяющий требованиям селективности, производительности и стабильности по отношению к компонентам разделяемой смеси. При этом механизм массопереноса может существенно различаться для различных материалов. В первую очередь различия в механизмах массопереноса заключаются в использовании пористых и непористых сред.

#### 1.2.1.1 Массоперенос в непористых мембранных материалах

Непористые мембранные материалы в основном представлены широким классом полимерных мембран. Полимерные мембраны составляют более 75% мембранных материалов, используемых в процессах газоразделения [15—17; 91]. Ввиду отсутствия системы открытых пор, в таких материалах возможность фазового переноса компонентов исключается. Механизм массопереноса газа в полимерах описывается моделью «растворения-диффузии» (solution-diffusion mechanism) [70]. Согласно модели, переход газа через мембрану происходит в несколько этапов: адсорбция молекул газа на поверхности мембраны, растворение в поверхностном слое, диффузия сквозь мембрану и десорбция газа на противоположной стороне мембраны. Движущей силой процесса разделения служит разность химических потенциалов компонентов входного и выходного потоков [205; 215].

Коэффициент проницаемости полимеров определяется произведением коэффициента растворимости ( $S$ ) и коэффициента диффузии ( $P$ ) пенетранта:

$$P = S \cdot D \quad (1.18)$$

Таким образом проницаемость полимера зависит как от коэффициента диффузии, свойств газа и мембранного материала, так и внешних условий, включая температуру и давление газа [10; 150]. Существенную роль при диффузии газов в полимерах играет образование микрополостей, определяемое локальной динамикой теплового движения полимерных сегментов, которая существенно различается для материалов в высокоэластичном и стеклообразном состоянии. Для аморфных полимеров при температурах выше температуры стеклования  $T_g$  тепловой энергии оказывается достаточно, чтобы преодолеть затруднения во вращении боковых групп полимерной цепи и взаимодействия между соседними цепями. Это приводит к высокой степени подвижности цепей полимера [215].

В настоящее время существует два подхода к описанию процесса элементарного акта диффузии газов в эластомерах. В первом случае, (активированной диффузии) при перемещении молекулы из одного положения равновесия в другое предполагается преодоление некоторого потенциального барьера ( $E_a$ ), т.е. процесс диффузии является активационным процессом [19]. Во втором случае, (модель свободного объема) [67; 198] диффузионный перенос является энергетически безбарьерным и осуществляется лишь тогда, когда вблизи диффундирующей молекулы появляются «полости» достаточного размера. Поскольку для полимера, находящегося в высокоэластичном состоянии (выше температуры стеклования), характерна равновесная или почти равновесная упаковка цепей, «полости» (свободный объем) исчезают и образуются под действием тепловых флуктуаций цепей. Авторами работы [132] предложена теория, в которой эластичные полимеры рассматривались как аморфные сегменты, обладающие полукристаллическим порядком с полимерными цепочками, расположенными параллельно друг другу на протяжении нескольких нанометров. Пространство между такими цепочками является своеобразным каналом, через который может осуществляться диффузия молекул. При этом скачок молекулы пенетранта происходит тогда, когда под действием термических флуктуаций цепей, канал оказывается достаточно большим для того, чтобы там могла разместиться диффундирующая молекула (рисунок 1.6).

Возможность перемещения молекулы в данном случае определяется вероятностью появления вблизи нее полости необходимых размеров. Диффузия протекает в результате перемещения молекул газа от полости к полости под влиянием градиента концентрации и кооперативного действия окружающего ком-



Рисунок 1.6 — Флуктуационная модель диффузии молекулы газа через полимерную мембрану

Таблица 1.9 — Механизмы массопереноса

	Механизм диффузии	Диаметр пор	Селективность	Условия
а)	Вязкостный поток	>20 нм	-	$Kn \ll 1 (\lambda \ll d)$
б)	Кнудсеновская диффузия	2-100 нм	$1/\sqrt{M}$	$Kn \gg 1 (\lambda \gg d)$
в)	Конфигурационная диффузия	<1.5 нм	Очень высокая	$d > dm$ в 1-5 раз
г)	Поверхностная диффузия		Высокая	Хорошая адсорбция стенками
д)	Капиллярная конденсация		Очень высокая	

плекса молекул, а процесс диффузии обеспечивается за счет перегруппировки (перераспределения) полостей свободного объема.

### 1.2.1.2 Механизмы транспорта газа через пористые среды

Транспорт газа через пористую среду зависит от ряда параметров, основными из которых являются диаметр пор, распределение пор по размерам, пористость среды (отношение площади пор к площади поверхности), извилистость пор, а также температуры и давления.

Чтобы установить механизм диффузии газа через пористую мембрану применяется число Кнудсена  $Kn$ , представляющее собой отношение длины свободного пробега  $\lambda$  молекулы к диаметру пор  $d$ . На рисунке 1.7 и в таблице 1.9 приведены параметры основных механизмов транспорта через пористые среды



Вязкостный поток (а), Кнудсеновская диффузия (б), Поверхностная диффузия (в)  
 Конфигурационная диффузия (г) Капиллярная конденсация (д)  
 Рисунок 1.7 — Механизмы массопереноса через поры

### ***Вязкостный поток***

Для макропор ( $Kn \ll 1$ ) реализуется вязкостный поток, аналогичный течению газа в макроканалах. Чтобы рассчитать поток сжимаемой среды через пору диаметром  $d$  используют уравнение Хагена-Пуазейля:

$$J = \frac{\pi d_{\text{пор}}^4}{128\eta} \cdot \frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{P_1 + P_2}{2P_2} \quad (1.19)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость газа,  $\Delta P$  – перепад давления,  $P_1$  – давление на входе в пору,  $P_2$  – давление на выходе из поры. Соответственно, проницаемость среды для вязкого потока рассчитывается в соответствии со следующим выражением:

$$P = \frac{J \cdot N}{\Delta P} = \frac{\varepsilon \cdot d_{\text{пор}}^2}{32 \cdot \eta \cdot L} \cdot \frac{P_1 + P_2}{2P_2} \quad (1.20)$$

Исходя из уравнения можно заметить, что проницаемость пропорциональна среднему давлению  $(P_1 + P_2)/2$ . При вязкостном потоке смесь газов течет как сплошная среда, соответственно мембрана не обладает селективностью.

### Кнудсеновская диффузия

Когда диаметр поры оказывается меньше длины свободного пробега молекул, коэффициент диффузии газа в поре определяется уравнением Кнудсена, а поток вещества через мембрану течет по закону Фика:

$$J = D\nabla C = D \frac{C_1 - C_2}{L} \quad (1.21)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – концентрации диффундирующего газа перед и после прохождения через мембрану,  $L$  – толщина мембраны,  $D = \frac{1}{3}v_k\lambda$  (где  $v_k$  – средняя скорость молекул газа,  $v_k = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ ),  $M$  – молекулярная масса газа,  $\lambda$  – длина свободного пробега молекул газа. Поскольку в случае кнудсеновской диффузии длина свободного пробега молекул ограничена стенками пор, то,  $D_{\text{Кнудсена}} = \frac{1}{3}v_k d_{\text{пор}}$

Преобразуя выражение (1.21) в соответствии с уравнением Менделеева-Клапейрона, получаем:

$$J_{\text{Кнудсена}} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \frac{P_1 - P_2}{RTL} d_{\text{пор}} = \frac{4d_{\text{пор}} \Delta P \sqrt{2}}{3L \sqrt{\pi MRT}} \quad (1.22)$$

Из формулы (1.22) можно получить величину проницаемости мембраны:  $F = \frac{J}{\Delta P}$ . Для механизма диффузии Кнудсена проницаемость вычисляется:

$$F_{\text{Кнудсена}} = \frac{d_{\text{пор}} 4\sqrt{2}}{3L \sqrt{\pi T M R}} \quad (1.23)$$

Данное уравнение выведено исходя из идеальной цилиндрической формы поры, однако в реальности поры имеют неоднородную структуру, а также присутствует статистический разброс по извилистости и кривизне поры. Чтобы учесть данный факт, в уравнение вводится ряд поправочных коэффициентов:

$$J_{\text{Кнудсена}} = \frac{\varepsilon d_{\text{пор}} v_k \Delta P}{3\tau \theta RTL} \quad (1.24)$$

где  $\varepsilon$  – пористость,  $\tau$  – извилистость пор, а  $\theta$  – коэффициент, вносящий поправку на диффузное отражение молекул от стенок пор.

### *Конфигурационная диффузия*

Конфигурационная диффузия наблюдается в случае, когда размеры пор становятся сопоставимы с диаметром молекулы газа. Частным случаем конфигурационной диффузии можно считать диффузию молекул газа в полимерах. Впервые теория конфигурационной диффузии была предложена в 1995 году [134; 182]. Для однокомпонентного газа поток через мембрану описывается выражением:

$$J = \rho D_c \Gamma \frac{dC}{dx} \quad (1.25)$$

где  $\rho$  – плотность мембраны,  $D_c$  – коэффициент диффузии,  $C$  – концентрация газа, адсорбированного мембраной,  $\Gamma = \frac{d \ln P}{d \ln C}$  – функция соотношения свободных адсорбционных центров, определяемая сорбционными характеристиками газа. В приближении Лэнгмюровской сорбции  $\Gamma = \frac{1}{1-\theta}$ , где  $\theta$  – доля заполненной абсорбатором поверхности.

Конфигурационная диффузия рассматривается как активационный процесс с энергией активации существенно зависящей от кинетического диаметра молекул газа и характерна для микропористых систем, таких как цеолиты [122], металл-органические каркасные соединения [182], двумерные слоистые мембраны [121] и т.д. Механизм конфигурационной диффузии предполагает высокие активационные барьеры для транспорта газов, определяя высокую селективность и низкую проницаемость таких мембран. Таким для обеспечения достаточно высокой производительности, мембраны с таким механизмом транспорта должны обладать крайне малой толщиной для практического использования.

### *Поверхностная диффузия*

Эффективная адсорбция молекул на стенках пор при малых скоростях переноса через объем пор обнаруживает еще один механизм транспорта – механизм поверхностной диффузии. Для описания этого механизма можно применить три подхода [23]: гидродинамический, прыжковый и механизм случайного блуждания.

При гидродинамическом подходе молекулы, оседающие на стенках канала, рассматриваются как тонкая жидкая пленка, способная к скольжению вдоль канала мембраны. При этом, транспорт в такой пленке рассматривается в приближении сплошной среды в соответствии с течением Пуазейля. При прыжковом подходе к описанию процесса считается, что молекула способна совершать прыжки вдоль поверхности. При этом проницаемость и селективность мембран определяется энергией активации прыжка или временем нахождения в адсорбированном состоянии [157]. Рассматривая случайные блуждания, можно перейти к двумерной форме закона Фика:

$$F = -\rho_{app} D_s \frac{1}{\tau} \mu \frac{d\rho}{dl}, \quad (1.26)$$

где  $\rho_{app}$  – плотность мембранного материала с учетом его пористости ( $\rho_{app} = (1-\varepsilon)\rho_{cr}$ ),  $\tau$  - извилистость пор,  $D_s$  – коэффициент поверхностной диффузии,  $d\rho/dl$  – градиент поверхностной концентрации.

Учитывая, что поверхностная концентрация растет увеличением удельной поверхности, уменьшение диаметра каналов приводит к увеличению вклада поверхностной диффузии. Типичными примерами реализации механизма поверхностной диффузии является транспорт в наноканалах и двумерных слоистых соединениях [26].

### *Капиллярная конденсация*

Эффект капиллярной конденсации в нанопорах является одним из наиболее интересных механизмов транспорта, активно исследуемым в последнее время [33; 34; 56; 98; 138; 191; 192]. Основной движущей силой процесса является фазовый переход «пар-жидкость». В результате высокой кривизны нанопор, давление конденсации пара в них снижается по сравнению с плоской поверхностью, обеспечивая формирование жидкой фазы на входе мембраны при высоких парциальных давлениях газа. Соответственно радиус пор мембраны определяет критическое давление начала конденсации в данном процессе, которое вычисляется по уравнению Кельвина:

$$\frac{\rho RT}{M} \ln \left( \frac{P_c}{P_0} \right) = \frac{-2\sigma \cos\theta}{r} \quad (1.27)$$

где  $P_c$  - давление конденсации в порах мембраны,  $P_0$  – давление насыщенного пара над плоской поверхностью,  $\rho$  и  $\sigma$  – плотность и поверхностное натяжение конденсата, соответственно,  $\theta$  – контактный угол смачивания материала мембраны конденсированной фазой,  $r$  – радиус канала мембраны.

На противоположной стороне мембраны происходит испарение газа, тогда как транспорт через мембрану осуществляется в жидкой фазе. Интересно, что перепад давления в жидкости лишь частично определяется давлением в газовой фазе и существенно зависит от кривизны входного и выходного мениском, в соответствии с уравнением Лапласа:

$$P_c = P - \frac{2\sigma \cos\theta}{r} \quad (1.28)$$

Практически, это позволяет существенно увеличить перепад давления в жидкой фазе, существенно увеличивая проницаемость мембран.

До критического давления массоперенос в мембране происходит в режиме многослойной поверхностной диффузии, однако, с формированием конденсата проницаемость мембраны резко возрастает, что говорит о переходе в режим капиллярной конденсации (рисунок 1.8а). Максимальная проницаемость достигается при достаточно высоком давлении газа на входе в канал и максимальной степени заполнения канала жидкой фазой (максимальная кривизна выходного мениска) [138]. При увеличении давления на стороне пермеата, и, соответственно, уменьшении кривизны выходного мениска, проницаемость падает ввиду медленного транспорта в жидкости по сравнению с паром.

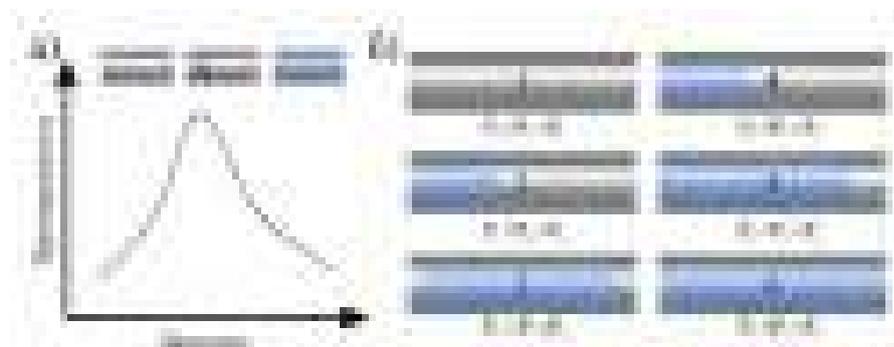


Рисунок 1.8 — а) Проницаемость канала в зависимости от давления в режиме капиллярной конденсации б) шесть вариантов проникновения газа через канал мембраны в режиме капиллярной конденсации

Данная модель впервые представлена в работе [98]. В ней описано 6 вариантов прохода газа через канал мембраны в зависимости от давления на входе ( $P_1$ ) и выходе ( $P_2$ ) канала, а также давления конденсации пара в порах ( $P_C$ ) и конденсации на плоской поверхности ( $P_0$ ), (рисунок 1.8б):

1.  $P_2 < P_1 < P_C < P_0$  Давление ретентата меньше давления начала капиллярной конденсации. Толщина адсорбционного слоя меньше радиуса поры и транспорт осуществляется в режиме кнудсеновской или поверхностной диффузия.
2.  $P_2 < P_C < P_1 < P_0$  Давление конденсации в порах меньше входного, но больше выходного. В таком режиме газ конденсируется в начале канала и испаряется внутри него. Режим капиллярной конденсации. Чем больше давление за мембраной, тем длиннее участок жидкой фазы. Поток через жидкую фазу описывается уравнением Гагена-Пуазёйля с учетом лапласовского перепада давления в жидкости, а через газовую – уравнением Кнудсена.
3.  $P_C < P_2 < P_1 < P_0$  Предельный случай – выходное давление достигает давления конденсации в порах, что приводит к тому, что пора оказывается полностью заполнена жидкостью. Проницаемость мембраны зависит от  $P_1$  и  $P_2$  в соответствии с лапласовским давлением под входным и выходным мениском.
4.  $P_2 < P_C < P_0 \leq P_1$  Давление ретентата равно или превышает давление насыщенного пара, при этом давление пермеата ниже давления капиллярной конденсации, пора частично заполняется жидкостью, не образуя входного мениска. Проницаемость рассчитывается аналогично схеме 2, с учетом исключительно лапласовского давления под выходным мениском.
5.  $P_C \leq P_2 < P_0 \leq P_1$  Предельный случай схемы 4 – пора полностью заполнена жидкостью. При  $P_2 = P_C$  наблюдается максимальная проницаемость мембраны.
6.  $P_C < P_0 \leq P_2 < P_1$  Давления ретентата и пермеата превосходят давление насыщенного пара – пора полностью заполнена жидкостью, мениски не образуются. Движение жидкости описывается по уравнению Гагена-Пуазёйля.

Режим капиллярной конденсации крайне интересен с точки зрения увеличения температуры фракционирования низкокипящих газовых смесей и осушения

газов. Конденсирующийся компонент перекрывает канал мембраны так, что другие не могут через него пройти. При этом селективность процесса по конденсируемым компонентам оказывается растворимость компонентов в жидкой фазе различна. В работе [42] впервые показано разделение смесей  $H_2/H_2S$ . В каналах мембраны конденсируется сероводород. Ввиду плохой растворимости водорода в сероводороде, получилось весьма эффективное разделение газовой смеси в режиме капиллярной конденсации [34; 56; 154].

### 1.2.2 Общие принципы мембранной подготовки газа

Мембранные технологии подготовки газов в настоящее время занимают не очень значительный сектор рынка (до 10%). Ключевыми причинами этого являются хорошо отлаженная схема работы традиционных абсорбционных и адсорбционных методов, а также сложность резкого масштабирования мембранных технологий до значительных объемов переработки в сотни и тысячи млн.  $nm^3/год$ . Однако, по мере выработки крупных месторождений, все более востребованными становятся малые и удаленные нефтегазоконденсатные месторождения со сложным газовым составом. В этом случае наиболее эффективны оказываются малогабаритные установки с высокой производительностью, не требующие сложного технического обслуживания. Аналогичные задачи возникают при разработке шельфовых (оффшорных) месторождений. Мембранные технологии обладают необходимым потенциалом для создания таких установок. С помощью мембран возможно одновременное осушение газа от паров воды и высших углеводородов, а также очистка от кислых компонентов.

К несомненным достоинствам мембранных технологий следует отнести:

- Низкие капитальные и эксплуатационные затраты
- Компактность, малый вес и надежность
- Простота монтажа, эксплуатации и технического обслуживания
- Энергоэффективность
- Экологичность
- Возможность полной автоматизации

Кроме того, мембранные блоки могут быть встроены как независимые элементы в технологические схемы традиционных методов подготовки газа, тем

самым повышая общую эффективность процесса. Компанией MTR предлагается использовать мембранные рулонные картриджи на основе блок-сополимера Pebax 1074 в комбинации с абсорбционными технологиями: Sulfa Treat (для низких потоков сырьевого газа с высокой концентрацией  $H_2S$ ) и аминовой очисткой с использованием ДЭА (для высокой скорости потока с высокой концентрацией  $H_2S$ ). Технико-экономический анализ показал, что использование гибридных систем позволяет понизить операционные затраты на 20-40 % по сравнению с традиционными абсорбционными методами.

На данный момент на рынке мембранных материалов доминируют полимеры. Современные мембраны являются асимметричными или композиционными, и производятся чаще в формате полых волокон и, реже, в форме рулонных картриджей. При этом полимер, выступающий в качестве селективного слоя, определяет газотранспортные характеристики мембраны. Наибольшую долю рынка мембранных материалов занимает ацетат целлюлозы, используемый для удаления кислых газов, а также полидиметилсилоксан, используемой для извлечение высших углеводородов [29]. Кроме того, благодаря лабораторным и опытно-конструкторским разработкам, в промышленность внедряются новые полимеры, например, полиэфир-блок-полиамиды (Pebax).

Общепринятой в мировой научной литературе практикой характеристики мембранных материалов является измерение проницаемости полимеров по индивидуальным газам. Соответственно, публикуются данные по идеальной селективности мембран. Намного реже представлены газотранспортные характеристики полимеров по отношению к смесям газов при повышенном давлении, хотя эти данные представляют высокую ценность. Сырьевой природный или нефтяной газ содержит 5-15 об. % высших углеводородов, до 20 об. %  $CO_2$ , пары воды (1000 ppm) и органические летучие соединения (вплоть до 500 ppm). Все эти компоненты оказывают сильное пластифицирующее действие на полимерные материалы. В результате, реальная селективность полимерных мембран как правило оказывается ниже идеальной селективности в 2-5 раз и существенно снижается при контакте с пластифицирующими компонентами. В связи с этим лишь единичные полимеры находят промышленное применение благодаря своей высокой устойчивости и технологичности.

Следует отметить, что все полимерные мембранные материалы проявляют недостаточную селективность в процессах осушения и очистки газов, что ведет к существенным потерям продуктового газа (Таблица 1.11, 1.12). Особенно суще-

ственные потери газа при необходимости глубокой очистки от серосодержащих компонентов. Это связано с особенностями мембранного транспорта. Поскольку движущей силой процесса массопереноса через мембрану является разность парциальных давлений извлекаемого компонента в питающем потоке и в пермеате:

$$x_1 \cdot p_1 > x_2 \cdot p_2 \quad (1.29)$$

где  $x_1, x_2, p_1, p_2$  – мольные доли водяных паров и давления в питающем потоке и пермеате, падение давления в пермеатном потоке приводит к существенному ограничению транспорта:

$$\frac{x_2}{x_1} < \frac{p_1}{p_2} \quad (1.30)$$

В то же время при повышении давления в питающем потоке проницаемость мембраны возрастает не только по воде, но и по метану. В итоге, потери метана в процессе мембранной очистки могут составить до 10 об. % и более. Для сокращения потерь используют циклы со второй ступенью очистки, однако данное решение ведет к удорожанию технологии ввиду необходимости компримирования пермеата первой ступени.

Кроме того, мембранные процессы подготовки газа требуют его предварительной очистки от конденсата и механических частиц диаметром более 3 микрон, а температура подаваемого газа должна быть, как минимум, на 10 °С выше точки росы во избежание конденсации водяных паров на поверхности мембраны. Предварительная подготовка газа требует, соответственно, дополнительных капитальных и операционных затрат.

Альтернативным направлением мембранной технологии, активно развивающейся сегодня, является комбинирование мембранных и абсорбционных процессов с использованием мембранных контакторов. Данный метод основывается на поглощении загрязняющих компонентов жидкими абсорбентами через мембрану (процесс пертракции), которая выполняет роль разделителя газовой и жидкой фаз, обеспечивающей постоянную площадь контакта и предотвращающую взаимопроникновение фаз. В процессах пертракции, как правило, используются гидрофобные полимеры. Ниже более подробно рассмотрены особенности мембранных материалов и мембранных технологий для решения основных задач подготовки природного и нефтяного газа.

Таблица 1.10 — Газотранспортные параметры мембран для извлечения паров воды

Полимер	$P(H_2O)$ , м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> атм час	Фактор разделения (H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub> )	Условия
Ацетат целлюлозы	0,036	190000	35°C, 27 атм
Ревах 1074	0,18	6060	30°C, 1 атм
Nafion 117	1,5	$4,1 \cdot 10^6$	30°C, 35°C, 1 атм
ПДМС	0,16	38	30°C, 35°C, 1 атм

### 1.2.3 Непористые полимеры для очистки и осушения газов

Для осушения газов и извлечения кислых компонентов традиционно используется четыре основных типа полимеров – ацетат целлюлозы, полиимиды, силоксаны и перфторированные полимеры (Таблица 1.10 - 1.12). Асимметричные мембраны на основе ацетата целлюлозы были внедрены в промышленность компаниями “Grace Membrane Systems”, “Separex” и “Супара” в начале 1980-х годов [16]. Рулонные мембранные модули устанавливались на малых (5900 м<sup>3</sup>/час сырьевого газа) и/или удаленных месторождениях как альтернатива сложным и дорогостоящим установкам аминовой осушки. На сегодняшний день основными производителями мембран на основе ацетата целлюлозы являются компании “Супара” (асимметричные полые волокна) и UOP (рулонные картриджи). На долю мембран из ацетата целлюлозы приходится до 80 % рынка мембран для подготовки природного газа. Наиболее востребованы данные мембраны для установок на морских платформах, а также для малогабаритных установок для подготовки газа с высоким содержанием (10-20 мол.%) углекислого газа [16]. Мембраны на основе ацетата целлюлозы также способны выделять сероводород из сырьевого потока с селективностью H<sub>2</sub>S/CH<sub>4</sub> достигающей 60. Промышленные испытания мембранной установки на базе компании Shell показали, что газотранспортные параметры мембраны несущественно отличаются в промышленных и лабораторных условиях.

Проницаемость ацетат-целлюлозных мембран пропорциональна степени ацилирования гликозидного остатка в мономерном звене макромолекул. Объемные ацильные группы препятствуют плотной упаковке полимерных цепей. Кроме того, снижение общей доли ОН-групп в макромолекулах приводит к уменьше-

Таблица 1.11 — Газотранспортные параметры мембран для извлечения CO<sub>2</sub>

Полимер	$P(\text{CO}_2)$ , м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> атм час	Фактор разделения (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )	Давление процесса	Соотношение газовой смеси (CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S) %	Потери CH <sub>4</sub> при очистке до 2% по CO <sub>2</sub> , %	Источник
Ацетат целлюлозы	$8,3 \cdot 10^{-5}$	38	10 атм	M(90.3/9.7/0)	2,67	[133]
Matrimid 5218(сшитый)	$1,8 \cdot 10^{-4}$	34	10 атм	M (95.92/4/800 ppm)	3,21	[204]
Teflon AF2400	$6 \cdot 10^{-2}$	5,6	27 атм	M (88/10.5/1.5)	29	[88]
Huflon AD40	$4,1 \cdot 10^{-3}$	16	27 атм	M(90/10/0)	11,7	[AvataneOS_2S016]
Супор	$9,6 \cdot 10^{-4}$	18	27 атм	M(90/10/0)	7,6	[151]

Таблица 1.12 — Газотранспортные параметры мембран для извлечения сероводорода

Полимер	$P(\text{H}_2\text{S})$	Фактор разделения H <sub>2</sub> S/CH <sub>4</sub>	Давление процесса	Соотношение газовой смеси (CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S) %	Потери CH <sub>4</sub> при очистке до 7 ppm, %	Источник
Ацетат целлюлозы	—	50	—	M(98/0/2)	16,29	[168]
Poly(ether urethane) PU3	271	58	10	M(70.8/27.9/1.3)	13,47	[24]
PDMS coated PES	28,86а	10,6	10	M (97.5/2.1/0.4)	51,5	[158]
Pebax 4011	—	70	26,66	M (95.79/4.12/870 ppm)	7,41	[103]
PVBTAf	9.6с	1920	4,85	M (79.7/10/10.3)	0,53	[149]

нию количества водородных связей между ними. В результате подвижность и гибкость полимерных цепей возрастает и, как следствие, увеличивается проницаемость мембран.

Значительным недостатком ацетата целлюлозы, как и большинства стеклообразных полимеров, является его неустойчивость к пластификации под действием паров воды, углекислого газа и тяжелых углеводородов [45; 133; 166]. Пластификация проявляется в повышении подвижности полимерных цепей, в результате чего селективность разделения резко снижается. Так, например, при  $T = 35^\circ\text{C}$  и давлении 10 атм для смеси 10 об.% CO<sub>2</sub> в CH<sub>4</sub> фактор разделения становится равным 15 (против идеального фактора 38). Кроме того, существенно уменьшается механическая прочность мембран. При этом, ацетат целлюлозы устойчив к действию ароматических углеводородов, таких как бензол и ксилол, которые могут присутствовать в малых количествах в составе ПНГ и природного газа.

Хорошей альтернативой ацетату целлюлозы, проявляющей существенно большую устойчивость по отношению к парам воды являются мембраны на основе полиимидов. В то же время полиимиды неустойчивы к действию ароматических углеводородов, аммиака и углекислого газа. Как и в случае ацетата целлюлозы, при использовании данных мембран требуется дополнительная очистка и осушение газа перед подачей его на мембранные модули. Задача повышения устойчивости полиимидов к пластификации решалась с помощью химической сшивки [66; 78; 140; 206], введения неорганических наполнителей [95; 176; 195], получения композиционных мембран на основе смесей полиимидов с полиэфирсульфоном [141; 176]. Несмотря на указанные недостатки, количество современных публикаций, посвященных полиимидам довольно высоко. Предлагаются новые составы на основе смесей полиимидов с другими полимерами. Есть вероятность, что мембраны на основе полиимидов будут промышленно востребованы как альтернатива ацетату целлюлозы.

Перфторированные полимеры, в отличие от ацетата целлюлозы и полиимидов, проявляют высокую устойчивость к действию воды,  $\text{CO}_2$  и высших углеводородов. Наиболее известными представителями перфторированных полимеров являются Cytop, Teflon AF, Nuflon AD [68; 167; 169]. Наличие объемных фторированных групп в боковых цепях данных полимеров способствует рыхлой упаковке макромолекул, что обеспечивает приемлемую проницаемость. С другой стороны, благодаря присутствию высокоэнергетических связей C-F, макромолекулы перфторированных полимеров устойчивы к пластификации. Так, например, при давлении  $\text{CO}_2$  вплоть до 20 атм признаков пластификации полимеров Teflon AF2400 и Nuflon AD80 не наблюдается, в то время как пластификация ацетата целлюлозы и полиимидов начинается уже при давлениях 5-7 атм. Мембраны на основе перфторированных полимеров для удаления  $\text{CO}_2$  под товарным знаком "Z-Top" промышленно выпускаются компанией Membrane Research, Inc. (MTR) [103].

Важным преимуществом перфторированных полимеров является их гидрофобность, и, соответственно очень низкое смачивание водой и кислыми газами. Поэтому данные полимеры выгодны для подготовки газа низкого качества, с высоким содержанием водяных паров и кислых газов.

Полисилоксаны преимущественно используются в мембранной промышленности для разделения углеводородов  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ , осушения газов по углеводородам и воде, а также удаления серосодержащих компонентов (при большой загрязнен-

ности газа) [209]. Широкое распространение они получили благодаря высокой проницаемости, стабильности транспортных характеристик во времени и возможности создавать композиционные мембраны с тонкими селективными слоями. В настоящее время существует ряд подходов, направленных на увеличение селективности полисилоксановых материалов. Их можно разделить на три группы: модификация химической структуры полисилоксанов, создание сополимеров на основе полисилоксанов и введение в матрицу полимера различных наполнителей.

### **1.2.3.1 Непористые мембраны для очистки и осушения газа на основе блок-сополимеров**

Для сочетания стабильности микроструктуры с высокой проницаемостью мембран в последнее время особое внимание исследователей привлекают блок-сополимеры, содержащие как высокоэластические, так и стеклообразные сегменты. Примером может служить полимер Pebax, макромолекулы которого построены из мономеров полиэфира и полиамида. В зависимости от вида полиамида и полиэфира, различают формы Pebax 1657 (поли(этиленоксид)/Найлон-6) [93], Pebax 2533 (поли(триметиленоксид)/Найлон-12) [9], Pebax 1074 (поли(этиленоксид)/Найлон-12).

Микроструктура блок-сополимеров характеризуется так называемым микрофазным разделением (microphase separation), которое сопровождается формированием в полимере нано- и микродоменов с концентрированием сегментов одинакового химического состава и структуры (рисунок 1.9). Варьируя соотношение гидрофильных и гидрофобных доменов в блок-сополимере, можно управлять газотранспортными свойствами таких мембран [133]. При этом, гидрофильные домены ответственны за уровень проницаемости мембран по отношению к полярным компонентам, в то время как гидрофобные домены обеспечивают механическую прочность мембраны. Кроме того, наличие жестких сегментов стеклообразного полимера ограничивает степень набухания гидрофильных участков в парах воды и кислых газов и углеводородов.

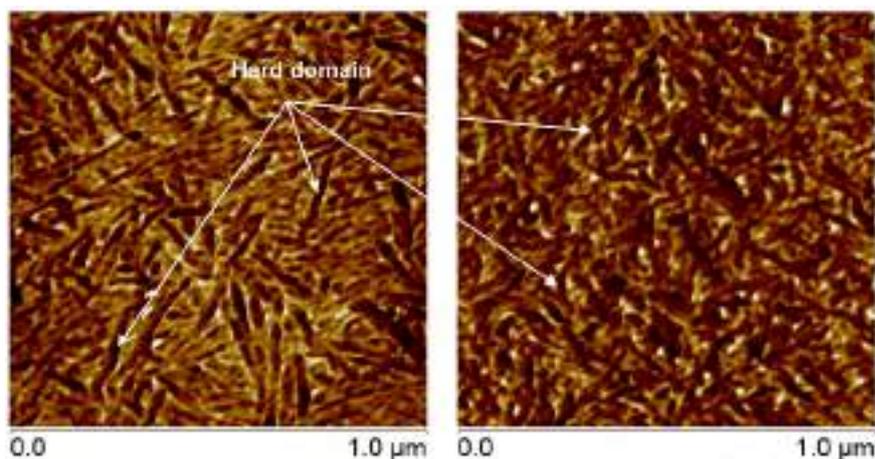


Рисунок 1.9 — СЭМ-изображение поверхности полиэфир-блок-полиамида:  
а) Pebax 1657 б) Pebax 1074 [49]

### 1.2.3.2 Гибридные мембраны с селективным слоем на основе слоистых квазидвумерных материалов

В отличие от полимерных мембран, неорганические мембраны обладают гораздо более высокой устойчивостью к высоким температурам, растворителям и пластифицирующим компонентам, однако, на сегодняшний день даже мембраны на основе цеолитов не достигли необходимой проницаемости и селективности для эффективной промышленной реализации процессов осушения газа [5].

Передовым направлением развития мембранной технологии в области неорганических мембран на сегодняшний день являются мембраны на основе квазидвумерных слоистых соединений таких как графен [120], оксид графена [194], дихалькогениды переходных металлов [41], слоистые карбиды семейства MXene [117; 118] и т.д. Во многом, интерес к квазидвумерным наносистемам обусловлен легкостью формирования сплошных газоплотных слоев (в том числе, - ультратонких) простейшими методами фильтрации или осаждения из коллоидного раствора. Такие системы находят свое применение в ультрафильтрации, газоразделении [161], первапорации [73] и процессах обессоливания воды [202]. Наиболее изученным примером квазидвумерных мембранных материалов является оксид графена (ОГ), мембраны на основе которого обладают рекордной проницаемостью по отношению к парам воды. Во многом это обусловлено наличием большого количества карбоксильных, эпоксидных, карбонильных и гидроксильных групп, что определяет высокую гидрофильность поверхности нанолayers оксида графена и внутрислоевых дефектов, вследствие чего происходит

быстрый транспорт молекул воды между слоями. Благодаря высокой проницаемости по воде такие мембраны могут использоваться для осушения газовых смесей и растворителей.

Впервые высокая проницаемость оксида графена по воде была продемонстрирована в работе [194]. В эксперименте был изучен транспорт постоянных газов: He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, а также полярных и неполярных растворителей (вода, этанол, пропанол, ацетон, декан) через свободностоящую мембрану из оксида графена толщиной 1 мкм. В результате было установлено, что мембрана оксида графена практически непроницаема по отношению к газам и растворителям, кроме воды. Соотношение проницаемостей воды и других растворителей достигает 10<sup>4</sup>. Предполагается, что транспорт молекул воды происходит по капиллярам, сформированным между слоями оксида графена. За счет малого межслоевого расстояния возникают достаточно большие капиллярные силы, которые значительно ускоряют течение. Кроме того, в работе предсказано, что в процессе транспорта воды возможно обратимое расширение межслоевого пространства, однако непосредственные исследования межслоевого расстояния в процессе эксплуатации мембран проведены не были. Проницаемость и селективность мембран на основе оксида графена, очевидно, определяется расстоянием между нанолитами, аналогично тому, как размер пор определяет газотранспортные характеристики традиционных мембран. Однако, на сегодняшний день, лишь небольшая доля публикаций посвящена точному определению размера межслоевого расстояния в оксиде графена в зависимости от внешних условий.

Полученные в работе [194] результаты стали катализатором исследований, посвященных изучению транспортных свойств мембран на основе оксида графена [161; 181; 202]. Возможность использования мембран оксида графена для осушения газовых смесей была исследована в работах [32; 73] в которых были рассмотрены как свободностоящие мембраны, так и мембраны на подложках. Авторам удалось достичь проницаемости по отношению к парам воды до 81,5 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> атм ч), при селективности в паре H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> более 10<sup>4</sup> (влажность сырьевой смеси 80%). Также в работах (ex-situ) было показано изменение межслоевого пространства оксида графена при контакте с водой от 0,79 нм до 1,14 нм. При этом высушивание мембран на воздухе приводит к обратному уменьшению межслоевого расстояния до 0,79 нм. В работе [32] были рассмотрены возможные диффузионные пути молекул воды в мембранах оксида графена в зависимости от особенностей его упаковки. Несмотря на очевидность взаимосвязи транспортных

и сорбционных свойств оксида графена с межслоевым расстоянием на сегодняшний день существует лишь небольшое количество работ, в которых проведены исследования межслоевого пространства в оксиде графена в условиях близких к условиям эксплуатации. Так, в работе [74] методом дифракции рентгеновских лучей исследован механизм адсорбции воды в оксиде графена. Образцы оксида графена толщиной 6 мкм выдерживали при различной относительной влажности от 0 до 100%. Было установлено, что увеличение влажности приводит к увеличению межслоевого расстояния от 0,77 нм (характерно для сухого воздуха) до 0,96 нм при 100% влажности. Аналогичные закономерности были выявлены в работе [21]. Согласно данным работам, межслоевое пространство оксида графена может быть заполнено различным количеством слоев воды. Первый слой молекул воды претерпевает сильную адгезию к сорбционным центрам нанолитов, при этом увеличение межслоевого расстояния свыше 1 нм приводит к адсорбции дополнительного слоя молекул воды и изменению механизма транспорта. В работе [179] методом эллипсометрии и пьезоэлектрического микровзвешивания была определена величина межслоевого расстояния оксида графена при выдерживании его в водной среде. Установлено, что исходные мембраны оксида графена характеризуются межслоевым расстоянием 0,76 нм, в то время как выдерживание мембраны в воде приводит к увеличению межслоевого расстояния вплоть до 6-7 нм в равновесном состоянии. Однако в работе не предпринята попытка установления корреляции между межслоевым расстоянием в оксиде графена и его проницаемостью.

В литературе, приведено множество моделей, объясняющих высокую скорость транспорта воды в слоях оксида графена, однако многие из них противоречат друг другу, а также экспериментальным данным, что является препятствием для разработки высокоэффективных мембран. Несмотря на наличие работ, посвященных экспериментальному исследованию и теоретическому моделированию транспорта паров воды в мембранах на основе оксида графена, в настоящее время нет детальных экспериментальных исследований, посвященных взаимосвязи микроструктуры и химического состава таких мембран с их транспортными характеристиками. Кроме того, несмотря на общеизвестную зависимость межплоскостного расстояния в оксиде графена от парциального давления паров воды, до сих пор не проведено экспериментальных исследований межплоскостного расстояния в оксиде графена при наличии при наличии градиента парциального давления паров воды необходимого для реализации процессов массопереноса.

Таким образом, оксид графена и другие квазидвумерные материалы рассматриваются в качестве перспективной основы для создания селективных слоев мембран для осушения газов и жидкостей, а также процессов первапорации и обессоливания. Кроме того, наличие малых по размеру дефектов в нанослоях квазидвумерных материалов определяет возможность селективного транспорта частиц по молекулярно-ситовому механизму [108]. Учитывая малый кинетический диаметр  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , данный механизм может обеспечить возможность одновременной очистки и осушения газа в процессах его подготовки к трубопроводному транспорту.

Следует отметить, что формирование мембран из квазидвумерных соединений предполагает нанесение наноллистов на подложки, которые должны обладать крайне высокой проницаемостью (более  $100 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \text{ атм ч})$ ) при малом диаметре пор (10-100 нм) для обеспечения перекрытия наноканалов наноллистами. Такие системы оказываются не столь многочисленны и представляют отдельный интерес для изучения явлений массопереноса и построения новых процессов очистки и осушения газов.

#### 1.2.4 Пористые мембранные материалы

Одной из наиболее известных нанопористых систем, широко используемой в качестве основы для разработки новых мембранных материалов на основе ультратонких селективных слоев и изучения транспорта в наноканалах являются мембраны анодного оксида алюминия (АОА) [22; 64; 136]. Данный материал обладает двумерной решеткой цилиндрических пор, диаметр которых можно варьировать в широких пределах (от 5 до 250 нм, рисунок 1.10, 1.11). [37; 126; 130]

Такие мембраны формируются анодным окислением в растворяющих электролитах - серной [77], фосфорной [180], щавелевой [109], хромовой [53], малоновой [127; 174], винной [77; 96; 178], лимонной [36; 116], гликолевой и яблочной [180] кислотах. Традиционно, анодное окисление алюминия производится в кислой среде при  $\text{pH} < 5$  и напряжении от 5 до 450В, а среднее расстояние между порами в формируемой структуре оказывается пропорционально напряжению анодирования с коэффициентом 1.8..2.0 [142].

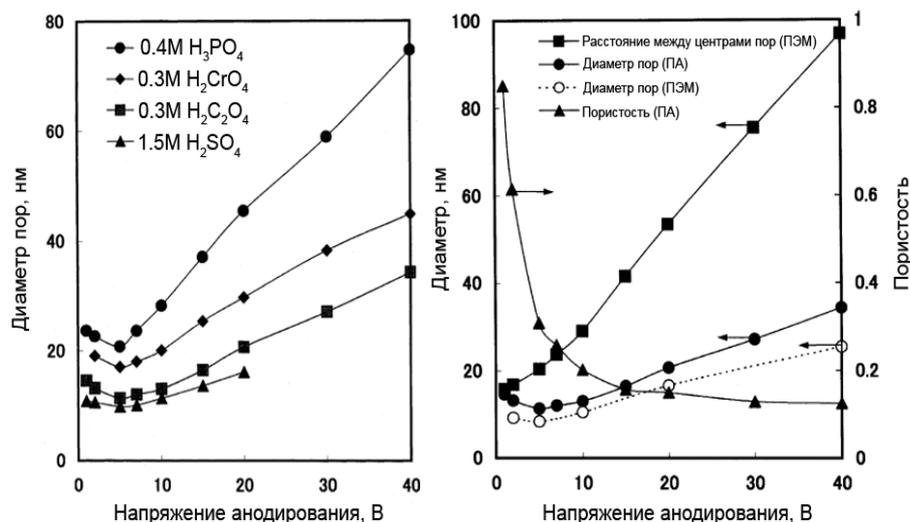


Рисунок 1.10 — Зависимость диаметра пор от напряжения анодирования, для мембран, сформированных в различных электролитах (а), и зависимость расстояния между центрами пор, диаметра пор и пористости от напряжения для мембран, сформированных в 0.3М щавелевой кислоте (б). Характеристики мембран, полученных методом повторного анодирования приведены с обозначением (ПА).

Мембраны анодного оксида алюминия предоставляют широкие возможности точной “настройки” параметров микроструктуры, включая диаметр пор, среднее расстояние между порами и толщину пористой пленки [37; 55; 75; 102]. Крайне узкое распределение пор по размерам в анодных оксидах делает их идеальным модельным объектом для исследования массопереноса в наноканалах и капиллярного транспорта, позволяя контролировать длину свободного пробега молекул и давление начала конденсации газа в порах [119]. Кроме того, высокая однородность структуры и низкая извилистость пор позволяют добиться высокой проницаемости мембран по газам и жидкостям при минимальном диаметре. Плоскостная геометрия мембран с крайне низкой шероховатостью дает дополнительные преимущества для приборного анализа, что также обуславливает их широкую применимость в качестве модельного объекта. Кроме того, в ряде случаев оказывается возможным формирование пористых пленок анодного оксида алюминия с пространственно-упорядоченной структурой пор [36; 119].

Использование суппортов с различным диаметром пор и пористостью позволяет, с одной стороны – добиться максимальной проницаемости мембран при оптимальных механических характеристиках, а с другой – минимизировать размер каналов для достижения газоплотности мембраны и минимизации натекаания нецелевых компонентов. Кроме того, для увеличения проницаемости подложек

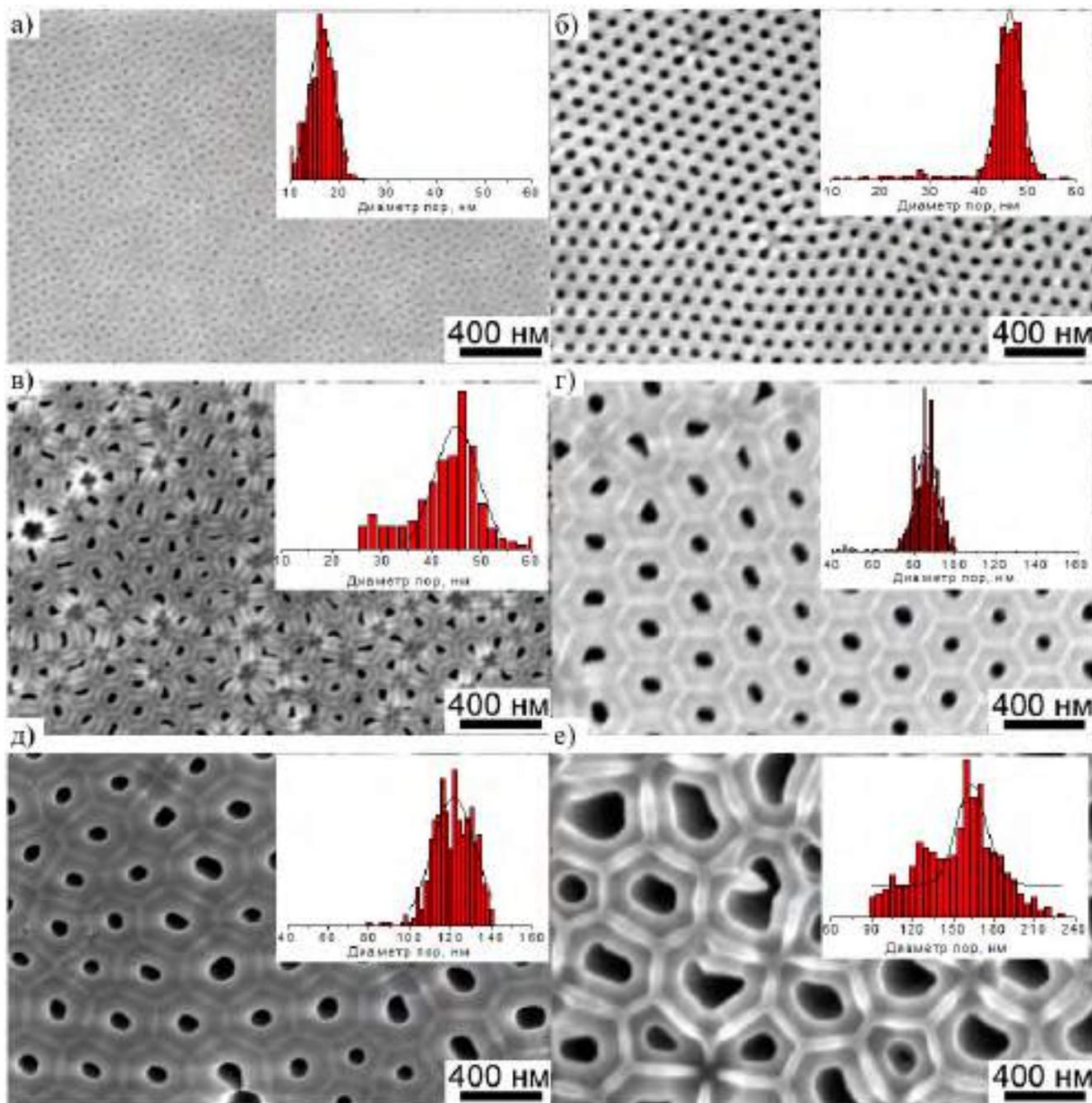


Рисунок 1.11 — Микрофотографии нижней поверхности мембран, синтезированных при различных напряжениях, после удаления барьерного слоя, а также распределения пор по размерам: а) 20В б) 40В в) 80В г) 120В д) 140В е) 170В

могут быть использованы мембраны с иерархической архитектурой пор, изменяемого по глубине диаметра в диапазоне 120 до 10 нм [136]. Это позволяет существенно снизить гидродинамическое сопротивление подложек массопереносу.

Таким образом, мембраны анодного оксида алюминия обладают следующим набором уникальных характеристик:

- Возможность варьирования параметров структуры в зависимости от условий анодирования (диаметр пор 5-400 нм, пористость 10-50%, толщина 0.5 – 300 мкм)
- Уникальная структура сквозных наноканалов
- Узкое распределение пор по размерам (до 15%)
- Малая извилистость пор ( $\varepsilon \ll \ll 1.25$ )
- Высокая газовая и жидкостная проницаемость [52; 97]
- Химическая стабильность по отношению к неводным и водным растворителям [52]
- Высокая термическая стабильность структуры [58]

Однако, несмотря на существенную привлекательность анодного оксида алюминия для решения исследовательских задач, его промышленное применение в качестве основы мембран является весьма затруднительным вследствие высокой хрупкости и плоскостной геометрии. Мембраны АОО крайне чувствительны к перепадам давления, особенно к противодействию [52]. Даже незначительный перепад давления в обратном направлении может привести к полному разрушению мембран. Кроме того, плоскостная геометрия имеет крайне низкую плотность объемной упаковки и требует высокой металлоемкости мембранных модулей, что увеличивает капитальные затраты на реализацию технологии.

Для решения задачи экономически эффективного выделения низкомолекулярных углеводородных компонентов попутных нефтяных газов, а также для селективного удаления паров воды и кислых компонентов рассматриваются мембранные материалы и схемы разделения, основанные на использовании полимерных полуволоконных пористых мембран. Полуволоконные мембраны отличаются как материалом волокна, параметрам пористости, так и по их геометрическим характеристикам. Промышленно доступны волокна из полиэфирсульфона, поливинилиденхлорида, полипропилена и других полимеров. Среди полимерных мембранных материалов особое внимание, благодаря высокой химической стойкости, привлекают полые волокна на основе пористого полипропилена. Волокна на основе полипропилена оказываются стабильны в течение длительного времени даже в условиях контактной абсорбции кислых газовых компонентов в аминовые основные среды [58].

Для формирования мембран на основе пористого полипропилена как правило используют изотактический полипропилен (изомер, боковые  $\text{CH}_3$ -группы, которого располагаются по одну сторону от плоскости химических связей глав-

ной цепи), достигающий высокой степени кристалличности. Существует два распространенных способа получения полипропиленовых мембран: термически индуцированное фазовое разделение и экструзия из расплава [144].

Получение полипропиленовых мембран методом термически-индуцированного фазового разделения основывается на нагревании смеси полимера и растворителя до плавления и формирования “истинного раствора” с последующей закалкой расплава для инициации фазового разделения и удаление растворителя с формированием микропористой структуры мембраны (рисунок 1.12а). Морфология мембран, формируемых данным способом, определяется молекулярной массой полимера, показателем текучести расплава полимера (ПТР), природой растворителя, концентрацией раствора, скоростью охлаждения и удаления растворителя. Для полипропилена с высокой молекулярной массой ( $M_w = 580$  кг/моль) формируются микропористые мембраны с сетчатой структурой, тогда как в случае низких молекулярных масс ( $M_w = 12$  кг/моль) формируется ячеистая структура (рисунок 1.12б).

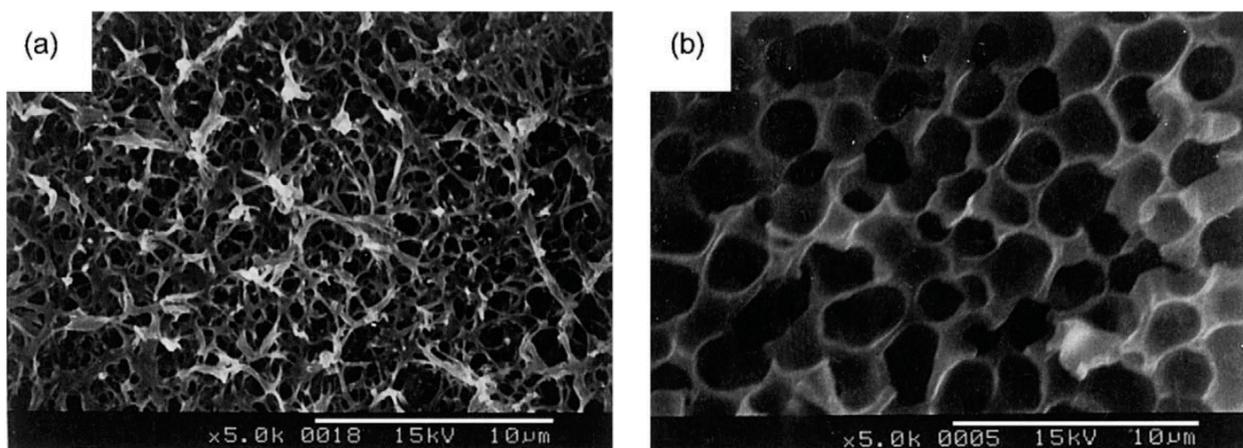


Рисунок 1.12 — Морфология мембран, полученных на основе полипропилена с  $M_w$ : а) 580 кг/моль; б) 12 кг/моль

Альтернативным методом формирования мембран пористого полипропилена является непосредственная экструзия расплава полимера через фильеры с последующей термообработкой и растяжением (рисунок 1.13). Пористая структура полимера при этом также формируется благодаря процессам микрофазного разделения на участки кристаллического и аморфного полипропилена. Под воздействием напряжений при повышенной температуре (горячая вытяжка) участки аморфного полипропилена формируют пористую структуру, тогда как кристаллические участки (имеющие более высокую температуру плавления) оказываются не подвержены деформациям и структурным изменениям.

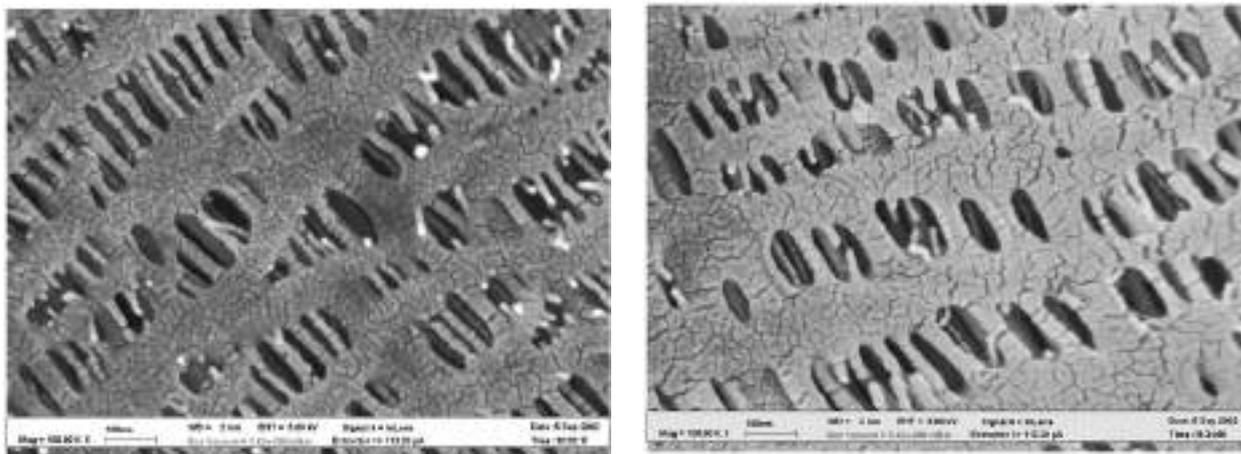


Рисунок 1.13 — Морфология поверхности мембраны Celgard X40-200: а) исходная мембрана; б) мембрана после контакта с 30% раствором ДЭА.

Качество полволоконных мембран на основе полипропилена, полученных методом экструзии расплава, определяется оптимальным сочетанием операционных параметров экструзии и свойств самого полимера. Операционные параметры включают в себя: температурный профиль экструдера, давление экструзии, скорость охлаждения, температуру после экструзионного отжига, степень и скорость растяжения. Ключевыми свойствами используемого для вытяжки полимера при этом являются показатель текучести расплава, молекулярная масса, структура звена и полидисперсность. В научной литературе преобладают публикации по экструзии полипропиленовых пленок [61; 65; 84; 86; 87; 156; 173; 183], в то время как экструзии полых волокон посвящены лишь некоторые работы [47; 129; 172]. В большинстве публикаций ключевые параметры процесса экструзии точно не указаны, а ограничиваются указанием температурных диапазонов (Таблица 1.13). Это обусловлено как достаточно широким разбросом характеристик самого полипропилена, так и вариациями требуемой микроструктуры (диаметра пор, пористости) формируемых мембран.

Мембраны на основе пористого полипропилена широко используются для проведения баромембранных процессов, включая процессы микро- и ультрафильтрации, первапорации и мембранных контакторных технологиях [107].

Таблица 1.13 — Условия получения полипропиленовых мембран методом экструзии

Этапы метода	Параметр	Значение	Источник
Экструзия	Температурный профиль цилиндра	180/210/230/180	[47]
	Коэффициент вытяжки расплава, %	800	[172]
	Температура формования волокна, °С	180	[172]
Отжиг	Температура отжига, °С	130-145	[185]
	Время отжига, мин	Не менее 8	[51]
Холодная вытяжка	Коэффициент вытяжки, %	25-50	[183]
Горячая вытяжка	Коэффициент вытяжки, %	100-200	[65]
	Температура вытяжки, °С	130-140	[65; 86; 87]
	Скорость вытяжки, мм/мин	50	[86]
Термообработка	Температура, °С	145	[84]
	Время, мин	Не менее 10	[89]

### 1.2.5 Очистка газовых смесей от кислых компонентов методом пертракции на пористых мембранных контакторах

Перспективной комбинированной технологией очистки и осушения газов является пертракция, которая представляет собой процесс переноса пенетранта из газовой фазы в жидкую через микропористую мембрану [99]. Фактически, основную функцию очистки газа несет жидкий абсорбент, тогда как мембрана обеспечивает контакт газа и абсорбента. Мембранные контакторы рассматриваются в качестве экономически целесообразной альтернативы как традиционным абсорбционным, так и новым мембранным процессам. Комбинация полуволоконных мембран в сочетании с жидким абсорбентом позволяет сочетать высокую производительность и кинетику абсорбционных процессов с высокой контакторной площадью мембранных технологий [163].

Отличительной особенностью мембранно-абсорбционных процессов является высокая удельная площадь контакта в системе «газ-абсорбент», достигаемая за счет наличия микропористой перегородки. Средняя удельная площадь активной поверхности в мембранном контакторе оказывается существенно выше удельной площади контакта «газ-жидкость» в самой эффективной абсорбционной колонне (Таблица 1.14). Увеличение площади контакта позволяет не только увеличить эффективность протекания массообменных процессов, но и существен-

Таблица 1.14 — Удельная площадь поверхности контакторов газ-жидкость

Контактное устройство	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>	Источник
Скрубберы	1 — 50	[106]
Насадочные колонны	100 — 800	[139]
Колонны с механическим перемешиванием	50 — 150	[100; 106]
Плоскорамные мембранные контакторы	До 900	[148]
Половолоконные мембранные контакторы	1000 — 5000	[39; 124; 143]

но сократить массогабаритные характеристики установок. Важно отметить, что величина удельной площади в мембранном контакторе остается постоянной вне зависимости от динамически изменяющихся условий процесса (давление, температура) и ее можно легко и точно рассчитать. Технология мембранной пертракции предполагает учет следующих факторов: химический состав абсорбента, природа полимерной мембраны, совместимость мембраны и абсорбента, скорость циркуляции абсорбента, скорость массопереноса и геометрию контактора [106].

Принцип мембранных контакторов на основе половолоконных полимерных мембран для удаления CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S из газовых смесей был впервые предложен Ки (*Qi*) и Касслером (*Cussler*) в начале 1980-х [148]. В первых работах были исследованы контакторы на основе полипропиленовых полых волокон с использованием в качестве абсорбентов гидроксида натрия (NaOH), моноэтаноламина (МЭА), диэтаноламина (ДЭА), триэтаноламина (ТЭА), 2-амино-2-метилпропанола-1 (АМП) и 2-(этиламин)этанол (ЭАЭ). Эти исследования дали толчок интенсивному развитию методов извлечения CO<sub>2</sub> и других кислых газов с использованием мембранных контакторов. Несмотря на весьма небольшое количество публикаций по данному направлению, на сегодняшний день описаны различные конфигурации контакторов, включая системы, функционирующие в условиях параллельных потоков и противотока [43]. Для обеих систем реализованы режимы циркуляции абсорбента внутри [43; 155] и снаружи полого волокна [4; 69].

Было установлено, что эффективность мембранного контактора в значительной мере зависит от условий смачивания мембраны, угла смачивания и заполнения поры жидким абсорбентом [40]. Для несмачиваемых мембран диффузия компонентов через мембрану происходит через газовую фазу, а процессы трансмембранного массопереноса могут быть описаны в рамках механизмов диффузии Кнудсена, вязкого потока или их комбинации [30]. В условиях частично или

полностью заполненных жидким абсорбентом пор, сопротивление массопереносу значительно возрастает, что обусловлено гораздо более низкими значениями коэффициентов диффузии веществ в жидкой фазе. Следовательно, заполнение пор мембраны абсорбентом приводит к снижению скорости массопереноса и ухудшению характеристик контактора [57]. Заполненная жидкостью часть поры на 98% определяет суммарное сопротивление трансмембранному массопереносу и на 21–53% – общее сопротивление модуля очистки [3]. Таким образом, предпочтительный режим работы контактора в условиях несмачиваемости мембран, очевидно определяется контактным углом смачивания и химической совместимостью материала мембраны с жидким абсорбентом.

В связи с полярной природой большинства абсорбентов кислых газов, для мембранных контакторов, как правило, используют мембраны из полипропилена (ПП) [69], поливинилиденфторида (ПВДФ) [199] или политетрафторэтилена (ПТФЭ) [177]. Кроме того, традиционные аминовые абсорбенты с высокой емкостью по кислым компонентам характеризуется довольно высокой химической активностью по отношению к полимерам. В то же время коммерчески доступные полипропиленовые полуволоконные мембраны оказываются более чем в 100 раз дешевле аналогов из ПВДФ и примерно в 1000 раз – из ПТФЭ.

Мембраны на основе ПТФЭ, очевидно, обладают наибольшей химической стабильностью в растворах как аминовых, так и щелочных абсорбентов. В связи с этим, несмотря на высокую стоимость, именно мембраны на основе ПТФЭ были использованы в пилотных промышленных испытаниях мембранных контакторов (см. раздел 1.2.6). Дополнительно, предотвращение смачивания может быть достигнуто увеличением контактного угла смачивания абсорбентом. Для этого авторы [177] изготавливали супергидрофобные мембраны путем напыления наночастиц диоксида кремния на поверхность волокон ПТФЭ. Полученные мембраны показали увеличение угла смачивания водой до  $158,4^\circ$  (гистерезис контактного угла  $1,3^\circ$ ), что позволило предотвратить смачивание мембраны даже в условиях избыточного давления до 10 бар. Использование данных мембран в полуволоконных мембранных контакторах для удаления  $\text{CO}_2$  из биогаза (содержащего 40%  $\text{CO}_2$  и 60%  $\text{CH}_4$ ) с использованием водных растворов  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в качестве абсорбента при давлениях до 10 бар показало возможность достижения эффективности удаления  $\text{CO}_2$  до 97,1% при максимальной скорости массопереноса до  $1,85 \times 10^{-3}$  моль м<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>. Таким образом, предотвращение смачивания в мембранных контакторах во многом определяет эффективность метода.

Последнее время возрастает количество научных публикаций, посвященных изучению транспорта газов в мембранных контакторах на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) [35; 62; 105; 112; 147]. Пристальное внимание к этому полимеру обусловлено высокой технологичностью, а также его достаточно высокой устойчивостью. В настоящее время испытания контакторов на основе ПВДФ находятся на уровне лабораторий. Однако, данные о химической стойкости ПВДФ достаточно противоречивы [8; 79], в то время как ПТФЭ и ПП оказываются стабильны в щелочных средах [114]. Таким образом, с точки зрения использования на практике, оптимальным для удаления кислых газов с помощью щелочных абсорбентов является использование полипропиленовых волокон.

Таблица 1.15 демонстрирует примеры использования контакторов на основе полипропиленовых мембран с абсорбентами на основе аминов. Несмотря на отсутствие смачивания полипропилена аминами, их длительное выдерживание приводит к уменьшению контактного угла за счет протекания химической реакции между полипропиленом и абсорбентом [81]. Было установлено [18; 81], что морфология поверхности полипропиленовых мембран Celgard претерпевает существенные изменения после контакта с водными растворами ДЭА. После контакта с абсорбентом в течение 72 часов наблюдалось расширение пор, повышение общей пористости и шероховатости поверхности мембраны (см. Рисунок 1.13). Следует отметить, что по мере насыщения водного раствора амина кислыми компонентами, химическая активность абсорбента снижается, за счет вовлечения части амина в реакцию с  $\text{CO}_2$ . Тем не менее, при проектировании мембранных контакторов важно учитывать взаимодействие между мембранным материалом и абсорбентом, чтобы избежать случаев частичного смачивания поверхности мембраны ее постепенной деградации.

В то же время, известно, что полипропилен стабилен в щелочных средах. В совокупности с возможностью эффективной адсорбции сероводорода и меркаптанов растворами щелочи, использовании щелочных абсорбентов для задач очистки природного и попутного нефтяных газов на мембранных контакторах является крайне перспективным. Использование щелочных абсорбентов считается нежелательным в традиционной технологии ввиду образования в ходе процесса очистки гидрокарбоната/гидросульфида, что делает невозможным осуществление подготовки газа с замкнутым циклом абсорбции-регенерации (значительно возрастают операционные затраты). Тем не менее, использование щелочного абсорбента позволяет существенно снизить капитальные затраты на изготовление

системы очистки. Насыщенный раствор щелочного абсорбента при этом может быть инжектирован обратно в систему поддержания пластового давления, что существенно снижает эксплуатационные затраты. Такой подход также позволяет избежать выброса загрязняющих веществ из десорбционной колонны. Более того, в отличие от аминов, щелочные абсорбенты обеспечивают прямую экстракцию меркаптанов в одну стадию, что позволяет использовать их для очистки тиолсодержащих кислых газов. Тем не менее, мембранные контакторы с щелочными абсорбентами достаточно скудно описаны в литературных источниках [11; 71; 85; 159; 184].

### 1.2.6 Примеры промышленных испытаний мембранного контактора

Несмотря на перспективы промышленного использования процессов пертракции, примеры опытных испытаний технологии на реальных смесях газов единичны. Не исследована долговременная устойчивость мембран в процессе эксплуатации. Кроме того, крайне мало информации предоставлено в открытом доступе относительно оценки капитальных вложений и операционных затрат на реализацию процесса.

Первым примером промышленных испытаний мембранных контакторов можно считать опыт компании «Kvaerner» (Норвегия). Импульсом для создания мембранных контакторов являлось установление в 1991 году правительством Норвегии выплаты в размере 50 долларов за каждую тонну  $\text{CO}_2$ , выброшенного промышленными предприятиями в атмосферу (район Северного моря). Основным источником  $\text{CO}_2$  являлись выхлопные газы турбин, снабжающих энергией шельфовые (морские) месторождения. Уровень выплаты составлял 20% от операционных затрат на шельфовой платформе. Поэтому компанией «Kvæner Process Systems» (KPS) совместно с компанией «W. L. Gore & Associates» (GORE), правительством и несколькими нефтяными компаниями был организован проект по разработке новых технологий для эффективного извлечения  $\text{CO}_2$  из выхлопных, а также дымовых газов. По факту, в то время, норвежская компания «KPS» являлась крупным производителем абсорбционных колонн, а компания «GORE» – производителем мембранных материалов. После рассмотрения различных вариантов, выбор был остановлен на технологии аминовой очистки. Использование

Таблица 1.15 — Литературные данные по использованию мембранных контакторов на основе полипропилена для извлечения кислых газов.

Состав газовой смеси	Абсорбент	Макс. скорость массопереноса, моль/(м <sup>2</sup> ·с)		Комментарий	Ссылка
		CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S		
CH <sub>4</sub> (50%) + CO <sub>2</sub> (50%)	Вода	3·10 <sup>-4</sup>	-	Остаточное содержание CO <sub>2</sub> в потоке составило менее 2%	[146]
Воздух + CO <sub>2</sub> (6.8-14.9%)	МЭА (1-3 М)	3.3·10 <sup>-3</sup>		Полипропиленовые мембраны теряют до 30% эффективности после 85 ч выдерживания в растворе МЭА, в то время как мембраны на основе ПТФЭ сохраняют исходные характеристики в тех же условиях	[40]
	АМП (2 М)	1.9·10 <sup>-3</sup>			
N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> (4%) + CO <sub>2</sub> (14%)	МЭА (1 М)	1.9·10 <sup>-3</sup>		Наблюдалась сильная корреляция между эффективностью удаления CO <sub>2</sub> и долей смачиваемых пор	[30]
N <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> (20%)	МЭА (0.5 М)	4.5·10 <sup>-4</sup>		После эксплуатации полуволоконной мембраны в растворе МЭА в течение 14 дней скорость массопереноса снизилась в 2 раза	[57]
Воздух + CO <sub>2</sub> (14%)	МЭА (20 масс. %)	1.2·10 <sup>-3</sup>		Эффективность мембраны снижается на 15% после 45 часов эксплуатации	[3]
N <sub>2</sub> (80%) + CO <sub>2</sub> (20%)	МЭА (1 М)	2.3·10 <sup>-4</sup>		Эффективность немодифицированной мембраны ухудшается на 80% в течение 20 дней выдерживания в растворе МЭА; мембраны, модифицированной гидрофобным слоем, в тех же условиях – на 25%	[60]
N <sub>2</sub> (80%) + CO <sub>2</sub> (20%)	ДЭА (2 М)	8.0·10 <sup>-4</sup>			[115]
	Вода	2.0·10 <sup>-4</sup>			
N <sub>2</sub> (79-80%) + CO <sub>2</sub> (10-11%)	МДЭА (2.5 М)	1.35·10 <sup>-3</sup>		Исследованы эффекты активации в абсорбенте	[50]
	МДЭА(2.0М) – диэтилендиамин (0.5 М)	1.75·10 <sup>-3</sup>			
	МДЭА (2.0 М) АМП (0.5 М)	1.65·10 <sup>-3</sup>			
CH <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub> (4-12%) + H <sub>2</sub> S (5000-25000 ppm)	МДЭА (0.5 М)	7.1·10 <sup>-4</sup>	1.0·10 <sup>-4</sup>		[114]
N <sub>2</sub> (80%) + CO <sub>2</sub> (20%)	Вода	1.5·10 <sup>-4</sup>		Эффективность мембраны снижена на 25% после выдерживания в абсорбенте в течение 20 дней	[8]
	NaOH (0.08М)	8.0·10 <sup>-5</sup>			
Воздух + H <sub>2</sub> S (100 ppm)	Вода		2.9·10 <sup>-8</sup>		[79]
Воздух + H <sub>2</sub> S (100 ppm)	NaOH (различные значения pH)		1.1·10 <sup>-5</sup>		[85]

данной технологии в традиционной форме на морской платформе было экономически нецелесообразно. Было решено оптимизировать технологию аминовой очистки так, чтобы установка занимала как можно меньшую площадь.

Идея создания контактора принадлежала сотрудникам компании «Kvaerner», в то время как мембранные материалы были предоставлены компанией «GORE». Из спектра полимерных материалов был выбран ПТФЭ, как наиболее химически и термически устойчивый полимер. В 1995 году мембранный контактор был сконструирован и начались его лабораторные испытания. Изначально установка для пертракции включала в себя отпарную колонну «HiGee», мембранный контактор и ребойлер. Организацией прикладных научных исследований Нидерландов (TNO), компанией GKSS (Гамбург) и компанией «GORE» (отделение в Мюнхене) были реализованы независимые испытания мембранных контакторов. После успешных испытаний компания «Kvaerner» приступила к дальнейшим разработкам. Одновременно было определено еще одно направление практического применения технологии: очистка природного газа от кислых компонентов. По мере испытаний, было решено отказаться от использования отпарной колонны, а процесс десорбции кислых газов проводить непосредственно в мембранном контакторе. Фактически, были созданы два мембранных контактора: для удаления углекислого газа из выхлопных и дымовых газов и для очистки природного газа от кислых компонентов. Оба контактора содержали мембранный модуль на основе ультратонкого политетрафторэтилена (expanded polytetrafluoroethylene, ePTFE). В качестве абсорбента, в первом случае, был использован моноэтаноламин, а во втором случае – МДЭА, активированный солями аминокислот.

Промышленные испытания контактора на реальных газовых смесях стартовали в 1998 году. В первую очередь, пилотные испытания были направлены на очистку природного газа. Данная задача оказалась более перспективной по сравнению с очисткой выхлопных и дымовых газов. Испытания проводились на крупной конечной станции газопровода в Шотландии с апреля 1998 по ноябрь 1999. Производительность установки составляла до 2800 кг/ч по сырому газу при содержании  $\text{CO}_2 \sim 8\%$ . Степень извлечения кислого газа составляла 85%  $\text{CO}_2$ , давление процесса по всей видимости было близко к атмосферному. Самый длительный эксперимент по испытанию устойчивости мембраны составил 5000 часов. Одновременно проводили испытание мембранного контактора в США (месторождение Shell Fandango, штат Техас, производительность установки 590  $\text{nm}^3/\text{ч}$  по сырому

газу). На данной установке использовали физический абсорбент (Morphosorb) для очистки газа с исходным содержанием  $\text{CO}_2$  6%. Рабочее давление процесса составляло 65 бар.

В целом, результаты оказались довольно обнадеживающими: во-первых, удалось сократить выбросы  $\text{CO}_2$  в атмосферу, во-вторых, появилась более компактная и экономически эффективная установка, представляющая альтернативу традиционной аминовой очистке (рисунок 1.14). Основная проблема, с которой столкнулись разработчики технологии, заключалась в необходимости точной регуляции давления. В 2000 году началась коммерциализация технологии. А в 2002 году была также предложена технология пертракции с использованием гликолей для дегидратации природного газа. Однако, в 2005 г. открытые публикации компании завершились.

К полупромышленным испытаниям можно также отнести работы компании Rogogen и института газовых технологий [76; 103; 210]. Исследования были направлены на очистку природного газа низкого качества с высоким содержанием кислых компонентов. Для лабораторных испытаний была использована тестовая смесь, содержащая азот и варьируемые концентрации углекислого газа и сероводорода. В качестве абсорбентов применяли раствор 30 масс. % ДЭА. Принципиальная технологическая схема установки включала в себя мембранный контактор, систему подачи абсорбента и емкость для его регенерации и хранения. Давление процесса варьировалось до 75,8 атм. В ходе лабораторных экспериментов было установлено, что испытательный модуль (площадь мембраны  $\sim 10\% \text{ м}^2$ ) позволяет очистить тестовую смесь ( $43 \text{ нм}^3/\text{ч}$ ) с содержанием 8,0 об.%  $\text{CO}_2$  до уровня 2,0 об.%  $\text{CO}_2$ . Результаты испытаний мембранного контактора приведены в таблице 1.16. Значения коэффициентов массопереноса в мембранном контакторе составили от 1,02 до 1,17  $\text{с}^{-1}$  в то время как для самых эффективных абсорбционных насадочных колонн коэффициент массопереноса варьируется от  $4 \cdot 10^{-4}$  до  $7 \cdot 10^{-2-1}$ . Благодаря этой очевидной разнице мембранные контакторы обладают существенным преимуществом перед установками аминовой очистки, как в технологическом, так и в экономическом плане. Существенное уменьшение габаритов систем очистки на основе мембранных контакторов позволяет использовать их на малых и удаленных месторождениях, а также на морских платформах. Для большей наглядности, в таблице 1.17 представлены расчетные капитальные затраты на традиционную установку аминовой очистки и мембранный контактор [159]. Существенное снижение габаритов, а также объемов абсорбента и площади

Таблица 1.16 — Результаты испытаний мембранного контактора Porogen

СО <sub>2</sub> , % на входе	СО <sub>2</sub> , % на выходе	Эффективность извлечения, %	Объемная производительность, моль/м <sup>3</sup> ·кПа ч	Коэффициент массопереноса, с <sub>-1</sub>
7,86	1,22	85,7	1609	1,02
7,76	2,21	73,3	1721	1,09
8,58	2,34	74,7	1788	1,13
7,70	1,91	76,8	1858	1,17

мембранного модуля позволяет снизить величину капитальных вложений практически в 2-3 раза.

Также была изучена возможность более глубокой очистки природного газа от СО<sub>2</sub> (до уровня 50 ppm) для процессов получения сжиженного топливного газа. Было установлено, что при использовании контактора длиной 25,4 см позволяет извлечь СО<sub>2</sub> от уровня 8 об.% до 800 ppm, в то время как использование двух контакторов, установленных последовательно, позволяет удалить СО<sub>2</sub> до уровня 200 ppm [210]. Только в случае снижения исходной концентрации углекислого газа до 1 об. % и при использовании двух контакторов удалось достичь уровня 50 ppm СО<sub>2</sub> в очищенном газе.

В настоящее время на сайте Института газовых технологий США размещена информация о лабораторных и опытно-конструкторских испытаниях системы Carbolock (на основе РЕЕК), предназначенной для извлечения углекислого газа из дымовых газов и выхлопных газов турбин [76]. Отмечается, что данная технология может быть использована для подготовки природного газа к транспортировке по магистральным газопроводам. Также известно, что пилотные испытания мембранного контактора ПТФЭ/30 вес.% МЭА также проводились на базе Института газовых технологий совместно с группой французских ученых из Université de Lorraine [110].

Следует отметить возможность использования мембранных контакторов для осушения природного и нефтяного газа. На данный момент это направление является вторичным по сравнению с очисткой от кислых компонентов. Тем не менее, технологические разработки мембранных контакторов с использованием гликолей в качестве абсорбентов представляют практический интерес. В открытом доступе довольно редко встречается информация по результатам лабораторных и промышленных испытаний мембранных контакторов для осушения природного газа. В научных публикациях проблеме осушки природного газа с по-

Таблица 1.17 — Капитальные затраты на установку аминовой очистки и гибридный метод [122]

Наименование	Аминовая очистка	Мембранный контактор
	Стоимость, млн. долл	
Абсорбер (27 % от стоимости установки)	118	-
Ребойлер	65	39
Колонна (емкость) регенерации	44	12
Мембранный модуль	—	90
Дополнительное оборудование	209	100
Итого	436	241

мощью мембранных контакторов также уделяется крайне мало внимания. В тоже время, начиная с 2000 года компанией “Kvaerner” совместно с Институтом газовых технологий и компанией Chevron проводились опытные испытания системы ПТФЭ-мембрана/гликоль на базе газокompрессорной станции «Duke Energy Field Services» (Денвер Колорадо) для потока сырьевого газа до 28252 м<sup>3</sup>/сут и 1,4 · 10<sup>6</sup> м<sup>3</sup>/сут. Диаметр промышленного мембранного модуля составлял 72 см. Было реализовано два типа экспериментов: осушка газа с помощью контактора ПТФЭ/ТЭГ и очистка от кислых компонентов с помощью мембранного контактора ПТФЭ/Д-ЭА. Также была протестирована возможность удаления летучих органических соединений [27; 113]. К сожалению, экспериментальные результаты данных исследований в открытом доступе не представлены. Приведенная в открытой печати информация указывает на проблемы, с которыми пришлось столкнуться в процессе реализации осушения газа данным способом: необходимость поддержания температуры гликоля на 10-15 градусов выше температуры сырьевого потока во избежание конденсации водяных паров в порах мембраны, а также высокая скорость циркуляции гликоля (порядка 8,3 · 10<sup>-2</sup> м<sup>3</sup>/кг). В настоящее время на сайте Института газовых технологий размещена информация об использовании технологии осушения природного газа с помощью мембранных контакторов. Однако, характеристики установки также не предоставляются.

К сожалению, после ряда сообщений о промышленных применениях технологии пертракции, публикации практически прекратились. Согласно оценкам, использование технологии пертракции позволяет добиться снижения размера установок до 65%, а также сократить потери абсорбента, и энергетическую нагрузку ребойлера (рисунок 1.14). В настоящее время не представлено достоверной информации по использованию мембранных контакторов в про-

мышленном производстве. Возможно, данный процесс все еще находится на опытно-конструкторской стадии, возможно, информация по промышленной эксплуатации не предоставляется в открытом доступе. Существенным недостатком технологии, предложенной «Kvaerner», считается высокая стоимость политетрафторэтилена. Поэтому, по заказу Института газовых технологий (Gas Technology Institute) был проведен поиск новых мембранных материалов. Выбор был остановлен на полукристаллическом полиэфир-эфиркетоне (PEEK), как более технологичном и менее дорогим полимере [210]. На сегодняшний день мембранные контакторы на основе полиэфир-эфиркетона (PEEK) производит компания «Porgon» (Air Liquide). Внутренний диаметр полых волокон составляет порядка 0,5 мм. Следует отметить, что, фактически мембранный материал представляет собой не чистый полиэфир-эфиркетон, а его смесь с полиэфиримидом.

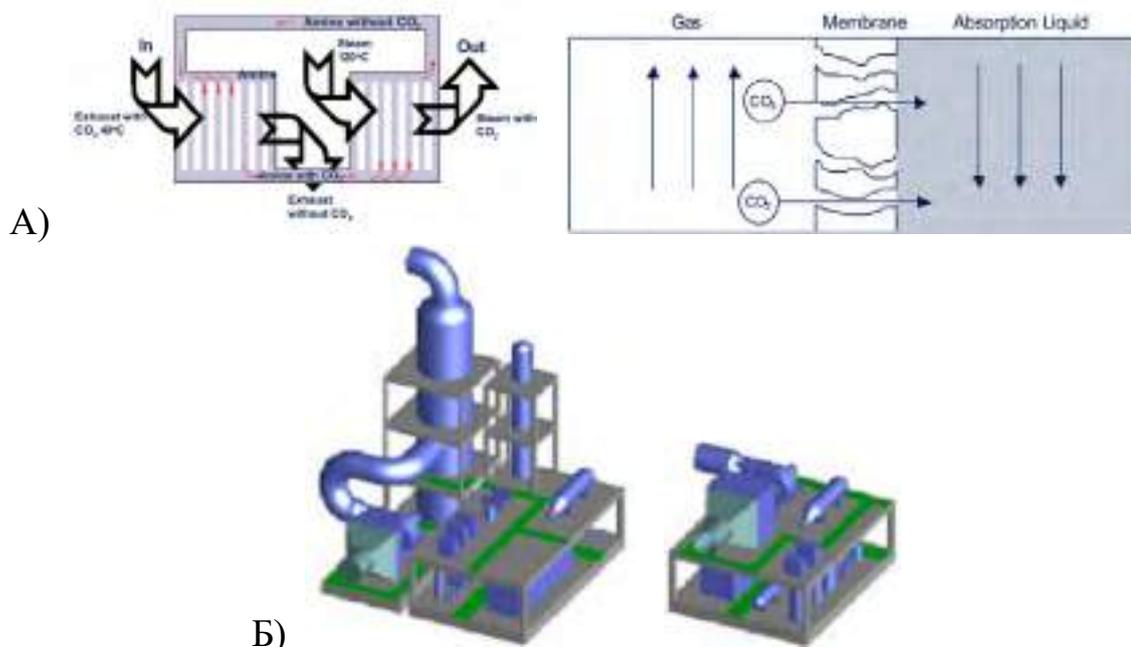


Рисунок 1.14 — А) Схема мембранного контактора компании «Kvaerner». Б) Схематическое сравнение габаритов установки аминовой очистки и мембранного контактора

Научные исследования, направленные на создание новых мембранных материалов и абсорбентов для мембранных контакторов, а также на оптимизацию процесса ведутся и в настоящее время в лабораториях организации прикладных научных исследований Нидерландов (TNO), а также в Норвежском университете естественных и технических наук. Наибольшее внимание уделяется мембранам на основе ПТФЭ, ПВДФ и полиэфир-эфиркетона [6; 145; 189].

### 1.3 Постановка задачи исследования

Подготовка природных и технологических газов является важной задачей для промышленности и нефтегазодобывающей отрасли ввиду невозможности трубопроводного транспорта и использования в промышленных процессах газов, содержащих большое количество паров воды и «кислых» компонентов. В то же время традиционные методы подготовки газов характеризуются высокими капитальными и эксплуатационными затратами. В связи с этим, особенно актуальным становится поиск новых технологий разделения, способных заменить традиционные методы. Мембранные методы разделения могут выступать в роли альтернативы, поскольку они характеризуются рядом преимуществ, таких как сниженные габариты мембранного оборудования и возможность независимого регулирования параметров процесса.

Особенно актуальной проблемой для нефтегазодобывающей отрасли является сероочистка. По мере выработки месторождений растет содержание серосодержащих компонентов в природном и попутном газах, а существующие технологии и оборудование не справляется с растущим потоком сероводорода, углекислого газа и меркаптанов. Несмотря на развитие технологии пертракции для извлечения углекислого газа, данная технология практически не применялась для очистки от серосодержащих компонентов. При этом газожидкостные мембранные контакторы могут являться хорошей альтернативой традиционным методам, обеспечивая низкое остаточное содержание сероводорода и меркаптанов в очищенном газе, а также позволяя существенно снизить капитальные и эксплуатационные затраты производств благодаря высокой производительности и компактности.

В связи с этим в рамках настоящей работы было проведено всестороннее исследование процесса извлечения загрязняющих компонентов газовых смесей ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{RSH}$ ) с использованием мембранных контакторов на основе нанопористых мембран 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. Предполагается, что использование комбинации контакторных устройств, обеспечивающих высокую площадь межфазного взаимодействия с абсорбционными технологиями, обеспечивающими существенное снижение химического потенциала целевого компонента в подмембранном пространстве (при равенстве химиче-

ских потенциалов остальных компонентов газовой смеси), позволит значительно снизить потери подготавливаемого газа и обеспечит высокую эффективность процесса за счет высокой проницаемости пористой мембраны.

Поскольку аналогичные решения, основанные на снижении химического потенциала извлекаемого компонента в подмембранном пространстве, также представляются эффективными для удаления паров воды, комбинированные технологии мембранных контакторов с классической рефрижераторной и абсорбционной технологией были также протестированы для решения задач осушения сжатых газов. При этом использование мембранных контакторов в комбинации с рефрижераторной технологией позволяет ожидать увеличения энергоэффективности процесса за счет отсутствия необходимости полного охлаждения сырьевой смеси до требуемой температуры точки росы.

В качестве основы мембранных контакторов в работе были использованы полуволоконные мембраны на основе нанопористого полипропилена. Данный материал обладает пространственно-организованной системой пор нанометрового размера, формируемой в ходе самоорганизации, и характеризуется крайне низкой себестоимостью и высокой технологичностью.

Для предотвращения возможного взаимопроникновения фаз в ходе эксплуатации мембранных контакторов в рамках работы были также разработаны способы модификации волокон нанопористого полипропилена путем гидрофобизации поверхности методами фторирования и перфторалкилирования, а также осаждения ультратонких (до 50 нм) газоплотных покрытий на основе нанослоев оксида графена. Предполагалось, что использование ультратонких селективных слоев позволит предотвратить взаимопроникновение фаз в условиях перепадов давления, обеспечивая эффективный межфазный транспорт паров воды. Высокая проницаемость оксида графена по воде при этом определяется возможностью проникновения молекул воды между нанослоями по механизму капиллярной конденсации. Интересно, что отсутствие связывания нанослоев может приводить к изменению межслоевого расстояния в зависимости от влажности газа над и под мембраной. Данный эффект требует тщательного исследования для наиболее эффективного применения композиционных мембран.

Таким образом, целью настоящей работы являлась разработка новых нанопористых мембранных материалов и процессов выделения компонентов из газовых смесей на их основе для очистки и осушения природных и технологических газов.

Для достижение указанной цели в работе решались следующие задачи:

- Определение газовой и жидкостной проницаемости нанопористых мембранных материалов (анодного оксида алюминия и пористого полипропилена, а также модифицированных мембран) в зависимости от их микроструктуры и поверхностных характеристик. Определение механизмов массопереноса при протекании жидких и газовых сред в наноразмерных каналах в зависимости от диаметра пор и условий проведения процесса. Установление оптимальной микроструктуры и поверхностных свойств мембран для интенсификации процессов диффузии и массопереноса для создания высокоэффективных мембранных контакторов газ-жидкость. Исследование процессов деградации материала мембраны в долговременных экспериментах в условиях, приближенных к условиям эксплуатации мембран.
- Разработка и оптимизация процессов извлечения компонентов газовых смесей ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ) 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.
- Разработка способа поверхностной модификации полуволоконной нанопористой мембраны из полипропилена путем создания покрытия из соединений, образующих фторсодержащие функциональные группы, для стабилизации гидрофобных свойств поверхности мембраны.
- 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.
- Разработка и компьютерная реализация математической модели физико-химических, гидродинамических, и хемореологических превращений в газожидкостном мембранном контакторе, учитывающей геометрию си-

стемы, 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.

- Проведение технико-экономической оценки предлагаемых технологий для реализации систем очистки и осушения природных и технологических газовых смесей.

## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2.1 Объекты исследования

Объектами исследования в работе являлись нанопористые мембранные материалы на основе полипропилена и анодного оксида алюминия, а также модифицированные и композиционные мембраны на их основе. Половолоконные мембраны получали путем вытяжки полипропиленового волокна из расплава. В качестве сырья для формирования полых волокон использовали изотактический полипропилен в гранулах (Туркменплен ТРР D30S). Также для формирования мембранных элементов были использованы коммерчески доступные полые волокна полипропилена производства Zena Membranes (Чехия). Мембраны на основе анодного оксида алюминия использовали в качестве модельных объектов. Данные мембраны были синтезированы путем анодного окисления предварительно подготовленной металлической фольги в различных режимах. Для модификации поверхности мембран использованы методы прямого фторирования полимера, перфторалкилирования, а также нанесения тонкой пленки оксида графена.

Исследования эффективности мембранных контакторов газ/жидкость в различных условиях проводили на специально разработанных лабораторных установках для изучения процессов очистки и осушения газовых смесей.

В качестве жидких абсорбентов для извлечения кислых компонентов использовали растворы моноэтаноламина и NaOH, а для удаления паров воды - этиленгликоль, диэтиленгликоль и триэтиленгликоль.

### 2.2 Получение полипропиленовых волокон

Для получения нанопористых половолоконных мембран на основе полипропилена в рамках работы осуществляли вытяжку полипропиленового волокна из расплава. Для вытяжки волокна использовали специально сконструированный экструдер шнекового типа с трехзонным контролем температуры (рисунок 2.1). Для формирования полого волокна были изготовлены специальные твердосплавные фильеры. Для равномерного распределения полимера в корпусе фильеры были

предусмотрены 4 отверстия подачи полимера в область экструдера и резьбовой порт для подключения продуваемого газа или жидкости, которые подаются в иглу с внутренним диаметром 200 мкм (внешний диаметр иглы – 400 мкм, рисунок 2.1б). Конус, закрепляемый сверху, имел отверстие 600 мкм и центрировался на корпусе фильеры для точного позиционирования. В результате полимер в процессе вытяжки выталкивался из фильеры вокруг иглы, а подаваемая в иглу среда заполняла внутреннее пространство формирующегося волокна.

Подача расплава полипропилена в фильеру осуществлялась посредством вращения шнека (оснащенного понижающим редуктором). Для равномерной подачи скорость вращения контролировалась при помощи преобразователя давления расплава Gefran MN2-6-M-B05C-1-4-D 2130X000X00. В ходе вытяжки давление в экструдере поддерживали на уровне 60-120 бар. Для упрощения процесса первичной вытяжки волокна, экструдер ориентировали вертикально. Непосредственно после фильеры располагали воздушный охладитель, резко снижающий температуру вышедшего из фильеры волокна потоком воздуха (рисунок 2.1г).

Для формирования пористого волокна использовали подход, основанный на самоорганизации пористой структуры изотактического полипропилена при механической деформации. Первичное волокно было подвергнуто первичному отжигу с целью увеличения кристалличности при температуре 145°C в течение 15 минут, после чего было подвергнуто холодной вытяжке со степенью растяжения 20%, с последующей горячей вытяжкой при температуре 140°C со степенью растяжения 100% и скоростью 50 мм/мин. При этом формировали нанопористые полые волокна с размером пор 50-200 нм (см. раздел 4.1). Характеристики сформированного волокна представлены в таблице 2.1.

Для исследования проницаемости мембран и дальнейшего их тестирования в баромембранных процессах были сформированы мембранные элементы и модули, обеспечивающие подачу и контакт фаз через полые волокна (Таблица 2.2). В качестве внешней основы мембранного элемента использовали трубу ПВХ внешним диаметром 20 или 50 мм. Типичные габариты сформированных мембранных элементов составляли 450-1000 мм в длину и 20-50 мм в диаметре (рисунок 2.2). Типичное количество волокон в элементе – 1000 – 12000 шт. Активная площадь мембраны при этом составляла 0,57 – 6,4 м<sub>2</sub>. При максимальном диаметре элемента активная удельная площадь контакта (плотность упаковки мембраны) составляла более 3500 м<sub>2</sub>/м<sub>3</sub> модуля. Для фиксации волокон в мембранном элементе использовали эпоксидные компаунды Этал 1440Н и Этал-

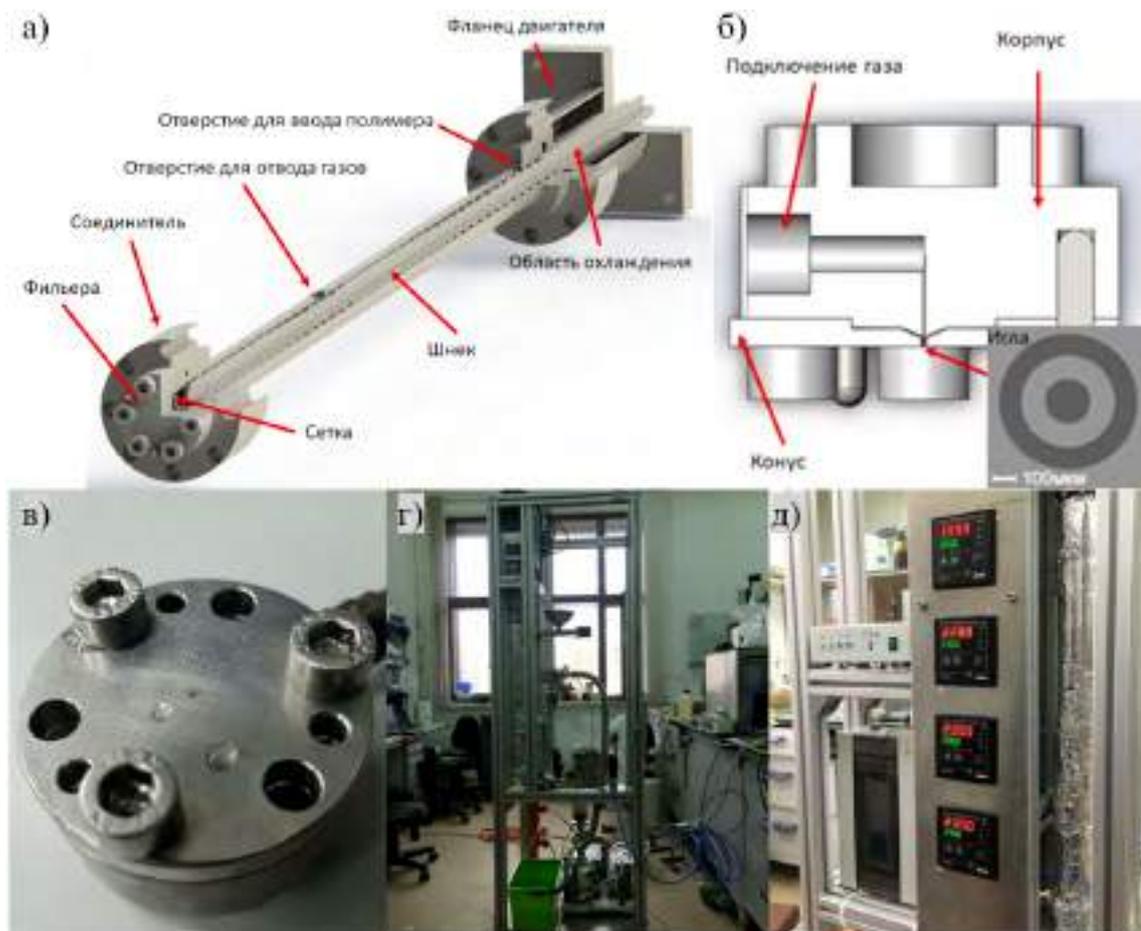


Рисунок 2.1 — Схема экструдера (а) и фильеры(б), использованных для формирования полипропиленовых волокон. Фотография фильеры (в) и установки (г), (д) для экструзии полого волокна полипропилена.

Таблица 2.1 — Характеристика сформированного полого волокна полипропилена

Параметр	Значение
Наружный диаметр волокна, мм	0,31
Внутренний диаметр волокна, мм	0,24
Средний размер пор, нм	50-250
Пористость, %	45
Извилистость пор	2

27НТ/12НТ. Для использования мембранных элементов в процессах пертракции с щелочным абсорбентом внутреннюю часть заливки дополнительно протектировали щелочестойким компаундом Этал-370.

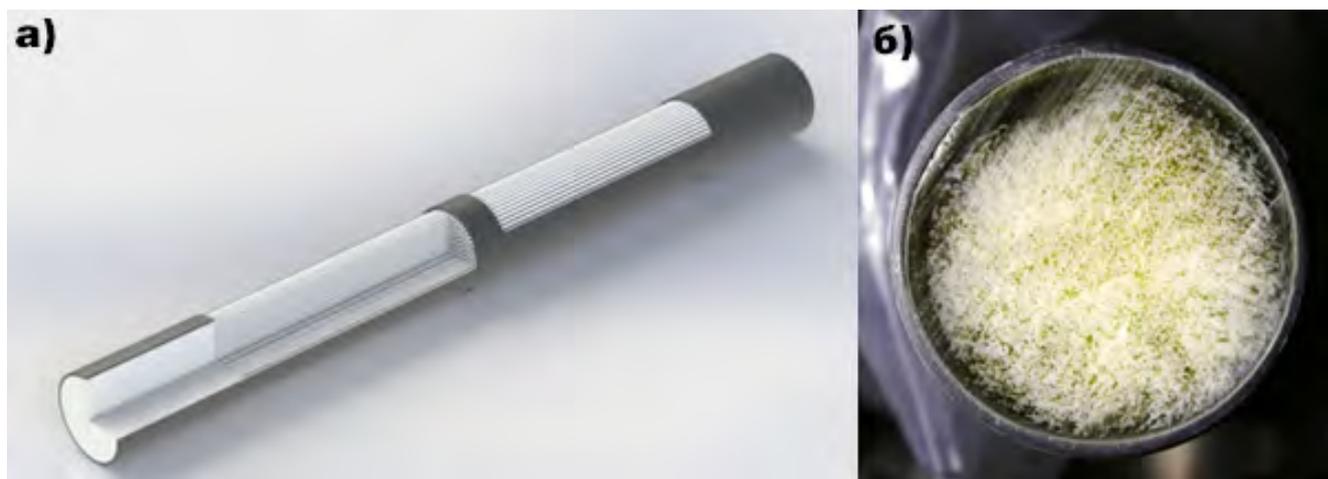


Рисунок 2.2 — Эскиз мембранного элемента (а) и фотография торца сформированного мембранного элемента (б), использованного в работе для тестирования контакторных приложений.

Таблица 2.2 — Характеристика мембранных элементов, использованных в работе

№	Диаметр мембранного элемента, мм	Длина мм	Кол-во волокон	Обозначение	Площадь, <sup>2</sup>
1	12	160	550	12x160	0,065
2	12	320	400	12x320	0,099
3	20	470	1400	20x500	0,57
4	20	670	1400	20x700	0,84
5	20	1060	1400	20x1000	1,36
6	50	600	6200	50x600 1	3,31
7	50	600	9400	50x600 2	5,03
8	50	600	12000	50x600 3	6,43

## 2.3 Методы модификации мембран

### 2.3.1 Поверхностная модификация полволоконных мембран методом фторирования

Для улучшения водоотталкивающих свойств нанопористых полволоконных мембран и увеличения производительности мембранных контакторов газ/жидкость была предпринята попытка гидрофобизации полипропилена посредством создания на поверхности полых волокон (включая внутренние стенки

пор) покрытия фторсодержащих функциональных групп ( $\text{CF}_3$ ,  $-\text{CHF}_2$ ,  $-\text{C}_4\text{F}_9$ ). Предполагалось, что фторирование поверхности позволит увеличить контактный угол смачивания поверхности мембраны гидрофильными абсорбентами. Модификацию полипропилена фторсодержащими группами осуществляли методами неразрушающего фторирования с использованием  $\text{XeF}_2$  и перфторалкилирования, инициируемого температурно или под действием ультрафиолетового излучения, с использованием различных перфторалкилиодидов, таких как  $\text{CF}_3\text{I}$  и  $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ .

Перфторалкилирование поверхности полипропиленовой мембраны с использованием трифторметилиодида ( $\text{CF}_3\text{I}$ ) проводили в двухсекционной ампуле при нагревании в градиентной печи в диапазоне температур от 100 до 160 °С (Таблица 2.3). Полое волокно помещали в заранее изготовленную двухсекционную ампулу и подключали к вакуумной системе, позволяющей осуществлять контролируемый напуск газообразных реагентов (Рисунок 2.3а). Данную систему подключали к баллону с сжиженным  $\text{CF}_3\text{I}$ . Варьирование парциального давления паров реагента  $\text{CF}_3\text{I}$  позволяет контролировать его активность, определяя таким образом степень перфторалкилирования поверхности. Предельное давление насыщенных паров над жидким  $\text{CF}_3\text{I}$  составляет  $\sim 5$  атм. Таким образом количество фторирующего агента в ампуле варьировали по давлению в диапазоне от 0.8 до 5 атм ( $\sim 1.5$  до 10 ммоль/м<sup>2</sup>).

Ампулу с пололоконными мембранами вакуумировали до достижения давления  $\sim 1$  мм. рт. ст., и прогревали до 100–120 °С для удаления остатков кислорода и воды, сорбированных на поверхности. После остывания, ампулы охлаждали до комнатной температуры и производили напуск в систему  $\text{CF}_3\text{I}$ . После напуска газообразного  $\text{CF}_3\text{I}$  в систему его конденсировали в ампулу, помещая ее часть с полипропиленовыми мембранами в жидкий азот. После конденсации паров производили отпайку. Подготовленную таким способом реакционную ампулу помещали в градиентную печь при заданной температуре синтеза на 5 часов. Давление в ампуле контролировали по температуре холодной части (Рисунок 2.3б)

Аналогично проводили перфторалкилирование, инициируемое облучением УФ-лампой мощностью 150 Вт (мощность падающего излучения 100 мВт/см<sup>2</sup>, Рисунок 2.3в). Аналогично, в качестве перфторалкилирующего агента был использован нонафтор-2-иодпропана ( $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ ). Фторирование поверхности полипропиленового также осуществляли  $\text{XeF}_2$  в автоклаве в диапазоне температур от 20 до 140 °С (Рисунок 2.3г). Условия экспериментов приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 — Условия модификации поверхности и эффективности удаления паров воды на модифицированных нанопористых полуволоконных мембранах в мембранном контакторе.

№ образца	Реагент	Термическая обработка		УФ- облучение, ч
		T, °C	Время, ч	
-	-	-	-	-
1	CF3I	100	4	—
2	CF3I	130	4	—
3	CF3I	160	4	—
4	CF3I	—		5
5	n-C4F9I	—		5
6	XeF2	60	4	—
7	XeF2	140	4	—

### 2.3.2 Формирование композиционных мембран на основе оксида графена

Коллоидные растворы оксида графена (ОГ) со средним размером нанолитов 500-1000 нм были синтезированы из среднечешуйчатого графита модифицированным методом Хаммерса [82]. После синтеза суспензию оксида графена подвергали многократным циклам центрифугирования и промывки дистиллированной водой до pH 4 и очищали диализом в течение 30 дней.

Мембраны на основе оксида графена формировали осаждением ОГ из суспензий на плоские подложки анодного оксида алюминия (АОА). Для обеспечения максимальной проницаемости подложки при минимальном диаметре каналов формировали мембраны анодного оксида алюминия, обладающие асимметричной пористой структурой [109]. Синтез проводили анодным окислением алюминиевой фольги высокой чистоты (99,999) в 0,3М щавелевой кислоте при ступенчатом изменении напряжения. Напряжение в ходе анодирования последовательно уменьшали со 120 В до 10 В для формирования АОА со слоистой структурой, имеющей поры диаметром ~120 нм в основном слое, определяющем механическую прочность мембраны (толщиной 90 мкм), поры диаметром ~40 нм в переходном слое (толщиной 10 мкм) и поры 10 нм в поверхностном слое (толщиной <1 мкм) [52; 136]. Такой подход позволяет увеличить проницаемость АОА по азоту до  $500 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$ , создавая минимальное сопротивление потоку для рабо-

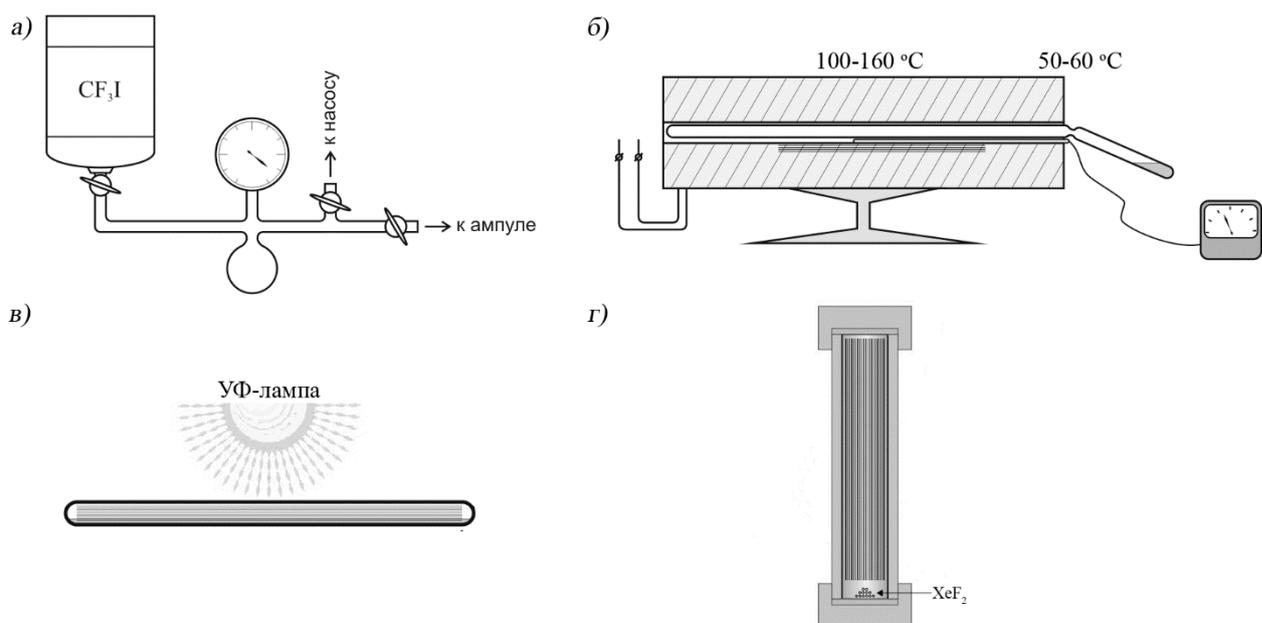


Рисунок 2.3 — Система вакуумирования/напуска газообразных реагентов (а), установка для перфторалкилирования полипропиленового волокна при нагревании в печи (б), установка для перфторалкилирования полипропиленового волокна при облучении УФ-лампой (в) и автоклав для фторирования полипропиленового волокна (г)

ты при малых перепадах давления [54; 136; 137]. Для увеличения однородности пор в верхнем слое мембраны проводили пред окисление алюминия двухстадийным методом [31].

Композиционные мембраны были сформированы осаждением суспензий оксида графена концентрацией 1 мг/мл в водно-метанольной смеси ( $H_2O:CH_3OH = 1:3$ ) методом нанесения на вращающуюся подложку с вакуумным прижимом (давление 0,7 бар абс.), при скорости вращения 2800 об / мин [121; 187].

## 2.4 Методы исследования микроструктуры и характеристик мембран

### 2.4.1 Растровая электронная микроскопия

Микроструктуру поверхности и пористость мембран характеризовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Supra 50VP. Напряжение ускоряющего электрода составляло от 5 до 20 кВ, увеличение от  $\times 1000$  до  $\times 200000$ . Анализ полученных микрофотографий для определения сред-

него диаметра пор и построения распределения пор по размерам проводили в программном пакете ImageJ, по методике описанной в работе [97].

#### **2.4.2 ИК и КР спектроскопия.**

ИК-Фурье спектры были получены на спектрометре Perkin Elmer Spectrum One в диапазоне  $500\text{-}4000\text{ см}^{-1}$  в геометрии нарушенного полного отражения. КР-спектры получали на спектрометре Renishaw InVia с возбуждением аргоновым лазером (514 нм).

#### **2.4.3 Исследование контактного угла смачивания**

Измерение контактного угла смачивания поверхности мембран, проводили с использованием прибора FTA1000 Drop Shape Instrument B Frame System. Было использовано две геометрии – в первой волокна пилотно укладывали на горизонтальную поверхность. Во избежание ошибок, вызванных искажением формы капли под действием силы тяжести на криволинейной поверхности изображения были получены через 1 с после нанесения капли, Жидкость наносили на поверхность исследуемого образца с помощью специального микродозировочного шприца. Объем капель составлял 100 мкл. При использовании геометрии второго типа предварительно запаянное волокно помещали в воду вертикально.

#### **2.4.4 Исследование газопроницаемости мембран**

Газопроницаемость и газоселективность пористых мембран определяли динамическим (дифференциальным) методом. Схема установки представлена на рисунке 2.4. Сборку волокон устанавливали в специальный модуль, после чего производили откачку пермеатного отсека модуля. Внутри волокна подавали поток газа (или смеси газов). Поток ретентата контролировали при помощи термомас-



Рисунок 2.4 — Схема экспериментальной установки для измерения газопроницаемости и газоселективности мембран.

сового контроллера потока, таким же контроллером измеряли поток пермеата. перепад давления на мембране регистрировали как разность показаний датчиков давления, установленных по обе стороны мембраны. Проницаемость мембраны рассчитывали по формуле:

$$F = \frac{J}{\Delta P \cdot S} \quad (2.1)$$

где  $J$  – поток газа через мембрану,  $F$  – проницаемость мембраны в моль/(м<sup>2</sup> Па с),  $\Delta P$  – перепад давления на мембране,  $S$  – площадь мембраны.

#### 2.4.5 Газовая хроматография

Исследования состава газовых смесей (входящих, ретентатных и пермеатных потоков) в различных предложенных схемах очистки и осушения газов проводили с использованием газовых хроматографов Perkin Elmer Clarus 600 (капиллярная колонка Elite PlotQ, детектор теплопроводности), АХТ-ПГ (оснащен детектором по теплопроводности и двумя насадочными колонками для исследования постоянных и конденсирующихся газов.) и Хроматэк Кристалл 5000 (оснащен пламенно-фотометрическим детектором и хроматографическими колонками для разделения меркаптанов) с использованием гелия 6.0 в качестве подвижной фазы. Степень извлечения определяли из соотношения интенсивностей пиков, соответствующих каждому компоненту, в хроматограмме исходной

смеси и ретентатной смеси. Состав сырьевого потока и ретентата в случае высокого содержания компонентов определяли с использованием детекторов по теплопроводности (Perkin Elmer Clarus 600/АХТ-ПГ). При низких концентрациях  $\text{H}_2\text{S}$  в потоке ретентата его содержание контролировали с помощью газового хроматографа Хроматэк Кристалл 5000.

#### **2.4.6 Малоугловая дифракция рентгеновского излучения при скользящем падении на синхротронном источнике**

Ввиду существенного разупорядочения структуры покрытий и сверхмалой толщины слоев оксида графена, 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). Для контроля малых углов падения в геометрии Брегга-Брентано использовали систему отклонения пучка двухкристальным дефлектором (DCD). Монохроматический падающий пучок с энергией 8 кэВ (длина волны 0,155 нм) фокусировали на образце набором составных параболических преломляющих линз (CRL) до размеров поперечного сечения  $250 \times 54 \text{ мкм}^2$  в горизонтальном и вертикальном направлениях соответственно и направляли на горизонтальную поверхность образца с помощью DCD под углом  $\sim 0.1^\circ$ . Образец устанавливали на активную антивибрационную систему. Картины малоуглового рассеяния регистрировали 2D-детектором Pilatus 300K ( $487 \times 619$  пикселей с размером пикселя  $172 \times 172 \text{ мкм}$ ). Детектор располагали так, чтобы в фиксируемую область одновременно попадал прямой и дифрагированный пучок. Типичное расстояние от образца до детектора составляло 385 мм. Обработку дифракционных данных проводили с использованием программных пакетов Fit2D и DPDAK. In operando исследование транспорта паров воды через мембраны оксида графена проводили с использованием специально сконструированной мембранной ячейки с верхним отсеком, имеющим прозрачные для рентгеновских лучей окна (каптоновая фольга 12,7 мкм рисунок 2.5а). Газовая схема, использованная для формирования потоков с контролируемой влажностью и измерения влажности газа-носителя в пермеате, приведена на рисунке 2.5б. Влажность в верхнем отсеке контролировали

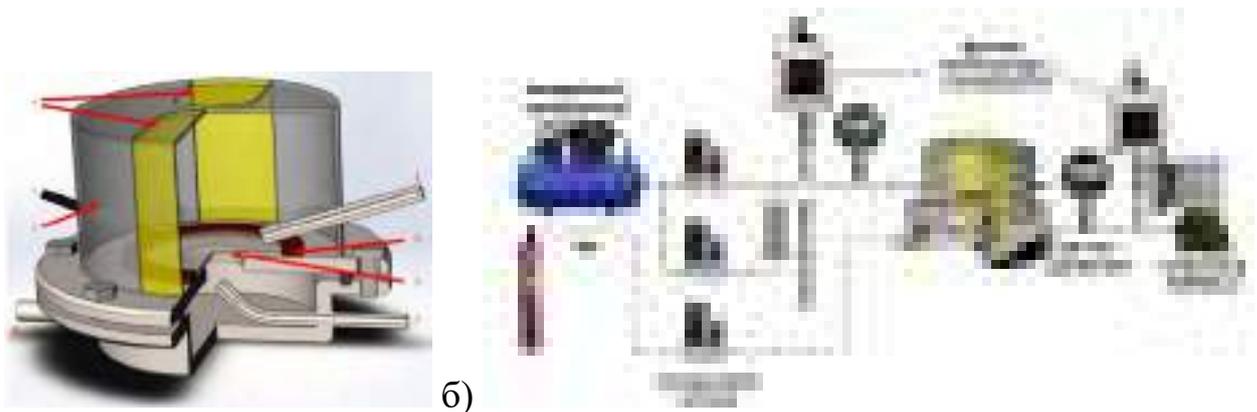


Рисунок 2.5 — Мембранная ячейки с верхним отсеком, имеющим прозрачные окна для рентгеновских лучей (а), где газовая схема, использованная для формирования потоков с контролируемой влажностью и измерения влажности газа-носителя в пермеате (б). Цифрами на (а) обозначено впускное отверстие (1) входного потока, датчик влажности (2), кабинет (3) с окошками Каптон (4), мембрана (5) с герметичным уплотнением (6), (7) впускное отверстие продувочного газа (8) выход двумя регуляторами массового расхода SLA5850, подавая сухой азот и ~ 100% влажный воздух из проточного увлажнителя. В нижний, герметичный отсек подавали газ-носитель, расход которого также контролировали с помощью регулятора массового расхода SLA5850 (Brooks, UK). Для регулирования давления на стороне пермеата выход из нижнего отсека был соединен с вакуумным портом через регулирующий игольчатый вентиль. Давление в нижнем отсеке регистрировали датчиком давления Carel SPKT00E3R. Относительную влажность в сырьевом объёме и объеме пермеата контролировали датчиками температуры-влажности КИП-20. Датчик влажности верхнего отсека располагали непосредственно над мембраной. Оба датчика влажности были откалиброваны непосредственно перед экспериментом. Измерения проводились при температуре окружающей среды ( $22 \pm 1$  °C).

Поток водяного пара через мембрану определяли по парциальному давлению водяных паров в пермеате:

$$F = J_{\text{He}} \cdot RH_{\text{out}} \frac{P_{0,\text{water}}}{P_{\text{out}}} \quad (2.2)$$

где  $J_{\text{He}}$  - поток гелия (газ-носитель),  $RH_{\text{out}}$  - относительная влажность на выходе, определенная с помощью датчиков температуры точки росы и влажности,  $P_{\text{out}}$  - давление на стороне пермеата,  $P_{0,\text{water}}$  - давление насыщенного водяного пара при температуре измерения (расчет производился по уравнению Антуана с коэффициентами, определенными в [152]).

Проницаемость мембраны для водяных паров рассчитывали как:

$$P = \frac{F}{S \cdot (RH_{in} - RH_{out}) \cdot P_{0,water}} \quad (2.3)$$

где  $RH_{in}$  - влажность входного потока,  $S$  - площадь мембраны.

#### 2.4.7 Моделирование атомной структуры и транспорта молекул воды в мембранах оксида графена полуэмпирическими методами

Равновесное межслоевое расстояние в оксиде графена и энергию активации транспорта молекул  $H_2O$  определяли методом Хартри-Фока с полуэмпирическим гамильтонианом PM7 [171] в MORAC2016 [170]. Расчеты производили в три этапа [128]. Первоначально был проведен конформационный анализ структуры слоев оксида графена с элементарной ячейкой, содержащей 100 атомов углерода, со случайно связанными 54 гидроксигруппами и 8 эпоксигруппами в структуре (по данным анализа XPS) с использованием периодических граничных условий [196]. При этом не фиксировались ни координаты атомов, ни параметр ячейки оксида графена. Было предпринято десять попыток распределить кислородсодержащие группы в структуре, и в дальнейшем была использована модель, имеющая наименьшую энергию после оптимизации геометрии. На втором этапе межслоевое пространство оксида графена заполняли молекулами воды, увеличивая межслоевое расстояние, и повторяли шаг оптимизации геометрии. Были проведены расчеты структур, содержащих от 1 до 60 молекул воды на элементарную ячейку и получена зависимость равновесного межслоевого расстояния в оксиде графена в зависимости от количества абсорбированной воды. На третьем этапе рассчитывали профили потенциальной энергии при движении молекулы  $H_2O$  в межслоевом пространстве оксида графена. В качестве исходных геометрий использовались уточненные модели, содержащие различное количество молекул воды в межслоевом пространстве. Энергетические профили транспорта молекулы воды через структуру получали с помощью оптимизации геометрии на каждом шаге при движении единичной молекулы воды с шагом  $0,1 \text{ \AA}$  по  $y$ . При этом не фиксировались ни параметры ячейки, ни координаты атомов. Энергии барьеров были извлечены из профилей потенциальной энергии как максимальное изменение полной энер-



Рисунок 2.6 — Общая схема мембранного контактора, использовавшегося в экспериментах по извлечению компонентов газа жидким абсорбентом

гии системы на масштабе длины  $\sim 3 \text{ \AA}$  (соответствующем единичному скачку молекулы).

## 2.5 Исследования массопереноса в мембранных контакторах.

Для проведения экспериментальных исследований эффективности мембранных контакторов в процессе удаления компонентов с использованием жидких абсорбентов использовались полипропиленовые полуволоконные мембраны собственного производства и Zena Membranes (Чехия), характеристики которых приведены в таблице 2.1. Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рисунке 2.6. Мембранные элементы из полипропиленового полого волокна устанавливали в специально разработанный модуль из нержавеющей стали. Внутри волокна подавали очищаемый газ, снаружи, в противоток, осуществляли циркуляцию абсорбента.

Поток газа задавали одним или несколькими (для получения газовых смесей) контроллерами потока, а поток жидкости – циркуляционным насосом, регулируемым частотным преобразователем. Трансмембранное давление определяли положением уравнительной емкости относительно модуля так, чтобы давление газовой фазы поддерживалось немного выше ( $\sim 2 \text{ кПа}$ ) давления абсорбента, чтобы избежать смачивания мембраны и попадания жидкости в поры. При позициониро-

вании уравнительной емкости так же учитывали гидравлическое сопротивление трубопроводов и модуля. Для контроля перепадов давления были установлены соответствующие датчики давления на всех входах и выходах контактора.

Для характеристики производительности мембранного контактора использовали два основных параметра – скорость абсорбции ( $J$ ) и степень эффективности удаления компонента ( $\eta$ ):

$$J = \frac{Q_{\in} \cdot C_{\in} - Q_{out} \cdot C_{out}}{S} \quad (2.4)$$

где  $J$  – коэффициент массопереноса компонента в [моль/м<sup>2</sup>·с],  $Q_{in}$  и  $Q_{out}$  – поток газа на входе и на выходе из мембранного модуля,  $C_{in}$  и  $C_{out}$  – концентрации на входе и на выходе мембранного модуля,  $S$  – площадь мембраны. Степень эффективности удаления компонента рассчитывали по формуле:

$$\eta = \frac{Q_{\in} \cdot C_{\in} - Q_{out} \cdot C_{out}}{Q_{\in} \cdot C_{\in}} \quad (2.5)$$

### 2.5.1 Очистка газа от кислых компонентов

Для проведения экспериментальных исследований мембранных контакторов в процессах удаления кислых компонентов использовали регенерируемые абсорбенты (моноэтаноламин, диэтаноламин, 20 об. %) и не регенерируемые абсорбенты (NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.5-10 % масс). Принципиальная схема экспериментальной установки для очистки газа от кислых компонентов представлена на рисунке 2.7. Эксперименты проводили на модельных смесях воздуха с CO<sub>2</sub> и/или H<sub>2</sub>S с использованием мембранных элементов с эффективной площадью мембраны 0.065-0.84 м<sup>2</sup> и длиной половолоконного модулей 210-700 мм. Во избежание протекания жидкости в волокна мембраны и загрязнения газа абсорбентом, использовали запатентованный способ контроля перепада давления на мембране с помощью давления столба жидкого абсорбента [153].

В экспериментах варьировали следующие параметры:

- удельный поток газа (10-100 л/мин (0,72-7,2 м<sup>3</sup>·м<sup>-2</sup>·ч<sup>-1</sup>, контроль осуществляли при помощи термомассовых контроллеров потока SLA 5850 (Brooks, США)),



Рисунок 2.7 — Схема экспериментальной установки для удаления кислых газов CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S

- газовые смеси, содержащие 0,5-10% CO<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>S или 2% обоих кислых компонентов, дозировку каждого компонента осуществляли при помощи термомассовых контроллеров потока SLA 5850 (Brooks, США).
- скорость циркуляции абсорбента (до 120 л/мин, линейная скорость потока в модуле до 0,1 м/с), которую регулировали путем задания частоты на циркуляционном насосе,
- давление процесса (от 2 до 8 бар, контроль осуществляли при помощи датчиков давления Carel SPKT00E3R на вход и выход газа в мембранном модуле и ОВЕН ПД100-ДИ на входе и выходе жидкости в мембранном модуле),
- перепад давления жидкость/газ - в диапазоне -10 - 10 кПа регулировали запатентованным способом поддержания трансмембранного давления, изменяя высоту установки уравнивательной емкости;

В ходе экспериментов степень отбора кислых компонентов определяли по разности содержаний кислого газа на входе и выходе мембранного модуля. Точную концентрацию кислого газа на входе и выходе из мембранного модуля определяли методом газовой хроматографии на хроматографах Clarus 600/АХТ-ПГ. В каждом эксперименте устанавливали изменение эффективности удаления (степени отбора) компонентов в зависимости от степени насыщения абсорбента кислым газом.

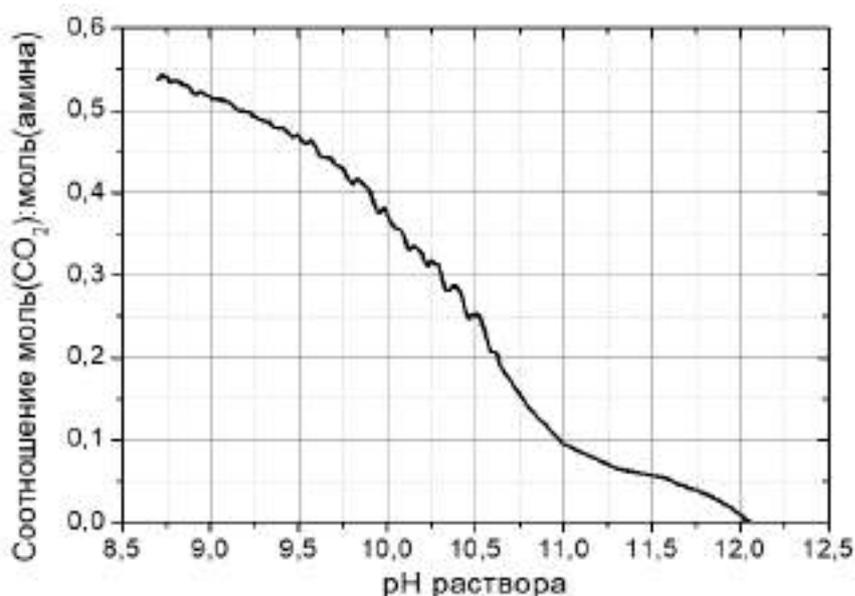


Рисунок 2.8 — График рН-метрического титрования раствора МЭА с помощью смеси газов, содержащих 2% об.  $\text{CO}_2$ .

Для определения степени насыщения абсорбента измеряли электропроводность раствора (МЭА, ДЭА) или рН раствора.

Типичный график рН-метрического титрования раствора амина с использованием  $\text{CO}_2$  приведен на рисунке 2.8. В начале эксперимента в систему заливали амин, не содержащий абсорбированного углекислого газа, эксперимент заканчивали при степени насыщения амина 0.5-0.6:1 (моль:моль МЭА). Аналогично, осуществляли эксперименты по определению эффективности мембранного контактора с использованием раствора  $\text{NaOH}$  в качестве абсорбента. Начальная концентрация  $\text{NaOH}$  в абсорбенте 1,25М использовалась в большинстве экспериментов (за исключением серии экспериментов с различной концентрацией абсорбента (от 0 до 2,5М)). Каждый эксперимент начинали со свежим раствором щелочи заданной концентрации. Во время измерений контролировали рН абсорбента, а также остаточное содержание удаляемого компонента в ретенате. Количество поглощенного абсорбентом кислого газа рассчитывалось как интегральная характеристика эффективности удаления компонентов во времени. Калибровку степени насыщения абсорбента проводили по перегибу рН, принимая  $f = \frac{v(\text{absorbate})}{v(\text{absorbent})} = 0,5$  для поглощения  $\text{CO}_2$  и  $f = 1$  для поглощения  $\text{H}_2\text{S}$ . Эксперимент завершали по достижении рН абсорбента ниже 9 или пренебрежимо малой эффективности удаления,  $\left(\frac{dpH}{dt} < 0,1\text{ч}^{-1}\right)$  при рН<10. Для обеспечения воспроизводимости эксперимента каждый эксперимент проводили 2-3 раза.

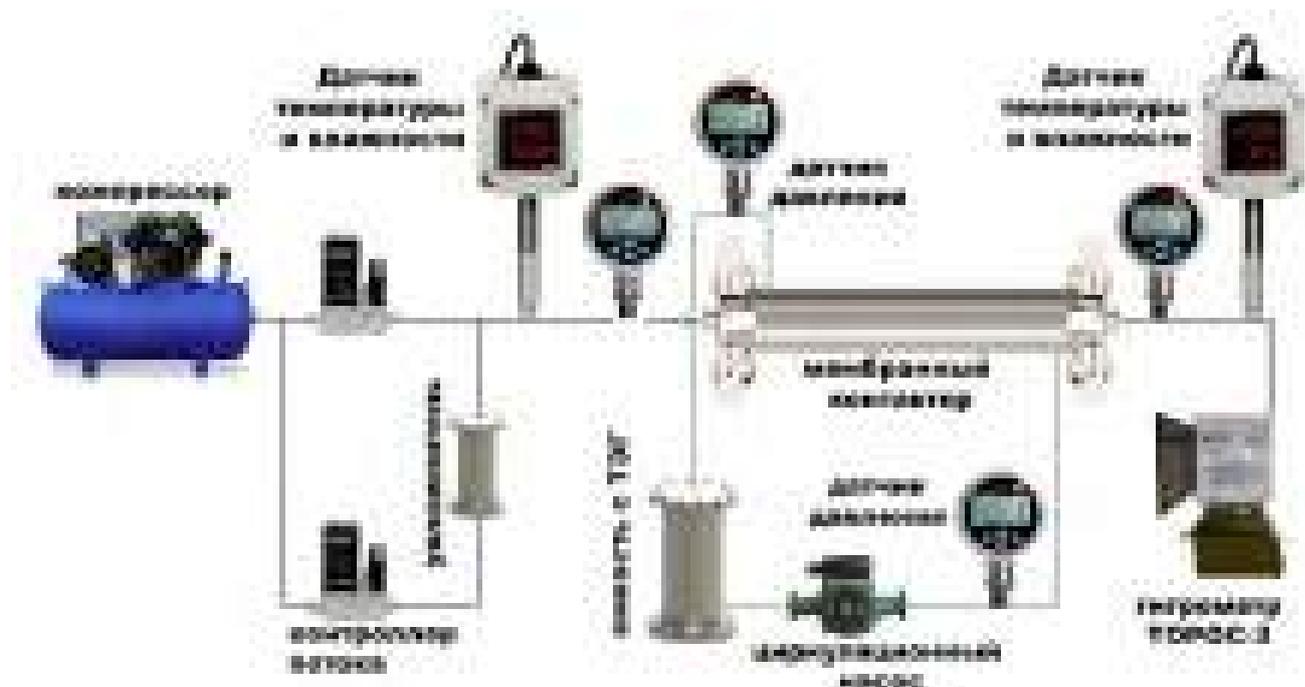


Рисунок 2.9 — Схема тестовой системы мембранно-абсорбционного осушения сжатого воздуха

### 2.5.2 Осушение газов на мембранном контакторе газ-жидкость

Нанопористые полипропиленовые мембраны были также протестированы в процессах абсорбционного осушения газа (абсорбент триэтиленгликоль, рисунок 2.9) и комбинированного абсорбционно-рефрижераторного процесса осушения (абсорбент – охлаждаемый раствор моноэтиленгликоля, рисунок 2.10). Во всех экспериментах осушаемый поток подавали во внутреннюю полость мембраны, а абсорбент омывал мембрану снаружи.

Контроль температуры точки росы осуществляли с использованием конденсационного метода в соответствии с ГОСТ 20060-83, который заключается в измерении температуры, при которой наблюдается равновесие между образованием и испарением росы на поверхности металлического зеркала, контактирующего с анализируемым газом. Анализ проводился с использованием гигрометра ТОРОС-3-ВУ. Также температура и относительная влажность сырьевого потока и ретентата контролировалась с использованием полупроводникового датчика КИП-20 (Теплоприбор, Россия).

Помимо измерения температуры точки росы для характеристики производительности мембранного контактора определяли скорость абсорбции воды ( $J$ ) и степень эффективности удаления паров воды ( $\eta$ ):

$$J = \frac{Q_{in} \cdot \frac{P_{sat}(H_2O)}{P_{in}} \cdot RH_{in} - Q_{out} \cdot \frac{P_{sat}(H_2O)}{P_{out}} \cdot RH_{out}}{S} \quad (2.6)$$

где  $J$  – скорость абсорбции паров воды в [моль/м<sup>2</sup>·с],  $Q_{in}$  и  $Q_{out}$  – скорость газа на входе и на выходе из мембранного модуля,  $RH_{in}$  и  $RH_{out}$  – относительные влажности газа на входе и на выходе мембранного модуля,  $P_{sat}$  – давление насыщенных паров воды при данной температуре, рассчитанное на основании уравнения Антуана с коэффициентами, определенными Стуллом [123] для температур ниже 0°C или Бриджменом и Алдричем [175] для температур выше 0°C,  $P_{in}$  и  $P_{out}$  – давление на входе и на выходе из мембранного модуля,  $S$  – площадь мембраны.

Степень эффективности удаления паров воды рассчитывалась по соответствующей формуле:

$$\eta = \frac{Q_{in} \cdot \frac{P_{sat}(H_2O)}{P_{in}} \cdot RH_{in} - Q_{out} \cdot \frac{P_{sat}(H_2O)}{P_{out}} \cdot RH_{out}}{Q_{in} \cdot \frac{P_{sat}(H_2O)}{P_{in}} \cdot RH_{in}} \quad (2.7)$$

### 2.5.2.1 Абсорбционное осушение газа

Принципиальная схема экспериментальной системы мембранно-абсорбционного осушения газа приведена на рисунке 2.9. Эксперименты проводили с использованием мембранных элементов, содержащих 1400/12000 полых волокон с общей площадью мембраны 0.82-6.43 м<sup>2</sup>. Эффективность процесса исследовали с использованием влажного воздуха с различной относительной влажностью, в качестве абсорбента использовался раствор триэтиленгликоля с различным содержанием воды. Во всех экспериментах давление газовой фазы поддерживали немного выше давления абсорбента ( $\Delta P \sim 3$  кПа), чтобы избежать смачивания волокон и попадания жидкости в поры мембраны. Максимальная скорость циркуляции охлаждающего абсорбента без появления существенного перепада давления в жидкости ( $\Delta P < 3$  кПа) составила 6,9 л/мин, что соответствует линейной скорости жидкости в модуле 0,068 м/с. В экспериментах варьировали следующие параметры:

- удельный поток осушаемого газа (от 10 до 1000 м<sup>3</sup>·м<sup>-2</sup>·ч<sup>-1</sup>, контроль осуществляли при помощи термомассового измерителя потока A-flow),

- относительную влажность входного потока осушаемого газа (от 70 до 99) %, контроль осуществляли при помощи преобразователей влажности и температуры КИП-20), устанавливаемую путем смешения сухого и влажного (100% RH) потоков газа.
- скорость циркуляции абсорбента (от 0 до 40 л/мин, линейная скорость потока в модуле от 0 до 1 м/с), которую регулировали путем задания частоты на циркуляционном насосе,
- давление процесса осушения (от 2 до 6 бар, контроль осуществляли при помощи датчиков давления Carel SPKT00E3R на вход и выход газа в мембранном модуле и ОВЕН ПД100-ДИ на входе и выходе жидкости в мембранном модуле),
- содержание воды в растворе абсорбента (от 0.2 до 10 об. %, внешний контроль проб осуществляли спектрофотометрическим методом по поглощению на длине волны 633 нм),

Газ с относительной влажностью  $\sim 100\%$  получали насыщением газа в газожидкостном увлажнителе.

### 2.5.2.2. Абсорбционно-рефрижераторное осушение газа

Принципиальная схема экспериментальной системы гибридного абсорбционно-рефрижераторного осушения газа приведена на рисунке 2.10. Тестирование способа проводили с использованием мембранных элементов, содержащих 1200 полых волокон с внешним диаметром 310 мкм и длиной 700 мм, с общей площадью мембраны 0,84 м<sup>2</sup>.

Контроль содержания влаги во входящем газовом потоке, скорости расхода жидкого абсорбента, осушаемого воздуха, давления в жидкой и газовой фазе, а также температуры точки росы производился аналогично предыдущим экспериментам.

В качестве жидкого охлаждаемого абсорбента использовали растворы этиленгликоля в воде с массовой концентрацией от 0 до 100%. Состав смеси этиленгликоль-вода контролировали по вязкости, измеренной с помощью реометра Brookfield DV-III Ultra. Приемлемый температурный интервал для раствора с заданной концентрацией компонентов был определен в соответствии с фазовой

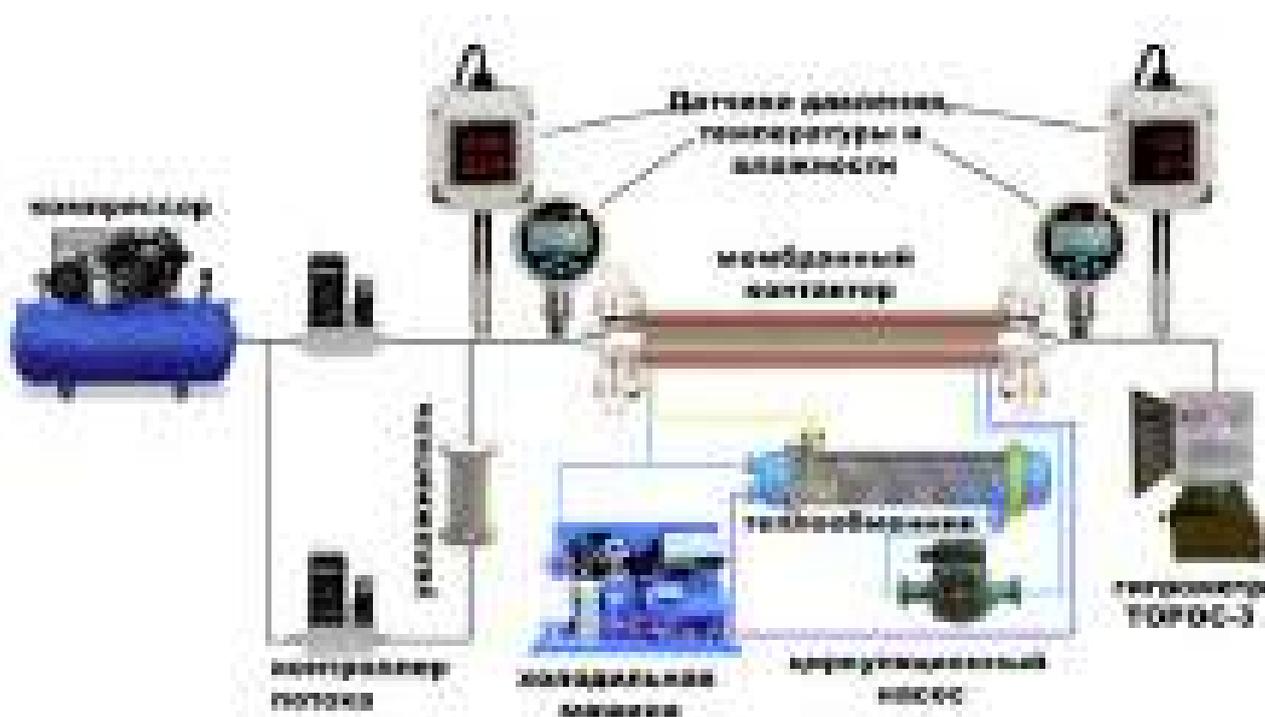


Рисунок 2.10 — Схема экспериментальной установки для осушения воздуха с мембранным конденсатором и охлажденным абсорбентом

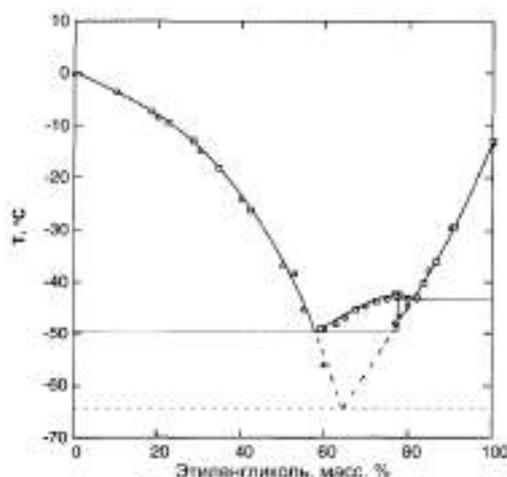


Рисунок 2.11 — Фазовая диаграмма системы C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>O

диаграммой растворов этиленгликоля [165] (рисунок 2.11). Во всех экспериментах давление газовой фазы поддерживали немного выше давления абсорбента ( $\Delta P \sim 3$  кПа), чтобы избежать смачивания волокон и попадания жидкости в поры мембраны. Максимальная скорость циркуляции охлаждающего абсорбента без появления существенного перепада давления в жидкости ( $\Delta P < 3$  кПа) составила 6,9 л/мин, что соответствует линейной скорости жидкости в модуле 0,068 м/с.

В каждом эксперименте температура охлаждающего раствора на входе поддерживалась стабильной с помощью термостатического регулятора в диапазоне

от 0 до  $-28^{\circ}\text{C}$ . Все эксперименты проводились на потоке воздуха с относительной влажностью 95–97% при температуре 23–24  $^{\circ}\text{C}$ . Для обеспечения достоверности, каждое измерение повторяли 3 раза с 30-минутным интервалом. В экспериментах варьировали следующие параметры:

- удельный поток осушаемого газа (от 1 до  $12\text{ м}^3\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ , контроль осуществляли при помощи термомассового измерителя потока A-flow),
- давление процесса осушения (от 2,5 до 9,5 бар, контроль осуществляли при помощи датчиков давления Carel SPKT00E3R на вход и выход газа в мембранном модуле и ОВЕН ПД100-ДИ на входе и выходе жидкости в мембранном модуле),
- состав абсорбента варьировали от 2,5% до 100% этиленгликоля

Два ключевых параметра процесса осушения – поток водяного пара через мембрану и эффективность удаления его были рассчитаны по формулам, использованным для обработки предыдущих экспериментов (выражения (2.6) - (2.7)).

Расчет энергопотребления для установки осушения в зависимости от рабочих параметров (расход газа, давление и требуемая температура точки росы) был выполнен с использованием программного обеспечения SimSci PRO/II 9.1 и термодинамической модели GLYCOL, учитывающий изменения энтальпии газового потока при охлаждении от 25  $^{\circ}\text{C}$  до заданной температуры точки росы. Теплообменники, использованные в технологических моделях, были оптимизированы для рекуперации 90% энергии. Расчет устройств рекуперации тепла выполнялся в программном обеспечении SimSci PRO/II 9.1 с модулем теплообмена, исходя из минимума разности температур холодного входа/горячего выхода и горячего входа/холодного выхода. Для расчетов были использованы свойства газообразных компонентов, табулированные в базы данных All Components - SIMSCI Bank (PRO/II). Расчеты проводились в соответствии с блок-схемами PRO/II опубликованными в [111].

### **2.5.3 Исследование долговременной стабильности полуволоконных мембран**

Для изучения долговременной стабильности полуволоконных мембран в растворах моноэтаноламина, NaOH и  $\text{NaHCO}_3$  были проведены эксперименты по изучению микроструктуры и функциональных характеристик полипропиленовых

полых волокон подверженных воздействию соответствующих сред. Микроструктуру и пористость поверхности мембран до и после воздействия щелочных растворов характеризовали с помощью сканирующей электронной микроскопии, оценки влагосодержания по данным ИК и КР-спектроскопии и измерения контактного угла смачивания. Кроме того, анализ деградации волокон проводили периодическим тестированием эффективности мембранного элемента с площадью поверхности  $0.84 \text{ м}^2$ , общий срок эксплуатации которого в различных условиях составил более 6 месяцев. Тестовый эксперимент проводили при  $0,7 \text{ МПа}$  с  $2\% \text{ CO}_2$  и общим потоком  $30 \text{ л/мин}$  ( $2,15 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ).

### Глава 3. Моделирование процессов массопереноса в мембранных контакторах

В рамках работы была разработана компьютерная модель удаления компонентов газовых смесей (воды, углекислого газа, сероводорода и меркаптанов) в жидкий абсорбент на нанопористых мембранных контакторах. Модель рассматривает процессы течения газов по полному волокну, диффузии компонентов в газовой фазе, диффузию через стенку мембраны, поглощению компонентов жидким абсорбентом, а также химических реакции, диффузию и течение в жидкой фазе. Данная модель использовалась для выявления ключевых параметров, влияющих на эффективность процесса пертракции и очистки газовых смесей с помощью нанопористых межфазных мембранных контакторов. Реализацию модели проводили в специально разработанном программном пакете, учитывающем основные аспекты массопереноса при протекании жидких и газовых сред в каналах полых волокон и массопереноса на соответствующих границах раздела фаз в зависимости от скорости потока газа, скорости потока абсорбента, давления газа, разницы давлений газ-жидкость и других параметров. В программном пакете реализованы широкие возможности параметризации процесса, а также визуализация концентрации кислых компонентов в очищаемом газе и абсорбенте.

Вследствие цилиндрической симметрии полого волокна для проведения моделирования была использована двумерная модель диффузии. Разработку программного пакета вели на языке программирования C++, оптимальном для построения расчетных программ на локальном компьютере без использования облачных и суперкомпьютерных вычислений. Для обеспечения необходимой точности вычислений стационарных концентрационных полей в программном пакете были использованы переменные и библиотеки для работы с числами с плавающей запятой четверной точности (до 30 значащих цифр). Данная точность расчета оказалась необходимой для вычисления малых перепадов давления/концентрации при характеристических размерах сетки менее  $1 \cdot 10^{-6}$  м.

Входными данными для программного пакета являются параметры процесса, включающие геометрические характеристики системы, массовые расходы и составы газа и абсорбента, а также все физические константы, константы равновесия и скорости химических реакций для процессов, использованных в модели. В программном пакете реализована возможность в автоматизированном режиме производить серии расчетов с изменением одного или нескольких параметров.

Расчет модели производится циклически, в соответствии с матрицей и расчет элементов матрицы концентраций кислого компонента с использованием уравнений, описывающих процессы массопереноса и химические равновесия, с шагом по времени 0,1-10 мкс. Для установления стационарного состояния матрицы концентраций в ходе моделирования

Выходными данными программного пакета являются матрицы стационарных концентрационных полей кислых газов в газовой фазе и степеней насыщения абсорбента в жидкой фазе. При использовании серийных вычислений выгрузка результатов происходит для каждого вычисления. Матрицы концентраций также визуализируются в процессе моделирования, что дает возможность контролировать ход вычислений в режиме реального времени и убедиться в их корректности.

### **3.1 Моделирование удаления кислых газов в процессе пертракции раствором NaOH**

Разработанная модель учитывала следующие аспекты массопереноса:

- поток газа внутри волокна, включая распределение скорости потока и диффузию компонентов,
- поток (кнудсеновский или вязкое течение) через пору мембраны,
- абсорбция кислых компонентов жидким абсорбентом на внешней поверхности полого волокна,
- химические равновесия абсорбируемого газа на границе раздела газ/жидкий абсорбент и в объеме абсорбента,
- диффузия компонентов в жидкости, а также ламинарное течение жидкости вдоль поверхности полого волокна.

Внутри волокна моделировали газовый поток с заданной концентрацией кислого газа ( $\text{CO}_2$  или  $\text{H}_2\text{S}$ ). Заполнение пространства внутри волокна газом производилось с учетом распределения скоростей, описываемого законом Пуазейля. У стенок волокна скорость считалась нулевой. Раствор жидкого абсорбента NaOH, частично насыщенный кислыми газами, подавался с внешней стороны волокна с направлением потока, противоположным потоку газа. Предполагалось, что скорость в жидкости имеет распределение Пуазейля и нулевую скорость около внешней поверхности волокна. Моделировалась диффузия как в газовой, так и в

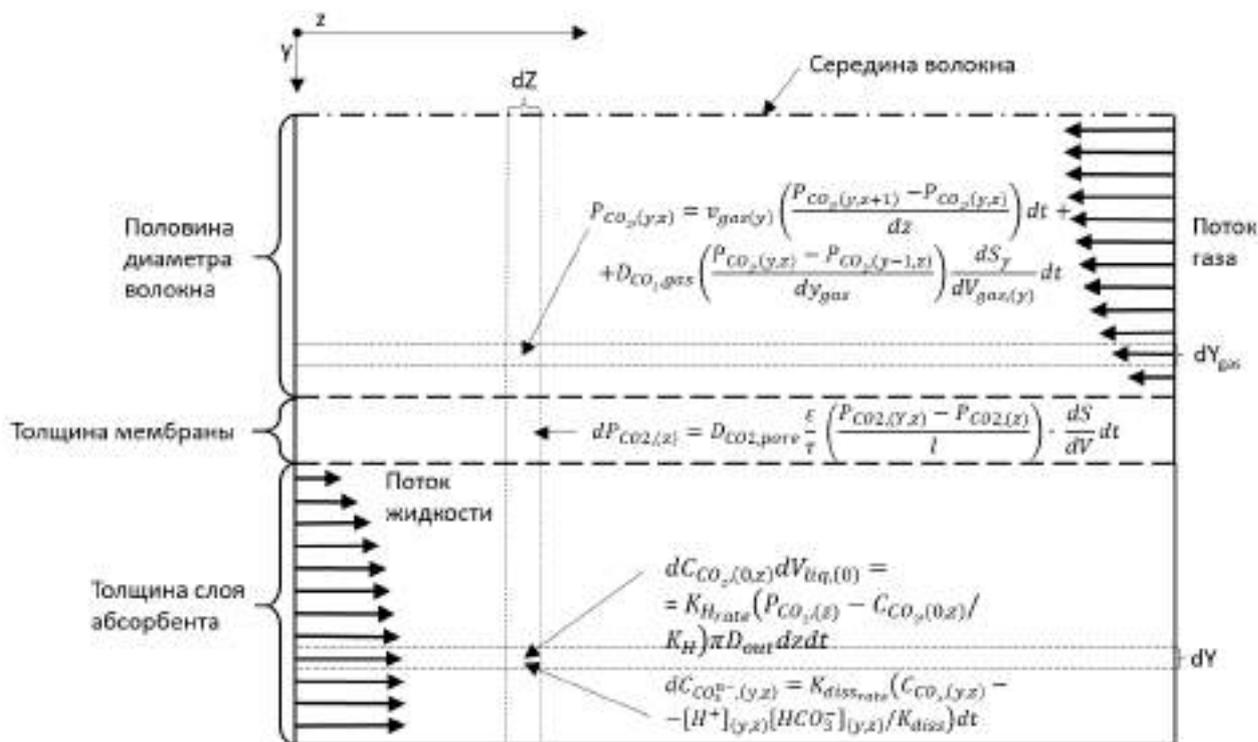


Рисунок 3.1 — Схема разбиения по геометрии и основные уравнения, используемые для моделирования контактора с половолоконной мембраной.

жидкой фазах с разделением внутреннего и внешнего объемов на матрицы элементарных ячеек. Минимальное количество матричных элементов по осям  $y$  и  $z$  было выбрано эмпирически исходя из сходимости результатов моделирования. В большинстве расчетов разбиения системы с 96 ячейками по длине и 21 ячейкой по радиусу (как жидкой, так и газовой) было достаточно для сходимости модели. Схема геометрического разбиения для модели полого волоконного контактора с основными уравнениями связи приведена на рисунке 3.1. Размеры, пористость и транспортные параметры модели соответствуют параметрам волокон, использованных в экспериментах и представлены в таблице 2.1. Расход газа, расход абсорбента, давление газа и другие параметры были адаптированы к условиям эксперимента.

**Основные обозначения:**  $P_{CO_2,(y,z)}$  – матричный элемент, определяющий локальное парциальное давление кислого газа в газовой фазе

$v_{gas}(y)$  – массив скоростей газовых потоков согласно распределению потока Пуазейля

$dV_{gas,(y)} = \pi(R_y^2 - R_{y-1}^2) dz$  –элементарный объем по радиусу элемента

$R_y, dS_y = 2\pi R_y dz$  – площадь поверхности между соседними элементарными объемами

$D_{CO_2, gas}$  – коэффициент диффузии кислого газа в газе

$P_{CO_2, (Y,z)}, P_{CO_2, (z)}$  – парциальные давления кислых газов (матричные элементы) на входе и выходе из поры,

$l$  – толщина мембраны,

$\varepsilon$  – пористость мембраны,

$\tau$  – извилистость пор,

$dV = \varepsilon \pi D_{out}^2 dz / 4$  – элементарный объем на внешней поверхности волокна диаметром  $D_{out}$ ,

$dS = \pi(D_{\varepsilon} + D_{out})/2 dz$  – площадь мембранного транспорта,

$D_{CO_2, pore}$  – коэффициент диффузии кислого газа в поре.

$dC_{CO_3^{n-}, (y,z)}$  – элемент матрицы для общей локальной концентрации диссоциированных форм кислого газа (уровень насыщения абсорбента),

$[H^+]_{(y,z)}, [HCO_3^-]_{(y,z)}$  – соответствуют локальной концентрации диссоциированных форм, участвующих непосредственно в химическом равновесии с  $CO_2(aq)$

$K_{diss}$  – константа диссоциации  $CO_2(aq)$ .

$dV_{liq, (y)} = \pi(R_y^2 - R_{y-1}^2) dz$  – элементарный объем порадиусу элемента  $R_y$

$R_y = \frac{D_{out}}{2} + dy_{liq} \cdot y$  – радиус (расстояние от центра волокна)

$dS_y = 2\pi R_y dz$  – поверхность между соседними элементарными объемами,

$D_{CO_2, liq}$  – коэффициент диффузии кислоты в абсорбирующем растворе.

$t$  – время

### 3.1.1 Основные уравнения связи.

#### 3.1.1.1 Транспорт газа внутри волокна

Расчет матрицы концентраций газа проводили с учетом расхода газа и распределения скоростей потока перпендикулярно оси волокна, а также с учетом диффузии между ячейками в направлении, перпендикулярном оси волокна. Ввиду существенной разницы в размерах сетки по осям  $y$  и  $z$  ( $dy \sim 3$  мкм и  $dz \sim 3,2$  мм

соответственно) диффузия вдоль волокна не учитывалась. Для ячейки матрицы с координатами  $y, z$  уравнение связи выражали формулой:

$$P_{CO_2,(y,z)} = v_{gas(y)} \left( \frac{P_{CO_2,(y,z+1)} - P_{CO_2,(y,z)}}{dz} \right) dt + \\ + D_{CO_2,gas} \left( \frac{P_{CO_2,(y,z)} - P_{CO_2,(y-1,z)}}{dy_{gas}} \right) \frac{dS_y}{dV_{gas,(y)}} dt \quad (3.1)$$

где  $P_{CO_2,(y,z)}$  - матричный элемент, содержащий локальное парциальное давление кислого газа в газовой фазе (здесь и далее все индексы приведены для газа содержащего  $CO_2$  в качестве кислого компонента),  $v_{gas(y)}$  - массив скоростей газового потока, рассчитанный в соответствии с распределением Пуазейля,  $dV_{gas,(y)} = \pi(R_y^2 - R_{y-1}^2)dz$  - элементарный объем на радиусе элемента  $R_y$ ,  $dS_y = 2\pi R_y dz$  - площадь поверхности между соседними элементарными объемами,  $D_{CO_2,gas}$  - коэффициент диффузии кислого газа в газовой фазе. Коэффициент диффузии в газе рассчитывался в зависимости от давления газа и химической природы кислого компонента:

$$D_{CO_2,gas} = \frac{1}{3} \lambda_{CO_2} v_{CO_2} \quad (3.2)$$

### 3.1.1.2 Массообмен через стенку мембраны

Для описания массопереноса через стенку мембраны использовался закон Фика в предположении диффузионного переноса газа в порах.:

$$dP_{CO_2,(z)} = D_{CO_2,pore} \frac{\varepsilon}{\tau} \left( \frac{P_{CO_2,(Y,z)} - P_{CO_2,(z)}}{l} \right) \cdot \frac{dS}{dV} dt \quad (3.3)$$

где  $P_{CO_2,(Y,z)}$ ,  $P_{CO_2,(z)}$  - парциальное давление кислого газа (матричные элементы) на входе и выходе из поры,  $l$  - толщина стенки мембраны,  $\varepsilon$  - пористость,  $\tau$  - извилистость пор,  $dV = \varepsilon \pi D_{out}^2 dz / 4$  - элементарный объем на внешней поверхности волокна диаметром  $D_{out}$ ,  $dS = \pi (D_{\in} + D_{out}) \bullet 2dz$  - единичный элемент площади мембраны,  $D_{CO_2,pore}$  - коэффициент диффузии кислого газа в нанопорах. Коэффициент диффузии молекул кислого газа в порах полагался равным коэффициенту диффузии в газовой фазе в случае, если  $\lambda_{gas} < 2R_{pore}$ , в противном случае,

$\lambda_{CO_2}$  приравнялся к диаметру поры, а коэффициент диффузии рассчитывался, как коэффициент диффузии Кнудсена.

### 3.1.1.3 Поглощение кислого газа жидким абсорбентом

Для установления равновесного давления кислых газов над частично насыщенными растворами абсорбента использовалась стандартная модель для кинетики реакции первого порядка, с введением константы скорости поглощения  $K_{H_{rate}}$  кислого газа. Учитывая равенство потоков вещества, диффундирующего через пору и поглощаемого на границе раздела газ/жидкость:

$$\begin{aligned} dC_{CO_2,(0,z)}dV_{liq,(0)} &= -dP_{CO_2,(z)}dV RT = \\ &= K_{H_{rate}} (P_{CO_2,(z)} - C_{CO_2,(0,z)}/K_H) \pi D_{out} dz dt \end{aligned} \quad (3.4)$$

где  $C_{CO_2,(0,z)}$  – матричный элемент нулевой строки, содержащий локальную концентрацию растворенного кислого газа в жидкой фазе, контактирующей с газом на внешней поверхности волокна,  $dV_{liq,(0)} = \pi(D_{out}^2 + dy_{liq})^2 dz$  – элементарный объем для нулевого матричного элемента жидкой фазы и  $K_H$  – постоянная Генри для кислого газа.

### 3.1.1.4 Диссоциация растворенных кислых газов и химические превращения

Предполагалось, что химические равновесия в жидкости устанавливаются существенно быстрее, чем происходит процесс диффузии, поэтому этот расчет равновесных концентраций различных форм растворенного кислого газа проводился перед диффузионным перераспределением компонентов. Для расчета количества диссоциированного  $CO_2$  реакция диссоциации акватированного углекислого газа была описана кинетическим уравнением первого порядка с константой скорости диссоциации  $K_{diss_{rate}}$ . Изменение концентраций для акватированных и диссоциированных форм в таком случае выражается уравнением:

$$\begin{aligned}
 -dC_{CO_2,(y,z)} &= dC_{CO_3^{n-},(y,z)} = \\
 &= K_{diss,rate}(C_{CO_2,(y,z)} - [H^+]_{(y,z)}[HCO_3^-]_{(y,z)}/K_{diss})dt
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

где  $dC_{CO_3^{n-},(y,z)}$  - матричный элемент, отвечающий за локальную концентрацию всех диссоциированных форм кислого газа (уровень насыщения абсорбента),  $[H^+]_{(y,z)}$ ,  $[HCO_3^-]_{(y,z)}$  - соответствуют локальной концентрации диссоциированных форм, находящихся в равновесии с акватированными молекулами кислого газа  $CO_{2(aq)}$ , и  $K_{diss}$ - константа диссоциации  $CO_{2(aq)}$  (рисунок 3.2).

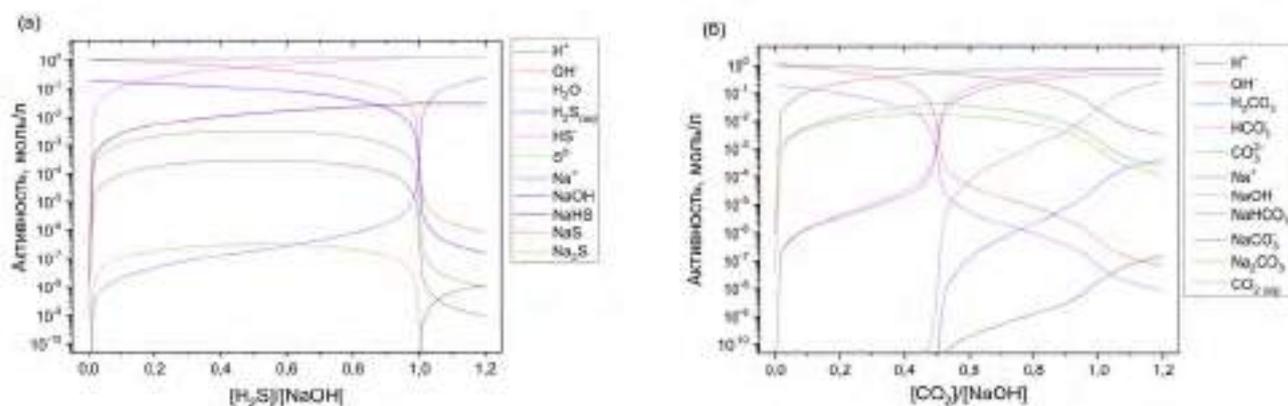


Рисунок 3.2 — Активность диссоциированных форм в зависимости от степени насыщения 1.25М NaOH раствора абсорбента сероводородом (а) и углекислым газом (б), рассчитанная на основании системы уравнений 3.6 и 3.7 с использованием констант равновесия, приведенных в таблицах 3.2 и 3.3.

$$\left\{ \begin{array}{l}
 K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] \\
 K_{NaOH} = \frac{[Na^+] \cdot [OH^-]}{[NaOH]} \\
 K_{CO_2(aq)} = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2(aq)]} \\
 K_{H_2CO_3} = \frac{[HCO_3^-] \cdot [H^+]}{[H_2CO_3]} \\
 K_{HCO_3} = \frac{[CO_3^{2-}] \cdot [H^+]}{[HCO_3^-]} \\
 K_{NaHCO_3} = \frac{[Na^+] \cdot [HCO_3^-]}{[NaHCO_3]} \\
 K_{Na_2CO_3} = \frac{[Na^+] \cdot [NaCO_3^-]}{[Na_2CO_3]} \\
 K_{NaCO_3} = \frac{[Na^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[NaCO_3^-]} \\
 P_{CO_2} = K_{CO_2(gas)} \cdot [CO_2(aq)] \\
 C = CO_2 = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [NaHCO_3] + \\
 \quad + [NaCO_3^-] + [Na_2CO_3] + [CO_2(aq)] \\
 H = 2 \cdot H_2O + NaOH = [H^+] + [OH^-] + 2 \cdot [H_2CO_3] + \\
 \quad + [HCO_3^-] + [NaOH] + [NaHCO_3] + 2 \cdot [H_2O] \\
 O = H_2O + 2 \cdot CO_2 + NaOH = [OH^-] + [NaOH] + 3 \cdot [H_2CO_3] + \\
 \quad + 3 \cdot [HCO_3^-] + 3 \cdot [CO_3^{2-}] + 3 \cdot [NaHCO_3] + \\
 \quad + 3 \cdot [NaCO_3^-] + 3 \cdot [Na_2CO_3] + [H_2O] + [CO_2(aq)] \\
 Na = NaOH = [Na^+] + [NaOH] + [NaHCO_3] + \\
 \quad + [NaCO_3^-] + 2 \cdot [Na_2CO_3] \\
 O = [H^+] + [Na^+] + [OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [NaCO_3^-]
 \end{array} \right. \quad (3.6)$$

Концентрации каждой из диссоциированных форм при определенном уровне насыщения абсорбента рассчитывали путем решения системы уравнений 3.6 или 3.7, описывающих все возможные химические равновесия в системе. Соответствующие химические реакции, а также значения констант равновесия в системе приведены в таблицах 3.1 и 3.2 для  $CO_2$  и  $H_2S$ , соответственно. Пример расчета активности диссоциированных форм в зависимости от степени насыщения абсорбента для 1.25М раствора NaOH абсорбента приведен на рисунке 3.2. Полученные результаты использовались для расчета парциальных давлений кислых газов над раствором абсорбента с различной степенью насыщения. Общее количество абсорбированного системой кислого газа рассчитывалось как сумма концентраций всех карбонатных/сульфидных форм в растворе. В результате был

построен массив, обеспечивающий прямое соответствие уровней насыщения абсорбента,  $C_{CO_3^{n-},(y,z)}$ , с локальными концентрациями  $[H^+]$  и  $[HCO_3^-]$ .

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] \\ K_{NaOH} = \frac{[Na^+] \cdot [OH^-]}{[NaOH]} \\ K_{H_2S} = \frac{[HS^-] \cdot [H^+]}{[H_2S_{(aq)}]} \\ K_{HS^-} = \frac{[S^{2-}] \cdot [H^+]}{[HS^-]} \\ K_{NaHS} = \frac{[Na^+] \cdot [HS^-]}{[NaHS]} \\ K_{NaS^-} = \frac{[Na^+] \cdot [S^{2-}]}{[NaS^-]} \\ K_{Na_2S} = \frac{[Na^+] \cdot [NaS^-]}{[Na_2S]} \\ P_{H_2S} = K_{H_2S_{gas}} \cdot [H_2S_{(aq)}] \\ S = [NaS^-] + [Na_2S] + [NaHS] + [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S_{(aq)}] \\ H = 2 \cdot H_2O + 2 \cdot H_2S + NaOH = \\ \quad = [H^+] + [OH^-] + [NaOH] + \\ \quad + 2 \cdot [H_2O] + [NaHS] + [HS^-] + 2 \cdot [H_2S_{(aq)}] \\ Na = [Na^+] + [NaOH] + [NaHS] + [NaS^-] + [Na_2S] \\ O = H_2O + NaOH = [OH^-] + [NaOH] + [H_2O] \\ O = [H^+] + [Na^+] + [OH^-] + [S^{2-}] + [HS^-] + [NaS^-] \end{array} \right. \quad (3.7)$$

### 3.1.1.5 Диффузия абсорбированных кислых газов и продуктов реакции в абсорбенте.

Диффузию абсорбированных кислых газов и продуктов реакции взаимодействия щелочи и кислого газа рассчитывали независимо и аналогично диффузии компонентов газа:

$$dC_{CO_2,(y,z)} = D_{CO_2,liq} \left( \frac{C_{CO_2,(y,z)} - C_{CO_2,(y-1,z)}}{dy_{liq}} \right) \frac{dS_y}{dV_{liq,(y)}} dt \quad (3.8)$$

$$dC_{CO_3^{n-},(y,z)} = D_{CO_2,liq} \left( \frac{C_{CO_3^{n-},(y,z)} - C_{CO_3^{n-},(y-1,z)}}{dy_{liq}} \right) \frac{dS_y}{dV_{liq,(y)}} dt \quad (3.9)$$

Таблица 3.1 — Химические равновесия и соответствующие константы для водных растворов  $NaOH - CO_2$ .

	Реакция	Константа равновесия, $pK_a$
$K_{H_2O}$	$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	14
$K_{NaOH}$	$NaOH \leftrightarrow Na^+ + OH^-$	-0.771
$K_{CO_2(gas)}$	$CO_{2(aq)} \leftrightarrow CO_{2(gas)}$	1.45
$K_{CO_2(aq)}$	$CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$	2.77
$K_{H_2CO_3}$	$H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$	3.60
$K_{HCO_3}$	$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$	10.33
$K_{NaHCO_3}$	$NaHCO_3 \leftrightarrow Na^+ + HCO_3^-$	$-3.68 \times 10^{-2}$
$K_{Na_2CO_3}$	$Na_2CO_3 \leftrightarrow Na^+ + NaCO_3^-$	$-4.21 \times 10^{-2}$
$K_{NaCO_3}$	$NaCO_3^- \leftrightarrow Na^+ + CO_3^{2-}$	1.27

Таблица 3.2 — Химические равновесия и соответствующие константы для водных растворов  $NaOH - H_2S$ .

	Реакция	Константа равновесия, $pK_a$
$K_{H_2O}$	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	14.0
$K_{NaOH}$	$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$	-0.771
$K_{H_2S_{gas}}$	$H_2S_{(aq)} \rightleftharpoons H_2S_{(gas)}$	0.99
$K_{H_2S}$	$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	14.0
$K_{HS^-}$	$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	7.22
$K_{NaHS}$	$NaHS \rightleftharpoons Na^+ + HS^-$	-1.7
$K_{Na_2S}$	$Na_2S \rightleftharpoons Na^+ + NaS^-$	-3
$K_{NaS^-}$	$NaS^- \rightleftharpoons Na^+ + S^{2-}$	-1.1

где  $dV_{liq,(y)} = \pi(R_y^2 - R_{y-1}^2)dz$  — элементарный объем по радиусу элемента  $R_y = \frac{D_{out}}{2} + dy_{liq} \cdot y$ ,  $dS_y = 2\pi R_y dz$  — площадь поверхности между соседними элементарными ячейками,  $D_{CO_2,liq}$  — коэффициент диффузии акватированного  $CO_2$  в растворе абсорбента. Коэффициент диффузии для различных диссоциированных форм взят равным среднему значению, полученному экспериментально [90]. Диффузией вдоль волокна пренебрегали.

### 3.1.1.6 Поток абсорбента

Перенос растворенного вещества вдоль волокна ламинарным потоком жидкости описывали следующими уравнениями:

$$C_{CO_2,(y,z)} = v_{liq(y)} \left( \frac{C_{CO_2,(y,z+1)} - C_{CO_2,(y,z)}}{dz} \right) dt \quad (3.10)$$

$$C_{CO_3^{n-},(y,z)} = v_{liq(y)} \left( \frac{C_{CO_3^{n-},(y,z+1)} - C_{CO_3^{n-},(y,z)}}{dz} \right) dt \quad (3.11)$$

где  $v_{liq(y)}$  – массив скоростей потока жидкости.

### 3.1.2 Моделирование процесса пертракции.

Для определения стационарной матрицы концентраций в ходе моделирования производился циклический расчет элементов матрицы концентраций кислых компонента с использованием уравнений, описывающих процессы массопереноса и химические равновесия, с шагом по времени 0,1-10 мкс. На выходе из волокна рассчитывали остаточное содержание кислого газа. Расчет считали завершенным по достижении стационарного состояния, соответствующего стабилизации уровня остаточного кислого газа до 5 десятичных знаков за 1000 итераций. Во время моделирования визуализировались поля концентраций для каждой системы (рисунок 3.3).

Моделирование процесса показало, что поглощение кислых газов преобладает на пограничном слое абсорбента толщиной несколько десятков микрон (рисунок 3.3 б-в). Значения константы скорости абсорбции,  $K_{H_{rate}}$ , и константы скорости диссоциации,  $K_{diss_{rate}}$ , были оптимизированы в модели для таким образом, чтобы полученная теоретическая зависимость соответствовала экспериментальным результатам (см. раздел 4.2). Результаты моделирования, иллюстрирующие влияние величины кинетических констант скоростей реакции поглощения и диссоциации  $CO_2$  и  $H_2S$ , представлены на рисунке 3.4. Несмотря на схожее влияние кинетических констант адсорбции и диссоциации на поведение теоретических зависимостей для трансмембранной адсорбции данных газов,

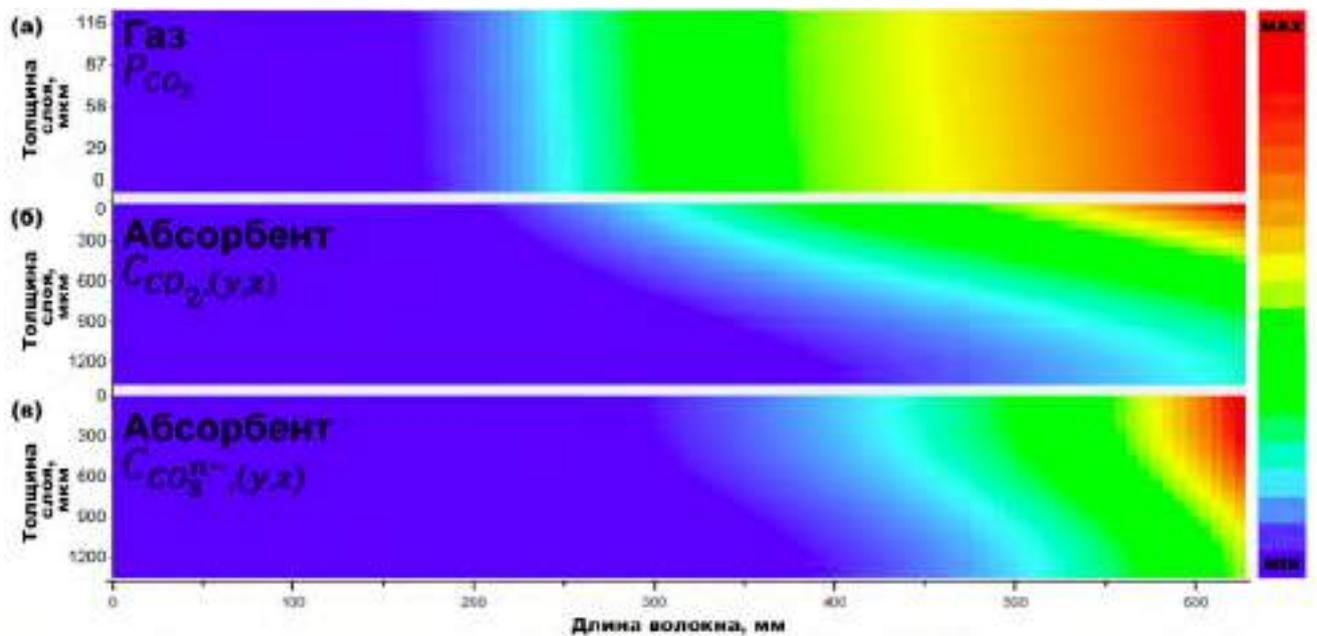


Рисунок 3.3 — Визуализация типичных полей концентрации при компьютерном моделировании контактора с полуволоконной мембраной: (а)  $dy$  - профиль усредненной концентрации кислого газа в газовой фазе, (б) поле концентрации газовой фазы по длине и радиусу волокна, (б, в) поля концентрации жидкой фазы растворенного ( $C_{CO_2,(y,z)}$ ) и диссоциированный ( $C_{CO_3^{2-},(y,z)}$ ) вид по длине и радиусу волокна.

наилучшее теоретическое описание экспериментальных данных достигается без кинетических ограничений процесса адсорбции, и кинетическом ограничении скорости химической реакции гидратации. Это хорошо согласуется с существенным различием эффективности контактора по улавливанию  $CO_2$  и  $H_2S$  при близких  $K_H$ .

### 3.2 Моделирование удаления кислых газов в процессе пертракции раствором МЭА

Полное моделирование процесса пертракции растворами моноэтаноламина оказалось затруднено вследствие того, что равновесия в концентрированном амине изучены гораздо хуже, чем в щелочи, а константы равновесия отдельных элементарных реакций с диссоциированными формами  $CO_2$  и  $H_2S$  отсутствуют в литературе. Отсутствие литературных данных по константам равновесий, по-видимому, связано с малой силой основания и большим количеством недис-

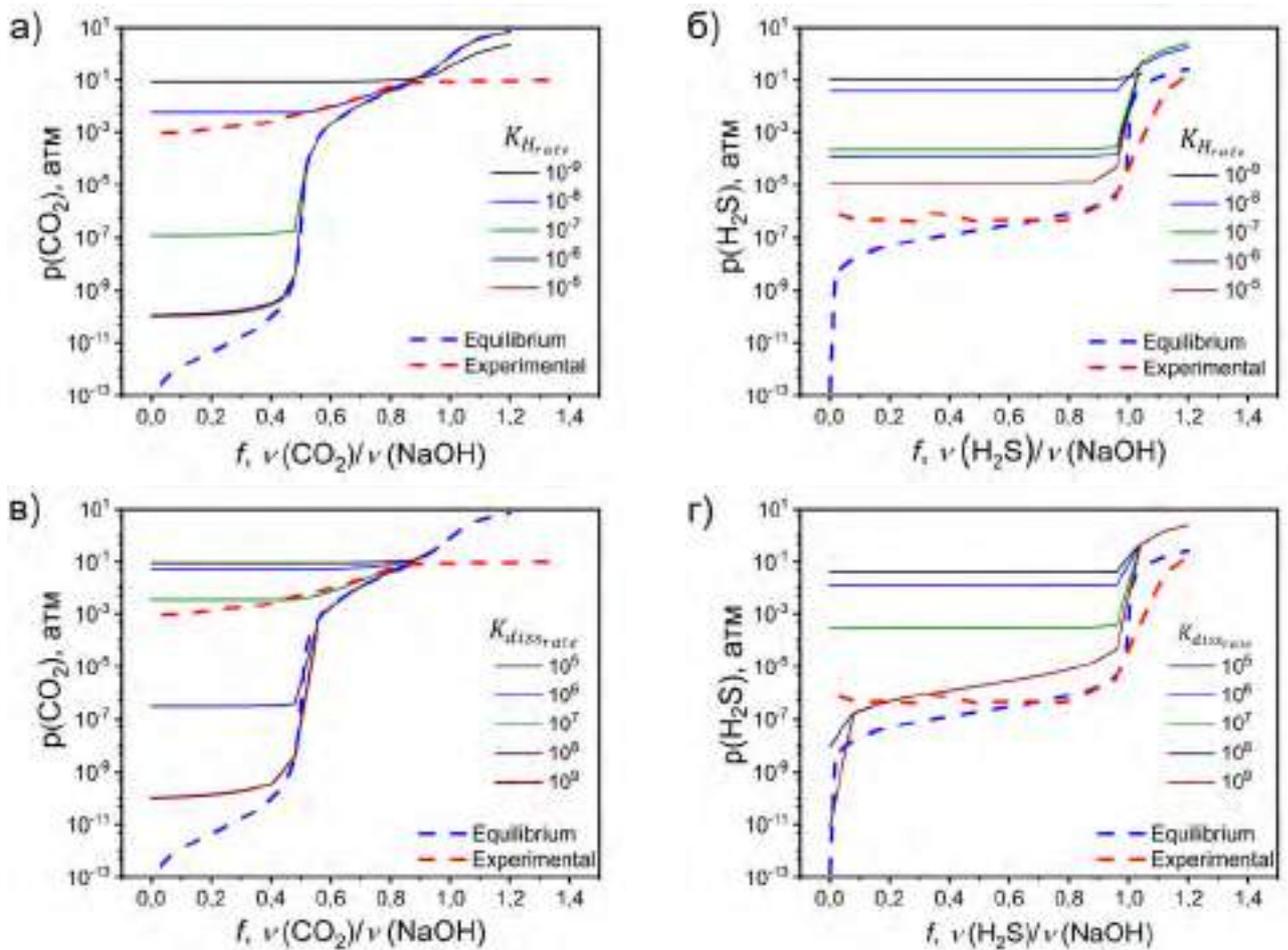


Рисунок 3.4 — Результаты моделирования, раскрывающие роль константы скорости адсорбции,  $K_{H_{rate}}$ , (а, б), и константы скорости диссоциации,  $K_{diss_{rate}}$  (в, г) на эффективность мембранного контактора  $\text{CO}_2$  (а, в) и  $\text{H}_2\text{S}$  (б, г) в зависимости от степени насыщения абсорбента. Экспериментальные данные и теоретические равновесия нанесены на график штриховыми линиями.

соцированных частиц и возможных химических равновесий. В связи с этим при моделировании использовали экспериментально установленную зависимость рН от степени насыщения раствора амина кислым газом (рисунок 3.5). Для аппроксимации экспериментальных данных была использована функция, вида:

$$y = \frac{a_0}{1 + e^{-k(x-xc)}} + \frac{a_1}{1 + e^{-k_1(x-xc_1)}} + y_0 \quad (3.12)$$

Наилучшее соответствие было получено для значений параметров, где  $a_0 = 102,2503$ ;  $xc = 1,34293$ ;  $k = -4,67921$ ;  $a_1 = 1,19895$ ;  $xc_1 = 0,0616$ ;  $k_1 = -45,1749$ ;  $y_0 = -91,1531$  (рисунок 3.5).

Для математического описания процесса пертракции использовали модель, полностью аналогичную модели пертракции с щелочным абсорбентом. Поток га-

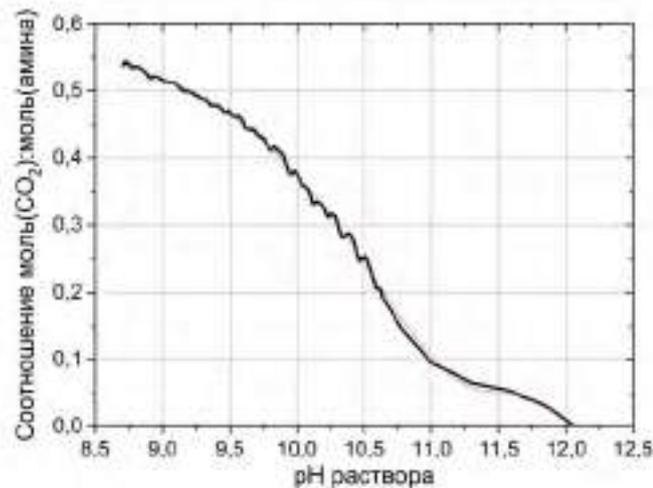


Рисунок 3.5 — Аппроксимация экспериментальной зависимости молярной концентрации

за с заданным содержанием кислого газа подавали внутрь волокна. В наружной среде моделировали поток 20%-го раствора моноэтаноламина. Значения потоков газа и абсорбента использовали в качестве внешних параметров. Функциональная модель процесса аналогична описанному ранее процессу для NaOH. Данную модель использовали для оптимизации способа извлечения компонентов из природных и технологических газовых смесей методом пертракции и установления основных параметров, определяющих эффективность процесса.

Было проведено моделирование процесса пертракции газа, содержащего 3% и 6% CO<sub>2</sub> для потоков 1, 3, 6 и 10 литров в минуту при скорости потока амина 0,1 м/с при различной остаточной емкости. Согласно полученным данным (рисунок 3.6), результаты моделирования достаточно хорошо соответствуют результатам экспериментов для аналогичных параметров, что говорит о корректности и модели и верификации параметров процесса.

Моделирование процесса также показало, что основное поглощение кислого газа реализуется в пограничном слое абсорбента толщиной 1-3 мкм. Концентрация абсорбированного амином газа резко падает с толщиной диффузионного слоя и показывает практически мгновенное насыщение абсорбента в пограничных слоях и медленную диффузию в более глубокие слои (см. также рисунок 3.3 в). Из этого можно сделать вывод, что лимитирующим фактором является диффузия насыщенного абсорбента в жидкости, что было подтверждено серией моделирований при различных скоростях циркуляции абсорбента.

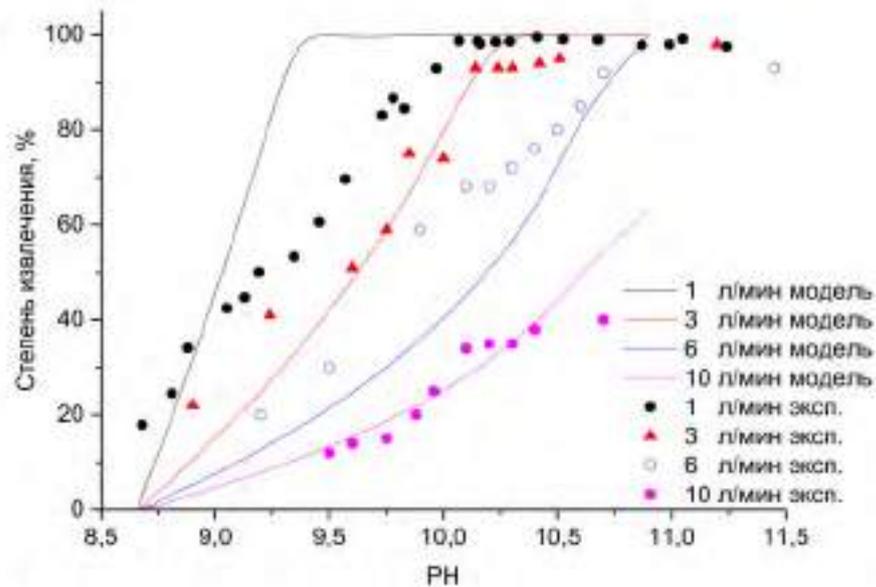


Рисунок 3.6 — Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для процесса пертракции газа, содержащего 3%  $\text{CO}_2$  для потоков 1, 3, 6 и 10 литров в минуту при скорости потока амина 0,1 м/с при различной остаточной емкости.

Для установления ключевых параметров, определяющих степень очистки газа в процессе пертракции было проведено моделирование при различных условиях процесса, включая скорости потока газа, скорости потока абсорбента, давления газа, рН амина, коэффициентов диффузии  $\text{CO}_2$  в газовой и жидкой фазах, константы скорости реакции и других параметров. Согласно проведенным расчетам основными параметрами, влияющим на скорость массопереноса в системе, являются коэффициент диффузии в жидкой фазе и скорость потока амина. Так, расчет с увеличением скорости циркуляции абсорбента в 10 раз иллюстрирует существенное увеличение степени отбора (в несколько раз) и возможность очистки газового потока даже при существенном содержании кислых газов (рисунок 3.7). Аналогичные выводы были сделаны на основании результатов лабораторных и промышленных испытаний что подтверждает расчетные данные.

На основании результатов теоретических и экспериментальных исследований процесса пертракции и его модельного описания, было установлено, что для эффективного отбора кислых компонентов из сырьевой смеси предпочтительно проводить процесс пертракции на мембранных элементах, при повышенных давлениях (6 атм), малом перепаде давления газа вдоль волокна ( $<0,05$  атм), высокой

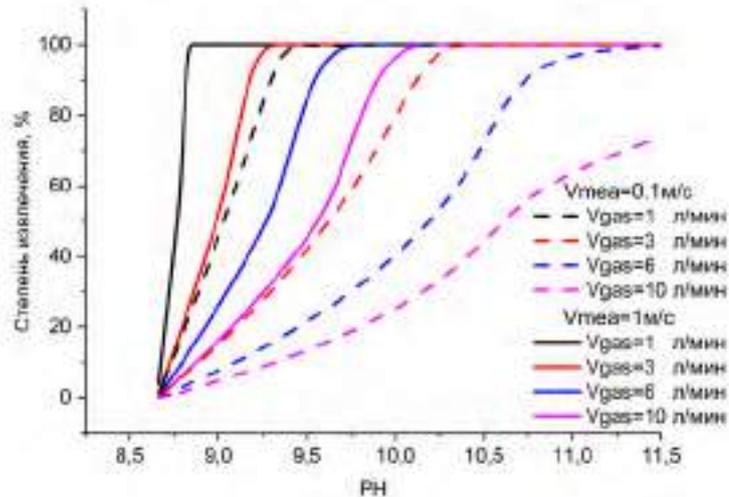


Рисунок 3.7 — Зависимость степени отбора от скорости потока абсорбента для различных потоков газа.

скорости омывания поверхности мембраны абсорбентом (более 0,1 м/с) и низкой степени насыщения амина (pH >10,5). Выполнение данных условий позволит добиться скорости отбора CO<sub>2</sub> более 0,1<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч).

## Глава 4. Обсуждение результатов

### 4.1 Характеристика микроструктуры, газопроницаемости и контактного угла смачивания нанопористых полых волокон, использованных в мембранных контакторах

Микроструктура полипропиленовых мембран была охарактеризована методом растровой электронной микроскопии. Согласно микрофотографии среза половолоконной мембраны (рисунок 4.1а) внешний диаметр волокон составил 280-350 мкм, внутренний – 210-270 мкм. При плотнейшей упаковке таких волокон возможно достижение соотношения площади внешней поверхности мембраны к занимаемому объему до  $10\,000\text{ м}^2/\text{м}^3$ . На микрофотографии поверхности половолоконной мембраны (рисунок 4.1б), хорошо видно, что щелевидные поры нанопористых полипропиленовых мембран (размером  $\sim 50 \times 250\text{ нм}$ ) ориентированы вдоль направления волокна. Такая микроструктура характерна для мембран, полученных горячей вытяжкой, при которой аморфные области полимера разрушаются с образованием щелевидных пор. Волокна обладают симметричной пористой структурой: размер пор и пористость с внутренней и внешней стороны волокна одинакова (рисунок 4.1б-в). Согласно анализу микрофотографий, полученных с внутренней и внешней поверхности волокна, пористость мембран составляет 30-35%. Такая микроструктура мембраны определяет достаточно высокую газопроницаемость, что, в свою очередь, должно обеспечить достаточную скорость диффузии компонентов сквозь материал мембраны при ее использовании в качестве газожидкостного контактора.

Для того, чтобы оценить скорость переноса компонентов через мембрану, были проведены эксперименты по измерению газопроницаемости. Измерения проводились в конфигурации тупиковой фильтрации, то есть, мембрана закреплялась в ячейку таким образом, чтобы весь поток газа, подаваемый через регулятор расхода газа, проходил через мембрану, давление перед мембраной регистрировалось при помощи датчика давления, а давление за мембраной равнялось атмосферному. Кроме того, чтобы учесть возможный перепад давления вдоль волокна при течении газа, была изучена газопроницаемость для образцов с различной длиной волокна, площадь тестовых образцов мембран составляла 5.1, 8.86 и 14.1  $\text{см}^2$ . Результаты измерения газопроницаемости (рисунок 4.2) для об-

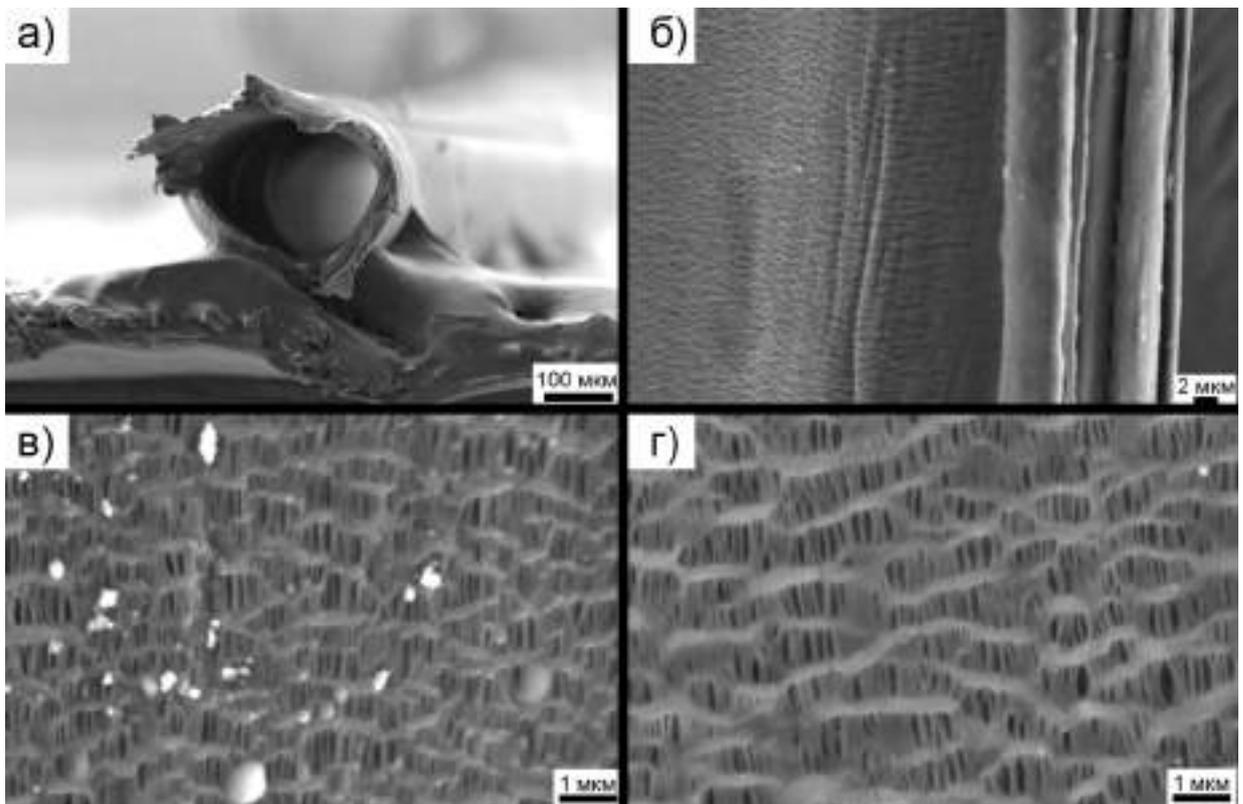


Рисунок 4.1 — Микрофотографии поперечного(а) и продольного (б) срезов полого волокна, внешней (в) и внутренней (г) поверхностей.

разцов различной длины показали, схожие результаты при средних давлениях  $>1.2$  бар и потоках газа более 400 мл/мин. По углекислому газу и метану от давления происходит рост проницаемости мембран, что может объясняться вкладом вязкого течения в перенос газа через мембрану. Для среднего давления в 1.5 атм рассчитанное число Кнудсена составляет 0.19, что соответствует реализации, так называемого, промежуточного режима течения газа, описываемого комбинацией кнудсеновского потока и вязкого течения. Аппроксимация зависимости проницаемости от среднего давления на нулевое давление позволяет оценить кнудсеновский вклад в проницаемость для углекислого газа равный  $48 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$ , и кнудсеновский вклад для метана равный  $77 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$ . При этом соотношение проницаемостей углекислого газа и метана соответствует 1,6, что достаточно хорошо согласуется с соотношением квадратного корня из молекулярной массы данных газов. В режиме промежуточного течения при среднем давлении 1.5 атм проницаемость мембраны по углекислому газу составляет  $\sim 60 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$ .

Полые волокна полипропилена иллюстрируют достаточно большой контактный угол смачивания, измеренный по форме растекающейся капли  $\sim 110^\circ \text{C}$  (рисунок 4.3а). Следует отметить возможность существенной погрешности изме-

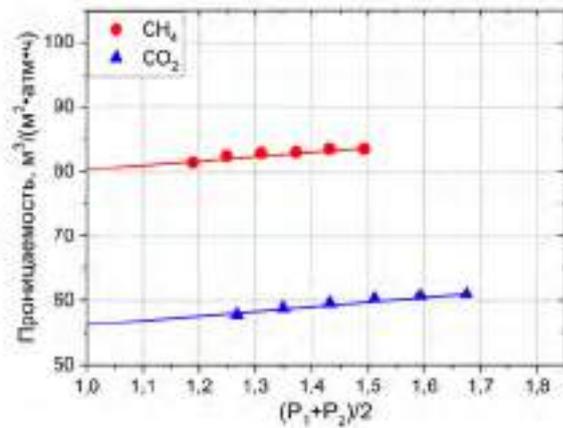


Рисунок 4.2 — Зависимость газопроницаемости нанопористой полуволоконной полипропиленовой мембраны от среднего давления

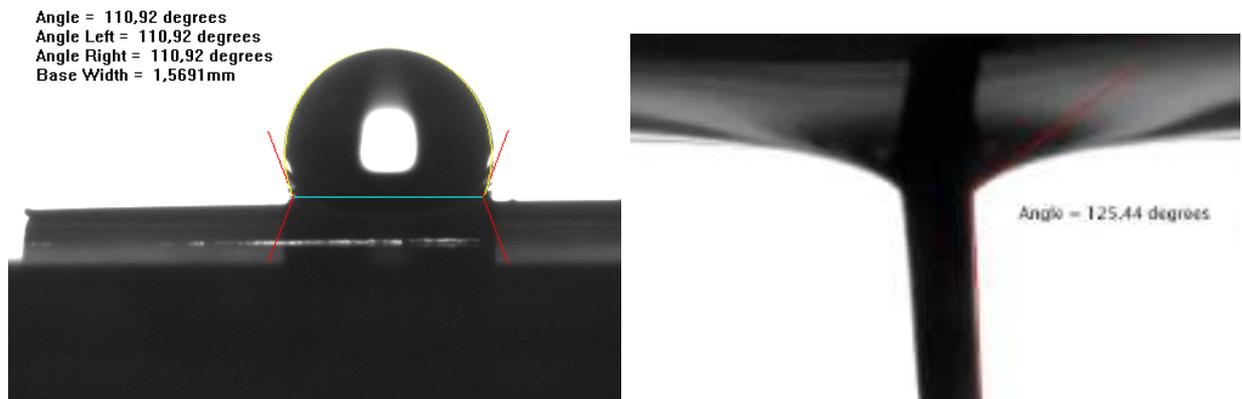


Рисунок 4.3 — Контактный угол смачивания полипропиленовой полуволоконной мембраны, определенный по методу растекания капли (а) и погружения волокна в жидкость(б)

рения контактного угла данным методом вследствие малого диаметра волокна, сопоставимого с размером капли. Для уточнения контактного угла смачивания использовали методику, основанную на измерении контактного угла в мениске жидкости при погружении в него волокна перпендикулярно поверхности (рисунок 4.3б).

Контактный угол смачивания, определенный данным методом, оказался равен  $125^\circ C$ , что хорошо согласуется с литературными результатами [193]. Достаточно высокое значение угла смачивания позволяет предположить отсутствие смачивания мембраны и протекания абсорбента в поры мембраны при ее использовании в контакторных приложениях. При этом реализация массопереноса через поры в газовой фазе позволит максимизировать эффективность контактора.

## 4.2 Осушение газовых смесей с использованием мембранных контакторов

Использование мембранных технологий для осушения газов позволяет существенно экономить энергию, напрямую извлекая пары конденсируемых компонентов через полупроницаемую мембрану. Основная проблема использования мембран для проведения процессов осушения связана со сложностью достижения низкой температуры точки росы (ТТР) при высокой производительности мембраны. Это связано с двумя факторами: низким парциальным давлением насыщенных водяных паров ( $\sim 3100$  Па для 100% влажности при  $25^\circ\text{C}$ ) и необходимостью дополнительного снижения парциального давления водяного пара на стороне пермеата для достижения максимальной движущей силы, что влечет за собой необходимость увеличения проницаемости и селективности мембраны до огромных значений. Эти проблемы оказывают решающее влияние на выбор технологии осушения при необходимости достижения низкой точки росы (ниже  $-10^\circ\text{C}$ , равновесное парциальное давление паров  $< 300$  Па). Частично проблема обеспечения требуемой движущей силы может быть решена с помощью комбинированного подхода, основанного на снижении химического потенциала паров воды за счет охлаждения или использования абсорбентов. При этом, наиболее целесообразным выглядит использование жидких абсорбентов для поглощения паров воды, а мембрана может обеспечить не только значительное увеличение площади контакта между сырьевым потоком и абсорбентом, но и предотвратить взаимопроникновение данных фаз, что делает комбинированные технологии мембранного осушения весьма перспективными.

В связи с этим в настоящей работе были исследованы процессы осушения газов жидкими абсорбентами с использованием нанопористых мембранных контакторов. Для увеличения скорости массопереноса извлекаемых компонентов через мембрану, были использованы гидрофобные нанопористые мембраны, предотвращающие смачивание внутренней поверхности пор мембраны, что обеспечивает контакт газ/жидкость на внешней поверхности полого волокна, при этом транспорт извлекаемых компонентов внутри поры происходит в газовой фазе.

Поскольку снижение химического потенциала паров воды в подмембранном пространстве также может быть эффективно достигнуто охлаждением, в рамках работы был предложен и протестирован комбинированный абсорбционно-рефрижераторный способ осушения сжатых газов на мембранных контакторах.

Предполагалось, что незначительное охлаждение позволит существенно снизить равновесное давление паров воды над абсорбентом, давая существенное преимущество перед классической абсорбционной технологией, а с другой стороны позволит увеличить энергоэффективность процесса по сравнению с рефрижераторной технологией за счет отсутствия необходимости полного охлаждения газа до требуемой температуры точки росы.

#### 4.2.1 Абсорбционное осушение газа с использованием нанопористых мембранных контакторов

Схема системы абсорбционного осушения газов на основе нанопористых полуволоконных мембранных контакторов приведена на рисунке 2.9. В качестве основы системы абсорбционного осушения использовали специально сконструированный мембранный элемент диаметром 20 мм и длиной 470 мм на основе полых волокон нанопористого полипропилена. Эффективная площадь поверхности мембранного контактора составляла 0,57 м<sup>2</sup>. В качестве абсорбента использовали раствор триэтиленгликоля с содержанием воды 0,5-5%.

С целью минимизации количества варьируемых параметров перед тестированием абсорбционной системы осушения газа, было исследовано влияние потока жидкого абсорбента, при котором наблюдалась максимальная эффективность удаления паров воды из осушаемого газа (поток 30 л/мин) с влажностью близкой к 100%. Эффективность удаления паров воды рассчитывали по формуле:

$$\eta = 1 - \frac{P_{out} \cdot RH_{out}}{P_{\epsilon} \cdot RH_{\epsilon}} \quad (4.1)$$

где  $P_{in}$ ,  $P_{out}$  – давление газа, а  $RH_{in}$ ,  $RH_{out}$  – относительные влажности газа на входе и на выходе из мембранного модуля, соответственно.

Наибольшая эффективность удаления паров воды по результатам эксперимента наблюдалась при потоке абсорбента 20-25 л/мин, что соответствует линейной скорости омывания поверхности волокна 0.4-0.5 м/сек. При меньших потоках эффективность удаления паров воды снижается ввиду недостаточной скорости отвода насыщенного абсорбента от поверхности волокна (рисунок 4.4). При больших потоках происходит пропорциональное увеличение давления жидкости с увеличением перепада давления между газовой фазой (внутри волокна)

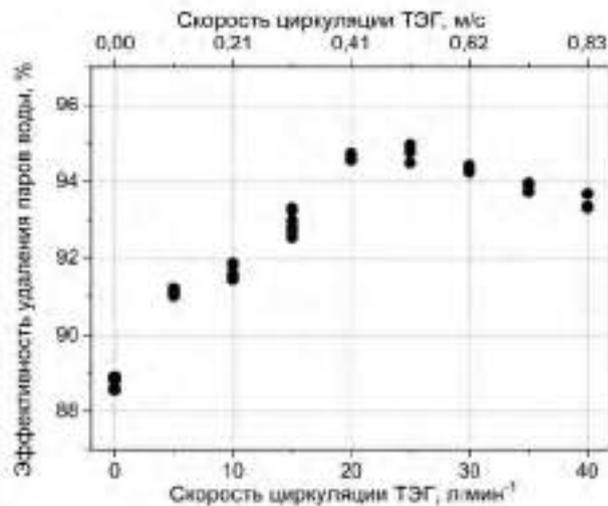


Рисунок 4.4 — Зависимость эффективности удаления паров воды от потока жидкого абсорбента и линейной скорости жидкости в абсорбционной системе осушения газа при давлении процесса абсорбции 0,7 МПа и потоке газа  $36 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ .

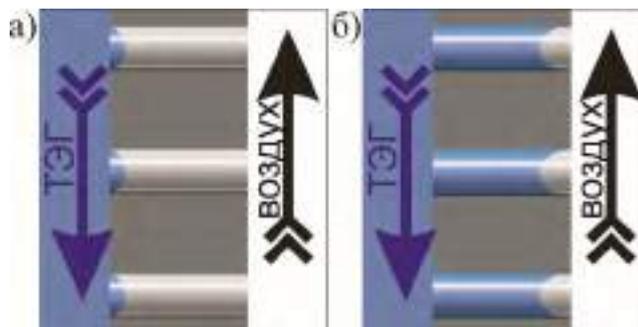


Рисунок 4.5 — Заполнение пор мембраны в зависимости от трансмембранного давления: в поре газовая фаза (а) или жидкая фаза(б).

и жидкой фазой абсорбента (снаружи), что приводит к проникновению триэтиленгликоля в поры мембраны. В результате, транспорт воды через мембрану переходит от диффузии Кнудсена в газовой фазе (рисунок 4.5а) к диффузии абсорбированной воды через жидкую фазу внутри пор (рисунок 4.5б). Скорость транспорта воды через мембрану в данном режиме оказывается существенно меньше, что приводит к снижению эффективности процесса. В связи с этим во всех дальнейших экспериментах использовали оптимальный поток абсорбента 20-25 л/мин.

Для определения степени равновесности процесса пертракции были проведены эксперименты с раствором абсорбента, содержащим различное количество воды. Для смеси вода-триэтиленгликоль давление паров воды над смесью изменяется от 100 Па до  $\sim 600 \text{ Па}$  при увеличении концентрации воды с 0,5% до 6% (рисунок 4.5). Соответственно эффективность удаления паров воды и достигаемая

ТТР будут существенно зависеть от данного параметра. Эффективности удаления паров воды и температуры точки росы подготовленного газа в зависимости от содержания воды в абсорбенте при различных потоках осушаемого воздуха с влажностью близкой к 100% представлены на рисунке 4.6. Данные эксперименты были проведены при различных абсолютных давлениях процесса – 0.2, 0.4 и 0.6 МПа, которое определяет содержание воды в сырьевом потоке. Видно, что при низких расходах осушаемого газа эффективность удаления паров воды и ТТР подготовленного газа для различных давлений процесса приблизительно одинакова, что свидетельствует о том, что контактор удаляет пары воды из сырьевой смеси до величины их равновесного содержания над раствором абсорбента данного состава. Это подтверждается достигаемой ТТР, близкой к равновесной для данного содержания воды в растворе абсорбента (Рисунок 4.6). ТТР повышается по мере увеличения содержания воды от  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  при использовании 99% ТЭГ (1 % воды) до, примерно,  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  при содержании воды  $\sim 5\%$ . По мере дальнейшего увеличения потока газа вплоть до  $142\text{ л}\cdot\text{мин}^{-1}\cdot\text{м}^{-2}$  проявляется зависимость эффективности удаления паров воды и ТТР от давления, а ТТР отклоняется от равновесного значения. По-видимому, это связано недостаточным временем контакта фаз для достижения равновесного давления паров воды в газовой фазе и их переноса в фазу жидкого абсорбента.

Поскольку параметры подготовленного газа существенно зависят от потока сырьевой смеси, полученные данные были также проанализированы в координатах эффективности удаления паров воды и температуры точки росы выходящего газа от удельного потока газа при различных концентрациях абсорбента и давлениях процесса (Рисунок 4.7).

Зависимости степени извлечения паров воды и ТТР от потока осушаемого газа для всех давлений и концентраций абсорбента имеют схожий характер. Увеличение потока приводит заметному снижению эффективности контактора и соответствующему увеличению ТТР. При этом влияние потока осушаемого газа оказывается значительно меньше, по сравнению с влиянием концентрации воды в абсорбенте, на основании чего можно сделать вывод о важнейшей роли равновесного давления извлекаемого компонента над абсорбентом для достижения высоких степеней извлечения и необходимости поддержания его минимального уровня даже при работе на малых потоках газа.

Аналогичным образом были проанализированы зависимости эффективности удаления паров воды и ТТР от расхода газа при различных содержаниях

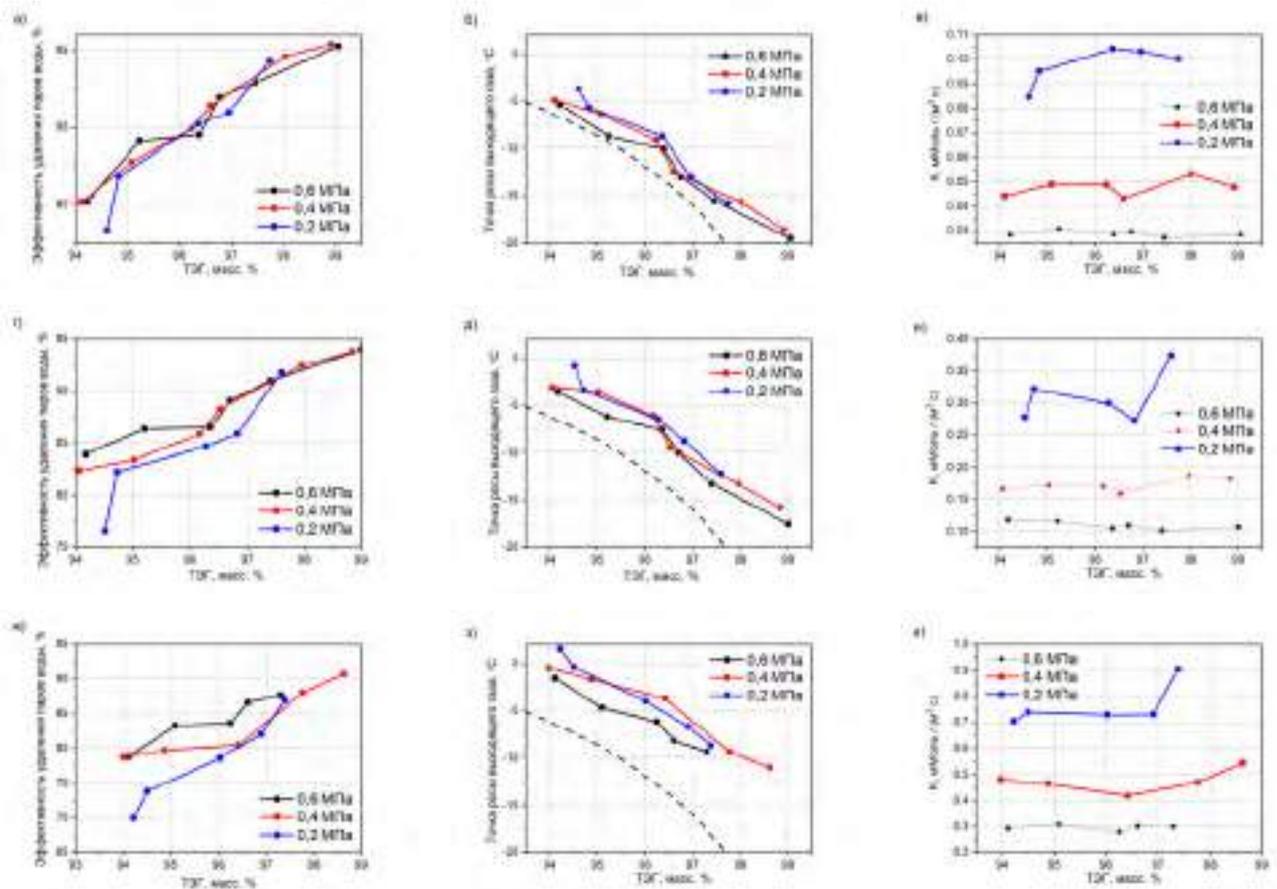


Рисунок 4.6 — Зависимости эффективности удаления паров воды на мембранном контакторе (а, г, ж), температуры точки росы подготовленного газа (б, д, з) и коэффициента массопереноса (в, е, и) от степени насыщения абсорбента водой для различных давлений проведения процесса и удельном потоке газа 12 л (н.у.)·мин<sup>-1</sup>·м<sup>-2</sup> (а, б, в), 48 л (н.у.)·мин<sup>-1</sup>·м<sup>-2</sup>. (г, д, е), 142 л (н.у.)·мин<sup>-1</sup>·м<sup>-2</sup> (ж, з, и).

Пунктиром показано равновесное давление паров над раствором ТЭГ.

воды в абсорбенте (Рисунок 4.8). Использование раствора абсорбента с низким содержанием воды позволяет осуществлять эффективное осушение газа вне зависимости от давления, тогда как обогащение ТЕГ водой приводит к существенному снижению скорости абсорбции при малых давлениях. Тем не менее, использование мембранных контакторов позволяет достигать ТТР подготовленного газа ниже  $-10^{\circ}\text{C}$  во всем диапазоне исследованных давлений при потоках газа до 125 л(н.у.)·мин<sup>-1</sup>·м<sup>-2</sup>, что определяет применимость контакторных устройств в технологиях подготовки газа.

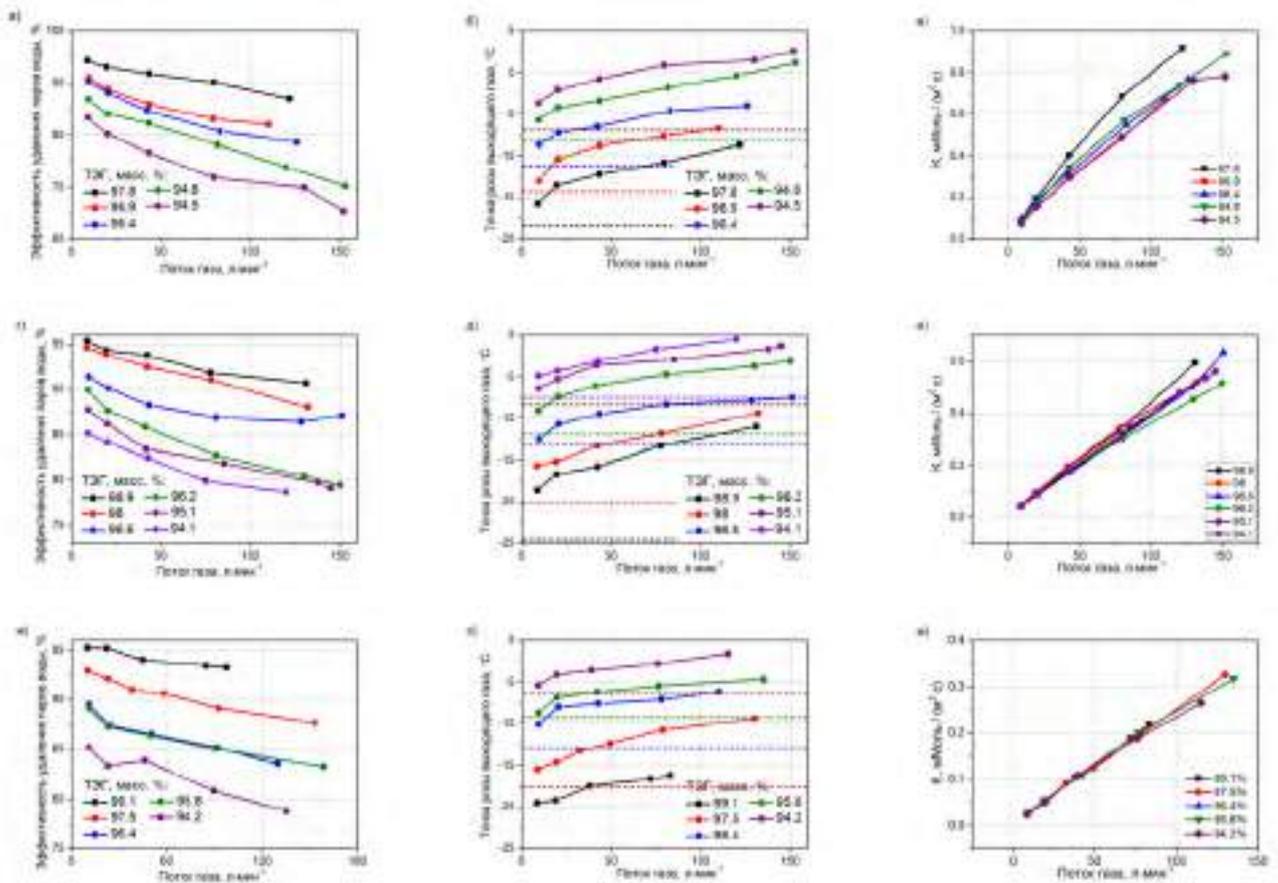


Рисунок 4.7 — Зависимости эффективности удаления паров воды на мембранном контакторе (а, г, ж), температуры точки росы подготовленного газа (б, д, з) и коэффициента массопереноса (в, е, и) от расхода сырьевого газа при различных концентрациях абсорбента и давлении процесса 0.2 МПа (а, б, в), 0.4 МПа (г, д, е), 0.6 МПа (ж, з, и). Пунктиром показано равновесное давление паров над раствором ТЭГ.

#### 4.2.2 Комбинированный абсорбционно-рефрижераторный способ осушения газов с использованием нанопористых мембранных контакторов

Альтернативным способом достижения низкого парциального давления паров воды над жидким абсорбентом может служить охлаждение абсорбента. Снижение температуры может оказать существенное влияние на эффективность процесса абсорбции ввиду степенной зависимости равновесного давления паров от температуры газа при линейной связи между составом раствора и газовой фазы в соответствии с законом Рауля.

Ранее мембранные контакторы с охлаждением жидкого абсорбента были использованы для отвода тепла, выделяющегося вследствие абсорбции паров аб-

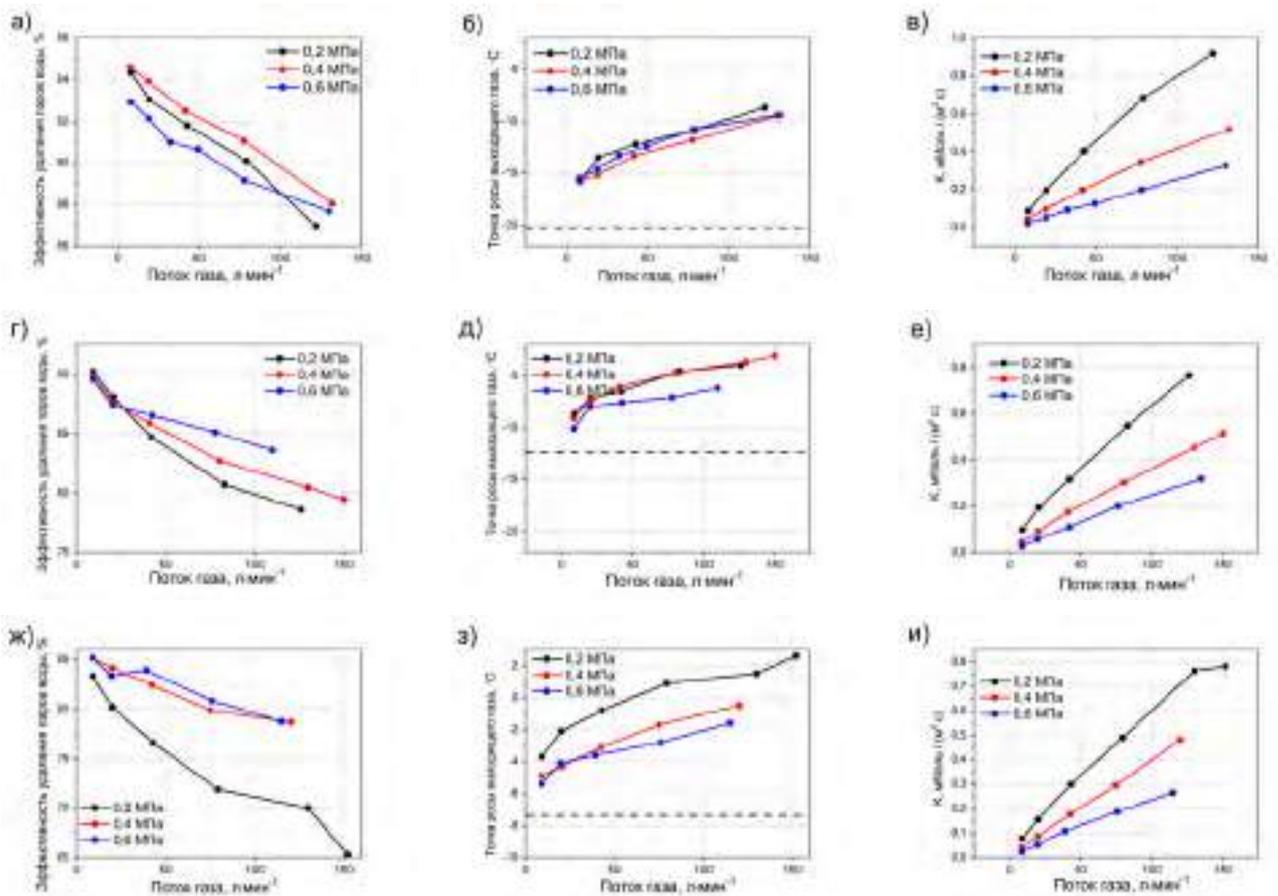


Рисунок 4.8 — Зависимости эффективности удаления паров воды на мембранном контакторе (а, г, ж), температуры точки росы подготовленного газа (б, д, з) и коэффициента массопереноса (в, е, и) от расхода газа при различных давлениях проведения процесса и концентрации абсорбента 98 масс. %. (а, б, в), ~96.5 масс. %. (г, д, е), ~94 масс. % (ж, з, и). Пунктиром показано равновесное давление паров над раствором ТЭГ.

сорбентом. Данный подход был испытан для извлечения избыточной теплоты и паров воды из дымовых газов с помощью керамических мембранных контакторов [30]. Холодная вода в этом случае использовалась для улавливания паров воды и охлаждения газа. Было показано, что данная технология позволяет добиться извлечения 20–60% паров и рекуперации 30–80% тепла из дымовых газов с температурой от 50 до 90 °С.

Основным достоинством концепции охлаждаемого абсорбента является возможность достижения синергетического эффекта, позволяющего существенно снизить энергозатраты на осушение газа и регенерацию адсорбента. Однако упоминания данного подхода в применении к осушению газов отсутствуют в литературе, что, по-видимому, связано с существенным уменьшением массообмена

при увеличении вязкости абсорбента. В тоже время, использование полуволоконных мембранных контакторов с плотностью упаковки до  $3000 \text{ м}^2/\text{м}^3$  позволяет существенно интенсифицировать тепло- и массообмен между фазами. В связи с этим, в настоящей работе было проведено исследование эффективности использования мембранных контакторов с жидким охлаждаемым абсорбентом для осушения газовых потоков. В предлагаемом процессе осушения остаточное давление водяного пара в сырьевом газе снижается за счет совместного действия двух эффектов - конденсации паров ввиду низкого равновесного давления водяного пара при низких температурах и удаления паров гигроскопичным абсорбентом. Для экспериментальной реализации данного способа был разработан и испытан охлаждаемый мембранный контактор на основе полого волокна нанопористого полипропилена, омываемого жидким абсорбентом на основе системы этиленгликоль-вода. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 2.6. Во всех экспериментах влажный газ подавали во внутреннюю полость полого волокна, а жидкий охлаждаемый абсорбент циркулировал с внешней стороны волокон. Эксперименты проводили с использованием мембранного элемента 20x670 (длина 70 см, площадь поверхности волокон  $0.84 \text{ м}^2$ ). При этом, использование волокон с гидрофобной поверхностью позволило предотвратить образование льда в каналах мембраны при температуре ниже  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Действительно, образование льда на поверхности или в порах мембраны должно приводить к существенному снижению эффективности контактора при низких температурах вследствие блокировки каналов транспорта. Отсутствие такой блокировки подтверждалось мониторингом перепада давления на мембране в ходе продолжительных экспериментов (рисунок 4.9). Существенного роста перепада давления через волокно обнаружено не было.

Эксперименты по осушению газов абсорбционно-рефрижераторным способом на мембранных контакторах были начаты с установления влияния температуры абсорбента на достигаемые ТТР и производительность мембранного контактора. Все измерения проводились с использованием охлажденного раствора состава 65:35  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ :  $\text{H}_2\text{O}$  при давлении подаваемого газа  $7,0 \pm 0,2$  бар (если не указано иное). Зависимость ТТР подготовленного газа от удельного расхода газа через мембранный модуль при различных температурах абсорбента показана на рисунке 4.10. Как и следовало ожидать, практически во всем диапазоне температур точка росы подготовленного газа оказывается ниже температуры абсорбента ввиду снижения равновесного давления водяного пара над водным раствором

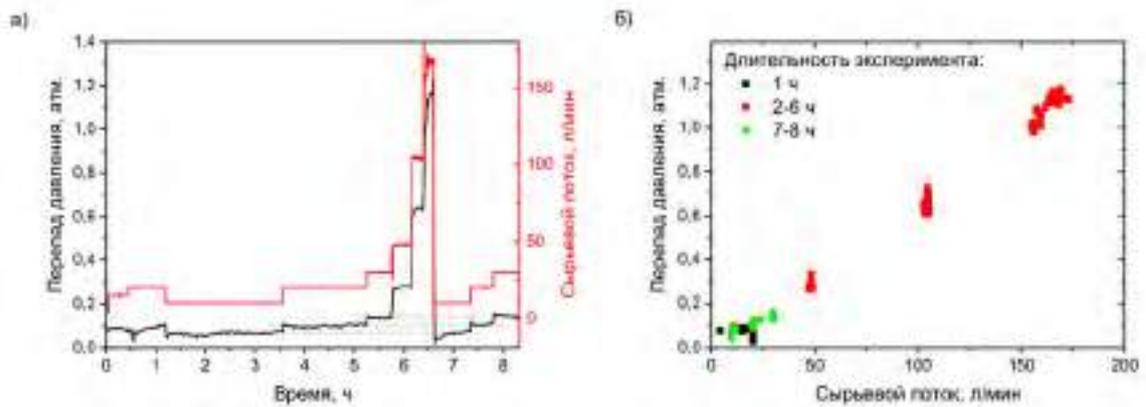


Рисунок 4.9 — Изменение перепада давления на мембране в зависимости от потока сырьевого газа со временем в ходе абсорбционно-рефрижераторного осушения газа (а). Абсорбент  $C_2H_6O_2 : H_2O_{65} : 35$  (масс. %), температура  $-20^{\circ}C$ , давление сырьевого потока 5.5 атм. Обобщенная зависимость перепада давления на мембране от сырьевого потока (б).

этиленгликоля по сравнению с давлением пара над чистой водой. Для количественной оценки равновесного давления пара над растворами было использовано стандартное 3-параметрическое уравнение Антуана.

В среднетемпературном диапазоне предложенный способ позволяет снизить точку росы газа на  $5-7^{\circ}C$  ниже равновесной температуры абсорбента состава  $2H_6O_2 : H_2O = 65:35$  (масс. %) (рисунок 4.10а). ТТР подготовленного газа несколько увеличивается с увеличением расхода газа, однако данное увеличение оказывается несущественным даже для расходов  $<10 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ . Некоторое отклонение от теоретического значения ТТР возникает при низких температурах абсорбента, что указывает на снижение эффективности теплопередачи между фазами или ограничение транспорта паров воды через мембрану. Расчетное значение коэффициента теплопередачи для потоков воздуха и раствора этиленгликоля, разделенных тонкой полипропиленовой мембраной, составляет около  $100 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ , что указывает на отсутствие существенных ограничений по теплообмену в системе. Таким образом, снижение эффективности удаления паров воды относительно теоретического значения при охлаждении абсорбента до температур ниже  $-20^{\circ}C$  можно отнести к ограничению массопереноса в порах или на поверхности мембраны. Действительно отклонение количества извлекаемых паров воды от линейной зависимости при низких температурах (рисунок 4.10г) свидетельствует о некотором ограничении транспорта при низких температурах.

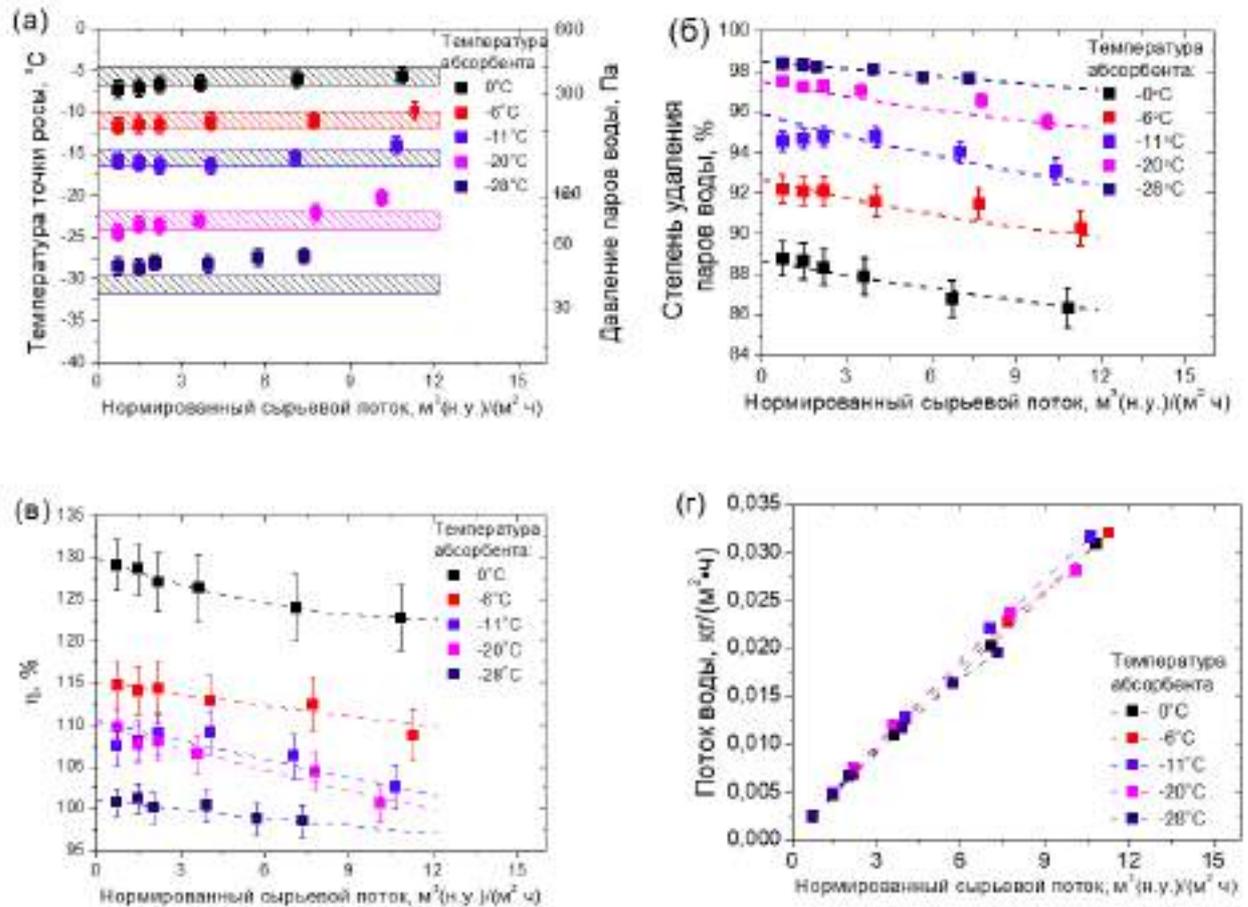


Рисунок 4.10 — Температуры точки росы и остаточное содержание водяных паров в ретентате в зависимости от нормированного расхода газа для абсорбционно-рефрижераторного способа осушения газа, полученные при различных температурах абсорбента состава  $2\text{H}_6\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 65:35$  (масс. %) (а). Точками представлены экспериментальные значения, а заштрихованные области демонстрируют теоретически рассчитанные значения ТТР, учитывающие конденсацию и абсорбцию. Зависимости степени извлечения водяных паров (б), относительной энергоэффективности осушения (в) и количества извлекаемых паров воды (г) в зависимости от потока газа для различных температур абсорбента.

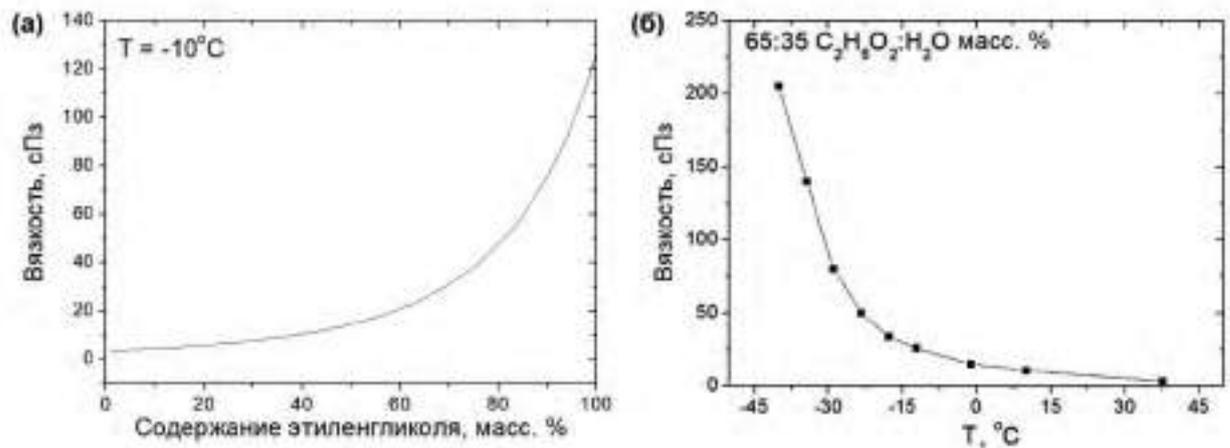


Рисунок 4.11 — Зависимость вязкости раствора этиленгликоля от содержания воды (а) и температуры (б)

По-видимому, данное ограничение связано с значительным ростом вязкости жидкости при понижении температуры раствора (рисунок 4.11), что приводит к сильному уменьшению коэффициента диффузии поглощенных молекул воды в соответствии с уравнением Стокса-Эйнштейна. Высокая вязкость абсорбента препятствует переносу поглощенных молекул от поверхности мембраны, уменьшая локальный перепад химического потенциала паров воды на границе газ/жидкость. Предположение об ограничении массообмена в жидкой фазе подтверждается резким снижением эффективности процесса при снижении скорости циркуляции абсорбента. Снижение скорости циркуляции также ухудшает перемешивание раствора и увеличивает градиент концентрации воды в жидкости.

Экспериментальные значения ТТР осушенного газа были использованы для расчета степени извлечения водяных паров (рисунок 4.10б), энергоэффективности осушения (рисунок 4.8в) и количества удаляемых водяных паров (рисунок 4.10г). Согласно расчету, скорость массообмена достигает  $5 \cdot 10^{-4}$  моль $\cdot$ м $^{-2}\cdot$ с $^{-1}$ , но не ограничивается данным значением даже при максимальных потоках и наиболее низких рабочих температурах. Это иллюстрирует возможность дальнейшего увеличения производительности процесса. Энергоэффективность процесса, рассчитанная как отношение энергии, необходимой для достижения измеренных значений температуры токи росы, с использованием абсорбционно-рефрижераторного способа, к энергозатратам традиционного рефрижераторного процесса, была рассчитана согласно следующему уравнению:

$$\eta = \frac{\nu_{feed} H(T_{feed}, feed) - \nu_{ret} H(T_{dewpoint}, ret) - \nu_{H_2O} H(T_{dewpoint}, H_2O)}{\nu_{feed} H(T_{feed}, feed) - \nu_{ret} H(T_{ret}, ret) - \nu_{H_2O} H(T_{ret}, H_2O)} \approx \frac{T_{feed} - T_{dewpoint}}{T_{feed} - T_{ret}} \quad (4.2)$$

где  $\nu_{feed}$ ,  $T_{feed}$  и  $H(T, feed)$  - значения, температуры и энтальпии потоков исходного газа, ретентата и пермеата ( $H_2O$ ) при температуре  $T$ ,  $T_{dewpoint}$  – ТТР<sub>ретентата</sub>.

Полученные данные свидетельствует об увеличении энергоэффективности процесса по сравнению с рефрижераторной технологией на 10–30% (рисунок 4.10в). При этом, снижение эффективности при понижении температуры процесса очевидно связано с ограничением эффективности поглощения паров воды абсорбентом. Тем не менее, использование абсорбционно-рефрижераторного способа позволяет экономить энергию по сравнению с обычным рефрижераторным методом и достичь более низкой ТТР осушенного газа в результате совместного вклада конденсации водяных паров за счет охлаждения и абсорбции жидким абсорбентом. В предельном случае, когда эффективный теплообмен через полые волокна приводит к выравниванию температур ретентата и абсорбента, эффективность осушения определяется соотношением температур точки росы выходного потока и равновесной ТТР охлажденного абсорбента.

Для определения вклада абсорбции в процессе комбинированного осушения, была проведена серия экспериментов с различным содержанием воды в охлаждаемом абсорбенте. Эксперимент с чистой водой проводили при температуре 4 °С, все остальные эксперименты проводили при температуре -10 °С. Для корректного анализа полученных данных была рассчитана равновесная ТТР для растворов различного состава по уравнению Антуана. Для растворов охлажденного абсорбента с содержанием воды от 100% до 10% наблюдается хорошее соответствие между измеренной температурой точки росы и теоретически предсказанными значениями. Однако для растворов хладагента с содержанием воды менее 10% появляется отклонение от теоретически предсказанного поведения во всем диапазоне расходов сырьевого потока. Это объясняется критическим ростом вязкости абсорбента (см. Рисунок 4.9), что препятствует эффективному

отведению абсорбированной воды от поверхности полого волокна. Таким образом, для практического использования технологии оптимальное содержание воды в растворе охлажденного абсорбента находится в диапазоне 10–30% масс. Для данного раствора удастся снизить температуру точки росы на  $\sim 15^\circ\text{C}$ , по сравнению с температурой абсорбента. Такие составы охлажденного абсорбента имеют подходящую вязкость  $\sim 250$  сП и, согласно фазовой диаграмме системы вода-этиленгликоль (рисунок 2.11), могут использоваться при температурах ниже  $-40^\circ\text{C}$ , что позволяет достичь ТТР ниже  $-50^\circ\text{C}$ . Данный состав абсорбента также обеспечивает максимальную эффективность удаления паров воды – более чем 97% и энергоэффективность осушения, на 50% превосходящую традиционный рефрижераторный процесс осушения (рисунок 4.11 б, в, г).

Примечательно, что использование в качестве абсорбента охлажденной воды также позволяет извлекать пары (70–75% от исходного содержания) из влажного потока газа. Несмотря на то, что такая система не снижает значение ТТР ретентата относительно температуры абсорбента, применение охлажденной воды представляется интересным, поскольку позволяет значительно снизить содержание водяных паров в газе, при высокой скорости массообмена до  $3,9 \cdot 10^{-4}$  моль $\cdot$ м $^{-2}\cdot$ с $^{-1}$  (рисунок 4.12) и рекордной объемной производительностью  $1,2$  моль $\cdot$ м $^{-3}$  (аппарата) $\cdot$ с $^{-1}$ . Этих характеристик удастся достичь за счет высокого коэффициента теплопередачи газ-жидкость через стенку полого волокна (более  $100$  Вт/(м $^2\cdot$ К)), а также высокой плотности упаковки поволоконной мембраны  $\sim 3000$  м $^2$ /м $^3$ .

Применимость предложенного способа была также протестирована при различных рабочих давлениях газа в диапазоне от 2,5 до 9,5 бар. Поведение системы оказывается аналогичным вне зависимости от расхода и давлениях газа (рисунок 4.13а). Точка росы ретентата слабо зависит от давления газа, несмотря на существенное снижение времени контакта фаз с уменьшением давления сырьевого потока. Степень извлечения паров воды и эффективность осушения также остаются схожими, несколько снижаясь при уменьшении давления (рисунок 4.13 б, в). Уменьшение давления приводит к росту содержания воды в сырьевом потоке и соответствующему росту количества извлеченных паров (рисунок 4.13г). Максимальная скорость массообмена достигает  $1 \cdot 10^{-3}$  моль $\cdot$ м $^{-3}\cdot$ с $^{-1}$  и не выходит на насыщение при максимальном потоке газа, что свидетельствует о возможности дальнейшего повышения эффективности технологии.

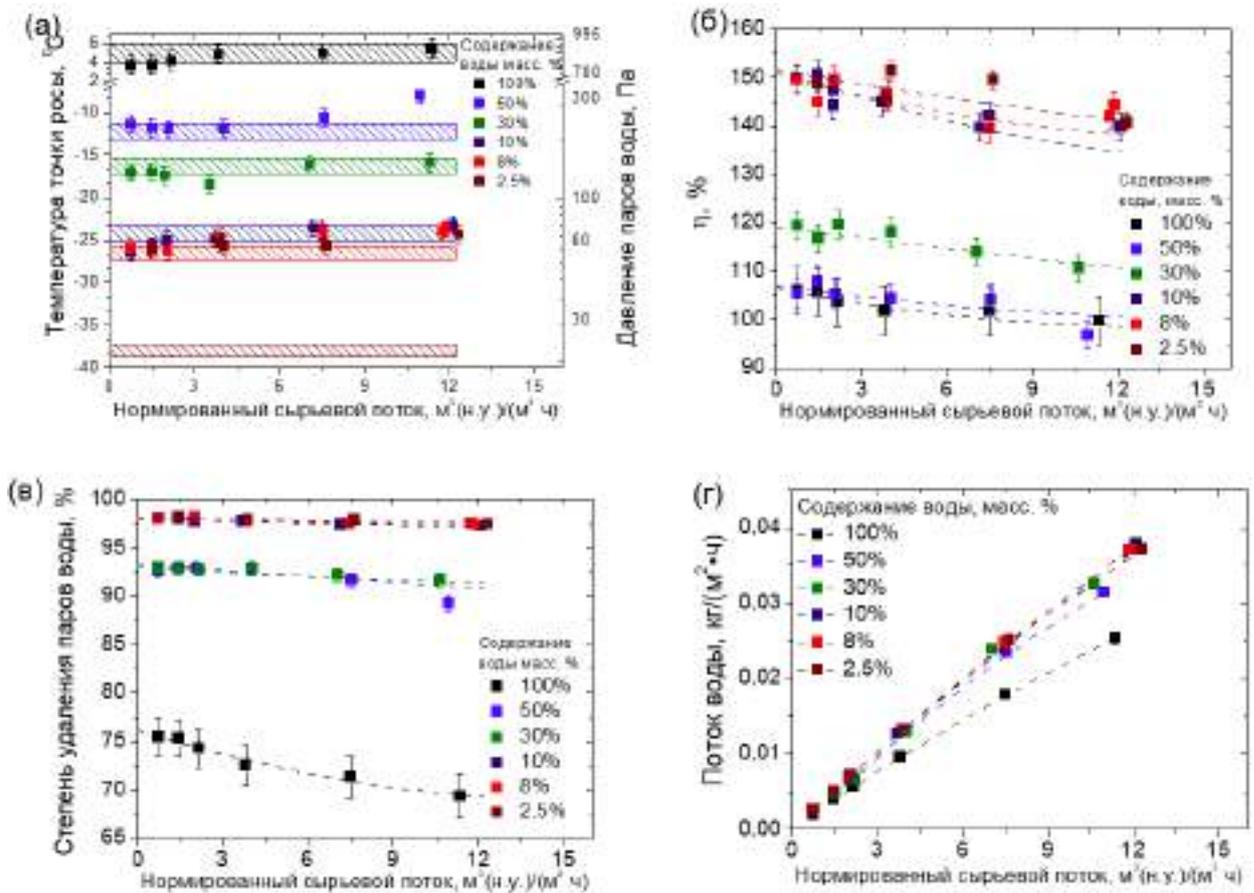


Рисунок 4.12 — Температуры точки росы ретентата и остаточное содержание водяных паров в ретентате от расхода сырьевого газа для абсорбционно-рефрижераторного осушения газа с использованием абсорбентов различного состава (а). Точки соответствуют экспериментальным значениям, а заштрихованные области – теоретически рассчитанным значениям, с учетом протекания процессов абсорбции и конденсации. Зависимости степени удаления паров воды (б), относительной энергоэффективности процесса осушения, рассчитанной как отношение энергозатрат в абсорбционно-рефрижераторном процессе и классическом рефрижераторном процессе (в) и количество удаляемых через мембрану паров воды (г) в зависимости от потока сырьевого газа для хладагентов различного состава. Эксперимент с чистой водой проведен при температуре  $4^{\circ}\text{C}$ , все остальные эксперименты – при температуре  $-10^{\circ}\text{C}$ .

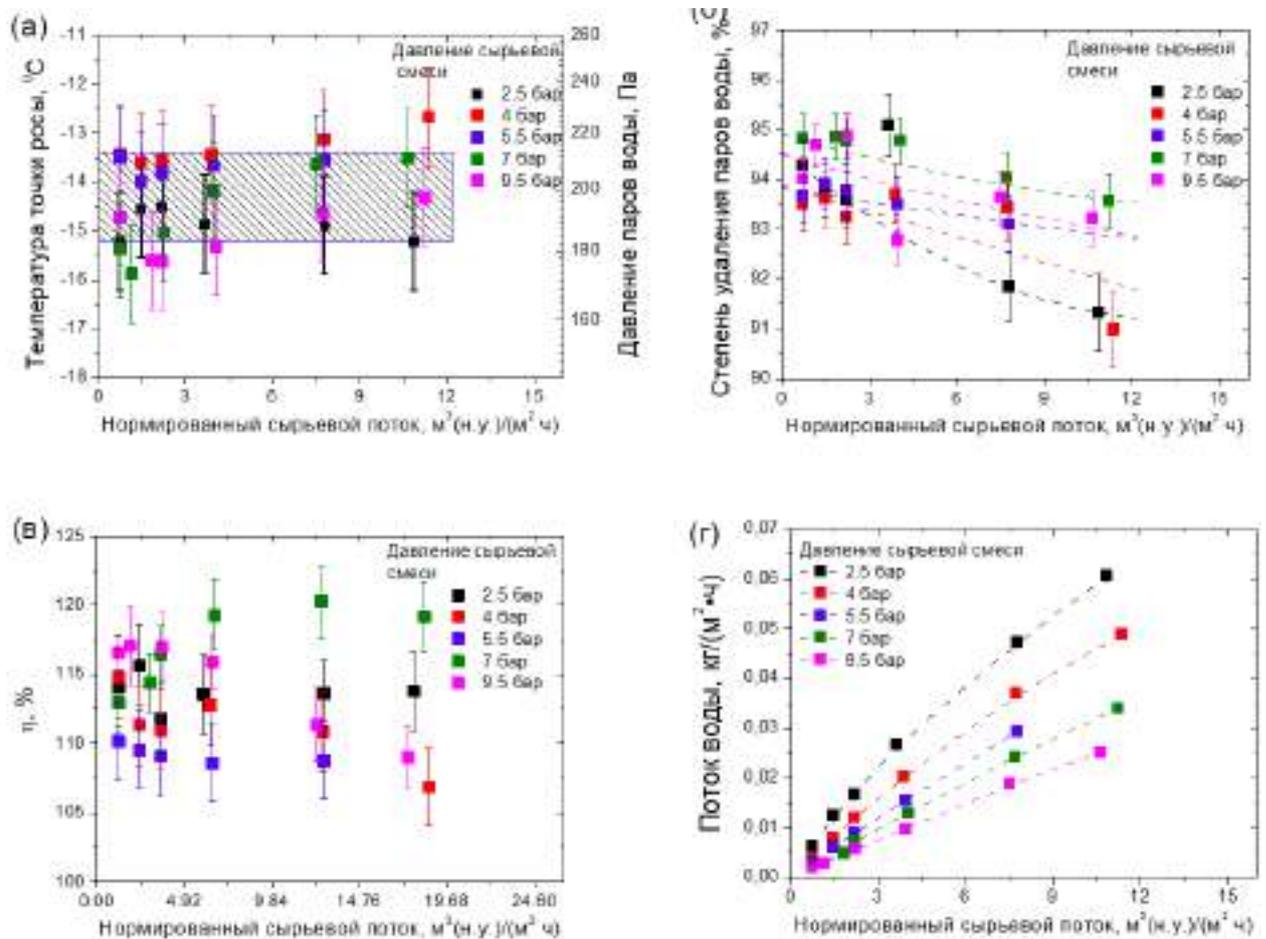


Рисунок 4.13 — Температуры точки росы ретентата и остаточное содержание водяных паров в ретентате от расхода сырьевого газа для абсорбционно-рефрижераторного осушения газа, полученные при различных рабочих давлениях (а). Точками представлены экспериментальные значения, а заштрихованные области демонстрируют теоретически рассчитанные значения ТТР, учитывающие протекание процессов конденсации и абсорбции. Зависимости степени удаления паров воды (б), относительной энергоэффективности процесса осушения, рассчитанной как отношение энергозатрат в абсорбционно-рефрижераторном процессе и классическом рефрижераторном процессе (в) и количества удаляемых через мембрану паров воды (г) в зависимости от потока сырьевого газа для различных давлений процесса. Эксперименты проводили при температуре охлаждающего абсорбента  $-10^{\circ}\text{C}$  с составом  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 65:35$  (масс. %).

### 4.3 Удаление кислых компонентов из газовых смесей с использованием нанопористых мембранных контакторов

Удаление кислых компонентов, включая  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и меркаптаны, из газовых потоков является важной проблемой во многих промышленных процессах, таких как подготовка попутного нефтяного и природного газа, очистка биогаза и обработка дымовых газов. Традиционные технологии основаны на абсорбции кислых компонентов жидкостью в насадочных, барботажных и распылительных колоннах. Перспективной альтернативой традиционным системам являются полволоконные газожидкостные мембранные контакторы. Предполагается, что использование комбинации контакторных устройств, обеспечивающих высокую площадь межфазного взаимодействия с абсорбционными технологиями, обеспечивающими существенное снижение химического потенциала целевого компонента в подмембранном пространстве (при равенстве химических потенциалов остальных компонентов газовой смеси), позволит значительно снизить потери подготавливаемого газа и обеспечит высокую эффективность процесса за счет высокой проницаемости пористой мембраны. При этом мембрана, используемая для создания контакта газа и жидкости, действует как барьер между газовой и жидкой фазами, предотвращая взаимопроникновение фаз. Площадь контакта фаз, в тоже время, определяется исключительно плотностью упаковки мембраны и может достигать предельного значения  $10000 \text{ м}^2/\text{м}^3$ . Эта величина превышает площадь контакта в традиционных контакторных устройствах как минимум на порядок, что позволяет существенно уменьшить габариты и аппарата. При этом высокая проницаемость нанопористых мембран позволит обеспечить отсутствие диффузионных ограничений на мембране и высокую эффективность устройств.

В связи с этим в работе было проведено комплексное исследование газожидкостных контакторов для подготовки природного и попутного нефтяного газов, а именно процесса извлечения загрязняющих компонентов газовых смесей ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{RSH}$ ) 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.

### 4.3.1 Удаление кислых газов в процессе пертракции раствором NaOH

Для определения эффективности газожидкостных нанопористых мембранных контакторов в процессах удаления кислых компонентов щелочными растворами (NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.5-10 % масс) использовали мембранные элементы с эффективной площадью мембраны 0.84 м<sup>2</sup> и длиной половолоконного модуля 700 мм (раздел. 2.5.1). Зависимости эффективности извлечения CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S от степени насыщения абсорбента ( $f$ , определяемая как соотношение суммарной концентрации всех форм абсорбированного газа к концентрации NaOH) представлены на рисунке 4.14а-б. Соответствующие значения pH абсорбента указаны в верхней шкале графика. Поскольку эффективность контактора и скорость абсорбции существенно зависят от степени насыщения абсорбента, дальнейший анализ был проведен с точки зрения коэффициентов массопереноса, полученных при определенных степенях насыщения абсорбента. Для анализа были выбраны критические значения  $f$ , соответствующие точкам перегиба эффективности поглощения CO<sub>2</sub> ( $f = 0,05; 0,45; 0,5; 0,55$  и  $0,8$ ) и H<sub>2</sub>S ( $f = 0,05; 0,90; 0,95; 1,0$  и  $1,05$ ). На зависимости поглощения CO<sub>2</sub> появляются две характерные точки перегиба при уровнях насыщения абсорбента  $\sim 0,5$  (соответствует Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) и  $\sim 1,0$  (соответствует NaHCO<sub>3</sub>). В случае H<sub>2</sub>S возникает только одна точка перегиба при степени насыщения абсорбента  $\sim 1,0$  (NaHS), что свидетельствует об абсорбции кислых компонентов в виде различных ионных форм. При достижении данных степеней насыщения происходит резкое изменение эффективности поглощения газов в процессе пертракции. Некоторое смещение перегибов на рисунке 4.14 а-б в сторону более высоких уровней насыщения абсорбента может быть связано с растворимостью газов в воде.

Эффективность извлечения CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S существенно различается в области низких степеней насыщения раствора абсорбента (рисунок 4.14в-г). Сравнение экспериментальных значений остаточного парциального давления газов и расчетного равновесного давления CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S над абсорбентом содержащим 1,25М NaOH, насыщаемым кислыми газами (сплошные кривые на рисунках 4.14в-г, также см. разделе 3.1.) наглядно демонстрирует существенное различие в возможности достижения равновесного парциального давления кислых компонентов над раствором с заданной степенью насыщения менее 0.7 для этих двух газов. В то время как остаточное парциальное давление H<sub>2</sub>S приблизительно равно равновесному давлению над раствором с заданной степенью насыщения, равновесие для

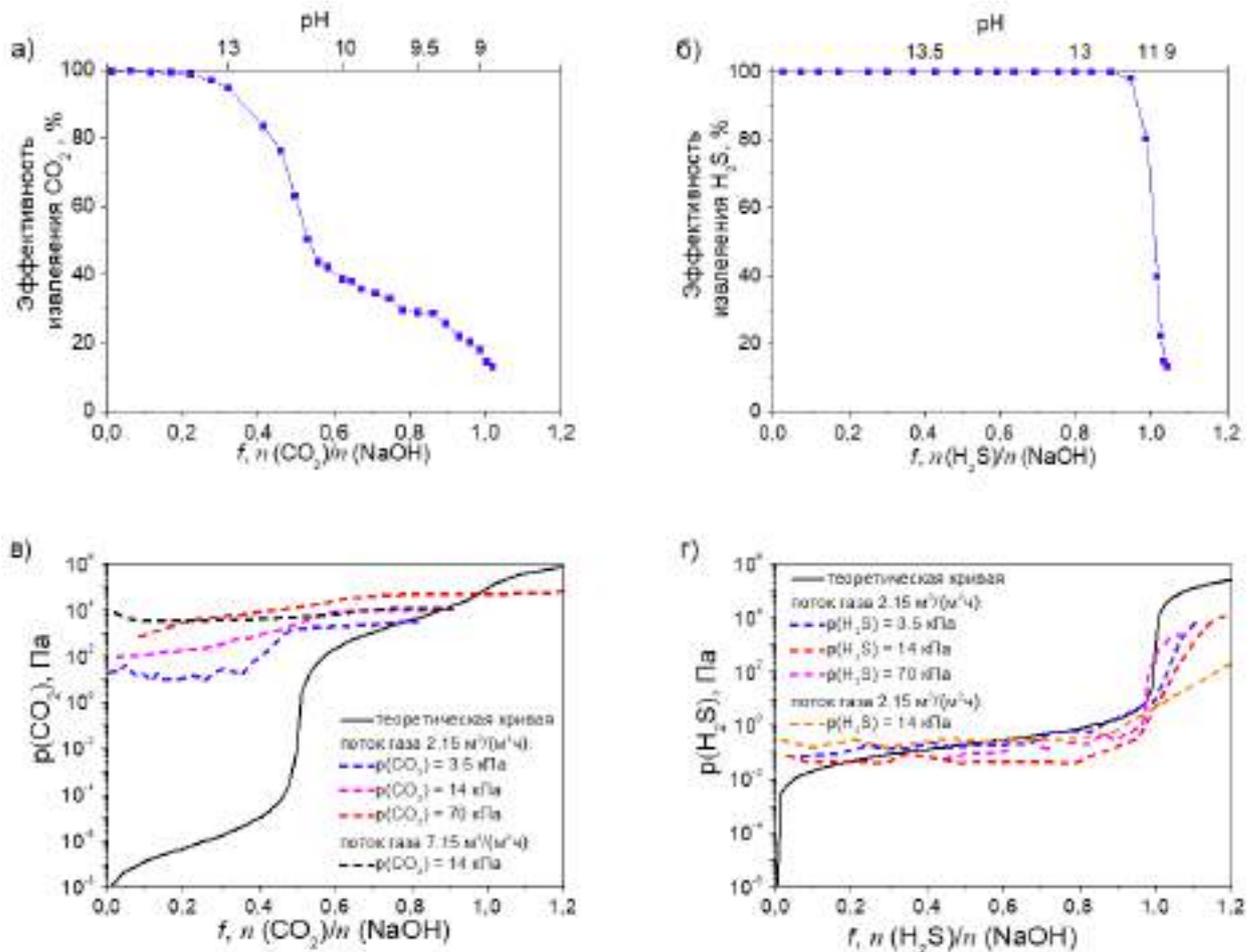


Рисунок 4.14 — Эффективность удаления CO<sub>2</sub> (а) и H<sub>2</sub>S (б) из газа и остаточные парциальные давления CO<sub>2</sub> (в) и H<sub>2</sub>S (г) в потоке ретентата для установки мембранной контакторной очистки с щелочным абсорбентом на разных уровнях насыщения. Все эксперименты проводились с абсорбентом 1,25М NaOH при давлении ретентата 0,7 МПа, трансмембранном давлении  $\sim 2$  кПа и скорости циркуляции абсорбента 0,1 м/с. Содержание кислого газа и расход газа указаны в подписях к рисункам.

CO<sub>2</sub> – не достигается. Вероятное объяснение этому связано с кинетическим ограничением процессов растворения или депротонирования. Действительно, время пребывания молекул газа в контакторе с полуволоконной мембраной не превышает 0,1с (обычно 0,05с для потока 30 л/мин или 2,15 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч) при 0,7 МПа). Малое время контакта может ограничивать абсорбцию за счет ограничения диффузии газа через поры, ограничения абсорбции на границе раздела газ/жидкость или же ограничения диффузии абсорбированных молекул в жидкости. Ввиду использования одинаковых граничных условий проведения процесса и близких констант Генри для этих двух газов (таблицы 3.1 и 3.2) указанное различие в остаточных

парциальных давлениях и эффективности работы контактора для  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  может быть отнесено к различиям кинетики в жидкой фазе.

Ограничение кинетики, хорошо иллюстрируется остаточными парциальными давлениями  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  в потоке ретентата, полученными в экспериментах с различной скоростью потока газа (разное время пребывания в контакторе) и концентрацией кислых компонентов в смеси (рисунок 4.15в, г). Остаточное парциальное давление  $\text{H}_2\text{S}$  (рисунок 4.15г) остается близким к равновесному значению как с уменьшением продолжительности контакта, так и с увеличением концентрации кислого газа. Это демонстрирует отсутствие кинетических ограничений в контакторе до тех пор, пока концентрация растворенного сероводорода в абсорбенте не возрастает до стехиометрического соотношения  $\text{NaOH}:\text{H}_2\text{S}$  (см. раздел 3). Напротив, явный рост остаточного парциального давления  $\text{CO}_2$  происходит как при увеличении концентрации  $\text{CO}_2$  в сырьевом потоке, так и при уменьшении продолжительности контакта. При  $f = 0,4..1$  остаточное парциальное давление  $\text{CO}_2$  оказывается очень близко к начальному содержанию в сырьевом потоке и зависит от начальной концентрации и продолжительности контакта. Поскольку поверхностную адсорбцию и дальнейшую объемную диссоциацию адсорбированных (абсорбированных) молекул можно предположить предельное насыщение поверхностного слоя (ленгмюровская адсорбция) на границе раздела газ/жидкость в условиях избыточного парциального давления в газовой фазе. Более того, отсутствие ограничения массопереноса на границе раздела газ/жидкость, также подтверждается существенным уменьшением остаточного давления  $\text{CO}_2$  при  $f < 0,4$ . Это свидетельствует о достижении кинетического предела абсорбции  $\text{CO}_2$  жидкой фазой, определяемого скоростью диссоциации  $\text{CO}_{2(aq)}$ .

Действительно, перегиб на зависимости остаточного парциального давления  $\text{CO}_2$  при  $f \approx 0,5$  хорошо согласуется со скачком равновесной концентрации формы  $\text{CO}_{2(aq)}$ , которая существенно уменьшается при  $f < 0,5$  (рисунок 3.2). Ниже точки перегиба ( $f < 0,5$ ) остаточное парциальное давление  $\text{CO}_2$  становится зависимым как от начальной концентрации  $\text{CO}_2$ , так и от продолжительности контакта. Это позволяет предположить, что лимитирующей стадией абсорбции  $\text{CO}_2$  является депротонирование растворенного  $\text{CO}_{2(aq)}$ .

Согласно разработанной модели (см. также раздел 4) эффективность процесса поглощения кислых газов абсорбентом на мембранном контакторе и остаточное парциальное давление газа могут быть описаны (с учетом кинетических

констант скорости абсорбции,  $K_{H_{rate}}$ , и диссоциации,  $K_{CO_{2rate}}$ ) с помощью системы уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dP_{CO_2}}{dt} = D(P_{CO_2} - P_{CO_{2g-l}})/dl \\ \frac{dP_{CO_{2g-l}}}{dt} = K_{H_{rate}} (P_{CO_{2g-l}} - [CO_{2(aq)}] / K_H) \\ \frac{d[CO_{2(aq)}]}{dt} = K_{CO_{2rate}} ([CO_{2(aq)}] - [HCO_3^-] [H^+] / K_{CO_{2diss}}) \end{cases} \quad (4.3)$$

где  $P_{CO_2}$  и  $P_{CO_{2g-l}}$  - парциальные давления на границе газ и жидкость-газ,  $D$  – постоянная диффузии газа,  $K_H$  - постоянная Генри, а  $K_{CO_{2diss}}$  – константа равновесия реакции депротонирования:



Согласно этой системе уравнений, скорость поглощения кислого газа оказывается пропорциональна его парциальному давлению:

$$\begin{aligned} P_{CO_{2,t}} &= P_{CO_{2,0}} - \int_0^t dP_{CO_2} \approx \\ &\approx P_{CO_{2,0}} - \frac{K_{H_{rate}} K_{CO_{2rate}}}{K_H} \int_0^t ([CO_{2(aq)}] - [HCO_3^-] [H^+] / K_{CO_{2diss}}) = \\ &= P_{CO_{2,0}} - \frac{K_{H_{rate}} K_{CO_{2rate}}}{K_H} \int_0^t (P_{CO_2} K_H - [HCO_3^-] [H^+] / K_{CO_{2diss}}) \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\frac{dP_{CO_2}}{dt} K_{H_{rate}} K_H \frac{P_{CO_2}}{[CO_{2(aq)}]} \approx K_{H_{rate}} K_H K_{CO_{2rate}} K_{CO_{2diss}} \frac{P_{CO_2}}{[HCO_3^-] [H^+]} \quad (4.6)$$

Таким образом, остаточное парциальное давление компонентов должно иметь затухающую экспоненциальную зависимость от времени контакта (exponential decay) и обратную степенную зависимость от начального парциального давления. Действительно, при низких расходах остаточное парциальное давление  $CO_2$  оказывается обратно пропорционально начальному парциальному давлению  $CO_2$  в смеси (рисунок 4.15 а, б), а эффективность удаления кислого газа снижается с увеличением как содержания  $CO_2$ , так и расхода газа. Точное определение кинетических констант скорости возможно с помощью моделирования работы контактора, (раздел 3). По результатам моделирования величина константы  $K_{CO_{2rate}}$  была определена как  $1,7 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ . Данное значение константы позволяет описать экспериментальные значения остаточного содержания  $CO_2$  как

при различном времени контакта (варьирование расхода газа), так при различном содержании  $\text{CO}_2$  в сырьевом потоке. Данная константа скорости ограничивает эффективность удаления  $\text{CO}_2$  независимо от уровня насыщения абсорбента. Для сероводорода рассчитанная константа скорости диссоциации ( $K_{\text{H}_2\text{S}_{rate}}$ ) превышает  $1,0 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$ , что приводит к более быстрому переходу растворенного  $\text{H}_2\text{S}$  в анионные формы и сдвигает равновесие в сторону продуктов реакции. Принимая во внимание химические особенности акватирования и диссоциации молекул  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ , мы можем формализовать разницу в скорости реакции депротонирования акватированного углекислого газа как химическую реакцию молекулы воды из первой координационной сферы с молекулой  $\text{CO}_2$ . Данная стадия отсутствует при депротонировании  $\text{H}_2\text{S}$ , что и объясняет значительную разницу в эффективности поглощения газов и скоростей реакции.

Результаты проведенных исследований указывают на необходимость учета кинетики растворения/диссоциации при изготовлении контакторов. Предельные уровни  $\text{CO}_2$  в очищенном газе могут быть достигнуты только при уменьшении продолжительности контакта для полного протекания реакции депротонирования акватированного  $\text{CO}_2$  строго ниже  $f = 0,5$ . В тоже время, в случае  $\text{H}_2\text{S}$  высокое качество очищенного газа достигается даже с использованием насыщенных абсорбентов при высоких потоках газа.

Поскольку эффективность контактора и скорость абсорбции сильно зависят от степени насыщения абсорбента, дальнейший анализ был проведен в терминах коэффициентов массопереноса, полученных при определенных уровнях насыщения абсорбента. Для анализа были выбраны критические значения степеней насыщения  $\text{NaOH}:\text{CO}_2$  ( $f = 0,05; 0,45; 0,5; 0,55$  и  $0,8$ ) и  $\text{NaOH}:\text{H}_2\text{S}$  ( $f = 0,05; 0,90; 0,95; 1,0$  и  $1,05$ ). Зависимости коэффициентов массопереноса от содержания кислого газа в исходном потоке, расхода газа, концентрации щелочи в абсорбенте, объемного расхода абсорбента, абсолютного давления и перепада давления между газовой и жидкой фазой приведены на рисунках 4.14 и 4.15.

Зависимости коэффициентов массопереноса от концентрации кислого газа в сырьевом потоке демонстрируют монотонный рост при минимальных уровнях насыщения абсорбента (рисунок 4.15) с незначительным последовательным уменьшением значений. Это свидетельствует о том, что ограничение транспорта не достигается для чистого абсорбента даже при самых высоких концентрациях  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Отсутствие плато насыщения на графике коэффициента массопереноса указывает на возможность дальнейшего увеличения производительности

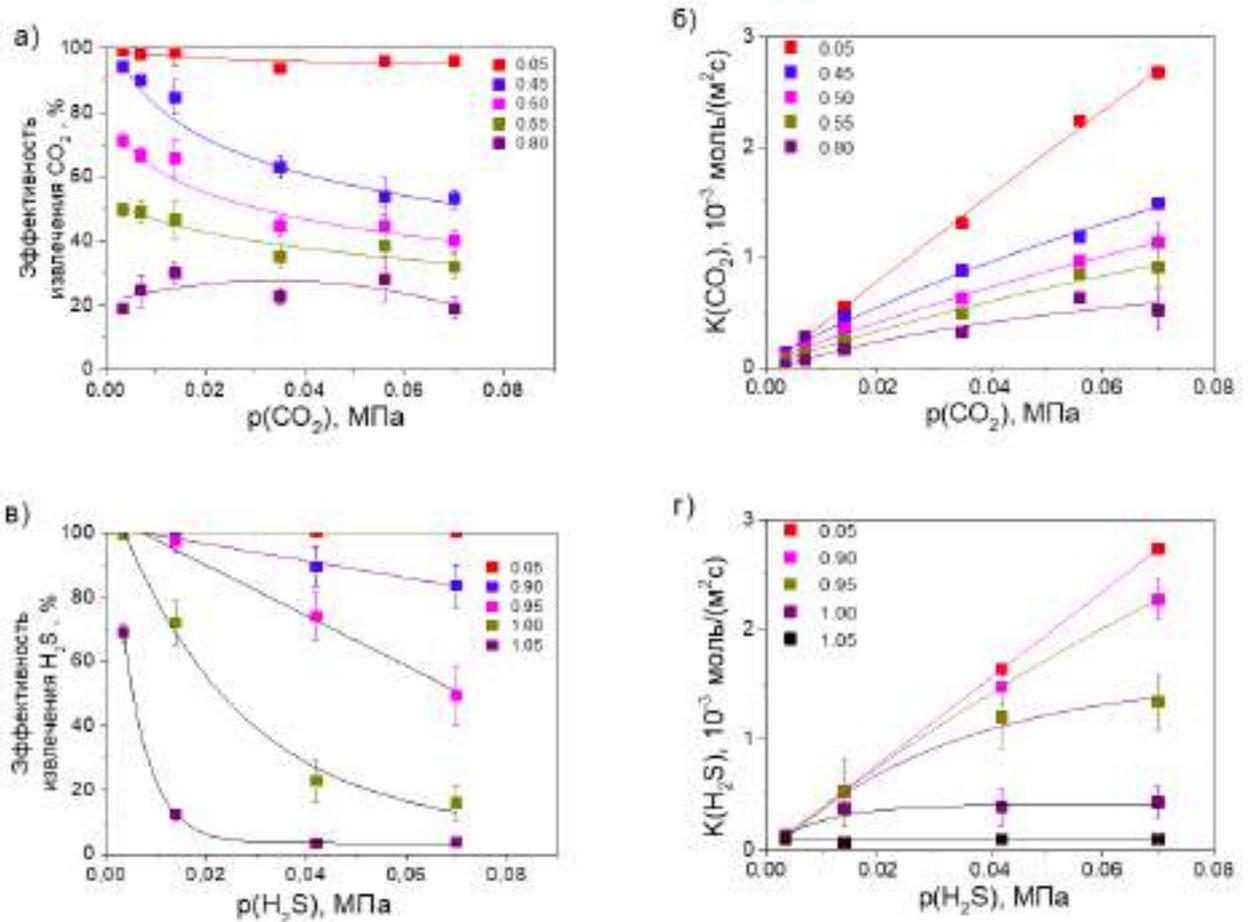


Рисунок 4.15 — Зависимости эффективности извлечения и коэффициентов скорости массопереноса при извлечении  $\text{CO}_2$  (а, б) и  $\text{H}_2\text{S}$  (в, г) от парциального давления кислого газа для мембранного контактора, работающего при различных уровнях насыщения абсорбента (указаны в легенде к рисункам). Все эксперименты проводились при давлении ретентата 0,7 МПа, и перепаде давления между газовой и жидкой фазой  $\sim 2$  кПа и линейной скорости течения жидкого абсорбента 0,1 м/с.

контактора для межфазной абсорбции. Насыщение не достигается даже при высоких содержаниях кислого газа, в то время как ограничения при более высоких значениях  $f$  связаны с затруднением диффузии и снижением скорости связывания кислого компонента. Примечательно, что в случае  $\text{H}_2\text{S}$  коэффициент массопереноса остается близким к значениям для чистого раствора до  $f \approx 0,9$ , что предполагает быструю диссоциацию  $\text{H}_2\text{S}$  в растворе даже при  $\text{pH} \sim 12$ . Это согласуется с зависимостями парциального давления, рассмотренными ранее, и иллюстрирует возможное использование насыщенных абсорбентов в технологических задачах сероочистки. Существенное ограничение массопереноса в контакторе проявляется только при очень высоких скоростях сырьевого потока, порядка 100 л/мин (7,16

$\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ) для высокосернистого газа, содержащего 4%  $\text{H}_2\text{S}$ , что соответствует предельному значению коэффициента массопереноса  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/ $(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . Крайне высокая эффективность удаления  $\text{H}_2\text{S}$  позволяет достичь требуемого качества очищенного газа с содержанием  $\text{H}_2\text{S}$  ниже 5 ppm за одну стадию с производительностью контактора более  $7 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  и начальным содержанием кислого газа 2%. Абсолютные значения коэффициентов массопереноса для насыщенного абсорбента составляют  $K \approx 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/ $(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ , что соответствует лучшим значениям, приведенным в литературе [163] (см. таблицу 1.15).

Снижение предельного коэффициента массопереноса для щелочного абсорбента происходит при приближении  $kf \sim 0,5$  в случае  $\text{CO}_2$  и  $kf \sim 1,0$  в случае  $\text{H}_2\text{S}$  (рисунок 4.15б, г). Соответственно, с  $f$  также уменьшаются эффективности извлечения компонентов. Данное поведение можно отнести к снижению градиента концентрации  $\text{CO}_{2(aq)}$  или  $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$ . Поток сырьевого газа оказывает аналогичное влияние на эффективности извлечения компонентов и значения предельных коэффициентов массопереноса, что указывает на решающую роль насыщения абсорбента при протекании процессов на границе раздела газ/жидкость (4.16 б, г). Сравнение данных, полученных в сериях экспериментов с различным парциальным давлением и потоком  $\text{CO}_2$  с одинаковыми коэффициентами массопереноса (рисунки 4.15а, б и 4.16а, б), ясно показывает снижение эффективности абсорбции  $\text{CO}_2$  с уменьшением времени пребывания в контакторе. Это свидетельствует о достижении кинетического порога скорости абсорбции  $\text{CO}_2$ , определяемого скоростью диссоциации  $\text{CO}_{2(aq)}$ . Для  $\text{H}_2\text{S}$  такого эффекта не наблюдается. Примечательно, что зависимости коэффициентов массопереноса от расхода  $\text{CO}_2$  имеют четко выраженный максимум, смещающийся в сторону низких расходов газа с увеличением степени насыщения абсорбента. Потеря эффективности контактора вместо плато насыщения при высоких потоках может появляться из-за увеличения градиента давления и возможного образования пузырьков.

Таким образом, ограничение массопереноса в мембранном контакторе становится хорошо выраженным для обоих извлекаемых компонентов при высоких степенях насыщения абсорбента, в то время как остаточное содержание кислого газа в ретентате существенно зависит от химических равновесий в абсорбенте. Существенное ограничение степени извлечения  $\text{CO}_2$  появляется при уровнях насыщения абсорбента, превышающих  $f = 0,5$ , в то время как поглощение  $\text{H}_2\text{S}$  оказывается эффективным вплоть до  $f \approx 0,9$  даже при высоких парциальных давлениях в исходном газе и малой продолжительности контакта. Это различие

указывает на необходимость подбора скорости потока сырьевого газа для конкретных технологических задач. Данный эффект также позволяет селективно удалять сероводород из смесей, содержащих  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , путем регулирования времени контакта. Повышение рабочего давления контактора приводит к пропорциональному росту парциальных давлений кислых компонентов и снижает объемный расход газа в контакторе. Это приводит к соответствующему увеличению времени пребывания молекул газа в мембранном модуле. Оба эти фактора способствуют увеличению эффективности контактора. Коэффициенты эффективности удаления кислого газа и массопереноса увеличиваются с увеличением давления процесса по зависимости, хорошо описываемой логарифмической функцией. Эффект от увеличения давления лучше всего проявляется при извлечении  $\text{CO}_2$  с использованием насыщенных абсорбентов, что показывает определяющую роль времени контакта для приближения к равновесию (рисунок 4.17а).

Зависимость эффективности контактора от трансмембранного давления (разница давлений на выходе газа из контактора и давления жидкой фазы) показывает максимальную эффективность контактора при перепаде давления 0-4 кПа. При отрицательном перепаде давления ( $P_{\text{liq}} > P_{\text{gas}}$ ) эффективность контактора сильно снижается из-за частичной инфильтрации абсорбента в поры, уменьшения скорости диффузии и массопереноса через мембрану. При высоком перепаде давления ( $P_{\text{gas}} > P_{\text{liq}}$ ) на внешней поверхности полых волокон могут возникать пузырьки. Пузырьки, попадающие в жидкость, вызывают перемешивание компонентов, но также уменьшают эффективную площадь контакта между фазами. Примечательно, что в случае образования больших пузырьков на внешней поверхности мембраны они также препятствуют диффузии в порах, заполненных газом, повышая концентрацию кислых компонентов на выходе из поры.

Таким образом, оптимальная эффективность контактора достигается при давлении газа, несколько превышающем давление в жидкости, но не превышающем точку пузырька мембраны. Сохранение этой разницы давлений, по-видимому, является ключевым фактором для проектирования эффективных мембранных контакторов, позволяющих предотвратить смачивание материала мембраны и достичь максимальной скорости массообмена.

Зависимость эффективности контактора от расхода абсорбента демонстрирует строго возрастающую зависимость, описываемую логарифмической функцией, не достигающей насыщения в исследуемом диапазоне расходов до 120 л/ч (соответствует линейной скорости абсорбента жидкости в модуле  $\sim 0,1$  м/с).

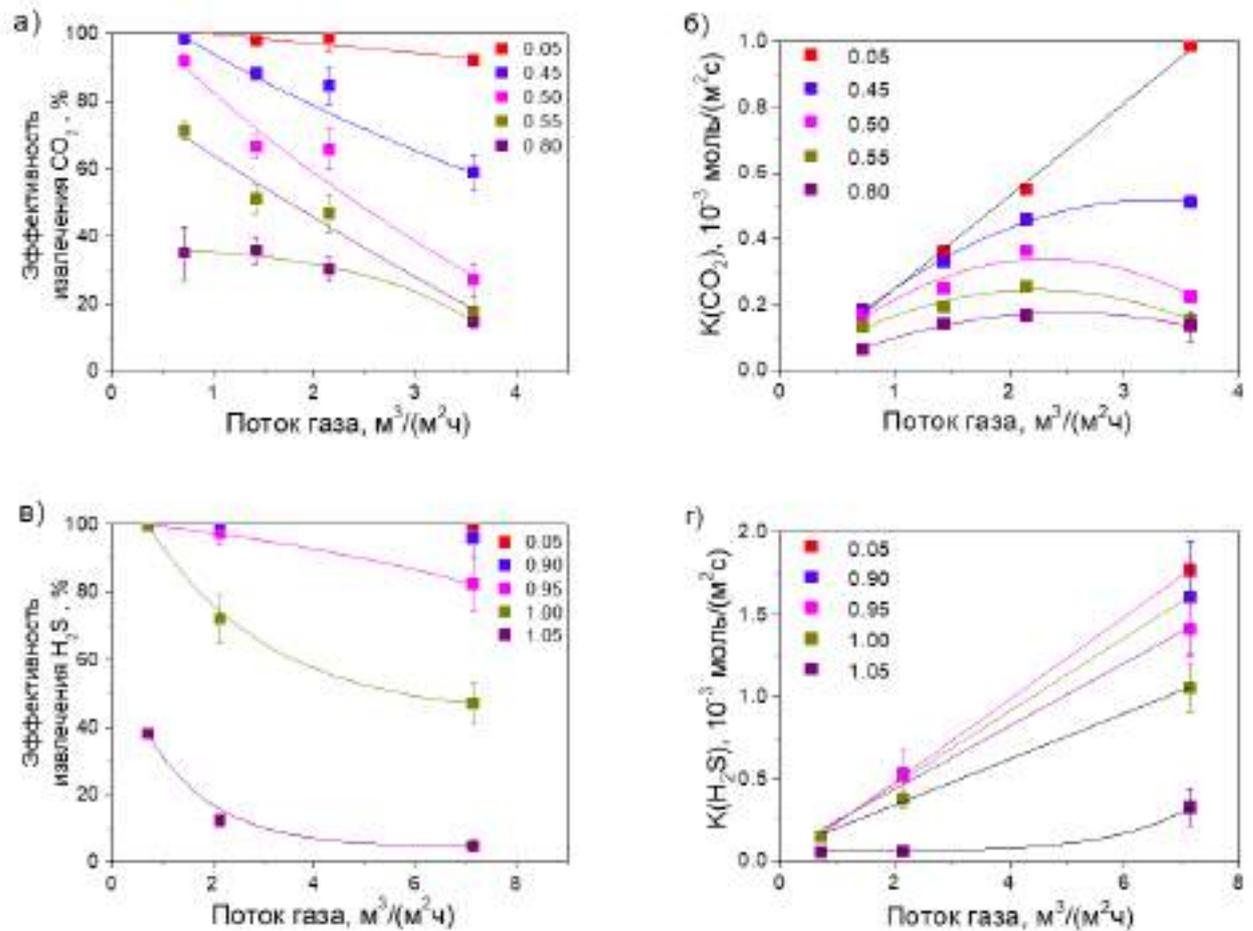


Рисунок 4.16 — Зависимости эффективности извлечения и коэффициентов скорости массопереноса при извлечении CO<sub>2</sub> (а, б) и H<sub>2</sub>S (в, г) от расхода газа (времени контакта) для мембранного контактора, работающего при различных уровнях насыщения абсорбента (указаны в легендах). Все эксперименты проводились при давлении ретентата 0,7 МПа, трансмембранном давлении ~ 2 кПа и линейной скорости течения жидкого абсорбента 0,1 м/с.

Дальнейшее увеличение расхода абсорбента приводит к существенному возрастанию давления в жидкой фазе и возможному смачиванию мембраны абсорбентом. Эффект потока жидкости оказывается гораздо более выражен для насыщенных абсорбентов. Очевидно, что рост эффективности удаления кислого газа определяется перемешиванием компонентов в жидкости и удалением насыщенного раствора от границы раздела газ/жидкость за счет притока абсорбента. Полученные экспериментальные зависимости эффективности контактора от расхода абсорбента хорошо согласуются с результатами моделирования процесса пертракции (раздел 4.1).

Зависимость эффективности контактора от концентрации NaOH в растворе абсорбента указывает на схожие константы скорости массопереноса для абсорбен-

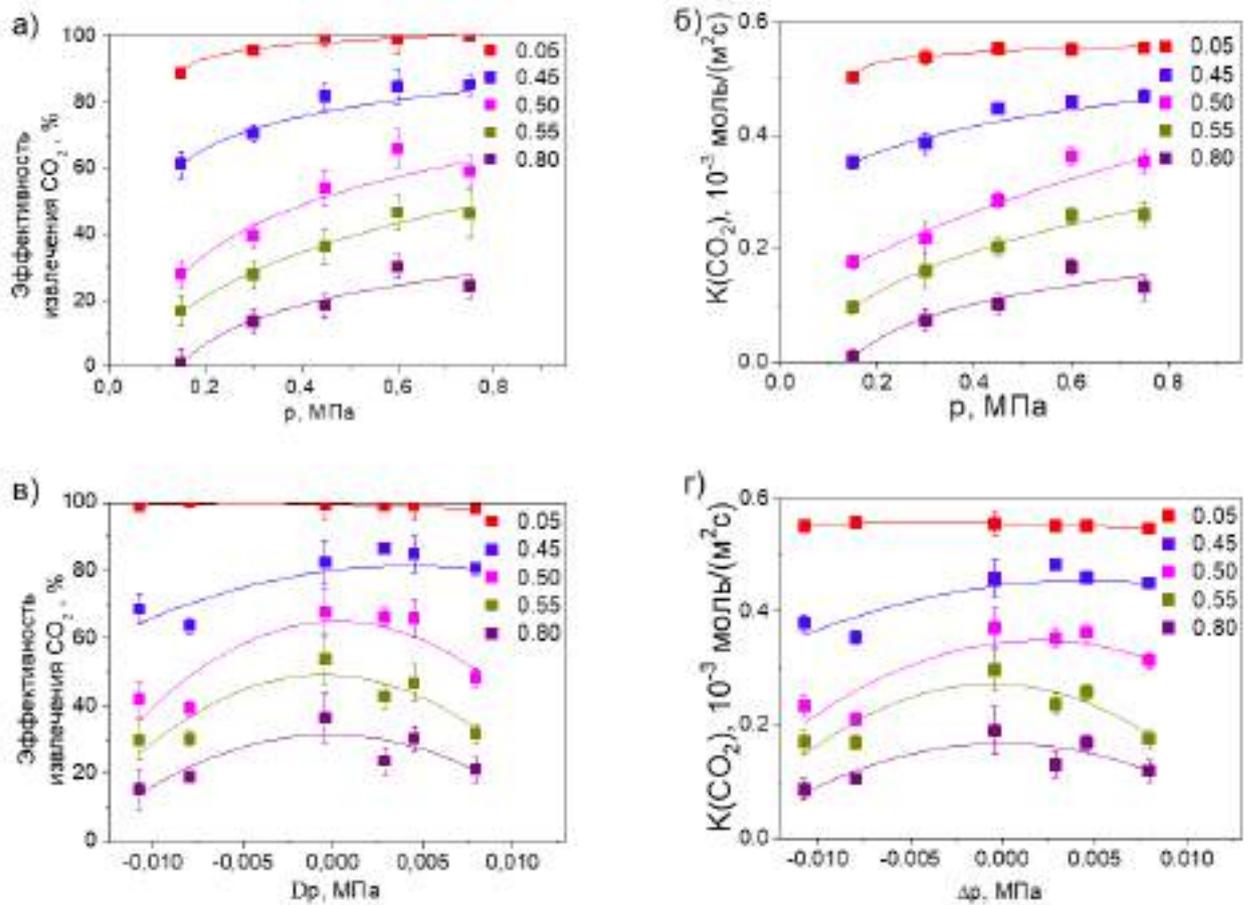


Рисунок 4.17 — Зависимости эффективности извлечения и коэффициентов скорости массопереноса при извлечении CO<sub>2</sub> от общего давления процесса (а, б) и падения давления на мембране (в, г) для мембранного контактора, работающего при различных уровнях насыщения абсорбента (указаны в легендах). Все эксперименты проводились при концентрации CO<sub>2</sub> 2%, расходе газа 2,15 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч) и линейной скорости течения жидкого абсорбента 0,1 м/с.

тов различной концентрации (рисунок 4.18в, г). Интересно отметить изменение тенденции концентрационной зависимости эффективности массопереноса при достижении равновесного соотношения CO<sub>2</sub>:NaOH: при  $f < 0,5$  эффективность контактора увеличивается с ростом концентрации абсорбента, а при  $f > 0,5$  — уменьшается. Данный эффект, по-видимому, объясняется изменением активности OH<sup>-</sup> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> в абсорбенте, определяющими скорость диссоциации CO<sub>2(aq)</sub>. Предельное значение коэффициента скорости массопереноса для разбавленного абсорбента (чистой воды, не содержащей растворенного CO<sub>2</sub>) оценивается как  $\sim 5,0 \cdot 10^{-4}$  моль/(м<sup>2</sup>·с) для CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S (2% кислых компонентов в газе при 0,7 МПа), быстро снижаясь пропорционально количеству поглощенного газа.

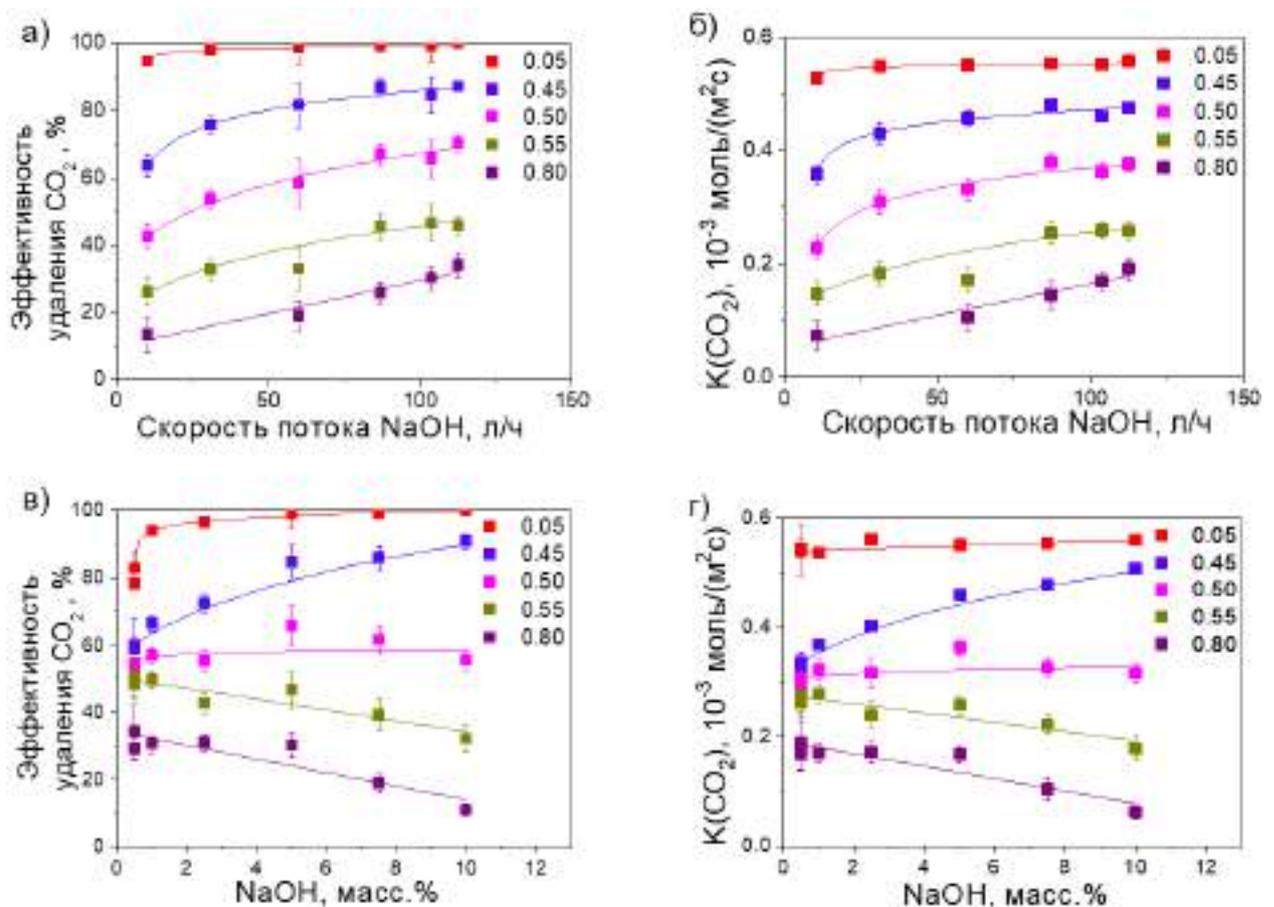


Рисунок 4.18 — Зависимости эффективности извлечения и коэффициентов скорости массопереноса при извлечении CO<sub>2</sub> от скорости потока жидкого абсорбента (время контакта жидкость-газ), (а, б) и концентрации щелочи в абсорбенте (в, г) для мембранного контактора, работающего при различных уровнях насыщения абсорбента (указаны в пояснении к рисунку). Все эксперименты проводились при концентрации CO<sub>2</sub> 2%, расходе газа 2,15 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч) и линейной скорости течения жидкого абсорбента 0,1 м/с (кроме а, б).

Представленные результаты иллюстрируют возможное использование концентрированных растворов для достижения более высокой абсорбционной способности жидкого абсорбента в мембранных контакторных устройствах. Напротив, с экономической точки зрения предпочтительным является использование разбавленных растворов с максимальной степенью диссоциации абсорбента. Несмотря на то, что прямая сорбция кислых компонентов водой позволяет легко регенерировать абсорбент и реализовать циклический процесс, довольно низкая абсорбционная емкость при низких парциальных давлениях кислых компонентов делает такой процесс непригодным для технологических применений.

Поскольку любое технологическое использование требует наиболее полного использования абсорбционной емкости абсорбента, особый интерес представ-

ляет исследование особенностей поглощения кислых компонентов насыщенными абсорбентами. В этих условиях могут иметь место возможные реакции замещения между растворенным  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Для выявления реакций замещения в жидком абсорбенте был проведен эксперимент по абсорбции  $\text{H}_2\text{S}$  с использованием в качестве абсорбента 1,25М  $\text{NaHCO}_3$  и 10% раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В качестве сырьевого потока использовали 2%  $\text{H}_2\text{S}$  при 0,7 МПа и расходе 30 л/мин ( $2,15 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ). На рисунке 4.18 показана зависимость эффективности контактора для реакции замещения от степени насыщения абсорбента. Видно, что в случае  $\text{NaHCO}_3$  замещение оказывается эффективным при уровнях насыщения абсорбента ниже 0,7. В этой области эффективность удаления  $\text{H}_2\text{S}$  приближается к 50%, хотя остаточное парциальное давление сероводорода остается довольно высоким. Достаточно низкая остаточная концентрация  $\text{H}_2\text{S}$  ( $<5 \text{ мг/м}^3$ ) может быть достигнута только с помощью ненасыщенных щелочных растворов, таких как  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Как только абсорбент достигает полного насыщения (при  $f = 0,5$ ), эффективность удаления резко падает. Вероятно, механизм реакции замещения включает последовательное высвобождение  $\text{CO}_2$  с последующим поглощением  $\text{H}_2\text{S}$ . Таким образом, реакции замещения кислых газов могут быть эффективно использованы только на стадиях предварительной очистки газов.

Несмотря на то, что высокая селективность поглощения в паре  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  не может быть достигнута напрямую с помощью реакции замещения, селективное поглощение сероводорода оказывается возможным в неравновесных условиях, используя низкую скорость абсорбции  $\text{CO}_2$ . Эксперименты по одновременной абсорбции проводились с использованием смесей, содержащих 2%  $\text{H}_2\text{S}$  и 2%  $\text{CO}_2$  при расходах газа 30 - 100 л/мин ( $2,15 - 7,2 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ). Эффективность абсорбции как  $\text{CO}_2$ , так и  $\text{H}_2\text{S}$  падает с увеличением потока подаваемого газа (уменьшением времени контакта), однако скорость поглощения существенно различается для газов (рисунок 4.19). Это позволяет достичь различия остаточных концентраций более чем в 1000 раз. При максимальных потоках контактор демонстрирует приемлемую эффективность удаления  $\text{H}_2\text{S}$  вплоть до уровней насыщения абсорбента  $f \approx 0,5$ . В этих условиях остаточное содержание  $\text{H}_2\text{S}$  не превышает  $10 \text{ мг/м}^3$  (снижается с  $\sim 34000 \text{ мг/м}^3$ ), а содержание  $\text{CO}_2$  в ретентате сохраняется на уровне  $\sim 1\%$ . Это позволяет селективно удалять  $\text{H}_2\text{S}$  из смесей, содержащих как  $\text{H}_2\text{S}$ , так и  $\text{CO}_2$ , с формальной селективностью экстракции, превышающей 1500. Эти результаты чрезвычайно важны в технологических задачах очистки слабозагрязненных

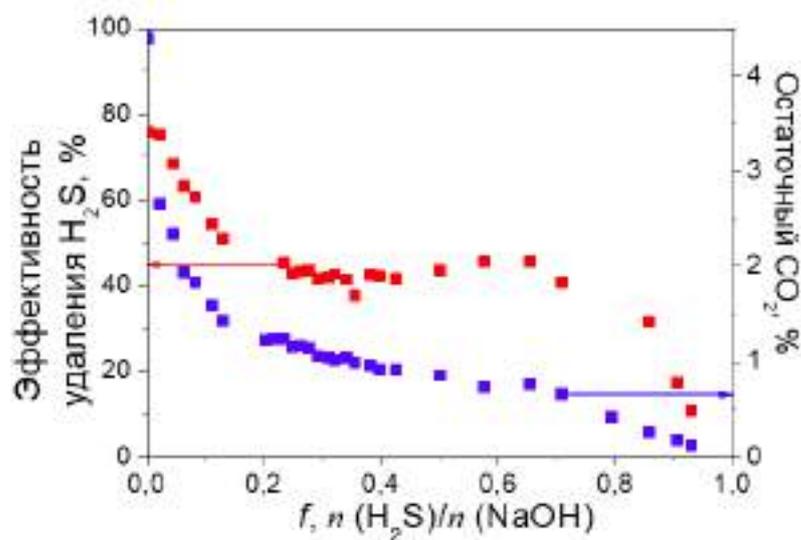


Рисунок 4.19 — Эффективность мембранного контактора в реакции замещения гидрокарбоната натрия  $\text{H}_2\text{S}$  при различных уровнях насыщения абсорбента  $1,25\text{M NaHCO}_3$ . Содержание  $\text{CO}_2$  в ретентате приведено на правой оси графика. Эксперименты проводились при концентрации  $2\%$   $\text{H}_2\text{S}$   $2,15 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  и линейной скорости течения жидкого абсорбента  $0,1 \text{ м/с}$ , давлении ретентата  $0,7 \text{ МПа}$  и межфазном перепаде давления  $\approx 2 \text{ кПа}$ .

газов с низким содержанием  $\text{H}_2\text{S}$  в присутствии высокого содержания  $\text{CO}_2$  (Рисунок 4.20).

Таким образом, способ пертракции с использованием нанопористых газожидкостных мембранных контакторов со щелочным абсорбентом позволяет эффективно удалять кислые компоненты  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  из газовых смесей с предельными скоростями массопереноса  $3 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  для  $\text{CO}_2$  и  $1 \cdot 10^{-2} \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  для  $\text{H}_2\text{S}$  при плотности упаковки мембраны в контакторе более  $3000 \text{ м}^2/\text{м}^3$ . Максимальное качество обработанного газа с содержанием  $\text{H}_2\text{S}$  ниже  $5 \text{ ppm}$  и содержанием  $\text{CO}_2$  ниже  $0,01\%$  достигается при производительности контактора более  $7 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  и начальном содержании кислого газа  $2\%$ . Кроме того, возможность контроля времени контакта газа с абсорбентом позволяет осуществить селективное удаление  $\text{H}_2\text{S}$  в присутствии  $\text{CO}_2$  с формальной селективностью экстракции, превышающей  $1500$ . Константы удельной скорости реакции (на  $\text{м}^3$  реактора) для мембранного контактора достигают  $10000 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$  и на два порядка превышают аналогичные значения для скрубберов [159]. Это позволяет значительно уменьшить размеры очистных устройств по сравнению с традиционными контакторными колоннами. Решение представляется особенно экономически привлекательным для небольших предприятий по добыче нефтяного газа и неф-

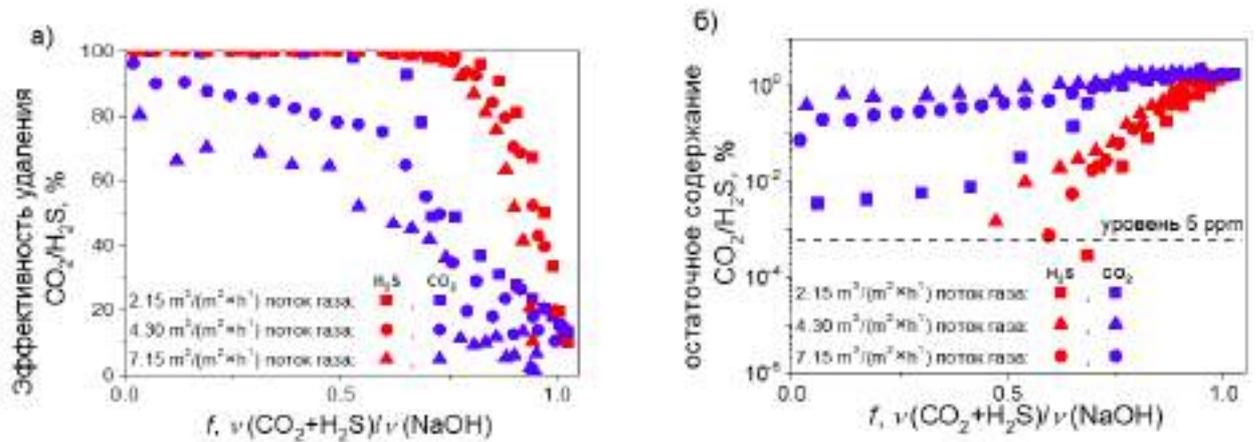


Рисунок 4.20 — Эффективность удаления кислых компонентов из смесей 2%  $\text{H}_2\text{S}$  и 2%  $\text{CO}_2$  (а) и остаточные парциальные давления  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  (б) в потоке ретентата при различных уровнях насыщения абсорбента. Эксперименты проведены с использованием абсорбента 1,25M NaOH, при давлении ретентата 0,7 МПа, межфазном перепаде давления  $\sim 2$  кПа и линейной скорости течения жидкого абсорбента 0,1 м/с. Расходы кислого газа указаны в легенде к рисункам. Красные символы -  $\text{H}_2\text{S}$ , синие символы -  $\text{CO}_2$ .

теперерабатывающих заводов, где может осуществляться закачка насыщенного щелочного абсорбента в систему поддержания пластового давления.

#### 4.3.2 Удаление кислых газов в процессе пертракции раствором МЭА

Ввиду сложности регенерации щелочных абсорбентов их использование существенно ограничивается как экономическими, так и технологическими факторами (возможность утилизации щелочных стоков). Хорошо известным альтернативным абсорбентом кислых газов, допускающим возможность регенерации, являются растворы аминов (в частности – моноэтаноламина). В связи с этим, в рамках работы были проведены исследования эффективности газожидкостных нанопористых мембранных контакторов с использованием растворов моноэтаноламина в качестве абсорбента. Эксперименты проводили с использованием мембранных элементов с эффективной площадью мембраны 0.065-0.84  $\text{m}^2$  и длиной половолоконного модулей 210-670 мм. (раздел 2.5.1).

Зависимости степени извлечения углекислого газа для различных расходов сырьевого потока при концентрации  $\text{CO}_2$  3% и 6% от pH раствора абсорбента

приведены на рисунке 4.21. Для корректной обработки и сравнения результатов, данные зависимости были пересчитаны в скорость поглощения углекислого газа абсорбентом (в единицах моль/(м<sup>2</sup>·с) и нм<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч), рисунок 4.22). Кратное увеличение скорости отбора CO<sub>2</sub> при увеличении концентрации поглощаемого компонента свидетельствует о важной роли парциального давления и отсутствии насыщения абсорбента для удельных потоков до 6 нм<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч). Для установления лимитирующей стадии транспорта в данной системе была оценена скорость массопереноса газа через мембрану. Скорость поглощения CO<sub>2</sub>, рассчитанная согласно кнудсеновской модели диффузии составила 8,64 нм<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч) (расчет проведен для проницаемости мембраны по CO<sub>2</sub> равной 48 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·атм·ч) и содержания углекислого газа в сырьевом потоке 6 об. %). Поскольку полученные значения на порядок превышают экспериментальные результаты, более вероятно, что лимитирующей стадией является стадия диффузии в жидкой фазе. В этом случае увеличение скорости отбора углекислого газа может быть объяснено изменением профиля концентрации в абсорбенте.

Исходя из предельных экспериментальных значений скорости абсорбции углекислого газа была оценена эффективная толщина слоя насыщенного МЭА. Расчет проводили с учетом концентрации амина в растворе абсорбента 3280 моль/м<sup>3</sup>, скорости абсорбции CO<sub>2</sub> 0,0025 моль/(м<sup>2</sup>·с) и степени насыщения амина ~0,2 моль/моль. Рассчитанная эффективная толщина слоя, в который происходит абсорбция углекислого газа, составила 3,5 мкм. На основании данного расчета можно заключить, что ключевым параметром, определяющим эффективность отбора углекислого газа, является скорость потока абсорбента и градиент концентрации поглощенного компонента вблизи волокна. При этом наблюдаемое увеличение скорости абсорбции CO<sub>2</sub> с увеличением потока газа объясняется изменением профиля концентрации углекислого газа в растворе амина. Достичь константы скорости абсорбции углекислого газа более 0.1 нм<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч) удастся при использовании достаточно чистого амина – рН раствора не менее 10 и высоких скоростях подачи сырьевой смеси – 6 л/мин или 10 л/мин.

Чтобы установить влияние времени контакта фаз на степень извлечения CO<sub>2</sub> было проведено исследование степени очистки газа на мембранном элементе меньшей длины (12x160, длина 16 см, площадь поверхности волокон 0.065 м<sup>2</sup>) при различных потоках газа, содержащего 6% CO<sub>2</sub>. Сравнение эффективности мембранных элементов приведены на рисунке 4.22(б, в) и рисунке 4.23. Видно, что длина волокна играет существенную роль только в случае высокого содержания

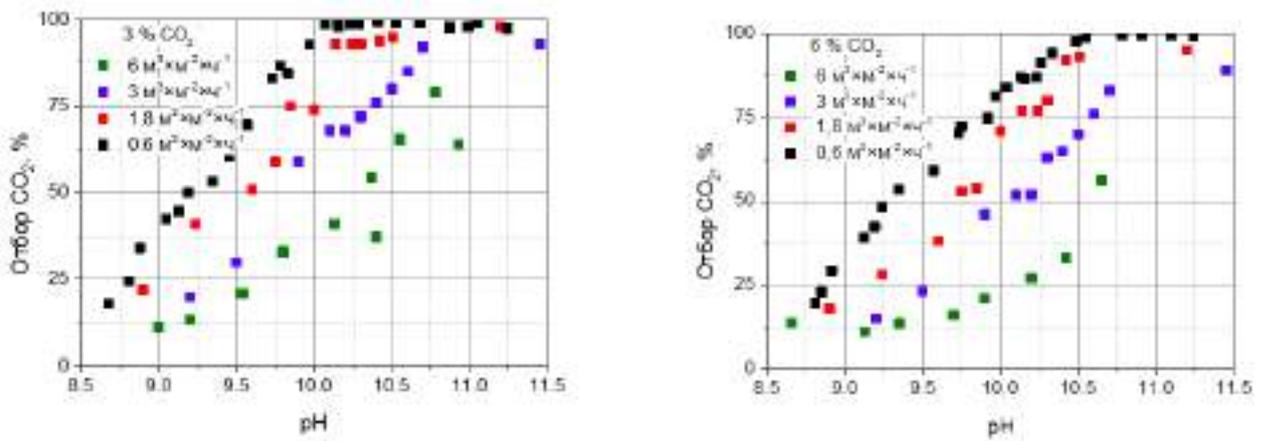


Рисунок 4.21 — Зависимость степени отбора  $\text{CO}_2$  от pH амина для мембранного элемента 12x320 (длина 32 см, площадь поверхности волокон  $0.099\text{ м}^2$ ) при содержании  $\text{CO}_2$  в сырьевой смеси 3% (а) и 6% (б) для различных потоков газа.

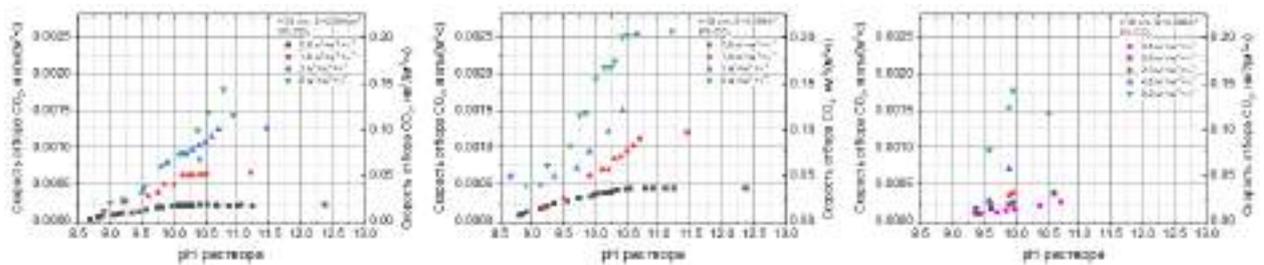


Рисунок 4.22 — Зависимость скорости абсорбции  $\text{CO}_2$  от pH амина для мембранного элемента 12x320 (длина 32 см, площадь поверхности волокон  $0.099\text{ м}^2$ ) при содержании  $\text{CO}_2$  в сырьевой смеси 3% (а) и 6% (б) и мембранного элемента 12x160 (длина 16 см, площадь поверхности волокон  $0.065\text{ м}^2$ ) при содержании  $\text{CO}_2$  в сырьевой смеси 6% (в) для различных потоков газа.

$\text{CO}_2$  в исходном газе – скорость отбора углекислого газа для более короткого мембранного элемента начинает падать при pH амина  $< 10$ . Это может быть объяснено снижением скорости абсорбции насыщенным раствором амина. В таком случае время контакта оказывается недостаточным для полного поглощения газа. Однако, при использовании ненасыщенного раствора амина, с  $\text{pH} > 10,5$  скорость отбора углекислого газа у волокон различной длины сравнивается, что свидетельствует о том, что основное количество  $\text{CO}_2$  абсорбируется в начале волокна. Таким образом, для получения достаточно высоких степеней отбора кислых компонентов и качества очищенного газа рекомендуется использовать волокна большей длины ( $> 30$  см). Однако при течении газа в таких волокнах может возникать существенный перепад давления по волокну вследствие Пуазейлевского течения. В результате при постоянстве внешнего давления в пределах одного волокна будет

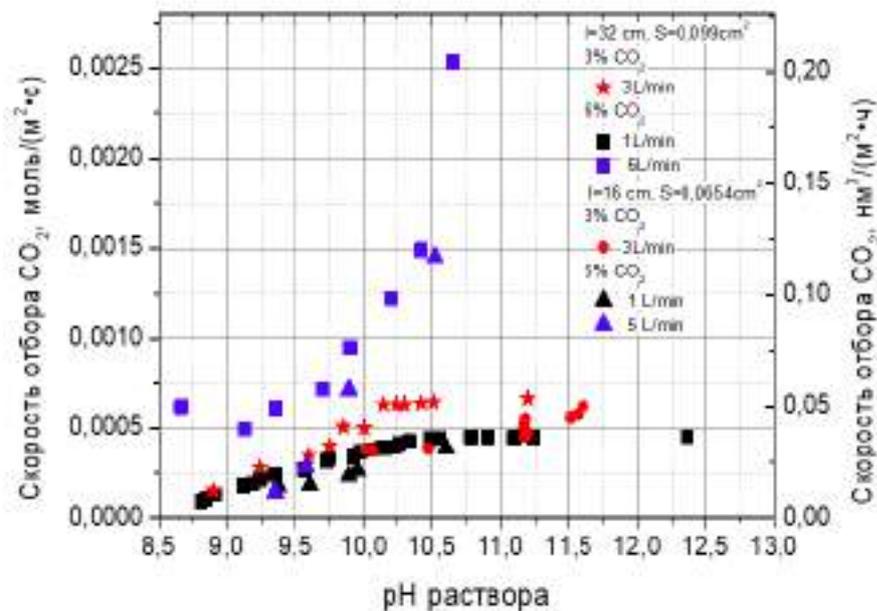


Рисунок 4.23 — Сравнение скорости абсорбции  $\text{CO}_2$  от pH амина для мембранных элементов 12x320 (длина 32 см, площадь поверхности волокон  $0,099 \text{ м}^2$ ) и 12x160 (длина 16 см, площадь поверхности волокон  $0,065 \text{ м}^2$ ) при содержании  $\text{CO}_2$  3% и 6% и различных потоках сырьевой смеси.

изменяться степень смачивания пор, а, следовательно, и эффективность удаления кислых газов. В экспериментах перепад давления на мембранных элементах составлял 0,1-0,3 атм в зависимости от потока газа. Таким образом увеличение длины волокна приводит к возрастанию перепада давления и ухудшению степени отбора кислых компонентов в конце волокна, поэтому, увеличение длины волокна более 50 см представляется нецелесообразным.

Для установления влияния давления сырьевой смеси на скорость абсорбции углекислого газа были проведены эксперименты при давлении сырьевой смеси 3 атм и 6 атм (рисунок 4.24). Видно, что повышение давления сырьевой смеси несколько увеличивает скорость абсорбции  $\text{CO}_2$  в случае насыщенного амина ( $\text{pH} < 10,0$ ). Для того, чтобы стандартизировать скорость потока газа также был проведен эксперимент, в котором скорость потока сырьевой смеси составляла 1,5 л/мин при 3 атм. В данных условиях линейная скорость течения газа равна скорости, реализующейся при условиях расхода сырьевого потока 3 л/мин и давлении 6 атм. Из представленного графика видно, что при одинаковой линейной скорости потока давление сырьевой смеси практически не влияет на эффективность поглощения кислых газов.

Поскольку основной целью очистки газов в промышленном газоперерабатывающем производстве является удаление сероводорода и серосодержащих

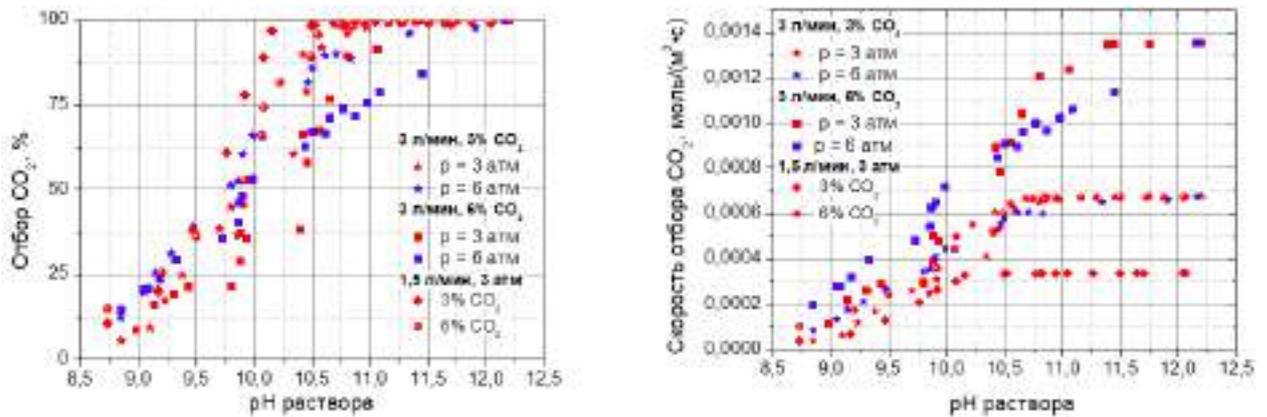


Рисунок 4.24 — Зависимости степени отбора (а) и скорости абсорбции (б)  $\text{CO}_2$  от рН амина для мембранного элемента 12x320 (длина 32 см, площадь поверхности волокон  $0.099 \text{ м}^2$ ) при содержании  $\text{CO}_2$  в сырьевой смеси 3% и 6% для различного давления и потоков сырьевой смеси.

компонентов в работе было также была изучена эффективность мембранных контакторов в процессе извлечения сероводорода. Сравнение степеней извлечения и скорости абсорбции  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  от рН моноэтаноламина представлены на рисунке 4.25. Полученные данные свидетельствуют о близком химизме процессов, протекающих в аминовом абсорбенте при адсорбции  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Это хорошо согласуется с основным механизмом абсорбции  $\text{CO}_2$  с образованием карбонат-иона, не требующем образования промежуточного  $\text{HCO}_3^-$ . В отличие от щелочного абсорбента в данном случае не наблюдается эффективного поглощения сероводорода вплоть до мольного соотношения 1:1, что хорошо согласуется с существенно меньшей степенью диссоциации аминовых абсорбентов. В тоже время скорости абсорбции кислых газов оказываются сопоставимы для щелочных и аминовых абсорбентов, что обуславливает применимость регенерируемых аминовых абсорбентов для очистки газов от кислых компонентов на мембранных контакторах.

С целью определения оптимальных режимов поглощения сероводорода раствором моноэтаноламина на мембранном контакторе, в частности определения оптимальной концентрации раствора абсорбента, диапазонов допустимой степени насыщения абсорбента для достижения степени очистки по СТО Газпром 089-2010, были исследованы зависимости эффективности удаления сероводорода и его остаточного давления от степени насыщения абсорбента и рН раствора абсорбента (рисунок 4.26).

Установленные зависимости показывают, что для достижения достаточно высокой степени очистки газа требуется качественная регенерация абсорбента,

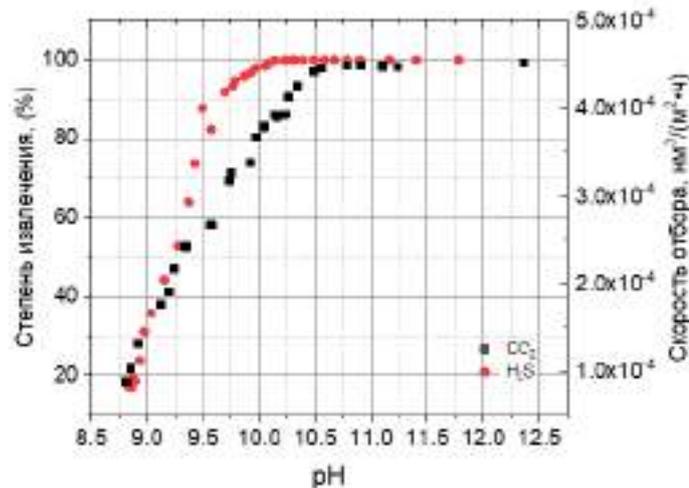


Рисунок 4.25 — Зависимости степени извлечения и скорости абсорбции  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  от pH амина

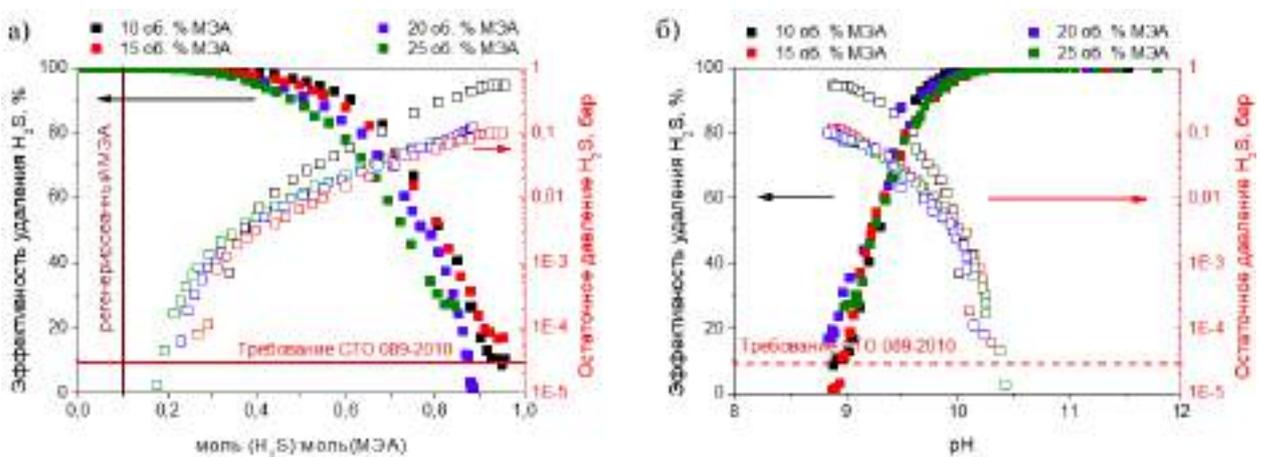


Рисунок 4.26 — Зависимость эффективности удаления сероводорода из сырьевой смеси и его остаточного давления от степени насыщения раствора моноэтанол-амина сероводородом (а) и pH раствора абсорбента (б).

при этом его концентрация не является ключевым параметром. Использование раствора с низкой концентрацией МЭА приводит к увеличению энергозатрат на регенерацию абсорбента. Использование концентрации 25 об. % приводит к ухудшению характеристик процесса за счет существенного увеличения вязкости раствора, а также повышает его химическую активность, что, в свою очередь, может привести к высокой скорости коррозии используемого оборудования. Оптимальным является использование раствора с концентрацией 15-20 об. %. При этом вследствие хорошо выраженной зависимости pH абсорбента от степени насыщения кислыми компонентами, водородный показатель может быть эффективно использован в качестве параметра мониторинга и контроля качества регенерации абсорбента и качества подготовки газа. Зависимость эффективности удаления се-

роводорода и остаточного давления сероводорода от рН раствора приведена на рисунке 4.26(б). Для достижения требований СТО Газпром 089-2010 рН раствора абсорбента должен превышать 10,5.

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 полуволоконных мембранных элементов 20x700 и 50x700 с эффективной площадью поверхности мембраны 0,84-6,43 м<sup>2</sup>. Результаты испытаний опубликованы в открытой печати [52; 153].

### 4.3.3 Извлечение меркаптанов (RSH)

Для оценки эффективности метода пертракции с использованием нанопористых мембран на основе полипропилена в процессах поглощения меркаптанов, был проведен эксперимент в процессе очистки калибровочной смеси, содержащей 300 мг/м<sup>3</sup> H<sub>2</sub>S и 300 мг/м<sup>3</sup> различных RSH. Удельный поток смеси составлял ~1.0 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч), давление ретентата ~0.1 МПа, трансмембранный перепад давлений – ~2 кПа. Для сравнения, метод был протестирован с использованием свежих растворов моноэтаноламина (20 % масс.) и NaOH (5 % масс.).

Хроматограммы калибровочной смеси и ретентатов после пертракции демонстрируют крайне низкие остаточные содержания сероводорода и меркаптанов (Рисунок 4.27). В случае использования моноэтаноламина в качестве абсорбента наблюдается неполное поглощение для вторичных и третичных меркаптанов, обладающих меньшей кислотностью. Остаточное содержание последовательно увеличивается в ряду *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SH, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH, 2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH, *i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH, *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH. Тем не менее, степень обора составляет более 99% для всех меркаптанов в свежем амине.

Следует отметить, что несмотря на высокую эффективность удаления меркаптанов раствором моноэтаноламина, этот абсорбент, по-видимому, демонстрирует невысокую емкость – степень отбора *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH снижается до 95% в

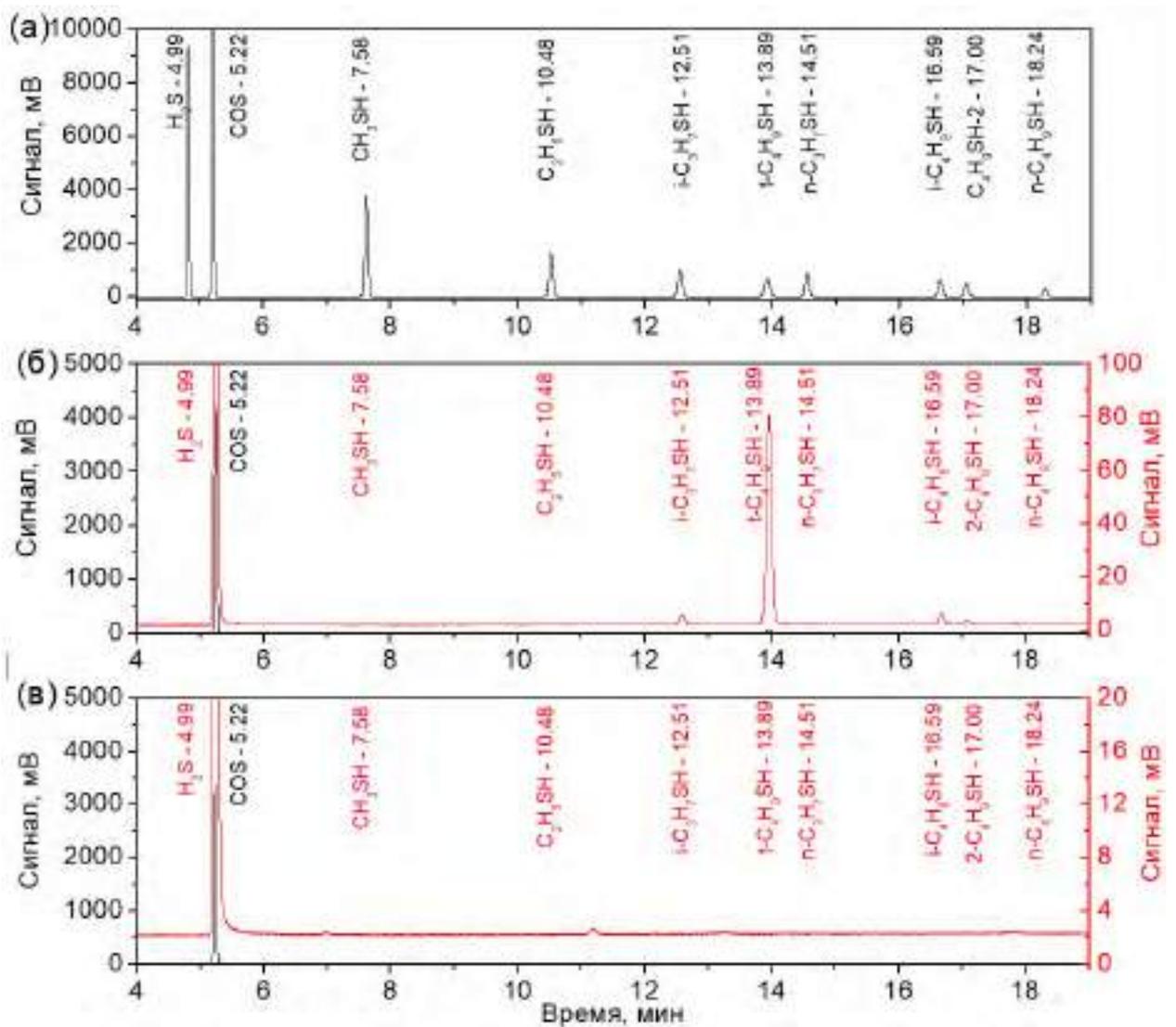


Рисунок 4.27 — Хроматограммы калибровочной смеси, содержащей 300 мг/м<sup>3</sup> H<sub>2</sub>S и каждого RSH (а) и ретентатов после пертракции свежими 20 % масс. раствором моноэтаноламина (б) и 5 % масс. раствором NaOH (в).

моноэтаноламину после 10 минут насыщения раствора, а его остаточное содержание увеличивается до ~15 мг/м<sup>3</sup>.

В случае использования свежего щелочного абсорбента меркаптаны на хроматограмме не обнаруживаются даже после 30 минут насыщения абсорбента. Таким образом, метод пертракции щелочным абсорбентом с использованием нанопористых мембран на основе полипропилена может считаться перспективным для очистки газа от меркаптанов и требует подробного изучения.

#### **4.3.4 Изучение долговременной стабильности полуволоконных мембранных контакторов**

Исследование долговременной стабильности полипропиленовых полуволоконных мембранных контакторов было проведено как с использованием методик неразрушающего контроля микроструктуры и химического состава, таких как растровая электронная микроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния, так и на основании измерения эффективности отбора кислых компонентов после выдерживания полого волокна в свежем и насыщенном растворе абсорбента в течение различного времени. Кроме того, для характеристики функциональных свойств мембран измерялся контактный угол смачивания мембраны водой. Анализ характеристик мембраны проводили один раз в месяц в течение 3-6 месяцев.

##### **4.3.4.1 Изучение долговременной стабильности полуволоконных мембранных контакторов в растворах щелочного абсорбента**

Согласно данным растровой электронной микроскопии длительный контакт полуволоконной мембраны с щелочным абсорбентом не приводит к существенному изменению микроструктуры (рисунок 4.28). Даже после выдерживания полого волокна в течение 6 месяцев в свежем растворе абсорбента (5 масс. % NaOH) изменения пористости и размера пор не происходит (рисунок 4.28в). Незначительная контаминация внешней поверхности полуволоконной мембраны после выдерживания в течение 6 месяцев в насыщенном растворе абсорбента, содержащем значительные количества гидрокарбоната и гидросульфида натрия (рисунок 4.28д), может быть связана с осаждением на поверхность мембраны коллоидной серы.

Следует отметить, что микроструктура образца мембраны, эксплуатировавшейся в течение шести месяцев в растворе щелочного абсорбента (рисунок 4.28е) также не отличается от микроструктуры исходных мембран. Это, по-видимому, связано с тем, что в процессе эксплуатации со стороны газовой фазы поддерживается более высокое давление, чем со стороны жидкой фазы (разность давлений,

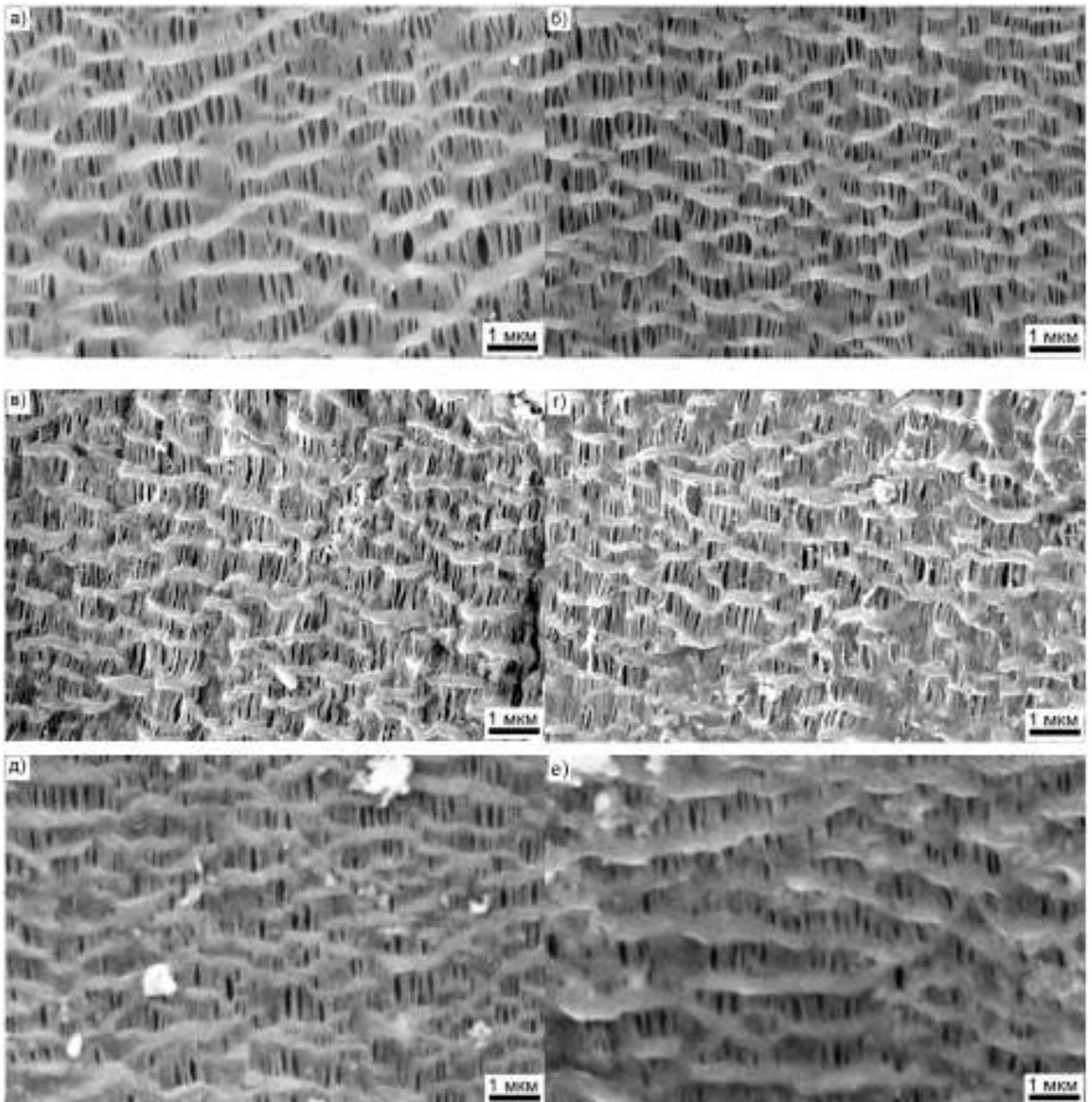


Рисунок 4.28 — Микрофотографии внешней поверхности исходной полуволоконной мембраны (а), поверхности мембраны после выдерживания в свежем растворе абсорбента в течение 3-х и 6-ти месяцев (б, в), поверхности мембраны после выдерживания в насыщенном растворе абсорбента в течение 3-х и 6-ти месяцев (г, д), эксплуатировавшийся в течение более чем 6ти месяцев в растворе щелочного абсорбента (е)

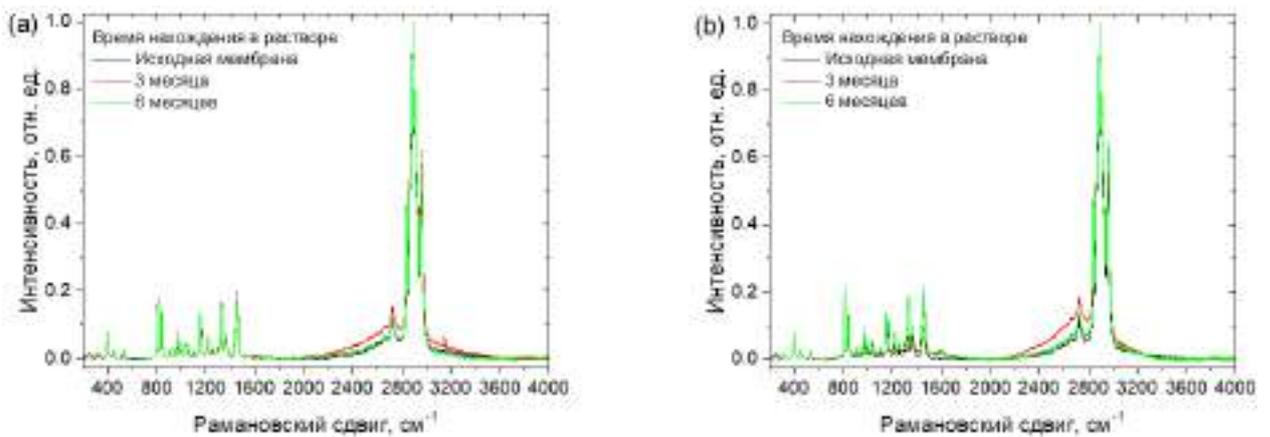


Рисунок 4.29 — Данные спектроскопии комбинационного рассеяния для исходной полипропиленовой мембраны, а также для мембран, выдержанных в растворе свежего (а) и насыщенного (б) щелочного абсорбента в течение трех и шести месяцев.

при этом, не превышает давления отрыва пузырька от поверхности мембраны), в результате чего удается избежать смачивания внутренней поверхности пор и осаждения коллоидных частиц на внешней поверхности. Кроме того, постоянное омывание поверхности волокна тангенциальным потоком абсорбента подавляет явление фоулинга.

Данные спектроскопии комбинационного рассеяния для образцов, выдержанных как в насыщенном, так и в свежем абсорбенте, свидетельствуют об отсутствии значимых изменений химической структуры мембран (рисунок 4.29). В тоже время, данные КР и ИК спектроскопии иллюстрируют возрастание количества адсорбированной воды при увеличении времени экспозиции материала мембраны в растворе абсорбента (Таблица 4.1). Таким образом, можно предположить протекание поверхностных реакций окисления в растворе абсорбента без разрушения структуры полимера.

Для установления скорости деградации функциональных свойств мембраны при длительной эксплуатации также было проведено исследование зависимости контактного угла смачивания поверхности мембраны водой от продолжительности нахождения мембраны в растворе (рисунок 4.30). Видно, что в процессе выдерживания мембраны в 5 масс. % растворе щелочи происходит уменьшение контактного угла смачивания мембраны водой, при этом достаточно резкое уменьшение контактного угла наблюдается в течение первых дней. Падение контактного угла смачивания хорошо согласуется с возрастанием содержания воды в мембране по данным ИК и КР спектроскопии. Однако, даже выдерживание мембраны в растворе абсорбента в течение 6 месяцев не приводит к полной

Таблица 4.1 — Характеристики поверхности полипропиленовой полуволоконной мембраны, погруженной в растворы 1,25 NaOH и 0,625M NaHCO<sub>3</sub> + 0,625 NaHS на 0-6 месяцев

	Угол контакта	Раман H <sub>2</sub> O площадь*	IR H <sub>2</sub> O площадь**
Новое полипропиленовое волокно	116±3	0,37	1
3мес. 1.25 M NaOH	98±2	0,78	8,2
6 мес. 1.25 M NaOH	96±2	1,10	10,6
3 мес. 0,625M NaHCO <sub>3</sub> + 0,625M NaHS	98±2	0,77	10,4
6 мес. 0,625M NaHCO <sub>3</sub> + 0,625M NaHS	96±2	1,20	18,4

\* – абсолютная площадь под пиками в области комбинационного рассеяния 3550-3850 см<sup>-1</sup> с максимальной интенсивностью (νCH), нормированной к единице.

\*\* – относительная площадь под пиками в области ИК-спектров 3200 - 3700 см<sup>-1</sup> с максимальной интенсивностью (νOH), нормированной к единице. Интегральная интенсивность (νOH) исходного полипропиленового волокна была установлена равной 1

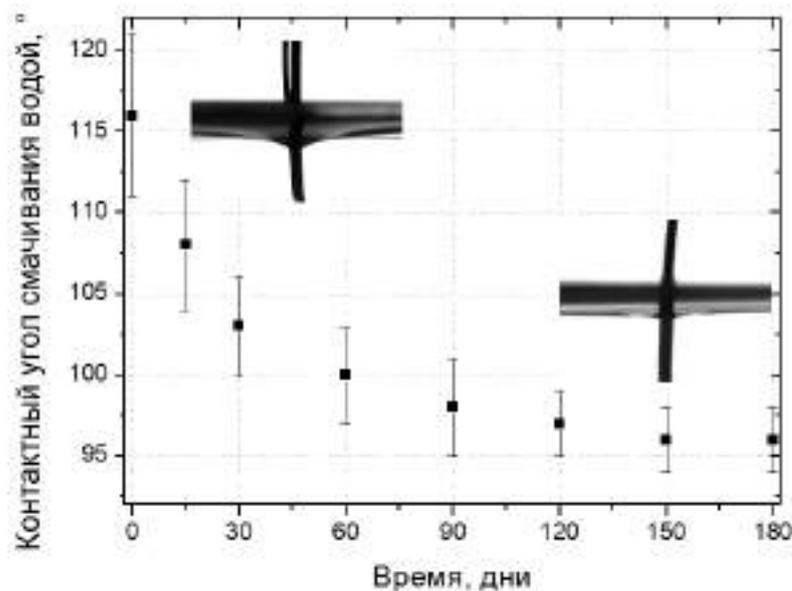


Рисунок 4.30 — Зависимость контактного угла смачивания поверхности полуволоконной мембраны водой от продолжительности выдерживания мембраны в растворе свежего абсорбента.

гидрофилизации поверхности – контактный угол смачивания составляет 95 градусов. При таком угле смачивания, проникновения абсорбента в поры мембраны затруднено и требует приложения внешнего давления. Это обуславливает сохранение эффективности мембраны в процессе очистки газов методом пертракции. При этом, поддержание более высокого давления со стороны газовой фазы будет обеспечивать предотвращение смачивания пор мембраны абсорбентом.

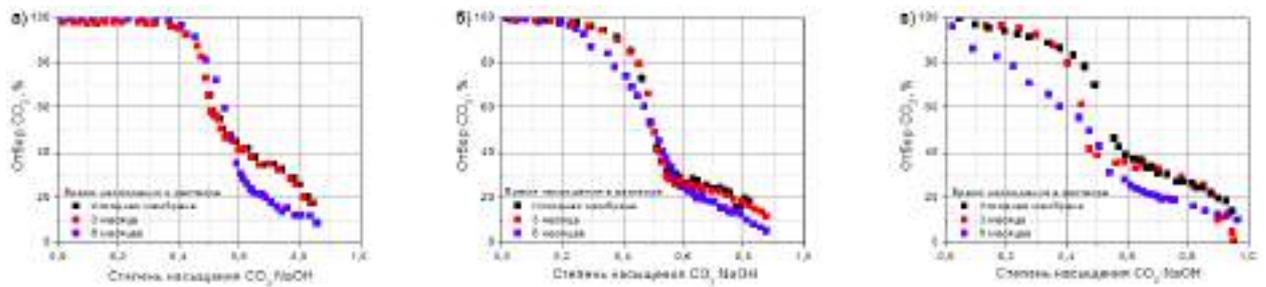


Рисунок 4.31 — Зависимость степени извлечения углекислого газа при его содержании в сырьевой смеси 1 об. % (а), 2 об. % (б) и 4 об. % (в) от степени насыщения абсорбента для исходной мембраны и мембран, эксплуатировавшихся в течение 3-х и 6-ти месяцев

Изменение эффективности мембранного контактора в процессе удаления CO<sub>2</sub> после экспозиции в щелочном абсорбенте в течение 3-х и 6-ти месяцев было исследовано для модельных газовых смесей, содержащих 1 об. %, 2 об. % и 4 об. % CO<sub>2</sub> при давлении сырьевой смеси 6 атм, и расходе сырьевого газа 2.15 нм<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч) для мембранного элемента 20x700 (длина 67 см, площадь поверхности волокон 0.84 м<sup>2</sup>). Зависимости степени отбора углекислого газа от степени насыщения абсорбента для мембран, эксплуатировавшихся в течение различного времени приведены на рисунке 4.31. Видно, что в случае малых содержаний углекислого газа в сырьевой смеси (1–2 об. %) эффективность контактора практически не снижается для низких степеней насыщения абсорбента (<0,5). Эксплуатация мембраны в течение 6 месяцев приводит к незначительному ухудшению эффективности отбора в случае больших степеней насыщения абсорбента, а также высокого содержания углекислого газа в сырьевой смеси. По-видимому, это связано некоторым снижением эффективной площади контакта газ-жидкость вследствие гидрофилизации поверхности мембраны.

Чтобы количественно оценить степень деградации мембраны со временем, были рассчитаны константы скорости абсорбции углекислого газа для степеней насыщения абсорбента 0.05, 0.45, 0.5, 0.55, 0.8 для исходной мембраны, и мембран, эксплуатировавшихся в течение 3-х и 6-ти месяцев (рисунок 4.31 и 4.32). По результатам анализа констант скорости абсорбции углекислого газа было установлено, что для низкого содержания (1 об. %) и свежего раствора абсорбента ухудшение производительности мембранного контактора не превышает 5%, в случае использования абсорбента со степенью насыщения более 0,6 уменьшение производительности мембраны может достигать 20–30%.

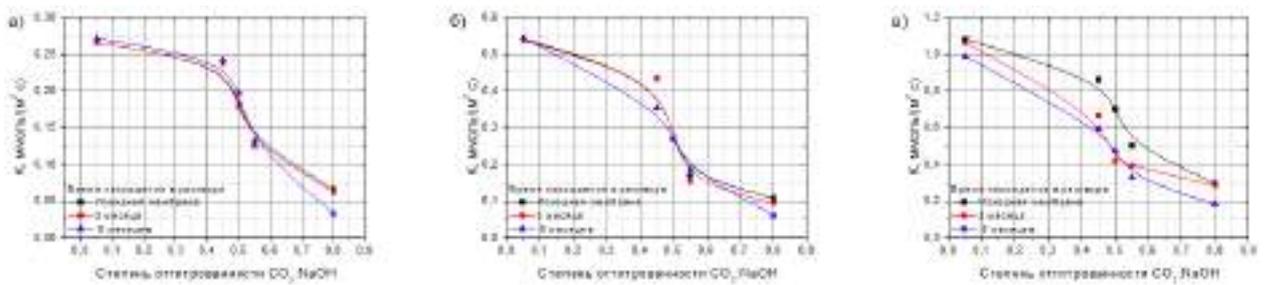


Рисунок 4.32 — Зависимость константы скорости абсорбции углекислого газа при его содержании в сырьевой смеси 1 об. % (а), 2 об. % (б) и 4 об. % (в) при различных степенях насыщения абсорбента углекислым газом для исходной мембраны и мембран, эксплуатировавшихся в течение 3-х и 6-ти месяцев

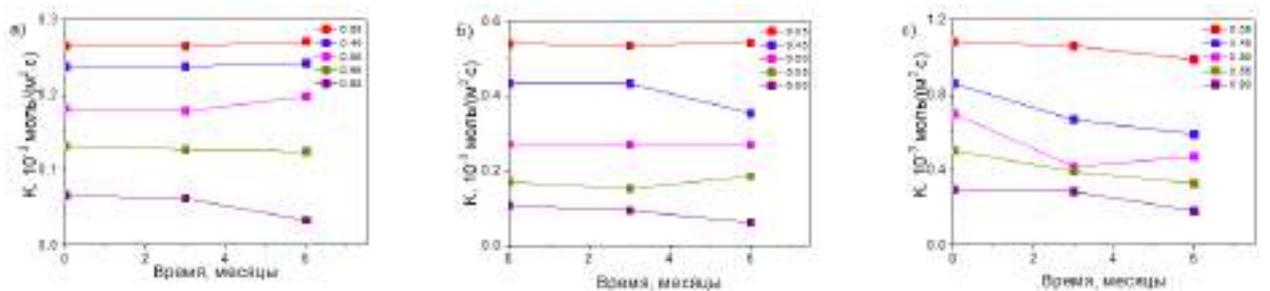


Рисунок 4.33 — Изменение со временем эффективности абсорбции для потока, содержащего 1% (а), 2% (б) и 4% (в)  $\text{CO}_2$  при различных степенях насыщения абсорбента

По мере увеличения содержания углекислого газа в смеси (до 2 об. % и 4 об. %, рисунок 4.32б-в) различия в скорости абсорбции возрастают, причем снижение эффективности контактора оказывается сильнее при высоких степенях насыщения абсорбента (рисунок 4.33). Для мембран, эксплуатировавшихся в растворе абсорбента в течение 6ти месяцев, уменьшение производительности мембранного контактора для насыщенного абсорбента составляет до 45%. Таким образом, при длительной эксплуатации наблюдается некоторое ухудшение характеристик мембран, связанное с гидрофилизацией полипропилена. При этом, при использовании мембраны, для очистки газовых потоков, содержащих незначительные количества кислых компонентов (до 2 об. %), и степени насыщения абсорбента менее 0.5 ухудшение характеристик мембраны не превышает 20%, что не является критичным значением и может быть заложено в конструкцию мембранного контактора на стадии проектирования. На основании данных результатов можно сделать вывод о том, что нанопористые мембраны на основе полипропилена обладают высокой стабильностью в растворе щелочного абсорбента и могут быть использованы в процессе щелочной очистки газа от кислых компонентов.

#### 4.3.4.2 Изучение долговременной стабильности полуволоконных мембранных контакторов в растворе моноэтаноламина

Операционная стабильность полуволоконных мембранных контакторов на основе полипропилена также была протестирована для аминного абсорбента. Сравнение эффективности мембранного контактора проводили для свежизготовленного мембранного элемента 12х320 (длина 32 см, площадь поверхности волокон 0.099 м<sup>2</sup>) и элемента, эксплуатировавшегося в экспериментах в течение 3,5 месяцев (абсорбент раствор 20% об. моноэтаноламина). Для измерения скоростей абсорбции использовали газовые смеси с содержанием СО<sub>2</sub> 3% и 6% при потоке 3 л/мин. Согласно литературным данным, в аминных абсорбентах происходит достаточно быстрая деградация мембраны. Однако, согласно полученным нами экспериментальным данным, эксплуатация мембранного элемента в течение 3,5 месяцев ухудшает скорость абсорбции углекислого газа на <25% для ненасыщенного амина с рН выше 10,5 (рисунок 4.34).

Такое уменьшение хорошо согласуется с загрязнением внешней поверхности мембраны, наблюдаемым на микрофотографиях 4.35(а). В тоже время внутренняя поверхность мембраны остается незагрязненной (рисунок 4.35(б)), а пористая структура мембраны сохраняется даже при длительном воздействии аминного абсорбента. Следует, отметить, что несмотря на уменьшение проницаемости мембран, контактный угол смачивания полого волокна после выдерживания в растворе амина в течение 3,5 месяцев не снижается ниже 90°С. Это свидетельствует о достаточно высокой стабильности полого волокна в процессе при эксплуатации в условиях избыточного давления со стороны газовой фазы, и определяет возможности практического применения данного способа для удаления кислых газов с использованием в качестве абсорбента растворов моноэтаноламина и других аминов. В тоже время проникновение амина в поры приводит к существенному загрязнению поверхности и снижению транспорта кислых компонентов.

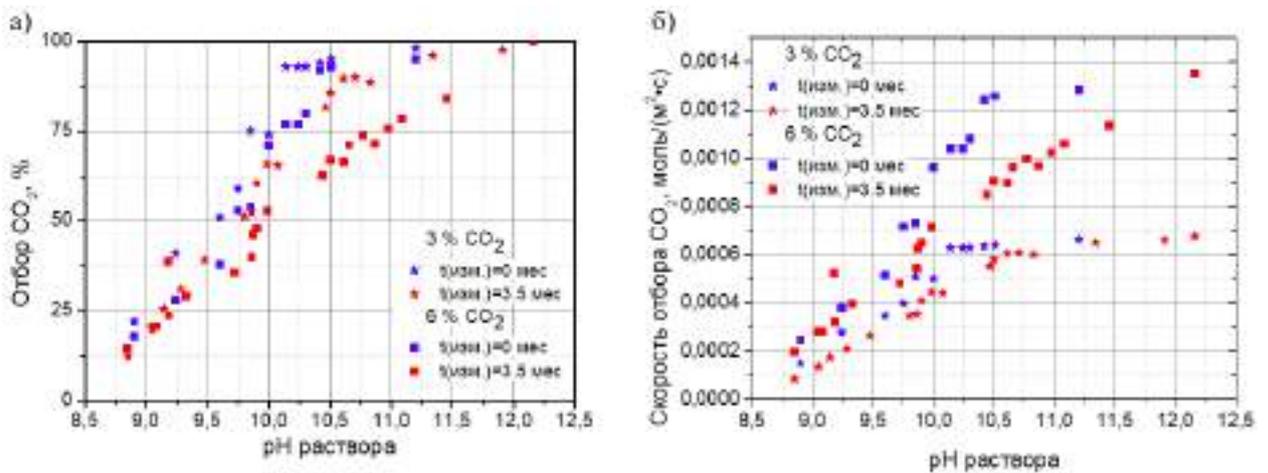


Рисунок 4.34 — Зависимость степени отбора (а) и скорости абсорбции (б)  $\text{CO}_2$  от рН амина для свежизготовленного мембранного элемента и мембраны после 3,5 месяцев эксплуатации. Содержание  $\text{CO}_2$  3% и 6% скорость потока 3 л/мин

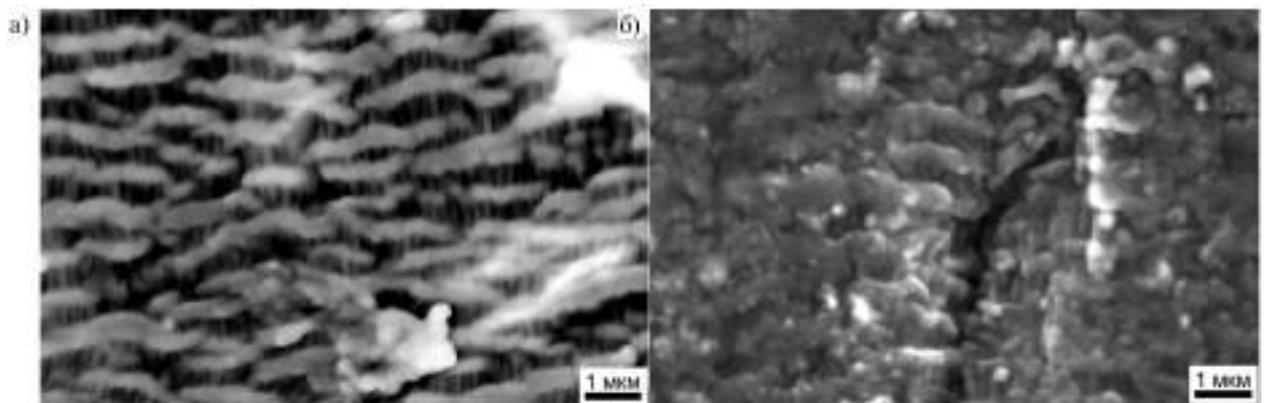


Рисунок 4.35 — Микрофотография внешней (а) и внутренней (б) поверхности полого волокна, после эксплуатации в растворе моноэтаноламина в течение 3,5 месяцев

#### 4.4 Поверхностная модификация полволоконных мембран

Снижение контактного угла смачивания волокна в ходе долговременных экспериментов требует разработки новых подходов для повышения их стабильности и предотвращения протекания абсорбента в поры мембраны. В рамках настоящей работы протестированы 2 подхода, первый из которых основан на гидрофобизации поверхности волокна с помощью фторсодержащих модификаторов, а второй предполагает полное перекрытие пор мембраны селективным слоем оксида графена, высокопроницаемым для паров воды.

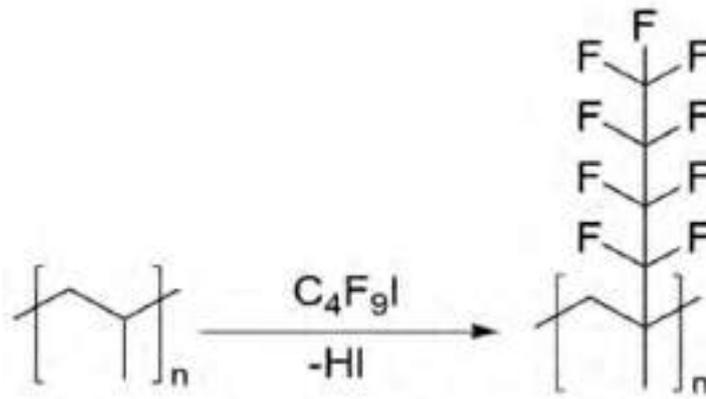


Рисунок 4.36 — Уравнение реакции перфторалкилирования полипропилена

Для стабилизации гидрофобных свойств поверхности мембраны в растворе абсорбента и увеличения его контактного угла смачивания в работе были использованы подходы, основанные на перфторалкилировании, трифторметиллировании и фторировании полипропилена. Для оценки степени гидрофобизации мембран были определены контактные углы смачивания, произведено исследование материала методом ИК-спектроскопии и растровой электронной микроскопии.

При перфторалкилировании полипропилена, на поверхности мембраны иммобилизуется фторалкильный фрагмент  $C_4F_9$  (рисунок 4.36) пленка которого должна привести к увеличению гидрофобности материала мембраны.

Однако по результатам измерения угла смачивания, помимо некоторого роста контактного угла был обнаружен существенный рост гистерезиса угла смачивания, что свидетельствует о неравновесности поверхностных свойств. Существенное различие углов натекания и оттекания может быть обусловлено частичным протеканием абсорбента в поры мембраны при контакте с водой и реализации механизма смачивания схожего с механизмом Касси-Бакстера. Такое поведение свидетельствует о неполной модификации внутренней поверхности пор, что может быть обусловлено поглощением УФ-излучения полипропиленом в ходе модификации.

Использование трифторйодметана (рисунок 4.37) также приводит к существенному росту гистерезиса контактных углов, что подтверждает предположение о недостаточно полной модификации внутренней поверхности пор. Кроме того, в данном случае угол натекания также снижается, что согласуется с меньшей степенью фторирования поверхности по сравнению с перфторбутильными группами.

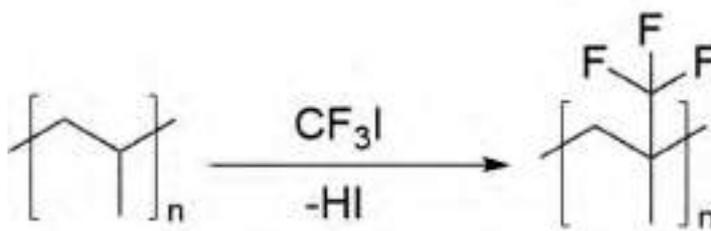


Рисунок 4.37 — Уравнение реакции перфторалкилирования полипропилена



Рисунок 4.38 — Уравнение реакции фторирования полипропилена

Напротив, использование атомарного фтора, получаемого в ходе разложения  $\text{XeF}_2$ , позволяет гидрофобизовать поверхность мембраны (увеличить углы натекания и оттекания рисунок 4.39). При этом по данным растровой электронной микроскопии нарушения микроструктуры обнаружено не было (рисунок 4.40). Анализ модифицированных мембран методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтвердил наличие покрытия из фторсодержащих функциональных групп на поверхности. Согласно данным РФЭС, содержание атомов углерода, связанных с фтором, составило не менее 6% всех поверхностных атомов углерода (рисунок 4.41).

ИК-спектроскопия модифицированных полипропиленовых мембран (рисунок 4.41), показала существенное снижение интегральной интенсивности максимума, соответствующего колебаниям ОН-групп при модификации мембран путем перфторалкилирования и фторирования с использованием  $\text{XeF}_2$ . Данные ИК-спектроскопии хорошо согласуются с результатами измерения контактного угла смачивания и свидетельствует об уменьшении количества адсорбированной на поверхности мембраны воды (более чем в 10 раз).

Таким образом поверхностная модификация нанопористых полипропиленовых мембран с использованием фторирующих агентов позволяет уменьшить смачивание пористой структуры и снизить количество адсорбированной воды на поверхности, не влияя на микроструктуру мембраны. Наиболее эффективным оказывается метод газофазного фторирования, обеспечивающий увеличение контактного угла смачивания водой более, чем на  $10^\circ\text{C}$ . При использовании модифицированных мембран в контакторных приложениях это позволяет существенно снизить парциальное давление конденсируемого компонента в порах и количе-

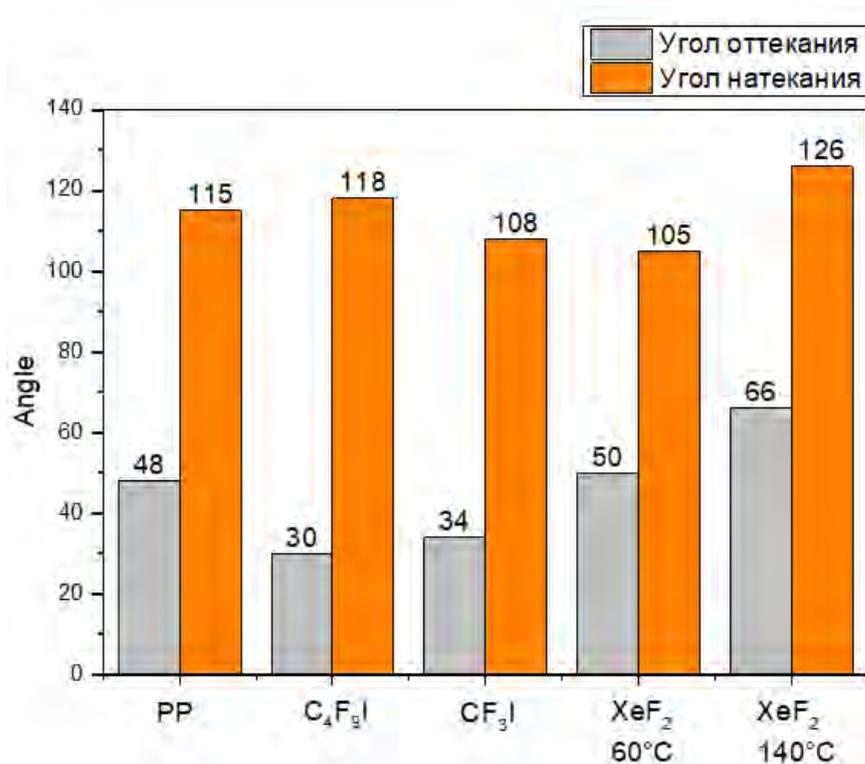


Рисунок 4.39 — Контактные углы смачивания образцов с различными модификациями

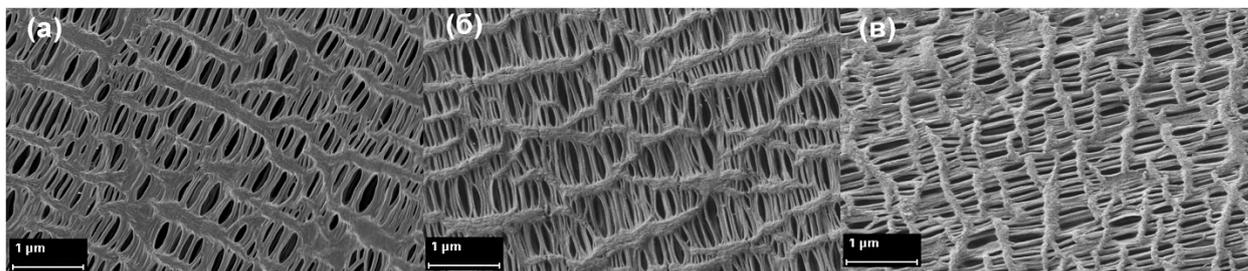


Рисунок 4.40 — Микрофотографии модифицированных полволоконных мембран CF<sub>3</sub> (а), XeF<sub>2</sub> 60°C (б), XeF<sub>2</sub> 100°C (в)

ственно увеличить производительность. Так эффективность контактора на основе полипропилена, модифицированного XeF<sub>2</sub> при осушении воздуха триэтиленгликолем (99,5%) превышает 97%, тогда как использование не модифицированной мембраны в аналогичных условиях позволяет извлекать не более 50% паров (рисунок 4.41). Увеличение производительности мембраны достигается за счет отсутствия смачивания раствором абсорбента материала модифицированной мембраны и отсутствия заполнения пор жидкой фазой.

Таким образом, поверхностная модификация мембран с использованием фторирующих агентов не приводит к изменению их микроструктуры, что позволяет применять полые волокна в контакторных приложениях. По данным ИК-спектроскопии (рисунок 4.42) и измерения контактного угла смачивания

установлено, что наилучшие результаты дает метод газообразного фторирования, который позволяет увеличить контактный угол смачивания водой не менее чем на  $10^{\circ}\text{C}$ .

Модифицированные нанопористые полипропиленовые мембраны были протестированы в процессе осушения влагонасыщенного воздуха при  $25^{\circ}\text{C}$  при рабочем давлении 6 атм и потоке воздуха  $150\text{ л/мин/м}^2$  в мембранном контакторе газ/жидкость с использованием в качестве абсорбента триэтиленгликоля с содержанием воды менее 0.5%. Общая площадь мембраны в контакторе составляла до  $0,7\text{ м}^2$ . Согласно полученным данным использованием модифицированных нанопористых полипропиленовых мембран с улучшенными водоотталкивающими свойствами позволяет количественно удалить пары воды из газовой смеси, тогда как использование немодифицированной мембраны в полностью аналогичных условиях позволяет извлекать не более 50% паров воды (Рисунок 4.43). Увеличение производительности мембраны достигается ввиду отсутствия смачивания раствором абсорбента материала модифицированной мембраны и отсутствия заполнения пористой структуры жидкой фазой. При этом большая скорость диффузии компонентов в газовой фазе по сравнению с их диффузией в жидком растворе абсорбента определяет увеличение производительности мембраны. Таким образом, применение в мембранных контакторах газ/жидкость модифицированной нанопористой полуволоконной полипропиленовой мембраны с улучшенными водоотталкивающими свойствами приводит к увеличению производительности и селективности по извлекаемым в абсорбент компонентам газовых смесей по отношению к неизвлекаемым компонентам газовых смесей не менее чем в 1,5 раза в сравнении с мембраной до ее модификации (рисунок 4.43).

Обобщая полученные результаты по измерению контактных углов смачивания, исследованию образцов модифицированной нанопористой полуволоконной полипропиленовой мембраны методами ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, растровой электронной микроскопии, а также на основании результатов их апробирования в мембранном контакторе газ/жидкость можно сделать вывод, что неразрушающее фторирование при помощи  $\text{XeF}_2$  является наиболее эффективным методом модификации поверхности полипропиленовой мембраны с целью улучшения ее водоотталкивающих свойств для увеличения производительность мембранного контактора газ/жидкость.

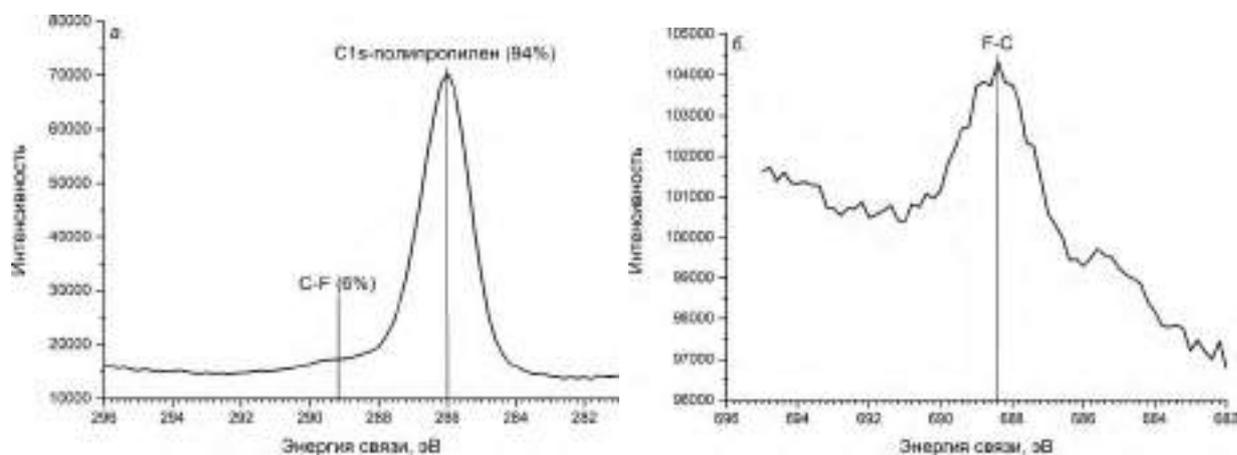


Рисунок 4.41 — Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для нанопористой полуволоконной полипропиленовой мембраны (а), модифицированной с использованием  $\text{XeF}_2$  (б).

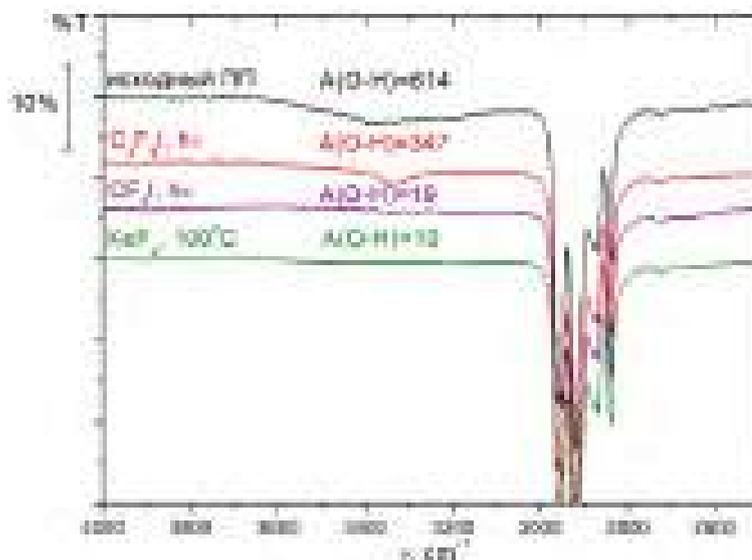


Рисунок 4.42 — Результаты ИК-спектроскопии

#### 4.5 Композиционные мембраны на основе оксида графена

Использование непористых мембранных материалов в процессах осушения и очистки газовых смесей на сегодняшний день является наиболее распространенным подходом мембранного газоразделения. Однако традиционные полимерные мембранные материалы лишь ограниченно способны обеспечить достаточно высокую селективность разделения (как правило,  $>1000$  в парах с целевыми  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  или  $\text{O}_2$ ) при высокой производительности ( $>1 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ ), необходимую для достижения низкого остаточного содержания загрязняющих компонентов. Последнее время внимание многих исследователей сосредоточено на новом типе мембран на

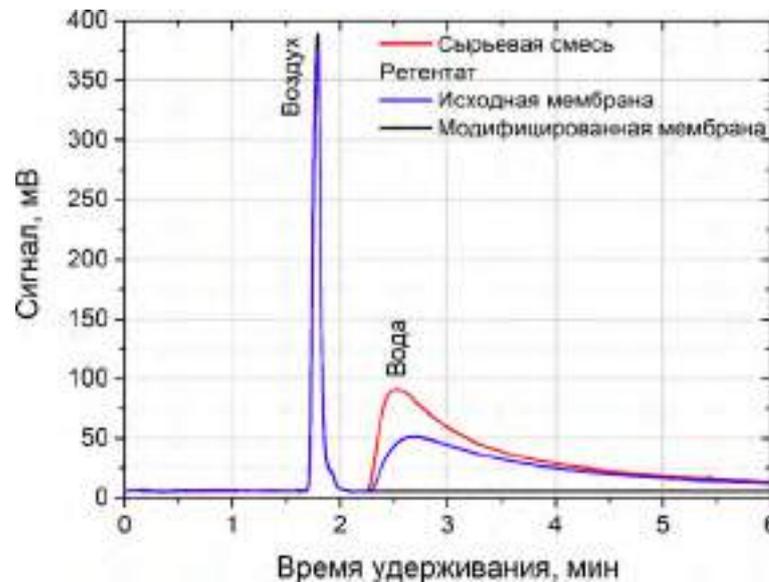


Рисунок 4.43 — Результаты применения модифицированной нанопористой полуволноконной полипропиленовой мембраны в мембранном контакторе

основе квазидвумерных слоистых материалов, среди которых особенно стоит выделить оксид графена, который обладает высокой проницаемостью по отношению к парам воды до  $100000 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$ . Во многом это обусловлено возможностью формирования ультратонких газоплотных покрытий толщиной не более 100 нм, обладающих барьерными свойствами по отношению к постоянным газам. Данные покрытия предотвращают проникновение жидкости, принудительно создавая границу раздела между конденсированной и газовой фазами. Эти характеристики обуславливают перспективы использования мембран на основе оксида графена в процессах осушения газов, первапарации и мембранной дистилляции. Однако, несмотря на высокую проницаемость оксида графена по парам воды, было установлено, что она существенно зависит от условий проведения процесса и существенно уменьшается при низкой влажности [121]. Это может связано с сильной зависимостью коэффициентов диффузии молекул воды в оксиде графена от межплоскостного расстояния, которое, в свою очередь, существенно зависит от парциального давления паров воды. Это обуславливает необходимость изучения взаимосвязи параметров структуры и транспортных характеристик мембран на основе оксида графена при различных парциальных давлениях паров воды непосредственно в условиях эксплуатации (при перепаде парциального давления на мембране). В связи с этим в рамках настоящей работы были проведены исследования в условиях эксплуатации (*in operando*) структуры мембран оксида графена с одновременным измерением их проницаемости. Исследование проводили с помощью малоугловой дифракции рентгеновского излучения в геометрии скользящего

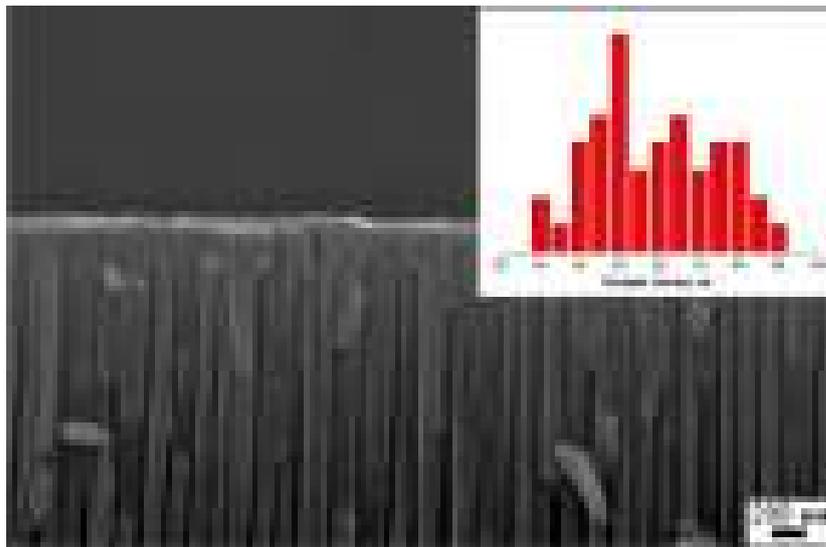


Рисунок 4.44 — Микрофотография поперечного скола мембраны на основе оксида графена и диаграмма распределения толщины селективного слоя оксида.

падения непосредственно в ходе мембранного осушения газа при различных условиях проведения процесса.

В качестве объекта для изучения структурных и транспортных характеристик были использованы мембраны с селективным слоем оксида графена, осажденным на подложку анодного оксида алюминия. В связи с необходимостью разрушающей пробоподготовки для определения толщины селективного слоя оксида графена с помощью электронной микроскопии, исследования с помощью СЭМ проводили после *operando* экспериментов. Микрофотография поперечного сечения мембраны приведена на рисунке 4.44. Статистически оцененная толщина слоя оксида графена, измеренная в 30 удаленных точках мембраны, составила  $55 \pm 15$  нм, что соответствует  $\sim 60$  слоям оксида графена.

Типичные дифрактограммы композиционной мембраны на основе оксида графена при различных условиях процесса приведены на рисунке 4.45а. Анализ данных дифракции включал интегрирование двухмерных картин рассеяния, аппроксимацию функцией псевдо-Фойгта, извлечение положения и полуширины дифракционного рефлекса. На первом этапе эксперимента была изучена зависимость межслоевого расстояния в оксиде графена от относительной влажности. В условиях стационарной влажности равновесное значение межплоскостного расстояния достигалось за несколько минут, что позволило собрать достаточно полный набор данных, пригодный для дальнейшего анализа. Рисунок 4.46а показывает сильную зависимость межплоскостного расстояния от влажности, которая, в целом, совпадает с ранее опубликованными данными [186]. Примечательно, что

полученный вид зависимости при влажности более 10% оказывается характерен для процессов капиллярной конденсации в пористых средах. В связи с этим экспериментальные данные были описаны с использованием модифицированного уравнения Кельвина:

$$d = d_0 + \frac{-2\sigma M \cos\theta}{\rho RT \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0+P_b}\right)} \approx d_0 - \frac{\text{const}}{\ln\left(\frac{P}{P_0+P_b}\right)} \quad (4.7)$$

где  $d_0$  - межслоевое расстояние в сухом оксиде графена,  $\sigma$  - поверхностное натяжение,  $\theta$  – контактный угол смачивания наноллистов оксида графена водой,  $M$  - молекулярная масса воды,  $P_0$  - давление конденсации воды при температуре ( $T$ ) эксперимента, а  $P_b$  представляет собой сдвиг равновесного давления, обусловленный связыванием молекул воды со слоями оксида графена.

Поскольку уравнение (4.7) включает такие параметры, как поверхностное натяжение и угол смачивания водой, которые могут существенным образом отклоняться от объемных значений в случае нанопористого материала [201], то обработку экспериментальных данных проводили с нефиксированным коэффициентом  $\frac{-2\sigma M \cos\theta}{\rho RT}$ . Трехпараметрическая аппроксимация экспериментальной кривой позволила определить параметры  $d_0 \approx 8,0 \text{ \AA}$  и  $P_b \approx 800 \text{ Па}$  с  $\chi^2 < 0,0015$ , что говорит о хорошем согласовании эксперимента с моделью. Несмотря на то, что экспериментальная зависимость  $d(P)$  описывается уравнением Кельвина, наличие положительного члена  $P_b$  означает, что молекулы воды в оксиде графена связаны более прочно, чем в объеме воды. Полученный  $P_b$  позволяет оценить избыточную энергию конденсации воды в оксиде графена в 0,6 кДж/моль. Данное значение оказывается значительно меньше по сравнению с энтальпией испарения воды (44,0 кДж/моль), и может рассматриваться как энергия, необходимая для отрыва слоев оксида графена на бесконечное расстояние в воде. Действительно, полученное значение согласуется с теоретическими предсказаниями энергии связи между слоями в оксиде графена с аналогичными межслоевыми расстояниями [72; 201]. Таким образом, конденсацию водяных паров между слоями оксида графена можно рассматривать как процесс капиллярной конденсации в щелевидной поре переменного размера, стенки которой связаны электростатическими взаимодействиями.

Для оценки количества воды в межслоевом пространстве оксида графена было проведено полуэмпирическое моделирование методом Хартри-Фока для структур с различным содержанием молекул воды в межслоевом пространстве

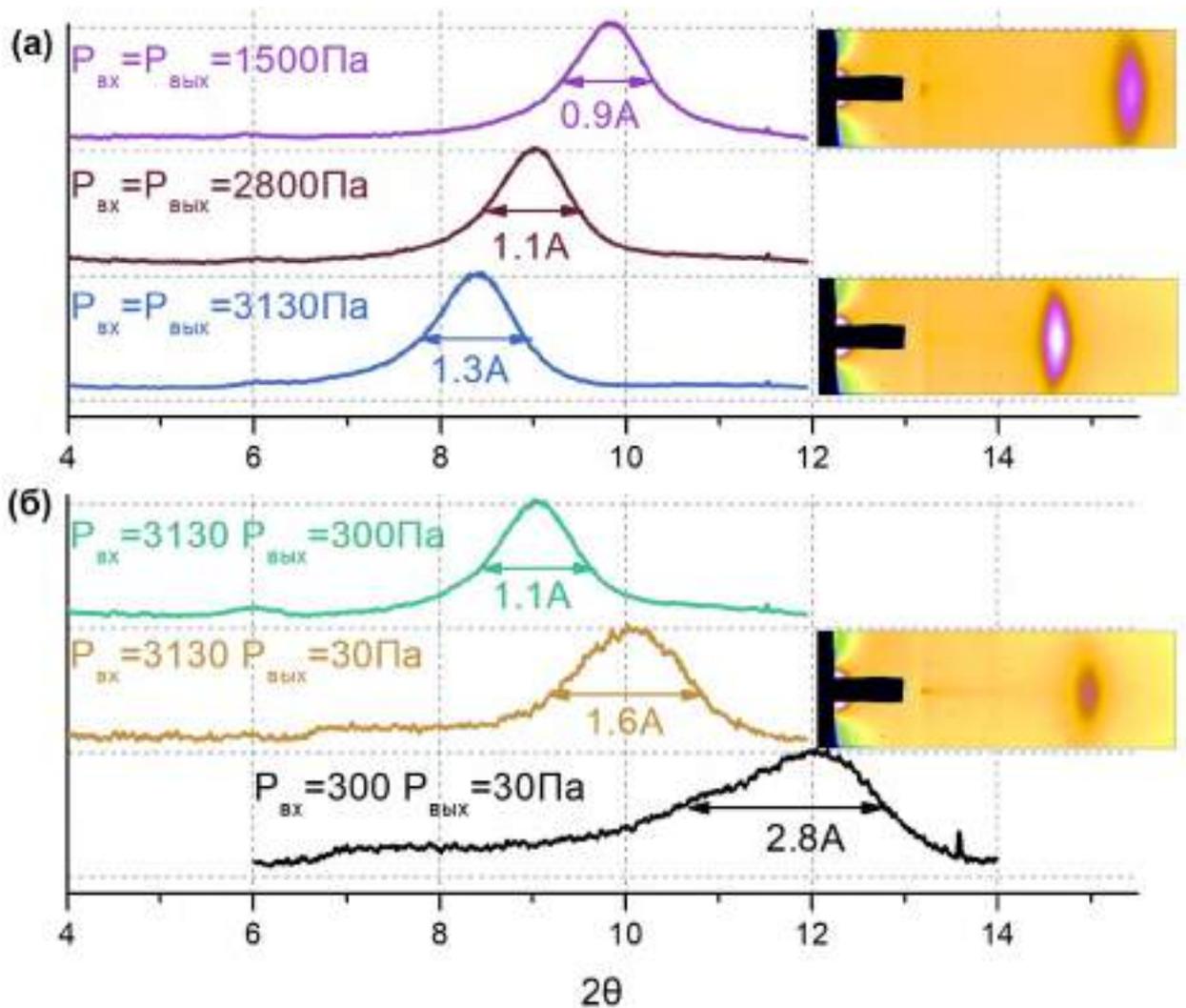


Рисунок 4.45 — Дифрактограммы мембраны оксида графена, полученные при различных парциальных давлениях паров воды (а). 2D-картины малоугловой дифракции рентгеновских лучей на малых углах для мембраны оксида графена приведены на врезках рисунка. Примеры дифрактограмм мембраны оксида графена, полученные в режиме *in operando* при различных парциальных давлениях паров воды со стороны сырьевой смеси и пермеата (б)

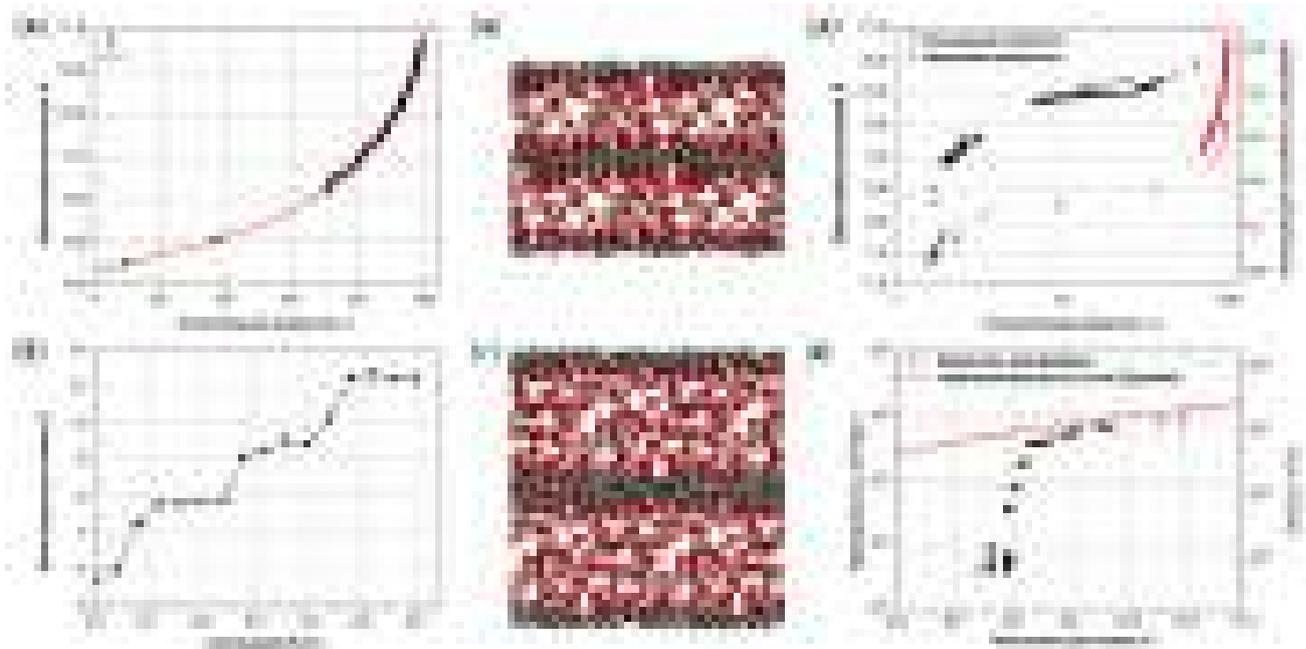


Рисунок 4.46 — Зависимость межслоевого расстояния в оксиде графена от влажности газа в стационарных условиях (а). Красная линия – теоретическое описание экспериментальных данных моделью капиллярной конденсации в упругой щели (уравнение 4.7) с параметрами  $d_0 = 8,0 \text{ \AA}$  и  $P_b = 800 \text{ Па}$ . Зависимость межслоевого расстояния в оксиде графена от количества поглощенной воды, полученная с помощью моделирования структуры оксида графена, интеркалированного водой полуэмпирическими методами (б). Примеры структурных моделей оксида графена, интеркалированного водой с оптимизированной геометрией с межслоевым расстоянием  $d = 8,0 \text{ \AA}$  (в) и  $d = 11,2 \text{ \AA}$  (г). Полная изотерма адсорбции-десорбции для межслоевого расстояния в оксиде графена, полученная в режиме *operando* (д). Шкала абсцисс соответствует влажности пермеата. Экспериментальные данные при  $P_{\text{H}_2\text{O}} > 0,05P_0$  получены при  $P_{\text{H}_2\text{O, сырьевой}} \approx 3130 \text{ Па}$ . Данные при  $P_{\text{H}_2\text{O}} < 0,05P_0$  получены с использованием  $P_{\text{H}_2\text{O, сырьевой}} < 300 \text{ Па}$ . Возможная погрешность в определении влажности по шкале абсцисс не превышает  $0,005P_0$  и определяется повторяемостью показаний датчика влажности. Правая ордината отражает расчетную абсорбционную емкость оксида графена. Зависимость проницаемости мембраны и соответствующих коэффициентов диффузии воды от расстояния между слоями оксида графена (е). Красная линия – теоретические значения проницаемости упругой наноцелевой мембраны для жидкой воды с учетом капиллярного давления (уравнение 4.7). Излом проницаемости при  $d = 9,2 \text{ \AA}$  указывает на изменение механизма массопереноса.

(рисунок 4.46в-г). Для построения модели использовали структуру оксида графена с концентрацией кислородсодержащих групп, определенной по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (54 гидроксильные группы, 8 эпоксидных групп на 100 атомов углерода) [187].

Согласно экспериментальным данным, минимальное межслоевое расстояние в оксиде графена составляет  $\sim 7.2 \text{ \AA}$  (рисунок 4.46д) в тоже время, по результатам моделирования, расстояние между слоями при отсутствии воды составляет  $4.4 \text{ \AA}$ . Данное различие может быть объяснено отсутствием дефектов в моделируемой структуре, которая больше похожа на оксид графена, получаемый по методу Броди [46]. Согласно расчетам, межслоевое расстояние, равное  $7.2 \text{ \AA}$  соответствует содержанию воды около 8 мол. %, при этом между двумя слоями оксида графена содержится один слой молекул воды. Данные расчеты согласуются с ранее опубликованными результатами моделирования [59], которые показали образование одного слоя молекул воды, плотно упакованных между функциональных групп оксида графена с межслоевым расстоянием  $6.9 \text{ \AA}$  при соотношении  $\text{H}_2\text{O}:\text{C}0.13$  и относительном давлении  $0.15P_0$ . Максимально достигнутое значение межслоевого расстояния в ходе экспериментов составило  $11.2 \text{ \AA}$ , что соответствует соотношению  $\text{H}_2\text{O}:\text{ОГ}$   $0.50\text{-}0.60$  г/г. (рисунок 4.46г).

Также было обнаружено дискретное увеличение межслоевого расстояния с ростом количества абсорбированной воды, соответствующее послойному заполнению структуры, однако на экспериментальной зависимости межслоевого расстояния в пленке оксида графена от относительной влажности (4.46а) подобных ступеней не наблюдается. В тоже время, подобные ступени наблюдались на зависимости межслоевого расстояния от относительной влажности при проведении *operando* эксперимента для межслоевых расстояний  $\sim 8 \text{ \AA}$  и  $\sim 10 \text{ \AA}$  (4.46д). Согласно результатам моделирования, данные величины межслоевого расстояния соответствуют двум и трем слоям воды в межслоевом пространстве оксида графена, что, по-видимому, реализуется при адсорбции и десорбции в диапазоне влажности 5-40%. Послойное заполнение структуры может происходить ввиду структурирования молекул воды в межслоевом пространстве оксида графена. Для установления распределения молекул воды в межслоевом пространстве был проведен анализ моделей. В начале каждой ступени абсорбции максимальная плотность атомов кислорода наблюдается в центре межслоевого пространства (рисунок 4.47), в то время как на конце ступени в центре межслоевого про-

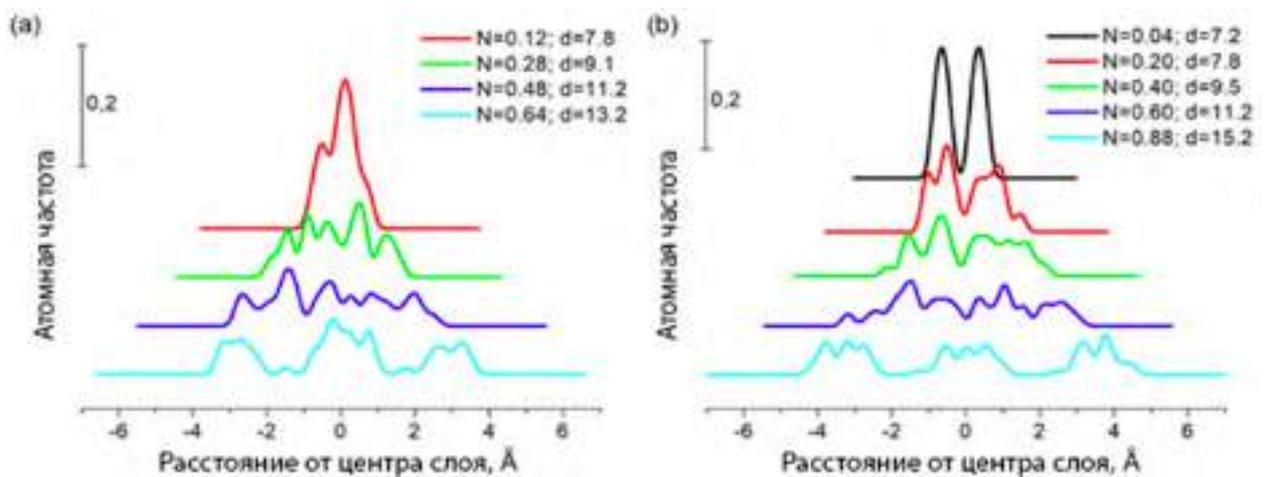


Рисунок 4.47 — Распределение молекул воды в слое оксида графена (координаты атомов кислорода) в зависимости от количества абсорбированной воды.  $N$  — соответствует отношению  $\text{H}_2\text{O}:\text{C}$ ,  $d$  — соответствует межслоевому расстоянию. Данные приведены для крайних точек ступеней на зависимости межслоевого расстояния от соотношений  $\text{H}_2\text{O}$ : (рисунок 4.48б)

странства наблюдается минимум плотности атомов. Кроме того, наблюдается уменьшение расстояние от плоскости оксида графена до ближайших атомов кислорода с  $\sim 2.6\text{Å}$  в начале ступени абсорбции до  $\sim 2.3\text{Å}$  в конце ступени. Таким образом, на каждом шаге, при определенном уровне влажности, происходит внедрение молекулы воды в центр межслоевого расстояния с последующей реорганизацией структуры в более энергетически выгодную. Структурирование вещества в замкнутом субнанометровом пространстве согласуется с данными, опубликованными в работе [164].

Эксперименты по изучению межслоевого расстояния в мембранах оксида графена в режиме эксплуатации были начаты с варьирования парциального давления водяных паров со стороны пермеата, при постоянной влажности сырьевого потока близкой к 100%. Вопреки ожиданиям, серьезного уширения дифракционных отражений не наблюдалось до тех пор, пока не были достигнуты низкие парциальные давления паров воды  $\sim 30$  Па (рисунок 4.47а). При данном парциальном давлении происходит резкий сдвиг дифракционного максимума, полуширина которого оказывается существенно больше, чем полуширина дифракционного максимума для оксида графена с тем же межслоевым расстоянием, находящемся при фиксированной влажности. Зависимость межслоевых расстояний в оксиде графена от парциального давления водяного пара со стороны пермеата имеет вид аналогичный виду изотермы адсорбции-десорбции типа  $\text{H}_2$ , которая характерна

для микропористых тел, имеющих пористую структуру с «бутылочным горлом» (рисунок 4.46д). Реализация изотермы данного типа указывает на ограничение переноса воды через несколько краевых слоев оксида графена на границе графен/пористая подложка. На дифрактограмме данные слои дают вклад в виде небольшого плеча в широких углах, поскольку данных слоев достаточно мало относительно всей толщины мембраны, и они разупорядочены из-за низкого содержания молекул воды. Можно ожидать, что межслоевое расстояние в данных слоях определяется парциальным давлением паров воды со стороны пермеата.

Проницаемость водяных паров в эксперименте рассчитывали исходя из влажности сырьевого потока и пермеата. При высокой относительной влажности исследуемая мембрана демонстрирует огромную проницаемость по воде  $\sim 90000$  л/(м<sup>2</sup>·атм·ч), которая превышает большинство значений проницаемости мембран оксида графена по воде, опубликованных в литературе [104]. Это свидетельствует о реализации механизма капиллярной конденсации молекул воды и их переноса в виде жидкой фазы в межслоевом пространстве оксида графена, что позволяет применять соответствующие теоретические модели для описания транспорта. На зависимости проницаемости мембраны по воде от межслоевого расстояния в оксиде графена наблюдается непрерывное снижение проницаемости с уменьшением межслоевого расстояния до  $\sim 20$  м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·атм·ч) при  $d \sim 9,2$  Å. Дальнейшее уменьшение межслоевого расстояния приводит к резкому уменьшению проницаемости мембраны.

Оценку проницаемости мембраны при реализации капиллярной конденсации осуществляли в предположении течения Пуазейля с учетом величины капиллярного давления:

$$J = \frac{D(d - d_g)^3}{12\mu l} \Delta P = \frac{D(d - d_g)^3}{12\mu l} \frac{4\sigma}{d} \quad (4.8)$$

где  $J$  – поток воды через щелевидную пору,  $D$  – ширина щели,  $\mu$  – вязкость воды,  $\sigma$  – поверхностное натяжение воды,  $l$  – длина диффузионного пути,  $d$  и  $d_g$  – величины межслоевого расстояния в оксиде графена при текущей влажности и при нулевой влажности.

Длина диффузионного пути была оценена исходя предположения о статистическом распределении наноллистов, при котором среднее перекрытие между двумя соседними листами составляет  $\frac{1}{4}$  от среднего размера листа (размер которого составляет 750 нм). Суммарная ширина щелевидной поры, доступной для

диффузии, была оценена, как произведение среднего размера нанолита на плотность листов в одном слое. При оценке длины диффузионного пути значение толщины селективного слоя оксида графена предполагали равным 55 нм. Интересно, что оценка капиллярного давления в щелевидной поре дает значение в сотни МПа [190].

Согласно результатам данных расчетов, при величине межслоевого расстояния больше  $9.2\text{\AA}$ , экспериментальные значения проницаемости достаточно хорошо описываются приближением сплошной среды с учетом лапласовского давления. Некоторое завышение теоретических значений, относительно результатов эксперимента, можно объяснить неточной оценкой длины диффузионного пути. Тем не менее, подобная сходимость результатов позволяет говорить о возможности использования приближения сплошной среды для оценки проницаемости мембран оксида графена при ширине щели, доступной для диффузии, вдвое превышающей межмолекулярное расстояние в жидкости, то есть при нахождении счетного количества слоев воды между слоями оксида графена. При этом, для межслоевых расстояний менее  $9.2\text{\AA}$  описание с использованием модели сплошной среды оказывается неприменимым.

Для описания проницаемости мембран при малых межслоевых расстояниях, были использованы приближения статистической механики. Для этого, с использованием полуэмпирического подхода были рассчитаны энергии переноса молекул воды при величине межслоевого расстояния от  $7.2$  до  $11.2\text{\AA}$ . (Таблица 4.2). Для расчета использовалась оптимизированная геометрия оксида графена с молекулами воды в межслоевом пространстве (рисунок 4.46в, г). После чего находился оптимальный диффузионный путь молекулы воды в межслоевом пространстве при изменении ее у-координаты. В процессе расчета координаты молекул воды и атомов, составляющих оксид графена не были зафиксированы. Оптимизация геометрии проводилась на каждом шаге расчета. Для расчета энергии активации были использованы соответствующие производные энергетических профилей. Величины энергетических барьеров были определены из производных профилей энергии, как величина стандартного отклонения общей энергии системы.

Результаты расчетов демонстрируют уменьшение величины активационного барьера при увеличении межслоевого расстояния от  $7.2\text{\AA}$  до  $9.2\text{\AA}$  (что соответствует соотношению  $\text{H}_2\text{O}:\text{C}0.36$ ), однако при дальнейшем увеличении межслоевого расстояния энергия активации практически не изменяется. Данные

Таблица 4.2 — Характеристические параметры прыжковой диффузии при транспорте молекул воды в межслоевом пространстве оксида графена

Межслоевое расстояние оксида графена, Å	Проницаемость по водяным парам, л/(м <sup>2</sup> ·атм·ч)	Количество поглощенной воды, Н <sub>2</sub> О:С	Энергия активации прыжка, эВ	
			Эксперимент	Модель
7.2	3 · 10 <sup>-5</sup> *	0.08	0.7*	0.75±0.2
8.2	1*	0.2	0.4*	0.5±0.1
8.7	600	0.26	0.33	0.35±0.05
9.2	38000	0.35	0.22	0.25±0.05
11.2	88000	0.56	0.21	0.3±0.05

\* Значения получены путем приближения имеющихся экспериментальных данных к соответствующему расстоянию d.

результаты хорошо объясняются с использованием структур, содержащих слои молекул воды – при межслоевых расстояниях менее 9.2 Å количество слоев воды в структуре оксида графена составляет менее 2, в результате чего перескок молекул между адсорбированными состояниями требует большей энергии. В тоже время, при наличии двух и более слоев воды возмущения, возникающие в системе при диффузии молекул, эффективно гасятся сеткой водородных связей, что снижает энергию активации диффузии.

Для сравнения результатов теоретических расчетов с экспериментом было использовано описание прыжковой диффузии молекул воды между нанолитами, описываемое выражением:

$$J = \frac{L_{jump}}{L} N \cdot f_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (4.9)$$

где  $f_0$  соответствует частоте перескоков молекул воды с соответствующей энергией активации  $E_a$ ,  $N$ – количество молекул воды в слое оксида графена,  $k$ – постоянная Больцмана,  $T$ – температура,  $L_{jump}$ – средняя величина диффузионного прыжка,  $L$ – суммарная длина диффузионного пути в оксиде графена.

Поскольку диффузия молекул воды в оксиде графена сопровождается изменением сетки водородных связей, то частота перескоков может быть оценена, как частота микроволнового поглощения воды – 2.54 ГГц. Некоторое сомнение в выборе частоты здесь может вызвать наличие низкочастотных поступательных колебаний воды на  $\sim 1$  ТГц, обнаруженных с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния и экспериментов по сверхбыстрой динамике. Однако такие

процессы не включают в себя реориентацию молекул и релаксацию координационной сферы, происходящие в гораздо более длительных временных масштабах [197; 203; 207]. Величина энергии активации, рассчитанная из выражения(4.9), резко уменьшается при величине межслоевого расстояния 9.2 Å. Это позволяет говорить о сходимости полученных результатов. На больших межслоевых расстояниях, соответствующих >3 слоям воды в оксиде графена, энергии активации скачка практически идентичны ( $\sim 0,25$  эВ), в то время как изменения проницаемости в основном определяются количеством поглощенной воды. С уменьшением межслоевого расстояния ниже 9,2 Å барьер значительно возрастает, достигая  $\sim 0,75$  эВ при 7,2 Å, что, по теоретическим оценкам, соответствует прямому взаимодействию диффундирующей молекулы воды с функциональными группами оксида графена.

Таким образом, по результатам *in situ* и *in operando* экспериментов было установлено, что механизм транспорта паров воды в оксиде графена определяется 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.

Следует отметить, что покрытие на основе оксида графена может быть использовано для создания барьера непроницаемого для жидкой воды, но проницаемого для ее паров. Действительно, поскольку оксид графена способен удерживать ионы, растворенные в жидкой фазе [202], протекание воды через барьер оксида графена окажется возможным только в случае достаточного перепада давления, превышающего осмотическое давление. Таким образом, в зависимости от баромембранного давления процесс массопереноса через селективный слой оксида графена может быть рассмотрен как нанофильтрация или первапорация. В первом случае часть ионов проходит через барьер, а перепада давления оказывается достаточно для переноса воды в жидкой фазе. Во втором случае воз-

возможным оказывается только испарение воды на выходе из селективного слоя и фазы жидкой воды со стороны пермеата не формируется (рисунок 4.48). Интересно, что переход системы между режимами должен сопровождаться существенным изменением условий тепло- и массопереноса, а также изменением концентрационного профиля растворенных ионов. Кроме того, отсутствие жидкой фазы на стороне пермеата позволяет полностью избежать блокировки каналов мембраны растворенными солями, что может быть эффективно использовано в процессах обессоливания и получения чистой воды.

Для установления механизма массопереноса в композитных мембранах на основе оксида графена было проведено сравнительное тестирование скорости испарения воды через нанопористые мембранные контакторы на основе полипропилена и композиционные мембранные контакторы с селективным слоем оксида графена, толщиной 300 нм (рисунок 4.49). Было показано, что наличие селективного слоя существенно ограничивает массоперенос воды при высоких потоках воздуха со стороны пермеата. Это свидетельствует о функционировании мембранного контактора по механизму первапорации, что также подтверждается отсутствием солевых отложений на внешней поверхности мембраны, эксплуатировавшейся на протяжении двух недель с использованием солевого раствора (35 г/л NaCl, 100 мг/л (Mg+Ca)). Таким образом, нанесение тонкого селективного слоя оксида графена позволяет избежать проникновения жидкости через поры и кристаллизации солей на внешней поверхности, что позволяет в дальнейшем использовать композитные мембраны GO / PP в задачах опреснения морской воды и водоподготовки.

#### **4.6 Анализ эффективности мембранных контакторов в процессах очистки и осушения газа**

Для определения эффективности мембранных контакторов в сравнении с традиционными и мембранными способами подготовки газа был проведен сравнительный анализ технологий. Для корректного сопоставления различных способов извлечения компонентов, а именно удаления кислых газов ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ) и паров воды, были использованы такие параметры, как удельная скорость массопереноса через границу раздела фаз (или мембрану), приведенная к значениям в единицах

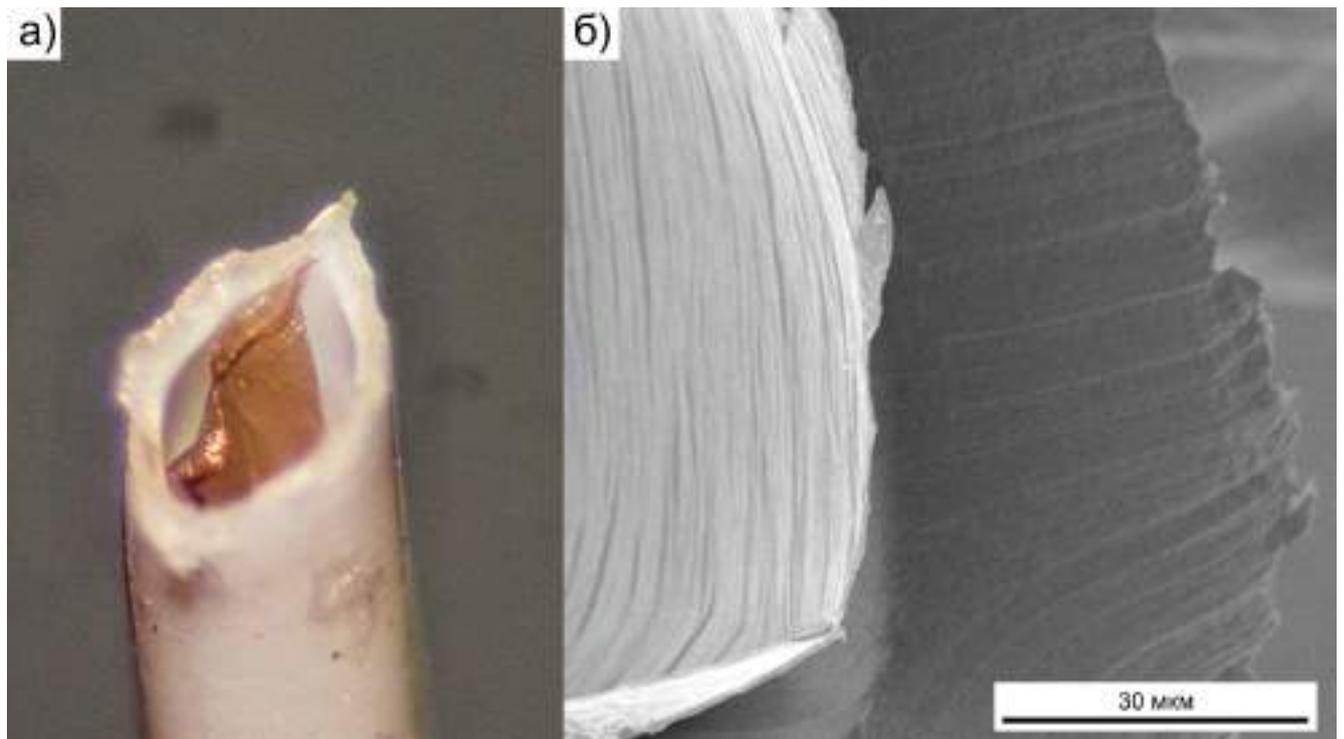


Рисунок 4.48 — Изображения оптической (а) и сканирующей электронной (б) микроскопии среза волоконной мембраны с селективным слоем оксида графена

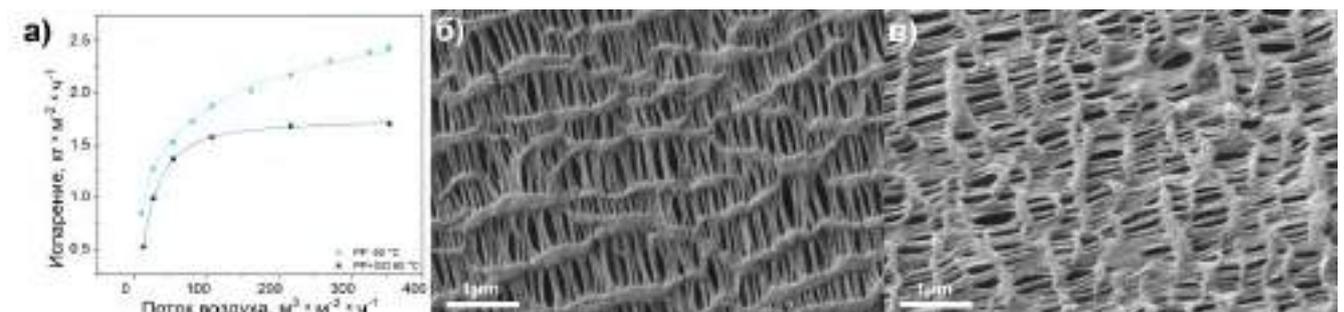


Рисунок 4.49 — Проницаемость нанопористой мембраны на основе полипропилена и композиционной мембраны с тонким (300 нм) селективным слоем оксида графена по парам воды при 60 °С и различных расходах воздуха на стороне пермеата (а). Микрофотографии поверхности нанопористой (б) и композиционной мембраны (в) после длительной (2 недели) эксплуатации с использованием солевого раствора.

[ммоль/(м<sup>2</sup>·с)] и объемная скорость массопереноса [ммоль/(м<sup>3</sup>·с)] нормированная на объем контакторного аппарата. В таблице 4.3 приведен сравнительный анализ технологий, использующих мембранные контакторы с традиционными способами извлечения водных паров и кислых компонентов из природных и попутных нефтяных газов. Интересно отметить, что традиционные методы иллюстрируют гораздо большую скорость массопереноса, нормированную на площадь контакта фаз по сравнению с мембранными методами. Однако, указанный выигрыш в эффективности нивелируется гораздо меньшей площадью контакта в контакторном аппарате. По-видимому, данная особенность связана с диффузионными ограничениями в жидкой фазе абсорбентов, которые слабо влияют на эффективность контакторного устройства при малой удельной площади контакта фаз в аппарате и оказываются существенно более выражены при высокой площади контакта фаз в мембранных способах. В целом мембранные подходы оказываются на порядок эффективнее стандартных контакторных аппаратов за счет гораздо большей удельной поверхности, достигающей 5000 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.

С технической точки зрения наибольшую эффективность для удаления кислых компонентов показывают мембранно-абсорбционные и газоразделительные мембранные методы подготовки газа. Для удаления паров воды наибольшую эффективность показывает комбинированный абсорбционно-рефрижераторный способ.

Интересным оказывается сопоставление эффективности мембранных способов подготовки газа, основанных на газоразделительных полимерных мембранах с селективным слоем и мембранных контакторных устройствах на нанопористых мембранах (Таблица 4.3 и 4.4). Газоразделительные мембранные технологии достигают схожих скоростей массопереноса (с мембранными контакторами) при высоких содержаниях извлекаемых компонентов, однако не могут обеспечить достаточную степень чистоты или осушения газа. Учитывая низкие операционные затраты и отсутствие необходимости пополнения/регенерации абсорбента, мембранные методы газоразделения представляют хорошую альтернативу современным рефрижераторным и абсорбционным методам. В тоже время существенным преимуществом мембранных контакторов является возможность установки систем очистки газа до компрессорных установок, что во многом определяет их технологическую применимость для слабозагрязненных газов низкого давления. К недостаткам метода пертракции можно отнести гораздо более

Таблица 4.3 — Данные по использованию мембранных контакторов на основе полипропилена для извлечения кислых газов

Технология	Абсорбент	Удельная поверхность контактора, м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>	Удельная скорость массопереноса, ммоль/(м <sup>2</sup> ·с)			Удельная скорость массопереноса, моль/(м <sup>3</sup> ·с)		
			CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> O
Абсорбционные способы на основе нанопористых мембранных контакторов	ТЭГ-вода	>3000			0,1			0,3
	МЭА		3,3	11		9,9	33	
	NaOH		3	10		9	30	
Абсорбционно-рефрижераторный способ на основе нанопористых мембранных контакторов	ЭГ-вода	>3000			0,93			2,79
Абсорбционная технология с использованием традиционных контакторных устройств	ТЭГ	~200			7,7 [211]			0,47
	МЭА							
	NaOH		4 [159]			0,3[159]		
Рефрижераторная технология	-	<200						
Газоразделительные мембраны	-	>3000	4	1,72		0.12	0.05	

высокие операционные затраты (энергозатраты и расходные материалы) и нецелесообразность применения при высоких концентрациях кислых газов (более 5%).

Таким образом, эффективность различных мембранных методов во многом определяется исходным содержанием загрязняющих компонентов и необходимой степенью очистки газа. Для полной очистки газа (например, до содержания сероводорода <7 мг/м<sup>2</sup>) предпочтительно использование мембранных контакторных устройств, тогда как для удаления CO<sub>2</sub> из дымовых газов целесообразно применение газоразделительных технологий. При этом, для полной очистки сильно загрязненных газовых потоков целесообразно также рассматривать комбинированные методы, включающие последовательное соединение блоков на газоразделительных полимерных мембранах и мембранных контакторных устройствах.

Для более полного сопоставления технологий, включающих экономическую составляющую, была проведена технико-экономическая оценка мембранных контакторов для систем очистки и осушения газа.

Таблица 4.4 — Сравнительная таблица существующих и предлагаемых технологий очистки ПНГ

Способ очистки	Условия очистки	Остаточное парциальное давление извлекаемых компонентов, Па	Площадь мембраны, м <sup>2</sup>	Капитальные вложения, млн. руб./млн нм <sup>3</sup> /год	Операционные затраты			Преимущества	Недостатки
					Стоимость мембран млн. руб./млн нм <sup>3</sup> /год	Эксплуатация/реактивы млн. руб./млн нм <sup>3</sup> /год	Энергозатраты кВт/ млн нм <sup>3</sup> /год		
Мембранные контакторы (нанопористая мембрана)	Диапазон давлений на входе 2-20атм.  Перепад давления мембране 0 – 1 атм	<<1	100-300	6,75 (0,5)			60- 120	- существенно эффективнее полимерных мембран при подготовке ПНГ с содержанием кислых газов до 1% - возможно снижение содержания H <sub>2</sub> S и CO <sub>2</sub> до <0.0001%	- более высокие операционные затраты на электроэнергию и реактивы (при значительно меньшей стоимости мембран) - нецелесообразен при высоких концентрациях кислых газов >5 об. %
Газоразделительные мембраны (с селективным слоем)	Диапазон давлений на входе 5-50атм.  Перепад давления на мембране 3-20 атм	1-1000 Па	500-2000	11,8 (0,37)			13,8-21	-экономически целесообразен для высоких содержаний кислых газов -простота конструкции -низкое энергопотребление	- существенная стоимость мембраны -долговременная стабильность зависит от присутствия конденсата -существенные потери полезных компонентов -необходимость рекомпрессии пермеата -нецелесообразен при низких содержаниях кислых газов

#### 4.7 Технико-экономическая оценка мембранных контакторов для систем очистки и осушения газов

Технико-экономическая оценка мембранных контакторов для систем очистки и осушения газов Для проведения технико-экономической оценки систем очистки и осушения газа на основе мембранных контакторов в сравнении с традиционными и мембранными технологиями были произведены расчеты капитальных вложений, операционных затрат и экономического эффекта для установок подготовки газа производительностью 600 н.м<sup>3</sup>/ч (5,1 млн. нм<sup>3</sup>/год) с использованием различных технологических схем (на давлении 0,5 МПа). Рассмотренные варианты включали подготовку по конденсируемым компонентам (варианты 1.X) или очистку по кислым компонентам (варианты 2.X). Для проведения расчетов предполагалась полная влагонасыщенность сырьевого газа или содержание кислых компонентов (включая сероводород) 2% об. Расчет производился для выходного потока, обладающего точкой росы -25°С (варианты 1.X) или содержания сероводорода <7 мг/м<sup>3</sup> (варианты 2.X). Рассмотренные технологии включали следующие варианты подготовки газа:

- Вариант 0) Сжигание газа на существующей факельной установке
- Вариант 1.1) Абсорбционное осушение газа на мембранном контакторе с последующей передачей газа в газотранспортную систему. Для регенерации абсорбента в расчете заложено использование сжигания части сырьевого потока.
- Вариант 1.2) Абсорбционно-рефрижераторное осушение газа на мембранном контакторе с последующей передачей газа в газотранспортную систему. Для регенерации абсорбента в расчете заложено использование сжигания части сырьевого потока.
- Вариант 1.3) Абсорбционное осушение газа на насадочной колонне с последующей передачей газа в газотранспортную систему. Для регенерации абсорбента в расчете заложено использование сжигания части сырьевого потока.
- Вариант 1.4) Рефрижераторное осушение газа с последующей передачей газа в газотранспортную систему.
- Вариант 2.1) Абсорбционная очистка газа растворами аминов на мембранном контакторе с последующим сжиганием хвостовых газов. В расчете

заложено использование части сырьевого потока для регенерации абсорбента и сжигания хвостового потока.

- Вариант 2.2) Абсорбционная очистка газа щелочными растворами на мембранном контакторе с последующей закачкой отработанного абсорбента в пласт.
- Вариант 2.3) Абсорбционная очистка газа на насадочной колонне с последующей передачей газа в газотранспортную систему. Для регенерации абсорбента в расчете заложено использование сжигания части сырьевого потока.
- Вариант 2.4) Мембранная очистка газа на газоселективных мембранах на основе модифицированного полидиметилсилоксана (CarboPEEK, Porogen)

Технико-экономические расчеты были проведены с учетом следующих сценарных параметров:

- Внедрение единичной установки производительностью 600  $\text{nm}^3/\text{ч}$  (5,1 млн.  $\text{m}^3/\text{год}$ ) для осушения или очистки природного/попутного газа и сдачи продуктового газа в ГТС. Сдача осушенного газа производится с прогнозной стоимостью газа для сдачи в ГТС для ПАО «Газпром» (4000 руб./тыс.  $\text{m}^3$ ).
- горизонт расчета 20 лет
- ставка дисконтирования 10%
- рост индекса цен производителей до 1,17 в период 5 лет
- Расчет капитальных вложений выполнен исходя из текущей сметной стоимости производства оборудования или закупочной стоимости компонентов и приводится согласно экспертной оценке компании производителя оборудования для нефтегазовой промышленности ГК «ПромТех Инжиниринг».
- Для расчета эксплуатационных затрат использована рыночная стоимость реагентов, материалов и электроэнергии с учетом индекса цен производителей. Замена мембраны производится 1 раз в два года.
- Расчет платежей за выбросы выполнен на основании законодательства РФ согласно методике, представленной в ФЗ от 21.07.2014 N 219-ФЗ (ред. от 26.07.2019) "О внесении изменений в Федеральный закон "Об охране окружающей среды" и отдельные законодательные акты Российской Федерации"

В расчете были учтены платежи за выбросы при сжигании хвостовых газов и проведено экономическое сравнение методов относительно “нулевого” варианта с полным сжиганием газа на факельных установках (используемым в настоящее время на малых месторождениях при неудовлетворительном качестве газа). Чтобы определить практическую применимость предложенных способов в сравнении с традиционными методами были разработаны технологические схемы систем осушения и очистки газа (Рисунки 4.50 — 4.55). Были определены необходимые мощности теплообмена, энергетические мощности для регенерации абсорбента (учитывалась регенерация с использованием нагрева сжигаемым газом) или же энергетические затраты на работу холодильного оборудования (рассчитанные исходя из значений COP для спиральных компрессоров [14]), на основе которых были установлены эксплуатационные затраты на функционирование систем осушения и очистки газа. Эксплуатационное потребление энергии было рассчитано для всех процессов с учетом рекуперативных теплообменников, с учетом потерь тепловой энергии на уровне 10% мощности теплообмена. Требуемый расход тепла на регенерацию рассчитывался как тепловая нагрузка регенерационных колонн. Потери абсорбента в цикле регенерации рассчитывались из материального баланса с использованием программного пакета SimSci PRO/II. Энергопотребление вспомогательного оборудования оценивали исходя из мощности насосов, обеспечивающих заданную циркуляцию абсорбента и требуемой мощности работы агрегатов охлаждения. При расчете эксплуатационных затрат учитывался расход абсорбента (и полная замена 1 раз в год для регенерируемых абсорбентов), а также необходимость замены мембраны (1 раз в два года) для мембранных процессов.

В системах осушения в качестве целевого показателя была использована температура точки росы подготовленного газа  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , соответствующая стандартам для трубопроводного транспорта (СТО Газпром 089-2010) и большинства пневматических систем низкого давления. В качестве сырьевого потока рассматривали влагонасыщенный газ при давлении эксплуатации (1-10 атм). Для уменьшения количества извлекаемой при низких температурах воды была предложена двухконтурная конфигурация, в которой большая часть водяного пара (до 85%) удаляется в первом контуре, использующем жидкую воду в качестве абсорбента. Для абсорбционных способов осушения газа на основе нанопористых мембранных контакторов и абсорбционной колонны в расчете использовали цикл адсорбции-регенерации на основе триэтиленгликоля (насыщенный ТЭГ 95%, 30

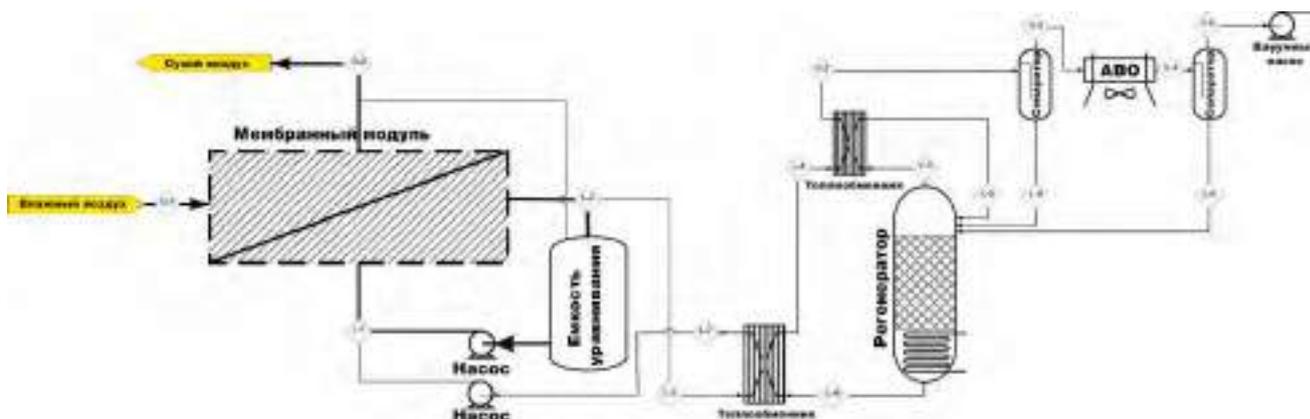


Рисунок 4.50 — Технологическая схема мембранно-абсорбционной системы осушения воздуха с использованием триэтиленгликоля в качестве абсорбента(вариант 1.1). Расчетные параметры реализации системы: насыщенный ТЭГ 95%, 30 °С; обедненный ТЭГ 99,5%, температура регенерации ТЭГ 238°С (1,005 МПа) или 163°С (0.005 МПа), удельная площадь мембранного контактора 3000 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.

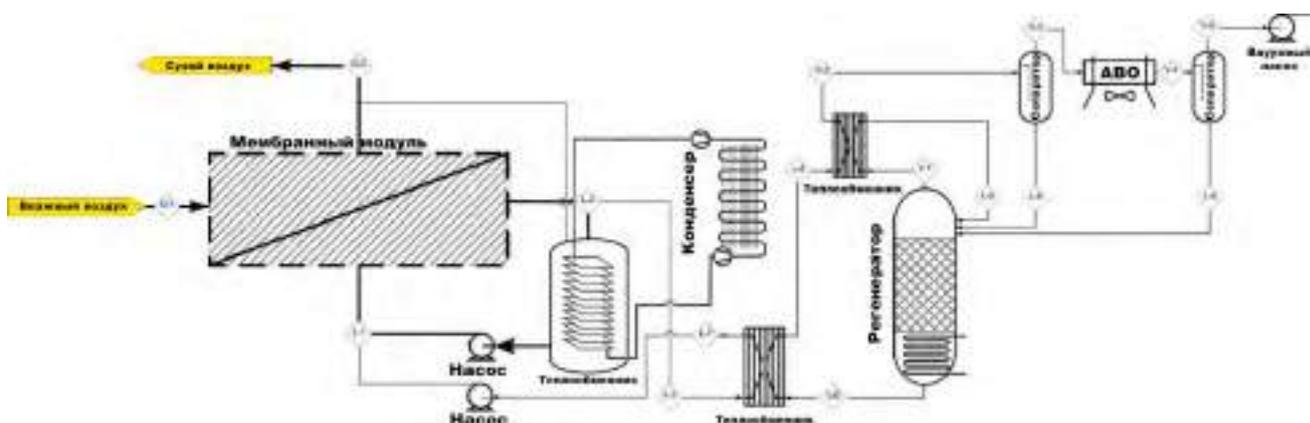


Рисунок 4.51 — Технологическая схема процесса абсорбционно-рефрижераторного осушения газа на мембранном контакторе(вариант 1.2). Расчетные параметры реализации системы: абсорбент – ЭГ 88%, температура -18°С ; насыщенный абсорбент ЭГ 70%, удельная площадь мембранного контактора 3000 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, температура регенерации 124 °С.

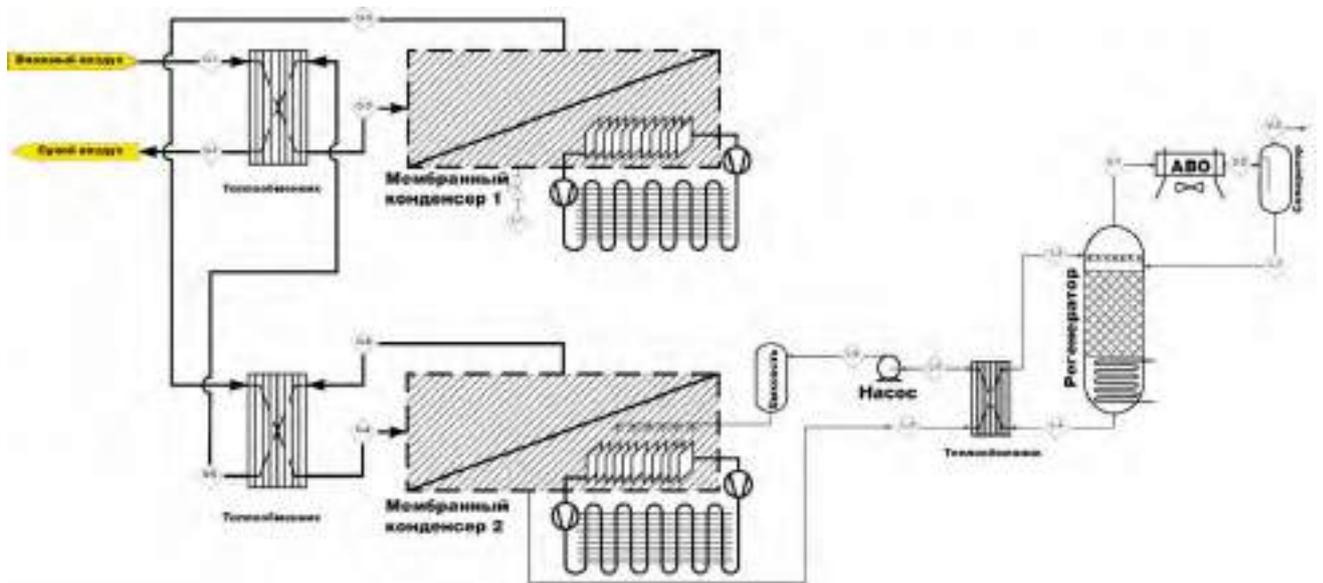


Рисунок 4.52 — Технологическая схема процесса абсорбционно-рефрижераторного осушения газа на мембранном контакторе (вариант 1.2). Расчетные параметры реализации системы: контур первого мембранного конденсерного устройства: абсорбент – вода, температура  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , удельная площадь мембранного контактора  $3000\text{ м}^2/\text{м}^3$ , степень удаления паров воды  $>80\%$ ; контур второго мембранного конденсерного устройства: абсорбент – ЭГ 88%, температура  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; насыщенный абсорбент ЭГ 70%, удельная площадь мембранного контактора  $3000\text{ м}^2/\text{м}^3$ , температура регенерации  $124\text{ }^{\circ}\text{C}$

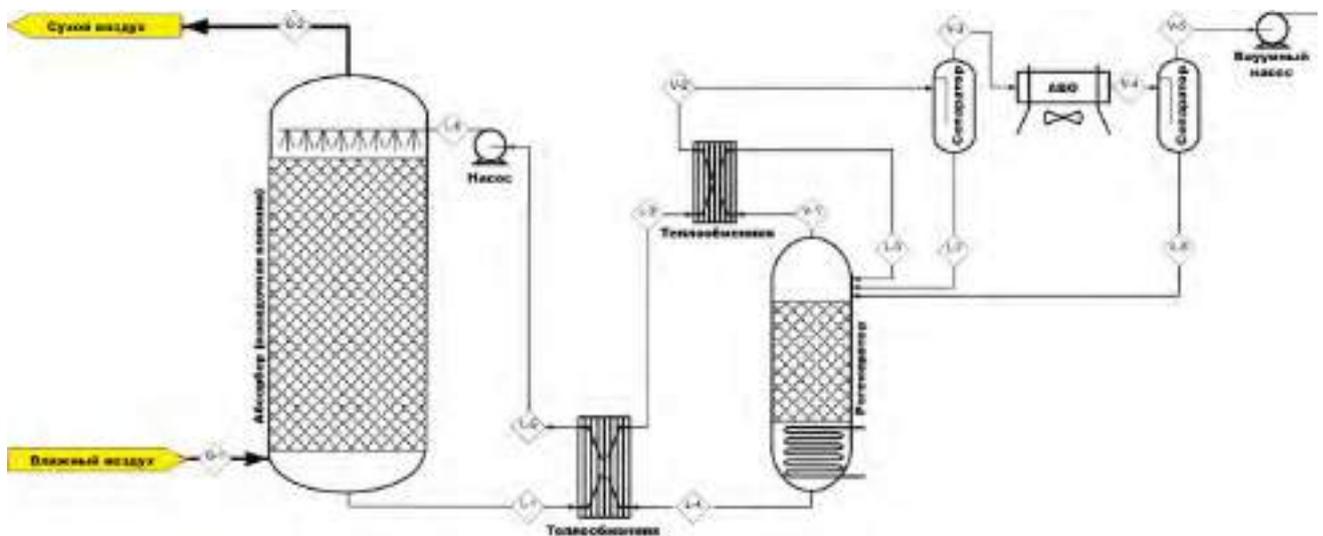


Рисунок 4.53 — Технологическая схема классической абсорбционной системы осушения воздуха с использованием триэтиленгликоля в качестве абсорбента (вариант 1.3). Расчетные параметры реализации абсорбционной системы: насыщенный ТЭГ 95%, 30 ; обедненный ТЭГ 99,5%, температура регенерации ТЭГ  $238\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1,005 МПа) или  $163\text{ }^{\circ}\text{C}$  (0,005 МПа), удельная площадь абсорбера (насадочной колонны)  $200\text{ м}^2/\text{м}^3$

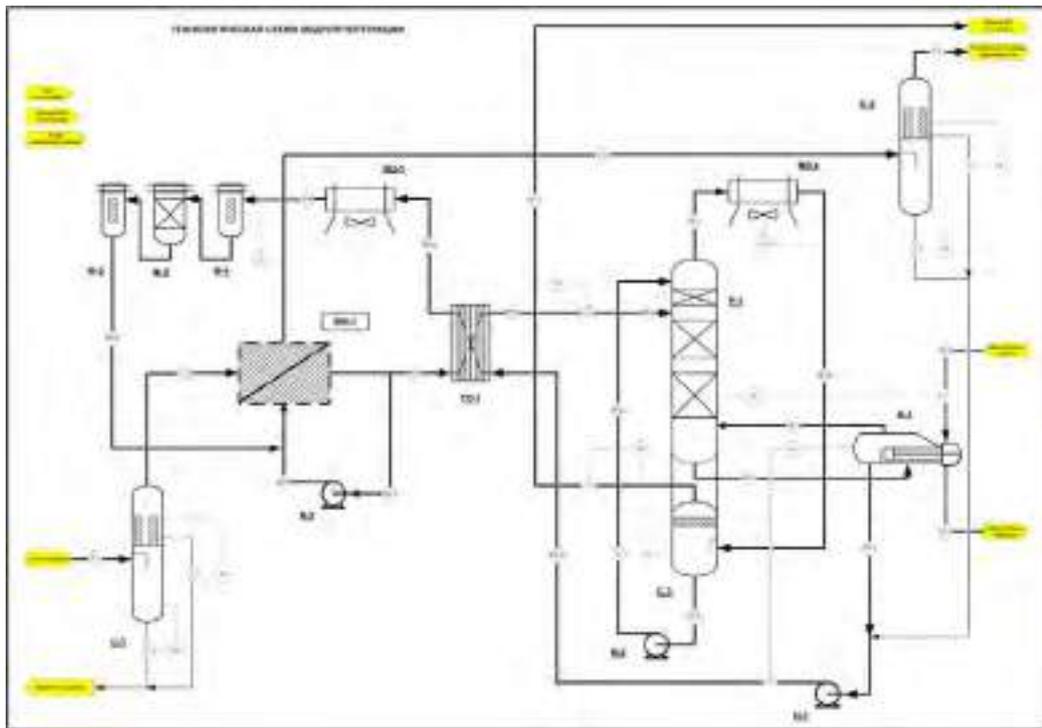


Рисунок 4.54 — Технологическая схема процесса абсорбционной очистки газа на мембранном контакторе с использованием моноэтаноламина в качестве абсорбента (вариант 2.1). Расчетные параметры реализации системы: насыщенный МЭА 0,2 моль/моль, 30 °С; обедненный МЭА 0,02 моль/моль, удельная площадь мембранного контактора 3000 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, температура регенерации МЭА 120 °С.

°С; обедненный ТЭГ 99,5%, 238 °С). Для абсорбционно-рефрижераторного способа на мембранном контакторе использовали цикл адсорбции-регенерации на основе системы вода-этиленгликоль (насыщенный ЭГ 70%, 30 °С; обедненный ЭГ 88%, 124 °С). Аналогичный цикл был использован в расчетах рефрижераторной системы осушения для удаления льда. Полные технические схемы процессов, их параметры, включая температуру и состав потоков, тепловые нагрузки, площадь мембранных конденсаторных теплообменников опубликованы в работе [111].

В качестве целевого показателя систем очистки газа было использовано содержание сероводорода в подготовленном газе, не превышающее 7 мг/м<sup>3</sup>, согласно СТО Газпром 089-2010. В качестве сырьевого потока рассматривали попутный газ с содержанием сероводорода 1,5 % при давлении эксплуатации (2-10 атм). В качестве абсорбентов были рассмотрены моноэтаноламин с циклом адсорбции-регенерации (насыщенный МЭА 0,2 моль/моль, 30 °С; обедненный МЭА 0,02 моль/моль, температура регенерации 120 °С) и раствор 5 М NaOH (насыщенный NaOH 0,9 моль/моль) с последующей утилизацией насыщенного абсорбента в систему поддержания пластового давления. Технические схемы про-

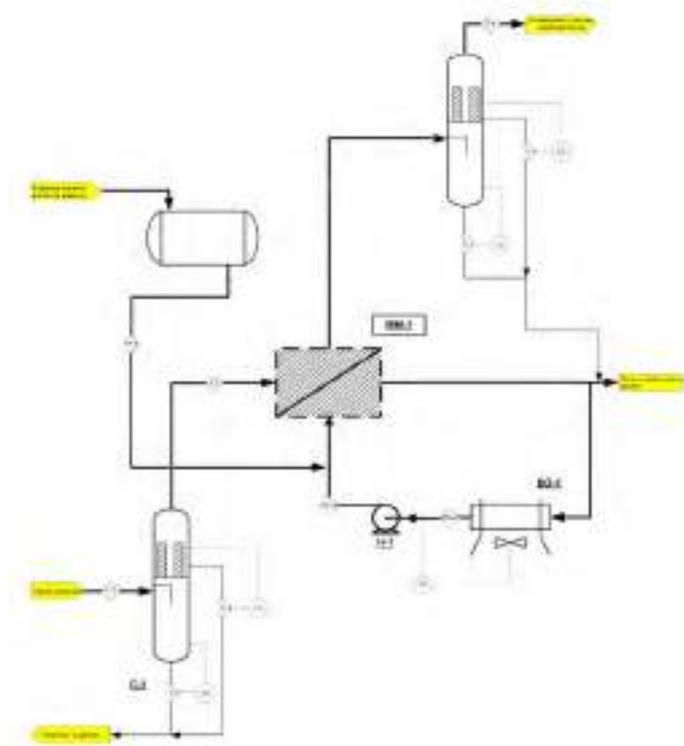


Рисунок 4.55 — Технологическая схема процесса абсорбционной очистки газа на мембранном контакторе с использованием NaOH в качестве абсорбента (вариант 2.2). Расчетные параметры реализации системы: насыщенный NaOH 0,9 моль/моль, 30 °C, удельная площадь мембранного контактора 3000 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, утилизация насыщенного абсорбента в систему ППД

цессов, их параметры, включая температуру и состав потоков, тепловые нагрузки, площадь мембранных контакторов опубликованы в работе [120].

Сравнение капитальных вложений, энергопотребления и эксплуатационных расходов для рассмотренных систем подготовки газа приведено в таблице 4.4.

Согласно сводным данным, комбинированное осушение с охлаждаемым абсорбентом обеспечивает более широкий диапазон допустимых температур точки росы по сравнению с рефрижераторным процессом и более предпочтителен с энергетической точки зрения по сравнению с абсорбционным и адсорбционным осушением. Необходимо отметить, что данная схема позволяет увеличить энергоэффективность процесса осушения до 160% относительно классической рефрижераторной технологии. Это обеспечивается за счет снижения равновесного давления водяного пара над абсорбентом, что позволяет снизить холодопроизводительность цикла и увеличить абсорбционную способность охлажденного абсорбента, который может работать в соотношении C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>O 65:35 (мас.%) для абсорбции и 98:2 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>O (мас.%) в цикле регенерации. Кроме то-

го, высокая теплопроводность и удельная площадь полуволоконных мембранных контакторов на единицу объема позволяет реализовать компактную конструкцию устройств, что значительно влияет на капитальные затраты. Таким образом, предлагаемый способ можно считать перспективным для развития новых технологий осушения, в частности для осушения природных и попутных нефтяных газов при умеренных давлениях. Кроме того, дальнейший анализ низкотемпературных охлаждающих абсорбентов с низкой вязкостью может серьезно расширить возможные области применения процесса. Сравнимая экономическая эффективность достигается на системе абсорбционного осушения газа с использованием нанопористых мембранных контакторов (вариант 1.1.). В данном случае она обеспечивается снижением капитальных вложений и меньшим энергопотреблением относительно традиционных систем.

Анализ экономической эффективности систем очистки газа показывает, что несмотря на существенное возрастание эксплуатационных затрат при использовании щелочных абсорбентов вследствие образования трудно регенерируемых гидрокарбонатных и гидросульфитных растворов, данный способ позволяет серьезно снизить капитальные вложения по сравнению с замкнутым аминовым циклом. При том что утилизация щелочного раствора неудобна на газоперерабатывающих заводах, насыщенный раствор щелочи может закачиваться обратно в нефтяной пласт на месторождениях нефти через систему поддержания пластового давления, что упрощает весь процесс очистки до единственной стадии абсорбции. Кроме того, это сильно сокращает капитальные затраты, поскольку отпадает необходимость в установках регенерации и извлечения сероводорода из абсорбента и преобразования его в элементарную серу. Стоимость этих единиц оказывает большое влияние на общий объем инвестиций и сильно снижает себестоимость продукта. С учетом затрат на расходные материалы (в частности щелочь) капитальные затраты не окупаются при содержании  $H_2S/CO_2 < 5\%$ , однако экономическая эффективность щелочного абсорбента сильно возрастает с уменьшением содержания кислых газов. Кроме того, данный подход также позволяет избавиться от выбросов загрязняющих веществ из десорбционной колонны, делая попутный нефтяной газ практически «зеленым» продуктом [187]. Более того, в отличие от аминовых абсорбентов, щелочные абсорбенты обеспечивают прямую экстракцию меркаптанов за одну стадию, что делает их применимыми для очистки сернистых газов, содержащих RSH.

Использование технологии абсорбционной очистки газа на мембранном контакторе также иллюстрирует преимущество относительно традиционной абсорбционной технологии вследствие снижения капитальных вложений на абсорбционную колонну и существенного увеличения скорости абсорбции кислых компонентов (см. также Таблицу 4.3). В сравнении с мембранной технологией подготовки газа экономическое преимущество достигается при содержании кислых компонентов менее 3% вследствие существенного снижения потерь углеводородных компонентов и меньшей стоимости нанопористой мембраны по сравнению с газоселективными мембранами. Кроме того, использование газоразделительных мембран предполагает предварительное компримирование газа, что существенно увеличивает капитальные затраты на реализацию проекта. Интересно отметить, что увеличение содержания кислых компонентов до 4-5% делает способ мембранного газоразделения более экономически эффективным, тогда как при уменьшении содержания кислых компонентов в газе пропорционально возрастает экономическая эффективность использования способа мембранно-абсорбционной очистки. Чистый дисконтированный доход (EMV) систем подготовки газа на основе нанопористых мембранных контакторов составляет 167-207 млн. руб (в сравнении с вариантом без дополнительных инвестиций), а соответствующий срок окупаемости промышленных установок 2-3 года.

Таким образом использование нанопористых мембранных контакторов в процессах осушения и очистки газов позволяет обеспечить как технологические, так и экономические преимущества, что делает целесообразным внедрение данных подходов в промышленной подготовке газов. Работоспособность технологии очистки попутных нефтяных газов от сероводорода и углекислого газа была подтверждена при проведении промышленных испытаний (Нефтегорский газоперерабатывающий завод ПАО «НК «Роснефть», 08.2017; УПСВ Гаршино ПАО «Оренбургнефть», 10-11.2019; 10-12.2022).

Таблица 4.5 — Сравнительная характеристика экономической эффективности применения различных схем осушения и очистки газа производительностью 600 нм<sup>3</sup>/ч. Условия расчета для систем осушения: сырьевой газ – влагосодержание 100%, подготовленный газ – ТТР = -25 °С. Условия расчета для систем очистки: содержание кислых компонентов в сырьевом газе – 2%, в подготовленном газе - <7 мг/м<sup>3</sup>. Горизонт расчета 20 лет.

Технология подготовки	Вариант	Технология	Абсорбент	Уровень полезного использования газа, %	Капитальные вложения, млн. руб	Эксплуатационные затраты, млн. руб/год			Денежный поток, млн. руб/год		Общий дисконтированный доход (NPV), млн. руб	Вероятность успешной реализации, %	Чистый дисконтированный доход (EMV), млн. руб	Дисконтированный срок окупаемости, лет
						Электроэнергия, (кВт)	Расходные материалы	замены мембраны	Сдача газа в ГТС	Платежи за выбросы				
-	0	Сжигание газа на существующей факельной установке		0	0	0	0	0	0,00	14,71	-161,8	100%	-161,8	-
осушение	1.1	Абсорбционное осушение газа на мембранном контакторе	ТЭГ-вода		115	0,42 (14)	0,9	1,79	22	0,74	219,4	95%	202,6	2
	1.2	Абсорбционно-рефрижераторное осушение газа на мембранном контакторе	ЭГ-вода		120	0,35 (11,5)	1,15	1,79	22,8	0,25	225,0	95%	207,7	2
	1.3	Абсорбционное осушение газа (насадочная колонна)	ТЭГ-вода		130	0,48 (16)	0,9	0	22	0,74	212,2	95%	195,1	3
	1.4	Рефрижераторное осушение газа	ЭГ-вода		125	0,39 (13)	1,25	0	22,8	0,25	226,9	95%	209,3	3
очистка	2.1	Абсорбционная очистка газа на мембранном контакторе	МЭА		140	0,42 (14)	0,27	1,79	21,5	1,95	183,2	95%	167,0	4
	NaOH			104	0,42 (14)	8,98	1,79	23,2	0,00	160,3	95%	147,1	3	
	2.3	Абсорбционная очистка газа на насадочной колонне	МЭА		150	0,42 (14)	0,56	0	21,5	1,95	178,5	95%	162,1	4
	2.4	Мембранная очистка газа на газоселективных мембранах	-		130	0,54 (18)	0,71	3,57	20,6	2,09	168,6	95%	153,6	4

## 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  $-15^{\circ}\text{C}$  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  $-30^{\circ}\text{C}$  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  $7 \text{ мг/м}^3$  для  $\text{H}_2\text{S}$  и менее 0,01% для  $\text{CO}_2$  с использованием растворов моноэтаноламина и  $\text{NaOH}$  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 литературы

1. 2 - General Engineering and Science [Текст] // / под ред. W. C. Lyons, G. J. B. T. .-. S. H. o. P. Plisga, N. G. E. ( Edition). — Burlington : Gulf Professional Publishing, 2004. — С. 1—139.
2. A review of membrane-based air dehumidification [Текст] / B. Yang [и др.] // Indoor and Built Environment. — 2013. — Сент. — Т. 24, № 1. — С. 11—26.
3. A Study of the Mass Transfer of CO<sub>2</sub> through Different Membrane Materials in the Membrane Gas Absorption Process [Текст] / J. Franco [и др.] // Separation Science and Technology. — 2008. — Янв. — Т. 43, № 2. — С. 225—244.
4. Absorption of carbon dioxide by mixed piperazine–alkanolamine absorbent in a plasma-modified polypropylene hollow fiber contactor [Текст] / S.-H. Lin [и др.] // Journal of Membrane Science. — 2009. — Т. 333, № 1. — С. 30—37.
5. Advanced thin zeolite/metal flat sheet membrane for energy efficient air dehumidification and conditioning [Текст] / R. Xing [и др.] // Chemical Engineering Science. — 2013. — Дек. — Т. 104. — С. 596—609.
6. Advances in CO<sub>2</sub> capture technology: A patent review [Текст] / B. Li [и др.] // Applied Energy. — 2013. — Февр. — Т. 102. — С. 1439—1447.
7. *Alcheikhhamdon, Y.* Natural gas quality enhancement: A review of the conventional treatment processes, and the industrial challenges facing emerging technologies [Текст] / Y. Alcheikhhamdon, M. Hoorfar. — 2016.
8. *Amaral, R. A.* Performance evaluation of composite and microporous gas–liquid membrane contactors for CO<sub>2</sub> removal from a gas mixture [Текст] / R. A. Amaral, A. C. Habert, C. P. Borges // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. — 2016. — Т. 102. — С. 202—209.
9. Aminosilane cross-linked poly ether-block-amide PEBAХ 2533: Characterization and CO<sub>2</sub> separation properties [Текст] / H. Sanaeepur [и др.] // Korean Journal of Chemical Engineering. — 2019. — Авг. — Т. 36. — С. 1339—1349.
10. An Overview of Adsorbents in the Rotary Desiccant Dehumidifier for Air Dehumidification [Текст] / W. Wang [и др.] // Drying Technology. — 2013. — Сент. — Т. 31, № 12. — С. 1334—1345.

11. *Atchariyawut, S.* Separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> by using gas-liquid membrane contacting process [Текст] / S. Atchariyawut, R. Jiratananon, R. Wang // JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE. — PO BOX 211, 2007. — Т. 304, № 1/2. — С. 163—172.
12. *Bahadori, A.* New model calculates solubility of light Alkanes in triethylene glycol [Текст] / A. Bahadori // Petroleum Chemistry. — 2009.
13. *Bahadori, A.* New model predicts solubility in glycols [Текст] / A. Bahadori // Oil and Gas Journal. — 2007.
14. *Bahadori, A.* Rapid estimation of equilibrium water dew point of natural gas in TEG dehydration systems [Текст] / A. Bahadori, H. B. Vuthaluru // Journal of Natural Gas Science and Engineering. — 2009.
15. *Baker, R. W.* Future Directions of Membrane Gas Separation Technology [Текст] / R. W. Baker // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2002. — Март. — Т. 41, № 6. — С. 1393—1411.
16. *Baker, R. W.* Natural gas processing with membranes: An overview [Текст] / R. W. Baker, K. Lokhandwala. — 04.2008.
17. *Baker, R. W.* Gas separation membrane materials: A perspective [Текст] / R. W. Baker, B. T. Low // Macromolecules. — 2014. — Т. 47, № 20. — С. 6999—7013.
18. *Barbe, A. M.* Surface Morphology Changes During Initial Usage of Hydrophobic, Microporous Polypropylene Membranes [Текст] / A. M. Barbe, P. A. Hogan, R. A. Johnson // Journal of Membrane Science. — 2000. — Июль. — Т. 172. — С. 149—156.
19. *Brandt, W. W.* Model calculation of the temperature dependence of small molecule diffusion in high polymers [Текст] / W. W. Brandt // Journal of Physical Chemistry. — 1959.
20. *Breck, D.* Zeolite molecular sieves. Structure, chemistry and use [Текст] / D. Breck. — John Wiley, Sons, 1974. — С. 1—780.
21. *Buchsteiner, A.* Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering [Текст] / A. Buchsteiner, A. Lerf, J. Pieper // Journal of Physical Chemistry B. — 2006. — Ноябрь. — Т. 110, № 45. — С. 22328—22338.

22. *Buldakov, D.* Anodic Alumina Memranes for Separation Processes in Liquid Media [Текст] / D. Buldakov, D. Petukhov, A. Eliseev // *Procedia Engineering*. — 2012. — Т. 44. — С. 1706—1707.
23. *Burggraaf, A. J.* Fundamentals of inorganic membrane science and technology [Текст] / A. J. Burggraaf, L. Cot // *Membrane Science and Technology*. — 1996.
24. *Chatterjee, G.* Poly(ether urethane) and poly(ether urethane urea) membranes with high H<sub>2</sub>S/CH<sub>4</sub> selectivity [Текст] / G. Chatterjee, A. Houde, S. Stern // *Journal of Membrane Science*. — 1997. — Ноябрь. — Т. 135, № 1. — С. 99—106.
25. *Chi, C. W.* Gas purification by adsorption [Текст] / C. W. Chi, H. Lee. — *AIChE Symp. Ser.* 64, 1973. — С. 95.
26. *Choi, J.-G.* Surface Diffusion of Adsorbed Molecules in Porous Media: Monolayer, Multilayer, and Capillary Condensation Regimes [Текст] / J.-G. Choi, D. D. Do, H. D. Do // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — 2001. — Сентябрь. — Т. 40, № 19. — С. 4005—4031.
27. *Choudhary, V. R.* Shuttlecock-shuttlebox model for shape selectivity of medium-pore zeolites in sorption and diffusion [Текст] / V. R. Choudhary, D. B. Akolekar // *Journal of Catalysis*. — 1989. — Т. 117, № 2. — С. 542—548.
28. Closed-loop spray drying solutions for energy efficient powder production [Текст] / S. N. Moejes [и др.] // *INNOVATIVE FOOD SCIENCE & EMERGING TECHNOLOGIES. — THE BOULEVARD*, 2018. — Т. 47. — С. 24—37.
29. CO<sub>2</sub> separation from humidified ternary gas mixtures using a polydecylmethylsiloxane composite membrane [Текст] / A. Brunetti [и др.] // *Fuel Processing Technology*. — Netherlands, 2020. — Т. 210. — С. 106550.
30. Comparative analysis of CO<sub>2</sub> separation from flue gas by membrane gas absorption technology and chemical absorption technology in China [Текст] / S. Yan [и др.] // *Energy Conversion and Management*. — 2008. — Т. 49, № 11. — С. 3188—3197.
31. Comparative study of structure and permeability of porous oxide films on aluminum obtained by single- and two-step anodization [Текст] / D. I. Petukhov [и др.] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. — 2013. — Т. 5, № 16. — С. 7819—7824.

32. Comparison of self-standing and supported graphene oxide membranes prepared by simple filtration: Gas and vapor separation, pore structure and stability [Текст] / С. Athanasekou [и др.] // Journal of Membrane Science. — 2017.
33. Condensation studies in gas permeable membranes [Текст] / Y. Fang [и др.] // Journal of Membrane Science. — 2004.
34. Conditioning of associated petroleum gas using capillary condensation technique with asymmetric microporous anodic alumina membranes (Russian) [Текст] / E. S. Pyatkov [и др.] // Neftyanoe khozyaystvo - Oil Industry. — 2016. — Т. 2016, № 05. — С. 82—85.
35. *Constantinou, A.* CO<sub>2</sub> Absorption in Polytetrafluoroethylene Membrane Microstructured Contactor Using Aqueous Solutions of Amines [Текст] / A. Constantinou, S. Barrass, A. Gavriilidis // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2014. — Февр. — Т. 53. — С. 9236—9242.
36. Controlling Factor of Self-Ordering of Anodic Porous Alumina [Текст] / S. Ono [и др.] // Journal of The Electrochemical Society. — 2004. — Т. 151, № 8. — В473.
37. Crystallography-Induced Correlations in Pore Ordering of Anodic Alumina Films [Текст] / I. V. Roslyakov [и др.] // Journal of Physical Chemistry C. — 2016. — Сент. — Т. 120, № 35. — С. 19698—19704.
38. *Davis, M. E.* Zeolites from a Materials Chemistry Perspective [Текст] / M. E. Davis // Chemistry of Materials. — 2014. — Янв. — Т. 26, № 1. — С. 239—245.
39. *DeMontigny, D.* Comparing the Absorption Performance of Packed Columns and Membrane Contactors [Текст] / D. DeMontigny, P. Tontiwachwuthikul, A. Chakma // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2005. — Июль. — Т. 44, № 15. — С. 5726—5732.
40. *DeMontigny, D.* Using polypropylene and polytetrafluoroethylene membranes in a membrane contactor for CO<sub>2</sub> absorption [Текст] / D. DeMontigny, P. Tontiwachwuthikul, A. Chakma // Journal of Membrane Science. — 2006. — Т. 277, № 1. — С. 99—107.
41. Desalination and Nanofiltration through Functionalized Laminar MoS<sub>2</sub> Membranes [Текст] / W. Hirunpinyopas [и др.] // ACS Nano. — 2017. — Окт. — Т. 11, № 11. — С. 11082—11090.

42. Differential Permeation of Hydrogen Sulfide through a Microporous Vycor-Type Glass Membrane in the Separation System of Hydrogen and Hydrogen Sulfide [Текст] / T. Kameyama [и др.] // Separation Science and Technology. — 1979. — Дек. — Т. 14, № 10. — С. 953—957.
43. *Dindore, V. Y.* Gas–liquid mass transfer in a cross-flow hollow fiber module: Analytical model and experimental validation [Текст] / V. Y. Dindore, G. F. Versteeg // International Journal of Heat and Mass Transfer. — 2005. — Т. 48, № 16. — С. 3352—3362.
44. *Dong, W. Y.* Pervaporative dehydration of diethylene glycol through a hollow fiber membrane [Текст] / W. Y. Dong, S. H. Kong // Journal of Applied Polymer Science. — 2013.
45. *Donohue, M. D.* Permeation Behavior of Carbon Dioxide-Methane Mixtures in Cellulose Acetate Membranes [Текст] / M. D. Donohue, B. S. Minhas, S. Y. Lee // Journal of Membrane Science. — 1989. — Март. — Т. 42. — С. 197—214.
46. Dynamics of Water Intercalated in Graphite Oxide [Текст] / S. Cervený [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2010. — Февр. — Т. 114, № 6. — С. 2604—2612.
47. Effect of annealing on the morphology of porous polypropylene hollow fiber membranes [Текст] / S. W. Han [и др.] // Macromolecular Research. — 2014. — Т. 22, № 6. — С. 618—623.
48. Effect of Composition and Structure of Aqueous Monoethanolamine Solutions on Carbon Dioxide Sorption and Desorption in Purification of Gas Mixtures [Текст] / E. G. Novitskii [и др.] // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2018. — Май. — Т. 91, № 5. — С. 813—821.
49. Effect of Fabrication and Operation Conditions on CO<sub>2</sub> Separation Performance of PEO–PA Block Copolymer Membranes [Текст] / Y. Wang [и др.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2015. — Июль. — Т. 54, № 29. — С. 7273—7283.
50. Effects of activators on mass-transfer enhancement in a hollow fiber contactor using activated alkanolamine solutions [Текст] / J.-G. Lu [и др.] // Journal of Membrane Science. — 2007. — Т. 289, № 1. — С. 138—149.

51. Effects of annealing on structure and deformation mechanism of isotactic polypropylene film with row-nucleated lamellar structure [Текст] / Z. Ding [и др.] // Journal of Applied Polymer Science. — 2013. — Ноябрь. — Т. 130, № 3. — С. 1659—1666.
52. Electrochemical Detection of Barrier Layer Removal for Preparation of Anodic Alumina Membranes with High Permeance and Mechanical Stability [Текст] / E. S. Pyatkov [и др.] // Inorganic Materials: Applied Research. — 2018. — Т. 9, № 1. — С. 82—87.
53. *Engell, H. J. L. Young, Anodic Oxide Films, Academic Press London und New York 1961. 377 Seiten mit Bildern. Preis: 70 s [Текст] / H. J. Engell, J. L. Young // Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. T. 66. — Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1962. — С. 282.*
54. Enhanced gas separation factors of microporous polymer constrained in the channels of anodic alumina membranes [Текст] / E. Chernova [и др.] // Scientific Reports. — 2016. — Август. — Т. 6, № 1. — С. 31183.
55. Evolution of pore ordering during anodizing of aluminum single crystals: In situ small-angle X-ray scattering study [Текст] / I. V. Roslyakov [и др.] // Journal of Physical Chemistry C. — 2021. — Май. — Т. 125, № 17. — С. 9287—9295.
56. Experimental and Theoretical Study of Enhanced Vapor Transport through Nanochannels of Anodic Alumina Membranes in a Capillary Condensation Regime [Текст] / D. I. Petukhov [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2016. — Май. — Т. 120, № 20. — С. 10982—10990.
57. Experimental studies on simultaneous removal of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> in a polypropylene hollow fiber membrane contactor [Текст] / Y. Lv [и др.] // Applied Energy. — 2012. — Т. 97. — С. 283—288.
58. Experimental study on the separation of CO<sub>2</sub> from flue gas using hollow fiber membrane contactors without wetting [Текст] / S. p. Yan [и др.] // Fuel Processing Technology. — 2007. — Май. — Т. 88, № 5. — С. 501—511.
59. Extraordinary water adsorption characteristics of graphene oxide [Текст] / B. Lian [и др.] // Chemical Science. — 2018. — Т. 9, № 22. — С. 5106—5111.
60. Fabrication and characterization of superhydrophobic polypropylene hollow fiber membranes for carbon dioxide absorption [Текст] / Y. Lv [и др.] // Applied Energy. — 2012. — Т. 90, № 1. — С. 167—174.

61. Fabrication of microporous membranes from melt extruded polypropylene precursor films via stretching: Effect of annealing [Текст] / S. Wang [и др.] // Chinese Journal of Polymer Science. — 2015. — Т. 33, № 7. — С. 1028—1037.
62. *Farjami, M.* Modeling and simulation of CO<sub>2</sub> removal in a polyvinylidene fluoride hollow fiber membrane contactor with computational fluid dynamics [Текст] / M. Farjami, A. Moghadassi, V. Vatanpour // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. — 2015. — Дек. — Т. 98. — С. 41—51.
63. Flue Gas Dehydration Using Polymer Membranes [Текст] / H. Sijbesma [и др.] // Journal of Membrane Science. — 2008. — Апр. — Т. 313. — С. 263—276.
64. Formation and characterization of supported microporous ceramic membranes prepared by sol-gel modification techniques [Текст] / R. S. A. de Lange [и др.] // Journal of Membrane Science. — 1995. — Т. 99, № 1. — С. 57—75.
65. Formation of stable crystalline connecting bridges during the fabrication of polypropylene microporous membrane [Текст] / L. Caihong [и др.] // Polymer Bulletin. — 2013. — Т. 70, № 4. — С. 1353—1366.
66. *Freeman, B.* Synthesis and Gas Permeability of Hyperbranched and Cross-linked Polyimide Membranes [Текст] / B. Freeman, Y. Yampolskii. — 2010. — С. 3—27.
67. *Fujita, H.* Diffusion in polymer-diluent systems [Текст] / H. Fujita // Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung. — 1961.
68. Gas and Vapor Transport Properties of Perfluoropolymers In Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation [Текст] / T. Merkel [и др.]. — 2020. — ЯНВ.
69. Gas-liquid absorption in industrial cross-flow membrane contactors: Experimental and numerical investigation of the influence of transmembrane pressure on partial wetting [Текст] / V. Fougerit [и др.] // Chemical Engineering Science. — 2017. — Т. 170. — С. 561—573.
70. *George, S. C.* Transport phenomena through polymeric systems [Текст] / S. C. George, S. Thomas // Progress in Polymer Science. — 2001. — Авг. — Т. 26, № 6. — С. 985—1017.

71. *Ghasem, N.* Effect of PVDF concentration on the morphology and performance of hollow fiber membrane employed as gas-liquid membrane contactor for CO<sub>2</sub> absorption [Текст] / N. Ghasem, M. Al-Marzouqi, A. Duidar // SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY. — PO BOX 211, 2012. — Т. 98. — С. 174—185.
72. *Goharshadi, E. K.* Investigation of graphene oxide nanosheets dispersion in water based on solubility parameters: a molecular dynamics simulation study [Текст] / E. K. Goharshadi, G. Akhlamadi, S. J. Mahdizadeh // RSC Advances. — 2015.
73. Graphene oxide membranes with high permeability and selectivity for dehumidification of air [Текст] / Y. Shin [и др.] // Carbon. — 2016. — Сент. — Т. 106. — С. 164—170.
74. Graphene oxide papers with high water adsorption capacity for air dehumidification [Текст] / R. Liu [и др.] // Scientific Reports. — 2017. — Дек. — Т. 7, № 1. — С. 9761.
75. Growth of Porous Anodic Alumina on Low-Index Surfaces of Al Single Crystals [Текст] / I. V. Roslyakov [и др.] // Journal of Physical Chemistry C. — 2017. — Дек. — Т. 121, № 49. — С. 27511—27520.
76. *Herzog, H.* The Kvaerner Membrane Contactor: lessons from a case study in how to reduce capture costs [Текст] / H. Herzog, O. Falk-Pedersen. — 2000.
77. Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina [Текст] / A. P. Li [и др.] // Journal of Applied Physics. — 1998. — Нояб. — Т. 84, № 11. — С. 6023.
78. *Hillock, A.* Cross-Linkable Polyimide Membrane for Natural Gas Purification and Carbon Dioxide Plasticization Reduction [Текст] / A. Hillock, W. Koros // Macromolecules. — 2007. — Янв. — Т. 40.
79. Hollow fiber membrane contactor for hydrogen sulfide odor control [Текст] / N. Bouci [и др.] // AIChE JOURNAL. — 111 RIVER ST, 2008. — Т. 54, № 1. — С. 122—131.
80. Hydrogen Sulfide Adsorption by Iron Oxides and Their Polymer Composites: A Case-Study Application to Biogas Purification [Текст] / C. Costa [и др.] // Materials. — 2020. — Т. 13, № 21.

81. Impact of DEA solutions with and without CO<sub>2</sub> loading on porous polypropylene membranes intended for use as contactors [Текст] / R. Wang [и др.] // Journal of Membrane Science - J MEMBRANE SCI. — 2004. — Февр. — Т. 229, № 1. — С. 147—157.
82. Improved synthesis of graphene oxide [Текст] / D. C. Marcano [и др.] // ACS Nano. — 2010.
83. Improving the design of helical vortex generator with CFD-analysis (in Russian) [Текст] / R. F. Akhmetov [и др.] // Technical Sciences. — 2015.
84. Influence of heat-setting temperature on the properties of a stretched polypropylene microporous membrane [Текст] / L. Caihong [и др.] // Polymer International. — 2014. — Март. — Т. 63, № 3. — С. 584—588.
85. Influence of pH on gas phase controlled mass transfer in a membrane contactor for hydrogen sulphide absorption [Текст] / A. Esquiroz-Molina [и др.] // Journal of Membrane Science. — 2013. — Т. 427. — С. 276—282.
86. Influence of processing strategies on porosity and permeability of  $\beta$  nucleated isotactic polypropylene stretched films [Текст] / G. T. Offord [и др.] // Polymer. — 2013. — Т. 54, № 11. — С. 2796—2807.
87. Influence of Stretching on the Performance of Polypropylene-Based Microporous Membranes [Текст] / A. Saffar [и др.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2014. — Сент. — Т. 53, № 36. — С. 14014—14021.
88. Intermolecular interactions in target organophilic pervaporation through the films of amorphous Teflon AF2400 [Текст] / A. Polyakov [и др.] // Journal of Membrane Science. — 2006. — Июнь. — Т. 277. — С. 108—119.
89. *Jia, J.* Evolution of crystallinity and of crystallographic orientation in isotactic polypropylene during rolling and heat treatment [Текст] / J. Jia, D. Raabe // European Polymer Journal. — 2006. — Т. 42, № 8. — С. 1755—1766.
90. *Jones, R. H.* Thermal histories of CO<sub>3</sub> chondrites: Application of olivine diffusion modelling to parent body metamorphism [Текст] / R. H. Jones, D. C. Rubie // Earth and Planetary Science Letters. — 1991. — Сент. — Т. 106, № 1—4. — С. 73—86.
91. *K., S.* Handbook of industrial membranes [Текст] / S. K. — 2nd. — Oxford : Elsevier Science Publishers Ltd., 1996. — С. 904.

92. *Kidnay, A. J.* Fundamentals of Natural Gas Processing [Текст] / A. J. Kidnay, A. J. Kidnay, W. R. Parrish. — 2006.
93. *Kim, M.* PEBAX-1657/Ag nanoparticles/7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane complex for highly permeable composite membranes with long-term stability [Текст] / M. Kim, S. W. Kang // Scientific Reports. — 2019. — Дек. — Т. 9, № 1. — С. 4266.
94. *Kohl, A. L.* Gas purification. [Текст] / A. L. Kohl, R. ( B. Nielsen. — Gulf Pub, 1997. — С. 1395.
95. *Kulprathipanija, S.* US Patent 5127925 [Текст] / S. Kulprathipanija, R. Neuzil, N. Li. — 1992.
96. Large-Scale Fabrication of Ordered Nanoporous Alumina Films with Arbitrary Pore Intervals by Critical-Potential Anodization [Текст] / S. Z. Chu [и др.] // Journal of The Electrochemical Society. — 2006. — Т. 153, № 9. — В384.
97. *Lee, K. P.* Water flow enhancement in hydrophilic nanochannels [Текст] / K. P. Lee, H. Leese, D. Mattia // Nanoscale. — 2012.
98. *Lee, K.-H. H.* The transport of condensible vapors through a microporous vycor glass membrane [Текст] / К.-H. H. Lee, S.-T. T. Hwang // Journal of Colloid And Interface Science. — 1986. — Т. 110, № 2. — С. 544—555.
99. *Li, J.-L. J. I.* Review Of CO<sub>2</sub> absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors [Текст] / J.-L. J. I. Li, B.-H. B.-H. Chen // Separation and Purification Technology. — 2005. — Февр. — Т. 41, № 2. — С. 109—122.
100. *Lightfoot, E.* Membrane separations technology: Principles and applications [Текст] / E. Lightfoot // Chemical Engineering Science. — 1996. — Янв. — Т. 51, № 2. — С. 325—326.
101. *Liu, X. H.* Mass transfer performance comparison of two commonly used liquid desiccants: LiBr and LiCl aqueous solutions [Текст] / X. H. Liu, X. Q. Yi, Y. Jiang // ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT. — THE BOULEVARD, 2011. — Т. 52, № 1. — С. 180—190.
102. Longitudinal pore alignment in anodic alumina films grown on polycrystalline metal substrates [Текст] / I. V. Roslyakov [и др.] // Journal of Applied Crystallography. — 2013. — Дек. — Т. 46, № 6. — С. 1705—1710.

103. Low-quality natural gas sulfur removal/recovery with membranes [Текст] / K. A. Lokhandwala [и др.]. — 1993. — Дек.
104. *Ma, J.* Recent Developments of Graphene Oxide-Based Membranes: A Review [Текст] / J. Ma, D. Ping, X. Dong // *Membranes*. — 2017. — Сент. — Т. 7, № 3. — С. 52.
105. *Mansourizadeh, A.* Experimental study of CO<sub>2</sub> absorption/stripping via PVDF hollow fiber membrane contactor [Текст] / A. Mansourizadeh // *Chemical Engineering Research & Design - CHEM ENG RES DES*. — 2012. — Апр. — Т. 90.
106. *Mansourizadeh, A.* Hollow fiber gas-liquid membrane contactors for acid gas capture: A review [Текст] / A. Mansourizadeh, A. Ismail // *Journal of hazardous materials*. — 2009. — Июль. — Т. 171. — С. 38—53.
107. *Martín-Esteban, A.* Molecularly-imprinted polymers as a versatile, highly selective tool in sample preparation [Текст] / A. Martín-Esteban // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. — 2013. — Апр. — Т. 45. — С. 169—181.
108. Mass Transport through Defects in Graphene Layers [Текст] / A. A. Eliseev [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2017. — Окт. — Т. 121, № 42. — С. 23669—23675.
109. *Masuda, H.* Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina [Текст] / H. Masuda, K. Fukuda // *Science*. — 1995. — Июнь. — Т. 268, № 5216. — С. 1466—1468.
110. *Matthey, J.* Advances in gas and liquid separation plus latest innovations in membrane materials [Текст] / J. Matthey // *10th International Congress on Membrane and Membrane Processes*. — 2015. — С. 45—51.
111. Membrane condenser heat exchanger for conditioning of humid gases [Текст] / D. I. Petukhov [и др.] // *Separation and Purification Technology*. — 2020. — Т. 241. — С. 116697.
112. Membrane modules for CO<sub>2</sub> capture based on PVDF hollow fibers with ionic liquids immobilized [Текст] / L. Gomez-Coma [и др.] // *Journal of Membrane Science*. — 2016. — Янв. — Т. 498. — С. 218—226.
113. *Meyer, H.* Field Tests Support Reliability of Membrane Gas / Liquid Contactor Gas Dehydration System [Текст] / H. Meyer, R. Palla, S. I. King // *GasTIPS-Gas Processing*. — 2002. — Т. Summer 200, Figure 1. — С. 37—40.

114. *Mirfendereski, M.* Investigation of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> Removal from Gas Streams Using Hollow Fiber Membrane Gas-liquid Contactors [Текст]. Т. 31 / M. Mirfendereski. — 07.2017. — С. 139—144.
115. Modeling and experimental study of CO<sub>2</sub> absorption in a hollow fiber membrane contactor [Текст] / H.-Y. Zhang [и др.] // Journal of Membrane Science. — 2006. — Т. 279, № 1. — С. 301—310.
116. *Mozalev, A.* Anodic process for forming nanostructured metal-oxide coatings for large-value precise microfilm resistor fabrication [Текст] / A. Mozalev, A. Surganov, S. Magaino // Electrochimica Acta. — 1999. — ИЮНЬ. — Т. 44, № 21. — С. 3891—3898.
117. MXene molecular sieving membranes for highly efficient gas separation [Текст] / L. Ding [и др.] // Nature Communications. — 2018. — Т. 9, № 1. — С. 155.
118. MXene-based gas separation membranes with sorption type selectivity [Текст] / D. Petukhov [и др.] // Journal of Membrane Science. — 2021. — Март. — Т. 621. — С. 118994.
119. *Nagy, E.* Basic equations of mass transport through a membrane layer [Текст] / E. Nagy // Basic Equations of Mass Transport through a Membrane Layer. — 2018. — ЯНВ. — С. 1—545.
120. Nanoporous polypropylene membrane contactors for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S capture using alkali absorbents [Текст] / D. Petukhov [и др.] // Chemical Engineering Research and Design. — 2022. — ЯНВ. — Т. 177. — С. 448—460.
121. Nanoscale architecture of graphene oxide membranes for improving dehumidification performance [Текст] / E. Chernova [и др.] // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. — 2018. — Окт. — Т. 9, № 5. — С. 614—621.
122. Natural gas treating by selective adsorption: Material science and chemical engineering interplay [Текст] / M. Tagliabue [и др.] // Chemical Engineering Journal. — 2009. — Дек. — Т. 155. — С. 553—566.
123. *Netusil, M.* Comparison of three methods for natural gas dehydration [Текст] / M. Netusil, P. Dittl // Journal of Natural Gas Chemistry. — 2011.
124. New Absorption Liquids for the Removal of CO<sub>2</sub> from Dilute Gas Streams using Membrane Contactors [Текст] / P. S. Kumar [и др.] // Chemical Engineering Science. — 2002. — Май. — Т. 73. — С. 1639—1651.

125. Novel approaches for the prediction of density of glycol solutions [Текст] / A. Bahadori [и др.] // Journal of Natural Gas Chemistry. — 2008.
126. *Ono, S.* Evaluation of pore diameter of anodic porous films formed on aluminum [Текст] / S. Ono, N. Masuko // Surface and Coatings Technology. — 2003. — ИЮНЬ. — Т. 169/170. — С. 139—142.
127. *Ono, S.* Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes [Текст] / S. Ono, M. Saito, H. Asoh // Electrochimica Acta - ELECTROCHIM ACTA. — 2005. — Т. 51. — С. 827—833.
128. Operando study of water vapor transport through ultra-thin graphene oxide membranes [Текст] / A. Eliseev [и др.] // 2D Materials. — 2019. — ИЮНЬ. — Т. 6, № 3. — С. 035039.
129. Operation parameters of melt spinning of polypropylene hollow fiber membranes [Текст] / J.-J. Kim [и др.] // Journal of Membrane Science. — 1995. — Т. 108, № 1. — С. 25—36.
130. Origin of long-range orientational pore ordering in anodic films on aluminium [Текст] / K. S. Napolskii [и др.] // Journal of Materials Chemistry. — 2012. — Т. 22, № 24. — С. 11922—11926.
131. *Ozin, G. A.* Nanochemistry [Текст] / G. A. Ozin, A. Arsenault, L. Cademartiri. — The Royal Society of Chemistry, 2008.
132. *Pace, R. J.* Statistical mechanical model for diffusion of simple penetrants in polymers. I. Theory [Текст] / R. J. Pace, A. Datyner // Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. — 1979. — Март. — Т. 17, № 3. — С. 437—451.
133. Permeability of dense (homogeneous) cellulose acetate membranes to methane, carbon dioxide, and their mixtures at elevated pressures [Текст] / A. Y. Houde [и др.] // Journal of Applied Polymer Science. — 1996. — Дек. — Т. 62, № 13. — С. 2181—2192.
134. Permeation and separation behaviour of a silicalite-1 membrane [Текст] / F. Kapteijn [и др.] // Catalysis Today. — 1995. — АВГ. — Т. 25, № 3/4. — С. 213—218.
135. Pervaporation technology for regeneration of diethylene glycol at Russian complex gas treatment plants with the use of ceramic membranes HybSi [Текст] / R. R. Akberov [и др.] // Journal of Natural Gas Science and Engineering. — 2015.

136. *Petukhov, D. I.* Permeability of anodic alumina membranes with branched channels [Текст] / D. I. Petukhov, K. S. Napolskii, and A. A. Eliseev // *Nanotechnology*. — 2012. — Август. — Т. 23, № 33. — С. 335601.
137. *Petukhov, D. I.* Gas permeation through nanoporous membranes in the transitional flow region [Текст] / D. I. Petukhov, A. A. Eliseev // *Nanotechnology*. — 2016. — Т. 27, № 8. — С. 085707.
138. *Petukhov, D. I.* Meniscus Curvature Effect on Asymmetric Mass-Transport through Nanochannels in Capillary Condensation Regime [Текст] / D. I. Petukhov, M. V. Berekchiian, A. A. Eliseev // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2018. — Декабрь. — Т. 122, № 51. — С. 29537—29548.
139. *Platzer, B.* Chemical Reactor, Design and Control [Текст] / B. Platzer // *Chemie Ingenieur Technik*. — 2010. — Июль. — Т. 82, № 8. — С. 1266—1266.
140. Poly(ethylene oxide) induced cross-linking modification of Matrimid membranes for selective separation of CO<sub>2</sub> [Текст] / H. Zhao [и др.] // *Journal of Membrane Science - J MEMBRANE SCI*. — 2008. — Июль. — Т. 320. — С. 179—184.
141. Polysulfone porous hollow fiber membranes for ethylene-ethane separation in gas-liquid membrane contactor [Текст] / A. Ovcharova [и др.] // *Separation and Purification Technology*. — 2017. — Август. — Т. 183. — С. 162—172.
142. Porous anodic alumina formed by anodization of aluminum alloy (AA1050) and high purity aluminum [Текст] / L. Zaraska [и др.] // *Electrochimica Acta*. — 2010. — Май. — Т. 55, № 14. — С. 4377—4386.
143. Porous polypropylene membrane contactors for dehumidification of gases [Текст] / D. Petukhov [и др.] // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. — 2017. — Декабрь. — Т. 8. — С. 798—803.
144. Porous structure, permeability, and mechanical properties of polyolefin microporous films [Текст] / G. K. Elyashevich [и др.] // *Physics of the Solid State*. — 2012. — Т. 54, № 9. — С. 1907—1916.
145. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture using super-hydrophobic, polyether ether ketone, hollow fiber membrane contactors [Текст] / S. Li [и др.] // *Journal of Membrane Science*. — 2013. — Март. — Т. 430. — С. 79—86.

146. Practical designs of membrane contactors and their performances in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation [Текст] / S.-J. Kim [и др.] // *Chemical Engineering Science*. — 2016. — Т. 155. — С. 239—247.
147. Progress in the production and modification of PVDF membranes [Текст] / F. Liu [и др.] // *Fuel and Energy Abstracts*. — 2011. — ИЮНЬ. — Т. 375. — С. 1—27.
148. *Qi, Z.* Microporous hollow fibers for gas absorption: II. Mass transfer across the membrane [Текст] / Z. Qi, E. L. Cussler // *Journal of Membrane Science*. — 1985. — Т. 23, № 3. — С. 333—345.
149. *Quinn, R.* Polyelectrolyte-salt blend membranes for acid gas separations [Текст] / R. Quinn, D. Laciak, G. Pez // *Journal of Membrane Science*. — 1997. — АВГ. — Т. 131, № 1/2. — С. 61—69.
150. *Rafique, M. M.* Liquid desiccant materials and dehumidifiers - A review [Текст] / M. M. Rafique, P. Gandhidasan, H. M. S. Bahaidarah // *RENEWABLE & SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS. — THE BOULEVARD*, 2016. — Т. 56. — С. 179—195.
151. Reactive Ion Etching of Cytop and Investigation of Residual Microstructures [Текст] / M. Khodami [и др.] // *Journal of Microelectromechanical Systems*. — 2020. — ЯНВ. — Т. PP. — С. 1—8.
152. Regenerability of zeolites as adsorbents for natural gas sweetening: A case-study [Текст] / M. Tagliabue [и др.] // *Fuel*. — 2012.
153. Removal of acidic components of associated petroleum gas by pertraction on microporous membranes [Текст] / D. I. Petukhov [и др.] // *Neftyanoe Khozyaystvo - Oil Industry*. — 2016. — № 11. — С. 55—58.
154. Removal of heavy hydrocarbons from petroleum gas using capillary condensation on microporous membranes [Текст] / D. I. Petukhov [и др.] // *Nauchno-Tekh. Vestn. OAO NK Rosneft'*. — 2015. — Т. 41. — С. 47—51.
155. *Rostami, S.* Experimental study on the effects of an ionic liquid for CO<sub>2</sub> capture using hollow fiber membrane contactors [Текст] / S. Rostami, P. Keshavarz, S. Raeissi // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. — 2018. — Т. 69. — С. 1—7.

156. *Sadeghi, F.* Study of Polypropylene Morphology Obtained from Blown and Cast Film Processes: Initial Morphology Requirements for Making Porous Membrane by Stretching [Текст] / F. Sadeghi, A. Ajji, P. J. Carreau // Journal of Plastic Film & Sheeting. — 2005. — Июль. — Т. 21, № 3. — С. 199—216.
157. *Sadilov, I.* Enhancing gas separation efficiency by surface functionalization of nanoporous membranes [Текст] / I. Sadilov, D. Petukhov, A. Eliseev // Separation and Purification Technology. — 2019. — Август. — Т. 221. — С. 74—82.
158. *Saedi, S.* PDMS Coated Asymmetric PES Membrane for Natural Gas Sweetening: Effect of Preparation and Operating Parameters on Performance [Текст] / S. Saedi, S. S. Madaeni, A. A. Shamsabadi // Wiley Online Library. — 2014. — Т. 92, № 5. — С. 892—904.
159. *Salmon, I. R.* CO<sub>2</sub> Capture by Alkaline Solution for Carbonate Production: A Comparison between a Packed Column and a Membrane Contactor [Текст] / I. R. Salmon, N. Cambier, P. Luis // APPLIED SCIENCES-BASEL. — ST ALBAN-ANLAGE 66, 2018. — Т. 8, № 6.
160. *Sayegh, M. A.* Comparison of two methods of improving dehumidification in air conditioning systems: Hybrid system (refrigeration cycle - Rotary desiccant) and heat exchanger cycle [Текст] / M. A. Sayegh, M. Hammad, Z. Faraa // Energy Procedia. — 2011. — Т. 6. — С. 759—768.
161. Selective Gas Transport Through Few-Layered Graphene and Graphene Oxide Membranes [Текст] / H. W. Kim [и др.] // SCIENCE. — 1200 NEW YORK AVE, 2013. — Т. 342, № 6154. — С. 91—95.
162. *Sherman, J. D.* Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves [Текст] / J. D. Sherman // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. — 1999.
163. Simultaneous removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S from pressurized CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CH<sub>4</sub> gas mixture using hollow fiber membrane contactors [Текст] / S. Marzouk [и др.] // Separation and Purification Technology. — 2012. — Февр. — Т. 86. — С. 88—97.
164. Size-Dependent Structure Relations between Nanotubes and Encapsulated Nanocrystals [Текст] / A. A. Eliseev [и др.] // Nano Letters. — 2017.
165. Solid - liquid phase diagram for ethylene glycol + water [Текст] / D. R. Cordray [и др.] // Fluid Phase Equilibria. — 1996. — Т. 117, № 1. — С. 146—152.

166. Solubility of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in Ionic Liquids: Ideal CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Selectivity [Текст] / M. Ramdin [и др.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — 2014. — Окт. — Т. 53, № 40. — С. 15427—15435.
167. Sorption and diffusion of organic vapors in amorphous Teflon AF2400 [Текст] / A. Tokarev [и др.] // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. — 2006. — Март. — Т. 44. — С. 832—844.
168. *Spillman, R. W.* Economics of gas separation membranes [Текст] / R. W. Spillman // *Chemical Engineering Progress*. — 1989. — Т. 85, № 1. — С. 41—62.
169. *Squire, E.* US Patent 4754009 [Текст] / E. Squire. — 1988.
170. *Stewart, J. J. P.* MOPAC2016 [Текст] / J. J. P. Stewart. — 2016.
171. *Stewart, 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.
172. Structural study of microporous polypropylene hollow fiber membranes made by the melt-spinning and cold-stretching method [Текст] / J.-J. Kim [и др.] // *Journal of Membrane Science*. — 1994. — Т. 93, № 3. — С. 209—215.
173. Study of structure and properties of polypropylene microporous membrane by hot stretching [Текст] / S. Wu [и др.] // *Polymer Bulletin*. — 2014. — Т. 71, № 9. — С. 2205—2217.
174. Study of the initial stage of aluminium anodization in malonic acid solution [Текст] / V. Surganov [и др.] // *Electrochimica Acta*. — 1987. — Т. 32, № 7. — С. 1125—1127.
175. Supersonic nozzle efficiently separates natural gas components [Текст] / V. Alfeyorov [и др.] // *Oil and Gas Journal*. — 2005.
176. Suppression of Gas Separation Membrane Plasticization by Homogeneous Polymer Blending [Текст] / A. Bos [и др.] // *AIChE Journal*. — 2001. — Май. — Т. 47. — С. 1088—1093.
177. Surface modification to produce superhydrophobic hollow fiber membrane contactor to avoid membrane wetting for biogas purification under pressurized conditions [Текст] / Y. Li [и др.] // *Separation and Purification Technology*. — 2018. — Апр. — Т. 194. — С. 222—230.

178. *Surganov, V. F.* Anodic oxide cellular structure formation on aluminum films in tartaric acid electrolyte [Текст] / V. F. Surganov, G. G. Gorokh // *Materials Letters*. — 1993. — Т. 17, № 3/4. — С. 121—124.
179. Swelling of Graphene Oxide Membranes in Aqueous Solution: Characterization of Interlayer Spacing and Insight into Water Transport Mechanisms [Текст] / S. Zheng [и др.] // *ACS Nano*. — 2017. — ИЮНЬ. — Т. 11, № 6. — С. 6440—6450.
180. Synthesis and characterization of titania nanostructures on glass by Al anodization and sol-gel process [Текст] / S. Z. Chu [и др.] // *Chemistry of Materials*. — 2002. — Т. 14, № 1. — С. 266—272.
181. *Tang, Y. P.* Free-standing graphene oxide thin films assembled by a pressurized ultrafiltration method for dehydration of ethanol [Текст] / Y. P. Tang, D. R. Paul, T. S. Chung // *JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE*. — PO BOX 211, 2014. — Т. 458. — С. 199—208.
182. Temperature- and occupancy-dependent diffusion of n-butane through a silicalite-1 membrane [Текст] / F. Kapteijn [и др.] // *Microporous Materials*. — 1994.
183. The correlation between the lower temperature melting plateau endotherm and the stretching-induced pore formation in annealed polypropylene films [Текст] / L. Caihong [и др.] // *Journal of Plastic Film & Sheeting*. — 2012. — ЯНВ. — Т. 28, № 2. — С. 151—164.
184. The effect of membrane pores wettability on CO<sub>2</sub> removal from CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gaseous mixture using NaOH, MEA and TEA liquid absorbents in hollow fiber membrane contactor [Текст] / A. T. Nakhjiri [и др.] // *CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING*. — NO. 3 HUIXINLI CHAOYANGQU, 2018. — Т. 26, № 9. — С. 1845—1861.
185. The impact of new crystalline lamellae formation during annealing on the properties of polypropylene based films and membranes [Текст] / A. Saffar [и др.] // *Polymer*. — 2014. — Т. 55, № 14. — С. 3156—3167.
186. The structure of graphene oxide membranes in liquid water, ethanol and water-ethanol mixtures [Текст] / A. V. Talyzin [и др.] // *Nanoscale*. — 2014. — Т. 6, № 1. — С. 272—281.

187. Thin graphene oxide membranes for gas dehumidification [Текст] / D. Petukhov [и др.] // *Journal of Membrane Science*. — 2019. — Май. — Т. 577. — С. 184—194.
188. *Thomas, W. J.* Fundamentals of adsorption equilibria [Текст] / W. J. Thomas, B. Crittenden // *Adsorption Technology & Design*. — Elsevier, 1998. — С. 31—65.
189. *Tomasa, T.* Development of Membrane Materials for Gas-liquid Membrane Contactors for CO<sub>2</sub> Capture from Natural Gas [Текст] / T. Tomasa. — 2003.
190. Tuneable pressure effects in graphene oxide layers [Текст] / Y. Sekimoto [и др.] // *Scientific Reports*. — 2017.
191. *Uchytel, P.* Transport of butane in a porous Vycor glass membrane in the region of condensation pressure [Текст] / P. Uchytel, R. Petrickovic, A. Seidel-Morgenstern // *Journal of Membrane Science*. — 2007.
192. *Uhlhorn, R. J. R.* Gas transport and separation with ceramic membranes. Part I. Multilayer diffusion and capillary condensation [Текст] / R. J. R. Uhlhorn, K. Keizer, A. J. Burggraaf // *Journal of Membrane Science*. — 1992. — Т. 66, № 2/3. — С. 259—269.
193. Ultrathin, ethylenediamine-functionalized graphene oxide membranes on hollow fibers for CO<sub>2</sub> capture [Текст] / F. Zhou [и др.] // *Journal of Membrane Science*. — 2019. — Март. — Т. 573. — С. 184—191.
194. Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes [Текст] / R. R. Nair [и др.] // *Science*. — 2012. — ЯНВ. — Т. 335, № 6067. — 442 LP —444.
195. US Patent 6503295 [Текст] / W. Koros [и др.]. — 2003.
196. Utilization of pertraction and capillary condensation technologies for complex treatment of associated petroleum gas with microporous membranes [Текст] / D. I. Petukhov [и др.] // *Neftyanoe Khozyaystvo - Oil Industry*. — 2018. — Т. 11, November. — С. 51—57.
197. Vibrational states of a water molecule in a nano-cavity of beryl crystal lattice [Текст] / E. S. Zhukova [и др.] // *Journal of Chemical Physics*. — 2014.

198. *Vrentas, J. S.* Diffusion in polymer—solvent systems. I. Reexamination of the free-volume theory [Текст] / J. S. Vrentas, J. L. Duda // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. — 1977. — Март. — Т. 15, № 3. — С. 403—416.
199. *Wang, D.* Removal of H<sub>2</sub>S to ultra-low concentrations using an asymmetric hollow fibre membrane module [Текст] / D. Wang, W. Teo, K. Li // *Separation and Purification Technology - SEP PURIF TECHNOL*. — 2002. — Апрель. — Т. 27. — С. 33—40.
200. *Wang, D.* Selective Removal of Trace H<sub>2</sub>S From Gas Streams Containing CO<sub>2</sub> Using Hollow Fibre Membrane Modules/Contractors [Текст] / D. Wang, W. Teo, K. Li // *Separation and Purification Technology*. — 2004. — Февр. — Т. 35. — С. 125—131.
201. *Wang, S.* Confinement Correction to Mercury Intrusion Capillary Pressure of Shale Nanopores [Текст] / S. Wang, F. Javadpour, Q. Feng // *Scientific Reports*. — 2016.
202. Water desalination using nanoporous single-layer graphene [Текст] / S. P. Surwade [и др.] // *NATURE NANOTECHNOLOGY*. — MACMILLAN BUILDING, 2015. — Т. 10, № 5. — С. 459—464.
203. Water jump reorientation: From theoretical prediction to experimental observation [Текст] / D. Laage [и др.] // *Accounts of Chemical Research*. — 2012.
204. Water vapor permeation in polyimide membranes [Текст] / G. Chen [и др.] // *Fuel and Energy Abstracts*. — 2011. — Сент. — Т. 379. — С. 479—487.
205. *Wijmans, J. G.* The solution-diffusion model: a review [Текст] / J. G. Wijmans, R. W. Baker // *Journal of Membrane Science*. — 1995. — Т. 107, № 1. — С. 1—21.
206. *Wind, J.* Natural gas permeation in polyimide membranes [Текст] / J. Wind, D. Paul, W. Koros // *Journal of Membrane Science*. — 2004. — Янв. — Т. 228. — С. 227—236.
207. *Yagasaki, T.* Fluctuations and relaxation dynamics of liquid water revealed by linear and nonlinear spectroscopy [Текст] / T. Yagasaki, S. Saito // *Annual Review of Physical Chemistry*. — 2013.

208. *Yarkeeva, N.* To the question of low-temperature separation technology efficiency [Текст] / N. Yarkeeva, I. Ishbulatov // Petroleum Engineering. — 2019. — Март. — Т. 17, № 1. — С. 13.
209. *Zalewski, K.* A Review of Polysiloxanes in Terms of Their Application in Explosives [Текст] / K. Zalewski, Z. Chyłek, W. A. Trzciński // Polymers. — 2021. — Март. — Т. 13, № 7. — С. 1080.
210. *Zhou, J.* Hybrid membrane/absorption process for acid gas removal in FLNG applications [Текст] / J. Zhou, H. Meyer, D. Leppin // IGT International Liquefied Natural Gas Conference Proceedings. Т. 3. — Gas Technology Institute, 2013. — С. 2100—2112.
211. *Zurigat, Y.* Air dehumidification by triethylene glycol desiccant in a packed column [Текст] / Y. Zurigat, M. Abu-Arabi, S. Abdul-Wahab // Energy Conversion and Management. — 2004. — Янв. — Т. 45, № 1. — С. 141—155.
212. Влияние состава и структуры водных растворов моноэтаноламина на процессы сорбции и десорбции диоксида углерода при очистке газовых смесей [Текст] / Э. Г. Новицкий [и др.] // Журнал прикладной химии. — СПб., 2018. — Т. 91, № 5. — С. 700—708.
213. Использование энергосберегающей технологии сверхзвуковой сепарации газа на газоконденсатных месторождениях Крайнего Севера [Текст] / Корытников Р.В. [и др.] // Экспозиция нефть газ. — 2015. — Т. 1(40). — С. 34—38.
214. *Кемпбел, Д.* Очистка и переработка природных газов [Текст] / Д. Кемпбел. — М., «Недра», 1977. — С. 349.
215. *Мулдер, М.* Введение в мембранную технологию [Текст] / М. Мулдер. — Москва : Издательство "МИР", 1999.
216. *Филиппов, А.* Компонентный состав попутного нефтяного газа [Текст] / А. Филиппов, О. Шершнева // Автогазозаправочный комплекс + альтернативное топливо. — 2014. — Т. 4(85). — С. 27—33.

## Список иллюстративного материала (рисунки)

1.1	Принципиальная схема сверхзвукового сепаратора . . . . .	16
1.2	Классическая схема установки адсорбционной очистки . . . . .	18
1.3	Зависимость емкости жидких абсорбентов (МЭА, NaOH) и цеолита 4А от парциального давления $H_2S$ . . . . .	20
1.4	Схема установки традиционного осушения газа гликолями . . . . .	21
1.5	Схема установки традиционной аминовой очистки газа . . . . .	27
1.6	Флуктуационная модель диффузии молекулы газа через полимерную мембрану . . . . .	31
1.7	Механизмы массопереноса через поры . . . . .	32
1.8	а) Проницаемость канала в зависимости от давления в режиме капиллярной конденсации б) шесть вариантов проникновения газа через канал мембраны в режиме капиллярной конденсации . . . . .	36
1.9	СЭМ-изображение поверхности полиэфир-блок-полиамида: а) Pebax 1657 б) Pebax 1074 [49] . . . . .	45
1.10	Зависимость диаметра пор от напряжения анодирования, для мембран, сформированных в различных электролитах (а), и зависимость расстояния между центрами пор, диаметра пор и пористости от напряжения для мембран, сформированных в 0.3М щавелевой кислоте (б). Характеристики мембран, полученных методом повторного анодирования приведены с обозначением (ПА). . . . .	49
1.11	Микрофотографии нижней поверхности мембран, синтезированных при различных напряжениях, после удаления барьерного слоя, а также распределения пор по размерам: а) 20В б) 40В в) 80В г) 120В д) 140В е) 170В . . . . .	50
1.12	Морфология мембран, полученных на основе полипропилена с Mw: а) 580 кг/моль; б) 12 кг/моль . . . . .	52
1.13	Морфология поверхности мембраны Celgard X40-200: а) исходная мембрана; б) мембрана после контакта с 30% раствором ДЭА. . . . .	53
1.14	А) Схема мембранного контактора компании «Kvaerner». Б) Схематическое сравнение габаритов установки аминовой очистки и мембранного контактора . . . . .	64

- 2.1 Схема экструдера (а) и фильеры(б), использованных для формирования полипропиленовых волокон. Фотография фильеры (в) и установки (г), (д) для экструзии полого волокна полипропилена. . . . . 71
- 2.2 Эскиз мембранного элемента (а) и фотография торца сформированного мембранного элемента (б), использованного в работе для тестирования контакторных приложений. . . . . 72
- 2.3 Система вакуумирования/напуска газообразных реагентов (а), установка для перфторалкилирования полипропиленового волокна при нагревании в печи (б), установка для перфторалкилирования полипропиленового волокна при облучении УФ-лампой (в) и автоклав для фторирования полипропиленового волокна (г) . . . . . 75
- 2.4 Схема экспериментальной установки для измерения газопроницаемости и газоселективности мембран. . . . . 77
- 2.5 Мембранная ячейки с верхним отсеком, имеющим прозрачные окна для рентгеновских лучей (а), где газовая схема, использованная для формирования потоков с контролируемой влажностью и измерения влажности газа-носителя в пермеате (б). Цифрами на (а) обозначено впускное отверстие (1) входного потока, датчик влажности (2), кабинет (3) с окошками Kapton (4), мембрана (5) с герметичным уплотнением (6), (7) впускное отверстие продувочного газа (8) выход . 79
- 2.6 Общая схема мембранного контактора, использовавшегося в экспериментах по извлечению компонентов газа жидким абсорбентом . 81
- 2.7 Схема экспериментальной установки для удаления кислых газов  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  . . . . . 83
- 2.8 График рН-метрического титрования раствора МЭА с помощью смеси газов, содержащих 2% об.  $\text{CO}_2$ . . . . . 84
- 2.9 Схема тестовой системы мембранно-абсорбционного осушения сжатого воздуха . . . . . 85
- 2.10 Схема экспериментальной установки для осушения воздуха с мембранным конденсатором и охлажденным абсорбентом . . . . . 88
- 2.11 Фазовая диаграмма системы  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ :  $\text{H}_2\text{O}$  . . . . . 88
- 3.1 Схема разбиения по геометрии и основные уравнения, используемые для моделирования контактора с половолоконной мембраной. . . . . 93

- 3.2 Активность диссоциированных форм в зависимости от степени насыщения 1.25М NaOH раствора абсорбента сероводородом (а) и углекислым газом (б), рассчитанная на основании системы уравнений 3.6 и 3.7 с использованием констант равновесия, приведенных в таблицах 3.2 и 3.3. . . . . . 97
- 3.3 Визуализация типичных полей концентрации при компьютерном моделировании контактора с полволоконной мембраной: (а)  $dy$  - профиль усредненной концентрации кислого газа в газовой фазе, (б) поле концентрации газовой фазы по длине и радиусу волокна, (б, в) поля концентрации жидкой фазы растворенного ( $C_{CO_2,(y,z)}$ ) и диссоциированный ( $C_{CO_3^{n-}),(y,z)}$ ) вид по длине и радиусу волокна. . . . . 102
- 3.4 Результаты моделирования, раскрывающие роль константы скорости адсорбции,  $K_{H_{rate}}$ , (а, б), и константы скорости диссоциации,  $K_{diss_{rate}}$  (в, г) на эффективность мембранного контактора  $CO_2$  (а, в) и  $H_2S$  (б, г) в зависимости от степени насыщения абсорбента. Экспериментальные данные и теоретические равновесия нанесены на график штриховыми линиями. . . . . 103
- 3.5 Аппроксимация экспериментальной зависимости молярной концентрации . . . . . 104
- 3.6 Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для процесса пертракции газа, содержащего 3%  $CO_2$  для потоков 1, 3, 6 и 10 литров в минуту при скорости потока амина 0,1 м/с при различной остаточной емкости. . . . . 105
- 3.7 Зависимость степени отбора от скорости потока абсорбента для различных потоков газа. . . . . 106
- 4.1 Микрофотографии поперечного(а) и продольного (б) срезов полого волокна, внешней (в) и внутренней (г) поверхностей. . . . . 108
- 4.2 Зависимость газопроницаемости нанопористой полволоконной полипропиленовой мембраны от среднего давления . . . . . 109
- 4.3 Контактный угол смачивания полипропиленовой полволоконной мембраны, определенный по методу растекания капли (а) и погружения волокна в жидкость(б) . . . . . 109

- 4.4 Зависимость эффективности удаления паров воды от потока жидкого абсорбента и линейной скорости жидкости в абсорбционной системе осушения газа при давлении процесса абсорбции 0,7 МПа и потоке газа  $36 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ . . . . . 112
- 4.5 Заполнение пор мембраны в зависимости от трансмембранного давления: в поре газовая фаза (а) или жидкая фаза(б). . . . . 112
- 4.6 Зависимости эффективности удаления паров воды на мембранном контакторе (а, г, ж), температуры точки росы подготовленного газа (б, д, з) и коэффициента массопереноса (в, е, и) от степени насыщения абсорбента водой для различных давлений проведения процесса и удельном потоке газа  $12 \text{ л (н.у.)} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$  (а, б, в),  $48 \text{ л (н.у.)} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$  (г, д, е),  $142 \text{ л (н.у.)} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$  (ж, з, и). Пунктиром показано равновесное давление паров над раствором ТЭГ. . . . . 114
- 4.7 Зависимости эффективности удаления паров воды на мембранном контакторе (а, г, ж), температуры точки росы подготовленного газа (б, д, з) и коэффициента массопереноса (в, е, и) от расхода сырьевого газа при различных концентрациях абсорбента и давлении процесса 0.2 МПа (а, б, в), 0.4 МПа (г, д, е), 0.6 МПа (ж, з, и). Пунктиром показано равновесное давление паров над раствором ТЭГ. . . . . 115
- 4.8 Зависимости эффективности удаления паров воды на мембранном контакторе (а, г, ж), температуры точки росы подготовленного газа (б, д, з) и коэффициента массопереноса (в, е, и) от расхода газа при различных давлениях проведения процесса и концентрации абсорбента 98 масс. %. (а, б, в),  $\sim 96.5$  масс. %. (г, д, е),  $\sim 94$  масс. % (ж, з, и). Пунктиром показано равновесное давление паров над раствором ТЭГ. . . . . 116
- 4.9 Изменение перепада давления на мембране в зависимости от потока сырьевого газа со временем в ходе абсорбционно-рефрижераторного осушения газа (а). Абсорбент  $C_2H_6O_2 : H_2O_{65} : 35$  (масс. %), температура  $-20^\circ C$ , давление сырьевого потока 5.5 атм. Обобщенная зависимость перепада давления на мембране от сырьевого потока (б). . . . . 118

- 4.10 Температуры точки росы и остаточное содержание водяных паров в ретентате в зависимости от нормированного расхода газа для абсорбционно-рефрижераторного способа осушения газа, полученные при различных температурах абсорбента состава  $2\text{H}_6\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 65:35$  (масс. %) (а). Точками представлены экспериментальные значения, а заштрихованные области демонстрируют теоретически рассчитанные значения ТТР, учитывающие конденсацию и абсорбцию. Зависимости степени извлечения водяных паров (б), относительной энергоэффективности осушения (в) и количества извлекаемых паров воды (г) в зависимости от потока газа для различных температур абсорбента. . . . . 119
- 4.11 Зависимость вязкости раствора этиленгликоля от содержания воды(а) и температуры (б) . . . . . 120
- 4.12 Температуры точки росы ретентата и остаточное содержание водяных паров в ретентате от расхода сырьевого газа для абсорбционно-рефрижераторного осушения газа с использованием абсорбентов различного состава (а). Точки соответствуют экспериментальным значениям, а заштрихованные области – теоретически рассчитанным значениям, с учетом протекания процессов абсорбции и конденсации. Зависимости степени удаления паров воды (б), относительной энергоэффективности процесса осушения, рассчитанной как отношение энергозатрат в абсорбционно-рефрижераторном процессе и классическом рефрижераторном процессе (в) и количество удаляемых через мембрану паров воды (г) в зависимости от потока сырьевого газа для хладагентов различного состава. Эксперимент с чистой водой проведен при температуре  $4^\circ\text{C}$ , все остальные эксперименты – при температуре  $-10^\circ\text{C}$ . . . . . 123

- 4.13 Температуры точки росы ретентата и остаточное содержание водяных паров в ретентате от расхода сырьевого газа для абсорбционно-рефрижераторного осушения газа, полученные при различных рабочих давлениях (а). Точками представлены экспериментальные значения, а заштрихованные области демонстрируют теоретически рассчитанные значения ТТР, учитывающие протекание процессов конденсации и абсорбции. Зависимости степени удаления паров воды (б), относительной энергоэффективности процесса осушения, рассчитанной как отношение энергозатрат в абсорбционно-рефрижераторном процессе и классическом рефрижераторном процессе (в) и количества удаляемых через мембрану паров воды (г) в зависимости от потока сырьевого газа для различных давлений процесса. Эксперименты проводили при температуре охлаждающего абсорбента  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  с составом  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 65:35$  (масс. %). . . . . 124
- 4.14 Эффективность удаления  $\text{CO}_2$  (а) и  $\text{H}_2\text{S}$  (б) из газа и остаточные парциальные давления  $\text{CO}_2$  (в) и  $\text{H}_2\text{S}$  (г) в потоке ретентата для установки мембранной контакторной очистки с щелочным абсорбентом на разных уровнях насыщения. Все эксперименты проводились с абсорбентом 1,25М NaOH при давлении ретентата 0,7 МПа, трансмембранном давлении  $\sim 2$  кПа и скорости циркуляции абсорбента 0,1 м/с. Содержание кислого газа и расход газа указаны в подписях к рисункам. . . . . 127
- 4.15 Зависимости эффективности извлечения и коэффициентов скорости массопереноса при извлечении  $\text{CO}_2$  (а, б) и  $\text{H}_2\text{S}$  (в, г) от парциального давления кислого газа для мембранного контактора, работающего при различных уровнях насыщения абсорбента (указаны в легенде к рисункам). Все эксперименты проводились при давлении ретентата 0,7 МПа, и перепаде давления между газовой и жидкой фазой  $\sim 2$  кПа и линейной скорости течения жидкого абсорбента 0,1 м/с. . . . . 131

- 4.16 Зависимости эффективности извлечения и коэффициентов скорости массопереноса при извлечении  $\text{CO}_2$  (а, б) и  $\text{H}_2\text{S}$  (в, г) от расхода газа (времени контакта) для мембранного контактора, работающего при различных уровнях насыщения абсорбента (указаны в легендах). Все эксперименты проводились при давлении ретентата 0,7 МПа, трансмембранном давлении  $\sim 2$  кПа и линейной скорости течения жидкого абсорбента 0,1 м/с. . . . . 134
- 4.17 Зависимости эффективности извлечения и коэффициентов скорости массопереноса при извлечении  $\text{CO}_2$  от общего давления процесса (а, б) и падения давления на мембране (в, г) для мембранного контактора, работающего при различных уровнях насыщения абсорбента (указаны в легендах). Все эксперименты проводились при концентрации  $\text{CO}_2$  2%, расходе газа  $2,15 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  и линейной скорости течения жидкого абсорбента 0,1 м/с. . . . . 135
- 4.18 Зависимости эффективности извлечения и коэффициентов скорости массопереноса при извлечении  $\text{CO}_2$  от скорости потока жидкого абсорбента (время контакта жидкость-газ), (а, б) и концентрации щелочи в абсорбенте (в, г). для мембранного контактора, работающего при различных уровнях насыщения абсорбента (указаны в пояснении к рисунку). Все эксперименты проводились при концентрации  $\text{CO}_2$  2%, расходе газа  $2,15 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  и линейной скорости течения жидкого абсорбента 0,1 м/с (кроме а, б). . . . . 136
- 4.19 Эффективность мембранного контактора в реакции замещения гидрокарбоната натрия  $\text{H}_2\text{S}$  при различных уровнях насыщения абсорбента 1,25М  $\text{NaHCO}_3$ . Содержание  $\text{CO}_2$  в ретентате приведено на правой оси графика. Эксперименты проводились при концентрации 2%  $\text{H}_2\text{S}$   $2,15 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  и линейной скорости течения жидкого абсорбента 0,1 м/с, давлении ретентата 0,7 МПа и межфазном перепаде давления  $\approx 2$  кПа. . . . . 138

- 4.20 Эффективность удаления кислых компонентов из смесей 2% H<sub>2</sub>S и 2% CO<sub>2</sub> (а) и остаточные парциальные давления CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S (б) в потоке ретентата при различных уровнях насыщения абсорбента. Эксперименты проведены с использованием абсорбента 1,25М NaOH, при давлении ретентата 0,7 МПа, межфазном перепаде давления ~ 2 кПа и линейной скорости течения жидкого абсорбента 0,1 м/с. Расходы кислого газа указаны в легенде к рисункам. Красные символы - H<sub>2</sub>S, синие символы - CO<sub>2</sub>. . . . . 139
- 4.21 Зависимость степени отбора CO<sub>2</sub> от рН амина для мембранного элемента 12х320 (длина 32 см, площадь поверхности волокон 0.099м<sup>2</sup>) при содержании CO<sub>2</sub> в сырьевой смеси 3% (а) и 6% (б) для различных потоков газа. . . . . 141
- 4.22 Зависимость скорости абсорбции CO<sub>2</sub> от рН амина для мембранного элемента 12х320 (длина 32 см, площадь поверхности волокон 0.099 м<sup>2</sup>) при содержании CO<sub>2</sub> в сырьевой смеси 3% (а) и 6% (б) и мембранного элемента 12х160 (длина 16 см, площадь поверхности волокон 0.065 м<sup>2</sup>) при содержании CO<sub>2</sub> в сырьевой смеси 6% (в) для различных потоков газа. . . . . 141
- 4.23 Сравнение скорости абсорбции CO<sub>2</sub> от рН амина для мембранных элементов 12х320 (длина 32 см, площадь поверхности волокон 0.099 м<sup>2</sup>) и 12х160 (длина 16 см, площадь поверхности волокон 0.065 м<sup>2</sup>) при содержании CO<sub>2</sub> 3% и 6% и различных потоках сырьевой смеси. . . 142
- 4.24 Зависимости степени отбора (а) и скорости абсорбции (б) CO<sub>2</sub> от рН амина для мембранного элемента 12х320 (длина 32 см, площадь поверхности волокон 0.099 м<sup>2</sup>) при содержании CO<sub>2</sub> в сырьевой смеси 3% и 6% для различного давления и потоков сырьевой смеси. . . 143
- 4.25 Зависимости степени извлечения и скорости абсорбции CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S от рН амина . . . . . 144
- 4.26 Зависимость эффективности удаления сероводорода из сырьевой смеси и его остаточного давления от степени насыщения раствора моноэтаноламина сероводородом (а) и рН раствора абсорбента (б). . . 144
- 4.27 Хроматограммы калибровочной смеси, содержащей 300 мг/м<sup>3</sup> H<sub>2</sub>S и каждого RSH (а) и ретентатов после пертракции свежими 20 % масс. раствором моноэтаноламина (б) и 5 % масс. раствором NaOH (в). . . . 146

- 4.28 Микрофотографии внешней поверхности исходной полуволоконной мембраны (а), поверхности мембраны после выдерживания в свежем растворе абсорбента в течение 3-х и 6-ти месяцев (б, в), поверхности мембраны после выдерживания в насыщенном растворе абсорбента в течение 3-х и 6-ти месяцев (г, д), эксплуатировавшийся в течение более чем 6ти месяцев в растворе щелочного абсорбента (е) . . . . . 148
- 4.29 Данные спектроскопии комбинационного рассеяния для исходной полипропиленовой мембраны, а также для мембран, выдержанных в растворе свежего (а) и насыщенного (б) щелочного абсорбента в течение трех и шести месяцев. . . . . 149
- 4.30 Зависимость контактного угла смачивания поверхности полуволоконной мембраны водой от продолжительности выдерживания мембраны в растворе свежего абсорбента. . . . . 150
- 4.31 Зависимость степени извлечения углекислого газа при его содержании в сырьевой смеси 1 об. % (а), 2 об. % (б) и 4 об. % (в) от степени насыщения абсорбента для исходной мембраны и мембран, эксплуатировавшихся в течение 3-х и 6-ти месяцев . . . . . 151
- 4.32 Зависимость константы скорости абсорбции углекислого газа при его содержании в сырьевой смеси 1 об. % (а), 2 об. % (б) и 4 об. % (в) при различных степенях насыщения абсорбента углекислым газом для исходной мембраны и мембран, эксплуатировавшихся в течение 3-х и 6-ти месяцев . . . . . 152
- 4.33 Изменение со временем эффективности абсорбции для потока, содержащего 1% (а), 2% (б) и 4% (в)  $\text{CO}_2$  при различных степенях насыщения абсорбента . . . . . 152
- 4.34 Зависимость степени отбора (а) и скорости абсорбции (б)  $\text{CO}_2$  от рН амина для свежеизготовленного мембранного элемента и мембраны после 3,5 месяцев эксплуатации. Содержание  $\text{CO}_2$  3% и 6% скорость потока 3 л/мин . . . . . 154
- 4.35 Микрофотография внешней (а) и внутренней (б) поверхности полого волокна, после эксплуатации в растворе моноэтаноламина в течение 3,5 месяцев . . . . . 154
- 4.36 Уравнение реакции перфторалкилирования полипропилена . . . . . 155
- 4.37 Уравнение реакции перфторалкилирования полипропилена . . . . . 156
- 4.38 Уравнение реакции фторирования полипропилена . . . . . 156

- 4.39 Контактные углы смачивания образцов с различными модификациями 157
- 4.40 Микрофотографии модифицированных полуволоконных мембран  $\text{CF}_3$  (а),  $\text{XeF}_2$  60°CС (б),  $\text{XeF}_2$  100°CС (в) . . . . . 157
- 4.41 Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для нанопористой полуволоконной полипропиленовой мембраны (а), модифицированной с использованием  $\text{XeF}_2$  (б). . . . . 159
- 4.42 Результаты ИК-спектроскопии . . . . . 159
- 4.43 Результаты применения модифицированной нанопористой полуволоконной полипропиленовой мембраны в мембранном контакторе . . . . . 160
- 4.44 Микрофотография поперечного скола мембраны на основе оксида графена и диаграмма распределения толщины селективного слоя оксида. . . . . 161
- 4.45 Дифрактограммы мембраны оксида графена, полученные при различных парциальных давлениях паров воды (а). 2D-картины малоугловой дифракции рентгеновских лучей на малых углах для мембраны оксида графена приведены на врезках рисунка. Примеры дифрактограмм мембраны оксида графена, полученные в режиме *in operando* при различных парциальных давлениях паров воды со стороны сырьевой смеси и пермеата (б) . . . . . 163

- 4.46 Зависимость межслоевого расстояния в оксиде графена от влажности газа в стационарных условиях (а). Красная линия – теоретическое описание экспериментальных данных моделью капиллярной конденсации в упругой щели (уравнение 4.7) с параметрами  $d_0 = 8,0 \text{ \AA}$  и  $P_b = 800 \text{ Па}$ . Зависимость межслоевого расстояния в оксиде графена от количества поглощенной воды, полученная с помощью моделирования структуры оксида графена, интеркалированного водой полуэмпирическими методами (б). Примеры структурных моделей оксида графена, интеркалированного водой с оптимизированной геометрией с межслоевым расстоянием  $d = 8,0 \text{ \AA}$  (в) и  $d = 11,2 \text{ \AA}$  (г). Полная изотерма адсорбции-десорбции для межслоевого расстояния в оксиде графена, полученная в режиме *operando* (д). Шкала абсцисс соответствует влажности пермеата. Экспериментальные данные при  $P_{\text{H}_2\text{O}} > 0,05P_0$  получены при  $P_{\text{H}_2\text{O, сырьевой}} \approx 3130 \text{ Па}$ . Данные при  $P_{\text{H}_2\text{O}} < 0,05P_0$  получены с использованием  $P_{\text{H}_2\text{O, сырьевой}} < 300 \text{ Па}$ . Возможная погрешность в определении влажности по шкале абсцисс не превышает  $0,005P_0$  и определяется повторяемостью показаний датчика влажности. Правая ордината отражает расчетную абсорбционную емкость оксида графена. Зависимость проницаемости мембраны и соответствующих коэффициентов диффузии воды от расстояния между слоями оксида графена (е). Красная линия – теоретические значения проницаемости упругой нанощелевой мембраны для жидкой воды с учетом капиллярного давления (уравнение 4.7). Излом проницаемости при  $d = 9,2 \text{ \AA}$  указывает на изменение механизма массопереноса. . . . . 164
- 4.47 Распределение молекул воды в слое оксида графена (координаты атомов кислорода) в зависимости от количества абсорбированной воды.  $N$  – соответствует отношению  $\text{H}_2\text{O}:\text{C}$ ,  $d$  – соответствует межслоевому расстоянию. Данные приведены для крайних точек ступеней на зависимости межслоевого расстояния от соотношений  $\text{H}_2\text{O}$ : (рисунок 4.48б) . . . . . 166
- 4.48 Изображения оптической (а) и сканирующей электронной (б) микроскопии среза полволоконной мембраны с селективным слоем оксида графена . . . . . 172

- 4.49 Проницаемость нанопористой мембраны на основе полипропилена и композиционной мембраны с тонким (300 нм) селективным слоем оксида графена по парам воды при  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  и различных расходах воздуха на стороне пермеата (а). Микрофотографии поверхности нанопористой (б) и композиционной мембраны (в) после длительной (2 недели) эксплуатации с использованием солевого раствора. . . . . 172
- 4.50 Технологическая схема мембранно-абсорбционной системы осушения воздуха с использованием триэтиленгликоля в качестве абсорбента(вариант 1.1). Расчетные параметры реализации системы: насыщенный ТЭГ 95%,  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; обедненный ТЭГ 99,5%, температура регенерации ТЭГ  $238\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1,005 МПа) или  $163\text{ }^{\circ}\text{C}$  (0.005 МПа), удельная площадь мембранного контактора  $3000\text{ м}^2/\text{м}^3$ . . . . . 179
- 4.51 Технологическая схема процесса абсорбционно-рефрижераторного осушения газа на мембранном контакторе(вариант 1.2). Расчетные параметры реализации системы: абсорбент – ЭГ 88%, температура  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  ; насыщенный абсорбент ЭГ 70%, удельная площадь мембранного контактора  $3000\text{ м}^2/\text{м}^3$ , температура регенерации  $124\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 179
- 4.52 Технологическая схема процесса абсорбционно-рефрижераторного осушения газа на мембранном контакторе (вариант 1.2). Расчетные параметры реализации системы: контур первого мембранного конденсерного устройства: абсорбент – вода, температура  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , удельная площадь мембранного контактора  $3000\text{ м}^2/\text{м}^3$ , степень удаления паров воды  $>80\%$ ; контур второго мембранного конденсерного устройства: абсорбент – ЭГ 88%, температура  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; насыщенный абсорбент ЭГ 70%, удельная площадь мембранного контактора  $3000\text{ м}^2/\text{м}^3$ , температура регенерации  $124\text{ }^{\circ}\text{C}$  . . . . . 180
- 4.53 Технологическая схема классической абсорбционной системы осушения воздуха с использованием триэтиленгликоля в качестве абсорбента (вариант 1.3). Расчетные параметры реализации абсорбционной системы: насыщенный ТЭГ 95%,  $30$  ; обедненный ТЭГ 99,5%, температура регенерации ТЭГ  $238\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1,005 МПа) или  $163\text{ }^{\circ}\text{C}$  (0.005 МПа), удельная площадь абсорбера (насадочной колонны)  $200\text{ м}^2/\text{м}^3$  . . . . . 180

- 4.54 Технологическая схема процесса абсорбционной очистки газа на мембранном контакторе с использованием моноэтаноламина в качестве абсорбента (вариант 2.1). Расчетные параметры реализации системы: насыщенный МЭА 0,2 моль/моль, 30 °C; обедненный МЭА 0,02 моль/моль, удельная площадь мембранного контактора 3000 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, температура регенерации МЭА 120 °C. . . . . 181
- 4.55 Технологическая схема процесса абсорбционной очистки газа на мембранном контакторе с использованием NaOH в качестве абсорбента (вариант 2.2). Расчетные параметры реализации системы: насыщенный NaOH 0,9 моль/моль, 30 °C, удельная площадь мембранного контактора 3000 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, утилизация насыщенного абсорбента в систему ППД . . . . . 182

## Список иллюстративного материала (таблицы)

1.1	Международные требования к подготовке природного газа для трубопроводного транспорта . . . . .	14
1.2	Типичные содержания кислых компонентов в природном газе и продуктах сепарации нефти . . . . .	14
1.3	Свойства промышленных адсорбентов . . . . .	17
1.4	Типовые условия эксплуатации установки адсорбционной очистки . . . . .	19
1.5	Сравнительная характеристика гликолей [1] . . . . .	21
1.6	Типовые условия проведения процесса гликолевой осушки . . . . .	22
1.7	Равновесная точка росы газа по влаге при его осушении растворами ДЭГ и ТЭГ . . . . .	22
1.8	Сравнительная характеристика алканоламинов . . . . .	25
1.9	Механизмы массопереноса . . . . .	31
1.10	Газотранспортные параметры мембран для извлечения паров воды . . . . .	41
1.11	Газотранспортные параметры мембран для извлечения $CO_2$ . . . . .	42
1.12	Газотранспортные параметры мембран для извлечения сероводорода . . . . .	42
1.13	Условия получения полипропиленовых мембран методом экструзии . . . . .	54
1.14	Удельная площадь поверхности контакторов газ-жидкость . . . . .	55
1.15	Литературные данные по использованию мембранных контакторов на основе полипропилена для извлечения кислых газов. . . . .	59
1.16	Результаты испытаний мембранного контактора Porogen . . . . .	62
1.17	Капитальные затраты на установку аминовой очистки и гибридный метод [122] . . . . .	63
2.1	Характеристика сформированного полого волокна полипропилена . . . . .	71
2.2	Характеристика мембранных элементов, использованных в работе . . . . .	72
2.3	Условия модификации поверхности и эффективности удаления паров воды на модифицированных нанопористых полуволоконных мембранах в мембранном контакторе. . . . .	74
3.1	Химические равновесия и соответствующие константы для водных растворов $NaOH - CO_2$ . . . . .	100
3.2	Химические равновесия и соответствующие константы для водных растворов $NaOH - H_2S$ . . . . .	100

- 4.1 Характеристики поверхности полипропиленовой полуволоконной мембраны, погруженной в растворы 1,25 NaOH и 0,625M NaHCO<sub>3</sub> + 0,625 NaHS на 0-6 месяцев . . . . . 150
- 4.2 Характеристические параметры прыжковой диффузии при транспорте молекул воды в межслоевом пространстве оксида графена . 169
- 4.3 Данные по использованию мембранных контакторов на основе полипропилена для извлечения кислых газов . . . . . 174
- 4.4 Сравнительная таблица существующих и предлагаемых технологий очистки ПНГ . . . . . 175
- 4.5 Сравнительная характеристика экономической эффективности применения различных схем осушения и очистки газа производительностью 600 нм<sup>3</sup>/ч. Условия расчета для систем осушения: сырьевой газ – влагосодержание 100%, подготовленный газ – ТТР = -25 °С. Условия расчета для систем очистки: содержание кислых компонентов в сырьевом газе – 2%, в подготовленном газе - <7 мг/м<sup>3</sup>. Горизонт расчета 20 лет. . . . . 185