

ШУТОВА АНАСТАСИЯ АНДРЕЕВНА

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ АБСОРБЕНТОВ
НА ОСНОВЕ АЛКАНОЛАМИНОВ
В МЕМБРАННЫХ КОНТАКТОРАХ ГАЗ-ЖИДКОСТЬ**

05.17.18 – Мембраны и мембранная технология

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институте нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Научный руководитель: кандидат химических наук
Волков Алексей Владимирович

Официальные оппоненты: **Филиппов Анатолий Николаевич**
доктор физико-математических наук, профессор,
Российский государственный университет нефти и
газа им. И.М.Губкина
Шалыгин Максим Геннадьевич
кандидат химических наук,
ФГБУН ИНХС имени А. В. Топчиева Российской
академии наук,
старший научный сотрудник лаборатории физико-
химии мембранных процессов

Ведущая организация: ЗАО Научно-технический центр «Владипор» (г.
Владимир)

Защита диссертации состоится «12» декабря 2013 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 002.234.01 в ИНХС РАН по адресу: 119991, ГСП-1 Москва, Ленинский проспект, д.29, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХС РАН

Автореферат разослан «12» ноября 2013 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук,



Сорокина Е.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Проблема удаления диоксида углерода из газовых сред является актуальной задачей для разных областей промышленности. Так, очистка природного газа от диоксида углерода определяется необходимостью удовлетворения требований по теплоте сгорания и снижения коррозии в трубопроводах при его транспортировке, где давление достигает 100 атм. Другой областью, в которой необходимо удаление CO_2 , является производство синтез-газа (давление 21 – 27 атм) для различных процессов, например, в производстве аммиака, метанола и др. крупнотоннажных процессах. В последнее время в развитых странах большую актуальность приобрели также процессы очистки дымовых газов ТЭЦ с целью сокращения выбросов в атмосферу диоксида углерода, являющегося парниковым газом. В этом случае процесс очистки протекает при давлениях 1-4 атм.

Среди известных методов удаления CO_2 наибольшее распространение получил абсорбционный процесс с использованием алканоломинов, который достаточно прост в технологическом оформлении и позволяет проводить очистку газовых смесей в широком интервале концентраций CO_2 и давлений газовой смеси.

В качестве традиционного абсорбента чаще всего применяют водный раствор моноэтаноламина (МЭА). Этот абсорбент получил широкое распространение благодаря высокой поглотительной способности по CO_2 до 0,7 моль CO_2 на моль МЭА, высокой скорости реакции амина с диоксидом углерода и относительно низкой стоимости. Однако важно отметить, что МЭА обладает относительно высокой летучестью ($T_{\text{кип}} = 170^\circ\text{C}$) и коррозионной активностью, поэтому содержание МЭА в абсорбентах для различных промышленных процессов не превышает 15-30% масс. В последнее время наблюдается тенденция замены МЭА на метилдиэтанолламин (МДЭА) ($T_{\text{кип}} = 247^\circ\text{C}$). Так как регенерация МДЭА протекает легче по сравнению с МЭА, это позволяет заметно снизить энергозатраты на его регенерацию и поддерживать повышенное давление в десорбере для сокращения потерь абсорбента за счет его испарения. Кроме того, МДЭА обладает меньшей коррозионной активностью, что позволяет увеличить его концентрацию в водном растворе до 50% масс.

Несмотря на широкое распространение в промышленности, абсорбционному процессу свойственны такие недостатки как захлебывание колонны при повышении расхода газа, вспенивание абсорбента, большие габариты оборудования, а также высокая металлоемкость аппаратов (особенно в случае высокого давления). Кроме этого, данный процесс достаточно энергоемок, и основная часть энергии тратится именно на стадии регенерации абсорбента. Исходя из сказанного, можно выделить два основных пути совершенствования абсорбционной технологии. Первый - снижение кратности циркуляции абсорбента, что снижает

эксплуатационные затраты. Второй - уменьшение массогабаритных характеристик оборудования, что позволяет уменьшить капитальные затраты.

Перспективной альтернативой традиционной абсорбционной технологии с реализацией процессов сорбции-десорбции в массообменных аппаратах колонного типа является применение мембранных контакторов газ-жидкость. Мембранные контакторы позволяют увеличить эффективную площадь контакта газ-жидкость до $1500-3000 \text{ м}^2/\text{м}^3$, обеспечивая тем самым снижение габаритов оборудования и кратности циркуляции абсорбента. Кроме того, мембранные контакторы обеспечивают независимость газовых и жидкостных потоков, что позволяет избежать проблем вспенивания и захлебывания аппаратов абсорбционной группы. Однако условия эксплуатации мембранных контакторов на стадии десорбции (в первую очередь температуры $T \geq 100^\circ\text{C}$) предъявляют достаточно жесткие требования к применяемым мембранам. Главными из них являются а) термическая и химическая стабильность в среде абсорбента насыщенного CO_2 ; б) высокая проницаемость по CO_2 ; в) низкие потери абсорбента за счет испарения через мембрану и г) отсутствие потока жидкой фазы (раствор абсорбента) через мембрану при высоких трансмембранных давлениях.

Пористые мембраны (диаметр пор $0.01-0.3 \text{ мкм}$) из гидрофобных полимеров, которые традиционно применяют в контакторах газ-жидкость в процессе абсорбции, не могут быть использованы на стадии десорбции при регенерации абсорбентов при повышенных трансмембранных давлениях из-за течения раствора абсорбента в газовую фазу через поры указанного размера.

Альтернативным подходом к решению этой проблемы может быть регенерация абсорбентов в мембранных контакторах газ-жидкость, оснащенных высокопроницаемыми композиционными мембранами с селективным слоем из гидрофобного стеклообразного полимера поли[1-(триметилсилил)-1-пропин]а (ПТМСП), который сохраняет свои физико-химические свойства в указанных условиях. Исследованию процессов десорбции диоксида углерода из водных растворов различных аминов с применением контакторов-десорберов, оснащенных композиционными мембранами на основе ПТМСП посвящена настоящая работа.

Цели работы:

- изучить процесс регенерации 30% масс. водных растворов диэтанолamina (ДЭА) с использованием мембран на основе ПВТМС при давлении в жидкой фазе до 20 атм, давлении в газовой фазе до 4 атм и температурах до 100°C ;
- изучить процесс регенерации 30% масс. водных растворов моноэтанолamina (МЭА) с использованием мембран на основе ПТМСП при давлении до 4 атм и температурах до 120°C ;

- изучить процесс регенерации 50% масс. водных растворов метилдиэаноламина (МДЭА) с использованием мембран на основе ПТМСП при давлении до 40 атм и температурах до 100°C.

Задачи:

- Разработать репрезентативную методику контроля степени насыщения CO₂ в регенерированном абсорбенте.
- Изучить влияние на перенос диоксида углерода различных параметров процесса, таких как давление в жидкой и газовой фазе мембранного контактора газ-жидкость (далее также мембранного модуля), температура, степень насыщения абсорбента, линейная скорость жидкости, проницаемость мембраны с использованием систем ПВТМС-вода и ПТМСП-вода.
- Сравнить полученные результаты с расчетными данными, определить лимитирующие факторы.
- Определить принципиальную возможность регенерации 30% масс. водного раствора ДЭА при повышенном давлении в газовой части мембранного контактора.
- Изучить влияние повышенных температур 100-120° С на характеристики процесса регенерации 30% масс. водных растворов МЭА.
- Изучить влияние степени насыщения 50% масс. водного раствора МДЭА на степень регенерации абсорбента.
- Провести испытания стабильности мембран в выбранных условиях процесса регенерации 50% масс. водных растворов МДЭА.
- Провести пилотные испытания композиционных мембран на основе ПТМСП в процессе регенерации 50% масс. водных растворов МДЭА.

Научная новизна: Впервые проведено систематическое исследование мембранных контакторов газ-жидкость с использованием высокопроизводительных плоских мембран на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров (поливинилтриметилсилана (ПВТМС) и поли[1-(триметилсилил)-1-пропин]а (ПТМСП)) с тонкими разделительными слоями на уровне 1 мкм и ниже для регенерации нагруженных диоксидом углерода абсорбентов на основе алканоломинов при повышенных давлениях и температурах в зависимости от следующих основных технологических параметров: давление в жидкой и газовой фазе мембранного контактора, температура, степень насыщения абсорбента диоксидом углерода, линейная скорость абсорбента и проницаемость мембраны. Для простейшей системы «диоксид углерода – вода» разработана теоретическая модель¹ и получены аналитические решения, удовлетворительно описывающие полученные экспериментальные данные.

Впервые показана возможность 100% регенерации 50% масс. МДЭА со степенью насыщения 0,45 моль/моль с использованием мембранных контакторов высокого давления на

основе композиционных ПТМСП мембран. При проведении процесса мембранной регенерации при 100°C с использованием мембранных контакторов на основе композиционных ПТМСП мембран степень насыщения абсорбента была снижена до 0,1 моль/моль, что удовлетворяет требованиям, обычно предъявляемым в промышленности к регенерированному абсорбенту. Продемонстрирована стабильность массообменных характеристик мембранных контакторов высокого давления (до 40 атм) на основе композиционных ПТМСП мембран на неорганической подложке в процессе регенерации 50% масс. МДЭА при повышенных температурах 100-120°C, что позволяет сделать вывод о перспективности этого метода для регенерации алканоламинов.

Практическая значимость:

Впервые доказана принципиальная возможность проведения регенерации физических (вода) и химических (30% масс. водный раствор ДЭА) абсорбентов при повышенном давлении (до 10 атм) в газовой фазе мембранного контактора, что позволяет значительно снизить стоимость компримирования CO₂ для его дальнейшего использования в технологических процессах.

Показано, что использование мембранных контакторов на основе композиционных мембран ПТМСП позволяет, как минимум, на порядок снизить величину потерь абсорбента в процессе регенерации абсорбентов на основе алканоламинов (в пересчете на 1 кг абсорбента) по сравнению с традиционными десорберами.

Мембранные контакторы высокого давления с использованием композиционных ПТМСП мембран показали свою эффективность в процессе мембранной десорбции CO₂ из 50% масс. МДЭА со степенью насыщения 0,45 моль/моль, обеспечив регенерацию абсорбента до остаточной концентрации диоксида углерода 0,1 моль/моль, что соответствует промышленным требованиям.

Апробация работы: Материалы диссертации были представлены на следующих конференциях: XXVI EMS Summer School (2009, Geesthacht-Ratzeburg, Germany); III Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» (2009, Москва); V Международная научно-техническая конференция «Глубокая переработка нефтяных дисперсных систем» (2009, Москва); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010» (2010, Москва); Международная конференция «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (2010, Краснодар-Туапсе); 5th Conference on the Membrane Science and Technology «PERMEA-2010» (2010, Tatranske Matliare, Slovakia); 13th Aachener Membrane Kolloquium (2010, Aachen, Germany); XI Всероссийская научная конференция «Мембраны-2010» (2010, Москва); Russian Petroleum Congress (2011, Москва); International conference «Ion transport in organic

and inorganic membranes» (2011, Краснодар); ICOM 2011 (2011, Amsterdam, the Netherlands); Euromembrane 2012 (2012, London, UK), Мембраны 2013 (2013, Владимир).

Вклад автора: Представленные в диссертации экспериментальные данные по процессу регенерации воды и алканоламинов в мембранных контакторах на экспериментальной установке в ИНХС РАН, исследованию протекания абсорбционных жидкостей через мембраны и газопроницаемости мембран получены лично автором. Автор принимала участие в пилотных испытаниях мембран в TNO (Голландия) и обработке полученных на пилотной установке результатов. Автор собрала и проанализировала литературные данные и участвовала в написании в соавторстве статей, а также представляла доклады на научных конференциях.

Публикации: По материалам диссертации опубликовано 5 статей, 1 патент и тезисы 19 докладов, представленных на российских и международных научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературных источников. Материал диссертации изложен на 149 страницах, содержит 24 таблицы и 43 рисунка. Список литературных источников содержит 184 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, дана общая характеристика работы, изложена ее новизна и практическое значение, сформулированы основные цели и задачи данного исследования.

Глава 1. Обзор литературы состоит из двух частей. 1 - описаны традиционные промышленные методы удаления диоксида углерода из газовых смесей. 2 – рассмотрены публикации, посвященные мембранно-абсорбционному процессу очистки газов – мембранной абсорбции и мембранной регенерации (десорбции) CO_2 , а также обсуждается возможность применения различных мембранных материалов для данного процесса. Особое внимание уделено примерам пилотной и промышленной реализации мембранных контакторов.

Глава 2. Экспериментальная часть Описаны объекты исследования и методики экспериментов.

Объекты исследования:

- Композиционные мембраны из поли[1-(триметилсилил)-1-пропин]а (ПТМСП), синтезированного в лаборатории синтеза селективно-проницаемых полимеров (зав. лабораторией, к.х.н. В.С.Хотимский) ИНХС РАН. Характеристики использованных в работе образцов представлены в табл.1.

- Промышленные асимметричные мембраны из поливинилтриметилсилана (ПВТМС).

Таблица 1. Характеристики образцов ПТМСП, использованных в работе.

Образец	Катализатор	$[\eta]$, дл/г (толуол 25°C)	M_w , г/моль	Соотношение Цис/транс звеньев
ПТМСП-Nb	NbCl_5	0,75	$3,2 \cdot 10^5$	65/35
ПТМСП-Ta	$\text{TaCl}_5/\text{Al}(\text{i-Bu})_3$	7,1	$1,1 \cdot 10^6$	45/55

В работе исследовались композиционные мембраны двух типов с селективным слоем из ПТМСП. Композиционные мембраны первого типа ПТМСП/МФФК – селективный слой ПТМСП, нанесенный на полимерную подложку (промышленная микрофильтрационная мембрана МФФК-1 с рабочим слоем из сополимера тетрафторэтилена и винилиденфторида на нетканой подложке, производитель – ЗАО НТЦ «Владипор»). Мембраны второго типа ПТМСП/МетКер – селективный слой ПТМСП, нанесенный на металлокерамическую (МетКер) подложку (микрофильтрационная мембрана с рабочим слоем из диоксида титана на подложке из пористой нержавеющей стали, производитель – ООО «Нанопор»).

Композиционные мембраны были получены к.х.н. Г.А. Дибровым в лаборатории полимерных мембран ИНХС РАН (зав. лабораторией – проф. В.В. Волков).

В качестве абсорбционных жидкостей были выбраны наиболее распространенные в промышленности абсорбенты:

- Дистиллированная вода для изучения основных факторов, оказывающих влияние на процесс регенерации в диапазоне рабочих давлений 3-30 атм и температур 30-100°C, и определения лимитирующих стадий при помощи теоретической модели;
- 30% масс. водный раствор диэтаноламина (ДЭА) для изучения процесса мембранной десорбции при давлениях в жидкой фазе 5-20 атм, в газовой фазе до 4 атм и температуре 100 °С;
- 30% масс. водный раствор моноэтаноламина (МЭА) для изучения процесса мембранной десорбции при давлениях менее 4 атм и температурах 100-120°C;
- 50% масс. водный раствор метилдиэтаноламина (МДЭА) для изучения процесса мембранной десорбции при повышенных давлениях до 40 атм и температуре 100°C.

Для приготовления водных растворов необходимой концентрации использовали дистиллированную воду.

На основе водных растворов МЭА, ДЭА и МДЭА были приготовлены модельные растворы с заданной степенью насыщения CO_2 . Степень насыщения варьировалась в диапазоне 0,3-0,5 моль CO_2 /моль амина, что соответствовало степеням насыщения абсорбентов в промышленных процессах. Абсорбцию CO_2 до заданной степени насыщения проводили при постоянном перемешивании, парциальное давление CO_2 около 1 атм, температура 22°C.

Методы исследования

Для оценки возможности эксплуатации композиционных мембран в процессе мембранной десорбции проводили измерение газопроницаемости мембран, а также испытания их химической стабильности и барьерных свойств по отношению к насыщенному CO_2 жидкому абсорбенту.

Исследование химической стабильности проводили путем сравнения ИК спектров, полученных до и после выдерживания образца мембраны в абсорбенте при температуре 100°C более 200 часов.

Исследование барьерных свойств проводили в фильтрационной ячейке на установке по изучению течения жидкостей при давлениях до 40 атм и температуре 100°C. Количество проникшей жидкости определяли гравиметрическим методом.

Исследование процесса регенерации абсорбентов CO_2 проводили на установке (рис.1), разработанной в ИНХС РАН. Основным блоком установки является мембранный десорбционный модуль. Насыщенный раствор абсорбента под давлением подавался в жидкостную часть мембранного десорбера, где происходила регенерация абсорбента при повышенных температурах.

Десорбционный модуль представляет собой мембранный контактор, разделяемый мембраной на две части – жидкостную и газовую. Модуль полностью изготовлен из нержавеющей стали. Поток десорбированного CO_2 измеряли с помощью расходомера. Расход насыщенного абсорбента в десорбционный модуль варьировали с помощью крана тонкой регулировки. Расход регенерированного абсорбента определяли весовым методом. Количество сконденсировавшихся в холодной ловушке паров абсорбента, выходящих из десорбционного модуля вместе с газовым потоком, определяли также весовым методом. Рабочая площадь мембраны в десорбционной ячейке составляла $16,6 \text{ см}^2$.

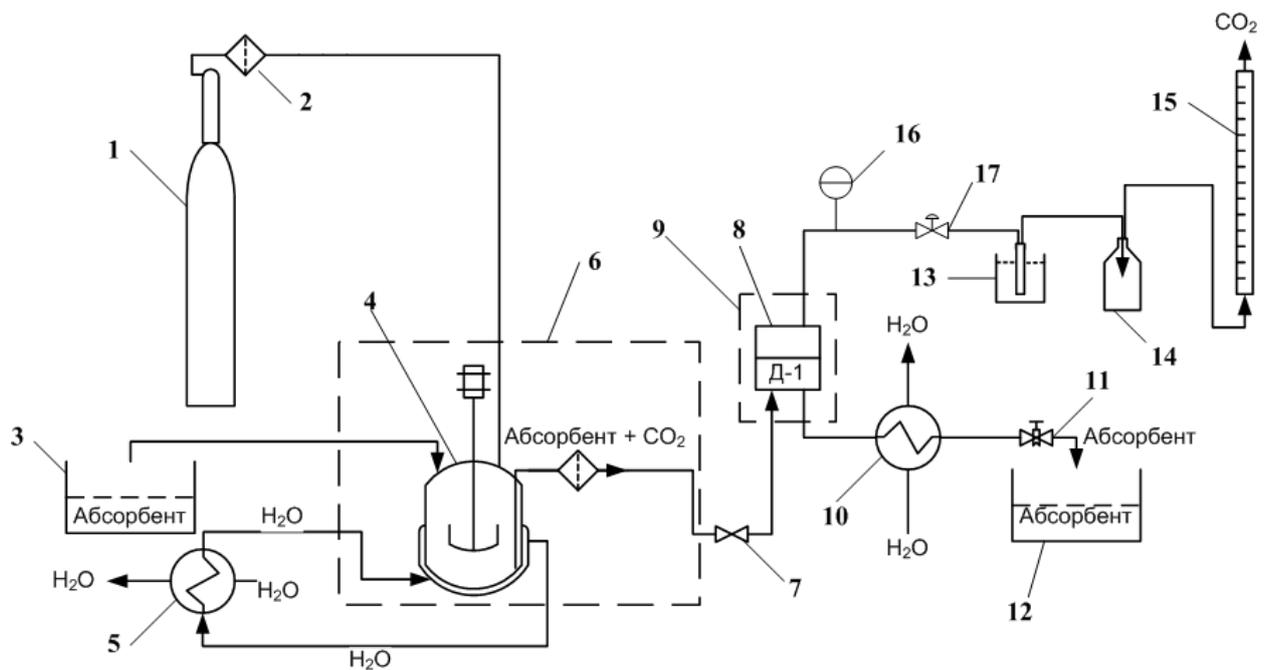
Для экспериментов по регенерации воды и 30% масс. водного раствора ДЭА насыщенный раствор подготавливался в абсорбере, куда заливался абсорбент и проводилось его насыщение CO_2 при заданном давлении в диапазоне 3-20 атм и температуре 22°C до достижения равновесия.

Для экспериментов по регенерации МЭА были взяты за основу типичные условия работы мембранно-абсорбционной установки по очистке дымового газа от CO_2 . Давление газового и жидкостного контуров составляло 2-4 атм, температура регенерации – $100-120^\circ\text{C}$, концентрация CO_2 в насыщенном абсорбенте – 0,4 моль/моль.

Для проведения экспериментов по регенерации МДЭА были взяты за основу усредненные параметры работы установок очистки природного газа: давление исходной газовой смеси – 40 атм, температура регенерации – 100°C , концентрация CO_2 в насыщенном абсорбенте – 0,45 моль/моль.

Степень насыщения растворов 30% МЭА и 50%МДЭА диоксидом углерода определяли по удельной объемной электропроводности с помощью прибора “MultiLine P4” по разработанной в настоящей работе методике с использованием калибровочных кривых зависимости степени насыщения CO_2 от электропроводности.

Содержание алканоламинов в конденсате, образовавшемся на выходе из газовой фазы мембранного контактора определяли титрометрическим методом, основанным на нейтрализации амина, являющегося слабым органическим основанием, титрованным раствором соляной кислоты в присутствии индикатора метилового красного.



1 - баллон с газом, 2 - фильтр, 3 - емкость абсорбента, 4 - емкость с модельным раствором насыщенного абсорбента, 5 - термостат, 6 - термошкаф, 7 - запорный кран, 8 - десорбционный модуль, 9 - термошкаф, 10 - водяной холодильник, 11 - кран тонкой регулировки, 12 - емкость регенерированного абсорбента, 13 - ловушка для конденсата, 14 - предохранительная емкость, 15 - расходомер, 16 - манометр, 17 - кран тонкой регулировки.

Рис.1. Схема лабораторной экспериментальной установки.

Степень регенерации абсорбента вычислялась следующим образом:

$$\Delta\alpha = \alpha_{\text{исх.}} - \alpha_{\text{рег.}}$$

где $\alpha_{\text{исх.}}$ и $\alpha_{\text{рег.}}$ - степень насыщения (моль CO_2 / моль амина) исходного и регенерированного растворов абсорбента, соответственно.

На стадии пилотных испытаний изучение процесса регенерации абсорбентов проводили на пилотной установке в TNO (Нидерланды), принципиальная схема которой представлена на рис. 2. Абсорбцию осуществляли в абсорбере, заполненном высокоэффективной насадкой Sulzer DX. В абсорбере предусмотрено межстадийное охлаждение, которое может быть использовано в случае применения концентрированных или высокоэффективных абсорбентов, когда в процессе абсорбции выделяется большое количество тепла. Десорбцию осуществляли в плоскорадном мембранном контакторе. Рабочая площадь композиционной мембраны в мембранном контакторе составляла 50 см^2 . Температура десорбции варьировалась в интервале $100\text{-}120^\circ\text{C}$. Абсорбент, испарившийся

через мембрану, конденсировался в водяном холодильнике, отбивался в каплеотбойнике и возвращался в абсорбер.

Контроль возможных изменений в морфологии композиционных мембран в процессе мембранной регенерации абсорбентов проводился методом сканирующей электронной микроскопии (поверхность и поперечное сечение (скол) мембраны до и после пилотных испытаний).

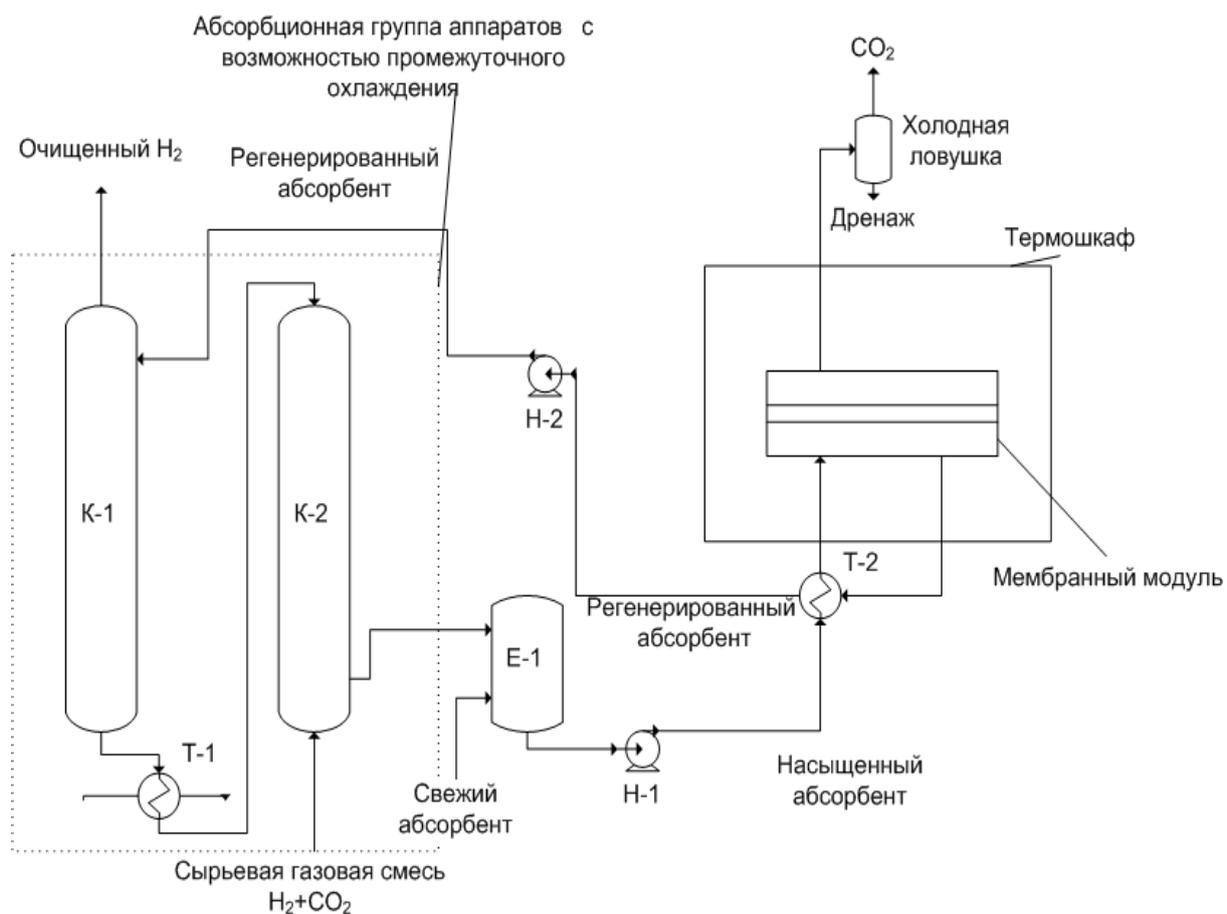


Рис. 2. Принципиальная схема пилотной установки

Глава 3. Результаты и обсуждение

Газопроницаемость мембран

Все применяемые в работе мембраны были охарактеризованы с позиции газопроницаемости. Характеристики композиционных мембран на основе ПТМСП приведены в таблице 3.

Измерения газопроницаемости композиционных мембран ПТМСП на неорганической подложке проводились после ускоренной релаксации свободного объема ПТМСП (100°C, 100 часов), предложенной в работе Г.А. Диброва. Эти значения стабильны во времени при температуре 100°C.

Таблица 2. Характеристики композиционных мембран

Тип мембраны	Толщина селективного слоя, мкм	Газопроницаемость по CO ₂ , м ³ /м ² ·ч·атм	Газопроницаемость по N ₂ , м ³ /м ² ·ч·атм	α (CO ₂ /N ₂)
ПТМСП/МФФК	0,5	50,5 ±2,5	14,4 ±0,7	3,5
ПТМСП/МетКер	1,2	1,6 ±0,1	0,40 ±0,05	4,0

Химическая стабильность мембран в абсорбционных средах

В рамках данной работы были выполнены длительные лабораторные исследования по экспозиции образцов ПТМСП при 100°C в 50% масс. водном растворе МДЭА. Химическая устойчивость образцов характеризовалась методом ИК спектроскопии. На рис.3 представлены ИК-спектры образцов ПТМСП-Та до (1) и после выдержки в 50% масс. водном растворе МДЭА (2) в течение более 200 часов при температуре 100°C.

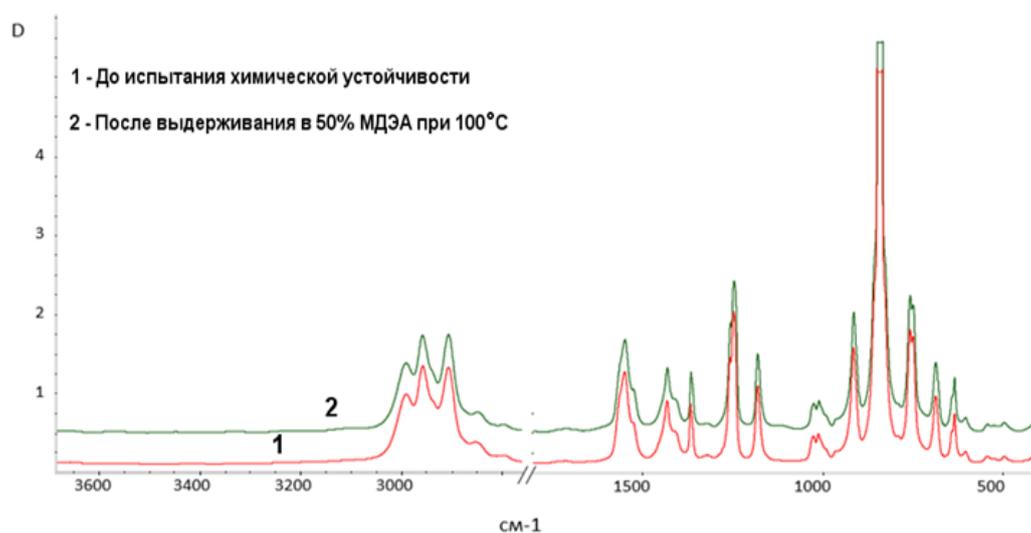


Рисунок 3. ИК–спектр ПТМСР до и после экспериментов на химическую стабильность

Согласно данным ИК-анализа, существенных различий в спектрах ПТМСР не наблюдается, в частности, не зафиксировано наличия в структуре кислородсодержащих групп (как, например, С-О или С=О), что могло бы свидетельствовать о процессах окисления или деструкции полимера.

Изучение проницаемости жидких абсорбентов

Барьерные свойства композиционных мембран по отношению к жидкому абсорбенту контролировали по отсутствию потока («протекания») водных растворов ДЭА, МЭА и МДЭА в течение, как минимум, 32 часов. Измеряли поток жидкого абсорбента через мембрану при трансмембранном давлении 40 атм и температуре 100⁰С. Было показано, что композиционные мембраны обоих типов демонстрируют отсутствие потока водных растворов ДЭА, МЭА и МДЭА, что доказывает возможность применения композиционных мембран с селективным слоем из ПТМСР в процессе мембранной регенерации этих абсорбентов.

Изучение мембранной десорбции газов из воды

В рамках настоящей работы проведено систематическое исследование процесса мембранной десорбции СО₂ из водных растворов в диапазоне давлений 3-20 атм и температур 30-100⁰С с использованием асимметричных ПТМС-мембран. Экспериментальные данные были обработаны с помощью теоретической модели.

Модель предполагает выполнение следующих условий:

- Изотермические условия протекания процесса;
- Растворенный газ подается в канал только за счет его конвективного переноса жидкостью и отсутствует диффузионный приток газа на входе в канал, что соответствует конструкции мембранного блока;

- Профиль скорости насыщенного абсорбента в жидкой фазе мембранного контактора является пуазейлевским;

- Постоянная скорость насыщенного абсорбента в жидкой фазе мембранного контактора;

- На входе в канал концентрация растворенного газа является постоянной и равной равновесной концентрации при заданном давлении насыщения;

- Плотность потока газа через мембрану пропорциональна перепаду концентрации газа на ней;

- Верхняя поверхность мембранного модуля непроницаема для газа;

- При бесконечно большой длине канала будет достигнуто равновесное значение концентрации CO_2 в жидкой фазе, задаваемое концентрацией углекислого газа за мембраной.

Полученные на основании этих допущений аналитические решения хорошо описывают полученные в работе экспериментальные данные, что наглядно проиллюстрировано на рис. 4 и 5.

По результатам расчетов было показано, что для высокопроницаемых мембран (измеренное в данной работе значение проницаемости асимметричной ПВТМС-мембраны равно $Q = 1,3 \text{ м}^3/\text{м}^2/\text{ч}/\text{атм}$) лимитирующей стадией является диффузия компонентов в жидкости.

Одним из способов уменьшения диффузионного сопротивления жидкости в процессе регенерации является повышение степени насыщения абсорбента диоксидом углерода, что требует использования абсорбентов большей поглотительной емкости. Поэтому следующим этапом работы стало изучение мембранной регенерации химических абсорбентов.

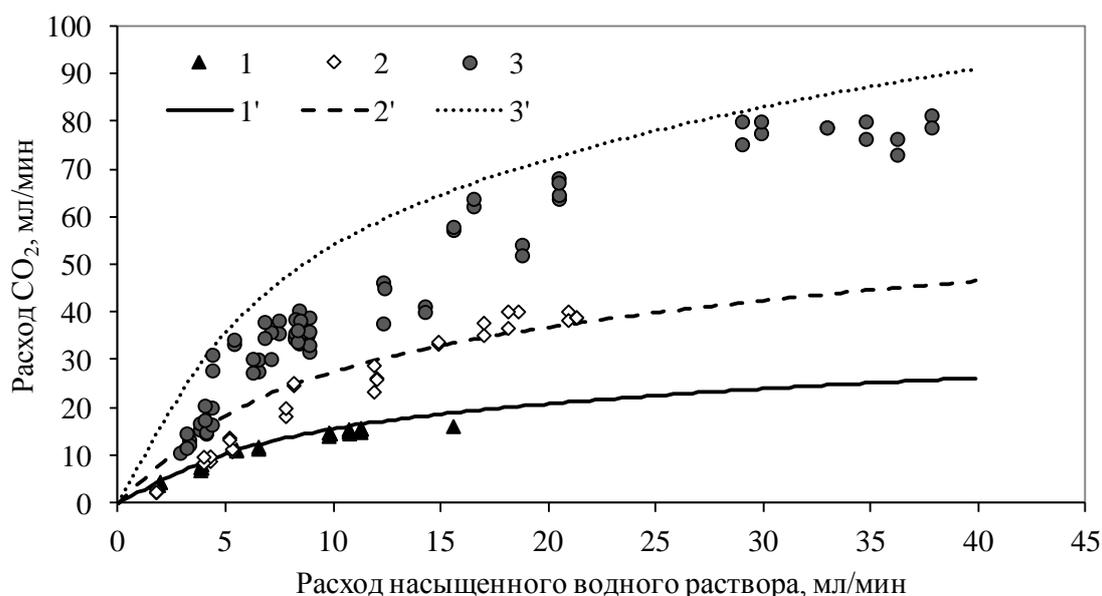


Рис. 4. Зависимости расхода (мл/мин) десорбированного из воды через мембрану ПВТМС углекислого газа от расхода (мл/мин) насыщенного водного раствора на выходе из десорбера при температуре 70 °С и различных давлениях насыщения: 1, – 3 атм, 2 – 5 атм, 3 – 10 атм; 1' – 3' – соответствующие теоретические зависимости.

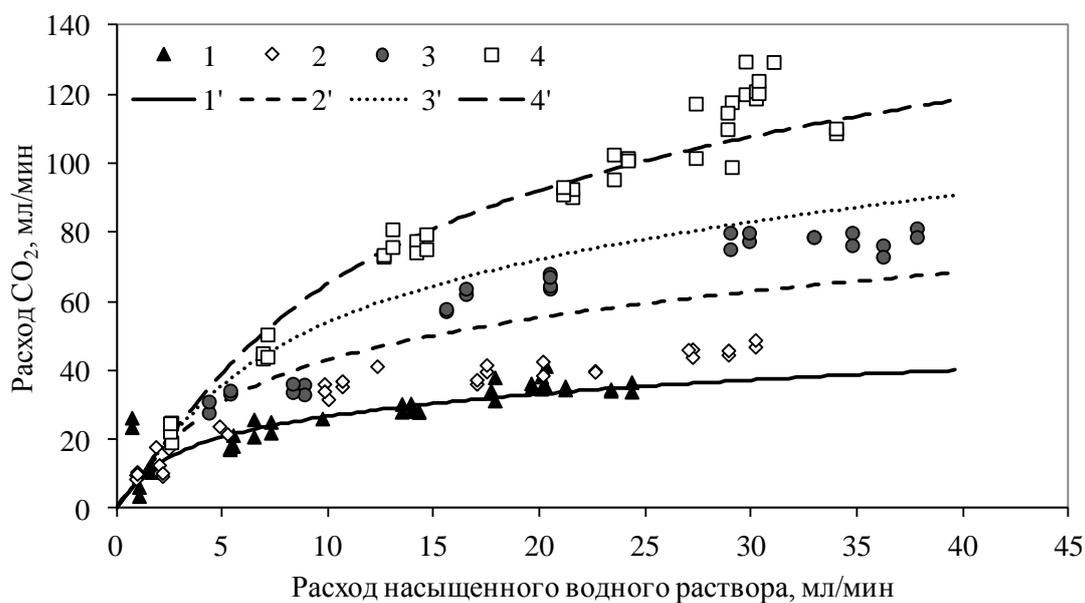


Рис. 5. Зависимости расхода (мл/мин) десорбированного из воды через мембрану ПВТМС углекислого газа от расхода (мл/мин) насыщенного водного раствора на выходе из десорбера при давлении насыщения 10 бар и различных температурах : 1 – 30° С, 2 – 50°С, 3 – 70°С, 4 – 100 °С ; 1' – 4' – соответствующие теоретические зависимости.

Изучение мембранной десорбции газов из алканоламинов

Важной характеристикой процесса с точки зрения технико-экономических показателей является давление отходящего газа (диоксида углерода) после процесса регенерации. В данной работе была проведена серия экспериментов по регенерации 30% масс. водного раствора ДЭА с давлением 4 атм в газовой части мембранного контактора на основе асимметричной ПВТМС-мембраны. Температура десорбера составляла 100°C. Давление в жидкой фазе варьировалось от 5 до 20 атм. Потоки CO₂, полученные при этом, приведены на рис. 6. Видно, что в этих условиях можно реализовать достаточно высокие потоки CO₂ в процессе регенерации абсорбента, а повышенное давление десорбированного CO₂ позволяет существенно снизить энергозатраты на его последующее компримирование для дальнейшего использования.

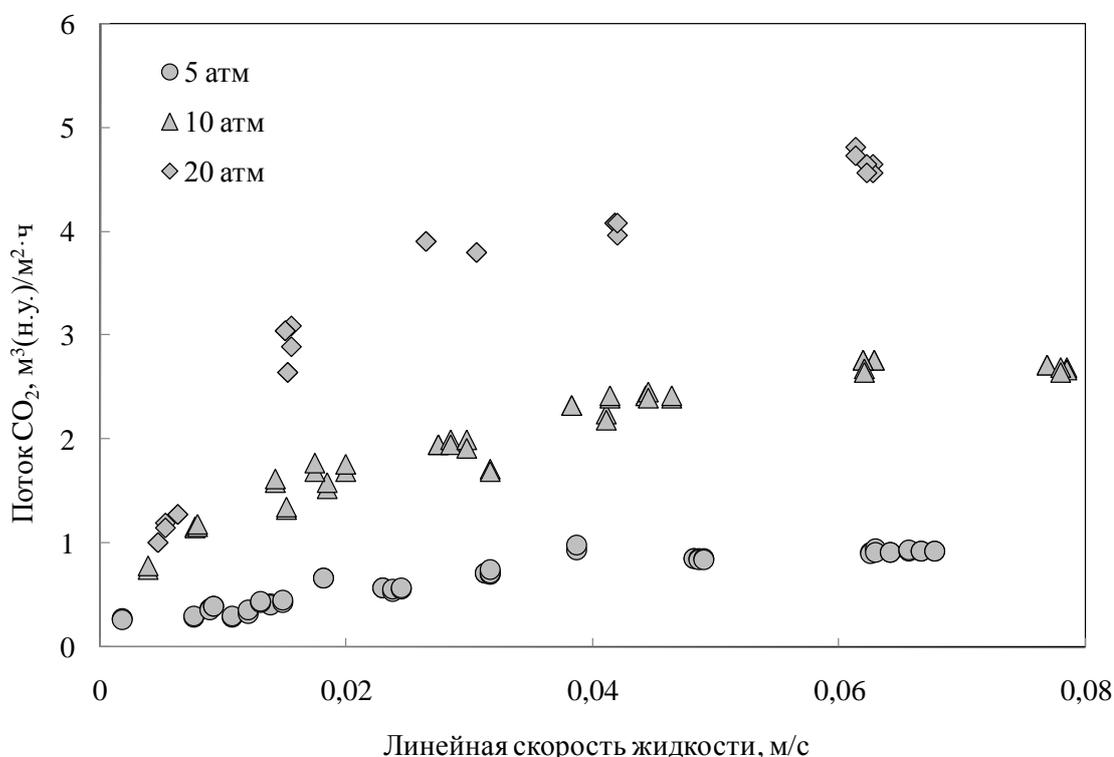


Рис. 6. Зависимость потока CO₂ от линейной скорости при десорбции из 30% масс. ДЭА при температуре 100°C, давлении абсорбента 5, 10 и 20 атм и давлении 4 атм в газовой фазе мембранного контактора

Результаты проведения экспериментов по регенерации 50%МДЭА (степень насыщения 0,44 моль/моль) при 100 °С с использованием композиционных мембран ПТМСП/МФФК представлены на рис. 7. Видно, что композиционная мембрана обеспечивает более высокую степень регенерации по сравнению со сплошной пленкой при одинаковых линейных скоростях. По аналогии с традиционным десорбером увеличению степени регенерации

способствуют низкие линейные скорости абсорбента, которые соответствуют высоким значениям времени контакта газ-жидкость. Остаточная концентрация CO_2 в регенерированном абсорбенте, которая достигается в этих условиях составляет менее 0,1 моль/моль, что соответствует промышленным требованиям.

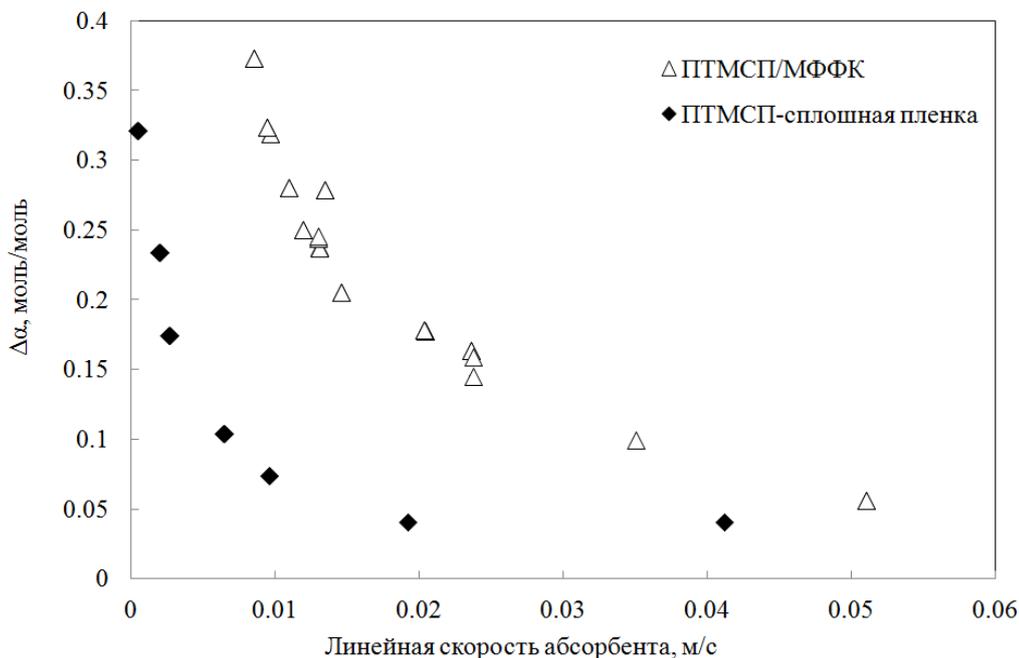


Рисунок 7. Зависимость степени регенерации абсорбента от линейной скорости 50% МДЭА для сплошных ПТМСИ-мембран и композиционных мембран ПТМСИ/МФФК.

Важным фактором, во многом определяющим энергетические затраты процесса регенерации алканоломинов, является величина потерь абсорбента в процессе регенерации. Измерение потока конденсата через мембрану позволило определить величину потерь абсорбента в процессе десорбции. При пересчете величины потерь на 1 кг абсорбента получили $3 \cdot 10^{-3}$ кг конденсата, что минимум на порядок меньше количества абсорбента, уносимого из промышленных десорберов. Например, количество конденсата раствора МЭА, подаваемого в десорбер после охлаждения кислого газа в холодильнике на установке ГФУ Куйбышевского НПЗ составляет $80 \cdot 10^{-3}$ кг на 1 кг прокачанного через десорбер абсорбента.

Однако при проведении длительных испытаний было выявлено, что со временем массообменные характеристики мембран ПТМСИ/МФФК ухудшаются. Уменьшение потока десорбируемого CO_2 во времени показано на рис. 8. Анализ морфологических характеристик мембран позволил заключить, что снижение массообменных характеристик связано, главным образом, с изменениями, протекающими в подложечном материале под действием высоких давлений, температур и паров конденсата. Показано, что уменьшение потока углекислого газа через мембрану ПТМСИ/МФФК являлось причиной частичного

схлопывания пористой структуры полимерного подложечного слоя и химической деструкции нетканой подложки из лавсана.

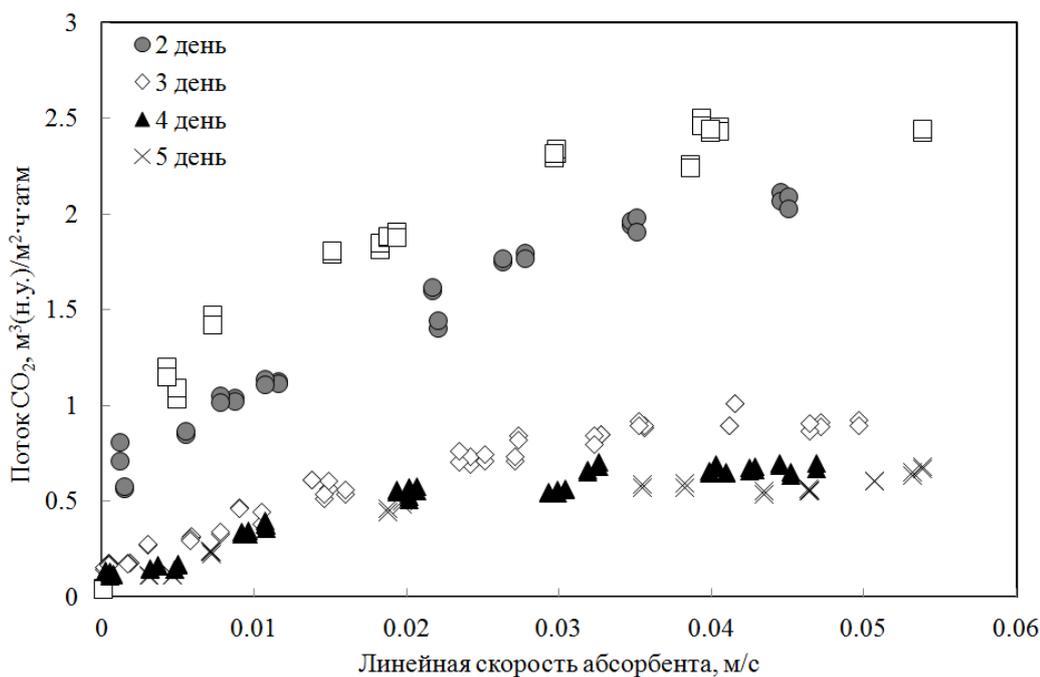


Рисунок 8. Временная зависимость потока десорбированного CO_2 от линейной скорости 50%МДЭА

Для обеспечения механической устойчивости композиционных мембран при температурах 100°C и давлениях до 40 атм в условиях регенерации водных растворов алканоламинов были изучены композиционные мембраны на металлокерамической подложке ПТМСП/МетКер (табл.2). На рис. 9 представлены результаты лабораторных испытаний ПТМСП/МетКер на стабильность характеристик во времени в процессе регенерации раствора МДЭА. Испытания проводились в течение 4 рабочих дней. Общее время работы мембраны в процессе мембранной десорбции CO_2 при температуре 100°C и давлении до 30 атм составило более 40 часов. Общее время нахождения мембраны в среде 50%МДЭА при повышенном давлении составило около 100 часов. Из рис. 9 можно сделать вывод, что мембраны ПТМСП/МетКер демонстрируют стабильные характеристики в течение 40 часов лабораторных испытаний в условиях регенерации 50%МДЭА при повышенных давлениях и температуре 100°C .

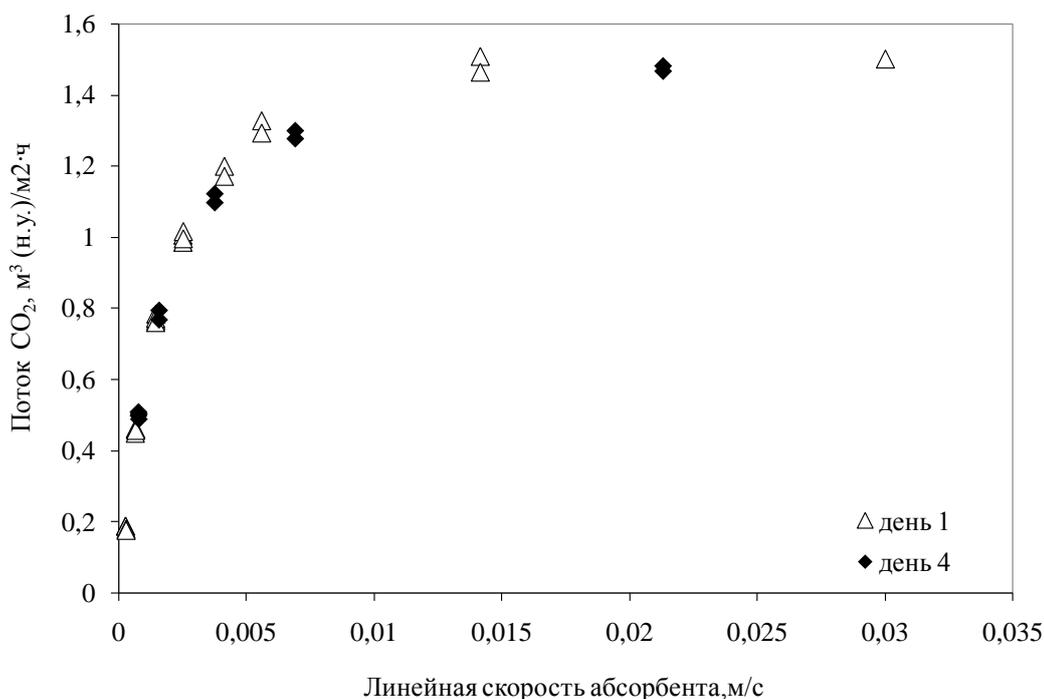


Рисунок 9. Временная зависимость потока десорбированного CO₂ через мембрану ПТМСП/МетКер от линейной скорости 50%МДЭА при регенерации абсорбента при 100°С в мембранном контакторе.

Пилотные испытания

Главной задачей проведения пилотных испытаний было проведение масштабирования процесса мембранной регенерации и тестирование стабильности композиционных мембран ПТМСП/МетКер в течение более длительного времени. Принципиальными отличиями от лабораторных условий проведения эксперимента были следующие:

- Увеличение площади мембраны с 16 см² до 50 см²
- Увеличение расходов жидкости с 20 мл/мин до 5 л/мин
- Испытание мембранного контактора-десорбера в едином контуре с абсорбером высокого давления при очистке газовой смеси Н₂+СО₂ абсорбентом 50%МДЭА.

Пилотные испытания проводились в течение 10 дней с использованием двух аналогичных образцов мембран ПТМСП/МетКер. Удалось достичь стабильности потока СО₂ при условиях испытаний. В течение 7 суток (более 160 часов) не наблюдалось снижение производительности, что наглядно показано на рис. 10.

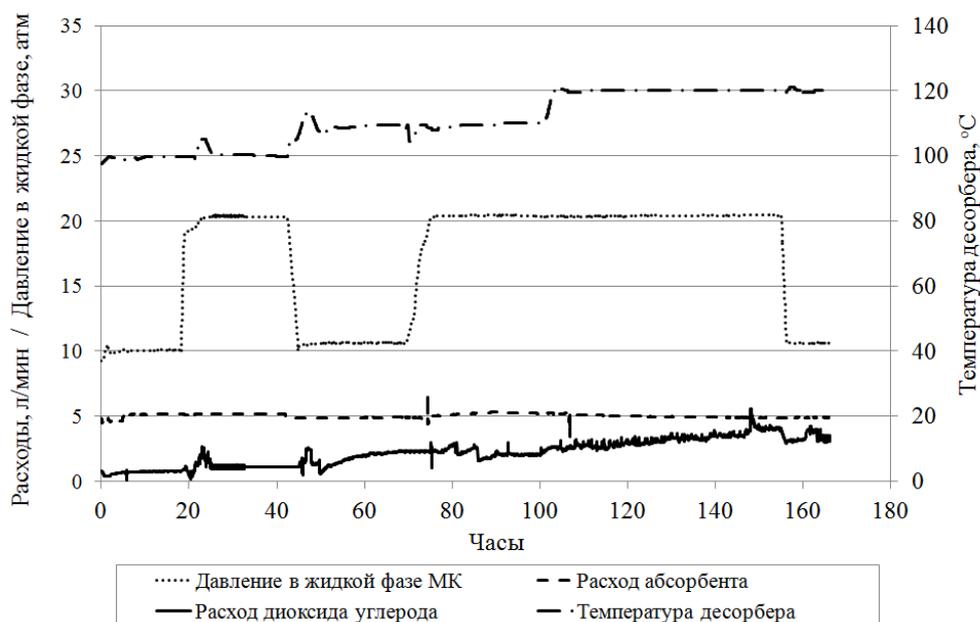


Рис. 10. Пилотные испытания мембранного контактора высокого давления с композиционными мембранами ПТМСП/КерМет в процессе регенерации 50% МДЭА

Таблица 3. Основные показатели работы пилотной установки (абсорбент 50% МДЭА)

Образец мембраны ПТМСП/МетКер	Давление на входе в мембранный контактор, атм	Температура в мембранном контакторе, °C	Линейная скорость абсорбента, м/с	Поток CO ₂ , м ³ (н.у.)/м ² ·ч
1	10	100	0,34	9
1	10	110	0,35	26
2	10	120	0,33	42
2	20	100	0,34	14
2	20	110	0,33	28
2	20	120	0,33	49

Потери целевого продукта – водорода – на всех этапах пилотных испытаний не превышали 0,5 об.%. Типичные результаты пилотных испытаний представлены в таблице 5. Видно, что получены высокие потоки CO₂ при регенерации 50% МДЭА.

Стабильность морфологической структуры мембраны до и после пилотных испытаний подтверждено данными СЭМ (толщина селективного слоя ПТМСП и пористая структура подложки остались неизменными).

Выводы

1. Впервые проведено систематическое исследование мембранных контакторов газ-жидкость с использованием высокопроизводительных плоских мембран на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров (поливинилтриметилсилана (ПВТМС) и поли[1-(триметилсилил)-1-пропин]а (ПТМСП)) с тонкими разделительными слоями на уровне 1 мкм и ниже для регенерации нагруженных диоксидом углерода алканоламиновых абсорбентов при повышенных давлениях и температурах в зависимости от основных технологических параметров процесса: давление в жидкой и газовой фазе мембранного контактора, температура, степень насыщения абсорбента диоксидом углерода, линейная скорость абсорбента и проницаемость мембраны. Впервые показана возможность 100% регенерации 50% масс. МДЭА со степенью насыщения 0,45 моль/моль с использованием мембранных контакторов высокого давления на основе мембран ПТМСП. При проведении процесса мембранной регенерации при 100°C с использованием мембранных контакторов на основе композиционных ПТМСП мембран степень насыщения абсорбента была снижена с 0,45 моль/моль до 0,1 моль/моль, что удовлетворяет промышленным требованиям к регенерированному абсорбенту.

2. Продемонстрирована стабильность массообменных характеристик мембранных контакторов высокого давления (до 40 атм) на основе композиционных ПТМСП мембран на неорганической подложке в процессе регенерации 50% масс. МДЭА при повышенных температурах 100-120°C, что позволяет сделать вывод о перспективности этого метода для регенерации алканоламинов.

3. Впервые доказана принципиальная возможность проведения регенерации физических (вода) и химических (30% масс. водный раствор ДЭА) абсорбентов при повышенном давлении (до 10 атм) в газовой фазе мембранного контактора, что позволяет значительно снизить стоимость компримирования CO₂ для его дальнейшего использования в технологических процессах.

4. Показано, что использование мембранных контакторов на основе композиционных ПТМСП мембран позволяет, как минимум, на порядок снизить величину потерь абсорбента в процессе регенерации абсорбентов на основе алканоламинов (в пересчете на 1 кг абсорбента) по сравнению с традиционными десорберами.

5. Пилотные испытания мембранных контакторов газ-жидкость с использованием композиционных мембран с селективным слоем из ПТМСП на неорганической подложке для регенерации 50% МДЭА показали, что газотранспортные характеристики мембран остаются стабильными в течение 7 дней эксплуатации мембраны при давлениях 10-20 атм и температурах 100-120°C.

Список опубликованных работ

1. Лысенко А.А., Трусов А.Н., Волков А.В. Мембранный контактор для извлечения CO₂ из газовых смесей при высоких давлениях. // Экологический Вестник России. - 2010. - №3. - С.7.
2. Лысенко А.А., Трусов А.Н., Волков А.В. ПВТМС-мембраны для регенерации абсорбентов углекислого газа при повышенных давлениях. // Мембраны: Серия «Критические технологии». - 2010. - №2. - С.32-36.
3. Лысенко А.А., Баженов С.Д., Василевский В.П., Новицкий Э.Г., Волков А.В. Мембранная регенерация водного раствора моноэтаноламина. // Мембраны и мембранные технологии. – 2012. - №4. - С.243-248.
4. Bazhenov S., Lysenko A., Dibrov G., Vasilevsky V., Khotimsky V., Volkov A. High Pressure Regeneration of MDEA in Membrane Gas-liquid Contactor. // Procedia Engineering. – 2012. - Volume 44. – P. 1185-1187.
5. Volkov A., Vasilevsky V., Lysenko A., Runstraat A., Matson S., Khotimskiy V. High Pressure/Temperature Membrane Contactors for CO₂ Capture Processes. // Procedia Engineering. – 2012. - Volume 44. – P. 332-334.
6. Новицкий Э.Г., Дибров Г.А., Василевский В.П., Волков А.В., Лысенко А.А., Волков В.В. Композиционная мембрана на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров/Патент РФ на изобретение #RU2491983, опубликовано 10.09.2013.
7. Кирш В.А., Шутова А.А., Баженов С.Д., Волков А.В. Экспериментальное и теоретическое исследование процесса десорбции CO₂ из МДЭА в мембранных контакторах высокого давления. // XII Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Мембраны-2013»: тезисы докл. конф. (Владимир, 1-4 октября 2013г.). - 2013. - С. 169-170.
8. Ролдугин В.И., Шутова А.А., Волков А.В. Аналитическая модель процесса удаления CO₂ из водных растворов в плоском мембранном контакторе. // XII Всероссийская научная конференция «Мембраны-2013»: тезисы докл. конф. (Владимир, 1-4 октября 2013г.). - 2013. - С. 171-172.
9. Лысенко А.А., Трусов А.Н., Волков А.В. Мембранный контактор для извлечения CO₂ из газовых смесей при высоких давлениях. // V международная научно-техническая конференция «Глубокая переработка нефтяных дисперсных систем»: тезисы докл. конф. (Москва, 11 декабря 2009г.). - 2009. - С.38-40.