

На правах рукописи

ТРУСОВ АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ

**РЕГЕНЕРАЦИЯ АБСОРБЕНТОВ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА
В МЕМБРАННЫХ КОНТАКТОРАХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**

05.17.18 – Мембраны и мембранная технология

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2010

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

Научный руководитель: кандидат химических наук
Волков Алексей Владимирович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Воротынцев Владимир Михайлович
Нижегородский государственный
технический университет им. Р.Е.Алексеева

доктор физико-математических наук,
профессор
Филиппов Анатолий Николаевич
Российский государственный университет
нефти и газа им. И.М.Губкина

Ведущая организация ЗАО Научно-технический центр
«Владипор»

Защита диссертации состоится «23» декабря 2010 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.234.01 в Учреждении Российской академии наук Институте нефтехимического синтеза им.А.В. Топчиева РАН по адресу: 119991, г.Москва, Ленинский проспект, д.29, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХС РАН

Автореферат разослан « » ноября 2010 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук,



Сорокина Е.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современная нефтехимическая промышленность и существенная часть мировой энергетики основаны на ископаемом сырье (в первую очередь, нефть, газ и уголь), что является причиной увеличения объема техногенных выбросов углекислого газа и роста его содержания в атмосфере. Глобальное потепление климата планеты связывается, прежде всего, с этой негативной тенденцией и определяет, в свою очередь, актуальность разработки новых высокоэффективных способов очистки газовых сред от диоксида углерода.

Весьма перспективным новым подходом является мембранная абсорбция/десорбция газов. Этот гибридный процесс позволяет совместить в одном устройстве, а именно, мембранном контакторе газ-жидкость, компактность и гибкость мембранной технологии с высокой селективностью абсорбционных процессов. По сравнению с абсорбционными/десорбционными колоннами, традиционно применяемыми в промышленности для очистки и разделения газовых смесей, мембранные контакторы имеют существенные преимущества:

- малые массогабаритные характеристики (снижение капитальных затрат) за счет высокой плотности упаковки мембраны в модуле;
- независимое регулирование газовым и жидкостным потоками (прямоток, противоток, отсутствие капельного уноса абсорбента и т.д.);
- отсутствие необходимости вертикального расположения аппарата, что особенно важно в связи с требованиями ограничения высоты насадочных колонн в ряде стран и для оффшорного размещения.

Важно подчеркнуть, что во многих процессах нефтехимии и энергетики производственные и отходящие газы, требующие дальнейшей очистки от CO_2 и других кислых газов, находятся при повышенных давлениях (например, природный газ до 200 атм, синтез-газ до 40 атм и др.). Реализация процесса мембранной абсорбции/десорбции газов при повышенном давлении (рис.1)

позволит исключить стадии компрессии/декомпрессии очищаемой газовой смеси и, прежде всего, абсорбционной жидкости.

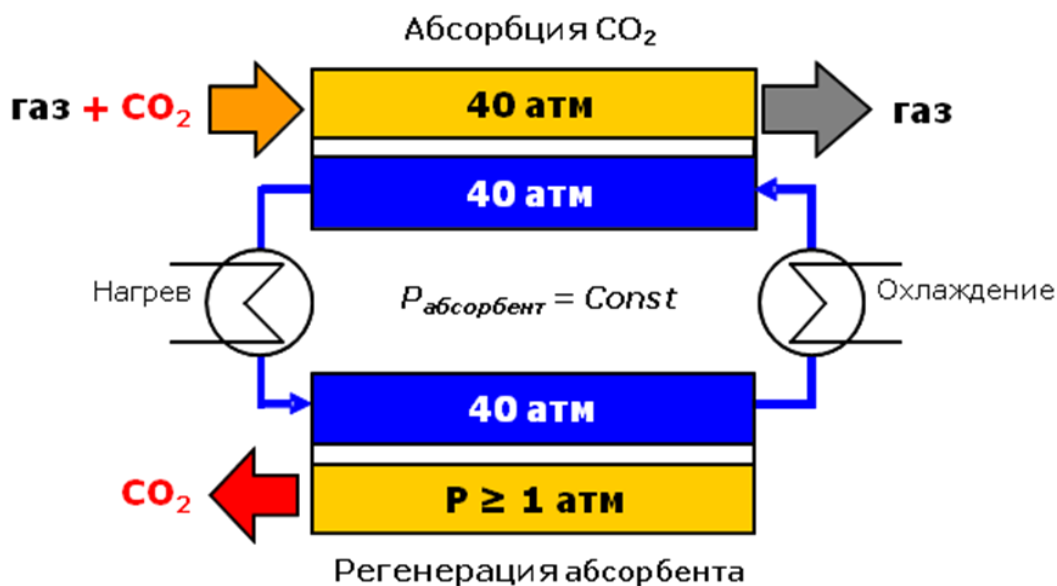


Рис.1. Принципиальная схема процесса мембранной абсорбции/десорбции углекислого газа при повышенных давлениях.

Существующий уровень разработок в области мембранных контакторов газ-жидкость основан, прежде всего, на использовании пористых гидрофобных мембран. Как правило, они эксплуатируются при давлениях близких к атмосферному. Однако, пористые мембраны (например, из полипропилена или политетрафторэтилена) могут быть также использованы в процессе абсорбции CO₂ при давлениях до 50 атм в газе и жидкости при условии малого перепада давления на мембране.

В то же время, реализация процесса мембранной десорбции CO₂ при повышенных давлениях предъявляет дополнительные требования к обеспечению барьерных свойств мембраны по отношению к абсорбентам при повышенных температурах и трансмембранных давлениях. Использование пористых мембран в случае регенерации жидкостей без их декомпрессии становится невозможным, ввиду того, что абсорбционная жидкость, проникая в поры мембраны, приводит к резкому снижению массообменных характеристик аппарата вплоть до появления течения абсорбента через мембрану.

Одним из возможных подходов к решению данной проблемы является применение мембран с непористым селективным слоем на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров, что открывает возможность создания высокоэффективных мембранных контакторов высокого давления для процесса регенерации абсорбентов CO₂ без их предварительной декомпрессии.

Цели работы:

- исследовать возможность применения ряда высокопроницаемых стеклообразных полимеров в качестве мембранных материалов в процессе мембранной десорбции CO₂ при повышенных давлениях;
- изучить процесс регенерации абсорбентов углекислого газа в мембранных контакторах высокого давления.

Научная новизна. Установлено, что высокопроницаемые стеклообразные полимеры поли[1-(триметилсилил)-1-пропин], поли[1-(триметилгермил)-1-пропин], поли[4-метил-2-пентин], аддитивный поли[3,4-бис(триметилсилил)-трициклононен-7] и поли[винилтриметилсилан] могут быть использованы в качестве материалов мембран для процесса регенерации физических и химических абсорбентов углекислого газа при повышенных давлениях и температурах. Впервые показано, что изученные полимеры характеризуются химической стабильностью в промышленных абсорбционных жидкостях при температурах до 100°C в течение длительных лабораторных испытаний (отсутствие изменения химического состава подтверждено методом ИК-спектроскопии) и демонстрируют отсутствие протекания хемосорбентов (водные растворы алканоламинов) и воды при температуре 100°C и перепаде давления до 40 атм.

Впервые исследован процесс мембранной десорбции углекислого газа при повышенных давлениях и температурах с использованием сплошных мембран на основе изученных высокопроницаемых стеклообразных полимеров и показана принципиальная возможность регенерации водного раствора диэтанолamina (химический абсорбент) и воды (физический абсорбент) в мембранном контакторе высокого давления.

Практическая значимость. Мембранные контакторы на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров показали свою эффективность в процессе мембранной десорбции газов при повышенных давлениях, обеспечив, с одной стороны, разделение жидкой и газовой фаз (отсутствие протекания абсорбента), а с другой – приемлемые транспортные характеристики по углекислому газу. Это позволило провести регенерацию насыщенных углекислым газом абсорбционных жидкостей при низких линейных скоростях потока абсорбента (до 0.01 м/с).

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на следующих конференциях: Научная конференция ИНХС РАН, посвященная 75-летию Института (2009, Москва); 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); XI Всероссийская научная конференция «Мембраны-2010» (2010, Москва).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано две статьи и тезисы 12 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 116 страницах, содержит 14 таблиц и 19 рисунков. Список литературных источников содержит 162 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

Обзор литературы состоит из трех частей. В первой части описаны традиционные промышленные методы удаления диоксида углерода из газовых смесей. Во второй части рассмотрены публикации, посвященные исследованию перспективного процесса очистки газов – мембранной абсорбции/десорбции CO_2 , а также обсуждаются существующие материалы и мембраны для данного процесса. Последняя часть посвящена перспективным областям применения данного процесса при повышенных давлениях.

Глава 2. Экспериментальная часть

Во второй главе описаны объекты исследования и методики экспериментов.

Объекты исследования.

В качестве объектов исследования были выбраны мембраны на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров (табл.1), синтезированных в ИНХС РАН. Образцы ПТМСП с различной микроструктурой цепи, ПТМГП и ПМП были предоставлены лабораторией синтеза селективно-проницаемых полимеров (зав. лабораторией, к.х.н. В.С.Хотимский), образцы ПБТМСТ - лабораторией кремнийорганических и углеводородных циклических соединений (зав. лабораторией, д.х.н., проф. Е.Ш.Финкельштейн). Характеристики использованных в работе полимеров представлены в табл.2.

Гомогенные сплошные плоские мембраны (пленки) на основе ПТМСП, ПТМГП, ПМП, ПБТМСТ и ПВТМС получали методом полива растворов полимеров с содержанием полимера 0.5-3.0 %масс. в соответствующем растворителе (циклогксане, толуоле или хлороформе) на целлофан с последующим высушиванием при комнатной температуре и далее в вакуумном шкафу.

Таблица 1. Исследованные стеклообразные полимеры.

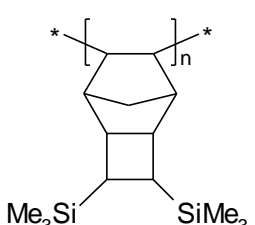
Полимер	Структурная формула	$T_{ст}, ^\circ C$
Поли[1-(триметилсилил)-1-пропин] (ПТМСП)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{---Si---CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	> 250
Поли[1-(триметилгермил)-1-пропин] (ПТМГП)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---Ge---CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	> 250
Поли[4-метил-2-пентин] (ПМП)	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C---CH---CH}_3 \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	> 250
Поли[3,4-бис(триметилсилил) трициклононен-7] (ПБТМСТ)		> 370
Поли[винилтриметилсилан] (ПВТМС)	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---Si---CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	150

Таблица 2. Характеристики образцов.

Образец	Катализатор	$M_w, \text{Г/МОЛЬ}$	M_w/M_n
ПТМСП	NbCl_5	$3.1 \cdot 10^5$	1.5
ПТМСП	$\text{TaCl}_5/\text{Al}(\text{i-Bu})_3$	$9.3 \cdot 10^5$	1.5
ПТМГП	TaCl_5	$6.6 \cdot 10^5$	2.5
ПМП	$\text{NbCl}_5/\text{Et}_3\text{SiH}$	$1.1 \cdot 10^6$	2.0
ПБТМСТ	$\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	$7.3 \cdot 10^5$	2.1

При формовании пленок из растворов полимеров на целлофановой подложке в материале возникают тангенциальные напряжения. Для релаксации этих напряжений полученные сплошные мембраны были подготовлены по предложенной ранее методике: сначала образцы выдерживали в бутиловом спирте, затем помещали в этанол и далее последовательно отмывали в водно-этанольных растворах с постепенно уменьшающейся концентрацией этилового спирта. После этого мембраны выдерживали в дистиллированной воде и высушивали при комнатной температуре.

Наряду со сплошными пленками, в рамках данной работы использовали промышленные образцы асимметричной мембраны из поли[винилтриметилсилан]а (ПВТМС) марки ПА-160-С-3.1.

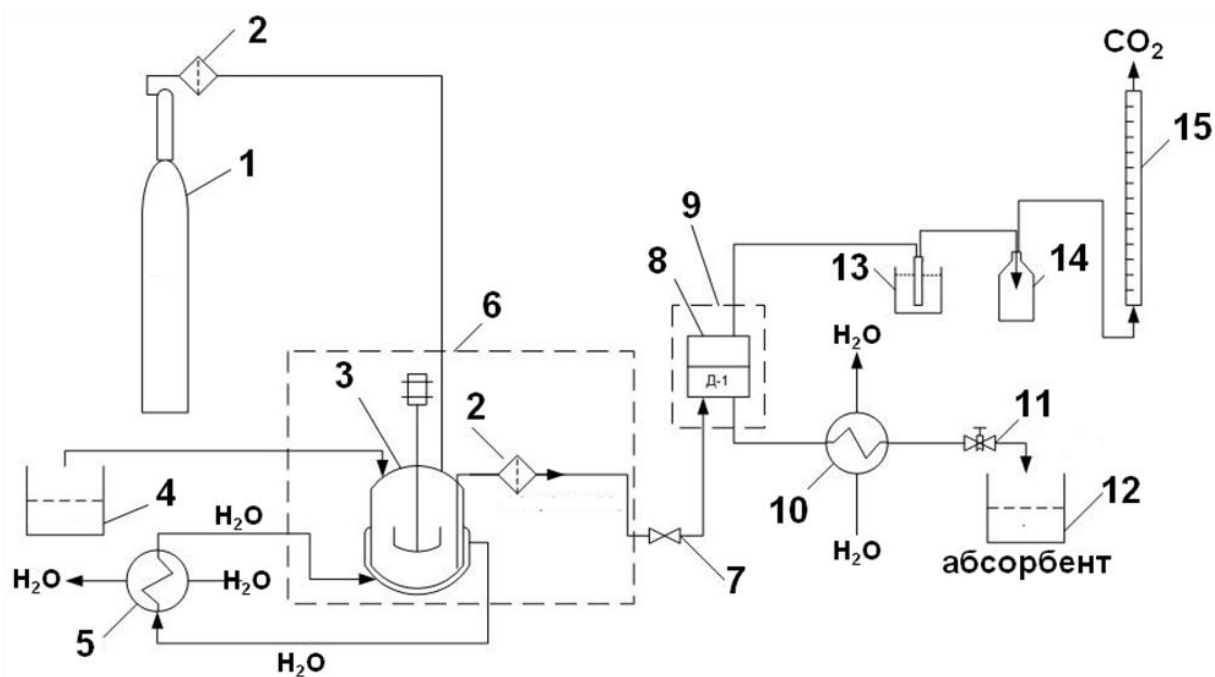
В качестве абсорбционных жидкостей были выбраны коммерчески доступные абсорбенты физического и химического типа, применяемые для очистки газовых смесей от кислых компонентов: Genosorb 300, Genosorb 1753 (диметиловый эфир полиэтиленгликоля), пропиленкарбонат (ПК), N-метилпирролидон (НМП), моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламина (ДЭА), N-метилдиэтаноламин (МДЭА), 2-амино-2-метил-1-пропанол (АМП), 2-диэтиламиноэтанол (ДЭАЭ), 2-(2-аминоэтиламино)этанол (АЭАЭ) и пиперазин (ПП). Дистиллированную воду использовали как физический абсорбент, а также для приготовления водных растворов МЭА (30 %масс.), ДЭА (30 %масс.), МДЭА (30 %масс.), АМП (30 %масс.), ДЭАЭ (30 %масс.) и ПП (20 %масс.).

Методы исследования

Исследование процесса регенерации абсорбентов CO_2 проводили на установке (рис.2), разработанной в ИНХС РАН в рамках данной работы. Основные компоненты установки – абсорбционный модуль и мембранный десорбционный модуль. Насыщение абсорбционных жидкостей проводили при заданной температуре и давлении CO_2 в абсорбере, снабженном специальным устройством для перемешивания жидкости под давлением. Далее насыщенный раствор под тем же давлением подавали в жидкостную часть мембранного

десорбера, где происходила регенерация абсорбента при повышенных температурах.

Десорбционный модуль представляет собой мембранный контактор высокого давления (МКВД), разделяемый мембраной на две части – жидкостную и газовую. Модуль МКВД полностью изготовлен из нержавеющей стали. Мембрану в ячейке устанавливали на пористый диск из нержавеющей стали с целью предотвращения повреждения мембраны при приложении повышенных давлений. Поток десорбирующегося CO_2 измеряли с помощью расходомера (газовые часы или пенник). Скорость прокачки абсорбента через МКВД контролировали с помощью крана тонкой регулировки. Количество регенерированной жидкости и потери абсорбента, конденсирующегося в охлаждаемой ловушке, определяли весовым методом. Рабочая площадь мембраны в десорбционной ячейке составляла 16.6 см^2 . Толщина слоя абсорбента, прокачиваемого через жидкостную часть МКВД, равна 0.1 мм .



1 - баллон с CO_2 , 2 – фильтр, 3 – абсорбер, 4 – емкость с абсорбентом, 5 – термостат, 6 – термошкаф, 7 – запорный кран, 8 – десорбционный модуль, 9 – термошкаф, 10 – водный холодильник, 11 – кран тонкой регулировки, 12 – емкость для сбора регенерированного абсорбента, 13 – ловушка для конденсата, 14 – предохранительная емкость, 15 – расходомер.

Рис.2. Схема экспериментальной установки.

Наличие или отсутствие течения насыщенной CO_2 абсорбционной жидкости через мембрану исследовали на установке по продавливанию жидкостей при давлениях до 40 атм и температуре 100°C , при этом повышенное давление до 40 атм со стороны абсорбента создавали с помощью CO_2 . Количество проникшей жидкости определяли весовым методом. Измерение проницаемости мембран по индивидуальным газам (N_2 , O_2 и CO_2) проводили объемным методом при давлениях до 40 атм и температурах до 100°C .

Для изучения сорбции и набухания полимеров в среде абсорбционных жидкостей использовали пленки толщиной 80-100 мкм. Для достижения равновесных характеристик образцы выдерживали в среде абсорбента не менее четырех суток при комнатной температуре ($23 \pm 2^\circ\text{C}$). Геометрическую и пикнометрическую плотность исследованных стеклообразных полимеров определяли методом гидростатического взвешивания, который заключается в сравнении веса образца на воздухе и в двух жидкостях (смачивающей и несмачивающей). На основании этих данных оценивали величину неотрелаксированного свободного объема полимеров.

Регистрацию ИК спектров образцов проводили в области $4000-400\text{ см}^{-1}$ на Фурье спектрометре IFS-Bruker 66/Vs (ИК анализ выполнен в лаборатории металлоорганического катализа ИНХС РАН в группе д.х.н. Г.Н.Бондаренко)

Глава 3. Результаты и обсуждение

Изучение характеристик образцов

На первом этапе образцы сплошных мембран на основе высокопроницаемых полимерных стекол были охарактеризованы методами гидростатического взвешивания и газопроницаемости. Значения геометрической $\rho_{\text{г}}$ и пикнометрической $\rho_{\text{п}}$ плотностей, свободного (неотрелаксированного) объема W ($W=(\rho_{\text{п}}-\rho_{\text{г}})/\rho_{\text{п}}$) и коэффициентов проницаемости P по CO_2 изученных мембран приведены в табл.3. Видно, что выбранные для данного исследования мембранные материалы обладают высокими коэффициентами проницаемости диоксида углерода, что находится в хорошем согласии с их величинами неравновесного свободного объема.

Таблица 3. Некоторые характеристики образцов при 23 ± 2 °С.

Полимер	ρ_r , г/см ³	ρ_p , г/см ³	$P(CO_2)$,* Баррер	W, %
ПТМСП <i>TaCl₅/TIBA</i>	0.75 ±0.01	1.02 ±0.01	35900 ±1900	27
ПТМСП <i>NbCl₅</i>	0.75 ±0.01	1.01 ±0.01	34200 ±1800	26
ПТМГП	1.05 ±0.01	1.33 ±0.01	25100 ±1300	21
ПБТМСТ	0.79 ±0.01	0.98 ±0.01	8530 ±450	19
ПМП	0.77 ±0.01	0.94 ±0.01	7060 ±370	19
ПВТМС	0.86 ±0.01	0.89 ±0.01	190 ±10	4

* 1 Баррер = 10^{-10} см³(н.у.)·см / (см²·с·см.рт.ст.)

Соответствие требованиям к мембранным материалам для регенерации абсорбентов в МКВД

К мембранам, которые разрабатываются для процесса регенерации абсорбентов CO₂ при повышенных давлениях, предъявляется ряд требований, важнейшими из которых являются:

- термическая устойчивость и высокая проницаемость по углекислому газу;
- химическая стабильность при повышенных температурах в среде абсорбционной жидкости;
- отсутствие протекания абсорбентов через мембрану в условиях повышенных трансмембранных давлений и температур.

Термическая устойчивость и высокая газопроницаемость. Как видно из рис.3, исследование газопроницаемости мембран при повышенных температурах (100°С) свидетельствует о том, что величины коэффициентов

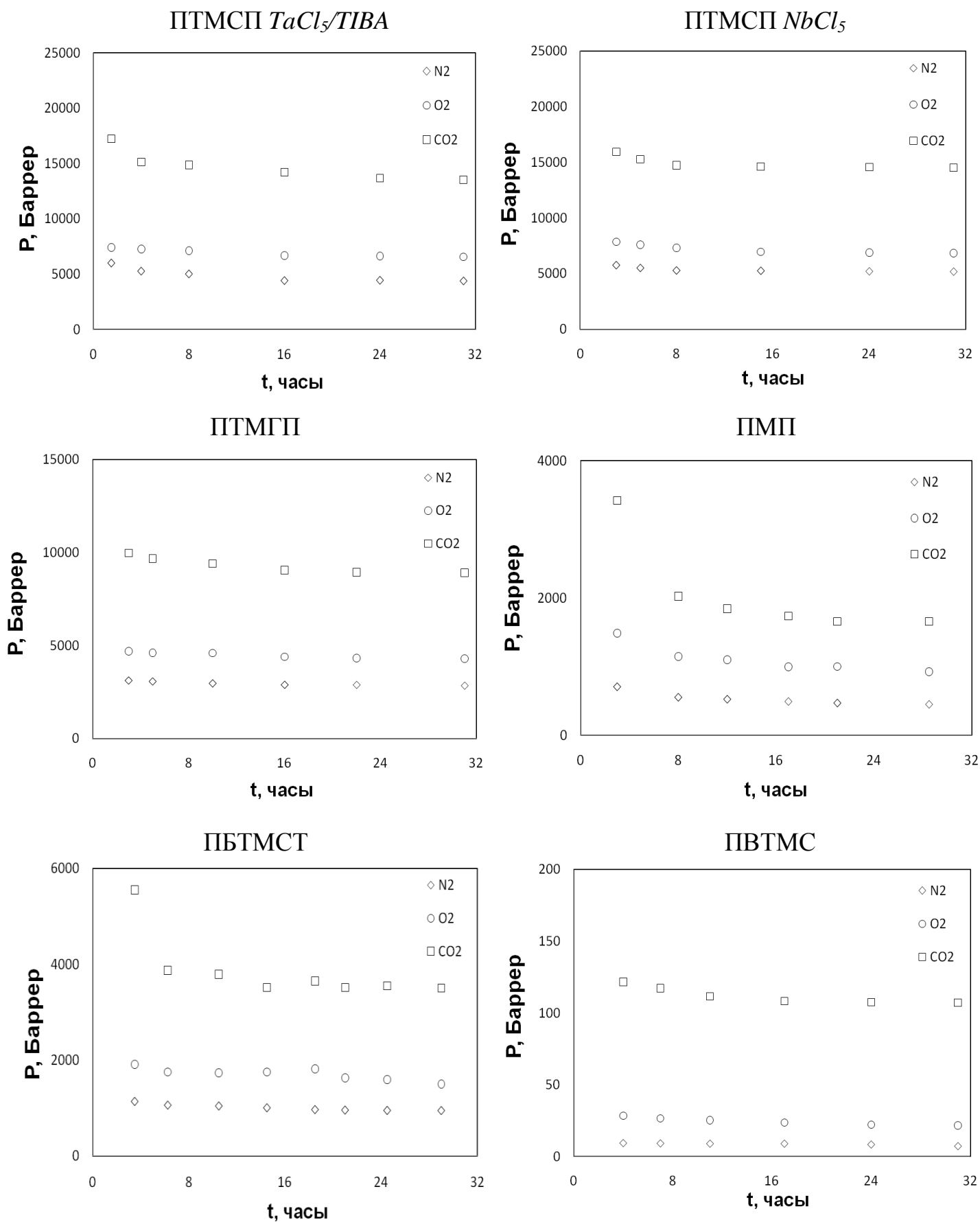


Рис.3. Зависимости коэффициентов газопроницаемости мембран при 100°C от времени.

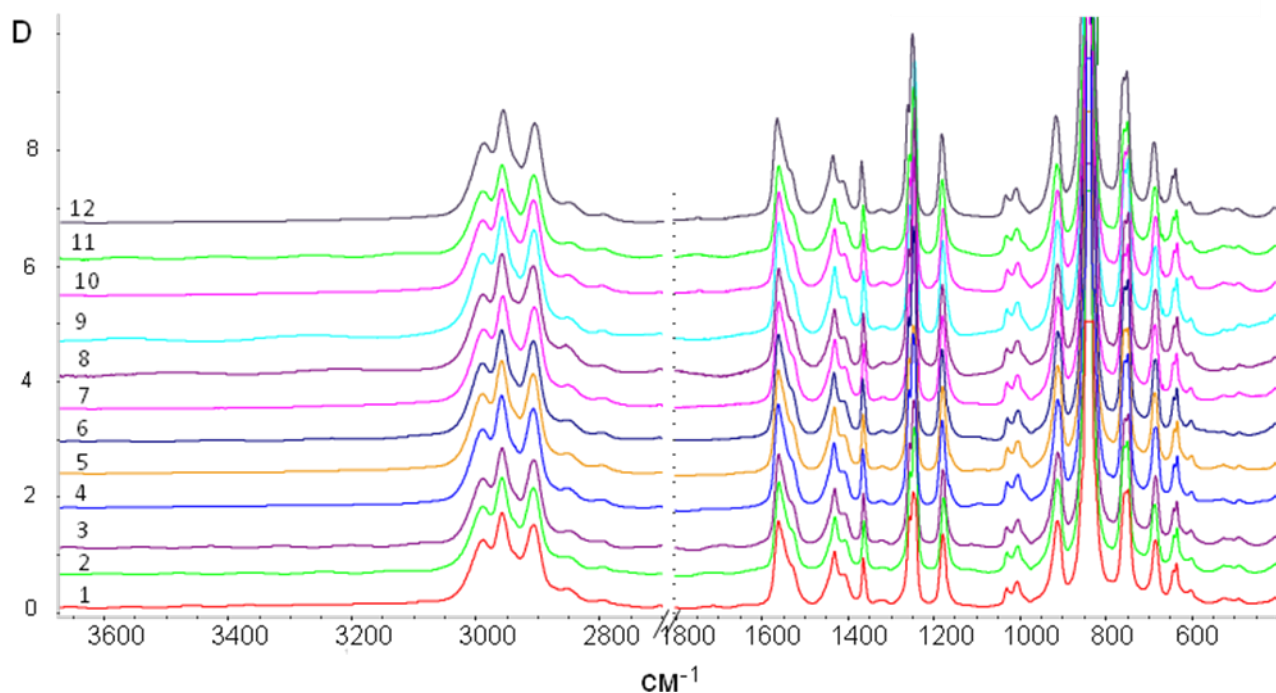
проницаемости снижаются во времени, скорее всего, за счет релаксации свободного объема (т.н., «физического старения» материала). Это подтверждается данными измерения плотности образцов до и после отжига. Так, для ПТМСП *TaCl₅/TIBA* доля неотрелаксированного свободного объема снижается с 27 % (табл.3) до 20 %.

Наиболее заметное снижение газопроницаемости наблюдается в течение первых 6-8 часов. Дальнейший отжиг при 100⁰С не приводит к существенному изменению газотранспортных характеристик образцов. Важно подчеркнуть, что даже после «старения» (снижение в 2-3 раза по сравнению с данными в табл.3) исследованные мембранные материалы характеризуются высокими коэффициентами газопроницаемости. Так, для обоих образцов ПТМСП эта величина для СО₂ находится на уровне 15000 Баррер, для ПБТМСТ – на уровне 4000 Баррер. Дополнительно мембраны отжигались на воздухе при 150⁰С в течение четырех часов. Отсутствие изменения химического состава полимеров (например, окисления) было подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Химическая стабильность мембран в абсорбционных средах. В рамках данной работы были выполнены длительные лабораторные исследования по экспозиции образцов ПТМСП, ПТМГП, ПМП, ПБТМСТ и ПВТМС при 100⁰С в среде физических и химических абсорбционных жидкостей. Химическая устойчивость образцов характеризовалась методом ИК спектроскопии. На рис.4 представлены в качестве примера ИК-спектры образцов ПТМСП *TaCl₅/TIBA* и ПМП до (1) и после выдержки в различных абсорбционных жидкостях (2-12) в течение длительного времени (150-350 часов) при температурах до 100⁰С. Согласно данным ИК-анализа, существенных различий в спектрах мембранных материалов 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 полимеров при повышенных температурах в среде исследованных абсорбентов.

Отсутствие протекания абсорбентов в течение не менее 30-ти часов определяли в экспериментах по продавливанию жидкостей через мембрану

ПТМСИ $TaCl_5/TIBA$



ПМП

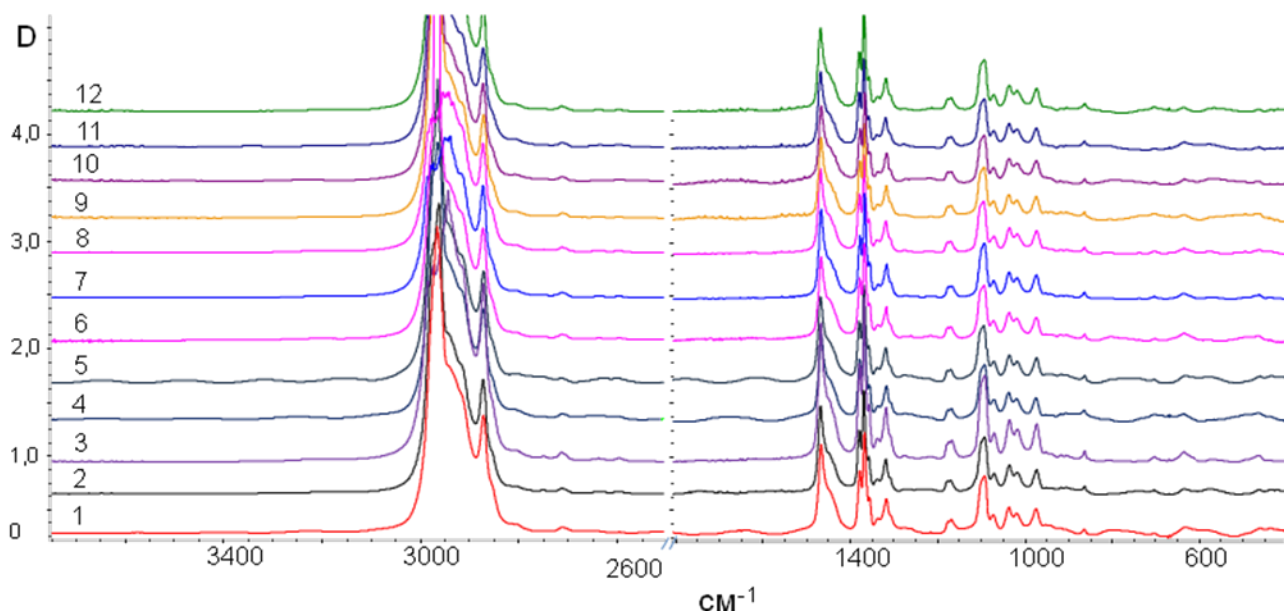


Рис.4. ИК-спектры образцов до (1) и после (2-12) тестов на устойчивость с абсорбентами: Genosorb1753 (2), Genosorb 300 (3), ПК (4), НМП (5), водные растворы ДЭАЭ (6), АМП (7), МДЭА (8), ПП (9), МЭА (10), ДЭА (11) и АЭАЭ (12).

при трансмембранном давлении 40 атм и температуре 100⁰С. В табл.4 приведены результаты этих измерений. Как видно, исследованные мембранные материалы демонстрируют отсутствие протекания хемосорбентов (водные растворы алканоламинов) и воды (физический абсорбент). В то же время, для всех сплошных мембран наблюдается течение таких физических абсорбентов, как Genosorb и ПК.

В свою очередь, асимметричные ПВТМС мембраны демонстрируют отсутствие протекания также для таких физических абсорбентов, как Genosorb 300 и Genosorb 1753 (растворы диметилового эфира полиэтиленгликоля). Однако, в условиях эксперимента мембраны уплотнялись.

Таблица 4. Течение абсорбентов через мембрану при давлении 40 атм и температуре 100⁰С.

Абсорбент	$P_{ж} \cdot 10^6$, кг·м/м ² ·ч·атм					
	ПТМСП <i>TaCl₅/TIBA</i>	ПТМСП <i>NbCl₅</i>	ПТМГП	ПМП	ПВТМСТ	ПВТМС <i>асимм.</i>
H ₂ O	-	-	-	-	-	-
ПК	4.1	5.1	2.8	< 0.1	0.5	< 0.1
Genosorb 1753	2.1	2.2	2.5	0.6	0.9	-
Genosorb 300	1.9	1.6	2.3	0.5	< 0.1	-
30% МЭА	-	-	-	-	-	-
30% ДЭА	-	-	-	-	-	-
30% МДЭА	-	-	-	-	-	-
30% АЭАЭ	-	-	-	-	-	-
30% АМП	-	-	-	-	-	-
30% ДЭАЭ	-	-	-	-	-	-

- течения абсорбента не наблюдается

Для интерпретации полученных результатов по течению абсорбентов CO₂ были измерены величины сорбции и набухания пленок полимеров в абсорбционных средах при комнатной температуре (табл.5). Видно, что для ПТМСП, ПТМГП, ПМП и ПБТМСТ величины сорбции и набухания для воды и водных растворов алканоламинов значительно ниже, чем аналогичные величины для ПК, Genosorb 300 и Genosorb 1753.

Таблица 5. Величины сорбции (г/г) и набухания (%) полимеров в абсорбентах при 23±2⁰С.

Абсорбент	ПТМСП <i>NbCl₅</i>	ПТМСП <i>TaCl₅/TIBA</i>	ПТМГП	ПМП	ПБТМСТ	ПВТМС
H ₂ O	0 г/г 0 %					
ПК	0.87 г/г 29 %	0.80 г/г 28 %	0.50 г/г 37 %	0.55 г/г 15 %	0.36 г/г 15 %	0.03 г/г 8 %
Genosorb 300	1.10 г/г 54 %	1.01 г/г 50 %	0.76 г/г 42 %	0.76 г/г 48 %	0.55 г/г 21 %	0.03 г/г 1 %
Genosorb 1753	1.14 г/г 54 %	1.22 г/г 59 %	0.79 г/г 39 %	0.85 г/г 16 %	0.55 г/г 24 %	0.03 г/г 1 %
30% МЭА	0.04 г/г 2 %	0.04 г/г 1 %	0.03 г/г 2 %	0.04 г/г 2 %	0.05 г/г 7 %	0.01 г/г 1 %
30% ДЭА	0.10 г/г 3 %	0.12 г/г 4 %	0.02 г/г 2 %	0.10 г/г 1 %	0.01 г/г 3 %	0.03 г/г 9 %
30% МДЭА	0.28 г/г 16 %	0.26 г/г 12 %	0.05 г/г 1.8 %	0.04 г/г 4 %	0.04 г/г 4 %	0.01 г/г 5 %
30% АЭАЭ	0.03 г/г 2 %	0.02 г/г 1 %	0.01 г/г 2 %	0.05 г/г 4 %	0.03 г/г 4 %	0.01 г/г 1 %
30% ДЭАЭ	0.13 г/г 3 %	0.08 г/г 2 %	0.17 г/г 3 %	0.09 г/г 3 %	0.07 г/г 10 %	0.01 г/г 5 %
30% АМП	0.23 г/г 9 %	0.21 г/г 8 %	0.01 г/г 2 %	0.20 г/г 3 %	0.05 г/г 6 %	0.01 г/г 1 %

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности применения высокопроницаемых полимерных стекол - ПТМСП, ПТМГП, ПМП, ПБТМСТ и ПВТМС - как материалов мембран для термической регенерации абсорбентов углекислого газа в МКВД при использовании в качестве абсорбентов дистиллированной воды и водных растворов алканоламинов.

Регенерация абсорбентов CO₂ при повышенных давлениях

В рамках настоящей работы впервые исследован процесс мембранной десорбции CO₂ при повышенных давлениях и температурах с использованием сплошных пленок на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров (толщина мембран 27-42 мкм) и показана принципиальная возможность регенерации физических (дистиллированная вода) и химических (водный раствор диэтанолamina) абсорбционных жидкостей в мембранном контакторе высокого давления. Максимальный поток углекислого газа $J_{CO_2}(теор)$, который возможно достичь при регенерации абсорбционной жидкости в данных условиях процессов абсорбции и десорбции, рассчитывали по формуле:

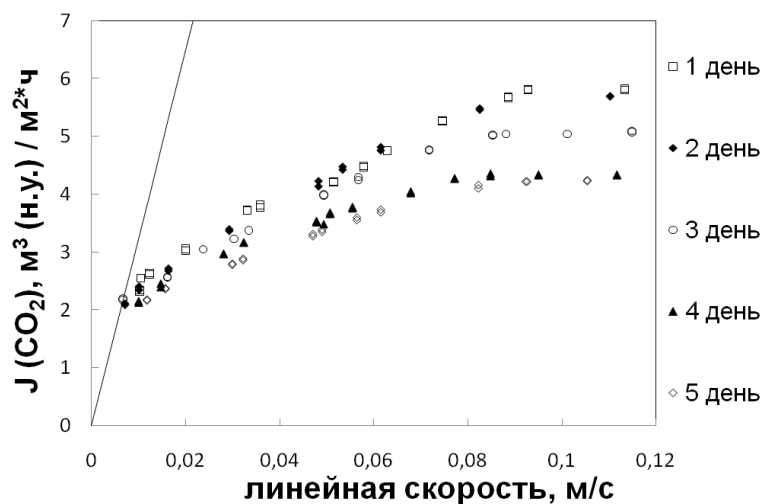
$$J_{CO_2}(теор) = \frac{V_{абсорбента} * (x_{CO_2,р,Т}^{абс} - x_{CO_2,р,Т}^{дес})}{S}$$

где $V_{абсорбента}$ - скорость потока абсорбента, л/ч, $x_{CO_2,р,Т}^{абс}$ и $x_{CO_2,р,Т}^{дес}$ - значения растворимости CO₂ в жидкости в условиях процессов абсорбции и десорбции, м³(CO₂)/л (абсорбента), соответственно, S – площадь мембраны, м².

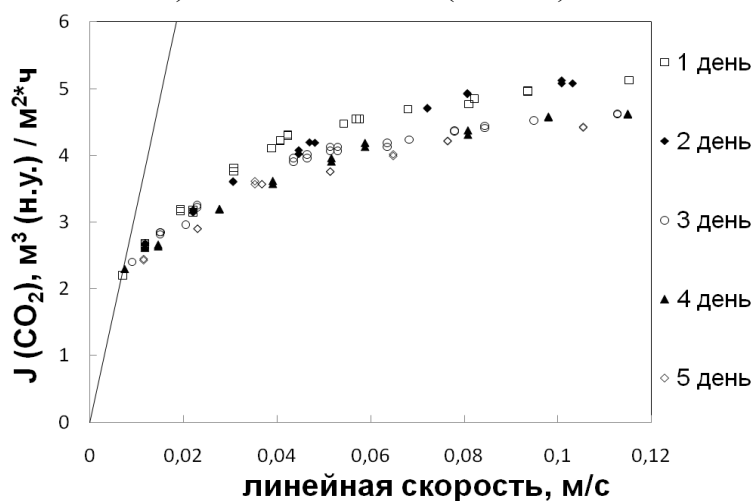
На рис.5а-е представлены зависимости потока десорбированного углекислого газа от линейной скорости потока 30 %масс. водного раствора ДЭА, полученные в течение пяти дней работы десорбционного модуля (условия процесса: $p_{CO_2}^{абс}=10$ атм, $T^{абс}=30^0$ С, $p_{ж}^{дес}=10$ атм, $p_2^{дес}=1$ атм, $T^{дес}=100^0$ С). Анализ полученных результатов и сравнение их с максимально возможным потоком CO₂ в данных условиях позволяет заключить, что в области малых линейных скоростей потока (при $V_{абсорбента} \leq 0.01$ м/с), происходит регенерация абсорбционной жидкости за единичный проход через мембранный контактор со сплошными мембранами ПТМСП толщиной порядка 30 мкм (рис.5а,б). Аналогичный диапазон линейных скоростей, в котором происходит регенерация абсорбента, наблюдается для системы вода-ПВТМС_{асимм}.

Как видно из рис.5а-е, дальнейшее увеличение скорости подачи насыщенного абсорбента в МКВД приводит к возрастанию потока углекислого газа. Однако, глубина регенерации абсорбента при этом снижается и, в отличие

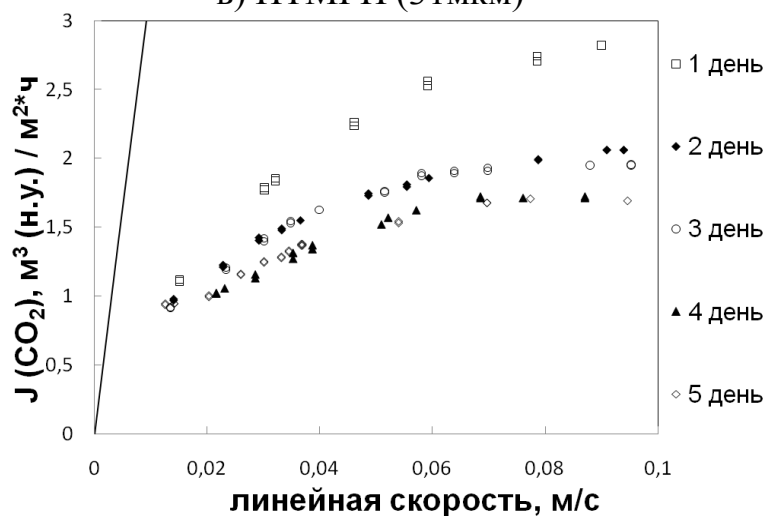
а) ПТМСП $TaCl_5/TIBA$ (29мкм)



б) ПТМСП $NbCl_5$ (32мкм)



в) ПТМГП (31мкм)



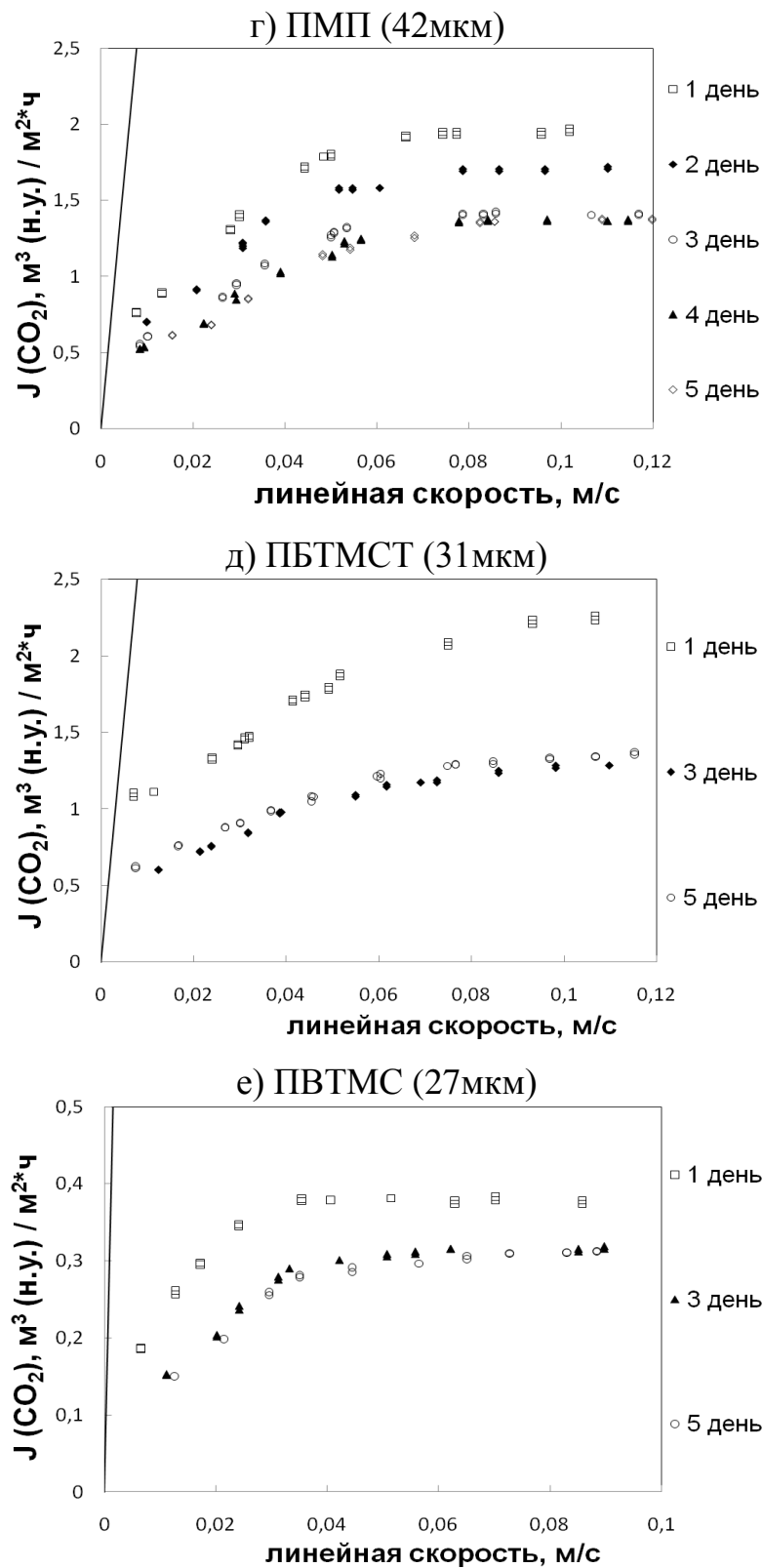


Рис.5 а-е. Зависимости потока десорбированного CO_2 от линейной скорости потока 30 % масс. водного раствора ДЭА для исследованных мембран, сплошная линия – максимально возможный поток CO_2 в данных условиях:

$$p_{\text{CO}_2}^{\text{abc}} = 10 \text{ атм}, T^{\text{abc}} = 30^\circ \text{C}, p_{\text{ж}}^{\text{dec}} = 10 \text{ атм}, p_2^{\text{dec}} = 1 \text{ атм}, T^{\text{dec}} = 100^\circ \text{C}.$$

от ПТМСП, максимально достижимой регенерации абсорбента не удалось получить ни для одной другой изученной сплошной мембраны в экспериментально исследованном диапазоне линейных скоростей от 0.005 до 0.118 м/с (рис.5в-е). Так как мембрана вносит дополнительное диффузионное сопротивление для переноса диоксида углерода, то это должно быть, прежде всего, связано с производительностью использованных сплошных мембран (толщины указаны на рис.5а-е) в процессе регенерации абсорбента.

На рис.6 представлено сравнение характеристик сплошных мембран в процессе регенерации абсорбента на первый (а) и пятый (б) день эксплуатации десорбционного модуля, соответственно. Видно, что обе изученные ПТМСП мембраны действительно демонстрируют самые высокие потоки по диоксиду углерода. Однако, проницаемость CO_2 уменьшается во времени, что связано, по-видимому, с термической релаксацией свободного объема изученных высокопроницаемых стеклообразных полимеров. Кроме того, следует отметить, что снижение проницаемости проявляется в меньшей степени для ПТМСП NbCl_5 , чем для ПТМСП $\text{TaCl}_5/\text{TIBA}$.

В табл.6 приведены усредненные за общее время эксперимента значения потока паров абсорбента через мембрану, которые регистрировались путем взвешивания жидкости, конденсирующейся в охлаждаемой ловушке. Видно, что данные значения находятся в хорошем согласии с величинами неравновесного свободного объема исследованных материалов (см. табл.3). Необходимо отметить, что измеренный в процессе поток паров абсорбента значительно ниже (приблизительно в 3-4 раза), чем поток десорбированного углекислого газа. При этом содержание диэтанолamina в конденсате составляло менее 0.5 %масс., что соответствует потерям абсорбента только за счет его испарения через мембрану, то есть в системе отсутствует капельный унос абсорбционной жидкости.

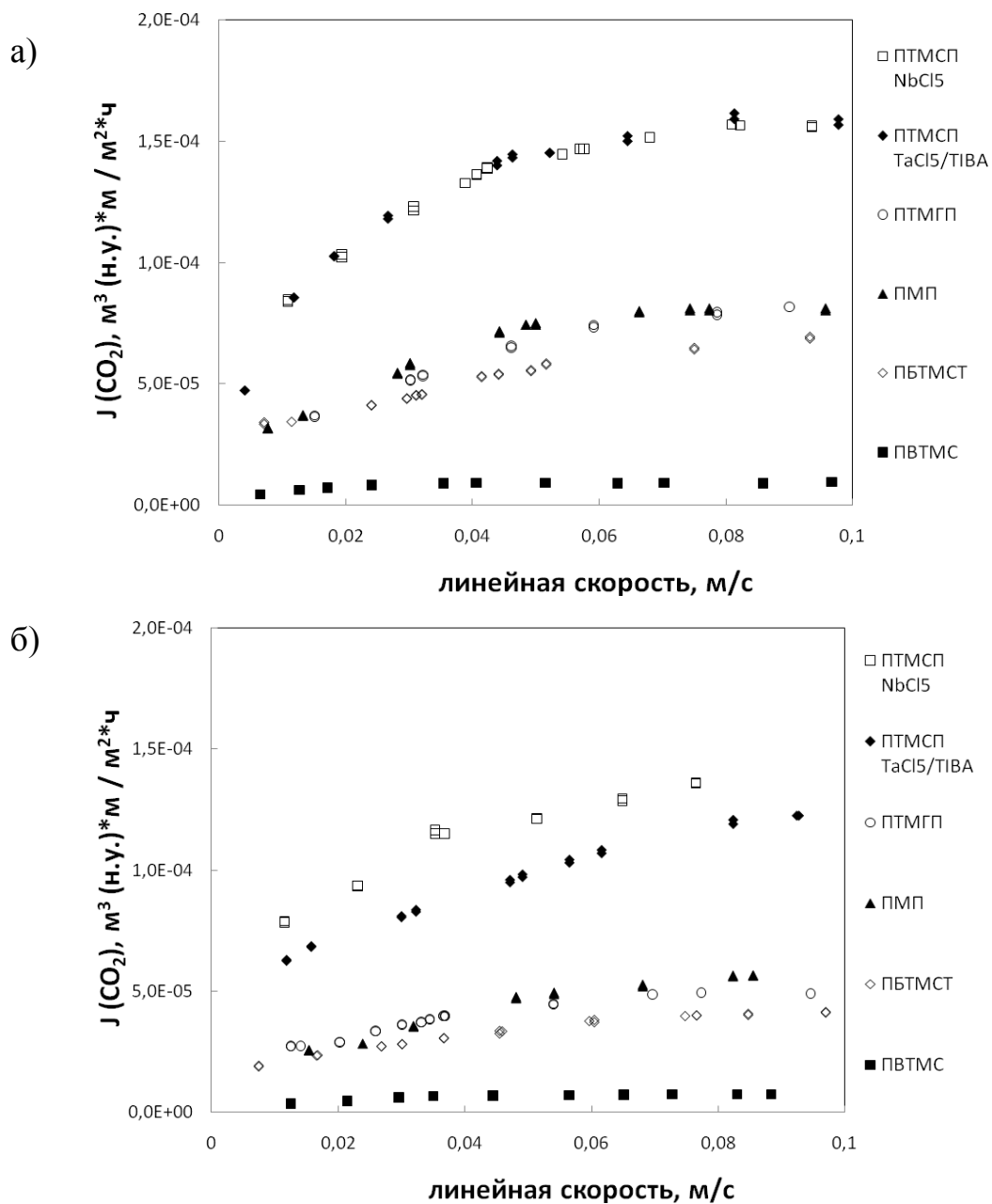


Рис.6 Сравнительная характеристика мембранных материалов на 1-й (а) и 5-й (б) день эксплуатации МКВД (абсорбент и условия как на рис.5).

Таблица 6. Поток паров абсорбента (конденсат) через мембрану.

$J_{\text{конденсат}} \cdot 10^9, \text{ кг} \cdot \text{м} / \text{ч}$					
ПТМСП <i>NbCl₅</i>	ПТМСП <i>TaCl₅/TIBA</i>	ПТМГП	ПМП	ПБТМСТ	ПВТМС
50	40	27	28	24	1

Выводы

1. Впервые показано, что высокопроницаемые стеклообразные полимеры поли[1-(триметилсилил)-1-пропин], поли[1-(триметилгермил)-1-пропин], поли[4-метил-2-пентин], поли[винилтриметилсилан] и аддитивный поли[3,4-бис(триметилсилил)-трициклононен-7] химически стабильны в промышленных абсорбентах углекислого газа при температурах до 100°C и обладают барьерными свойствами по отношению к хемосорбентам (водные растворы алканоламинов) при температуре 100°C и перепаде давления до 40 атм.

2. Исследование газопроницаемости мембран на основе изученных полимеров при повышенных температурах (100 °C) показало, что величины коэффициентов проницаемости снижаются во времени с последующим выходом на стационарный участок. Такое поведение связано с релаксацией свободного объема полимеров (например, для ПТМСП *TaCl₅/TIBA* доля свободного объема снижается с 27 % до 20 %). При этом, коэффициенты проницаемости по CO₂ остаются на высоком уровне.

3. Впервые исследован процесс мембранной десорбции углекислого газа при повышенных давлениях и температурах с использованием сплошных мембран на основе изученных высокопроницаемых стеклообразных полимеров и показана возможность регенерации водного раствора диэтанолamina (химический абсорбент) и воды (физический абсорбент) в мембранном контакторе высокого давления.

4. Мембранные контакторы на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров показали свою эффективность в процессе регенерации абсорбентов углекислого газа при повышенных давлениях, обеспечив, с одной стороны, разделение жидкой и газовой фаз (отсутствие протекания абсорбента), а с другой – приемлемые транспортные характеристики по углекислому газу. Так, в области малых линейных скоростей потока абсорбента (до 0.01 м/с) достигнута регенерация промышленного хемосорбента на основе диэтанолamina без его декомпрессии за единичный

проход через мембранный контактор со сплошными мембранами ПТМСП (толщина ~ 30 мкм).

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. Трусов А.Н., Волков А.В., Хотимский В.С., Филькенштейн Е.Ш., Бондаренко Г.Н., Волков В.В. Мембранные материалы для мембранной газовой абсорбции/десорбции при повышенных давлениях. // Научная конференция ИНХС РАН, посвященной 75-летию Института: тезисы докл. конф. (Москва, 6-8 апреля 2009г.). - 2009. - С.165.
4. Lysenko A.A., Trusov A.N., van den Broeke L.J.P., IJzermans J.G., Volkov A.V. Asymmetric PVTMS-membranes for high pressure solvent regeneration. // «XXVI EMS Summer School»: book of abstracts (Geesthacht/Ratzeburg, Germany, september 29 - october 35, 2009). - 2009.
5. Трусов А.Н., Лысенко А.А., Волков А.В., Хотимский В.С., Филькенштейн Е.Ш., Бондаренко Г.Н., Волков В.В. Мембранные материалы для процесса регенерации абсорбционных жидкостей при повышенных давлениях. // III Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии»: тезисы докл. конф. (Звенигород, 27-30 октября 2009г.). - 2009. - Т.1. - С.234.
6. 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.

7. Трусов А.Н., Легков С.А., Лысенко А.А., Султанов Э.Ю., Бермешев М.В. Мембранные материалы для процесса регенерации абсорбционных жидкостей при повышенных давлениях и температурах. // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010»: тезисы докл. конф. (Москва, 12-15 апреля 2010г.). - М.: МАКС Пресс, 2010.
8. Trusov A., Lysenko A., Khotimsky V., Finkelshtein E., Bondarenko G., van den Broeke L., Volkov A. Selection of membrane materials for membrane gas absorption/desorption process at high pressure. // International conference «Ion transport in organic and inorganic membranes»: book of abstracts (Krasnodar, June 7 - 12, 2010). - 2010. - P.182-184.
9. Lysenko A., Trusov A., van den Broeke L., Volkov A. Solvent regeneration at high pressure and temperature using asymmetric PVTMS membranes. // International conference «Ion transport in organic and inorganic membranes»: book of abstracts (Krasnodar, June 7 – 12, 2010). - 2010. - P.105-106.
10. Trusov A.N., Lysenko A.A., Khotimsky V.S., Finkelshtein E.Sh., Bondarenko G.N., van den Broeke L.J.P., Volkov A.V. Selection of membrane materials for high pressure and temperature applications. // 5th Conference on the Membrane Science and Technology «PERMEA-2010»: book of abstracts (Tatranske Matliare, Slovakia, September 4 - 8, 2010). - 2010. - P.69.
11. Lysenko A.A., Trusov A.N., van den Broeke L.J.P., Hagen E., Volkov A.V. Asymmetric PVTMS-membranes for high pressure solvent regeneration. // 5th Conference on the Membrane Science and Technology «PERMEA-2010»: book of abstracts (Tatranske Matliare, Slovakia, September 4 - 8, 2010). - 2010. - P.70.
12. Лысенко А.А., Трусов А.Н., Окунев А.Ю., Волков А.В. Влияние мембраны на процесс массопереноса в мембранном контакторе высокого давления. // XI Всероссийская научная конференция «Мембраны-2010»: тезисы докл. конф. (Москва, 4-8 октября 2010г.). - 2010. - С. 134-135.
13. Трусов А.Н., Лысенко А.А., Хотимский В.С., Филькенштейн Е.Ш., Бондаренко Г.Н., Волков А.В. Исследование химической и термической стабильности нанопористых стеклообразных полимеров для мембранных

контакторов высокого давления. // XI Всероссийская научная конференция «Мембраны-2010»: тезисы докл. конф. (Москва, 4-8 октября 2010г.). - 2010. - С.237-238.

14. Трусов А.Н., Лысенко А.А., Белогорлов А.А., Хотимский В.С., Волков А.В. Изучение композитов ПТМСП/ПВТМС для мембранных контакторов высокого давления. // XI Всероссийская научная конференция «Мембраны-2010»: тезисы докл. конф. (Москва, 4-8 октября 2010г.). - 2010. - С.239-240.