

УДК 66.081.6

ДЕОКСИГЕНАЦИЯ АБСОРБЕНТА CO_2 НА ОСНОВЕ МОНОЭТАНОЛАМИНА В МЕМБРАННЫХ КОНТАКТОРАХ ГАЗ–ЖИДКОСТЬ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН

© 2023 г. Д. О. Калмыков^{а, *}, С. А. Широких^а, Д. Н. Матвеев^а, Т. С. Анохина^а, С. Д. Баженов^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
Ленинский пр., 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: denis.kalmykov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 26.04.2023 г.

После доработки 28.05.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

Данная работа посвящена удалению растворенного кислорода из модельного абсорбента на основе моноэтаноламина (МЭА) для предотвращения его окислительной деструкции в процессе абсорбционной очистки дымовых газов от диоксида углерода. Разработаны композиционные мембраны на основе пористых керамических и полимерных подложек с нанесенным тонким селективным слоем из поли[1-(триметилсилил)-1-пропина] и его смеси с поливинилтриметилсиланом. На их основе созданы мембранные контакторы газ–жидкость. Показано, что с их применением в режиме вакуумирования из модельного абсорбента может быть удалено до 60% растворенного кислорода.

Ключевые слова: мембранный контактор, композиционная мембрана, деоксигенация, алканол-амин, абсорбция, диоксид углерода

DOI: 10.31857/S2218117223050048, **EDN:** YBVMZW

1. ВВЕДЕНИЕ

Увеличение содержания CO_2 в атмосфере в результате роста антропогенных выбросов является одной из глобальных проблем современности, поскольку, согласно работам [1, 2], приводит к изменению климата. Разработка и совершенствование технологий для выделения, хранения и использования диоксида углерода [3, 4] является одним из направлений решения данной проблемы. Существует ряд стратегий извлечения CO_2 из промышленных газовых смесей [5, 6], однако наиболее развитой из них является абсорбционное выделение CO_2 из сбросных газов с использованием жидких поглотителей на основе алканол-аминов. Тем не менее, данная технология имеет ряд недостатков, основным из которых является деградация абсорбентов из-за деструкции алканол-аминов в присутствии кислорода, содержащегося в очищаемых газовых потоках. Сбросные газы электростанций, нефтехимических или металлургических производств могут содержать до 15 об. % кислорода [7]. Еще одним источником O_2 в рабочем растворе аминного абсорбента может стать непосредственный контакт с воздухом при неправильной эксплуатации системы, хранении или транспортировке раствора [8]. Процесс де-

сорбции CO_2 из абсорбентов (их регенерация) при повышенных температурах (более 100–120°C) ускоряет окислительную деструкцию аминов [9]. Помимо прямых потерь амина (до 3.65 кг на тонну выделенного CO_2 [10]) в результате действия растворенного O_2 наблюдается прямая интенсификация коррозии оборудования [11–13]. Более того, окисление аминов приводит к образованию карбоновых кислот, аминокислот, амидов, альдегидов и др. [14]. Наличие данных продуктов приводит к изменению физико-химических свойств, эрозии и вспениваю абсорбента, а также к образованию термостабильных солей (ТСС), не разлагающихся на стадии десорбции CO_2 . Постоянный рост содержания ТСС в абсорбционной системе снижает емкость раствора по CO_2 и ускоряет коррозию оборудования [11, 15].

Для снижения негативного эффекта влияния кислорода используются ингибиторы окисления [16, 17] или ингибиторы коррозии [18, 19], которые, однако, токсичны и могут вызывать вспенивание раствора. Другой подход заключается в выведении коррозионно-активных продуктов деструкции из рабочих растворов, однако, и эти технологии не лишены недостатков [20]. Так, ионный обмен и электродиализ не позволяют удалять неионогенные загрязнители, а вакуумная

Таблица 1. Параметры материалов ПТМСП и ПТМСП/ПВТМС 70/30

Мембрана		ПТМСП	ПТМСП/ПВТМС 70/30
Коэффициент проницаемости P , баррер	N ₂	5960	1050
	O ₂	9170	1870
	CO ₂	35 710	7360
Идеальная селективность α	CO ₂ /N ₂	6.0	7.0
	O ₂ /CO ₂	0.3	0.3
	O ₂ /N ₂	1.5	1.8
Нормированный поток паров абсорбента в пермеат, кг мкм/(м ² ч)		5.7	4.4

дистилляция абсорбентов чрезвычайно энергозатратна и малоэффективна при низком содержании продуктов деструкции [21].

Весьма перспективным решением данной проблемы представляется прямое извлечение растворенного кислорода из аминовых абсорбентов с использованием мембранных контакторов [22, 23]. Преимуществами мембранных контакторов являются компактность, модульность, гибкость эксплуатации и др. [24–29]. Их эффективность была ранее продемонстрирована в процессах удаления растворенного кислорода из воды, в том числе с получением ультрачистой воды для биотехнологической промышленности/микроэлектроники [30–32], а также для водоподготовки в энергетике [33]. Кроме того, ранее проводилась деоксигенация аминовых абсорбентов с применением пористых полуволоконных полипропиленовых мембран [22, 34]. При этом, наиболее простая реализация мембранной деоксигенации достигается вакуумированием газовой части контактора для создания движущей силы процесса [33, 35].

Тем не менее, как показывают последние исследования, для задач деоксигенации аминовых абсорбентов пористые мембраны ограниченно применимы [36–39] и значительно теряют эффективность со временем в результате постепенного смачивания пор мембран и изменения их структуры [40, 41]. Ранее нами было показано, что использование композиционных мембран в мембранных контакторах в процессах десорбции диоксида углерода из различных химических и физических абсорбентов представляется весьма эффективным подходом [42–44]. Значительный интерес для реализации деоксигенации аминовых абсорбентов представляет использование высокопроницаемого стеклообразного полимера поли[1-(триметилсилил)-1-пропина] (ПТМСП) [45] и его смесей с поливинилтриметилсиланом (ПВТМС) ввиду высоких газотранспортных характеристик и устойчивости в среде алканоламинов [44, 46]. Таким образом, целью данной работы было изготовление композиционных мембран с тонкими слоями из указанных полимеров и де-

монстрация принципиальной возможности деоксигенации модельного абсорбента на основе моноэтанолamina (МЭА) в газожидкостном контакторе с применением разработанных мембран.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы и реагенты

Тонкий селективный слой композиционных мембран для мембранных контакторов готовили из поли[1-(триметилсилил)-1-пропина] (ПТМСП; Gelest Inc., США; $M_w = 250 \times 10^3$ г/моль) и коммерческого образца поливинилтриметилсилана (ПВТМС; Кусковский химзавод, СССР; $M_w = 800 \times 10^3$ г/моль).

В качестве подложек для изготовления композиционных мембран использовались трубчатые керамические и полуволоконные пористые мембраны. Многослойная керамическая ультрафильтрационная мембрана состоит из оксида алюминия (Al₂O₃) с двумя последовательно нанесенными слоями из нановолокон карбида кремния (SiC) и диоксида титана (TiO₂) (ООО “Керамик-фильтр”, Москва, Россия). Селективный тонкопористый слой находится внутри трубчатой мембраны. Полуволоконная мембрана с внешним тонкопористым слоем сформована из полисульфона ПСФ (Ultrason® S 6010, BASF, Германия). Геометрические параметры мембран-подложек представлены в табл. 2.

Для приготовления модельного алканоламинового абсорбента использовали моноэтанол-амин (МЭА, хч, ООО “ТД ХИММЕД”, Москва, Россия). Модельный абсорбент (водный раствор с концентрацией 30 мас. %) готовили гравиметрическим методом. Для измерения газопроницаемости мембран использовали диоксид углерода, азот и кислород (МГПЗ, Москва, Россия).

Все реагенты использовали без дополнительной очистки.

Таблица 2. Параметры мембранно-контакторных систем

Параметр	Керамические мембраны	Половолоконные ПСФ мембраны
Внутренний диаметр мембраны, мм	6.00	1.06
Внешний диаметр мембраны, мм	10.00	1.64
Рабочая длина модуля, мм	70	100
Диаметр кожуха модуля, мм	12.7	8.5
Число мембран в модуле, шт.	1	5
Площадь поверхности мембран, м ²	1.3×10^{-3}	3.8×10^{-3}
Плотность упаковки, м ² /м ³	107	664

2.2. Изготовление половолоконных мембран

Образцы половолоконных мембран из ПСФ получали методом мокрого формования на установке, описанной в работе [47]. Для создания данных подложек был выбран формовочный раствор ПСФ в N-метилпирролидоне, который применяли ранее в работе [48].

2.3. Получение композиционных мембран

Композиционные мембраны получали методом нанесения раствора полимера. С этой целью, на поверхность тонкопористого слоя мембран-подложек наносили 1 мас. % раствор ПТМСП или смеси полимеров ПТМСП/ПВТМС с массовым соотношением 70/30 в гексане (ООО “ТД ХИММЕД”, Москва, Россия) и сушили до полного испарения растворителя в сушильном шкафу. Состав смеси полимеров был выбран на основе результатов, полученных в работе [46] и был обусловлен удовлетворительным сочетанием сравнительно низкой проницаемости паров абсорбента через пленку из данной смеси с одной стороны, и достаточно высокой проницаемости этой пленки по кислороду, с другой, в сравнении со смесями других составов. В табл. 1 приведены коэффициенты проницаемости, идеальные селективности по азоту, кислороду и диоксиду углерода и транспортные свойства по парам абсорбента на основе МЭА при температуре 60°C для гомогенных пленок из ПТМСП и смеси ПТМСП/ПВТМС 70/30 [46].

2.4. Изучение свойств композиционных мембран

Транспортные (проницаемость, идеальная селективность) характеристики полученных композиционных мембран исследовали волюмометрическим методом с использованием индивидуальных газов N₂, O₂ и CO₂. Морфология поверхности мембран была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДРС) (Thermo Fisher Phenom XL G2, США). Сколы мембран получали в жидком азоте после предварительной пропитки образцов изопропанолом.

Далее на поверхность мембран наносился тонкий (5–10 нм) слой золота в вакуумной камере (~0.01 мбар) с помощью настольного магнетронного распылителя (Cressington 108 auto Sputter Coater, Великобритания). Ускоряющее напряжение во время получения изображений составляло 15 кВ. Анализ изображений и определение толщины селективного слоя мембран проводили с помощью программного обеспечения Gwyddion (версия 2.53).

2.5. Мембранная деоксигенация модельного абсорбента

Для изучения мембранной деоксигенации растворов МЭА в мембранных контакторах газ-жидкость с использованием вакуумирования в качестве движущей силы была использована лабораторная установка, схема которой представлена на рис. 1. Параметры мембранно-контакторных систем представлены в табл. 2.

Раствор 30 мас. % МЭА объемом 300 мл прокачивали через мембранный модуль с помощью перистальтического насоса со стороны селективного слоя полученных композиционных мембран в режиме рециркуляции абсорбента. Течение жидкости осуществляли в ламинарном режиме ($Re \approx 141$) с линейной скоростью течения фаз ~4.5 см/с. В газовой пространстве мембранного модуля с помощью вакуумного насоса поддерживали давление 100 мбар. Концентрацию растворенного O₂ измеряли с помощью электрохимического датчика растворенного кислорода HI9146N (HANNA Instruments, США). Содержание O₂ в растворе предварительно повышали до значений, близких к предельной растворимости [49], барботированием газообразным кислородом. Эксперименты по деоксигенации проводились при комнатной температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Для сравнения эффективности процесса деоксигенации по изменению концентрации кислорода в жидкой фазе за определенный промежуток времени, отнесенному к площади поверхности

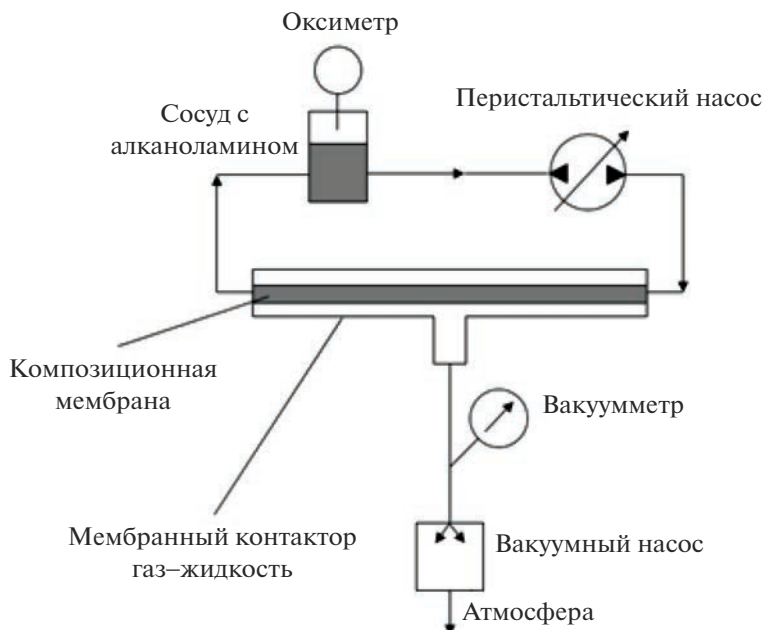


Рис. 1. Схема процесса мембранной деоксигенации.

мембран в модуле, был рассчитан трансмембранный поток O₂ (1):

$$J = \frac{V_0 - V_t}{tS} \quad (1)$$

где V_0 и V_t — объем кислорода в жидкой фазе в начале процесса и в момент времени t , соответственно, м³ (н.у.); t — время от начала эксперимента, ч; S — площадь поверхности мембран в модуле, м².

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Мембраны и мембранный контактор на основе керамических подложек

Для демонстрации процесса деоксигенации были разработаны композиционные мембраны на керамических подложках с тонкими слоями из ПТМСП и смеси ПТМСП/ПВТМС 70/30. Выбор керамических ультрафильтров в качестве подложек был обусловлен их высокой химической и структурной устойчивостью в агрессивных средах растворов аминов.

Транспортные свойства композиционных мембран напрямую зависят от толщины и целостности селективного слоя. На рис. 2 даны СЭМ изображения скола исходной пористой керамической мембраны (2а), а также керамической мембраны с нанесенным тонким селективным слоем ПТМСП (2б) и смеси ПТМСП/ПВТМС 70/30 (2д), а также снимки их ЭДРС анализа (2б, 2г, 2е соответственно).

Видно, что на поверхность керамической подложки нанесен тонкий слой (3.0 ± 0.5 мкм) как для ПТМСП, так и для смеси ПТМСП/ПВТМС. Результаты ЭДРС дополнительно подтверждают, что состав полученного тонкого селективного слоя соответствует составу кремнийсодержащих полимеров. Так, на изображении хорошо заметен слой карбида кремния, расположенный между подложкой из оксида алюминия и тонкопористым слоем из диоксида титана. Однако на изображениях (рис. 2г) и (рис. 2е) наблюдается также полоса кремния, соответствующая слою ПТМСП или смеси ПТМСП/ПВТМС.

В табл. 3 представлены транспортные свойства исходной подложки и полученных композиционных мембран на основе ПТМСП и ПТМСП/ПВТМС.

Видно, что исходная керамическая подложка обладает высокопроницаемой структурой. Об этом свидетельствуют значения газопроницаемости и идеальной селективности. Проницаемость по кислороду мембраны с нанесенным слоем ПТМСП снижается на два порядка (5.6 ± 0.6 м³(н.у.) (м² ч бар)⁻¹) относительно исходной пористой подложки (581 ± 25 м³(н.у.) (м² ч бар)⁻¹), что подтверждает успешное нанесение слоя полимера. Для композиционной мембраны с селективным слоем из смеси ПТМСП/ПВТМС значение проницаемости в 4 раза ниже (1.35 ± 0.03 м³(н.у.) (м² ч бар)⁻¹), чем для мембраны с селективным слоем из ПТМСП, что соответствует полученным ранее данным для коэффициентов проницаемо-

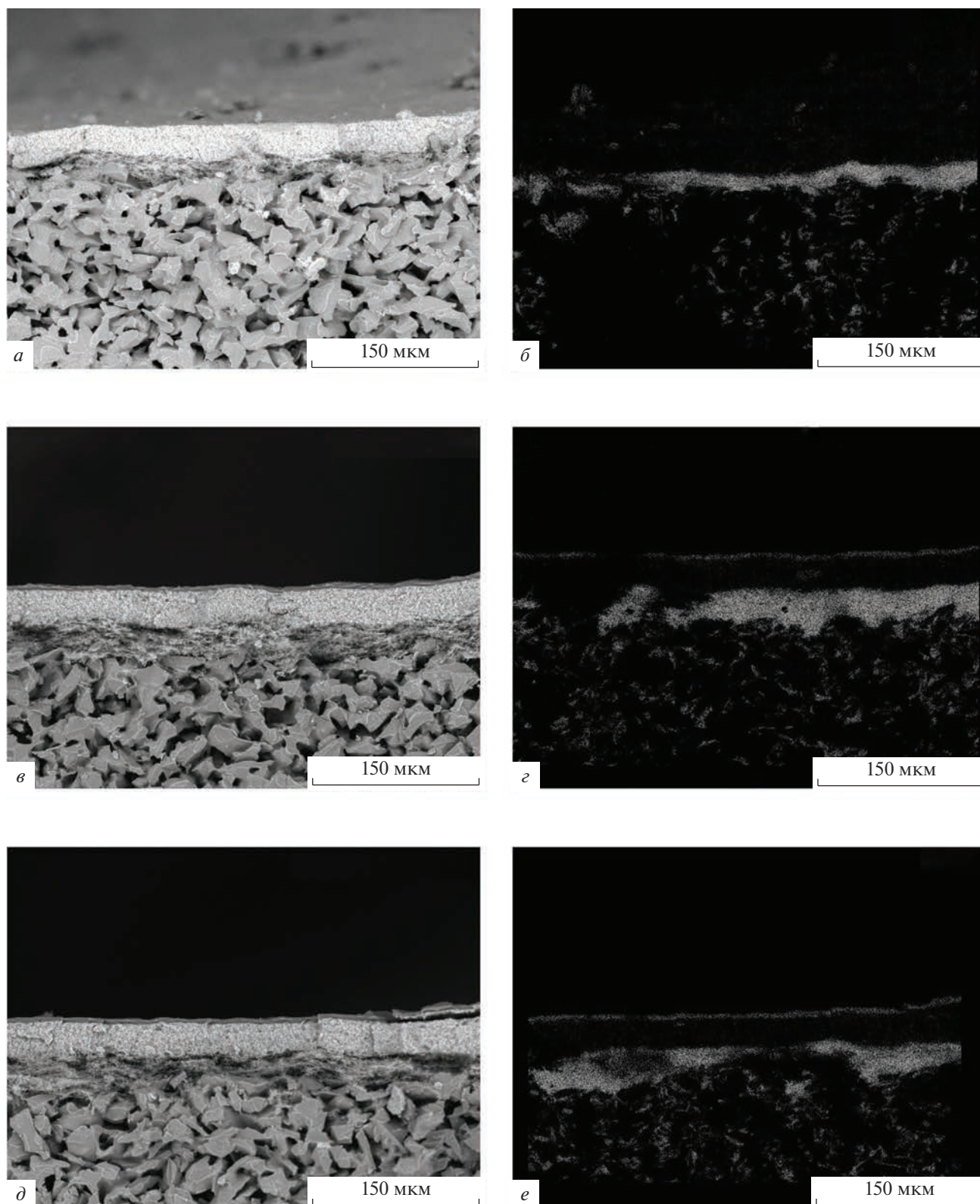


Рис. 2. СЭМ фотография скола исходной пористой керамической мембраны (*а*), а также керамической мембраны с нанесенным тонким селективным слоем ПТМСР (*в*) и смеси ПТМСР/ПВТМС 70/30 (*д*). Напротив изображения каждой мембраны дан снимок ЭДРС анализа содержания Si в мембране: в подложке без селективного слоя (*б*), с тонким слоем ПТМСР (*г*) и смесью ПТМСР/ПВТМС (*е*).

Таблица 3. Транспортные характеристики композиционных мембран на керамической подложке

Мембрана		Исходная керамическая мембрана-подложка	Керамика + ПТМСП	Керамика + ПТМСП/ПВТМС 70/30
Проницаемость, м ³ (н.у.) (м ² ч бар) ⁻¹	N ₂	560 ± 22	3.3 ± 0.1	0.76 ± 0.03
	O ₂	581 ± 25	5.6 ± 0.6	1.35 ± 0.03
	CO ₂	483 ± 23	15.6 ± 0.6	3.87 ± 0.03
Идеальная селективность	CO ₂ /N ₂	0.9 ± 0.1	4.7 ± 0.3	5.1 ± 0.2
	O ₂ /CO ₂	1.2 ± 0.1	0.36 ± 0.05	0.35 ± 0.08
	O ₂ /N ₂	1.0 ± 0.1	1.7 ± 0.2	1.8 ± 0.4

сти сплошных мембран [46]. Идеальная селективность исходной подложки составляет 0.9 для пары CO₂/N₂, что близко к идеальной селективности, достигаемой в случае транспорта газа по кнудсеновскому и смешанному диффузионным механизмам, который реализуется в порах размером порядка 2–50 нм. Однако, несмотря на высокие транспортные характеристики, исходные керамические ультрафильтры не могут быть напрямую использованы для деоксигенации абсорбентов из-за смачивания пористой структуры вследствие гидрофильности мембранных материалов. Нанесение тонкого слоя ПТМСП и ПТМСП/ПВТМС позволяет предотвратить смачивание пор мембраны-подложки. Для композиционных мембран значения идеальных селективностей также близки к таковым для сплошных мембран (пленок 30 мкм) ПТМСП и ПТМСП/ПВТМС [46], что подтверждает отсутствие дефектов в селективном слое.

Стоит отметить, что, как и в случае пленок, композиционные мембраны с тонким слоем из смеси ПТМСП и ПВТМС оказываются менее проницаемы (1.35 м³(н.у.) (м² ч бар)⁻¹ против

5.6 м³(н.у.) (м² ч бар)⁻¹ по кислороду), но несколько более селективны (5.1 против 4.7 по паре CO₂/N₂).

С использованием полученных композиционных мембран были изготовлены мембранные контакторы и проведена деоксигенация модельного раствора МЭА. На рис. 3 представлены зависимости концентрации растворенного O₂ в растворе МЭА от времени процесса деоксигенации в системе с применением композиционных мембран на основе керамических подложек с селективным слоем из ПТМСП и смеси ПТМСП/ПВТМС 70/30.

Видно, что концентрация растворенного кислорода за время эксперимента (90 мин) плавно снижается от 8.6 до 5.0 мг/л, при этом наблюдается тенденция к асимптотическому сближению содержания растворенного кислорода к значению в 5.0 мг/л. Вероятно, это связано с уменьшением движущей силы процесса в замкнутой системе. При этом можно предположить, что при использовании дополнительных турбулизаторов потока возможно более полное извлечение растворенного O₂. Заметно, что в случае использования композиционных мембран на основе смеси ПТМСП/ПВТМС наблюдается незначительное

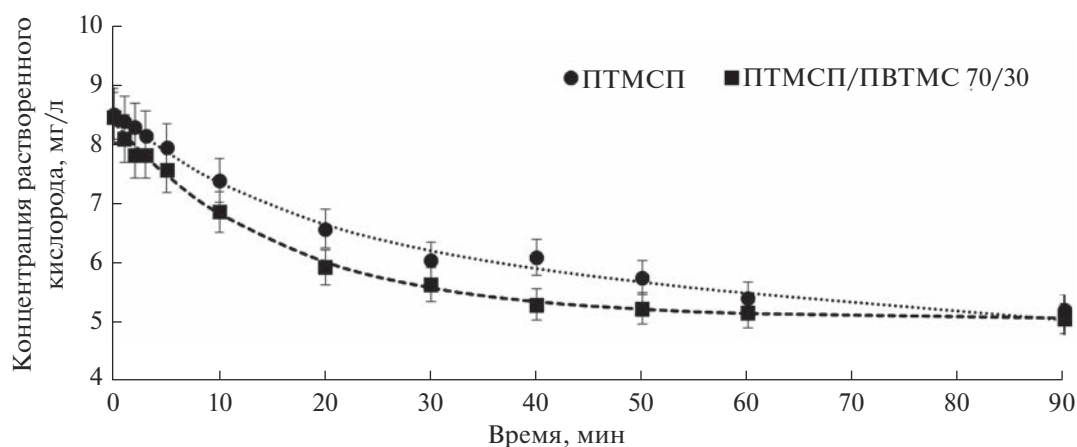


Рис. 3. Зависимость концентрации растворенного O₂ в растворе МЭА от времени процесса деоксигенации в системе с применением композиционных мембран на основе керамических подложек с селективным слоем из ПТМСП (круги) и смеси ПТМСП/ПВТМС 70/30 (квадраты).

Таблица 4. Транспортные характеристики пористых половолоконных подложек из ПСФ и композиционных мембран с селективными слоями на основе ПТМСП и ПТМСП/ПВТМС

Мембрана		Полисульфоновая мембрана	ПСФ + ПТМСП	ПСФ + ПТМСП/ПВТМС 70/30
Проницаемость, $\text{м}^3(\text{н.у.}) (\text{м}^2 \text{ ч бар})^{-1}$	N_2	14.0 ± 0.7	0.8 ± 0.1	0.08 ± 0.02
	O_2	16.8 ± 0.7	1.2 ± 0.2	0.14 ± 0.02
	CO_2	13.0 ± 0.6	1.7 ± 0.2	0.23 ± 0.05
Идеальная селективность	CO_2/N_2	0.9 ± 0.1	2.2 ± 0.5	2.9 ± 0.5
	O_2/CO_2	1.3 ± 0.1	0.7 ± 0.2	0.6 ± 0.2
	O_2/N_2	1.2 ± 0.1	1.5 ± 0.4	1.8 ± 0.7

повышение степени извлечения O_2 . Данный эффект может быть связан со свойствами используемой полимерной смеси, в частности, с меньшей проницаемостью паров абсорбента через смесь ПТМСП/ПВТМС по сравнению с ПТМСП [46]. По-видимому, более высокая проницаемость паров воды через ПТМСП может тормозить транспорт молекул O_2 по конкурентному механизму массопереноса через сообщающиеся нанопоры селективного слоя композиционной мембраны на основе ПТМСП. Возможность сорбции абсорбента на основе МЭА в пленках из высокопроницаемых стеклообразных полимеров была продемонстрирована ранее в работах [50, 51]. В частности, в работе [50] показано, что величина сорбции 30 мас. % раствора МЭА в ПТМСП может достигать 0.04 г/г при степени его набухания 2%, в то время как для менее проницаемого ПВТМС эти значения ожидаемо малы и составляют 0.01 г/г и 1%, соответственно [51]. Закономерно предположить, что значения сорбции и набухания для композиций ПТМСП/ПВТМС соразмерны их составу, в результате чего тонкие слои композиционных мембран из смеси полимеров демонстрируют меньшую величину сорбции абсорбента относительно тонких слоев из чистого ПТМСП.

3.2. Мембраны и мембранный контактор на основе половолоконных ПСФ подложек

На рис. 4 приведены СЭМ изображения поперечного скола исходной пористой мембраны на основе ПСФ (а), а также мембраны на основе ПСФ с нанесенным тонким селективным слоем ПТМСП (б) и смеси ПТМСП/ПВТМС 70/30 (в), а также снимки их ЭДРС анализа (4в, д соответственно).

Видно, что на поверхность пористой подложки из ПСФ (рис. 4а) нанесен тонкий слой (1.0 ± 0.5 мкм) полимера ПТМСП (рис. 4б) и ПТМСП/ПВТМС (рис. 4в). Мембраны из полисульфона не содержат в своем составе кремний и он четко проявляется по данным ЭДРС в композиционных мембранах с тонким селективным слоем

ПТМСП (рис. 4в) или смеси ПТМСП/ПВТМС (рис. 4д).

В табл. 4 представлены транспортные характеристики пористых половолоконных подложек из ПСФ и композиционных мембран на их основе с нанесенными селективными слоями из ПТМСП и ПТМСП/ПВТМС.

Сравнение данных табл. 3 и 4 позволяет заключить, что проницаемость по кислороду для пористых половолоконных подложек из ПСФ ($16.8 \pm 0.7 \text{ м}^3(\text{н.у.}) (\text{м}^2 \text{ ч бар})^{-1}$) существенно ниже аналогичных значений для керамической пористой подложки ($581 \pm 25 \text{ м}^3(\text{н.у.}) (\text{м}^2 \text{ ч бар})^{-1}$). Стоит отметить, что повышение значений селективности по паре газов CO_2/N_2 для композиционных мембран с ПТМСП (2.2 ± 0.5) и смеси ПТМСП/ПВТМС (2.9 ± 0.5) относительно исходной подложки без нанесенного поверх тонкого селективного слоя (0.9 ± 0.1) подтверждает нанесение полимерного слоя.

На рис. 5 представлены зависимости концентрации растворенного O_2 в растворе МЭА от времени процесса деоксигенации для композиционных мембран на основе полых ПСФ волокон с селективным слоем из ПТМСП и смеси ПТМСП/ПВТМС.

В случае использования половолоконных композиционных мембран концентрация растворенного кислорода в системе уменьшается с 8.6 до 6.8 мг/л для мембраны с селективным слоем из ПТМСП и до 5.3 мг/л для мембран со слоем из смеси ПТМСП/ПВТМС. Стоит отметить, что при более низких значениях газопроницаемости композиционных мембран со слоем из смеси ПТМСП/ПВТМС, процесс деоксигенации с их использованием более эффективен, что дополнительно подтверждает предположения п. 3.1.

Кроме того, так как для мембран на основе полых волокон в течение 90 мин не наблюдалось тенденций к асимптотическому сближению с предельным значением, был проведен эксперимент длительностью 300 мин с использованием композиционных мембран с селективным слоем

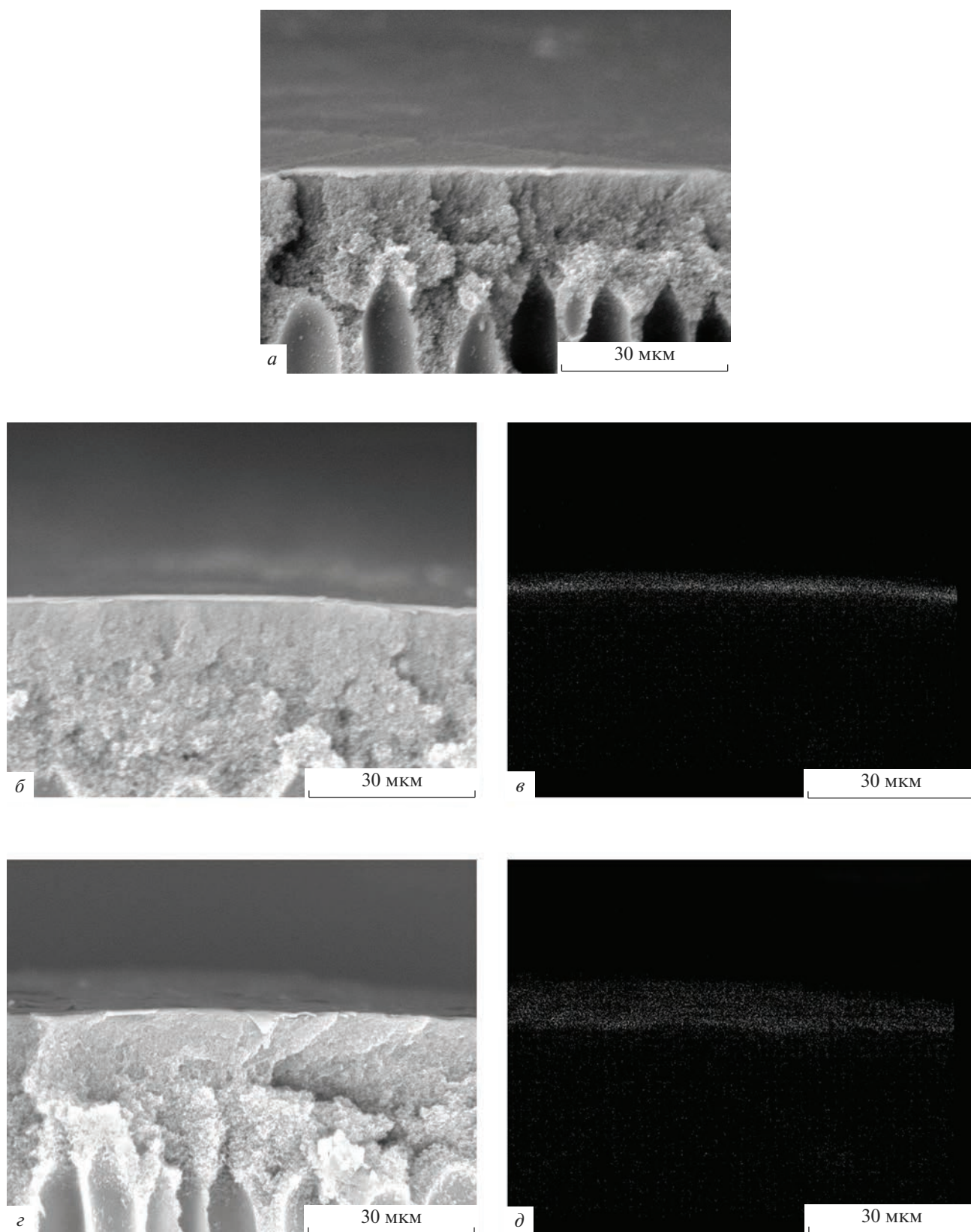


Рис. 4. СЭМ фотография исходной пористой мембраны на основе ПСФ (а), а также мембраны на основе ПСФ с нанесенным тонким селективным слоем ПТМСП (б) и смеси ПТМСП/ПВТМС 70/30 (с). Напротив изображения композиционных мембран дан снимок ЭДРС анализа содержания Si в мембране: с тонким слоем ПТМСП (е) и смесью ПТМСП/ПВТМС (д).

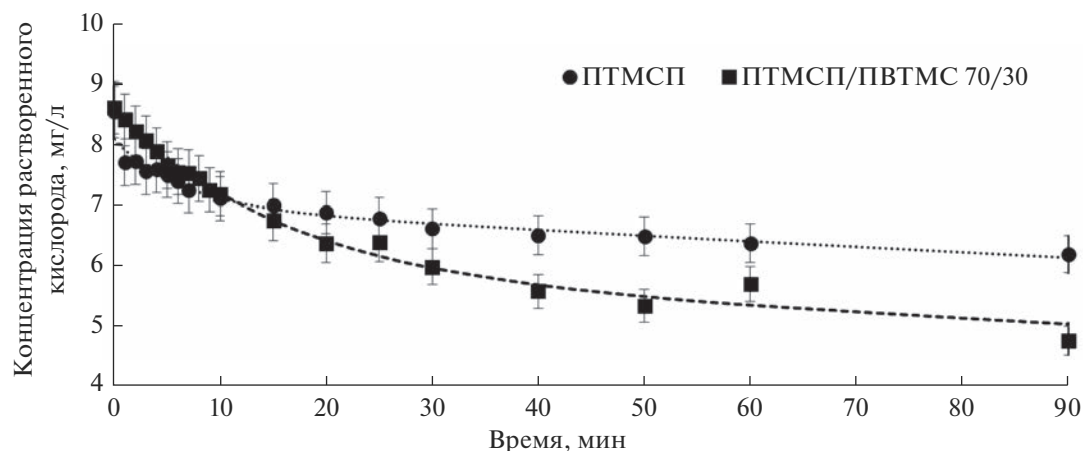


Рис. 5. Зависимость концентрации растворенного O_2 в растворе МЭА от времени процесса деоксигенации для композиционных мембран на основе полых ПСФ волокон с селективным слоем из ПТМСП (круги) и смеси ПТМСП/ПВТМС (квадраты).

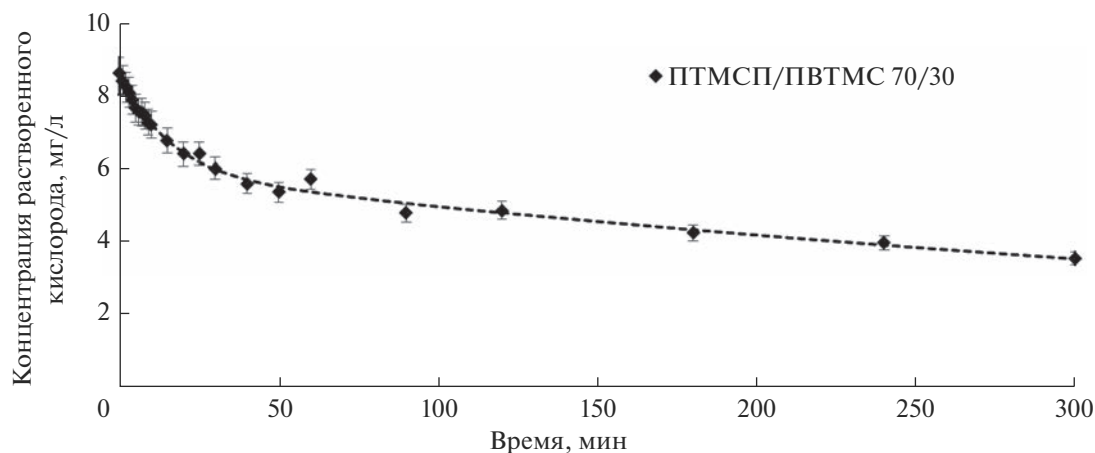


Рис. 6. Зависимость концентрации растворенного O_2 в растворе МЭА от времени процесса деоксигенации для композиционной мембраны на основе полых ПСФ волокон с селективным слоем из смеси ПТМСП/ПВТМС 70/30.

из смеси ПТМСП/ПВТМС 70/30. Результаты эксперимента представлены на рис. 6.

Стоит обратить внимание, что в случае длительного эксперимента концентрация растворенного в абсорбенте O_2 может быть снижена на 60%. Невысокие степени извлечения кислорода связаны с дополнительным сопротивлением массопереносу, вносимым мембраной и тонким пограничным слоем в жидкости. Влияние первой причины может быть уменьшено снижением толщины селективного слоя, второй — установкой турбулизаторов в жидкостной части контактора.

3.3. Сопоставление исследованных мембранно-контакторных систем

Сравнение эффективности деоксигенации в мембранных контакторах с трубчатыми и полово-

локонными композиционными мембранами представлено на рис. 7. В качестве характеристики эффективности деоксигенации использована величина удельного объемного потока O_2 .

Образцы композиционных мембран на керамических подложках демонстрируют более высокий удельный поток O_2 в начальный период времени процесса деоксигенации, что может быть связано с их более высокой проницаемостью по кислороду. В случае использования композиционных мембран на керамических подложках было удалено до 36% кислорода за 60 мин процесса деоксигенации как при использовании мембран с селективным слоем из ПТМСП, так и из смеси ПТМСП/ПВТМС. При этом, в случае использования композиционных полволоконных мембран из ПСФ степень извлечения растворенного кислорода составила 17 и 32% для мембран с селективным

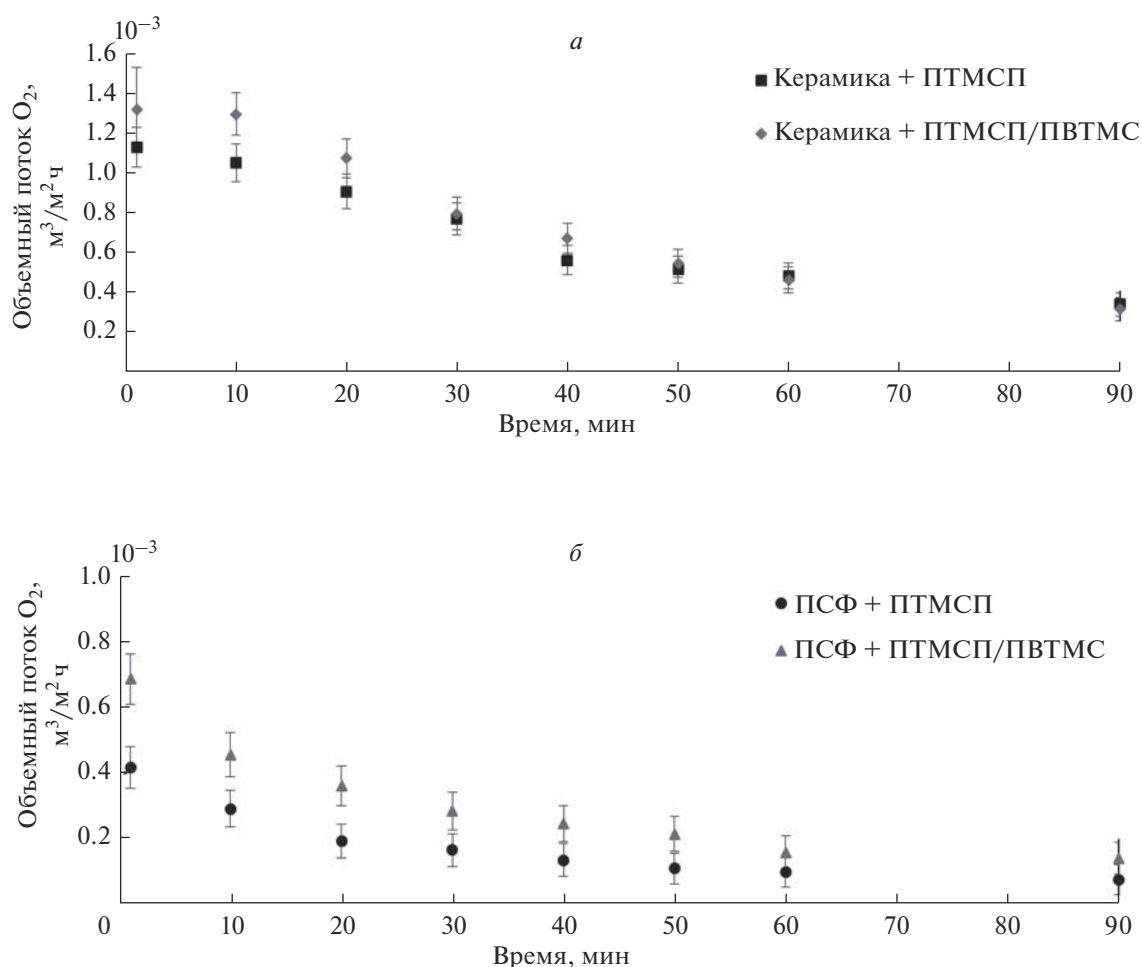


Рис. 7. Зависимость удельного объемного потока кислорода от времени процесса 321 деоксигенации для керамических композиционных мембран (а) и мембран на основе ПСФ 322 подложки (б).

слоем из ПТМСП и смеси ПТМСП/ПВТМС соответственно.

Отметим, что композиционные мембраны на керамических подложках имеют большие геометрические размеры (внешний диаметр 10 мм), что приводит к малой плотности упаковки мембран в модулях (табл. 2). При дальнейшем возможном масштабировании процесса деоксигенации растворов алканоломинов в мембранном контакторе газ–жидкость представляется более перспективным использование полволоконных мембран за счет возможности значительного увеличения эффективной площади поверхности мембран в модуле малых габаритов. При сохранении общих габаритных размеров полволоконные модули могут вместить значительно большее число мембран, что обеспечивает большую рабочую площадь и может позволить значительно ускорить процесс обработки реальных промышленных растворов алканоломинов.

ВЫВОДЫ

В рамках данной работы были получены композиционные мембраны с тонкими селективными слоями из ПТМСП и смеси полимеров ПТМСП/ПВТМС с массовым соотношением 70/30, нанесенными на трубчатые керамические ультрафильтры, а также на полволоконные пористые мембраны из полисульфона. Результаты определения проницаемости и идеальной селективности, и изучение структуры полученных композиционных мембран при помощи сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют об успешном нанесении полимерного слоя на пористую подложку. Показано, что композиционные мембраны с тонким слоем из смеси ПТМСП/ПВТМС в сравнении с мембранами с селективным слоем из ПТМСП менее проницаемы по CO₂, N₂ и O₂. Так, проницаемость по CO₂ композиционной мембраны на керамической подложке с селективным слоем из ПТМСП составила 15.6 $\text{м}^3(\text{н.у.}) (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})^{-1}$, в случае смеси

ПТМС/ПВТМС – $3.9 \text{ м}^3(\text{н.у.}) (\text{м}^2 \text{ ч бар})^{-1}$. При этом идеальная селективность по паре газов CO_2/N_2 составила 4.7 для мембраны с тонким слоем из ПТМС и 5.1 для смеси ПТМС/ПВТМС, соответственно. Данный эффект обусловлен пониженной проницаемостью полимерной смеси за счет более медленной диффузии молекул газа в ПВТМС, нежели в ПТМС, что связано с наличием в ПВТМС микропустот меньшего размера, с учетом того факта, что проницаемость полимерной смеси является средней величиной от проницаемости ее компонентов. Подобные закономерности прослеживаются и для композиционных мембран на полволоконных полисульфоновых подложках. Разработанные мембраны исследованы в процессе деоксигенации модельных абсорбентов CO_2 на основе водных растворов моноэтаноламина. Установлено, что в режиме рециркуляции 30 мас. % раствора МЭА с использованием вакуумирования удается удалить до 36% растворенного O_2 за 60 мин работы мембранного контактора в случае использования композиционных мембран на керамических подложках, а в случае полволоконных подложек – 17 и 32% для чистого ПТМС и смеси ПТМС/ПВТМС соответственно. Показано, что с использованием полволоконных композиционных мембран с селективным слоем из смеси ПТМС/ПВТМС может быть достигнута степень извлечения растворенного кислорода до 60% за 300 мин процесса. Таким образом, в данной работе продемонстрирована принципиальная возможность использования мембранных контакторов с композиционными мембранами различных типов для удаления растворенного кислорода из алканоламиновых абсорбентов с целью предотвращения их окислительной деструкции.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на базе ИНХС РАН при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 21-79-10400. Д.К., С.Ш., Т.А. и С.Б. благодарят фонд за предоставление финансовой поддержки.

Авторы выражают благодарность П.А. Сафронову за помощь в изготовлении образцов мембранных контакторов.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования – Аналитического центра глубокой переработки нефти и нефтехимии ИНХС РАН. Авторы выражают благодарность Д.С. Бахтину за получение СЭМ-изображений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gür T.M.* Carbon dioxide emissions, capture, storage and utilization: Review of materials, processes and

technologies // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2022. V. 89. P. 100965.

2. *Hansen J., Johnson D., Lacis A., Lebedeff S., Lee P., Rind D., Russell G.* Climate Impact of Increasing Atmospheric Carbon Dioxide // *Science*. 1981. V. 213 № 4511. P. 957–966.
3. *Tapia J.F.D., Lee J.-Y., Ooi R.E., Foo D.C., Tan R.R.* A review of optimization and decision-making models for the planning of CO_2 capture, utilization and storage (CCUS) systems // *Sustainable Production and Consumption*. 2018. V. 13. P. 1–15.
4. *Bazhenov S., Chuboksarov V., Maximov A., Zhdaneev O.* Technical and economic prospects of CCUS projects in Russia // *Sustainable Materials and Technologies*. 2022. V. 33. P. e00452.
5. *Новицкий Э.Г., Баженов С.Д., Волков А.В.* Оптимизация методов очистки газовых смесей от диоксида углерода (обзор) // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 3.
6. *Голубева И.А., Дашкина А.В., Шульга И.В.* Актуальные проблемы аминовой очистки природных газов, анализ и пути решения // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 1. С. 51–56.
7. *Buvik V., Høisæter K.K., Vevelstad S.J., Knuutila H.K.* A review of degradation and emissions in post-combustion CO_2 capture pilot plants // *International J. Greenhouse Gas Control*. 2021. V. 106 P. 103246.
8. *Kohl A.L., Nielsen R.B.* Gas purification 5th ed // Houston: Gulf Publishing Company, 1997.
9. *Баженов С.Д., Новицкий Э.Г., Василевский В.П., Грушевенко Е.А., Биенко А.А., Волков А.В.* Термостабильные соли и методы их выделения из алканол-аминовых абсорбентов диоксида углерода (обзор) // *Журн. прикладной химии*. 2019. Т. 92. № 8. С. 957–979.
10. *Moser P., Wiechers G., Schmidt S., Monteiro J.G.M.-S., Charalambous C., Garcia S., Fernandez E.S.* Results of the 18-month test with MEA at the post-combustion capture pilot plant at Niederaussem—new impetus to solvent management, emissions and dynamic behaviour // *International J. Greenhouse Gas Control*. 2020 V. 95. P. 102945.
11. *Choi Y.-S., Duan D., Nešić S., Vitse F., Bedell S.A., Worley C.* Effect of Oxygen and Heat Stable Salts on the Corrosion of Carbon Steel in MDEA-Based CO_2 Capture Process // *Corrosion*. 2010. V. 66. № 12. P. 125004–125004-10.
12. *Soosaiprakasam I.R., Veawab A.* Corrosion and polarization behavior of carbon steel in MEA-based CO_2 capture process // *International J. greenhouse gas control*. 2008. V. 2. № 4. P. 553–562.
13. *Popoola L.T., Grema A.S., Latinwo G.K., Gutti B., Balogun A.S.* Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation // *International J. Industrial Chemistry*. 2013. V. 4. № 1. P. 1–15.
14. *Gouedard C., Picq D., Launay F., Carrette P.-L.* Amine degradation in CO_2 capture. I. A review // *International J. Greenhouse Gas Control*. 2012. V. 10. P. 244–270.
15. *Supap T., Saiwan C., Idem R., Tontiwachwuthikul P.P.* Part 2: Solvent management: solvent stability and amine degradation in CO_2 capture processes // *Carbon Management*. 2011. V. 2. № 5. P. 551–566.

16. *Saeed I.M., Alaba P., Mazari S.A., Basirun W.J., Lee V.S., Sabzoi N.* Opportunities and challenges in the development of monoethanolamine and its blends for post-combustion CO₂ capture // *International J. Greenhouse Gas Control*. 2018. V. 79. P. 212–233.
17. *Morken A.K., Pedersen S., Nesse S.O., Flø N.E., Johnsen K., Feste J.K., de Cazenove T., Faramarzi L., Vernstad K.* CO₂ capture with monoethanolamine: Solvent management and environmental impacts during long term operation at the Technology Centre Mongsstad (TCM) // *International J. Greenhouse Gas Control*. 2019. V. 82. CO₂ capture with monoethanolamine. P. 175–183.
18. *Kladkaew N., Idem R., Tontiwachwuthikul P., Saiwan C.* Studies on corrosion and corrosion inhibitors for amine based solvents for CO₂ absorption from power plant flue gases containing CO₂, O₂ and SO₂ // *Energy Procedia*. 2011. V. 4. P. 1761–1768.
19. *Udayappan B., Veawab A.* Performance analysis of methionine as an environmentally friendly corrosion inhibitor for carbon steel in the amine based carbon capture process // *International J. Greenhouse Gas Control*. 2022. V. 114. P. 103565.
20. *Dumée L., Scholes C., Stevens G., Kentish S.* Purification of aqueous amine solvents used in post combustion CO₂ capture: A review // *International J. Greenhouse Gas Control*. 2012. V. 10. P. 443–455.
21. *Wang T., Hovland J., Jens K.J.* Amine reclaiming technologies in post-combustion carbon dioxide capture // *J. Environmental Sciences*. 2015. V. 27. P. 276–289.
22. *Figueiredo R.V., Srivastava T., Skaar T., Warning N., Gravesteyn P., van Os P., Ansaloni L., Deng L., Knuutila H., Monteiro J.* Impact of dissolved oxygen removal on solvent degradation for post-combustion CO₂ capture // *International J. Greenhouse Gas Control*. 2021. V. 112. P. 103493.
23. *Баженов С.Д.* Перспективы мембранной деоксигенации алканоламиновых абсорбентов CO₂ для предотвращения их деградации (миниобзор) // *Нефтехимия*. 2022. Т. 62. № 4. С. 527–539.
24. *Gabelman A., Hwang S.-T.* Hollow fiber membrane contactors // *J. Membrane Science*. 1999. V. 159. № 1–2. P. 61–106.
25. *Simons K., Nijmeijer K., Wessling M.* Gas–liquid membrane contactors for CO₂ removal // *J. Membrane Science*. 2009. V. 340. № 1–2. P. 214–220.
26. *Kim S., Scholes C.A., Heath D.E., Kentish S.E.* Gas-liquid membrane contactors for carbon dioxide separation: A review // *Chemical Engineering J.* 2021. V. 411. Gas-liquid membrane contactors for carbon dioxide separation. P. 128468.
27. *Алентьев А.Ю., Волков А.В., Воротынецов И.В., Максимов А.Л., Ярославцев А.Б.* Мембранные технологии для декарбонизации // *Мембраны и Мембранные Технологии*. 2021. Т. 11. № 5.
28. *Poyarkov A.A., Petukhov D.I., Eliseev A.A.* Hollow fiber nanoporous membrane contactors for evaporative heat exchange and desalination // *Desalination*. 2023. V. 550. P. 116366.
29. *Petukhov D.I., Komkova M.A., Eliseev A.A., Poyarkov A.A., Eliseev A.A.* Nanoporous polypropylene membrane contactors for CO₂ and H₂S capture using alkali absorbents // *Chemical Engineering Research and Design*. 2022. V. 177. P. 448–460.
30. *Tan X., Capar G., Li K.* Analysis of dissolved oxygen removal in hollow fibre membrane modules: effect of water vapour // *J. Membrane Science*. 2005. V. 251. № 1–2. P. 111–119.
31. *Kishi M., Nagatsuka K., Toda T.* Effect of membrane hydrophobicity and thickness on energy-efficient dissolved oxygen removal from algal culture // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2020. V. 8. P. 978.
32. *Li T., Yu P., Luo Y.* Deoxygenation performance of polydimethylsiloxane mixed-matrix membranes for dissolved oxygen removal from water // *J. Applied Polymer Science*. 2015. V. 132. № 4.
33. *Lee J., Baek S.-M., Boo C., Son A., Jung H., Park S.S., Hong S.W.* Water deoxygenation using a hollow fiber membrane contactor to prevent pipe corrosion for sustainable management of district heating systems: A pilot-scale study // *J. Cleaner Production*. 2020. V. 277. P. 124049.
34. *Monteiro J., Figueiredo R.V., Bakker D., Stellwag I., Huizinga A., Zahra M.A., van Os P., Goetheer E.* De-oxygenation as countermeasure for the reduction of oxidative degradation of CO₂ capture solvents // *14th Greenhouse Gas Control Technologies Conference Melbourne*. 2018. P. 21–26.
35. *Kattan O., Ebbers K., Koolaard A., Vos H., Bargeman G.* Membrane contactors: An alternative for de-aeration of salt solutions? // *Separation and purification technology*. 2018. V. 205. P. 231–240.
36. *Wang R., Li D.F., Zhou C., Liu M., Liang D.T.* Impact of DEA solutions with and without CO₂ loading on porous polypropylene membranes intended for use as contactors // *J. Membrane Science*. 2004. V. 229. № 1–2. P. 147–157.
37. *Franco J.A., Kentish S.E., Perera J.M., Stevens G.W.* Poly(tetrafluoroethylene) Sputtered Polypropylene Membranes for Carbon Dioxide Separation in Membrane Gas Absorption // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2011. V. 50. № 7. P. 4011–4020.
38. *Bottino A., Comite A., Costa C., Di Felice R., Varosio E.* Wetting of polypropylene membranes by aqueous solutions in CO₂ absorbing devices // *Separation Science and Technology*. 2015. V. 50. № 12. P. 1860–1869.
39. *Xu Y., Malde C., Wang R.* Correlating physicochemical properties of commercial membranes with CO₂ absorption performance in gas-liquid membrane contactor // *J. Membrane Science and Research*. 2020. V. 6. № 1. P. 30–39.
40. *Ibrahim M.H., El-Naas M.H., Zhang Z., Van der Bruggen B.* CO₂ capture using hollow fiber membranes: A review of membrane wetting // *Energy & Fuels*. 2018. V. 32. № 2. P. 963–978.
41. *Chabanon E., Roizard D., Favre E.* Membrane contactors for postcombustion carbon dioxide capture: a comparative study of wetting resistance on long time scales // *Industrial & engineering chemistry research*. 2011. V. 50. № 13. P. 8237–8244.
42. *Лысенко А.А., Баженов С.Д., Василевский В.П., Новичкий Э.Г., Волков А.В.* Мембранная регенерация водного раствора моноэтаноламина // *Мембраны*

- и мембранные технологии. 2012. Т. 2. № 4. С. 243–243.
43. *Bazhenov S.D., Dibrov G.A., Novitsky E.G., Vasilevsky V.P., Volkov V.V.* Effect of absorbent vapor on stability of characteristics of a composite PTMSP membrane on nonwoven polyester support during regeneration of diethanolamine solution in membrane contactor // *Petroleum Chemistry*. 2014. V. 54. P. 617–621.
 44. *Malakhov A.O., Bazhenov S.D.* Carbon Dioxide Desorption from Amine Solution in a Nonporous Membrane Contactor // *Petroleum Chemistry*. 2018. V. 58. № 4. P. 330–337.
 45. *Dibrov G.A., Volkov V.V., Vasilevsky V.P., Shutova A.A., Bazhenov S.D., Khotimsky V.S., Van de Runstraat A., Goetheer E.L.V., Volkov A.V.* Robust high-permeance PTMSP composite membranes for CO₂ membrane gas desorption at elevated temperatures and pressures // *J. membrane science*. 2014. V. 470. P. 439–450.
 46. *Kalmykov D., Balyinin A., Yushkin A., Grushevenko E., Sokolov S., Malakhov A., Volkov A., Bazhenov S.* Membranes Based on PTMSP/PVTMS Blends for Membrane Contactor Applications // *Membranes*. 2022. V. 12. № 11. P. 1160.
 47. *Матвеев Д.Н., Кутузов К.А., Василевский В.П.* Влияние постфильерной вытяжки на морфологию полволоконных мембран из полисульфона // *Мембраны и мембранные технологии*. 2020. Т. 10. № 6. С. 373–379.
 48. *Matveev D., Borisov I., Vasilevsky V., Karpacheva G., Volkov V.* Spinning of Polysulfone Hollow Fiber Membranes Using Constant Dope Solution Composition: Viscosity Control via Temperature // *Membranes*. 2022. V. 12. № 12 P. 1257.
 49. *Buvik V., Bernhardsen I.M., Figueiredo R.V., Vevelstad S.J., Goetheer E., van Os P., Knuutila H.K.* Measurement and prediction of oxygen solubility in post-combustion CO₂ capture solvents // *International J. Greenhouse Gas Control*. 2021. V. 104. P. 103205.
 50. *Trusov A., Legkov S., Van Den Broeke L.J.P., Goetheer E., Khotimsky V., Volkov A.* Gas/liquid membrane contactors based on disubstituted polyacetylene for CO₂ absorption liquid regeneration at high pressure and temperature // *J. Membrane Science*. 2011. V. 383. № 1–2. P. 241–249.
 51. *Трусов А.Н.* Регенерация абсорбентов углекислого газа в мембранных контакторах высокого давления: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / А.Н. Трусов. М.: Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), 2010.

Deoxygenation of CO₂ Solvent Based on Monoethanolamine in Gas–Liquid Membrane Contactors Using Composite Membranes

D. O. Kalmykov¹, *, S. A. Shirokikh¹, D. N. Matveev¹, T. S. Anokhina¹, and S. D. Bazhenov¹

¹*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS (TIPS RAS), Leninsky pr., 29, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: denis.kalmykov@ips.ac.ru

This work is devoted to the removal of dissolved oxygen from a model solvent based on monoethanolamine (MEA) to prevent its oxidative degradation during the absorption purification of flue gases from carbon dioxide. Composite membranes based on porous ceramic and polymer substrates with a thin selective layer of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and its mixture with polyvinyltrimethylsilane have been developed. Gas-liquid membrane contactors have been created on their basis. It is shown that with their use in the vacuum mode, up to 60% of dissolved oxygen can be removed from the model solvent.

Keywords: membrane contactor, composite membrane, deoxygenation, alkanolamine, absorption, carbon dioxide