

Научная статья
УДК 66.081.6-278
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.042

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ КОНФИГУРАЦИИ МЕМБРАННО-АБСОРБЦИОННОГО АППАРАТА ДЛЯ ЗАДАЧ УЛАВЛИВАНИЯ И УДАЛЕНИЯ КИСЛЫХ ГАЗОВ

С. С. Крючков^{1✉}, А. А. Атласкин², М. Е. Атласкина³, А. Н. Степакова⁴,
К. А. Смородин⁵, И. В. Воротынцев⁶

^{1–6}Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

¹kriuchkov.s.s@muctr.ru✉

Аннотация

Исследование посвящено созданию абсорбирующих растворов и их применению в предлагаемой технологии мембранно-абсорбционного газоразделения с целью повышения эффективности удаления кислых газов и снижения потерь углеводородов. Предложены и исследованы абсорбенты кислых газов на основе водных растворов метилдиэтаноламина, содержащие новую ионную жидкость [N_{1,1,2OH,2OH}][Gly]. Эффективность процесса исследована на примере 8-компонентной газовой смеси, конечная эффективность системы с новым абсорбентом составила до 99 % по удалению кислых газов с потерями углеводородов до 1 % при максимальной производительности.

Ключевые слова:

ионные жидкости, абсорбция, мембранно-абсорбционное газоразделение, метан, кислые газы

Благодарности:

исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-79-10288.

Финансирование:

грант РНФ № 23-79-10288.

Для цитирования:

Определение оптимальной конфигурации мембранно-абсорбционного аппарата для задач улавливания и удаления кислых газов / С. С. Крючков [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 260–263. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.042.

Original article

MEMBRANE-ASSISTED GAS ABSORPTION METHOD FOR THE REMOVAL AND CAPTURE OF ACID GASES

S. S. Kryuchkov^{1✉}, A. A. Atlaskin², M. E. Atlaskina³, A. N. Stepakova⁴,
K. A. Smorodin⁵, I. V. Vorotyntsev⁶

^{1–6}Russian Chemical-Technological University named after D.I. Mendeleev, Moscow, Russia

¹kriuchkov.s.s@muctr.ru✉

Abstract

This study is devoted to the creation of absorbent solutions and their use in the proposed membrane-assisted gas absorption separation technology in order to increase the efficiency of acid gas removal and reduce hydrocarbon losses. Acid gas absorbents based on aqueous solutions of methyldiethanolamine containing a new ionic liquid [N_{1,1,2OH,2OH}][Gly] have been proposed and studied. The efficiency of the process was studied using the example of an 8-component gas mixture. The final efficiency of the studied system with the new absorbent was up to 99 % in removing acid gases with hydrocarbon losses of up to 1 % at maximum productivity.

Keywords:

ionic liquids; absorption; membrane-assisted gas separation; methane; acid gases

Acknowledgements:

the study was carried out with the financial support of the RNF grant No. 23-79-10288.

Funding:

RNF grant No. 23-79-10288.

For citation:

Membrane-assisted gas absorption method for the removal and capture of acid gases / S. S. Kryuchkov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 260–263. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.042.

Введение

На сегодняшний день традиционным способом промышленной очистки природного газа от кислых газов является аминспиртовая хемосорбция [1–4]. Принцип процесса заключается в растворении диоксида углерода и сероводорода в растворах аминспиртов, представляющих собой слабые основания, которые способны к ионизации растворённых в воде кислых газов. Далее сорбент с растворёнными в нём газами отводится в десорбер, где регенерируется путём нагрева и снижения давления. Третичные аминспирты — наиболее распространённый сорбент. Это обусловлено относительно низкой энергоёмкостью процесса регенерации, меньшей коррозионной активностью, а также они в меньшей степени склонны к образованию токсичных побочных продуктов.

Альтернативой аминспиртам выступают ионные соединения. Они характеризуются меньшей экологической нагрузкой, высокой сорбционной ёмкостью, низким давлением паров, сравнительно высокой термической и химической стабильностью. Недостатком наиболее перспективных ионных жидкостей для растворения кислых газов является их высокая вязкость, которая препятствует массопереносу.

Альтернативой аминспиртовой хемосорбции выступает метод мембранного газоразделения — за счёт простоты эксплуатации, масштабируемости, энергоэффективности, при этом недостатком метода является низкая степень очистки в сравнении с сорбционными методами.

В настоящей статье представлено исследование процесса удаления кислых газов из метансодержащих газовых смесей гибридным методом мембранно-абсорбционного газоразделения с применением абсорбентов на основе метилдиэтаноламина с добавлением ионной жидкости. Метод характеризуется высокой энергоэффективностью, проведением процесса разделения в одном массообменном аппарате, простотой эксплуатации и высокой степенью разделения.

Результаты исследований

Экспериментальная оценка предложенного способа удаления кислых газов методом мембранно-абсорбционного газоразделения проводилась на примере модельной восьмикомпонентной газовой смеси, содержащей метан, этан, диоксид углерода, пропан, азот, бутан, сероводород и ксенон в соотношении: 75,68/7,41/5,40/4,53/3,01/2,47/1,39/0,11 мол. % соответственно.

Ключевой особенностью мембранно-абсорбционного аппарата является применение комбинированной системы из двух типов полуволоконных мембран, которые расположены одна внутри другой, а межмембранное пространство заполняется жидким абсорбентом. Процесс газоразделения происходит следующим образом. Газовая смесь под давлением подаётся в кожух аппарата, где попадает на внешнюю мембрану, которая представляет собой ультрафильтрационное

волокно. Затем газовая смесь беспрепятственно попадает в слой абсорбента, который растворяет примесные компоненты кислых газов. Растворённый в абсорбенте газ контактирует с поверхностью газоразделительной полуволоконной мембраной из полисульфона и, в свою очередь, растворяется на её поверхности, затем под действием перепада давления десорбируется с внутренней стороны мембраны.

В качестве абсорбента была синтезирована ионная жидкость глицината (2-гидроксиэтил)диметиламмония ($[N_{1,1,2OH,2OH}][Gly]$). Схема синтеза представлена на рис. 1. На первом этапе была синтезирована $[N_{1,1,2OH,2OH}][Cl]$ путём добавления к диметилэтаноламину эквивалентного количества этиленхлоргидрина. Реакционную смесь нагревали до 343 К с обратным холодильником в течение 6 ч. Полученное ионное соединение несколько раз промывали диэтиловым эфиром. Растворитель декантировали, конечный продукт в течение 3 сут сушили в вакууме при температуре

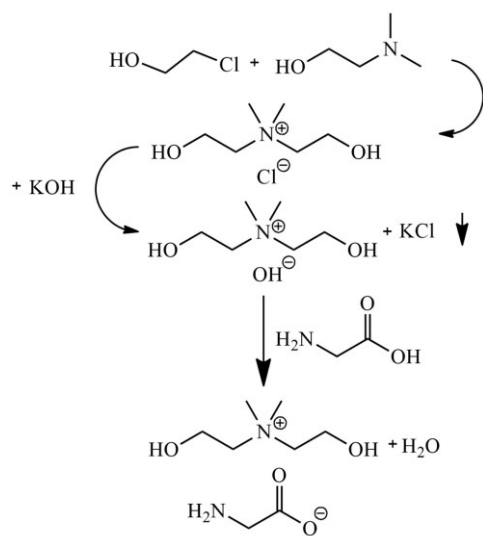


Рис. 1. Схема синтеза $[N_{1,1,2OH,2OH}][Gly]$

338 К. Продукт представляет собой белую соль, выход составил 92 %. Далее к $[N_{1,1,2OH,2OH}][Cl]$ добавляли 10 %-й молярный избыток КОН, растворённого в абсолютном этаноле. Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником до 333 К в течение 6 ч при перемешивании. Раствор фильтровали и упаривали при 343 К в течение 12 ч. Далее к гидроксид-ионному соединению добавляли водный раствор глицина (0,1 моль) и смесь перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. Растворитель декантировали, а конечный продукт сушили в вакууме при температуре 70 °С в течение 3 сут. Продукт представляет собой светло жёлтую жидкость, выход составил 90 %.

Эффективность разделения представлена зависимостью концентраций метана в потоке ретентата от величины доли отбора (рис. 2а), содержание примесных компонентов диоксида углерода и сероводорода в потоке ретентата представлено зависимостью от величины доли отбора (рис. 2б).

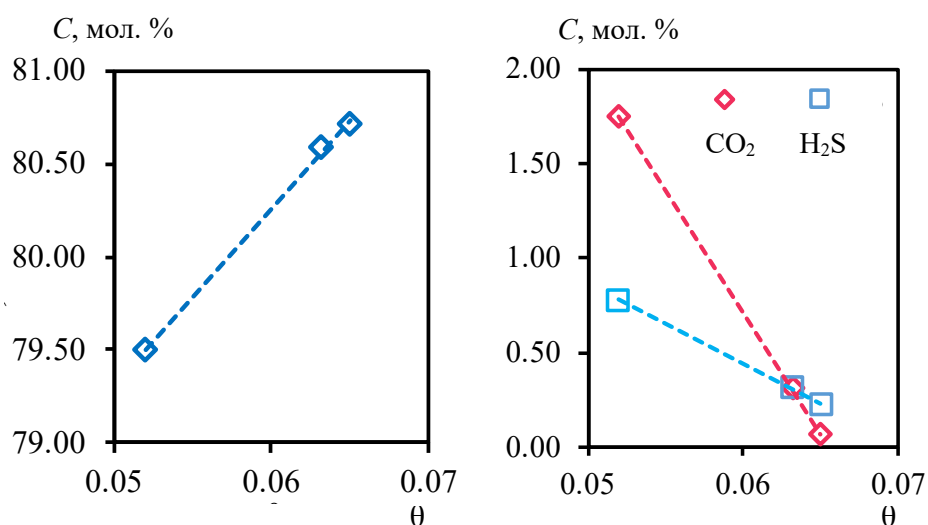


Рис. 2. Зависимость содержания метана (а), диоксида углерода и сероводорода (б) в потоке ретентата от величины доли отбора

При доле отбора, равной 0,065, концентрации компонентов в потоке пермеата составили 80,71/7,90/0,07/4,83/3,35/2,80/0,23/0,12 мол. % метана, этана, диоксида углерода, пропана, азота, н-бутана, сероводорода и ксенона соответственно. Таким образом, концентрация углеводородов в сумме с инертными азотом и ксеноном в продуктовом потоке увеличилась с 93,21 до 99,71 мол. %. Концентрация диоксида углерода составила 0,07 мол. %, сероводорода — 0,12 мол. %.

Поток пермеата состоит в основном из кислых газов: CO₂ — 82,11 мол. %, H₂S — 16,22 мол. %, при этом концентрация метана в потоке пермеата — 3,26 мол. %.

Результаты, полученные при разделении смеси с помощью мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля, сравнили с показателями процесса, проведённого с использованием той же системы без жидкого абсорбента. Так, при проведении процесса на газоразделительной мембране (так как пористая ультрафильтрационная мембрана не вносит вклада в разделительный процесс) была достигнута концентрация диоксида углерода в пермеате на уровне 37,30 мол. %, сероводорода — 4,17 мол. %, метана — 48,45 мол. %. Остальное — углеводороды C₂-C₄, азот и ксенон. В то же время в потоке ретентата концентрация диоксида углерода не падает ниже 3,51 мол. %.

Выводы

В работе экспериментально подтверждена перспективность применения метода мембранно-абсорбционного газоразделения для удаления кислых газов, таких как диоксид углерода и сероводород из природного газа. В качестве абсорбента предложен комплекс МДЭА/Н₂О/[N_{1,1,2OH,2OH}][Gly]. В качестве газоразделительной мембраны использовались волокна из полисульфона. В процессе

газоразделения концентрация углеводородов превысила 99 мол. %, при этом тот же показатель сероводорода снизился в 6 раз (с 1,39 до 0,23 мол. %), а диоксида углерода — в 77 раз (с 5,4 до 0,07 мол. %).

Список источников

1. Jahandar Lashaki M., Khiavi S., Sayari A. Stability of amine-functionalized CO₂ adsorbents: A multifaceted puzzle // Chemical Society Reviews. Royal Society of Chemistry. 2019. Vol. 48, No. 12. P. 3320–3405.
2. CO₂ capturing, thermo-kinetic principles, synthesis and amine functionalization of covalent organic polymers for CO₂ separation from natural gas: a review / A. Mukhtar [et al.] // J. Natural Gas Science and Engineering. Elsevier B.V., 2020. Vol. 77.
3. Carbon dioxide removal through physical adsorption using carbonaceous and non-carbonaceous adsorbents: a review / A. A. Abd [et al.] // J. Environmental Chemical Engineering. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 8, No. 5.
4. Challenges and opportunities for adsorption-based CO₂ capture from natural gas combined cycle emissions / R. L. Siegelman [et al.] // Energy and Environmental Science. Royal Society of Chemistry. 2019. Vol. 12, No. 7. P. 2161–2173.

References

1. Jahandar Lashaki M., Khiavi S., Sayari A. Stability of amine-functionalized CO₂ adsorbents: A multifaceted puzzle. Chemical Society Reviews. Royal Society of Chemistry, 2019, Vol. 48, No. 12, pp. 3320–3405.
2. Mukhtar A., Saqib S., Mellon N. B., Babar M., Rafiq S., Ullah S., Bustam M. A., Al-Sehemi A. G., Muhammad N., Chawla M. CO₂ capturing, thermo-kinetic principles, synthesis and amine functionalization of covalent organic polymers for CO₂ separation from natural gas: a review. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020, Vol. 77.
3. Abd A. A., Naji S. Z., Hashim A. S., Othman M. R. Carbon dioxide removal through physical adsorption using carbonaceous and non-carbonaceous adsorbents: a review. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, Vol. 8, No. 5.
4. Siegelman R. L., Milner P. J., Kim E. J., Weston S. C., Long J. R. Challenges and opportunities for adsorption-based CO₂ capture from natural gas combined cycle emissions. Energy and Environmental Science. Royal Society of Chemistry, 2019, Vol. 12, No. 7, pp. 2161–2173.

Информация об авторах

Сергей Сергеевич Крючков — аспирант, младший научный сотрудник;
Артем Анатольевич Атласкин — кандидат технических наук, заведующий лабораторией;
Мария Евгеньевна Атласкина — кандидат технических наук, научный сотрудник;
Анна Николаевна Степакова — аспирант, младший научный сотрудник;
Кирилл Александрович Смородин — аспирант, младший научный сотрудник;
Илья Владимирович Воротынцев — доктор технических наук, профессор.

Information about the authors

Sergei S. Kryuchkov — Postgraduate Student, Junior Researcher;
Artem A. Atlaskin — PhD (Engineering), Head of the Laboratory;
Maria E. Atlaskina — PhD (Engineering), Researcher;
Anna N. Stepakova — Postgraduate Student, Junior Researcher;
Kirill A. Smorodin — Postgraduate Student, Junior Researcher;
Ilya V. Vorotyntsev — Dr. Sc. (Engineering), Professor.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.