

УДК 66.081.6

ТЕРМОПЕРВАПОРАЦИЯ С ПОРИСТОЙ КОНДЕНСИРУЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ДЛЯ ДЕГИДРАТАЦИИ ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

© 2022 г. Г. С. Голубев^а *, А. В. Балынин^а, И. Л. Борисов^а, А. В. Волков^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: GolubevGS@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 15.03.2022 г.

После доработки 31.03.2022 г.

Принята к публикации 08.04.2022 г.

Для задачи дегидратации триэтиленгликоля (ТЭГ) методом термопервапокации с пористым конденсером (ТПВ-ПК), были экспериментально исследованы транспортные и разделительные характеристики известных коммерческих композиционных мембран с гидрофобными и гидрофильными свойствами, как по индивидуальному компонентам (вода и триэтиленгликоль), так и по бинарной смеси ТЭГ-вода различного состава. Установлено, что самой эффективной мембраной при ТПВ-ПК дегидратации ТЭГ является гидрофобная мембрана PolyAn (PolyAn GmbH, Германия), которая продемонстрировала максимальные значения потока пермеата и индекса первапокационного разделения. При термопервапокационном разделении смеси ТЭГ-вода (содержание воды в ТЭГ 30 мас. %) мембрана PolyAn демонстрирует значения фактора разделения вода/ТЭГ 74000 и поток пермеата 0.95 кг/м² ч. Впервые с применением PolyAn мембраны был проведен длительный эксперимент по осушке 5 кг раствора ТЭГ-вода. За 113 ч проведения термопервапокационного эксперимента по дегидратации ТЭГ, удалось уменьшить содержание воды с 30 до 5 мас. %.

Ключевые слова: триэтиленгликоль, дегидратация, термопервапокация, пористый конденсер, полимерные мембраны

DOI: 10.31857/S2218117222040046

ВВЕДЕНИЕ

Газовая промышленность является одной из ведущих отраслей Российской Федерации. В добываемом природном и попутном нефтяном газе всегда присутствует влага в виде паров воды. Пары воды считаются главными виновниками быстрого износа установки и образования гидратов, блокирующих трубопроводы высокого давления [1]. Поэтому основной стадией подготовки газа к транспортировке является его осушка. Для обезвоживания природного газа, наиболее широко применяется абсорбция воды гликолями [2]. Среди коммерчески доступных гликолей триэтиленгликоль (ТЭГ) широко используется в нефтяной и газовой промышленности в качестве стандартного абсорбента [3–5].Monoэтиленгликоль (МЭГ) и диэтиленгликоль (ДЭГ) также широко использовались в процессах дегидратации. По сравнению с МЭГ и ДЭГ, ТЭГ продемонстрировал превосходные характеристики благодаря более низкому давлению паров, более низким эксплуатационным расходам и более высоким гигроскопическим свойствам [3]. Кроме того, потребление энер-

гии при термической регенерации ТЭГ ниже, чем у МЭГ и ДЭГ.

Одной из наиболее сложных стадий в этом технологическом процессе является регенерация ТЭГ. Так, типичная концентрация воды в отработанном растворе с ТЭГ составляет до 30%. Дистилляция, как традиционно используемая технология регенерации ТЭГ, является сложным и экономически дорогим процессом из-за большого энергопотребления [6, 7]. Поэтому необходим поиск альтернативных технологий для решения данной проблемы.

В качестве перспективных подходов для реализации стадии абсорбции паров воды из природного газа рассматриваются газожидкостные мембранные контакторы [8–10]. В качестве мембраны в большинстве доступных мембранных контакторов используют гидрофобные пористые мембраны, такие как ультрафильтрационные мембраны из полиэтилена, полипропилена, поливинилиденфторида и политетрафторэтилена [11]. Явление смачивания представляет собой основную проблему при использовании контакторов, в которых жидкая фаза может проникать в поры, что накладыва-

ет ограничения на использование пористой мембраны для длительной эксплуатации, особенно при работе под высоким давлением [12].

Компактная конструкция, модульность и возможность использования низкопотенциального тепла также делают использование процессов первапорации в качестве перспективного решения задач по регенерации гликолей [13–19]. В качестве мембран используют преимущественно непористые мембраны или композиционные мембраны с тонким непористым слоем на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) или поливинилового спирта, что исключает эффект смачивания мембраны [20–24]. Существуют три различных способа реализации процесса первапорации: вакуумная первапорация, первапорация со сдувкой газом и термопервапорация (ТПВ). Использование вакуумной первапорации является наиболее распространенным методом экспериментальных исследований и коммерческого использования [25]. Следует отметить, что основным промышленным применением вакуумной первапорации является обезвоживание органических растворителей [26–30]. Использование первапорации для регенерации ТЭГ в сочетании с осушением природного газа запатентовано в 2006 г. [31]. При этом основное внимание в литературе уделяется дегидратации моноэтиленгликоля [32–35], широкое применение которого в промышленности может быть ограничено из-за его более высокой летучести по сравнению с ТЭГ.

В последнее время термопервапорация привлекает все больше внимание исследователей, поскольку в данном процессе разделение протекает при атмосферном давлении и не требует дорогостоящего вакуумного оборудования или регенерации газа-носителя [36–40]. Суть этого метода заключается в том, что в ТПВ модуле селективная мембрана отделяется небольшим воздушным зазором от охлаждаемой поверхности (металлической пластины), на которой конденсируются прошедшие через мембрану пары (пермеат). Исследовательский центр SUBPRO (Норвегия) недавно разработал концептуальный мембранный процесс с замкнутым циклом для подводной осушки природного газа [39]. Указанный замкнутый контур включает мембранный контактор, работающий при высоком давлении, для поглощения воды из природного газа, и блок термопервапорации, работающий при низком давлении, для регенерации абсорбентов. Обрабатываемый поток имеет высокое давление, близкое к устьевому давлению, и насыщен водяным паром при температуре газового потока, что обеспечивает наибольшую движущую силу для водопоглощения, а холодная подводная вода обеспечивает охлаждающую энергию для регенерации ТЭГ в процессе ТПВ. Наличие свободного источника низкотемпературной подводной воды делает установку термопервапорации экономически

выгодным и эффективным способом регенерации ТЭГ [39].

Однако термопервапорация до сих пор не нашла промышленного применения для дегидратации абсорбентов ввиду того, что в традиционном варианте ТПВ пары конденсируются на охлаждаемой пластине и жидкий пермеат удаляется из модуля под действием силы тяжести. Такая конфигурация требует вертикального расположения мембраны и приводит к блокированию воздушного зазора жидким пермеатом при уменьшении величины воздушного зазора. В развитие этого подхода недавно был предложен новый вариант конфигурации ТПВ модуля, где в качестве холодной пластины (поверхности конденсации паров пермеата) используется не сплошная, а пористая металлическая перегородка [41, 42]. Пористая поверхность конденсации позволяет решить проблему блокирования воздушного зазора жидким пермеатом, уменьшить величину воздушного зазора и таким образом достичь максимальной компактности разделительного устройства и производительности процесса по сравнению с традиционной термопервапорацией.

В данной работе проводится исследование процесса обезвоживания модельных растворов ТЭГ-воды с помощью термопервапорации с пористым конденсером (ТПВ-ПК) на коммерческих первапорационных мембранах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мембраны

В работе были исследованы гидрофобные композиционные мембраны на основе поли(диметилсилоксана) (ПДМС), а также сплошная гидрофильная композиционная мембрана МДК-И (ЗАО НТЦ “Владипор”, Россия) с селективным слоем из трехфункционального изоцианатного предполимера. В качестве композиционных ПДМС мембран были выбраны существующие коммерческие образцы: Pervar 4060 (Sulzer Chemtech, Швейцария), PolyAn POL_OR_M2 (PolyAn GmbH, Германия) и МДК-3 (ЗАО НТЦ “Владипор”, Россия).

Разделяемые смеси

Для приготовления модельных смесей использовали дистиллированную воду и триэтиленгликоль (ТЭГ) производства АО “СИБУР-Нефтехим”. В ТЭГ содержание основного вещества составляло 99,4 мас. %. Экспериментальные исследования по дегидратации ТЭГ проводились в диапазоне концентраций от 70 до 95 мас. % ТЭГ в воде.

Концентрацию обрабатываемой смеси и пермеата до и после проведения экспериментов определяли методом газовой хроматографии на

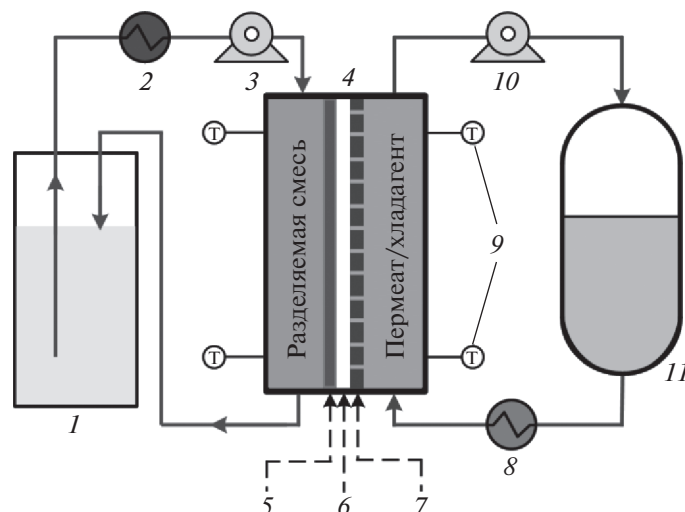


Рис. 1. Принципиальная схема термопервaporationной установки с пористым конденсором: 1 – емкость с разделяемой смесью, 2 – термостат, 3 – перистальтический насос, 4 – мембранный модуль, 5 – мембрана, 6 – воздушный зазор, 7 – металлическая пористая перегородка, 8 – криостат, 9 – датчики температуры, 10 – насос хладагента/пермеата, 11 – емкость с хладагентом/пермеатом.

хроматографе Кристаллюкс-4000М (ООО “НПФ “Мета-хром”, Россия), оснащенный детектором по теплопроводности. Параметры хроматографии: температура испарителя – 240°C, температура колонки – 200°C и температура детектора – 240°C, длина набивной колонки, наполненной сорбентом Porapak Q, составляла 1 м.

Термопервaporation с пористым конденсором (ТПВ-ПК)

Эксперименты по дегидратации триэтиленгликоля методом термопервaporation с пористым конденсором проводились на лабораторном стенде, показанном на рис. 1. ТПВ-ПК разделение протекало следующим образом: за счет работы насоса (3) разделяемая смесь непрерывно циркулировала между горячей частью мембранного модуля (4) и исходной емкостью (1). Мембрана находилась в прямом и непрерывном контакте с разделяемой смесью. Пермеат проходил через мембрану (5), испарялся в воздушном зазоре (6) и затем конденсировался на пористой металлической перегородке (7). Конденсат смачивал поверхность конденсации, проникал в поры и проходил в камеру с хладагентом. Хладагент (в начале эксперимента дистиллированная вода, а затем вода + пермеат) непрерывно циркулировал между камерой с пористым конденсором ТПВ-ПК модуля (4) и емкостью (11). Следует отметить, что давление в камере с хладагентом было ниже, чем в камере конденсации, за счет того, что насос (10), обеспечивающий циркуляцию хладагента в системе, располагался после модуля.

Мембранный модуль (4) с активной площадью мембраны 260 см² оборудован пористой металлической пластиной (7) из нержавеющей стали (производит ООО “ВМЗ-Техно”, Россия, толщина – 200 мкм, размер пор 1–4 мкм, пористость – 30%). Ширина воздушного зазора (6) составляла от 1.5 до 5 мм. Нагретая разделяемая смесь, объемом 2 л, циркулировала с постоянной скоростью 0.6 л/мин через мембранную часть модуля. При проведении длительных испытаний мембран, исходная масса разделяемой смеси составляла 5 кг. Температуру питающего потока варьировали от 40 до 80°C. Дистиллированная вода, массой 0.5 кг, использовалась в качестве исходного хладагента и циркулировала с постоянной скоростью 0.3 л/мин при температуре 10 и 20°C.

Общий поток пермеата J , кг/(м² ч), определяли весовым методом по формуле:

$$J = \frac{m}{St}, \quad (1)$$

где m – это общая масса пермеата (кг), проникшего через мембрану площадью S (м²) за время t , ч.

Фактор разделения определяли по формуле:

$$\alpha = \frac{[C_w/C_t]^p}{[C_w/C_t]^f}, \quad (2)$$

где C_t и C_w – массовые доли триэтиленгликоля и воды в разделяемой смеси (f), и в пермеате (p).

Эффективность термопервaporationционного процесса характеризовали по индексу первaporationного разделения (PSI – pervaporation separation index), который учитывает зависимость двух факторов – потока пермеата и фактора разделения:

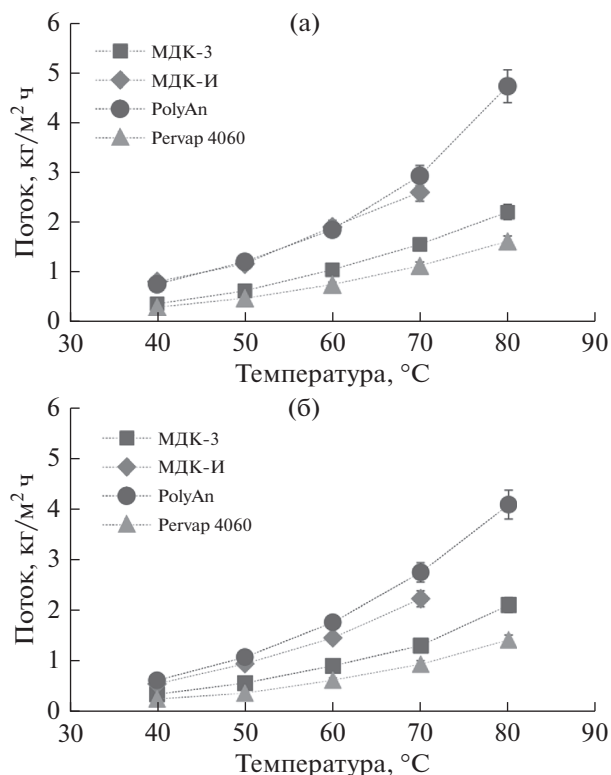


Рис. 2. Зависимость потока пермеата (воды) от температуры питающего потока и температуры хладагента/пермеата: (а) при температуре хладагента/пермеата 10°C; (б) при температуре хладагента/пермеата 20°C. Условия процесса: $T_{H_2O} = 40\text{--}80^\circ\text{C}$, $T_{\text{хлад}} = 10\text{--}20^\circ\text{C}$, $l_{\text{возд. зазора}} = 2.5\text{ мм}$.

$$PSI = J(\alpha - 1). \tag{3}$$

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

СЭМ проводилась на установке “Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM” (США). Сколы мембран получали после предварительной пропитки мембран в изопропанол и последующего разламывания их в среде жидкого азота. С помощью настольного магнетронного напылителя “Cressington 108 auto Sputter Coater” (Великобритания) на подготовленные образцы в вакуумной камере (~0.01 мбар) наносился тонкий (5–10 нм) слой золота. Ускоряющее напряжение при съемке микрофотографий составляло 15 кэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Совместимость и долговечность полимера при контакте с ТЭГ имеют решающее значение при выборе материала мембраны, чтобы гарантировать, что мембрана не набухнет при контакте с ТЭГ и сохранит свои характеристики при длительной эксплуатации. Ранее в нашей работе [43]

было проведено исследование совместимости широкого ряда мембран (гидрофобных и гидрофильных) с компонентами разделяемой смеси, в том числе исследованы механические свойства, сорбция и степень набухания мембран в воде и ТЭГ. По совокупности исследований (сорбционные свойства, механические свойства) для изучения термопервапорационных свойств при обезвоживании триэтиленгликоля в данной работе был выбран следующий ряд коммерческих композиционных мембран: гидрофобные мембраны на основе ПДМС – Pervap 4060, PolyAn и МДК-3, а также гидрофильная мембрана МДК-И с селективным слоем из трехфункционального изоцианатного предполимера. Для всех выбранных гидрофобных мембран максимальная температура эксплуатации составляет 80°C, поэтому определение транспортных характеристик мембран с использованием индивидуальных жидкостей (вода, триэтиленгликоль) в процессе термопервапорации проводили в температурном диапазоне питающего потока 40–80°C. Для гидрофильной мембраны МДК-И по результатам исследования стабильности определена максимальная температурная эксплуатация при контакте с триэтиленгликолем – 70°C (при длительной эксплуатации мембраны при 80°C происходило разрушение селективного слоя) [43], поэтому термопервапорационные эксперименты для данной мембраны проводили в температурном диапазоне питающего потока 40–70°C. На рис. 2 представлена полученная зависимость потока воды через исследованные мембраны методом термопервапорации с пористым конденсером при варьировании температуры питающего потока и температуры хладагента. С ростом температуры воды поток пермеата для всех исследуемых мембран увеличивался. Максимальные значения потока пермеата во всем исследованном диапазоне температур продемонстрировала гидрофобная мембрана PolyAn. Так, при температуре питающего потока 80°C и хладагента 10°C поток воды через PolyAn мембрану составил 4.7 кг/м² ч (рис. 2а). Данное значение потока более чем в 2 раза выше по сравнению с другими коммерческими мембранами на основе ПДМС. Это может свидетельствовать о том, что селективный слой мембраны PolyAn является самым тонким и/или менее сшитым, чем у других тестируемых коммерческих мембран, что также отмечено в работе [22]. Расчетная толщина селективного слоя на основе ПДМС составляет около 2 мкм для PolyAn и 6 мкм для Pervap 4060 [22]. По результатам сканирующей электронной микроскопии толщина селективного слоя МДК-3 варьируется в пределах 3–4 мкм (рис. 3). Что касается коммерческой гидрофильной мембраны МДК-И, то через нее поток пермеата при температуре хладагента 10°C оказался на уровне гидрофобной мембраны PolyAn (рис. 2а). При темпера-

туре хладагента 20°C мембрана PolyAn также имеет лучшие потоки воды во всем температурном диапазоне питающего потока по сравнению с гидрофильной мембраной МДК-И и другими исследуемыми гидрофобными мембранами.

При термопервапарации триэтиленгликоля, как индивидуальной жидкости, в исследуемом температурном диапазоне, поток ТЭГ через мембраны не наблюдался, что показывает преимущество данного процесса для дегидратации ТЭГ.

Для исследования процесса разделения смеси вода-триэтиленгликоль методом термопервапарации с пористым конденсером были выбраны две мембраны, продемонстрировавшие максимальные значения потоков воды: гидрофобная мембрана PolyAn с селективным слоем на основе ПДМС и гидрофильная мембрана МДК-И с селективным слоем из трехфункционального изоцианатного предполимера. Концентрацию воды в ТЭГ варьировали от 5 до 30 мас. %. Диапазон содержания воды в ТЭГ 20–30 мас. % соответствует составу отработанного промышленного абсорбента. Температура обрабатываемого раствора составляла 60°C, а хладагента 10°C. На рис. 4а представлен поток пермеата и фактор разделения в зависимости от концентрации воды в обрабатываемом растворе. Как видно из рис. 4а поток пермеата для обеих мембран растет с увеличением содержания воды в растворе. Максимальные значения потока пермеата во всем исследуемом диапазоне концентраций воды в ТЭГ демонстрирует мембрана МДК-И. Самый низкий поток 0.62 (кг/м² ч) был измерен для раствора, содержащего 5 мас. % воды, тогда как максимальное значение 1.1 (кг/м² ч) было измерено для раствора, содержащего 30 мас. % воды. Однако фактор разделения для мембраны МДК-И в 1000 раз ниже, по сравнению с PolyAn мембраной (рис. 4а). При содержании 30 мас. % воды в ТЭГ для МДК-И мембраны фактор разделения составил 55, а для PolyAn – 74000. Это объясняется тем, что поверхность гидрофильной мембраны МДК-И частично смачивается разделяемым раствором и поэтому ТЭГ, как и вода, проникает через мембрану. Кроме того, МДК-И мембрана обладает максимальной сорбцией ТЭГ среди всех исследуемых мембран [43]. Для PolyAn мембраны также было зафиксировано содержание ТЭГ в пермеате, но оно было незначительным и варьировалось в диапазоне от 30 до 1000 ppm.

Для сравнения эффективности вышеуказанных мембран, использовали индекс первапарационного разделения (PSI), который включает в себя как поток пермеата, так и фактор разделения. На рис. 4б показано, что во всем исследуемом диапазоне концентраций воды в ТЭГ значение индекса первапарационного разделения для PolyAn мембраны оказывается значительно выше, по сравнению с МДК-И мембраной. Поэтому

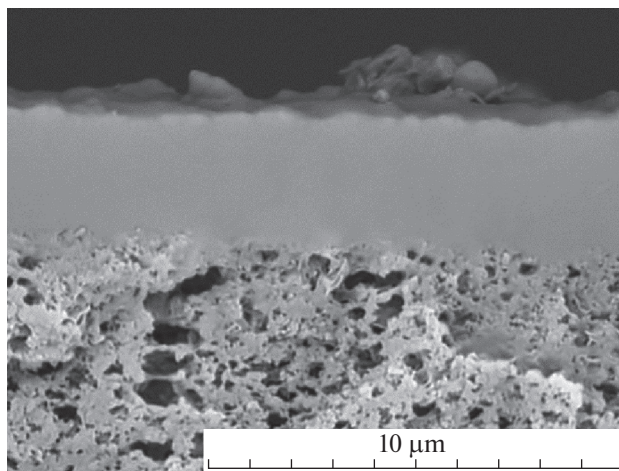


Рис. 3. СЭМ изображение поперечного среза МДК-3 мембраны.

стоит отметить, что первапарационная мембрана PolyAn с селективным слоем из гидрофобного ПДМС позволяет получить высочайшую селективность разделения смеси ТЭГ-вода, при небольшой разнице в потоках пермеата по сравнению гидрофильной МДК-И мембраной.

Так же стоит отметить, что максимальные значения потока пермеата, как для МДК-И мембраны (1.1 кг/м² ч), так и для PolyAn мембраны (0.95 кг/м² ч) при концентрации 30 мас. % воды в ТЭГ оказались значительно ниже (рис. 4а), по сравнению с потоком пермеата при термопервапарационных экспериментах с индивидуальным компонентом (вода) (1.84 и 1.8 кг/м² ч соответственно (рис. 2а)).

Для определения оптимальных режимов дегидратации ТЭГ методом термопервапарации с пористым конденсером была выбрана коммерческая гидрофобная мембрана PolyAn. С применением данной мембраны был проведен ряд исследований по варьированию ширины воздушного зазора и температур разделяемой смеси и хладагент. Во всех экспериментах содержание воды в ТЭГ составляло 30 мас. %. На рис. 5 представлены результаты по влиянию величины воздушного зазора (1.5–5 мм) на поток пермеата в процессе дегидратации ТЭГ методом термопервапарации с пористым конденсером. Температура разделяемого раствора составляла 60°C, а температура хладагента – 10°C. С уменьшением ширины воздушного зазора с 5 до 1.5 мм поток пермеата увеличивается более чем в 6 раз и при минимальной ширине воздушного зазора 1.5 мм равняется 1.67 кг/м² ч. Однако для дальнейших экспериментов ширина воздушного зазора была выбрана 2.5 мм (0.93 кг/м² ч), ввиду того, что данную ширину легче обеспечить по всей активной площади

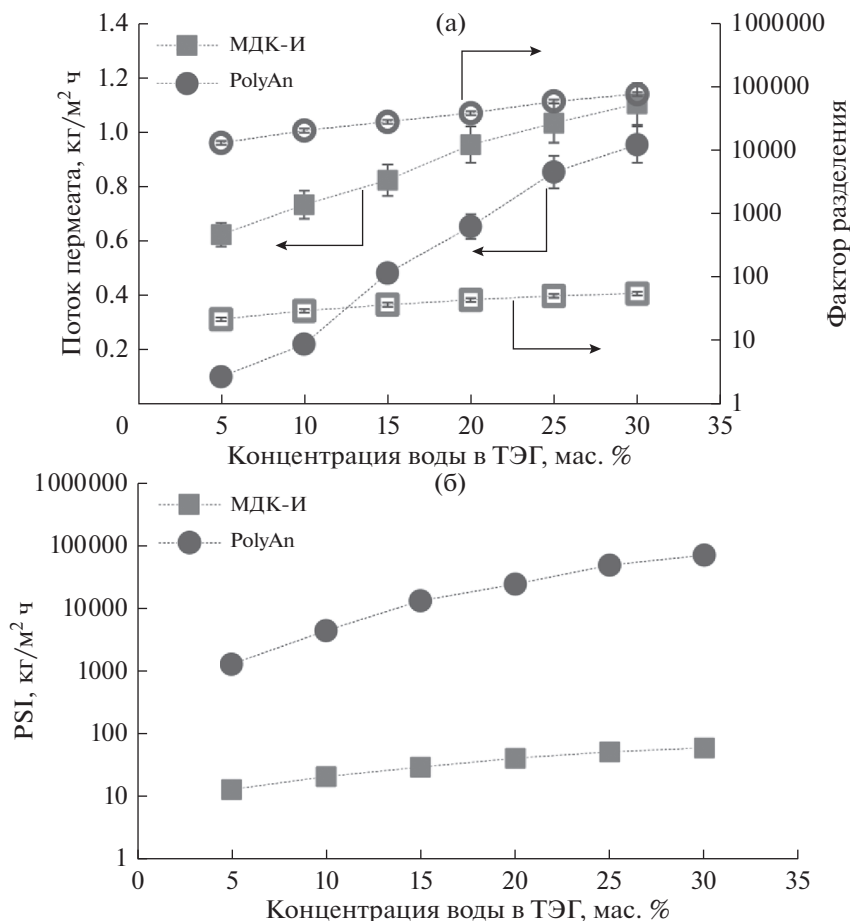


Рис. 4. Исследование транспортных и разделительных характеристик первапорационных мембран при разделении смеси ТЭГ-вода различного состава: (а) зависимости потока пермеата и фактора разделения от содержания воды в ТЭГ; (б) зависимость индекса первапорационного разделения от содержания воды в ТЭГ. Условия процесса: $T_{\text{раздел. смеси}} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{хлад}} = 10^{\circ}\text{C}$, $l_{\text{возд. зазора}} = 2.5 \text{ мм}$.

модуля за счет большей прочности суппорта, чем при 1.5 мм.

Следующим шагом было исследование влияния температуры разделяемой смеси на транс-

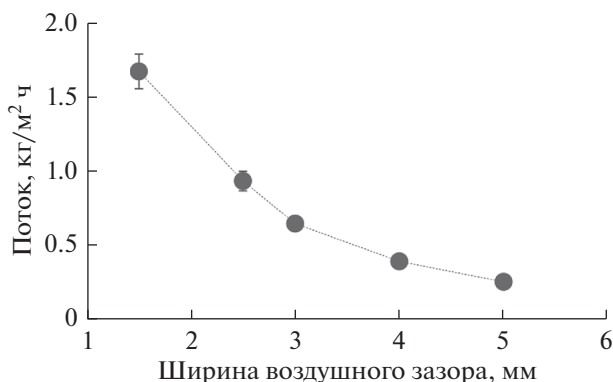


Рис. 5. Зависимость потока пермеата от ширины воздушного зазора в процессе термопервапорационной дегидратации триэтиленгликоля. Условия процесса: $T_{\text{раздел. смеси}} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{хлад}} = 10^{\circ}\text{C}$, $l_{\text{возд. зазора}} = 1.5\text{--}5 \text{ мм}$.

портные и разделительные характеристики термопервапорационного процесса. На рис. 6 представлены поток пермеата и фактор разделения в зависимости от температуры разделяемого раствора (варьировалась от 40 до 80°C) при содержании 30 мас. % воды в ТЭГ. Как видно из рис. 6 поток пермеата экспоненциально увеличивается с температурой разделяемого раствора. Максимальное значение потока пермеата 2.24 кг/м² ч для термопервапорационного процесса удалось достичь при наибольшем температурном градиенте (70°C) между разделяемой смесью и хладагентом. Максимальный фактор разделения выше 96 000 был достигнут при температуре разделяемой смеси 40°C. Как видно из рис. 6, фактор разделения имеет тенденцию к снижению с повышением температуры. Самый низкий фактор разделения 58 000 был получен при температуре разделяемой смеси 80°C. Полученная тенденция к снижению фактора разделения с ростом температуры питающего потока возможно объясняется тем, что увеличение движущей силы за счет гра-

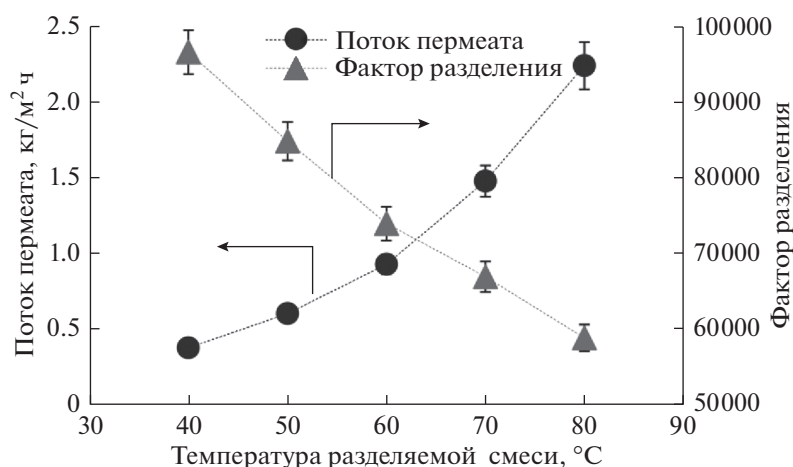


Рис. 6. Зависимость потока пермеата от температуры питающего потока и температуры хладагента/пермеата в процессе дегидратации триэтиленгликоля методом термопервапорации с пористым конденсером. Условия процесса: $T_{\text{разд. смеси}} = 40\text{--}80^\circ\text{C}$, $T_{\text{хлад}} = 10^\circ\text{C}$, $l_{\text{возд. зазора}} = 2.5\text{ мм}$.

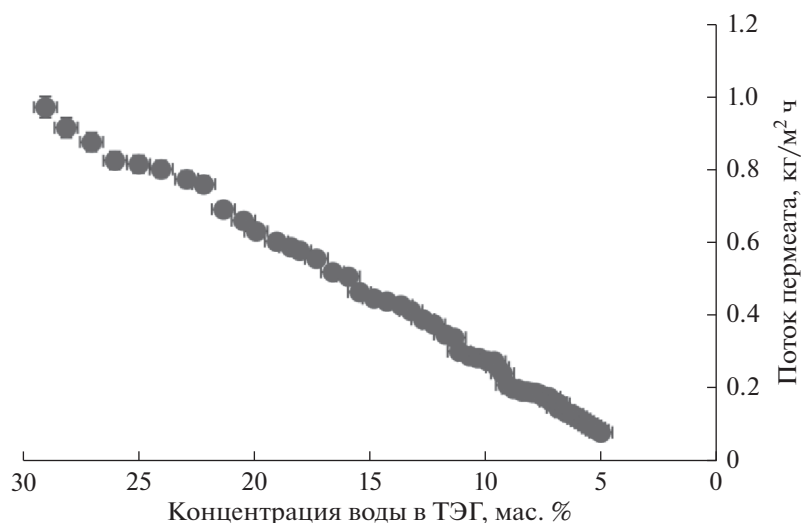


Рис. 7. Дегидратация ТЭГ методом термопервапорации с пористым конденсером. Условия процесса: $m_{\text{исх. разд. смеси}} = 5\text{ кг}$, $T_{\text{разд. смеси}} = 60^\circ\text{C}$, $T_{\text{хлад}} = 10^\circ\text{C}$, $l_{\text{возд. зазора}} = 2.5\text{ мм}$.

диента температур для ТЭГ более выражено, чем для воды.

Важным этапом при изучении дегидратации ТЭГ методом термопервапорации с пористым конденсером является проведение длительных испытаний мембран. Для этого с использованием PolyAn мембраны был проведен длительный эксперимент по осушке 5 кг раствора ТЭГ-вода, содержащего изначально 30 мас. % воды. Температура разделяемого раствора составляла 60°C , а температура хладагента — 10°C . В качестве хладагента изначально использовали дистиллированную воду. Процесс разделения проводили до конечного содержания воды в ТЭГ 5 мас. %. Транспорт-

ные свойства мембраны в процессе дегидратации ТЭГ представлены на рис. 7. Как видно, в процессе проведения эксперимента происходит снижение потока пермеата с 0.97 до 0.08 кг/(м² ч). Содержание ТЭГ в пермеате было незначительным и варьировалось в диапазоне от 30 до 1000 ppm.

На рис. 8 представлены зависимости потока пермеата и снижения содержания воды в ТЭГ от времени проведения эксперимента. Установлено, что за 113 ч проведения термопервапорационного эксперимента по дегидратации ТЭГ, концентрация воды в 5 кг растворе ТЭГ-вода снизилась с 30 до 5 мас. %. Наблюдается линейное снижение потока пермеата до достижения содер-

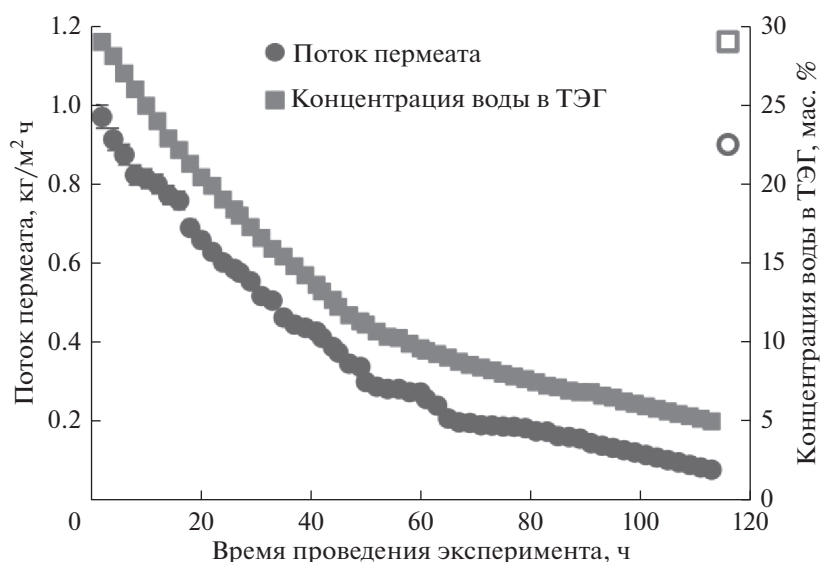


Рис. 8. Зависимость потока пермеата и содержания воды в ТЭГ от времени проведения дегидратации ТЭГ методом термоперваполяции с пористой конденсирующей поверхностью. Условия процесса: $m_{\text{исх. разд. смеси}} = 5$ кг, $T_{\text{разд. смеси}} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{хлад}} = 10^{\circ}\text{C}$, $l_{\text{возд. зазора}} = 2.5$ мм.

жания воды 10 мас. % в ТЭГ, а при проведении дальнейшей осушке раствора падение потока пермеата замедляется. Для исследования влияния засорения на транспортные характеристики мембраны в процессе термоперваполяционной дегидратации ТЭГ после 113 ч проведения эксперимента, разделяемый раствор был заменен на исходный, с концентрацией воды 30 мас. %. Как видно из рис. 8 поток пермеата аналогичен исходному потоку на первых часах эксперимента, что говорит о отсутствии влияния засорения мембраны или эффекта смачивания мембраны компонентами разделяемой смеси.

ВЫВОДЫ

С применением метода термоперваполяции с пористой конденсером были исследованы транспортные и разделительные характеристики мембран с гидрофобными и гидрофильными свойствами, как по индивидуальным компонентам (вода и триэтиленгликоль), так и по бинарной смеси ТЭГ-вода различного состава. Максимальные транспортные характеристики во всем исследованном диапазоне температур питающего потока ($40\text{--}80^{\circ}\text{C}$) продемонстрировала гидрофобная мембрана PolyAn. Так, при температуре питающего потока 80°C и хладагента 10°C поток воды через PolyAn мембрану составил 4.7 кг/м² ч. Данное значение потока более чем в 2 раза выше по сравнению с другими коммерческими мембранами на основе ПДМС. При термоперваполяционном разделении смеси ТЭГ-вода различного

состава было установлено, что гидрофобная мембрана PolyAn демонстрирует более чем в 1000 раз выше значения фактора разделения вода/ТЭГ (74000, содержание воды в ТЭГ 30 мас. %) при незначительно меньших потоках пермеата, по сравнению с гидрофильной мембраной МДК-И (56 при аналогичном содержании воды в разделяемом растворе). Впервые с использованием гидрофобной перваполяционной мембраны PolyAn было проведено исследование влияние параметров проведения процесса термоперваполяции с пористой конденсером (температура разделяемой смеси и хладагента, толщина воздушного зазора) при дегидратации ТЭГ. С применением PolyAn мембраны был проведен длительный эксперимент по осушке 5 кг раствора ТЭГ-вода. За 113 ч проведения термоперваполяционного эксперимента по дегидратации ТЭГ, удалось уменьшить содержание воды с 30 до 5 мас. %. При этом содержание ТЭГ в получаемом пермеате было незначительным и варьировалось в диапазоне от 30 до 1000 ppm. Экспериментально установлено отсутствие влияния засорения или эффекта смачивания PolyAn мембраны компонентами разделяемой смеси в процессе дегидратации ТЭГ.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-01217.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Parks D., Pack D.* // J. Petroleum Science and Engineering. 2013. V. 109. P. 18.
2. *Carroll J.J.* In: Carroll J.J., editor. Natural Gas Hydrates; chap. 6, Elsevier, Burlington. 2009.
3. *Anyadiegwu C.I.C., Kerunwa A., Oviawe P.* // Petroleum and Coal. 2014. V. 56. P. 407.
4. *Kong Z.Y., Mahmoud A., Liu S., Sunarso J.* // J. Natural Gas Science and Engineering. 2018. V. 56. P. 486.
5. *Affandy S.A., Kurniawan A., Handogo R., Sutikno J.P., Chien I.L.* // Engineering Reports. 2020. V. 2. P. e12153.
6. *Piemonte V., Maschietti M., Gironi F.A.* // Energy Sources. Part A. 2012. V. 34. P. 456.
7. *Wang Y., Gruender M., Chung T.S.* // J. Membrane Science. 2010. V. 363. P. 149.
8. *Ahmadi M., Lindbråthen A., Hillestad M., Deng L.* // Chemical Engineering Journal. 2021. V. 404. P. 126535.
9. *Dalane K., Svendsen H.F., Hillestad M., Deng L.* // J. Membrane Science. 2018. V. 556. P. 263.
10. *Dalane K., Hillestad M., Deng L.* // Chemical Engineering Research and Design. 2019. V. 142. P. 257.
11. *Dai Z., Ansaloni L., Deng L.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2016. V. 55. P. 5983.
12. *Mosadegh-Sedghi S., Rodrigue D., Brisson J., Iliuta M.C.* // J. Membrane Science. 2014. V. 452. P. 332.
13. *Lin H., Thompson S.M., Serbanescu-Martin A., Wijmans J.G., Amo K.D., Lokhandwala K.A., Merkel T.C.* // J. Membrane Science. 2012. V. 413. P. 70.
14. *Apel P.Yu., Bobreshova O.V., Volkov A.V., Volkov V.V., Nikonenko V.V., Stenina I.A., Filippov A.N., Yampolskii Yu.P., Yaroslavtsev A.B.* // Membranes and Membrane Technologies. 2019. V. 1. P. 45.
15. *Dalane K., Dai Z., Mogseth G., Hillestad M., Deng L.* // J. Natural Gas Science and Engineering. 2017. V. 39. P. 101.
16. *Rao P.S., Sridhar S., Ming Y.W., Krishnaiah A.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2007. V. 46. P. 2155.
17. *Wu X.M., Guo H., Soyekwo F., Zhang Q.G., Lin C.X., Liu Q.L., Zhu A.M.* // J. Chemical & Engineering Data. 2016. V. 61. P. 579.
18. *Rostovtseva V., Pulyalina A., Rudakova D., Vinogradova L., Polotskaya G.* // Membranes. 2020. V. 10. P. 86.
19. *Dmitrenko M., Chepeleva A., Ljamin V., Mazur A., Semenov K., Solovyev N., Penkova A.* // Polymers 2022. V. 14. P. 691.
20. *Cheng C., Liu F., Yang H.K., Xiao K., Xue C., Yang S.T.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2020. V. 59. P. 7777.
21. *Grushevenko E.A., Podtynnikov I.A., Golubev G.S., Volkov V.V., Borisov I.L.* // Petroleum Chemistry. 2018. V. 58. P. 941.
22. *Rozicka A., Niemistö J., Keiski R.L., Kujawski W.* // J. Membrane Science. 2014. V. 453. P. 108.
23. *Zhu T., Yu X., Yi M., Wang Y.* // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2020. V. 8. P. 12664.
24. *Cai W., Cheng X., Chen X., Li J., Pei J.* // ACS omega. 2020. V. 5. P. 6277.
25. *Kujawski J., Rozicka A., Bryjak M., Kujawski W.* // Separation and Purification Technology. 2014. V. 132. P. 422.
26. *Jonquieres A., Clement R., Lochon P., Néel J., Dresch M., Chrétien B.* // J. Membrane Science. 2002. V. 206. P. 87.
27. *Hir M.L., Magne A., Clair T., Carretier E., Moulin P.* // Organic Process Research & Development. 2020. V. 25. 469.
28. *Pulyalina A.Y., Larkina A.A., Tataurov M.V., Vinogradova L.V., Polotskaya G.A.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. V. 28. P. 54.
29. *Kuzminova A.I., Dmitrenko M.E., Poloneeva D.Y., Selyutin A.A., Mazur A.S., Emeline A.V., Mikhailovskii V.Y., Solovyev N.D., Ermakov S.S., Penkova A.V.* // J. Membrane Science. 2021. V. 626. P. 119194.
30. *Golubev G.S., Borisov I.L., Volkov V.V.* // Russian J. Applied Chemistry. 2018. V. 91. P. 1375.
31. *Wijmans J.G., Ng A., Mairal A.P.* // U.S. Patent 7132008. 2006.
32. *Guo R., Hu C., Li B., Jiang Z.* // J. Membrane Science. 2007. V. 289. P. 191.
33. *Yu C., Zhong C., Liu Y., Gu X., Yang G., Xing W., Xu N.* // Chemical Engineering Research and Design. 2012. V. 90. P. 1372.
34. *Dogan H., Hilmioglu N.D.* // Desalination. 2010. V. 258. P. 120.
35. *Baheri B., Shahverdi M., Rezakazemi M., Motaee E., Mohammadi T.* // Chemical engineering communications. 2015. V. 202. P. 316.
36. *Golubev G.S., Borisov I.L., Volkov V.V.* // Petroleum Chemistry. 2018. V. 58. P. 975.
37. *Dalane K., Josefsen N.T., Ansaloni L., Hillestad M., Deng L.* // J. Membrane Science. 2019. V. 588. P. 117205.
38. *Borisov I.L., Volkov V.V.* // Separation and Purification Technology. 2015. V. 146. P. 33.
39. *Ahmadi M., Lindbråthen A., Hillestad M., Deng L.* // Chemical Engineering J. 2021. V. 404. P. 126535.
40. *Golubev G.S., Borisov I.L., Volkov V.V., Volkov A.V.* // Membranes and Membrane Technologies. 2020. V. 2. P. 45.
41. *Borisov I.L., Golubev G.S., Vasilevsky V.P., Volkov A.V., Volkov V.V.* // J. Membrane Science. 2017. V. 523. P. 291.
42. *Volkov V., Borisov I., Golubev G., Vasilevsky V., Matveev D., Bondarenko G., Volkov A.* // J. Chemical Technology & Biotechnology. 2020. V. 95. P. 40.
43. *Golubev G.S., Podtynnikov I.A., Balyinin A.V., Borisov I.L.* // Key Engineering Materials. 2020. V. 869. P. 182.

Thermopervaporation with Porous Condenser for Triethylene Glycol Dehydration

G. S. Golubev¹, *, A. V. Balyin¹, I. L. Borisov¹, and A. V. Volkov¹

¹*Tupchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia*

**e-mail: GolubevGS@ips.ac.ru*

For the task of triethylene glycol (TEG) dehydration by thermopervaporation with porous condenser (TPV-PC), the transport and separation characteristics of commercial composite membranes with hydrophobic and hydrophilic properties were experimentally studied, both for individual components (water and triethylene glycol) and for a binary mixture TEG-water of different composition. It was found that the most effective membrane for TPV-PC dehydration of TEG is the hydrophobic membrane PolyAn (PolyAn GmbH, Germany), which demonstrated the maximum values of permeate flux and pervaporation separation index. During thermopervaporation separation of a TEG-water mixture (water content in TEG 30 wt %), the PolyAn membrane demonstrates the values of the water/TEG separation factor of 74000 and the permeate flux of 0.95 kg/m² h. For the first time, a long experiment was carried out using a PolyAn membrane to dry a 5 kg TEG-water solution. For 113 hours of conducting a thermopervaporation experiment on the dehydration of TEG, it was possible to reduce the water content from 30 to 5 wt %.

Keywords: triethylene glycol, dehydration, thermopervaporation, porous condenser, polymeric membranes