

УДК66.081.6

DOI 10.47367/0021-3497\_2024\_1\_218

**УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН  
ДЛЯ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ДЕОКСИГЕНАЦИИ АБСОРБЕНТОВ CO<sub>2</sub>  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕМБРАННЫХ КОНТАКТОРОВ ГАЗ-ЖИДКОСТЬ\***

**STABILITY OF COMPOSITE MEMBRANES FOR THEIR APPLICATION  
IN THE DEOXYGENATION PROCESS OF CO<sub>2</sub> SOLVENTS  
USING GAS-LIQUID MEMBRANE CONTACTORS**

*Д.О.КАЛМЫКОВ, С.А.ШИРОКИХ, С.П.МОЛЧАНОВ, Т.С.АНОХИНА, С.Д.БАЖЕНОВ*

*D.O.KALMYKOV, S.A.SHIROKIH, S.P.MOLCHANOV, T.S.ANOKHINA, S.D.BAZHENOV*

(Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН)

(A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS)

E-mail: denis.kalmykov@ips.ac.ru

*Данная работа посвящена изучению устойчивости композиционных мембран с тонким селективным слоем из поли[1-(триметилсилил)-1-пропина] на керамических и полимерных пористых подложках к воздействию модельных алканоламиновых абсорбентов диоксида углерода. Показано, что при выдерживании данных мембран в течение не менее 14 суток при 100 °С морфология поверхности и структура селективного слоя практически не изменяются, а транспортные характеристики мембран уменьшаются незначительно.*

*This work is devoted to studying the resistance of composite membranes with a thin selective layer of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] on ceramic and polymeric porous supports to the exposure to model amine CO<sub>2</sub> solvents. It has been shown that when these membranes are kept at 100°C for at least 14 days, the surface morphology and structure of the selective layer remain practically unchanged, while the transport characteristics of the membranes decrease insignificantly.*

**Ключевые слова:** мембранный контактор, деоксигенация, алканоламин, устойчивость мембран.

**Keywords:** membrane contactor, deoxygenation, alkanolamine, membrane stability.

\*Работа выполнена на базе ИНХС РАН при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 21-79-10400.

## *Введение*

Проблема выделения углекислого газа из различных газовых смесей приобретает все большее значение как с точки зрения загрязнения окружающей среды, так и в плоскости технического использования газа [1, 2]. Наиболее распространенным промышленным способом извлечения CO<sub>2</sub> при обработке производственных газов является абсорбция с применением растворов алканоламинов [3]. Однако данный метод имеет ряд требующих особого внимания особенностей. В частности, присутствующий в газовой смеси [4] или растворенный при контакте абсорбента с атмосферой [5] кислород приводит к окислительной деструкции абсорбента [6], дальнейшей коррозии оборудования [7, 8] и формированию различных соединений термостабильных солей [9] и потому требует своевременного удаления.

Перспективным решением выглядит извлечение растворенного кислорода из аминовых абсорбентов (деоксигенация) в мембранных контакторах газ-жидкость [10] с применением мембран композиционного типа. Газожидкостные системы в сравнении с альтернативными технологиями обладают рядом преимуществ, в частности, простотой и модульностью конструкции, отсутствием вспенивания абсорбента, контролируемой поверхностью массопереноса [11...13]. При этом использование композиционных мембран обусловлено свойствами тонких полимерных слоев, защищающих пористые мембраны-подложки от смачивания с последующим снижением их характеристик [14]. Необходимо отметить, что даже при нанесении селективного слоя, барьерного к абсорбенту, возможен контакт пористой подложки и амина из-за его проникновения в пористую структуру в виде паров, что также обуславливает необходимость применения устойчивых к исследуемым средам пористых подложек. Результатом такого контакта может стать нарушение структуры селективного слоя. Данный процесс также зависит от взаимодействия материалов подложки и селективного слоя, а также структуры и морфологии подложки. Следовательно, устойчивость

композиционных мембран будет определяться как материалом подложки, так и материалом селективного слоя, а также их взаимодействием. Таким образом, композиционные мембраны для деоксигенации аминовых абсорбентов должны быть устойчивы в течение длительного времени при повышенных температурах к воздействию используемых в данном процессе сред [10, 15].

В рамках данной работы рассматривалась устойчивость композиционных мембран на химически и морфологически стойких керамических и полисульфоновых подложках с селективным слоем из поли[1-(триметилсилил)-1-пропина] (ПТМСП). Материал селективного слоя выбирался исходя из высокой газопроницаемости и стойкости материалов в аминовых абсорбентах [16]. В рамках данной работы исследована устойчивость композиционных мембран с тонким полимерным селективным слоем, предназначенных для мембранной деоксигенации абсорбентов CO<sub>2</sub>, в средах модельных растворов алканоламинов при повышенных температурах.

### *Материалы и методы*

#### *Получение композиционных мембран*

Тонкий селективный слой композиционных мембран для мембранных контакторов готовили из поли[1-(триметилсилил)-1-пропина] (ПТМСП; Gelest Inc., США; Mw = 250·10<sup>3</sup> г/моль). В качестве подложек для изготовления композиционных мембран использовались химически и термически стойкие корундовые керамические трубчатые ультрафильтрационные мембраны со слоем из карбида кремния и диоксида титана (ООО «Керамикфильтр», Россия), а также полволоконные мембраны из полисульфона (ПСФ). Образцы полволоконных мембран из ПСФ получали методом мокрого формования [17, 18]. Композиционные мембраны получали нанесением на поверхность тонкопористого слоя мембран-подложек 1 мас. % раствора ПТМСП в хлороформе и гексане (ООО «ТД ХИММЕД», Россия), в случае использования керамических и ПСФ подложек соответственно. После нанесения раствора полимера образцы мембран сушили до полного

испарения растворителя в сушильном шкафу.

*Изучение устойчивости композиционных мембран к воздействию модельных аминовых абсорбентов*

Для оценки устойчивости к воздействию модельных растворов алканоламинов образцы полученных композиционных мембран помещали в герметичные сосуды с 30 мас.% растворами моноэтаноламина (МЭА, ООО «ТД ХИММЕД», Россия), содержащими анионы ТСС [14], и выдерживали при 100 °С в течение не менее 14 сут. После этого мембраны извлекали из растворов, выдерживали при комнатной температуре в этаноле (2 ч) и воде (2 ч) для очистки от остатков модельных абсорбентов, высушивали на воздухе до постоянной массы и исследовали их транспортные характеристики и структуру.

*Изучение транспортных и структурных характеристик композиционных мембран*

Транспортные (проницаемость, идеальная селективность) характеристики полученных композиционных мембран до и после выдерживания в модельных растворах алканоламинов исследовали волюмометрическим методом с использованием индивидуальных газов N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> (МГПЗ, Россия).

Структуру полученных композиционных мембран изучали методом сканирующей

электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа Thermo Fisher Phenom XL G2 (США) на примере сколов мембран, полученных в жидком азоте. Для анализа изменений в морфологии поверхности мембран также был использован метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме. Анализ проводили на сканирующем зондовом микроскопе Horiba Smart SPM (Франция) с использованием зондов компании Nanoandmore (Германия) с параметрами F=330 кГц, C=42 Н/м, L=125 мкм, R ≤ 10 нм.

*Результаты и обсуждение*

Основным свидетельством пригодности мембран для их применения в мембранных контакторах является стабильность их транспортных характеристик во времени при контакте с рабочими средами. Оценка стабильности композиционных мембран, полученных на основе подложек различного типа (трубчатых керамических и полволоконных полимерных), проводилась на основании определения их проницаемостей по индивидуальным газам (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) и идеальных селективностей по парам этих газов до и после их выдерживания в 30 мас.% растворах МЭА, содержащих анионы ТСС. В табл. 1 представлены транспортные характеристики композиционных мембран до и после обработки модельным аминовым абсорбентом.

Т а б л и ц а 1

Мембрана		Керамика + ПТМСП до обработки	Керамика + ПТМСП после обработки
Проницаемость, м <sup>3</sup> (н.у.)·(м <sup>2</sup> ·ч·бар) <sup>-1</sup>	N <sub>2</sub>	3,3 ± 0,1	2,2 ± 0,1
	O <sub>2</sub>	5,1 ± 0,1	3,0 ± 0,1
	CO <sub>2</sub>	14,2 ± 0,1	8,8 ± 0,1
Идеальная селективность	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	4,3 ± 0,1	4,0 ± 0,1
	O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1
	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	1,6 ± 0,1	1,4 ± 0,1
Мембрана		ПСФ + ПТМСП до обработки	ПСФ + ПТМСП после обработки
Проницаемость, м <sup>3</sup> (н.у.)·(м <sup>2</sup> ·ч·бар) <sup>-1</sup>	N <sub>2</sub>	0,7 ± 0,1	0,3 ± 0,1
	O <sub>2</sub>	1,1 ± 0,1	0,4 ± 0,1
	CO <sub>2</sub>	1,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1
Идеальная селективность	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	2,3 ± 0,1	2,0 ± 0,1
	O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	0,7 ± 0,1	0,7 ± 0,1
	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	1,6 ± 0,1	1,3 ± 0,1

Видно, что контакт при повышенных температурах в течение длительного времени приводит к снижению транспортных характеристик полученных композиционных мембран на подложках обоих типов. В частности, наблюдалось падение проницаемости по кислороду с 5,1 до 3,0 м<sup>3</sup>(н.у.)·(м<sup>2</sup>·ч·бар)<sup>-1</sup> для мембран на керамической подложке и с 1,1 до 0,4 м<sup>3</sup>(н.у.)·(м<sup>2</sup>·ч·бар)<sup>-1</sup> для полволоконных мембран. Результаты свидетельствуют о наличии эффекта «физического старения» материалов селективного слоя композиционных мембран, заключающегося в релаксации элементов свободного объема используемого полимера. При этом значения селективности по парам газов O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> практически не отличались для обоих типов

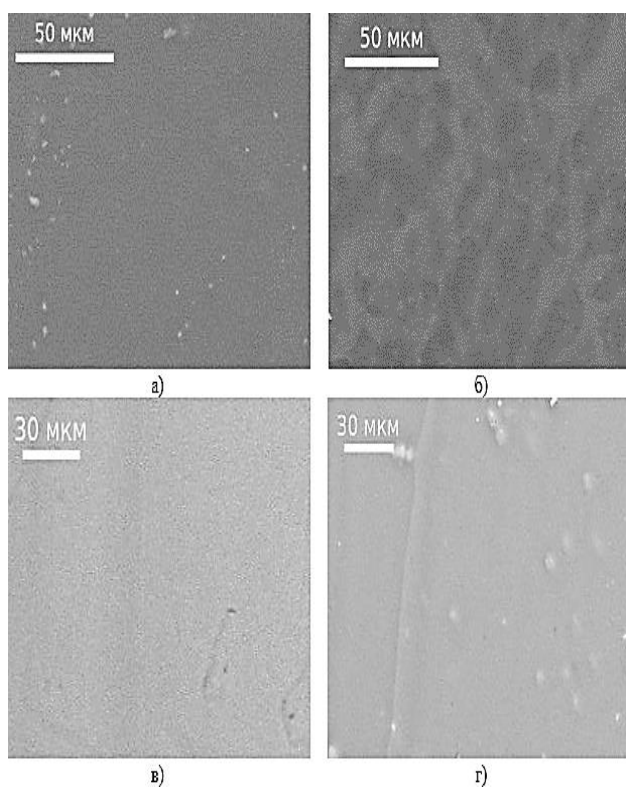


Рис. 1

Видно, что наблюдаются незначительные морфологические изменения поверхности селективного слоя композиционных мембран и его сглаживание. Тем не менее структура селективного слоя не разрушается, видимых отверстий и разрывов не наблюдается, что подтверждает результаты, полученные путем измерения транспортных свойств мембран.

мембран. Так, например, в случае мембраны на керамической подложке с селективным слоем из ПТМСП идеальная селективность по паре CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> снизилась от 4,3 до 4,0, что говорит о незначительной деградации композиционных мембран и их потенциальной применимости в мембранных контакторах газ-жидкость для деоксигенации алканолминовых абсорбентов диоксида углерода.

Для подтверждения устойчивости к воздействию модельных растворов алканолминов полученных композиционных мембран исследованы структура и морфология поверхности селективного слоя мембран по данным СЭМ и АСМ до и после их выдерживания в 30 мас.% растворах МЭА (рис. 1 и 2 соответственно).

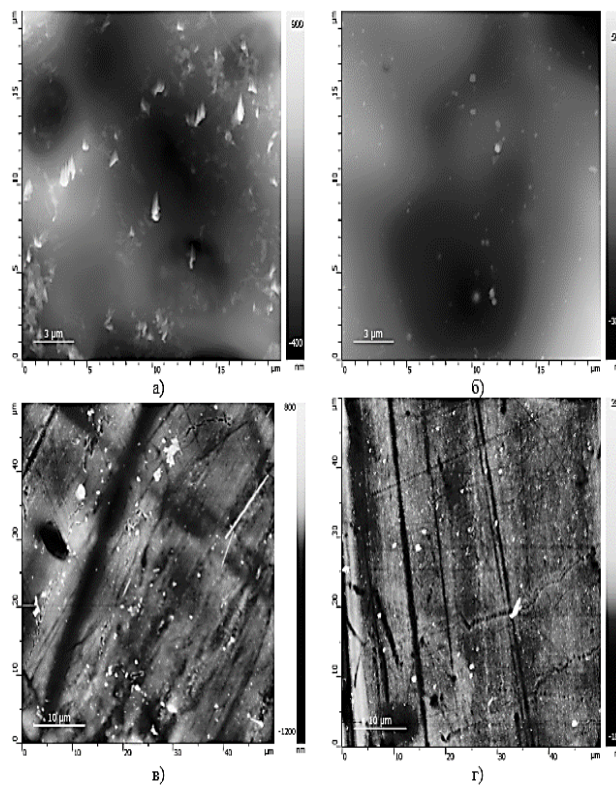


Рис. 2

## ВЫВОДЫ

Полученные результаты свидетельствуют об устойчивости композиционных мембран с селективным слоем из кремнийсодержащего стеклообразного полимера ПТМСП как на трубчатых керамических, так и полволоконных полимерных пористых подложках к воздействию модельных

растворов алканоламинов, содержащих продукты деградации, при повышенной температуре в течение не менее 14 сут. Следовательно, полученные композиционные мембраны могут быть успешно применены для деоксигенации алканоламиновых абсорбентов диоксида углерода в мембранных контакторах газ-жидкость.

#### Благодарность

Авторы выражают благодарность Лагутину П.Г. за помощь в получении экспериментальных данных по газопроницаемости композиционных мембран.

Авторы благодарят Бахтина Д.С. за получение СЭМ изображений композиционных мембран.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *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<sub>2</sub> capture, utilization and storage (CCUS) systems // *Sustainable Production and Consumption*. 2018. V. 13. P. 1...15.

2. *Bazhenov S., Chuboksarov V., Maximov A., Zhdaneev O.* Technical and economic prospects of CCUS projects in Russia // *Sustainable Materials and Technologies*. 2022. Vol. 33. P. e00452.

3. *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.

4. *Buvik V., Høiseter K.K., Vevelstad S.J., Knuutila H.K.* A review of degradation and emissions in post-combustion CO<sub>2</sub> capture pilot plants // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2021. V. 106. P. 103246.

5. *Kohl A.L., Nielsen R.B.* Gas purification 5th ed // Houston: Gulf Publishing Company, 1997.

6. *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 behavior // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2020. V. 95. P. 102945.

7. *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<sub>2</sub> Capture Process // *Corrosion*. 2010. V. 66, N 12. P. 125004-125004-10.

8. *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 Journal of Industrial Chemistry*. 2013. V. 4, N 1. P. 1...15.

9. *Gouedard C., Picq D., Launay F., Carrette P.-L.* Amine degradation in CO<sub>2</sub> capture. I. A review // *Inter-*

*national Journal of Greenhouse Gas Control*. 2012. V. 10. P. 244...270.

10. *Figueiredo R.V., Srivastava T., Skaar T., Warning N., Gravesteijn P., Os P. van, Ansaloni L., Deng L., Knuutila H., Monteiro J.* Impact of dissolved oxygen removal on solvent degradation for post-combustion CO<sub>2</sub> capture // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2021. V. 112. P. 103493.

11. *Kim S., Scholes C.A., Heath D.E., Kentish S.E.* Gas-liquid membrane contactors for carbon dioxide separation: A review // *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 411. Gas-liquid membrane contactors for carbon dioxide separation. P. 128468.

12. *Simons K., Nijmeijer K., Wessling M.* Gas-liquid membrane contactors for CO<sub>2</sub> removal // *Journal of Membrane Science*, 2009. V. 340, N 1-2. P. 214...220.

13. *Monteiro J., Figueiredo R.V., Bakker D., Stellweg I., Huizinga A., Zahra M.A., Os P. van, Goetheer E.* De-oxygenation as countermeasure for the reduction of oxidative degradation of CO<sub>2</sub> capture solvents // 14th Greenhouse Gas Control Technologies Conference Melbourne. 2018. P. 21...26.

14. *Kalmykov D., Shirokikh S., Grushevenko E.A., Legkov S.A., Bondarenko G.N., Anokhina T.S., Molchanov S., Bazhenov S.D.* Stability of Porous Polymeric Membranes in Amine Solvents for Membrane Contactor Applications // *Membranes*, 2023, Vol. 13, No. 6, P. 544.

15. *Bazhenov S.D.* Prospects for Membrane Deoxygenation of Alkanolamine CO<sub>2</sub> Solvents to Prevent Their Degradation (A Minireview) // *Petroleum Chemistry*. 2022. V. 62, N 6. P. 643...653.

16. *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 CO<sub>2</sub> membrane gas desorption at elevated temperatures and pressures // *Journal of membrane science*. 2014. V. 470. P. 439...450.

17. *Матвеев Д.Н., Кутузов К.А., Василевский В.П.* Влияние постфильтровой вытяжки на морфологию полволоконных мембран из полисульфона // *Мембраны и мембранные технологии*. 2020. V. 10, N 6. P. 373...379.

18. *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, N 12. P. 1257.

#### REFERENCES

1. *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<sub>2</sub> capture, utilization and storage (CCUS) systems // *Sustainable Production and Consumption*. 2018. V. 13. P. 1...15.

2. *Bazhenov S., Chuboksarov V., Maximov A., Zhdaneev O.* Technical and economic prospects of CCUS projects in Russia // *Sustainable Materials and Technologies*. 2022. Vol. 33. P. e00452.

3. 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.
4. Buvik V., Høisæter K.K., Vevelstad S.J., Knuutila H.K. A review of degradation and emissions in post-combustion CO<sub>2</sub> capture pilot plants // International Journal of Greenhouse Gas Control. 2021. V. 106. P. 103246.
5. Kohl A.L., Nielsen R.B. Gas purification 5th ed // Houston: Gulf Publishing Company, 1997.
6. 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 behavior // International Journal of Greenhouse Gas Control. 2020. V. 95. P. 102945.
7. 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<sub>2</sub> Capture Process // Corrosion. 2010. V. 66, N 12. P. 125004-125004-10.
8. 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 Journal of Industrial Chemistry. 2013. V. 4. N 1. P. 1...15.
9. Gouedard C., Picq D., Launay F., Carrette P.-L. Amine degradation in CO<sub>2</sub> capture. I. A review // International Journal of Greenhouse Gas Control. 2012. V. 10. P. 244...270.
10. Figueiredo R.V., Srivastava T., Skaar T., Warning N., Gravesteijn P., Os P. van, Ansaloni L., Deng L., Knuutila H., Monteiro J. Impact of dissolved oxygen removal on solvent degradation for post-combustion CO<sub>2</sub> capture // International Journal of Greenhouse Gas Control. 2021. V. 112. P. 103493.
11. Kim S., Scholes C.A., Heath D.E., Kentish S.E. Gas-liquid membrane contactors for carbon dioxide separation: A review // Chemical Engineering Journal, 2021. Vol. 411. Gas-liquid membrane contactors for carbon dioxide separation. P. 128468.
12. Simons K., Nijmeijer K., Wessling M. Gas-liquid membrane contactors for CO<sub>2</sub> removal // Journal of Membrane Science. 2009. V. 340, N 1-2. P. 214...220.
13. Monteiro J., Figueiredo R.V., Bakker D., Stellwag I., Huizinga A., Zahra M.A., Os P. van, Goetheer E. De-oxygenation as countermeasure for the reduction of oxidative degradation of CO<sub>2</sub> capture solvents // 14th Greenhouse Gas Control Technologies Conference Melbourne. 2018. P. 21...26.
14. Kalmykov D., Shirokikh S., Grushevenko E.A., Legkov S.A., Bondarenko G.N., Anokhina T.S., Molchanov S., Bazhenov S.D. Stability of Porous Polymeric Membranes in Amine Solvents for Membrane Contactor Applications // Membranes. 2023. Vol. 13, No. 6. P. 544.
15. Bazhenov S.D. Prospects for Membrane Deoxygenation of Alkanolamine CO<sub>2</sub> Solvents to Prevent Their Degradation (A Minireview) // Petroleum Chemistry. 2022. V. 62, N 6. P. 643...653.
16. 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 CO<sub>2</sub> membrane gas desorption at elevated temperatures and pressures // Journal of membrane science. 2014. V. 470. P. 439...450.
17. Matveev D.N., Kutuzov K.A., Vasilevsky V.P. Effect of Draw Ratio on the Morphology of Polysulfone Hollow Fiber Membranes // Membranes and Membrane Technologies. 2020. Vol. 2, No. 6. P. 351...356.
18. 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, N 12. P. 1257.

Рекомендована оргкомитетом XIX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». Поступила 10.10.23.