Journal of Natural Gas Science and Engineering 26 (2015) 670–682

Pervaporation technology for regeneration of diethylene glycol at Russian complex gas treatment plants with the use of ceramic membranes HybSi

Roald R. Akberov, Azat R. Fazlyev, Alexander V. Klinov, Alexander V. Malygin, Mansur I. Farakhov, Vera A. Maryakhina

doi:10.1016/j.jngse.2015.07.006

Перевод на русский язык:

Первапорационная технология с применением керамических мембран HybSi для регенерации диэтиленгликоля на Российских установках комплексной подготовки газа

Роальд Р. Акберов ^{a, b, *}, Азат Р. Фазлыев ^{b, c}, Александр В. Клинов ^c, Александр В. Малыгин ^c, Мансур И. Фарахов ^{b, c}, Вера А. Маряхина ^{b, c}

^а ФГБОУ ВПО "Казанский национальный исследовательский технологический университет", кафедра промышленной безопасности, 420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68

^b ООО "Инженерно-внедренческий центр "Инжехим", 420049, Россия, г. Казань, ул. Шаляпина, д. 14/83

^с ФГБОУ ВПО "Казанский национальный исследовательский технологический университет", кафедра процессов и аппаратов химической технологии, 420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68

roaldakberov@yahoo.com

Ключевые слова: установка комплексной подготовки газа, Российские северные месторождения газа, осушка природного газа, регенерация ДЭГ, первапорация, мембрана HybSi

АННОТАЦИЯ

Приведен анализ традиционных методов регенерации диэтиленгликоля, используемого в качестве осушителя природного газа на установках комплексной подготовки газа на газовых месторождениях России. Предложен альтернативный метод регенерации диэтиленгликоля первапорацией с использованием трубчатых керамических первапорационных мембран с гидрофильным селективным слоем из материала HybSi. Проведено экспериментальное исследование первапорационного обезвоживания диэтиленгликоля в диапазонах концентраций 97–99.5 мас. % и 93.5–99.5 мас. %, соответствующих степени насыщения 2.5 мас.% и 6.0 мас.%, соответственно, в диапазоне температур процесса 70–90°С, вакуума в пермеатной части установки 5–30 мм рт. ст. Показано, что увеличение степени насыщения от 2.5 мас.% до 6.0 мас.% приводит к несущественному увеличению требуемой площади поверхности мембран HybSi. Результаты исследования авторами. Показано, что потери диэтиленгликоля через мембраны HybSi не превышают потерь диэтиленгликоля при традиционной десорбции, и они на два порядка ниже потерь диэтиленгликоля через мембраны SepraTek. При замене десорбционной технологии первапорационной с применением мембран HybSi энергозатраты на регенерацию ДЭГ снижаются более чем вдвое.

1. Введение

Абсорбция с применением диэтиленгликоля (ДЭГ) – наиболее распространенный метод осушки природного газа на установках комплексной подготовки газа (УКПГ) на газовых месторождениях в России (рис. 1) (Гриценко и др., 1999; Ланчаков и др., 2000). В соответствии с действующим отраслевым стандартом ОСТ 51.40-93 природный газ осушается на УКПГ до точки росы по влаге -20°С в холодный период года и -10°С - в теплый период для северных месторождений (где добывается большая часть Российского природного газа) перед его транспортом по магистральным газопроводам (Гриценко и др., 1999). Удовлетворение этих требований гарантирует безгидратный транспорт газа, повышение надежности работы средств автоматики и снижение коррозионного износа газопроводов, компрессорных станций и технологического оборудования (Вяхирев и др., требований 2002). Удовлетворение этих обеспечивается достаточно высокой концентрацией раствора ДЭГ. При этом степень насыщения раствора ДЭГ водой при абсорбции не превышает 2.5 мас. % в соответствии с "Отраслевыми нормами технологического проектирования" ОНТП 1-86; однако имеются сведения, что на северных месторождениях России технически достижима и экономически оправдана степень насыщения до 6 мас. % (Бекиров и Ланчаков, 1999).

Регенерация насыщенного раствора ДЭГ (НДЭГ, т.е. раствора ДЭГ, содержащего абсорбированную воду) на Российских УКПГ традиционно выполняется в десорбере (рис.1) (Жданова и Халиф, 1984). Десорбция при атмосферном давлении позволяет получить концентрацию регенерированного раствора ДЭГ (РДЭГ) до 97.5 мас.% (Жданова и Халиф, 1984). Для удовлетворения требованиям ОСТ 51.40-93 часто требуется более высокая концентрация. При вакуумной десорбции достигается концентрация РДЭГ до 99.3 мас. %; с подачей отпарного газа (осушенного природного газа) в испаритель – 99.5 мас. %, в низ десорбера – 99.8 мас. % (Жданова и Халиф, 1984). Применение отпарного газа требует его эффективной регенерации в целях уменьшения загрязнения окружающей среды и выброса парниковых газов в атмосферу. Получение более высоких концентраций РДЭГ ограничено температурой термического разложения ДЭГ при 164°С (Ланчаков и др., 2000). Часть НДЭГ неизбежно разлагается на карбоновые кислоты, альдегиды, кетоны, смолы и др., например, на жаровых трубах испарителя при огневом подогреве (что является достаточно широко распространенным способом подогрева в связи более низкими энергозатратами на УКПГ), что приводит к потерям ДЭГ (Ланчаков и др., 2000; Жданова и Халиф, 1984). Дополнительные потери ДЭГ происходят вверху десорбера с водным конденсатом из рефлюксной области. По данным из работы (Бекиров и Ланчаков, 1999) указанные потери ДЭГ при десорбции составляют 10–15% от его общих потерь на различных УКПГ Ямбургского месторождения. Разложение ДЭГ приводит также к коррозии оборудования и, как следствие, к загрязнению ДЭГ продуктами коррозии и смолами (Жданова и Халиф, 1984). В силу того, что абсорбция проводится при температурах менее 50°С (Жданова и Халиф, 1984), НДЭГ перед десорбером должен подогреваться на ~100°С, а РДЭГ перед абсорбером – охлаждаться на ту же величину. Для этого нужны высокоэффективные теплообменники. Таким образом, широко-применяемый на УКПГ десорбционный метод регенерации ДЭГ обладает рядом существенных недостатков.

Другие процессы для регенерации ДЭГ и прочих гликолей, используемые за рубежом, такие как "Драйзо" (азеотропная ректификация), не получили широкого распространения в России (Гриценко и др., 1999). Применение мембранных процессов для регенерации гликолей, используемых в качестве абсорбентов для осушки газа, на основании данных, опубликованных в открытой литературе, ограничивалось до сих пор только обратным осмосом, при котором исключался подогрев гликолей (Жданова и Халиф, 1984). Но применение этого процесса также не получило широкого распространения вследствие низкой производительности мембран (Жданова и Халиф, 1984). Применение первапорационного метода, по нашим данным, не рассматривалось для регенерации ДЭГ на УКПГ до настоящего времени. До недавнего времени из всех гликолей экспериментальное первапорационного исследование обезвоживания проводилось только для этиленгликоля (ЭГ) (Фенг и Хуанг, 1996; Гуо и др., 2007; Ду и др., 2008; Ксу и др., 2010; Ху и др., 2012; Йю и др., 2012). Однако недавно вышли статьи о результатах первапорационного обезвоживания самого ДЭГ с использованием половолоконных полимерных мембран PVHF-085060BW компании SepraTek (г. Инчхон, Южная Корея) с селективным слоем из материала на основе поливинилового спирта (ПВС), в дальнейшем называемые мембранами SepraTek (Им и Конг, 2013), и с использованием керамических мембран с селективным слоем из материала HybSi (Кастрикум и др., 2008; ван Вин и др., 2011), разработанного в Энергетическом Исследовательском Центре Нидерландов (Energy Research Centre of the Netherlands, сокращенно, ECN), в дальнейшем называемые мембранами HybSi (Акберов и др., 2014). В работе (Им и Конг, 2013) результаты экспериментальных исследований приводились для обезвоживания ДЭГ в диапазоне концентраций ДЭГ 98–99.5 мас. %, а в работе (Акберов и др., 2014) – для обезвоживания ДЭГ в диапазонах концентраций ДЭГ 97–99.5 мас. % и 93.5-99.5 мас. %. В данной работе мы рассматриваем особенности применения первапорации на мембранах HybSi для условий УКПГ, сравниваем результаты исследования этих мембран с результатами исследования мембран SepraTek и описываем

преимущества первапорационного метода регенерации ДЭГ с применением мембран HybSi над традиционной десорбцией.



Рис. 1. Традиционная схема абсорбционной осушки природного газа при помощи ДЭГ для УКПГ с регенерацией ДЭГ в десорбере: *1* – абсорбер; *2* – входной скруббер; *3* – десорбер; *4* – рекуперативный теплообменник РДЭГ-НДЭГ; *5* – огневой подогреватель ДЭГ; *6* – конденсатор; *7* – вакуумный насос; *8* – рефлюксная емкость

2. Процесс первапорации

Возможность разделения жидких смесей первапорацией была открыта еще на рубеже 19–20 веков, однако первое известное промышленное внедрение этой технологии произошло только в 1982 году, когда компания GFT внедрила первапорационные пилотные установки для осушки этанола в Бразилии, показав конкурентоспособность первапорации по отношению к азеотропной ректификации. Суть процесса состоит в испарении при атмосферном давлении компонента жидкой смеси на поверхности селективного (активного) слоя мембраны и проницаемости его паров через мембрану под действием вакуума, создаваемого на противоположной стороне мембраны. Проникающий компонент смеси должен иметь большее сродство с материалом селективного слоя мембраны для его наиболее эффективного удаления (Мулдер, 1996). Основными сепарационными характеристиками первапорационной мембраны являются поток пермеата через мембрану *J* и селективность α (α часто называют также коэффициентом разделения):

$$J = \frac{m_p}{A_m \Delta t},\tag{1}$$

$$\alpha = \frac{y_a/y_b}{x_a/x_b},\tag{2}$$

где m_p – масса пермеата (кг), собранная за промежуток времени Δt (ч), A_m – площадь мембранной поверхности (м²), x_a и x_b – массовые концентрации компонентов a и b в ретанте (в сырье), соответственно (мас. %), y_a и y_b – массовые концентрации компонентов a и b в пермеате, соответственно (мас. %); компонент a – вода, компонент b – ДЭГ.

3. Керамические мембраны HybSi

Для решения задачи регенерации ДЭГ на УКПГ требуются гидрофильные мембраны. Устойчивость мембран к среде и условиям процесса определяется материалом селективного слоя, наносимого на подложку. Одним из наиболее перспективных материалов для селективного слоя гидрофильных керамических мембран является материал HybSi (от англ. "hybrid silica", т.е. гибридный диоксид кремния) (Кастрикум и др., 2008; ван Вин и др., 2011). Материал был разработан в ЕСN при содействии Университета Амстердама и Университета Твенте (рис. 2).

НуbSi – это органо-неорганический гибридный материал (с неорганической основой), в котором каждый атом кремния связан не только с атомами кислорода, как в силоксановых группах диоксида кремния (Si–O–Si), а также и с атомами углерода из органической группы (–CH₂–)n, где n равно 1 или 2 в зависимости от прекурсора. Таким образом, в дополнение к силоксановой группе (Si–O–Si) используется также и структура (Si–(CH₂)n–Si) с вшитыми в пространственную структуру аморфного диоксида кремния органическими фрагментами. Неорганическая часть придает материалу гидрофильность (краевой угол смачивания ~70°) и механическую прочность, а органическая часть – гидротермальную устойчивость и повышенную вязкость, за счет чего существенно понижается скорость распространения нанотрещин в материале и, следовательно, повышается его долговечность.

Наиболее продолжительное испытание мембран HybSi, длившееся три года, было выполнено в ECN в процессе обезвоживания смеси н–бутанол/вода при температуре 150°C (ван Вин и др., 2011). На протяжении всего периода испытания селективность мембран держалась практически на неизменном уровне. При краткосрочном воздействии

высоких температур эти мембраны показали гидротермальную устойчивость до 190°С. Кроме того мембраны HybSi продемонстрировали химическую стойкость по отношению к различным агрессивным органическим растворителям при изменении pH от 8 до 2 (Кастрикум и др., 2008).



Рис. 2. Микрофотография поперечного среза первапорационной гидрофильной керамической мембраны HybSi: *1* – селективный гидрофильный слой из материала HybSi толщиной ~200 нм (размер пор менее 1 нм); *2* – промежуточный слой из аморфного диоксида кремния толщиной ~2000 нм (размер пор ~4 нм); *3* – керамическая подложка. Для трубчатых мембран компании Pervatech BV селективный слой наносится на внутреннюю поверхность трубок

В данном исследовании были использованы четыре трубчатые керамические мембраны HybSi (компании Pervatech BV, Нидерланды), имеющие размеры: длина – 500 мм, внутренний диаметр – 7 мм и наружный диаметр – 10 мм; общая площадь мембранной поверхности – 0.04 м². Селективный слой толщиной ~200 нм и размерами пор не более 1 нм из материала HybSi нанесен на внутренние поверхности трубок с использованием зольгель технологии. Между селективным слоем и керамической подложкой расположен промежуточный слой из аморфного диоксида кремния, имеющий толщину ~2000 нм и размеры пор ~4 нм. Внутри мембранного модуля трубки соединены последовательно. Жидкое сырье перемещается внутри трубок, а пары пермеата выводятся наружу в пространство корпуса мембранного модуля, находящееся под вакуумом. По данным производителя сепарационные характеристики использованных в данном исследовании мембран HybSi для смеси изопропанол/вода с массовой долей изопропанола 95% при температуре 70°C и вакууме 10 мм рт. ст. следующие: поток пермеата *J*: 1.2, 1.2, 1.2 и 1.1 кг/(m^2 ч}); селективность α : 466, 321, 1125 и 643.

4. Экспериментальная первапорационная установка

Схема экспериментальной первапорационной установки, использованной для исследования мембран HybSi, приведена на рис. 3 (Акберов и др., 2014). Установка состоит из сырьевой (ретантной) и вакуумной (пермеатной) части. В сырьевой части происходит циркуляция сырья между сырьевой емкостью *1* и мембранным модулем *3* через линии *1* и 2 при помощи вихревого насоса 2. Давление внутри контура близко к атмосферному. На стенке сырьевой емкости зафиксирован термокабель для поддержания заданной температуры процесса. В мембранном модуле *3*, содержащем четыре трубчатые керамические мембраны HybSi, соединенные последовательно, происходит сам процесс первапорации.

Сырье перемещается внутри трубчатых мембран со скоростью не ниже 2.5 м/с (Re \geq 5000), достаточной для поддержания концентрационной поляризации на низком уровне (Наги, 2010; Вэйн и др., 1999). Пары пермеата выводятся в межтрубное пространство мембранного модуля, находящееся под вакуумом, создаваемым при помощи вакуумного насоса мембранного типа 5. Из мембранного модуля 3 пары пермеата движутся по линии 3 в кожухотрубчатый конденсатор 4, где конденсируются и стекают в сосуд-сборник 6. Хладагентом для конденсатора является вода, охлаждаемая до температуры +5°C криостатом КРИО–ВТ–05–02 (фирмы ООО "Термэкс", Россия).



Рис. 3. Схема экспериментальной первапорационной установки: *1* – сырьевая емкость; *2* – сырьевой насос; *3* – мембранный модуль; *4* – конденсатор; *5* – вакуумный насос; *6* – сосуд-сборник пермеата.

5. Методика проведения эксперимента

Модельная смесь ДЭГ/вода готовится из деминерализованной воды (удельная электропроводимость 5 мкСм/см), получаемой на установке Osmodemi 12 (фирмы IDROTECNICA s.r.I., Италия), и ДЭГ марки А по ГОСТ 10136-77, обладающего следующими физико-химическими свойствами: плотность при 20°C – 1116–1117 кг/м³; число омыления – менее 0.1 мг КОН на 1 г продукта; массовая концентрация ДЭГ – более 99.5%, воды – менее 0.05%, органических примесей – менее 0.4%, включая ЭГ – до 0.15%, и кислот в пересчете на уксусную – менее 0.005%. На Российских УКПГ используется ДЭГ приблизительно такого же состава. Исходная смесь заливается в сырьевую емкость 1 в количестве 1.5 кг. Предварительно сырьевая часть установки продувается азотом для уменьшения концентрации кислорода. Включение рециркуляционного насоса и электронагревателя на сырьевой емкости приводят к подогреву сырья до заданной температуры процесса и циркуляции сырья по контуру. Вакуумный насос при этом отключен, однако часть сырья, хоть и незначительная, переходит на вакуумную сторону установки через поры в мембранах и конденсируется там. Поэтому до включения вакуумного насоса мембранный модуль и сосуд-сборник пермеата опустошают от жидкости. После включения вакуумного насоса достигается требуемая глубина вакуума. Начинается отсчет времени для обезвоживания. Адаптация мембран к температуре, составу сырья и вакууму происходит менее чем за час работы установки (что также подтверждается исследованием в работе (Ма и др., 2014)). Во время эксперимента температура сырья в сырьевой емкости и глубина вакуума в межтрубном пространстве поддерживаются постоянными.

В ходе эксперимента отбор проб пермеата и ретанта производится с интервалом 60 мин; каждая проба взвешивается на электронных весах AJ-1200CE (фирмы SHINKO DENSHI Co., Ltd., Япония) с погрешностью ±0.01 г. Весь сконденсированный пермеат, попавший в сосуд-сборник 6, сливается в емкость. Часть пробы анализируется на рефрактометре Аббе ИРФ-454Б2М (фирмы ОАО "Казанский оптико-механический завод", Россия), термостатируемом при 20°С, измеряющим коэффициент преломления света длины волны 589.3 нм с точностью ±0.0001. По измеренному коэффициенту преломления вычисляется содержание ДЭГ в пробе с использованием кусочнополиномиальной зависимости, построенной по данным из работы (Дымент и др., 1976). Ретант для анализа отбирается через пробоотборник на линии 2 в виалы объемом 1.5 мл и также анализируется на рефрактометре для определения состава. В промежутках времени между отборами проб никакого обслуживания установки не требуется. По окончании эксперимента остатки из сырьевой и пермеатной части установки сливаются под давлением азота в сборные емкости. Остатки взвешиваются, полученные значения суммируются с массой отобранных проб, и по итогам эксперимента составляется материальный баланс. Во всех экспериментах расхождение с исходным количеством вещества не превышало 3%, что с учетом объема всей установки можно считать удовлетворительным. Каждый эксперимент проводится несколько раз для подтверждения стабильности и повторяемости результатов.

6. Результаты и обсуждения

6.1. Обоснование выбора диапазонов концентраций ДЭГ в сырье

Степень насыщения растворов ДЭГ водой при абсорбции не превышает 2.5 мас.% в соответствии с ОНТП-86. Однако на основании данных из (Бекиров и Ланчаков, 1999) на северных месторождениях России технически достижима и экономически оправдана степень насыщения до 6 мас.% (степень насыщения – разность массовых концентраций НДЭГ и РДЭГ). Чем выше степень насыщения, тем дешевле обходится осушка газа на УКПГ из-за уменьшения расхода энергии на циркуляцию ДЭГ и его регенерацию. В связи с этим, в работе (Акберов и др., 2014) было проведено исследование первапорационного обезвоживания ДЭГ при помощи мембран HybSi в диапазонах концентраций 97–99.5

мас.% и 93.5–99.5 мас.%, соответствующих степеням насыщения 2.5 мас.% и 6.0 мас.%, соответственно. Для удобства рассуждений ниже приведены некоторые результаты из этой работы в несколько измененной форме для диапазона концентраций ДЭГ 93.5–99.5 мас.% (рис. 4–6).

На рис. 4 приведена кривая изменения концентрации ДЭГ в сырье от времени при обезвоживании сырья массой ~1.5 кг от 93.5 до 99.8 мас. % через мембраны HybSi площадью 0.04 м² при температуре процесса $T_f=90^{\circ}$ С и давлении в пермеатной части установки $p_p=20$ мм рт. ст. Из рисунка видно, что обезвоживание смеси от 99.5 до 99.8 мас.% занимает ~40% от всего времени эксперимента для обезвоживания в диапазоне концентраций ДЭГ 93.5–99.8 мас.%, что сопоставимо с затратами времени на обезвоживание смеси в диапазоне концентраций 97–99.5 мас.% (~48% от всего времени эксперимента). Ввиду этого факта, кажется неприемлемым с экономической точки зрения обезвоживать ДЭГ на УКПГ до концентрации ДЭГ 99.8 мас.%. Таким образом, первапорационное обезвоживание ДЭГ проводилось только до концентрации 99.5 мас.%, достигаемой на существующих Российских УКПГ подачей отпарного газа в испаритель или низ колонны при регенерации ДЭГ десорбцией.

На рис. 4 также приведен встроенный маленький рисунок, на котором кривая изменения концентрации ДЭГ в сырье от времени при обезвоживании сырья массой ~1.5 кг от 98.5 до 99.5 мас. % через мембраны HybSi площадью 0.04 м² при $T_f=90^{\circ}$ C и $p_p=20$ мм рт. ст., сопоставлена с подобной кривой для мембран SepraTek при $T_f=90^{\circ}$ C и $p_p=5$ мм рт. ст. Кривая для мембран SepraTek заимствована из работы (Им и Конг, 2013) и адаптирована для условий описываемого здесь исследования, поскольку испытания мембран SepraTek в (Им и Конг, 2013) проводились при площади мембранной поверхности 0.16 м² и массе сырья ~2.5 кг. При этом первоначальные значения концентрации ДЭГ в сырье из работы (Им и Конг, 2013) остались без изменения, а ось времени для мембран SepraTek была растянута в 2.4 раза (0.16·1.5/(0.04·2.5)=2.4). Различия в значениях *p*_p не препятствуют сопоставлению этих двух кривых, поскольку результат обезвоживания ДЭГ с помощью мембран HybSi практически не зависит от p_p в диапазоне значений pp от 5 до 20 мм рт. ст., как показано на рис. 6 внизу. Из этого маленького рисунка можно увидеть, что кривая для мембран SepraTek более пологая, что говорит о том, что мембраны SepraTek уступают мембранам HybSi при температуре процесса $T_f=90^{\circ}$ С.



Рис. 4. Повышение концентрации ДЭГ в сырье от 93.5 мас. % до 99.8 мас. % через мембраны HybSi площадью поверхности 0.04 м² при обезвоживании сырья массой ~1.5 кг при температуре процесса T_f =90°C и давлении в пермеатной части установки p_p =20 мм рт. ст. На маленьком рисунке кривая для мембран HybSi (T_f =90°C; p_p =20 мм рт. ст.) сопоставлена с кривой для мембран SepraTek (T_f =90°C; p_p =5 мм рт. ст.) из работы (Им и Конг, 2013) в диапазоне концентраций ДЭГ в сырье от 98.5 мас. % до 99.5 мас. %

6.2. Исследование селективности мембран HybSi

Концентрация ДЭГ в пермеате на протяжении всего эксперимента (T_f =90°С; p_p =20 мм рт. ст.) не превышала 1 мас. % вследствие высокой селективности мембран HybSi к разделению смеси ДЭГ/вода (вода проходит через мембраны, а ДЭГ задерживается). Следовательно, на основании выражения (2) селективность менялась от 1500 (при концентрации воды в ретанте 6.5 мас. %) до 20000 (при концентрации воды в ретанте 0.5 мас. %) до 20000 (при концентрации воды в ретанте 0.5 мас. %) для концентрации ДЭГ в пермеате 1 мас.%. Ввиду высоких значений селективности мембран HybSi к разделению смеси ДЭГ/вода исследований изменений селективности мембран HybSi с изменением условий процесса не проводилось.

Для объяснения обнаруженной высокой селективности мембран HybSi в случае глубокого обезвоживания смеси ДЭГ/вода следует упомянуть работу (Секулик и др., 2005), в которой керамические мембраны с селективным слоем из аморфного диоксида

титана использовались для глубокого обезвоживания смеси ЭГ/вода. Согласно авторам исследования, подобные мембраны – не лучший выбор для обезвоживания п-диоксана, этанола, изопропанола и других органических веществ, поскольку пропускают через себя как воду, так и органические компоненты вследствие достаточно большого размера пор (~0.9 нм) по сравнению с размерами молекул как воды (0.24 нм), так и большинства органических веществ (0.3-0.8 нм). Однако при обезвоживании смеси ЭГ/вода с содержанием ЭГ в сырье свыше 85 мол% мембраны показали чрезвычайно высокую селективность к воде вследствие водородного связывания внутри пор селективного слоя мембран молекул ЭГ через имеющиеся у них гидроксильные группы (-OH), в результате чего молекулы ЭГ оказываются не в состоянии пройти через поры. В результате селективность к воде для глубокого обезвоживания ЭГ получается чрезвычайно высокой ($\alpha >> 1000$). Можно отметить сходство с керамическими мембранами HybSi, размеры пор селективного слоя которых составляют ~1 нм. Основываясь на данных от производителя мембран, селективность использованных в данном исследовании 4 мембран HybSi для обезвоживания смеси изопропанол/вода (95/5 мас.%) составляет, в среднем, 639, тогда как для обезвоживания смеси ДЭГ/вода (95/5 мас.%) - около 2000-2500, что говорит о возможности водородного связывания молекул ДЭГ через гидроксильные группы (–ОН) (у всех гликолей их две) внутри пор из материала HybSi, которое может быть ответственным за обнаруженную высокую селективность к воде мембран HybSi при разделении смеси ДЭГ/вода.

6.3. Изменение потока пермеата при изменении температуры процесса

На рис. 5 представлены величины потока пермеата через мембрану J в зависимости от концентрации ДЭГ в сырьевом потоке и его температуры T_f , которые оценивались по выражению (1). Эти результаты говорят о значительной зависимости потока пермеата J от температуры T_f , что может быть связано с возрастанием давления насыщенных паров воды, увеличением коэффициента диффузии в мембране, изменением эффектов адсорбции.

Как говорилось в разделе 1, к данному моменту имеются сведения о возможности первапорационного обезвоживания ДЭГ с применением только мембран HybSi (Акберов и др., 2014) и SepraTek (Им и Конг, 2013). Ввиду этого на рис. 5 также приведены экспериментальные точки для потока водного пермеата J_{H2O} для мембран SepraTek для тех же температур процесса: 70, 80 и 90°С. Поток водного пермеата J_{H2O} вместо полного потока пермеата J для мембран SepraTek выбран из-за того, что именно поток водного пермеата J_{H2O} определяет, в первую очередь, время обезвоживания заданной массы сырья

 m_f от начальной концентрации до конечной. С другой стороны, для мембран HybSi значения потока водного пермеата J_{H2O} приблизительно совпадают со значениями полного потока пермеата J ввиду малости содержания ДЭГ в пермеате (≤ 1 мас.%), что дает возможность сопоставлять зависимости потока водного пермеата от температуры процесса T_f для этих двух видов мембран.



Рис. 5. Поток пермеата *J* через мембраны HybSi при давлении в пермеатной части установки p_p =20 мм рт. ст. и температуре процесса T_f 90°С (штрих-пунктирная линия), 80°С (штриховая линия) и 70°С (сплошная линия) для обезвоживания ДЭГ в диапазоне концентраций 93.5 мас.% до 99.5 мас.%. Маленький рисунок представляет собой увеличенное изображение правой части большого рисунка. Геометрические фигуры – значения потока водного пермеата J_{H2O} для мембран SepraTek при p_p =5 мм рт. ст. из работы (Им и Конг, 2013); ▲ – температура процесса 90°С; □ – температура процесса 80°С; ○ – температура процесса 70°С

Как можно увидеть из рис. 5, зависимость потока водного пермеата J_{H2O} от температуры процесса T_f для мембран SepraTek выражена намного слабее. Для объяснения этого явления необходимо проанализировать структуру селективного слоя мембран SepraTek и сравнить ее со структурой материала HybSi. Однако, согласно

авторам работы (Им и Конг, 2013), такой информации от производителя мембран SepraTek относительно структуры материала селективного слоя нет, и единственное, что известно, это то, что селективный слой изготовлен из гидрофильного полимерного материала на основе ПВС.

6.4. Изменение потока пермеата при изменении давления в пермеатной части установки

На рис. 6 приводятся результаты, демонстрирующие влияние величины давления в пермеатной части установки p_p на поток пермеата J. Как видно из этого рисунка, понижение давления в пермеатной части установки p_p приводит к увеличению потока пермеата J. Однако изменение величины потока оказывается не столь сильным как при варьировании температуры процесса T_f . Кроме того, видно, что зависимость потока пермеата от давления p_p нелинейная. Например, при переходе от 20 к 5 мм рт. ст. величина потока J изменяется несущественно, что говорит о существовании предела, понижение давления p_p ниже которого экономически нецелесообразно. Таким образом, на основании данных для потока пермеата для случая обезвоживания ДЭГ до концентрации 99.5 мас.% можно заключить, что давление 20 мм рт. ст. можно считать близким оптимальным давлением в пермеатной части установки p_p для первапорационной установки, работающей на мембранах HybSi.

На рис. 6 также приведены экспериментальные точки для потока водного пермеата J_{H2O} для мембран SepraTek для температуры процесса T_f =90°C, но всего лишь для одного давления в пермеатной части установки p_p =5 мм рт. ст., при котором проводилось исследование в работе (Им и Конг, 2013).



Рис. 6. Поток пермеата *J* через мембраны HybSi при температуре процесса T_f =90°C при повышении концентрации ДЭГ в сырье от 93.5 мас. % до 99.5 мас. % при давлении в пермеатной части установки p_p 5 мм рт. ст. (сплошная линия), 20 мм рт. ст (штрих-пунктирная линия) и 30 мм рт. ст. (штриховая линия). Геометрические фигуры \blacktriangle соответствуют значениям потока водного пермеата J_{H2O} для мембран SepraTek при T_f =90°C и p_p =5 мм рт. ст. из работы (Им и Конг, 2013)

6.5. Сопоставление данных с литературными данными по первапорационному обезвоживанию различных гликолей

При сопоставлении данных, приведенных в предыдущих разделах для мембран HybSi, с литературными данными необходимо учесть, что кроме нашего исследования (Акберов и др., 2014) и исследования (Им и Конг, 2013) никаких других исследований по первапорационному обезвоживанию ДЭГ не проводилось ранее. Из всех гликолей первапорационное обезвоживание изучалось, в основном, только для ЭГ. Однако в открытой рецензируемой литературе встречается также упоминание об исследовании первапорационного обезвоживания триэтиленгликоля (ТЭГ) в работе (ван Вин и др., 2001), но без описания первапорационной установки, экспериментальных процедур, чистоты компонентов, типа мембранного модуля и т.п., что снижает практическую значимость этих результатов. Все эти три гликоля (ЭГ, ДЭГ и ТЭГ) могут использоваться для осушки природного газа на УКПГ (Жданова и Халиф, 1984).

Ввиду того, что эти многочисленные работы, представленные в открытой рецензируемой литературе, описывают исследования, проведенные с различными гликолями (ЭГ, ДЭГ и ТЭГ) при различных диапазонах концентраций гликоля в сырье, температур процесса, давлений в пермеатной части установки и при использовании различных первапорационных установок, мембран и экспериментальных процедур, то прямое сопоставление этих данных между собой представляется затруднительным. Кроме того немногие из этих работ сообщали о результатах исследований по обезвоживанию гликолей при их концентрациях в сырье свыше 90 мас.%, поскольку рассматривали применение гликоля преимущественно только в качестве противообледенительной жидкости. В связи с тем, что в данной работе мы рассматриваем применение мембран для регенерации ДЭГ (и других гликолей) на УКПГ Северных газовых месторождений России, мы отобрали только те работы, которые посвящены первапорационному обезвоживанию гликолей при их концентрации в сырье ≥ 90 мас.%.

К нашему сведению, никаких экспериментальных исследований по сопоставлению результатов обезвоживания ЭГ, ДЭГ и ТЭГ одними и теми же первапорационными мембранами при одних и тех же условиях процесса никогда не сообщалось в открытой рецензируемой литературе. Поведение мембран при взаимодействии с этими тремя гликолями может отличаться вследствие того, что размеры молекул этих трех гликолей и физико-химические свойства также отличаются, что сказывается на ходе их первапорационного процесса. В работе (Уддин и Хэгг, 2012) исследовалось влияние двух гликолей: ЭГ И ТЭГ на работу полимерных газоразделительных мембран, предназначенных для разделения газов СН4 и СО2. Было показано, что присутствие в разделяемом газовом сырье СН4/СО2 двух гликолей: ЭГ и ТЭГ по-разному сказывается на селективности мембран. Присутствие ТЭГ в сырье приводит к улучшению их селективности, тогда как присутствие ЭГ дает противоположный эффект, приводя к сокращению срока службы мембран. Однако разделение газовых смесей может существенно отличаться от разделения жидких смесей даже при использовании одних и тех же мембран, и поэтому построение каких-либо практических выводов из результатов вышеупомянутого исследования вряд ли является возможным. В силу вышесказанного мы приводим здесь сопоставление результатов нашего исследования с литературными данными по первапорационному обезвоживанию различных гликолей без анализа различий, связанных с выбором того или иного гликоля, поскольку это находится вне рамок проведенного исследования.

В таблице 1 приведено сопоставление наших данных для полного потока пермеата J и селективности α , полученных при обезвоживании ДЭГ мембранами HybSi, с литературными данными по первапорационному обезвоживанию ЭГ, ДЭГ и ТЭГ при концентрациях гликолей в сырье ≥ 90 мас.%. Данные расположены в порядке возрастания концентрации гликоля в смеси гликоль/вода (от 90 до 99 мас.%). Названия полимерных материалов для селективного слоя использованных мембран, таких как РЕСМ и SPEEK, мы не расшифровываем здесь во избежание чрезмерного нагромождения. Давление сырья во всех работах было атмосферное кроме работы (Секулик и др., 2005), в которой давление сырья поддерживалось на уровне 2–3 бар. Несмотря на то, что давление сырья в этих работах было атмосферное, в них делается утверждение, что давление сырья не оказывает существенного влияния на прохождение первапорационного процесса, что также подтверждается нашими исследованиями с применением мембран HybSi.

В таблице 1 для работы (Секулик и др., 2005) мы указали бесконечную селективность мембран, поскольку ее точное определение из их графика для содержания воды в пермеате затруднительно, т.к. оно практически равно 100 мас.% (α >>1000). Как было показано выше в подразделе 6.2, использованные в этой работе мембраны были керамическими с селективным слоем из аморфного диоксида титана. Данные мембраны совсем не подходят для обезвоживания п-диоксана, этанола и других органических веществ, но они оказались вполне работоспособными при обезвоживании смеси ЭГ/вода с содержанием ЭГ в сырье свыше 85 мол% вследствие водородного связывания внутри пор селективного слоя мембраны молекул ЭГ через имеющиеся у них гидроксильные группы (–OH). Однако несмотря на возможность разделения смеси ЭГ/вода этими мембранами требуются дополнительные исследования по возможности применения этих мембран для разделения смеси ДЭГ/вода, а также по влиянию различных примесей, содержащихся в ДЭГ, на селективность этих мембран.

Из таблицы 1 видно, что для разделения смеси гликоль/вода были опробованы разнообразные мембраны, включая мембраны с селективным слоем из полимеров, хитозанов, цеолитов, диоксида титана и диоксида кремния. В некоторых исследованиях получались достаточно высокие значения потока пермеата J и селективности α . Из сопоставления данных, приведенных в таблице 1, получается, что мембраны HybSi – не самый лучший выбор для разделения смеси гликоль/вода. Однако следует учесть следующие два обстоятельства. Во-первых, многие из этих мембран создавались в лабораторных условиях для конкретной цели: разделение бинарной смеси ЭГ/вода. В случае присутствия в сырьевой смеси других компонентов никакой гарантии по сохранению значений потока пермеата J и селективности α нет. Это же относится и к

вопросу о долговечности мембран. Например, многие цеолитовые мембраны обладают превосходным молекулярно-ситовым действием и позволяют эффективно отделять молекулы воды от молекул органических компонентов даже при температурах процесса порядка 120°С и выше. Однако эти мембраны разрушаются при низких значениях pH, что может поставить под сомнение их применимость для регенерации НДЭГ на УКПГ. С другой стороны, мембраны HybSi выдерживают низкие значения pH вплоть до ~2. Это ограничение относится не к селективному слою из материала HybSi, а к пористой керамической подложке. При замене материала керамической подложки более кислотостойким материалом химическая стойкость мембран HybSi увеличится. Вовторых, в нашем исследовании наибольшая температура процесса T_f составляла 90°C, что не является предельной температурой для мембран HybSi (мембраны HybSi термостойки до температуры 150°С для долгосрочной работы, в то время как цеолитовые мембраны термостойки до температур порядка 130°С, а полимерные – до 90°С). Как видно из рис. 5 подраздела 6.3, поток пермеата J для первапорационного разделения смеси ДЭГ/вода мембранами HybSi очень сильно зависит от температуры процесса T_f. Следует ожидать, что при повышении температуры процесса T_f до 150°C, которая является недопустимой для других мембран из таблицы 1, полный поток пермеата J для мембран HybSi существенно возрастет и превысит значения, приведенные в таблице 1 для остальных первапорационных мембран. При этом необходимо иметь ввиду, что температура сырья в точках подогрева сырья не должна превышать ни в коем случае температуры термического разложения гликоля (для ДЭГ: 164°С). Диапазон рабочих температур для мембран HybSi сдвинут в сторону более высоких температур.

Отметим, что из всех этих исследований только работы (Джейле и др., 1995; Ник и др., 2006; Йю и др., 2012; Им и Конг, 2013; Акберов и др., 2014) посвящены первапорационному обезвоживанию гликолей с помощью коммерчески доступных мембран. Остальные работы посвящены первапорационному обезвоживанию гликолей мембранами, созданными в лабораторных условиях для научных целей. При этом только работа (Йю и др., 2012) посвящена исследованию первапорационного обезвоживания гликоля (ЭГ) на установке пилотного масштаба с площадью мембранной поверхности ~3 м². Авторы работы сопоставили данные, полученные на пилотной установке, с данными, полученными на маленькой лабораторной установке, и сделали заключение о том, что при пермеата Ј получаются пилотных испытаниях потоки несколько ниже. а концентрационная поляризация выражена сильнее. Отметим, что кроме мембран HybSi никакие другие мембраны из таблицы 1 не проходили тестирования в лабораторных условиях в течение нескольких лет непрерывной работы (по крайней мере, для

первапорационного разделения смеси гликоль/вода), а данные, полученные в полевых условиях на коммерческих первапорационных установках, не являются общедоступными и не публикуются в открытой научной литературе. Все другие исследования, упомянутые в таблице 1, проводились в течение нескольких часов экспериментальной работы кроме двух исследований, сообщенных в работах Ду и др. (2008) и Ванг и др. (2011), в которых исследовалась дополнительно еще и долговечность мембран в течение приблизительно одного месяца непрерывной работы установки по первапорационному обезвоживанию ЭГ.

F (Ŧ	-		•		
Гликоль/	Материал	Форма	T_{f} ,	p_{p} ,	<i>J</i> ,	α	Источник
конц.,	селективного слоя	мембраны	°C	мм рт. ст.	кг/м ² ч		литературы
(mac.%)		-		•			
ЭГ/90	PVA-PSF/TMC	Пист	60	< 2.3	0.360	987	(Хайлер и лр
51770	I VA-I SI/TMC	511101	00	_ 2.5	0.500	101	(Mandep n dp.,
DEVOO			70		0.460		2009)
91/90	Chitosan-PVA	Лист	70	≤ 2.3	0.460	663	(Хайдер и Чен,
	blend						2009)
ЭГ/90	PVA-GA	Лист	70	5.0	0.093	800	(Гуо и др.,
							2007)
ЭГ/90	PECM	Пист	70	5.0	0.065	150	(Хуилр 2007)
ЭГ/00	Na A zaolita	Трубио	70	< 2.9	0.630	1200	(Динен пр., 2007)
31/90	NaA zeolite	труока,	70	≤ 3.8	0.030	1300	(пик и др.,
		покрытие					2006)
		снаружи					
ТЭГ/91	Silica	Трубка,	80	6.0	0.184	2054	(ван Вин и др.,
		покрытие					2001)
		CUADVARIA					2001)
$D\Gamma/04$	SDEEK	Пист	20	2.0	0.019	2220	(Vuonn u m
31/94	SPEEK	Лист	52	5.0	0.018	2220	(Луанг и др.,
							2002)
ЭГ/94	PDMAEMA/	Лист	30	10.0	0.222	600	(Ду и др., 2008)
	PSF						
ЭГ/95	Chitosan/PSF	Лист	35	0.5	0.200	112	(Фенг и Хуанг
01/20		011101	55	0.0	0.200	112	(1006)
25/05	Chitagan agatad	Π	50	1 5 2 0	0.400	76	(Потот т
31/93	Chilosan coaled	Лист	30	1.3-3.8	0.400	/0	(доган и
	zeolite						Хилмиоглу,
							2010)
ЭГ/95	PAA/PVA/IPN	Лист	50	1.0	0.225	360	(Бурше и др.,
	$(PAA/PVA\cdot 30/70)$						1998)
つ口/05	Surface crosslinked	Пист	80	5.0	0.200	1248	(Цом и Пи
51795	surface crossifiked	JINCI	80	5.0	0.200	1240	(11am n Jin,
000	chitosan	-	• •				1999)
91/96	Crosslinked	Лист	30	0.3	0.378	234	(Рао и др.,
	phosphorylated						2007)
	chitosan						
ЭГ/96	PVA/PAN	Лист	75	15.0 - 23.0	1.350	841	(Лжейле и лр.,
	GET 1510						1005)
25/07		Π	40	< 1.0	0.400	240	(V
51/97	PAA-PEI	Лист	40	\geq 4.0	0.400	540	(ксу и др.,
	polyelectrolyte						2010)
ЭГ/97	Chitosan coated	Лист	75	4.5	0.245	101	(Куила и др.,
	zeolite						2011)
ЭГ/98	NaA zeolite	Трубка	65	< 3.8	0.800	1600	(Лжафари и
01/20			00	_ 0.0	0.000	0	$\pi 2013$
		покрытис				0	др., 2013)
00		снаружи	0.0		0.005		
(JI /98	Microporous titania	1 рубка,	80	4.5-6.0	0.227	∞	(Секулик и др.,
		покрытие					2005)
		снаружи					

Таблица 1. Сопоставление наших данных с литературными данными по первапорационному обезвоживанию различных гликолей (ЭГ, ДЭГ и ТЭГ)

ЭГ/99	PVAm-PVA/ CNT (2% CNT)	Лист	70	1.0	0.146	1160	(Ху и др., 2012)
ЭГ/99	NaA zeolite	Трубка, покрытие снаружи	100	7.5-15.0	0.030	1014	(Йю и др., 2012)
ЭГ/99	PBI/PEI	Полое волокно, покрытие внутри	60	1.5	0.005	3000 0	(Ванг и др., 2011)
ДЭГ/99	PVA/acrylate (SepraTek)	Полое волокно, покрытие внутри	90	5.0	0.083	95	(Им и Конг, 2013)
ДЭГ/99	Hybrid silica (HybSi)	Трубка, покрытие внутри	90	20.0	0.070	9800	Наша работа (Акберов и др., 2014)

6.6. Методика для нахождения требуемой площади мембранной поверхности

Важной характеристикой для расчета первапорационной мембранной установки является значение требуемой площади поверхности мембраны A_{req} в зависимости от производительности установки, состава сырья, условий процесса (температура сырья T_f , вакуум в пермеатной части установки p_p и др.). Большинство методик для определения требуемой площади поверхности мембраны основываются на допущении о бесконечной селективности мембраны, т.е. что через мембрану проходит только один из компонентов разделяемой смеси (Акберов и др., 2014; Нунес и Пайнеманн, 2006). В отличие от использованных в данном исследовании мембран HybSi мембраны SepraTek, упомянутые выше, не обладают достаточно высокой селективностью к разделению смеси ДЭГ/вода (селективность не более 150). К данному моменту имеются сведения о первапорационном обезвоживании ДЭГ с применением только этих двух типов мембран (Акберов и др., 2014; Им и Конг, 2013). Ввиду вышеизложенных фактов для целей сравнения требуемых площадей поверхности мембран A_{req} этих двух типов при одних и тех же условиях вычислению значения требуемой площади поверхности мембраны.

В данной работе рассматривается установка регенерации ДЭГ производительностью по ДЭГ 1000 кг/ч. Требуемую площадь мембранной поверхности можно определить приближенно через измерение времени обезвоживания, t_{deh} , заданной массы сырья, m_f , через использованную в экспериментах площадь мембранной поверхности, A_m , от заданной массовой концентрации ДЭГ в сырье (ретанте) до конечной по формуле: $A_{req} = 1000A_m t_{deh}/m_f$. Для мембран HybSi: $m_f=1.5$ кг, $A_m=0.04$ м²; для мембран SepraTek: $m_f=2.5$ кг, $A_m=0.16$ м². Значения t_{deh} (в часах) берутся непосредственно из измеренных зависимостей концентрации ДЭГ в ретанте от времени. В работе (Им и Конг, 2013) авторы провели обезвоживание ДЭГ с помощью мембран SepraTek в

диапазоне концентраций ДЭГ 98–99.5 мас.%. Мы экстраполировали эти данные до диапазона 97–99.5 мас.%, имеющего большее практическое значение, для сравнения с данными из работы (Акберов и др., 2014) для мембран HybSi. Ввиду сложности экстраполяции этих данных до концентрации 93.5 мас.%, ниже будут приведены результаты для мембран SepraTek только для диапазона концентраций ДЭГ 97–99.5 мас.%. Применение данного подхода к мембранам HybSi дает расхождение с результатами расчетов по методикам, предполагающим использование зависимостей рис. 5–6, из работ (Акберов и др., 2014) и (Нунес и Пайнеманн, 2006) не более 5%.

Таким образом, данные, полученные на нашей лабораторной установке, масштабируются на рассматриваемую пилотную установку производительностью по ДЭГ 1000 кг/ч. Выше в подразделе 6.5 мы указали, что в работе (Йю и др., 2012) были сопоставлены результаты по обезвоживанию смеси ЭГ/вода, полученные на пилотной установке, с результатами по тому же самому обезвоживанию, полученными на маленькой лабораторной установке. В работе было показано, что потоки пермеата J при пилотных испытаниях получаются несколько ниже значений при лабораторных испытаниях, что увеличивает значения A_{req} . Однако в данном исследовании разницей между пилотными и лабораторными испытаниями мы пренебрежем.

6.7. Зависимость требуемой площади мембранной поверхности от температуры процесса

На рис. 7 представлена зависимость требуемой площади мембранной поверхности A_{req} от температуры процесса T_f для мембран HybSi и SepraTek. При одном и том же диапазоне концентраций ДЭГ 97–99.5 мас.% мембраны HybSi уступают мембранам SepraTek при температурах процесса 70 и 80°С, но превосходят их при температуре 90°С. Требуемая площадь мембранной поверхности A_{req} составляет для мембран SepraTek: 1010, 710 и 680 м² при температуре процесса T_f 70, 80 и 90°С, соответственно, а для мембран HybSi: 1820, 790 и 230 м² при тех же температурах процесса, соответственно. Из рисунка следует, что температура процесса T_f =80°С является близкой оптимальной температура процесса T_f =80°С является близкой оптимальной температура процесса была ограничена сверху значением 90°С вследствие риска термического разложения ДЭГ в сырьевой емкости в точках подогрева сырья, где локальная температура сырья достигала ~163°С при повышении температуры процесса T_f в первапорационном модуле от 90 до 100°С и выше. Это верхнее ограничение относится только к описываемому исследованию и может быть снято при проектировании полномасштабной первапорационной установки для УКПГ в будущем (мембраны HybSi

термостойки до 150°С, краткосрочно – до 190°С). Таким образом, близкой оптимальной температурой процесса для мембран HybSi является температура $T_f = 90$ °С. В целом, зависимость требуемой площади мембранной поверхности A_{req} от температуры процесса T_f в диапазоне температур 70–90°С для мембран HybSi выражена намного сильнее, чем для мембран SepraTek, что может быть связано с намного меньшими размерами пор селективного слоя этих мембран (менее 1 нм).

Из рис. 7 также следует, что для мембран HybSi увеличение степени насыщения от 2.5 мас.% до 6 мас.% на УКПГ приведет к повышению требуемой площади мембранной поверхности A_{req} на 15, 15 и 22% при температурах процесса 70, 80 и 90°С, соответственно.

Таблица 2. Прирост требуемой площади мембранной поверхности A_{req} (м²/°С) при понижении температуры процесса T_f в диапазонах 90–80°С и 80–70°С для установки регенерации ДЭГ производительностью по ДЭГ 1000 кг/ч, работающей на мембранах HybSi и SepraTek. Для мембран HybSi: p_p =20 мм рт. ст., а для мембран SepraTek: p_p =5 мм рт. ст.

Понижение T_f	Прирост A_{req} , м ² /°С				
	HybSi		SepraTek		
	97-99.5 мас.%	93.5-99.5 мас.%	97-99.5 мас.%		
90°C→80°C	56	63	3		
80°C→70°C	103	119	30		

Для этих данных в таблице 2 приведены количественные оценки скорости повышения требуемой площади мембранной поверхности A_{req} (м²/°С) для мембран HybSi и SepraTek для случаев понижения температуры процесса T_f от 90°С до 80°С и от 80°С до 70°С для установки регенерации ДЭГ производительностью по ДЭГ 1000 кг/ч для исследуемых диапазонов концентраций ДЭГ. Отметим, что для мембран HybSi: p_p =20 мм рт. ст., а для мембран SepraTek: p_p =5 мм рт. ст. Как можно увидеть из вышеприведенного рисунка 6 подраздела 6.4 для мембран HybSi поток пермеата J слабо зависит от p_p в диапазоне p_p =5...20 мм рт. ст., что дает возможность сопоставлять данные по A_{req} для этих двух видов мембран несмотря на разницу в значениях p_p .



Рис. 7. Зависимости требуемой площади мембранной поверхности A_{req} от температуры процесса T_f для мембран HybSi и SepraTek для первапорационной установки производительностью по ДЭГ 1000 кг/ч. Для мембран HybSi: $p_p=20$ мм рт. ст., а для мембран SepraTek: $p_p=5$ мм рт. ст.

6.8. Зависимость требуемой площади мембранной поверхности от давления в пермеатной части установки

На рис. 8 представлены зависимости требуемой площади мембранной поверхности 5 от давления в пермеатной части установки p_p при температуре процесса T_f =90°C для мембран HybSi для первапорационной установки производительностью по ДЭГ 1000 кг/ч. Для обезвоживания в диапазоне концентраций 97–99.5 мас.% площади A_{req} составляют 195, 230 и 280 м² для давлений p_p 5, 20 и 30 мм рт. ст., соответственно, а для диапазона концентраций 93.5–99.5 мас.% – 240, 280 и 340 м² для этих же давлений, соответственно. Из этого следует, что для этих мембран увеличение степени насыщения растворов ДЭГ водой при абсорбции от 2.5 мас.% до 6 мас.% на УКПГ приводит к повышению требуемой площади мембранной поверхности на 23%, 22% и 21% при давлениях в пермеатной части установки p_p 5, 20 и 30 мм рт. ст., соответственно, для температуры процесса T_f =90°С.

Количественные оценки прироста требуемой площади мембранной поверхности A_{req} при повышении давления в пермеатной части установки p_p (м²/мм рт. ст.) для мембран HybSi для установки регенерации ДЭГ производительностью по ДЭГ 1000 кг/ч приведены в таблице 3. Из этих данных следует, что близким оптимальным давлением в пермеатной части установки p_p является давление ~20 мм рт. ст., что является дополнительным подтверждением вывода, сделанного в подразделе 6.4 при рассмотрении результатов для потока пермеата *J*. Что касается мембран SepraTek, испытания этих мембран проводились только при одном давлении в пермеатной части установки равнении в пермеатной части установки равнении в пермеатной ст.

Таблица 3. Прирост требуемой площади мембранной поверхности A_{req} (м²/мм рт. ст.) для мембран HybSi при повышении давления в пермеатной части установки p_p для установки регенерации ДЭГ производительностью по ДЭГ 1000 кг/ч при температуре процесса T_{f} =90°C

Повышение <i>p</i> _p	Прирост A_{req} , м ² /мм рт. ст.				
	HybSi				
	97–99.5 мас.%	93.5–99.5 мас.%			
5 мм рт. ст.→20 мм рт. ст.	2.3	2.7			
20 мм рт. ст.→30 мм рт. ст.	5.0	6.0			



Рис. 8. Зависимость требуемой площади мембранной поверхности A_{req} от давления в пермеатной части установки p_p для мембран HybSi при температуре процесса $T_f = 90^{\circ}$ C для первапорационной установки производительностью по ДЭГ 1000 кг/ч

6.9. Потери ДЭГ при регенерации ДЭГ первапорацией и десорбцией

Для мембран HybSi содержание ДЭГ в пермеате составляло приблизительно 1 мас.% для всех условий процесса (Акберов и др., 2014), а для мембран SepraTek – 63, 55 и 51 мас.% при температуре процесса T_f 70, 80 и 90°С, соответственно, при остаточном содержании воды в сырье 1 мас.% (Им и Конг, 2013). В таблице 4 приведены оценки потерь ДЭГ для первапорации на мембранах HybSi и SepraTek и для десорбции для установки регенерации ДЭГ производительностью по ДЭГ 1000 кг/ч.

Таблица 4. Потери ДЭГ при первапорации на мембранах HybSi и SepraTek и при десорбции для установки регенерации ДЭГ производительностью по ДЭГ 1000 кг/ч. Поток ДЭГ через мембраны *J*_{DEG} взят для содержания воды в ретанте (в сырье) 1 мас.%

<i>T</i> _{<i>f</i>} , °C	A_{req}, m^2		J_{DEG} , кг/м 2 ч		Потери ДЭГ при первапорации, т/год		при	Потери при десор т/год	ДЭГ обции,
	HybSi	SepraTek	HybSi	SepraTek	HybSi	SepraT	ek		
70	1820	1010	8E-5	0.040	1.3	353.9			
80	790	710	2E-4	0.041	1.4	255.0		2.1	
90	230	680	7E-4	0.043	1.4	256.1			

В таблице 4: $J_{DEG}=y_b$ J/100%. Для мембран HybSi: J=0.008, 0.020, 0.070 кг/м²ч для температур процесса T_f 70, 80, 90°С, соответственно; $y_b=1$ мас. %. Для мембран SepraTek: J=0.063, 0.075, 0.083 кг/м²ч; $y_b=63$, 55, 51 мас. % для этих же температур процесса T_f . Потери ДЭГ при первапорации = A_{req} J_{DEG} ·24·365/1000 (т/год). Потери ДЭГ при десорбции брались из расчета 3.5 г на 1000 м³ осушаемого газа в соответствии с работой (Жданова и Халиф, 1984) (похожие значения приведены также в (Бекиров и Ланчаков, 1999)); при этом принималось, что производительности установки осушки газа 68000 м³/ч в холодный период года соответствует производительность установки регенерации ДЭГ 1000 кг/ч на основании расчетов по методикам (Бекиров и Ланчаков, 1999) и (Ланчаков и др., 2000). Из таблицы 4 следует, что потери ДЭГ через мембраны HybSi приблизительно на два порядка ниже потерь ДЭГ через мембраны SepraTek, но они имеют тот же порядок величины, что и потери ДЭГ при десорбции.

6.10. Другие эксплуатационные расходы при регенерации ДЭГ первапорацией и десорбцией

При регенерации ДЭГ десорбцией на жаровых трубах испарителя часть ДЭГ разлагается на карбоновые кислоты, альдегиды, кетоны и другие вещества, приводящие к разрушению материала жаровых труб, изготовленных из Российских марок сталей,

эквивалентных AISI 321, а также материала рекуперативного теплообменник РДЭГ-НДЭГ и внутренних устройств десорбера. Для снижения скорости коррозии оборудования в систему добавляют щелочи. В то же самое время, смолы, образующиеся при этом на поверхностях жаровых труб, уменьшают коэффициент их теплоотдачи. Согласно работе (Елистратов и др., 2004) при ремонте испарителей огневого подогрева, производящемся раз в 3–4 года, на УКПГ производительностью по газу 25 млрд. м³/год происходит замена 14 тонн жаровых труб на новые. Тогда для установки осушки производительностью по газу 68000 м³/ч потребуется замена 0.381 кг жаровых труб. Трудоемкость работ и время простоя оборудования также важны. В дополнение к этому, и внутренние устройства десорбера требуют периодической замены.

Затраты энергии на проведение процесса первапорации, согласно литературным данным (Джонквиерес и др., 2002), могут быть до 60% ниже затрат энергии на проведение процесса ректификации для обезвоживания органических растворителей. В случае регенерации ДЭГ десорбцией наибольшие энергозатраты связаны с подогревом НДЭГ, как правило, с помощью промыслового или отпарного газа. Что касается вакуумной десорбции, то для установки регенерации ДЭГ производительностью по ДЭГ 1000 кг/ч более предпочтительной является насадочная колонна (вследствие малой производительности колонны и, следовательно, ее малого диаметра). Для такой колонны могут быть использованы различные внутренние устройства, такие как блочно-регулярная насадка Montz-pak B1-250 (Олуджик и др., 1999). При создании вакуума в колонне на уровне 300 мм рт. ст. (типичное значение для вакуумных десорберов) в случае обезвоживания ДЭГ в диапазоне концентраций 97.0–99.3 мас.% диаметр и высота колонны с вышеуказанными внутренними устройствами составят 0.12 м и 6.2 м, соответственно. При этом энергозатраты на подогрев НДЭГ от 20°С (предполагаемая температура осушки природного газа в абсорбере на УКПГ) до требуемой температуры процесса составят 91.0 кВт. Для сравнения затраты энергии на проведение первапорации, т.е. на подогрев НДЭГ от температуры 20°С до оптимальной температуры процесса 90°С, составят 40.7 кВт, что на ~55% ниже энергозатрат на проведение вакуумной десорбции.

В случае применения отпарного газа в десорбционной колонне (вместо вакуума) регенерация отпарного газа (метан: ~99%, другие углеводороды: ~1% с возможным присутствием N₂, CO₂, H₂S и др. в следовых концентрациях на большинстве северных газовых месторождений (Бекиров и Ланчаков, 1999; Гриценко и др., 1999; Вяхирев и др., 2002)) представляет собой определенные технические трудности. Следовательно, требуются дополнительные капитальные и эксплуатационные затраты для предотвращения выхода в атмосферу отпарного газа, и, следовательно, загрязнения

окружающей среды, вклада в парниковый эффект Земли, создания чрезвычайных ситуаций при взрыве и т.п.

6.11. Предлагаемая схема абсорбционной осушки природного газа с регенерацией ДЭГ в первапорационной установке

Ниже приведена упрощенная схема предлагаемой системы абсорбционной осушки природного газа при помощи ДЭГ для УКПГ с регенерацией ДЭГ в первапорационной установке (рис. 9). Первапорационная установка работает в непрерывном режиме, укрепляя ДЭГ до необходимой концентрации за 1 проход. При использовании вместо HybSi мембран SepraTek может понадобиться отпарная колонна или дополнительная первапорационная установка на органофильных или молекулярно-ситовых мембранах для выделения ДЭГ из пермеата (Ли и др., 2007; Хачонбун, 2013). Долговечность мембран HybSi составляет 5-6 лет; данных по долговечности мембран SepraTek на данный момент нет. Параметры оборудования будут уточнены после проведения пилотных испытаний с НДЭГ с УКПГ. образцами Необходимы также лабораторные исследования термостойкости, прочности и химической стойкости мембран к широким температурным колебаниям, твердым частицам и веществам, поглощаемых ДЭГ из природного газа при абсорбции (в т.ч. соли NaCl, MgCl₂, CaCl₂ и др.), соответственно, включая исследования возможности эрозионного износа, истирания и выщелачивания (для мембран HybSi) в селективном слое этих мембран. На Российских УКПГ уже используются различные эффективные фильтры, отстойники, циклоны и другие устройства для очистки ДЭГ (Андреев и др., 2010).

Предлагаемая схема может быть также использована на тех УКПГ, на которых в качестве жидкого абсорбента влаги вместо ДЭГ используется ТЭГ. Наши предварительные испытания мембран HybSi показали, что значения селективности α и потока пермеата Ј для обезвоживания ТЭГ сопоставимы с вышеприведенными значениями для обезвоживания ДЭГ. ТЭГ – намного более распространенный во всем мире абсорбент для осушки природного газа, и в последнее время на УКПГ Российских северных месторождений газа также наметилась тенденция к переходу от ДЭГ к ТЭГ (например, на Западно-Таркосалинском месторождении). ТЭГ обладает многочисленными преимуществами по сравнению с ДЭГ, включая более высокую температуру термического разложения 206°С (т.е. регенерация десорбцией может быть выполнена без применения вакуума или отпарного газа), более низкую токсичность и более низкие потери ТЭГ при абсорбции вследствие более низкой упругости его паров, чем компенсируется слегка более высокая стоимость ТЭГ по сравнению со стоимостью ДЭГ.



Рис. 9. Предлагаема схема абсорбционной осушки природного газа при помощи ДЭГ для УКПГ с регенерацией ДЭГ в первапорационной установке: *1* – абсорбер; *2* – входной скруббер; *3* – первапорационный мембранный модуль; *4* – рекуперативный теплообменник РДЭГ-НДЭГ; *5* – огневой подогреватель ДЭГ; *6* – конденсатор; *7* – вакуумный насос; *8* – сосуд для сбора пермеата

6.12. Ограничения технологии регенерации ДЭГ первапорацией с применением мембран HybSi

Согласно данным от производителя мембран HybSi (Pervatech BV), литературным данным от создателя материала HybSi (ECN) и нашим собственным данным для первапорационной установки регенерации ДЭГ на УКПГ, работающей на трубчатых мембранах HybSi с внутренним диаметром трубок 7 мм, наружным диаметром трубок 10 мм и с селективным слоем, нанесенным на внутренние поверхности трубок, должны учитываться ограничения, приведенные в таблице 5.

Таблица 5. Ограничения для технологии регенерации ДЭГ первапорацией с применением мембран HybSi с внутренним диаметром трубок 7 мм, наружным диаметром трубок 10 мм и с селективным слоем, нанесенным на внутренние поверхности трубок

Наименование параметра	Диапазон допустимых значений				
Сырьевая часть					
- температура сырья, °С	70 150				
- давление сырья, атм (абс.)	1 7				
- линейная скорость в мембране, м/с	1 7				
- состав сырья	Преимущественно ДЭГ и вода.				
	Отсутствие неорганических солей,				
	твердых частиц, смол. 2 <ph<8< td=""></ph<8<>				
<u>Пермеатная (вакуумная) часть</u>					
- температура хладагента (воды), °С	1 5				
- давление вакуума, мм рт. ст.	~0 30				
<u>Мембранный модуль</u>					
- Расположение мембранных трубок	Последовательное, если перепад				
внутри мембранного модуля	давления сырья между входом и				
	выходом из мембранного модуля				
	вследствие гидравлических потерь не				
	превышает несколько бар, что связано				
	с хрупкостью мембран; в противном				
	случае – либо параллельное, либо				
	последовательное + параллельное				

Ограничения по составу сырья были упомянуты выше в разделе 3. Нижнее ограничение по температуре сырья связано с тем, что при снижении температуры сырья ниже указанного предела первапорация не идет (не ощутима на площади мембранной поверхности 0.04 м²). Верхнее ограничение по температуре сырья связано с термостойкостью мембран HybSi. Нижнее и верхнее ограничения для давления сырья связаны с риском возникновения кавитации сырьевого насоса и хрупкостью мембранных трубок, соответственно. Нижнее и верхнее ограничения для линейной скорости сырья в мембранной трубке связаны с концентрационной поляризацией и эрозией селективного слоя, соответственно. Нижнее и верхнее ограничения для температуры хладагента (воды) в конденсаторе пермеатной части установки связаны с предотвращением риска замерзания хладагента и возможностью создания вакуума, соответственно. Верхнее

ограничение для давления вакуума в пермеатной части установки связано с резким уменьшением движущей силы процесса первапорации через мембраны HybSi при превышении этого предела.

Количество мембранных модулей и их расположение (последовательное или параллельное) будет, в основном, определяться имеющейся на территории УКПГ площадью под первапорационную установку. Окончательные рабочие параметры первапорационной установки, работающей на мембранах HybSi, будут определены после проведения всех пилотных испытаний с реальными образцами НДЭГ с УКПГ. Для рассмотренных выше мембран SepraTek информации об ограничениях рабочих параметров в открытой литературе на данный момент пока нет.

7. Заключение

Исследование показало, что керамические мембраны HybSi дают положительный эффект при обезвоживании смеси ДЭГ/вода в диапазоне концентраций ДЭГ от 93.5 до 99.8 мас.%. Обезвоживание ДЭГ до 99.8 мас.% требует в ~2 раза большей поверхности мембраны по сравнению с обезвоживанием до 99.5 мас.%.

На основании проведенного экспериментального исследования первапорационного обезвоживания ДЭГ до 99.5 мас. % можно заключить, что близкими оптимальными условиями работы первапорационной установки на мембранах HybSi являются температура процесса T_{f} =90°С и давление в пермеатной части установки p_{p} =20 мм рт. ст. При переходе от степени насыщения 2.5 мас.% до 6 мас.% на УКПГ площадь поверхности мембраны HybSi A_{req} увеличится незначительно (не более чем на 25%). Потери ДЭГ через мембраны HybSi не превышают потерь ДЭГ при десорбции (вследствие высокой селективности этих мембран к разделению смеси ДЭГ/вода), но они на 2 порядка ниже потерь ДЭГ через половолоконные полимерные мембраны SepraTek. Затраты энергии на регенерацию ДЭГ при десорбцией. Для уточнения параметров предложенной пилотной установки регенерации ДЭГ на керамических мембранах HybSi необходимы исследования по первапорационному обезвоживанию реальных образцов НДЭГ с УКПГ, а также лабораторные исследования термостойскости, прочности и химической стойкости этих мембран.

Первапорационная технология с применением мембран HybSi может послужить альтернативой традиционным технологиям: вакуумной десорбции и десорбции с отпарным газом, применяемым сегодня для глубокой регенерации ДЭГ на Российских УКПГ. Результаты исследования могут быть использованы для проектирования пилотной

первапорационной установки, работающей на мембранах HybSi, для обезвоживания ДЭГ на УКПГ, а также – для построения теоретических моделей разделения.

Используемые символы

- *А_m* площадь мембранной поверхности, м²
- A_{req} требуемая площадь мембранной поверхности, м²
- J полный поток пермеата через мембраны, кг/(м² ч)
- *m*_p масса отбираемого пермеата, кг
- *т*_f начальная масса сырья, кг
- *p*_{*p*} давление в пермеатной части установки, мм рт. ст.
- T_f температура процесса, °С
- *t* время, ч
- *t*_{deh} время, необходимое для обезвоживания, ч
- *х* массовая концентрация компонента в ретанте (в сырье), мас. %
- у массовая концентрация компонента в пермеате, мас. %
- α селективность
- Δt интервал времени для отбора проб, ч

Подстрочные индексы

- *а*, *b* компоненты бинарной смеси (*a* вода; *b* ДЭГ)
- *DEG* ДЭГ
- deh обезвоживание
- f-сырье
- *H2O* вода
- т мембрана
- *n* количество групп (–СН₂–) в молекулярной структуре HybSi
- р пермеат
- *req* требуемый

Список литературы

- Akberov, R.R., Fazlyev, A.R., Klinov, A.V., Malygin, A.V., Farakhov, M.I., Maryakhina, V.A., Kirichenko, S.M., 2014. Dehydration of diethylene glycol by pervaporation using HybSi ceramic membranes. Theor. Found. Chem. Eng. 48, 650–655.
- Andreev, O.P., Korytnikov, R.V., Yakhontov, D.A., Farakhov, T.M., 2010. Removing Mechanical Admixtures and Hydrocarbons from Glycols. Gazprom Expo Publishing House, Moscow, Russia.
- Bekirov, T.M., Lanchakov, G.A., 1999. Gas and Condensate Processing Technology. Nedra Publishing House, Moscow, Russia.
- Burshe, M.C., Sawant, S.B., Joshi, J.B., Pangarkar, V.G., 1998. Dehydration of ethylene glycol by pervaporation using hydrophilic IPNs of PVA, PAA and PAAM membranes. Sep. Purif. Technol. 13, 47–56.
- Castricum, H.L., Kreiter, R., van Veen, H.M., Blank, D.H.A., Vente, J.F., ten Elshof, J.E., 2008. High-performance hybrid pervaporation membranes with superior hydrothermal and acid-stability. J. Membr. Sci. 324, 111–118.
- Dogan, H., Hilmioglu, N.D., 2010. Chitosan coated zeolite filled regenerated cellulose membrane for dehydration of ethylene glycol/water mixtures by pervaporation. Desalination 258, 120-127.
- Du, J.R., Chakma, A., Feng, X., 2008. Dehydration of ethylene glycol by pervaporation using poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)/polysulfone composite membranes. Sep. Purif. Technol. 64, 63–70.
- Dyment, O.N., Kazanskii, K.S., Miroshnikov, A.M., 1976. Glycols and Other Derivatives of Ethylene and Propylene Oxides. Khimiya Publishing House, Moscow, USSR.
- Elistratov, A.V., 2004. Improving the technology and equipment for regeneration of glycols at industrial natural gas dehydration plants (Ph.D. Thesis), LLC Scientific and Research Institute of Natural Gases and Gas Technologies Gazprom VNIIGAZ, Moscow, Russia.
- Feng, X., Huang, R.Y.M., 1996. Pervaporation with chitosan membranes. I. Separation of water from ethylene glycol by a chitosan/polysulfone composite membrane. J. Membr. Sci. 116, 67-76.
- Gritsenko, A.I., Istomin, V.A., Kul'kov, A.N., Suleimanov, R.S., 1999. Gathering and Conditioning of Gas on the Northern Gas Fields of Russia. Nedra Publishing House, Moscow, Russia.
- Guo, R., Hu, C., Li, B., Jiang, Z., 2007. Pervaporation separation of ethylene glycol/water mixtures through surface crosslinked PVA membranes: Coupling effect and separation performance analysis. J. Membr. Sci. 289, 191-198.
- Hu, C., Li, B., Guo, R., Wu, H., Jiang, Z., 2007. Pervaporation performance of chitosan-poly(acrylic acid) polyelectrolyte complex membranes for dehydration of ethylene glycol aqueous solution. Sep. Purif. Technol. 55, 327-334.
- Hu, S.Y., Zhang, Y., Lawless, D., Feng, X., 2012. Composite membranes comprising of polyvinylamine-poly(vinyl alcohol) incorporated with carbon nanotubes for dehydration of ethylene glycol by pervaporation. J. Membr. Sci. 417, 34–44.
- Huang, R.Y.M., Shao, P., Feng, X., Anderson, W.A., 2002. Separation of ethylene glycol-water mixtures using sulfonated poly(ether ether ketone) pervaporation membranes: Membrane relaxation and separation performance analysis. Ind. Eng. Chem. Res. 41, 2957-2965.
- Hyder, M.N., Chen, P., 2009. Pervaporation dehydration of ethylene glycol with chitosan-poly(vinyl alcohol) blend membranes: Effect of CS-PVA blending ratios. J. Membr. Sci. 340, 171-180.
- Hyder, M.N., Huang, R.Y.M., Chen, P., 2009. Composite poly(vinyl alcohol)-poly(sulfone) membranes crosslinked by trimesoyl chloride: Characterization and dehydration of ethylene glycol-water mixtures. J. Membr. Sci. 326, 363-371.

- Jafari, M., Bayat, A., Mohammadi, T., Kazemimoghadam, M., 2013. Dehydration of ethylene glycol by pervaporation using gamma alumina/NaA zeolite composite membrane. Chem. Eng. Res. Des. 91, 2412-2419.
- Jehle, W., Staneff, Th., Wagner, B., Steinwandel, J., 1995. Separation of glycol and water from coolant liquids by evaporation, reverse osmosis and pervaporation. J. Membr. Sci. 102, 9–19.
- Jonquières, A., Clément, R., Lochon, P., Néel, J., Dresch M., Chrétien, B., 2002. Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries. J. Membr. Sci. 206, 87–117.
- Khachonbun, P., 2013. Membrane based triethylene glycol separation and recovery from gas separation plant wastewater (M.E. Thesis), Asian Institute of Technology, Khlong Luang, Thailand.
- Kuila, S.B., Ray, S.K., Das, P., Singha, N.R., 2011. Synthesis of full interpenetrating network membranes of poly(acrylic acid-co-acrylamide) in the matrix of polyvinyl alcohol for dehydration of ethylene glycol by pervaporation. Chem. Eng. Process. Process Intens. 50, 391-403.
- Li, Y., Zhou, H., Zhu, G., Liu, J., Yang, W., 2007. Hydrothermal stability of LTA zeolite membranes in pervaporation. J. Membr. Sci. 297, 10–15.
- Lanchakov, G.A., Kul'kov, A.N., Zibert, G.K., 2000. Engineering Processes of Natural Gas Preparation and Methods for the Design of Equipment. Nedra Publishing House, Moscow, Russia.
- Mah, S.-K., Chai, S.-P., Wu, T.Y., 2014. Dehydration of glycerin solution using pervaporation: HybSi and polydimethylsiloxane membranes. J. Membr. Sci. 450, 440–446.
- Mulder, M., 1996. Basic Principles of Membrane Technology, second ed. Kluwer Academic Publishers, Boston, USA.
- Nagy, E., 2010. Coupled effect of the membrane properties and concentration polarization in pervaporation: Unified mass transport model. Sep. Purif. Technol. 64, 194–201.
- Nam, S.Y., Lee, Y.M., 1999. Pervaporation of ethylene glycol-water mixtures I. Pervaporation performance of surface crosslinked chitosan membranes. J. Membr. Sci. 153, 155-162.
- Nik, O.G., Moheb, A., Mohammadi, T., 2006. Separation of ethylene glycol/water mixtures using NaA zeolite membranes. Chem. Eng. Technol. 29, 1340-1346.
- Nunes, S.P., Peinemann, K.-V., 2006. Membrane Technology in the Chemical Industry, second ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Olujic, Z., Kamerbeek, A.B., de Graauw, J., 1999. A corrugation geometry based model for efficiency of structured distillation packing. Chem. Eng. Process. 38, 683–695.
- Rao, P.S., Sridhar, S., Wey, M.Y., Krishnaiah, A., 2007. Pervaporative separation of ethylene glycol/water mixtures by using cross-linked chitosan membranes. Ind. Eng. Chem. Res. 46, 2155-2163.
- Sekulic, J., ten Elshof, J.E., Blank, D.H.A., 2005. Selective pervaporation of water through a nonselective microporous titania membrane by a dynamically induced molecular sieving mechanism. Langmuir 21, 508-510.
- Uddin, M.W., Hagg M.-B., 2012. Effect of monoethylene glycol and triethylene glycol contamination on CO2/CH4separation of a facilitated transport membrane for natural gas sweetening. J. Membr. Sci. 423-424, 150–158.
- Vane, L.M., Alvarez, F.R., Giroux, E.L., 1999. Reduction of concentration polarization in pervaporation using vibrating membrane module. J. Membr. Sci. 153, 233–241.
- van Veen, H.M., Rietkerk, M.D.A., Shanahan, D.P., van Tuel, M.M.A., Kreiter, R., Castricum, H.L., ten Elshof, J.E., Vente, J.F., 2011. Pushing membrane stability boundaries with HybSi pervaporation membranes. J. Membr. Sci. 380, 124–131.

- van Veen, H.M., van Delft, Y.C., Engelen, C.W.R., Pex, P.P.A.C., 2001. Dewatering of organics by pervaporation with silica membranes. Sep. Purif. Technol. 22-23, 361-366.
- Vyakhirev, R.I., Gritsenko, A.I., Ter-Sarkisov, R.M., 2002. Development and Operation of Gas Fields. Nedra Publishing House, Moscow, Russia.
- Wang, Y., Chung, T.S., Neo, B.W., Gruender, M., 2011. Processing and engineering of pervaporation dehydration of ethylene glycol via dual-layer polybenzimidazole (PBI)/polyetherimide (PEI) membranes. J. Membr. Sci. 378, 339-350.
- Xu, J., Gao, C., Feng, X., 2010. Thin-film-composite membranes comprising of self-assembled polyelectrolytes for separation of water from ethylene glycol by pervaporation. J. Membr. Sci. 352, 197–204.
- Yim, D.W., Kong, S.-H., 2013. Pervaporative dehydration of diethylene glycol through a hollow fiber membrane. J. Appl. Polym. Sci. 129, 499–506.
- Yu, C., Zhong, C., Liu, Y., Gu, X., Yang, G., Xing, W., Xu, N., 2012. Pervaporation dehydration of ethylene glycol by NaA zeolite membranes. Chem. Eng. Res. Des. 90, 1372-1380.

Zhdanova, N.V., Khalif, A.L., 1984. Drying of Hydrocarbon Gases. Khimiya Publishing House, Moscow, USSR.