

**Разработка новых композиционных полволоконных мембран
на основе полидецилметилсилоксана
на высокопроницаемых подложках из полисульфона для разделения C_{2+}/C_1
Development of novel composite polydecylmethylsiloxane hollow fiber membranes
on highly permeable polysulfone support for C_{2+}/C_1 separation**

Д.Н. МАТВЕЕВ, Е.А. ГРУШЕВЕНКО, Ю.И. МАТВЕЕВА, В.П. ВАСИЛЕВСКИЙ, И.Л. БОРИСОВ

D.N. MATVEEV, E.A. GRUSHEVENKO, YU.I. MATVEEVA, V.P. VASILEVSKY, I.L. BORISOV

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Москва, Россия

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

dmatveev@ips.ac.ru

В работе была разработана новая композиционная полволоконная мембрана для выделения углеводородов C_{2+} из смеси с метаном. Была изготовлена высокоэффективная пористая полволоконная подложка из полисульфона (ПСФ). В качестве селективного слоя использовали полидецилметилсилоксан (ПДецМС) и полидиметилсилоксан (ПДМС). Сравнение результатов разделения бинарной смеси CH_4 и C_4H_{10} с использованием мембран ПДецМС/ПСФ и ПДМС/ПСФ показало, что для модуля ПДецМС/ПСФ удельный поток ретентата и концентрация н-бутана в пермеате в 1,7 раза выше, а энергозатраты в 9 раз ниже.

Ключевые слова: композиционная полволоконная мембрана, пористая подложка, полисульфон, полидецилметилсилоксан, разделение углеводородов

A novel composite hollow fiber membrane has been developed for the separation of C_{2+} hydrocarbons from their mixture with methane. A high-performance porous polysulfone hollow fiber support was fabricated. Polydecylmethylsiloxane (PDecMS) and polydimethylsiloxane (PDMS) were used as a thin selective layer. Comparison of the results of separation of binary mixture of CH_4 and C_4H_{10} using PDecMS/PSF and PDMS/PSF membranes showed that for the PDecMS/PSF module the specific retentate flux and n-butane concentration in the permeate are 1.7 times higher and energy consumption is 9 times lower.

Keywords: composite hollow fiber membrane, membrane, porous support, polysulfone, polydecylmethylsiloxane, hydrocarbon separation

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-33-35

Введение

Мембранное газоразделение – активно развивающаяся область применения мембранных технологий. Особый интерес представляет проблема разделения углеводородов (кондиционирование природного и попутного газа, извлечение газообразных мономеров и др.). В настоящее время имеется большой потенциал для развития этой области мембранного газоразделения с точки зрения разработки высокоселективных мембранных материалов.

Ранее нами был предложен полидецилметилсилоксан (ПДецМС) в качестве нового мембранного материала с повышенной селективностью по отношению к C_{2+} углеводородам [1]. Значение селективности ПДецМС по индивидуальным газам C_4H_{10}/CH_4 , равное 27, почти в два раза выше, чем у полидиметилсилоксана (ПДМС). Переход от индивидуальных газов к восьмикомпонентной смеси углеводородов C_1-C_4 и уменьшение толщины селективного слоя с 80 до 6 мкм (переход от плотных пленок к композиционным мембранам) привели к снижению селективности по н-бутану/метану с 27 до 16 [2, 3]. Тем не менее, это на 40 и 20% выше, чем у промышленных мембран на силоксановой основе: МДК (ЗАО НТЦ «Владипор», Россия) и ПОМС (HZG, Германия) соответственно. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что использование композиционных мембран на основе ПДецМС позволит значительно интенсифицировать процесс мембранного кондиционирования природного газа.

На сегодняшний день мембраны с селективным слоем из ПДецМС производились исключительно в плоской конфигурации. Однако с промышленной точки зрения для процессов разделения предпочтительны мембраны в виде полых волокон. Полволоконные мембраны имеют ряд преимуществ по сравнению с плоскими

мембранами, такие как высокая плотность упаковки на единицу объема, хорошая гибкость и т.д. [4].

Чем выше коэффициент проницаемости материала мембраны и чем тоньше селективный слой, тем выше будет поток пермеата через композиционную мембрану [5]. Однако при больших потоках относительный вклад подложки в общее сопротивление массопереносу не будет пренебрежимо мал. Таким образом, по мере увеличения проницаемости мембраны вклад сопротивления подложки будет становиться все заметнее. Поэтому при разработке высокопроницаемых композиционных мембран следует учитывать не только толщину тонкого селективного слоя, но и оптимизировать пористую структуру подложки для минимизации сопротивления потоку пермеата. Кроме того, нанесение селективного слоя на внешнюю поверхность полого волокна более эффективно, поскольку приводит к большой удельной поверхности мембраны в модулях.

Целью данного исследования была разработка высокопроизводительной композиционной мембраны с селективным слоем ПДецМС для эффективного разделения смеси C_{2+}/C_1 . Сравнение эффективности проводилось на мембранных модулях, состоящих из полых волокон с селективными слоями ПДецМС и ПДМС.

Экспериментальная часть

Для приготовления формовочных растворов использовали полисульфон (ПСФ, BASF), растворитель N-метилпирролидон (НМП, Acros Organics) и порообразующую добавку полиэтиленгликоль ($M_w = 400$ г/моль, Acros Organics).

Образцы полволоконных подложек из ПСФ были получены на установке, описанной в работе [6]. Для образования скин-слоя на внешней поверхности необходимо замедлить осаждение внутри

полого волокна и ускорить его снаружи. В данной работе это было обеспечено за счет подачи внутрь полого волокна инертного жидкого гексана (не смешивающегося с НМП и водой). В этом случае дистиллированная вода орошалась снаружи полимерного раствора, выходящего из устья формочной фильеры.

Композиционные мембраны ПДецМС/ПСФ были изготовлены методом прямого нанесения покрытия погружением [7]. Подложку погружали в раствор ПДецМС на несколько минут, затем вынимали и сушили в сушильном шкафу в течение 24 часов при 100°C, где растворитель испарялся и происходило сшивание. Для сравнения на подложку из ПСФ наносили ПДМС (Sylgard-184, Dow).

Газотранспортные свойства полволоконной подложки из ПСФ исследовали волюметрическим методом с использованием индивидуальных газов гелия и углекислого газа. Объем газа, прошедшего через мембрану, измеряли с помощью газового счетчика Shinagawa (Япония). Измерения газопроницаемости проводились при комнатной температуре (23 ± 2°C) при трансмембранном давлении от 0,5 до 2 бар, в то время как давление пермеата поддерживалось постоянным на уровне 1 бар. Расчет коэффициента проницаемости проводился по формуле:

$$\frac{P}{l} = \frac{Q}{p \cdot S} \quad (1)$$

где $(P/l)_i$ – проницаемость по индивидуальному газу i , м³/(м²·ч·атм); Q – объемный расход газа, который прошел через мембрану, м³/ч; p – трансмембранное давление, атм; S – площадь поверхности мембраны, м²;

Селективность α по паре газов рассчитывали по уравнению:

$$\alpha = \frac{(P/l)_1}{(P/l)_2} = \frac{P_1}{P_2} \quad (2)$$

Исследование газотранспортных характеристик композиционных мембран проводили по бинарной смеси газов (СН₄, н-С₄Н₁₀) на оборудовании, представленном на рис. 1.

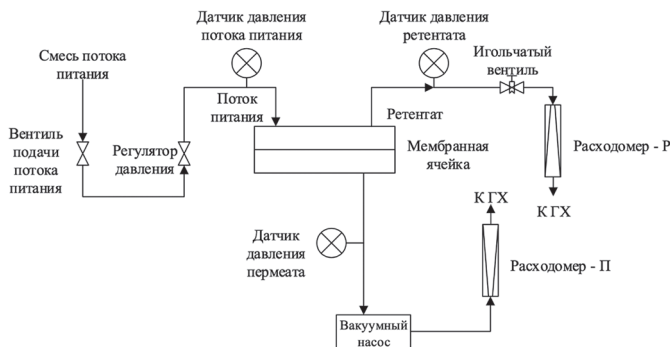


Рис. 1. Схема установки, используемой для измерения газотранспортных характеристик композиционных мембран по бинарной смеси газов.

Пористость полволоконных подложек из ПСФ определяли на приборе POROLIQ 1000 ML (POROMETER). Пористая структура характеризовалась диаметром наибольшей поры ($d_{\text{макс}}$) и диаметром наименьшей поры ($d_{\text{мин}}$), а также средним размером пор по потоку ($d_{\text{ср}}$).

Структуру мембран изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi Tabletop TM 3030 Plus с высокочувствительным низковакуумным детектором вторичных электронов (Hitachi High Technologies Corporation, Япония). Сколы мембран получали путем их разламывания в среде жидкого азота, затем наносили на них слой золота с помощью установки для нанесения покрытий DSR-1 (NSC, Иран). Толщина слоя золота составляла 5 нм.

Расчет мембранного газоразделительного модуля проводили по схеме, представленной на рис. 2. Расчет производился для газоразделительного мембранного модуля, необходимого для концентрирования метана от 76 об.% до 97 об.% при подаче исходной бинарной смеси С₁-С₄ с расходом 12500 м³ч⁻¹ при 25 бар. Для расчета принималась модель со следующими допущениями:

- бинарная смесь СН₄ и С₄Н₁₀;
- использовалась модель идеального вытеснения;
- структура потоков в напорном пространстве приближается к модели идеального вытеснения;

- концентрация селективно-проникающего компонента в полости высокого давления изменяется от y_f до y_p ;
- состав пермеата во всех точках дренажного пространства постоянен и равен y_p ;
- коэффициенты проницаемости компонентов в течение процесса постоянны и не зависят от парциального давления.

Основные уравнения модели:

$$\frac{y_{ph}}{1-y_{ph}} = \alpha^0 \frac{y_{fi} - p_r y_{ph}}{1-y_{fi} - p_r(1-y_{ph})} \quad (3)$$

$$\frac{y_{pk}}{1-y_{pk}} = \alpha^0 \frac{y_{ki} - p_r y_{pk}}{1-y_{ki} - p_r(1-y_{pk})} \quad (4)$$

$$F = \frac{\delta q_f \theta}{\lambda P_1} \left(\frac{y_{ph}}{y_{fi} - p_r y_{ph}} + \frac{y_{pk}}{y_{ki} - p_r y_{pk}} \right) \quad (5)$$

где y_{ph}, y_{pk} – концентрация легкопроникающего компонента (ЛПК) в пермеате в начале и в конце модуля соответственно;

y_{fi}, y_{ki} – концентрация ЛПК в исходной смеси и ретенгате соответственно; α^0 – фактор разделения; p_r – отношение давлений под и над мембраной (P_2/P_1); P_1 – давление над мембраной, Па; λ/δ – проницаемость моль/(м²·ч·Па); q_f – поток исходной смеси, моль/с; θ – доля отбора.

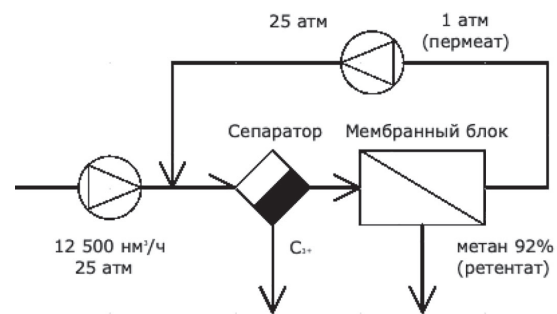


Рис. 2. Схема для расчета мембранного газоразделительного модуля.

Результаты и обсуждение

На рис. 3а показано СЭМ-изображение поперечного сечения полволоконной подложки из ПСФ. Можно заметить, что образцы полволоконных мембран имеют асимметричную структуру с тонким скин-слоем и пористым слоем, пронизанным пальцеобразными макропустотами. Мембрана имеет скин-слой на внешней поверхности.

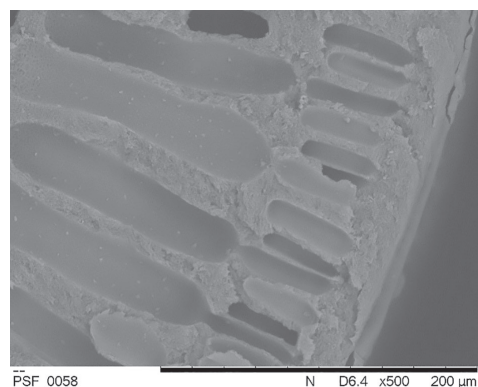
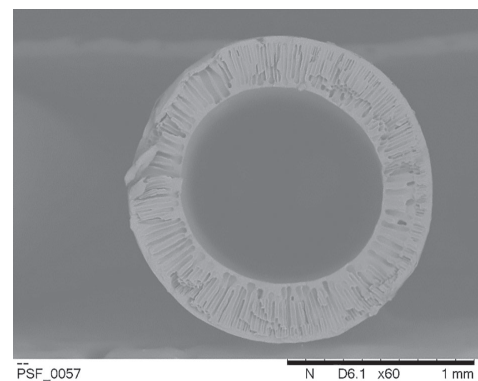


Рис. 3. СЭМ изображения поперечного сечения: а) полволоконная подложка из ПСФ, б) селективный слой из ПДецМС.

Половолоконная подложка из ПСФ демонстрирует высокую газопроницаемость по He ($165 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм})$) и селективность по газам He/CO₂ (3,0). Следует отметить, что значения идеальной селективности для пары газов He/CO₂ свидетельствуют о том, что в полученных мембранах реализуется транспорт, близкий к кнудсеновскому режиму течения газа. В режиме Кнудсена идеальная селективность для пары газов He/CO₂ составляет 3,3.

По результатам порометрии средний размер пор подложки из ПСФ составляет 11 нм. Такая мелкопористая структура облегчает нанесение бездефектных тонких селективных слоев. По данным СЭМ установлено, что на внутренней поверхности подложки из ПСФ имеется большое количество пор размером 1–1,5 мкм.

Селективный слой ПДецМС был нанесен на внешнюю поверхность волоконной подложки (рис. 3б). Метод нанесения позволил получить селективный полимерный слой толщиной $2,5 \pm 0,5$ мкм. При разделении бинарной смеси CH₄ и C₄H₁₀ с использованием волоконной мембраны ПДецМС/ПСФ выявлено незначительное снижение селективности по отношению к плоской композиционной мембране [3] (селективность н-C₄H₁₀/CH₄ – 13,9), проницаемость по н-C₄H₁₀ – $1,67 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$. Сравнение разделения бинарной смеси CH₄ и C₄H₁₀ с помощью мембранных модулей ПДецМС/ПСФ и ПДМС/ПСФ показало, что модуль с мембранами ПДецМС/ПСФ демонстрирует селективность примерно в 2,5 раза выше, чем ПДМС/ПСФ, с разницей в производительности примерно на 20 процентов (таблица 1).

Таблица 1. Сравнение разделения с использованием мембранных модулей ПДецМС/ПСФ и ПДМС/ПСФ.

Газ	ПДецМС/ПСФ		ПДМС/ПСФ	
	CH ₄	н-C ₄ H ₁₀	CH ₄	н-C ₄ H ₁₀
Проницаемость, м ³ (н.у.)/(м ² ·атм·ч)	0,12	1,67	0,40	2,20
Селективность C ₄ H ₁₀ /CH ₄	–	13,9	–	5,5

В таблице 2 представлены результаты сравнения эффективности разделения бинарной смеси CH₄ и C₄H₁₀ с использованием мембранных модулей ПДецМС/ПСФ и ПДМС/ПСФ. Учитывая полученные результаты, можно сделать вывод, что для ПДецМС/ПСФ: - в 1,7 раза выше удельный поток ретентата; - в 9 раз ниже потребление энергии; - в 1,7 раза выше концентрация н-бутана в пермеате.

Таблица 2. Сравнение эффективности разделения мембранных модулей ПДецМС/ПСФ и ПДМС/ПСФ.

	ПДецМС/ПСФ	ПДМС/ПСФ
Удельный поток ретентата, м ³ /м ²	4,2	7,3
Доля отбора	0,66	0,27
Концентрация н-C ₄ H ₁₀ в пермеате, об. %	29	50
Потребление энергии, кВт·ч/м ³ ретентата	4,5	0,5

Выводы

Была изготовлена высокопроницаемая волоконная подложка из ПСФ со скин-слоем на внешней поверхности. Проницаемость по He данной подложки составляла $165 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм})$, а селективность He/CO₂ – 3,0. С использованием полимера ПДецМС была разработана новая композиционная волоконная мембрана ПДецМС/ПСФ. На основании полученных экспериментальных данных о транспортных свойствах мембран ПДецМС/ПСФ и ПДМС/ПСФ выполнен расчет эффективности разделения бинарной смеси CH₄ и C₄H₁₀. В результате моделирования было показано, что для модуля с мембранами ПДецМС/ПСФ удельный расход ретентата (обогащенный метаном поток) и концентрация н-бутана в пермеате в 1,7 раза выше, а энергозатраты – в 9 раз ниже.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №19-19-00647, <https://rscf.ru/project/19-19-00647/>. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИХХ РАН.

Литература

- Grushevenko E., Borisov I., Bakhtin D., Bondarenko G., Levin I., Volkov A. Silicone rubbers with alkyl side groups for C3+ hydrocarbon separation // *Reactive and Functional Polymers*. 2019. V. 134. P. 156–165.
- Borisov I., Grushevenko E., Anokhina T., Bakhtin D., Levin I., Bondarenko G., Volkov V., Volkov A. Influence of side chains assembly on the structure and transport properties of comb-like polysiloxanes in hydrocarbon separation // *Materials Today Chemistry*. 2021. V. 22. P. 100598.
- Grushevenko E.A., Borisov I.L., Knyazeva A.A., Volkov V.V., Volkov A.V. Polyalkylmethylsiloxanes composite membranes for hydrocarbon/methane separation: Eight component mixed-gas permeation properties // *Separation and Purification Technology*. 2020. V. 241. P. 116696.
- Peng N., Widjojo N., Sukitpaneevit P., Teoh M. M., Lipscomb G. G., Chung T.S., Lai J.Y. Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: Past, present, and future // *Progress in Polymer Science*. 2012. V. 37, №10. P. 1401–1424.
- Mokarizadeh H., Moayedfard S., Maleh M.S., Mohamed S.I.G.P., Nejati S., Esfahani M.R. The role of support layer properties on the fabrication and performance of thin-film composite membranes: The significance of selective layer-support layer connectivity // *Separation and Purification Technology*. 2021. V. 278. P. 119451.
- 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. V. 2. P. 35–356.
- Liang C.Z., Yong W.F., Chung T.S. High-performance composite hollow fiber membrane for flue gas and air separations // *Journal of Membrane Science*. 2017. V. 541. P. 367–377.