

КОМПОЗИЦИОННАЯ МЕМБРАНА ИЗ ПОЛИДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2022 г. С. Е. Соколов^а, *, Е. А. Грушевенко^а, В. В. Волков^а,
И. Л. Борисов^а, С. Ю. Маркова^а, М. Г. Шалыгин^а, А. В. Волков^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук, Ленинский пр., 29, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 15.06.2022 г.

После доработки 19.07.2022 г.

Принята к публикации 08.08.2022 г.

В работе впервые изучена проницаемость н-бутана и метана, а также их смеси через композиционную мембрану ПДецМС/МФФК при пониженных температурах до 0°C. Согласно данным СЭМ, толщина селективного слоя ПДецМС составляет 5 мкм. Показано, что с понижением температуры с 60 до 0°C возрастает как коэффициент проницаемости бутана, так и идеальная селективность бутан/метан, $\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}$. Так, при температуре 0°C коэффициент проницаемости бутана составляет 11400 Баррер. Важно подчеркнуть, что идеальная селективность бутан/метан ПДецМС/МФФК, равная 60 при 0°C, в два раза превышает аналогичные значения для мембраны МДК и ПДМС (27 и 32, соответственно). Это, прежде всего, связано с различием значений селективности сорбции α_S этих полимеров. Так, оцененные из энтальпии сорбции величины $\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}^S$ для ПДецМС и ПДМС при 0°C составляют 170 и 95, соответственно. Кроме того, различие энергий активации диффузии метана в ПДецМС, ПДМС и МДК обеспечивает более резкое увеличение селективности проницаемости бутан/метан для ПДецМС по сравнению с ПДМС и МДК при снижении температуры измерения. В случае смеси C₄H₁₀ (35 об. %)/CH₄, селективность проницаемости бутан/метан мембраны ПДецМС/МФФК снижается до 34, что характерно для всех мембран на основе полисилоксанов.

Ключевые слова: полидецилметилсилоксан, композиционная мембрана, проницаемость, сорбция, метан, н-бутан, смесь углеводородов

DOI: 10.31857/S2218117222060098

1. ВВЕДЕНИЕ

Рациональное использование попутного нефтяного газа (ПНГ) — одна из важных проблем нефтегазовой отрасли, наиболее остро стоящая в России, где значительные объемы ПНГ сжигаются в газовых факелах [1]. Так, согласно данным, опубликованным глобальным партнерством за сокращение масштабов сжигания газа на факельных установках (GGFR), объем сжигаемого на территории РФ ПНГ в 2020 г. составил 24.88 млн м³ [2]. Этот показатель вырос на 7% по сравнению с 2019 г. и на 11% по сравнению с 2016 годом. Последствиями сжигания ПНГ является не только потеря ценного углеводородного сырья, но и ухудшение экологической обстановки в районах нефтедобычи [1].

Компонентный состав ПНГ различных нефтяных месторождений варьируется в широком диапазоне, однако основными его составляющими являются легкие углеводороды (C1–C4) [3, 4]. Ос-

новным методом разделения углеводородов на промышленных установках является низкотемпературная сепарация [5]. За счет различий в температурах конденсации компонентов ПНГ и перепада давления при дросселировании происходит разделение на газовый конденсат и “сухой” газ, поступающий в трубопровод. Рентабельность и производительность данного процесса, однако, сильно зависят от величины пластового давления: после 3–5 лет разработки месторождения пластовое давление снижается, что приводит к снижению количества дешевого холода. Интеграция низкотемпературной сепарации с альтернативными разделительными технологиями представляется перспективным способом повышения эффективности процесса. Для решения данной задачи могут быть применены мембранные газоразделительные процессы, которые не требуют высоких капитальных вложений, обладают низким энергопотреблением (за счет отсутствия фазовых пе-

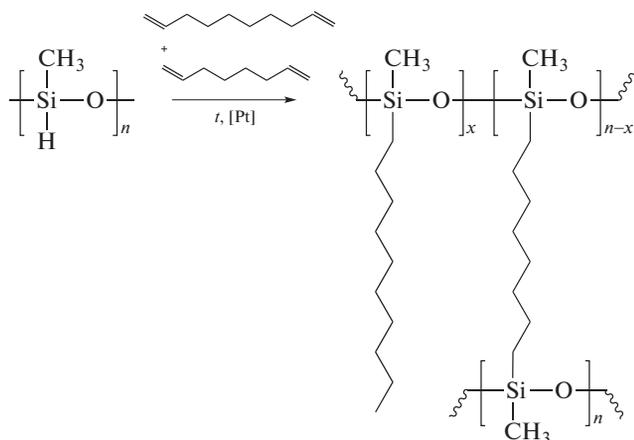


Рис. 1. Схема синтеза ПДецМС.

реходов), модульной структурой и возможностью изменения параметров процесса в широких диапазонах [6–8].

Среди перспективных полимеров для мембранного разделения углеводородов можно выделить полисилоксаны [9–17], полиацетилены [18–22] полибензодиоксаны [23, 24], полиалкилнорборнены [25, 26] и полиуретаны [27, 28]. Следует подчеркнуть, что реальное применение в настоящее время нашли только мембраны на основе полисилоксанов и, прежде всего, полидиметилсилоксана (ПДМС) [7, 29, 30]. С позиций модели “растворение-диффузия”, ПДМС и другие полисилоксаны представляют собой материалы, селективность которых определяется повышенной сорбцией преимущественно проникающего компонента. Именно повышенная сорбция углеводородов C_3+ в полисилоксанах обеспечивает селективное выделение, например, бутана из его смеси с метаном [31, 32]. При этом, коэффициент диффузии более крупных по размеру молекул бутана или пропана ниже, чем для метана [33]. Превалирование сорбции над диффузией возрастает при более низких температурах. Как результат, снижение температуры мембранного газоразделения повышает селективность отделения низших углеводородов от метана [32–35]. Так, в работе [33] было показано, что отечественные промышленные газоразделительные мембраны серии МДК (ЗАО НТЦ “Владипор”, г. Владимир) на основе сополимера ПДМС демонстрируют существенное увеличение селективности пропан/метан и бутан/метан при разделении смесей в условиях пониженных температур.

Ранее было показано, что разработанная нами композиционная мембрана с тонким селективным слоем из полидецилметилсилоксана (ПДецМС), нанесенным на микрофильтр МФФК в качестве пористой подложки, демонстрирует на 40% более высокую селективность разделения смеси бутан/метан, чем мембрана МДК при температуре 25°C [36]. Представляло интерес оценить про-

ницаемость и разделительные характеристики композиционной мембраны ПДецМС/МФФК при пониженных температурах до 0°C. С этой целью в настоящей работе впервые была изучена проницаемость бутана и метана, а также их смеси через композиционную мембрану ПДецМС/МФФК при температурах 0–60°C. Расширение области измерения до 60°C позволило увеличить достоверность определения величины энергии активации проницаемости углеводородов. Кроме того, впервые были выполнены прямые измерения сорбции метана и бутана в ПДецМС и получены изотермы сорбции метана при давлении до 10 атм и бутана при давлениях до $p/p_0 = 0.9$ при температурах 5, 10 и 35°C.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез ПДецМС

Синтез полидецилметилсилоксана (ПДецМС) проводили по реакции гидросилилирования по методике, подробно изложенной в работе [11] (рис. 1).

Реакционную смесь готовили следующим образом: полиметилгидросилоксан (ПМГС, $M_n = 1900$ г/моль (АВСR, Германия)), 1-децен (94%, Sigma-Aldrich) и 1,7-октадиен (95%, Sigma-Aldrich) в мольном соотношении 10 : 9.4 : 2.6 растворяли в десятикратном избытке изооктана и вводили 0.5 мас. % катализатора Карстеда (комплекс платины (0) 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана в ортоксололе, АВСR, Германия). Полученный раствор перемешивали в течение двух часов при равномерном нагреве до 60°C. Затем к реакционной смеси добавляли 12% мас. раствор ПДМС ($M_n = 25000$ г/моль (Sigma-Aldrich, США)) в изооктане и продолжали перемешивание в течение 1 ч при непрерывном нагреве до 60°C. По истечению данного времени к раствору добавляли 3 мас. % раствор ПМГС в изооктане, причем количество добавленного ПМГС составляло 8 мас. % от исходного количества ПМГС. Дальнейшее перемешивание реакционной смеси продолжали под контролем вязкости на вискозиметре Брукфильда DV2T-RV (Ametek Brookfield, США). Достижение значения вязкости равно 13 МПа с означало приготвление пригодного для получения композиционной мембраны полимерного раствора. Для окончания протекания реакции в полученный раствор полимера вводили ингибитор – диметилмалеат (96%, Sigma-Aldrich, США) – в количестве эквивалентном количеству катализатора Карстеда.

2.2. Получение композиционной мембраны

Композиционные мембраны получали методом кастания, который заключается в протяжке пористой подложки над поверхностью формовочного раствора таким образом, чтобы образовывался мениск, что в целом предотвращает промокание подложки в формовочном раство-

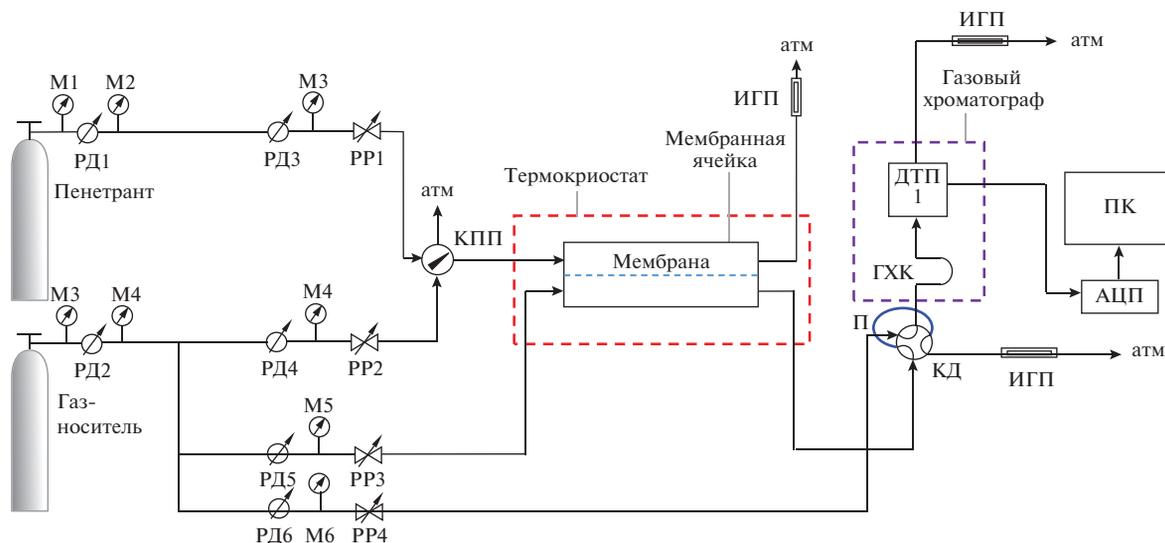


Рис. 2. Схема экспериментальной установки по определению проницаемости смеси: АЦП – аналого-цифровой преобразователь; ДТП – детектор по теплопроводности; ГХК – газохроматографическая колонка; ИГП – измеритель газового потока; КД – кран-дозатор; КПП – кран переключения потока; М – манометр; П – петля; ПК – персональный компьютер; РД – регулятор давления; РР – регулятор расхода.

ре [37]. В качестве пористой подложки была выбрана микрофильтрационная мембрана МФФК-1 (ЗАО “НТЦ Владипор”) с фильтрующим пористым слоем на основе фторопласта Ф42Л, нанесенного на нетканую подложку из лавсана. Перед нанесением селективного слоя пористая подложка была предварительно импрегнирована водой. Методика получения композиционной мембраны ПДецМС/МФФК подробно изложена в работе [38].

2.3. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Поперечные сколы образцов композиционных мембран исследовались при помощи сканирующего электронного микроскопа “Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM” (США). Сколы мембран были получены путем разламывания в среде жидкого азота. С помощью магнетронного напылителя “Cressington 108 auto Sputter Coater” (Великобритания) на поверхность образцов наносился тонкий слой серебра (5–10 нм). Величина ускоряющего напряжения при измерении составляла 15 кЭв. Определение средней толщины селективного слоя, а также поверхностной пористости подложек по полученным микрофотографиям проводилось с помощью программного обеспечения “Gwyddion” (ver. 2.53). Для каждой композиционной мембраны были сделаны 3 микрофотографии поперечного скола с различных областей образца и 5 измерений толщины селективного слоя ПДецМС на каждом из снимков.

2.4. Измерение изотерм адсорбции

Изотермы сорбции метана и бутана на образце ПДецМС получены на гравиметрическом анализаторе сорбции (ХЕМИС-02, Hidden Isochema, Великобритания) при температурах 5, 10 и 35°C и давлениях до 10 атм (для CH_4) или до $p/p_0 = 0.8–0.9$ (для C_4H_{10}). Перед началом измерений образец вакуумировали при температуре 40°C в течение 24 ч. Для учета действующей на образец выталкивающей силы было использовано значение скелетной плотности, определенное при помощи гелиевого пикнометра ($\rho = 0.9540 \pm 0.005 \text{ г/см}^3$). Для определения абсолютной адсорбции было использовано предположение о том, что плотность адсорбата равна плотности жидкого адсорбтива в нормальной точке кипения ($\rho_{\text{CH}_4} = 0.423 \text{ г/см}^3$ и $\rho_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 0.602 \text{ г/см}^3$). Согласно кинетике сорбции, время выхода на стационарное значение массы сорбата не превышало 60 мин. Изотермы сорбции для каждого газа были получены минимум по 3 раза для контроля сходимости результатов. Между каждым измерением образец вакуумировали в течение двух часов при температуре эксперимента. Энтальпию сорбции ΔH_S находили из температурной зависимости определенных коэффициентов растворимости S по:

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{RT}\right). \quad (1)$$

2.5. Измерение проницаемости

Измерение проницаемости метана и н-бутана проводили на лабораторном стенде, позволяющем работать в широком диапазоне температур

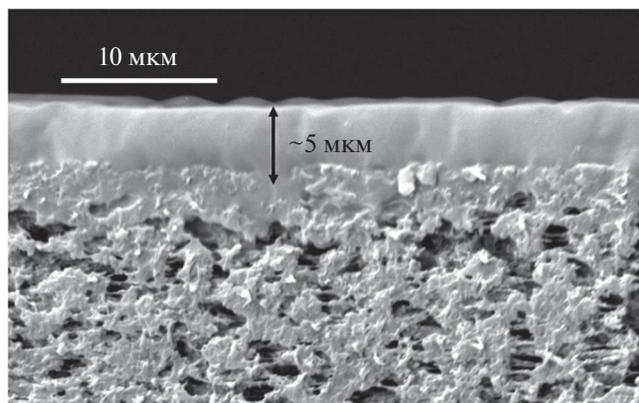


Рис. 3. Микрофотография поперечного скола образца композиционной мембраны ПДецМС/МФФК.

(от -40 до 160°C) (рис. 2). Образец композиционной мембраны закрепляли в диффузионной ячейке, находящейся в ванне термостата, поддерживающей температуру с точностью $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. Исследуемый газ подавали в резервуар мембранной ячейки, скорость потока составляла 2 мл/с . В случае измерения проницаемости бутана была использована смесь $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{He}$ ($35/65$ об. %), поскольку при температуре 0°C и атмосферном давлении чистый бутан начинает конденсироваться. Скорость потока гелия в приемник ячейки составляла 1 мл/с . Помимо проницаемостей индивидуальных газов, также были измерены проницаемости компонентов в смеси $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$ ($35/65$ об. %). Абсолютное давление по обе стороны мембраны было равно атмосферному. Газ, выходящий из приемника, анализировали с помощью газового хроматографа Shimadzu GC-17 (Киото, Япония) с детектором по теплопроводности (ДТП) и капил-

лярной колонкой GS-Tek 8253–5015. Измерения проводили при температурах $0, 25$ и 60°C ; рабочая площадь мембраны составила 3.2 см^2 .

Коэффициент газопроницаемости P определяли по формуле:

$$P_i = \frac{J C_{iK} l}{A p_{\text{атм}} (C_{iH} - C_{iK})}, \quad (2)$$

где J ($\text{см}^3(\text{н.у.})/\text{с}$) – поток газа, выходящий из приемника; l (см) – толщина мембраны; C_{iH} (об. %) – средняя концентрация пенетранта в резервуаре; C_{iK} (об. %) – концентрация пенетранта в пермеате; A (см^2) – рабочая площадь мембраны; $p_{\text{атм}}$ (см рт. ст.) – давление во время эксперимента.

Энергию активации проницаемости E_P находили из температурной зависимости коэффициента газопроницаемости по формуле:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_P}{RT}\right). \quad (3)$$

Идеальная селективность мембраны $\alpha_{\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4}$ определялась через коэффициенты проницаемости чистых газов P_i :

$$\alpha_{\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4} = \frac{P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{P_{\text{CH}_4}}. \quad (4)$$

Селективность мембраны в смеси $\alpha_{\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4}^{\text{mix}}$:

$$\alpha_{\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4}^{\text{mix}} = \frac{P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}^{\text{mix}}}{P_{\text{CH}_4}^{\text{mix}}}, \quad (5)$$

где P_i^{mix} – коэффициент проницаемости газа в смеси.

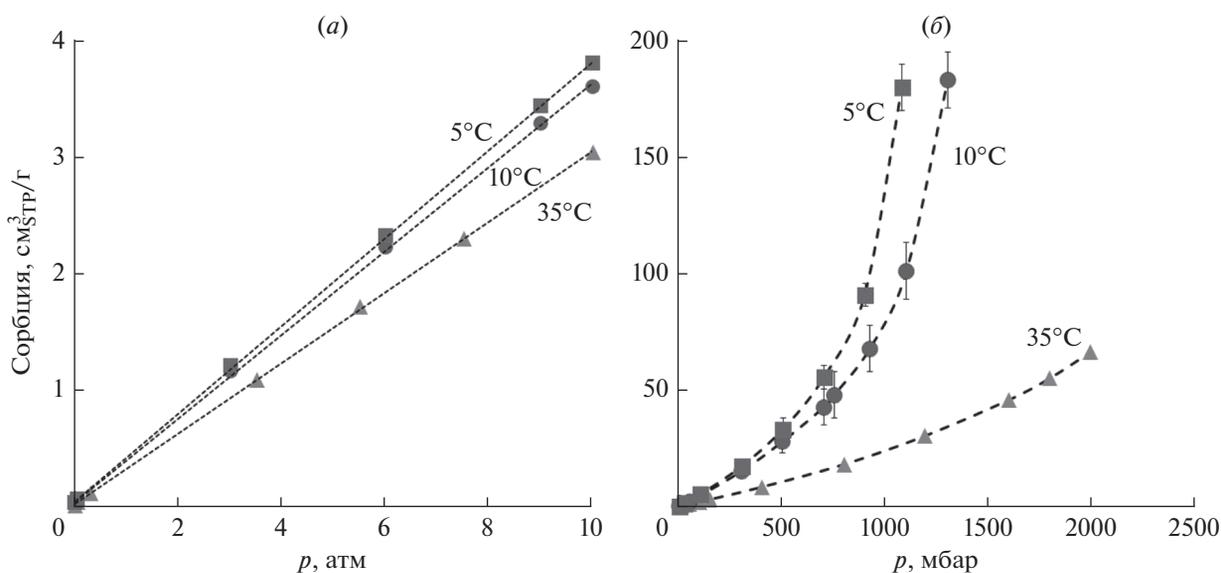


Рис. 4. Изотермы сорбции метана (а) и бутана (б) на ПДецМС при 5, 10 и 35°C .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Сканирующая электронная микроскопия

На рис. 3 представлена микрофотография поперечного скола образца композиционной мембраны ПДецМС/МФФК. Средняя толщина селективного слоя мембраны, рассчитанная по нескольким микрофотографиям, составила $l = 5.0 \pm 0.2$ мкм.

3.2. Изотермы сорбции углеводородов в ПДецМС

Изотермы сорбции метана и бутана при разных температурах для ПДецМС представлены на рис. 4. Понижение температуры приводит к увеличению количества сорбата в полимере для обоих углеводородов.

Как видно из рис. 4а, изотермы сорбции метана линейны при всех изученных температурах в исследованном диапазоне давлений до 10 атм. В то же время, изотермы сорбции бутана в ПДецМС (рис. 4б) нелинейны и вогнуты относительно оси абсцисс, что наблюдалось ранее для системы ПДМС/бутан [31]. При этом, как видно из рис. 5, изотермы сорбции бутана ложатся на одну кривую в координатах зависимости величины сорбции от относительного давления паров бутана. Аналогичные результаты были получены в случае сорбции бутана в ПДМС [31].

Коэффициенты растворимости S , полученные из изотерм сорбции, представлены в табл. 1. В случае н-бутана коэффициенты S определялись по начальному участку изотерм сорбции, на котором наблюдалась линейная зависимость количества сорбата от давления. При понижении температуры с 35 до 5°C сорбционная селективность $\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}^S$, равная отношению коэффициентов растворимости газов, возрастает в 2 раза с 69 до 143.

3.3. Проницаемость композиционной мембраны

В табл. 2 представлены коэффициенты проницаемости композиционной мембраны ПДецМС/МФФК по бутану и селективности бутан/метан при разных температурах как в случае индивидуальных газов, так и для их смеси. Как видно из табл. 2, при уменьшении рабочей температуры с 60 до 0°C коэффициенты проницаемости бутана возрастают в 2.3 раза. При этом коэффициенты проницаемости бутана в смеси в пределах погрешности совпадают с коэффициентами прони-

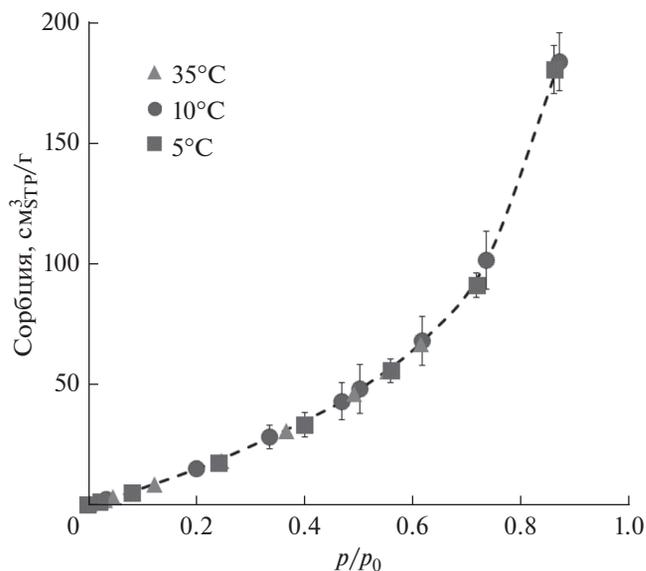


Рис. 5. Изотермы сорбции бутана на ПДецМС при разных температурах в координатах p/p_0 .

цаемости бутана, измеренными по индивидуальному газу. В отличие от бутана, проницаемость метана снижается в 2.8 раза при снижении температуры с 60 до 0°C. Более того, в отличие от бутана, проницаемость метана в мембранах ПДецМС/МФФК выше для смеси, чем для индивидуального газа. Важно отметить, что это различие увеличивается при снижении температуры. Так, при температуре до 0°C коэффициент проницаемости метана в смеси C_4H_{10} (35 об. %)/ CH_4 в 1.7 раза выше соответствующей величины для индивидуального газа (330 и 190 Баррер соответственно).

Идеальная селективность $\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}$ возрастает более, чем в 6 раз с 9.3 до 60 при снижении температуры с 60 до 0°C. В то же время, селективность мембраны в смеси оказывается меньше идеальной селективности. Разница между этими величинами возрастает с понижением температуры. Как видно из табл. 2, селективность разделения смеси при температуре 0°C (32) в два раза ниже идеальной селективности (60). Этот эффект типичен для мембран на основе силиконовых каучуков, что объясняется увеличением проницаемости метана в результате набухания полимера в присутствии бутана [32, 39].

Таблица 1. Коэффициенты растворимости алканов в ПДецМС

Температура, °C	Коэффициент растворимости S , 10^{-2} см ³ /(см рт.ст. см ³)		Селективность по сорбции $\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}^S$
	CH ₄	C ₄ H ₁₀	
5	0.44	63	143
10	0.42	57	136
35	0.35	24	69

Таблица 2. Проницаемость и селективность композиционной мембраны ПДецМС/МФФК при разных температурах

Температура, °С	P_{CH_4} , Баррер		$P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$, Баррер		$\alpha_{\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4}$	
	индивидуальный газ	смесь	индивидуальный газ	смесь	индивидуальный газ	смесь
0	190 ± 10	330 ± 20	11 400 ± 500	11 200 ± 500	60	34
25	300 ± 20	380 ± 20	6700 ± 300	6300 ± 300	22	16.5
60	530 ± 20	570 ± 20	4900 ± 200	4750 ± 200	9.3	8.3

Таблица 3. Энергии активации диффузии, проницаемости и энтальпия сорбции метана и бутана в мембранах ПДецМС, ПДМС и МДК

	ПДецМС/МФФК		ПДМС [31, 32]		МДК* [33]	
	CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₄	C ₄ H ₁₀
ΔH_S , кДж/моль	-5.5 ± 0.2	-23.8 ± 0.5	-5.8 ± 0.3	-23.0 ± 0.5	-8.4	-23.4
E_D , кДж/моль	18.6 ± 0.5	13.1 ± 0.5	12.6 ± 0.7	17 ± 3	14.7	15.9
E_P , кДж/моль	13.1 ± 0.5	-10.7 ± 0.5	6.8 ± 0.6	-7 ± 2	6.3	-7.5

* МДК – газоразделительная композиционная мембрана (ЗАО “НТЦ Владипор”) с селективным слоем на основе ПДМС.

Как видно из табл. 2, коэффициент проницаемости бутана для мембраны из ПДецМС при 25°С составляет 6700 Баррер, что в 2.4 раза ниже соответствующего значения для ПДМС (16000 Баррер [32]). Однако величина идеальной селективности $\alpha_{\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4}$ для мембраны ПДецМС, равная 22, в полтора раза выше, чем для ПДМС (14.8 [32]). Это различие возрастает до двух раз при снижении температуры с 25 до 0°С (60 для ПДецМС и 32 для ПДМС [22]), что определяется, прежде всего, существенным различием значений селективности сорбции α_S . Так, оцененные из энтальпии сорбции величины $\alpha_{\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4}^S$ для ПДецМС (табл. 3) и ПДМС [33] при 0°С составляют 170 и 95 соответственно.

На рис. 6 представлены зависимости проницаемости газов и селективности от температуры. Как видно из рис. 6а, с уменьшением температуры коэффициент проницаемости бутана в ПДецМС растет, а коэффициент проницаемости метана – падает. Такая температурная зависимость коэффициента проницаемости бутана обусловлена существенным ростом его коэффициента растворимости, преобладающим над уменьшением коэффициента диффузии. В то же время, с уменьшением температуры коэффициент диффузии метана падает быстрее, чем растет его сорбция, и, как следствие, проницаемость мембраны по метану падает.

Из экспериментальных данных были также определены энергии активации проницаемости

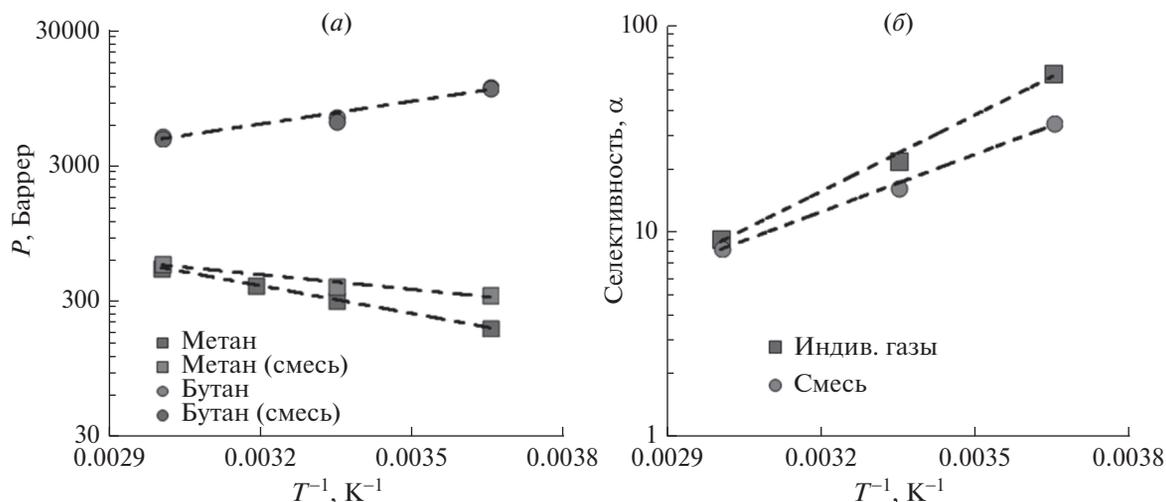


Рис. 6. График зависимости логарифмов коэффициента проницаемости метана и бутана (а) и селективности (б) от обратной температуры в случае однокомпонентной и двухкомпонентной C₄H₁₀/CH₄ (35/65 об. %) смеси.

E_p и энтальпия сорбции ΔH_S для метана и бутана в ПДецМС, представленные в табл. 3. Здесь же приведены энергии активации диффузии E_D , рассчитанные как разница между E_p и ΔH_S . Как видно из табл. 3, для всех мембран на основе полисилоксанов энергия активации проницаемости бутана отрицательна, а метана — положительна ($P_{C_4H_{10}}$ растет с понижением температуры, а $P_{C_4H_8}$ — падает).

Представленные в табл. 3 энергии активации проницаемости и диффузии, а также теплоты сорбции для бутана в случае мембран МДК и ПДМС довольно близки. Разница заметна только в величинах ΔH_S и E_D в случае метана, однако результирующая величина E_p для обеих мембран в пределах погрешности совпадает.

Для ПДецМС энтальпия сорбции бутана близка к величинам, полученным для ПДМС и МДК. Этого следовало ожидать, так как изотермы сорбции бутана в координатах относительного давления также ложатся на одну кривую (рис. 5), как и в случае ПДМС [31]. Энергия активации диффузии метана в ПДецМС, однако, оказывается больше, то есть с понижением температуры коэффициент диффузии метана в ПДецМС должен снижаться быстрее, чем в мембранах ПДМС и МДК. Немного меньшее значение имеет величина E_D и для бутана в ПДецМС по сравнению с ПДМС и МДК. Таким образом, именно за счет разницы в энергиях активации диффузии, при понижении температуры наблюдается более резкое снижение коэффициента проницаемости метана, большее возрастание коэффициента проницаемости бутана и, соответственно, рост селективности проницаемости бутан/метан для ПДецМС по сравнению с ПДМС и МДК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследованы газотранспортные характеристики композиционной мембраны ПДецМС/МФФК в диапазоне температур 0–60°C. Согласно данным СЭМ, толщина селективного слоя ПДецМС составляет 5 мкм. При понижении температуры коэффициент проницаемости композиционной мембраны по бутану растет, а коэффициент проницаемости метана снижается в соответствии с величинами энергий активации проницаемости, равными $E_p = -10.7$ кДж/моль и $E_p = 13.1$ кДж/моль для бутана и метана соответственно.

Величина идеальной селективности проницаемости бутан/метан $\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}$ при 25°C для мембраны ПДецМС, равная 22, в полтора раза выше, чем для ПДМС (14.8 [32]). Это различие возрастает до двух раз при снижении температуры с 25 до 0°C (60 для ПДецМС и 32 для ПДМС [32]), что определяется, прежде всего, существенным различием значений селективности сорбции α_S . Так,

оцененные из энтальпии сорбции величины $\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}^S$ для ПДецМС и ПДМС при 0°C составляют 170 и 95, соответственно.

Из данных прямых измерений изотерм сорбции метана и бутана в ПДецМС при различных температурах и результатов измерения температурных зависимостей проницаемости этих газов через композиционную мембрану ПДецМС/МФФК были рассчитаны величины теплот сорбции, ΔH_S , и энергии активации проницаемости, E_p , метана и бутана в ПДецМС. Энергии активации диффузии, E_D , метана и бутана были оценены по разнице этих параметров температурных зависимостей ($E_D = E_p - \Delta H_S$). Показано, что энергия активации диффузии метана в ПДецМС выше, чем в случае мембран ПДМС и МДК, в то время как энергия активации диффузии бутана — меньше. Это объясняет более резкое увеличение селективности проницаемости бутан/метан для ПДецМС по сравнению с ПДМС и МДК при снижении температуры измерения.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eder L.V., Provornaya I.V., Filimonova I.V.* // Geography and Nat. Res. 2019. V. 40. № 1. P. 9–14.
2. *Gomes A.C.S., Shcherba V.A., Vorobyev, K.A., Chekushina T.V.* // Proceed. of the 5th Inter. Conf. on Constr., Arch. and Tech. Safety, Springer, Cham, 2022. P. 442–452.
3. *Буренина И.В., Мухаметьянова Г.З.* // Электронный научный журн. Нефтегазовое дело. 2015. № 3. С. 524–542.
4. *Озерский А.В., Никитин А.В., Зимин Я.С., Савченко В.И., Седов И.В., Арутюнов В.С.* Журн. прикладной химии. 2021. Т. 94(7). С. 874–881.
5. *Ильина М.Н.* // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2007. Т. 310. № 2. С. 167–171.
6. *Scholes C.A., Stevens G.W., Kentish S.E.* // Fuel. 2012. V. 96. P. 15–28.
7. *Baker R.W., Lokhandwala K.* // Ind. & Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. № 7. P. 2109–2121.
8. *Yang J., Vaidya M.M., Duval S.A., Hamad F.* Polymer-Based Membranes for C3+ Hydrocarbon Removal from Natural Gas. 2022.
9. *Baker R.W., Low B.T.* // Macromolecules. 2014. V. 47. № 20. P. 6999–7013.
10. *Schultz J., Peinemann K.V.* // J. Membr. Sci. 1996. V. 110. № 1. P. 37–45.
11. *Borisov I.L., Grushevenko E.A., Anokhina T.S., Bakhitin D.S., Levin I.S., Bondarenko G.N., Volkov V.V., Volkov A.V.* // Mater. Tod. Chem. 2021. V. 22. P. 100598.

12. Yang J., Vaidya M.M., Harrigan D.J., Duval S.A., Hamad F., Bahamdan A.A. // Sep. and Pur. Tech. 2020. V. 242. P. 116774.
13. Безгин Д.А., Белов Н.А., Никифоров Р.Ю., Тебенева Н.А., Ямпольский Ю.П., Музафаров А.М. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 1. С. 32–41.
14. Cai W., Xie J., Luo J., Chen X., Wang M., Wang Y., Li J. // Separations. 2022. V. 9. № 3. P. 64.
15. Грушевенко Е.А., Борисов И.Л., Волков А.В. // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 5. С. 571–590.
16. Mushardt H., Müller M., Shishatskiy S., Wind J., Brinkmann T. // Membranes. 2016. V. 6. № 1. P. 16.
17. Ушаков Н.В., Финкельштейн Е.Ш., Грушевенко Е.А., Волков В.В., Борисов И.Л. // Журн. прикладной химии. 2020. Т. 93. № 11. С. 1543–1552.
18. Merkel T.C., Freeman B.D., Spontak R.J., He Z., Pinnau I., Meakin D., Hill A.J. // Science. 2002. V. 296. № 5567. P. 519–522.
19. Yave W., Shishatskiy S., Abetz V., Matson S., Litvinova E., Khotimskiy V., Peinemann K.V. // Macromol. Chem. and Phys. 2007. V. 208. № 22. P. 2412–2418.
20. Matson S.M., Litvinova E.G., Chernikov V.K., Bondarenko G.N., Khotimskiy V.S. // Polymer. 2021. V. 236. P. 124308.
21. Markova S.Y., Pelzer M., Shalygin M.G., Vad T., Gries T., Teplyakov V.V. // Sep. and Pur. Tech. 2021. V. 278. P. 119534.
22. Маркова С.Ю., Пелзер М., Шалыгин М.Г. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 6. С. 477–484.
23. Thomas S., Pinnau I., Du N., Guiver M.D. // J. Membr. Sci. 2009. V. 333. № 1–2. P. 125–131.
24. Thomas S., Pinnau I., Du N., Guiver M.D. // J. Membr. Sci. 2009. V. 338. № 1–2. P. 1–4.
25. Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Borisov I.L., Petukhov D.I., Bermeshev M.V., Volkov A.V., Finkelshtein E.S. // Macromol. Rap. Comm. 2019. V. 40. № 20. P. 1900206.
26. Alentiev D.A., Egorova E.S., Bermeshev M.V., Staranikova L.E., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Gribanov P.S., Nechaev M.S., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.S. // J. Mat. Chem. A. 2018. V. 6. № 40. P. 19393–19408.
27. Fakhar A., Sadeghi M., Dinari M., Lammertink R. // J. Nat. Gas Sci. and Eng. 2022. V. 98. P. 104356.
28. Khosravi A., Sadeghi M., Banadkahi H.Z., Talakesh M.M. // Ind. & Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. № 5. P. 2011–2021.
29. Nunes S.P., Peinemann K.V. Membrane technology: in the chemical industry. John Wiley & Sons: 2001. 314 p.
30. Bernardo P., Drioli E., Golemme G. // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. № 10. P. 4638–4663.
31. Raharjo R.D., Freeman B.D., Sanders E.S. // J. Membr. Sci. 2007. V. 292. № 1–2. P. 45–61.
32. Raharjo R.D., Freeman B.D., Paul D.R., Sarti G.C., Sanders E.S. // J. Membr. Sci. 2007. V. 306. № 1–2. P. 75–92.
33. Zhmakin V.V., Teplyakov V.V. // Sep. and Pur. Tech. 2017. V. 186. P. 145–155.
34. Merkel T.C., Bondar V.I., Nagai K., Freeman B.D., Pinnau I. // J. Pol. Sci. Part B: Pol. Phys. 2000. V. 38. № 3. P. 415–434.
35. Baker R.W., Wijmans J.G. Membrane separation of organic vapors from gas streams. CRC Press, Boca Raton, FL, 1994. P. 353–397.
36. Grushevenko E.A., Borisov I.L., Knyazeva A.A., Volkov V.V., Volkov, A.V. // Sep. and Pur. Tech. 2020. V. 241. P. 116696.
37. Borisov I.L., Bakhtin D.S., Luque-alled J.M., Rybakova A., Makarova V., Foster A.B., Harrison W., Volkov V.V., Polevaya V., Gorgojo P., Prestat E., Budd P.M., Volkov A.V. // J. Mat. Chem. A. 2019. V. 7. № 11. P. 6417–6430.
38. Brunetti A., Zito P.F., Borisov I., Grushevenko E., Volkov V., Volkov A., Barbieri G. // Fuel Proc. Tech. 2020. V. 210. P. 106550.
39. Pinnau I., He Z. // J. Membr. Sci. 2004. V. 244. № 1–2. P. 227–233.

A Thin-Film Composite Membrane Based on Polydecylmethylsiloxane for Hydrocarbon Mixtures Separation at Reduced Temperatures

S. E. Sokolov^{1, *}, E. A. Grushevenko¹, V. V. Volkov¹, I. L. Borisov¹,
S. Yu. Markova¹, M. G. Shalygin¹, and A. V. Volkov¹

¹Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

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

In this work, pure and mixed gas n-butane and methane permeability in thin-film composite membrane PDecMS/MFFK were reported for the first time at temperatures from 0 to 60°C. According to SEM images, thickness of selective layer was 5 μm. It was shown that butane permeability and ideal selectivity $\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}$ increased as temperature decreased. Thus, butane permeability was 11400 Barrer at 0°C. It is important to emphasize that ideal butane/methane selectivity of PDecMS/MFFK membrane, equal to 60 at 0°C, was two times higher than those for MDK and PDMS membrane (27 and 32, respectively). This was primarily due to the difference in sorption selectivity α^S of these polymers. Thus, the values of $\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}^S$ estimated from enthalpy of sorption at 0°C were 170 and 95 for PDecMS and PDMS, respectively. In addition, difference in diffusion activation energies of methane in PDecMS, PDMS, and MDK provides a sharper increase in butane permeability and butane/methane selectivity for PDecMS compared to PDMS and MDC with decreasing temperature. In mixed-gas conditions (C₄H₁₀ (35 vol. %)/CH₄), butane/methane permeability selectivity of PDecMS/MFFK membrane dropped to 34, which is typical for membranes based on polysiloxanes.

Keywords: thin-film composite membrane, polydecylmethylsiloxane, sorption, permeability, methane, n-butane hydrocarbon mixtures