

## МЕМБРАННО-АБСОРБЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ЭТИЛЕНА ИЗ СМЕСИ С ЭТАНОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН МДК-3

© М. И. Костяная<sup>1</sup>, С. Д. Баженов<sup>1</sup>, В. П. Василевский<sup>1</sup>, С. А. Легков<sup>1</sup>,  
А. В. Никитин<sup>2</sup>, И. В. Седов<sup>2</sup>, А. В. Волков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,  
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

<sup>2</sup> Институт проблем химической физики РАН,  
142432, г. Черноголовка Московской обл., пр. Академика Семенова, д. 1  
E-mail: marille@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 10 июля 2019 г.

После доработки 29 сентября 2019 г.

Принята к публикации 21 ноября 2019 г.

*Разделение смесей олефин/парафин представляет собой важную технологическую задачу. Привлекательной альтернативой традиционным энергозатратным методам криогенной дистилляции является использование мембранного контактора газ–жидкость. Настоящая работа посвящена выделению этилена из его смеси с этаном с соотношением компонентов соответственно 19/81 об% с использованием водного раствора азотнокислого серебра в качестве селективного абсорбента этилена в лабораторном плоскорамном мембранном модуле, оснащённом промышленной композиционной мембраной марки МДК-3 с селективным слоем на основе силиконового каучука. Рассмотрено влияние скоростей подачи абсорбента и газовой смеси на остаточное содержание этилена в смеси. Показано, что в ходе длительных экспериментов тонкий селективный слой мембраны сохраняет эффективные свойства, обеспечивая высокие массообменные характеристики и предотвращая проникновение абсорбента в пористую структуру подложки мембраны.*

Ключевые слова: олефин/парафин; выделение этилена; мембранный контактор газ–жидкость; мембранная абсорбция; нитрат серебра

DOI: 10.1134/S0044461819130140

Одной из важных задач нефтехимической промышленности является выделение олефинов из смесей с парафинами, поскольку олефины представляют собой исходное сырьё для производства ряда химических соединений и полимеров, таких как амины, альдегиды, спирты, циклоалкены и полиолефины, из которых наибольшей важностью обладают полиэтилен, полипропилен и полиметилпентен [1, 2].

Традиционной технологией, которая применяется для разделения олефинов и парафинов, является криогенная дистилляция. В связи с близостью температур кипения разделяемых компонентов ( $\Delta T_{\text{кип}} = 14.7$  и  $5.6^\circ\text{C}$  для смеси этилен/этан и пропилен/пропан соответственно) разделение необходимо проводить при пониженных температурах ( $-30^\circ\text{C}$ ), повышен-

ных давлениях (20–30 атм) и в колоннах с большим количеством тарелок, что целесообразно только для потоков, содержащих большое количество олефинов, например выходных потоков крупномасштабных установок каталитического крекинга. Существуют также такие методы, как экстрактивная дистилляция и физическая адсорбция, но они столь же дорогостоящи и энергозатратны [3].

В связи с этим идет поиск альтернативных решений, и в последнее время для разделения смесей олефин/парафин широко изучаются мембранные процессы [4–7], в том числе с использованием мембранных контакторов газ–жидкость [8–14]. Следует отметить, что исследование возможностей применения мембранных контакторов для разделения олефинов/парафинов долгое время не теряет актуальности, хотя

первые работы на эту тему относятся к 90-м годам прошлого столетия [15–18].

Процесс абсорбции/десорбции в данном случае протекает в мембранном газожидкостном модуле (контакторе) — аппарате для осуществления процесса разделения и химического поглощения олефинов, в котором мембрана выступает в качестве границы раздела двух фаз. Такая реализация процесса обладает значительными преимуществами:

- компактность благодаря плотной упаковке мембран в модуле и высокой удельной площади поверхности;

- повышенная гибкость процесса за счет независимого регулирования скоростей газовых и жидкостных потоков в широких пределах;

- гибкость управления процессом и простота масштабирования благодаря модульной природе контактора;

- из-за отсутствия прямого взаимодействия газа и жидкости нет необходимости разделять две фазы на выходе из аппарата, при этом отсутствует капельный унос абсорбционной жидкости и ее вспенивание.

Движущей силой процесса мембранной абсорбции этилена является разность парциальных давлений этилена с разных сторон мембраны. Высокая селективность выделения этилена из углеводородных газов обеспечивается их химическим взаимодействием с образованием  $\pi$ -комплекса с активным компонентом абсорбционной жидкости [19], в качестве которой обычно применяются растворы солей переходных металлов, чаще всего серебра [20–22].

В нефтепереработке на сухие газы крекинга и других вторичных процессов приходится от 5 до 20 об% сырья. Нефтезаводские газы образуются в термических и каталитических процессах переработки нефтяного сырья и содержат широкий набор газов, в том числе непредельные углеводороды (от этилена до бутиленов). Концентрация олефинов в составе этих газов составляет менее 20 об% [23].

Целью данной работы являлось разделение смеси олефин/парафин с относительно низкой концентрацией олефинов на примере смеси этилен/этан с соотношением компонентов 19/81 об% мембранно-абсорбционным методом в мембранном контакторе с применением промышленных российских мембран, а также исследование устойчивости мембран в абсорбенте после длительного эксперимента.

### Экспериментальная часть

Для успешной реализации мембранно-абсорбционного процесса выделения этилена из углеводород-

ных газовых сред критически важным является способность мембраны обладать барьерными свойствами по отношению к абсорбентам олефинов, поскольку известно, что проникновение жидкого абсорбента в структуру мембраны и заполнение ее транспортных пор негативно влияют на эффективность процесса массопереноса в мембранно-абсорбционных системах [24]. С этой точки зрения для осуществления данного процесса был выбран композиционный тип мембраны с тонким непористым селективным слоем, предотвращающим проникновение абсорбента в пористую структуру мембраны-подложки, обеспечивающей ее механическую прочность. Были использованы промышленные плоские композиционные мембраны марки МДК-3\* (ЗАО НТЦ «Владипор»), представляющие собой пористый полимерный пленочный материал на основе фторопласта Ф42Л на нетканой лавсановой подложке с тонким разделительным слоем на основе кремнийорганических полимеров. Достоинствами выбранной мембраны является сравнительно широкий температурный диапазон ее применимости (до 80°C), а также химическая устойчивость (диапазон pH — от 2 до 8), что важно, поскольку абсорбенты олефинов на основе водных растворов солей переходных металлов являются достаточно агрессивными химическими агентами.

Абсорбционная жидкость представляла собой 3.5 М водный раствор нитрата серебра (марка х.ч., содержание AgNO<sub>3</sub> 99.9%, Химмед, Россия). Такая концентрация абсорбента была выбрана, поскольку 3.5 М раствор AgNO<sub>3</sub> широко распространен в практике разделения предельных и непредельных углеводородов [19, 20, 25].

В качестве модельной смеси газов использовалась смесь этилен/этан с содержанием компонентов соответственно 19/81 об%.

*Характеризация морфологии мембран.* Поперечный скол мембран, а также их поверхность после проведения экспериментов исследовались методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа Hitachi TableTop Microscope TM 3030 Plus, оборудованного высокочувствительным низковакуумным детектором вторичных электронов (Hitachi High Technologies America Inc., USA); ускоряющее напряжение составляло 15 кВ. Микроскоп также был оборудован детектором Bruker Silicon Drift Detector (SDD), который позволял проводить анализ энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) образцов мембран. Для анализа полученных

\* <http://www.vladipor.ru/catalog/&cid=008> / сайт компании «Владипор», 2019.

данных использовалось программное обеспечение Bruker Quantax 70. Перед съемкой проводили напыление частиц золота размером 5 нм в вакууме.

Поверхность мембран также была исследована с помощью оптической микроскопии с использованием микроскопа Микромед Р-1, оснащенного камерой HiROCAM MA 88-300. Изображения обрабатывались с помощью программного обеспечения TSView.

*Характеризация газотранспортных свойств.* Была исследована газопроницаемость мембраны МДК-3 по ряду чистых газов:  $N_2$ ,  $O_2$ , He,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $CH_4$ ,  $C_4H_{10}$ . Исследование провели на работающей по манометрическому методу (переменное давление/постоянный объем подмембранного пространства) автоматизированной высокоточной установке по определению газотранспортных свойств полимерных материалов HZG Gas and Vapour Permeability Test Unit (Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Geesthacht, Германия). Эксперименты проводили при температуре  $30.0 \pm 0.1^\circ C$  и давлении газа, подаваемого на мембрану, 0.2–0.8 бар. Газопроницаемость ( $P/l$ ) выражалась в единицах  $m^3(\text{н.у.})/(m^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})$ . Идеальная селективность определялась как отношение величин газопроницаемости индивидуальных газов [ $\alpha = (P/l)_1/(P/l)_2$ ].

*Определение барьерных свойств мембраны по отношению к абсорбенту.* Были проведены эксперименты по обнаружению гидродинамического потока абсорбента через мембрану при повышенных давлениях с применением установки для определения протекания жидкостей через полимерные пленки. Образец мембраны помещался в ячейку для продавливания жидкостей, во внутреннее пространство ячейки над мембраной наливали абсорбционную жидкость (водный раствор  $AgNO_3$  концентрацией  $3.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ), после чего над жидкостью создавали гелием избыточное давление 5 бар. Температура эксперимента составляла  $30 \pm 1^\circ C$ .

*Определение устойчивости мембраны в абсорбенте.* Поскольку в качестве абсорбента этилена используется водный раствор нитрата серебра, который является достаточно агрессивным химическим агентом, применяемые мембраны должны обладать высокой стойкостью в среде выбранной абсорбционной жидкости. Химическая устойчивость полимерного материала селективного слоя мембраны МДК-3 была изучена методом ИК-спектроскопии с применением вакуумного ИК-Фурье-спектрометра IFS-Bruker 66/Vs в режиме отражения на приставке с кристаллом ZnSe (100 сканов, разрешение  $4 \text{ см}^{-1}$ ). Измерения проводили в интервале  $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$  и далее обрабатывали с помощью программного обеспечения

OPUS 6.0 (Bruker). Для исследования химической устойчивости образец мембраны МДК-3 помещали в герметичную непрозрачную емкость с раствором нитрата серебра в дистиллированной воде концентрацией  $3.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  и выдерживали в течение 3 мес, затем образец извлекали, промывали дистиллированной водой и сушили, после чего регистрировали ИК-спектр.

*Мембранно-абсорбционное выделение этилена.* Данная работа сосредоточена на изучении абсорбции этилена из модельной смеси с этаном; для осуществления этого процесса была разработана экспериментальная установка, схема которой показана на рис. 1.

Плоскую мембрану МДК-3 с рабочей площадью  $189 \text{ см}^2$  устанавливали в мембранный модуль — абсорбер, обладающий известной прямоугольной геометрией газового и жидкостного каналов. Перед началом работы термостатированную емкость ТЕ заполняли абсорбционной жидкостью с заранее заданной концентрацией активного компонента — водным раствором нитрата серебра концентрацией  $3.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  и объемом 500 мл. Термостат рубашки ТЕ заполняли дистиллированной водой. Затем включали электропитание и термостат рубашки ТЕ. Температурный режим термостата рубашки ТЕ составлял  $20^\circ C$ . Одновременно с термостатом включали привод мешалки ПМ для полного перемешивания абсорбционной жидкости. В ходе проведения экспериментальных исследований температура мембранного абсорбера составляла  $20^\circ C$ . Газовую линию продували инертным газом (азотом). Затем включали насос Н и осуществляли прокачку абсорбционной жидкости. Расходный режим прокачки определяли предварительной калибровкой насоса Н по истечению жидкости. Температурный профиль жидкостного контура контролировали по показаниям датчика температуры ДТ. Исходную углеводородную газовую смесь, представляющую собой модельную смесь этилен/этан с концентрацией этилена 19 об%, из баллона Б через редуктор Р с давлением на выходе 2 бар и регулятор расхода газа РРГ направляли в газовый тракт блока мембранного абсорбера. Начальный объем газовой смеси составлял 400 мл. Путем регулировки подаваемого от РРГ газового потока устанавливали требуемый расход газовой смеси через газовый тракт мембранного абсорбера. Регулировкой дроссельного вентиля Др устанавливали давление в газовом тракте мембранного абсорбера на уровне 0.5 бар (изб.) с целью предотвращения разгерметизации мембранного абсорбера и предотвращения механической деструкции мембраны МДК-3. Разделяемую газовую смесь после отбора проб на анализ состава через кран К1

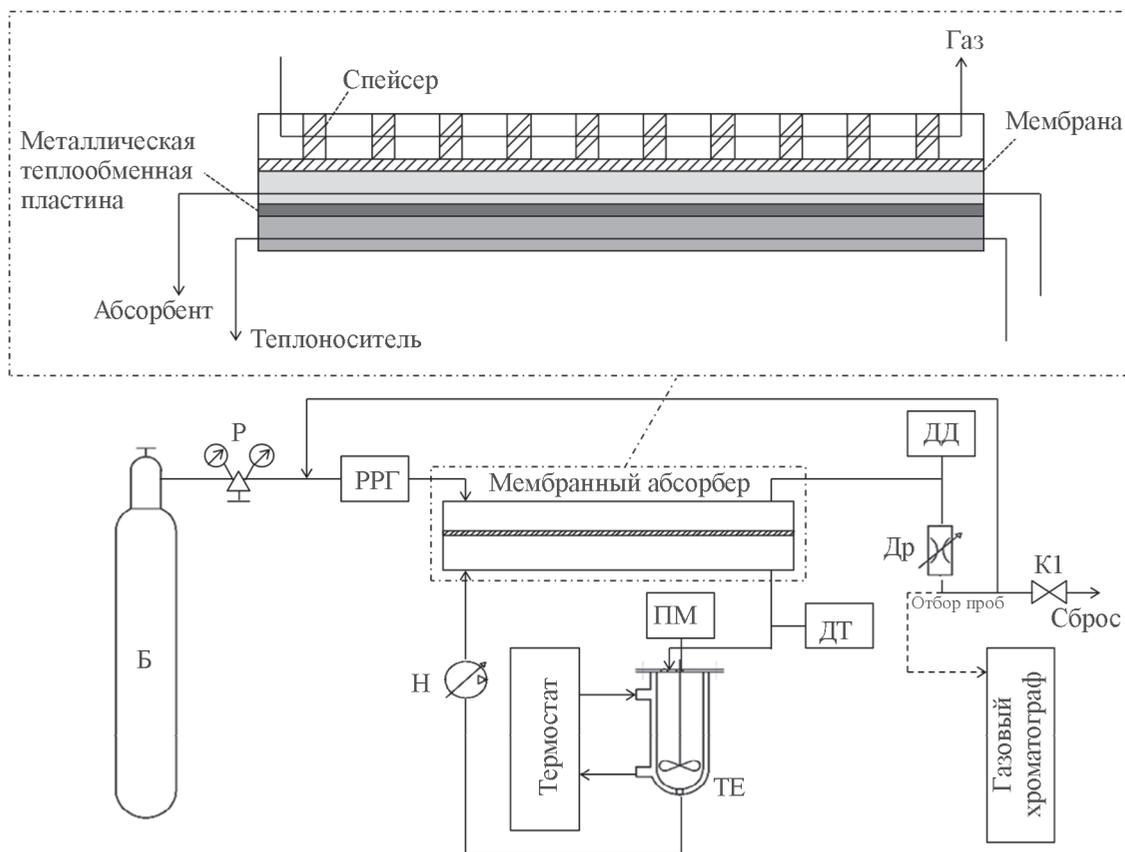


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для мембранно-абсорбционного процесса выделения олефинов из углеводородных газовых сред.

Б — баллон с углеводородной газовой смесью, Р — газовый редуктор, РРГ — регулятор расхода газа, ДД — датчик давления, Др — вентиль дроссельный, Н — насос перистальтический, ПМ — привод мешалки, Т — теплообменник, ТЕ — термостатированная емкость, К1 — кран сброса газовой смеси, ДТ — датчик температуры.

сбрасывали в вытяжную систему. Далее выводили на стационарный режим работу замкнутой жидкостной магистрали.

В процессе экспериментальных исследований мембранно-абсорбционного процесса выделения этилена из его смеси с этаном осуществляли контроль параметров процесса (температурный режим мембранного абсорбера, расход разделяемой газовой смеси, расход абсорбционной жидкости), а также содержания этилена в очищенной газовой смеси.

Пробы очищенной газовой смеси отбирали с 15-минутным интервалом для осуществления анализа и контроля состава с применением газового хроматографа Хроматэк Газохром-2000 (ЗАО СКБ «Хроматэк»), оснащенного детектором по теплопроводности.

Анализ проводился на насадочной колонке длиной 6 м и внутренним диаметром 2 мм, наполненной 20%-ным гептадеканом на диатомитовом носителе

(фракция 0.25–0.5 мм). Параметры газовой хроматографии: температура детектора — 160°C, температура колонки — 50°C. Объем пробы составлял 0.5 мл.

По окончании проведения экспериментальных исследований прекращали подачу углеводородной газовой смеси в газовую магистраль, осуществляли сброс газа в мембранном абсорбере до атмосферного давления через кран К1, останавливали работу насоса Н и прекращали циркуляцию абсорбционной жидкости. Продуvalи газовые магистрали инертным газом (азотом) и отключали электропитание всех составляющих компонентов установки.

### Обсуждение результатов

*Морфология мембран.* На рис. 2 приведено изображение поперечного скола исходной мембраны МДК-3, полученное методом сканирующей электронной микроскопии. Селективный слой мембраны составляет ~3 мкм.

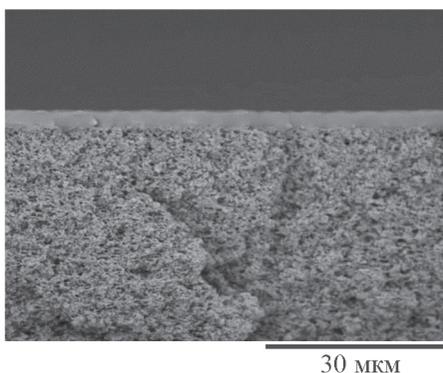


Рис. 2. Изображение поперечного скола исходной мембраны МДК-3, полученное методом сканирующей электронной микроскопии, увеличение 2000.

*Газотранспортные характеристики мембраны.* Результаты изучения газопроницаемости мембраны МДК-3 представлены в таблице.

Как видно из данных таблицы, мембрана МДК-3 характеризуется высокой проницаемостью по углеводородам, высокой идеальной селективностью  $C_4H_{10}/CH_4$  и практически одинаковой проницаемостью этилена и этана. Таким образом, можно считать, что в процессе мембранной абсорбции транспорт через мембрану смеси этилена и этана не будет приводить к преимущественной проницаемости одного из компонентов в материале селективного слоя мембраны. Этот факт не играет большой роли, поскольку высокая селективность извлечения этилена в мембранно-абсорбционном процессе обусловлена его растворением в химических абсорбентах на основе водных растворов солей серебра. Однако эти данные важны для понимания закономерностей общего массопереноса в мембранно-абсорбционном модуле.

Идеальная селективность  $O_2/N_2$ , равная 2.2, характерна для силиконовых каучуков. Это свидетельствует о том, что селективный кремнийорганический слой мембраны бездефектен, что, как ожидается, может обеспечить отсутствие проникновения жидкого абсорбента в поры подложечного слоя композиционной мембраны.

Для более полной характеристики была также исследована газопроницаемость мембраны МДК-3 и по другим парам газам (см. таблицу). Мембрана перспективна в том числе для задач разделения воздуха, получения технического азота и обогащенного кислородом газа, выделения  $CO_2$  из дымовых газов с целью предотвращения его выброса в атмосферу, выделения  $CO_2$  из природного газа, выделения гелия из природного газа.

*Барьерные свойства мембраны по отношению к абсорбенту.* В качестве абсорбционной жидкости в работе применялся 3.5 М водный раствор нитрата серебра. Отсутствие гидродинамического потока выбранного абсорбента через мембрану было подтверждено экспериментами по определению протекания жидкостей через полимерные мембраны при повышенных давлениях. Периодический контроль приемника пермеата в течение 300 ч эксперимента показал, что гидродинамический поток выбранной абсорбционной жидкости отсутствует. Избыточное давление составляло 5 бар.

*Устойчивость мембраны в абсорбенте.* ИК-спектр селективного кремнийорганического слоя мембраны, контактировавшей с абсорбентом, идентичен спектру исходной мембраны (рис. 3). Это свидетельствует о химической устойчивости мембраны в жидком абсорбенте на основе водного раствора азотнокислого серебра.

Газопроницаемость и селективность мембраны МДК-3

Газ	Газопроницаемость, $m^3(н.у.)/(m^2 \cdot ч \cdot бар)$	Пара газов	Селективность
$O_2$	0.31	$C_2H_4/C_2H_6$	0.9
$N_2$	0.15	$C_4H_{10}/CH_4$	32.9
$CO_2$	1.6	$O_2/N_2$	2.2
$CH_4$	0.46	$CO_2/N_2$	11.5
$C_4H_{10}$	16.8	$CO_2/CH_4$	3.6
He	0.21	He/ $CH_4$	0.5
$C_2H_6$	1.24		
$C_2H_4$	1.12		

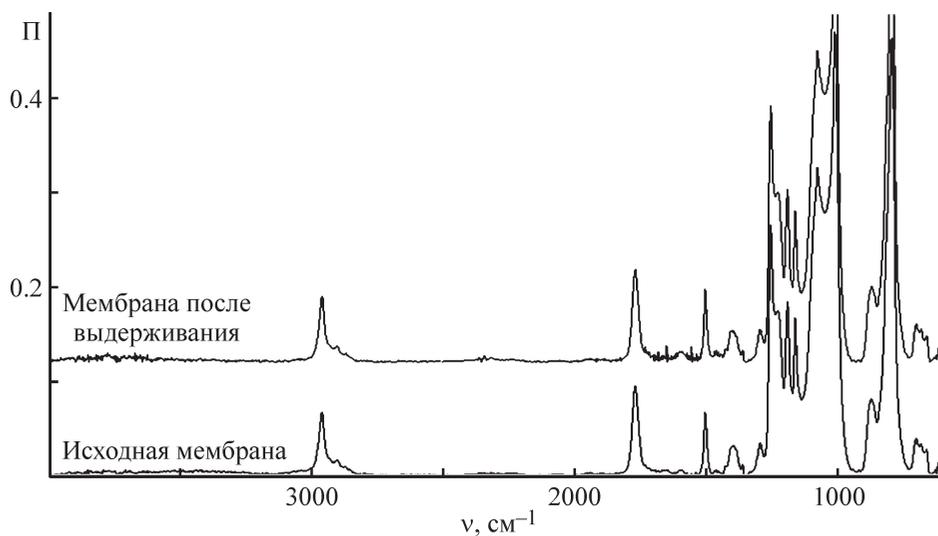


Рис. 3. ИК-спектры селективного слоя мембраны МДК-3 до и после 3 мес выдерживания в водном растворе нитрата серебра концентрацией  $3.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

Таким образом, выбранная промышленная мембрана МДК-3, обладая высокими газотранспортными характеристиками, обеспечивает контакт между разделяемой газовой смесью и абсорбционной жидкостью при отсутствии смешения газовой и жидкой фаз при рабочих давлениях процесса (0–2 бар).

*Мембранно-абсорбционное выделение этилена.* При использовании воды без активного компонента снижения содержания этилена в смеси не наблюда-

ется; добавление же активного компонента — нитрата серебра в раствор приводит к снижению концентрации этилена даже при неподвижном абсорбенте в модуле (рис. 4, 5). В целом изменение скорости подачи абсорбента и газовой смеси оказывает сходное влияние на снижение концентрации этилена, за исключением того, что процесс протекает чуть более эффективно в случае неподвижного абсорбента, чем в случае неподвижной газовой смеси. При повышении скорости подачи как абсорбента, так и газовой смеси наблюдается экспоненциальное снижение концен-

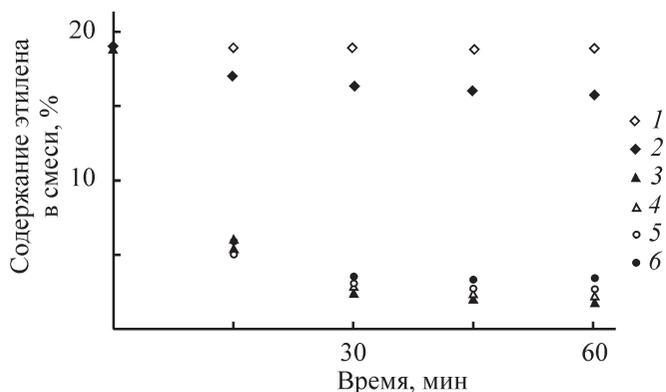


Рис. 4. Зависимость содержания этилена в смеси от времени при различных скоростях подачи абсорбционной жидкости ( $3.5 \text{ М}$  водный раствор  $\text{AgNO}_3$ ).

1 — вода в качестве абсорбционной жидкости, 2 — абсорбент неподвижен, 3 — линейная скорость подачи абсорбента  $0.5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ , 4 — линейная скорость подачи абсорбента  $1 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ , 5 — линейная скорость подачи абсорбента  $2 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ , 6 — линейная скорость подачи абсорбента  $4 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ ; скорость подачи газовой смеси во всех случаях —  $1 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ .

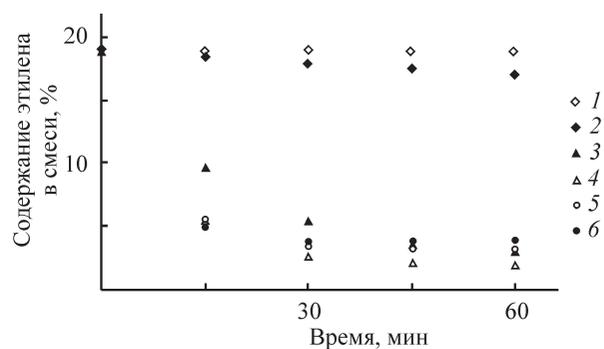


Рис. 5. Зависимость содержания этилена в смеси от времени при различных скоростях подачи газовой смеси.

1 — вода в качестве абсорбционной жидкости, 2 — газовая смесь неподвижна, 3 — линейная скорость подачи газовой смеси  $0.5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ , 4 — линейная скорость подачи газовой смеси  $1 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ , 5 — линейная скорость подачи газовой смеси  $2 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ , 6 — линейная скорость подачи газовой смеси  $4 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ ; скорость подачи абсорбента во всех случаях —  $1 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ .

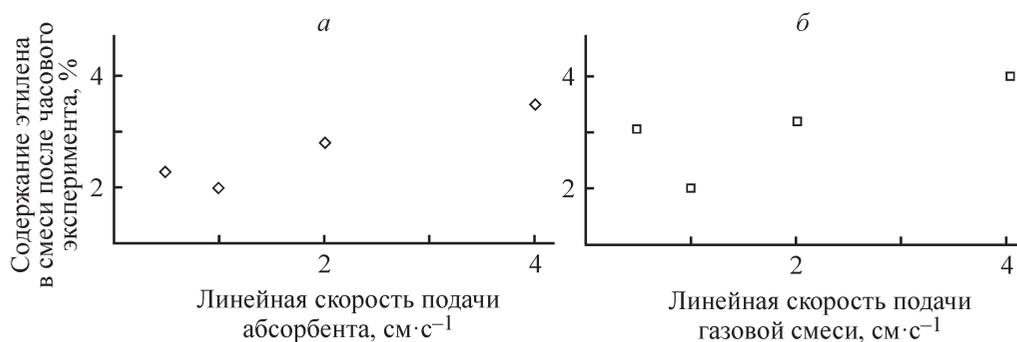


Рис. 6. Зависимость содержания этилена в смеси после часового эксперимента по абсорбции от скорости подачи абсорбента (а) и газовой смеси (б).

трации этилена в смеси в течение часового эксперимента. При этом повышение скорости до  $1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  приводит к увеличению эффективности процесса абсорбции; дальнейшее повышение скорости положительного эффекта не имеет (рис. 6).

Таким образом, наиболее эффективно процесс протекает при скорости подачи как абсорбционной жидкости, так и газовой смеси, равной  $1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Степень извлечения этилена при этом составляет более 95%.

*Изучение мембраны после экспериментов.* Эксперименты по абсорбции этилена из смеси с этаном проводились в течение 1 мес, после чего мембрана МДК-3 была промыта дистиллированной водой, извлечена из мембранного контактора и высушена на воздухе.

Как на обычной фотографии (рис. 7, а), так и на оптической микрофотографии (рис. 7, б) отчетливо видны темные участки, занимающие около 1% площади поверхности мембраны. Данные, полученные

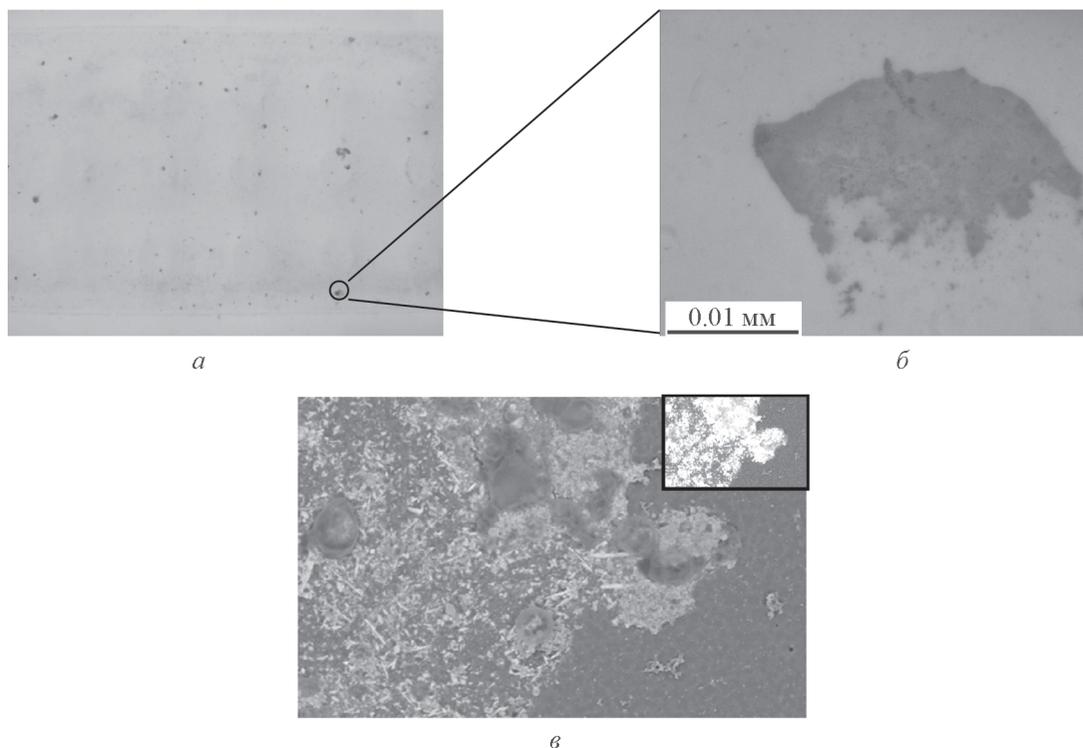


Рис. 7. Изображения поверхности мембраны МДК-3 после проведения экспериментов по разделению смеси этилен/этан.

а — внешний вид мембраны; б — изображение, полученное методом оптической микроскопии; в — изображение, полученное методом сканирующей электронной микроскопии, увеличение 1000.

На вставке — распределение серебра по поверхности мембраны.

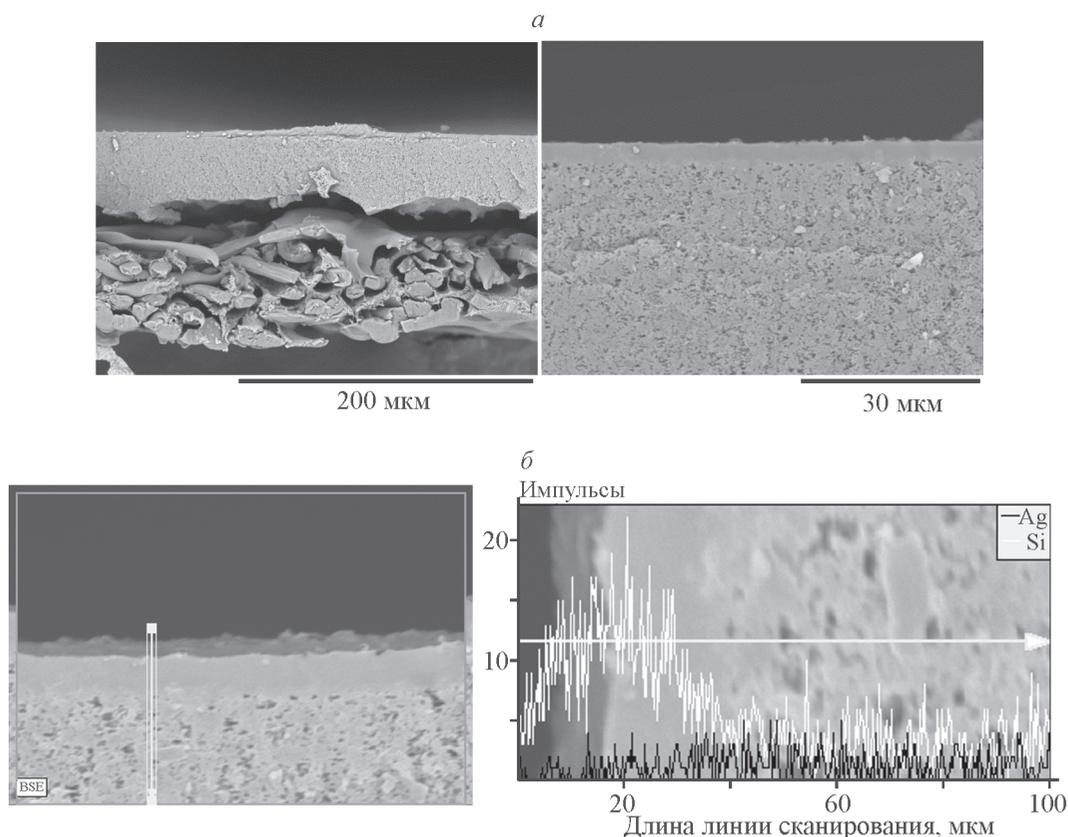


Рис. 8. Изображения поперечного скола мембраны МДК-3, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, после проведения экспериментов по разделению смеси этилен/этан с увеличением соответственно 500 и 2000 (а); результаты энергодисперсионного анализа скола мембраны МДК-3 после проведения экспериментов по разделению смеси этилен/этан (увеличение 4000) (б).

методом рентгеноструктурного энергодисперсионного анализа поверхности (рис. 7, в), позволяют увидеть в этих местах распределение серебра по поверхности, показанное белым.

Однако следует отметить, что в отличие от пористых мембран [13] в случае мембран МДК-3 наличие сплошного слоя позволяет избежать проникновения серебра внутрь пористой подложки, как можно видеть на рис. 8, а. На рис. 8, б спектр распределения кремния по толщине мембраны, полученный при проведении энергодисперсионного анализа скола мембраны, приведен для сравнения со спектром серебра, при этом высота пиков Ag соответствует фоновому сигналу.

### Выводы

Изучено извлечение этилена из его смеси с этаном с использованием водного раствора  $\text{AgNO}_3$  в качестве селективного абсорбента этилена с применением лабораторного плоскорамного мембранного контактора на основе промышленной композиционной мембра-

ны марки МДК-3, обладающей высокой газопроницаемостью по этилену [ $1.12 \text{ м}^3(\text{н.у.})/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})$ ].

Установлено, что зависимость остаточного содержания этилена в газовой части предложенной системы от линейных скоростей абсорбента и газовой смеси носит нелинейный характер. Оптимальному режиму соответствуют одинаковые скорости подачи абсорбционной жидкости и газовой смеси, равные  $1 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ . Степень извлечения этилена в этом случае составляет более 95%. Увеличение скоростей жидкости и газовой смеси сверх этого значения негативно влияет на степень извлечения этилена.

Длительные мембранно-абсорбционные эксперименты (1 мес) показали, что мембраны МДК-3 могут успешно применяться в мембранных абсорберах, поскольку они химически устойчивы в выбранном абсорбенте, обеспечивают эффективный транспорт этилена между газовой и жидкой фазами в отсутствие взаимного диспергирования фаз, при этом тонкий селективный слой мембран служит барьером для проникновения серебра внутрь их пористой структуры.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность Д. С. Бахтину за помощь при проведении экспериментальных исследований методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014–2020 годы» при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 14.607.21.0171, уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI60717X0171).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

*Костяная Маргарита Игоревна*, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8192-3824>

*Баженев Степан Дмитриевич*, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2010-5294>

*Василевский Владимир Павлович*, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3837-6930>

*Легков Сергей Александрович*, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9739-4891>

*Никитин Алексей Витальевич*, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8236-3854>

*Седов Игорь Владимирович*, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9648-4895>

*Волков Алексей Владимирович*, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4524-4597>

### Список литературы

- [1] *Mol J. C.* Industrial applications of olefin metathesis // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2004. V. 213. P. 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.10.049>
- [2] *Amin S., Amin M.* Thermoplastic elastomeric (TPE) materials and their use in outdoor electrical insulation // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2011. V. 29. P. 15–30.
- [3] *Eldridge R. B.* Olefin/paraffin separation technology: a review // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. V. 32. N 10. P. 2208–2212. <https://doi.org/10.1021/ie00022a002>
- [4] *Faiz R., Li K.* Polymeric membranes for light olefin/paraffin separation. // *Desalination*. 2012. V. 287. P. 82–97. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.019>
- [5] *Campos A. C. C., dos Reis R. A., Ortiz A., Gorri D., Ortiz I.* A perspective of solutions for membrane instabilities in olefin/paraffin separations: A review // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. N 31. P. 10071–10085. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02013>
- [6] *Pat. US 2018/0111098 A1* (publ. 2016). Thin film composite membranes for separation of alkenes from alkanes.
- [7] *Dou H., Jiang B., Xiao X., Xu M., Wang B., Hao L., Sun Y., Zhang L.* Ultra-stable and cost-efficient protic ionic liquid based facilitated transport membranes for highly selective olefin/paraffin separation // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 557. P. 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.04.015>
- [8] *Gabelman A., Hwang S.-T.* Hollow Fiber membrane contactors // *J. Membr. Sci.* 1999. V. 159. N 1–2. P. 61–106. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00040-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00040-X)
- [9] *Drioli E., Criscuoli A., Curcio E.* Membrane contactors: fundamentals, applications and potentialities. Amsterdam: Elsevier, 2011. P. 375–434.
- [10] *Bazhenov S., Bilydukevich A., Volkov A.* Gas-liquid hollow fiber membrane contactors for different applications. // *Fibers*. 2018. V. 6. N 4. 76. <https://doi.org/10.3390/fib6040076>
- [11] *Faiz R., Fallanza M., Ortiz I., Li K.* Separation of olefin/paraffin gas mixtures using ceramic hollow fiber membrane contactors // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. N 23. P. 7918–7929. <https://doi.org/10.1021/ie400870n>
- [12] *Ortiz A., Gorri D., Irbaien A., Ortiz I.* Separation of propylene/propane mixtures using Ag<sup>+</sup>–RTIL solutions. Evaluation and comparison of the performance of gas–liquid contactors // *J. Membr. Sci.* 2010. V. 360. N 1–2. P. 130–141. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.05.013>
- [13] *Ovcharova A., Vasilevsky V., Borisov I., Bazhenov S., Volkov A., Bilydukevich A., Volkov V.* Polysulfone porous hollow fiber membranes for ethylene-ethane separation in gas-liquid membrane contactor // *Sep. Pur. Tech.* 2017. V. 183. P. 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.023>
- [14] *Malakhov A. O., Bazhenov S. D., Vasilevsky V. P., Borisov I. L., Ovcharova A. A., Bilydukevich A. V., Volkov V. V., Giorno L., Volkov A. V.* Thin-film composite hollow fiber membranes for ethylene/ethane separation in gas-liquid membrane contactor // *Sep. Pur. Tech.* 2019. V. 219. P. 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.02.053>
- [15] *Tsou D. T., Blachman M. W., Davis J. C.* Silver-facilitated olefin/paraffin separation in a liquid membrane contactor system. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994. V. 33. N 12. P. 3209–3216. <https://doi.org/10.1021/ie00036a040>
- [16] *Bessarabov D. G., Sanderson R. D., Jacobs E. P., Beckman I. N.* High-efficiency separation of an ethylene/ethane mixture by a large-scale liquid-membrane contactor containing flat-sheet nonporous

- polymeric gas-separation membranes and a selective flowing-liquid absorbent // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34. N 5. P. 1769–1778.  
<https://doi.org/10.1021/ie00044a028>
- [17] *Bessarabov D. G.* Phenomenological analysis of ethylene transport in a membrane contactor containing solutions of silver nitrate // *Desalination*. 1998. V. 115. N 3. P. 265–277.  
[https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(98\)00045-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(98)00045-9)
- [18] *Бессарабов Д. Г., Сырцова Д. А., Тепляков В. В., Бекман И. Н.* Разделение смеси метан–этилен мембранно-абсорбционной системой с подвижным жидким селективным абсорбентом // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*. 1994. Т. 35. № 4. С. 385–389.
- [19] *Nymeijer K., Visser T., Brilman W., Wessling M.* Analysis of the complexation reaction between Ag<sup>+</sup> and ethylene // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43. N 11. P. 2627–2635.  
<https://doi.org/10.1021/ie0341350>
- [20] *Chilukuri P., Rademakers K., Nymeijer K., van der Ham L., van den Berg H.* Propylene/propane separation with a gas/liquid membrane contactor using a silver salt solution // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. V. 46. N 25. P. 8701–8709.  
<https://doi.org/10.1021/ie070556w>
- [21] *Mi Y., Yao C., Zhao S., Chen G.* Ethylene/ethane absorption with AgNO<sub>3</sub> solutions in ultrasonic microreactors. // *Chem. Eng. Proc.: Proc. Intensif.* 2019. V. 137. P. 137–147.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccep.2019.02.014>
- [22] *Faiz R., Fallanza M., Boributh S., Jiraratananon R., Ortiz I., Li K.* Long term stability of PTFE and PVDF membrane contactors in the application of propylene/propane separation using AgNO<sub>3</sub> solution // *Chem. Eng. Sci.* 2013. V. 94. P. 108–119.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.02.048>
- [23] Пат. РФ 2 688 932 С1 (опубл. 2019). Способ переработки нефтезаводских газов.
- [24] *Mosadegh-Sedghi S., Rodrigue D., Brisson J., Iliuta M. C.* Wetting phenomenon in membrane contactors—causes and prevention. // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 452. P. 332–353.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.09.055>
- [25] *Nymeijer D. C., Visser T., Assen R., Wessling M.* Composite hollow fiber gas–liquid membrane contactors for olefin/paraffin separation // *Sep. Pur. Tech.* 2004. V. 37. N 3. P. 209–220.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.08.002>
-