

системой  $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-PPh}_3$ –*p*-толуолсульфокислота / Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев, А.С. Родионова // Тонкие химические технологии. – 2023. – Т. 18. – № 1. – С. 29-37.

5. Sevostyanova, N.T. One-pot esters synthesis from secondary alcohols and CO catalyzed by Pd-phosphine systems / N.T. Sevostyanova, S.A. Batashev, A.S. Rodionova, D.K. Kozlenko // Tetrahedron. – 2023. – V. 146. – 133653.

УДК 66.07

**Жагфаров Ф.Г., Мищенко Е.С., Сигунова А.А.**  
(РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ В РЕЦЕПТУРЕ МЕМБРАННОЙ КОМПОЗИЦИИ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОЙ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ**

Развитию топливно-энергетического комплекса способствует внедрение технологических процессов, отличающихся низкими показателями энергопотребления наряду с высокой эффективностью. В последние годы растет мировой интерес использования мембранной технологии для разделения газовых смесей. В настоящей работе предложена полимерная композиция для разделения углеводородных газов на основе полиуретанов. Рассмотрено применение цеолита ИК-17-1 в качестве наполнителя, улучшающего газоразделительные свойства мембраны. Проведены испытания полученной мембраны на примере модельной смеси, состоящей из углеводородных газов, при этом представлено обоснование выбора каждого из компонентов, входящих в состав мембраны. При увеличении содержания цеолита удалось повысить показатели селективности и проницаемости.

Мембранная технология широко развивается в последние годы в области разделения газовых смесей. Основными игроками на рынке газоразделительных мембран являются Air Products and Chemicals, Inc., Air Liquide Advanced Separations, UBE Corporation, Schlumberger Limited, FUJIFILM Manufacturing Europe B.V., Parker Hannifin Corp., Membrane Technology and Research, Inc., DIC Corporation, Honeywell International, Inc., Generon, Evonik Industries AG, Atlas Copco AB, АО «Грасис», Toray Industries, Inc. и GMT Membrantechnik GmbH.

На воздуходеление приходится 60% мембранного рынка. За рубежом компаниями-производителями воздухоразделительных мембран являются Generon, Parker Hannifin Corp., Evonik Industries AG, UBE Corporation, Biogeneral, Inc. и Air Products and Chemicals, Inc. На территории Российской Федерации также успешно реализовано производство

воздухоразделительных мембранных модулей компанией АО «Грасис» на основе полиимидов и НПО «Гелиймаш» на основе полифенилоксида. В таблице 1 представлены основные воздухоразделительные мембраны.

**Таблица1 – Основные воздухоразделительные мембраны**

| Компания-производитель           | Наименование мембраны                      | Используемый полимер                         |
|----------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Generon                          | Generon                                    | Тетрабромполикарбонат                        |
| Parker Hannifin Corp.            | Parker                                     | Поли-2,6-диметилфениленоксид                 |
| Evonik Industries AG             | SEPURAN                                    | Полиимид P84                                 |
| UBE Corporation                  | UPILEX                                     | Полиимид BPDA-pp'ODA                         |
| Biogeneral, Inc.                 | Teflon™ AF 2400                            | Сополимер тетрафторэтилена и перфтордиоксида |
| Air Products and Chemicals, Inc. | PRIZM                                      | Полисульфон                                  |
| АО «Грасис»                      | Мембранные азотные генераторы              | Полиимид                                     |
| НПО «Гелиймаш»                   | Мембранные воздухоразделительные установки | Поли-2,6-диметилфениленоксид                 |

В секторе газопереработки успешно реализованы мембраны для извлечения кислых компонентов и гелия из природного газа. Крупнейший завод мембранной газоподготовки природного газа в мире относится к месторождению Чакеравала (Малайзия). Мощность мембранного модуля на основе триацетата целлюлозы составляет 36.2 млн м<sup>3</sup> в сутки, при этом удается снизить содержание CO<sub>2</sub> с 30% до 8% [1]. В Российской Федерации также успешно реализованы мембранные модули АО «Грасис» на основе полиимидов и полиэфирэфиркетонов. Извлечение гелия из природного газа успешно реализовано на Чаяндинском месторождении, при этом мембранные модули изготовлены из полых волокон на основе полиимида и полиарамида [2].

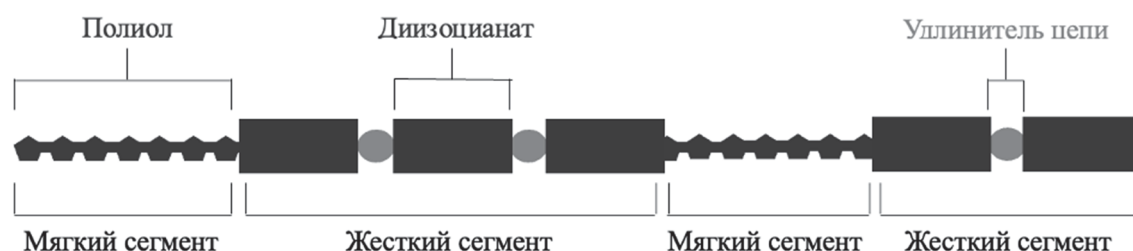
Разделение водородсодержащих газов также успешно промышленно реализовано за счет мембранных материалов на основе полиимидов, полиарамидов и полисульфона. Первая в мире мембрана такого типа была изготовлена из поливинилтриметилсилана в ИНХС РАН, срок службы которой составил более 20 лет на АО «Невинномысский азот» [3].

Перспективными направлениями для расширения рынка мембранных технологий являются разделение олефинов и парафинов, выделение тяжелых компонентов, извлечение углекислого газа из сбросных газов, а также выделение азота из природного газа. Основной проблемой разделения газов предельного и непредельного состава является их высокая схожесть по физико-химическим параметрам, для успешной реализации такой технологии необходима проницаемость по олефинам более

0.1 нм<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч·бар) и селективность по олефинам не менее 5. В реализации извлечения углекислого газа из его смеси с азотом необходимы плоскостные модули с минимальным перепадом давления в каналах очищаемого газа (0.1 бар) и пермеата (0,05 бар). За рубежом эксплуатируются такие мембранные модули на основе полиамидов и полиэфиров, блок-сополимеров полиэтиленоксида и полибутилентерефталата, а также поливиниламина. На территории Российской Федерации разработкой таких мембранных модулей занимается ЗАО НТЦ «Владипор» совместно с ООО «МЕТАКС». Мембранная установка для выделения азота из природного газа успешно эксплуатируется в США, мембранный модуль выполнен на основе полисилоксана и представляет собой композиционную мембрану с селективным слоем [4].

Отрасль мембранного газоразделения растет и меняется. С учетом ужесточения требований к сжиганию попутного нефтяного газа, быстрорастущего спроса на сжиженные углеводородные газы и газомоторное топливо на их основе необходима разработка высокоселективных мембранных материалов для разделения углеводородных газов [5-6]. Существенному развитию мембранных технологий способствует получение новых полимерных материалов, изменяя компоненты мембранного материала можно добиться одновременного повышения селективности и проницаемости мембранного модуля. Правильный выбор полимера напрямую влияет на производительность мембранного модуля, его срок полезного использования, а также на показатели газоразделения при рассмотрении конкретных газовых смесей.

В настоящей работе для синтеза мембранной композиции выбран полиуретан. Схематично изображая полиуретановые материалы, можно отметить, что они состоят из мягких и жестких сегментов, что изображено на рисунке 1. Мягкий сегмент состоит из полиола, а жесткий сегмент включает диизоцианат и удлинитель цепи [7].



**Рисунок 1 – Схематичное изображение структуры полиуретана**

В качестве полиола в настоящей работе выбран полиэтиленгликоль, а в роли изоцианата для экспериментальных исследований свойств

мембранных материалов выступали гексаметилендиизоцианат и метилендифенилдиизоцианат. Для синтеза выбран диэтиленгликоль в качестве удлинителя цепи, наличие которого в структуре полиуретановой композиции приводит к большему разделению фаз ввиду более сильной водородной связи с жестким сегментом. В результате синтезированные полиуретановые композиции проявляют более высокие гистерезисные свойства. Для улучшения проницаемости и избирательности мембран возможно использование различных наполнителей [8], в качестве которого в данной работе выбран цеолит ИК-17-1 производства ПАО «Новосибирский завод химконцентратов» с соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=36$  с размером пор 0,5-0,6 нм.

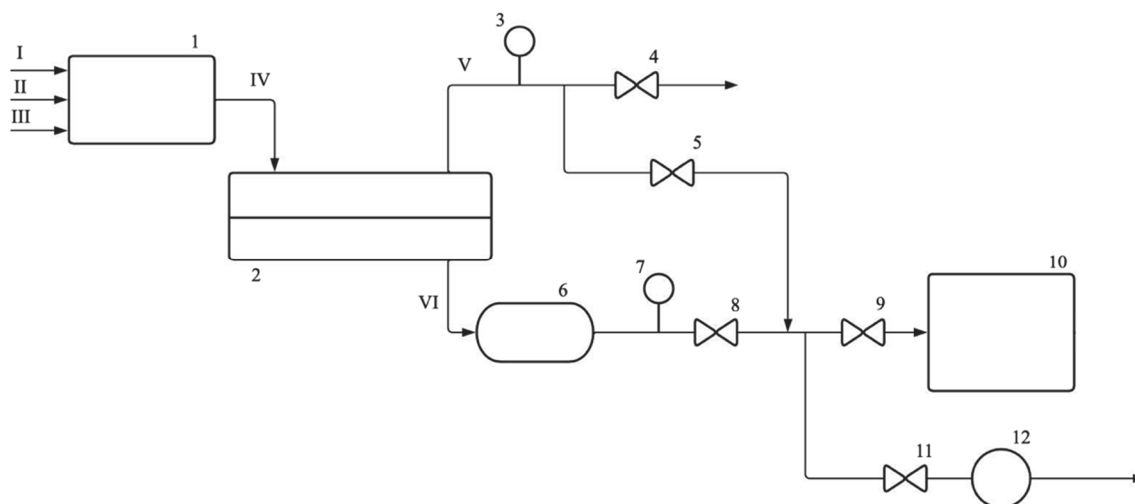
Полиуретан синтезирован с помощью двухступенчатого процесса полимеризации в растворе. На первом этапе в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, полиэтиленгликоль реагировал с гексаметилендиизоцианатом/метилендифенилдиизоцианатом в течение 2 часов при температуре 85-90°C в атмосфере  $\text{N}_2$  с получением макродиизоцианатного форполимера в растворе N,N-диметилацетамида. Затем проводили удлинение цепи форполимера путем добавления удлинителя цепи диэтиленгликоля при комнатной температуре, при этом молярное соотношение компонентов в полимере было следующим: полиол/диизоцианат/удлинитель цепи = 1:3:2.

Для получения полиуретановых мембран 1 г синтезированного полимера растворяли в 9 г N,N-диметилформамида (10 мас.%) при непрерывном перемешивании при температуре 80°C. После охлаждения до комнатной температуры приготовленный раствор отливали в тефлоновую чашку Петри. Мембраны получали выпариванием растворителя в печи в течение 24 ч при температуре 60°C.

Мембраны, содержащие в своей структуре цеолит, были приготовлены аналогичным образом, за исключением того, что в раствор полимера добавляли частицы цеолита, которые были диспергированы в N,N-диметилформамиде. Стакан, содержащий смесь цеолита и N,N-диметилформамида, погружали в емкость со льдом, а затем подвергали ультразвуковой обработке в течение 15 мин для разрушения кристаллических агрегатов с получением гомогенизированной смеси. Раствор N,N-диметилформамида с цеолитом и раствор полимера перемешивали при температуре 60°C в течение 2,5 часов.

Исследования мембранных композиций на селективность и проницаемость проводились на установке, представленной на рисунке 2. Данная экспериментальная установка предусматривает вакуумную откачку под мембраной. Модельная смесь углеводородных газов заданного состава готовилась в соответствии с ГОСТ 8.578-2014 [9] путем смешения

метана, этана и пропана в генераторе смесей 1. Смесью направлялась на разделение в мембранный блок 2, откуда выходили пермеат и ретентат, давления которых измерялись с помощью манометров 7 и 3 соответственно. Посредством клапанов 5 и 8 предусмотрен отвод смесей газов на анализ в газовый хроматограф Хроматэк-Кристалл 5000.



**Рисунок 2 – Схема экспериментальной установки**

1 – генератор смесей; 2 – мембранный блок; 3, 7 – манометр;  
4, 5, 8, 9, 11 – клапан; 6 – буферная емкость;  
10 – газовый хроматограф; 12 – компрессор  
Потоки: I – метан; II – этан; III – пропан; IV – модельная смесь;  
V – ретентат; VI – пермеат

Коэффициент проницаемости газа через мембрану рассчитывался согласно формуле (1).

$$P = \frac{q \cdot c \cdot l}{A \cdot \Delta p}, \quad (1)$$

где  $P$  – коэффициент проницаемости газа, баррер;  $q$  – объемная скорость,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  $c$  – мольная доля компонента;  $l$  – толщина мембраны, м;  $A$  – рабочая площадь мембраны,  $\text{м}^2$ ;  $\Delta p$  – разность давлений модельной смеси и пермеата, Па.

Идеальная селективность для пары газов рассчитывалась по формуле (2).

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B}, \quad (2)$$

где  $P_A$  и  $P_B$  – проницаемость компонентов А и В соответственно, баррер.

Испытанию подвергались мембраны с использованием в качестве основы гексаметилендиизоцианата и метилendifенилдиизоцианата. Каждый эксперимент с исследованием проницаемости повторяли три раза на двух образцах каждой мембраны. Данные, представленные в таблицах 2 и 3, усреднены по трем повторным экспериментам.

**Таблица 2 – Экспериментальные данные исследования проницаемости мембранной композиции на основе метилendifенилдиизоцианата**

| Содержание цеолита, % масс. | Коэффициент проницаемости, баррер |                               |                               | Идеальная селективность                        |                                                |
|-----------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
|                             | CH <sub>4</sub>                   | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /CH <sub>4</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /CH <sub>4</sub> |
| 0                           | 24,1                              | 43,2                          | 74,2                          | 1,79                                           | 3,08                                           |
| 5                           | 31,8                              | 59,9                          | 99,4                          | 1,88                                           | 3,12                                           |
| 10                          | 32,4                              | 65,1                          | 103,2                         | 2,01                                           | 3,18                                           |

**Таблица 3 – Экспериментальные данные исследования проницаемости мембранной композиции на основе гексаметилендиизоцианата**

| Содержание цеолита, % масс. | Коэффициент проницаемости, баррер |                               |                               | Идеальная селективность                        |                                                |
|-----------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
|                             | CH <sub>4</sub>                   | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /CH <sub>4</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /CH <sub>4</sub> |
| 0                           | 25,3                              | 46,2                          | 78,6                          | 1,83                                           | 3,11                                           |
| 5                           | 32,2                              | 61,1                          | 102,1                         | 1,90                                           | 3,17                                           |
| 10                          | 33,1                              | 67,8                          | 110,1                         | 2,05                                           | 3,33                                           |
| 15                          | 34,3                              | 71,3                          | 117,2                         | 2,08                                           | 3,42                                           |
| 20                          | 35,4                              | 74,3                          | 136,3                         | 2,10                                           | 3,85                                           |

Экспериментальные данные показывают увеличение проницаемости углеводородных газов с увеличением содержания цеолита ИК-17-1 в мембране, что может быть охарактеризовано сравнительной характеристикой размеров пор цеолита и молекулярным размером углеводородных газов. Увеличение содержания цеолита более 20% мас. не целесообразно ввиду ухудшения прочностных свойств, что в свою очередь снижает период эксплуатации мембранного модуля. Размеры пор цеолита превышают молекулярные размеры метана и этана, а также сравнимы с молекулярным размером пропана, таким образом, присутствие цеолитных частиц в полимере приводит к увеличению проницаемости всех углеводородных газов. Большой молекулярный размер пропана по сравнению с этаном и метаном и его более высокая проницаемость указывают на преобладание механизма растворения при проникновении газа в исследуемых мембранах [10]. Благодаря наличию простой эфирной связи полимеры обладают высокой молекулярной подвижностью в мягком сегменте, что обеспечивает подходящее место для поглощения конденсирующихся молекул, что в свою очередь повышает проницаемость мембраны.



С фундаментальной точки зрения разработка новых полимерных материалов является одним из ключевых направлений исследований в области мембранных технологий газоразделения. Морфологическая система играет важную роль в предопределении свойств полиуретановых композиций, таким образом, становится возможной разработка полимеров с одновременным увеличением показателей проницаемости и селективности путем правильного выбора сырья [11-12].

В настоящей работе разработана не только рецептура полиуретановых композиций, но и предложено использование цеолита ИК-17-1 в качестве наполнителя. Присутствие частиц цеолита наряду с усиленной диффузией и растворением конденсирующихся газов способствуют повышению эффективности разделения углеводородов. Ввиду большего размера пор цеолита по сравнению с молекулярным размером пропана, увеличение содержания цеолита способствует повышению диффузии углеводородного газа, а также увеличению растворения из-за более высокой способности пропана к конденсации.

Подход, используемый в данном исследовании, представляет собой отправную точку для будущих разработок высокоэффективных мембран.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tengku Hassan T.N.A, Shariff A.M., Mohd Pauzi M.M., Khidzir M.S., Surmi A. Insights on Cryogenic Distillation Technology for Simultaneous CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Removal for Sour Gas Fields // *Molecules*. – 2022. – №27(4). – 1424 p.
2. Вагарин В. А., Павленко В. В., Кисленко Н. Н., Емельянов П. Е. Промышленная установка мембранного выделения гелия на Чаяндинском НГКМ – уникальный проект ООО "Газпром проектирование" // *Наука и техника в газовой промышленности*. – 2020. – № 4(84). – С. 16-26.
3. Сырцова Д. А., Зиновьев А. В., Пискарев М. С., Скрылева Е. А., Гатин А. К., Гильман А. Б., Гайдар А. И., Кузнецов А. А., Тепляков В. В. Воздействие низкотемпературной плазмы на структуру поверхностных слоев и газоразделительные свойства мембран из поливинилтриметилсилана // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2023. – Т. 13, № 2. – С. 117-127.
4. Жагфаров Ф. Г., Карпов А. Б., Козлов А. М., Кондратенко А. Д. Перспективы конкуренции LNG и GTL-топлив // *Инновационные подходы к развитию образовательно-производственного кластера в нефтегазовой отрасли : Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции, Ташкент, 30 апреля 2022 года. Том 1.* – Ташкент: Без издательства, 2022. – С. 148-149.
5. Al-Rubaye A., Jasim D., Aljassam S., Jasim H., Ameen H. M., Ameen M., Khoshnaw F. Associated Petroleum Gas: Environmental, Utilization, and

Economic Rationale // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2023. – №1262. – 22026 p.

6. Сигунова А. А., Мищенко Е. С. Мембранные технологии в газопереработке: опыт и преемственность // Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2023. – № 10(142). – С. 108-112.

7. Rezakazemi M., Sadrzadeh M., Matsuura T. Thermally stable polymers for advanced high-performance gas separation membranes // Prog. Energy Combust. Sci. – 2018. – Vol. 66. P. 1–41.

8. Nobandegani M. S., L. Yu, J. Hedlund. Zeolite Membrane Process for Industrial CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation // Chemical Engineering Journal. – 2022. – №446. – 137223 p.

9. ГОСТ 8.578-2014 «Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах» - М.: Стандартинформ. – 2014. – 20 с.

10. Baker R. Membrane Technology and Applications. – 2023. – 994 p.

11. Lasseuguette E., Comesana G. Polymer Membranes for Gas Separation // Membranes. – 2022. – Vol.12. – № 2. – 186 P.

12. Сигунова А. А., Мищенко Е. С. Оценка эффективности применения мембран для разделения углеводородных газов // Новые технологии в газовой отрасли: опыт и преемственность : Тезисы докладов. XI Молодежная международная научно-практическая конференция, Москва, 17–21 апреля 2023 года. – Москва: Общество с ограниченной ответственностью "Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий - Газпром ВНИИГАЗ", 2023. – С. 85.

УДК 628.16.094.3

**Францкевич В.С., Юсевич А.И.**

(Белорусский государственный технологический университет)

**Сударев А.И.**

(ООО «Газоочистка инжиниринг»)

### **ОЧИСТКА ВОДНОГО АБСОРБЕНТА ОТ РАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ**

Пероксид водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) является сильным окислителем, поэтому его часто используют для очистки различных сточных вод. Основное его преимущество перед хлором заключается в том, что он является «экологически чистым» окислителем, так как после его применения не происходит