

Мембранное газоразделение: современное состояние и перспективы

С.Д. Баженов

к.х.н, зам. директора, зав. лабораторией

А.Ю. Алентьев, М.Г.Шалыгин, И.Л.Борисов, Т.С.Анохина



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева

Российской академии наук ([ИПХС РАН](http://www.ips.ac.ru))

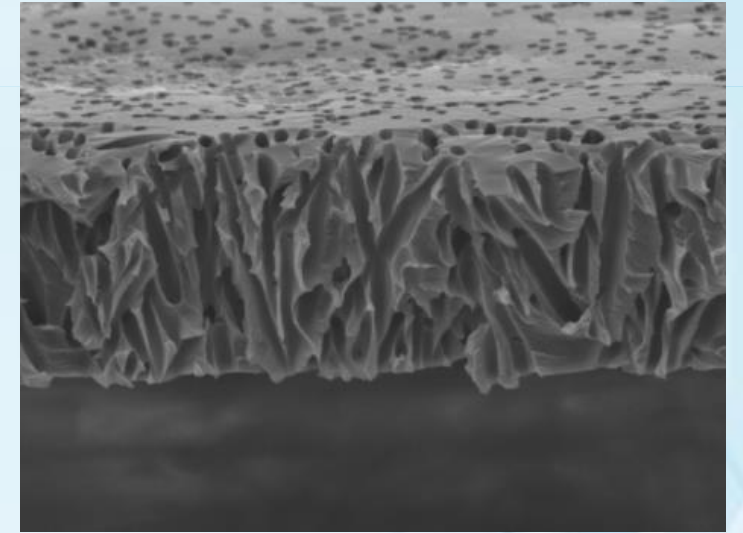
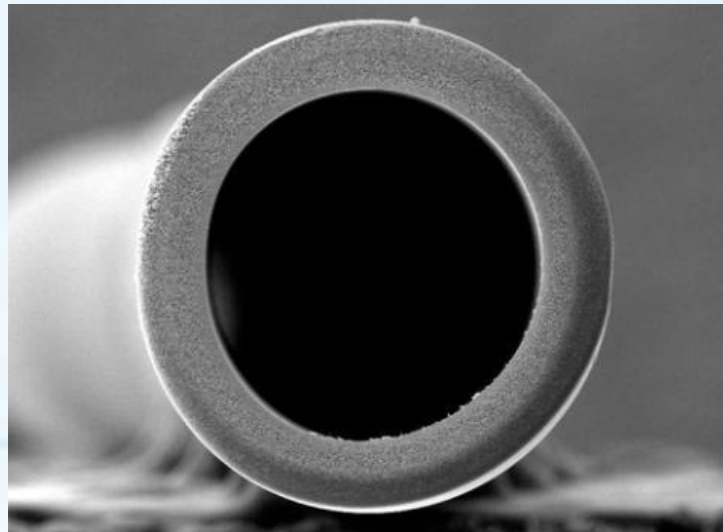
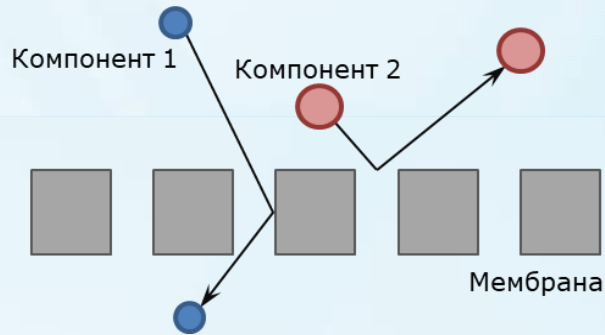
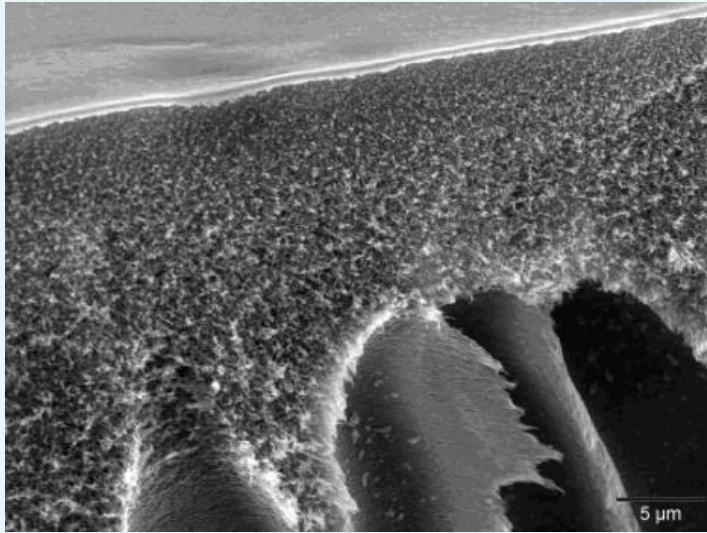


Министерство науки и высшего образования РФ

www.ips.ac.ru

Что такое мембрана?

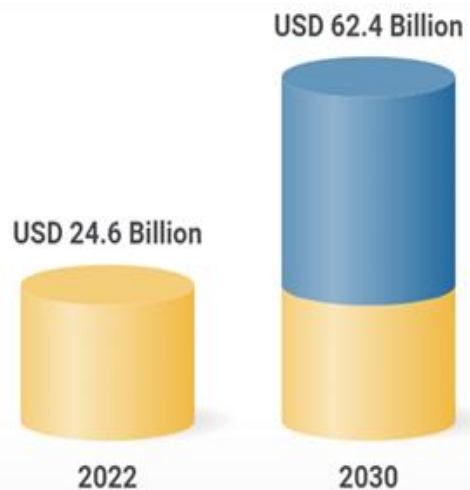
Мембрана (искусственная) – перегородка, через которую осуществляется массоперенос между двумя фазами под действием различных движущихся сил.



Рынок мембран

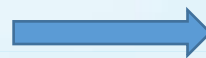
Global Membrane Separation Technology Market

Market forecast to grow at a CAGR of 12.2%



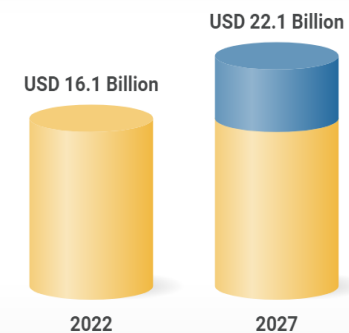
<https://www.researchandmarkets.com/reports/5644930>

RESEARCH AND MARKETS
THE WORLD'S LARGEST MARKET RESEARCH STORE



Global Membrane Filtration Market

Market forecast to grow at a CAGR of 6.5%

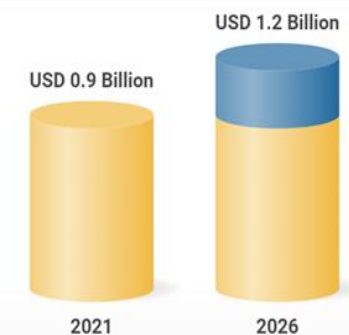


<https://www.researchandmarkets.com/reports/4775549>

RESEARCH AND MARKETS
THE WORLD'S LARGEST MARKET RESEARCH STORE

Global Gas Separation Membranes Market

Market forecast to grow at a CAGR of 6.7%

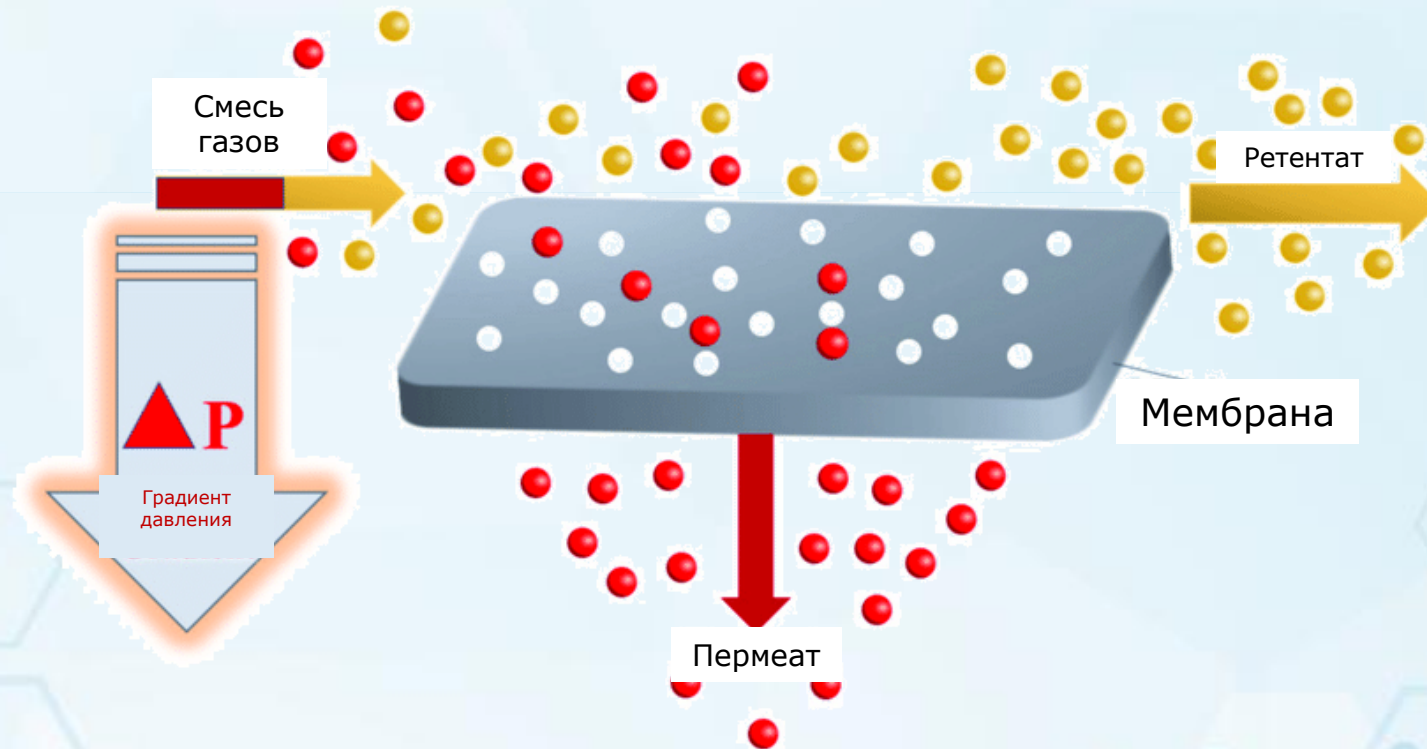


<https://www.researchandmarkets.com/reports/4806858>

RESEARCH AND MARKETS
THE WORLD'S LARGEST MARKET RESEARCH STORE



Мембранное газоразделение: принцип



Мембранное газоразделение: основы

Транспортные свойства:

P_i – коэффициент проницаемости, баррер;
1 баррер = 10^{-10} см³ (н.у.)·см·см⁻²·с⁻¹·смHg⁻¹

Механизм «растворение – диффузия»:

$$P_i = D_i \times S_i$$

D_i – коэффициент диффузии газа в полимере –
кинетический компонент проницаемости
(подвижность);

S_i – коэффициент растворимости газа в полимере –
термодинамический компонент проницаемости
(движущая сила).

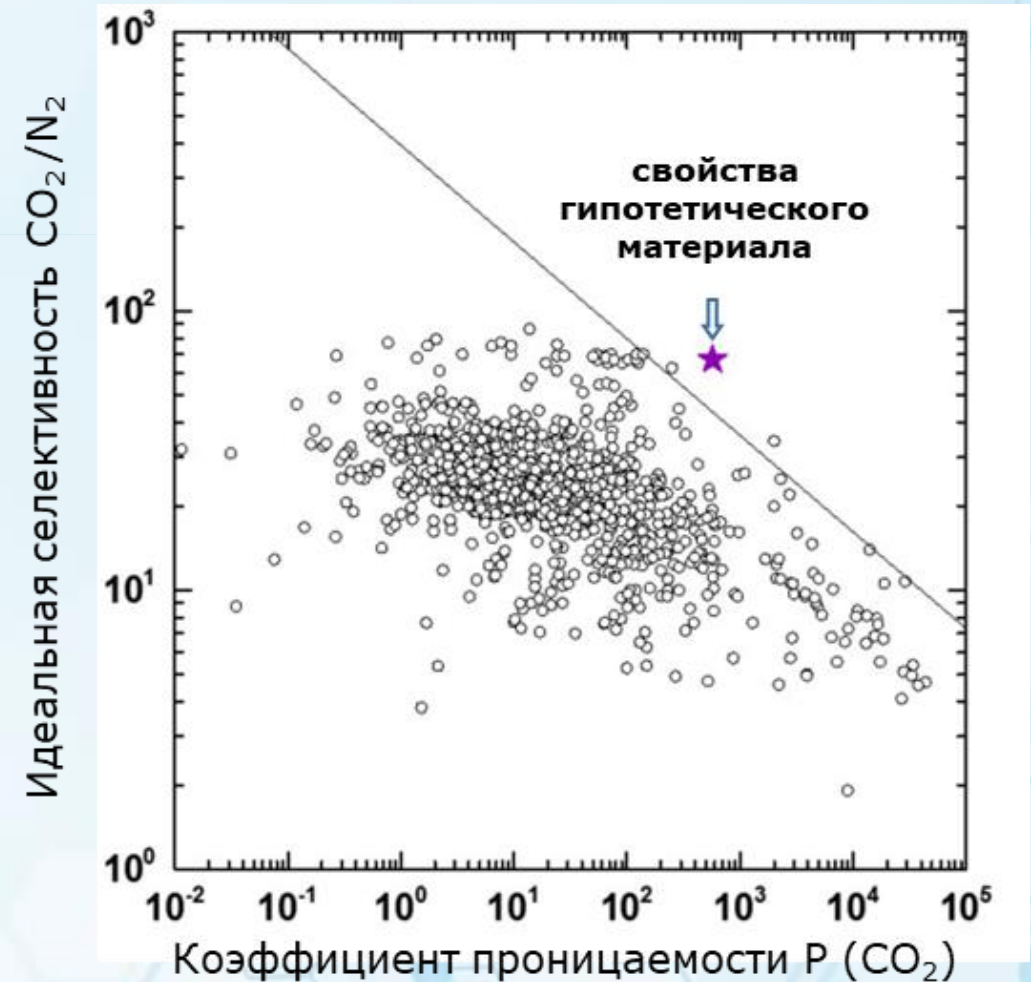
D_i и S_i – свойства системы «газ-мембрана»

Разделительные свойства:

α_{ij} – идеальная селективность (идеальный фактор разделения);

$$\alpha_{ij} = P_i/P_j = (D_i/D_j) \times (S_i/S_j)$$

Диаграмма Робсона для пары CO₂ и N₂



- Проницаемость Q или P/l
(толщина l неизвестна, мембрана неоднородна по толщине, роль дефектов)

$$J = Q \Delta p$$

$$[Q] = [J]/[\Delta p]$$

$$[Q] \rightarrow \text{см}^3(\text{STP}) \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1} (\text{см рт.ст})^{-1}; \text{ чаще: } \text{Нм}^3 \cdot \text{м}^2 \cdot \text{час}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1};$$

- Селективность мембран
 $\alpha_{ij} = Q_i/Q_j$
- Стабильность свойств во времени
- Сравнительная дешевизна



Мембранное газоразделение: достоинства

- ✓ Компактность и модульность
- ✓ Энергосбережение (отсутствие фазовых переходов);
- ✓ Непрерывный процесс разделения;
- ✓ Безреагентность;
- ✓ Простота масштабирования и обслуживания;
- ✓ Отсутствие подвижных частей.



Промышленные области применения мембранного газоразделения

- Воздухоразделение
- Газопереработка
 - I. Извлечение кислых компонентов
 - II. Выделение гелия
- Разделение водород-содержащих газов



Промышленные области применения мембранного газоразделения

- Воздухоразделение
(>60% мембранного рынка; ~800 млн USD/год)
- Газопереработка
 - I. Извлечение кислых компонентов
 - II. Выделение гелия
- Разделение водород-содержащих газов

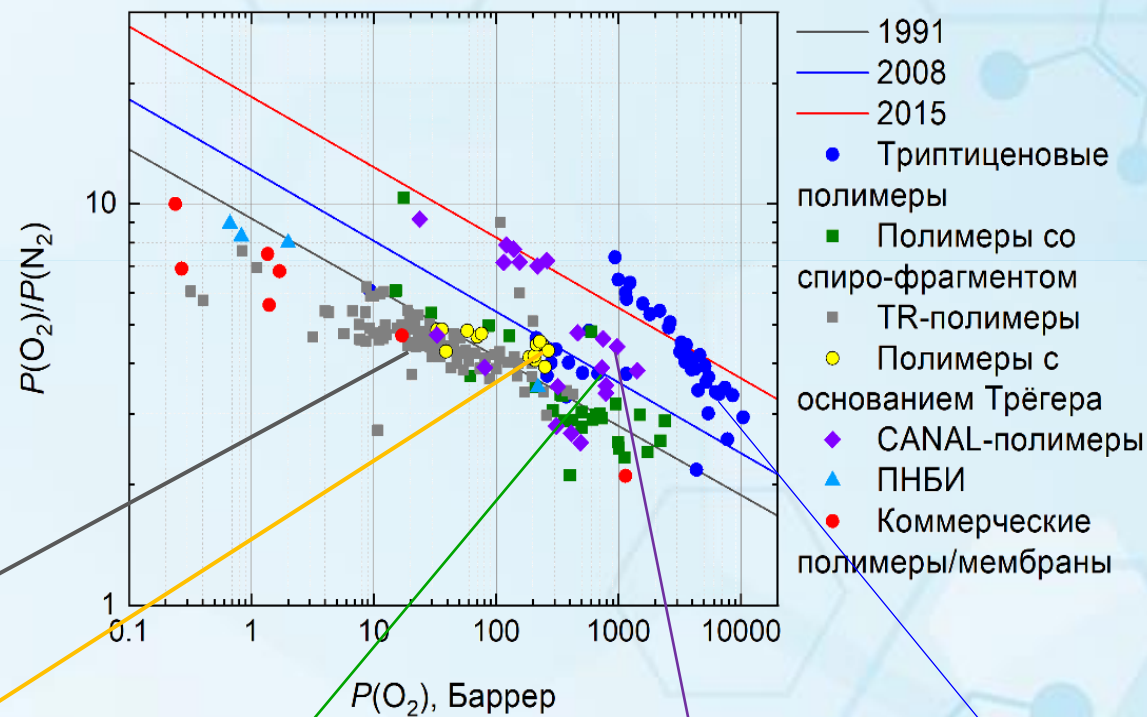


Разделение воздуха - получение технического азота (O₂/N₂): материалы

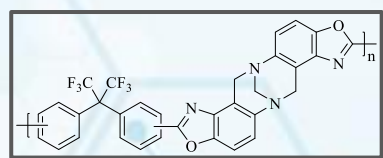
Промышленные мембранные полимеры

Полимер	Химическая структура	P(O ₂), баррер	α(O ₂ /N ₂)
Тетрабром-поликарбонат		1.36	7.5
Полифениленоксид		17	4.7
Полиимид P84		0.24	10
Полиимид BPDA-pp'ODA (Urelex-R)		0.27	6.9
Аморфный тефлон Teflon AF2400		1140	2.1
Полисульфон		1.4	5.6

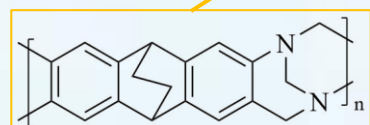
Перспективные мембранные полимеры



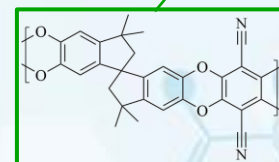
Частично-лестничные полимеры с жестким изломом основной цепи



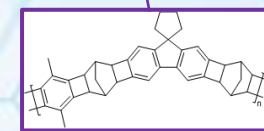
Thermal-rearranged polymers



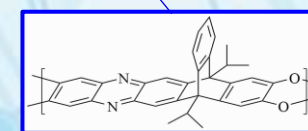
Полимеры с основаниями Трөгера



Полимер со спиро-фрагментом PIM-1



CANAL-полимер с циклоалифатическими развязками

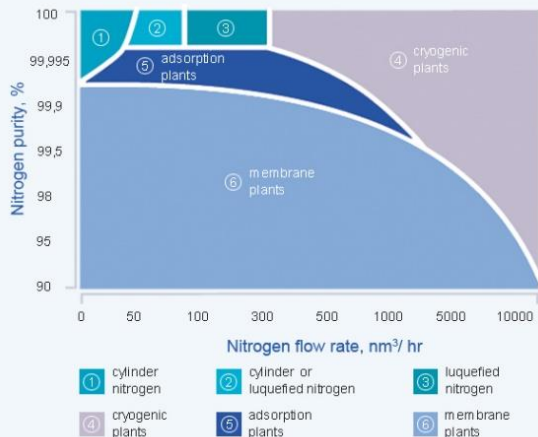


Триптиценовый полимер TRIM-7

Алентьев, А. Ю., Рыжих, В. Е., Сырцова, Д. А., & Белов, Н. А. (2023).. *Russian Chemical Reviews*, 92, 6.

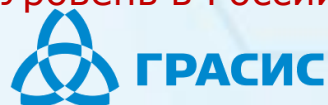
Разделение воздуха - получение технического азота (O_2/N_2) : технология

Уровень в мире: УГТ = 9



Generon containered nitrogen production system

Уровень в России: УГТ = 9



- Мембранные азотные генераторы:
- Полые волокна на основе полиимидов;
 - Производительность – до 5000 м³/ч;
 - Чистота азота – до 99,9%;
 - Давление – до 35 МПа.

НПО «Гелиймаш»/РХТУ им. Д.И.Менделеева



Полые волокна из полифениленоксида и модули на их основе – генерация инертного газа для авиационной техники

Мембрана	Производитель	Тип мембраны	Полимер
Generon	Generon	ПВ, АПМ	ТБПК
Parker	Parker-Hannifin	ПВ	ПФО
Sepuran	Evonik	ПВ	ПИ P84
Upilex-R	Ube	ПВ	ПИ BPDA-pp'ODA
AF2400	Biogeneral	ПВ, АПМ	Teflon AF2400
PRIZM	Air products	ПВ	ПСФ

ПВ – полое волокно; АПМ – асимметричная плоская мембрана



Промышленные области применения мембранного газоразделения

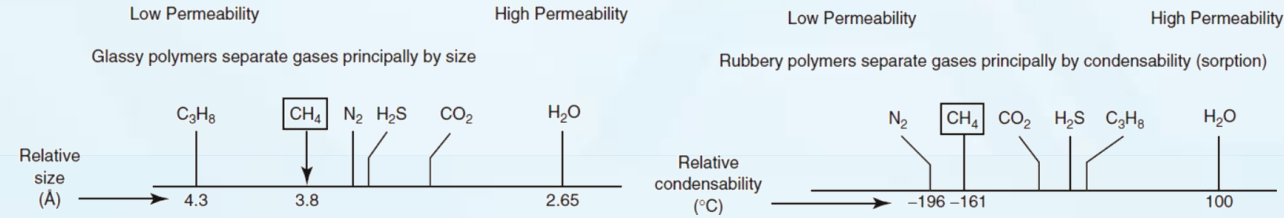
- Воздухоразделение
- Газопереработка (~ 300 млн USD/год)
 - I. Извлечение кислых компонентов
 - II. Выделение гелия
- Разделение водород-содержащих газов



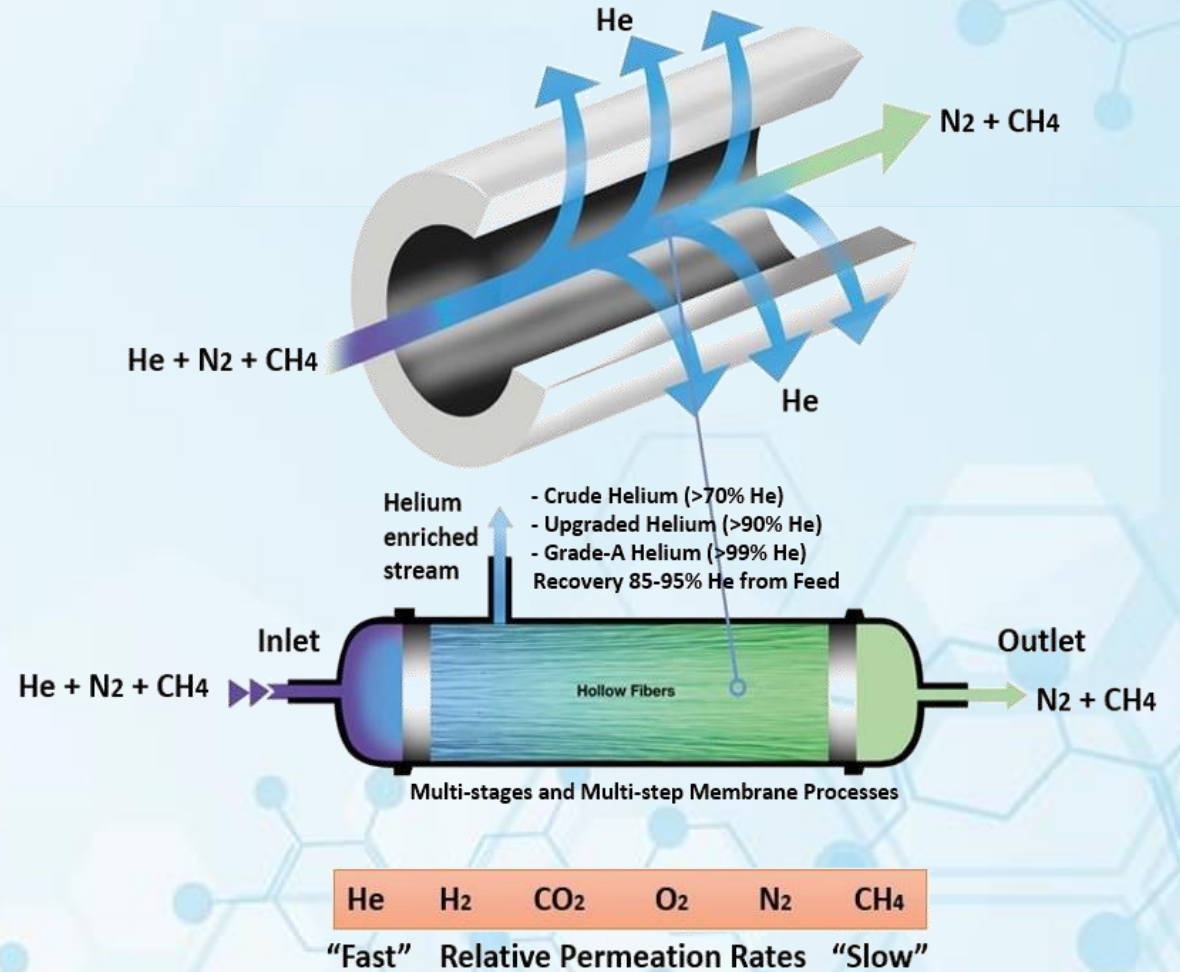
Газопереработка – извлечение различных компонентов из природного газа

I. Извлечение кислых компонентов (H_2S , CO_2) из природного газа

(~10% рынка очистки природного газа от кислых компонентов)



II. Извлечение гелия из природного газа



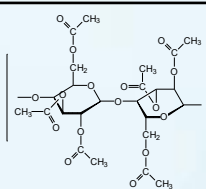
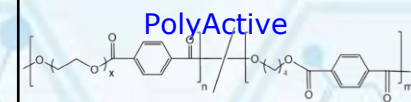
Промышленные области применения мембранного газоразделения

- Воздухоразделение
- Газопереработка
 - I. Извлечение кислых компонентов
 - II. Выделение гелия
- Разделение водород-содержащих газов

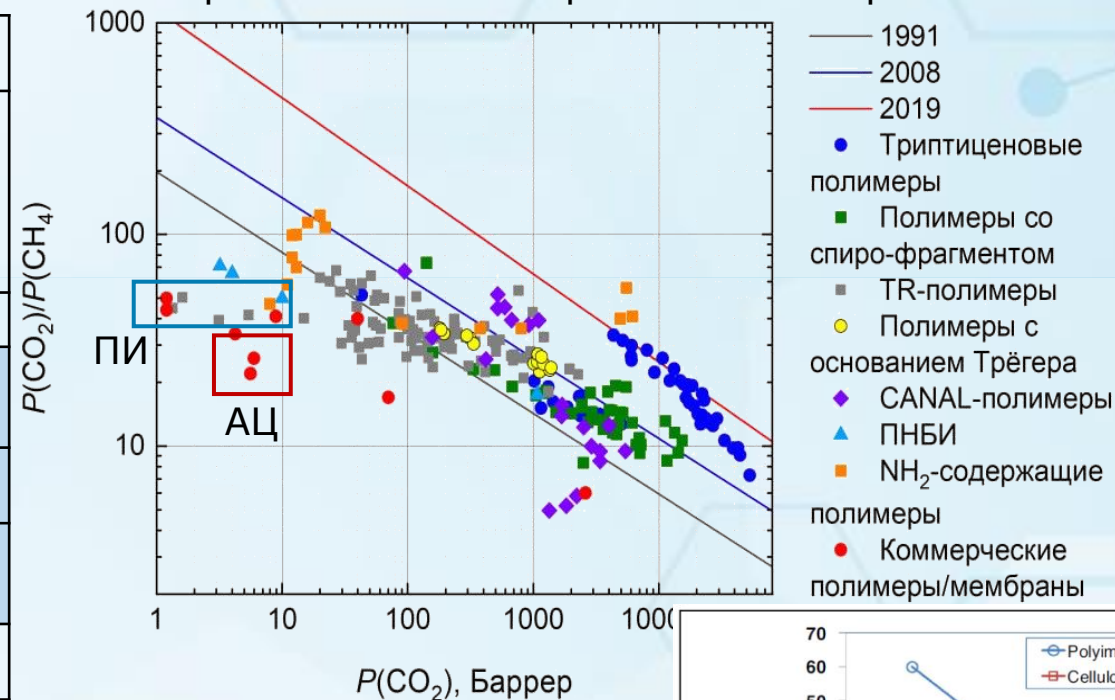


I. Извлечение кислых компонентов из природного газа (CO₂/CH₄): материалы

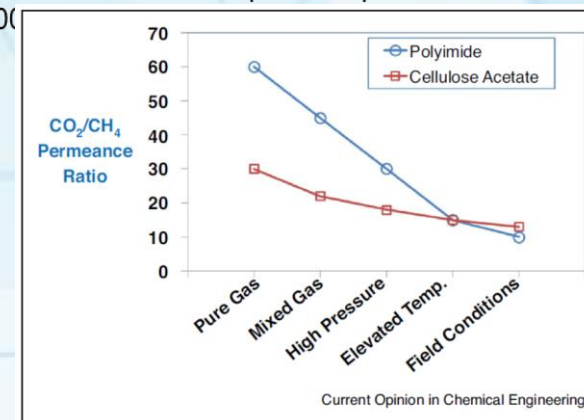
Промышленные мембранные полимеры

Мембрана	Полимер	P(CO ₂), баррер	α(CO ₂ /CH ₄)
Separex (UOP) Cynara (SLB) Grace		6,0	29
Ацетат целлюлозы – >80% рынка мембран для удаления CO₂ и H₂S из ПГ			
MEDAL (Air Liquide)	Полиимид/полиарамид	11,5	20-25
Sepuran (Evonik)	ПИ P84	1,2	50
Ube	ПИ Upilex-R BPDA-pp'ODA	1,2	44
Generon	ТБПК	4,2	34
Biogeneral	Teflon AF2400	2600	6
PRIZM (Air Products)	ПСФ	5,6	22
PolyActive (GKSS)		40	17

Перспективные мембранные полимеры



Пластификация материала мембран в реальных условиях!



Алентьев, А. Ю., Рыжих, В. Е., Сырцова, Д. А., & Белов, Н. А. (2023).. *Russian Chemical Reviews*, 92, 6.
 White, L. S. (2020). *Current Opinion in Chemical Engineering*, 28, 105-111.

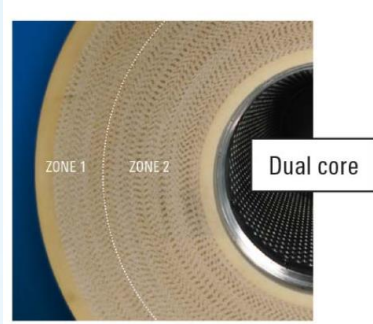


I. Извлечение кислых компонентов из природного газа (CO₂/CH₄): технология

Уровень в мире: УГТ = 9

Крупнейший завод мембранной газоподготовки ПГ:

- Местоположение: Terengganu Gas Terminal (газ месторождения Чакеравала, Малайзия);
- Разработчик/Оператор/запуск: Schlumberger / PETRONAS / 2017;
- Давление: 5,2 МПа;
- Мощность: до 36,2 млн м³/сут; очистка от CO₂ – с 30% до <8%;
- Выигрыш в размерах в сравнении с аминной очисткой: до 60%.



Мембрана: CYNARA PN-1 dual-zoned membrane;

Тип: полые волокна;

Материал: триацетат целлюлозы;

Проницаемость: 0,25 Нм³м⁻²ч⁻¹бар⁻¹

Реальная α (CO₂/CH₄): 12-15

Реальная α (H₂S/CH₄): 19

<https://www.gmsthailand.com/product/cynara-acid-gas-removal-membrane-system/>



ИНХС РАН

Уровень в России: УГТ = 9



Мембранные разделительные системы:

- Полые волокна на основе полиимидов, полиэфир эфир кетона;
- перепад давления на мембране – до 10,5 МПа;
- давление исходного газа – до 13,0 МПа;
- температура исходного газа: от 30 до 80°C;
- подготовка газа с содержанием сероводорода до 5% об., при 100% влажности и содержанием диоксида углерода до 30–35% об.;
- концентрирование сероводорода - 10–250 раз;
- производительность – до 18 000 м³/ч.

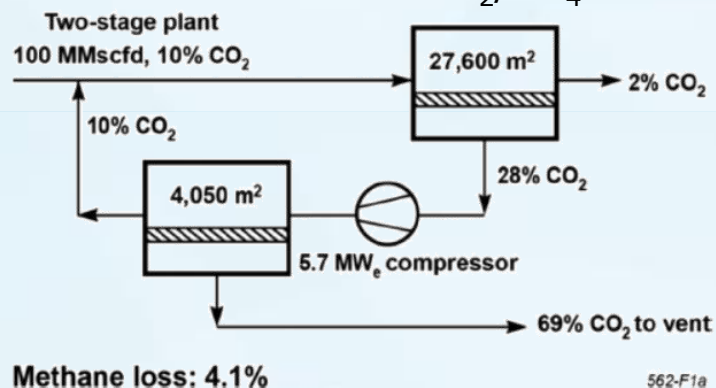
<https://www.grasys.ru/products/uglevodorodnye-ustanovki-podgotovki-gaza/udalenie-serovodoroda/>

I. Извлечение кислых компонентов из природного газа (CO₂/CH₄): перспективы

Существующая технология

Целевые свойства мембран:

- Проницаемость по CO₂: 0,25 Нм³м⁻²ч⁻¹бар⁻¹
- Реальная селективность CO₂/CH₄: 12-15



!Необходима разработка новых, устойчивых к пластификации мембран:

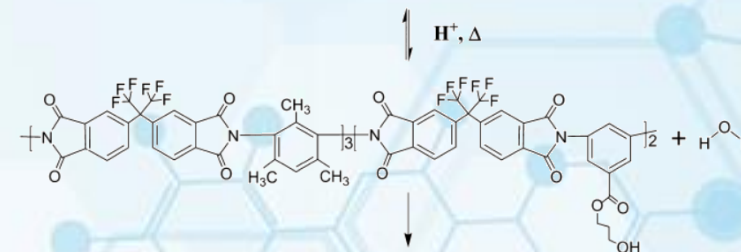
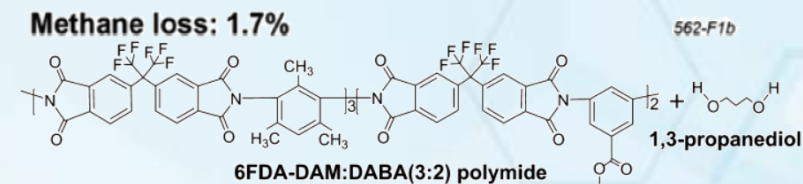
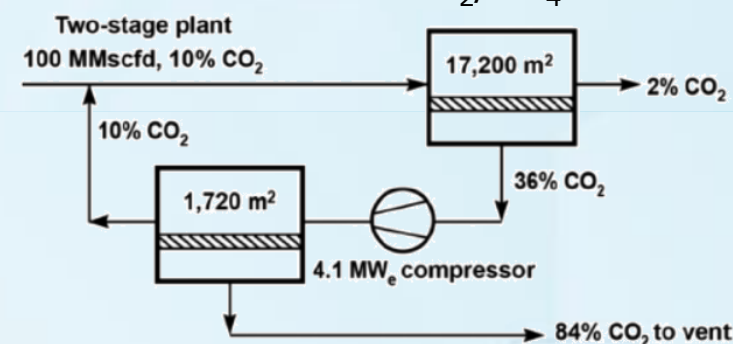
- Сшитые полиимиды;
- Перфторированные полимеры;
- Полифениленсульфон.

Перспективная технология

(сравнима с аминной очисткой по величине потерь метана)

Целевые свойства мембран:

- Проницаемость по CO₂: >0,3 Нм³м⁻²ч⁻¹бар⁻¹
- Реальная селективность CO₂/CH₄: >25



Spin Hollow Fibers (or form thin composite membranes)
and then thermally crosslink through the pendant alcohol at 200°C

Galizia, M., Chi, W. S., Smith, Z. P., Merkel, T. C., Baker, R. W., & Freeman, B. D. (2017). *Macromolecules*, 50(20), 7809-7843.



Промышленные области применения мембранного газоразделения

- Воздухоразделение
- Газопереработка
 - I. Извлечение кислых компонентов
 - II. Выделение гелия
- Разделение водород-содержащих газов



II. Извлечение гелия из природного газа (He/CH₄): материалы

Промышленные мембранные полимеры

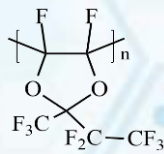
Мембрана	Полимер	P(He), баррер	$\alpha(\text{He}/\text{CH}_4)$
Ube	ПИ Upilex-R BPDA-pp'ODA	4,5	140
Generon	ТБПК	4,2	34
PRIZM (Air Products)	ПСФ	13	49
Biogeneral	Teflon AF2400	2740	6.3
Грасис (РФ)	Полиимид	360 GPU	76

Фторированные полимеры:

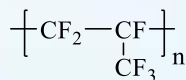
Пониженная растворимость метана

Следовательно отрицательный вклад $\alpha^S(\text{He}/\text{CH}_4)$ снижается → рост $\alpha(\text{He}/\text{CH}_4)$

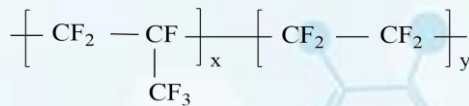
К тому же эффекту приводит поверхностное фторирование полимерных мембран



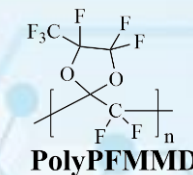
Полиперфторметил-этилдioxол



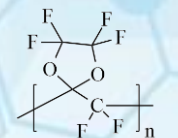
Полигексафторпропилен



Сополимеры ПГФП



PolyPFMMD



PolyPFMD

Перфтордиоксоланы (P(He) = 210-560 баррер);
 $\alpha = 280-1600$



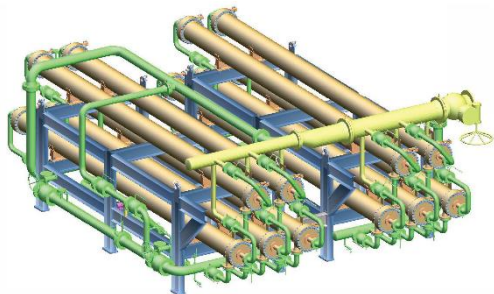
Алентьев, А. Ю., Рыжих, В. Е., Сырцова, Д. А., & Белов, Н. А. (2023).. *Russian Chemical Reviews*, 92, 6.

II. Извлечение гелия из природного газа (He/CH₄): технология

Уровень в мире: УГТ = 9

Завод мембранного концентрирования гелия:

- Местоположение: Battle Creek, Саскачеван, Канада
- Разработчик/Оператор/запуск: Air Liquide / North American Helium / 2022;
- Мощность: до 0,57 млн м³/сут;
- Содержание He в исходном газе – <1%;
- Содержание He в продуктовом потоке: 99% - 99.999% (доочистка – КЦА)



Мембрана: MEDAL™ (?);

Тип: полое волокно;

Материал: полиимид;

Проницаемость: 0,8-1,2 Нм³м⁻²ч⁻¹бар⁻¹

Реальная α (He/CH₄): 60-80

<https://advancedseparations.airliquide.com/air-liquide-has-successfully-delivered-largest-helium-purification-plant-canada>



ИХС РАН

Уровень в России: УГТ = 9



Чаяндинское НГКМ

Мембранные разделительные системы:

- Полые волокна на основе полиимида/полиарамида;
- перепад давления на мембране – до 10,5 МПа;
- давление исходного газа – до 13,0 МПа;
- температура исходного газа: от 30 до 80°C;
- Получение «концентрата» гелия (40..90% мольн). Может использоваться в качестве сырья для дальнейшего получения товарного гелия;
- Получение гелия 97..99,5 (99,9)% из «гелиевого концентрата»;
- Поставлено более 1500 мембранных элементов.

<https://www.grasys.ru/products/uglevodorodnye-ustanovki-podgotovki-gaza/udalenie-serovodoroda/>

Промышленные области применения мембранного газоразделения

- Воздухоразделение
- Газопереработка:
 - I. Извлечение кислых компонентов
 - II. Выделение гелия
- Разделение водород-содержащих газов
(~ 200 млн USD/год)



Разделение водород-содержащих газов: материалы

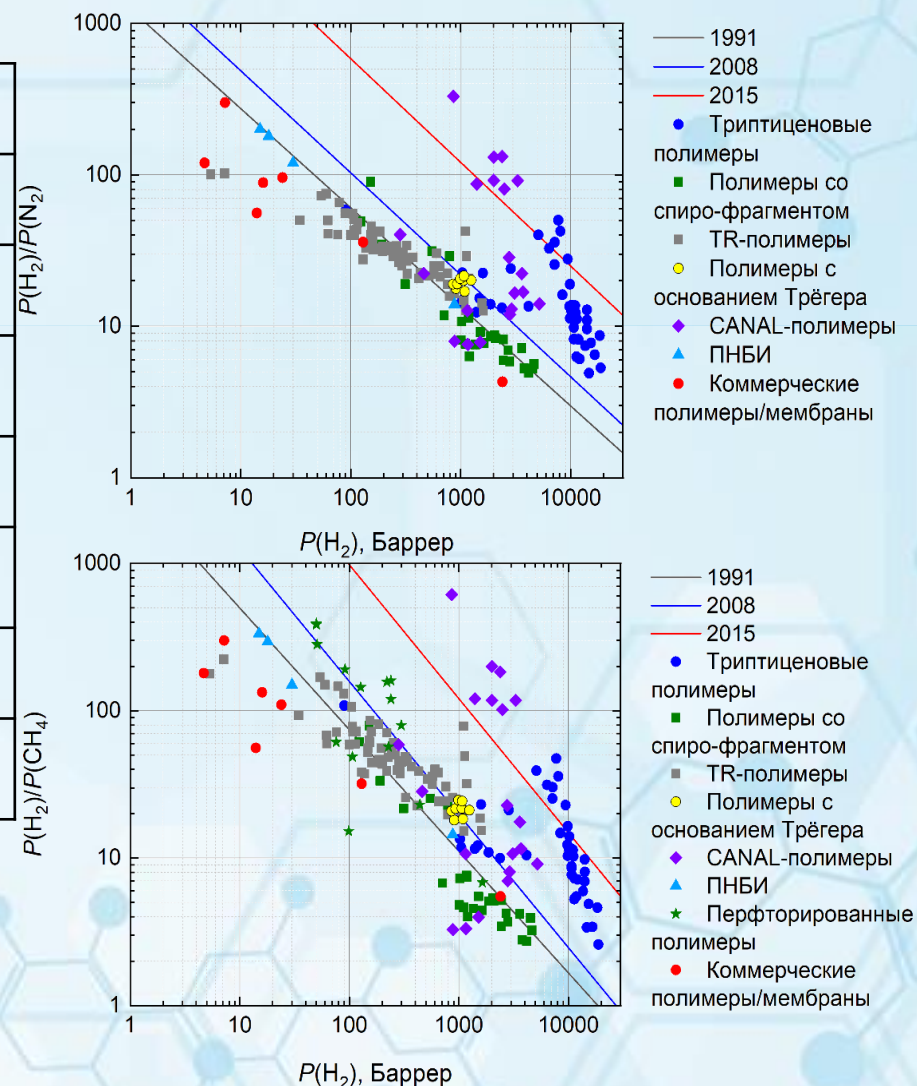
Промышленные мембранные полимеры

Мембрана	Полимер	$P(H_2)$, баррер	$\alpha(H_2/N_2)^* \approx \alpha(H_2/CO)^{**}$	$\alpha(H_2/CH_4)^{***}$
Generon	ТБПК	16	89	133
SEPURAN (Evonik)	ПИ P84	7,2	300	300
Ube	ПИ Upilex-R BPDA-pp'ODA	4,7	120	180
PRIZM (Air Products)	ПСФ	14	56	56
MEDAL (Air Liquide)	ПИ/ полиарамид	100 GPU	-	>200
Biogeneral	Teflon AF2400	2400	4,3	5,5
Поливинилтриметилсилан (СССР)	ПВТМС	200	20	13

* - рекуперация водорода в процессах синтеза аммиака (H_2/N_2)

** - коррекция состава синтез-газа в процессе синтеза метанола (H_2/CO)

*** - химические процессы (производство водорода пиролизом ПГ) (H_2/CH_4)

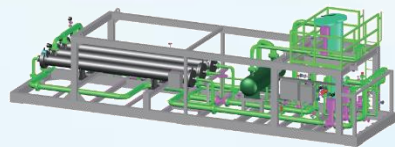


Алентьев, А. Ю., Рыжих, В. Е., Сырцова, Д. А., & Белов, Н. А. (2023).. *Russian Chemical Reviews*, 92, 6.



Разделение водород-содержащих газов: технология

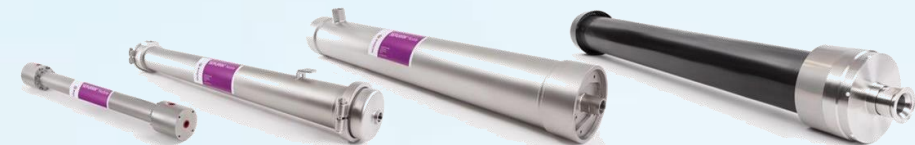
Уровень в мире: УГТ = 9



Air liquide



Air products



Evonik



UBE

Мембрана: MEDAL™, PRISM, UBE, SEPURAN и т.д.

Тип: полое волокно;

Материал: полиимиды; полиарамиды; полисульфон;

Параметры процесса:

- степень извлечения водорода > 90%

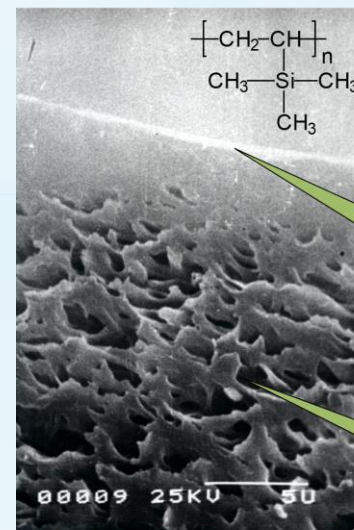
- чистота водорода в продукте > 90%

температура – до 70-80°C; UBE – до 150°C;

давление – до 15,0 Мпа.

Уровень в России: УГТ = 8-9 (был)

Первая в мире газоразделительная плоская асимметричная мембрана из поливинилтриметилсилана



**Мембрана
ПВТМС
(ИНХС РАН)**

Плотный
поверхностный
слой "Skin"

$l=0,2\mu$

Пористая
подложка



Membrane installations for hydrogen recovery [169]

Type	Output (m ³ /hr)	H ₂ content in permeate (mol %)	Number of stages
MV-0.5	500	97 ^a	1
MVg-4.0	4000	90 ^a	1
MV-9	9000	94 ^a	1
MV-3.5	3500	95 ^b	2

^aConcentration of H₂ in the feed = 80%.

^bConcentration of H₂ in the feed = 64%.

Рабочее давление – до 40 бар

Срок службы – > 20 лет (АО «Невинномысский азот»)

Yampol'skii, Y. P., & Volkov, V. V. (1991). *Journal of membrane science*, 64(3), 191-228.



ИНХС РАН

Потенциальные области применения мембранного газоразделения

- Разделение предельных и непредельных углеводородов
- Извлечение CO₂ из сбросных газов
- Выделение азота из природного газа
- Высокотемпературное выделение водорода



Потенциальные области применения мембранного газоразделения

- Разделение предельных и непредельных углеводородов
- Извлечение CO_2 из сбросных газов
- Выделение азота из природного газа
- Высокотемпературное выделение водорода



Разделение предельных и непредельных углеводородов ($C_n^= / C_n^0$)

«Только на очистку только пропилена и этилена приходится 0,3% мирового потребления энергии, что примерно эквивалентно годовому потреблению энергии в Сингапуре».



Целевые свойства мембран:

- Проницаемость по олефинам - $>0.1 \text{ Нм}^3\text{м}^{-2}\text{ч}^{-1}\text{бар}^{-1}$
- Селективность по олефинам - >5

Уровень в мире: УГТ = 6-7

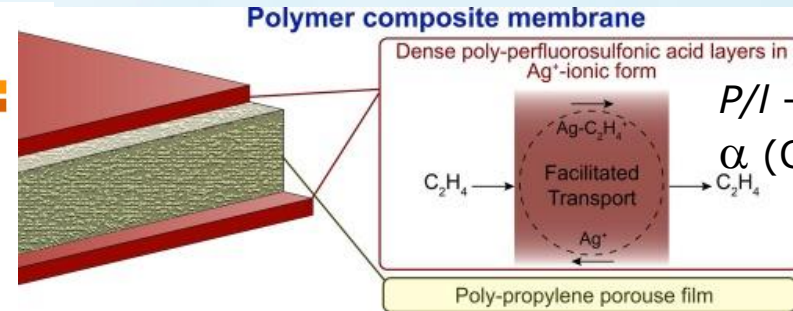
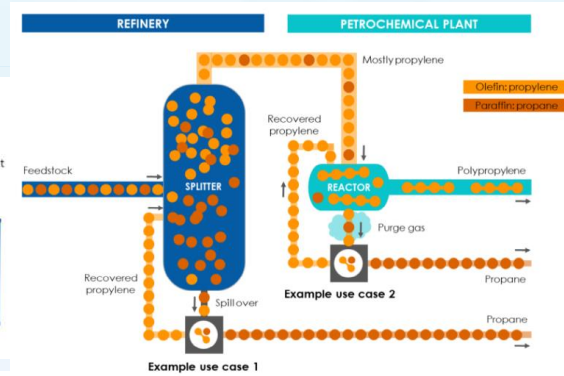
Уровень в России: УГТ = 3-4

Compact Membrane Systems

Patented Membrane Chemistry + Design
Chemistry does the work, not pressure and size

Modular Design
Compact and modular, not large and bespoke

Simplified System Integration
Lower OpEx, CapEx requirement

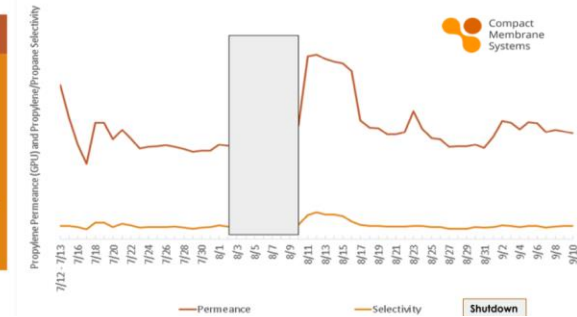


P/I – до $0.25 \text{ Нм}^3\text{м}^{-2}\text{ч}^{-1}\text{бар}^{-1}$
 $\alpha (C_2^= / C_2^0)$ – до 514

Volkov, A. O., Golubenko, D. V., & Yaroslavtsev, A. B. (2021). *Sep.Purif.Technol.*254, 117562.

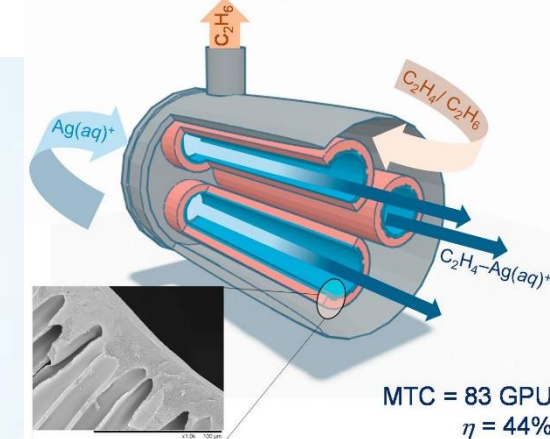
STAGE 1

- Varying operating conditions
 - 110 to 165 psig
 - 100 to 110 F
 - Feed 72 to 81% $C_3^=$
- >1500 days in operation excluding s/d's – change to hours



CMS Confidential 15

	Pre-field exposure	Mid-point exposure	50day exposure
C_3 =permeance (GPU)	128	174	154
$C_3^= / C_3^0$ Selectivity	37	40	30



P/I – до $0.22 \text{ Нм}^3\text{м}^{-2}\text{ч}^{-1}\text{бар}^{-1}$
 $\alpha (C_2^= / C_2^0)$ – 7-95
 Тестирование - ~ 6 мес

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. (2019). *Sep.Purif.Technol.*219, 64-73.

MTC = 83 GPU
 $\eta = 44\%$

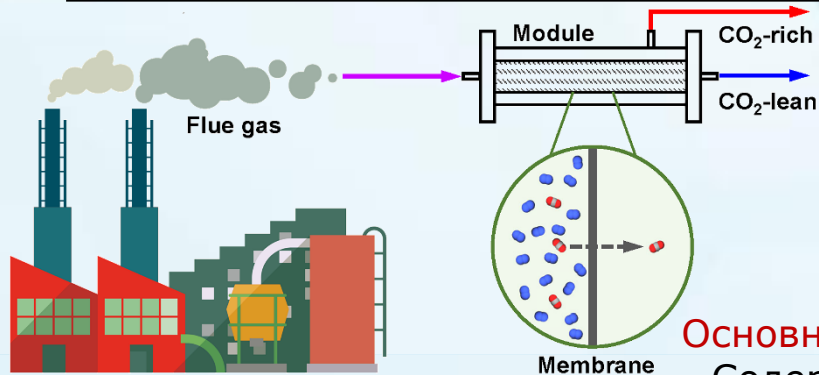


Потенциальные области применения мембранного газоразделения

- Разделение предельных и непредельных углеводородов
- Извлечение CO_2 из сбросных газов
- Выделение азота из природного газа
- Высокотемпературное выделение водорода



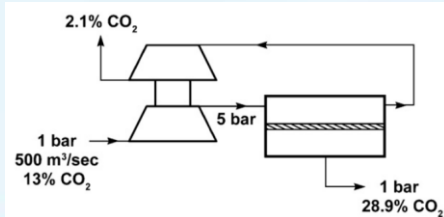
Извлечение CO₂ из сбросных газов (CO₂/N₂)



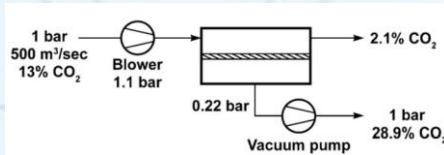
Основные сложности:

- Содержание CO₂: 5-15%
- Атмосферное давление
- Гигантские потоки на обработку.

Компримирование и вакуумирование (модельный расчет)*



Режим компримирования потока:
 Компрессор: 151,3 МВт
 Турбодетандер: -36,6 МВт
Общее энергопотребление: 114,7 МВт
 Общая площадь мембран: 2,4 млн м²



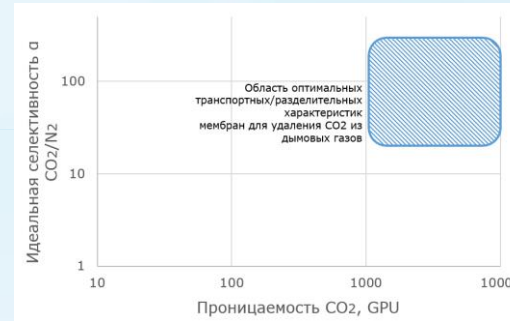
Режим вакуумирования пермеата:
 Воздуходувка: 7,2 МВт
 Турбодетандер: 56,3 МВт
Общее энергопотребление: 63,5 МВт
 Общая площадь мембран: 11,0 млн м²

Режим вакуумирования пермеата предпочтительней за счет **вдвое** меньшего энергопотребления системы*

*Merkel, T. C., Lin, H., Wei, X., & Baker, R. (2010). Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes. *Journal of membrane science*, 359(1-2), 126-139.

Требования к мембранам*:

- Высокая проницаемость (не менее $2,7 \text{ Нм}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$);
- Селективность по паре CO₂/N₂ не менее 20, оптимально >50.

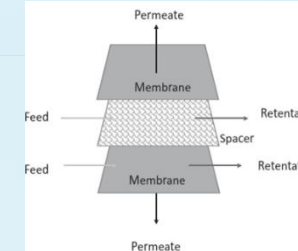


1000 GPU (gas permeance units) = $2,7 \text{ Нм}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$.

Требования к мембранным модулям*:

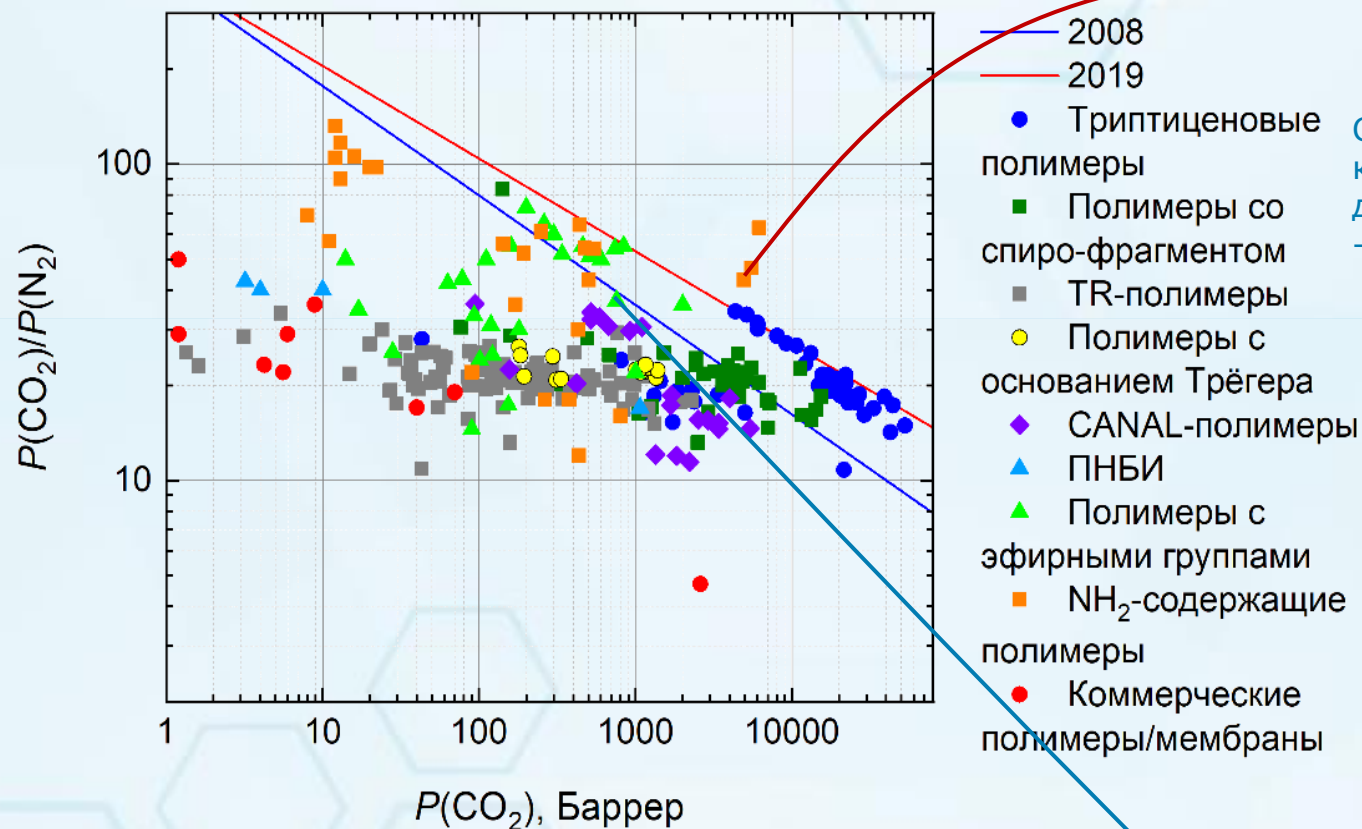
- Минимальный перепад давления в канале очищаемого газа (0,1 бар)
- Минимальный перепад давления в канале пермеата (0,05 бар)

Необходимы плоскосторонние модули



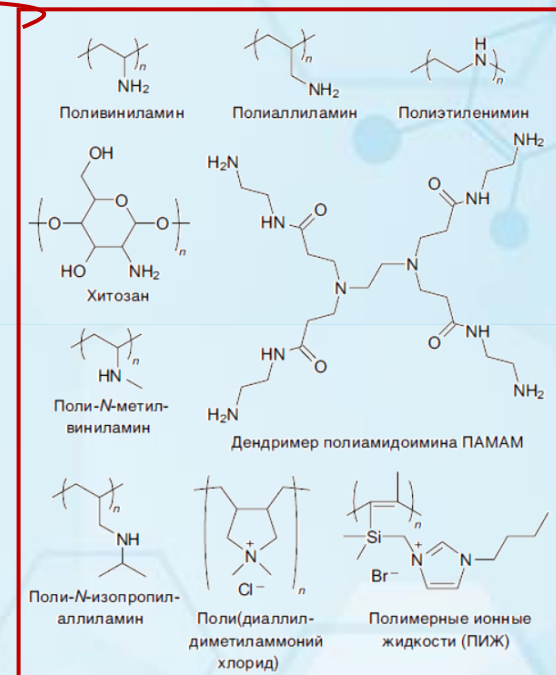
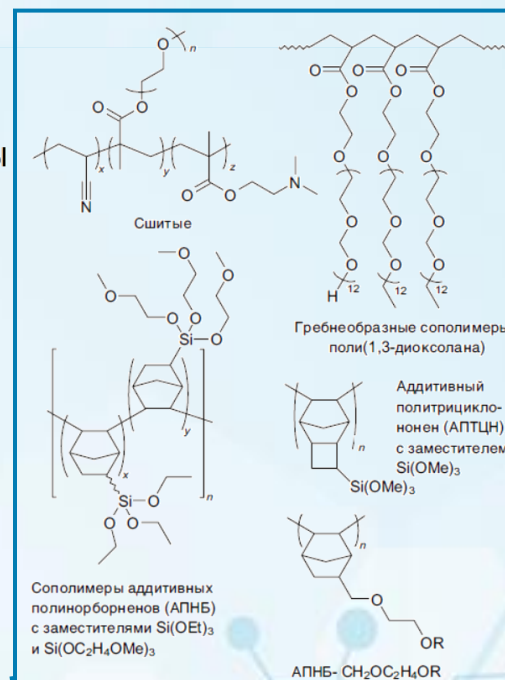
Мембрана	Полимер	P(CO ₂), баррер	α(CO ₂ /N ₂)
Generon	ТБПК	4,2	23
Sepuran	ПИ P84	1,2	50
Ube	ПИ Upilex-R	1,2	29
AF2400	Teflon AF2400	2600	4,7
PRIZM	ПСФ	5,6	22
Honeywell (UOP)	АЦ	6,0	26

Извлечение CO₂ из сбросных газов (CO₂/N₂): материалы



Облегченный транспорт:
специфические взаимодействия

Специфическое взаимодействие квадрупольных молекул CO₂ с диполями олигоэфирных групп -CH₂-O-CH₂-: PolyActive и др.



Химическое взаимодействие CO₂ с NH₂-группами полимеров в присутствии паров воды (транспорт с переносчиком): полиамины и др. (аналог аминной очистки)



Потенциальные области применения мембранного газоразделения

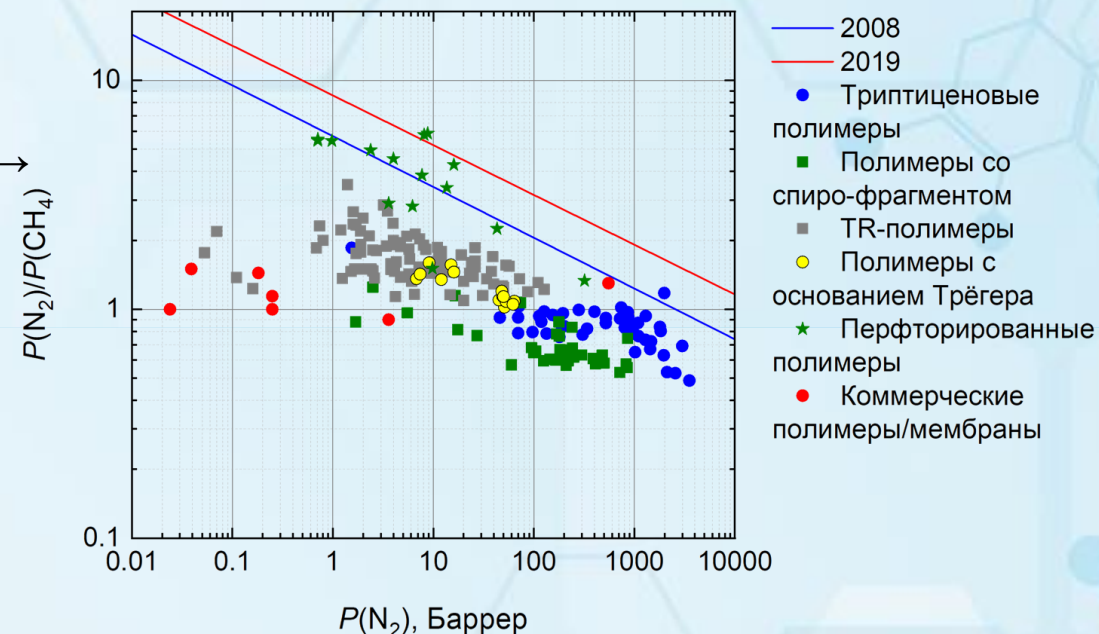
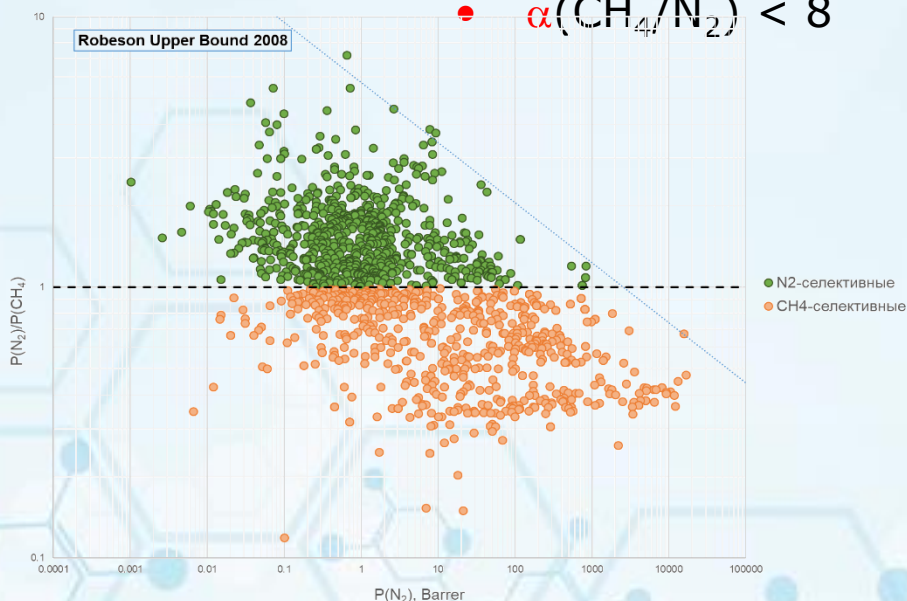
- Разделение предельных и непредельных углеводородов
- Извлечение CO_2 из сбросных газов
- Выделение азота из природного газа
- Высокотемпературное выделение водорода



Выделение азота из природного газа (N_2/CH_4): материалы

Газ	N_2	CH_4
$d, \text{Å}$	3,04	3,18
$(\varepsilon/k), \text{K}$	83	154,7

- $d^2(CH_4) > d^2(N_2)$ на 9%! \rightarrow
 $D(N_2) > D(CH_4)$
- $\varepsilon/k(N_2) < \varepsilon/k(CH_4)$ в 1,9 раза \rightarrow
 $S(N_2) < S(CH_4)$
- $P(N_2)$ близко к $P(CH_4)$,
- инверсия селективности
- $\alpha(N_2/CH_4) < 7$
- $\alpha(CH_4/N_2) < 8$



- Азот-селективные полимеры (перфторированные аморфные материалы):
 N_2 в пермеате;
- Метан-селективные полимеры (высокоэластические материалы – полисилоксаны; стеклообразные полинонборнены и полиацетилены):
 N_2 в ретентате



Выделение азота из природного газа (N₂/CH₄): технология

Уровень в мире: УГТ = 6-8

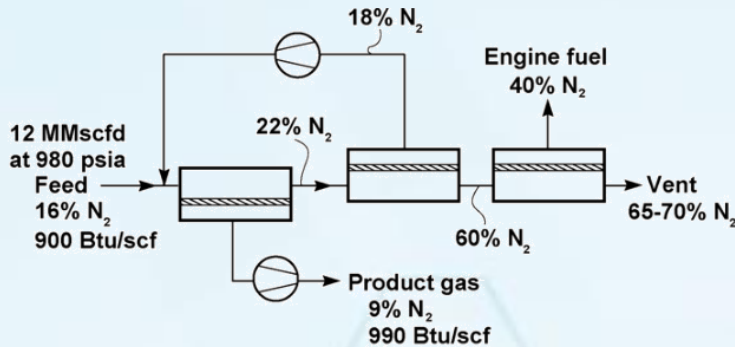
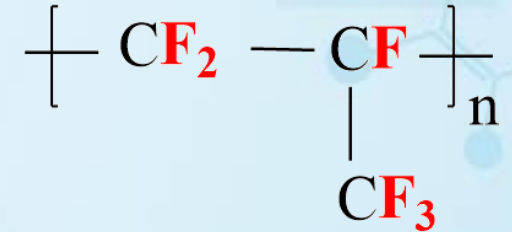
Уровень в России: УГТ = 2-4

Мембранная установка для выделения азота из природного газа:

- Местоположение: Рио-Виста, Калифорния, США;
- Процесс: NitroSep™, Разработчик: MTR Inc.
- Давление: 6,5 МПа;
- Мощность: до 0,34 млн м³/сут;
- Снижение содержания N₂ с 16% до <9%;

ИНХС РАН/ИОХ РАН

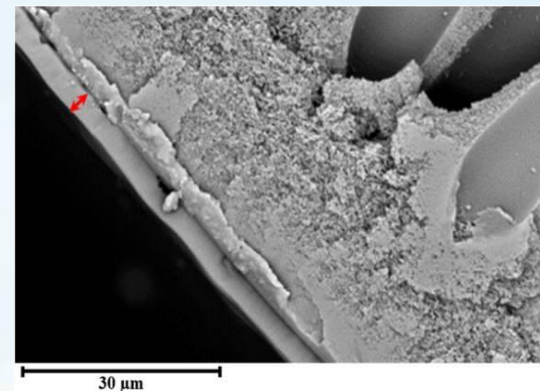
Полигесафторпропилен



$P(\text{N}_2) = 6,2$ баррер; $P(\text{CH}_4) = 1,0$ баррер; $\alpha (\text{N}_2/\text{CH}_4) = 6,2$

ИНХС РАН

Композиционная полуволоконная мембрана с селективным слоем из полидецилметилсилоксана



$P/I (\text{N}_2) = 0,04 \text{ Нм}^3\text{м}^{-2}\text{ч}^{-1}\text{бар}^{-1}$;
 $P/I (\text{CH}_4) = 0,12 \text{ Нм}^3\text{м}^{-2}\text{ч}^{-1}\text{бар}^{-1}$;
 $\alpha (\text{N}_2/\text{CH}_4) = 0,33$

Мембрана: MTR, Inc. – NitroSep™;

Тип: композиционная мембрана с селективным слоем; рулонный элемент

Материал селективного слоя: полисилоксан;

Проницаемость по N₂: 0,05 Нм³м⁻²ч⁻¹бар⁻¹

Реальная $\alpha (\text{N}_2/\text{CH}_4)$: 0.3



Потенциальные области применения мембранного газоразделения

- Разделение предельных и непредельных углеводородов
- Извлечение CO_2 из сбросных газов
- Выделение азота из природного газа
- Высокотемпературное выделение водорода



Высокотемпературное выделение водорода (H₂/CO₂): материалы

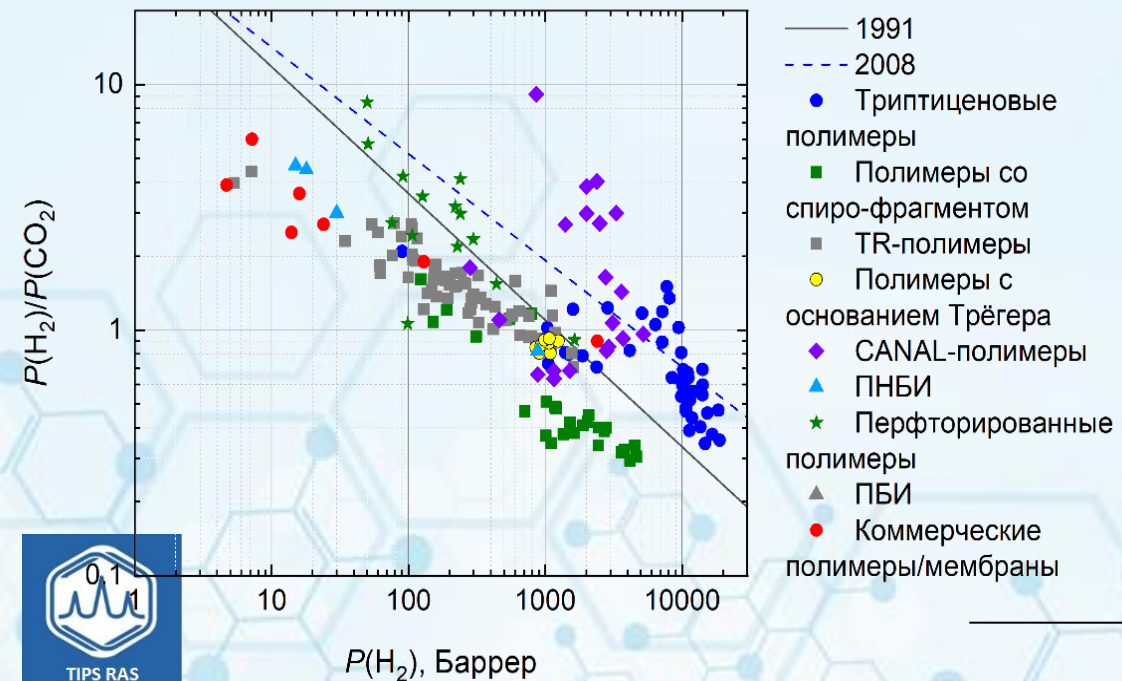
Паровая конверсия метана



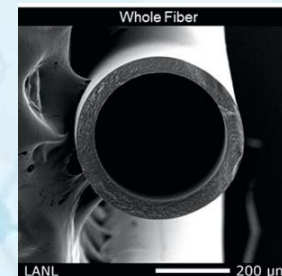
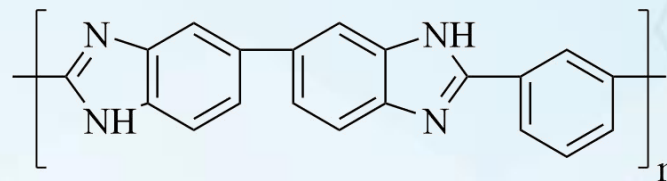
Выгодно выделять водород из этой смеси при ее рабочей температуре

Термостойкие полиимидные мембраны, в принципе, селективны, но гидролитически нестабильны

- Водород-селективные полимеры (стеклообразные средне- и низкопроницаемые полимеры):
H₂ в пермеате;
- CO₂-селективные полимеры (полимеры с облегченным транспортом – как для пары CO₂/N₂; высокоэластические материалы – полисилоксаны; стеклообразные полинорборнены и полиацетилены):
H₂ в ретентате



Полибензимидазол (мПБИ)



При комнатной температуре для мПБИ $P(\text{H}_2)$ от 0.09 до 0.6 Баррер, При 250°C : $P(\text{H}_2) = 20$ Баррер
для смесей: $P(\text{H}_2) = 14$ Баррер, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 15$;
 $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 33$; $\text{H}_2/\text{CH}_4 = 500$

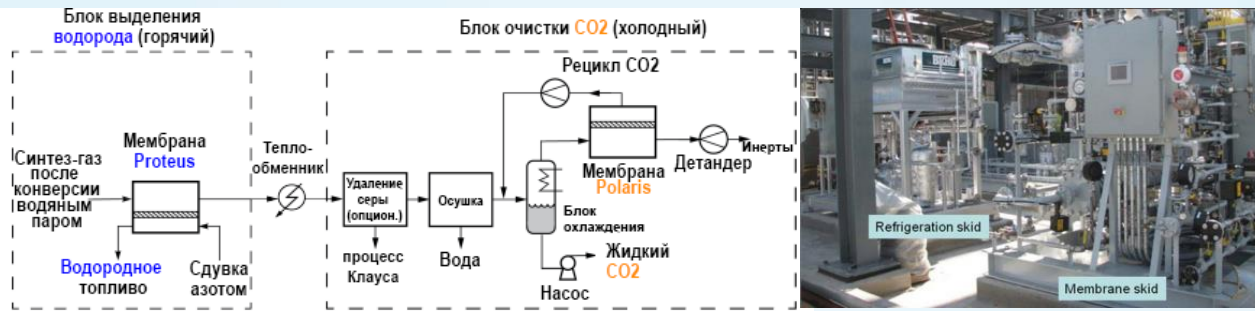
ПВ 250°C : $\alpha(\text{H}_2/\text{CO}_2) = 25$
Композитные при 250°C :
 $\alpha(\text{H}_2/\text{CO}_2) = 48$
 $\alpha(\text{H}_2/\text{CH}_4) = 230$

Высокотемпературное выделение водорода (H₂/CO₂): технология

Уровень в мире: УГТ = 5-6

Мембранная установка для выделения водорода:

- Местоположение: Калифорния, США;
- Процесс: MTR's pre-combustion two-step membrane CO₂ capture process,
- Разработчик: MTR Inc.
- Давление: 1,0 МПа; температура – до 200°C;
- Мощность: до 80 м³/сут по син-газу;
- Состав газа: ~35% H₂, 50% CO₂, 2 000 ppm H₂S



Мембрана: MTR, Proteus™;

Тип: композиционная мембрана с селективным слоем; рулонный элемент

Материал селективного слоя: полибензимидазол (?);

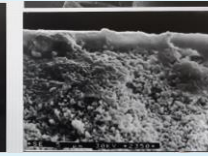
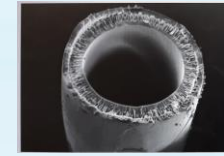
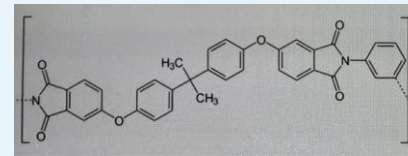
Проницаемость по H₂: 0,75 Нм³·м⁻²·ч⁻¹·бар⁻¹

Реальная α (H₂/CO₂): 32

Уровень в России: УГТ = 2-4

РХТУ им. Д.И. Менделеева

Асимметричная полуволоконная мембрана из полиэфиримида (ПЭИ)

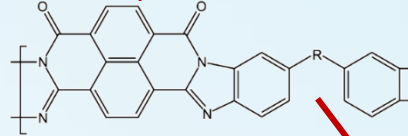


P/I – до 0,16 Нм³·м⁻²·ч⁻¹·бар⁻¹

α (H₂/CH₄) – 99±5

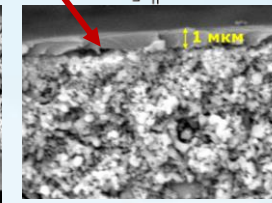
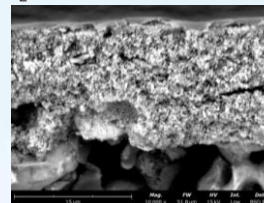
ИНХС РАН / ИНЭОС РАН

Композиционная плоская мембрана с селективным слоем из полинафтоиленбензимидазола (ПНБИ)



Термостойкость – до 400°C;

Гидролитическая и химическая стабильность



Неорганическая подложка на основе TiO₂ и нержавеющей стали

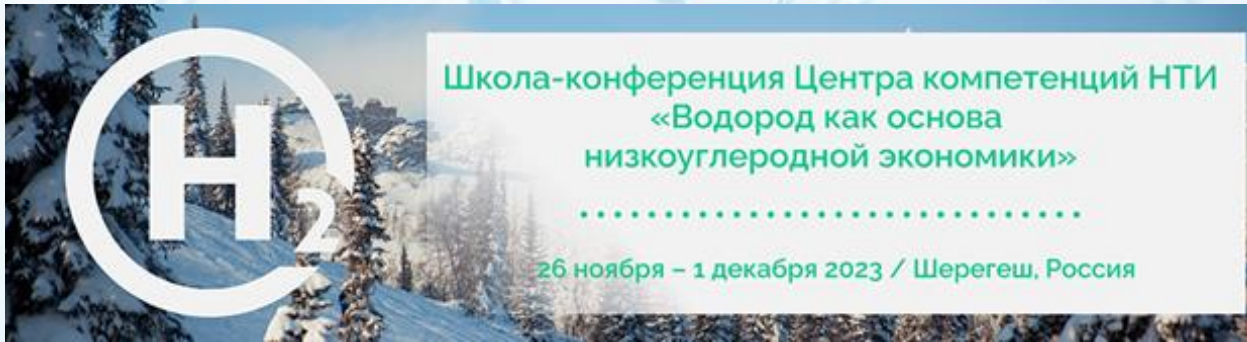
Композиционные ПНБИ-2 мембраны (сред.)

Газ	P/I, л/(м ² ·бар·ч)	Пары газов	α = P _i /P _j
H ₂	7,9	H ₂ /N ₂	250
O ₂	0,37	H ₂ /CH ₄	230
N ₂	0,032	H ₂ /CO ₂	3,4
CO ₂	2,3	CO ₂ /CH ₄	68
CH ₄	0,034	O ₂ /N ₂	12

Заключение

- ❑ Мембранная технология представляет собой перспективную альтернативу существующим методам разделения газов за счет компактности, модульности, энергоэффективности.
- ❑ Мембранное газоразделение – промышленно развитая технология со сложившимся рынком, на котором доминируют технологии воздухоразделения, газопереработки и разделения водород-содержащих газов.
- ❑ Существенное расширение области мембранного газоразделения возможно при разработке и промышленном освоении производства мембран для процессов разделения предельных и непредельных углеводородов, улавливания CO_2 из сбросных газов, выделения азота из природного газа, высокотемпературного выделения водорода.





СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

Мембранное газоразделение: современное состояние и перспективы

С.Д. Баженов

к.х.н., зам. директора, зав. лабораторией

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева

Российской академии наук ([ИНХС РАН](http://www.ips.ac.ru))

Министерство науки и высшего образования РФ

www.ips.ac.ru

