

УДК 541.64:546.221

ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

© 1998 г. Д. М. Амирханов, А. А. Котенко, В. Д. Русанов, М. Н. Тульский

Российский научный центр “Курчатовский институт”
123098 Москва, пл. Курчатова, 1

Поступила в редакцию 29.04.97 г.
Принята в печать 03.07.97 г.

Исследована проницаемость H_2S , CO_2 , CH_4 , H_2 через ряд гомополимеров, блок-сополимеров и мембран. Наиболее быстропроникающим газом является H_2S , при этом возрастание ММ гомополимера (полифениленоксида) или жесткого полисульфонового блока в блок-сополимере Серагель, а также модуля упругости блок-сополимера Карбосил приводят к уменьшению его коэффициента проницаемости. Кривые зависимости коэффициентов проницаемости исследованных газов от содержания гибкой фазы при фиксированной ММ жесткого блока в Серагеле имеет типичный S-образный вид, впервые получен максимум для H_2 при ММ полисульфонового блока, равного 1600. Наиболее селективными по H_2S являются полимеры с уретанмочевинными функциональными группами.

Удаление сероводорода и диоксида углерода является одной из основных стадий технологии переработки природного, нефтяного (попутного) и биогазов. Альтернативой традиционным методам разделения является процесс выделения кислых компонентов (H_2S и CO_2) из углеводородного сырья с помощью полимерных газоразделятельных мембран. Зарубежный опыт мембранный очистки природного газа в основном связан с выделением диоксида углерода. Однако для газовых месторождений России, Канады и ЮАР удаление и утилизация сероводорода с соблюдением жестких экологических требований представляется весьма актуальной проблемой. Решение этой задачи по комплексной переработке природного газа с помощью плазмохимического разложения сероводорода, приводящего к образованию серы и ценного энергоносителя – водорода, существенно расширило возможности по применению селективных полимерных материалов за счет необходимости разделения как традиционных смесей H_2S – CO_2 –углеводороды, так и смеси H_2S – H_2 [1].

Поэтому в настоящей работе исследована проницаемость сероводорода, диоксида углерода, метана, водорода через полимерные материалы,

пригодные для создания мембран, и через некоторые существовавшие к началу постановки задачи мембранные, а именно на основе блок-сополимера полисилоксанкарбоната (Карбосил) и поли-4-метилпентена-1 (Гравитон) в виде гомогенных полых волокон и композиционную с селективным слоем из частично спирального силоксана лестничного типа (Лестосил), асимметричную из ацетата целлюлозы (АЦ) плоской конфигурации. Показано влияние на скорость проницания сероводорода типа полимера, ММ гомополимера (на примере полифениленоксида), модуля упругости (на примере блок-сополимера Карбосил), типа гибкой фазы (для блок-сополимеров с полисульфоновой жесткой фазой) и состава бутадиенсульфоновых блок-сополимеров с разной ММ блоков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Источники получения полимеров и мембран на их основе представлены в табл. 1. Структурные формулы изученных полимеров приведены ниже.

Полиамидиомид(полибензофениламино-4-фенилфталимид)

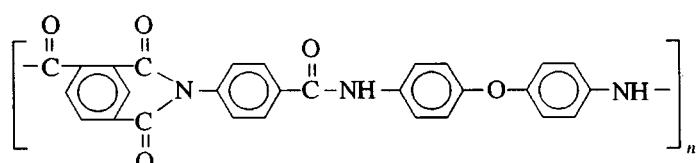
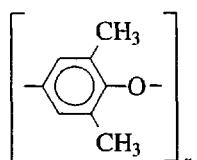


Таблица 1. Исходные полимеры и мембранны

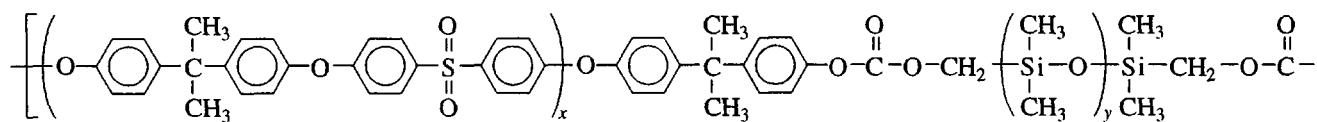
Полимер	Источник
Полиамидоимид	ИВС (Санкт-Петербург)
Полифениленоксид	НПО "Химволокно" (Мытищи)
Поли-4-метилпентен-1 (Гравитон*)	НПО "Химволокно" (Мытищи)
Поливиниловый спирт	АО "Полимерсинтез" (Владимир)
Силоксансульфоновый блок-сополимер (Сульфосил)	РХТУ им. Д.И. Менделеева (Москва)
Бутадиенсульфоновый блок-сополимер (Серагель)	РХТУ им. Д.И. Менделеева (Москва)
Карбонатсилоксановый блок-сополимер (Карбосил)	НПО "Химволокно" (Мытищи)* ГНИИХТЭОС (Москва)
Полибутидienуретан	РХТУ им. Д.И. Менделеева (Москва)
Полисилоксануретанмочевина	ГНИИХТЭОС (Москва)
Полиэфиуретанмочевина	АО "Полимерсинтез" (Владимир)
Лестосил*	АО "Полимерсинтез" (Владимир)
АЦ*	АО "Полимерсинтез" (Владимир)

* Мембрана.

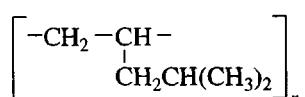
Полифениленоксид(поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид)



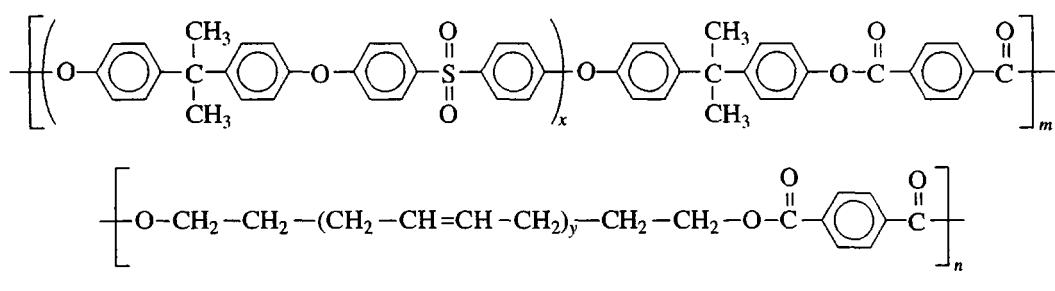
Сульфосил

Поливиниловый спирт $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_n$

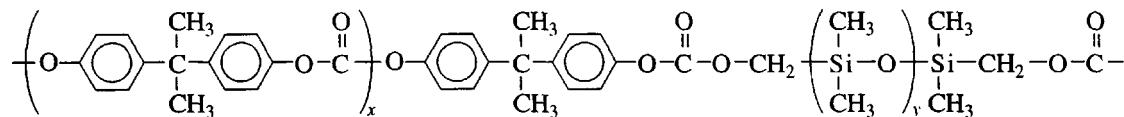
Поли-4-метилпентен-1



Серагель



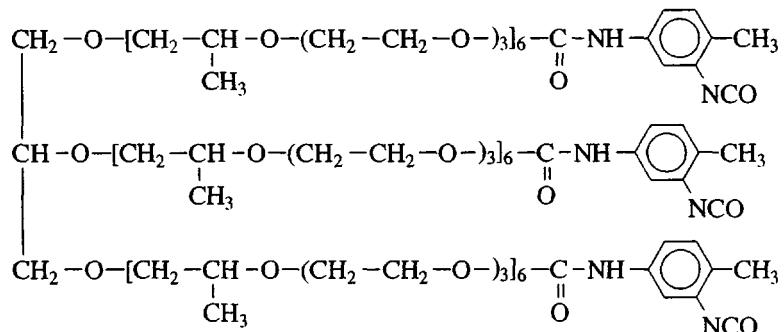
Карбосил



Полисилоксануретанмочевину синтезировали в растворе путем взаимодействия диамина и предполимера на основе 2,4-толуилендиизоцианата и бис-(γ -аминопропил)олигодиметилсилоксана различной ММ (число силоксановых звеньев

от 1 до 32).

Гомогенные пленки полиефиуретанмочевины готовили путем образования мочевинных групп в олигомере со структурной формулой



Проницаемость полимерных пленок толщиной от 40 до 100 мкм изучали при температуре 293 К, давлении пенетранта до 1.0 МПа хроматографическим методом. Чистота используемых компонентов составляла не менее 99.5 об. %. Относительная ошибка определения проницаемости компонентов не превышала 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Газоразделительные характеристики некоторых отечественных полимерных мембран приведены в табл. 2. Сравнивая попарно представленные здесь результаты для близких типов мембран,

например для гомогенных поливолоконных Карбосил и Гравитон или плоских с барьерным слоем из Лестосила или АЦ, можно сделать вывод, что наличие в полимере силоксановых цепей существенно увеличивает производительность мембранны по всем рассмотренным газам. Оптимальной селективностью разделения смесей H_2S-CH_4 обладает частично кристаллический полимер АЦ, однако его слабая химическая стойкость к H_2S приводит к быстрому и значительному ухудшению газоразделительных характеристик мембранны [2]. Другой важный вывод – разделение смесей H_2S с CO_2 или H_2 предпочтительнее проводить на высокоэластичных материалах либо блок-сополимерах, содержащих гибкие (высокоэластичные) блоки.

Таблица 2. Газоразделительные характеристики некоторых основных отечественных полимерных газоразделительных мембран

Мембрана	Проницаемость $\Pi \times 10^4$, $\text{см}^3/\text{см}^2 \text{ с атм}$				Коэффициент разделения α		
	H_2S	CO_2	CH_4	H_2	$\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$	$\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$
Гравитон	7.6	6.3	1.0	7.9	1.2	7.6	1/1.04
Лестосил	1000	400	150	125	2.5	6.7	8
АЦ	48	27	0.9	62	1.8	53	1/1.29
Карбосил	1100	305	105	109	2.8	10	10

Таблица 3. Газоразделительные свойства полимерных мембран

Полимер	$P_{\text{H}_2\text{S}} \times 10^{10} \text{ ба}$	α		
		$\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$	$\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$
Полиамидоимид	1.32	1/2.6	14	1/5.6
Полифениленоксид–полистирол	8.70	1/2.5	9.0	5.0
Полифениленоксид	30.3	1/2.2	2.7	1/3.7
Поливиниловый спирт	44.7	1.2	1/2.0	1/3.4
Поли-4-метилпентен-1	100	1.2	7.6	1/1.04
Полисульфон–полибутиадиен	263	3.8	25	14
Полиуретан–полибутиадиен	320	2.5	8.3	–
Полисилоксануретанмочевина	303	3.3	34	–
Полизэфируретанмочевина	382	5.0	55	25
Поликарбонат–силоксан*	618	2.3	13	11
Полисульфон–полисилоксан	5132	2.8	5.3	15

* С улучшенными механическими свойствами.

Действительно, на мемbrane Лестосил получены интересные результаты по разделению смеси $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ [3], в то время как мембрана Карбосил не выдерживает длительной работы под давлением, что и обусловило проведение исследований на образцах Карбосила с повышенным модулем упругости.

В табл. 3 представлены коэффициенты проницаемости P индивидуальных газов, а также рассчитанные на их основе значения идеальных коэффициентов разделения α наиболее важных смесей сероводорода для образцов полимеров с оптимальными свойствами.

Приведенные результаты показывают, что сероводород является в основном наиболее быстро-проникающим из исследованных газов. При этом наименьшей проницаемостью по H_2S обладают го-

мополимеры (поливиниловый спирт, полифениленоксид, поли-4-метилпентен-1, полиамидоимид), для которых в ряде случаев получена инверсия значений коэффициентов проницаемости CO_2 и H_2 по сравнению с H_2S . Возрастание ММ полифенилоксида приводит к снижению коэффициента проницаемости сероводорода от 56.7 ба для $M = 6.9 \times 10^4$ до 30.3 ба ($1 \text{ ба} = 1 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ см}/\text{см}^2 \text{ с см Hg}$) для $M = 1.23 \times 10^5$ и при достижении ею определенного значения (полимер приобретает свойства высокополимера) проницаемость становится постоянной. Например, для полифениленоксида с $M > 1.23 \times 10^5$ дальнейшее повышение ММ на 40% уменьшает проницаемость сероводорода лишь на 4%. Изготовление мембран из совместимых смесей гомополимеров (полифениленоксид–ПС) – известный способ существенного увеличения селективных свойств чистых гомополимеров для смеси

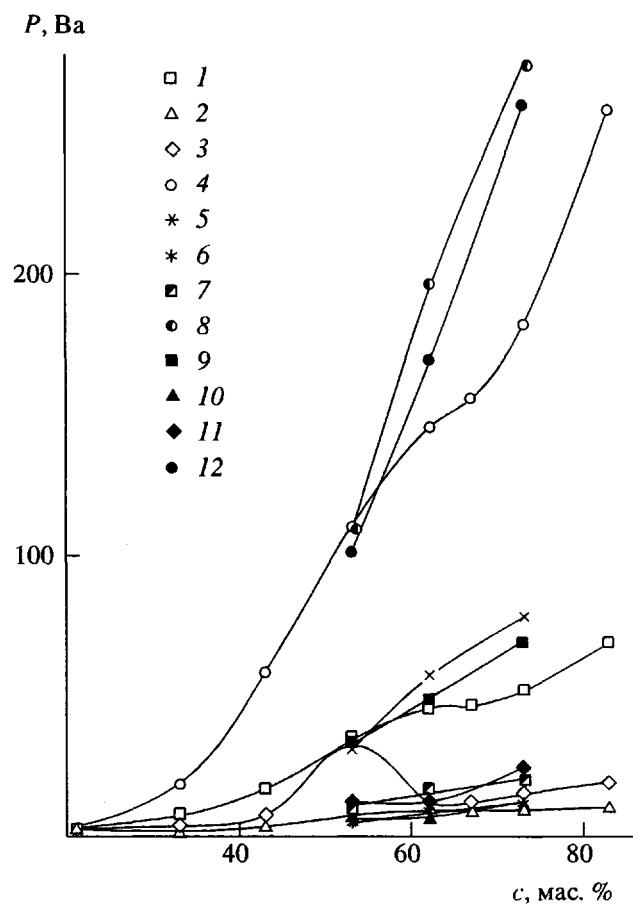


Рис. 1. Зависимость коэффициентов проницаемости индивидуальных газов CO_2 (1, 5, 9), CH_4 (2, 6, 10), H_2 (3, 7, 11), H_2S (4, 8, 12) от содержания с полибутидановых гибких блоков в мемbrane Серагель с $M_{\text{ПСН}} \times 10^{-2} = 16$ (1–4), 47 (5–8) и 92 (9–12).

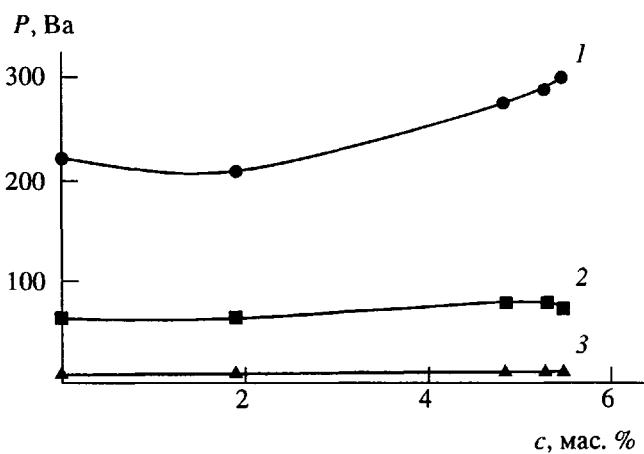


Рис. 2. Зависимость коэффициентов проницаемости H_2S (1), CO_2 (2), CH_4 (3) для смеси состава $\text{H}_2\text{S} : \text{CO}_2 : \text{CH}_4 = 60 : 20 : 20$ об. % через полисилоксануретанмочевину от содержания кремнийорганической фазы.

CH_4 – H_2 при увеличении содержания ПС с 10 до 50 мас. % лишь понижает производительность по H_2S до 2.5 раза при незначительном изменении селективных свойств по рассматриваемым парам газов. Наиболее перспективными свойствами при этом обладают блок-сополимеры, являющиеся как правило двухфазными системами, причем в области комнатных температур одна из фаз ("жесткая") находится в стеклообразном состоянии, а другая ("гибкая") – в высокоэластичном [4]. Содержание гибкой фазы в основном определяет производительность мембранны, а жесткий блок дополнительно повышает стойкость к набуханию и пластификации. Важнейшими характеристиками мембранны в этом случае являются содержание и тип эластичной фазы, средняя ММ жесткого блока [5], химический состав блоков (наличие активных функциональных групп), прочностные свойства.

На рис. 1 показаны кривые зависимости коэффициента проницаемости от содержания гибкой фазы и ММ полисульфонового блока в широком диапазоне концентраций на примере полиблочных статистических сополимеров полисульфона и полибутидана–Серагель [4]. S-Образный вид зависимостей является типичным и ранее наблюдался для других блок-сополимеров [6, 7]. Впервые полученный максимум кривой для случая проницания молекул водорода свидетельствует, вероятно, о возрастании микродефектности межфазной границы ангстремного уровня в области содержания полибутидана 45–60 мас. %, соответствующей обращению фаз, который слабо чувствуют газы с большим размером молекул. При увеличении средней ММ полисульфонового блока $M_{\text{ПСН}}$ до 4.7×10^3 и 9.2×10^3 полимера аномальный эффект для H_2 исчезает, а лучшая проницаемость H_2S и CO_2 , возможно, обусловлена лучшим разделением фаз из-за превышения $M_{\text{ПСН}}$ среднестатистического значения ($M_{\text{ПСН}} = 3 \times 10^3$). Другими словами, эти блоки в отличие от блока с $M_{\text{ПСН}} = 1.6 \times 10^3$ могут образовывать самостоятельную фазу при относительно небольшом содержании полисульфона. Понижение проницаемости блок-сополимера с $M_{\text{ПСН}} = 9.2 \times 10^3$ по сравнению с $M_{\text{ПСН}} = 4.7 \times 10^3$, по-видимому, связано с большими размерами доменов, образованных полисульфоновыми блоками, которые затрудняют проницаемость газов [4, 8]. В области малых концентраций эластичного блока рассматриваемые зависимости всегда монотонны, и газоразделительные свойства сплошной жесткой фазы меняются слабо. Это проявляется тогда, когда наиболее вероятно влияние H_2S на проницаемость других компонентов смеси из-за явления пластификации, если в качестве жесткой фазы выбран химически стойкий полимер, например полиуретанмочевина (рис. 2).

Влияние типа гибкой фазы можно проиллюстрировать на примере мембран Сульфосил (69 мас. % ПДМС, $M_{\text{ПСН}} = 4.5 \times 10^3$) и Серагель (62–72 мас. % полибутиадиена, $M_{\text{ПСН}} = 4.7 \times 10^3$): силоксановый блок обеспечивает увеличение проницаемости H_2S более чем на 2 порядка с ухудшением селективных свойств по сероводороду. Наоборот, лучшие селективные свойства Серагеля, вероятно, связаны со способностью H_2S обратимо взаимодействовать с двойными связями в полибутиадиеновом блоке. Данное предположение косвенным образом подтверждается кривыми зависимости селективности разделения пары $\text{H}_2\text{S}-\text{CH}_4$ от ММ полисульфонового блока и содержания полибутиадиена в блок-сополимере (рис. 3), на которых рост селективности пропорционален увеличению содержания полибутиадиена, вплоть до области взаимообращения фаз. При распаде системы на две четко выраженные фазы, что характерно для мембран с $M_{\text{ПСН}} 4.7 \times 10^3$ и 9.2×10^3 , отмечены максимумы селективности. При дальнейшем повышении содержания гибкой фазы наступает момент, когда гибкий блок образует сплошную фазу и жесткий блок перестает выполнять роль ограничителя эластичности гибкой фазы, что приводит к уменьшению селективности разделения смеси сероводород–метан при продолжающемся росте проницаемости компонентов смеси. Это предположение хорошо объясняет также тот факт, что селективность разделения газов с близкими физическими характеристиками ($\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$) монотонно и плавно увеличивается с ростом содержания блоков полибутиадиена независимо от $M_{\text{ПСН}}$ и для образцов со сплошной фазой из блоков полибутиадиена (содержание полибутиадиенового блока более 55 мас. %) изменяется мало.

Таким образом, на примере Серагеля показано, что оптимальным с точки зрения газоразделительных свойств блок-сополимеров по сероводороду является соотношение блоков, соответствующее области обращения фаз, причем увеличение средней молекулярной массы жесткого блока целесообразно для повышения производительности мембранны по сероводороду до значений, не сильно превышающих среднестатистическую массу этого блока.

Упомянутая выше склонность молекул сероводорода к обратимым взаимодействиям является важной особенностью рассматриваемых газоразделительных задач, поскольку позволяет варьированием типа и содержания функциональных групп в полимере влиять на проницаемость сероводорода через мембрану, существенным образом не затрагивая проницаемость других, менее активных компонентов смесей. При этом основное количество активных химических центров вводят в мембрану либо с жестким полимером, либо с другими

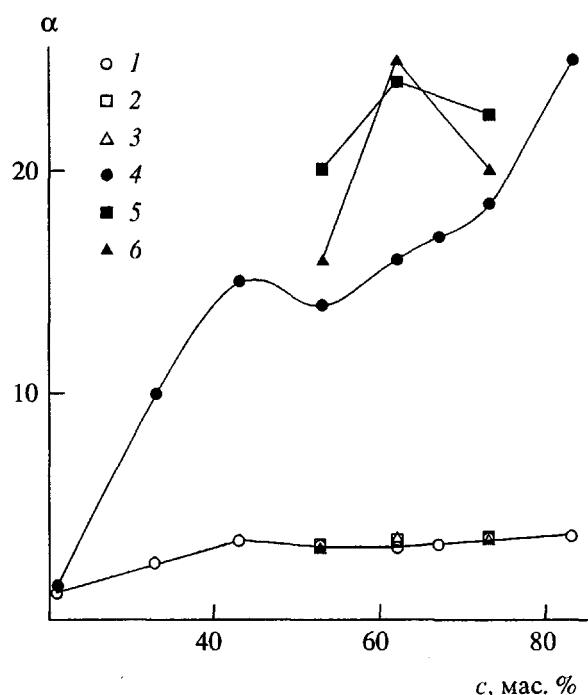


Рис. 3. Селективные свойства мембраны Серагель в зависимости от содержания с полибутиадиена и молекулярной массы полисульфонового блока $M_{\text{ПСН}}$ для пар газов $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$ (1–3), $\text{H}_2\text{S}-\text{CH}_4$ (4–6). $M_{\text{ПСН}} \times 10^{-2} = 16$ (1, 4), 47 (2, 5) и 92 (3, 6).

компонентами (например, с удлинителем цепи – 4,4'-дифенилметандиизоцианатом (МДИ) в Серагель). В табл. 4 приведены массовые концентрации функциональных групп серии мембран Серагель с фиксированным соотношением фаз и различной $M_{\text{ПСН}}$. Сопоставление результатов табл. 4 и рис. 3 показывает, что степень увеличения селективности разделения смесей $\text{H}_2\text{S}-\text{CH}_4$ коррелирует с величиной прироста содержания сульфогрупп при повышении ММ полисульфонового блока. Анализируя одновременное уменьшение плотности полисульфоновых блоков, можно сделать вывод, что при этом улучшается их доступность для молекул пенетранта. Приведенные факты обосновывают обсужденную выше близость газоразделительных свойств мембран с $M_{\text{ПСН}} 4.7 \times 10^3$ и 9.2×10^3 . При значительном увеличении по сравнению с Серагелем (до 6 мас. %) количества уретановых и мочевинных функциональных групп для полисилоксануретанмочевины и полиэфиуретанмочевины (табл. 3) получены максимальные селективности рассматриваемых пар газов. Другими словами, полимеры, содержащие уретанмочевинные функциональные группы, являются наиболее селективными. При

Таблица 4. Физико-химические характеристики блок-сополимеров Серагель, содержащих 62 мас. % полибутадиена

$M_{\text{ПСН}}$	Плотность, г/см ³	Содержание групп, мас. %					МДИ
		-SO ₂ -	-NH-CO-O-	-CH=CH-	-O-	-C=N	
1600	1.250	3.96	5.41	24.91	2.31	0.65	11.48
4700	1.238	4.90	4.12	24.91	2.57	0.65	8.23
9200	1.238	5.18	3.46	24.91	2.66	0.65	7.33

Таблица 5. Механические и газоразделительные характеристики модифицированной мембранны Карбосил*

E , МПа	δ , МПа	L , %	$P_{\text{H}_2\text{S}} \times 10^{10}$ Па	α		
				H ₂ S/CO ₂	H ₂ S/CH ₄	H ₂ S/H ₂
352	28	164	618	2.3	9.4	11
394	40	100	342	2.2	10	8.4
510	46	70	60	1.6	10	3.3
532	40	140	116	1.4	13	5.2

* δ – предел прочности при разрыве; L – относительное удлинение при разрыве.

этом полидиметилсилоксан в качестве гибкой фазы по сравнению с полибутадиеном обеспечивает большую производительность мембранны по сероводороду.

Из всех рассмотренных блок-сополимеров худшей механической стойкостью к воздействию сероводорода обладают мембранны из блок-сополимеров с поликарбонатными жесткими блоками. В табл. 5 представлены результаты, полученные на образцах Карбосила с улучшенными механическими свойствами (введением в основную цепь уретановых и простых эфирных фрагментов). Наилучшее соответствие разделительным свойствам по сероводороду получено при сопоставлении с модулем упругости E ; чем выше E , тем ниже проницаемость по H₂S и селективность разделения пар H₂S-CO₂ и H₂S-H₂. Наоборот, увеличение величины модуля упругости положительно оказывается лишь при разделении смеси H₂S-CH₄. При этом важно отметить, что газоразделительные характеристики базового образца для двух последних смесей улучшились.

Авторы выражают благодарность разработчикам новых полимеров, предоставивших материалы для исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rusanov V.D., Pinchuk V.V., Tul'skii M.N. // Prepr. Intern. Symp. on Membranes for Gas and Vapour Separation. Suzdal, 1989. P. 133.
2. Кротов М.Ф., Паровичников А.И., Пинчук В.В., Рusanov В.Д., Соколов А.В. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерная техника и технология. 1989. Вып. 2. С. 43.
3. Алексеев С.Ю., Кротов М.Ф., Паровичников А.И., Рusanov В.Д., Тульский М.Н. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерная техника и технология. 1989. Вып. 2. С. 38.
4. Крыкин М.А., Волков В.И., Сторожук И.П., Тимашев С.Ф. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 7. С. 989.
5. Аксенов А.И., Сторожук И.П., Валецкий П.М. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Владимир, 1981. Ч. 2. С. 40.
6. Noshey A., McGrat J. Block Copolymers. New York; San Francisco; London: Acad. Press, 1977.
7. Королева С.С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1988.
8. Крыкин М.А., Сахаров С.А., Сторожук И.П., Ломакин В.В. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 2. С. 272.

Polymeric Membranes for Hydrogen Sulfide Separation from Natural Gas

D. M. Amirkhanov, A. A. Kotenko, V. D. Rusanov, and M. N. Tul'skii

*Kurchatov Institute of Atomic Energy, State Research Center,
pl. Kurchatova 1, Moscow, 123098 Russia*

Abstract—Permeation of H₂S, CO₂, CH₄, and H₂ through a series of homopolymers, block copolymers, and polymeric membranes was studied. Hydrogen sulfide has proved as the most permeating gas. The membrane permeability decreases on growing the molecular mass of a homopolymer [such as poly(phenylene oxide)] or a rigid polysulfone block [in a block copolymer such as Seragel] and on increasing the elastic modulus of a block copolymer (Carbosil). For a constant molecular mass of the rigid block of Seragel, the curves of permeability coefficient versus the flexible phase content exhibit a characteristic S-like shape. However, a curve with maximum was observed for the first time for the hydrogen permeability coefficient of Seragels with a molecular mass of the polysulfone block equal to 1600. The maximum selectivity with respect to H₂S was observed in polymers containing urethane urea functional groups.