

УДК 541.64:533.15

## ВЫБОР МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ Н<sub>2</sub>-СОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ: АНАЛИЗ БАЗЫ ДАННЫХ

© 2006 г. А. Ю. Алентьев, Ю. П. Ямпольский, М. Н. Видякин, Ю. Н. Лазарева

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 01.03.2006 г.  
Принята в печать 17.04.2006 г.

Рассмотрена связь между химической структурой и транспортными характеристиками полиимидов, которые могут применяться для разделения водородсодержащих смесей. Подробно рассмотрено влияние различных функциональных групп: кето-, окси-, метокси-, амино- и других полиимидов на их транспортные свойства. Показана применимость метода блочных вкладов для предсказания транспортных свойств новых полиимидов и поиска перспективных сочетаний диамин–диангидридов. Проведенный эмпирический анализ Базы данных ИНХС РАН подтвердил перспективность дальнейших исследований новых мембранных материалов для разделения смесей Н<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> и Н<sub>2</sub>/CO.

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из проблем современной водородной энергетики является выделение водорода из водородсодержащих смесей, традиционными источниками которых являются процессы паровой конверсии углеводородов, каталитического реформинга бензина и газификации угля и нефтяных остатков. Основными примесями к получаемому водороду являются CO, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>. Традиционные методы очистки водорода обычно не позволяют удалить CO до уровня ниже 100 м.д., что недопустимо при применении водорода в качестве горючего для топливных элементов. В последнее время все большее внимание привлекают энергосберегающие технологии очистки водорода, в частности мембранные технологии. Достичь большей чистоты получаемого водорода позволяют палладиевые мембранны, однако высокая стоимость, хрупкость и низкая производительность сдерживает их широкое внедрение. Применению полимерных мембран препятствует также недостаточная селективность существующих полимерных материалов. В связи с этим актуален поиск новых полимеров с повышенной селективностью газоразделения.

E-mail: Lazareva@ips.ac.ru (Лазарева Юлия Николаевна).

Зависимость транспортных свойств полимеров от химического строения мономерного звена может служить основой для направленного поиска и синтеза новых полимеров мембранных назначения для разделения в том числе и водородсодержащих смесей. В целях исследования такой зависимости применительно к задаче разделения водородсодержащих смесей был проведен анализ Базы данных ИНХС РАН [1].

### АНАЛИЗ БАЗЫ ДАННЫХ

Для оценки эффективности использования полимеров для задач газоразделения по определенным парам газов обычно применяют диаграммы Робсона [2], показывающие соотношение проницаемости и селективности. На этих диаграммах так называемая “верхняя граница” показывает уровень эффективности газоразделения, достигнутый в мембранным материаловедении к настоящему времени. Целью материаловедческих разработок является создание полимеров, параметры которых выходят за эту “верхнюю границу”. Для различных задач газоразделения в пределах заданной пары газов может быть выбран как высокопроницаемый и низкоселективный полимер (низкое обогащение смеси при высокой производительности мембранны), так и низкопроницаемый и высокоселективный полимер (высокая

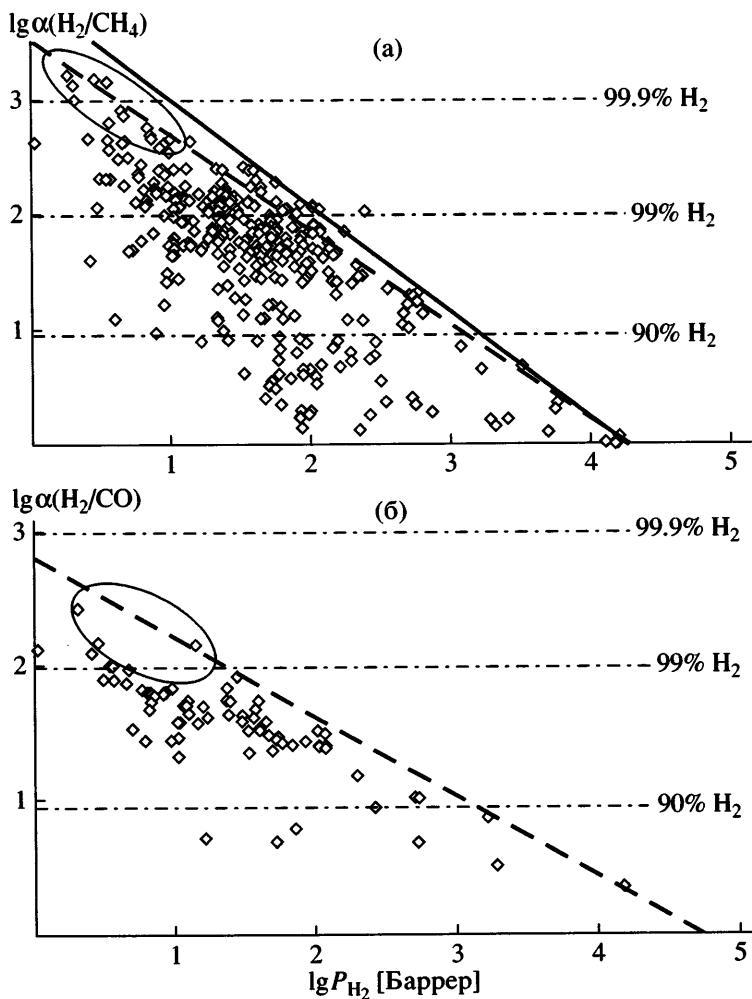


Рис. 1. Диаграмма Робсона для пары газов H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (а) и H<sub>2</sub>/CO (б). Экспериментальные данные для 284 (а) и 64 (б) стеклообразных полимеров при 35°C. Овалом ограничена область точек, соответствующих структурам ПИ с перспективными фрагментами.

степень очистки смеси при низкой производительности мембранны). Для разделения воздуха применяют высокопроизводительные и низкоселективные мембранны на основе ПДМС, а также и более селективные мембранны ПВТМС, или полисульфоновые и полиимидные низкопроизводительные мембранны с высокой селективностью разделения.

С накоплением экспериментальных данных положение “верхней границы” сдвигается в область большей эффективности разделения. Это иллюстрирует рис. 1а, где представлена диаграмма Робсона для пары газов H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. На диаграмме проведены две “верхних границы”: первая (штриховая линия) – по данным оригинальной работы Робсона 1991 г. [2], вторая (сплошная) – по результатам последнего обновления Базы данных

[1] на 2004 г. Указанные линии существенно отличаются друг от друга в области низкопроницаемых и высокоселективных полимеров. Поясним оценку эффективности материала. При одностадийном обогащении смеси H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> состава 1:1 до 90% водорода в permeate требуется селективность, равная 10, для обогащения той же смеси до 99% – селективность 100, и, наконец, до 99.9% – селективность 1000. Соответственно чем более проницаем материал при такой селективности, тем более он эффективен в процессе газоразделения.

Как видно из рис. 1а, для обогащения исходной смеси до содержания водорода в permeate выше 90% подходит множество полимеров, для обогащения выше 99% – уже ограниченное их число, среди которых можно вести отбор по максималь-

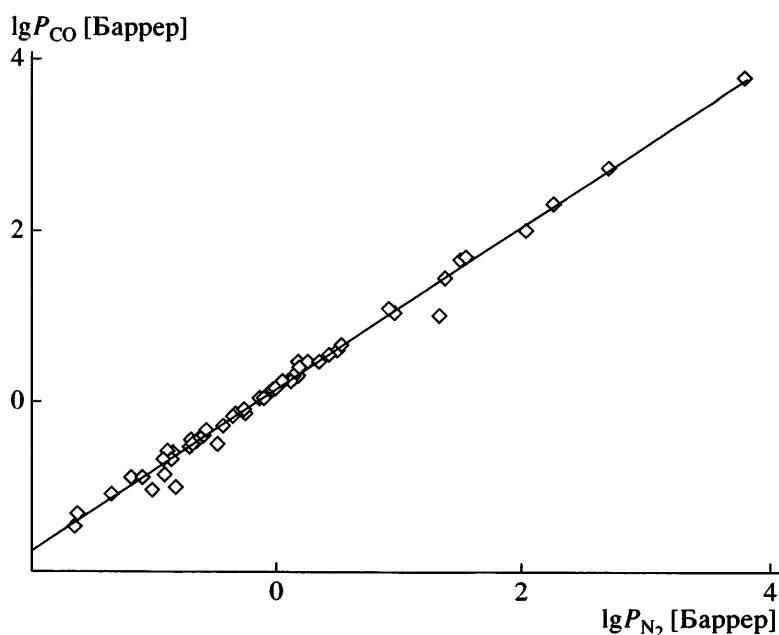


Рис. 2. Корреляция коэффициентов проницаемости для пары газов  $N_2/CO$  при  $35^\circ C$ .

ной производительности, а для обогащения выше 99.9% существует лишь несколько низкопроницаемых материалов, коэффициент проницаемости по водороду для которых не превышает 4 Баррера. Иными словами, для достижения высокой степени разделения смеси в одну стадию неизбежно применение низкопроницаемых материалов. Если возможно создание ультратонких селективных слоев, производительность мембранны может быть достаточна для промышленного применения. Однако при этом к материалу мембранны предъявляются более жесткие технические требования, в частности способность образовывать механически прочные бездефектные тонкие пленки.

Можно построить аналогичные диаграммы Робсона и провести предварительный анализ для любой пары газов. Так, на рис. 1б представлена диаграмма Робсона для пары газов  $H_2/CO$ , не рассмотренной в работе [2], но крайне важной в связи с современными требованиями к водородному топливу для топливных элементов. В настоящей работе верхняя граница распределения для пары газов  $H_2/CO$  проведена эмпирически (как и в работе [2]) через точки, соответствующие полимерам с наилучшим сочетанием проницаемости и селективности. Здесь также показаны "изолинии" селективности одностадийного разделения смеси  $H_2/CO$  состава 1:1. Для этой пары газов су-

ществует значительно меньшее количество исследованных полимеров. Судя по Базе данных [1] – 64, а в случае пары  $H_2/CH_4$  – 284. Для пары  $H_2/CH_4$  также имеется лишь несколько полимеров (с проницаемостью по водороду не более 10 Баррер), пригодных для обогащения смеси выше 99%. Для одностадийного обогащения исходной смеси состава 1:1 выше 99.9% на сегодняшний день полимерных материалов нет.

В связи с ограниченным числом полимеров, охарактеризованных по паре газов  $H_2/CO$ , возникает вопрос, насколько "верхняя граница" на данной диаграмме является статистически значимой.

Чтобы ответить на этот вопрос, можно привлечь метод "парных корреляций" [3] и попытаться для экспериментальных данных по другим парам газов оценить коэффициенты проницаемости для CO и таким образом расширить круг рассматриваемых полимеров. Например, для пары  $CO/N_2$  в Базе данных содержатся экспериментальные результаты для 75 полимеров, по которым можно построить "парную корреляцию" (рис. 2). Для этой пары газов коэффициент корреляции корреляционной прямой  $R^2 = 0.99$ , а уравнение прямой для проницаемости  $P$  (Баррер) выглядит следующим образом:

$$\lg P(CO) = 0.953 \lg P(N_2) + 0.169 \quad (1)$$

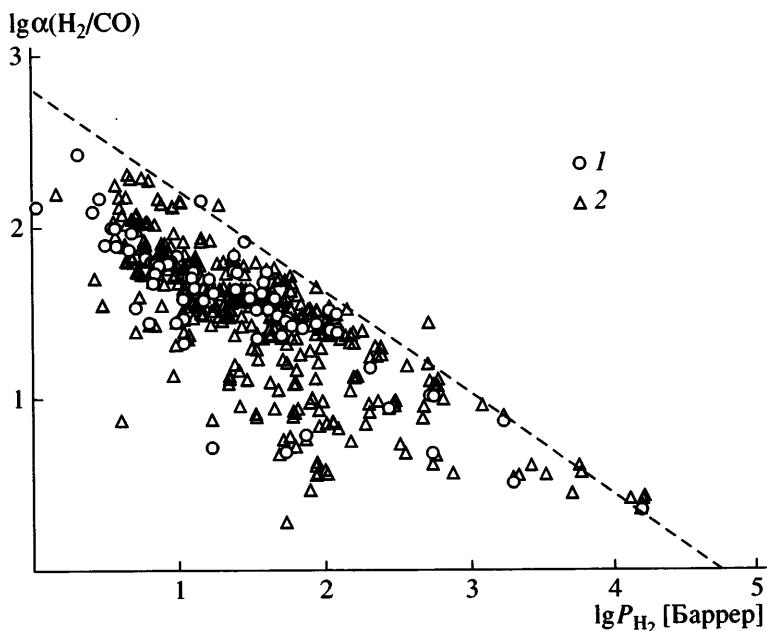


Рис. 3. Сравнение экспериментальных (1) и предсказанных по методу парных корреляций (2) данных на диаграмме Робсона  $H_2/CO$  при  $35^\circ C$ .

С учетом этого уравнения можно пересчитать данные проницаемости  $N_2$  на проницаемость  $CO$  и построить новую “синтетическую” диаграмму Робсона  $H_2/CO$  для всех 404 полимеров, для которых известны экспериментальные данные для пары газов  $H_2/N_2$  (рис. 3). На этом рисунке точки 1 – экспериментальные данные для пары газов  $H_2/CO$ , точки 2 – данные, рассчитанные по уравнению (1) из массива экспериментальных значений для пары  $H_2/N_2$ . Как видно, “верхние границы” на экспериментальной и предсказанной диаграммах совпадают, следовательно, “верхнюю границу” диаграммы Робсона для пары  $H_2/CO$ , построенную для 64 полимеров, можно считать статистически значимой.

В целом анализ диаграмм Робсона позволяет определить, на какие группы полимеров следует ориентироваться при решении различных задач газоразделения, или какие структурные элементы следует вводить в полимеры с целью улучшения их газоразделительных характеристик. В частности, на диаграммах, представленных на рис. 1, все полимеры, лежащие в областях наивысшей селективности, принадлежат к классу полиимидов [1]. Дальнейший анализ позволяет выбрать среди широкого разнообразия синтезированных и исследованных на сегодняшний день

структур ПИ наиболее перспективные диаминные и диангидридные фрагменты (рис. 1).

Так, диангидридные фрагменты ПИ, попадающие в область наилучшего сочетания транспортных параметров для пар газов  $H_2/CH_4$  и  $H_2/CO$ , представлены в табл. 1, диаминные фрагменты – в табл. 2, а комбинации диамин–диангидрид – в табл. 3. Как видно из табл. 3, наилучшие результаты получены для диангидридных фрагментов BPDA и BTDA [4–12], а количество диаминных фрагментов намного больше (табл. 3). Возможно, это связано с недостатком экспериментальных данных, представленных в литературе, поскольку далеко не все возможные сочетания перспективных диаминов и диангидридов изучены на сегодняшний день.

Чтобы понять, какие из диаминных и диангидридных фрагментов можно было бы в первую очередь использовать для достижения высокой селективности разделения пар газов  $H_2/CH_4$  и  $H_2/CO$ , необходимо проанализировать тенденции изменения проницаемости и селективности на диаграммах Робсона для рядов один диамин–разные диангидриды (I) и один диангидрид–разные диамины (II). Анализ рядов I представлен на рис. 4. На диаграмме  $H_2/CH_4$  (рис. 4а) 1 – массив изученных данных, 2 – ряд экспериментальных

**Таблица 1.** Диангидридные фрагменты ПИ, попадающие в область перспективных транспортных параметров

Фрагмент	Структурная формула
BPDA	
BTDA	
6FDA	
ODPA	
A	

данных для ПИ на основе *N,N*-бис-(4-аминофенил)-*N*-фениламина [7], 3 – данные для ПИ на основе 4,4'-оксидианилина [7–9, 11, 13–41] (табл. 2, фрагмент 1), 4 – данные для ПИ на основе 4,4'-сульфонилдианилина [4–6, 25–27, 42, 43] (табл. 2, фрагмент 3). Аналогичные обозначения использованы на рис. 4б, где представлена диаграмма  $H_2/CO$ . Как видно из рис. 4, изменения положения точек на диаграммах проницаемость–селективность для случая один диамин–разные диангидриды происходят в направлениях, не пересекающих “верхнюю границу”, причем наибольшей селективностью и самой низкой проницаемостью во всех рассмотренных случаях отличаются ПИ с диангидридом BPDA. Таким образом, варьирование диангидридных фрагментов при фиксированном диаминном не приводит к “прорыву” выше верхней границы, поскольку отображающие точки расположены приблизи-

тельно параллельно ей. Можно, ограничившись наиболее перспективными диангидридами (BPDA и BTDA), попытаться найти такие элементы дизайна диаминов, которые бы приводили к повышению селективности газоразделения новых ПИ (II). Так, для исследованных ПИ с диаминными фрагментами 8, 11–16 (табл. 2) и с различными диангидридами характеристические точки располагаются на диаграммах Робсона близко к “верхней границе”. В этих фрагментах присутствуют полярные (кето-, окси-, метокси-, амино-) группы. На рис. 5 показано положение таких ПИ с диаминными фрагментами с полярными группами на диаграмме проницаемость–селективность для пары газов  $H_2/CH_4$ . По-видимому, присутствие таких групп в диаминных остатках способствует увеличению плотности упаковки цепей ПИ вследствие межцепных взаимодействий, приводя к снижению проницаемости и увеличению селективности. Потенциальные возможности синтеза ПИ с такими группами на сегодняшний день далеко не исчерпаны.

Существует и другой подход для поиска перспективных сочетаний диамин–диангидрид: это можно осуществить с помощью методов групповых вкладов. Для полиимидов было предложено использовать блочные вклады [44], т.е. определять проницаемость полимера как сумму инкрементов, характеризующих диаминные и диангидридные фрагменты. Найдя эти инкременты, можно вычислить проницаемость и селективность для ПИ, полученных всеми возможными сочетаниями диангидридов и диаминов. Таким образом, была построена “синтетическая” диаграмма Робсона для пары  $H_2/CH_4$ , где точки 1 – экспериментальные значения, точки 2 и 3 – вычисленные (рис. 6), штриховая и сплошная прямые – “верхние границы” 1991 и 2004 года. Интересно, что “верхняя граница”, предсказанная по методу блочных вкладов для ПИ, совпадает с “верхней границей” 2004 г. для всех полимеров. ПИ, расположющиеся в области низких проницаемостей и высоких селективностей (точки 3), имеют те же диангидридные фрагменты, что и на рис. 1 и в табл. 1 и 3, т.е. BPDA и BTDA. При этом предсказанные перспективные диаминные фрагменты относятся к той же группе (1–16), что были определены эмпирически при анализе Базы данных (табл. 2, рис. 5). Таким образом, методы предсказания транспортных свойств полимеров с помо-

Таблица 2. Диаминные фрагменты ПИ, попадающих в область перспективных транспортных параметров

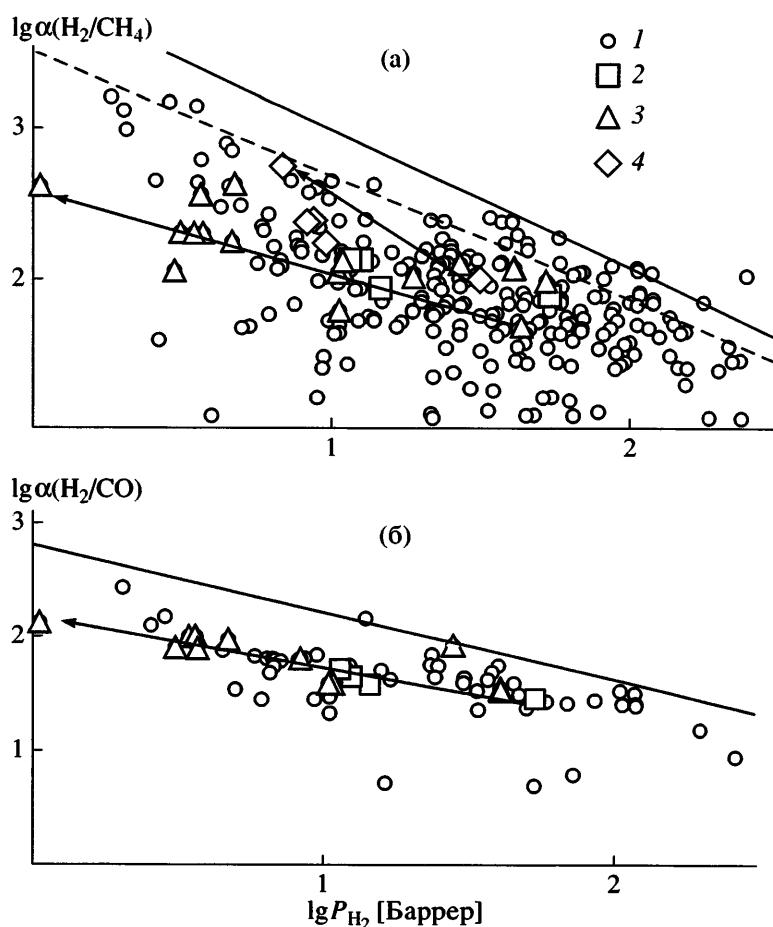
Фрагмент, №	Формула	Фрагмент, №	Формула
1		9	
2		10	
3		11	
4		12	
5		13	
6		14	
7		15	
8		16	

щью групповых вкладов подтверждают выводы, сделанные при эмпирическом анализе Базы данных, и указывают основные направления дальнейших перспективных исследований новых мембранных материалов для выбранных задач разделения смесей  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2/\text{CO}$ .

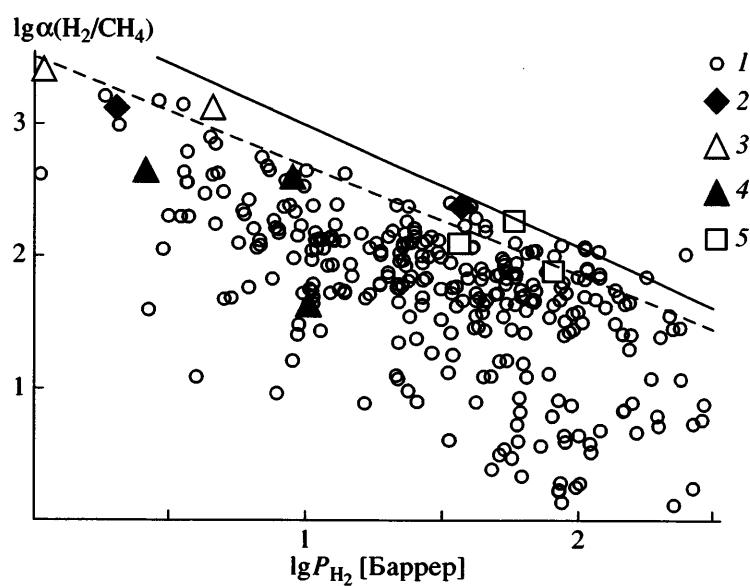
Таким образом, при анализе Базы данных для исследования дальнейших возможностей использования гомополимеров для выбранных задач

Таблица 3. ПИ, попадающие в область перспективных транспортных параметров

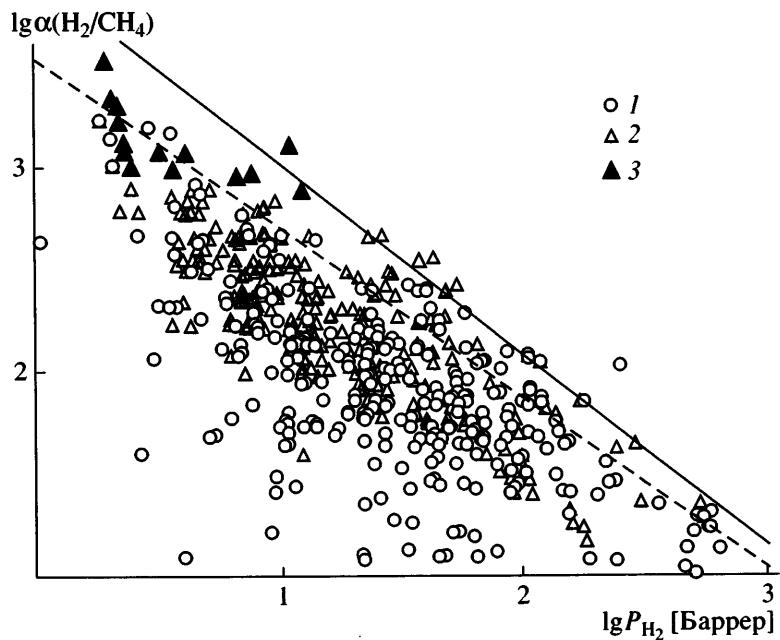
Пары газов		
$\text{H}_2/\text{CH}_4$		$\text{H}_2/\text{CO}$
BPDA-3 [4]	BTDA-1 [6, 7]	BPDA-4 [4]
BPDA-4 [3]	BTDA-5 [5]	BPDA-9 [4]
BPDA-9 [4]	BTDA-6 [5]	BPDA-12 [4]
6FDA-2 [8]	BTDA-7 [5]	BTDA-1 [7]
ODPA-13 [9]	BTDA-8 [5]	A-1 [10]



**Рис. 4.** Фрагменты диаграмм Робсона для пар газов  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  (а) и  $\text{H}_2/\text{CO}$  (б) при  $35^\circ\text{C}$ . 1 – массив изученных данных, 2 – ПИ с диамином DATPA, 3 – с диамином ODA, 4 – с диамином DAS и различными диангидридами. Стрелками указано направление изменения транспортных параметров для ПИ с одинаковым диамином и различными диангидридами.



**Рис. 5.** Фрагмент диаграмм Робсона для пары газов  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  при  $35^\circ\text{C}$ . 1 – массив изученных данных, точки 2 – ПИ с карбоксигруппами, 3 – с оксигруппами, 4 – с метоксигруппами, 5 – с азотсодержащими группами.



**Рис. 6.** Фрагмент экспериментальной (1) и предсказанной по методу блочных вкладов [44] (2, 3) диаграммы Робсона для пары газов  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  для ПИ при  $35^\circ\text{C}$ .

разделения смесей  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2/\text{CO}$  проявляются два основных перспективных направления исследований: изучить “недостающие” сочетания перспективных диангидридных (BPDA и BTDA) фрагментов с обнаруженными в результате анализа перспективными диаминными (1–16); исследовать влияние введения полярных (кето-, окси-, метокси-, карбокси-, амино-) групп в выбранные перспективные диаминные фрагменты.

Настоящая работа была поддержана проектом MULTIMATDESIGN 6-го рамочного соглашения Европейской Комиссии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- База данных “Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров”. Информрегистр РФ. 1998. № 3585.
- Robeson L.M. // J. Membr. Sci. 1991. V. 62. № 2. P. 165.
- Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P. // J. Membr. Sci. 2000. V. 165. № 2. P. 201.
- Kobayashi Y., Kasai T. // Proc. ICOM'90. Chicago, USA, 1990. P. 1407.
- Yoshihiro Y., Kaniji M., Toshimune Y. // Proc. ICOM'90. Chicago, USA, 1990. P. 1025.
- Tanaka K., Kita H., Okamoto K., Nakamura A., Kusuki Y. // Polym. J. 1990. V. 22. № 5. P. 381.
- Okamoto K., Tanaka K., Kita H., Ishida M., Kakimoto M., Imai Y. // Polym. J. 1992. V. 24. № 5. P. 451.
- Tanaka K., Kita H., Okano M., Okamoto K. // Polymer. 1992. V. 33. № 3. P. 585.
- Stern S.A., Mi Y., Yamamoto H., Clair A.S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. № 9. P. 1887.
- Li Y., Ding M., Xu J. // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. № 9. P. 2769.
- Nakagawa T. // Polymeric Gas Separating Membranes / Ed. by Paul D. R., Yampolskii Yu. P. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 414.
- Ohya H., Kudryavtsev V.V., Semenova S.I. // Polyimide Membranes: Applications, Fabrications and Properties. Tokyo: Gordon and Breach Sci. Publ. S.A., 1996. P. 314.
- Hao J., Tanaka K., Kita H., Okamoto K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 3. P. 485.
- Li Y., Wang X., Ding M., Xu J. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 61. № 5. P. 741.
- Tanaka K., Okano M., Kita H., Okamoto K., Nishi S. // Polym. J. 1994. V. 26. № 10. P. 1186.
- Hirayama Y., Yoshinaga T., Kusuki Y., Ninomiya K., Sakakibara T., Tamari T. // J. Membr. Sci. 1996. V. 111. № 2. P. 169.
- Mi Y., Stern S.A., Trohalaki S. // J. Membr. Sci. 1993. V. 77. № 1. P. 41.

18. O'Brien K.C., Koros W.J., Husk G.R. // *Polym. Eng Sci.* 1987. V. 27. № 3. P. 211.
19. O'Brien K.C., Koros W.J., Husk G.R. // *J. Membr. Sci.* 1988. V. 35. № 2. P. 217.
20. Semenova S.I., Ohya H., Higashijima T., Negishi Y. // *J. Membr. Sci.* 1992. V. 67. № 1. P. 29.
21. Toi K. // Proc. ICOM'96. Jokohama, Japan, 1996. P. 110.
22. Nagase Y., Mori S., Egawa M., Matsui K. // *Makromol. Chem.* 1990. B. 191. № 10. S. 2413.
23. Okamoto K., Tanaka K., Kita H., Nakamura A., Kusuki Y. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1989. V. 27. № 6. P. 1221.
24. Tanaka K., Kita H., Okamoto K., Nakamura A., Kusuki Y. // *Polym. J.* 1989. V. 21. № 2. P. 127.
25. Tanaka K., Kita H., Okamoto K., Nakamura A., Kusuki Y. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1989. V. 27. № 13. P. 2621.
26. Tanaka K., Kita H., Okamoto K., Nakamura A., Kusuki Y. // *J. Membr. Sci.* 1989. V. 47. № 1–2. P. 203.
27. Hirayama Y., Yoshinaga T., Kusuki Y., Ninomiya K., Sakakibara T., Tamari T. // *J. Membr. Sci.* 1996. V. 111. № 2. P. 169.
28. Tanaka K., Taguchi A., Hao J., Kita H., Okamoto K. // *J. Membr. Sci.* 1996. V. 121. № 2. P. 197.
29. Shimazy A., Miyazaki T., Maeda M., Ikega K. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1999. V. 37. № 21. P. 2941.
30. Walker D.R., Koros W.J. // *J. Membr. Sci.* 1991. V. 55. № 1–2. P. 99.
31. Matsumoto K., Xu P., Nishikimi T. // *J. Membr. Sci.* 1993. V. 81. № 1–2. P. 15.
32. Okamoto K., Fujii M., Okamyo S., Suzuki H., Tanaka K., Kita H. // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 20. P. 6950.
33. Kim T.H., Koros W.J., Husk G.R. // IUPAC Symp. "Molecular Design of Functional Polymers". Seul, 1989. P. 156.
34. Coleman M.R., Koros W.J. // *J. Membr. Sci.* 1990. V. 50. № 3. P. 285.
35. Yeom C.X., Lee J.M., Hong Y.T., Choi K.Y., Kim S.C. // *J. Membr. Sci.* 2000. V. 166. № 1. P. 71.
36. Shimazu A., Miyazaki T., Maeda M. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2000. V. 38. № 1. P. 252.
37. Li Y., Ding M., Xu J. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1997. V. 63. № 13. P. 1821.
38. Stern S.A., Vaidyanathan R., Pratt J.P. // *J. Membr. Sci.* 1990. V. 49. № 1. P. 1.
39. Gao X., Lu F. // *Polymer.* 1995. V. 36. № 5. P. 1035.
40. Eastman G.C., Paprntny J., Page P.C.B., Richards R.E. // Eur. pat. Appl. 1990. № 413415.
41. Sykes G.F., Clair A.K.St. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1986. V. 32. № 2. P. 3725.
42. Xu Z.K., Bohning M., Springer J., Glatz F.P., Mulhaupt R. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1997. V. 35. № 12. P. 1855.
43. Kawakami H., Auzai J., Nagaoka S. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1995. V. 57. № 7. P. 789.
44. Alentiev A.Yu., Loza K.A., Yampolskii Yu.P. // *J. Membr. Sci.* 2000 V. 167. № 1. P. 91.

## Selection of Membrane Materials for Separation of H<sub>2</sub>-Containing Mixtures: Database Analysis

**A. Yu. Alent'ev, Yu. P. Yampolskii, M. N. Vidyakin, and Yu. N. Lazareva**

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

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

**Abstract**—Correlation between the chemical structure and transport characteristics of polyimides that are used for separation of hydrogen-containing mixtures is analyzed. The effect of various functional groups (keto-, oxy-, methoxy-, amino-, and others) in polyimides is considered in detail. The group-contribution method is proved to be efficient for prediction of the transport properties of new polyimides and search of new promising diamine-dianhydride combinations. The empirical analysis of the Database accumulated at the Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, confirms the perspectiveness of further investigations of new membrane materials for separation of H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>/CO gas pairs.