

# КОМПОЗИТНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ ФРАКЦИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ НЕФТЯНЫХ И ПОПУТНЫХ ГАЗОВ

*С.И. Семенова, П.А. Вдовин, А.В. Тарасов, Е.Э. Дерягина, С.Б. Масленин*

ЗАО НТЦ «Владипор», 600016, Владимир, Б.Нижегородская, 77,  
e-mail: vladipor@vtsnet.ru

Разработаны композитные мембраны на основе кремнийорганических полимеров для выделения тяжелых фракций углеводородов из нефтяных и попутных газов. Мембраны с диффузионным слоем на основе сшитого блоксополимера Лестосил, имеющего силоксановые связи в основной цепи, отличаются высокой химической стойкостью даже в среде жидких углеводородов. Мембраны с диффузионным слоем на основе полисилметиленов, имеющих кремний-углеродные связи в основной цепи, отличаются сравнительно большей химической стойкостью в среде влажного сероводорода, чем мембраны Лестосил. Представлены результаты испытаний газопроницаемости относительно различных смесей углеводородов плоскорамного аппарата с мембраной на основе сополимера полидиметилсилметилена и полидиметилсилтриметилена, а также рулонного элемента с мембраной на основе Лестосила.

*Ключевые слова:* кремнийорганические полимеры, полисилоксаны, полисилметилены, разделение и выделение углеводородов, стабильность в среде сероводорода.

Composite membranes based on organosilicon polymers suitable for the removal of hydrocarbons heavy fractions from oil and casing-head gases were developed. Membranes having a diffusion layer based on the cross-linked Lestosil block copolymer exhibiting siloxane bonds in the main chain offer high chemical resistance even in liquid hydrocarbons medium. Membranes having a diffusion layer based on polysilmethylenes featuring silicon – carbon bonds in the main chain offer comparatively higher chemical resistance in the humid hydrogen sulfide medium as compared to Lestosil membranes. Test results in terms of gas permeability with respect to various mixtures of hydrocarbons of a plate and frame device containing a membrane based on polydimethyl silmethylenes/ polydimethyl siltrimethylene copolymer as well as a spiral wound element containing the Lestosil-based membrane are presented.

*Key words:* organosilicon polymers, polysiloxanes, polysilmethylenes, separation and removal of hydrocarbons, stability in hydrogen sulfide medium.

## 1. Введение

В России имеется ряд газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений, где содержание тяжелых фракций углеводородов достаточно высоко (табл. 1, 2).

Выделение тяжелых фракций углеводородов из таких месторождений целесообразно не только для облегчения их последующей переработки, но и для понижения точки росы с целью более надежной, эффективной и безопасной транспортировки природного газа к потребителю. Мембранный метод выделения тяжелых фракций углеводородов из нефтяных и попутных газов является весьма перспективным, наряду с традиционным методом низкотемпера-

турной конденсации. Использование мембранного метода также позволяет контролировать состав природного газа, подаваемого в источники нефти для повышения извлечения нефти.

## 2. Разработка полимерных композитных мембран

### 2.1. Композитные мембраны с диффузионным слоем на основе кремнийорганических блоксополимеров

В настоящее время известен целый ряд полимерных материалов, которые могут быть использованы в качестве материала для изготовления диффузионных мембран для процессов разделения углеводородных смесей. Показано,

**Таблица 1.** Состав природных газов некоторых газовых и газоконденсатных месторождений

Месторождения	Содержание компонентов, % об.								Содержание в газе $C_3H_{8+}$ , г/м <sup>3</sup>
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$\Sigma C_4H_{10}$	$\Sigma C_5H_{12+}$	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	
Уренгойское, Зап. Сибирь	97.88	0.82	-	-	-	1.09	-	0.21	-
Уренгойское, то же	85.31	5.81	5.31	2.05	0.18	0.90	-	0.44	168
Медвежье то же	98.56	0.17	0.01	0.01	0.02	1.00	-	0.22	1
Мессояхское, то же	99.00	0.05	0.01	-	-	0.40	-	0.50	-
Оренбургское, Оренбург. обл.	84.10	4.80	1.70	0.80	1.50	4.80	1.7	0.60	91
Покровское, то же	66.99	5.20	1.97	2.60	-	22.94	0.2	0.10	106
Вуктыльское, республ. Коми	84.50	7.40	2.00	0.60	0.30	5.10	-	0.10	74
Астраханское, Астрахан. обл.	52.79	2.12	0.82	0.54	4.00	0.40	13.96	25.37	159

**Таблица 2.** Состав нефтяных (попутных газов) некоторых месторождений

Месторождение	Содержание компонентов, % об.									Содержание в газе $C_3H_{8+}$ , г/м <sup>3</sup>
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$\Sigma C_4H_{10}$	$\Sigma C_5H_{12}$	$\Sigma C_6H_{14}$	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	
Самотлорское, Зап. Сибирь	82.88	4.23	6.48	3.54	1.05	0.32	1.17	-	0.32	266
Варьеганское, то же	77.25	6.95	9.42	4.25	0.90	0.12	0.93	-	0.18	328
Правдинское, то же	58.40	11.65	14.53	9.20	3.62	0.57	0.66	-	1.37	662
Южно-Балыкское, то же	68.16	9.43	15.98	4.50	0.51	0.66	0.64	-	0.12	472
Ромашкинское, Татарстан	43.41	20.38	16.23	6.39	1.64	0.43	11.23	-	0.29	554
Туймазинское, Башкортостан	33.01	25.54	21.93	8.48	2.98	1.07	6.99	-	-	662
Кулешовское, Самар. Обл.	39.91	23.32	17.72	5.78	1.01	0.09	11.36	0.35	0.46	506
Коробковское, Волгоград. Обл.	76.25	8.13	8.96	3.54	1.04	-	1.25	-	0.83	254
Яринское, Пермская Обл.	23.90	24.90	23.10	13.90	7.80	-	6.40	-	-	1079
Каменноложское, то же	28.90	25.90	20.30	9.30	3.10	-	11.1	1.4	-	702

что для выделения тяжелых фракций углеводородов из углеводородных смесей целесообразно использование высокоэластических, прежде всего, кремнийорганических полимеров [1-4].

В ЗАО НТЦ «Владипор» разработана технология получения диффузионных композитных газоразделительных мембран путем нанесения на основу полимерного микрофилтра

мицеллярных растворов различных блоксополимеров, полученных методом самопроизвольного диспергирования [5]. Известно, что блоксополимеры способны образовывать термодинамически устойчивые мицеллярные растворы в селективном растворителе, то есть веществе, являющемся растворителем для одного блока и нерастворителем для другого блока, вследствие различия их лиофильности. При нанесении такого мицеллярного раствора на микропористое основание происходит впитывание растворителя в основу и его испарение, а частицы дисперсной фазы за счет коалесценции образуют тонкий полимерный диффузионный слой. Основным принципом при выборе растворителя является различие в сродстве к нему блоков сополимера. Поскольку однокомпонентный растворитель подобрать достаточно сложно целесообразно использование двухкомпонентных систем растворитель/нерастворитель, в которых растворитель растворяет оба блока, а нерастворитель не растворяет оба блока или один из блоков. С целью получения композитных газоразделительных мембран для различных газоразделительных процессов, в том числе для процессов выделения тяжелых фракций углеводородов из нефтяных и попутных газов, были разработаны композитные мембраны на основе различных блоксополимеров, в том числе на основе

лестничного кремнийорганического блоксополимера Лестосил (продукта поликонденсации полидиметилсилоксана с полифенилсилсесквиоксаном). Мембраны на основе Лестосила прошли успешные испытания для различных процессов газоразделения, в том числе для выделения тяжелых фракций углеводородов. Эти мембраны имеют диффузионный слой на основе сшитого блоксополимера, так как в состав формовочного раствора при их получении вводится сшивающий агент. Наличие химических сшивок придает мембранам Лестосил устойчивость даже в среде жидких углеводородов.

## 2.2. Композитные мембраны с диффузионным слоем на основе полисилметиленов

В ряде Российских газовых месторождений, например, в Астраханском, присутствует сероводород в достаточно высокой концентрации (табл. 1, 2). Для разделения таких газовых смесей целесообразно использование мембран с диффузионным слоем на основе кремнийорганических полимеров с  $-Si-C-$  связью, сравнительно более химически стойкой, чем  $-Si-O-$  связь. Полисилметилены - новые высокоэластичные полимеры с  $-Si-C-$  связью - являются перспективными материалами для получения газоразделительных мембран. Однако гомополимеры силметиленов обладают некоторыми

**Таблица 3.** Изменение газоразделительных свойств мембран и монолитных пленок на основе блоксополимера Лестосил и сополимера P1/P2 в результате выдержки их в среде сероводорода (1 атм) в насыщенных парах воды (20°C).

Мембрана	Разделительные свойства	Исходный образец	Образец, выдержанный в среде сероводорода		
			1 месяц	6 месяцев	12 месяцев
Монолитная пленка Лестосил	$P_{O_2}$	790	1500	2100	1800
	$\alpha_{O_2/N_2}$	2.05	1.93	1.90	1.80
Монолитная пленка P1/P2	$P_{O_2}$	100	120	125	130
	$\alpha_{O_2/N_2}$	2.10	2.00	1.95	2.05
Композитная мембрана Лестосил	$Q_{O_2}$	290	320	320	310
	$\alpha_{O_2/N_2}$	2.05	1.98	1.98	1.70
Композитная мембрана на основе P1/P2-	$Q_{O_2}$	145	140	140	160
	$\alpha_{O_2/N_2}$	2.10	1.95	1.95	2.10

\*)  $P$  – коэффициент проницаемости, [л мкм/м<sup>2</sup> час атм];

$\alpha$  – коэффициент селективности [-];

$Q$  – проницаемость [л/м<sup>2</sup> час атм].

КОМПОЗИТНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ ФРАКЦИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

**Таблица 4.** Результаты испытаний плоскостной мембраны с композитной мембраной на основе сополимера P1/P2 (эффективная площадь поверхности мембраны 0,76 м<sup>2</sup>): p<sub>1</sub> – давление питающего потока; p<sub>i</sub> – парциальное давление i- компонента; a<sub>i</sub> – активность i- компонента; y<sub>i</sub> – мольная доля i- компонента; G<sub>i</sub> – поток i- компонента; q<sub>i</sub> – проницаемость i- компонента; Σa<sub>i</sub> y<sub>i</sub> – активность смеси.

№	p <sub>1</sub> , атм	Компо- нент смеси	Питающий поток				Пермеат		Ретентат		q <sub>i</sub> , м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·ч атм	Σa <sub>i</sub> y <sub>i</sub>	Коэффициент селек- тивности α			Соотно- шение G <sub>R</sub> /G <sub>F</sub>	Θ= G <sub>P</sub> /G <sub>F</sub>
			p <sub>i</sub> , атм	a <sub>i</sub>	y <sub>i</sub>	G <sub>F<i>i</i></sub> , м <sup>3</sup> /ч	y <sub>P<i>i</i></sub>	G <sub>P<i>i</i></sub> , м <sup>3</sup> /ч	y <sub>R<i>i</i></sub>	G <sub>R<i>i</i></sub> , м <sup>3</sup> /ч			C <sub>i</sub> /C <sub>1</sub>	C <sub>i</sub> /C <sub>2</sub>	C <sub>i</sub> /C <sub>3</sub>		
1.	2.39	N <sub>2</sub>	0.0000	1.0	0.1833	1.0	0.1298	1.0	0.0535	0.122	0.000	-	-	-	0.29	0.71	
2.	5.84	N <sub>2</sub>	0.0000	1.0	0.4246	1.0	0.4067	1.0	0.0180	0.110	0.000	-	-	-	0.04	0.96	
3.	10.6	N <sub>2</sub>	0.0000	1.0	0.9178	1.0	0.8802	1.0	0.0376	0.120	0.000	-	-	-	0.04	0.96	
4.	3.36	CH <sub>4</sub>	0.0000	1.0	1.7540	1.0	0.7200	1.0	1.0340	0.400	0.000	-	-	-	0.59	0.41	
5.	2.25	CH <sub>4</sub>	0.0623	0.0002	0.0277	0.0510	0.0210	0.0382	0.3330	0.0062	0.260	0.190	16.5	2.80	1.39	0.01	0.99
		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.2900	0.0087	0.1290	0.2373	0.1299	0.2366	0.1670	0.0031	1.540						
		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.6877	0.2344	0.7493	1.3782	0.7451	1.3567	0.4470	0.0083	3.100						
		C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.2100	0.1235	0.0940	0.1729	0.1040	0.1893	0.0530	0.0010	4.313						
		iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-						
		C <sub>3</sub> H <sub>12</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-						
		N <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-						
		Всего:	2.25	-	1.0	1.8393	1.0	1.8207	1.0	0.0185	-						
		CH <sub>4</sub>	0.0400	0.0001	0.0188	0.0417	0.0156	0.0333	0.0688	0.0063	0.612						
		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.2850	0.0085	0.1340	0.2978	0.1290	0.2749	0.1580	0.0145	1.837						
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.0850	0.1570	0.5100	1.1336	0.5200	1.1080	0.4800	0.0442	2.505								
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.5980	0.3437	0.2813	0.6251	0.2860	0.6094	0.2400	0.0221	2.959								
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0833	0.0289	0.0392	0.0871	0.0494	0.1052	0.0533	0.0049	2.017								
C <sub>3</sub> H <sub>12</sub>	0.0357	0.0674	0.0168	0.0373	-	-	-	-	-								
N <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-								
Всего:	2.13	-	1.0	2.2227	1.0	2.1307	1.0	0.0920	-								



**Таблица 1. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ ФРАКЦИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ** блоксополимера

Лестосил (эффективная площадь поверхности мембраны 0,45 м<sup>2</sup>): р<sub>1</sub> – давление питающего потока;

р<sub>i</sub> – парциальное давление i- компонента; а<sub>i</sub> – активность i- компонента; у<sub>i</sub> – мольная доля i- компонента;

G<sub>i</sub> – поток i- компонента; q<sub>i</sub> – проницаемость i- компонента; Σа<sub>i</sub> у<sub>fi</sub> – активность смеси.

№	р <sub>1</sub> , атм	Ком- по- нент смеси	Питающий поток				Пермеат		Ретентат		G <sub>i</sub> , м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ч атм	Σа <sub>i</sub> у <sub>fi</sub>	Селективность, α			Соот- но- ше- ние G <sub>R</sub> /G <sub>F</sub>	Θ= G <sub>P</sub> /G <sub>F</sub>
			р <sub>i</sub> , атм	а <sub>i</sub>	у <sub>fi</sub>	G <sub>pi</sub> , м <sup>3</sup> /ч	у <sub>pi</sub>	G <sub>pi</sub> , м <sup>3</sup> /ч	у <sub>ri</sub>	G <sub>ri</sub> , м <sup>3</sup> /ч			C <sub>3</sub> /C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> /C <sub>1</sub>	C <sub>4</sub> /C <sub>3</sub>		
1.	3.51	CH <sub>4</sub>	3.3780	0.0145	0.9624	0.6428	0.9600	0.5851	0.9940	0.0581	0.520	0.016	5.07	4.20	1.21	0.087	0.913
		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.0280	0.0039	0.0079	0.0053	0.0085	0.0052	0.0015	0.0001	2.188						
		C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.1040	0.0605	0.0297	0.0198	0.0316	0.0192	0.0045	0.0003	2.638						
		Всего:	3.5100	-	1.0	0.6679	1.0	0.6095	1.0	0.0584	-						
2.	3.87	CH <sub>4</sub>	3.5850	0.0154	0.9254	1.0113	0.9060	0.6784	0.9800	0.3371	0.537	0.022	4.35	3.97	1.10	0.315	0.685
		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.0620	0.0086	0.0159	0.0173	0.0200	0.0149	0.0048	0.0017	2.130						
		C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.2270	0.1320	0.0587	0.0642	0.0740	0.0554	0.0152	0.0017	2.340						
		Всего:	3.8740	-	1.0	1.0928	1.0	0.7488	1.0	0.3445	-						
3.	3.88	CH <sub>4</sub>	3.5520	0.0152	0.9167	0.8120	0.8997	0.6583	0.9859	0.1519	0.520	0.019	5.62	6.15	0.91	0.174	0.826
		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.1550	0.0215	0.0399	0.0353	0.0483	0.0353	0.0065	0.0010	3.207						
		C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.1680	0.0977	0.0434	0.0384	0.0520	0.0381	0.0076	0.0012	2.925						
		Всего:	3.875	-	1.0	0.8858	1.0	0.7317	1.0	0.1541	-						
4.	3.96	CH <sub>4</sub>	3.8680	0.0166	0.9760	1.2748	0.9621	0.6300	0.9895	0.6441	0.473	0.017	4.50	3.39	1.33	0.500	0.500
		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.0230	0.0032	0.0057	0.0075	0.0088	0.0057	0.0029	0.0019	1.604						
		C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0730	0.0424	0.0183	0.0239	0.0291	0.0191	0.0076	0.0049	2.130						
		Всего:	3.9640	-	1.0	1.3062	1.0	0.6548	1.0	0.6509	-						
5.	8.47	CH <sub>4</sub>	8.1130	0.0348	0.9579	2.1158	0.9511	1.7777	0.9955	0.3381	0.538	0.038	4.38	3.16	1.39	0.154	0.846
		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.0850	0.0118	0.0100	0.0221	0.0209	0.0209	0.0018	0.0006	1.700						
		C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.2700	0.1570	0.0321	0.0709	0.0377	0.0705	0.0027	0.0009	2.360						
		Всего:	8.4680	-	1.0	2.2088	1.0	1.8691	1.0	0.3396	-						
6.	8.59	CH <sub>4</sub>	8.2670	0.0355	0.9624	1.9684	0.9598	1.7860	0.9967	0.1839	0.530	0.039	3.97	3.72	1.07	0.090	0.910
		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.0680	0.0094	0.0079	0.0161	0.0090	0.0167	0.0009	0.0002	1.974						
		C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.2550	0.1483	0.0297	0.0607	0.0312	0.0580	0.0023	0.0004	2.106						
		Всего:	8.5900	-	1.0	2.0452	1.0	1.8607	1.0	0.1845	-						
7.	16.7	CH <sub>4</sub>	16.073	0.0690	0.9624	3.3962	0.9606	3.0330	0.9975	0.3705	0.437	0.075	3.67	3.16	1.16	0.105	0.895
		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.1310	0.0182	0.0079	0.0277	0.0083	0.0261	0.0007	0.0003	1.380						
		C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.4960	0.2884	0.0297	0.1048	0.0311	0.0984	0.0018	0.0007	1.606						
		Всего:	16.700	-	1.0	3.5288	1.0	3.1576	1.0	0.3715	-						

недостатками, которые затрудняют их использование в качестве материалов для мембран. Полисилметилены с низкими температурами стеклования имеют высокую газопроницаемость [6], однако их механические свойства неудовлетворительны. Все попытки сшить мембрану на основе полидиметилсилметилена как химическим так и физическим методом оказались безуспешными [7, 8]. В то же время, было установлено, что статистические сополимеры полидиметилсилметилена и полидиметилсилтриметилена (P1/P2), особенно сополимеры состава 50/50% мольн., обладают сравнительно лучшими механическими и газоразделительными свойствами, чем соответствующие гомополимеры, и являются перспективными материалами для газоразделительных мембран. В ИНХС им. А.В.Топчиева РАН разработана технология синтеза полисилметиленов и их статистических сополимеров, а в ЗАО НТЦ «Владипор» разработана технология получения композитных мембран на их основе. Эти работы проводились в рамках Международного гранта по Программе НАТО «Наука для мира» по проекту No. 972638 «Novel Membrane Materials and Membranes for Separation of Hydrocarbons in Natural and Petroleum Gas».

В качестве подложки для композитной мембраны с диффузионным слоем на основе сополимера P1/P2 использовали микрофильтрационную мембрану на основе фторопласта 42, на поверхность которой наносили разбавленный мицеллярный раствор блоксополимера Лестосил. В таком растворе мицеллы Лестосила находятся на значительном расстоянии друг от друга и после его нанесения на поверхность микрофильтра и испарения растворителя мицеллы, оставшиеся на поверхности, не коалесцируют и не образуют сплошной диффузионный слой. На полученную подложку методом погружения наносили раствор сополимера P1/P2 в гексане, а затем вновь наносили защитный слой из разбавленного мицеллярного раствора блоксополимера Лестосил, который образуют на поверхности мембраны не сплошной слой, а лишь защитную высокопроницаемую сетку из сшитого блоксополимера Лестосил. Композитная мембрана с таким защитным слоем не заливается, обладает хорошими механическими и газоразделительными свойствами.

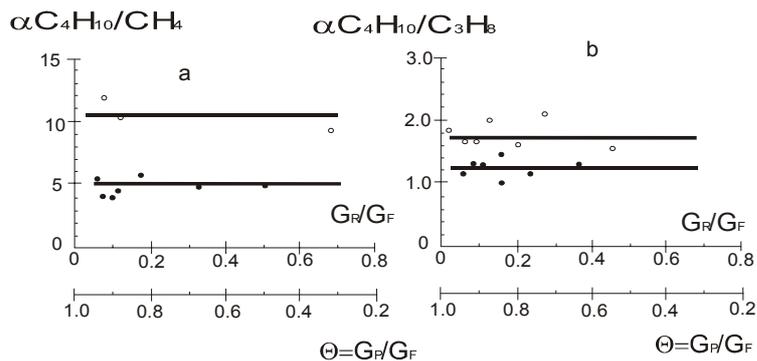
### 3. Исследование стабильности разделительных свойств мембран в среде влажного сероводорода

С целью проверки стабильности разделительных свойств в среде влажного сероводорода образцы разработанных мембран были заложены на хранение в камеру, содержащую сероводород при давлении 1 атм и насыщенный пар воды, где и выдерживались в течение года. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

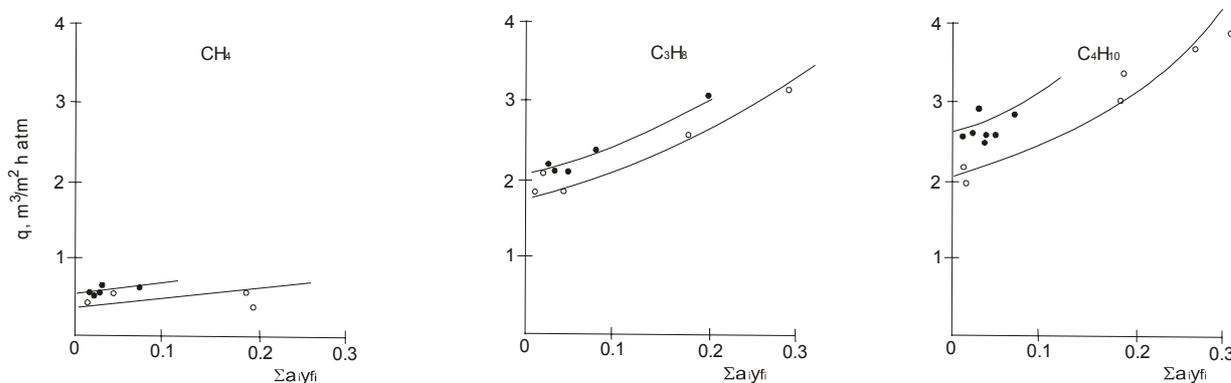
Как следует из представленных данных, со временем у монолитных пленок и композитных мембран Лестосил наблюдается возрастание проницаемости и небольшое уменьшение селективности  $O_2/N_2$ . Это может быть связано с набуханием и, возможно, с частичной деструкцией Лестосила во влажной среде. В то же время, со временем у монолитных пленок и мембран P1/P2 наблюдается незначительное изменение газоразделительных свойств. Это позволяет заключить, что сополимер P1/P2 сохраняет стабильные свойства в среде влажного сероводорода в течение года.

### 4. Результаты испытаний мембран и мембранных элементов для разделения многокомпонентных смесей углеводородов

В табл. 4, 5 приведены результаты испытаний плоскорамного аппарата с композитной мембраной на основе сополимера P1/P2 площадью  $\sim 0,76\text{ м}^2$  и рулонного элемента с композитной мембраной Лестосил площадью  $\sim 0,45\text{ м}^2$  относительно многокомпонентных газовых смесей, содержащих  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $i-C_4H_{10}$ ,  $C_5H_{12}$ ,  $N_2$  при температуре  $\sim 18^\circ\text{C}$ . Полученные результаты позволили исследовать зависимость проницаемости и селективности мембран от активности смеси и активности тяжелых компонентов ( $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ ). Активность смеси,  $a$ , определялась как  $a = \sum_i a_i y_{fi}$ , где  $a_i$  – активность  $i$ -компонента,  $y_{fi}$  – мольная доля  $i$ -компонента в смеси. Исследовались смеси с активностью  $0 < a < 0.3$ . Активность некоторых компонентов смеси при этом была выше, и, например, для бутана она составляла  $a_{C_4H_{10}} = 0.6$ . Кроме того, исследовали зависимость разделительных свойств аппарата от соотношения ретентата и питающего потока,  $G_R/G_F$  ( $0 < G_R/G_F < 0.63$ ).



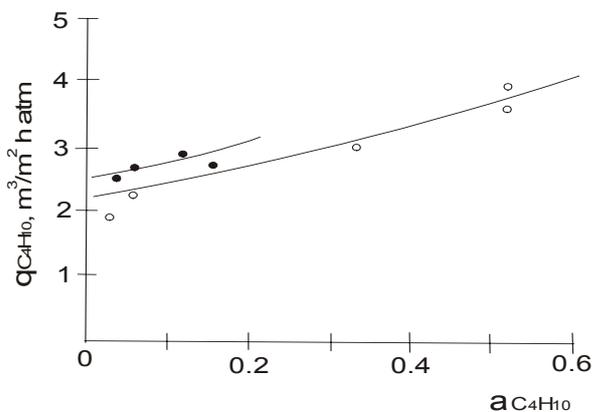
**Рис.1.** Зависимость коэффициента селективности  $\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}$  (a) и  $\alpha_{C_4H_{10}/C_3H_8}$  (b) от соотношения ретената и питающего потока  $G_R/G_F$  для P1/P2 композитной мембраны (o) а также для мембраны Лестосил (•) (для смесей с активностью  $\sum a_{ij} < 0.2$ ).



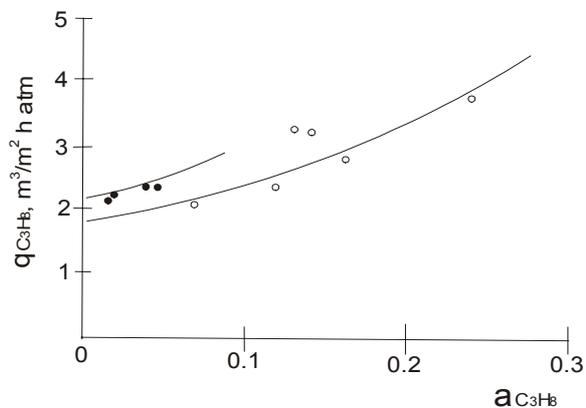
**Рис.2.** Зависимость проницаемости  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$  от активности смеси для P1/P2 композитной мембраны (o) а также для мембраны Лестосил (•) (для соотношения ретената к питающему потоку  $0.05 < G_R/G_F < 0.4$ ).

Установлена зависимость потока пермеата и коэффициента селективности мембраны,  $\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}$ ,  $\alpha_{C_4H_{10}/C_2H_6}$ ,  $\alpha_{C_4H_{10}/C_3H_8}$  от соотношения ретената и питающего потока,  $G_R/G_F$ . Установлено, что увеличение соотношения  $G_R/G_F$  приводит к уменьшению потока пермеата  $G_P$ ,

Отношение концентрации  $i$  компонента в пермеате к его концентрации в питающем потоке ( $y_{Pi}/y_{Fi}$ ) зависит от соотношения потоков  $G_R/G_F$  (рис. 5) и от активности компонента (рис. 6). Видно, что мембрана на основе сополимера P1/P2 проявляет более высокие селек-



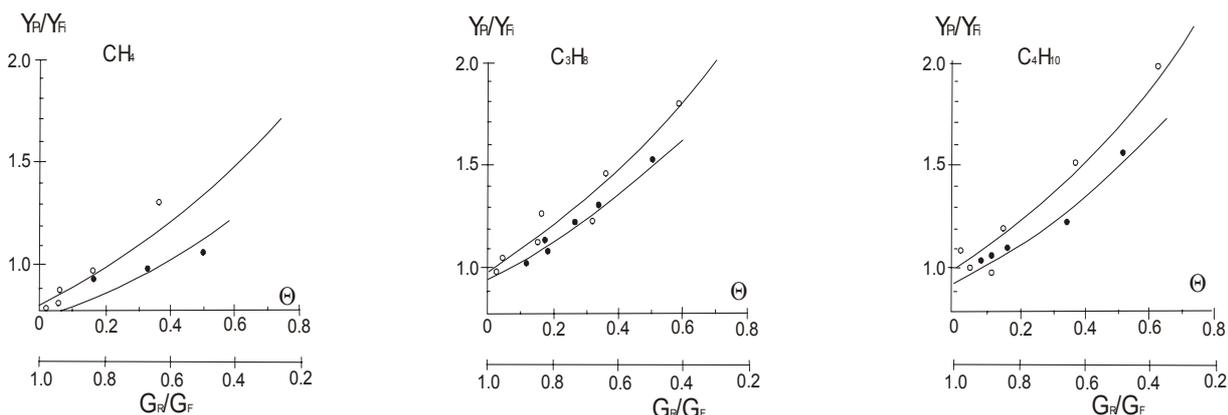
**Рис.3.** Зависимость проникшего потока  $G_P$  и проницаемости  $q$  бутана от активности бутана для P1/P2 композитной мембраны (o) а также для мембраны Лестосил (•) (для соотношения ретената к питающему потоку  $0.05 < G_R/G_F < 0.4$ ).



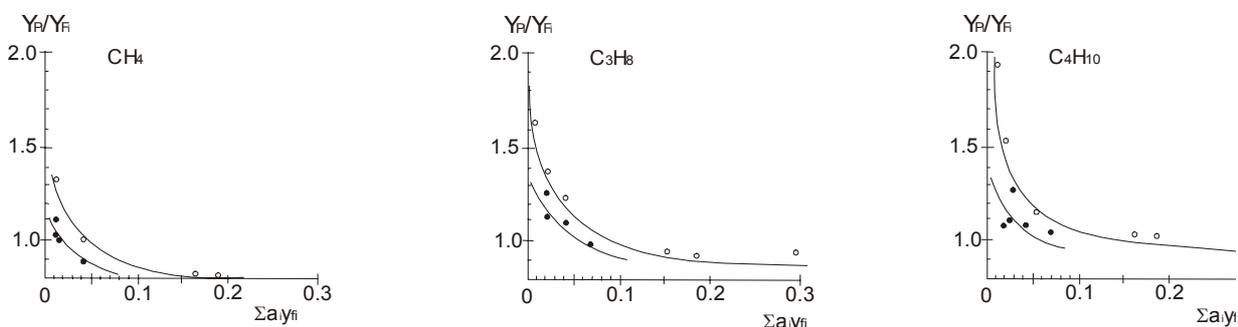
**Рис.4.** Зависимость проникшего потока  $G_P$  и проницаемости  $q$  пропана от активности пропана для P1/P2 композитной мембраны (o) а также для мембраны Лестосил (•) (для соотношения ретената к питающему потоку  $0.05 < G_R/G_F < 0.4$ ).

при этом коэффициенты селективности мембраны остаются практически постоянными. Селективность мембраны на основе сополимера P1/P2 выше, чем у мембраны Лестосил (рис. 1).

Наблюдается увеличение проницаемости каждого из компонентов смеси от активности смеси (рис. 2) а также от активности соответствующего компонента смеси (рис. 3-4). Производительность мембраны Лестосил выше, чем у мембраны P1/P2.



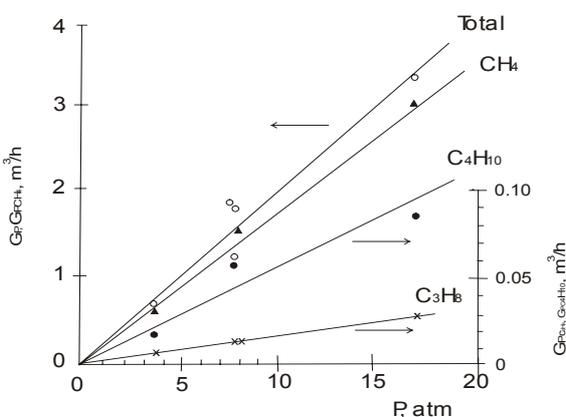
**Рис.5.** Зависимость соотношения концентраций  $i$  компонента в пермеате и питающем потоке  $Y_i/Y_{Fi}$  от соотношения ретената к питающему потоку  $G_R/G_F$  для P1/P2 композитной мембраны ( $\circ$ ), а также для мембраны Лестосил ( $\bullet$ ) (для смесей с активностью  $\Sigma a_{y_{Fi}} < 0.2$ ).



**Рис.6.** Зависимость соотношения концентраций  $i$  компонента в пермеате и питающем потоке  $Y_i/Y_{Fi}$  от активности смеси для P1/P2 композитной мембраны ( $\circ$ ), а также для мембраны Лестосил ( $\bullet$ ) (для соотношения потоков  $0.05 < G_R/G_F < 0.4$ ).

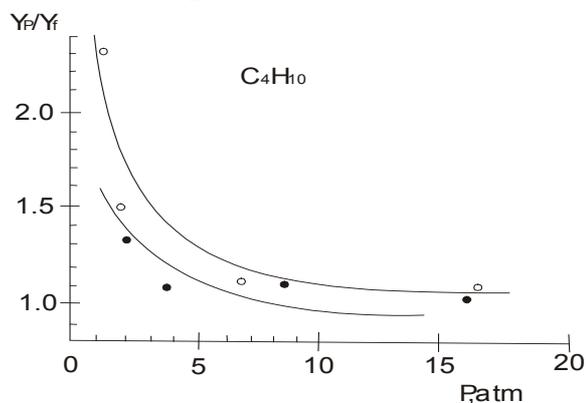
тивные свойства, чем мембрана Лестосил, но производительность мембраны Лестосил, выше, чем у мембраны P1/P2.

Результаты испытания газоразделительного аппарата с рулонным элементом на основе мембраны Лестосил площадью  $0,45 \text{ м}^2$  для смеси



**Рис.7.** Зависимость проникающего потока от давления смеси газов для P1/P2 композитной мембраны ( $\circ$ ), а также для мембраны Лестосил,  $0,45 \text{ м}^2$  ( $\bullet$ ) (для смесей состава  $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}$  83.3/12.2/4.5%об.; при  $G_R/G_F=0.03$ ).

состава  $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}$  83.3/ 12.2/ 4.5%об. при давлениях до 16.7 атм представлены на рис. 7 и рис. 8. Из представленных данных видно, что общая производительность аппарата достаточно высока и достигает  $4 \text{ м}^3/\text{час}$ . Проведены ресурсные испытания рулонного элемента. Установле-



**Рис.8.** Зависимость соотношения концентраций  $i$  компонента в пермеате и питающем потоке  $Y_i/Y_{Fi}$  от давления смеси газов для P1/P2 композитной мембраны ( $\circ$ ), а также для мембраны Лестосил,  $0,45 \text{ м}^2$  ( $\bullet$ ) (для смесей состава  $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}$  83.3/12.2/4.5%об.;  $G_R/G_F=0.03$ ).

но, что его газоразделительные свойства практически не изменяются после выдержки в среде углеводородов (с активностью смеси  $a=0.2$ ) в течение как минимум полугода.

С целью испытания стабильности газоразделительных свойств в среде углеводородов плоскостной аппарат с мембраной P1/P2 был выдержан в смеси углеводородов в течение 6 месяцев. Состав смеси указан в табл. 6. Общая активность смеси составила  $a = \sum a_i y_i \approx 0.15$ , что соответствует активности типичного газоконденсатного месторождения (табл. 7). Установлено, что после выдержки в указанной среде 6 месяцев разделительные свойства мембран P1/P2 не изменялись в пределах ошибки эксперимента ( $\pm 10\%$ ).

### 5. Выводы

Таким образом, к настоящему времени в ЗАО НТЦ «Владипор» разработаны композитные мембраны на основе полимерных материалов, обладающих хорошими разделительными свойствами и высокой стабильностью в среде

углеводородов, а также среде влажного сероводорода. Мембраны с диффузионным слоем на основе сшитого блоксополимера Лестосил, имеющего силоксановые связи в основной цепи, отличаются высокой химической стойкостью даже в среде жидких углеводородов. Мембраны с диффузионным слоем на основе полисилметиленов, имеющих кремний-углеродные связи в основной цепи, отличаются сравнительно большей химической стойкостью в среде влажного сероводорода, чем мембраны Лестосил. Разработаны также и мембранные аппараты, использование которых позволяет приступить к внедрению новых мембранных процессов, таких как: выделение тяжелых фракций углеводородов из нефтяного и попутного газа, понижение «точки росы» газа для более эффективной его транспортировки на большие расстояния; процессы регулирования «дыхания» емкостей с нефтепродуктами для облегчения их эффективного и безопасного заполнения, опорожнения, транспортировки и хранения, и т.п.

В данной работе были использованы результаты испытаний, полученные в рамках

**Таблица 6.** Состав смеси углеводородов для испытания плоскостной мембраны на основе сополимера P1/P2 в статических условиях (общее давление смеси 2 атм, активность смеси  $a = \sum a_i y_i \approx 0.15$ ).

Компонент	Объемная доля, $y_i$	Парциальное давление (для общего давления смеси 2 атм)	Активность $i$ -компонента, $a_i$	$a_i y_i$
CH <sub>4</sub>	0.13	0.26	0.0011	0.0001
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.02	0.04	0.0011	0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.57	1.14	0.1373	0.0783
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.004	0.008	0.0010	0
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.27	0.54	0.2634	0.0711
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.007	0.014	0.0070	0

**Таблица 7.** Состав типичного газоконденсатного месторождения (общее давление смеси 30 атм, активность смеси  $a = \sum a_i y_i \approx 0.15$ ).

Компонент	Объемная доля, $y_i$	Парциальное давление (для общего давления смеси 30 атм)	Активность $i$ -компонента, $a_i$	$a_i y_i$
CH <sub>4</sub>	0.65	19.5	0.0837	0.0540
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.20	6.0	0.1563	0.0313
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.10	3.0	0.3614	0.0361
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.03	0.9	0.4390	0.0132
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.02	0.5	0.9000	0.0180

гранта Международной Программы НАТО «Наука для мира» по проекту No. 972638 «Novel Membrane Materials and Membranes for Separation of Hydrocarbons in Natural and Petroleum Gas».

## 6. Литературы

1. Семенова С.И. Мембранные методы разделения и выделения углеводородов. I. Статистический анализ потоков патентной и периодической информации, Мембраны, 2001, 9, с. 3-20.
2. Семенова С.И. Мембранные методы разделения и выделения углеводородов. II. Выделение и разделение углеводородов с использованием стеклообразных и высокоэластических полимеров, Мембраны, 2002, 13, с. 37-51.
3. Семенова С.И. Мембранные методы разделения и выделения углеводородов. III. Выделение и разделение углеводородов с использованием стеклообразных полимеров, Мембраны, 2002, 14, с. 29-46.
4. Semenova S.I., Polymer membranes for hydrocarbon separation and removal, J.Membr.Sci., 2003, 35p, sub. print.
5. Ковылина Г.Д. Исследование мицеллярных растворов кремнийорганических блоксополимеров и разработка процесса получения газоразделительных мембран на их основе, Дис. ...к.х.н., НПО «Полимерсинтез», Владимир, 1992.
6. Soloviev S., Yampolskii Yu., Semenova S., Dubyaga V., Tarasov A., Ushakov N., Finkelshtein E., Permeation and sorption of hydrocarbons in silamethylene rubbers, - In: Proceedings of 41<sup>st</sup> Microsymposium on Polymer Membr., Prague, 16-19 July, 2001, p.12.
7. Семенова С.И., Дубяга В.П., Тарасов А.В., Алентьев А., Ушаков Н.В., Санопулу М., Петропулос Я., Влияние  $\gamma$ -радиационной сшивки на массообменные свойства полидиметилсилметилена, В: Материалы Всероссийской конференции по мембранам и мембранным методам разделения смесей, Москва, Октябрь 2001, с.97.
8. Alentiev A., Semenova S.I., Sanopoulou M., Fickian vapor sorption kinetics in rubbery poly(dimethylsilamethylene) and the effect of radiation-induced crosslinking, J.Appl.Polym.Sci., 2003, sub. to print.

