

На правах рукописи

ДИБРОВ ГЕОРГИЙ АЛЬБЕРТОВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН НА
ОСНОВЕ ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ МЕМ-
БРАННЫХ КОНТАКТОРОВ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**

05.17.18. – Мембраны и мембранная технология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН).

Научные руководители: доктор химических наук, профессор

Волков Владимир Васильевич

кандидат химических наук

Новицкий Эдуард Григорьевич

Официальные оппоненты: **Алентьев Александр Юрьевич**

доктор химических наук,

ФГБУН ИНХС им. А. В. Топчиева Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории мембранного газоразделения

Воротынцев Илья Владимирович

доктор технических наук,

НГТУ имени Р.Е. Алексеева, Инженерный физико-химический факультет, заместитель декана по учебной работе

Ведущая организация: Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, кафедра мембранной технологии.

Защита состоится «28» февраля 2013 года в 14-00 на заседании диссертационного совета Д 002.234.001 в ИНХС РАН по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 29, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХС РАН

Автореферат разослан «28» января 2013 года

Ученый секретарь

диссертационного совета,
кандидат химических наук



Сорокина Е.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

За последние полвека концентрация CO_2 в земной атмосфере возросла на 20%, при этом более трети антропогенных выбросов этого парникового газа приходится на энергетический сектор и крупные стационарные источники. Глобальное потепление климата планеты связывают, прежде всего, с этой негативной тенденцией, что, в свою очередь, определяет актуальность разработки новых высокоэффективных способов очистки газовых сред от диоксида углерода.

Абсорбция растворами алканоламинов является традиционным и широко распространенным способом очистки газовых сред от CO_2 . Весьма перспективным новым подходом для регенерации насыщенных CO_2 растворов алканоламинов является десорбция газов в мембранных контакторах высокого давления [1]. Этот гибридный процесс позволяет совместить в одном устройстве – мембранном контакторе газ-жидкость – компактность и гибкость мембранной технологии с высокой селективностью абсорбционных процессов.

Важно подчеркнуть, что во многих процессах нефтехимии и энергетики производственные и отходящие газы, требующие дальнейшей очистки от CO_2 и других кислых газов, находятся при повышенных давлениях (например, синтез-газ до 40 бар). Реализация процесса мембранной десорбции газов при повышенном давлении позволит исключить стадии компрессии/декомпрессии абсорбционной жидкости (рис. 1).

В этом процессе к мембране предъявляется ряд жестких требований:

- (а) - минимальное сопротивление переносу CO_2 из жидкой фазы в газовую, то есть мембрана должна обеспечивать максимально высокие потоки CO_2 ;
- (б) - отсутствие гидродинамического потока жидкого абсорбента через мембрану в условиях регенерации;
- (в) - стабильность транспортных характеристик мембраны во времени в условиях регенерации абсорбентов;

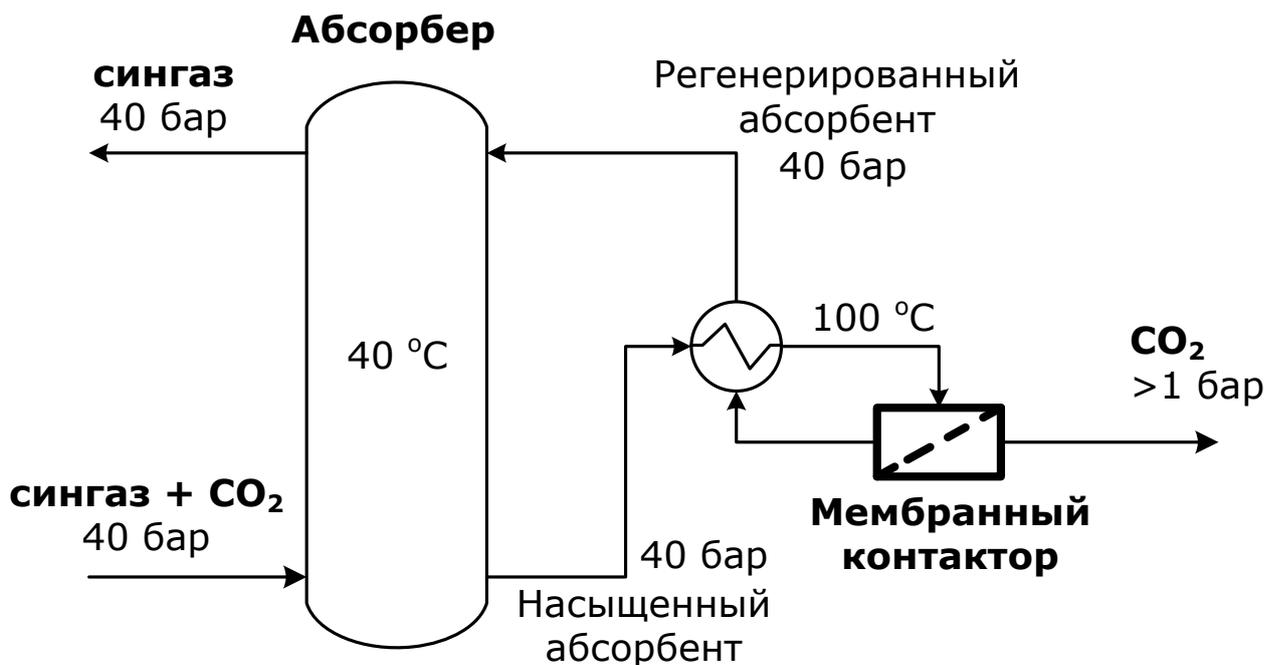


Рис. 1. Схема регенерации абсорбентов CO_2 в мембранном контакторе газ-жидкость при повышенном давлении и температуре.

(г) - химическая и механическая устойчивость при повышенных температурах (до 100°C) и трансмембранных давлениях (до 40 бар) в щелочной среде водных растворов алканоламинов ($\text{pH} \geq 12$).

В данной работе в качестве мембранного материала, соответствующего требованиям по химической устойчивости и коэффициентам проницаемости [2], был выбран рекордно высокопроницаемый по CO_2 стеклообразный полимер с высокой долей неравновесного свободного объема – поли[1-(триметилсилил)-1-пропин] (ПТМСП). Для реализации высоких газотранспортных характеристик этого материала необходимо создание композиционных мембран с тонкими разделительными слоями ПТМСП. В то же время, известно, что существенным недостатком полимерных стекол является их «физическое старение», что приводит к значительному снижению коэффициентов проницаемости. Отметим, что физическое старение ПТМСП происходит значительно быстрее при нагреве свыше 80°C , а также в пленках толщиной менее нескольких микрон.

Таким образом, создание высокопроницаемых по диоксиду углерода композиционных мембран, со стабильными во времени транспортными характеристиками при повышенных давлениях и температурах, в условиях регенерации алка-

ноламиновых абсорбентов CO_2 в мембранных контакторах высокого давления, является весьма актуальной и перспективной задачей.

Цели работы:

- получить и исследовать композиционные мембраны с тонкими разделительными слоями на основе стеклообразных полимеров (прежде всего ПТМСП), с рекордно высокой проницаемостью по CO_2 и стабильными во времени транспортными характеристиками при повышенных давлениях и температурах, в условиях регенерации алканоламиновых абсорбентов CO_2 в мембранных контакторах высокого давления;
- изучить проницаемость CO_2 через полученные мембраны при температуре до $100\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении до 40 бар и стабильность газотранспортных характеристик во времени.

Научная новизна.

Впервые предложен и реализован способ формования высокопроницаемых композиционных мембран на основе ПТМСП путем последовательного двухслойного нанесения растворов образцов ПТМСП, характеризующихся различной растворимостью в углеводородных растворителях (толуоле и гексане); найдено, что в качестве пористых подложек необходимо использовать микрофльтрационные мембраны с высокой поверхностной пористостью. Получены рекордно высокопроницаемые композиционные мембраны с последующей ускоренной релаксацией свободного объема ПТМСП и стабилизацией транспортных характеристик мембран во времени их отжигом при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 100 часов. Методом ИК-Фурье спектроскопии доказано отсутствие окисления ПТМСП, синтезированного на каталитической системе $\text{TaCl}_5/\text{TIBA}$, после отжига при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха в течение 350 часов. Методом СЭМ показано, что толщина разделительного слоя ПТМСП составляет 500-700 нм.

Разработан способ модификации методом холодного вальцевания промышленных микрофльтрационных мембран серии МФФК на базе сополимера тетрафторэ-

тилена и винилиденфторида, основанный на свойстве хладотекучести фторопластов. Методами СЭМ и газо-жидкостной капиллярной потоковой порометрии показано, что данный способ позволяет устранить поверхностные поры диаметром более 0,4 мкм и контролируемо сузить распределение сквозных пор по размерам в зависимости от приложенного давления.

Изучены свойства мембран на основе смесей ПТМСП и поли(винилтриметилсилан)а (ПВТМС). Показано, что введение малых количеств ПВТМС (4-5% об.) в ПТМСП позволяет получить композиционные мембраны на металлокерамической подложке, обеспечивающие стабильную производительность по CO_2 $5 \text{ м(н.у.)}^3 \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})^{-1}$ при $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)=6$ в процессе длительного отжига при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ и отсутствие гидродинамического потока жидкого абсорбента (50% масс. водного раствора N-метилдиэтанолamina (МДЭА)) при трансмембранном давлении 40 бар.

Практическая значимость.

Разработан способ модификации промышленных микрофльтрационных мембран серии МФФК методом холодного вальцевания, который обеспечивает контролируемое сужение распределения пор по размерам. Методом многослойного нанесения созданы композиционные мембраны с асимметричной структурой селективного слоя, что достигается за счет различной растворимости в углеводородных растворителях образцов ПТМСП, полученных на разных каталитических системах. Разработанная методика формования композиционных ПТМСП-мембран на полимерных и металлокерамических микрофилтрах может быть масштабирована для промышленного применения. С использованием подложки МФФК-1 на пилотной установке непрерывно-периодического действия наработаны партии бездефектных композиционных мембран в виде листов $10 \times 0,25$ м. Композиционные ПТМСП мембраны на металлокерамической подложке в виде пластин размером 70×140 мм прошли испытание на пилотной установке Института TNO (Нидерланды) в процессе мембранной десорбции углекислого газа.

Апробация работы:

Основные результаты работы были доложены на научных конференциях:

XI Всероссийская научная конференция Мембраны-2010 (Москва, 2010), XXVIII Membrane Summer School (Польша, Смардцевице, 2011), Ионный перенос в органических и неорганических мембранах (Краснодар, 2012), IV Российская конференция актуальные проблемы нефтехимии (Звенигород, 2012), Десятая Всероссийская конференция «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» (Ростов-на-Дону, 2012), «Актуальные проблемы физики полимеров и биополимеров» (Москва, 2012), Euromembrane 2012 (Лондон, Великобритания, 2012).

Вклад автора:

Представленные в диссертации экспериментальные данные по формированию композиционных и сплошных мембран на основе ПТМСП, определению характеристик полученных мембран методами газопроницаемости и гидростатического взвешивания, исследованию сквозной пористости подложек методом капиллярной потоковой порометрии получены лично автором. Автором также собрана экспериментальная установка для исследования сквозной пористости подложек методом капиллярной потоковой порометрии и исследованы способы обработки подложек для регулируемого контроля размеров поверхностных пор и распределения пор по размерам, проведено обобщение литературных данных, написаны в соавторстве статьи и заявка на патент, а также представленные доклады.

Публикации: По теме диссертации опубликовано 3 статьи в зарубежных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 1 статья в отечественном журнале, подана заявка на патент РФ, опубликованы тезисы 6 докладов.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, трех глав, основных выводов и списка цитируемой литературы. Материал диссертации изложен на 107 страницах, содержит 40 рисунков, 16 таблиц. Список цитируемой литературы включает 127 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, дана общая характеристика работы, изложена ее новизна и практическое значение, сформулированы основные цели и задачи данного исследования.

Глава 1. Обзор литературы. Обзор литературы, включая описания патентов, состоит из частей, в которых описаны механизмы транспорта через различные типы мембран; проанализированы существующие материалы, перспективные в качестве селективного слоя и подложек для создания высокопроницаемых, термо- и химически стойких композиционных мембран; описаны методы получения композиционных мембран; сделаны обобщения по методологии формования композиционных мембран на основе патентных публикаций.

Глава 2. Экспериментальная часть

Во второй главе описаны методы и объекты исследования.

Методы исследования

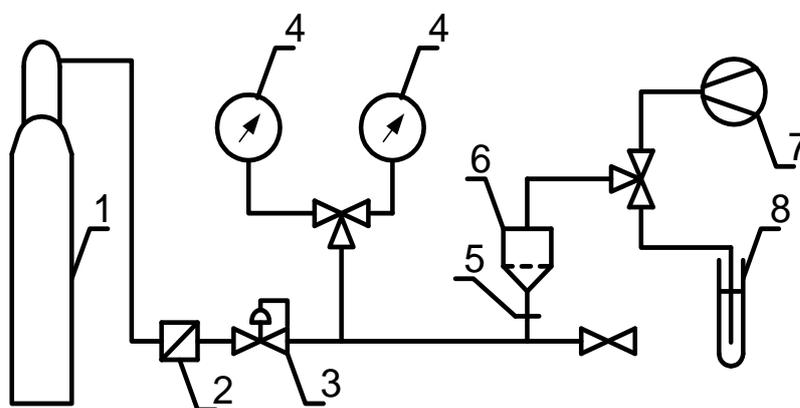
Гомогенные сплошные плоские мембраны (пленки) на основе ПТМСП-Nb (катализатор полимеризации - $NbCl_5$), ПТМСП-Ta (катализатор полимеризации - $TaCl_5/TIBA$) и ПВТМС получали методом полива из растворов полимеров с концентрацией 0,5-1,0 % масс. в толуоле или гексане на целлофановую пленку. Композиционные мембраны с селективным слоем из ПТМСП получали путем нанесения раствора полимера на подложку методом погружения: посредством касания формовочного раствора подложкой (англ. «kiss coating») или полива формовочного раствора на зафиксированную подложку.

Для отработки методики нанесения тонкого селективного слоя были использованы не только плоские, но и трубчатые керамические мембраны из $\alpha-Al_2O_3$, а также полые волокна из полисульфона. Керамические мембраны имели внутренний диаметр 6 мм и ультрафильтрационный слой TiO_2 , средний размер пор на внутренней стороне составил 30-50 нм. Внутренний диаметр полых волокон составил 950-1050 мкм, а размер пор с внутренней стороны: 20-50 нм. Мето-

дом прокачки формовочного раствора через внутреннюю часть керамических трубок и полых волокон из полисульфона были получены композиционные ПТМСП мембраны. Однако их проницаемость оказалось недостаточно высокой из-за сопротивления подложки. Поэтому для получения высокой проницаемости по CO_2 в композиционных мембранах в качестве подложек были исследованы плоские микрофльтрационные мембраны.

Для регулируемого уменьшения диаметров и сужения распределения пор по размерам в подложке были разработаны методы модификации микрофльтрационных мембран: а) путем нанесения промежуточного слоя из ПТМСП-Nb и б) холодного вальцевания (для МФФК-1).

Распределение пор по размерам для плоских пористых подложек определяли методом газо-жидкостной капиллярной потоковой порометрии (КПП, рис. 2). Исследуемый образец смоченной мембраны помещали в измерительную ячейку 6 с рабочей площадью $13,2 \text{ см}^2$. Давление азота, поданного из баллона 1 и прошедшего через газовый фильтр 2, контролировали регулятором давления 3 и измеряли манометром 4. Расходомером 7 измеряли объемный расход газа через смоченную мембрану при выбранном давлении.



1 - баллон с газом, 2 - фильтр, 3 – регулятор давления, 4 - манометр,
5 – быстроразъемное соединение, 6 – измерительная ячейка,
7 - расходомер, 8 - детектор точки пузырька

Рис. 2. Схема установки по изучению сквозной пористости пористых подложек методом КПП.

В качестве смачивающей жидкости использовали “Galwick” ($\text{CF}_3\text{-}[(\text{O-CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2)_n\text{-}(\text{O-CF}_2)_m]\text{-O-CF}_3$, производство Р.М.И., США) с поверхностным натяжением 15,9 мН/м. Эта жидкость является низколетучей (давление насыщенного пара при 298К – 3 мм.рт.ст.), проникает в поры, хорошо смачивая исследуемые материалы. Измеряли поток азота через смоченную мембрану, сухую мембрану и строили зависимость доли потока J (отношение потока азота через смоченную мембрану к потоку азота через сухую мембрану при одинаковом давлении) от давления. При условии полного смачивания ($\cos \theta=1$), формула Лапласа, по которой рассчитывали диаметр пор, принимает вид: $d = 4\gamma/p$, где d – диаметр пор (мкм), γ – поверхностное натяжение жидкости (Н/м), p – давление (МПа). На основе результатов трех измерений строили зависимость распределения пор по размерам ($\Delta J/\Delta d$).

Измерение проницаемости мембран по индивидуальным газам (N_2 и CO_2) проводили объемным методом при давлениях до 40 бар и температурах до 100⁰С. Структуру подложек и композиционных мембран исследовали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Supra 50 VP LEO*. Регистрацию ИК спектров мембран проводили на спектрометре IFS-Bruker 66/Vs†. Геометрическую и пикнометрическую плотность исследованных гомогенных мембран определяли методом гидростатического взвешивания. На основании этих данных рассчитывали величину доли свободного объема полимера.

Характеризация объектов исследования.

Характеристики высокопроницаемых полимерных стекол, изученных в данной работе, представлены в табл. 1. ПТМСП получен полимеризацией 1-триметилсилил-1-пропина с применением NbCl_5 и $\text{TaCl}_5/\text{ТВА}$ в качестве катализаторов. ПВТМС получен путем анионной полимеризации винилтриметилсилана

* Исследования проводили в МГУ имени М.В. Ломоносова, на факультете науки о материалах
† Благодарим проф. Г.Н.Бондаренко (лаборатория металлоорганического катализа ИНХС РАН) за помощь при выполнении ИК анализа

в присутствии инициатора *n*-бутиллития[‡]. Коммерческие пористые микрофилт-ры, использованные в качестве суппортов в композиционных мембранах, пред-ставлены в табл. 2.

Табл. 1. Характеристики образцов ПТМСП и ПВТМС, исследованные в работе.

Образец	M_w	Растворимость		Р, Баррер [§]		$\alpha(CO_2/N_2)$
		толуол	гексан	N_2	CO_2	
ПТМСП-Нб	$3,2 \cdot 10^5$	+	-	6000	27000	4,5
ПТМСП-Та	$1,1 \cdot 10^6$	+	+	9400	33000	3,5
ПВТМС	$2,3 \cdot 10^6$	+	+	16	180	11,3

Табл. 2. Коммерческие микрофилтрационные пористые подложки, использован-ные в работе.

Пористая подложка	Проницаемость, $PL(N_2)$, м(н.у.) ³ ·(м ² ·ч·бар) ⁻¹	Размер пор, мкм		Производитель
		макс	средний	
ПП ^{**}	710	0,57	0,30	GE Osmonics Labstore
МФФК-1	760	0,60	0,35	ЗАО НТЦ «Владипор»
МК	640	0,51	0,15	ООО «Нанопор»

[‡] Образцы полимеров ПТМСП и ПВТМС синтезированы в лаборатории синтеза селективно-проницаемых полимеров ИНХС РАН, зав. лаб. Хотимский В.С.

[§] 1 Баррер= 10^{-10} см³(н.у.)·см·(см²·см.рт.ст.·с)⁻¹= $3,65 \cdot 10^{-4}$ м³(н.у.)·мкм·(м²·бар·ч)⁻¹

^{**} ПП- полипропилен, МФФК-1 - сополимера тетрафторэтилена и винилиденфторида на под-ложке из нетканого полипропилена, МК – металлокерамическая подложка (диоксида титана на-несен на подложку из пористой нержавеющей стали)

Глава 3. Результаты и обсуждение

Высокопроницаемые композиционные ПТМСИ мембраны

1. Композиционные ПТМСИ мембраны на подложке МФФК-1.

Методом капиллярной потоковой порометрии (КПП) были определены размеры пор подложки МФФК-1: максимальный и средний размер пор соответственно равны 0,6 и 0,35 мкм (табл. 2). Поскольку разделительный слой подложки выполнен из фторопласта, который обладает свойством хладотекучести, была исследована возможность модификации мембраны МФФК-1 путем холодного (при комнатной температуре) вальцевания. Полученные результаты представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3 вальцевание МФФК-1 приводит к сужению распределения пор по размерам и к уменьшению размеров пор. После вальцевания подложки с удельным усилием 55 кг/см² максимальный размер пор составил 0,4 мкм, а

средний – 0,2 мкм.

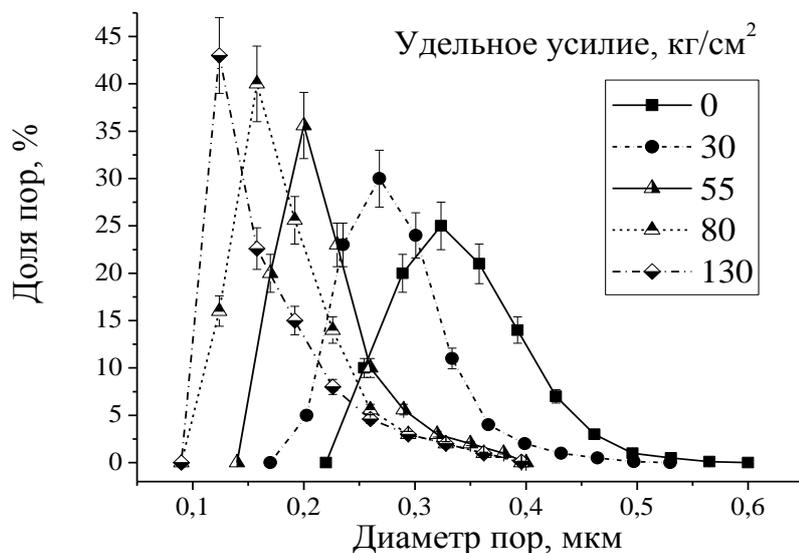


Рис. 3. Распределение пор по размерам для МФФК-1, вальцованной с разным удельным усилием.

При дальнейшем увеличении удельного усилия, средний размер пор и проницаемость подложки уменьшаются. Отсюда можно заключить, что

обработка МФФК-1

холодным вальцеванием при удельном усилии 55 кг/см² является оптимальной. Распределения пор по размерам МФФК-1

до и после вальцевания подложки с удельным усилием 55 кг/см², определенные методами СЭМ и КПП, согласуются (рис. 4 А, кривые 3 и 4).

Газотранспортные характеристики подложки и композиционной мембраны приведены в табл. 5. Для подложки МФФК-1, как до, так после вальцевания,

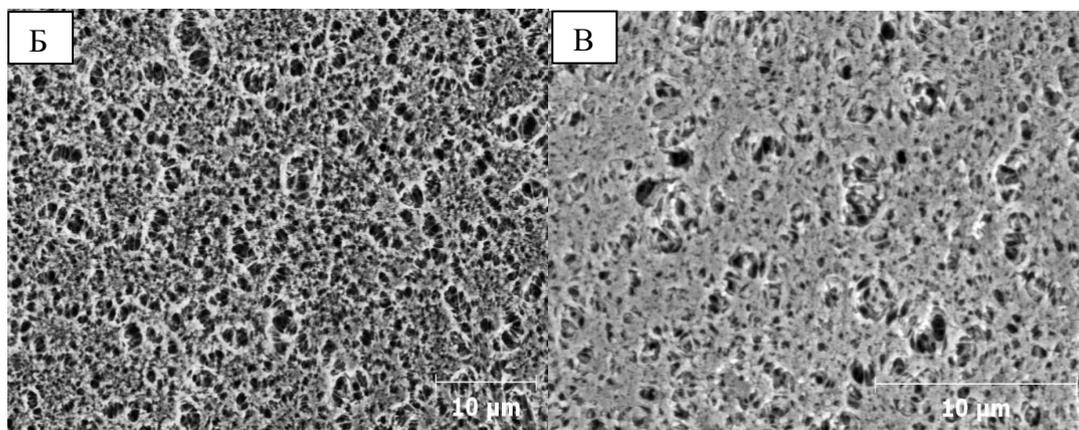
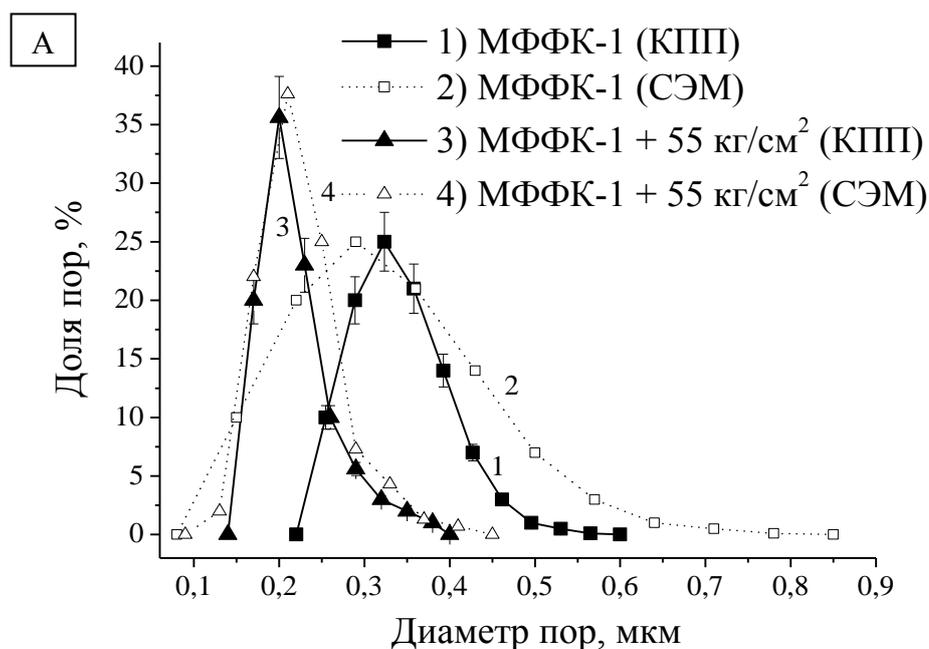


Рис. 4 А. Распределение пор по размерам до и после обработки подложки МФФК-1 вальцеванием (55 кг/см^2), измеренное методами СЭМ и КПП. **Б.** Микрофотография поверхности МФФК-1 до вальцевания. **В.** Микрофотография поверхности МФФК-1 после вальцевания (55 кг/см^2).

Табл. 5. Газопроницаемость и селективность исходной подложки МФФК-1, этой же подложки после вальцевания ($\text{МФФК-1} + 55 \text{ кг/см}^2$) и композиционной мембраны КМ-0 ($\text{МФФК-1} + 55 \text{ кг/см}^2 / \text{ПТМСП-Та } 0,5 \text{ \% масс. в гексане}$).

Характеристики	МФФК-1	МФФК-1 +55 кг/см ²	КМ-0
$P/(N_2), \text{ м}^3(\text{н.у.}) \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})^{-1}$	760	500	14
$P/(CO_2), \text{ м}^3(\text{н.у.}) \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})^{-1}$	710	460	50
$\alpha(CO_2/N_2)$	0,94	0,92	3,50

селективность $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ находится в интервале $0,9 \div 1,0$, что характерно для микрофильтров.

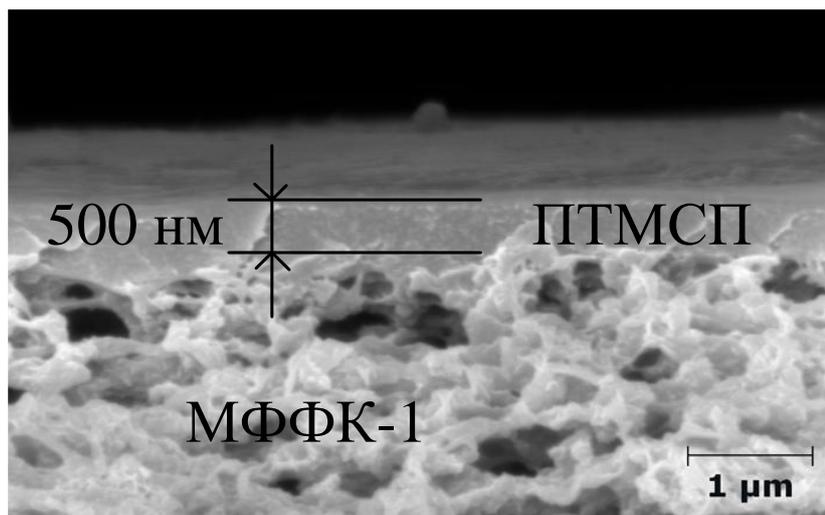


Рис. 5. Микрофотография среза композиционной мембраны КМ-0.

После нанесения селективного слоя из ПТМСП-Та проницаемость композиционной мембраны (далее КМ-0) по CO_2 составила $50 \text{ м}^3(\text{н.у.}) \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})^{-1}$, а селективность $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ составила 3,5, что соответствует селективности ПТМСП (табл. 1) и указывает на бездефектность разделительного слоя.

Толщина селективного слоя, определенная методом СЭМ, составила 500 нм (рис. 5).

2. Композиционные ПТМСП мембраны на подложке ПП.

Предварительные эксперименты показали, что путем однократного нанесения ПТМСП получить мембрану с тонким высокопроницаемым и селективным слоем на подложке ПП практически невозможно. Поэтому исходную микрофильтрационную подложку ПП модифицировали нанесением промежуточного слоя раствора ПТМСП-Nb в толуоле, а селективный слой наносили из раствора ПТМСП-Та в гексане.

Нанесение промежуточного слоя ПТМСП на подложку приводит к сужению распределения пор по размерам, уменьшению максимального диаметра пор в 3 раза (рис. 6 А) и снижению поверхностной пористости (рис. 6 Б, В). Кроме того наблюдали падение проницаемости подложки по газам CO_2 и N_2 в 2,5 раза при сохранении селективности $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)=0,9 \div 1$, что характерно для пористых мембран. Путем нанесения селективного слоя из раствора ПТМСП-Та в гексане, с

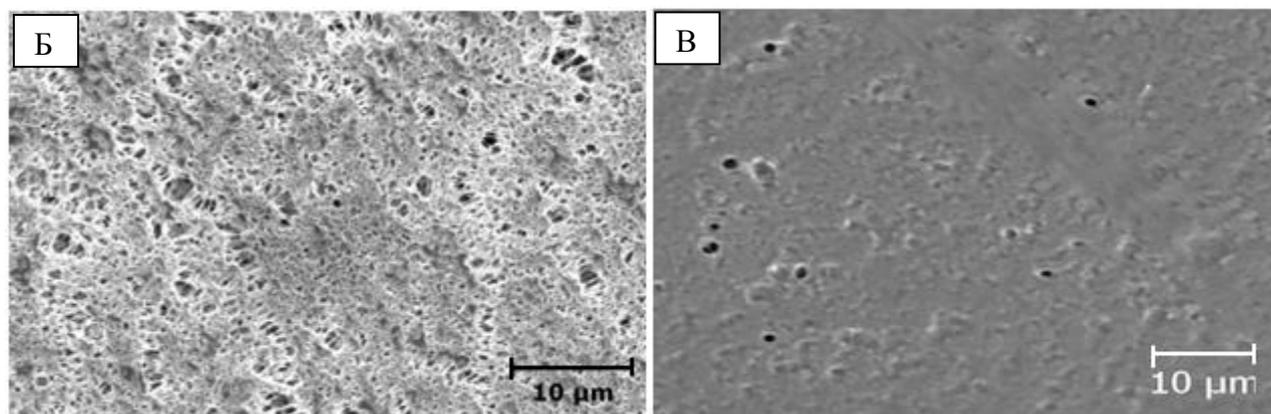
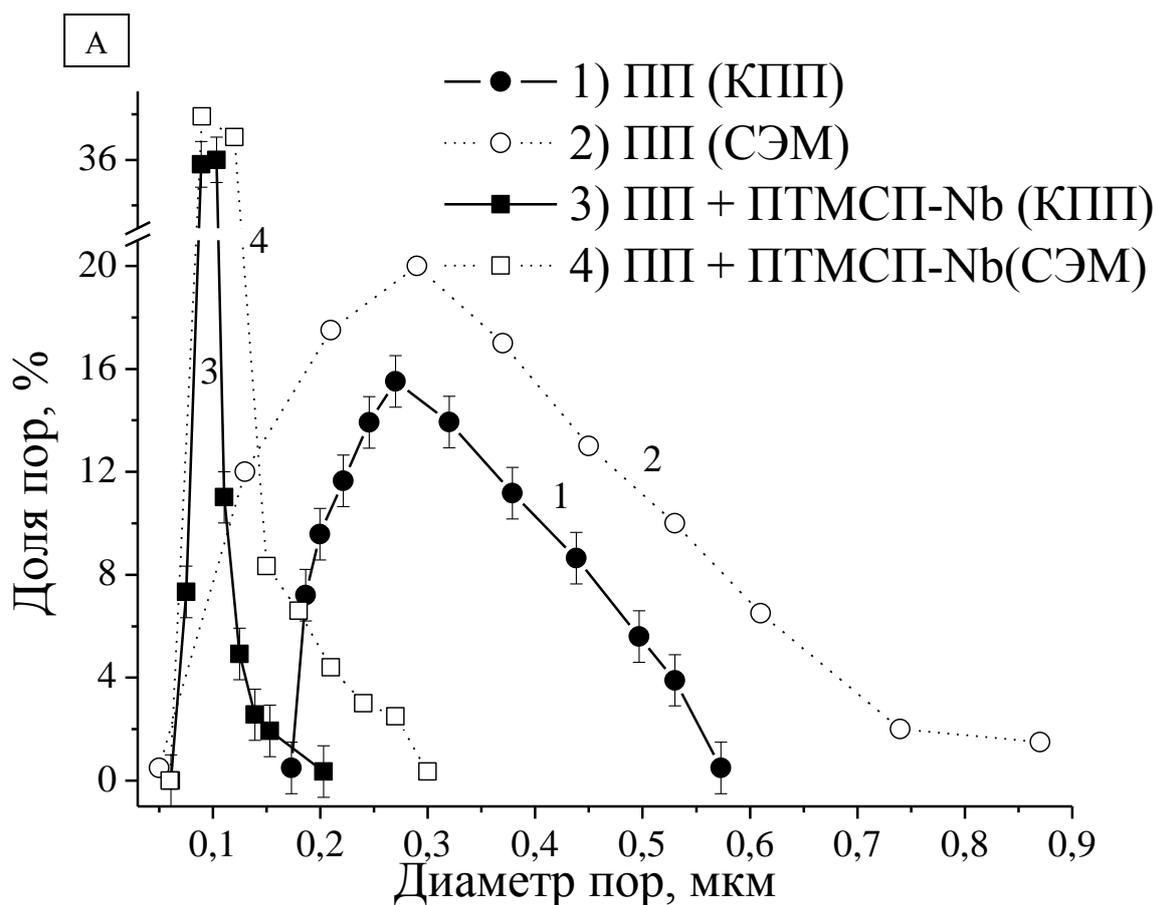


Рис. 6 А. Распределение пор по размерам до и после обработки подложки ПП промежуточным слоем ПТМСИ-Nb из раствора 0,8% масс. в толуоле, измеренное методами СЭМ и КПП. **Б.** Микрофотография поверхности исходной подложки ПП. **В.** Микрофотография поверхности подложки ПП после нанесения промежуточного слоя ПТМСИ-Nb.

концентрацией 0,1 % масс., были получены образцы композиционных мембран с проницаемостью $P/l(\text{CO}_2) = 50 \text{ м}^3(\text{н.у.}) \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})^{-1}$ при селективности $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 3,5$.

3. Композиционные ПТМСП мембраны на металлокерамической подложке.

Исследование пористости металлокерамической (МК) подложки показало, что, как и в случае с подложкой из ПП, необходимо нанести промежуточный слой ПТМСП. Нанесение этого слоя из 0,5% масс. раствора ПТМСП-Nb в толуоле привело к падению проницаемости подложки по газам CO_2 и N_2 в $2,3 \div 2,6$ раз при сохранении селективности $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 0,9 \div 1$. Как видно из рис. 7А, нанесение промежуточного слоя ПТМСП на подложку привело к сужению распределения пор

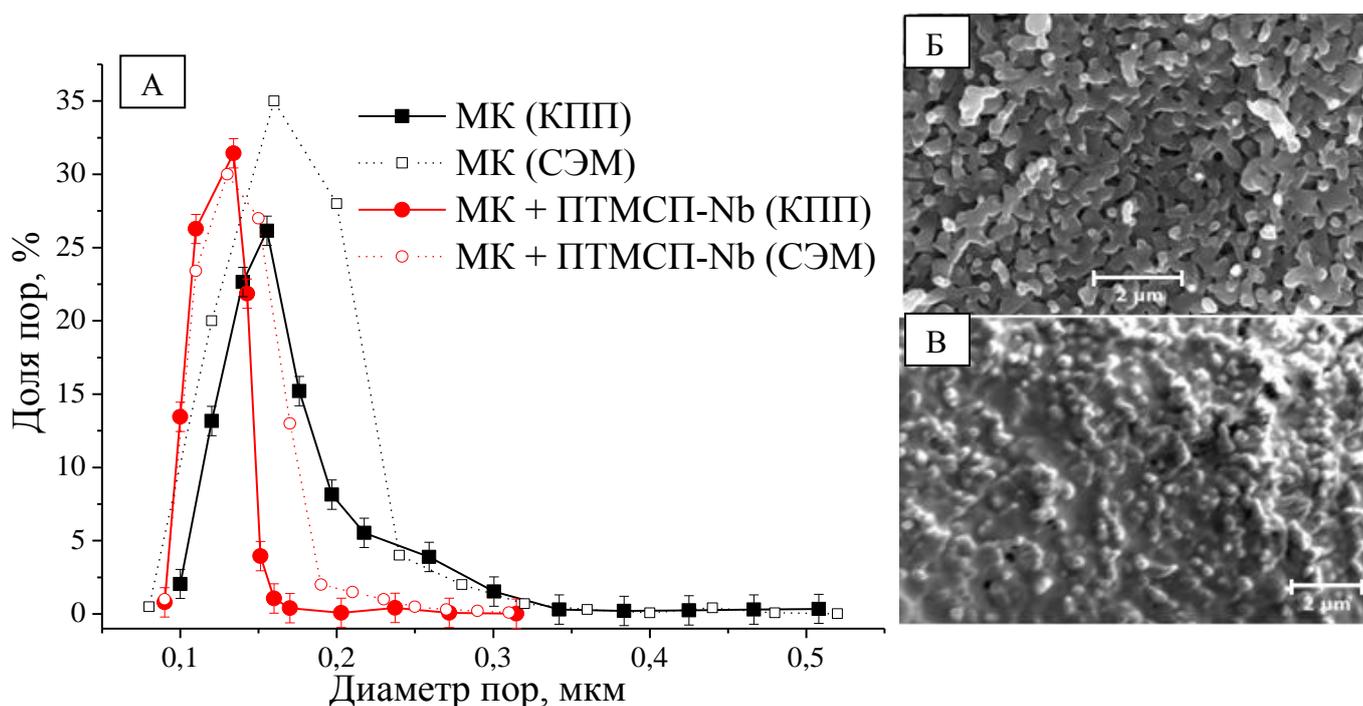


Рис. 7 А. Распределение пор по размерам (измеренное методами СЭМ и КПП) подложки МК до и после нанесения промежуточного слоя ПТМСП-Nb. **Б.** Микрофотография поверхности исходной подложки МК. **В.** Микрофотография поверхности подложки МК после нанесения промежуточного слоя ПТМСП-Nb.

по размерам, уменьшению максимального диаметра пор с 0,51 до 0,32 мкм (рис. 7А) и снижению поверхностной пористости (рис. 7 Б, В). После нанесения селективного слоя из 0,5% масс. раствора ПТМСП-Та в гексане, были получены образцы композиционных мембран (далее КМ-1) с проницаемостью $P/l(\text{CO}_2)=40 \text{ м}^3(\text{н.у.}) \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})^{-1}$ и селективностью $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)=3,7$.

Исследование термической устойчивости полученных мембран

Изучено влияние длительной экспозиции (отжига) полученных мембран при 100 °С (воздух) на газотранспортные характеристики. Наилучшие результаты были получены для композиционных мембран на металлокерамической подложке [3]. Изменение газотранспортных характеристик мембраны КМ-1 во времени представлено на рис. 8. Приведенные данные свидетельствуют о 20-кратном снижении проницаемости КМ-1 по газам CO_2 и N_2 в первые 100 ч с последующей

стабилизацией этих характеристик.

По микрофотографии скола КМ-1, выполненной методом СЭМ, была определена толщина селективного слоя полученной мембраны, которая составила 1,8 мкм (рис. 9). Из литературы известно, что газопроницаемость ПТМСП снижается с течением времени, особенно в условиях повышенных тем-

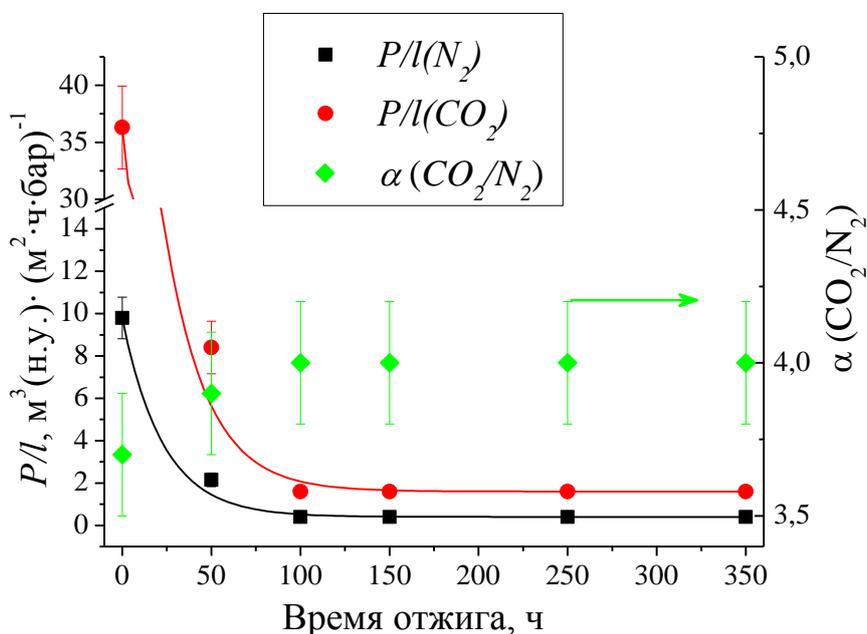


Рис. 8. Зависимость проницаемостей по газам CO_2 и N_2 и селективности $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ мембраны КМ-1 от времени отжига при 100 °С.

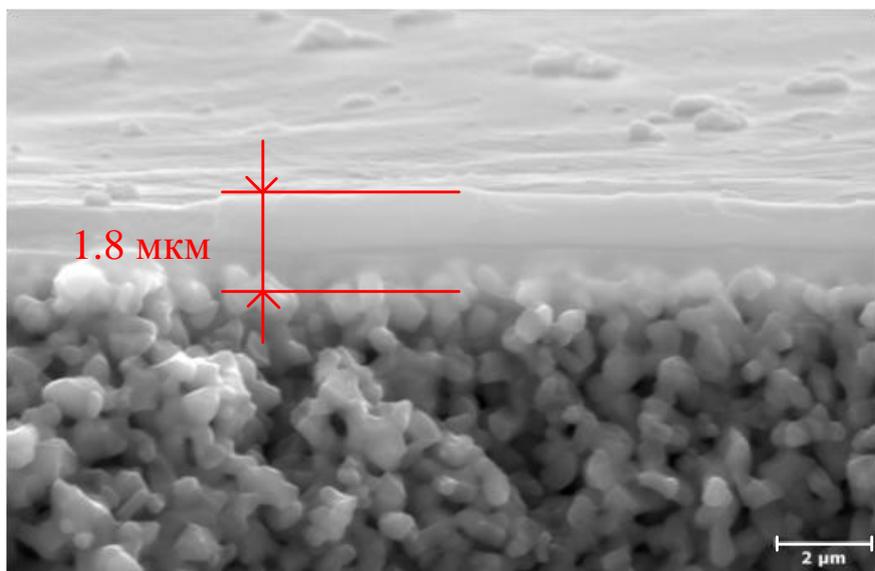


Рис. 9. Микрофотографии скола композиционной мембраны КМ-1 после отжига при 100 °С в течение 350 часов.

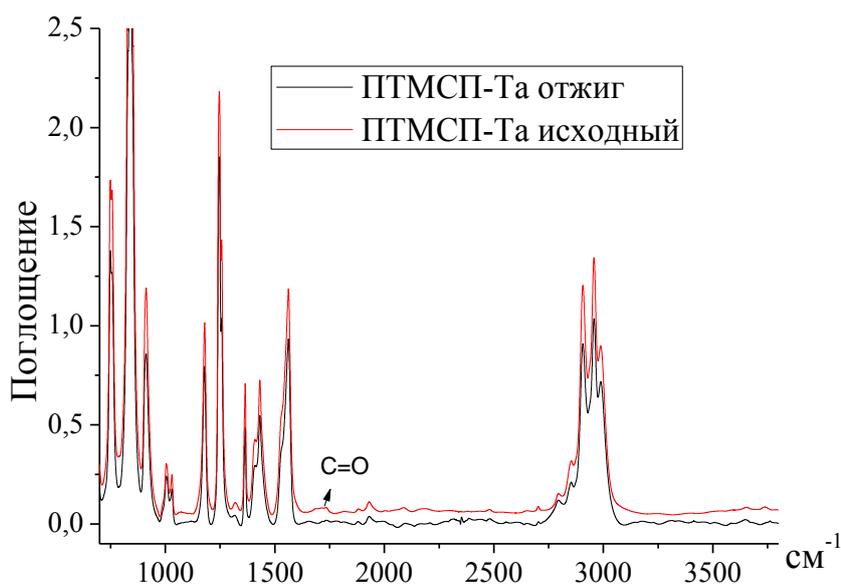


Рис. 10. Сравнение спектров образцов ПТМСР-Та, исходного и отожженного при 100 °С в течение 350 часов.

ператур в результате, т.н., старения (англ. ageing) полимера. Падение проницаемости может быть обусловлено физическим или химическим старением полимера.

Для выяснения возможного влияния химической деструкции полимера на газопроницаемость была изучена термостабильность пленки ПТМСР толщиной 30 мкм в тех же условиях (100 °С, 350 ч, воздух). Сравнение ИК-спектров исходного и отожженного образцов ПТМСР (рис. 10) указывает на отсутствие сколь-нибудь заметного окисления полимера. Таким образом, падение проницаемости композиционной мембраны на металлокерамической подложке обусловлено, скорее всего, физическим старением (релаксацией свободного объема) селективного слоя ПТМСР, что согласуется с данными работы [2] для пленок ПТМСР-Та.

Свойства мембран на основе смеси ПТМСП с ПВТМС

В работе были также изучены транспортные свойства мембран, приготовленных из смеси полимеров ПТМСП и ПВТМС. Стабильность транспортных свойств этих мембран в процессе отжига при 100°C представлена на рис. 11. В течение первых 1,5 часов отжига наблюдали падение коэффициентов проницаемости мембран в 2 раза с последующей стабилизацией газотранспортных характеристик. В рамках времени эксперимента (24 часа), газотранспортные характеристики мембран ПТМСП с малыми добавками ПВТМС (до 4-5% об.) практически не отличались от чистого ПТМСП.

Была изучена газопроницаемость и селективность полученных неотожженных мембран (рис. 12А). Видно, что с увеличением содержания ПВТМС проницаемость углекислого газа и азота заметно падает, тогда как селективность CO_2/N_2 растет. Учитывая уменьшение свободного объема в мембране с ростом концентрации ПВТМС (рис. 12Б), такое поведение проницаемости и селективности выглядит вполне логичным.

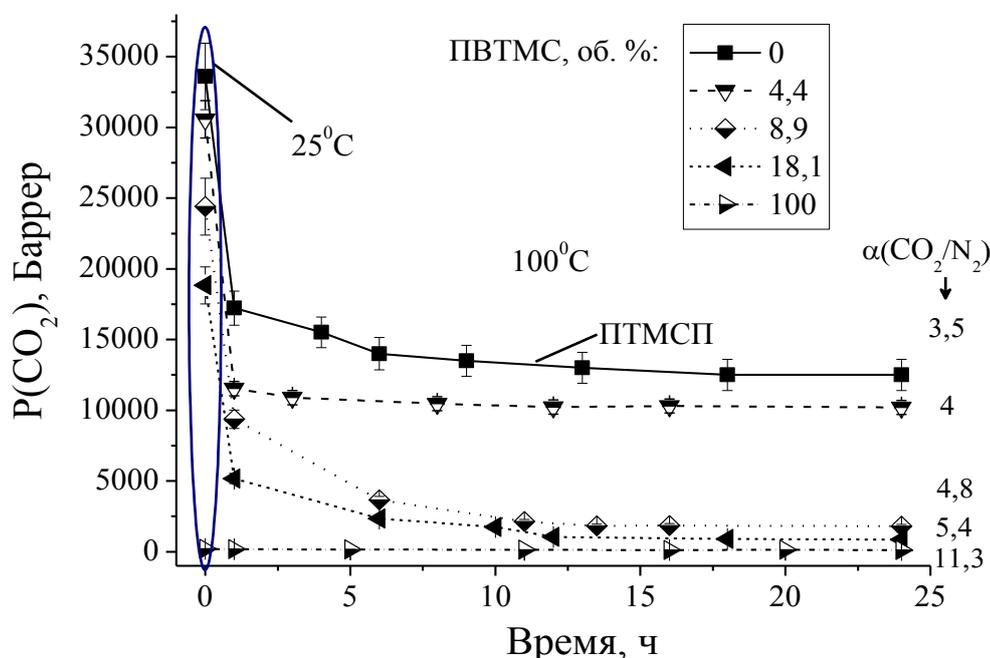


Рис. 11. Газотранспортные характеристики мембран ПТМСП с разным содержанием ПВТМС при 25°C и в процессе отжига при 100°C .

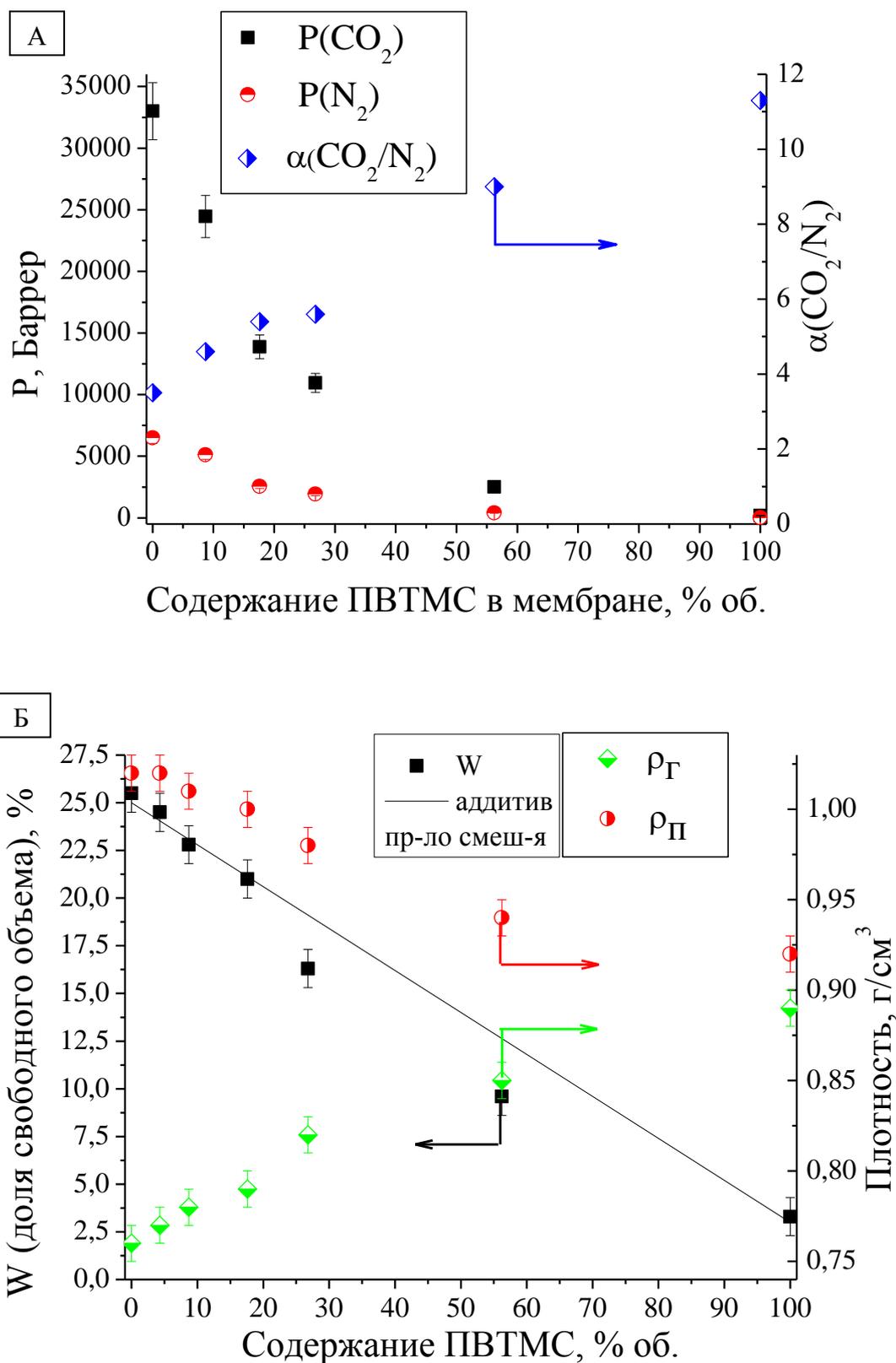


Рис. 12. А. Газотранспортные характеристики мембран ПТМСП с разным содержанием ПВТМС при $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Б. Характеристики мембран ПТМСП с разным содержанием ПВТМС при $23 \pm 2^\circ\text{C}$. W - доля свободного объема, ρ_{Γ} и ρ_{Π} – геометрическая и пикнометрическая плотности.

Композиционные мембраны с селективным слоем ПТМСП/ПВТМС.

Металлокерамическую подложку подготавливали по методике описанной на с. 15, путем нанесения промежуточного слоя из раствора ПТМСП-Nb 0,5% масс. в толуоле. После нанесения селективного слоя из раствора ПТМСП-Ta (с добавкой ПВТМС 4,4% об.) в гексане (0,1% масс.) были получены образцы композиционных мембран (КМ-3). Далее мембраны отжигали при 100 °С в течение 350 ч для достижения стабильных газотранспортных характеристик.

Табл. 6. Газопроницаемость и селективность композиционной мембраны с селективным слоем ПТМСП-Ta (КМ-1) и с селективным слоем ПТМСП-Ta/ПВТМС (КМ-3). Приведены значения параметров для мембран до (индекс “0”) и после (индекс “1”) отжига.

Композиц. мембрана	Газ	$P_0/l_0^{\dagger\dagger}$	$\alpha_0(\text{CO}_2/\text{N}_2)$	$\alpha_1(\text{CO}_2/\text{N}_2)$	l_1 , мкм	P_1 , Барпер
КМ-1	CO ₂	36,3	3,5	4,0	1,8	1350
	N ₂	9,8				340
КМ-3	CO ₂	43,6	4,5	6,0	0,75	1370
	N ₂	9,7				230

Стабилизированная (отожженная) композиционная мембрана КМ-3 с разделительным слоем ПТМСП/ПВТМС демонстрирует повышенную проницаемость и селективность по сравнению с ПТМСП-мембраной без добавки ПВТМС (КМ-1). Проницаемости неотожженных мембран КМ-1 и КМ-3 близки и отжиг обоих образцов приводит к заметному снижению газопроницаемости при некотором увеличении селективности CO₂/N₂. При этом, за счет меньшей толщины селективного слоя, определенной методом СЭМ, и добавки ПВТМС (4,4% об.) проницаемость по CO₂ и селективность CO₂/N₂ выше для стабилизированной (отожженной) мембраны КМ-3, чем аналогичные значения для КМ-1.

^{††} в м³(н.у.) · (м² · бар · ч)⁻¹

Анализ скола стабилизированной мембраны КМ-3 (рис. 13) демонстрирует отсутствие проникновения полимера в поры подложки. Таким образом, в процессе высокотемпературного отжига была достигнута проницаемость по CO_2 , равная

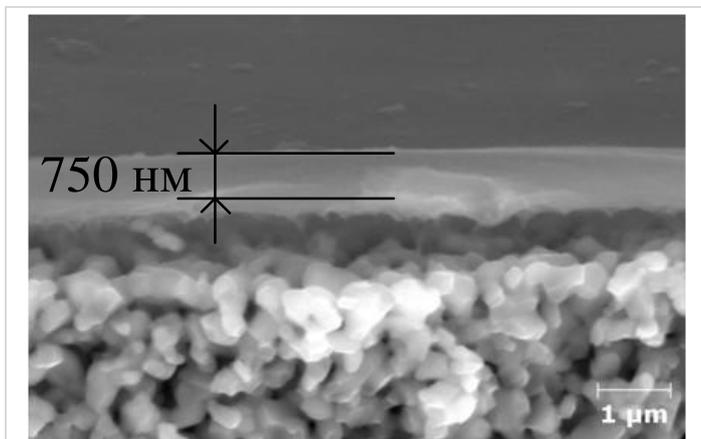


Рис. 13. Микрофотографии скола композиционной мембраны КМ-3 после отжига при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 350 часов.

$5\text{ м}^3\cdot(\text{м}^2\cdot\text{ч}\cdot\text{бар})^{-1}$ при селективности $\alpha_1(\text{CO}_2/\text{N}_2)=6$. Полученная мембрана в течение 30 часов демонстрировала отсутствие протекания водного раствора МДЭА (50% масс.) при $100\text{ }^\circ\text{C}$ и трансмембранном давлении 40 бар.

На основании полученных результатов рекомендована методика получения композиционных мембран на металлокерамической подложке с селективным слоем – как из чистого

ПТМСП, так и из его смеси с ПВТМС (4-5% об.). В качестве финишной стадии обработки предложено использовать отжиг мембраны при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 100 ч. Полученная таким способом композиционная мембрана удовлетворяет требованиям эксплуатации мембранного контактора газ-жидкость высокого давления для регенерации абсорбентов углекислого газа.

Выводы:

1. Впервые предложен и реализован способ формирования высокопроницаемых композиционных мембран на основе ПТМСП путем последовательного двухслойного нанесения растворов образцов ПТМСП, характеризующихся различной растворимостью в углеводородных растворителях; найдено, что в качестве подложек необходимо использовать микрофльтрационные мембраны с высокой поверхностной пористостью. Получены рекордно высокопроницаемые композиционные мембраны ПТМСП с последующей ускоренной релаксацией свободного объема ПТМСП и стабилизацией транспортных характеристик мембран во времени их отжигом при температуре 100 °С на воздухе в течение 100 часов. Методом СЭМ показано, что толщина разделительного слоя ПТМСП составляет 500-700 нм.
2. Впервые получены композиционные мембраны на основе ПТМСП с небольшими добавками ПВТМС (4-5% об.) на подложке из металлокерамического микрофилтра с высокими и стабильными во времени транспортными характеристиками при температуре 100 °С: проницаемостью по CO₂ 5 м³(н.у.) (м²·ч·бар)⁻¹ и селективностью CO₂/N₂, равной 6. Мембраны продемонстрировали отсутствие протекания жидкой фазы в условиях работы мембранных контакторов высокого давления (температура 100 °С, давление до 40 бар, контакт с водными растворами алканоламинов (pH≥12)).
3. Исследованы свойства разделительных слоев ПТМСП толщиной менее 2 мкм в процессе отжига при 100 °С в атмосфере воздуха в течение 350 часов. Показано, что стабилизация проницаемости происходит после 100 часов отжига. Методом ИК-Фурье спектроскопии доказано отсутствие окисления ПТМСП, синтезированного с использованием каталитической системы TaCl₅/ТВА.
4. Разработан способ модификации методом холодного вальцевания промышленных микрофльтрационных мембран серии МФФК на основе сополимера тетрафторэтилена и винилиденфторида, основанный на свойстве хладотекучести фторопластов. Методами СЭМ и газо-жидкостной капиллярной

потоковой порометрии показано, что данный способ позволяет контролируемо сузить распределение сквозных пор по размерам в зависимости от приложенного удельного усилия.

Цитируемая литература.

1. Feron P.H.M., Volkov V.V., Khotimsky V.S., Teplyakov V.V. Membrane gas separation/ US patent 7,591,878. B2. 2009
2. Трусов А.Н. Регенерация абсорбентов углекислого газа в мембранных контакторах высокого давления: дис. канд. хим. наук.- М.,2010.- С. 76
3. Volkov A. et. al.// Procedia Engineering. 2012. №44. С. 332 – 334.

Список опубликованных работ:

1. Dibrov G., Novitskii E., Vasilevskii V., Bazhenov S., Volkov V. High-Flux Composite PTMSP Membranes with Long-Term Stable Characteristics at Elevated Temperatures and Pressures // Procedia Engineering. 2012. №44. С. 782-783
2. Bazhenov S., Lysenko A., Dibrov G., Vasilevsky V., Khotimsky V., Volkov A. High Pressure Regeneration of MDEA in Membrane Gas-liquid Contactor// Procedia Engineering. 2012. №44. С. 1185-1187.
3. Volkov V.V., Novitskii E.G., Dibrov G.A., Samokhin P.V., Kipnis M.A., Yaroslavtsev A.B. Catalytic conversion of methanol to dimethyl ether on polymer/ceramic composite membranes // Catalysis Today. 2012. №193. С. 31–36.
4. Волков В.В., Дибров Г.А., Малахов А.О., Новицкий Э.Г., Василевский В.П., Трифонов Р.Е., Поваров Н.А., Островский В.А. Полимерные мембраны на основе поли-2-метил-5-винилтетразола: получение и газотранспортные свойства// Химическая промышленность. – 2012. – Т. 89. - № 7.- С.321-326.
5. Новицкий Э.Г., Дибров Г.А., Василевский В.П., Волков А.В., Лысенко А.А., Волков В.В. Композиционная мембрана на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров/Патент РФ.- Номер заявки. – 2012109661.- Дата приоритета - 15.03.2012

6. Дибров Г.А., Новицкий Э.Г., Василевский В.П., Волков В.В. Высокопроницаемые композиционные ПТМСР-мембраны для регенерации абсорбентов CO₂ при повышенных давлениях и температуре // XI Всероссийская научная конференция МЕМБРАНЫ-2010: тезисы докл. (Москва, 4-8 окт. 2010 г.). - часть 2, с. 114.
7. Dibrov G., Lysenko A., Shandriuk G., Novitsky E. Structure and properties of membranes from PTMSP/PVTMS blends for membrane gas desorption process // XXVIII Membrane Summer School: тезисы докл. (Смардцевице, 11-15 сент. 2011 г.). - С. 64.
8. Dibrov G., Novitsky E., Volkov V. Elaboration of high flux composite PTMSP membranes // Международная конференция «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах 2011»: тезисы докл. (Краснодар-Туапсе, 28 мая -2 июня 2012 г.). - С. 48.
9. Дибров Г.А., Новицкий Э.Г., Василевский В.П., Волков В.В. Разработка и получение высокопроницаемых композиционных мембран на основе поли[1-(триметилсилил)-1-пропина] для разделения жидкостей // IV Российская конференция актуальные проблемы нефтехимии: тезисы докл. (Звенигород, 18-21 сент. 2012 г.). – С. 171.
10. Дибров Г.А., Василевский В.П., Новицкий Э.Г., Волков В.В. Предварительная обработка микрофльтрационных подложек для получения композиционных мембран из нанопористых полимерных материалов // Десятая Всероссийская конференция «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем»: тезисы докл. (Ростов-на-Дону, 25-29 сентября 2012 г.). – С. 129.
11. Дибров Г.А., Василевский В.П., Новицкий Э.Г., Волков В.В. Холодное вальцевание микрофльтрационной мембраны на основе фторопласта Ф42Л // «Актуальные проблемы физики полимеров и биополимеров»: тезисы докл. (Москва, 15 – 17 окт. 2012 г.). – С. 72.