

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041523**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента

2022.11.01

(21) Номер заявки

201991617

(22) Дата подачи заявки

2018.02.06(51) Int. Cl. **B01D 53/62** (2006.01)**B01D 53/00** (2006.01)**B01D 53/22** (2006.01)**B01D 69/00** (2006.01)**B01D 69/08** (2006.01)

(54) СПОСОБ ОТДЕЛЕНИЯ КИСЛЫХ ГАЗОВЫХ КОМПОНЕНТОВ ОТ ПОТОКА ПРИРОДНОГО ГАЗА

(31) **62/457,253**(32) **2017.02.10**(33) **US**(43) **2020.02.14**(86) **PCT/US2018/017051**(87) **WO 2018/148202 2018.08.16**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ДЖОРДЖИЯ ТЕК РИСЁЧ
КОРПОРЕЙШН; ЭЙР ЛИКВИД
ЭДВАНСД ТЕКНОЛОДЖИЗ Ю.С.,
ЛЛК (US)**

(72) Изобретатель:

**Чжан Чэнь, Корос Уилльям Джон,
Мэйн Джозеф Маршалл, Уилльямс
Пол Джейсон (US)**

(74) Представитель:

Хмара М.В. (RU)

(56) VU et al.: "High Pressure CO₂/CH₄ Separation Using Carbon Molecular Sieve Hollow Fiber Membranes", Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 41, № 3, 2002 [retrieved on 13 March 2018], retrieved from the Internet: <URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie010119w>>, see abstract

KOSURI: "Polymeric Membranes for Super Critical Carbon Dioxide (scCO₂) Separations", Georgia Institute of Technology, May 2009 [retrieved on 13 March 2018], retrieved from the Internet: <URL: https://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/28242/Kosuri_Madhava_R_200905_PhD.pdf>, pgs. 102, 103, 107, 108, 145, 146, 160

US-A1-20020139749

ZHANG et al.: "Purification of Aggressive Supercritical Natural Gas Using Carbon Molecular Sieve Hollow Fiber Membranes", Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 56, 25 August 2017 [retrieved on 13 March 2018], retrieved from the Internet: <URL: <https://wqjin-group.com/wp-content/uploads/2012/11/2017-Chen-Zhang-IECR.pdf>>, pgs. 10482-10490

(57) Изобретение описывает способ отделения кислых газовых компонентов от потока природного газа, при котором а) берут полволоконную углеродную молекулярно-ситовую мембрану, полученную посредством пиролиза полиимидного полимерного прекурсора; и б) приводят в контакт поток природного газа, имеющий парциальное давление CO₂, равное по меньшей мере 50 бар, с этой углеродной молекулярно-ситовой мембраной с получением i) потока ретентата, имеющего сниженную концентрацию кислого газообразного компонента; и ii) потока пермеата, имеющего повышенную концентрацию кислого газообразного компонента; при этом CO₂/CH₄ селективность углеродной молекулярно-ситовой мембраны во время стадии контакта составляет по меньшей мере 80% от CO₂/CH₄ селективности углеродной молекулярно-ситовой мембраны при ее контакте с потоком природного газа, имеющим парциальное давление CO₂, равное 10 бар или менее, при тех же условиях.

B1**041523****041523****B1**

Область техники

Ресурсы природного газа очень сильно различаются по составу. Природный газ преимущественно содержит CH_4 , но обычно содержит также различные количества загрязнений (например, CO_2 , H_2S , N_2 , тяжелых углеводородов и воды). Концентрацию этих загрязнений в природном газе необходимо снизить до определенного уровня перед транспортировкой и распределением. CO_2 является основным загрязнением в большинстве ресурсов природного газа и в некоторых скважинах может превышать 50% и находиться под высоким давлением. Согласно предшествующему уровню техники мембранными материалами для удаления CO_2 из природного газа являются полимеры. Несшитые полимеры могут набухать и расширяться при высокой концентрации сильно сорбируемого пенетранта (например, CO_2 или более тяжелых углеводородов). Этот феномен называют пластификацией, и он обычно приводит к повышенной проницаемости мембраны и значительно сниженной избирательной проницаемости мембраны.

В результате этого несшитые полимеры обычно непригодны для обработки природного газа с высокой концентрацией CO_2 , находящегося под высоким давлением. Проблема, связанная с пластификацией мембраны, не ограничивается обработкой природного газа. Напротив, пластификация мембраны может произойти в любой прикладной задаче, связанной с разделением газов, если поток газа, подлежащий обработке, имеет высокое парциальное давление избирательно сорбируемого газообразного компонента или компонентов. Поэтому пластификация может препятствовать эффективному коммерческому разделению многих газов. Пластификация, т.е. набухание мембраны и результирующее снижение избирательной проницаемости, также наблюдалась в некоторых углеродных молекулярно-ситовых (CMS; от англ.: carbon molecular sieve) мембранах, как показали, например, Octavio Salinas et al., High-performance carbon molecular sieve membranes for ethylene/ethane separation derived from intrinsically microporous polyimide, *Journal of Membrane Science*, vol. 500, p. 115-123 (2006).

В отсутствие пластификации можно ожидать значительного снижения проницаемости и избирательной проницаемости мембраны в прикладных задачах, связанных с разделением агрессивных газов, из-за потенциального насыщения микропор. Если парциальное давление избирательно сорбируемого газообразного компонента(ов) является высоким, то можно ожидать, что микропоры в CMS мембране могут насытиться сорбируемыми газами за относительно короткий промежуток времени. Например, при высоких парциальных давлениях CO_2 можно ожидать, что большие количества CO_2 будут относительно быстро абсорбироваться/адсорбироваться в микропоры CMS мембраны, что может уменьшить размеры пор и снизить проницаемость/проводимость CMS мембраны. Соответственно можно ожидать относительно быстрого снижения проницаемости/проводимости и избирательной проницаемости во время обработки потока газа, в котором сорбируемый газообразный компонент(ы), например CO_2 , имеет высокое парциальное давление. Сильное ухудшение характеристик мембраны вследствие насыщения описано, например, в публикации Cheryl W. Jones & William J. Koros, Carbon molecular sieve gas separation membranes - II. Regeneration following organic exposure, *Carbon*, vol. 32, issue 8, p. 1427-1432 (1994).

Сущность изобретения

Один из аспектов настоящего изобретения относится к способу отделения кислых газовых компонентов от потока природного газа за счет осуществления контакта потока природного газа, имеющего парциальное давление CO_2 , равное по меньшей мере 50 бар, с полволоконной углеродной молекулярно-ситовой (CMS) мембраной, полученной посредством пиролиза полиимидного полимерного прекурсора, для получения потока ретентата, имеющего сниженную концентрацию кислого газообразного компонента, и потока пермеата, имеющего повышенную концентрацию кислого газообразного компонента, при этом CO_2/CH_4 селективность углеродной молекулярно-ситовой мембраны во время стадии контакта составляет по меньшей мере 80% от CO_2/CH_4 селективности углеродной молекулярно-ситовой мембраны при ее контакте с потоком природного газа, имеющим парциальное давление CO_2 , равное 10 бар или менее, при тех же условиях.

В одном из вариантов осуществления поток природного газа имеет парциальное давление CO_2 , равное по меньшей мере 60 бар.

В одном из вариантов осуществления поток природного газа имеет парциальное давление CO_2 , равное по меньшей мере 70 бар.

В одном из вариантов осуществления CO_2/CH_4 селективность углеродной молекулярно-ситовой мембраны во время стадии контакта составляет по меньшей мере 85% от CO_2/CH_4 селективности углеродной молекулярно-ситовой мембраны при парциальном давлении CO_2 , равном 10 бар или менее.

В одном из вариантов осуществления CO_2/CH_4 селективность углеродной молекулярно-ситовой мембраны во время стадии контакта составляет по меньшей мере 90% от CO_2/CH_4 селективности углеродной молекулярно-ситовой мембраны при парциальном давлении CO_2 , равном 10 бар или менее.

В одном из вариантов осуществления CO_2/CH_4 селективность углеродной молекулярно-ситовой мембраны во время стадии контакта составляет по меньшей мере 95% от CO_2/CH_4 селективности углеродной молекулярно-ситовой мембраны при парциальном давлении CO_2 , равном 10 бар или менее. В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения поток природного газа может содержать этан, пропан, изомеры бутана, изомеры пентана, изомеры гексана, изомеры гептана, бензол, толуол, этилбензол, изомеры ксилола или любую комбинацию указанных веществ. В некоторых вариантах осу-

ществления настоящего изобретения контакт потока природного газа с углеродной молекулярно-ситовой мембраной может происходить при температуре, лежащей в диапазоне от 50 до 100°C. В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения и поток природного газа, и поток ретентата являются сверхкритическими флюидами.

Краткое описание графических материалов

Ясное представление о преимуществах и признаках одного или более вариантов осуществления настоящего изобретения станет более очевидным на основании иллюстративных и поэтому не ограничивающих настоящее изобретение вариантов его осуществления, проиллюстрированных в графических материалах.

Фиг. 1А является иллюстрацией повышения проницаемости для CO_2 в результате пластификации.

Фиг. 1В является иллюстрацией снижения CO_2/CH_4 селективности в результате пластификации.

Фиг. 2А является иллюстрацией, демонстрирующей "щелевидную" структуру пор углеродных молекулярно-ситовых мембран.

Фиг. 2В является иллюстрацией, демонстрирующей бимодальное распределение по размеру пор в углеродных молекулярно-ситовых мембранах.

Фиг. 3 является схематическим изображением системы для разделения эквимольной газовой смеси CO_2/CH_4 под высоким давлением (например, равным 1500 фунтов/кв. дюйм (абс.)), использованной в описанных в данной публикации экспериментах.

Фиг. 4 является иллюстрацией, демонстрирующей эффекты температуры испытания на данные по проницаемости газовой смеси CO_2/CH_4 в CMS половолоконных мембранах. Полное давление исходного газа было равно 800 фунтам/кв. дюйм (абс). Исходная композиция содержала 50/50% CO_2/CH_4 при всех температурах за исключением -30 и -50°C (10/90% CO_2/CH_4).

Фиг. 5 является иллюстрацией примера фазовой диаграммы газовой смеси, содержащей 50/50% CO_2/CH_4 , которая содержала 250 ч./млн толуола и 250 ч./млн гептана. Расчеты были выполнены с использованием модели Соава-Редлиха-Квонга (SRK; от англ.: Soave-Redlich-Kwong).

Фиг. 6А является графиком, демонстрирующим данные по проницаемости CO_2 для варианта осуществления CMS половолоконной мембраны, изготовленной по настоящему изобретению, при различных значениях давления исходного газа и для исходных газов, содержавших различные количества углеводородных загрязнений.

Фиг. 6В является графиком, демонстрирующим данные по CO_2/CH_4 селективности варианта осуществления CMS половолоконной мембраны, изготовленной по настоящему изобретению, при различных значениях давления исходного газа и для исходных газов, содержавших различные количества углеводородных загрязнений.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

Мембраны широко используют для разделения газов и жидкостей, в том числе, например, для отделения кислых газов, таких как CO_2 и H_2S , от природного газа. Транспорт газов через такие мембраны обычно моделируют с использованием сорбционно-диффузионного механизма. Более конкретно молекулы газа сорбируются мембраной на входе и в конечном итоге десорбируются из мембраны на выходе. Два важных свойства обычно используют для оценки эффективности функционирования мембранного материала: "пропускная способность" и "селективность". Пропускную способность при этом определяют как меру собственной производительности мембранного материала; более конкретно это поток, нормализованный по парциальному давлению и толщине, обычно измеряемый в баррерах. Термин "проницаемость", который иногда используют вместо термина "пропускная способность", является мерой нормализованного по давлению потока определенного вещества. При этом "селективность" является мерой способности одного газа проникать через мембрану по сравнению с другим газом; например, проницаемость CO_2 по сравнению с CH_4 , измеряемая как безразмерное отношение.

В настоящее время полимерные мембраны хорошо изучены и широко доступны для разделения газов вследствие их технологичности и низкой стоимости. Однако показано, что CMS мембраны обладают привлекательными свойствами эффективности разделения, превышающими подобные свойства полимерных мембран. CMS мембраны в характерном случае изготавливают посредством термического пиролиза полимерных прекурсоров. Многие полимеры использовали для изготовления CMS мембран в волокнистой форме и в форме плотных пленок. Полиимиды имеют высокую температуру стеклования, их легко обрабатывать и они имеют одни из самых высоких показателей эффективности разделения среди других полимерных мембран даже до пиролиза.

Поскольку можно изготовить углеродные молекулярно-ситовые (CMS) мембраны, избирательно сорбирующие первый газообразный компонент из газовой смеси, то их можно использовать в широком спектре прикладных задач, связанных с разделением газов. Например, в различных вариантах осуществления настоящего изобретения CMS мембраны можно адаптировать для разделения конкретных газов, включающих, но не ограниченных этим, CO_2 и CH_4 , H_2S и CH_4 , $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ и CH_4 , CO_2 и N_2 , O_2 и N_2 , N_2 и CH_4 , He и CH_4 , H_2 и CH_4 , H_2 и C_2H_4 , этилен и этан, пропилен и этан/пропан и этан/пропан, причем все эти разделения можно выполнить в потоке газа, содержащем дополнительные компоненты. Одна из многочисленных прикладных задач, связанных с разделением газов, для которой могут быть

особенно подходящими CMS мембраны, является отделение кислых газообразных компонентов - CO_2 , H_2S или их комбинации - от потока газов, содержащего углеводороды, такого как природный газ. Можно изготовить CMS мембраны так, чтобы они селективно сорбировали эти кислые газы, обеспечивая поток пермеата, имеющий повышенную концентрацию кислых газов, и поток ретентата, имеющий сниженную концентрацию кислых газов.

В настоящее время разделение газов часто выполняют с использованием полимерных мембран. Однако если поток газа, подлежащий обработке/разделению, имеет высокое парциальное давление избирательно сорбируемого газообразного компонента или газообразных компонентов, то полимерные мембраны имеют тенденцию к пластификации. Когда полимерная мембрана претерпевает пластификацию, пористая структура полимера разрушается. В результате значительно снижается селективность мембраны, поскольку через мембрану могут пройти газообразные компоненты, отличающиеся от желаемого компонента. Этот эффект показан на фиг. 1А и 1В.

Пластификация при использовании в контексте настоящего изобретения происходит, когда сильно сорбируемый пенетрант достигает такой концентрации, что он вызывает набухание и расширение мембраны. В случае полимеров это обычно означает повышенную подвижность сегментов полимерной цепи, за счет чего повышаются коэффициенты диффузии всех пенетрантов и снижается селективность диффузии и соответственно избирательная проницаемость мембраны. Известно, что газы с высокой критической температурой, такие как CO_2 и конденсируемые углеводороды, обычно присутствующие в неочищенном природном газе, сильно взаимодействуют с полимерами и потенциально могут вызвать пластификацию. Также обнаружено, что пластификация, т.е. набухание мембраны и результирующее снижение избирательной проницаемости, происходит в некоторых углеродных молекулярно-ситовых мембранах. См., например, публикацию Octavio Salinas et al., High-performance carbon molecular sieve membranes for ethylene/ethane separation derived from intrinsically microporous polyimide, *Journal of Membrane Science*, vol. 500, p. 115-123 (2006).

Неожиданно было обнаружено, что CMS мембраны, изготовленные по настоящему изобретению, являются устойчивыми к пластификации и поэтому пригодны для разделения газов даже в условиях, когда сорбируемый газообразный компонент (или компоненты) имеют высокое парциальное давление в потоке газа, подлежащем обработке, т.е. разделению. Также неожиданно было обнаружено, что CMS мембраны, изготовленные по настоящему изобретению, не подвергаются быстрому насыщению и поэтому не происходит значительного снижения их проницаемости и/или селективности вследствие насыщения, когда сорбируемый газообразный компонент(ы) имеет(ют) высокое парциальное давление в потоке газа, подлежащем обработке, т.е. разделению. Поскольку CMS мембраны, изготовленные по настоящему изобретению, не подвергаются пластификации или быстрому насыщению, селективность CMS мембран остается по существу неизменной при высоких парциальных давлениях сорбируемого газа(ов) во время процесса разделения газов, т.е. CMS мембраны не подвергаются резкому снижению селективности, такому, как показанное на фиг. 1В, при высоких парциальных давлениях сорбируемых молекул.

Например, если раскрытые в данной публикации CMS мембраны используют для отделения CO_2 от природного газа (CH_4), имеющего высокие парциальные давления CO_2 , то CO_2/CH_4 селективность CMS мембраны является по существу такой же, как CO_2/CH_4 селективность CMS мембраны при низких парциальных давлениях CO_2 . Например, селективность CMS мембраны при высоком парциальном давлении CO_2 (равном, например, по меньшей мере 20 бар, по меньшей мере 30 бар, по меньшей мере 40 бар, по меньшей мере 50 бар, по меньшей мере 60 бар, по меньшей мере 70 бар или по меньшей мере 80 бар) может составлять по меньшей мере 80%, более желательно по меньшей мере 85%, более желательно по меньшей мере 90%, более желательно по меньшей мере 95% от селективности CMS мембраны при низком парциальном давлении CO_2 (например, равном 10 бар или менее, равном примерно 10 бар, равном примерно 9 бар, равном примерно 8 бар, равном примерно 7 бар, равном примерно 6 бар или равном примерно 5 бар). Например, экспериментальные результаты, приведенные в табл. 1, демонстрируют, что значения селективности CMS мембран при парциальном давлении CO_2 , равном 750 фунтам/кв. дюйм (абс.) (или примерно 50 бар), лежат в диапазоне от 90 до 95% от значений селективности CMS мембраны при исследовании проницаемости CO_2 и CH_4 по отношению к чистому газу под давлением, равным 100 фунтам/кв. дюйм (абс.) (или примерно 7 бар).

CMS мембраны можно преобразовать в асимметричные половолоконные мембраны посредством управляемого пиролиза полимерного прекурсора половолоконных мембран, и они способны одновременно обеспечивать привлекательную пропускную способность и эффективность разделения без ухудшения масштабируемости. Структура пор CMS мембран образуется за счет дефектов упаковки высоко разупорядоченных и дезориентированных sp^2 -гибридизированных графеноподобных слоев. Иллюстрация, демонстрирующая пористую структуру CMS мембран, приведена на фиг. 2А. Как показано на фиг. 2В, структура пор CMS мембраны может быть представлена бимодальным распределением пор по размеру. Микропоры ($7\text{\AA} < d < 20\text{\AA}$) обеспечивают большую часть площади поверхности для сорбции и ответственны за высокую проницаемость мембраны. С другой стороны, ультрамикропоры ($d < 7\text{\AA}$), соединяющие микропоры, регулируют диффузионную способность и соответственно селективность диф-

фузии.

В патенте США № 8486179, патенте США № 9211504 и публикации заявки на патент США № 2015/009445 A1, содержание которых полностью включено в данную публикацию посредством ссылки, описаны примеры способов синтеза SMS мембран.

Асимметричные полуволоконные мембраны.

Углеродные молекулярно-ситовые (CMS) мембраны продемонстрировали большой потенциал в отношении разделения газов, например, при удалении диоксида углерода (CO₂) и других кислых газов из потоков природного газа. Асимметричные CMS полуволоконные мембраны предпочтительны для крупномасштабных прикладных задач в условиях высокого давления.

Асимметричные полуволоконные мембраны потенциально могут обеспечивать большие потоки, необходимые для продуктивного разделения, вследствие сокращения разделяющего слоя до тонкого сплошного скин-слоя на наружной поверхности мембраны. Морфология асимметричных полых волокон, т.е. тонкий сплошной скин-слой, поддерживаемый пористой подложкой или субструктурой, придает волокнам прочность и гибкость и делает их способными выдерживать большие трансмембранные разности давлений, являющиеся движущими силами транспорта. Кроме того, асимметричные полуволоконные мембраны обеспечивают большое отношение площади поверхности к объему.

Асимметричные CMS полуволоконные мембраны содержат тонкий и плотный скин-слой, поддерживаемый пористой субструктурой. Асимметричные полимерные полые волокна, или прекурсорные волокна, обычно формируют способом сухоструйного прядения с водяной закалкой, также известным под названием сухо-мокрого способа разделения фаз или сухо-мокрого прядения. Затем прекурсорные волокна подвергают пиролизу при температуре, превышающей температуру стеклования полимера, для получения асимметричных CMS полуволоконных мембран.

Раствор полимера, используемый для прядения асимметричного полого волокна, называют прядильным раствором. Во время прядения прядильный раствор окружает внутреннюю текучую среду, которая известна под названием жидкости для формирования канала. Прядильный раствор и жидкость для формирования канала совместно экструдированы через фильеру в воздушный зазор во время "сухоструйной" стадии. Затем сформованное волокно погружают в водную коагуляционную ванну во время стадии "водяной закалки", что приводит к началу процесса мокрого разделения фаз. После разделения фаз волокна собирают с помощью приемного барабана и подвергают процессу замены растворителя.

Процесс замены растворителя является исключительно важной стадией способа изготовления мембраны. Если пористые прекурсорные волокна содержат воду в тот момент, когда на них действуют высокие температуры, например во время сушки или пиролиза, то удаление воды вызывает значительные изменения структуры и свойств волокна и полученной CMS мембраны. Большие капиллярные силы, связанные с удалением воды, в пределах маленьких радиусов пор вблизи от скин-слоя вызывают уплотнение структуры в этой области, что приводит к получению менее проницаемой мембраны. Для предотвращения этого в процессе замены растворителя заменяют воду, присутствующую в пористой субструктуре прекурсорного волокна, текучей средой, имеющей меньшее поверхностное натяжение.

Стандартный способ замены растворителя включает две или более стадий, причем на каждой стадии используют другой растворитель. Первая стадия или серия стадий включает контакт прекурсорного волокна с одним или более растворителями, которые эффективно удаляют воду из мембраны. Она обычно включает использование одного или более смешивающихся с водой спиртов, которые являются достаточно инертными в отношении полимера. Алифатические спирты, содержащие от 1 до 3 атомов углерода, т.е. метанол, этанол, пропанол, изопропанол или их комбинации, являются особенно эффективными в качестве первого растворителя. Вторая стадия или серия стадий включает контакт прекурсорного волокна с одним или более растворителями, которые эффективно заменяют первый растворитель одним или более летучими органическими соединениями, имеющими низкое поверхностное натяжение. Среди органических соединений, которые можно использовать в качестве второго растворителя, находятся содержащие 5 и более атомов углерода линейные или разветвленные алифатические алканы.

Способ замены растворителя в характерном случае включает вымачивание прекурсорных волокон в первом растворителе в течение первого эффективного времени, которое может составлять до нескольких дней, и последующее вымачивание прекурсорных волокон во втором растворителе в течение второго эффективного времени, которое также может составлять до нескольких дней. Если прекурсорные волокна производят непрерывно, т.е. в коммерческом объеме, то длинное прекурсорное волокно можно непрерывно протягивать через несколько контактных резервуаров, где оно контактирует с каждым из растворителей. Способ замены растворителей обычно осуществляют при комнатной температуре.

Затем прекурсорные волокна сушат посредством нагрева до температуры, превышающей температуру кипения последнего растворителя, использованного в способе замены растворителей, и подвергают пиролизу для получения асимметричных CMS полуволоконных мембран.

Выбор полимерного прекурсора, формование и обработка прекурсорного волокна перед пиролизом и условия пиролиза оказывают влияние на эксплуатационные свойства асимметричной CMS полуволоконной мембраны.

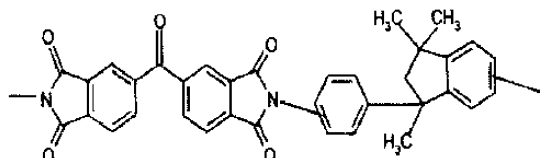
Прекурсорные волокна.

Асимметричное полимерное прекурсорное волокно может содержать любой полимерный материал, который, будучи подвергнут пиролизу, обеспечивает CMS мембрану, которая пропускает желаемые газы, подлежащие разделению, например диоксид углерода и природный газ, и в которой по меньшей мере один из желаемых газов проникает через CMS волокно со скоростью диффузии, отличающейся от скорости диффузии других компонентов.

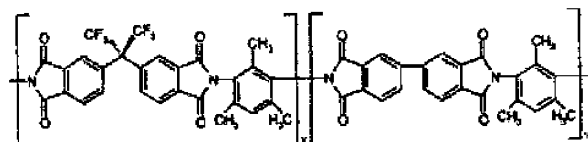
Например, полимер может быть жестким стеклообразным полимером (при комнатной температуре), отличающимся от резиноподобного полимера или гибкого стеклообразного полимера. Стеклообразные полимеры отличаются от резиноподобных полимеров скоростью сегментарного движения полимерных цепей. Полимеры в стеклообразном состоянии не имеют быстрых молекулярных движений, которые придают резиноподобным полимерам их сходную с жидкостью природу и способность быстро регулировать сегментарные конфигурации на больших расстояниях (>0,5 нм). Стеклообразные полимеры существуют в неравновесном состоянии с перепутанными молекулярными цепями с неподвижными молекулярными каркасами в "замороженных" конформациях. Температура стеклования (Tg) - это точка раздела между резиноподобным и стеклообразным состояниями. При температуре, превышающей Tg, полимер находится в резиноподобном состоянии; при температуре, которая ниже Tg, полимер находится в стеклообразном состоянии. В целом стеклообразные полимеры обеспечивают селективную среду для диффузии газов и предпочтительны для прикладных задач, связанных с разделением газов. Жесткие стеклообразные полимеры - это полимеры с жесткими каркасами полимерных цепей, которые имеют ограниченную внутримолекулярную вращательную подвижность и отличаются высокими температурами стеклования. Предпочтительные жесткие стеклообразные полимерные прекурсоры имеют температуру стеклования, равную по меньшей мере 200°C.

У жестких стеклообразных полимеров коэффициент диффузии обычно регулирует селективность, и стеклообразные мембраны обычно являются селективными в отношении мелких низкокипящих молекул. Например, предпочтительные мембраны могут быть изготовлены из жестких стеклообразных полимерных материалов, которые лучше пропускают диоксид углерода, сульфид водорода и азот, нежели метан и другие легкие углеводороды. Такие полимеры хорошо известны в данной области техники и включают полиимиды, полисульфоны и целлюлозные полимеры.

Полиимиды являются предпочтительными полимерными прекурсорными материалами. Подходящие полиимиды включают, например, Ultem® 1000, Matrimid® 5218, 6FDA/BPDA-DAM, 6FDA-6FpDA и 6FDA-IPDA. Полиимид, коммерчески доступный под названием Matrimid® 5218, является термопластичным полиимидом на основе особого диамина - 5(6)-амино-1-(4'-аминофенил)-1,3-триметилиндана. Его структура имеет вид



Полимеры Matrimid® 5218, использованные в примерах осуществления настоящего изобретения, были получены из компании Huntsman International LLC. 6FDA/BPDA-DAM - это полимер, полученный из 2,4,6-триметил-1,3-фенилендиамина (DAM), 3,3',4,4'-бифенилтетракарбонового диангида (BPDA) и 5,5-[2,2,2-трифтор-1-(трифторметил)этилиден]бис-1,3-изобензофурандиона (6FDA) и имеющий структуру



Для получения указанных полимеров можно использовать доступные источники или синтезировать их. Например, такой полимер описан в патенте США № 5234471, содержание которого полностью включено в данную публикацию посредством ссылки.

Хотя в примерах осуществления настоящего изобретения использованы полиимидные полимеры, понятно, что полиимиды являются всего лишь примерами жестких стеклообразных полимеров. Соответственно изготовление CMS мембран из полиимидов, использованных в примерах осуществления настоящего изобретения, является иллюстративным и репрезентативным примером изготовления CMS мембран из жестких стеклообразных полимеров как класса материалов. Сходным образом применение CMS мембран, изготовленных из полиимидных прекурсоров, для разделения газов, продемонстрированное в примерах осуществления настоящего изобретения, является иллюстративным и репрезентативным примером эффективности разделения газов CMS мембранами, изготовленными из жестких стеклообразных полимеров как класса материалов.

Примеры других подходящих прекурсорных полимеров включают полисульфоны; полистиролы,

включая стиролсодержащие сополимеры, например сополимеры акрилонитрила и стирола, сополимеры стирола и бутадиена и стиролвинилбензилгалидные сополимеры; поликарбонаты; целлюлозные полимеры, такие как целлюлозы ацетобутират, целлюлозы пропионат, этилцеллюлоза, метилцеллюлоза, нитроцеллюлоза и т.п.; полиамиды и полиимиды, включая арилполиамиды и арилполиимиды; простые полиэферы; полиэфиримиды; полиэфиркетоны; полиариленокисды, такие как полифениленокисд и поликсиллоксисд; полиэстерамида диизоцианат; полиуретаны; сложные полиэферы (включая полиарилаты), такие как полиэтилентерефталат, полиалкилметакрилаты, полиакрилаты, полифенилентерефталат и т.п.; полипирролоны; полисульфиды; полимеры, состоящие из мономеров, имеющих альфа-олефиновую ненасыщенность, отличающиеся от указанных выше, например полиэтилен, полипропилен, поли(бутен-1), поли(4-метилпентен-1), поливинилы, например поливинилхлорид, поливинилфторид, поливинилиденхлорид, поливинилиденфторид, поливиниловый спирт, сложные поливиниловые эферы, такие как поливинилацетат и поливинилпропионат, поливинилпиридины, поливинилпирролидоны, простые поливиниловые эферы, поливинилкетоны, поливиниловые альдегиды, такие как поливинилформаль и поливинилбутираль, поливиниламины, поливиниламины, поливинилуретаны, поливинилмочевины, поливинилфосфаты и поливинилсульфаты; полиаллилы; полибензобензимидазол; полигидразиды; полиоксадиазолы; политриазолы; полибензимидазол; поликарбодимиды; полифосфазины и т.п.; и интерполимеры, включая блок-интерполимеры, содержащие повторяющиеся звенья из указанных выше, такие как терполимеры акрилонитрила, винилбромиды и натриевой соли пара-сульфобензилметаллиловых эфиров; и привитые сополимеры и смеси, содержащие любой из указанных выше полимеров. Характерные заместители, образующие замещенные полимеры, включают галогены, такие как фтор, хлор и бром; гидроксильные группы; низшие алкильные группы; низшие алкоксильные группы; моноциклические арильные группы; низшие ацильные группы и т.п.

Асимметричное полимерное прекурсорное волокно может быть композитной структурой, содержащей первый полимерный материал, поддерживаемый пористым вторым полимерным материалом. Композитные структуры могут быть сформированы с использованием более чем одного полимерного материала в качестве прядильного материала во время процесса прядения асимметричного полого волокна.

Модифицирующие агенты.

Термин "модифицирующий агент" при использовании в контексте настоящего изобретения относится к соединению, которое способно вступать в реакцию внутри пор полимерного прекурсорного волокна с образованием стабилизатора морфологии без какого-либо неблагоприятного влияния на механические свойства волокна.

Предпочтительными модифицирующими агентами являются такие соединения, которые подвергаются реакции поликонденсации с образованием силоксановых мостиков. Например, модифицирующий агент может быть силаном, имеющим общую формулу $R^1R^2R^3R^4Si$, в которой каждый из радикалов R^1 , R^2 , R^3 и R^4 независимо от других радикалов является C_1 - C_6 алкильной или алкенильной группой, алкоксильной группой или атомом галогена; при условии что силан содержит по меньшей мере один C_1 - C_6 алкильный или алкенильный заместитель и по меньшей мере один алкоксильный или галогеновый заместитель. По меньшей мере один алкоксильный или галогеновый заместитель обеспечивает силан, обладающий способностью формировать сеть силоксановых связей цепочечного типа. По меньшей мере один C_1 - C_6 алкильный или алкенильный заместитель обеспечивает то, что обработка волокна модифицирующим агентом не придает волокну хрупкость. С учетом этого условия заместители можно варьировать для получения силана с желаемыми свойствами. Например, посредством выбора групп заместителей можно изменять пористость полученного стабилизатора морфологии.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения в качестве модифицирующего агента для обработки прекурсора используют винилтриметоксисилан (VTMS; от англ.: vinyl trimethoxy silane), однако другие силаны также можно использовать в качестве модифицирующего агента. Например, модифицирующий агент может быть моносиланом или олигосиланом, таким как ди-силоксан или трисилоксан. Например, в различных вариантах осуществления настоящего изобретения модифицирующий агент может быть выбран из группы, состоящей из винилтриметоксисилана, винилтриэтоксисилана, винилдиметоксихлорсилана, винилдиэтоксихлорсилана, винилметоксидихлорсилана, винилэтоксидихлорсилана, винилтрихлорсилана, винилпентаметоксидисилоксана, дивинилтетраметоксидисилоксана и их комбинаций. В различных особо предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один алкоксильный или галогеновый заместитель содержит метоксигруппу или этоксигруппу. В различных особо предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один C_1 - C_6 алкильный или алкенильный заместитель содержит винил. Особо предпочтительные модифицирующие агенты включают винилтриметоксисилан, винилтриэтоксисилан, этилтриметоксисилан и метилтриметоксисилан.

Другие модифицирующие агенты включают такие агенты, которые подвергаются реакции поликонденсации с образованием металл-оксо- и/или металл-оксикарбидных связей. Например, модифицирующий агент может быть алкоксидом металла, имеющим общую формулу $R^1R^2R^3R^4M$, где M является металлом, а каждый из радикалов R^1 , R^2 , R^3 и R^4 независимо от других радикалов является C_1 - C_6 алкиль-

ной или алкенильной группой, алкоксильной группой или атомом галогена; при условии, что алкоксид металла содержит по меньшей мере один C_1 - C_6 алкильный или алкенильный заместитель и по меньшей мере один алкоксильный или галогеновый заместитель. По меньшей мере один алкоксильный или галогеновый заместитель придает алкоксиду металла способность формировать сеть металл-оксо- и/или металл-оксикарбидных связей цепочечного типа. По меньшей мере один C_1 - C_6 алкильный или алкенильный заместитель обеспечивает то, что обработка волокна алкоксидом металла не придает волокну хрупкость. С учетом этого условия заместители можно варьировать для получения алкоксида металла с желаемыми свойствами. Например, посредством выбора групп заместителей можно изменять пористость полученного стабилизатора морфологии. В предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения металл М выбран из группы, состоящей из Ge, B, Al, Ti, V, Fe и их комбинаций.

Условия обработки и пиролиза.

При модификации полимерного прекурсорного волокна для получения по существу не спадающей асимметричной CMS половолоконной мембраны способ включает стадии получения полимерного прекурсора, получения контактного раствора, содержащего модифицирующий агент (который присутствует в растворе в концентрации, равной 100 мас.% или менее 100 мас.%), и обеспечение контакта по меньшей мере части полимерного прекурсора с по меньшей мере частью контактного раствора, содержащего модифицирующий агент, для получения модифицированного полимерного прекурсора, который после пиролиза дает по существу не спадающую асимметричную модифицированную CMS половолоконную мембрану. Предпочтительно полимерный прекурсор вымачивают в растворе, содержащем модифицирующий агент в желаемой концентрации, в течение периода времени, достаточного для проникновения модифицирующего агента в поры субструктуры прекурсорного волокна. Предпочтительно этот период времени лежит в диапазоне от примерно 30 мин до примерно 24 ч.

Раствор, содержащий модифицирующий агент, не нуждается в контакте с концом полого прекурсорного волокна для того, чтобы проникнуть в поры субструктуры прекурсорного волокна. Напротив, обнаружено, что модифицирующий агент может проникать через наружный скин-слой прекурсорного волокна в радиальном направлении и таким образом проникать в поры субструктуры волокна.

Контакт прекурсорного волокна с модифицирующим агентом предпочтительно осуществляют при комнатной температуре. Однако в некоторых дополнительных вариантах осуществления настоящего изобретения температуру при контакте можно поддерживать в диапазоне, выбранном из следующих диапазонов: от примерно 20°C до примерно температуры стеклования полимерного прекурсора; от примерно 100°C до примерно температуры стеклования полимерного прекурсора; и от примерно 100°C до примерно 250°C.

В различных вариантах осуществления настоящего изобретения реакция модифицирующего агента с образованием стабилизатора морфологии может требовать добавления катализатора. Например, если в качестве модифицирующего агента используют винилтриэтоксисилан, то может быть желательным добавление катализатора, способствующего золь-гель реакции. Это обусловлено медленной реакцией этоксигрупп по сравнению с метоксигруппами, например, винилтриметоксисилана (VTMS). Золь-гель реакцию можно ускорить посредством добавления кислоты, например минеральной кислоты, поскольку в данной области техники известно, что золь-гель реакция часто значительно ускоряется в кислотных условиях. Предпочтительные кислотные катализаторы включают любую легкодоступную минеральную кислоту, например хлористоводородную кислоту, серную кислоту, азотную кислоту, фосфорную кислоту, борную кислоту, фтористоводородную кислоту, бромистоводородную кислоту, перхлорную кислоту и их комбинации.

После контакта прекурсорного волокна с модифицирующим агентом, например, посредством вымачивания в растворе, содержащем модифицирующий агент в выбранной концентрации, обеспечивают контакт обработанного прекурсорного волокна с влагой, например, посредством помещения волокна в атмосферу, содержащую влагу. Атмосфера, содержащая влагу, может быть атмосферой, имеющей относительную влажность, лежащую в диапазоне от примерно 50% до примерно 100%. Прекурсорные волокна предпочтительно выдерживают в атмосфере, содержащей влагу, в течение периода времени, лежащего в диапазоне от примерно 1 ч до примерно 60 ч.

Затем обработанные прекурсорные волокна сушат и подвергают пиролизу. Пиролиз предпочтительно проводят в инертной атмосфере. Температура пиролиза может лежать в диапазоне от примерно 500°C до примерно 900°C; альтернативно температура пиролиза может лежать в диапазоне от примерно 500°C до примерно 800°C; альтернативно температура пиролиза может лежать в диапазоне от примерно 500°C до примерно 700°C; альтернативно температура пиролиза может лежать в диапазоне от примерно 500 до 650°C; альтернативно температура пиролиза может лежать в диапазоне от примерно 500 до 600°C; альтернативно температура пиролиза может лежать в диапазоне от примерно 500 до 550°C; альтернативно температура пиролиза может лежать в диапазоне от примерно 550°C до примерно 700°C; альтернативно температура пиролиза может лежать в диапазоне от примерно 550°C до примерно 650°C; альтернативно температура пиролиза может лежать в диапазоне от примерно 600°C до примерно 700°C; альтернативно температура пиролиза может лежать в диапазоне от примерно 600°C до примерно 650°C. В характерном случае температуру пиролиза достигают в процессе, в котором температура медленно по-

вышается. Например, при использовании температуры пиролиза, равной 650°C, температуру пиролиза можно получить, повышая температуру в диапазоне от 50 до 250°C со скоростью повышения, равной 13,3°C/мин, затем повышая температуру в диапазоне от 250 до 635°C со скоростью повышения, равной 3,85°C/мин, и затем повышая температуру в диапазоне от 635 до 650°C со скоростью повышения, равной 0,25°C/мин. После того как температура пиролиза достигнута, волокна нагревают при температуре пиролиза в течение времени выдержки, которое может составить несколько часов.

Полимерные прекурсорные волокна также можно объединить в пучки и подвергнуть пиролизу в форме пучка, чтобы получить большое количество модифицированных CMS полволоконных мембран за один цикл пиролиза. Хотя под пиролизом в контексте настоящего изобретения обычно понимают пиролиз прекурсорного волокна, следует понимать, что любое описание пиролиза, использованное в данной публикации, включает пиролиз прекурсорных волокон, объединенных в пучки, и прекурсорных волокон, не объединенных в пучки.

В различных вариантах осуществления настоящего изобретения обработку полимерного прекурсорного волокна можно сочетать с процессом замены растворителя. После того как прекурсорные волокна сформованы, например, сухоструйным способом с водяной закалкой волокна подвергают процессу, известному под названием замены растворителя. Чтобы сохранить пористость волокон во время сушки, необходимо удалить воду, содержащуюся внутри пор мембраны. Соответственно в процессе замены растворителя воду, присутствующую в пористой субструктуре волокна, заменяют органическим соединением, имеющим низкое поверхностное натяжение. Прекурсорное волокно подвергают процессу замены растворителя в течение времени, за которое органическое соединение вытесняет воду, присутствующую в порах волокна.

Замена растворителя предпочтительно включает две или более стадий, причем на каждой стадии используют другой материал для замены растворителя. Например, стандартный процесс замены растворителя включает удаление воды, присутствующей в мембране, первым растворителем и последующую замену спирта вторым растворителем. На первой стадии используют один или более материалов для замены растворителя, которые содержат смешивающийся с водой спирт, являющийся достаточно инертным в отношении полимера. Любое соединение, эффективно замещающее воду в мембране, можно рассмотреть для использования в качестве первого растворителя. Алифатические спирты, содержащие от 1 до 3 атомов углерода, т.е. метанол, этанол, пропанол, изопропанол и их комбинации, являются особенно эффективными в качестве первого материала для замены растворителя.

Во время второй стадии спирт эффективно заменяют одним или более летучими органическими соединениями, имеющими низкое поверхностное натяжение. Любой органический растворитель, обладающий достаточно низким поверхностным натяжением для того, чтобы предотвратить повреждение пор в мембране во время нагревания, можно рассмотреть для использования в качестве второго растворителя. Среди органических соединений, которые являются особенно подходящими для использования в качестве второго растворителя, находятся содержащие 5 и более атомов углерода линейные или разветвленные алифатические алканы. Также для использования в качестве второго растворителя был предложен толуол. Обнаружено, что н-гексан является особенно подходящим органическим соединением для использования в качестве второго материала для замены растворителя. Первый и второй материалы для замены растворителя предпочтительно должны быть достаточно химически неактивными в отношении мембраны для предотвращения значительного нарушения свойств мембраны.

Хотя способ, описанный в этом иллюстративном варианте осуществления настоящего изобретения, включает только две стадии, способ замены растворителя может включать любое количество стадий и любое количество растворителей. В способе замены растворителя можно использовать любое количество материалов для замены растворителей, причем материал для замены растворителя на каждой последующей стадии эффективно заменяет материал для замены растворителя из предыдущей стадии.

К настоящему времени обнаружено, что при использовании материала для замены растворителя, который включает некоторое количество модифицирующего агента, можно получить асимметричную модифицированную CMS полволоконную мембрану, обладающую повышенной газопроницаемостью. Поскольку обработка прекурсорного волокна модифицирующим агентом с целью ограничения спадания субструктуры может быть выполнена совместно с процессом замены растворителя, то можно изготовить модифицированную CMS полволоконную мембрану, обладающую повышенной газопроницаемостью, без необходимости проведения дополнительной стадии процесса, кроме тех стадий, которые в характерном случае проводят при изготовлении асимметричной CMS полволоконной мембраны. Способ обработки прекурсорного волокна модифицирующим агентом, описанный в данной публикации в качестве части стадии замены растворителя, можно рассматривать как усовершенствованный способ замены растворителя.

Соответственно в различных вариантах осуществления настоящего изобретения модифицирующий агент добавляют к второму растворителю в процессе замены растворителя. Например, модифицирующий агент добавляют к органическому растворителю, который имеет достаточно низкое поверхностное натяжение для сохранения пор в мембране во время сушки. В подходящем варианте осуществления настоящего изобретения органическим растворителем является н-гексан. Концентрацию модифицирующего

агента в органическом растворителе можно выбрать так, как описано в данной публикации.

В усовершенствованном способе замены растворителя прекурсорное волокно вымачивают в растворе, содержащем органическое соединение, например *n*-гексан, и модифицирующий агент, например VTMS, в течение периода времени, который обеспечивает эффективную реакцию модифицирующего агента с частью воды, находящейся в порах волокна, и замену другой части воды, находящейся в порах волокна, органическим растворителем. Таким образом, прекурсорные волокна получают преимущества, обусловленные обработкой модифицирующим агентом, не теряя преимущества, обусловленные стандартным способом замены растворителя.

Способность модифицирующего агента проникать через наружный скин-слой асимметричного прекурсорного волокна делает его особенно подходящим для обработки волокна во время процесса замены растворителя. В коммерческом процессе прекурсорное волокно часто транспортируют через материал для замены растворителя непрерывным образом. Соответственно концы волокна редко вступают в контакт с материалом для замены растворителя, если вообще вступают в этот контакт. Поэтому для эффективной обработки во время коммерческого производства асимметричной CMS половолоконной мембраны модифицирующий агент достигает субструктуры прекурсорного волокна через наружный скин-слой волокна.

Экспериментальная процедура.

Получение 6FDA/BDPA-DAM прекурсорных половолоконных мембран.

Монолитные 6FDA/BDPA-DAM прекурсорные половолоконные мембраны были получены с использованием способа сухоструйного прядения волокон с водяной закалкой.

Получение CMS половолоконных мембран.

CMS половолоконные мембраны получили посредством контролируемого пиролиза 6FDA/BDPA-DAM прекурсорных полых волокон с использованием протокола нагрева, указанного ниже, в условиях непрерывной продувки (20 см³/мин) ультравысокоочистым (UHP; от англ.: ultra-high-purity) аргоном. Подробности относительно условий пиролиза можно найти в других публикациях.

Протокол нагрева следующий:

- 1) от 50 до 250°C (13,3°C/мин);
- 2) от 250 до 535°C (3,85°C/мин);
- 3) от 535 до 550°C (0,25°C/мин);
- 4) термическая обработка при 550°C в течение 120 мин;
- 5) естественное охлаждение.

Сборка CMS половолоконных мембранных модулей.

Сборка CMS половолоконных мембранных модулей с использованием эпоксидной смолы Duralco™ 4525.

Смолу (100 частей) смешали с отвердителем (8 частей) и энергично перемешивали при комнатной температуре в течение 2 мин в ультразвуковой ванне для обеспечения дегазации. Густую эпоксидную пасту вылили на одну сторону волоконного модуля и позволили ей отвердеть при комнатной температуре в течение 12 ч. Процесс повторили на другой стороне волоконного модуля. Эпоксидную смолу отверждали в течение следующих 12 ч при комнатной температуре до начала испытаний на проницаемость.

Сборка CMS половолоконных мембранных модулей с использованием эпоксидной смолы 3M DP-100.

Эпоксидную смолу вначале вылили на одну сторону волоконного модуля через смесительное сопло. После отверждения в течение 10 мин при комнатной температуре процесс повторили на другой стороне волоконного модуля. Эпоксидную смолу отверждали в течение следующих 12 ч при комнатной температуре до начала испытаний на проницаемость.

Характеристики проницаемости CMS половолоконных мембран.

Проницаемость по чистым газам смеси CO₂/CH₄ при давлении, равном 100 фунтам/кв. дюйм (абс.).

Измерения проницаемости по чистым газам смеси CO₂/CH₄ были проведены при 35°C с использованием системы для измерения проницаемости постоянного объема. Давление подачи было равно примерно 100 фунтам/кв. дюйм (абс.), а на выходе был вакуум.

Проницаемость эквимольной газовой смеси CO₂/CH₄ при давлении, равном 1500 фунтам/кв. дюйм (абс.).

Измерения проницаемости эквимольной газовой смеси CO₂/CH₄ были проведены при 35°C с использованием системы для измерения проницаемости постоянного давления, показанной на фиг. 3. Давление подачи было равно примерно 1500 фунтам/кв. дюйм (абс.) (примерно 103 бар), а на выходе было атмосферное давление. Как показано на фиг. 3, для поддержания высокого давления на входе в мембрану использовали поршневой насос. Долю проникшего через мембрану потока поддерживали на уровне ниже 1% посредством регулирования объемной скорости задержанного мембраной ретентата. Газовый хроматограф Varian 450 использовали для определения составов прошедших через мембрану пермеатов. Факторы разделения мембран рассчитывали на основании по меньшей мере трех инъекций в газовый хроматограф.

Результаты и обсуждение.

Проницаемость CMS полволоконных мембран для газовой смеси CO_2/CH_4 под высоким давлением.

Данные по проницаемости CMS полволоконных мембран, подвергнутых пиролизу без предварительной обработки 25 мас.% VTMS⁷ и после такой предварительной обработки, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Исходная смесь	$P(\text{CO}_2)/\text{GPU}$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$
Без предварительной обработки VTMS		
Проницаемость по чистым газам смеси CO_2/CH_4 (100 фунтов/кв. дюйм (абс.))	138	39
Проницаемость эквимолярной газовой смеси CO_2/CH_4 (1500 фунтов/кв. дюйм (абс.))	81	36
С предварительной обработкой VTMS (25 мас.%)		
Проницаемость по чистым газам смеси CO_2/CH_4 (100 фунтов/кв. дюйм (абс.))	193	47
Проницаемость эквимолярной газовой смеси CO_2/CH_4 (1500 фунтов/кв. дюйм (абс.))	93	49

Оба модуля были собраны с использованием эпоксидной смолы Duralco™ 4525. Факторы разделения CO_2/CH_4 , измеренные при давлении, равном 1500 фунтам/кв. дюйм (абс.), в целом соответствовали идеальной селективности для смеси CO_2/CH_4 , измеренной при давлении, равном 100 фунтам/кв. дюйм (абс.). Это свидетельствует о том, что исследованные CMS полволоконные мембраны обладают превосходной устойчивостью к пластификации при высоком давлении природного газа с высоким содержанием CO_2 . CMS полволоконная мембрана, подвергнутая пиролизу после предварительной обработки 25 мас.% VTMS, показала вполне привлекательную эффективность разделения природного газа при давлении, равном 1500 фунтам/кв. дюйм (абс.), при проницаемости CO_2 , равной 93 единицам газопроницаемости (GPU; от англ.: gas permeance units), и факторе разделения CO_2/CH_4 , равном 49.

Табл. 1 также демонстрирует, что значения проницаемости для CO_2 у исследованных CMS полых волокон были ниже при давлении, равном 1500 фунтов/кв. дюйм (абс.). Это можно объяснить формой изотермы Ленгмюра у CMS материалов, которая приводит к снижению коэффициента сорбции при повышении давления. Кроме того, следует отметить, что проницаемость для CO_2 и фактор разделения CO_2/CH_4 были выше у CMS полых волокон, подвергнутых пиролизу после предварительной обработки 25 мас.% VTMS.

Эффект эпоксидной смолы на данные по проницаемости CMS полволоконных мембран для газовой смеси CO_2/CH_4 под высоким давлением

В табл. 2 сравниваются данные по проницаемости CMS полволоконных мембранных модулей, собранных с использованием эпоксидной смолы Duralco™ 4525 и эпоксидной смолы 3M DP-100.

Таблица 2

Исходная смесь	$P(\text{CO}_2)/\text{GPU}$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$
Эпоксидная смола Duralco™ 4525		
Проницаемость по чистым газам смеси CO_2/CH_4 (100 фунтов/кв. дюйм (абс.))	138	39
Проницаемость эквимолярной газовой смеси CO_2/CH_4 (1500 фунтов/кв. дюйм (абс.))	81	36
Эпоксидная смола 3M DP-100		
Проницаемость по чистым газам смеси CO_2/CH_4 (100 фунтов/кв. дюйм (абс.))	166	34
Проницаемость эквимолярной газовой смеси CO_2/CH_4 (1500 фунтов/кв. дюйм (абс.))	71	23

Обе CMS полволоконные мембраны подвергли пиролизу без предварительной обработки VTMS. В то время как модуль, собранный с использованием эпоксидной смолы Duralco™ 4525, продемонстрировал стабильный фактор разделения CO_2/CH_4 при давлении, равном 1500 фунтов/кв. дюйм (абс.) (36 против 39), модуль, собранный с использованием эпоксидной смолы 3M DP-100, продемонстрировал значительно более низкий фактор разделения при давлении, равном 1500 фунтов/кв. дюйм (абс.) (23 против 34). Эти результаты свидетельствуют, что эпоксидная смола 3M DP-100 может быть неподходящей для проникновения природного газа под высоким давлением через CMS полволоконные мембраны.

Приведенные выше примеры демонстрируют способ изготовления CMS полволоконных мембран с превосходной устойчивостью к пластификации для обработки природного газа, находящегося под вы-

соким давлением, с высоким содержанием конденсируемого CO_2 . При проникновении эквимолярной газовой смеси CO_2/CH_4 под давлением, равным 1500 фунтов/кв. дюйм (абс.), CMS половолоконные мембраны, полученные посредством пиролиза прекурсорных волокон из 6FDA/BDPA-DAM, предварительно обработанных VTMS (25 мас. %), продемонстрировали привлекательную проницаемость для CO_2 , равную 93 GPU, и фактор разделения CO_2/CH_4 , равный 49. Несмотря на то что в примере для обработки природного газа использованы CMS половолоконные мембраны, изготовленные из прекурсора 6FDA/BDPA-DAM при указанных выше условиях пиролиза, способ можно легко адаптировать для CMS мембран, изготовленных из других прекурсорных материалов, при других условиях пиролиза для широкого спектра прикладных задач, в которых проблемой могут быть пластификация или насыщение.

Более того, хотя в примерах использована температура испытания, равная 35°C , можно использовать и другие температуры испытания. Следует отметить, что характеристики транспорта в CMS материалах зависят от температуры испытания. В характерном случае при повышении температуры испытания возрастает проницаемость, а селективность снижается. На фиг. 4 показан пример эффектов температуры испытания на данные по проницаемости газовой смеси CO_2/CH_4 в CMS половолоконных мембранах.

Если раскрытые в данной публикации CMS мембраны используют для отделения CO_2 от природного газа (CH_4), имеющего высокие парциальные давления CO_2 , CO_2/CH_4 селективность CMS мембраны может быть по существу такой же, как CO_2/CH_4 селективность CMS мембраны при низких парциальных давлениях CO_2 . Например, селективность CMS мембраны при высоком парциальном давлении CO_2 (например, при давлении, равном по меньшей мере 20 бар, по меньшей мере 30 бар, по меньшей мере 40 бар, по меньшей мере 50 бар, по меньшей мере 60 бар, по меньшей мере 70 бар или по меньшей мере 80 бар) может быть равна по меньшей мере 80%, более предпочтительно по меньшей мере 85%, более предпочтительно по меньшей мере 90%, более предпочтительно по меньшей мере 95% от селективности CMS мембраны при низком парциальном давлении CO_2 (например, равном 10 бар или менее, равном примерно 10 бар, равном примерно 9 бар, равном примерно 8 бар, равном примерно 7 бар, равном примерно 6 бар или равном примерно 5 бар). Например, экспериментальные результаты, приведенные в табл. 1, демонстрируют, что значения селективности CMS мембран при парциальном давлении CO_2 , равном 750 фунтам/кв. дюйм (абс.) (или примерно 50 бар), лежат в пределах от 90 до 95% от значений селективности CMS мембраны, полученных при исследовании проницаемости по чистым газам CO_2 и CH_4 при давлении, равном 100 фунтам/кв. дюйм (абс.) (или примерно 7 бар).

Дополнительные результаты испытаний, проведенных в широком диапазоне значений давления, показаны на фиг. 6А и 6В. В этом испытании проницаемость для CO_2 и CO_2/CH_4 селективность углеродной молекулярно-ситовой мембраны, изготовленной по настоящему изобретению, определяли при подаче ряда исходных газов, содержащих смесь CO_2 и CH_4 в соотношении 50/50, при давлениях, лежащих в диапазоне от 100 фунтов/кв. дюйм (абс.) до 1800 фунтов/кв. дюйм (абс.). Испытание было проведено при 35°C . Как показано на фиг. 6В, на CO_2/CH_4 селективность углеродной молекулярно-ситовой мембраны по существу не оказывали неблагоприятного эффекта высокие парциальные давления CO_2 в исходных газах.

Более того, испытание было проведено с использованием исходных газов, содержащих различные количества углеводородных загрязнений. Многие источники природного газа содержат углеводородные загрязнения, например этан, пропан, изомеры бутана, изомеры пентана, изомеры гексана, изомеры гептана, бензол, толуол, этилбензол, изомеры ксилола и их комбинации. Эти углеводородные загрязнения являются сильными пластифицирующими агентами. Например, даже в столь малых количествах, как 250 ч./млн, углеводородные загрязнения, такие как толуол и н-гептан, могут вызывать пластификацию и сильное снижение селективности в несшитых полимерных мембранах. Однако, как показано на фиг. 6В, включение загрязнений толуола и н-гептана в исходные газы оказало малый, если вообще оказало, эффект на CO_2/CH_4 селективность углеродных молекулярно-ситовых мембран во всем диапазоне испытанных давлений.

Способы разделения сверхкритических сред.

Сверхкритический флюид - это любое вещество, находящееся при температуре и давлении, превышающих его критическую точку, в которой не существует выраженных жидкой и газовой фаз. Например, на фиг. 5 показана критическая точка для исходной смеси, содержащей CO_2/CH_4 в соотношении 50/50%, а также 250 ч./млн толуола и 250 ч./млн гептана. Критическая точка указана треугольником.

К настоящему времени обнаружено, что углеродные молекулярно-ситовые мембраны можно использовать для разделения сверхкритических флюидов по существу таким же образом, который используют для разделения газов. На самом деле показано, что за счет перевода исходного газа в сверхкритическое состояние до контакта исходного газа с CMS мембраной можно получить ряд преимуществ.

Разделение газов с использованием углеродных молекулярно-ситовых мембран традиционно требует предварительной обработки исходного газа для предотвращения образования жидкостей на поверхности мембраны. Образование жидкостей на поверхности мембраны является проблемой, так как жидкость действует как резистивный слой и поэтому снижает поток через мембрану. Кроме того, слой жидкости в характерном случае состоит из конденсируемых компонентов типа высших углеводородов и воды, кото-

рые могут оказывать отрицательные эффекты на некоторые мембраны. Жидкости образуются на мембране, из-за того что (1) состав газа изменяется по направлению от исходного газа к ретентату, поскольку проникает сорбированный газ (или газы), и (2) температура изменяется из-за эффекта Джоуля-Томпсона при прохождении газа через мембрану.

При поддержании потоков исходного газа и ретентата в сверхкритических условиях во время контакта потока исходного газа с мембраной жидкая фаза отсутствует, за счет чего исключается образование жидкостей на поверхности мембраны без необходимости в предварительной обработке.

Исходный газ можно довести до температуры и давления, лежащих в сверхкритической области, за счет нагрева, сжатия или их сочетания. В частности, исходный газ следует довести до точки в пределах сверхкритической области, которая обеспечит то, что поток ретентата также будет в сверхкритических условиях, по меньшей мере в непосредственной близости от мембраны. Поскольку сверхкритическая точка газовой смеси зависит от относительных количеств каждого газа в этой смеси, то сверхкритическая точка ретентата будет отличаться от сверхкритической точки исходного газа из-за сорбции желаемого газового компонента(ов). Газообразный пермеат не нужно поддерживать в сверхкритических условиях, поскольку низкое давление пермеата (и, по меньшей мере, в случае отделения CO_2 от природного газа, ограниченное количество углеводородов в пермеате) снижает вероятность образования жидкости.

Из-за эффектов пластификации и насыщения, возникновения которых можно ожидать во время разделений агрессивных газов, т.е. разделений газов, при которых парциальное(ые) давление(я) одного или более видов газов, которые сорбируются мембраной, в исходном газе являет(ют)ся высоким(и), можно ожидать, что работа в сверхкритических условиях будет оказывать неблагоприятные эффекты на способность мембраны к разделению газов. Однако с учетом неожиданных результатов, раскрытых в данной публикации, мембранное разделение в сверхкритических условиях становится практически возможным. На самом деле, по меньшей мере, при отделении CO_2 от природного газа, по-видимому, имеется дополнительное преимущество, состоящее в том, что большое количество CO_2 ограничивает неблагоприятный эффект высококонденсируемых компонентов, таких как толуол, которые, как известно, снижают проницаемость даже в очень малых количествах, как показано на фиг. 6А.

Различные аспекты.

Можно видеть, что описанные варианты осуществления настоящего изобретения обеспечивают уникальные и новые способы разделения агрессивного газа, которые имеют ряд преимуществ перед способами, известными в данной области техники. Хотя в данной публикации показаны и описаны некоторые специфические структуры, позволяющие осуществить настоящее изобретение, специалистам в данной области техники будет очевидно, что можно произвести различные модификации и перестановки элементов без отклонения от сущности и объема лежащей в основе идеи изобретения и что настоящее изобретение не ограничено конкретными формами, показанными и описанными в данной публикации, за исключением определенных в объеме формулы изобретения.

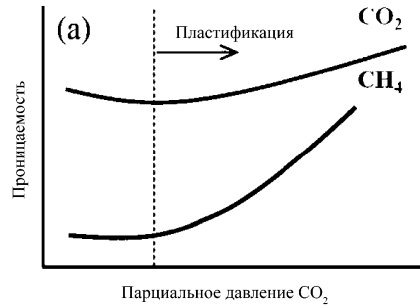
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ отделения кислых газовых компонентов от потока природного газа, при котором
 - a) берут полуволоконную углеродную молекулярно-ситовую мембрану, полученную посредством пиролиза полиимидного полимерного прекурсора; и
 - b) приводят в контакт поток природного газа, имеющий парциальное давление CO_2 , равное по меньшей мере 50 бар, с этой углеродной молекулярно-ситовой мембраной с получением
 - i) потока ретентата, имеющего сниженную концентрацию кислого газообразного компонента; и
 - ii) потока пермеата, имеющего повышенную концентрацию кислого газообразного компонента;
 при этом CO_2/CH_4 селективность углеродной молекулярно-ситовой мембраны во время стадии контакта составляет по меньшей мере 80% от CO_2/CH_4 селективности углеродной молекулярно-ситовой мембраны при ее контакте с потоком природного газа, имеющим парциальное давление CO_2 , равное 10 бар или менее, при тех же условиях.
2. Способ по п.1, где поток природного газа имеет парциальное давление CO_2 , равное по меньшей мере 60 бар.
3. Способ по п.1, где поток природного газа имеет парциальное давление CO_2 , равное по меньшей мере 70 бар.
4. Способ по любому из пп.1-3, где CO_2/CH_4 селективность углеродной молекулярно-ситовой мембраны во время стадии контакта составляет по меньшей мере 85% от CO_2/CH_4 селективности углеродной молекулярно-ситовой мембраны при парциальном давлении CO_2 , равном 10 бар или менее.
5. Способ по п.4, где CO_2/CH_4 селективность углеродной молекулярно-ситовой мембраны во время стадии контакта составляет по меньшей мере 90% от CO_2/CH_4 селективности углеродной молекулярно-ситовой мембраны при парциальном давлении CO_2 , равном 10 бар или менее.
6. Способ по п.5, где CO_2/CH_4 селективность углеродной молекулярно-ситовой мембраны во время стадии контакта составляет по меньшей мере 95% от CO_2/CH_4 селективности углеродной молекулярно-ситовой мембраны при парциальном давлении CO_2 , равном 10 бар или менее.

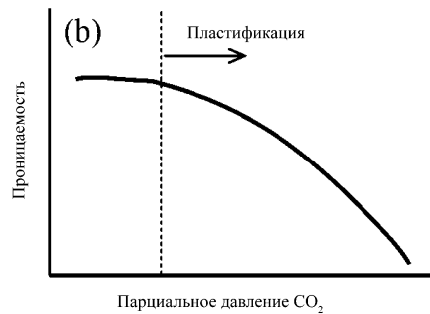
7. Способ по любому из пп.1-6, где поток природного газа также содержит этан, пропан, изомеры бутана, изомеры пентана, изомеры гексана, изомеры гептана, бензол, толуол, этилбензол, изомеры ксилола или комбинацию любых указанных веществ.

8. Способ по любому из пп.1-7, где контакт потока природного газа с углеродной молекулярно-ситовой мембраной происходит при температуре, лежащей в диапазоне от -50 до 100°C.

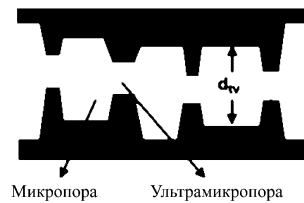
9. Способ по любому из пп.1-8, где поток природного газа и поток ретената являются сверхкритическими флюидами.



Фиг. 1А

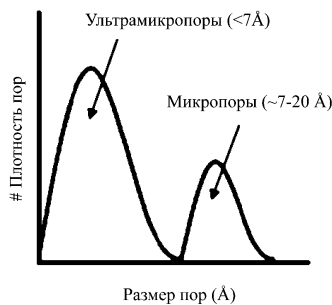


Фиг. 1В

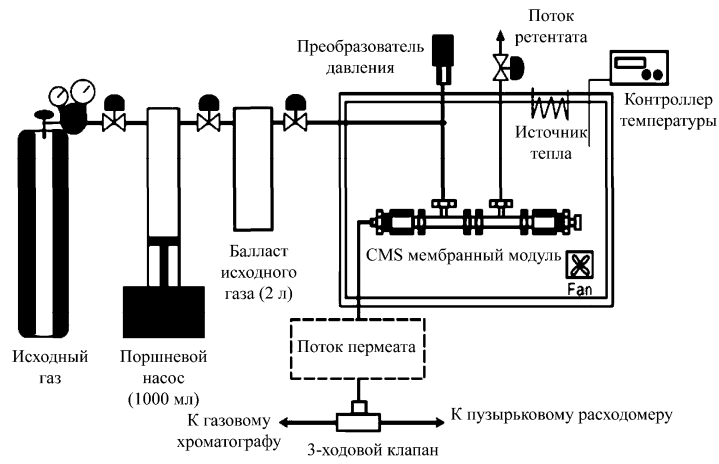


d_u = размер ультрамикропоры
 d_w = размер адсорбтивной поры
 d_s = длина прыжка (λ)

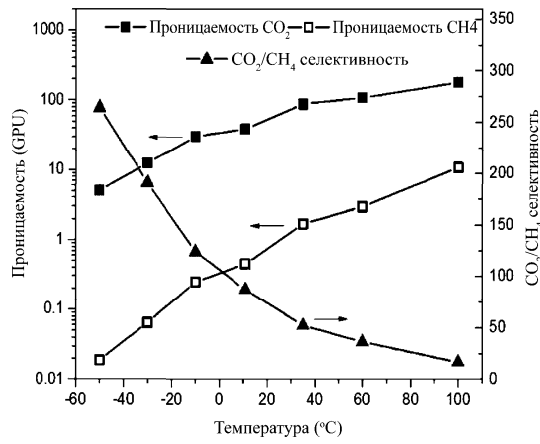
Фиг. 2А



Фиг. 2В

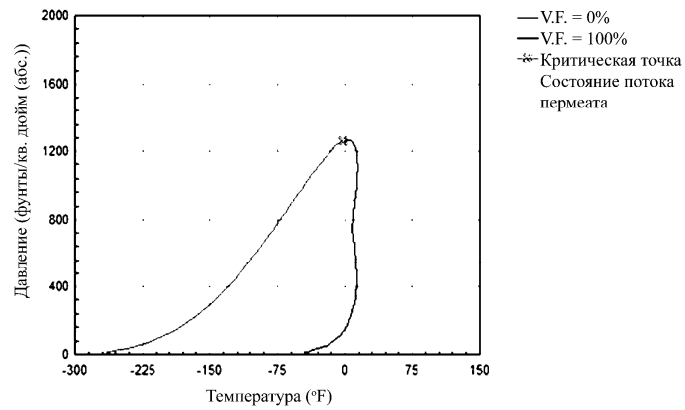


Фиг. 3

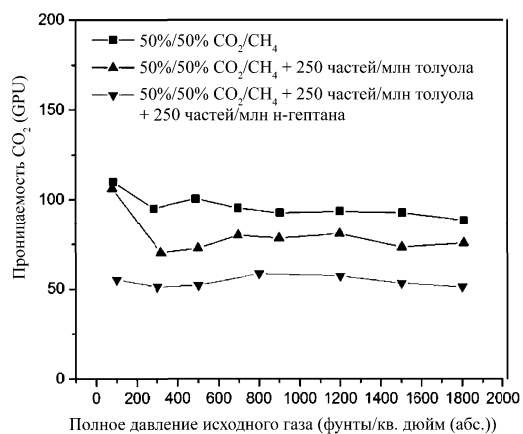


Фиг. 4

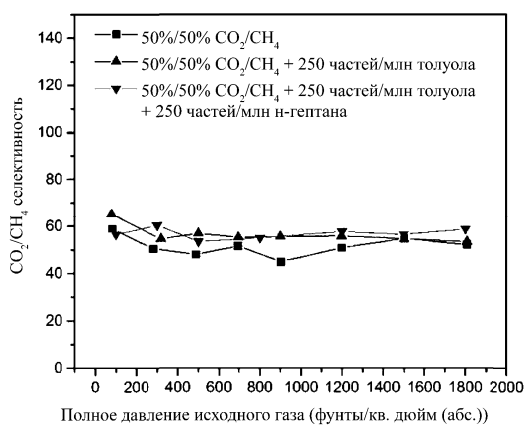
Фазовая диаграмма (PT)



Фиг. 5



Фиг. 6А



Фиг. 6В

