

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИМ. А.В.ТОПЧИЕВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИНХС РАН)

На правах рукописи



ВОЛКОВ
АЛЕКСЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫЕ СТЕКЛООБРАЗНЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД
И РЕГЕНЕРАЦИИ АБСОРБЕНТОВ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

02.00.13 – Нефтехимия

05.17.18 – Мембраны и мембранная технология

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора химических наук

МОСКВА – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|-----|
| 1. Введение | 4 |
| 2. Литературный обзор | 13 |
| 2.1. Наночильтрация органических сред | 13 |
| 2.1.1. Мембраны для наночильтрации органических сред | 13 |
| 2.1.2. Наночильтрация органических сред: области применения | 17 |
| 2.1.3. Разделение водно-органических смесей | 35 |
| 2.1.4. Наночильтрация органических сред: селективность разделения и влияние растворителя | 44 |
| 2.1.5. Модели для описания транспорта растворителей в процессе наночильтрации органических растворителей | 54 |
| 2.2. Процессы удаления диоксида углерода | 69 |
| 2.2.1. Актуальность проблемы удаления диоксида углерода | 69 |
| 2.2.2. Методы очистки от диоксида углерода | 71 |
| 2.2.3. Мембранная абсорбция/десорбция газов | 82 |
| 2.3. Высокопроницаемые стеклообразные полимеры | 90 |
| 2.3.1. Дзамещенные полиацетилены | 90 |
| 2.3.2. Производные полиноборнена | 104 |
| 2.3.3. Полибензодиоксаны и их аналоги | 107 |
| 2.4. Некоторые структурные особенности высокопроницаемых стеклообразных полимеров | 110 |
| 3. Объекты исследования | 119 |
| 3.1. Мембранные материалы и мембраны | 119 |
| 3.2. Растворители | 121 |
| 3.3. Объемные растворенные вещества (маркеры) | 124 |
| 3.4. Измерение сорбции и набухания | 125 |
| 3.5. Гидростатическое взвешивание | 127 |
| 3.6. Газопроницаемость мембран | 129 |
| 3.7. Химическая устойчивость мембран в абсорбционных жидкостях | 130 |
| 3.8. Наночильтрация органических сред | 130 |
| 3.9. Проницаемость абсорбентов через мембрану | 133 |
| 3.10. Мембранная десорбция диоксида углерода при повышенных давлениях | 134 |
| 3.11. ИК-Фурье спектроскопия | 135 |
| 3.12. Низкотемпературная адсорбция азота | 136 |
| 3.13. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) | 136 |
| 3.14. Краевые углы смачивания | 136 |
| 3.15. Гелиевая пикнометрия | 136 |
| 3.16. Сканирующая электронная микроскопия | 137 |
| 4. Результаты и обсуждения | 138 |
| 4.1. Влияние доступного свободного объема мембран на транспортные характеристики | 138 |
| 4.2. Исследование закономерностей проницаемости/непроницаемости жидкостей через высокопроницаемые стеклообразные полимеры | 153 |
| 4.2.1. Проницаемость водно-этанольных растворов | 154 |
| 4.2.2. Проницаемость абсорбционных жидкостей | 160 |
| 4.3. Влияние факторов на разделительные характеристики высокопроницаемых мембранных материалов в наночильтрации органических сред | 166 |
| 4.3.1. Транспорт растворителей | 166 |
| 4.3.2. Влияние растворителя | 169 |
| 4.3.3. Влияние природы растворенного вещества | 175 |
| 4.3.4. Влияние структуры свободного объема | 180 |

| | |
|---|-----|
| 4.3.5. Влияние свойств поверхности мембран | 186 |
| 4.4. Мембраны на основе высокопроницаемых полимерных стекол, устойчивые в условиях процесса гидроформирования | 192 |
| 4.5. Практическое применение отрицательных значений коэффициента задержания для фракционирования растворенных соединений | 197 |
| 4.6. Регенерация абсорбентов углекислого газа в мембранном контакторе газ-жидкость высокого давления | 200 |
| 4.6.1. Газопроницаемость и другие свойства полимерных материалов | 201 |
| 4.6.2. Устойчивость мембранных материалов в абсорбентах при повышенных температурах | 206 |
| 4.6.3. Регенерация нагруженного CO ₂ водного раствора ДЭА при повышенных давлениях и температуре | 209 |
| 4.7. Композиционные мембраны ПТМСП для нанофильтрации органических сред и мембранных контакторов высокого давления | 213 |
| 4.7.1. Нанофильтрационные характеристики композиционных мембран на основе ПТМСП/ПАН | 214 |
| 4.7.2. Регенерация абсорбента диоксида углерода в мембранном контакторе высокого давления с использованием композиционной мембраны ПТМСП/МС | 221 |
| 4.8. Использование РИМ-1 в качестве селективного сорбента для фракционирования растворенных веществ в гибридном процессе сорбция-нанофильтрация | 223 |
| 4.8.1. Взаимодействие растворенного вещества и растворителей с РИМ-1 | 227 |
| 4.8.2. Сорбция при замене растворителя | 230 |
| 4.8.3. Извлечение растворителя нанофильтрацией | 233 |
| 5. Основные результаты и выводы | 239 |
| Список литературы | 242 |

1. ВВЕДЕНИЕ

Стадия разделения реакционной смеси и дальнейшей очистки целевого компонента является одной из наиболее энергозатратных стадий большинства промышленных процессов нефтехимии и может достигать до 70% всех операционных затрат. Одним из наиболее широко применяемых в промышленности процессов разделения является дистилляция. Однако данный подход имеет ряд недостатков, включая высокие энергетические затраты, связанные с фазовым переходом. Все это делает перспективным поиск новых подходов для решения задач разделения, в том числе на базе мембранных технологий, которые находят все большее практическое применение в нефтехимической промышленности.

Так, выход на рынок первых химически стойких полимерных мембран дал возможность мембранным разделительным технологиям встраиваться в существующие промышленные процессы, значительно улучшая их экономику и снижая нагрузку на окружающую среду, в том числе, в результате снижения выбросов в атмосферу паров органических растворителей и диоксида углерода. Двумя наиболее яркими примерами являются: мембранная предподготовка сырья перед стадией гидроочистки бензина, получаемого каталитическим крекингом нефти (процесс S-Brain) и применение баромембранной технологии нанофильтрации органических сред в холодном контуре низкотемпературной депарафинизации растворителем нефтяных моторных масел (процесс MAX-DEWAX). Например, использование нанофильтрации для возвращения в рецикл существенного объема холодного растворителя, минуя стадию дистилляционного разделения, привело к увеличению производительности процесса депарафинизации на 25%, снижению энергозатрат на 20% и возврату инвестиций менее чем за 1 год.

До настоящего времени достаточно узкий ассортимент производимых в промышленности и доступных на рынке нанофильтрационных мембран не позволяет достигать в большинстве разработок необходимого сочетания параметров проницаемости и селективности, что снижает возможности внедрения данной перспективной технологии для разделения органических сред и определяет актуальность создания новых полимерных материалов и мембран для задач нефтехимии. Автором впервые было предложено использовать высокопроницаемые стеклообразные полимеры в качестве мембранных материалов для решения задач нанофильтрационного разделения органических жидких сред. Сегодня ряд ведущих мембранных центров в мире ведут исследования в этом направлении. Одним из принципиальных преимуществ высокопроницаемых полимерных стекол по сравнению с другими полимерным

материалами мембран является то, что нанопористая структура селективного разделительного слоя формируется в этих полимерах самопроизвольно при формовании тонких пленок из оптимального растворителя.

Еще одной новой, перспективной и исследованной в работе областью применения мембран на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров являются мембранные абсорберы/десорберы высокого давления для очистки газовых потоков нефтехимии от диоксида углерода. Данная интегрированная система представляет собой мембранный контактор газ-жидкость, в котором осуществляется селективный перенос компонентов из газовой в жидкую фазу, разделенные между собой мембраной. При этом мембрана может быть неселективной по отношению к компонентам разделяемой газовой смеси, а эффективность очистки от диоксида углерода определяется разницей в растворимости газов в абсорбционной жидкости (например, водные растворы этаноламинов).

Важно подчеркнуть, что наряду со схожими требованиями, которые предъявляются к мембранам (например, химическая устойчивость в разделяемых средах), для успешной реализации каждого из указанных выше процессов (наночистка или мембранная абсорбция/десорбция) мембрана должна обеспечивать прямо противоположные транспортные свойства при контакте с жидкой средой. Так, в случае наночистки органических сред мембрана должна обладать максимально высокими значениями потока растворителя при сохранении селективности разделения на необходимом уровне. В то же время, главным принципом работы мембранного контактора высокого давления является отсутствие смешения газовой и жидкой фаз, другими словами, мембрана должна обладать барьерными свойствами по отношению к жидкому абсорбенту (отсутствие потока жидкого абсорбента через мембрану), при максимально возможной проницаемости по диоксиду углерода.

Актуальность научной проблемы.

В этой связи актуальным является разработка высокопроницаемых и селективных мембран на основе перспективного класса полимеров, высокопроницаемых полимерных стекол, и способов разделения на их основе для решения задач наночистки выделения растворенных соединений из органических растворителей применительно к задачам нефтехимии, а также регенерации абсорбентов диоксида углерода в нефте- и газохимических процессах при повышенных давлениях и температурах.

Цель работы:

Проведение систематических исследований для разработки научных основ и критериальных принципов применения мембранных материалов на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров в разделительных процессах нефтехимии, требующих от мембраны либо наличия, либо отсутствия селективного транспорта жидкостей.

Задачи:

- Выбор объектов для проведения систематического исследования: представительного ряда высокопроницаемых стеклообразных полимеров в качестве мембранных материалов; гомологических рядов органических растворителей (спиртов, альдегидов и олефинов) и модельных растворенных веществ (маркеров), релевантных разделительным задачам исследуемых процессов гомогенного катализа в нефтехимии; представительного ряда промышленных физических и химических абсорбентов для процессов очистки газовых смесей, в том числе синтез-газа, от диоксида углерода;

- Изучение закономерностей сорбции, набухания и транспорта жидкостей с варьируемой в широких пределах смачивающей способностью исследуемых гидрофобных мембранных материалов на основе стеклообразных полимеров с высокой долей неотрелаксированного свободного объема (микропор);

- Выявление взаимосвязи между структурными особенностями мембранного материала и его транспортными свойствами;

- Формулирование критериев наличия или отсутствия проницаемости жидкости через мембрану;

- Исследование наночистотного разделения органических сред, моделирующих разделительные задачи гомогенного катализа (гидроформилирование);

- Исследование процесса регенерации промышленных абсорбентов диоксида углерода при повышенных давлениях и температурах.

Научная новизна:

Впервые применительно к задачам наночистотного разделения органических сред и регенерации абсорбентов диоксида углерода в мембранных контакторах высокого давления проведены систематические исследования свободного объема и проницаемости жидкостей через мембраны на основе представительного ряда гидрофобных высокопроницаемых стеклообразных полимеров - 17 полимеров, сополимеров и их смесей, свободный объем которых варьируется в диапазоне 4-30%.

Впервые показано, что уникальная микропористая природа высокопроницаемых стеклообразных полимеров обеспечивает рекордные значения коэффициентов проницаемости растворителей в условиях нанофильтрации по сравнению с другими описанными в литературе полимерными материалами, а непроницаемость этих полимеров для типичных промышленных химических абсорбентов на основе водных растворов алканоламинов позволяет их использование в мембранных контакторах для очистки газовых смесей от диоксида углерода.

Впервые предложен метод исследования структуры неотрелаксированного свободного объема, доступного для молекул органических растворителей, и определены величины доли общего доступного свободного объема при наличии объемного набухания и доли доступного свободного объема в отсутствие объемного набухания, причем последняя величина составляет более 60% от общей доли свободного объема в исследованных полимерах и именно она ответственна за высокие транспортные характеристики этих мембранных материалов.

Выявлены закономерности поведения селективности нанофильтрационного разделения, характеризуемой коэффициентом задержания растворенного вещества, моделирующего размеры гомогенного катализатора, и показано, что в зависимости от природы растворенного вещества и разделяемой органической среды коэффициент задержания может быть как положительным, так и отрицательным. При этом отрицательные значения коэффициента задержания обусловлены высокими значениями коэффициента распределения соответствующего растворенного вещества между мембраной и разделяемой органической средой и сопряженностью потоков растворителя и растворенного вещества.

Впервые обнаружен эффект асимметрии проницаемости и селективности разделения в процессе нанофильтрационного разделения органических веществ, реализующийся для односторонне модифицированной в плазме мембраны. При этом транспорт органического растворителя со стороны мембраны, обработанной в плазме, снижается до двух раз по сравнению с потоком с немодифицированной стороны мембраны. Показано, что плазменная обработка сопровождается увеличением поверхностной энергии модифицированной стороны мембраны и что важнейшим фактором, определяющим величину потока, является сродство жидкой среды к той поверхности мембраны, с которой она контактирует.

Продемонстрировано, что мембранные материалы на основе исследованных высокопроницаемых стеклообразных полимеров химически устойчивы в промышленных

абсорбентах диоксида углерода при температурах до 100°C и трансмембранном давлении 40 атм.

Впервые показано, что заполнение элементов неравновесного свободного объема жидкостью в процессе ее сорбции и набухания полимера не является достаточным условием для появления потока жидкости через мембрану из высокопроницаемого стеклообразного полимера. Найдено, что имеются пороговые значения сорбции и набухания, ниже которых перенос жидкости через мембрану отсутствует, что очень важно для использования мембраны в контакторе высоко давления. Выше пороговых значений наблюдается поток жидкости через мембрану и его величина возрастает при увеличении сродства жидкости к материалу мембраны, что важно для реализации высокопроизводительных процессов наночистотного разделения органических сред.

Практические результаты работы:

Повышенная стабильность мембран ТФПС-со-ТМСП с содержанием ТФПС звеньев 41 и 46 мол.% в углеводородных средах (олефины, альдегиды и др.) делает перспективным их использование для выделения гомогенных катализаторов в процессе гидроформилирования.

Реализован процесс регенерации абсорбентов углекислого газа в мембранном контакторе высокого давления с использованием мембран на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров, позволяющий выделять диоксид углерода при давлениях до 4 атм. при одновременном снижении потерь паров абсорбента по сравнению с традиционными пористыми мембранами. Это позволит снизить энергозатраты стадии выделения диоксида углерода из газовых смесей.

На основании эффекта отрицательного значения коэффициента задерживания предложен одностадийный способ фракционирования растворенных веществ, а на основании найденных рекордных значений коэффициента распределения нейтрального растворенного вещества для РИМ-1 (на два порядка выше, чем для ПТМСП, ПТМГП и ПМП) предложен интегрированный способ разделения сорбция/наночистота, где РИМ-1 применяется в качестве селективного сорбента.

Положения, выносимые на защиту:

- Мембранные материалы на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров могут демонстрировать как рекордные значения проницаемости жидкостей и, таким

образом, реализовывать процессы нанофльтрационного разделения органических сред, так и барьерные свойства по отношению к жидкостям, что является определяющим для их применения в мембранных контакторах высокого давления.

- Мембраны на основе изученных высокопроницаемых стеклообразных полимеров химически устойчивы в промышленных абсорбентах диоксида углерода при температурах до 100°C и трансмембранном давлении 40 атм., и на их основе может быть реализован процесс регенерации абсорбентов диоксида углерода при повышенных температурах и давлении.

- Путем варьирования химической структуры высокопроницаемых полимерных стекол могут быть созданы мембраны, устойчивые в углеводородных средах (олефины, альдегиды и др.), что делает перспективным их использование для выделения гомогенных катализаторов в процессе гидроформилирования.

- Заполнение элементов неравновесного свободного объема жидкостью в процессе ее сорбции и набухания полимера не является достаточным условием для появления потока жидкости через мембрану при приложении трансмембранного давления. Имеются пороговые значения сорбции и набухания, ниже которых транспорт жидкости через мембрану не реализуется. Выше пороговых значений наблюдается поток жидкости через мембрану, и его значение определяется величиной доступного свободного объема в отсутствие объемного набухания полимера.

- Расширенный метод гидростатического взвешивания является эффективным методом анализа свободного объема мембранных материалов на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров, проявляющих свои функциональные транспортные и разделительные свойства в условиях контакта с органическими жидкостями. Одновременный анализ сорбции и набухания полимера позволяет определить вклад в величину свободного объема доли взаимосвязанных элементов неотрелаксированного свободного объема (микропустот или микропор), размер которых соизмерим или превышает размер молекулы низкомолекулярного компонента разделяемой органической среды (растворитель в случае нанофльтрации).

- Селективность нанофльтрационного разделения мембранного материала, характеризуемая коэффициентом задержания растворенного вещества, моделирующего размеры гомогенного катализатора, может принимать как положительные, так и отрицательные значения в зависимости от природы растворенного вещества и разделяемой органической среды. При этом отрицательные значения коэффициента задержания обусловлены высокими значениями коэффициента распределения

соответствующего растворенного вещества между мембраной и разделяемой органической средой и сопряженностью потоков растворителя и растворенного вещества.

- Обнаружен эффект асимметрии проницаемости и селективности разделения в процессе наночистратического разделения органических веществ, реализующийся для односторонне модифицированной в плазме мембраны, причем поток вещества со стороны модифицированного слоя мембраны в два раза ниже потока с немодифицированной стороны мембраны. Важнейшим фактором, определяющим величину потока, является сродство жидкой среды к той поверхности мембраны, с которой она контактирует.

Личный вклад автора:

Определение цели, задач, постановка эксперимента, теоретическое обоснование, формулировка основных положений и выводов, и написание публикаций выполнены лично автором.

Автор является руководителем четырех защищенных кандидатских диссертационных работ:

- Трусов А.Н., «Регенерация абсорбентов углекислого газа в мембранных контакторах высокого давления», ИНХС РАН, 2010 г.;
- Царьков С.Е., «Наночистрация разбавленных растворов красителей в спиртах через мембраны на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров», ИНХС РАН, 2012 г.;
- Юшкин А.А., «Сорбция и наночистрация водных растворов спиртов в высокопроницаемых стеклообразных полимерах», ИНХС РАН, 2013 г.;
- Шутова А.А., «Изучение процесса регенерации абсорбентов на основе алканоламинов в мембранных контакторах газ-жидкость», ИНХС РАН, 2013 г.

Исследование проведено в рамках следующих научных программ и грантов:

- Грант №08-08-00677-а «Новый мембранный материал для наночистрации органических сред» (РФФИ);
- Грант №09-08-00975-а «Сорбция и проницаемость смачивающих/несмачивающих жидкостей в нанопористых полимерных мембранах при повышенных давлениях» (РФФИ);

- Грант №12-08-33077 «Экспериментальное и теоретическое исследование селективности полимерных мембран с высокой долей свободного объема в процессе нанофильтрации органических сред» (РФФИ);
- ГК №14.607.21.0083 «Разработка технологии получения фильтрационных мембран на основе нанопористых полимерных материалов для выделения и рециркуляции гомогенных катализаторов в процессах гидроформилирования для нефтехимии и органического синтеза» (Минобрнауки РФ);
- ГК №02.740.11.0818 «Мембранные контакторы высокого давления для очистки и разделения газов в процессах нефтехимии» (Минобрнауки РФ);
- Проект ДЕКАРБит «Удаление CO₂ с помощью аминных процессов: международное сотрудничество и обмен» (7-я Рамочная программа ЕС).

Степень достоверности:

Работа выполнена на современном научном и методическом уровне, достоверность полученных результатов подтверждается использованием комплекса современных методов физико-химического анализа и отсутствием противоречий между результатами, полученными в диссертации, и результатами теоретических и экспериментальных исследований, приведенных в публикациях других авторов.

Апробация работы:

Основные положения диссертации представлены и обсуждены на конференциях и симпозиумах, в том числе: «16th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes» (Ворцлоу, Польша, 2015), «XI Международная конференция молодых ученых по нефтехимии Памяти академика В.М. Грязнова» (Звенигород, Россия, 2014), «Российская конференция актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, Россия, 2012), Всероссийская научная конференция «Мембраны-2010» и «Мембраны-2013» (Москва, Россия, 2007, 2010 и 2013), «Permea-2013» (Варшава, Польша, 2013), «Permea-2016» (Прага, Чехия, 2016), «8th International Membrane Science & Technology Conference» (Мельбурн, Австралия, 2013), «Euromembrane-2009» (Монпелье, Франция, 2009), «Euromembrane-2012» (Лондон, Великобритания, 2012), «Euromembrane-2015» (Аахен, Германия, 2015), «3rd International Organic Solvent Nanofiltration Conference» (Лондон, Великобритания, 2010), «4th International Organic Solvent Nanofiltration Conference» (Аахен, Германия, 2013), «5th International Organic Solvent Nanofiltration Conference» (Антверпен, Бельгия, 2015), "International Congress on Membranes and Membrane Processes" (ICOM

2014) (Суджоу, Китай, 2011), Nempur Workshop “Progresses in Organic Solvent Nanofiltration” (Четрара, Италия, 2012), «5th Trondheim Conference on CO₂ Capture, Transport and Storage (Трондхейм, Норвегия, 2009), «XXV Summer School of the European Membrane Society "Solvent Resistant Membranes"» (Лёйвен, Бельгия, 2008), 34-я, 36-я и 37-я Российская конференция с международным участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (Краснодар-Туапсе, Россия, 2008, 2010 и 2011), «2015 China-Europe Conference on the Research and Application of Membrane» (ВейХай, Китай, 2015), «International conference Membrane based separations «MEMSEP 2015» (Ваходара, Индия, 2015).

Публикации:

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 34 научных трудах, в том числе: 29 статей (в изданиях Перечня ВАК — 29); 5 свидетельствах об официальной регистрации изобретений Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам (в соответствии с п. 3 ст. 7 Закона РФ «Об авторском праве и смежных правах» отнесены к объектам авторского права и приравнены к научным сборникам).

Структура работы:

Работа состоит из введения, 3 глав основного текста, выводов, списка литературы, включающего 434 наименований; изложена на 277 страницах, содержит 92 рисунка и 44 таблиц.

2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

2.1. Нанофильтрация органических сред

Традиционной областью применения баромембранных методов – микро-, ультра-, нанофильтрация и обратный осмос - является разделение водных сред. Однако, начиная с середины 90-х годов, значительные успехи достигнуты и в области разделения органических сред. В частности, целевые компоненты с молекулярной массой 300-1400 г/моль могут быть выделены из жидких органических сред с помощью процесса нанофильтрации. В англоязычной литературе для обозначения процесса нанофильтрации органических сред применяют один из двух терминов: OSN (Organic Solvent Nanofiltration) или SRNF (Solvent Resistant Nanofiltration). Отсутствие фазовых переходов при нанофильтрационном разделении и возможность проведения процесса при повышенных давлениях и без дополнительного нагрева разделяемой смеси обеспечивает возможность снижения энергозатрат при использовании нанофильтрации.

Ярким примером успеха промышленного применения нанофильтрации в нефтехимии является «процесс MAX-DEWAX», позволивший существенно улучшить экономику промышленной депарафинизации моторного масла. Использование нанофильтрации в холодном контуре депарафинизации и возвращение в рецикл существенного объема холодного растворителя, минуя стадию дистилляционного разделения, позволили:

- увеличить производительность процесса на 25% при одновременном снижении содержания парафинов в конечном продукте на 3-5% масс;
- снизить энергозатраты на 20% и, таким образом, окупить затраты на усовершенствование процесса депарафинизации менее чем за 1 год за счет увеличения годовой прибыли на 6,1 миллионов долларов США.

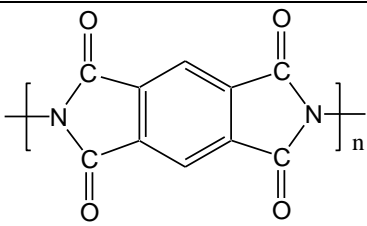
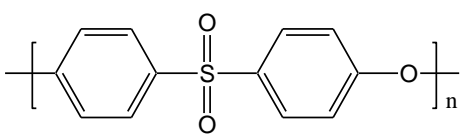
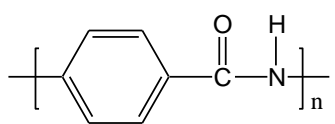
За разработку процесса MAX-DEWAX, основанного на применении в технологической схеме промышленного процесса депарафинизации машинного масла блока нанофильтрации органических сред, компаниям «Exxon Mobil Corporation» и «W.R.Grace» была присуждена награда «The Kirkpatrick Chemical Engineering Honor Award», которая является одной из наиболее престижных мировых награда в области промышленности [1].

2.1.1. Мембраны для нанофильтрации органических сред

Для реализации процесса нанофильтрации органических сред мембрана должна, в первую очередь, обладать механической и химической стабильностью в выбранных органических средах, высокой селективностью разделения (коэффициент задержания целевого продукта) и проницаемости органических растворителей. Существующие мембраны для нанофильтрации органических сред делятся на две группы: полимерные и неорганические.

Существующие сегодня лабораторные и промышленные образцы нанофильтрационных полимерных мембран можно разделить на три группы по типу полимерного материала, на базе которого создан селективный слой (таблица 2.1.1): высокопроницаемые каучуки (сшитые силиконовые каучуки, полиуретаны) [2-4], низкопроницаемые полимерные стекла (полиамиды, полисульфоны, полиимиды) [5] и высокопроницаемые полимерные стекла (полиацетилены) [6-9].

Таблица 2.1.1. Используемые полимерные материалы для создания нанофильтрационных мембран для органических сред.

| Класс полимера | Типичные представители класса | Структурная формула конкретного представителя | Тип мембран |
|------------------------------------|-------------------------------|--|----------------|
| Высокопроницаемые каучуки | Силиконовые каучуки | $\left[\begin{array}{c} R_1 \\ \\ -Si- \\ \\ R_2 \end{array} \right]_n$ | Композиционная |
| Низкопроницаемые полимерные стекла | Полиимиды |  | Асимметричная |
| | Полисульфоны |  | |
| | Полиамиды |  | |

| | | | |
|-------------------------------------|---------------|---|----------------|
| Высокопроницаемые полимерные стекла | Полиацетилены | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{Si} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ | Композиционная |
|-------------------------------------|---------------|---|----------------|

Использование высокопроницаемых каучуков (таблица 2.1.1) в процессе нанофильтрации органических сред объясняется их высокими значениями массопереноса, а также высокой термической и химической стабильностью. Чаще всего это мембраны композиционного типа с тонким непористым слоем на основе каучука, нанесенного на пористый подложечный материал. Так, толщина селективного слоя промышленных мембран MPF-50, состав которого идентичен сшитому ПДМС-слою, составляет порядка 100 нм [10]. В работе [11] было предложено использовать в качестве селективного слоя сшитый полиуретан. Транспорт жидкой фазы через сплошной селективный слой полимерной мембраны осуществляется преимущественно по механизму растворения-диффузии, при этом разделение происходит за счет разницы в значениях сорбции и диффузии компонентов смеси [12].

Высокие значения набухания каучуков в органических растворителях способствуют высоким константам массопереноса через мембрану, но в то же самое время это имеет негативное влияние на механические свойства и селективность разделения. Варьированием степени сшивки высокопроницаемого силиконового каучука позволяет подбирать оптимальную комбинацию значений проницаемости и селективности получаемых нанофильтрационных мембран [3,4]. Также существенное ограничение подвижности макроцепей каучука возможно достичь и за счет введения наполнителя (например, цеолита), на поверхности которого возможна адсорбция молекул полимера (т.н. «физическая» сшивка) [13].

Хорошие механические и пленкообразующие свойства, высокая химическая и термическая стабильность низкопроницаемых полимерных стекол (например, полисульфоны, ароматические полиамиды и полиимиды; таблица 2.1.1) в широком круге органических растворителей позволяет создавать на их основе нанофильтрационные асимметричные мембраны с нанопористым селективным слоем методом инверсии фаз (осаждение в «плохом» растворителе). Для повышения устойчивости мембран в полярных апротонных растворителях (ДМФА, ДМСО, НМП, ТГФ и др.) предложено проводить дополнительную сшивку полимера в процессе формования мембраны или сразу после его окончания [14-16]. Стоит отметить, что в литературе наиболее чаще используемыми

полимерами данного класса являются два коммерческих ароматических полиимида Matrimid и Lenzing P84, соответственно [17].

Процесс разделение в таких мембранах осуществляется, прежде всего, в результате «ситового» механизма, который определяется соотношением размера молекул и пор селективного слоя мембраны. Компоненты раствора, сечение молекул которых превышает размер поры мембраны, задерживаются мембраной, что характеризуется коэффициентом задержания мембраны (данный параметр определяется разницей концентрации вещества в исходной смеси и пермеате, отнесенной к его концентрации в исходной смеси). Следует отметить, что выдерживание мембран в некоторых органических растворителях может приводить к необратимым изменениям в пористой структуре и морфологии селективного слоя, изменяя разделительные свойства наночистратационных мембран [18-21]. Также следует учитывать влияние взаимодействий между мембраной, растворителем и растворенным веществом, а также эффект сопряженности потоков компонентов разделяемой смеси.

Стеклообразные полимеры с высокой долей неотрелаксированного свободного объема могут рассматриваться в качестве перспективных мембранных материалов для наночистратации органических сред, как было ранее продемонстрировано на примере поли[1-триметилсилил-1-пропин]а (ПТМСП, таблица 2.1.1) [6-9]. ПТМСП является жесткоцепным полимером за счет наличия двойной связи в основной цепи и объемной боковой триметилсилильной группы, которые характеризуются рыхлой упаковкой макроцепей и, как следствие, наличие уникально высокой доли неотрелаксированного свободного объема (до 30%) и нанопористой структуры на уровне 1 нм. При этом нанопористая структура данного полимера самопроизвольно формируется в процессе получения сплошных мембран или при нанесении селективного нанопористого слоя композиционных мембран. Таким образом, в случае ПТМСП не требуется проводить подбор сложных условий формования, как в случае создания мембраны на основе низкопроницаемого стеклообразного полимера, требующих использование, как минимум, трехкомпонентных систем, состоящих из полимера, растворителя и осадителя. Стабильность ПТМСП в таких органических растворителях, как кетоны или спирты, позволяет рассматривать данный мембранный материал для создания на его основе чистратационных мембран, например, для процессов гидроформилирования или получения оксигенатов. При этом высокие значения неотрелаксированного свободного объема ПТМСП обеспечивают, как минимум, десятикратное превышение по проницаемости растворителя (этанол) по сравнению с силиконовым каучуком, который

часто применяется для создания тонкого селективного слоя нанофильтрационных мембран для органических сред [7,8].

Несмотря на высокую механическую стабильность и отсутствие набухания при контакте с растворителями, неорганические нанофильтрационные мембраны получили меньшее развитие по сравнению с легкодоступными и относительно дешевыми полимерными мембранами. Из литературы известны лишь лабораторные опыты с неорганическими мембранами [22-27]. В работах [22-25] с помощью золь-гель метода были получены кремне-циркониевые неорганические мембраны с варьируемой нанопористой структурой селективного слоя в диапазоне 0,8-5,0 нм, что позволяло достигать значения отсечения 200-2000 г/моль в органических растворителях и, таким образом, частично выделять высшие спирты (C_6, C_8 и C_{10}) и углеводороды (C_6, C_{10} и C_{15}) из этанола при температуре не выше 60°C и давлении до 30 атм. Неорганические мембраны для нанофильтрации органических сред могут быть получены путем модификации гидрофильных мембран на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{анатаз-TiO}_2$ с помощью прививки силильных групп, содержащих углеводородные радикалы различной длины (C_1 и C_8) [26,27]. Путем данной модификации удалось достичь значений отсечения 410 г/моль и проницаемости гексана $3 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм})$ для мембран « C_8 », а для мембран « C_1 » - показателей 650 г/моль и $5 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм})$, соответственно.

К сожалению, достаточно узкий ассортимент существующих промышленных мембран для процесса нанофильтрации органических сред не позволяет часто достигать требуемой комбинации параметров проницаемости и селективности, что ограничивает более широкое применение данной баромембранной технологии.

2.1.2. Нанофильтрация органических сред: области применения

Депарафинизация моторного масла. Снижение температуры застывания моторных масел может быть достигнуто за счет удаления растворенных парафинов. Для этих целей в промышленности широко применяется подходе депарафинизации растворителем (solvent dewaxing), суть которого заключается в том, что моторное масло смешивается со смесью органических растворителей с целью снижения вязкости раствора и далее охлаждается до низких температур (примерно -20°C). В результате выпавшие в осадок кристаллы парафина отделяются на барабанных фильтрах, и далее депарафинизированный раствор нагревается для последующей отгонки и рециркуляции органического растворителя в дистилляционной колонне. С целью снижения энергозатрат предложено применять нанофильтрацию в холодном контуре процесса для

концентрирования машинного масла перед дистилляцией с одновременным рециклом холодного проникшего через мембрану растворителя в линию перед барабанным фильтром (рисунок 2.1.1) [28-32].

В середине 1980-х годов компанией «Exxon Research and Engineering Co.» были запатентованы устойчивые в кетонах фильтрационные мембраны на основе ацетата целлюлозы [33,34], полиимида [35] и поликарбонатов [36] для решения задачи выделения органических растворителей (кетоны и их смеси с ароматическими углеводородами), используемых для депарафинизации моторных масел.

Позже компанией «Shell Oil Company» был получен патент на применение ограниченно набухающих в органических растворителях мембран на основе галогензамещенных полисилоксанов для отделения смеси толуола и метилэтилкетона от моторного масла [38]. В частности, применение на промышленной установке с мощностью по моторному маслу 300 тон/сутки блока мембранного разделения, укомплектованного композиционными мембранами на основе поли[3,3,3-трифторпропилметилсилоксан]а общей площадью 1400 м², позволило рециркулировать $\frac{3}{4}$ смеси метилэтилкетона и толуолом (1270 тон/сутки). При этом содержание моторного масла в возвращаемой смеси органических растворителей не превышала 1%.

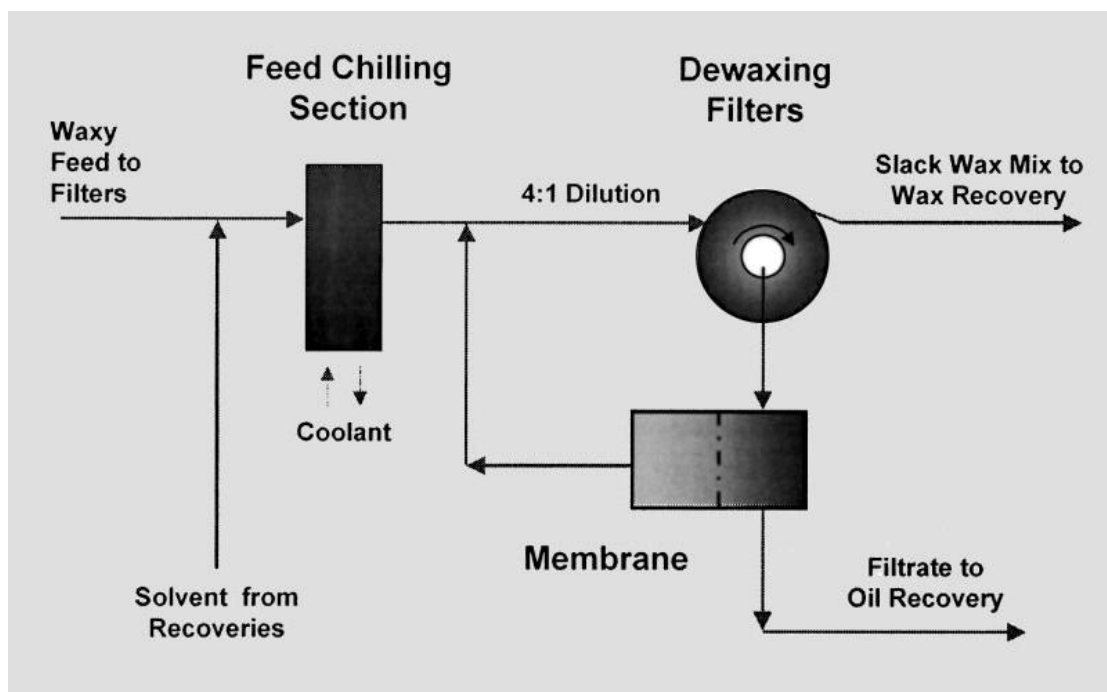


Рисунок 2.1.1. Схема интеграции мембранного наночелнофильтрационного блока выделения масла при низкой температуре в общий процесс депарафинизации машинного масла [37].

В начале 1990-х годов компанией «Техасо Инс.» был запатентован способ выделения метилэтилкетона и толуола из их смеси с депарафинизированным маслом с использованием мембран на основе сшитого полиимина [39] и полисилоксана [40,41]. Использование мембран на основе сшитого полисилоксана позволило достигнуть значений коэффициента задержания депарафинизированных масел на уровне 87% [40,41], что было значительно ниже аналогичных показателей, которые были достигнуты ранее другими компаниями.

Наиболее успешный подход, который позже был реализован в промышленности, разработан совместно компаниями «W. R. Grace & Co.-Conn.» и «Mobil Oil Corporation» в 1990-х годах, когда для процесса выделения смеси органических растворителей (метилэтилкетон и толуол) из их растворов с депарафинизированным машинным маслом при низких температурах использовались асимметричные полиимидные мембраны (мембранный материал – Matrimid 5218) [42-47]. Стоит отметить, что осуществление нанофильтрационного отделения органических растворителей от моторного масла и их возврата обратно в технологический цикл при низкой температуре позволяет значительно снизить энергозатраты по сравнению с другими технологическими схемами разделения [33-41].

Согласно опубликованным данным [48-51], демонстрационные испытания проводились в течение 16 месяцев на примере выделения смеси растворителей метилэтилкетон/толуол, в которых содержание машинного масла было на уровне 20%, общим объемом 600 м³/сутки. Разделения осуществлялось с помощью 36 спиральных модуля с полиимидными мембранами при давлении 41 атм. и температуре -10°C. В течение этого промежутка времени мембраны обеспечивали стабильно высокие значения селективности разделения на уровне 95%, достигая снижения содержания машинного масла в очищенной смеси метилэтилкетон/толуол до значений ниже 1 масс.%. Снижение массопереноса через мембраны в ходе испытаний оказалось приемлемым: в зависимости от типа фракции начальные значения составляли 6-8 м³/ч, конечные – 2,7-4,0 м³/ч [48,49,51].

По итогам демонстрационных испытаний, в 1998 году был запущен промышленный мембранный процесс предварительного концентрирования депарафинизированного машинного масла с выделением и возвратом смеси растворителей при пониженных температурах («Mobil Beaumont Refinery»; Техас, США). Мощность по загрузке исходной смеси составила 11500 м³/сутки [48-51]. В течение первых 14 месяцев эксплуатации мембран их производительность уменьшилась в два раза при сохранении остаточного

содержание моторного масла в пермеате на исходном уровне (0,2-0,8 масс.% в зависимости от вида моторного масла). При этом рециркуляция растворителей при пониженных температурах составило 25-50%.

Оптимизация промышленного процесса депарафинизации машинного масла с применением мембранного блока выделения (MAX-DEWAX процесс) позволила увеличить производительность установки по маслу на 25% и снизить снижение парафинов на 3-5 масс.%. Это дало возможность снизить энергозатрат на единицу выпускаемой продукции на 20%, увеличить годовую прибыль на 6,1 миллион долларов США и вернуть инвестиции менее чем за 1 год. За разработку и внедрение технологии нанофильтрационной рециркуляции органических растворителей в процессе депарафинизации машинного масла компаниям «Exxon Mobil Corporation» и «W.R.Grace» была присуждена награда «The Kirkpatrick Chemical Engineering Honor Award», которая является одной из наиболее престижных мировых награда в области промышленности [1].

Гомогенный катализ. В каталитических процессах основного органического, нефтехимического и тонкого органического синтеза в качестве катализаторов используются координационные металлоорганические соединения на базе дорогостоящих переходных металлов (Ru, Pd, Rh, Pt и др.). К процессам такого рода относится большая часть превращений, протекающих с участием монооксида углерода (гидрокарбоксилирование, гидроформилирование, гидрокарбоалкокксилирование, карбонилирование), ряд процессов алкоголиза, гидрирования, гидросилилирования, гидроцианирования и др. Данные процессы могут быть эффективно реализованы при наличии стадии выделения гомогенного катализатора из реакционной смеси для последующего возврата в химический реактор. Часто стадия разделения пост-реакционной смеси сопряжена с высокими капитальными и эксплуатационными затратами. Так, например, в технологии оксосинтеза бутиловых спиртов с гомогенным кобальтовым катализатором (условия синтеза: 270-300 атм., 120-160°C) стадия выделения и рецикла гомогенного катализатора составляет существенную долю всех затрат [52].

Следует отметить, что стадия выделения катализатора зачастую является фактором, сдерживающим коммерциализацию новых разработок, что относится, в частности, к процессам оксосинтеза высших жирных спиртов (>C₆) и их функционалзамещенных производных с катализаторами на основе родия. Данные каталитические системы демонстрируют высокую активность и селективность в каталитической реакции и обеспечивают протекание процесса в мягких условиях (15-17 атм., 90-100°C [53,54]). При этом на стадии отделения от продуктов реакции эти каталитические системы

претерпевают частичную или полную дезактивацию [55]. Единственным способом организации технологии гомогенно-каталитического процесса с металлокомплексным катализатором и/или увеличения срока службы катализатора является выделение катализатора из реакционной смеси и рециркуляция в активной форме в реактор.

В литературе предлагается несколько основных направлений по решению проблемы выделения и возвращения в реакционный цикл гомогенных катализаторов [56-59]. Все они предполагают создание системы «реакционная среда + гомогенный катализатор», которая адаптирована к одному из основных существующих в промышленности методов разделения реакционной смеси - дистилляция, декантация или экстракция.

а) Мультифазные системы. Данный подход заключается в том, что катализатор и продукты реакции растворимы в разных жидких фазах, поэтому их отделение друг от друга после завершения реакции может быть осуществлено методом декантации. Технологии Ruhrchemie/Rhône-Poulenc (гидроформилирование пропилена) и Kuragay (гидроформилирование аллилового спирта) служат примерами промышленных крупнотоннажных процессов, использующих двухфазные системы вода/органическая фаза [60,61]. В SHOP процессе (Shell) синтез олефинов осуществляется с использованием неводных двухфазных систем [62]. При этом мультифазные системы характеризуются пониженными скоростями превращения в результате того, что субстрат и продукты реакции ограничено или малорастворимы в фазе, в которой растворим каталитический комплекс. В отличие от этого, иммобилизация катализаторов в водной фазе (SAPS) [63], где применяются катализаторы на основе металлоорганических комплексов, растворенных в тонком слое воды, нанесенного на поверхность гидрофильной подложки (оксид кремния и т.п.), делает возможным реализацию каталитической реакции на разделе водной и органической фаз, при этом растворимость субстрата в водной фазе не оказывает влияния на активность гомогенного катализатора [166].

б) Сшивка каталитически активного комплекса с нерастворимой подложкой. Стадия отделения гомогенного катализатора может быть упрощена за счет его химической сшивки с нерастворимыми носителями-частицами [65]. В то же самое время, прививка каталитических комплексов на поверхности носителя приводит к снижению активности катализатора за счет меньшей доступности активных центров для молекул субстрата, а также его постепенной дезактивации во времени вследствие обрыва химических связей и уноса его фрагментов (эффект «личинга»).

г) Сшивка каталитически активного комплекса с растворимой подложкой. Прививка каталитически активного комплекса к растворимой подложке (олигомеры, полимеры,

дендримеры) позволяет достигать равномерного распределения катализатора в реакционной среде и, таким образом, повышать эффективность проведения процесса в сравнении с применением нерастворимых носителей [66]. Такие каталитические комплексы за счет своих относительно больших размеров могут быть выделены с помощью баромембранных процессов, как, например, ультрафильтрация и нанофильтрации. Не смотря на то, что данный подход активно исследуется в мире, в то же самое время он пока не реализован в промышленности.

д) *Нанофильтрация реакционных смесей.* С учетом того, что молекулярная масса гомогенного катализатора на основе переходных металлов чаще всего превышает 500-600 г/моль, то он может быть напрямую отделен от продуктов реакции с помощью процесса нанофильтрации. Таким образом, это позволяет использовать каталитически активный комплекс без его модификации (прививка к подложке и др.), достигая максимальных значений скорости реакции и селективности.

На рисунке 2.1.2 представлена схема комбинирования реактора с последующей стадией нанофильтрационного выделения гомогенного катализатора, позволяющей возвращать гомогенный катализатор в активной форме обратно в химический реактор для последующего использования. Нанофильтрационное выделение катализатора может реализовываться одновременно с протеканием химической реакции (непрерывный режим) либо после ее завершения (периодический режим). Так как гомогенный катализатор, который часто представляет собой термолабильное соединение, задерживается мембраной и уже практически отсутствует в пермеате (жидкая фаза, прошедшая через мембрану), то дальнейшее разделение реакционной смеси может быть осуществлено с помощью дистилляции.

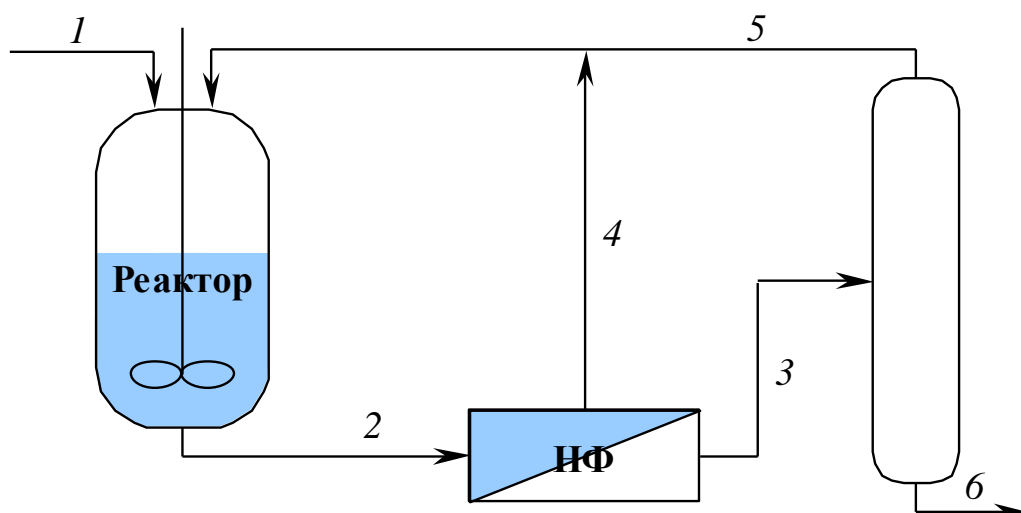


Рисунок 2.1.2. Принципиальная схема интеграции блока нанофильтрационного разделения в процесс органического синтеза на основе гомогенного катализа: 1 –

субстрат, 2 – реакционная смесь, 3 – пермеат, обогащенный по целевому продукту, 4 – ретенант, обогащенный по катализатору, 5 – смесь субстрата и растворителя, 6 – целевой продукт.

В то же самое время, осуществление процесса нанофильтрационного отделения гомогенного катализатора в непрерывном режиме обладает рядом ограничений. Так, например, в случае низких значений скоростей превращения и степени конверсии значительная часть субстрата будет выводиться через нанофильтрационную мембрану из реакционного цикла вместе с продуктами реакции из-за их сопоставимых размеров. Для повышения эффективности всего процесса, стадия нанофильтрационного разделения должна осуществляться при тех же условиях, при которых протекает сама химическая реакция. Это, в свою очередь, может существенно ограничить спектр мембранных материалов, которые будут устойчивы в выбранных органических растворителях при определенных давлении и температуре.

Исследования по мембранному выделению гомогенных катализаторов начались в 1950-е годы. В 1959 году компанией «The American Oil Company» был получен патент на применение обратноосмотических мембран на основе полиэтилена для выделения кислотных катализаторов конверсии углеводов [67].

В 1993 году компания «Membrane Products Kiryat Weitzman Ltd.» запатентовала мембраны серии MPF с селективным слоем на основе силиконовых каучуков для отделения катализаторов, металлоорганических соединений, красителей, масел и других соединений из органических растворителей [68,69]. Так, было исследовано применение нанофильтрационных мембран MPF-50 для отделения гомогенных родиевых катализаторов и фосфорорганических лигандов в реакции селективного синтеза энантиомерных альдегидов [70]. Применение трехступенчатого каскадного разделения с использованием мембран MPF-50 позволило снизить концентрацию катализатора в пост-реакционной смеси с 389,3 до 5,6 р.р.м. В 1997 году компанией «Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation» был получен патент на мембранный способ выделения и рециркуляции гомогенных катализаторов [71]. Интересно отметить, что для выделения катализатора использовались модули спирального типа на основе мембраны MPF-50, которые позволили достичь относительно высокие коэффициенты задержания родиевого катализатора на уровне 92,8% при транс-мембранном давлении 27,5 атм.

В работе [72] было проведено моделирование интегрированной схемы, включающий химический реактор и блок нанофильтрационного выделения на базе гидрофобной мембраны MPF-60 (производитель «Kiryat Weizmann Ltd.») с показателем отсека по молекулярным массам на уровне 400 г/моль. Так, было найдено, что для некоторых химических реакций тонкого органического синтеза, в которых задействованы молекулы субстратов и продуктов реакций определенного размера, использование блока нанофильтрационного разделения в непрерывном режиме эксплуатации приводит к существенному увеличению селективности и выхода продукта реакции, снизить требуемое время протекания реакции.

В 2001 году была экспериментально подтверждена эффективность совместной эксплуатации химического реактора с блоком нанофильтрационного выделения катализатора в непрерывном режиме. В качестве примера использовались реакции энантиоселективного гидрирования диметилитаконата и метил-2-ацетидакрилата в метаноле при давлении 10 атм. и температуре 35-37°C в присутствии гомогенных катализаторов Ru-BINAP (929 г/моль) и Rh-EtDUPHOS (723 г/моль), соответственно [73]. Движущая сила процесса разделения создавалась водородом – одним из субстратов данной реакции. Также, как и в работе по теоретическому исследованию эффективности нанофильтрации [72], разделение реакционной смеси проводилось с помощью мембран MPF-60 (производитель «Koch International B.V.»; отсека 400 г/моль), что позволило достигнуть значения задержания данных катализаторов на уровне 97-98%. Более того, авторами была доказана возможность осуществления нанофильтрационного выделения и рециркулирования металлоорганического катализатора в активной форме за счет достижения стабильно высоких значений выхода целевого энантиомера даже после 10 последовательных рециклов реакция+разделение. Незначительное падение степени конверсии во времени авторы объясняют, частичным переносом гомогенного катализатора в пермеат, так как значения коэффициента задержания были на уровне 97-98%. Такое комбинирование химического реактора с нанофильтрационным блоком позволило авторам достигнуть значения числа оборотов катализаторов Ru-BINAP и Rh-EtDUPHOS 1950 и 930, соответственно.

Позднее в работе [74] была продемонстрирована возможность полунепрерывного режима мембранного выделения гомогенного катализатора реакции Хека, которая является единственным одностадийным процессом арилирования олефинов. После завершения реакции арилирования, гомогенный катализатор концентрировался в исходной смеси с помощью асимметричных полиимидных мембран (производитель «W.R.

Grace & Co.») при давлении 30 атм. В результате были получены следующие величины потоков и коэффициентов задержания катализатора: 32,3 л/(м²·ч) и 90% (этилацетат/ацетон), 11,3 л/(м²·ч) и 96% (метилтретбутиловый эфир), 45,8 л/(м²·ч) и 96% (тетрагидрофуран). Было отмечено, что наибольшие скорости превращения были достигнуты, когда в качестве растворителя использовалась смесь этилацетата с ацетоном. При этом число оборотов катализатора практически не изменялось при смене типа растворителя и достигало значений порядка 1200 после 5 рециклов реакция+отделение.

В работе [75] было продемонстрировано, что нанофильтрационный способ выделения может быть также применен и к катализаторам межфазного переноса на примере превращения бромистого гептила (179 г/моль) в йодистый гептил (226 г/моль) в двухфазной системе вода-толуол, где в качестве гомогенного катализатора использовался бромистый тетрабутиламмония (растворимость в толуоле 1,6 г/л) или бромистый тетраоктиламмония (растворимость в толуоле – 380 г/л). В данной работе было проведено систематическое исследование нанофильтрационного разделения неводных сред с использованием представительного ряда промышленных нанофильтрационных мембран (MPF-50, Desal-5 и STARMEM 120, 122 и 240). В качестве сравнения были использованы сплошные пленки толщиной 600 мкм на основе силиконовой резины и EPDM (тройной сополимер этилена, пропилена и диена).

На основе полученных данных было показано [75], что все образцы мембран за исключением резиновых пленок демонстрируют первоначальное снижение транспортных характеристик даже в случае чистого растворителя, что объясняется эффектом частичного уплотнения мембран под действием высокого давления («membrane compaction»). Введение катализатора (0,05 М) приводит к снижению значений потока через мембрану на 20-65%. Данные производителя по селективности нанофильтрационных мембран может не соответствовать экспериментальным значениям при переходе к другому типу органического растворителя и/или растворенного вещества. Наибольшие значения производительности и селективности были достигнуты в случае использования мембран серии STARMEM в толуоле. В результате проведения трех циклов реакция+выделение была продемонстрирована эффективность применения нанофильтрационного разделения для рециркуляции катализатора межфазного переноса; так, например, с помощью мембран STARMEM 122 (коэффициент задержания >99%) удалось достичь одинаковой степени превращения за одно и то же время проведения реакции без дополнительного ввода свежего катализатора. При этом продукт реакции выводился из реакционной смеси с пермеатом мембрану за счет низких значений коэффициента задержания (22%).

В работе [76] также были исследованы промышленные нанофильтрационные мембраны Desal-5, MPF-50 м серии STARMEM для выделения катализатора Вилкинсона, катализатора Якобсена и палладийсодержащего катализатора Pd-BINAP (рисунок 2.1.3.). В работе были дихлорметан, тетрагидрофуран и этилацетат – растворители, часто используемые в органическом синтезе. Как и ранее [75], в данной работе было продемонстрировано, что для решения задачи выделения катализатора из раствора в сложном эфире (этилацетат) лучше всего подходят нанофильтрационные мембраны STARMEM. В то же самое время они неустойчивы или являются барьерными/низкопроницаемыми материалами в среде таких растворителей, как дихлорметан или тетрагидрофуран (в данных растворителях лучшие транспортные характеристики показали мембраны Desal 5 и MPF-50, соответственно).

В работе [77] было проведено сравнение эффективности нанофильтрационного выделения (мембрана STARMEM 122) катализатора межфазного переноса (546 г/моль; растворитель - 50/50 этилацетат/ацетон) и катализатора Хека (749 г/моль; растворитель - толуол). При выделении катализатора межфазного переноса была достигнута одинаково высокая селективность задержания (выше 99%), и число оборотов катализатора составило 28 после 2 рециклов. При выделении катализатора Хека было обнаружено четырехкратное уменьшение скорости химической реакции по завершении четвертного цикла реакция+выделение при достигнутом числе оборотов катализатора 1220 (за сутки). Полученные данные были интерпретированы с точки зрения разрушения каталитического комплекса с образованием фрагментов меньшей молекулярной массы (вплоть до образования палладиевой черни), которые хуже задерживались мембраной и, как следствие, выводились из реакционной смеси.

В синтезе *транс*-стильбена в растворе ТГФ/вода в присутствии этого же гомогенного катализатора (60°C), использование нанофильтрационных мембран не позволило достичь высокой эффективности процесса из-за четырехкратного падения скорости реакции и осаждения палладиевой черни [77]. Так, с помощью мембран STARMEM 122 (30 атм., 20°C) удалось реализовать 6 рециклов катализатора, при числе оборотов катализатора 689 за 120 часов. Лучшие результаты были достигнуты при использовании гомогенного катализатора Pd(OAc)₂·[PPh₄]Br. Переход от смеси ТГФ/вода к ацетонитрилу позволил также увеличить термостабильность катализатора (реакция проводилась при 160°C), а также снизить образования палладиевой черни. В результате при дальнейших рециклах катализатора не наблюдалось столького резкого снижения скорости химической реакции. Так, например, с использованием мембран MPF-60,

устойчивых в среде ацетонитрила, в ходе 10 рециклов удалось достичь высоких значений числа оборотов катализатора Хека 1062 за общее время 46 часов. Интересно отметить, что в первом цикле скорость химической реакции была ниже, чем в последующих циклах, что объяснялось замедленностью процесса образования каталитического комплекса $\text{Pd}(\text{OAc})_2 \cdot [\text{PPh}_4]\text{Br}$ непосредственно в реакционной среде [78].

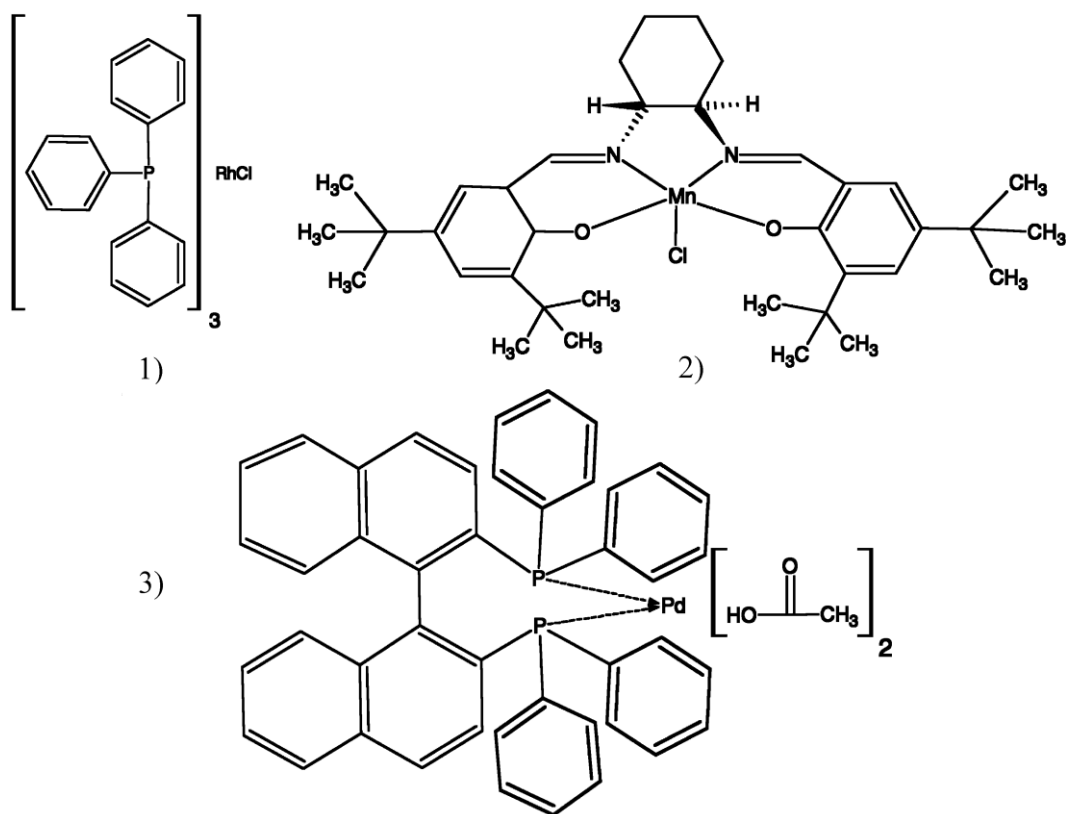


Рисунок 2.1.3. Металлоорганические гомогенные катализаторы: 1) катализатор Вилкинсона (925 г/моль, реакции гидрирования и восстановления), 2) катализатор Якобсена (622 г/моль, реакции хирального эпоксицирования) и 3) катализатор Pd-BINAP (849 г/моль, реакции асимметричного С-С присоединения) [76].

Как было показано выше, оптимальная комбинация компонентов реакционной среды (гомогенный катализатор, органический растворитель) и последующей стадии выделения (наночисточная мембрана) позволяет решить одну из главных проблем гомогенного катализа – эффективное выделение и рециркуляция гомогенного катализатора. В результате, это дает возможность рассматривать практическое применение гомогенного катализа для более широкого круга процессов, для которых ранее это не представлялось целесообразным. Комбинация реакторного блока с последующим наночисточным выделением катализатора представляет собой одно из активно развивающихся

междисциплинарных направлений в нефтехимии и мембранной науке и технологии благодаря возможности уменьшения расхода гомогенного катализатора и, как результат, снижения себестоимости целевого продукта, а также существенного снижения содержания катализатора в реакционной смеси после наночистки, что представляет интерес, например, для фармацевтики.

Выделение ионных жидкостей. Ионные жидкости (ionic liquids) представляют собой класс нелетучих органических солей (например, рисунок 2.1.4), для которых температура плавления обычно ниже комнатной температуры. Ионные жидкости рассматриваются в качестве нового поколения экологически безопасных растворителей [79,80]. В частности, наличие широкого круга ионных жидкостей, плохо смешивающихся с водой и/или органическими растворителями, но являющимися хорошими растворителями для гомогенных катализаторов, позволяет рассматривать данный класс соединений в качестве перспективных растворителей для гомогенного катализа. Так, например, при использовании ионных жидкостей становится возможным использовать органический растворитель в качестве несмешивающейся фазы, в результате чего гомогенный катализатор остается в среде ионной жидкости, а продукты реакции концентрируются в органической фазе. Наряду с этим, ионные жидкости представляют собой полярные некоординирующие растворители за счет неполной координации ионов органических солей. В результате, гомогенный катализатор в ряде ионных жидкостей может демонстрировать повышенную стабильность, эффективность и селективность за счет отсутствия или незначительной сольватации его активного центра, что позволяет его использовать без какой-либо дополнительной модификации.

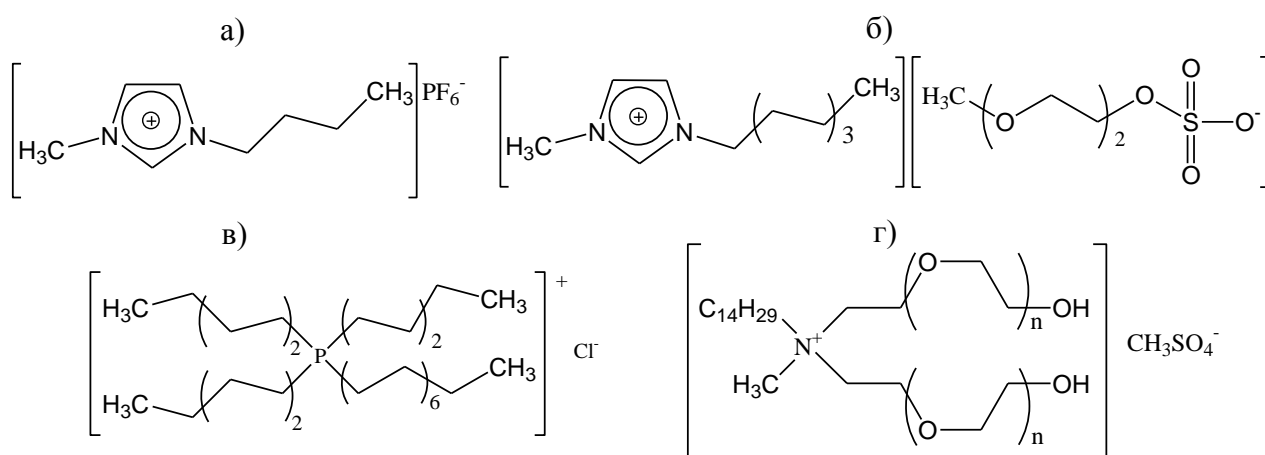


Рисунок 2.1.4. Некоторые ионные жидкости: а) [BMIM]PF₆ (284 г/моль), б) CYPHOS IL 101 (519 г/моль), в) ECOENG 48M (395 г/моль) и г) ECOENG 500 (868 г/моль) [81].

Несмотря на описанные выше преимущества, ионные жидкости частично растворяются в водных и органических средах, что делает необходимым поиск решений по их выделению из пост-реакционной смеси с учетом высокой стоимости данных соединений. В литературе представлен ряд работ по совместному выделению ионной жидкости и гомогенного катализатора из смеси с продуктами реакции и органическим растворителем [81-83]. Так, для выделения ионных жидкостей, представленных на рисунке 2.1.4, из раствора в метаноле, толуоле или этилацетате использовались нанофильтрационные мембраны STARMEM с отсечением по молекулярным массам 200-400 г/моль [81] (30°C, 30-50 атм.). Было показано, что мембраны STARMEM 120 и 122 демонстрируют коэффициенты задержания ионных жидкостей CYPHOS IL 101 и ECOENG500 в метаноле и этилацетате выше 95% (проточный режим), в толуоле – порядка 80-90%.

В работе [82] была изучена возможность нанофильтрационного выделения 4-ацетил-бифенила, являющегося продуктом реакции Сузуки, и этилацетата из пост-реакционной смеси с применением мембран STARMEM 122. Реакция проводилась в смеси этилацетата с ионной жидкостью (50:50) с целью снижения вязкости системы и, как результат, увеличению скорости реакции и массопереноса. С другой стороны, добавление ионной жидкости позволило увеличить стабильность палладийсодержащего гомогенного катализатора, что привело к снижению суммарной потери катализатора в ходе нескольких рециклов с 73,4% до 15,9%. В случае с ионной жидкостью CYPHOS 101 удалось достичь минимальной потери катализатора, выхода конечного продукта на уровне выше >60% и значения числа оборотов катализатора выше 5000 ходе 12 рециклов. При проведении реакции гидрирования в среде CYPHOS 101/метанол также были достигнуты высокие значения выхода целевого продукта на уровне 80% и энантиоселективностью выше 95% в каждом цикле. При использовании мембраны STARMEM 122, коэффициент задержания катализатора Ru-BINAP было выше 95%, а аналогичный показатель для CYPHOS 101 – выше 92% [83]. Таким образом, приведенные выше примеры показывают, что нанофильтрация органических сред позволяет выделять не только достаточно крупные растворенные вещества (например, каталитически активный комплекс), но и одновременно другие компоненты реакционной смеси (ионные жидкости), обеспечивая дополнительную степень свободы в технологической схеме всего процесса.

Замена растворителей в многостадийных органических синтезах. Как известно, получение большинства фармацевтических препаратов осуществляется в ходе многостадийного органического синтеза, при этом часто отдельные стадии синтеза

осуществляются в разных органических растворителях. Традиционно задача замены одного растворителя на другой решается вакуумной дистилляцией, когда после отгонки большей части растворителя остаток разбавляется вторым растворителем и этот процесс повторяется до тех пор, пока не будут достигнуты требуемые значения по остаточной концентрации первого растворителя в смеси. В то же самое время, применение дистилляции может быть ограничено рядом случаев, включая:

- температура кипения первого растворителя выше, чем второго;
- образование азеотропа двумя растворителями;
- интермедиат представляет собой термолабильное соединение (особенно актуально для фармацевтической промышленности).

Альтернативным решением проблемы замены растворителя может являться нанофильтрация органических сред в случае, если промежуточные продукты имеют большие по размерам молекулы по сравнению с молекулами растворителей ([рисунок 2.1.5](#)). Процесс замещения первого растворителя на второй проходит в процессе фильтрации – исходный раствор концентрируется, при этом растворенный интермедиат задерживается мембраной, далее добавляется второй растворитель, и получившийся раствор повторно фильтруется. Стадии разбавления и фильтрации могут повторяться с целью снижения остаточной концентрации первого растворителя до требуемого уровня. Отсутствие фазовых переходов при нанофильтрационном разделении обеспечивает определенные преимущества этой технологии по сравнению с дистилляцией.

В работах [\[84-86\]](#) была экспериментально продемонстрированы возможности нанофильтрационного замещения круга органических растворителей. С помощью мембран STARMEM 122 и MPF-50 был успешно замещен толуол на метанол и метанол на этилацетат в растворах гомогенных катализаторов TBABr (322 г/моль) или TOABr (546 г/моль). С помощью мембран STARMEM 122 (отсечение 220 г/моль) остаточное содержание толуола в метаноле составляло не выше 0,3% и метанола в этилацетате не выше 0,4% после 5 циклов фильтрации+разбавления, при незначительной потере катализатора вследствие высоких значений коэффициента задержания: TBABr >99,5%, TOABr >99,9%. Использование более производительной мембраны MPF-50 (отсечение 700 г/моль) позволило быстрее снизить содержание метанола в этилацетате до уровня 0,9%, при этом потери катализатора TBABr оказались существенно выше (значение коэффициента задержания падало с 94,1% до 79,4%). Стоит отметить, что на каждой стадии фильтрации степень отбора раствора составляла 90% от начального объема.

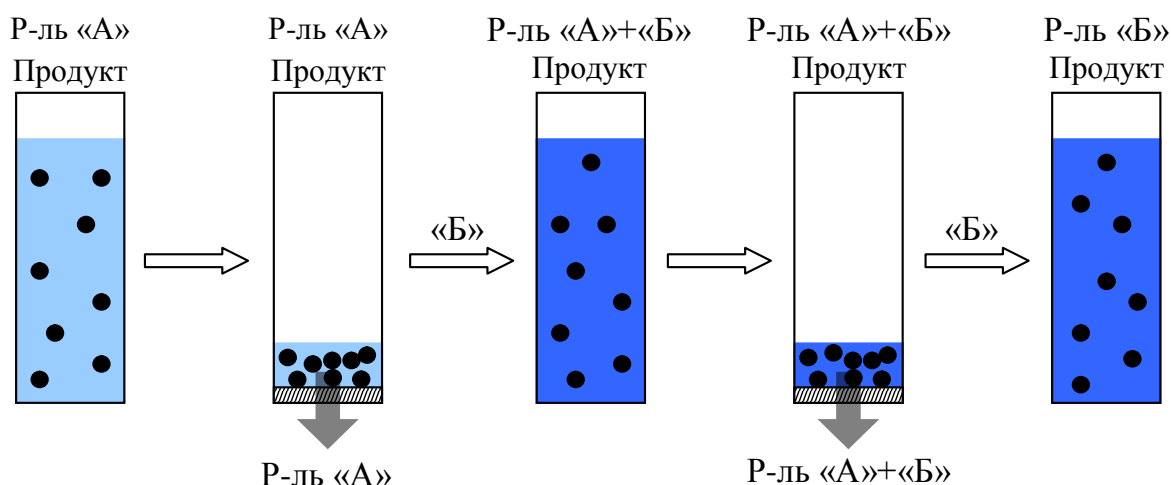


Рисунок 2.1.5. Принцип нанофильтрационного способа замещения растворителя «А» растворителем «Б» без потери целевого продукта («продукт»).

В работе [86] изучался процесс нанофильтрационного замещения этилацетата на метанол на примере модельной смеси с использованием мембран MPF-50 и MPF-60. В качестве модельного растворенного вещества был взят эритромицин (734 г/моль). В ходе трех циклов фильтрации (степень отбора раствора составляла 40%) и разбавления содержание этилацетата в конечном растворе составила 4%. В обоих случаях мембраны показали достаточно высокие значения коэффициенты задержания эритромицина: 87% (MPF-50) и 96% (MPF-60).

Разделение систем масло-растворитель. Нанофильтрация рассматривается как весьма перспективная технология для частичного удаления растворителя и концентрирования масел растительного происхождения перед финишной очисткой продукта дистилляцией. Уже в ранних исследованиях [87,88] была продемонстрирована эффективность использования гибридных баромембранных технологий для выделения органических растворителей, используемых в процессе производства растительного масла. Так, согласно сделанным оценкам, внедрение данных технологий позволит достигать ежегодной экономии энергии на уровне $2.1 \cdot 10^{12}$ Дж. В то же самое время, существующие на тот момент ультрафильтрационные и обратноосмотические мембраны не обладали достаточной производительностью, селективностью и стабильностью в среде органических растворителей (например, гексан), используемых для экстракции растительных масел [88].

В 1996 году немецкой организацией «GKSS» было запатентовано применение композиционных мембран с селективным слоем на основе сшитого ПДМС. В примерах были приведены данные по нанофильтрационному выделению гексана из его раствора с

кукурузным маслом [89]. За счет химической сшивки ПДМС слоя под действием радиационного облучения удалось снизить степень набухания силиконового материала и, как результат, увеличить коэффициент задержания масла с 66 до 90% при незначительном снижении значений проницаемости (~20%).

Позднее в работе [90] было исследовано применение лабораторных образцов нанофильтрационных мембран с селективным ПДМС слоем для выделения гексана из его раствора с подсолнечным маслом. Композиционные мембраны с толщиной селективного слоя 2 мкм показали стабильные разделительные характеристики для % смеси подсолнечного масла с гексаном (общий поток 12 л/м²·ч, коэффициент задержания от 90%) в течение четырехдневных испытаний. При этом эффективность использования баромембранных процессов лимитируется осмотическим давлением, которое составляло 4,3 атм в процессе фильтрации 30% раствора масла в гексане при комнатной температуре. Таким образом, нанофильтрация органических сред может эффективно использоваться на стадии предконцентрирования раствора растительного масла в растворителе. Увеличение значения коэффициента задержания растительного масла с ростом давления было интерпретировано таким образом, что рост трансмембранного давления оказывает большее влияние на поток растворителя по сравнению с более объемными по размеру молекулами масла.

Принимая во внимание, что основным компонентом растительных масел являются ряд триглицеридов, то они часто в исследованиях используются в качестве модельных соединений. Так, в работе [91] было изучено применение процесса нанофильтрации для выделения ряда триглицеридов из их раствора в гексане (0,5 г/л) с помощью коммерческих мембран Membrane D с селективным слоем на основе ПДМС. Коэффициенты задержания триглицеридов увеличивались с ростом их молекулярной массы. При этом проницаемость чистого гексана через мембрану Membrane D при 45°C составляет 6,2 л/(м²·ч·атм), а отсечение по молекулярной массе – в области 900 г/моль [92].

Учитывая тот факт, что спирты (например, этиловый спирт) представляют собой более экологически безопасную альтернативу при экстракции масла и других компонентов растительного сырья, замена гексана на растворители класса спирты позволяет использовать большее количество коммерчески доступных нанофильтрационных мембран, включая мембран, используемые для водоподготовки и водоочистки. В работе [93] успешно применялись полиамидные мембраны Desal DK, TFC-SR1 и TFC-SR2 для концентрирования кукурузного масла в этаноле с 5 до 100 г/л.

Дополнительно к решению задачи выделения органических растворителей, нанофильтрация позволяет также удалять свободные жирные кислоты из растительного масла [94-101]. Первый подход заключается в том, что в процессе концентрирования растительного масла идет частичное удаление жирных кислот за счет их прохождения через мембрану с растворителем-экстрагентом [94]. Второй подход основывается на том, что с введением специфического органического растворителя (ацетон) в растительное масло увеличивается проницаемость свободных жирных кислот по сравнению с триглицеридами [95,96]. Третий метод базируется на предварительной экстракции жирных кислот спиртами (метанол и др.) с последующим нанофильтрационной рециркуляцией растворителя-экстрагента [97,98]. Четвертый способ представляет собой прямое разделение триглицеридов от свободных жирных кислот с помощью нанофильтрации без добавления органических растворителей [96,99].

В работе [101] была проведена оценка, согласно которой применение процесса нанофильтрации органических сред при производстве рапсового и соевого масел в Европейском Союзе может сократить выбросы органических растворителей на 95% (с 20000 до 1000 тонн в год). Таким образом, применение данной баромембранной технологии на стадии отделения растворителя в процессе производства растительных масел позволит увеличить не только энергоэффективность, но и улучшить экологичность всего процесса.

Очистка топлива. Еще одной перспективной областью применения нанофильтрации органических сред является очистка топлива (бензин, авиационный керосин, дизельное топливо) от нежелательных примесей, приводящих к сокращению ресурса двигателей и увеличению расхода топлива за счет образования отложений на внутренних поверхностях узлов и агрегатов. К таким примесям относятся, в первую очередь, органометаллические соединения (например, на основе железа или меди), сероорганика (меркаптаны и др.) и полиароматические соединения. Традиционным способом предотвращения такого рода отложений является добавка детергентов, что приводит к увеличению стоимости топлива и не всегда является эффективным решением.

В работах [102-105] предложено использовать мембраны на основе сшитых силоксановых каучуков (например, ПДМС) для удаления данных нежелательных примесей, включая воду. Так, в 1992 году был запатентован способ очистки углеводородного сырья от примесей [102], где авторам удалось снизить общую концентрацию металлов (железо и медь) с 174 до 74 p.p.b и содержание воды на 26% в керосиновой фракции (120-250°C) путем фильтрации через композиционную мембрану с

селективным слоем из сшитого ПДМС при 25°C и 25 атм. Немаловажным результатом является то, что в процессе нанофильтрации основные компоненты топлива проходят через мембрану, а высокомолекулярные примеси задерживаются (содержание углеводородов C₁₅-C₃₀ было снижено в 7,5 раз) [103].

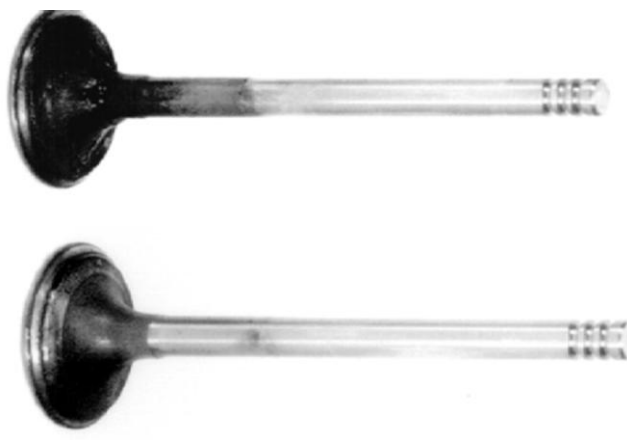


Рисунок 2.1.6. Внешний вид входного клапана двигателя внутреннего сгорания для стандартного бензина (верх) и бензина после мембранной очистки (низ) [105].

В последующих работах [104,105] было показано, что на селективность выделения примесей из углеводородного сырья оказывает влияние значение набухания мембраны, геометрия и размер удаляемого компонента. Ходовые испытания двигателя внутреннего сгорания показали, что в случае бензина, прошедшего нанофильтрационную очистку, наблюдались значительно меньшие отложения на внутренних узлах агрегата (рисунок 2.1.6) [105].

Как было показано выше, нанофильтрация органических сред среди других известных методов разделения (ультрафильтрация, обратный осмос и др.) являет собой перспективную малоэнергоёмкую технологию, позволяющую решать многие разделительные задачи. К настоящему времени наибольшее применение нанофильтрация приобретает в нефтехимической, химической и пищевой промышленности. В то же самое время, анализ существующих мембранных материалов и мембран на их основе демонстрирует, что развитие данной области пока сдерживается довольно узкой номенклатурой коммерческих нанофильтрационных мембран, устойчивых в широком круге органических растворителей. Довольно часто для решения существующих задач разделения органических смесей используются нанофильтрационные и обратноосмотические мембраны, разработанные для водных сред с возможной их модификацией. Таким образом, это делает актуальным поиск новых мембранных

материалов и создание на их основе перспективных мембран для процесса нанофильтрации органических/неводных сред.

2.1.3. Разделение водно-органических смесей

Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая отрасли России в последние годы энергично развиваются. Естественно, что при росте мощностей будут увеличиваться и объемы сточных вод, подлежащих очистке. Среди мембранных процессов, помимо уже применяемых микро- и ультрафильтрации, активно исследуются обратный осмос, электродиализ и нанофильтрация.

К сожалению, существующие сегодня нанофильтрационные мембраны, высокоэффективные в процессах обессоливания, продемонстрировали пониженные значения задержания для больших по размерам органических соединений [106-116]. Необходимость достижения высоких требований по содержанию примесей в очищенной воде для различных нужд дало толчок к проведению исследований по изучению взаимодействия растворенных веществ с разделяемой мембраной, а также выявления факторов, влияющих на разделительные характеристики. Результатом проведенных исследований стало обобщение ключевых параметров, которые могут оказывать влияние на селективность процесса, а именно [106]:

Растворенное

вещество: Молекулярная масса (M), молекулярные размеры (длина и ширина), гидрофобность/гидрофильность (pK_{ow}), константа диссоциации (pK_a), коэффициент диффузии (D).

Мембрана: Параметр отсечения, размер пор, поверхностный заряд (ζ -потенциал), гидрофобность/гидрофильность (угол смачивания), морфология поверхности.

Водная среда: Ионная сила и жесткость раствора, pH, присутствие примесей.

Для минимизации отложений на мембране и увеличения задержания солей, большинство существующих сегодня нанофильтрационных мембран для водных сред несут отрицательный поверхностный заряд за счет депротонизации функциональных групп. Таким образом, при рассмотрении процесса отсечения растворенных веществ следует учитывать электростатические взаимодействия. Действительно, литературные данные свидетельствуют о более высоких значениях коэффициентов задержания для органических кислот и наоборот – снижение селективности разделения для органических

оснований, по сравнению с нейтральными соединениями [106,107,113]. При этом изменение заряда на поверхности мембраны и степени диссоциации органических оснований или кислот напрямую влияют на наличие электростатических взаимодействий в системе. Это может быть продемонстрировано на примере выделения уксусной кислоты (ММ=60 г/моль) или *b*-резорциловой кислоты (ММ=154 г/моль) в широком интервале рН с помощью промышленных мембран NF-90 (отсечение 200 г/моль) и NF-200 (отсечение 300 г/моль) (рисунок 2.1.7).

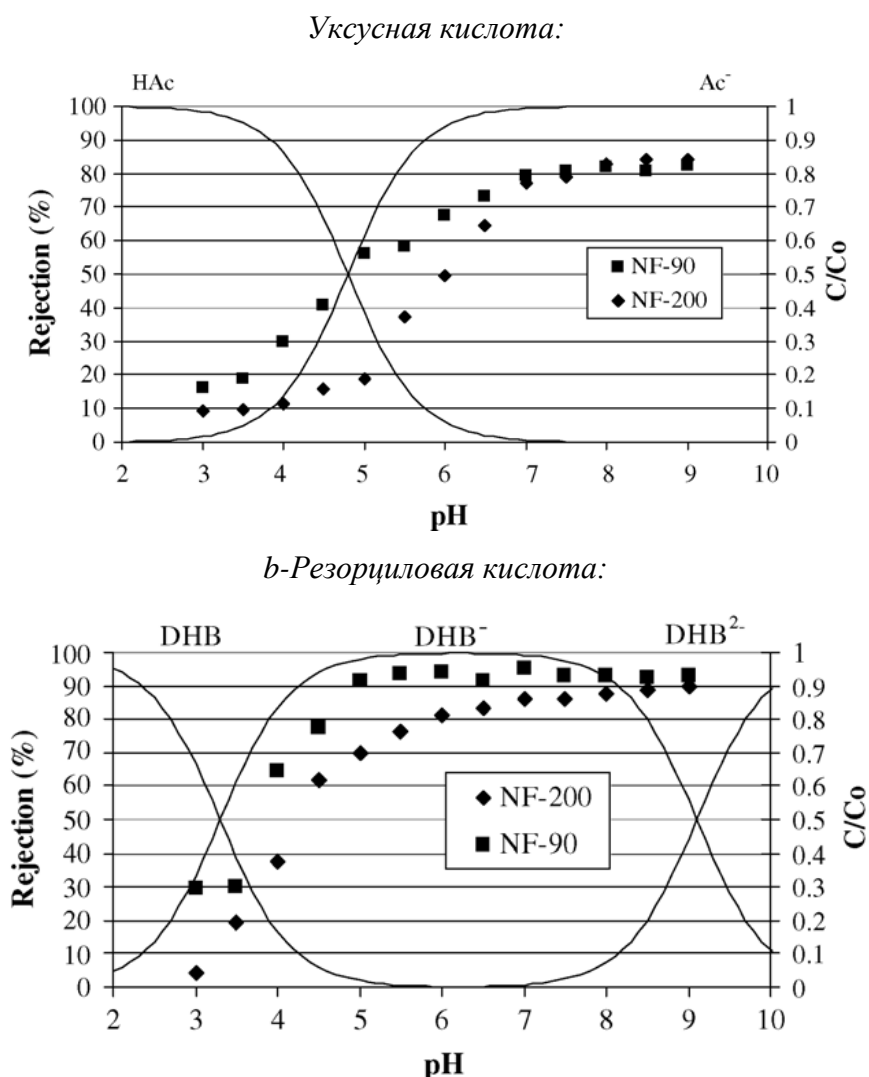


Рисунок 2.1.7. Зависимость задержания уксусной и *b*-резорциловой кислот мембранами NF-90 и NF-200 в широком диапазоне рН [103].

Следует отметить, что при увеличении рН среды увеличивается и отрицательный заряд на полиамидных мембранах NF-90 (изменение ζ -потенциала: от -17 до -32 мВ) для NF-200 (+1 до -27 мВ, соответственно) [108]. Схожие данные были получены и для ряда других органических кислот, когда наблюдался рост значения коэффициента задержания при достижении рН среды значений pK_a для соответствующей кислоты [106-110,113]. Для

органических оснований наблюдается обратная ситуация из-за наличия электростатического притяжения между отрицательно заряженной поверхностью мембраны и частично диссоциированными молекулами оснований. При больших значениях рН среды органические основания ведут себя практически так же, как и нейтральные соединения.

В отличие от растворов неорганических солей, наряду с электростатическими взаимодействиями, заметное влияние на селективность мембраны оказывают как природа растворенного органического вещества, так и гидрофобные взаимодействия с материалом мембраны [106,115-117]. Перенос растворенного вещества через мембрану представляет собой последовательность трех этапов: 1) перенос растворенного вещества к поверхности мембраны, 2) сорбция на поверхности мембраны и 3) транспорт (диффузия) через мембрану. При этом роль гидрофобных взаимодействий в переносе через мембрану будет более существенным в случае, когда сведены к минимуму более сильные по своей природе силы электростатического отталкивания между мембраной и растворенным веществом.

Так как молекулярная масса не отображает структурные особенности соединения и наличие в нем функциональных групп, определяющих взаимодействие с мембраной и растворителем, в литературе предложено использовать ряд параметров растворенного соединения, которые позволяют предложить интерпретацию полученных экспериментальных данных [106,115-120]:

- 1) эффективное сечение (эффективный диаметр) молекулы – учет стерических затруднений (ситового эффекта) при разделении;
- 2) длина молекулы – дополнительный параметр, который определяет транспорт объемных молекул через мембрану;
- 3) логарифм равновесного коэффициента распределения соединения между органической (*n*-октанол) и водной фазами ($\log K_{ow}$) – оценка гидрофобности/гидрофильности соединения, определяющих сродство к мембране и образование водородных связей.

Действительно, переход от молекулярных масс к значениям эффективного диаметра молекул является более обоснованным с физической точки зрения и в некоторых случаях позволяет точнее определить вклад стерических затруднений в общий транспорт [106,115-120]. Так, это можно продемонстрировать, в частности, при интерпретации экспериментальных данных по задержанию ряда органических соединений ($MW=78\div 285$ г/моль) мембраной LF10 (рисунок 2.1.8) [116]. Недавно в литературе [124] был введен новый параметр – расчетный средний размер («calculated mean size»), который призван

более точно учитывать геометрические размеры молекулы растворенного вещества и который рассчитывается как кубический корень из минимального значения произведения площади проекции молекулы на длину молекулы вдоль оси, перпендикулярной к данной проекции. В частности, авторы [124] показали, что этот параметр позволяет лучше описать широкий массив данных по величинам коэффициентов задержания органических соединений мембраной LF10, опубликованным ранее в работе (правый график на рисунке 2.1.8) [116].

В то же самое время, чаще всего не всегда удается описать полученные данные с точки зрения ситового эффекта. Так, например, в работе [115] было показано, что задержание девяти различных органических соединений с близкими молекулярными массами (146-154 г/моль) может варьироваться в широком диапазоне значений – от 0 до 91% для мембраны UTC-20 (отсечение 180 г/моль) и от 0 до 82% для мембраны Desal-NL-51 (отсечение 150-300 г/моль). При этом полученные результаты не удалось корректно объяснить, сопоставляя эффективный диаметр молекул, который колебался в пределах 0,69-1,09 нм.

Интересным результатом также являлось и то, что в случае одних растворенных веществ наблюдалось заметное снижение коэффициентов задержания в течение первых 15-30 минут с последующим выходом на стационарные значения, тогда как для других соединений – задержание практически не изменялось во времени (рисунок 2.1.9). В литературе [106,108,109,113,115-119,122] эффект снижения селективности или потока воды во времени объясняется, в первую очередь, наличием большого сродства между растворенным веществом и материалом мембраны и, как результат, заметной адсорбции последнего на поверхности и внутри мембраны. Более того, если размер органических молекул сопоставим с размером пор селективного слоя, может наблюдаться наибольший эффект блокирования пор, что приводит к более заметным падениям проницаемости по воде [118].

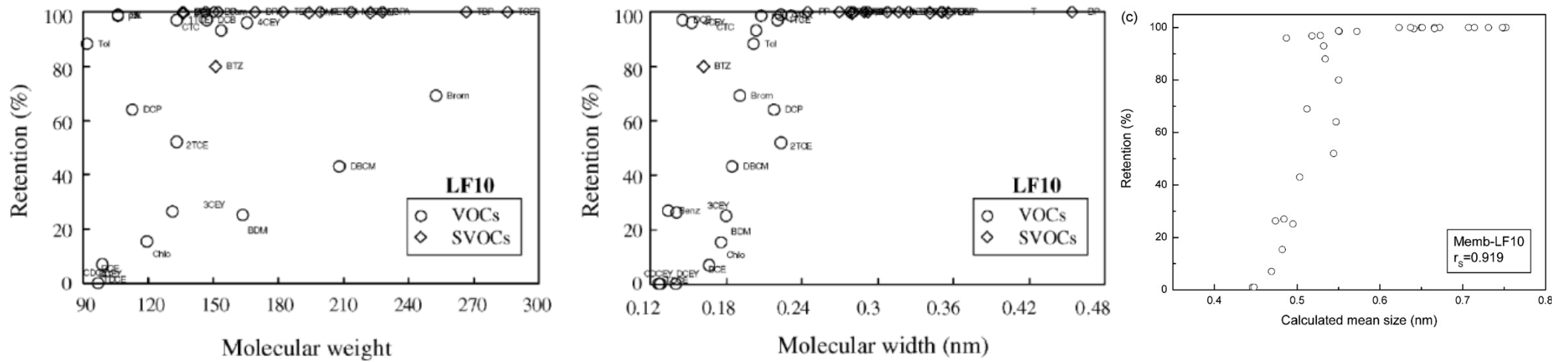


Рисунок 2.1.8. Значение коэффициента задержания мембраной LF10 как функция молекулярной массы (левый график) [116], эффективного диаметра молекулы (средний график) [116] и расчетного среднего размера (правый график) [124] растворенного вещества, соответственно.

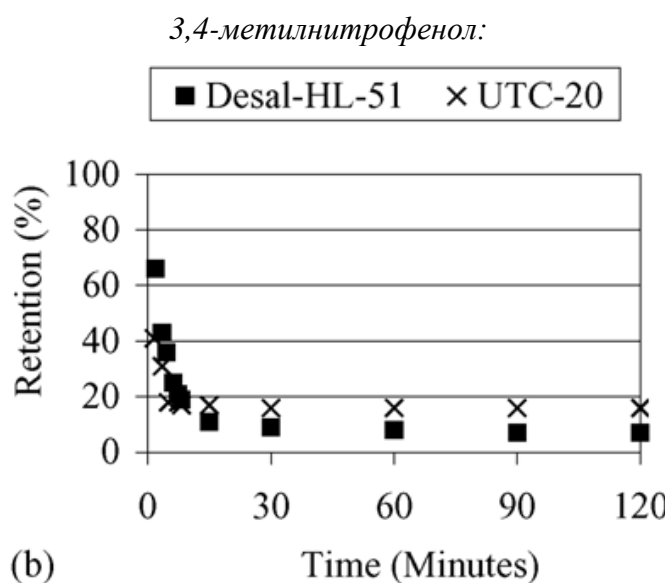
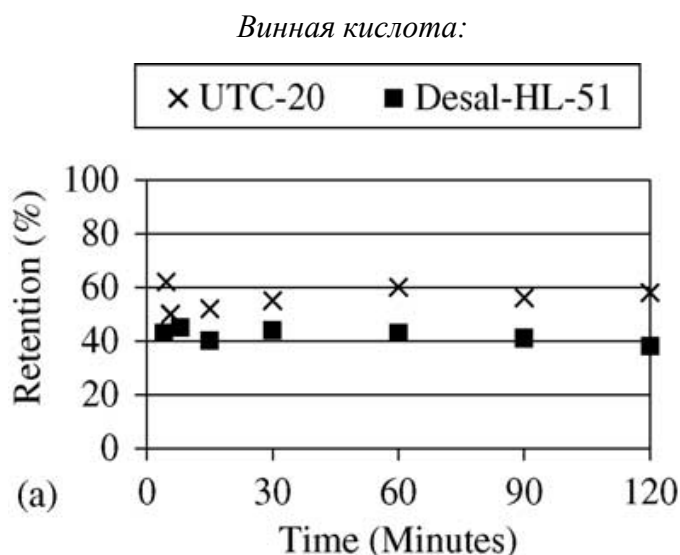


Рисунок 2.1.9. Временная зависимость коэффициентов задержания винной кислоты и 3,4-метилнитрофенола с использованием мембран Desal-HL-51 и UTC-20 [115].

Так как при изменении pH разделяемого раствора изменяется и степень ионизации молекул, которая может существенно влиять на значение $\log K_{ow}$ (исходно определяемого при pH 7), то в литературе было предложено использовать модифицированный коэффициент гидрофобности $\log D$ [107,113,114], который представляет собой используемый ранее логарифм коэффициента распределения вещества $\log K_{ow}$ с учетом степени ионизации молекул кислот (ур. 2.1.1) или оснований (ур. 2.1.2):

$$\log D_{(pH)} = \log K_{ow} - \log(1 + 10^{(pH-pK_a)}) \quad (2.1.1)$$

$$\log D_{(pH)} = \log K_{ow} - \log(1 + 10^{(pK_a-pH)}) \quad (2.1.2)$$

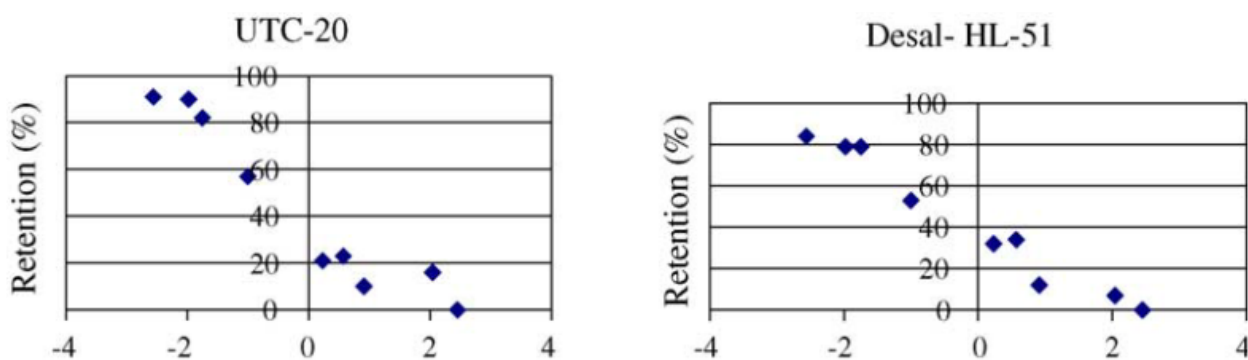


Рисунок 2.1.10. Зависимость коэффициента задержания близких по размерам соединений (146-154 г/моль) в зависимости от значения параметра гидрофобности/гидрофильности $\log K_{ow}$ [130].

На рисунке 2.1.10 и рисунке 2.1.11 приведена зависимость коэффициента задержания изученных растворенных веществ от расчетных значений их коэффициента гидрофобности $\log D$ при различных рН. Как видно, такая зависимость может быть найдена для оснований (левый график на рисунке 2.1.11), по крайней мере, при более высоких значениях рН. Это объясняется тем, что в данном случае со стороны мембраны действуют силы электростатического притяжения, приводя к концентрированию молекул в приповерхностном слое и обеспечивая, таким образом, условия для возникновения гидрофобных взаимодействий между органическим соединением и поверхностью мембраны. Следовательно, наличием таких взаимодействий и их более заметным вкладом в процесс разделения по сравнению со стерическими затруднениями может быть объяснен, в частности, тот факт, что при рН 10 мембрана Trisep TS80 с заявленным отсечением 200 г/моль лучше задерживает меньший по размеру сальбутамол ($MW=239,3$; $R=99\%$; $\log D=-1,63$), чем менее гидрофобный метопролол ($MW=267,4$; $R=93\%$; $\log D=-0,61$) [107].

Отсутствие зависимости между коэффициентом гидрофобности $\log D$ и коэффициентом задержания при рН=3 объясняется тем, что в данных условиях мембрана Trisep TS80 приобретает слабо положительный заряд, приводя к возникновению электростатического отталкивания, с одной стороны, с другой стороны – органические основания характеризуются заметно более низкими значениями коэффициента гидрофобности $\log D$. Схожий эффект наблюдается также и в случае органических кислот при рН 7 и 10, соответственно (рисунок 2.1.11, правый график), когда коэффициент задержания определяется, главным образом, силами электростатического отталкивания. Так, уменьшение рН среды сопровождается переходом кислоты в протонированную

форму нейтальную по заряду и, как результат, росту влияния гидрофобных взаимодействий в системе. Например, коэффициент задержания фенопрофена (ММ=242,3 г/моль; $\log D=2,22$) может увеличиться с 72 до 99 % при изменении рН от 3,3 до 10 [107].

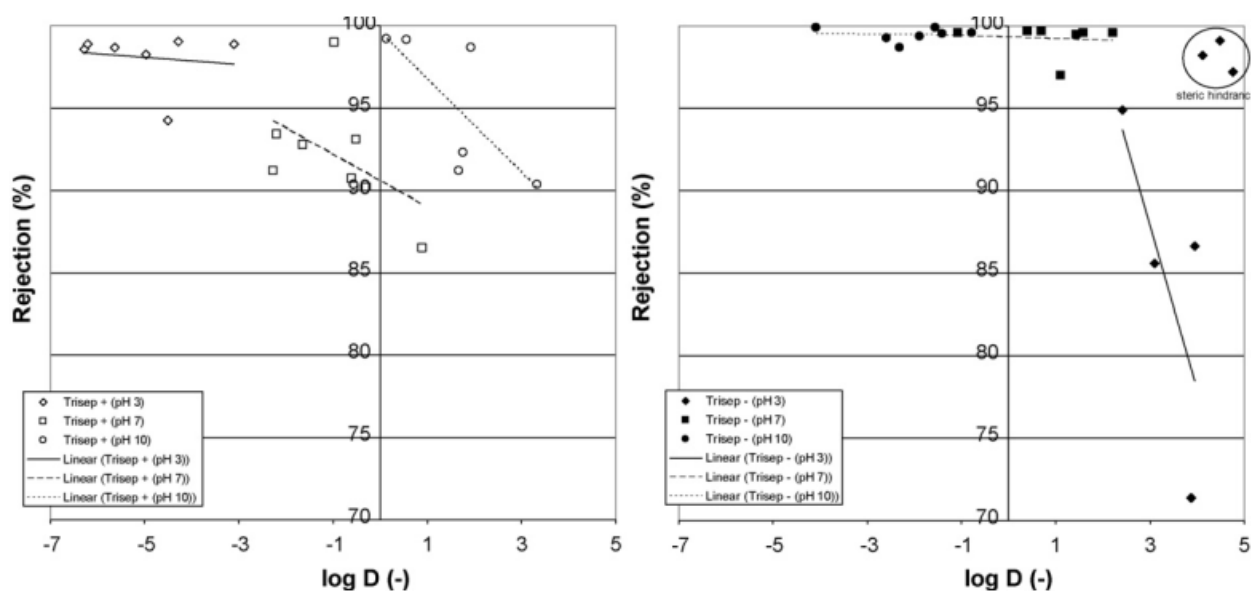


Рисунок 2.1.11. Зависимость коэффициента задержания органических оснований (левый) и кислот (правый) от коэффициента гидрофобности соединений $\log D$ на примере мембраны Trisep TS80 при рН 3, 7 и 10 [107].

При выделении электронейтральных органических соединений из водных сред возможен вклад дипольных взаимодействий, так как даже в недиссоциированном состоянии или при отсутствии ионногенных групп молекулы часто представляют собой диполь. Поэтому в случае наличия поверхностного заряда на мембране возможно электростатическое притяжение противоположно заряженного конца диполя и соответствующая ориентация молекул, облегчающая транспорт растворенного соединения через поры мембраны. Действительно, в литературе было показано, что пониженными значениями коэффициентов задержания обладали соединения, имеющие наибольший дипольный момент [106,115,119-121]. В то же самое время, следует отметить, что данный эффект не является определяющим и зависит от материала мембраны, так как, например, авторы работы [122] представили противоположную зависимость от дипольного момента для другого типа мембран.

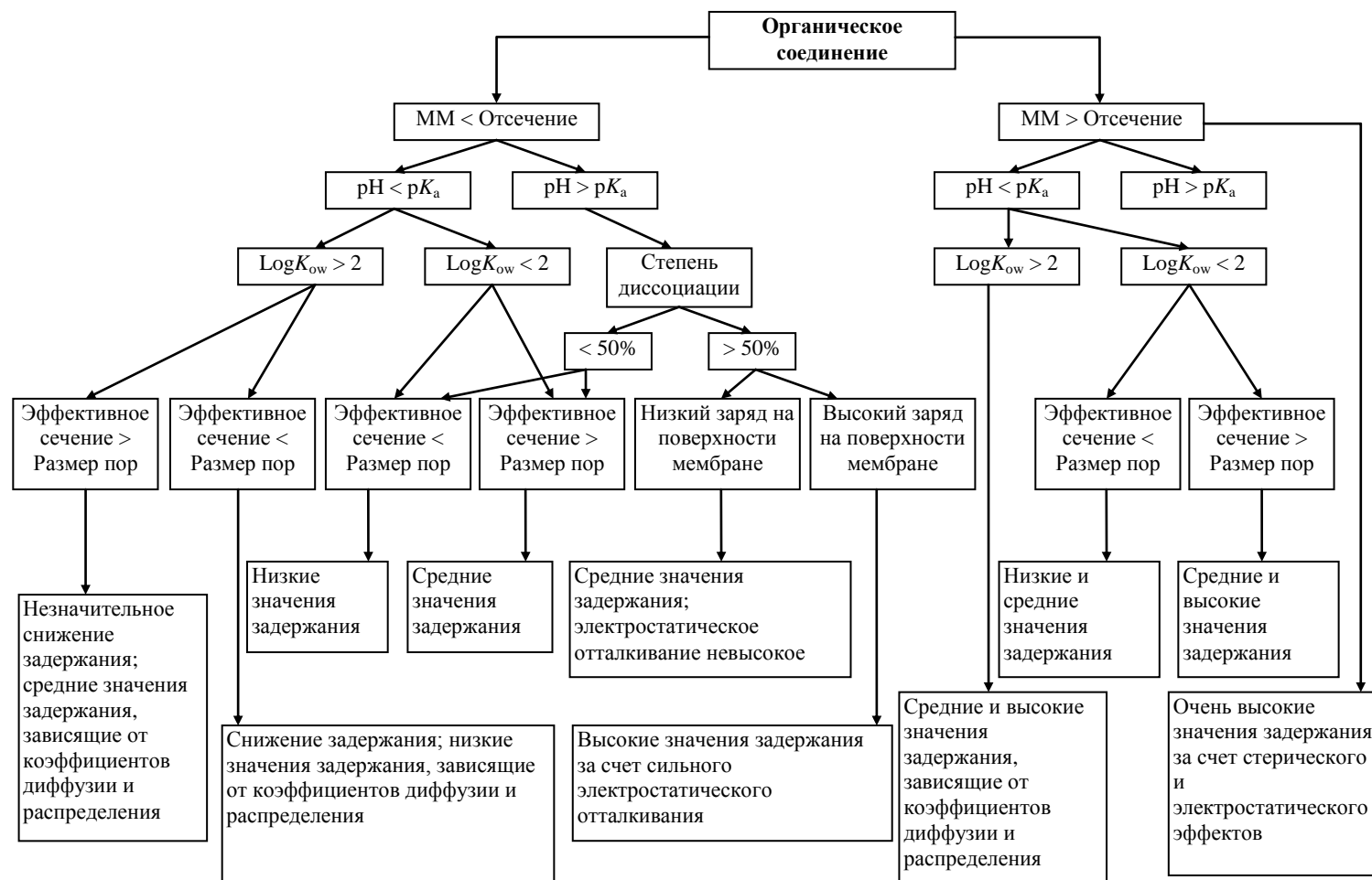


Рисунок 2.1.12. Наночелчтрация водных сред: влияние некоторых параметров на задержаниение органических соединений (адаптировано из [106]).

Для обобщения представленного материала по нанофильтрационному разделению водно-органических сред, на [рисунке 2.1.12](#) приведена диаграмма задержания, в которой сгруппированы некоторые физико-химические свойства мембраны, растворенного вещества и окружающего раствора и которая позволяет качественно оценить величину задержания (низкое, среднее или высокое) [106].

2.1.4. Нанофильтрация органических сред: селективность разделения и влияние растворителя

Как было показано в предыдущем разделе, несмотря на значительный прогресс в области водоподготовки с помощью нанофильтрации и обратного осмоса, учет всех факторов, определяющих значение задержания органических примесей из водных сред, все еще представляет собой сложную задачу из-за многопараметрического характера взаимодействий растворенных веществ с разделяемой мембраной. Поэтому при переходе к разделению неводных сред при прочих равных условиях все большую роль будет играть природа растворителя, так как в зависимости от степени набухания мембраны может существенно изменяться структура селективного слоя (вплоть до его разрушения) и, следовательно, разделительные характеристики нанофильтрационной мембраны. В работе [125] было получено, что при повышении содержания этанола с 0 до 85% проницаемость нанофильтрационной мембраны Desal DK (отсечение 300 г/моль) снижается на порядок. В то же самое время, анализ литературы показал схожесть механизма массопереноса растворенного вещества в водных и неводных средах при учете молярного объема растворителя ([рисунок 2.1.13](#)) [91].

Благодаря накопленному массиву экспериментальных данных и существующим теоретическим подходам по описанию процесса нанофильтрации в водных средах удалось за сравнительно короткое время достичь заметного прогресса в понимании и интерпретации полученных результатов для неводных сред. Так, например, по аналогии с нанофильтрацией водных сред, переход от рассмотрения молекулярной массы к учету геометрических размеров молекул или молярного объема позволило лучше оценить влияние структурных особенностей растворенного вещества [127-131].

В случаях, когда нанофильтрационные мембраны поставляются в консервирующем растворе (например, раствор вода-глицерин) с целью предотвращения схлопывания пористой структуры селективного слоя, этап замещения раствора на соответствующий органический растворитель может оказывать заметное влияние на транспортные свойства мембран. В литературе опубликовано ряд исследований [116,117,125,126,132], в которых

изучалось влияние подготовки образцов гидрофобных и гидрофильных мембран на их фильтрационные показатели. В частности, было показано, что при контакте мембран STARMEM 122 (отсечение 220 г/моль) с ацетоном сопровождается необратимыми изменениями в структуре полиимидного слоя (полимер Lenzing P84), который при этом должен обладать высокой механической стабильностью в широком ряду органических растворителей.

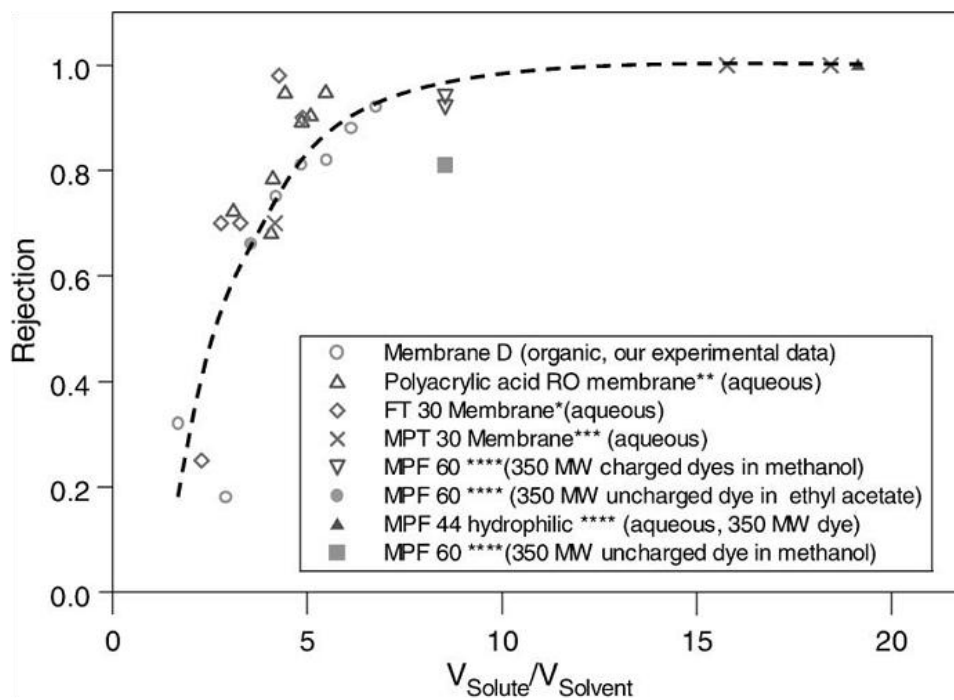


Рисунок 2.1.13. Зависимость значения задержания от соотношения молярных объемов растворенного вещества к растворителю в водных и органических средах [91].

Дальнейшее сравнение свойств мембраны в среде этанола после соответствующей обработки в метаноле и ацетоне показало, что после контакта с ацетоном поток этанола возрастал в 1,8 раза, а коэффициент задержания красителя Sudan 408 (ММ=465 г/моль) снижался с 93,5 до 61,5 % по сравнению с метанолом. Различием в предыстории подготовки мембран может быть объяснен заметный разброс литературных данных по проницаемости метанола для мембраны MPF-50: варьируется от 1,0 [134] до 6,2 л/м²·ч·атм [135], соответственно. Изменения в селективном слое мембран связывают, в первую очередь, с набуханием полимерной матрицы в среде органического растворителя, что увеличивает подвижность макроцепей и, как результат, приводит к изменениям в пористой структуре мембраны (вплоть до схлопывания пор или появления дефектов), а также частичной гидрофилизации/гидрофобизации поверхности мембраны за счет перегруппировывания функциональных групп [116-118,125,126,133,136]. Для обеспечения

стабильности мембран и высоких разделительных характеристик в широком круге растворителей в литературе было предложено проводить химическую сшивку не только высокопроницаемых каучуков [137,138], но также и ранее уже сформованных асимметричных мембран на основе низкопроницаемых стеклообразных полимеров [127,139].

Считается, что транспорт растворенного вещества может осуществляться как по диффузионному, так и по конвективному механизму [140,141]. В первом случае считается, что потоки растворителя и растворенного вещества чаще всего не зависят друг от друга, во второй случае – потоки сопряжены. Часто в опубликованных данных значения коэффициентов задержания возрастают с увеличением трансмембранного давления, несмотря на линейную зависимость потока от приложенного давления [91,127,128,140-142]. В качестве примера на [рисунке 2.1.14](#) приведены данные по потоку этанола и гексана и коэффициенту задержания для промышленной мембраны на основе ацетата [140]. Рост значений коэффициента задержания при увеличении трансмембранного давления может быть объяснен линейным увеличением транспорта растворителя через мембрану, вклад которого доминирует в общем потоке через мембрану (верхний график на [рисунке 2.1.14](#)). При этом транспорт молекул растворенного вещества с большей молекулярной массой меньше зависит от движущей силы (перепада давления). На основе аналогичной зависимости для системы метанол и гидрофобной мембраны MPF-60, авторы [141] сделали предположение о возможности описания экспериментальных данных с помощью модели «Finely Porous Model», разработанной для обратного осмоса, в которой постулируется, что транспорт растворенного соединения через поры мембраны осуществляется по диффузионному и конвективному механизмам.

В последующей работе [91] было показано, что в зависимости от рассматриваемой системы и давления вклад конвективного потока в общий транспорт растворенного вещества через нанофильтрационные и обратноосмотические мембраны может превышать 97%. При этом, как для водных, так и для неводных сред с увеличением размера молекулы растворенного вещества вклад конвективной составляющей уменьшается и, с определенного момента, транспорт через мембрану определяется ситовым механизмом.

В некоторых случаях предположение о разнице и относительной независимости транспорта двух компонентов может быть использовано для объяснения роста коэффициента задержания при переходе к более проницаемому растворителю ([рисунк 2.1.14](#)). В то же самое время, в отличие от нанофильтрации водных сред, природа растворителя может иметь ключевое влияние на селективность выделения выбранных

растворенных соединений с использованием одной и той же мембраны. Так, например, в той же работе [140] было показано, что с ростом молекулярной массы линейных карбоновых кислот (ММ=228÷340 г/моль) их коэффициент задержания в этаноле увеличивается с 60 до 85%. Замена растворителя - этанола на гексан - приводило к отрицательным значениям коэффициента задержания. При этом, как видно из рисунка 2.1.15, содержание органической кислоты в пермеате увеличивалось во времени до уровня, который превышал аналогичное значение концентрации кислоты в исходной смеси.

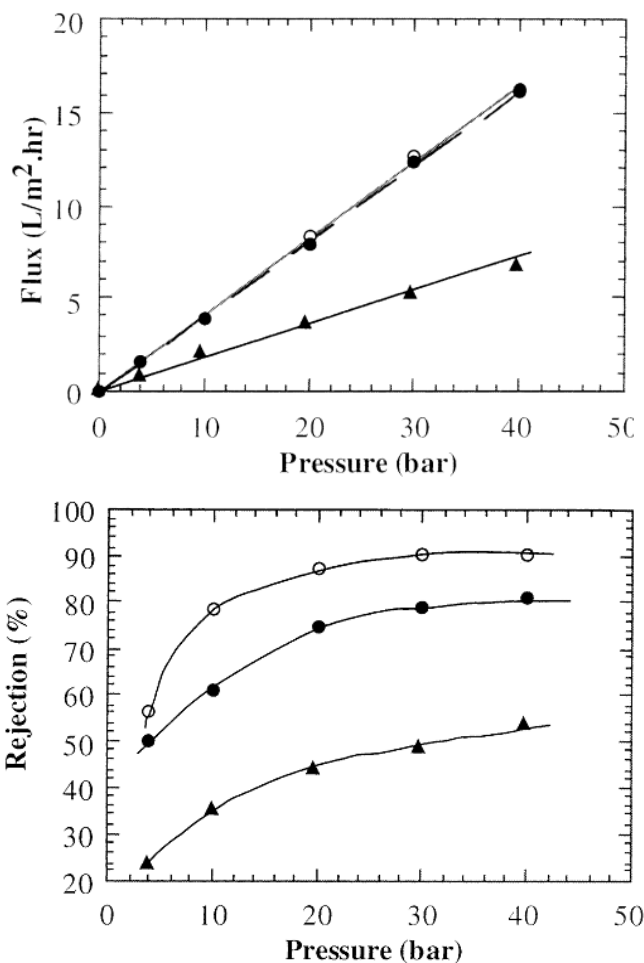


Рисунок 2.1.14.: Общий поток (верхний график) и коэффициент задержания (нижний график) как функция перепада давления для асимметричных мембран на основе ацетата целлюлозы: ○ – раствор докозановой кислоты в этаноле (ММ=339 г/моль); ● – раствор тетракозана в этаноле (ММ=341 г/моль); ▲ – раствор тетракозана в гексане [140].

Как было ранее показано для нанофильтрации водных сред, начальное снижение задержания на рисунке 2.1.15 свидетельствует о наличии сильного средства растворенного вещества с материалом мембраны. Действительно, анализ значений

параметров растворимости показывает, что большее сродство можно ожидать между молекулами выбранных органических кислот ($\delta=18,3\div 18,5$ Дж^{1/2}/см^{3/2}) и мембраной на основе ацетата целлюлозы ($\delta=21,9$ Дж^{1/2}/см^{3/2}), чем в случае гексана ($\delta=14,7$ Дж^{1/2}/см^{3/2}). Независимые измерения сорбции подтвердили концентрирование органической кислоты в материале мембраны по сравнению с окружающим раствором в гексане. Более того, было показано, что равновесная сорбция кислоты может приводить к полной блокировке пористой структуры мембраны, когда по истечению 1 суток при приложении давления в 4 МПа отсутствовал поток через мембрану (мембрана частично восстанавливала свои характеристики после промывки мембраны этанолом). Для этилового спирта должна наблюдаться обратная ситуация – более предпочтительно взаимодействие спирт-мембрана, чем органическая кислота-мембрана из-за большего вклада полярной составляющей в коэффициент растворимости этанола ($\delta_p=8,6$ Дж^{1/2}/см^{3/2}) по сравнению с органической кислотой ($\delta_p=1,7$ Дж^{1/2}/см^{3/2}) [140].

Интересно отметить, что в последующей работе [133] был получен противоположный результат, когда условно гидрофильная полиимидная мембрана STARMEM 122 демонстрировала отрицательные коэффициенты задержания нейтральных красителей (276-465 г/моль) в гексане на уровне от -70,6 до -33,5%, тогда как коэффициенты задержания в этаноле были положительными в диапазоне 39,1÷92,8%. Для объяснения полученных результатов авторы также привлекали параметры растворимости δ мембраны, растворителя и красителей для оценки и сравнения сродства компонентов системы растворитель-краситель-мембрана. Таким образом, на примере Sudan Black (456 г/моль) было показано, что нейтральные красители имеют большее сродство к мембранному материалу ($|\delta_{\text{краситель}}-\delta_{\text{полимер}}|=2,2$ МПа^{-0,5}), чем все исследованные растворители – спирты, кетоны, толуол и гексан ($|\delta_{\text{растворитель}}-\delta_{\text{полимер}}|=8,7-16,3$ МПа^{-0,5}). Причем среди растворителей, большим сродством к полимеру обладали полярные растворители: $|\delta_{\text{этанол}}-\delta_{\text{полимер}}|=9,6$ МПа^{-0,5} и $|\delta_{\text{гексан}}-\delta_{\text{полимер}}|=16,3$ МПа^{-0,5}, соответственно. Это также подтверждалось и существенно более низкими значениями проницаемости гексана (0,08 л/м²·ч·атм) через мембрану STARMEM 122, по сравнению с этанолом (2,41 л/м²·ч·атм). Таким образом, в случае, когда наблюдается слабое сродство растворителя к мембране, можно ожидать, что более проницаемым компонентом (растворитель или растворенное вещество) будет тот, который имеет большее сходство с мембранным материалом. Поэтому коэффициент задержания нейтрального красителя Sudan Black в

гексане составляло -33,5% несмотря на то, что его молекулярная масса более, чем в 2 раза превышала заявленное значение отсечения мембраной STARMEM 122 [133].

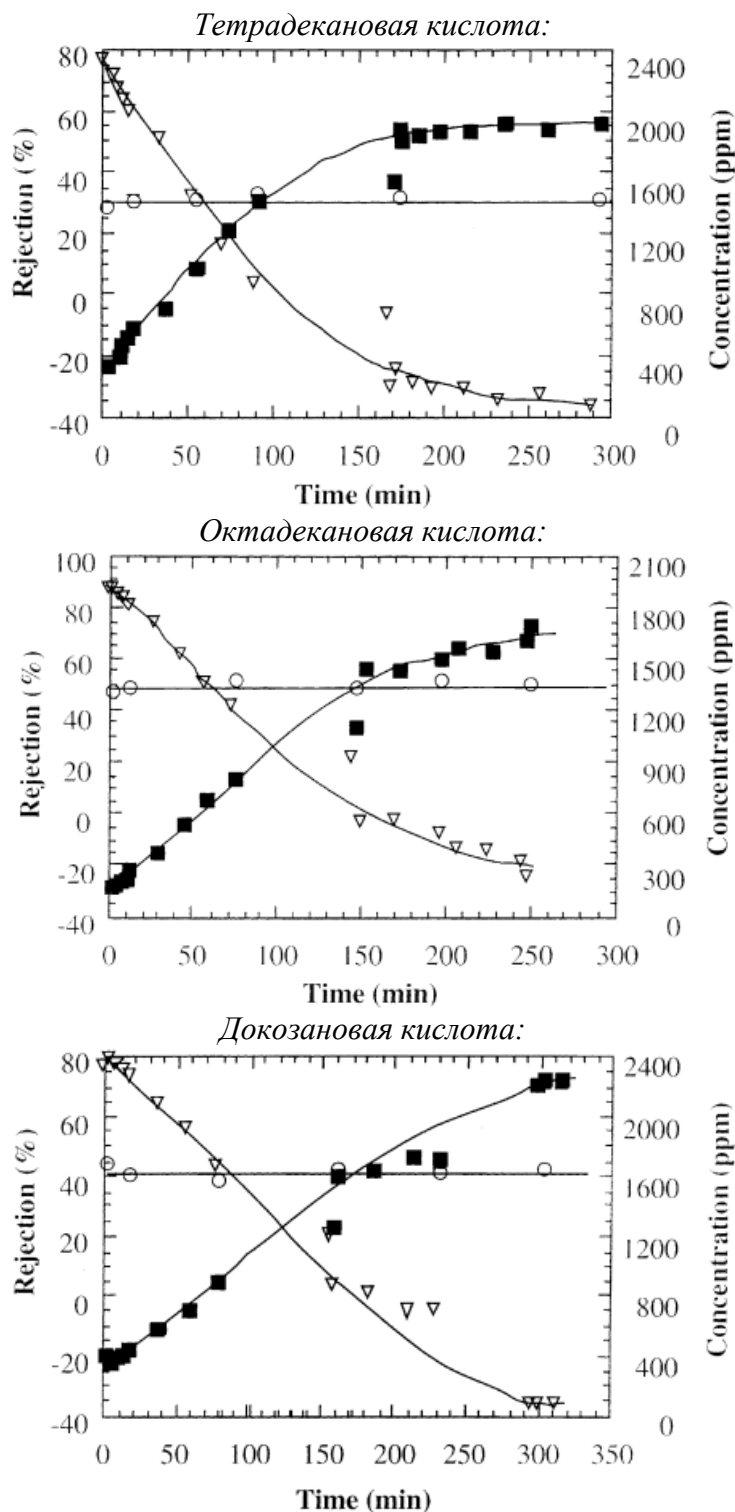


Рисунок 2.1.15. Временная зависимость коэффициента задержания (▽), концентрации органической кислоты в исходной смеси (○) и пермеате (■) для АЦ-мембраны в гексане [55].

Для гидрофобных мембранных материалов, например, поли(диметилсилоксан)а (ПДМС) [91,136] и поли(1-триметилсилил-1-пропин)а (ПТМСП) [57], отрицательные коэффициенты задержания нейтральных соединений наблюдались в среде полярных растворителей. Так, в работе [142] было показано, что концентрация нейтрального красителя Solvent Blue 35 ($M=350$ г/моль) в ПТМСП превышала более, чем в 11 раз равновесную концентрацию красителя в окружающем растворе в этаноле. А в случае мембраны Membrane D с селективным слоем на основе ПДМС коэффициент задержания нейтрального красителя Sudan IV ($M=384$ г/моль) снижалось с 25 до -10%, когда неполярный растворитель (гексан, октан) заменялся на полярный (метанол, этанол) [91,136].

Для характеристики взаимодействия растворенного вещества с материалом мембраны в литературе предложено использовать параметр коэффициент распределения K , который определяется как соотношение равновесной концентрации растворенного вещества в мембране к его концентрации в окружающем растворе [129,142]. Важно отметить, что данный экспериментально получаемый параметр K также включает себя влияние взаимодействия компонентов системы с молекулами растворителя. Так, коэффициент распределения K красителя в ПДМС может измениться в несколько раз при переходе от метилового спирта к изо-пропанолу [129].

Очевидно, сродство растворителя к материалу мембраны также может играть ключевую роль в процессе разделения, так как увеличение степени набухания полимерной матрицы чаще всего ведет к увеличению проницаемости и одновременному снижению значения коэффициента задержания. Так, в случае гидрофобной мембраны на основе ПДМС снижение полярности растворителя в ряду ксилен, циклогексан и гептан приводит к заметному падению коэффициента задержания 9,10-дифенилатрацена ($M=330$ г/моль) [127]. Более того, авторы подобрали соотношение ксилена ($\delta=18,2$ МПа^{0,5}) и гептана ($\delta=15,3$ МПа^{0,5}) таким образом, чтобы значение параметра растворимости полученной смеси совпадало с аналогичным значением для циклогексана ($\delta=16,8$ МПа^{0,5}). При этом параметр растворимости для ПДМС составляет 15,5 МПа^{0,5}. Чем ближе значения параметров растворимости δ мембраны и растворителя, тем выше степень набухания полимера в соответствующем растворителе. Таким образом, авторам в обоих случаях удалось получить близкие значения набухания ПДМС селективного слоя мембраны и, соответственно, схожее задержание 9,10-дифенилантрацена (рисунок 2.1.16) [127].

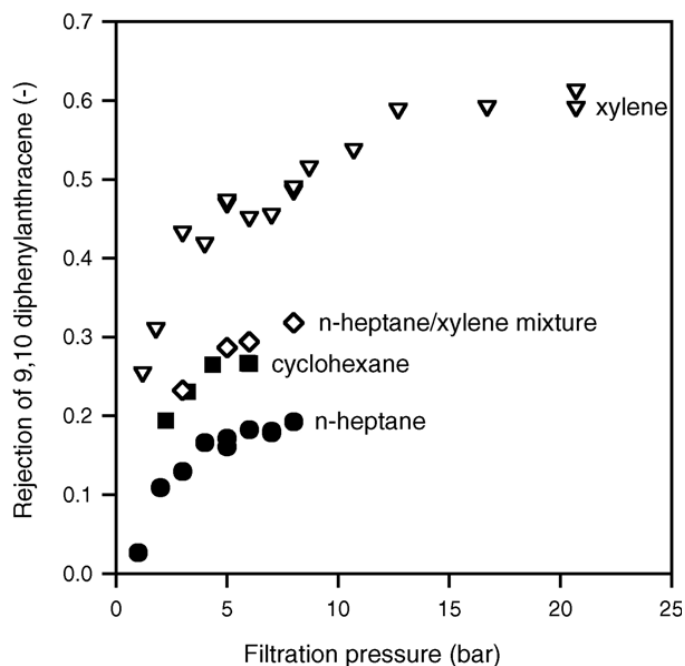


Рисунок 2.1.16. Композиционная мембрана ПДМС/ПАН: влияние давления и типа растворителя на коэффициент задержания 9,10-дифенилатрацена [127].

Следует отметить, что степень набухания селективного слоя материала мембраны и, следовательно, селективные свойства мембраны могут контролироваться за счет «химической» [128,143] и «физической» [144] сшивки. Химическая сшивка обусловлена образованием мостиков между полимерными цепями в результате химической реакции, в случае физической сшивки наблюдается снижение подвижности участков макроцепей за счет их адсорбции на развитой поверхности введенного неорганического наполнителя. Так, например, степень набухания ПДМС-мембраны может быть снижена более, чем в 2 раза при введении цеолитов ZSM-5 или USY (рисунок 2.1.17), повысив значение коэффициента задержания катализатора Вилкинсона (925 г/моль) с 78% до 98 % [144].

Так как согласно теории Дебая-Хюккеля толщина двойного электрического слоя вокруг иона пропорциональна квадратному корню из величины диэлектрической постоянной ϵ окружающей среды, то в органических растворителях влияние заряда растворенного вещества на образование сольватной оболочки и электростатическое взаимодействие с поверхностью мембраны должно быть значительно ниже по сравнению с водными средами. В то же самое время, в работе [134] было показано, что среди трех красителей одинаковой молекулярной массы (350 г/моль) наименьшие значения коэффициентов задержания в среде метанола были получены для нейтрального красителя при использовании как гидрофобной, так и гидрофильных мембран (таблица 2.1.2).

Действительно, несмотря на то, что диэлектрическая постоянная метанола ($\epsilon=32,6$) ниже, чем у воды ($\epsilon=78,3$), в то же самое время, это значение существенно превышает аналогичный показатель для неполярных растворителей, например для толуола ($\epsilon=2,4$), что позволяет рассматривать влияние заряда при разделении в полярных растворителях. При этом, очевидно, данный эффект должен снижаться с уменьшением полярности растворителя. Так, в работе [129] было показано, что эффект влияния заряда еще наблюдается в среде *изо*-пропанола ($\epsilon=18,3$), но он менее выражен, чем для метанола. Так, в *изо*-пропаноле транспорт нейтрального красителя Disperse Red (ММ=314 г/моль) через ПДМС мембрану был в 4 раза выше по сравнению с анионным красителем Methyl Orange (ММ=327 г/моль); при этом в метаноле данная разница увеличивалась до 28 раз.

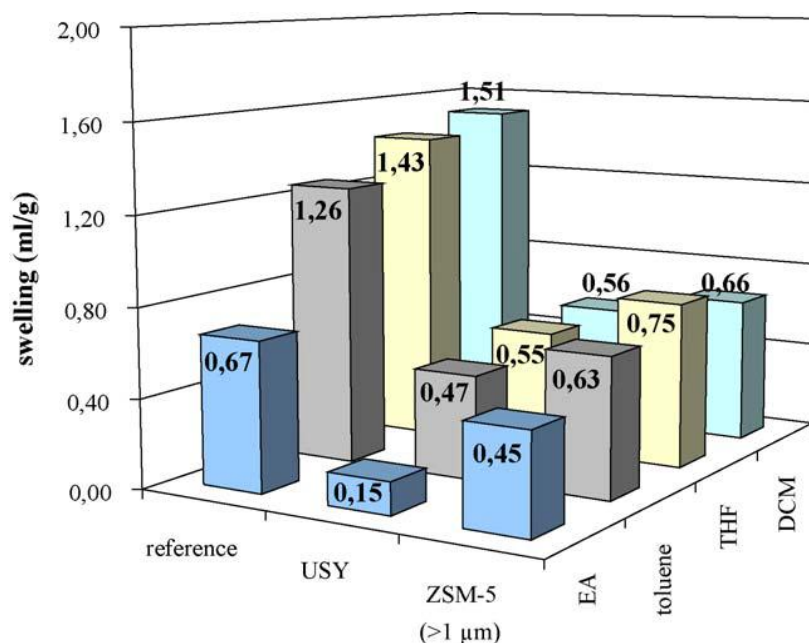


Рисунок 2.1.17. Изменение степени набухания сплошных пленок ПДМС в ряде растворителей в зависимости от типа введенного цеолита [144].

Общее снижение значений коэффициентов задержания при переходе от водных к органическим средам (например, [таблица 2.1.2](#)) может быть объяснено как уменьшением эффективного размера красителя за счет снижения эффекта сольватации, так и возможным влиянием растворителя на структуру селективного слоя. При этом анализ приведенных данных еще раз подтверждает тот факт, что значения отсечения, заявленные производителями мембран для водных сред, не соотносятся с экспериментально наблюдаемыми значениями задержания в неводных средах и может варьироваться для

Таблица 2.1.2. Коэффициенты задержания трех красителей одинаковой молекулярной массой (350 г/моль) в воде и метаноле для промышленных мембран [134].

| Мембрана | | Коэффициент задержания R , % | | | | |
|----------|----------------------|--------------------------------|------------|-----------|------------|-----------------|
| | | Вода | | Метанол | | |
| | | Orange II | Safranin O | Orange II | Safranin O | Solvent Blue 35 |
| Название | Отсечение, г/моль | катион. | анион. | катион. | анион. | нейтр. |
| UTC-20 | 180 | 100 | 100 | 94 | 94 | 79 |
| MPF-44 | 250 | 100 | 100 | 88 | 92 | 85 |
| MPF-60 | 400 | * | * | 94 | 92 | 81 |
| Desal-5 | - | 95 | 96 | 31 | 38 | 28 |
| Desal-DK | 300 | 97 | 98 | 54 | 60 | 49 |

каждого растворителя. В этой связи для стандартизации методики определения параметра отсечения мембраны в различных растворителях, в литературе в качестве растворенных веществ предложено использовать соединения гомологического ряда (например, олигомеры полисульфона, полиизобутилена или полиэтиленгликоля). Как и в нанофильтрации водных сред, с увеличением размера молекул растворенного вещества эффект стерического затруднения начинает играть все большую роль и с некоторого момента становится определяющим фактором в процессе разделения.

В работе [133] было проведено обобщение литературных данных по задержанию различных соединений рядом нанофильтрационных мембран, что позволило в свою очередь сформировать на базе этого список параметров, которые могут оказывать влияние на селективность разделения в процессе нанофильтрации органических сред:

Растворитель: Полярность, поверхностное натяжение, вязкость, молярный объем, параметр растворимости.

Растворенное вещество: Молекулярный объем в растворителе, молекулярная масса, молекулярные размеры, растворимость в растворителе и мембране, заряд, параметр растворимости.

Мембрана: Размер пор и их распределение по размерам, поверхностная энергия, степень сшивки, параметр растворимости.

Процесс разделения: Концентрация растворенного вещества, транс-мембранное давление, температура, тип мембранного модуля и его параметры.

2.1.5. Модели для описания транспорта растворителей в процессе нанофильтрации органических растворителей

С учетом того, что процесс нанофильтрации занимает промежуточное положение между ультрафильтрацией и обратным осмосом, при описании транспорта растворителя через мембраны необходимо одновременно учитывать возможность, как конвективного транспорта, так и диффузионного переноса растворителя. В общем случае основной термодинамической характеристикой мембранного процесса может служить диссипативная функция Φ , которая определяет изменение энергии системы при транспорте вещества в мембране:

$$\Phi = \sum_i J_i \cdot F_i \quad (2.1.3)$$

где J_i и F_i – поток вещества и соответствующая ему движущая сила. Вблизи равновесного состояния, поток компонента i можно представить в виде линейной функции от движущей силы процесса [145]:

$$J_i = \sum_j L_{ij} \cdot F_j \quad (2.1.4)$$

где L_{ij} – коэффициенты Онзагера, определяющие проницаемость компонента i в смеси через мембрану. При этом движущей силой процесса является разница химических потенциалов μ компонента в двух средах, разделенных мембраной. При изотермических условиях протекания процесса трансмембранного переноса изменение химического потенциала можно представить в следующем виде:

$$\Delta\mu_i = RT \cdot \Delta \ln a_i + V_i \cdot \Delta P \quad (2.1.5)$$

где, $a_i = x_i \cdot \gamma_i$ – активность (для идеальных систем коэффициент активности $\gamma_i = 1$), x_i – мольная доля и V_{Mi} – мольный объем компонента i смеси, Δp – перепад давления на мембране [146].

Конвективный транспорт. В случае транспорта индивидуального растворителя или смеси растворителей, когда разность осмотических давлений стремится к нулю, поток жидкости через мембрану определяется только разностью гидродинамического давления и согласно закону Дарси:

$$J = L_{11} \cdot \nabla P \quad (2.1.6)$$

Поскольку данное уравнение описывает объемный транспорт, то коэффициент гидродинамической проницаемости L_{11} зависит от вязкости жидкости и характерного размера пор мембраны. В простейшем случае поры мембраны рассматриваются как изолированные, цилиндрические каналы, и объемный поток через один канал равен:

$$J = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{\Delta P}{l_k} \quad (2.1.7)$$

где r и l_k – радиус и длина канала, η – вязкость жидкости. Очевидно, что полный поток растворителя будет пропорционален общему числу каналов N_p , расположенных на данном участке мембраны площадью S . Зная радиус пор r мембраны, общее число каналов N_p можно связать с поверхностной пористостью ε мембраны следующим уравнением:

$$\varepsilon = \frac{N_p \cdot \pi r^2}{S_{memb}} \quad (2.1.8)$$

Подставляя (2.1.6) и (2.1.7) в (2.1.8) и учитывая нелинейность геометрии пор мембраны путем введения коэффициента извилистости $\tau=l_k/h$, финальное выражение для потока растворителя через мембрану можно представить как:

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8\eta \cdot \tau} \nabla P \quad (2.1.9)$$

Уравнение (2.1.9), известное как уравнение Гаген-Пуазейля, описывает удельный стационарный поток жидкости через мембрану с учетом следующих ограничений: а) каналы не пересекаются, что исключает взаимодействие отдельных потоков друг с другом; б) аспектное число $a=l_k/2r \gg 1$ и дополнительным сопротивлением поверхности мембраны можно пренебречь; в) не учитываются поверхностные эффекты взаимодействия растворителя с материалом мембраны в поровом пространстве; г) пористость является постоянной величиной для данной мембраны и возможным набуханием мембраны в растворителе пренебрегается.

Если известны параметры пористой структуры мембраны, как, например, удельный свободный объем V_p и удельная внутренняя поверхность S_p , уравнение потока растворителя может быть представлено в другом виде. В данном случае мембрана рассматривается как система соприкасающихся непроницаемых сфер (глобул) заданной формы, а незанятый глобулами объем мембраны представляется пористым пространством. При этом размер элемента свободного пространства r записывается в виде отношения удельного свободного объема V_p к удельной внутренней поверхности S_p мембраны:

$$r = \frac{V_p}{S_p} \quad (2.1.10)$$

Подставляя значение r из предыдущего уравнения в уравнение (2.1.9) и вводя удельный объем каркаса $V_c = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} V_p$, получим:

$$J = \frac{\varepsilon^3}{K \cdot \eta \cdot (1-\varepsilon)^2 \cdot S_p^2} \nabla P \quad (2.1.9)$$

Такое описание потока жидкости через пористую среду известно как уравнение Козени-Кармана [147-149]. Константа K (константа Козени-Кармана) является эмпирической величиной, которая зависит от структурных особенностей мембраны и его значение, полученное при обработке экспериментальных данных, обычно близко к 5 [149-

151]. Близкое значение также было получено и в результате теоретических расчетов с использованием ячеечной модели описания пористой среды (мембраны) с помощью совокупности сплошных сферических частиц или цилиндров [152].

Стоит отметить, что предложенное уравнение позволяет описывать данные по конвективному течению жидкости в материалах со сложной геометрией незанятого объема [149,153]. Если незанятый объем в мембране представить в виде системы извилистых капилляров с переменным радиусом и длиной λ , а длина такого капилляра $l_i(\lambda)$ превышает толщину мембраны h , то длину пробега молекулы внутри мембраны может быть выражена как:

$$l_i \approx \lambda \cdot \left(\frac{h}{\lambda} \right)^{D_T} \quad (2.1.12)$$

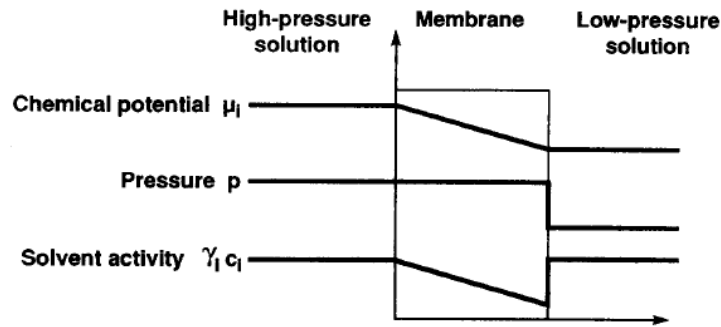
где $1 < D_T < 2$ – фрактальная размерность каналов [154] (при $D_T = 1$ капилляр прямой, $D_T > 1$ соответствуют извилистому капилляру [149]). Используя уравнение (2.1.12) можно получить выражение константы Козени-Кармана для пористых материалов с фрактальной структурой пористого пространства.

Диффузионный транспорт. Для сплошных мембран модель течения через поры неприменима, поэтому для описания транспорта в таких мембранах используется модель растворение-диффузия [155]. В этом случае основными факторами, влияющими на поток через мембрану, являются концентрации проникающих веществ в мембране, величины коэффициентов диффузии и взаимодействие молекул проникающих веществ с материалом мембраны (рисунок 2.1.19).

В случае, когда справедливо предположение о том, что молекулы пенетрантов не взаимодействуют друг с другом и потоки отдельных компонентов независимы, то при постоянном давлении внутри мембраны градиент химического потенциала связан исключительно с градиентом активности внутри мембраны. Так как активность зависит от концентрации компонентов, то движение компонентов в мембране определяется градиентом концентрации этих компонентов внутри мембраны:

$$J_i = - \frac{R \cdot T \cdot L_i}{a_i} \cdot \frac{\partial a_i}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial x} = -D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (2.1.13)$$

Solution-diffusion model



Pore-flow model

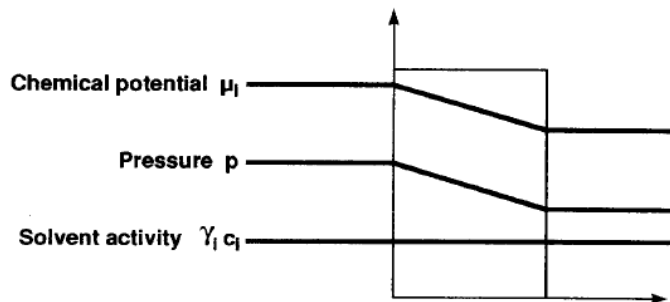


Рисунок 2.1.19. Транспорт индивидуальной жидкости в процессе фильтрации через мембрану согласно модели растворение-диффузия и течение через поры.

Данное выражение представляет собой закон Фика для диффузионного потока вещества, где $D_i = \frac{R \cdot T \cdot L_i}{a_i} \cdot \frac{\partial a_i}{\partial c_i}$ – измеренный коэффициент диффузии. В случае, когда может быть применено линейное приближение для зависимости активности от концентрации $a = \gamma c$, тогда концентрация вещества внутри мембраны может быть найдена из условия равновесия на границах мембрана-жидкость:

$$c_{mi} = \frac{\gamma_i}{\gamma_{mi}} \cdot c_i \cdot e^{\frac{V_i \cdot \Delta p}{RT}} = K_i c_i \cdot e^{\frac{V_i \cdot \Delta p}{RT}} \quad (2.1.14)$$

где, $K_i = \gamma_i / \gamma_{mi}$ – коэффициент распределения между раствором и мембраной для i -го компонента (индекс m соответствует значению внутри мембраны). В случае если со стороны высокого давления (индекс 0) перепад давления на границе «мембрана – жидкость» отсутствует, концентрации в мембране со стороны высокого давления (индекс 0) и со стороны пермеата (индекс l) определяются следующим образом:

$$c_{0mi} = K_{0i} \cdot c_{0i} \quad (2.1.15)$$

$$c_{lmi} = K_{li} c_{li} \cdot e^{\frac{V_i \cdot \Delta p}{R \cdot T}} \quad (2.1.16)$$

Тогда поток через мембрану можно представить в следующем виде [155]:

$$J_i = -\frac{D_i}{l} \cdot \left(K_{0i} \cdot c_{0i} - K_{li} \cdot c_{li} \cdot e^{\frac{V_i \cdot \Delta p}{R \cdot T}} \right) \quad (2.1.17)$$

В нанофильтрационных мембранах размер транспортных каналов менее 2 нм. При таких размерах взаимодействие материала мембраны и пенетранта может оказывать существенное влияние на поток через мембрану. В то же время, возможно образование кластеров из молекул пенетрантов [156], и, таким образом, нельзя пренебрегать взаимным влиянием отдельных компонентов проникающей смеси на массоперенос.

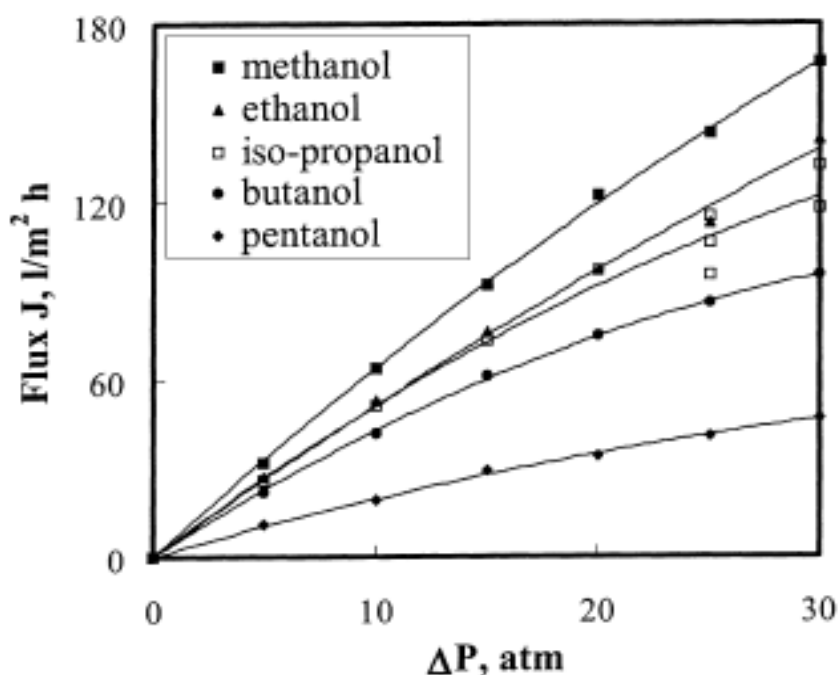
Ряд публикаций свидетельствуют о том, что на процесс переноса в нанофильтрационных мембранах существенное влияние оказывает вязкость жидкости [157-164]. Так как в уравнении (2.1.6) от вязкости может зависеть только коэффициент L , следовательно, при переходе к модели растворение-диффузия влияние данного параметра должно сохраняться.

Феноменологические модели. В связи с отсутствием единой теоретически обоснованной модели для описания транспорта органических сред в нанофильтрационных мембранах, для этой цели используют различные эмпирические подходы [149,157-164], основанные на анализе экспериментальных результатов по течению растворителей через нанофильтрационные мембраны.

Общая тенденция развития современных моделей нанофильтрации заключается в модификации коэффициента проницаемости L путем введения параметров, учитывающих, например, вязкое трение жидкости в порах, взаимодействие растворителя с материалом мембран, процессы растворения и диффузии в мембранах [149,157-164]. Например, при заполнении свободного объема полимера, возникает поверхность контакта раствора и материала полимера, энергия образования которой связана как с работой вязкого трения, так и с работой расширения раствора в свободный объем полимера. Поэтому, вклад энергии взаимодействия раствора с полимером должен быть учтен в диссипативной функции и, соответственно, химическом потенциале.

Систематическое исследование влияния поверхностного натяжения растворителя на проницаемость было изложено в работе [157] на примере течения ряда растворителей

через гидрофобную мембрану композиционного типа на основе сшитого силиконового каучука MPF-50 при трансмембранном давлении до 40 атм. При этом возможно отклонение от закона Фика, когда поток нелинейно зависит от приложенного давления ([рисунок 2.1.20](#)). Полученные результаты позволили сформулировать ряд эмпирических закономерностей, в частности [\[157,158\]](#): а) при увеличении полярности растворителя поток уменьшается; б) в гомологическом ряду с увеличением мольного объема поток уменьшается; в) за исключением воды при уменьшении вязкости поток увеличивается; г) в случае растворов спиртов в ацетоне поток монотонно увеличивается при увеличении концентрации ацетона, а с увеличением молекулярной массы спирта увеличивается отклонение от линейной зависимости потока от концентрации ацетона.



[Рисунок 2.1.20](#). Мембрана MPF-50: нелинейная зависимость потока растворителя от приложенного трансмембранного давления [\[157\]](#).

Для интерпретации полученных результатов была предложена модель сопротивлений, согласно которой поток растворителя обратно пропорционален сумме сопротивлений, возникающих за счет поверхностного сопротивления мембраны R_s^0 , течения жидкости через селективный слой R_μ^1 и пористый слой подложки R_μ^2 , соответственно ([рисунок 2.1.21](#)). При этом необходимо отметить, что рассмотрение селективного слоя на основе сшитого силиконового каучука в качестве нанопористого материала в работе [\[158\]](#) представляется не вполне корректным, так как в среде

растворителя гибкоцепной полимер представляет собой скорее набухший полимерный гель, а не жесткий полимерный каркас с определенной пористой структурой.

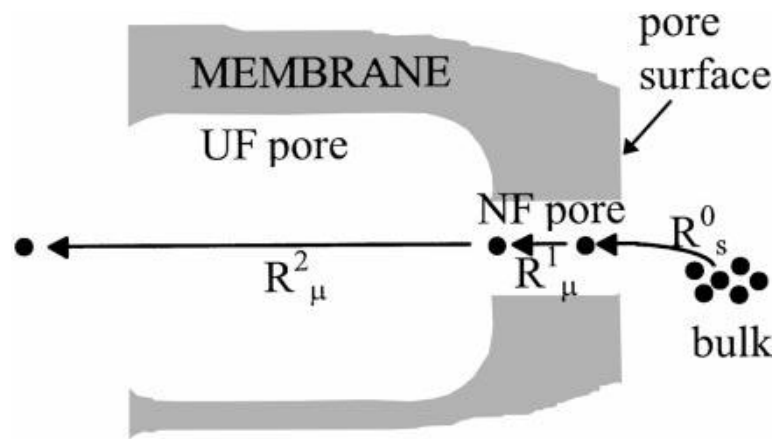


Рисунок 2.1.21. Иллюстрация различных сопротивлений, возникающих при течении растворителя через нанофильтрационную мембрану [158].

В результате поток растворителя можно представить в следующем виде [158]:

$$J_i = \frac{\Delta P}{R_T} = \frac{\Delta P}{R_s^0 + R_{\mu}^1 + R_{\mu}^2} \quad (2.1.18)$$

Поверхностное сопротивление мембраны R_s^0 отвечает за то изменение энергии, которое возникает при переносе молекулы растворителя из жидкой фазы в полимерную матрицу. Для определения данного сопротивления предложено использовать разницу между критической поверхностной энергией полимера γ_C и поверхностным натяжением растворителя γ_L . Так как уменьшение размера пор селективного слоя должно сопровождаться увеличением затрачиваемой энергии на перенос молекулы растворителя, то соответствующее значение сопротивления представляется в следующем виде:

$$R_s^0 = \frac{k_M^0}{d_p^1} \cdot (\gamma_C - \gamma_L) \quad (2.1.19)$$

где k_M^0 – константа, зависящая от особенностей пористой структуры мембраны, d_p^1 – средний размер пор на поверхности мембраны, γ_C и γ_L – критическое поверхностное натяжение материала мембраны и поверхностное натяжение жидкости, соответственно. Сопротивление в селективном и подложечном слоях определяется сопротивлением вязкого трения:

$$R_{\eta}^1 = k_M^1 \cdot \frac{\eta}{d_P^1} \quad (2.1.20)$$

$$R_{\eta}^2 = k_M^2 \cdot \frac{\eta}{d_P^2} \quad (2.1.21)$$

где k_M^1 и k_M^2 – константы селективного и пористого слоев мембраны, которые также учитывают пористость и извилистость пор, d_P^1 и d_P^2 – средний размер пор селективного и подложечного слоев. Подставляя выражения для каждого из сопротивлений в уравнение (2.1.18) получается:

$$J = \frac{1}{\phi \cdot \gamma_C - \gamma_L + f_1 \cdot \eta + f_2 \cdot \eta} \cdot \Delta P \quad (2.1.22)$$

где $\phi = k_M^0 / d_P^1$ – параметр растворителя, учитывающий взаимодействие растворитель-мембрана, $f_1 = k_M^1 / k_M^0$ и $f_2 = k_M^2 / d_P^2$ – параметры нанофильтрационного и подложечного слоев, соответственно, которые не зависят от типа используемого растворителя. Данные параметры определяются при обработке экспериментальных данных. С помощью предложенного уравнения были успешно описаны данные по течению бинарных смесей спирт-ацетон и вода-ацетон через мембрану MPF-50 (рисунок 2.1.22). В то же время, для корректного описания транспорта менее полярных сред (смеси пентан-ацетон и гексан-ацетон), авторам пришлось ввести дополнительное слагаемое в уравнение (2.1.19) – диэлектрический параметр k^{ε} . Таким образом, в работе [158] для описания транспорта через мембрану при переходе к нанофильтрации органических сред было предложено использовать такие параметры системы, как вязкость и поверхностное натяжение γ растворителя, критическую поверхностную энергию полимера γ_C , диэлектрическую составляющую среды.

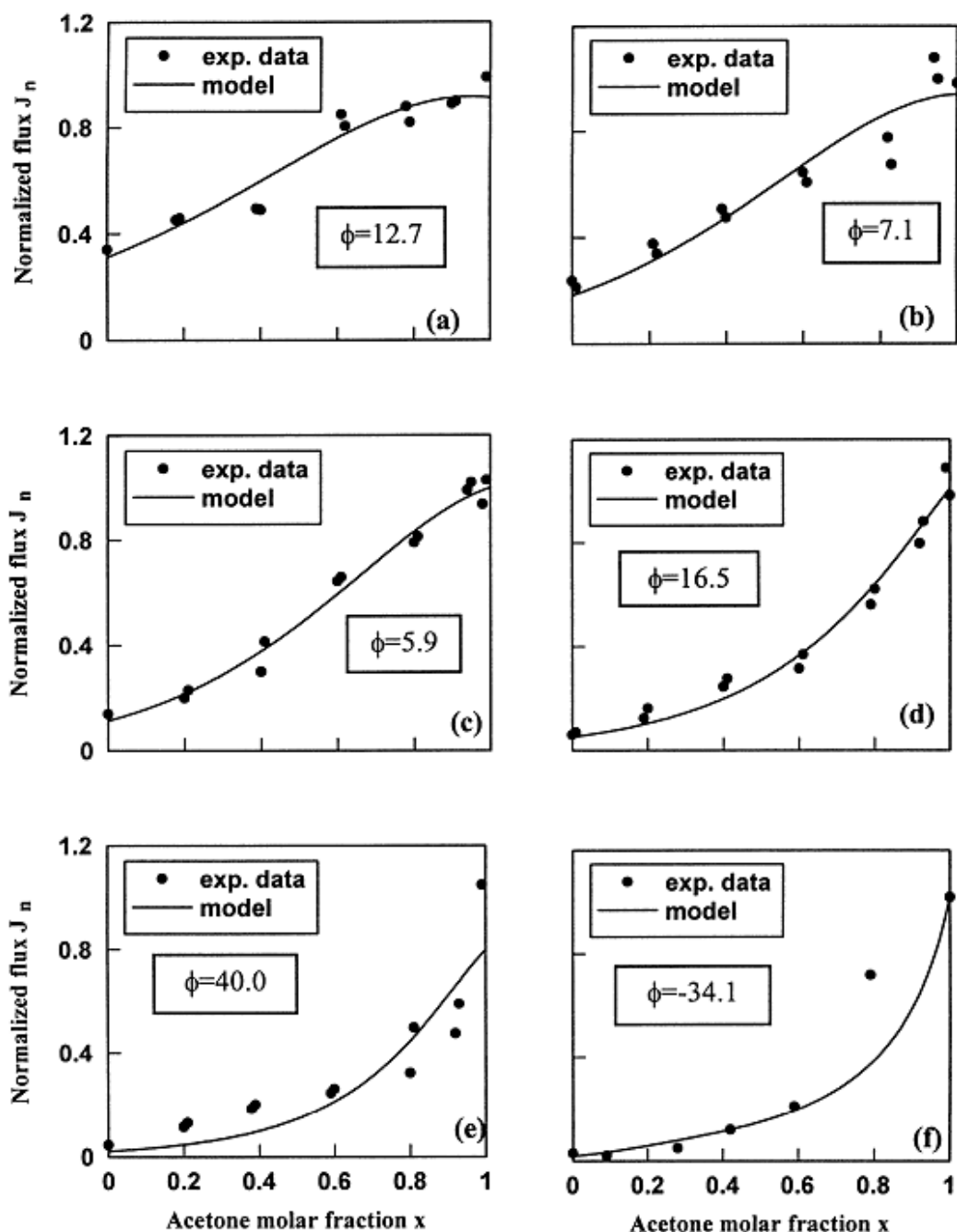


Рисунок 2.1.22. Экспериментальные и теоретические данные по течению бинарных смесей: (а) метанол/ацетон, (б) этанол/ацетон, (с) пропанол/ацетон, (д) бутанол/ацетон, (е) пентанол/ацетон и (ф) вода/ацетон [158].

При изучении течения спиртов и углеводородов через гидрофильную (DS 11 AG) и гидрофобные (MPF-50 и Membrane D) наночистративные мембраны было предложено также учитывать размер молекулы растворителя и его концентрацию в мембране [159]. При этом влияние поверхностных эффектов учитывается за счет поверхностной энергии

на границы газ–твердое тело. С учетом этого полученная зависимость потока от параметров системы была представлена в следующем виде [160]:

$$J \sim \left(\frac{V_M}{\eta} \right) \cdot \left(\frac{1}{\phi_s^n \cdot \gamma_{SV}} \right) \quad (2.1.23)$$

где V_m – мольный объем растворителя, η – вязкость растворителя, ϕ_s – значение сорбции растворителя в полимере (лучшее совпадение с экспериментом было получено при $n = 0,25$), γ_c – поверхностная энергия на границы газ–твердое тело. Такая зависимость позволила удовлетворительно описать течение ($R^2 = 0,61$) различных полярных и неполярных растворителей через ряд гидрофобных и гидрофильных мембран при различных температурах (рисунок 2.1.23).

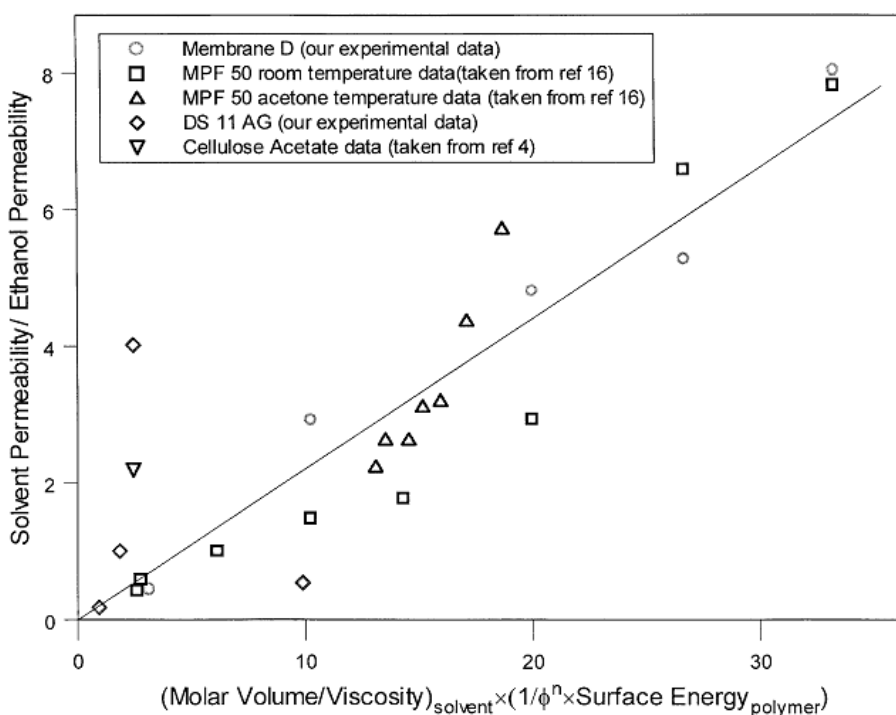


Рисунок 2.1.23. Корреляция экспериментальных данных по течению растворителей через ряд нанофильтрационных мембран [159].

Наряду с этим, предложенное в работе [159] выражение по описанию транспорта через нанофильтрационные мембраны само по себе содержит некоторые несоответствия. Так, например, можно ожидать, что поток растворителя должен увеличиваться с ростом его сродства к материалу мембраны; тогда как увеличение значение сорбции ϕ в уравнении (2.1.23) приводит к противоположному эффекту. Также слабо выражено взаимодействие мембрана-растворитель – согласно данному выражению для более гидрофобного мембранного материала значение потока должно быть выше независимо от

полярности растворителя. При этом в той же работе было продемонстрировано влияние полярности растворителя на транспорт через гидрофильную и гидрофобную мембраны.

Позднее в работе [160] был предложен комбинированный подход, в котором учитывался размер молекулы растворителя, его вязкость а также взаимодействие растворитель-мембрана с помощью разницы между критической поверхностной энергией полимера γ_c и поверхностным натяжением растворителя γ :

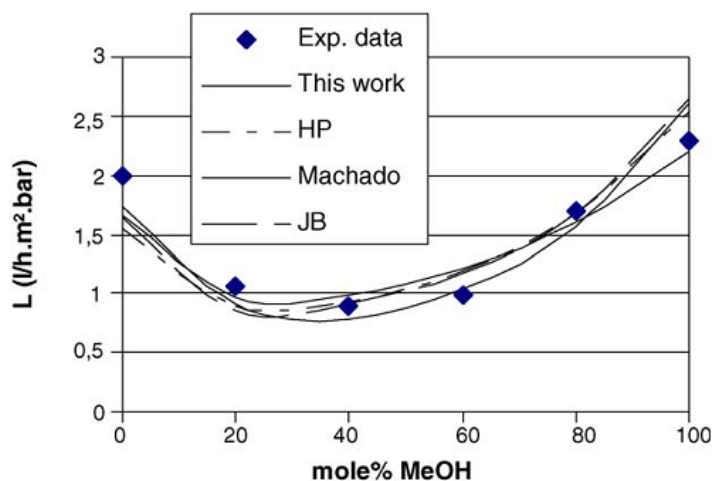
$$J = a \cdot \frac{V_M}{\eta \cdot \Delta\gamma} \cdot \Delta P \quad (2.1.24)$$

При этом считается, что модельный параметр a зависит от диэлектрической проницаемости среды, структурных особенностей пористой структуры мембраны (размер пор и их извилистость) и других свойств системы. Было показано, что предложенное выражение позволяет наиболее корректно описать транспорт бинарных растворов вода-метанол, вода-этанол и метанол-этанол через ряд гидрофильных (N30F, NF-PES-010, Desal-5-DL, Desal-5-DK и MPF-44) и гидрофобных (MPF-50 и SolSep-030505) нанофильтрационных мембран по сравнению с существующими на тот момент модельными подходами. В качестве примера на рисунке 2.1.24 представлены данные по течению водных растворов метанола через мембраны MPF-44 и MPF-50. Как видно, для описания транспорта через гидрофильную мембрану могут быть достаточно успешно использованы различные модельные подходы. При переходе к гидрофобным материалам, наиболее адекватный результат демонстрирует предложенное выражение (2.1.24).

Наряду с этим стоит отметить, что предложенная феноменологическая модель не учитывает влияние набухания селективного слоя мембраны (концентрации растворителя), как в случае с уравнением (2.1.23). При этом влияние степени набухания на транспорт различных растворителей через сшитые мембраны на основе ПДМС было продемонстрировано в работах [162-164].

Как можно было заметить, все рассмотренные выше феноменологические модели учитывают процесс течения растворителя через мембрану преимущественно как конвективный транспорт. В этой связи в работе [165] был рассмотрен подход, учитывающий транспорт растворителя через мембрану как совокупность диффузионного и конвективного потоков (рисунок 2.1.25).

MPF-44



MPF-50

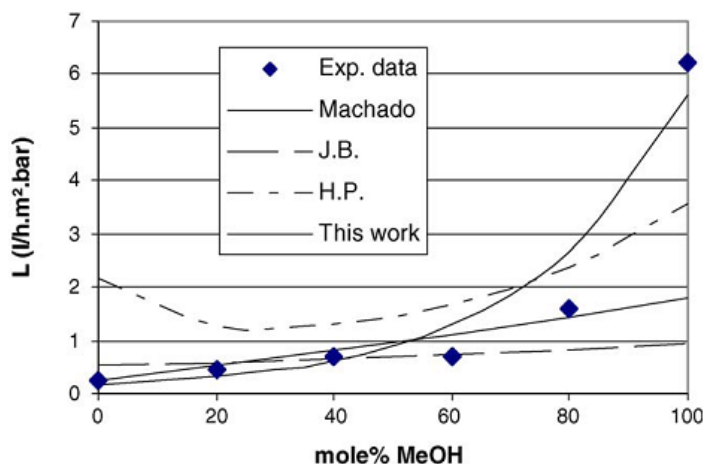


Рисунок 2.1.24. Корреляция экспериментальных данных по течению бинарных растворов вода-метанол через наночистратационные мембраны MPF-44 и MPF-50 [171].

Viscous transport through the pores

Diffusive transport through the polymeric matrix

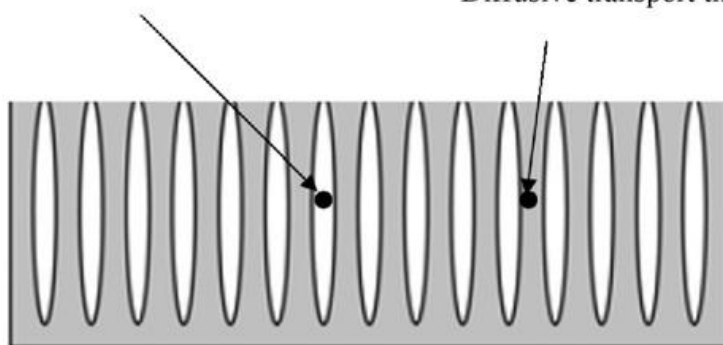


Рисунок 2.1.25. Схематичная иллюстрация диффузионного и конвективного транспорта молекул растворителя через наночистратационную мембрану [165].

Так как в выражении (2.1.24) заложен принцип неопределенности, когда критическая поверхностная энергия полимера γ_c совпадает или близко к значению поверхностного натяжения растворителя γ_L , то в работе [165] было предложено использовать отношение

поверхностного натяжения мембраны γ_M и растворителя γ_L в зависимости от гидрофильности/гидрофобности мембраны как параметр β :

$$\beta_{hydrophilic} = \frac{\gamma_L}{\gamma_M} \quad (2.1.25)$$

$$\beta_{hydrophobic} = \frac{\gamma_M}{\gamma_L} \quad (2.1.26)$$

Для учета полярности среды, контактирующей с мембраной, было предложено использовать параметр α , представляющий собой соотношение диэлектрической постоянной растворителя или смеси растворителей к аналогичному значению для воды или гексана также в зависимости от гидрофильности/гидрофобности мембраны:

$$\alpha_{hydrophilic} = \frac{\epsilon_L}{\epsilon_{H_2O}} \quad (2.1.27)$$

$$\alpha_{hydrophobic} = \frac{\epsilon_{hexane}}{\epsilon_L} \quad (2.1.28)$$

Таким образом, окончательное выражение для потока растворителя было представлено в следующей форме [165]:

$$J = \frac{a_0 \alpha}{\mu \exp(-\beta)} (\Delta p - \Delta \pi) + \frac{b_0}{\mu \exp(-\beta)} \Delta p \quad (2.1.29)$$

Первое слагаемое уравнения учитывает диффузионную составляющую транспорта, тогда как вторая – конвективную. В обоих случаях вязкость растворителя (в данном выражении обозначено как μ) играет роль. Как видно из рисунка 2.1.26, предложенная феноменологическая модель позволяет корректно описать транспорт полярных и неполярных растворителей через полимерные и неорганические наночистратационные мембраны.

В таблице 2.1.3 представлены сводные данные по рассмотренным выше феноменологическим моделям описания транспорта через мембрану в процессе наночистратации органических сред. Следует отметить, что во всех моделях вязкость растворителя играет существенную роль.

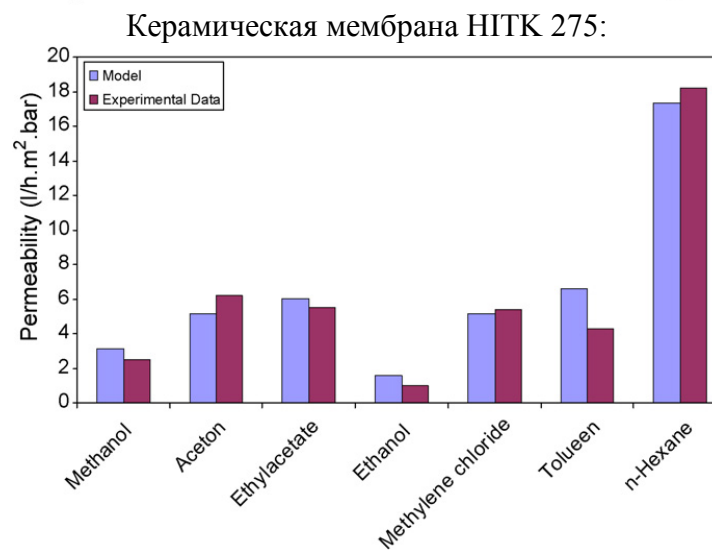
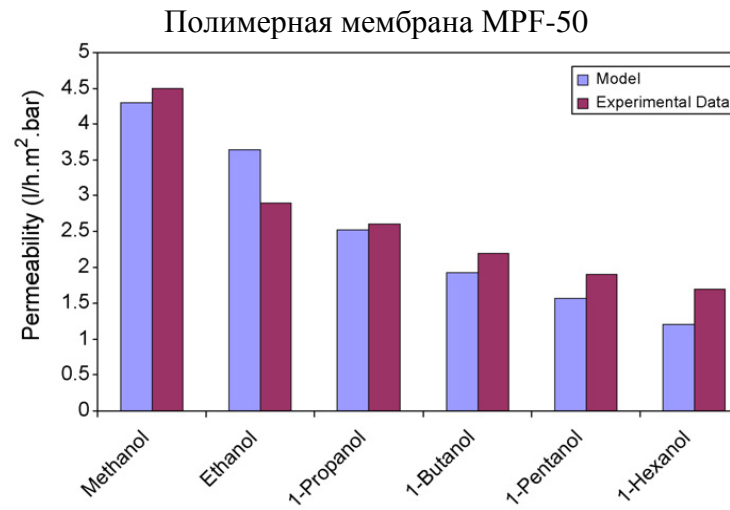
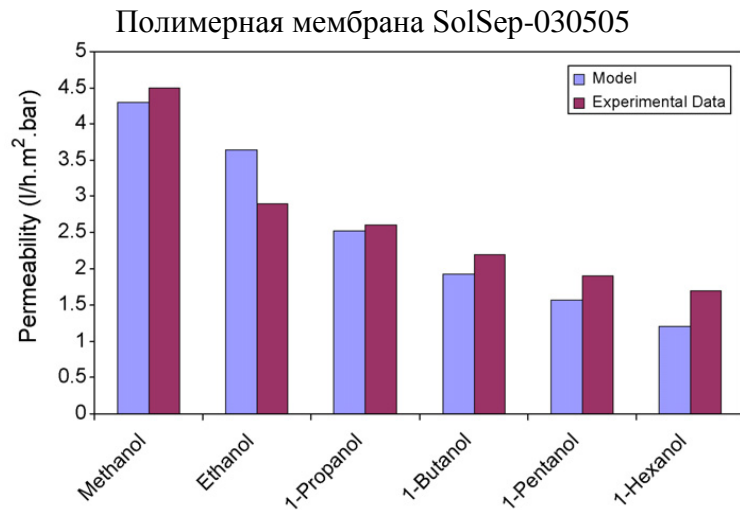


Рисунок 2.1.26. Экспериментальные и расчетные данные по течению различных растворителей через наночелтратрационные мембраны [165].

Таблица 2.1.3. Выражение коэффициента проницаемости для описания транспорта растворителей через наночелювтрационные мембраны.

| Параметры системы | Коэффициент проницаемость | Ссылка |
|--|--|--------|
| Критическое поверхностное натяжение мембраны, поверхностное натяжение и вязкость жидкости, размер транспортных каналов в селективном слое и в подложке | $L \sim \frac{1}{b \left(\gamma_c - \gamma_L \right) + f_1 \eta + f_2 \eta}$ | [158] |
| Молярный объём, вязкость жидкости, поверхностная энергия мембраны, величина сорбции | $L \sim \frac{V_m}{\eta} \cdot \frac{1}{\phi^n \cdot \gamma_{SV}}$ | [159] |
| Критическое поверхностное натяжение мембраны, молярный объём, вязкость, поверхностное натяжение жидкости | $L \sim \frac{V_m}{\eta \cdot \left(\gamma_c - \gamma_L \right)}$ | [160] |
| Поверхностное натяжение, диэлектрическая проницаемость и вязкость жидкости | $L_c \sim \frac{1}{\eta \exp \left(-\beta \right)}$ $L_d \sim \frac{\alpha}{\eta \exp \left(-\beta \right)}$ | [165] |

2.2. Процессы удаления диоксида углерода

2.2.1. Актуальность проблемы удаления диоксида углерода

Одной из актуальных задач разделения в нефтехимии является очистка технологических газовых потоков и отходящих газов различных процессов от диоксида углерода. Наибольшее количество выбросов диоксида углерода в атмосферу (до 60%) приходится на энергетический и нефтехимический сектора экономики [166]. Поэтому задача улавливания диоксида углерода из газов нефтехимических производств является весьма актуальной.

Суммарная мощность действующих установок каталитического крекинга в России оценивается на уровне 17 млн. тон/год, что составляет около 6,2% от суммарной мощности первичной переработки нефти. При этом одним из источников загрязнения окружающей среды являются газы, отходящие с блока регенерации на установках каталитического крекинга, чей суммарный ежегодный объем оценивается на уровне 2 млн. м³. Одним из основных компонентов газов регенерации является двуокись углерода, при этом оксид углерода присутствует в небольших количествах, а содержание сернистого газа зависит от степени обессеривания сырья каталитического крекинга (обычно не превышает 2%). С учетом мировой тенденции по постоянному ужесточению экологических требований, предъявляемых к топливам, можно ожидать дальнейшее увеличение объемов производства бензина каталитического крекинга, который рассматривается в качестве одного из основных компонентов реформулированного бензина. Это, в свою очередь, будет сопряжено с дальнейшим ростом объема выбрасываемых в атмосферу газов регенерации с установок каталитического крекинга.

Важной задачей очистки технологических газовых потоков является удаление диоксида углерода из синтез-газа, получаемого в результате парового, автотермического риформинга, комбинированного метода или парциального окисления [167]. Следует подчеркнуть, что получение синтез-газа – многотоннажный нефтехимический процесс, так как он используется при производстве метанола, аммиака и водорода, используемого в гидропроцессах в нефтепереработке и нефтехимии. В настоящее время в мире ежегодно производится 700-800 млрд. м³ синтез-газа и объем его производства постоянно растет с учетом повышенного интереса к технологиям переработки угля или газа в жидкое топливо или сырье для нефтехимии (например, олефины). В случае необходимости удаления диоксида углерода, осуществляют декомпрессию синтез-газа с 40 (типичное рабочее давление реактора) до 15 атм. с целью снижения металлоемкости блока очистки.

Необходимость удаления диоксида углерода из технологических газов и природного газа часто также диктуется техническими и экономическими причинами, так как его присутствие снижает емкость магистральных трубопроводов, уменьшает теплоту сгорания биогаза или природного газа, отравляет катализаторы синтеза и вызывает коррозию промышленного оборудования [168]. В то же самое время диоксид углерода может рассматриваться как исходное сырье для нефтехимии, например, в процессе углекислотного риформинга или для увеличения отдачи месторождений нефти [169] и

угольного метана [170]. Таким образом, задача улавливания диоксида углерода является весьма актуальной в настоящее время.

В случае кондиционирования и переработки углеводородных газов, наиболее приоритетной задачей является переработка природного газа [171]. Попутные нефтяные и природные газы чаще всего рассматриваются в качестве энергетического и бытового топлива. В то же самое время, они содержат нежелательные примеси кислых газов (диоксид углерода, сероводород и сераорганические соединения), высокое содержание которых приводит к коррозии металлов и отравлению катализаторов, используемых при дальнейшей химической переработке углеводородных газов. Диоксид углерода, присутствующий в газе, значительно уменьшает теплоту его сгорания. Природный газ обычно содержит в своем составе более 4 об.% диоксида углерода, при этом по существующим требованиям по транспортировке природного газа его содержание не должно превышать 2 об.% для минимизации коррозии трубопроводов [172], что делает, в частности, актуальным проблему очистку природного газа от двуокиси углерода.

2.2.2. Методы очистки от диоксида углерода

Сегодня существует широкий круг процессов очистки газовых смесей от диоксида углерода, в основе которых лежат различные физические и химические методы [172-179]. Существующие в промышленности способы очистки газов от кислых примесей можно классифицировать следующим образом: абсорбционные и адсорбционные методы, методы мембранного и криогенного разделения (рисунок 2.2.1). При этом выбор конкретного способа очистки зависит как от технологических (например, объем газа и содержание в нем нежелательных примесей, давление, требуемая степень очистки), так и от экономических параметров (прежде всего, стоимость сырья и продуктов, аппаратуры и проблема утилизации отходов). Выбор той или иной технологии очистки газа определяется, в первую очередь, общим объемом поступающего газа и концентрацией диоксида углерода в исходном и очищенном газовом потоке [172].

Абсорбционные методы очистки. Принцип абсорбционных методов очистки основан на разнице в растворимости компонентов разделяемой газовой смеси в выбранной жидкости. При этом в зависимости от физико-химической природы процесса разделения можно выделить процессы физической и химической абсорбции.

В основе процесса химической абсорбции (хемосорбции) лежит химическая реакция диоксида углерода с молекулой абсорбента. В промышленности нашло широкое

применение использование водных растворов алканоламинов и карбонатов щелочных металлов [180]. В последнем случае чаще всего применяют растворы поташа из-за более высокой растворимости солей калия в воде по сравнению с солями натрия. При этом из-за относительно малой абсорбционной ёмкости растворов карбонатов и малых скоростей химической реакции, чаще всего очистку осуществляют с помощью горячих растворов карбонатов с целью увеличения скорости гидратации диоксида углерода и, как результат, общей скорости процесса абсорбции. В результате абсорбция и десорбция осуществляются при практически равных температурах, но стадия абсорбция при повышенных давлениях, а регенерация абсорбента при давлениях, близких к атмосферному давлению [181,182]. В настоящее время существуют различные модификации данного метода, как, например, процесс «Карсол» [183], в котором абсорбентом является раствор поташа (25-28 масс.%), а в качестве активатора – диэтаноламин (1,8 масс.%).

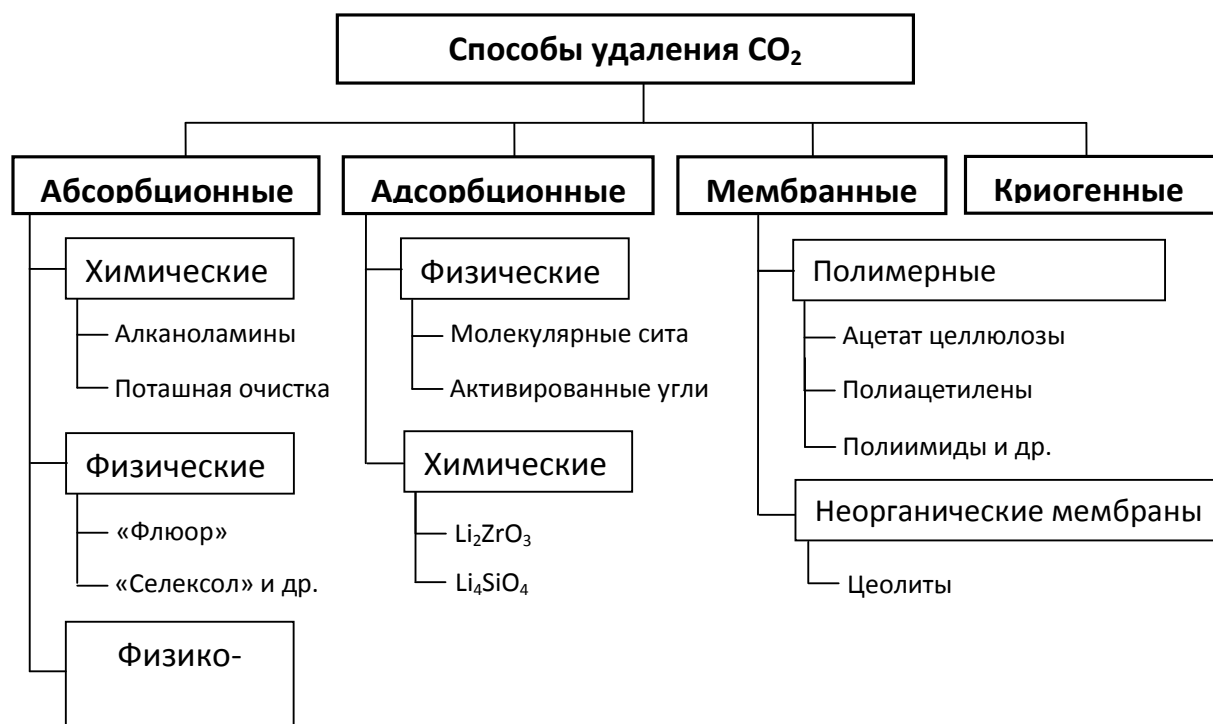


Рисунок 2.2.1. Существующие способы удаления диоксида углерода [174].

Наиболее широкое применение в промышленности получили методы удаления диоксида углерода на основе хемосорбции с помощью водных растворов алканоламинов, прежде всего, моноэтаноламина [182]. Молекулы алканоламинов содержат две полярные функциональные группы – гидроксильную и аминогруппу, которые и определяют

взаимодействие с диоксидом углерода согласно по общепринятому цвиттер-ионному механизму [184,185]. В соответствии с этим механизмом взаимодействие диоксида углерода с аланоламинами протекает по следующим реакциям:



В случае моноэтаноламина (первичный амин) радикал R является группой $-CH_2CH_2OH$, а R' – атом водорода; для диэтаноламина оба радикала R и R' представляют собой $-CH_2CH_2OH$. Промежуточной стадией получения карбамат этаноламмония $RR'NCOORR'NH_2$ (2.2.2) является образования цвиттер-иона (2.2.3) с его последующей депротонизацией в присутствии основания B , в качестве которого могут выступать молекулы воды и гидроксид-иона (2.2.4):



Карбаматы аланоламинов обладают низкой стабильностью и с высокой скоростью практически полностью разлагаются в кислой или сильнощелочной среде. При этом в слабощелочном растворе реакция разложения до образования бикарбоната проходит сравнительно медленно:



В случае третичных аминов, например, триэтаноламина, взаимодействие с диоксидом углерода происходит без образования карбаматов из-за отсутствия свободного атома водорода. При этом процесс поглощения газа протекает в результате гидратации диоксида углерода [186]:



Несмотря на такое различие в механизме реакции, водные растворы третичных этаноламинов также представляют практический интерес для удаления диоксида углерода за счет меньших энергозатрат на их регенерацию в сравнении с первичными и вторичными аминами при сохранении относительно высокой реакционной способности по отношению к диоксиду углерода (рисунок 2.2.2) [187].

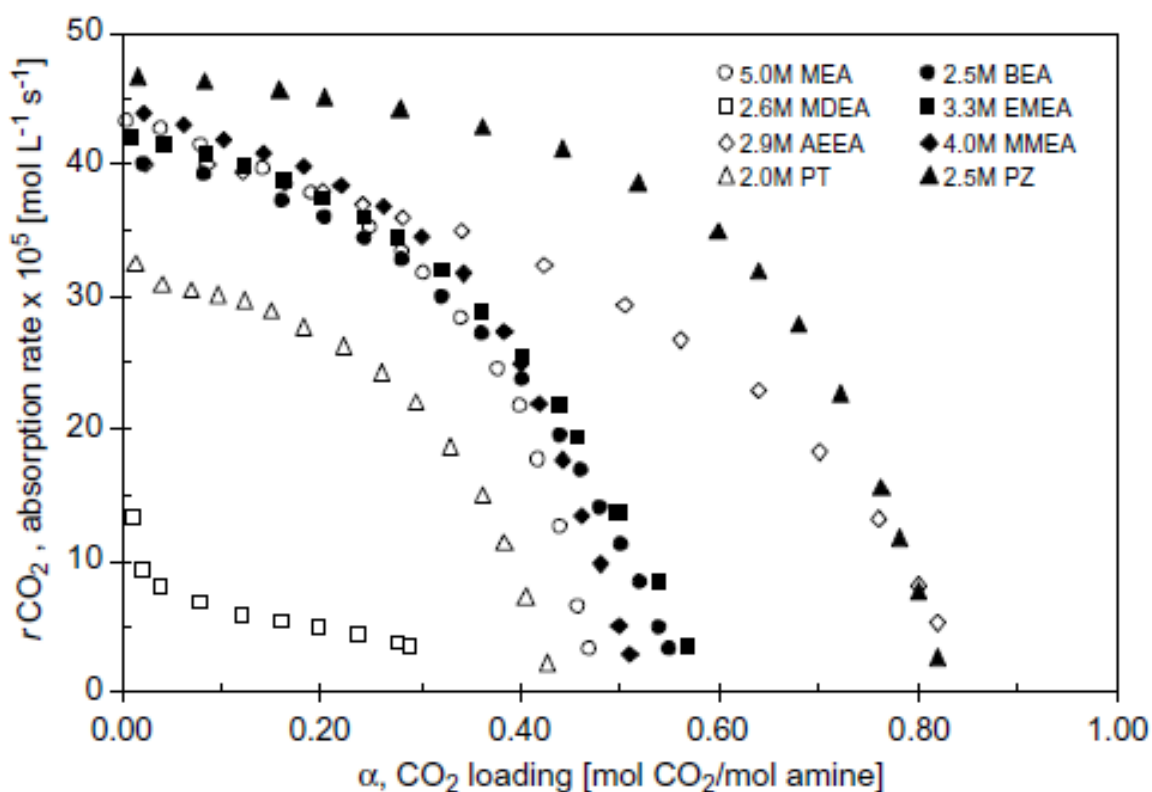


Рисунок 2.2.2. Скорость поглощения диоксида углерода в зависимости от концентрации газа в абсорбенте: MEA – первичный амин, AEEA, BEA, EMEA, MMEA, PZ, PT – вторичный амин, MDEA – третичный амин [187].

В промышленности наиболее широко применяемым химическим абсорбентом является водными растворами моноэтаноламина (МЭА) [175-177,180]. С его использованием удается достигать высоких значений степеней очистки в широком интервале концентраций диоксида углерода в газовом потоке при одновременно высоких скоростях абсорбции. Преимуществами MEЭ являются ее низкая стоимость, легкость термической регенерации и относительно хорошую химическую стабильность. В то же самое время, использование МЭА имеет и ряд существенных недостатков, как, например, высокая коррозионная активность водных растворов и большие потери МЭА на стадии регенерации.

Также широкое применение, особенно при очистке газа при повышенном давлении (например, природный газ), нашли водные растворы диэтанолamina (ДЭА) [177,180,188]. ДЭА используется для проведения тонкой очистки газов от углекислого газа при повышенных температурах, так как температура кипения ДЭА превышает на 100°C аналогичный показатель для МЭА, а также, если присутствуют тяжелые углеводороды и

сераорганические соединения. Использование диэтанолamina позволяет снизить вспенивание абсорбционной жидкости, упростить регенерацию абсорбента и снизить его потери при испарении в регенерационной колонне. В то же самое время, ДЭА обладает пониженной поглотительной способностью и скоростью абсорбции по сравнению с раствором МЭА [187]. ДЭА отличается более высокой стоимостью и меньшей термической устойчивостью, так как при повышенных температурах протекает процесс поликонденсации с образованием смол.

Для очистки газов от диоксида углерода также используются растворы диизопропаноламина (ДИПА) [180,189]. Применение ДИПА позволяет: осуществлять тонкую очистку газа от углекислого газа до уровня 0,01 об.%; снижать температуру регенерации по сравнению с процессом на основе МЭА, и, таким образом, вдвое уменьшать потери абсорбента, а также значительно снижать коррозию аппаратуры. При этом существенным недостатком ДИПА является его высокая стоимость. Диизопропаноламина применяется в виде водных растворах с концентрацией до 40 масс.% или в смеси с тетраметилсульфон (процесс «Сульфинол» [189]).

Использование алканоламинов, которые содержат две и более аминных групп, позволяет увеличить поглотительную способность и скорость абсорбции углекислого газа [180,187]. Растворы диэтилентриамина (ДЭТА), этилендиамина (ЭДА) и моноэтанолэтилендиамина (МЭЭДА) характеризуются более высокой скоростью хемосорбции и способны обеспечивать тонкую очистку газов от диоксида углерода (например, до 0,01 об.%) по сравнению с моноаминами. Недостатками их применения являются их крайне высокая коррозионная активность и усложнение этапа регенерации [190] в результате увеличения температуры процесса до 150°C.

В то же самое время, для процессов очистки газов с помощью растворов алканоламинов характерны следующие особенности: возможность использования при низком парциальном давлении диоксида углерода в газе из-за высоких показателей по селективности удаления и поглотительной способности, что позволяет обойтись без рециркуляции газа, а также достичь достаточно тонкой очистки газа. В промышленности процесс регенерации растворов алканоламинов обычно осуществляется при нагревании раствора, а в некоторых случаях в сочетании со снижением давления в десорбере.

В процессе физической абсорбции извлечение кислых газа основано не на химической реакции, а на различии растворимости газов в абсорбенте, которое в первом приближении может быть описано законом Генри. Соответственно, количество

компонента газовой смеси, растворенного в физическом абсорбенте, увеличивается с ростом его парциального давления и коэффициента растворимости, значение которого возрастает при понижении температуры абсорбционного процесса. В промышленности очистка газов от диоксида углерода осуществляется с использованием различных физических абсорбентов, выбор которых определяется параметрами разделяемой газовой смеси и требований к составу очищенного газа.

Типичным процессом физической абсорбции является водная очистка [180]. Несмотря на то, что данный метод очистки является наиболее старым способом выделения углекислого газа, он и в настоящее время находит применение в промышленности. Основные недостатки применения воды в качестве абсорбента заключаются в малой селективности удаления диоксида углерода и в большом расходе электроэнергии [191].

Еще одним физическим абсорбентом, который применяется в процессе «Флюор», является пропиленкарбонат (ПК) [192]. Перспективность данного абсорбента является его более высокая емкость по диоксиду углерода, которая превышает аналогичный параметр для воды в три раза. Регенерация ПК осуществляется только за счет сброса давления, что существенно снижает энергозатраты процесса. Так, процесс «Флюор» на базе ПК позволяет проводить очистку газов при повышенных давлениях с содержанием углекислого газа до 30 об.%, при этом, возможна одновременная очистка газа и от сераорганических соединений.

Преимуществом использования N-метилпирролидон (НМП) является его повышенная поглотительная способность в сравнении с другими физическими абсорбентами при относительно несложной его регенерации при температурах до 100-120°C (процесс «Пуризол») [193]. Применение данного абсорбента ограничено в связи с его достаточно высокой стоимостью.

Процесс «Селексол» основан на применении в качестве физических абсорбентов диметилловых эфиров полиэтиленгликолей [194]. Данная технология применяется для грубой очистки газовых смесей от углекислого газа, когда необходимо снизить его содержание до 2,5-3,5 об.% в очищенном газе. Недостатками метода являются дефицитность абсорбента, его высокая стоимость и экономическая нецелесообразность очистки газа с малым содержанием кислых примесей.

Очистка газа от диоксида углерода может осуществляться с помощью холодного метанола (процесс «Ректизол») [195]. Основным преимуществом данного метода является

резкий рост растворимости диоксида углерода в метаноле при снижении температуры процесса абсорбции с одновременным возрастанием селективности удаления и снижением затрат на циркуляцию абсорбционной жидкости. Процесс «Ректизол» наиболее эффективен при очистке газовых потоков с большим количеством различных примесей.

В последние годы наблюдается бум в изучении ионных жидкостей в качестве перспективного класса физических абсорбентов за счет низкой летучести, легкости регенерации и наличия широких возможностей в создании новых абсорбентов с заданными свойствами (в т.ч. биоразлагаемость) в результате широких возможностей варьирования катиона и аниона [196].

Стоит отметить, что технологическая схема процесса физической абсорбции проще по сравнению с хемосорбцией [201]. Проведение процессов очистки на базе физических абсорбентов сопряжено с меньшими энергозатратами, что делает их более предпочтительными по сравнению с хемосорбционными методами в условиях повышенного давления разделяемой смеси, пониженной температур и необходимости только грубой очистки исходного газа [182]. Недостатком физических абсорбентов является их пониженная селективность извлечения диоксида углерода по сравнению с хемосорбентами.

Получили развитие также подходы по очистке газов с помощью комбинированных абсорбционных жидкостей, представляющих собой смеси алканоламинов с физическими абсорбентами [175-177,180,201], то есть речь идет о растворах алканоламинов не в воде, а в других более эффективных физических абсорбентах. Наличие более эффективного физического абсорбента позволяет дополнительно увеличить поглотительную емкость раствора, при этом десорбция этого дополнительного поглощенного объема диоксида углерода легко достигается за счет сброса давления. В качестве химических абсорбентов используют этаноламины (МЭА, ДЭА, МДЭА, ДИПА и др.), а в случае физических абсорбентов – метанол (процесс «Амизол»), НМП (процесс «Пуризол»), тетраметиленсульфон (процесс «Сульфолан»), диметиловые эфиры полиэтиленгликолей (процесс «Селексол») и другие органические растворители.

Использование смеси различных абсорбентов дает возможность обеспечить тонкую очистку газа не только от углекислого газа, но и других «кислых» примесей – сероводород и сераорганические соединения. В качестве типичного примера может выступать применяемый в промышленности процесс «Сульфинол» [189], где в абсорбент входит диизопропаноламин (30-45 масс.%), тетраметиленсульфон (40-60 масс.%) и вода (5-15

масс.%). Также в последние годы получило развитие применение абсорбента «Укарсол», включающий в свой состав метилдиэтаноламин, алкиловые эфиры полиэтиленгликоля и воду.

Как было отмечено ранее, в абсорбционных процессах важную роль играет способ регенерации абсорбентов. При этом в разомкнутых процессах удаления диоксида углерода отсутствует стадия регенерации абсорбента. В циркуляционных процессах предполагаются стадии абсорбции и десорбции диоксида углерода из-за наличия замкнутого цикла абсорбционной жидкости. Второй подход чаще всего используется в промышленности, так как позволяет снизить расход абсорбента, необходимого для восполнения потерь, и добиться выделения извлекаемого компонента в чистом виде [180].

Регенерация абсорбента реализуется в результате сдвига равновесия газ-жидкость с целью снижения растворимости углекислого газа в абсорбенте за счет а) снижения общего давления, в том числе с помощью вакуумирования, б) снижения парциального давления абсорбированных газов над абсорбентом с помощью сдувки инертным газом или парами абсорбента в результате его кипения, в) повышения температуры, что, чаще всего, сопровождается падением растворимости диоксида углерода в абсорбенте.

Как отмечалось ранее, регенерацию физических абсорбентов предпочтительней осуществлять не за счет увеличения температуры, а путем снижения парциального давления диоксида углерода в газовой фазе за счет сброса давления или отдувки инертным газом или паром. Это связано с тем, что растворимость газа в физических абсорбентах практически линейно зависит от давления. При использовании водных растворов этаноламинов, процесс регенерации обычно проводят путем повышения температуры, так как с ростом температуры происходит сдвиг равновесия химических реакций в сторону исходных продуктов, углекислого газа и алканоламина [197]. Наиболее эффективная регенерация химических абсорбентов происходит при температурах кипения данных абсорбентов или чуть выше данной температуры (районе 100-130°C). На промышленных установках нагрев алканоламинов обычно осуществляется водяным паром, который одновременно обеспечивает сдувку десорбирующегося диоксида углерода. В то же самое время, осуществление процесса регенерации при достаточно высоких температурах сопряжено с ростом потребления энергии и тепла, деградации алканоламинов (термоокислительная деструкция и др.) и повышению коррозионных свойств абсорбционной жидкости [198].

В промышленности широкое распространение получили различные аппараты для осуществления процесса регенерации – барботажные колонны, скрубберы, тарельчатые и насадочные колонны, а при больших мощностях процесса чаще всего применяются колонны со структурированными насадками. Однако, насадочные колонны, несмотря на их широкое применение в промышленности, обладают некоторыми недостатками: капельный унос абсорбента, эффект «захлебывания» колонны, вспенивание и неравномерное распределение жидкости в слое насадки. Большие габариты насадочных колонн требуют большие затраты на их строительство, эксплуатацию и ремонт [176,191].

В связи с этим, актуальным является разработка новых технологических решений, позволяющих увеличить эффективность регенерации абсорбентов с одновременным снижением массогабаритных характеристик узлов и агрегатов, а также энергоёмкости процесса в целом. Одним из перспективных подходов является применение вакуумных технологий [199-201], позволяющих осуществлять регенерацию абсорбционных жидкостей при более низких температурах (например, до 80°C) по сравнению с традиционными промышленными процессами (100-130°C). При этом снижение температуры регенерации приводит к снижению энергозатрат, уменьшению потери абсорбционной жидкости и снижению скорости нежелательных процессов деградации абсорбентов. В качестве такого примера можно привести более энергоэффективный способ удаления диоксида углерода за счет проведения процесса десорбции насыщенного водного раствора диэтаноламина при пониженном давлении и температуре (до 70°C) [201].

Адсорбционные методы очистки. Данный метод очистки основывается на различии в силах взаимодействия компонентов газовой смеси с адсорбентом, что обеспечивает селективное разделение. Данный способ разделения позволяет осуществлять тонкую очистку газового потока даже при низком содержании кислых примесей с одновременной его глубокой осушкой. В то же самое время, данный метод разделения является полупериодическим и требует осуществления стадии регенерации адсорбента, что существенно увеличивает операционные затраты [177].

Регенерация адсорбента осуществляется за счет снижения парциального давления адсорбированных компонентов за счет увеличения температуры (низкие парциальные давления компонентов газовой смеси) или сброса давления в системе (большая разница в парциальных давлениях). В обоих случаях очистка газового потока проходит циклично за счет чередования режима адсорбции и десорбции [180,192]. Адсорбционный метод

очистки позволяет осуществлять тонкую очистку газа от остаточных количеств углекислого газа после стадии удаления основной части газа, например, путем абсорбции водными растворами алканоламинов.

В зависимости от типа взаимодействий адсорбента и выделяемого вещества различают физическую и химическую (хемосорбцию) адсорбции. В первом случае адсорбция обусловлена силами межмолекулярных (ван-дер-ваальсовых) взаимодействий, во втором за счет химических взаимодействий выделяемого вещества с адсорбентом. При этом хемосорбция не нашла широкое применение в промышленности в виду сложности осуществления стадии регенерации адсорбента. В то же самое время, физическая адсорбция применяется в промышленности для тонкой очистки газов от углекислого газа и других примесей, включая водяные пары, сероводород и сераорганические соединения. Сегодня в промышленности очистка газовых смесей от углекислого газа чаще всего используют активированные угли или молекулярные сита [175-177].

Активированные угли представляют собой адсорбенты с высокоразвитой пористой структурой, при этом для очистки газовых смесей от диоксида углерода применяются адсорбенты с основными центрами, представляющие собой, как правило, аминогруппы. Такая модификация с целью повышения сорбционных свойств активированных углей осуществляется посредством химической модификацией поверхности (прежде всего, обработкой аммиаком) или путем импрегнирования материала (например, полиэтиленимином) [202,203].

Преимуществом применения молекулярных сит является наличие высокоразвитой пористой структуры с узким контролируемым распределением пор по размерам, что дает возможность выделять из смеси компоненты с заданным размером молекул. В сравнении с другими типами адсорбентов, молекулярные сита характеризуются большей поглощательной способностью и меньшей подверженности загрязнению [204]. Как и в случае с активированными углями, возможно увеличение адсорбционной емкости молекулярных сит за счет их импрегнирования, например, соединениями класса полииминов [205,206].

Криогенные методы очистки. Данный способ газоразделения заключается в низкотемпературном фракционировании газовой смеси за счет разности в температурах кипения компонентов. Диоксид углерода выделяется в виде жидкого продукта в результате охлаждения разделяемой смеси до криогенной температуры (ниже -73°C) [177]. Важным преимуществом данного метода является отсутствие какого-либо

химического реагента (например, МЕЭ), что решает проблему коррозии оборудования. При этом его существенным недостатком данного метода является необходимость охлаждения всего разделяемого потока, что сопряжено с большими энергозатратами. В этой связи криогенные процессы очистки чаще всего используются на крупных газоперерабатывающих заводах, требующих длительного периода непрерывной работы. Криогенный процесс очистки является единственным методом, который позволяет получать диоксид углерода высокой чистоты при высоком коэффициенте извлечения. В промышленности криогенные методы разделения чаще всего используются для очистки газа с высокой концентрацией диоксида углерода. Таким примером является очистка природного газа с высоким содержанием диоксида углерода с помощью криогенной технологии «CryoCell» [207].

Метод мембранного газоразделения. Принцип разделения основывается на различии в проницаемости разделяемых компонентов через мембрану. Стоит отметить, что мембранное газоразделение находит все большее применение в промышленности для выделения кислых примесей из технологического и природного газа [166,208-222]. В сравнении с традиционной абсорбцией и адсорбцией, мембранное газоразделение позволяет эффективно решать задачи очистки газов малого объема с высокой концентрацией диоксида углерода [172]. Преимуществом мембранного метода является простота, экономичность, надежность, легкость масштабирования и отсутствие стадии регенерации, как в случае с адсорбцией и абсорбцией. К недостаткам мембранного газоразделения можно отнести невысокую степень кислых газов и ограниченная стабильность мембранных материалов по отношению к определенным примесям. В настоящее время для очистки газов от диоксида углерода применяются различные мембраны на основе полимерных и неорганических материалов.

В промышленности используются большей частью газоразделительные полимерные мембраны. Фирмой «Separex» (США) был реализован первый промышленный процесс по очистке природного газа от диоксида углерода с применением спиральных модулей на базе асимметричной мембраны из ацетата целлюлозы [209]. Данный полимер демонстрирует высокую химическую стабильность по отношению к компонентам природного газа и позволяет совмещать очистку от диоксида углерода с процессом осушки природного газа [211].

Мембранное газоразделение может применяться для выделения диоксида углерода из дымовых газов тепловых и электростанций, а также блоков регенерации на

нефтехимических и нефтеперерабатывающих производствах. Для решения задачи выделения диоксида углерода из его смесей с азотом может быть использован широкий спектр мембранных материалов, обеспечивающих высокие значения проницаемости и селективности: полиацетилены [213], полиимиды [214], полианилин [215], полисульфоны [216], поликарбонаты [217], полифениленоксид [218], полиарилаты [219,220], полиэтиленоксид [221].

Важной особенностью полимерных мембран является их сравнительно низкая стоимость и относительно высокие значения селективности по диоксиду углерода. В то же время, осуществление процесса мембранного газоразделения при высоких температурах ограничено соответствующей температурой начала деструкции полимерного материала. Неорганические мембраны на основе углеродных, металлических или цеолитных материалов способны работать при значительно более высоких температурах и демонстрируют более высокую термическую стабильность [176,177]. При использовании цеолитных мембран с размером пор на уровне 1 нм, селективность разделения смеси CO_2/CH_4 может варьировать от 2,4 (ZSM-5) до 28 (цеолит X-типа). При уменьшении диаметра пор до 0,4 нм, селективность разделения увеличивается до 220 (DDR цеолит) и 400 (цеолит T-типа) [222]. Более широкое применение неорганических мембран ограничено их высокой стоимостью.

2.2.3. Мембранная абсорбция/десорбция газов

В последнее время активное развитие получили подходы по интенсификации процесса выделения диоксида углерода с помощью мембранных интегрированных систем, которые сочетают в себе абсорбционный метод и мембранный способ разделения [223-277]. Данная система представляет собой мембранный контактор газ-жидкость, в котором осуществляется селективный транспорт компонентов смеси из газовой в жидкую фазу, разделенные между собой мембраной. При этом мембрана может быть как селективной, так и неселективной по отношению к компонентам разделяемой газовой смеси, а селективность процесса разделения определяется, в первую очередь, разницей в растворимости газов в абсорбционной жидкости. Использование мембранно-абсорбционного метода очистки газов от диоксида углерода был предложен в середине 80-х годов [227,228]. Перспективность применения мембранных контакторов для процессов очистки газовых смесей заключается в наличии преимуществ в сравнении с

существующими промышленными способами очистки (прежде всего, насадочными колоннами) [224].

На рисунке 2.2.3. представлена типичная комбинация мембранного абсорбера и десорбера для очистки смеси газов. Исходная газовая смесь подается в мембранный абсорбер, где абсорбционная жидкость отделена от газового потока мембраной. Диоксид углерода, проходя через мембрану, селективно поглощается потоком абсорбента, создавая, таким образом, постоянную движущую силу процесса очистки газового потока. Насыщенный диоксидом углерода абсорбент (т.н. «нагруженный» абсорбент) нагревается в теплообменнике с целью снижения растворимости газа, и поступает в мембранный десорбер, где выделившийся диоксид углерода, проходя через мембрану, образует поток десорбированного диоксида углерода, а поток регенерированного абсорбента возвращается через теплообменник в абсорбер, завершая цикл мембранной абсорбции/десорбции. При этом для увеличения массообменных характеристик процесса газ и жидкость подаются в противотоке.

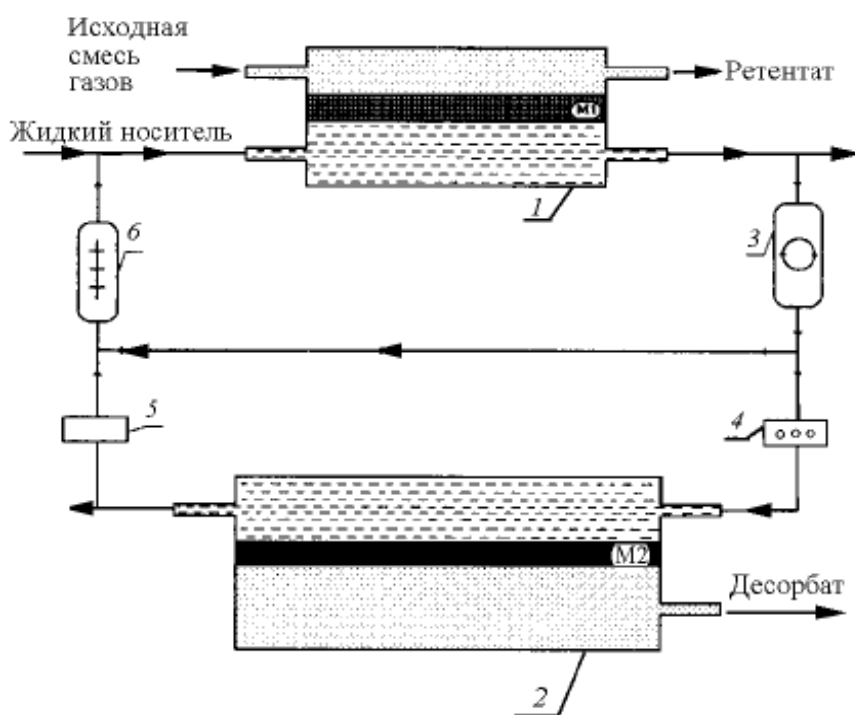


Рисунок 2.2.3. Схема комбинации мембранного абсорбера и десорбера для извлечения диоксида углерода: 1 – абсорбционная ячейка; 2 – десорбционная ячейка; 3 – циркуляционный насос; 4 – нагреватель жидкости; 5 – охладитель жидкости; 6 – система регенерации жидкого носителя [223].

Как уже отмечалось ранее, по сравнению с традиционными абсорбционными колоннами мембранные абсорберы на основе полволоконных мембран имеют ряд преимуществ [229]:

- независимость регулирования газовыми и жидкостными потоками (противоток, прямоток), отсутствие капельного уноса абсорбента;
- сниженные массогабаритные характеристики из-за высокой плотности упаковки мембран в модуле;
- независимость пространственного расположения аппарата.

В таблице 2.2.1 представлены значения удельной площади поверхности различных контактных устройств. Так, типичные плоскостные контакторы газ-жидкость имеют площадь контакта фаз не более $800 \text{ м}^2/\text{м}^3$, а полволоконные модули могут достигать плотности упаковки мембраны до $2000\div 3000 \text{ м}^2/\text{м}^3$. При этом в традиционных насадочных колоннах площадь поверхности редко превышает $800 \text{ м}^2/\text{м}^3$. Ранее было показано [230], что масса и габариты мембранного модуля могут быть уменьшены на 66 и 72% в сравнении с существующими абсорбционными колоннами, а в некоторых случаях массогабаритные характеристики абсорбера могут быть снижены до десяти раз [231].

В настоящее время разработаны промышленные/полупромышленные мембранные контакторы для удаления углекислого газа, которые отличаются конструктивным исполнением: рулонные, плоскостные или полволоконные [224]. Мембранные абсорберы могут применяться для решения задач очистки газов в ряде отраслей промышленности, включая водородную и ядерную энергетику, биотехнологию, химическую, нефтехимическую и газовую промышленность [223,225,226,232-236].

Таблица 2.2.1. Удельная поверхность различных контактных устройств.

| Контактное устройство | Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{м}^3$ |
|-----------------------------------|---|
| Дисперсионные колонны | 1-10 |
| Абсорберы с механической мешалкой | 50-150 |
| Насадочные колонны | 100-800 |
| Мембранные абсорберы | 800-3000 |

На ряду с этим, мембранные контакторы газ-жидкость обладают рядом недостатков по сравнению с традиционными насадочными колоннами, а именно: дополнительное

сопротивление массопереносу за счет наличия мембраны в качестве раздела фаз, ограничения по интервалу температур и давлений, возможная нестойкость мембранных материалов в среде абсорбционных жидкостей, падение во времени транспортных характеристик мембран в результате взаимодействия с абсорбентом (смачивание пористой структуры мембран и др.). В этой связи правильный подбор типа мембраны и мембранного материала, а также абсорбционной жидкости оказывается ключевым фактором для успешной эксплуатации мембранного контактора газ-жидкость [251-253].

Ключевыми параметрами при выборе абсорбента диоксида углерода являются, в первую очередь, высокая реакционная способность и сорбционная емкость в условиях процесса очистки. Также немаловажными параметрами являются термическая стабильность, легкость регенерации и промышленная доступность. Более предпочтительным является использование абсорбентов с низкой вязкостью с целью снижения энергозатрат, затрачиваемых на циркуляцию абсорбента, и давления паров с целью минимизации потерь абсорбционной жидкости в процессе термической регенерации. Как правило, в качестве абсорбентов используются физические и химические абсорбенты, которые уже используются в промышленности: вода [240-243], пропиленкарбонат [239,244], водные растворы щелочей [240,241,245], этаноламинов [237,238] и карбонатов [246]. Перспективным классом абсорбентов являются водные растворы аминокислот и солей аминокислот за счет высоких значений поверхностного натяжения [247-264].

Для успешной эксплуатации мембранного абсорбера-десорбера углекислого газа, мембрана и мембранный материал, в частности, должны обеспечивать: а) высокую газопроницаемость по диоксиду углерода; б) химическую стабильность; в) термическую стабильность; г) механическую стабильность в среде абсорбента; д) отсутствие течения абсорбционной жидкости через мембрану; е) доступность мембранного материала. При этом наиболее важными предъявляемыми требованиями являются химическая и термическая устойчивость мембран при контакте с абсорбентом, отсутствие заполнения пор мембраны жидким абсорбентом и его транспорта через мембрану [237,238]. В случае решения задач удаления углекислого газа при близких к атмосферному давлению, могут быть использованы как пористые, так и непористые мембраны.

Пористые мембраны. Большая часть научных работ в области удаления диоксида углерода с помощью мембранных контакторов посвящена исследованию промышленных пористых мембран на основе гидрофобных полимерных материалов – полиэтилен (ПЭ),

полипропилен (ПП), поливинилиденфторид (ПВДФ) и политетрафторэтилен (ПТФЭ) [235-269]. С учетом высокой пористости (до 80%) и размера пор в диапазоне 0,01-0,6 мкм, общее сопротивление данных мембран процессу массопереноса является незначительным. Однако смачивание пор мембраны абсорбционной жидкостью может существенно увеличить сопротивление массопереносу, что требует точного контроля трансмембранного давления; так, например, чаще всего значение трансмембранного давления не превышало 0,3 атм.

Увеличение давления со стороны газовой фазы приводит к нежелательному смешению фаз за счет образования пузырей газа в абсорбенте [159]. При этом повышение давления со стороны жидкой фазы может приводить к заполнению пор мембраны абсорбентом и, как крайний вариант, начала течения жидкости через мембрану. При этом смачивание пор мембраны абсорбентом сопряжено с дополнительным сопротивлением массопереносу, что приводит к снижению эффективности удаления углекислого газа изменению морфологии и структуры пор мембран [243]. Так, что согласно теоретическим и экспериментальным данным смачивание поверхности мембраны в абсорбционном модуле в несколько раз снижает скорость поглощения диоксида углерода и значительно увеличивает общее сопротивление массопереносу [266-270].

Следует отметить, что большинство хемосорбентов представляют собой водные растворы, поэтому в целях предотвращения смачивания поверхности пор жидкостью в качестве материала для пористых мембран используются гидрофобные полимеры с низкой поверхностной энергией, прежде всего, ПТФЭ, ПВДФ, ПП и ПЭ. Так, например, ПТФЭ характеризуется наибольшей гидрофобностью среди существующих промышленных пористых мембран, а также демонстрирует высокую термическую и химическую стабильность в среде различных абсорбентов, включая водные растворы этаноламинов. Половолоконные мембранные модули на основе ПТФЭ мембран показывают стабильно высокие характеристики в течение длительного времени эксплуатации (более 6600 часов) в процессе удаления диоксида углерода из дымовых газов [228,257-261]. Пористые мембраны на основе ПТФЭ также рассматриваются в качестве наиболее перспективного кандидата для создания мембранных контакторов для процесса абсорбции/десорбции диоксида углерода с помощью алканоламинов [229]. Однако, относительно высокая стоимость ПТФЭ мембран, выше 11 \$ за метр полого волокна, делает процесс удаления диоксида углерода на их основе менее привлекательным с экономической точки зрения.

В этой связи, в качестве альтернативы ПТФЭ рассматриваются пористые мембраны на основе полиолефинов, ПЭ и ПП, в связи с низкой стоимостью (0,01 \$ за метр полого волокна), а также наличия готовых промышленных модулей на их основе [239-244,247-252,259,261-265]. К сожалению, за счет снижения гидрофобности полимерного материала могут значительно ухудшаться характеристики работы модулей на основе пористых ПП мембран в ходе эксплуатации вследствие частичного смачивания пор мембран [251,262,259,272]. Так, было показано, что выдерживание промышленных ПП мембран (Celgard X40-200 и Celgard X50-215) в водном растворе диэтанолamina в течение трех суток сопровождается заметными изменениями морфологии поверхности и пористой структуры мембран [251]. В литературе также было исследовано применение полуволоконных ПЭ и ПП мембран для процесса очистки газов методом мембранной газовой абсорбции, когда в качестве абсорбентов использовалась вода [240,252,243], пропиленкарбонат [243,244] и водные растворы аминокислот и их солей [247-250].

С недавнего времени поливинилиденфторид (ПВДФ) рассматривается как мембранный материал с оптимальным соотношением степени гидрофобности и стоимости (0,36 \$ за метр полого волокна) [241,261,266-269]. При этом ПВДФ также обладает необходимой химической устойчивостью к различным абсорбционным жидкостям. В работе [261] был изучен процесс абсорбции диоксида углерода водным раствором моноэтанолamina с применением ряда пористых полуволоконных мембран на основе ПП, ПТФЭ и ПВДФ. Было показано, что наилучшие характеристики были достигнуты для ПТФЭ мембран, при этом ПВДФ мембраны превосходили по своим параметрам ПП мембраны. Однако, в отличие от ПТФЭ, мембранные модули на основе ПВДФ демонстрируют менее стабильные характеристики во времени (снижение потока абсорбированного углекислого газа на 40% в течение первых 60 часов).

Несмотря на преимущества применения мембранных контакторов газ-жидкость, данные системы очистки газов от кислых примесей пока не нашли промышленного применения. Тем не менее, в настоящее время успешно ведутся испытания нескольких полупромышленных (пилотных) установок с использованием мембранных контакторов на базе пористых мембран [225,226,238,269]. Так, компаниями Kvaerner Oil & G и W. L. Gore & Associates GmbH был разработан процесс очистки дымовых газов от диоксида углерода с помощью мембранной абсорбции на базе пористых полуволоконных ПТФЭ мембран и водных растворов этанолamines. Пилотная установка с расчетной мощностью по

дымовым газам 2610 кг/ч и степени извлечения углекислого газа на уровне 85% была построена в Норвегии [238].

С использованием промышленных пористых полуволоконных ПП мембран организацией TNO (Нидерланды) был разработан способ удаления диоксида углерода из дымовых газов тепловых электростанций. В качестве абсорбента применяется запатентованная TNO абсорбционная жидкость CORAL на основе водных растворов солей аминокислот. Сравнение с МЭА свидетельствует, что данный абсорбент характеризуется лучшими десорбционными свойствами и пониженным смачиванием ПП мембран [247,248]. На базе данной технологии построена пилотная установка мощностью по дымовому газу до 4 м³/ч.

Непористые мембраны. Для решения проблемы смачивания пор мембраны абсорбционными жидкостями, предложено использовать мембраны асимметричного или композиционного типа со сплошным селективным слоем на основе гидрофобных полимерных материалов [245,270-282]. В работах [270,271] было показано, что применение в мембранном контакторе полуволоконных мембран с непористым селективным слоем позволяет: а) предотвратить смачивание пористой структуры мембраны абсорбентом, обеспечивая стабильные эксплуатационные характеристики мембранных модулей во времени; б) реализовывать процесс выделения углекислого газа при повышенных давлениях. Наличие селективного слоя также может увеличить общую селективность за счет разницы в проницаемости различных компонентов газовой смеси через мембрану.

Недостатком данного подхода является увеличение сопротивления массопереносу за счет вклада непористого слоя, что сказывается на снижении производительности процесса в целом [273]. В то же самое время, увеличение сопротивления массопереносу может быть минимизировано путем увеличения движущей силы процесса за счет увеличения давления разделяемой смеси [270-273].

Сравнение характеристик пористой ПП полуволоконной мембраны и непористой асимметричной полуволоконной мембраны на основе полифенилоксида (ПФО) в процессе очистки метана от углекислого газа с помощью МЭА показало [273], что использование пористых мембран позволяет достигать увеличения производительности и селективности разделения. При этом применение пористых мембран требует точного поддержания перепада давления на мембрану, так как параметры процесса резко ухудшаются за счет смачивания пор мембраны при увеличении разницы давления на мембране. Но в случае

использования непористых мембран процесс мембранной газовой абсорбции и десорбции может быть реализован при повышенных давлениях без заметного изменения в эффективности выделения углекислого газа. Дополнительным преимуществом применения непористых мембран является существенное снижение потерь абсорбента в виде паров при реализации процесса мембранной газовой десорбции, особенно при высоких температурах [273,274].

Перспективным классом материалов для нанесения сплошных тонких слоев на пористые мембраны для мембранных контакторов являются высокопроницаемые стеклообразные полимеры, в частности – поли[1-(триметилсилил)-1-пропин] (ПТМСП) [245,276-278] или поли[винилтриметилсилан] (ПВТМС) [224,274,276-183], так как высокие константы массопереноса углекислому газу [184] позволяют снизить дополнительное сопротивление массопереносу.

Мембранные контакторы высокого давления. Следует отметить, что применение мембранных контакторов на основе пористых мембран наиболее эффективно при давлениях исходного газа, близких к атмосферному [223-269], что существенно сужает возможности их применения для решения задач в энергетике, газовой и нефтехимической промышленности, требующих, прежде всего, очистку от углекислого газа при давлениях 4-20 МПа. При этом возможность осуществления мембранной абсорбции и десорбции диоксида углерода при повышенных давлениях открывает возможность увеличить движущую силу процесса и, следовательно, достичь высоких констант массопереноса [271]. Принципиальная схема данного процесса представлена на рисунке 2.4.4, при которой возможна реализация эффективной регенерации абсорбента в мембранном десорбере за счет снижения давления и увеличения температуры, при этом абсорбент рециркулирует в замкнутой системе без его декомпрессии.

При этом на стадии мембранной абсорбции возможно применение пористых мембран. Так, в работе [244] была показана принципиальная возможность использования пористых полуволоконных ПП мембран для удаления диоксида углерода с использованием пропиленкарбоната в качестве абсорбента при давлениях до 20 атм. Полуволоконные ПТФЭ мембраны были успешно применены для решения задачи очистки модельного природного газа от диоксида углерода при давлениях до 50 атм., когда в качестве абсорбентов использовались вода, водные растворы щелочи и этаноламинов [276].

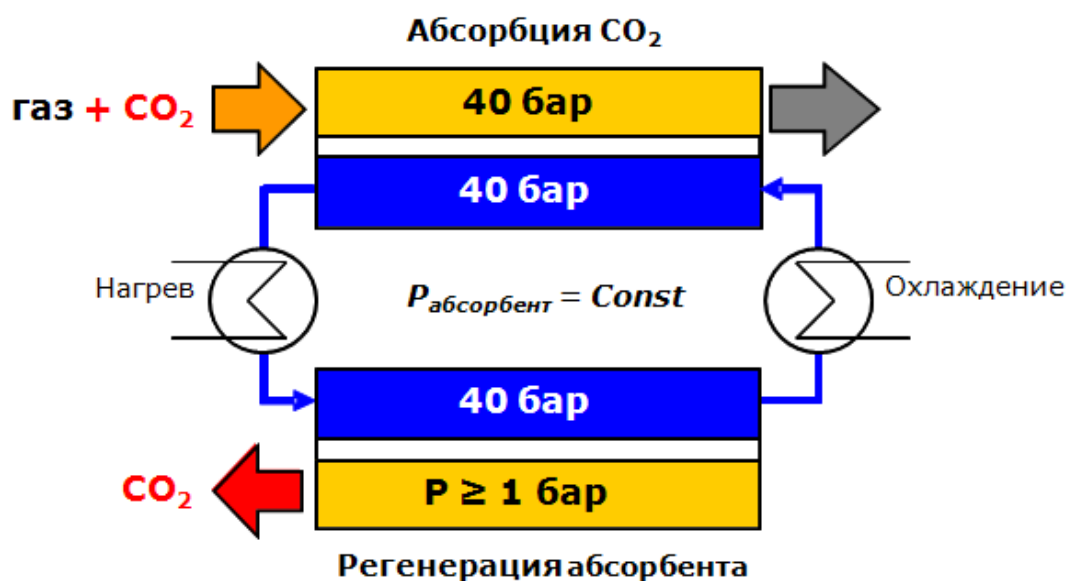


Рисунок 2.2.4. Принципиальная схема очистки газов от диоксида углерода с помощью мембранных контакторов газ-жидкость, например, при 40 атм.

Важно отметить, что применение пористых мембран в процессе мембранной абсорбции при повышенных давлениях требует поддержания малых значений трансмембранного давления в модуле. Однако сам по себе процесс регенерации абсорбентов диоксида углерода при повышенных давлениях накладывает ряд дополнительных требований к обеспечению «барьерных» свойств мембраны по отношению к абсорбенту в условиях эксплуатации при повышенном давлении и температуре. Очевидно, что пористые мембраны нельзя использовать в таких условиях, то есть в десорберах, работающих в режиме повышенных давлений. Так, в работе [277] была показана возможность использования мембран с непористым (сплошным) слоем для регенерации абсорбционных жидкостей диоксида углерода при высоком трансмембранном давлении.

2.3. Высокопроницаемые стеклообразные полимеры

Мембранные способы разделения являются динамичной и быстро развивающейся областью науки, позволяя успешно решать большой круг разделительных задач в промышленности [278-280]. Как отмечалось выше, перспективным классом материалов для разделения газов и жидкостей являются стеклообразные полимеры с высокой долей свободного объема, что проявляется в рекордно высоких значениях коэффициентов

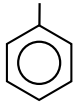
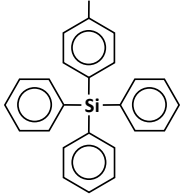
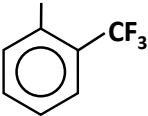
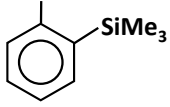
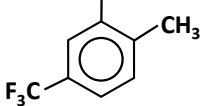
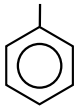
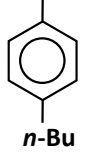
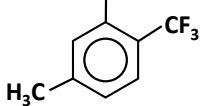
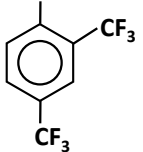
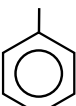
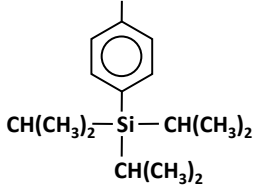
проницаемости. Большинство описанных в литературе высокопроницаемых стеклообразных полимеров можно разделить на следующие три основные группы: а) дизамещенные полиацетилены, б) производные полинорборнена и политрициклононена и в) производные полибензодиоксана.

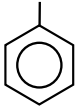
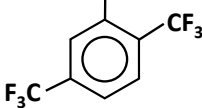
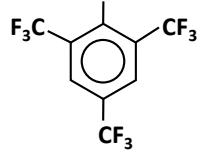
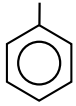
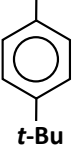
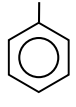
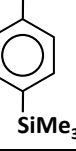
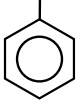
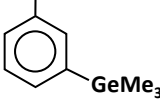
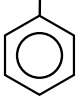
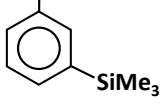
2.3.1. Дизамещенные полиацетилены

Самым высокопроницаемым полимером на сегодняшний день является представитель дизамещенных полиацетиленов – поли[1-(триметилсилил)-1-пропин] (ПТМСП). ПТМСП был впервые синтезирован Masudo и сотр. в Киотский университет в 1983 году полимеризацией 1-(триметилсилил)-1-пропина в присутствии катализаторов $TaCl_5$, $TaBr_5$, $NbCl_5$ и $TaBr_5$ [281]. В зависимости от используемой каталитической системы, полученные образцы сплошных пленок из ПТМСП демонстрировали значения газопроницаемости 3700-4900 Баррер и 6100-8300 Баррер по азоту и кислороду, соответственно.

Полученные рекордные значения газопроницаемости, хорошие пленкообразующие и механические свойства ПТМСП дали толчок активным исследованиям по всему миру, направленным на получение и изучение мембранных свойств ПТМСП и других полиацетиленов. Так, в развитие этих работ профессором Masudo были опубликованы результаты исследований по синтезу и характеристике свойств 19 различных замещенных полиацетиленов с кремнийорганическими, углеводородными или галогеновыми заместителями [282]. Эти исследования подтвердили рекордно высокие транспортные свойства кремнийсодержащего полиацетилена ПТМСП. Например, замена кремния на углерод приводит к тому, что значения газопроницаемости поли[трет-бутилацетилен]а (ПТБА) оказались в 20-40 раз ниже по сравнению с ПТМСП. В середине 1980-х годов компанией Air Products and Chemicals, Inc. (США) был подан патент на мембранный материал поли[1-(триметилгермил)-1-пропин] (ПТМГП) с газопроницаемостью по кислороду и азоту 3954 и 2610 Баррер, наиболее близкой к ПТМСП [283]. Позднее был синтезирован углеводородный полиацетилен поли[4-метил-2-пентин] (ПМП), также обладающий достаточно высокими значениями проницаемости по кислороду (2700 Баррер) и азоту (1330 Баррер) [284]. В таблице 2.3.1 представлены примеры замещенных полиацетиленов, которые были охарактеризованы с точки зрения газопроницаемости.

Таблица 2.3.1. Значения коэффициента проницаемости газов для некоторых замещенных полиацетиленов.

| № | $-(R_1C=CR_2)_n-$ | | P , Баррер | | | Ссылка |
|----|---|---|--------------|-------|--------|--------|
| | R_1 | R_2 | O_2 | N_2 | CO_2 | |
| 1 |  |  | 12,1 | 2,78 | 78,8 | [285] |
| 2 | H |  | 25 | 7,3 | 130 | [282] |
| 3 | Me | SiMe ₂ - <i>n</i> -Bu | 29 | 8 | 100 | [286] |
| 4 | Me | SiMe ₂ CH ₂ CH ₂ SiMe ₃ | 50 | 14 | 150 | [282] |
| 5 | Me | SiMe ₂ - <i>n</i> -Pr | 70 | 21 | 230 | [286] |
| 6 | Me | SiMe ₂ CH ₂ SiMe ₃ | 75 | 21 | 310 | [282] |
| 7 | H |  | 78 | 24 | 290 | [282] |
| 8 | H |  | 100 | 28 | - | [287] |
| 9 |  |  | 100 | 60 | 450 | [288] |
| 10 | H |  | 130 | 37 | - | [287] |
| 11 | H | <i>t</i> -Bu | 130 | 43 | 560 | [282] |
| 12 | H |  | 160 | 60 | - | [287] |
| 13 |  |  | 230 | 91 | 1300 | [285] |

| | | | | | | |
|----|---|---|-------|------|-------|-------|
| 14 | Me |  | 240 | 100 | 950 | [286] |
| 15 | H |  | 450 | 195 | - | [287] |
| 16 | Me | SiMe ₂ - <i>i</i> -Pr | 460 | 170 | 220 | [286] |
| 17 | H |  | 780 | 370 | - | [287] |
| 18 | Me | SiMe ₂ Et | 970 | 490 | 4600 | [286] |
| 19 |  |  | 1100 | 500 | 4800 | [288] |
| 20 |  |  | 1100 | 520 | 4700 | [289] |
| 21 |  |  | 1100 | 540 | 5300 | [290] |
| 22 |  |  | 1200 | 610 | 4000 | [289] |
| 23 | Me | <i>i</i> -Pr | 2700 | 1330 | 10700 | [284] |
| 24 | Me | GeMe ₃ | 3954 | 2610 | 15770 | [283] |
| 25 | Me | SiMe ₃ | 10040 | 6745 | 33100 | [283] |

Рассмотренные в [таблице 2.3.1](#) замещенные полиацетилены представляют собой стеклообразные полимеры с температурой стеклования $T_{ст}$ не ниже 150°C и температурой начала разложения не ниже 200°C. Видно, что значения газопроницаемости для полиацетиленов в зависимости от природы бокового заместителя отличаются более чем на два порядка. Влияние природы боковых заместителей может быть продемонстрировано на примере поли[4-метил-2-пентин]а (ПМП) к поли[трет-бутилацетилен]а (ПТБА). Оба полимера имеют один и тот же элементный состав и молекулярную массу, но отличаются положением метильной группы (полимеры 11 и 23 в [таблице 2.3.1](#)). В результате при

переходе от дизамещенного полиацетилена ПМП к монозамещенному полимеру ПТБА значения газопроницаемости по кислороду снижаются более чем в 20 раз – с 2700 до 130 Баррер, соответственно [282,284]. Другим наглядным примером могут являться два дифенилацетилена (полимеры 9 и 19 в таблице 2.3.1), которые различаются строением бутильной группы в пара-положении ароматического кольца. В случае *n*-бутила газопроницаемость полимера по кислороду достигает 100 Баррер, тогда как для *трет*-бутильной группы газопроницаемость увеличивается более чем на порядок и составляет 1100 Баррер [288]. Такое различие может быть объяснено с точки зрения межцепных взаимодействий, когда введение объемной *трет*-бутильной группы приводит к снижению взаимодействия между бензольными заместителями основной цепи и, как следствие, более «рыхлой» упаковке макроцепей и росту констант газопереноса.

В случае симметричной структуры дизамещенных полиацетиленов, получаемые стеклообразные полимеры чаще всего характеризуются сильными межцепными взаимодействиями, что приводит к их ограниченной растворимости. Например, поли[дифенилацетилен] не растворяется в органических растворителях и не плавится при температурах до 400°C [288]. Это же справедливо и для дизамещенных полиацетиленов с углеводородными заместителями – поли[3-гексин] и поли[5-децин] также не растворяются в растворителях в отличие от асимметричных аналогов поли[2-гексин] и поли[2-децин] [292].

Наряду с синтезом новых представителей данного класса полимеров, в литературе приводятся данные по дальнейшему улучшению разделительных свойств полученных ранее дизамещенных полиацетиленов путем их химической модификации и полимераналогичных превращений.

Одним из распространенных методов модификации полимерных мембранных материалов является объемное галогенирование или обработка плазмой в присутствие галогенсодержащих соединений [293-302]. В результате такой модификации происходит частичная деструкция и сшивка макроцепей полимера. Снижение общей доли и размера элементов свободного объема полимера приводит к снижению проницаемости газов и росту селективности в зависимости от размера молекул пенетранта. Одновременно с этим, незначительная глубина обработки полимерной пленки (порядка 1 мкм или менее) позволяет сохранить приемлемые константы массопереноса через мембрану. Так, с помощью объемного фторирования ПТМСП удается модифицировать приповерхностный слой полимерной пленки глубиной порядка 500-1000 Å и резко увеличить идеальную

селективность по паре газов He/CH₄ (с 0,413 до 248) с одновременным снижением значений проницаемости гелия не более чем на 32% [293]. При плазменной обработке ПТМСП в атмосфере SF₆ селективность разделения гелий/метан может варьироваться от 5 до 173 [294,295]. На рисунке 2.3.1 представлена зависимость коэффициента проницаемости фторированного слоя от диаметра пенетранта. Наличие однозначной зависимости позволила авторам [296] сделать предположение о формировании сшитого слоя в мембране, в котором транспорт молекул газа зависит главным образом от их размера. Следует отметить, что полученный в ходе такой модификации мембранный материал может быть использован, например, для решения задачи селективного выделения гелия из природного газа.

Обработка пленки ПТМСП парами брома также позволяет модифицировать поверхность полимера. Так, обработка мембраны парами брома в течение 180 минут при 17°C сопровождается бромированием приповерхностного слоя материала (соотношение Вт/С 0,146) и ростом селективности кислород/азот с 1,56 до 3,48 при одновременном резком падении проницаемости ($P(O_2)$ с 8340 до 40 Баррер) [296]. С другой стороны, жидкофазное бромирование ПТМСП путем добавления в раствор полимера 3М раствора брома в соответствующем органическом растворителе приводило лишь к незначительному снижению коэффициента проницаемости по кислороду с 7000 до 6200 без существенного изменения селективности разделения основных компонентов воздуха [297]. В то же самое время, такое бромирование позволяло увеличить стабильность мембранного материала по отношению к органическим растворителям. Так, например, при доли бромирования ПТМСП более 10 масс.% образец становился нерастворим в толуоле, 14 масс.% – в октанолу.

Хлорирование поверхности ПТМСП может быть также реализовано обработкой пленки водным раствором хлора (0,276 масс.%) в течение 21 часа, что приводит к снижению коэффициента проницаемости кислорода на порядок и росту селективности разделения кислород/азот до 2 [298,299]. Плазменная обработка ПТМСП в атмосфере SF₄ или CCl₄ также позволяет проводить галогенирование приповерхностного слоя (соотношения F/С=1,06 или Cl/С=0.39) и, тем самым, увеличить значения идеальной селективности для пары кислород/азот до 4,87 и 7,53, соответственно [300,301]. Селективность разделения кислород/азот может быть также увеличена в результате нанесения тонкого слоя полимера, полученного полимеризацией в плазме в присутствии мономера, например, трифторметилбензола [302].

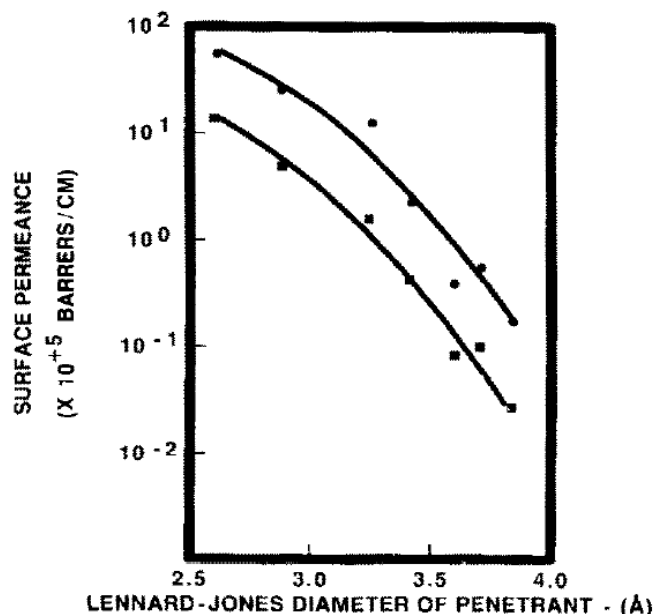


Рисунок 2.3.1. Зависимость коэффициента проницаемости фторированного слоя от размера пенетранта (газа) [293].

Как отмечалось ранее, улучшение мембранных свойств замещенных полициатиленов может быть реализована за счет полимераналогичных превращений. Группой под руководством Nagase из Sagami Chemical Research Center (Япония) был опубликован цикл работ [303-307] по модификации ПТМСП и поли[фенилпропин]а (ПФП) путем введения алкильных и полидиметилсилоксановых боковых цепей с целью повышения селективности газоразделения или выделения ряда органических растворителей из их водных растворов методом первапорации (испарением через мембрану). Схемы реакций полимераналогичных превращений ПТМСП и ПФП представлены в таблице 2.3.2. Стоит отметить, что в отличие от ПТМСП, материал ПФП демонстрирует преимущественный транспорт паров воды при разделении водно-этанольных растворов [305]. В то же самое время, введение силоксановых или алкильных боковых групп в ПТМСП или ПФП (позиции 1-3 в таблице 2.3.2) приводит к увеличению обогащения пермеата по органической компоненте по сравнению с исходным раствором [303-307].

Как можно видеть из рисунка 2.3.2, изменение мольной доли ПДМС звеньев по-разному влияет на коэффициент проницаемости кислорода для ПТМСП/ПДМС и ПФП/ПДМС (позиции 4 и 5 в таблице 2.3.2), значения которого варьируются в диапазоне двух порядков. Для системы ПТМСП/ПДМС, увеличение доли ПДМС с 0 до 55 мол.% приводит к снижению газотранспортных характеристик полимера в результате

размещением боковых силоксановых цепей в элементах неравновесного свободного объема ПТМСП. При дальнейшем повышении содержания ПДМС более 55 мол.% реализуется наиболее плотная упаковка цепей и свойства ПТМСП/ПДМС приближаются к свойствам исходного ПДМС [306]. В случае же ППФ/ДМС, рост содержания ПДМС приводит к росту значений коэффициента газопроницаемости, что позволяет сделать заключение о постепенном формировании фазы ПДМС в пленке [307].

Таблица 2.3.2. Модификация дизамещенных полиацетиленов с помощью полимераналогичных превращений.

| № | Полимераналогичные превращения | Ссылка |
|---|---|--------|
| 1 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(C=C)}_n \\ \\ \text{SiMe}_3 \end{array} \xrightarrow[\text{THF, } 0^\circ\text{C}]{n\text{-BuLi}} \begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Cl-Si-R} \\ \\ \text{Me} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(C=C)}_x \\ \\ \text{SiMe}_3 \end{array} \text{-} \begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{CH}_2\text{-Si-R} \\ \\ \text{Me} \end{array} \text{-} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(C=C)}_y \\ \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$ $R = \text{-(CH}_2\text{)}_m\text{CH}_3 \quad (m = 0 \sim 17)$ | [303] |
| 2 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(C=C)}_n \\ \\ \text{SiMe}_3 \end{array} \xrightarrow[\text{THF, } 0^\circ\text{C}]{n\text{-BuLi}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(C=C)}_x \\ \\ \text{SiMe}_3 \end{array} \text{-} \begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{CH}_2\text{-Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(SiO)}_m\text{-SiMe}_3 \\ \\ \text{Me} \end{array} \text{-} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(C=C)}_y \\ \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(C=C)}_n \\ \\ \text{SiMe}_3 \end{array} \xrightarrow[\text{THF, reflux}]{(\text{TMS})_2\text{NLi}} \xrightarrow[\text{THF, reflux}]{\text{D}_3} \xrightarrow{\text{Me}_3\text{SiCl}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(C=C)}_x \\ \\ \text{SiMe}_3 \end{array} \text{-} \begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{CH}_2\text{-(SiO)}_m\text{-SiMe}_3 \\ \\ \text{Me} \end{array} \text{-} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(C=C)}_y \\ \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$ | [304] |
| 3 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(C=C)}_x \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{-} \begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{CH}_2\text{-(SiO)}_m\text{-SiMe}_3 \\ \\ \text{Me} \end{array} \text{-} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(C=C)}_y \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ | [305] |
| 4 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(C=C)}_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \xrightarrow[\text{TMEDA, cyclohexane, } 60^\circ\text{C}]{n\text{-BuLi}} \xrightarrow[\text{THF, r.t.}]{\text{D}_3} \xrightarrow{\text{Me}_3\text{SiCl}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(C=C)}_x \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{-} \begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{CH}_2\text{-(SiO)}_m\text{-SiMe}_3 \\ \\ \text{Me} \end{array} \text{-} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(C=C)}_y \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ | [307] |

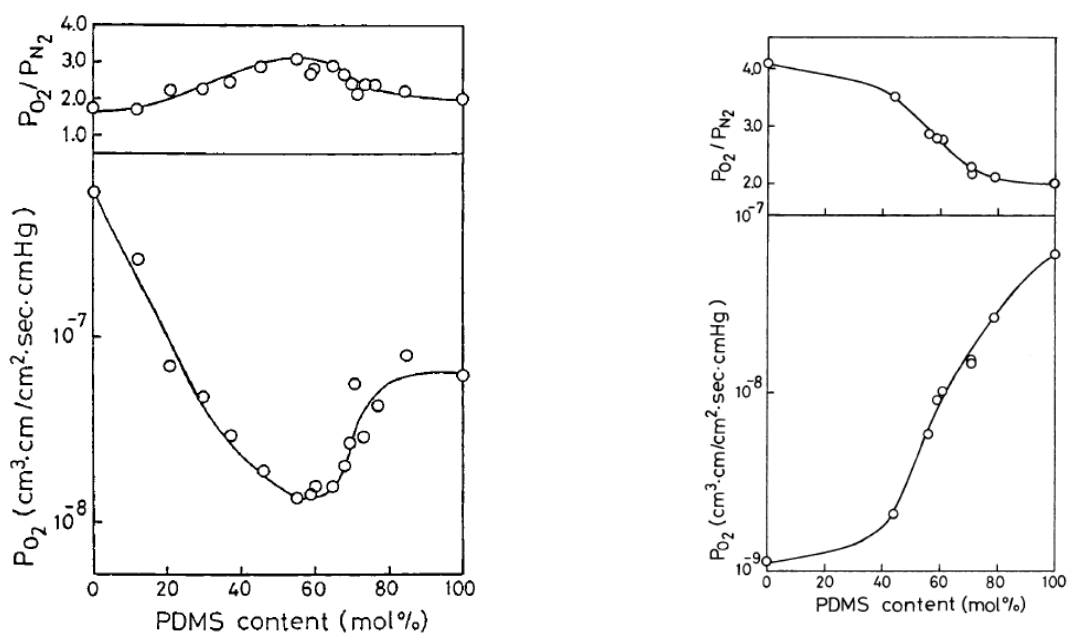


Рисунок 2.3.2. Зависимость коэффициента проницаемости кислорода и идеальной селективности пары кислород/азот от мольной доли ПДМС в ПТМСР (левый график – [306]) и ПФР (правый график – [307]).

Химическая модификация высокопроницаемых стеклообразных полимеров с использованием высокореакционноспособных металлирующих агентов позволяет вводить кислородсодержащие группы, как, например, сульфо-, карбокси- или гидроксильные группы, благодаря которым ПТМСР и ПВТМС приобретают, например, протонпроводящие свойства [308]. Введение этиленоксидных фрагментов (метилвые эфиры полиэтиленгликоля) или ионных жидкостей (N-бутилимидазол) в триметилсилильный боковой заместитель (рисунок 2.3.3) позволяет увеличить специфические взаимодействия полимера с молекулами диоксида углерода и, тем самым, добиться более чем двукратного увеличения значений сорбции CO_2 [309].

Повышение устойчивости дизамещенных полиацетиленов к воздействию органических растворителей и достижение стабильности мембранных характеристик во времени может быть достигнуто за счет химической сшивки макроцепей или путем введения фторсодержащих групп [310-319]. Так, в работах [310-317] в качестве сшивающих агентов были использованы бис(арил-азид)ы (например, 3,3'-диазидодифенилсульфон), которые вводятся в раствор полимера в соотношении 1-15 масс.% на сухой полимер и активация которых в готовой мембране происходит под действием УФ-излучения или температуры (например, 160-180°C). Схема механизма химической сшивки на примере ПТМСР представлена на рисунке 2.3.4. Полученные

сшитые мембраны на основе ПТМСП или ПМП демонстрируют ограниченное набухание в толуоле, циклогексане, *n*-гептане, тетрагидрофуране, четыреххлористом углероде и МТБЭ, которые являются «хорошими» растворителями для данных полимеров и используются для их растворения и последующей отливки мембран [310-317]. Стоит отметить, что в работах [310-312] полученные образцы сшитых мембран ПТМСП и ПМП демонстрировали стабильные транспортные свойства во времени в отличие от исходных полимеров .

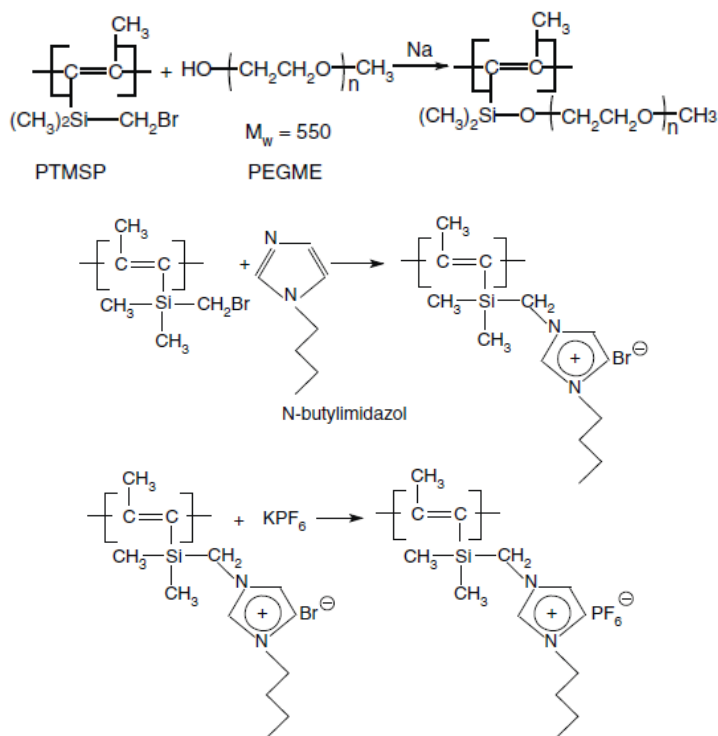


Рисунок 2.3.3. Полимераналогичная модификация ПТМСП за счет введения метилового эфира полиэтиленгликоля или N-бутилимидазол в триметилсилильную группу полимера (адоптировано из [309]).

Наряду с введением в полимерный раствор низкомолекулярного сшивающего агента, в работе [313] был предложен подход по введению азидных групп путем нуклеофильного замещения брома в боковом заместителе сополимера 1-триметилсилил-1-пропина и 1-(4-бромбутилдиметилсилил)-1-пропина. Как можно видеть из рисунка 2.3.5, высокая устойчивость (низкие значения набухания) полимерной пленки в толуоле достигаются при относительно низкой степени сшивки полученного сополимера (на уровне 5%).

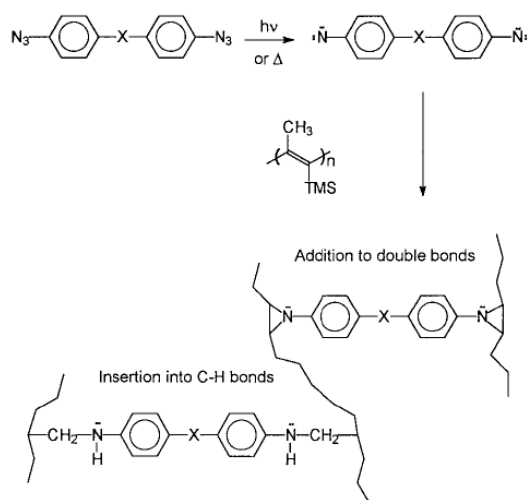


Рисунок 2.3.4. Схема сшивки ПТМСП с помощью бис(арил-азид)а [313].

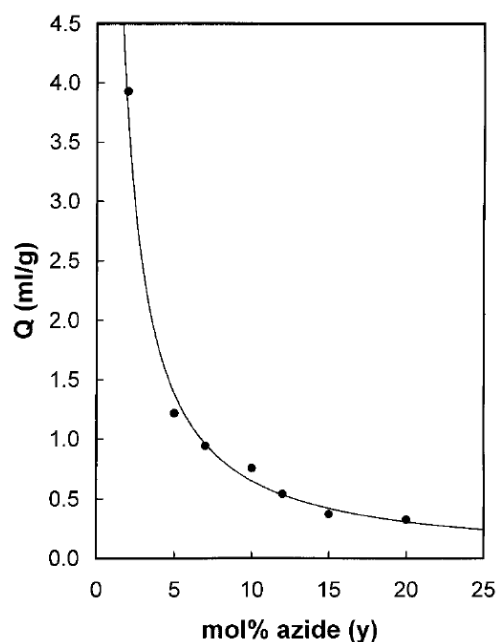


Рисунок 2.3.5. Набухание сшитого образца пленки на основе сополимера 1-триметилсилил-1-пропина и 1-(4-бромбутилдиметилсилил)-1-пропина в толуоле в зависимости от мольной доли звеньев, содержащих азидные группы [313].

В работах [318,319] было показано, что контролирование устойчивости ПТМСП в широком круге органических растворителей может быть также достигнуто в результате сополимеризации ТМСП с фторсодержащими мономерами – например, трифторпропилдиметилсилил-1-пропином (ТФСП). Как можно видеть из таблицы 2.3.3, стабильность полимерного материала вырастает с увеличением доли ТФСП звеньев.

Таблица 2.3.3. Растворимость гомо- и сополимеров ТМСП и ТФСП в органических растворителях [318].

| Доля ТФСП звеньев | Толуол | CCl ₄ | CHCl ₃ | Циклогексан | ТГФ | Алифатические у.в. (C ₆ -C ₁₂) |
|-------------------|--------|------------------|-------------------|-------------|-----|---|
| 100 | – | – | – | – | – | – |
| 95 | – | – | – | – | – | – |
| 79 | + | + | + | – | + | – |
| 41 | + | + | + | + | + | – |
| 13 | + | + | + | + | + | + |
| 6 | + | + | + | + | + | + |
| 0 | + | + | + | + | + | + |

«–» – нерастворим, «+» – растворим.

Благодаря высоким константам массопереноса, дизамещенные полиацетилены рассматриваются в литературе в качестве полимерной матрицы или подложки для введения различного рода наполнителей, которые обеспечивают «облегченный» транспорт одного компонента разделяемой смеси за счет наличия специфического взаимодействия с целевым компонентом [320-322]. Так, добавка порфирина кобальта в раствор, содержащий ПТМСП и поли[алкилметакрилат-винилимидазол]а в соотношении 3:7, позволяет получать сплошные мембраны со специфическим обратимым связыванием кислорода [320]. В результате при снижении коэффициента проницаемости по кислороду на порядок, удалось достигнуть увеличение селективности по паре кислород/азот с 1,6 до 4,5. В работе [321] были представлены результаты создания мембранного материала для разделения смеси олефин/парафин (рисунок 2.3.6) путем облучением на воздухе пленки ПТМСП гамма-излучением с последующей прививкой акриловой кислоты (обработка 50% водным раствором кислоты, содержащей 0,25 масс.% соли Мора) и последующего введения ионов серебра путем обработкой раствором нитрата серебра в глицерине. Такая модификация позволяет увеличить селективность растворимости олефинов за счет их комплексообразования с солями серебра в мембране. При этом без введения солей серебра, селективность разделения модифицированного на первом этапе мембранного материала близка к значениям исходного ПТМСП (таблица 2.3.4).

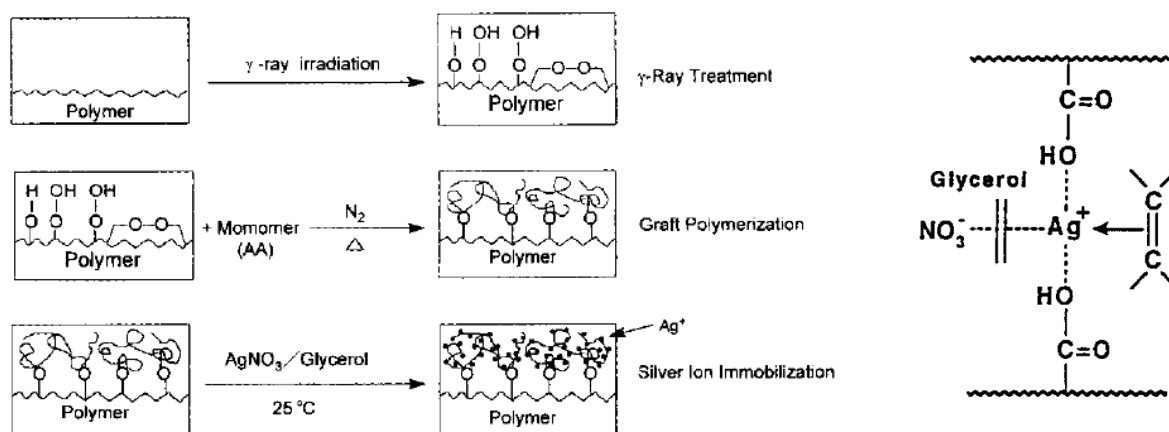


Рисунок 2.3.6. Схема модификации полимерной пленки для решения задачи разделения смеси олефин/парафин (слева) и принцип селективного транспорта олефинов в мембранном материале (справа) [321].

Таблица 2.3.4. Фактор разделения исходного и модифицированного ПТМСП при разделении пары олефин/парафин [322].

| Полимер | Фактор разделения | | | |
|--------------------------|---|---|---|---|
| | <i>u</i> -C ₄ H ₈ / <i>u</i> -C ₄ H ₁₀ | <i>l</i> -C ₄ H ₈ / <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ | <i>цис</i> -C ₄ H ₈ / <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ | <i>транс</i> -C ₄ H ₈ / <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ |
| ПТМСП | 1,8 | 0,9 | 1,2 | 1,5 |
| ПТМСП-АК | 2,2 | 1,0 | 1,3 | 1,9 |
| ПТМСП-АК-Ag ⁺ | 6,0 | 2,4 | 2,6 | 4,4 |

ПТМСП также рассматривается в качестве высокопроницаемой подложки для нанесения тонкого бездефектного слоя из низкопроницаемого материала, обладающего высокой селективностью разделения. Например, в работах [322,323] в качестве такого слоя была предложена ионная жидкость четырех гидратный фторид тетратетраметиламмония, что позволило достигнуть селективности по парам CO₂/H₂ и CO₂/CH₄ в диапазоне 30-360 и 140-800, соответственно, в зависимости от состава разделяемой смеси (при 50°). Для возможности нанесения селективного слоя на основе полиимида Matrimid[®] 5218 из его раствора в хлороформе или ТГФ, слой ПТМСП предварительно подвергали сшивке с помощью бис(3-азидофенил)сульфон [324]. Таким образом, данная многослойная мембрана позволяет реализовывать свойства высокоселективного полиимида с одновременным увеличением производительности

композиционной мембраны за счет наличия высокопроницаемого промежуточного слоя из ПТМСП (таблица 2.3.5).

Таблица 2.3.5. Значения проницаемости и селективности для мембран композиционного типа с различной композицией селективного слоя [324].

| Материал селективного слоя | Толщина слоя, мкм | Проницаемость, 10^2 $\text{м}^3(\text{нУ})/\text{м}^2\text{час атм}$ | | | Селективность | |
|--------------------------------------|-------------------|---|---------------|---------------|--------------------------|---------------------------|
| | | H_2 | CO_2 | CH_4 | H_2/CH_4 | CO_2/CH_4 |
| ПТМСП | 0,89 | 1945,7 | 2431,3 | 943,6 | 2,06 | 2,58 |
| Matrimid [®] 5218 | 0,33 | 13,0 | 5,41 | 0,2 | 47,96 | 20,04 |
| ПТМСП/ Matrimid [®] 5218 | 1,14/0,34 | 16,2 | 7,43 | 0,24 | 66,80 | 30,58 |

Таблица 2.3.6. Влияние условий синтеза ПТМСП и отливки мембран на значения коэффициента проницаемости газов.

| Синтез полимера | | | Отливка мембран | | P , Баррер | | | Ссылка |
|-----------------------------|-----------------------|-----------|-----------------|-----------------|--------------|--------------|---------------|-----------------|
| Катализатор | $M_w, 10^3$ г/моль | M_w/M_n | Толщина, мкм | Раств-ль | O_2 | N_2 | CO_2 | |
| | | | | | | | | TaCl_5 |
| - | - | - | - | толуол | 4500 | 2700 | 29000 | [289] |
| TaCl_5 | 850 | 1,4 | 20-50 | толуол | 6100 | 3400 | - | [281] |
| TaBr_5 | 610 | 2,3 | 20-50 | толуол | 6300 | 3700 | - | [281] |
| NbCl_5 | 230 | 1,46 | - | CCl_4 | 6900 | 3950 | - | [325] |
| NbCl_5 | 320 | 1,4 | 20-50 | толуол | 7200 | 4200 | - | [281] |
| NbBr_5 | 270 | 2,1 | 20-50 | толуол | 8300 | 4900 | - | [281] |
| TaCl_5 | 2233 | 1,685 | - | CCl_4 | 9050 | 5170 | - | [325] |
| TaCl_5 | 1650 | 3,2 | - | CHCl_3 | 10000 | 6700 | 33100 | [286] |
| $\text{TaCl}_5/\text{TIBA}$ | 1300 | 1,22 | - | CCl_4 | 10040 | 6275 | - | [325] |
| TaCl_5 | - | - | 25-75 | CS_2 | 10040 | 6745 | 33100 | [283] |
| $\text{TaCl}_5/\text{BuLi}$ | 2630 | 1,42 | - | CCl_4 | 11300 | 7530 | - | [325] |

Высокие значения транспортных характеристик высокопроницаемых стеклообразных полимеров определяются уникальной структурой свободного объема, которая, в свою очередь, определяется условиями синтеза полимера, формования мембран и их предыстории. Так, например, анализ литературы показывает, что для ПТМСП значения коэффициента проницаемости газов могут варьироваться более чем в 3 раза (таблица 2.3.6). Представленные данные свидетельствуют об отсутствии однозначной взаимосвязи между транспортными свойствами ПТМСП и его молекулярно-массовыми характеристиками. В последующей главе литературного обзора будет более подробно рассмотрена структура высокопроницаемых стеклообразных полимеров и влияние на нее различных параметров.

2.3.2. Полинорборнены и политрициклононены

Полинорборнены, политрициклононены и их производные представляют собой еще один класс стеклообразных полимеров с высокой долей свободного объема, которые рассматриваются в качестве перспективах мембранных материалов благодаря высоким значениям констант массопереноса [326]. Привлекательность данных материалов связана также с доступностью исходных соединений для синтеза полимеров – так, например, норборнен получается в результате взаимодействия этилена с циклопентадиеном, который содержится в низкокипящих фракциях продуктов пиролиза нефти. Возможность осуществления полимеризации норборненов и трициклононенов по метатезисному или аддитивному механизму (рисунок 2.3.7), а также введение различных заместителей открывает широкие возможности по молекулярному дизайну с целью получения полимеров с заданными мембранными характеристиками.

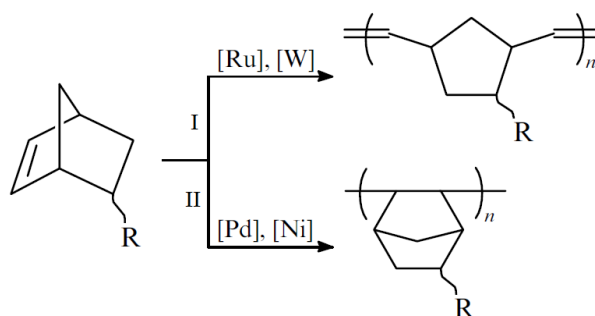
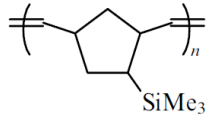
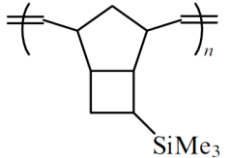
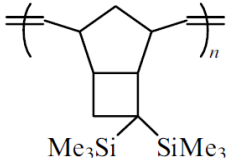
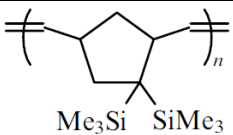


Рисунок 2.3.7. Схема метатезисной (I) и аддитивной (II) полимеризации норборнена (адоптировано из [326]).

Как можно видеть из [таблицы 2.3.7](#), аддитивные кремнийзамещенные полимеры демонстрируют повышенные константы газопереноса по сравнению со своими метатезисными аналогами. Так, например величины коэффициента проницаемости кислорода для метатезисного и аддитивного поли[5-триметилсилилнорборнен-2] (полимеры 1 и 7 в [таблице 2.3.7](#)) различаются более, чем в 37 раз – 20,9 и 780 Баррер, соответственно [\[327,331\]](#). Следует отметить, что введение дополнительных триметилсилильных групп в структуру полимера сопровождается ростом коэффициентов газопроницаемости (полимеры 2 и 3, 8 и 9) [\[328,332\]](#). В литературе такие различия в транспортных свойствах производных полинорборненов объясняют особенностями структуры данных полимеров и, в первую очередь, плотностью упаковки полимерных цепей и связанной с ней структурой свободного объема. Так, например, аддитивный поли[3,3-бис(триметилсилил)трициклонена-7], наиболее проницаемый полимер из представленных в [таблице 2.3.7](#) (полимер 10), является по своей сути уже микрогетерогенным материалом за счет высокой внутренней поверхности на уровне 790 м²/г и относительно большого размера элементов свободного объема (8,3 Å) [\[333\]](#).

[Таблица 2.3.7](#). Значения коэффициентов газопроницаемости для метатезисных и аддитивных кремнийзамещенных полинорборненов, политрициклононенов.

| № | Полимер | <i>P</i> , Баррер | | | | | Ссылка |
|---|---|-------------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|
| | | H ₂ | N ₂ | O ₂ | CO ₂ | CH ₄ | |
| 1 |  | 76,8 | 6,2 | 20,9 | 79,3 | 17,0 | [327] |
| 2 |  | 119 | 6,8 | 28 | 112 | 14,3 | [328] |
| 3 |  | 209 | 12 | 50 | 258 | 28 | [328] |
| 4 |  | 218 | 14 | 54 | 277 | 27 | [329] |

| | | | | | | | |
|----|--|------|------|------|-------|------|-------|
| 5 | | 332 | 24 | 89 | 396 | 55 | [329] |
| 6 | | 375 | 25 | 95 | 445 | 45 | [330] |
| 7 | | 1680 | 297 | 780 | 4350 | 800 | [331] |
| 8 | | 2100 | 400 | 1000 | 5300 | 1000 | [332] |
| 9 | | 4100 | 1200 | 2400 | 11300 | 3300 | [332] |
| 10 | | 3670 | 2650 | 4750 | 19900 | 6900 | [333] |

Как можно видеть на примере метатезисного поли[3,3-бис(триметилсилил)трициклонена-7] (полимер 3) и поли[3,4-бис(триметилсилил)трициклонена-7] (полимер 5), наибольший эффект наблюдается при введении второй $\text{Si}(\text{Me})_3$ группы в вицинальное положение по сравнению с их геминальным расположением [328,329]. В то же время, данная модификация имеет ряд ограничений вследствие того, что норборнен, содержащий более, чем одну триметилсилильную группу, не полимеризуется по аддитивному механизму из-за возникающих стерических затруднений в процессах иницирования и роста цепи [330,334]. Решением данной проблемы может являться использование в качестве исходного мономера трициклононов, в которых объемные заместители удалены от двойной связи [332-334]. Интересно отметить, что в случае аддитивного поли[3,3-бис(триметилсилил)трициклонена-7] (полимер 10) и поли[3,4-

бис(триметилсилил)трициклонена-7] (полимер 9) наблюдается обратная ситуация, когда полимер с геминальным расположением двух $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ обладает повышенными значениями констант газопереноса [332,333]. В результате молекулярного дизайна структуры исходного мономера, значения констант массопереноса получаемых производных полиинорборнена (например, полимер 10 в таблице 2.3.7) могут быть на уровне дизамещенных полиацетиленов ПТМСП, ПТМГП и ПМП (полимеры 23, 24 и 25 в таблице 2.3.1).

2.3.3. Полибензодиоксаны и их аналоги

В начале 2000-х годов коллектив авторов под руководством профессоров Budd и McKeown (Великобритания) впервые опубликовали данные по синтезу и свойствам полибензодиоксана, полученного по реакции конденсации 5,5',6,6'-тетрагидрокси-3,3,3',3'-тетраметил-1,1'-спиробисиндана и тетрафтортерефталонитрила (рисунок 2.3.8) [335-339]. Данному полимеру было присвоено сокращенное название PIM-1, что является сокращением от «polymer of intrinsic microporosity» (полимер с внутренней микропористостью). Чередование жестких элементов «лестничной» структуры и спиральных центров с ограниченной свободой вращения приводит к образованию «рыхлой» упаковки макроцепей. Так, по результатам низкотемпературной адсорбции азота была оценена внутренняя поверхность PIM-1 по БЭТ на уровне $850 \text{ м}^2/\text{г}$ [335]. Согласно данным термогравиметрического анализа, температура стеклования PIM-1 выше начала деструкции полимера 370°C . Хорошие механические и пленкообразующие свойства PIM-1 позволяют получать сплошные и композиционные мембраны с тонкими селективными слоями [340-342].

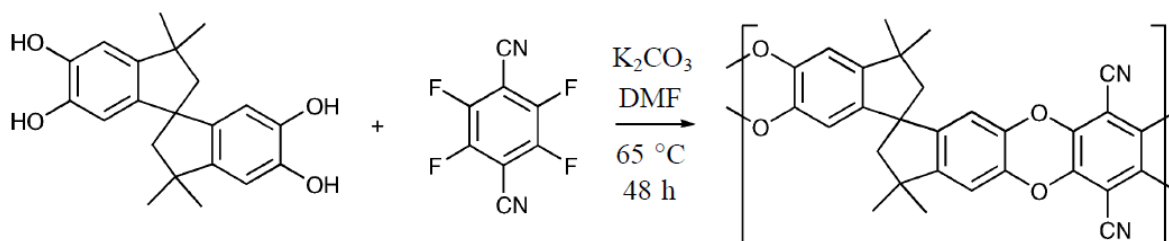


Рисунок 2.3.8. Схема синтеза полибензодиоксана PIM-1 (адоптировано из [340]).

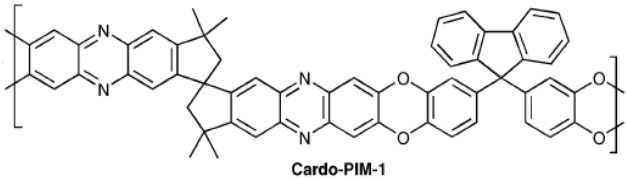
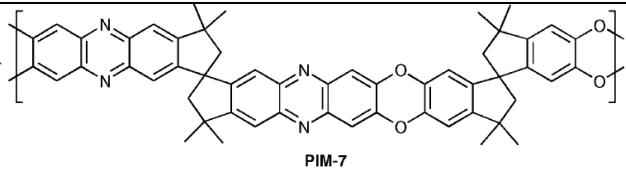
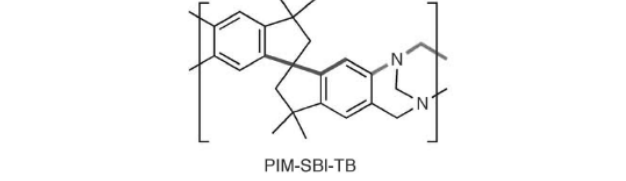
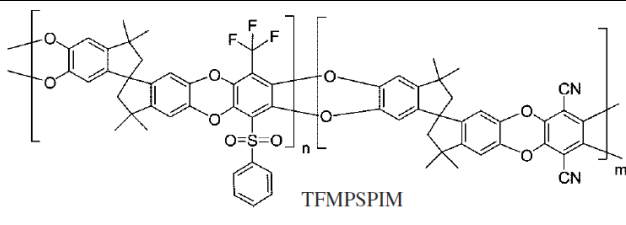
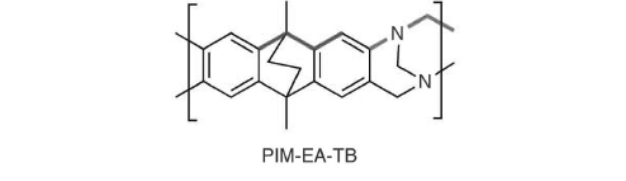
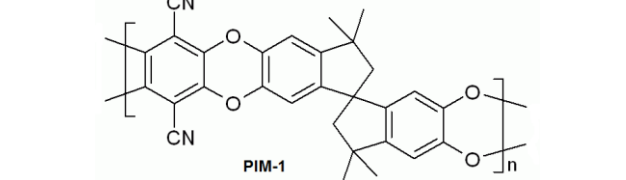
В настоящее время производные полибензодиоксана привлекают к себе повышенный интерес со стороны исследователей благодаря относительно простым условиям проведения реакции поликонденсации и возможности варьирования структуры полимера в результате подбора исходных соединений и возможности последующей

модификации за счет наличия функциональных групп. В [таблице 2.3.8](#) приведены коэффициенты газопроницаемости некоторых представители данного ряда полимеров. Рост коэффициентов газопроницаемости в ряду Cardio-PIM-1, PIM-7 и PIM-1 может быть объяснен различием в структуре свободного объема и хорошо согласуется с увеличением площади поверхности по БЭТ, определенной методом низкотемпературной адсорбции паров азота: 621, 680 и 850 м²/г, соответственно [[335,340](#)]. Стоит отметить, что производные полибензодиоксана могут рассматриваться в качестве перспективных мембранных материалов для выделения углекислого газа из различных газовых смесей. Как видно из [таблицы 2.3.8](#) (полимеры 1, 2 и б), идеальная селективность для пар газов CO₂/N₂ и CO₂/CH₄ варьируется, соответственно, в диапазоне 17,7-19,5 и 26-33.

В отличие от замещенных полиацетиленов и производных полинорборнена, транспортные свойства замещенных полибензодиоксана в значительной мере зависят от присутствия следов растворителя и некоторых других аспектов предыстории получения мембраны. Остаточный растворитель в данной группе мембранных материалов может существенно снижать транспортные характеристики при сохранении селективности разделения. С помощью термогравиметрического анализа было показано, что в отлитых пленках PIM-1 присутствует остаточный растворитель, что может быть связано со специфическим взаимодействием функциональных групп материала с молекулами растворителя. В результате, коэффициент проницаемости кислорода для свежотлитой сплошной мембраны, снятой с поверхности стекла с помощью воды, составляет 150 Баррер ([таблица 2.3.9](#)) [[341](#)]. Переосаждение полимера в ТГФ с последующей отмывкой и подготовкой пленки без контакта с водой позволило практически в 4 раза увеличить проницаемость кислорода PIM-1 до значения 584 Баррер. При этом максимальный эффект наблюдался при вымачивании мембраны в метаноле с последующей сушкой – более, чем десятикратное увеличение коэффициента проницаемости кислорода PIM-1 до 1610 Баррер. Методом позитронной аннигиляции было показано, что пленки, содержащие остаточный растворитель (например, хлороформ) или воду, характеризуются наименьшими значениями времени жизни позитронов (т.е. меньшими по размеру элементами свободного объема), при этом максимальные значения были получены в случае обработки мембран метанолом [[341](#)]. Таким образом, предыстория получения сплошных мембран (пленок) на основе образцов замещенного полибензодиоксана играет важную роль для процесса газоразделения. При этом можно ожидать, что в случае эксплуатации мембранного материала в органических растворителях (как, например,

процесс нанофильтрация органических сред) влияние остаточного растворителя будет минимальным.

Таблица 2.3.8. Значения коэффициентов газопроницаемости некоторых производных полибензодиоксана и их аналогов.

| № | Полимер | P, Баррер | | | | | Ссылка |
|---|--|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|--------|
| | | H ₂ | N ₂ | O ₂ | CO ₂ | CH ₄ | |
| 1 |  Cardo-PIM-1 | 320 | 13 | 59 | 430 | 22 | [340] |
| 2 |  PIM-7 | 860 | 42 | 190 | 1100 | 62 | [340] |
| 3 |  PIM-SBI-TB | 2200 | 232 | 720 | 2900 | 450 | [343] |
| 4 |  TFMPSPIM | - | 217 | 737 | 3616 | - | [344] |
| 5 |  PIM-EA-TB | 7760 | 525 | 2150 | 7140 | 699 | [343] |
| 6 |  PIM-1 | 3300 | 610 | 1530 | 11200 | 1160 | [341] |

Благодаря наличию функциональных групп, производные полибензодиоксанов могут быть модифицированы путем полимераналогичных превращения. Так, в ходе щелочного гидролиза (20% NaOH при 120°C или 10% NaOH в водно-этанольной смеси при 100°C) циангрупп в PIM-1 шло образование амидных и карбоксильных групп, что

приводило к снижению контактного угла смачивания по воде и доли свободного объема (поверхность по БЭТ уменьшалась с 750 до 200 м²/г в зависимости от условий обработки) [345]. Было показано, что с ростом доли карбоксильных групп увеличивались сорбция катионного красителя Safranin O (350 г/моль) из его водных растворов с 60 до 470 мг/г при одновременном снижении сорбции анионного красителя Orange II (350 г/моль). При карбоксилировании на уровне 50%, разница в значениях сорбции двух красителей достигала более, чем двух порядков, что открывает возможность использования полученного полимерного материала не только в мембранного разделения, но и для сорбционных процессов. Обратную селективность по сорбции данных красителей удалось получить при проведении щелочного гидролиза PIM-1 моноэтаноламином (90-120°C) и диэтаноламином (120-150°C) [346]. Так, сорбция анионного красителя Orange II достигала значений 545 мг/г при сорбции, равной 2 мг/г для Safranin O.

Таблица 2.3.9. Значения коэффициентов газопроницаемости для сплошных пленок PIM-1 с разной предысторией подготовки образцов (адоптировано из [341]).

| Образец | P, Баррер | | | | Селективность | | |
|---------------------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| | O ₂ | N ₂ | CO ₂ | CH ₄ | O ₂ /N ₂ | CO ₂ /CH ₄ | CO ₂ /N ₂ |
| После контакта с водой | 150 | 45 | 620 | 45 | 3,3 | 13,6 | 34,4 |
| После пересадения | 584 | 182 | 4400 | 310 | 3,2 | 14,2 | 24,2 |
| После обработки метанолом | 1610 | 488 | 12400 | 730 | 3,3 | 17,0 | 25,5 |

2.4. Некоторые структурные особенности высокопроницаемых стеклообразных полимеров

Высокопроницаемые стеклообразные полимеры характеризуются высокой долей неотрелаксированного свободного объема (20% и более). Как можно видеть из рисунка 2.4.1, наличие в ПТМСП двух заместителей и, прежде всего, объемной триметилсилильной группы делает невозможным свободное вращение и переход из одного конформационного состояния в другое в отличие, например, от молекулы полипропилена или полиацетилена. Макромолекула ПТМСП слегка закручена из-за близкого расположения триметилсилильных боковых заместителей. В результате, двойные связи основной цепи

находятся не в одной плоскости, что делает невозможным их сопряжение в полимере (пленки ПТМСП бесцветные и прозрачные).

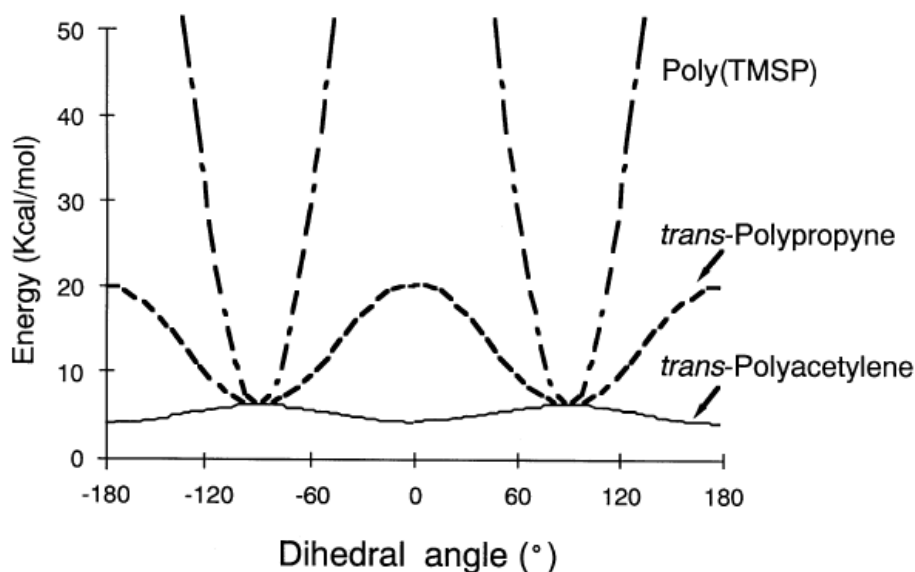


Рисунок 2.4.1. Барьеры вращения в молекуле ПТМСП, полипропилена и полиацетилена [310].

Микроструктура дизамещенных полиацетиленов оказывает существенное влияние на жесткость полимерной цепи и величину сегмента Куна [325, 347-350]. Так, было показано [347-350], что жесткость цепи ПТМСП зависит от соотношения *цис*- и *транс*-звеньев. Для полимера с содержанием 60% *цис*-звеньев величина сегмента Куна составляет 3,7 нм (~14 звеньев), что в 2,5 раза меньше по сравнению с более жесткоцепным ПТМСП, обогащенным *транс*-звеньями (65%) и для которого данный параметр равен 9 нм (~36 звеньев). В связи с этим, полимерная цепь ПТМСП с большим содержанием *цис*-звеньев будет иметь в растворе более свернутую спиралевидную конформацию по сравнению с полимером, обогащенным *транс*-звеньями. Аналогичная ситуация наблюдается и для других представителей дизамещенных полиацетиленов – ПТМГП и ПМП. Так, при снижении доли *цис*-структур в ПТМГП с 65 до 5%, сегмент Куна полимера увеличивается с 5 до 8-10 нм [325].

Стоит отметить, что менее жесткоцепной ПТМСП, обогащенный *цис*-звеньями, способен легче образовывать более упорядоченные области и эти образцы полимера не растворяются в алифатических алканах в отличие от *транс*-обогащенного ПТМСП (таблица 2.4.1). В то же время, ПТМГП преимущественно *транс*-строения (95%) не растворяется не только в алифатических углеводородах, но также и в ароматических и

циклоалканах благодаря стереорегулярной структуре [351]. Таким образом, подбор условий синтеза дизамещенных полиацетиленов позволяет контролировать устойчивость полученных мембранных материалов в органических растворителях, что может быть актуальным на этапе их эксплуатации при разделении реальных газовых и жидких смесей (например, выделение углеводородов C₃₊ из природного и попутного газов, рециркуляция катализатора в гомогенном катализе).

Таблица 2.4.1. Растворимость ПТМСП и ПМП в органических растворителях (адоптировано из [325,351]).

| Полимер | Содержание <i>цис</i> -звеньев, % | н-Алканы (C ₅ -C ₇) | Циклогексан | Ароматические углеводороды | CCl ₄ |
|---------|-----------------------------------|--|-------------|----------------------------|------------------|
| ПТМСП | 20 | + | + | + | + |
| | 65 | – | + | + | + |
| | 80 | – | + | + | + |
| ПТМГП | 5 | – | – | – | + |
| | 65 | – | + | + | + |
| ПМП | 50 | – | + | – | + |
| | 90 | + | + | + | + |

«–» – нерастворим, «+» – растворим.

Первые работы по оценке свободного объема ПТМСП показали, что данный полимер обладает рекордными значениями долей неотрелаксированного свободного объема (20-30%), которая состоит из системы сообщающихся микропор (элементов свободного объема) с характерными размерами наиболее узких участков на уровне 0,3-0,5 нм [352,353].

Значения плотности ПТМСП, проведенные измерением массы и геометрических размеров образца (т.н., геометрическая плотность ρ_r), составляют в диапазоне 0,7-0,78 г/см³ [10,354,355]. Использование другого способа определения плотности ПТМСП, как например, флотационный метод, давало другие значения. Согласно данным, полученным в градиентной колонке с водой и этиленгликолем, значения плотности ПТМСП составили 0,96 г/см³ [355,356], а в градиентной колонке с водой и этанолом – 0,94 г/см³ [357]. При сравнении веса образца на воздухе и в воде полученное значение плотности полимера было 0,81-0,83 г/см³ [358]. В работе [359] было изучено изменение плотности ПТМСП в

зависимости от состава окружающей раствора с помощью расширенного флотационного метод. Сравнительный анализ литературных данных по плотности ПТМСП приведены в [таблице 2.4.1](#).

Первая интерпретация значительного расхождения в значениях плотности данного стеклообразного полимера ([таблица 2.4.2](#)), измеренных разными методами, была предложена в работе [\[352\]](#) с точки зрения микропористой структуры ПТМСП. Так как метод измерения плотности может успешно применяться для определения пористости сшитых полимерных сорбентов [\[360\]](#), то в работе [\[352\]](#) данная методика была использована для оценки значений неотрелаксированного свободного объема другого стеклообразного полимера ПВТМС. Принцип метода плотностей заключается в проведении сравнения плотностей образца, измеренных флотационным методом в среде смачивающей и несмачивающей жидкости. В первом приближении плотность образца, измеренного в каждой жидкости, получается путем сравнения веса полимера в жидкой среде и на воздухе. В то же самое время, более корректным подходом является измерение плотности полимера в вакууме и жидкости. В работах [\[358,359\]](#) вода использовалась в качестве несмачивающей жидкости для ПТМСП с учетом того, что данный стеклообразных полимер не сорбирует воду и не набухает в этой среде [\[359\]](#).

[Таблица 2.4.2](#). Сравнение значений плотности ПТМСП, измеренных разными методами.

| Метод определения плотности | Плотность, г/см ³ | Ссылка |
|---|------------------------------|--------------------------------|
| Кажущаяся плотность (метод не указан) | 0,77 | [353] |
| По геометрическим размерам и массе | 0,70÷0,77 | [355] |
| Градиентная колонка (этиленгликоль – вода) | 0,96 | [355,356]] |
| Градиентная колонка (этанол – вода) | 0,94 | [357] |
| Метод гидростатического взвешивания (вода) | 0,81÷0,83 | [358] |
| Метод гидростатического взвешивания (вода) | 0,72÷0,76 | [359] |
| Метод гидростатического взвешивания (этанол) | 1,01÷1,02 | [359] |
| Метод гидростатического взвешивания (метанол) | 1,00÷1,03 | [359] |

Принимая во внимание тот факт, что ПТМСП характеризуется наличием большой доли неотрелаксированного свободного объёма, то значения геометрической плотности

(ρ_r) и плотности по воде (несмачивающая жидкость) отображают суммарную плотность полимерных цепей и пористой структуры полимера – межцепные расстояния (т.н. неравновесный свободный объем). При этом плотность по этанолу (смачивающая жидкость), который сорбируется в полимерную матрицу (растворитель заполняет пористую структуру ПТМСП), представляет собой пикнометрическую плотность ρ_n , то есть плотность наиболее плотных областей полимера. Зная значения геометрической и пикнометрической плотностей, может быть оценена общая микропористость (ϕ) полимерного материала [359]:

$$W = (\rho_n - \rho_r) / \rho_r \quad (2.4.1)$$

где ρ_n и ρ_r – пикнометрическая и геометрическая плотность полимера.

Как можно видеть из [таблицы 2.4.2](#), значения геометрической плотности ПТМСП (рабочая жидкость – вода) варьировались в диапазоне 0,72-0,76 г/см³, что, вероятно, связано с различием в условиях синтеза образцов ПТМСП. В то же самое время данные значения геометрической плотности согласуются с аналогичными значениями, полученными в работах [350,355]. С учетом того, что приведенные в [таблице 2.4.2](#) значения пикнометрической плотности в этаноле и метаноле имеют близкие значения, то это позволяет говорить о том, что области повышенной плотности изученных образцов ПТМСП имеют приблизительно одинаковую упаковку макроцепей. Значительное расхождение в значениях геометрической и пикнометрической плотности свидетельствует о высоком содержании неотрелаксированного свободного объема в ПТМСП. Проведенная оценка общей микропористости по формуле (2.4.1) дает значения на уровне 25-28% [359]. Стоит отметить, что предложенный в работе [359] расширенный флотационный метод (РФМ) позволяет проводить измерение веса и геометрических размеров полимера при плавном варьировании соотношения смачивающей и несмачивающей компонент в жидкой фазе.

Данные широкоугольного рентгеновского рассеивания для высокопроницаемых стеклообразных полимеров свидетельствуют о некотором упорядочении полимерных цепей. Так, было показано, что ПТМСП имеет три рефлекса, которые соответствуют следующей межцепной периодичности 9,2÷9,6, 4,35÷4,50 и 3,20÷3,30 Å в зависимости от условий синтеза полимера [325]. В случае ПТМГП наблюдался дополнительный рефлекс при $2\Theta \sim 43^\circ$ (межцепная периодичность: 9,0÷9,4, 4,70÷4,75, 3,30÷3,35, 2,10 Å), что позволяет говорить о большей регулярности в структуре ПТМГП по сравнению с ПТМСП

[325]. Для ПМП, представляющего собой наименее стерически затрудненный полимер по сравнению с ПТМСП и ПТМГП, наблюдалась меньшая межцепная периодичность $7,55 \div 7,82, 3,32 \div 3,57 \text{ \AA}$ [351]. Интересно отметить, что образец ПМП, синтезированный с использованием каталитической системы WCl_6/Ph_4Sn , был полностью аморфный и не содержал диффузных максимумов. Таким образом, согласно данным рентгеноструктурного анализа, ПТМСП, ПТМГП и ПМП являются аморфными полимерами с большей или меньшей упорядоченностью в зависимости от условий синтеза [325,351].

Как и в случае ПТМСП, ПТМГП и ПМП, РИМ-1 также является жесткоцепным полимером за счет особенности структуры основной цепи – чередования жестких элементов «лестничной» структуры и спиральных центров с ограниченной свободой вращения. Согласно данным РСА, РИМ-1 является аморфным полимером с тремя широкими пиками, которые соответствуют межцепной периодичности в области 10, 6,5 и 4,9 \AA [344]. Доля свободного объема РИМ-1 составляет $24 \div 26 \%$ [344,361]. Полученные данные РСА достаточно хорошо соотносятся с данными позитронной аннигиляции, согласно которым элементы свободного объема РИМ-1 лежат в области $5,8 \div 10,6 \text{ \AA}$ [362]. Для ПТМСП было показано бимодальное распределение элементов свободного объема в полимере, характерные размеры которых в разных работах составляют 6,5 и 10,9 \AA [363], 7,0 и 10,8 \AA [363] и 6,8 и 13,6 \AA [364].

В литературе опубликованы работы по визуализации структуры свободного объема ПТМСП и РИМ-1 с использованием метода молекулярной динамики [365,366-369]. В качестве примера, на рисунке 2.4.2 представлена визуализация структуры свободного объема ПТМСП [365] и РИМ-1 [369]. Для этого проводилось моделирование упаковки макроцепей в кубе с длиной ребра 5 нм. Согласно полученным данным элемент свободного объема с поперечным сечением порядка 18 \AA , представленный на срезе 1a, проходит через всю ось Z куба на глубину 50 \AA вплоть до среза 4d (см. для наглядности данные для ПТМСП на рисунке 2.4.2). Такая особенность в структуре свободного объема в высокопроницаемых стеклообразных полимерах позволяет отнести данные материалы к промежуточному варианту между классическими сплошными полимерными средами, например, силиконовый каучук, и пористыми объектами такими, как активированный уголь. Анализ полученных данных по молекулярному моделированию показал, что распределение элементов свободного объема в ПТМСП имеет асимметричный характер с, как минимум, двумя пиками: один с радиусом $3 \div 4 \text{ \AA}$ и второй (наблюдаемый в виде плеча)

– $6\div 8$ Å [365]. При переходе от ПТМСП к РИМ-1 уменьшается, в первую очередь, количество больших по размеру элементов свободного объема, при этом два характерных пика имеют меньшие значения радиусов – 3 и 6 Å, соответственно. В дополнение к этому в результате расчета доли свободного объема, доступного для молекул азота или кислорода, было показано, что в РИМ-1 существуют изолированные элементы свободного объема [369].

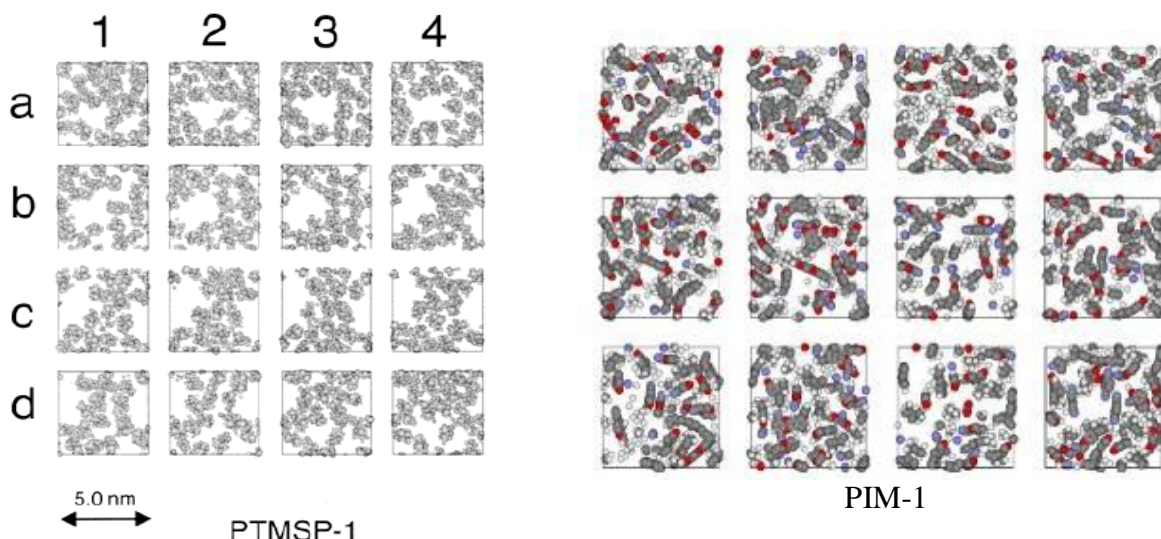


Рисунок 2.4.2. Структура свободного объема полностью уравновешенного ПТМСП [365] и РИМ-1 [369] по данным молекулярной динамики: последовательные сечения куба по оси Z, направленной перпендикулярно к плоскости рисунка, с шагом $3,1$ Å.

В то же время, ввиду наличия большой доли неотрелаксированного свободного объема, высокопроницаемые стеклообразные полимеры демонстрируют тенденцию к снижению транспортных свойств во времени, главным образом, в результате частичной релаксации свободного объема (т.н., эффект «старения» или «ageing» в английском варианте), а также за счет адсорбции низкомолекулярных соединений в микропористой структуре полимерного материала [2,286,310-319,370-375]. Так, в работе [286] было показано, что в процессе нагревания ($160\text{-}250^\circ\text{C}$) в вакууме пленки ПТМСП становились более хрупкими и приобретали слегка коричневый цвет. При этом проницаемость по кислороду снижалась с 10000 до 2900 Баррер в зависимости от температуры отжига. Тем не менее, при повторном растворении полимера и переотливке пленки, наблюдалось восстановление первоначальной проницаемости по кислороду (9200 Баррер) и гибкости мембраны ПТМСП. В связи с этим был сделан вывод, что, по-видимому, термическая

обработка приводила к изменению упаковки цепей полимера без существенного разрушения самого полимера.

Для предотвращения эффекта «старения» высокопроницаемых стеклообразных полимеров, в литературе предложено несколько путей решения данной проблемы:

- 1) Обработка мембран полярным растворителем (например, метанолом или этанолом), в результате которого происходит экстракция адсорбированных низкомолекулярных соединений из полимера, а также восстановление первоначальной «рыхлой» упаковки макроцепей в процессе набухания мембраны и ее последующей сушки [370-372].
- 2) Химическая сшивка мембранного материала с целью ограничения сегментарной подвижности участков макроцепей полимера [310-319].
- 3) Введение непористых наночастиц (диоксид кремния, диоксид титана и др.) с последующей химической сшивкой материала [311,312,316].
- 4) Введение пористых наполнителей (например, пористые ароматические каркасы, металлоорганические полиэдры), которые обеспечивают дополнительный транспорт через мембрану и снижение сегментальной подвижности макроцепей вследствие их адсорбции в полости пористого наполнителя (т.н., «физическая» сшивка) [2,373-375].

В представленном литературном обзоре была рассмотрена актуальность выделения диоксида углерода, основные методы очистки газовых смесей, а также перспективность использования мембранных контакторов газ-жидкость на основе пористых и непористых мембран. Анализ литературы позволил сделать заключение о том, что процесс мембранной абсорбции диоксида углерода при повышенных давлениях может быть реализована с использованием пористых мембран. Тогда как, регенерация абсорбентов при повышенных давлениях с использованием мембранных десорберов может быть реализована на основе высокопроизводительных мембран со сплошным селективным слоем, что делает актуальным поиск новых мембранных материалов и изучение процесса мембранной газовой десорбции при повышенных давлениях.

Как было показано выше, нанофильтрация органических сред среди других известных методов разделения (ультрафильтрация, обратный осмос и др.) являет собой перспективную малоэнергоёмкую технологию, позволяющую решать многие задачи разделения. К настоящему времени наибольшее применение нанофильтрация приобретает в нефтехимической, химической и пищевой промышленности. В то же самое время, анализ

существующих мембранных материалов и мембран на их основе демонстрирует, что развитие данной области пока сдерживается довольно узкой номенклатурой коммерчески выпускаемых нанофильтрационных мембран, устойчивых в широком круге органических растворителей. Довольно часто для решения существующих задач разделения органических смесей используются нанофильтрационные и обратноосмотические мембраны, разработанные для водных сред с возможной их модификацией. Таким образом, это делает актуальным поиск новых мембранных материалов и создание на их основе перспективных мембран для процесса нанофильтрации органических/неводных сред.

3. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1. Мембранные материалы и мембраны

В качестве мембранных материалов был выбран ряд высокопроницаемых стеклообразных полимеров, некоторые характеристик которых представлены в [таблице 3.1.1](#).

Поли[1-(триметилсилил)-1-пропин]. Образцы ПТМСП были предоставлены лабораторией синтеза селективно-проницаемых полимеров ИХС РАН (зав. лабораторией, к.х.н. В.С.Хотимский). ПТМСП был получен полимеризацией 1-(триметилсилил)-1-пропина в толуоле в присутствии каталитической системы $TaCl_5/Al(i-Bu)_3$ [325].

Поли[1-(триметилгермил)-1-пропин]. Образцы ПТМГП были предоставлены лабораторией синтеза селективно-проницаемых полимеров ИХС РАН (зав. лабораторией, к.х.н. В.С.Хотимский). ПТМГП был получен полимеризацией 1-(триметилгермил)-1-пропина в толуоле в присутствии каталитической системы $TaCl_5$ [325].

Поли[4-метил-2-пентин]. Образцы ПМП были предоставлены лабораторией синтеза селективно-проницаемых полимеров ИХС РАН (зав. лабораторией, к.х.н. В.С.Хотимский). ПМП был получен полимеризацией 4-метил-2-пентина в циклогексане в присутствии каталитической системы $NbCl_5/Et_3SiH$ [351].

Полимер РИМ-1. Образцы РИМ-1 (Polymer of intrinsic microporosity) были предоставлены Манчестерским университетом (Великобритания, группа проф. P.Budd). Полимер РИМ-1 был получен по реакции конденсации 5,5',6,6'-тетрагидрокси-3,3,3,3'-тетраметил-1,1'-спиробисиндана и тетрафтортерефталонитрила [336].

Сополимер 1-триметилсилил-1-пропина (ТМСП) и 1-(3,3,3-трифторпропилдиметилсилил)-1-пропина (ТФПС). Образцы сополимера ТФПС-со-ТМСП были предоставлены лабораторией синтеза селективно-проницаемых полимеров ИХС РАН (зав. лабораторией, к.х.н. В.С.Хотимский). Синтез статистических сополимеров ТФПС-со-ТМСП осуществляли в присутствии каталитической системы $TaCl_5/Bi(C_6H_5)_3$ [376]. Структурная формула сополимера ТФПС и ТМСП представлена на [рисунке 3.1.1](#). Условия и результаты сополимеризации представлены в [таблице 3.1.2](#).

Таблица 3.1.1. Некоторые свойства исследованных полимеров.

| Полимер | Структурная формула | Тст., °С | M_w , г/моль | M_w/M_n |
|--|--|----------------|------------------|-----------|
| Поли[1-(триметилсилил)-1-пропин] (ПТМСП) | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ | > 250 [10] | $1,6 \cdot 10^6$ | 2,9 |
| Поли[1-(триметилгермил)-1-пропин] (ПТМГП) | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Ge}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ | > 250 [10] | $6,6 \cdot 10^5$ | 2,5 |
| Поли[4-метил-2-пентин] (ПМП) | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \left[\text{C}=\text{C} \right]_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | > 250 [284] | $1,2 \cdot 10^6$ | 2,1 |
| Полибензодиоксан, полученный по реакции конденсации 5,5',6,6'-тетрагидрокси-3,3,3',3'-тетраметил-1,1'-спиробисиндана и тетрафтортерефталонитрила (PIM-1) | | > 350 [336] | $1,4 \cdot 10^5$ | 10,0 |

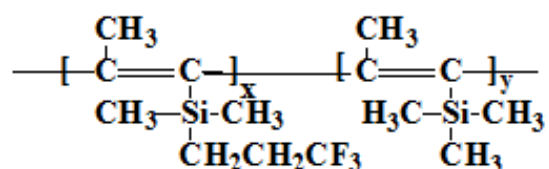


Рисунок 3.1.1. Структурная формула сополимера ТФПС-со-ТМСП.

Таблица 3.1.2. Статистическая сополимеризация ТФПС и ТМСП (растворитель - толуол, $[M]_0 = 1$ моль/л; мольное соотношение катализатор:сокатализатор = 1:1, время полимеризации 24 ч, $t = 25$ °С).

| ТФПС в смеси, % мол. | Выход полимера, % масс. | ТФПС в сополимере, % мол. | $[\eta]$, дл/г (толуол) | $M_w \times 10^{-5}$ | $M_n \times 10^{-5}$ |
|----------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 100 | 0 | 6,4 | 15,5 | 6,0 |
| 2 | 90 | 3 | 9,15 | 28 | 12 |
| 4 | 83 | 6 | 7,9 | 18,0 | 7,0 |
| 10 | 85 | 13 | 7,8 | 16,0 | 6,2 |
| 17 | 88 | 18 | 6,2 | 15,0 | 5,0 |
| 19 | 80 | 20 | 6,3 | 15,2 | 5,1 |
| 20 | 90 | 23 | 4,57 | 12,1 | 4,0 |
| 33 | 99 | 41 | 2,25 | 9,5 | 2,8 |
| 40 | 85 | 46 | 1,76 | 7,0 | 2,0 |

Приготовление сплошных мембран. Образцы плоских сплошных мембран (пленок) на основе ПТМСП, ПТМГП, ПМП или РИМ-1 были получены методом полива раствора соответствующего полимера с концентрацией 0,5-1,0 масс.% в циклогексане или хлороформе на целлофановую пленку, натянутую на металлический барабан. Пленки сушились при комнатной температуре и далее в вакуумном шкафу до достижения постоянной массы. С целью релаксации тангенциальных напряжений, возникающих в пленках при их отливке, полученные образцы мембран были кондиционированы согласно стандартному протоколу, описанному в работе [377]: мембраны выдерживались в бутаноле в течение двух дней, далее помещались в этиловый спирт с последующей отмывкой в водно-этанольных растворах с шагом по концентрации этанола 10 масс.%. После этого мембраны выдерживались в дистиллированной воде и высушивались при

комнатной температуре. Толщина мембран измерялась с помощью электронного микрометра Mitutoyo.

Модификация поверхности ПТМСП мембран. Модификация пленок на основе ПТМСП проводилась в тлеющем разряде постоянного тока по методике, описанной в [378], в атмосфере очищенного атмосферного воздуха (давление 13 Па), при токе разряда 50 мА и времени экспозиции 30 сек. Модификация образцов выполнена в ИСПМ РАН к.х.н. А.Б.Гильман.

Композиционные ПТМСП мембраны.

Композиционные наночистотные мембраны с селективным ПТМСП-слоем получали путем нанесения раствора полимера в циклогексане (концентрация ПТМСП варьировалась в пределах 0,3-1 масс.%) на полиакрилонитрильную (ПАН) пористую подложку, армированную нетканым волокном, с отсечением $5 \cdot 10^4$ г/моль (производитель Helmholtz-Zentrum Geesthacht (предыдущее название GKSS), Германия)). Подложечное полотно закреплялось на зеркальном стекле, которое устанавливалось на горизонтальный автоматизированный столик. Формовочный нож был оборудован специальным устройством, обеспечивающее дополнительное разравнивание перед формовочным ножом с зазором 0,2 мм. Для нанесения слоя, раствор ПТМСП с соответствующей концентрацией наносился непосредственно перед ножом и далее включался двигатель, обеспечивающий передвижение ножа со скоростью 950 мм/мин.

Композиционные мембраны для контакторов высокого давления получали методом двухслойного нанесения растворов ПТМСП на гибкую пористую металлокерамическую подложку (ООО «Нанопор», Россия) с последующим отжигом в течение 350 часов при 100°C для стабилизации транспортных свойств композиционной мембраны в условиях регенерации химических абсорбентов при повышенных температурах (мембраны получены в ИНХС РАН Г.А.Дибровым).

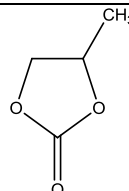
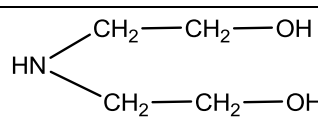
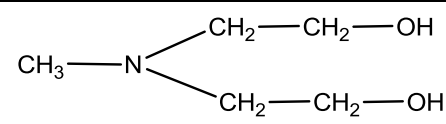
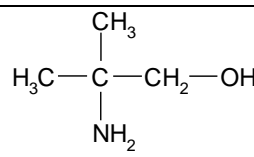
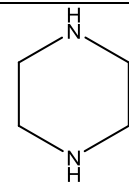
3.2. Растворители

Для изучения процесса наночистоты органических сред использовались пять нормальных алифатических спиртов ряда от метанола до пентанола, ацетон, а также водно-этанольные растворы.

Водно-этанольные растворы приготавливались весовым методом, концентрация этанола в растворе варьировалась от 0 до 96 масс.% с шагом 10масс.% Концентрация спирта в растворе контролировалась с помощью рефрактометрического метода анализа (рефрактометр ИРФ 454Б2М, погрешность измерения 0,0005 ед.) при 25°C. Ввиду наличия

экстремума на калибровочном графике зависимости коэффициента преломления от состава водно-спиртовой смеси, растворы с повышенной концентрацией этанола разбавлялись весовым методом для гарантированного достижения линейного участка кривой.

Таблица 3.1.3. Исследованные жидкие абсорбенты.

| Абсорбент | Структурная формула |
|--------------------------------------|---|
| Дистиллированная вода | H_2O |
| Пропиленкарбонат (ПК) |  |
| Genosorb 300 | $H_3CO-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$ где n = 3-8 |
| Genosorb 1753 | |
| Моноэтаноламин (МЭА) | $H_2N-CH_2-CH_2-OH$ |
| Диэтаноламин (ДЭА) |  |
| N-метилдиэтаноламин (МДЭА) |  |
| 2-амино-2-метил-1-пропанол (АМП) |  |
| 2-диэтиламиноэтанол (ДЭАЭ) | $HOCH_2CH_2-N(CH_2CH_3)_2$ |
| 2-(2-аминоэтиламино)этанол (АЭАЭ) | $NH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-OH$ |
| Пиперазин (ПП) |  |

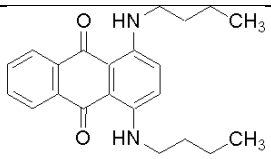
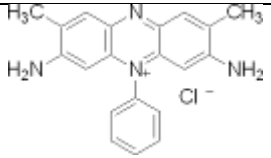
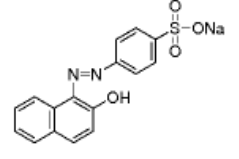
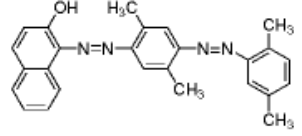
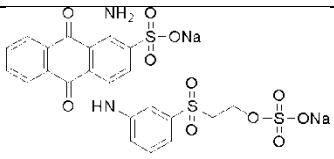
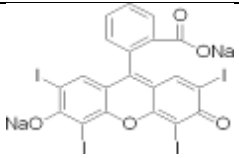
В данной работе использовались промышленно доступные абсорбенты химического и физического типа, используемых в промышленности для выделения кислых примесей из газовых смесей. В [таблице 3.1.3](#) приведены структурные формулы и обозначения используемых абсорбционных жидкостей. Абсорбенты Genosorb 300 и Genosorb 1753 («Clariant Produkte GmbH»), представляющие собой смесь диметиловых эфиров полиэтиленгликоля, были предоставлены голландской организацией TNO. Абсорбционные жидкости пропиленкарбонат (ПК), моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), N-метилдиэтаноламин (МДЭА), 2-амино-2-метил-1-пропанол (АМП), 2-диэтиламиноэтанол (ДЭАЭ) и пиперазин (ПП) («Sigma Aldrich Chemie GmbH», чистота не менее 99%). Абсорбент 2-(2-аминоэтиламино)этанол (АЭАЭ) был синтезирован в центральной лаборатории ОАО «Казаньоргсинтез» (Республика Татарстан). Все абсорбенты использовались без дополнительной очистки. Дистиллированная вода исследовалась как в качестве физического абсорбента, так и для приготовления весовым методом водных растворов МЭА (30 масс.%), ДЭА (30 масс.%), МДЭА (30 масс.%), АМП (30 масс.%), ДЭАЭ (30 масс.%) и ПП (20 масс.%).

3.3. Растворенные вещества (маркеры)

Для оценки влияния природы, размеры и других свойств маркеров на селективность процесса нанофильтрации органических сред с использованием высокопроницаемых стеклообразных полимеров, разделительные свойства исследуемых мембран были изучены с использованием шести промышленных маркеров, некоторые свойства выбранных маркеров представлены в [таблице 3.1.4](#).

Растворы маркеров в органических растворителях и водно-этанольных смесях были приготовлены весовым методом с концентрацией 10 мг/л и 80 мг/л. Для каждого маркера было приготовлено по шесть калибровочных растворов в мерных колбах в диапазоне концентраций 0-20 мг/л методом разбавления маточного раствора. Дополнительные калибровочные растворы с концентрацией до 90 мг/л в этиловом спирте были сделаны для маркера Remazol Brilliant Blue R. Содержание маркера в растворе контролировалось с помощью спектрофотометра Spekol 11 (Carl Zeiss Jena, Германия) на длине волны максимального поглощения λ_{\max} , которая определялась экспериментально для каждого красителя.

Таблица 3.1.4. Исследованные маркеры.

| Краситель | Тип | ММ, г/моль | λ_{\max} , нм* | Структурная формула |
|--------------------------|-----------------------|---------------|------------------------|---|
| Solvent Blue 35 | нейтральный краситель | 350 | 652 |  |
| Safranin O | катионный краситель | 350 | 530 |  |
| Orange II | анионный краситель | 350 | 483 |  |
| Oil Red | нейтральный краситель | 408 | 359 |  |
| Remazol Brilliant Blue R | анионный краситель | 626 | 582 |  |
| Erythrosine B | анионный краситель | 879 | 525 |  |

* λ_{\max} - длина волны максимального поглощения

3.4. Измерение сорбции и набухания

Гомогенные сплошные мембраны толщиной 80-100 мкм использовались для определения значений сорбции и объемного набухания полимеров в среде соответствующего растворителя или разделяемой смеси. Для достижения равновесных значений образцы мембран выдерживали в исследуемой среде до достижения постоянного веса (не менее 4-х суток). После этого мембрана извлекалась из жидкости, фильтровальной бумагой удалялись капли раствора с поверхности пленки, и далее измерялся вес образца и его геометрические размеры (длина, ширина и толщина). Далее пленка повторно помещалась в исследуемую жидкость на полчаса, после чего

проводилось повторное измерение (максимальное отклонение между измерениями не превышало 5%).

Сорбция маркеров в ПТМСП, ПМП и РИМ-1 изучалась с использованием сплошных пленок полимера. Для этого образцы пленок выдерживались в растворе маркера в соответствующем растворителе в течение не менее четырех суток с целью обеспечения достижения равновесных значений сорбции. После этого мембрана извлекалась из раствора, фильтровальной бумагой удалялись капли раствора с поверхности пленки, и далее измерялся вес образца и его геометрические размеры (длина, ширина и толщина). Далее пленка повторно помещалась в исследуемую жидкость на полчаса, после чего проводилось повторное измерение (максимальное отклонение между измерениями не превышало 5%). Парциальное значение сорбции маркера и растворителя определялись по изменению состава раствора до и после эксперимента с помощью спектрофотометра. Коэффициент распределения маркера между мембраной и окружающим раствором определялась по следующей формуле:

$$K = \frac{C_{\text{мембр}}}{C_{\text{р-р}}} \quad (3.1.1)$$

$$C_{\text{мембр}} = \frac{m_{\text{маркер}}}{m_{\text{растворитель}} + m_{\text{маркер}} + m_{\text{мембр}}} \quad (3.1.2)$$

$$C_{\text{р-р}} = \frac{m_{\text{маркер}}}{m_{\text{спирт}} + m_{\text{маркер}}} \quad (3.1.3)$$

где $C_{\text{мембр}}$ – равновесная концентрация маркера в мембране (г/г), $C_{\text{р-р}}$ – равновесная концентрация маркера в окружающем растворе (г/г), $m_{\text{маркер}}$ – общее количество маркера в мембране (г), $m_{\text{растворитель}}$ – общее количество растворителя в мембране (г), $m_{\text{мембр}}$ – исходная навеска полимера (г). В случае использования смеси маркеров в одном растворителе, концентрации маркеров в образцах определяли методом спектроскопии при двух различных $\lambda_{\text{макс}}$ с использованием следующих уравнений:

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{A_{\lambda_1} \cdot k_{22} - A_{\lambda_2} \cdot k_{12}}{k_{22} \cdot k_{11} - k_{21} \cdot k_{12}} \\ C_2 &= \frac{A_{\lambda_2} \cdot k_{11} - A_{\lambda_1} \cdot k_{21}}{k_{22} \cdot k_{11} - k_{21} \cdot k_{12}} \end{aligned} \quad (3.1.4)$$

где C_1 и C_2 - концентрации маркера 1 и маркера 2 в растворе этанола, соответственно; $A_{\lambda 1}$ и $A_{\lambda 2}$ - оптическая плотность растворов при длине волны 1 и 2, соответственно; k_{ij} представляет собой коэффициент экстинкции маркера j при длине волны i . Для каждого маркера и выбранной длины волны использовали, по крайней мере, семь различных концентраций для определения коэффициента экстинкции k_{ij} с использованием следующего уравнения:

$$k_{ij} = \frac{A_{\lambda i}}{C_j} \quad (3.1.5)$$

3.5. Гидростатическое взвешивание

Исследование плотности, микрогетерогенности и доли свободного объема мембранных материалов проводилось методом гидростатического взвешивания, принцип которого заключается в сопоставлении веса мембраны на воздухе и в ряде смачивающих и несмачивающих жидкостей (аналитические весы «Sartorius Analytic» с точностью $\pm 0,2$ мг). При измерении веса образца в жидкости к нижней части мембраны прикреплялся груз для обеспечения полного погружения образца в несмачивающей жидкости. Вес образца (w_1) массой m_0 , помещенного в несмачивающую жидкость (сорбцией жидкости материалом можно пренебречь), представлен следующей формулой:

$$w_1 = m_0 \cdot g - V_0 \cdot \rho_1 \cdot g \quad (3.1.6)$$

где g – гравитационное ускорение, V_0 – объем сухого образца, ρ_1 – плотность жидкости. Вторая часть уравнения представляет собой выталкивающую силу жидкости, которая равна весу вытесненной жидкости (закон Архимеда). Исходя из уравнения (3.1.6), объем сухого образца определяется следующим образом:

$$V_0 = \frac{m_0 - w_1/g}{\rho_1} = \frac{\Delta m_1}{\rho_1} \quad (3.1.7)$$

где Δm_1 представляет собой разницу в массе образца, измеренной на воздухе и в несмачивающей жидкости. Вес образца (w_2) массой m_0 в сухом состоянии, помещенного в смачивающую жидкость, может быть описан следующей формулой:

$$w_2 = m_0 - (\rho_0 + \Delta V - V_2) \rho_2 + (\rho_2^* - \rho_2) V_2 \quad (3.1.8)$$

где ΔV представляет собой изменение объема образца при набухании, V_2 – объем смачивающей жидкости, сорбированной образцом, или объем образца, занятый

смачивающей жидкостью, ρ_2^* – плотность смачивающей жидкости в образце, ρ_2 – общая плотность смачивающей жидкости. В предположении, что плотность смачивающей жидкости в мембране равна ее объемной плотности,

$$w_2 = m_0 \cdot g - \rho_2^* (V_0 + \Delta V - V_2) \cdot g \quad (3.1.9)$$

По аналогии с объемом образца согласно уравнению (3.1.9), недоступный (исключенный) объем V_p может быть рассчитан следующим образом:

$$V_p = V_0 + \Delta V - V_2 = \frac{m_0 - w_2/g}{\rho_2} = \frac{\Delta m_2}{\rho_2} \quad (3.1.10)$$

Предполагается, что увеличение объема образца ΔV определяется исключительно сорбцией дополнительного объема смачивающей жидкости. Таким образом, удельное содержание доступного свободного объема (FAV, Fractional Available Volume) сухого полимера определяется как разница между значениями объема образца V_0 и недоступного (исключенного) объема V_p , нормированная на V_0 :

$$FAV = \frac{V_0 - V_p}{V_0} = 1 - \frac{\Delta m_2 \cdot \rho_1}{\Delta m_1 \cdot \rho_2} \quad (3.1.11)$$

а доля объема жидкости (FLV, Fractional Liquid Volume):

$$FLV = \frac{V_2}{V_0 + \Delta V} = 1 - \frac{\rho_1}{\rho_2} \cdot \frac{\Delta m_2}{\Delta m_1 \cdot (1 + SD)} = \frac{FAV + SD}{1 + SD} \quad (3.1.12)$$

где $SD = \Delta V/V_0$ – степень набухания образца в смачивающей жидкости. Иными словами, удельный объем жидкости представляет собой долю жидкости, сорбированной набухшим образцом. Как было показано выше, макроскопические свойства жидкости, используемой в расширенной версии метода гидростатического взвешивания, могут постепенно изменяться в широком диапазоне в зависимости от выбранной комбинации смешивающихся смачивающей и несмачивающей жидкостей, таких как, например, этанол и вода. Такого рода бинарный раствор может рассматриваться как индивидуальная жидкость с регулируемой аффинностью (например, способностью к смачиванию) по отношению к исследуемому полимеру.

Микропористость полимерных пленок оценивалась с использованием расширенной версии метода гидростатического взвешивания. В качестве зонда использовали воду (несмачивающая жидкость), этанол (смачивающая жидкость) и их бинарные растворы; для исследования материала на основе ПТМСП также использовались водные растворы пропанола и изопропанола. Начальный вес мембраны m_0 определяли с помощью

аналитических весов с точностью до $\pm 0,2$ мг. Перед проведением измерений методом гидростатического взвешивания образец помещался в соответствующую жидкость, по крайней мере, на 24 часа, при этом к нижней части полимерного образца прикреплялся дополнительный груз (свинец) для полного погружения образца в жидкость.

Ячейку с жидкостью и мембраной помещали в установку только непосредственно при проведении взвешивания. В остальное время ячейка была герметически закрыта, и испарение жидкости в течение 24 часов составляло менее 1 г (потери массы закрытой ячейки). Общий объем ячейки составлял 1 литр. Концентрация спирта определялась по измерению плотности жидкости и показателя преломления.

Вклады от веса нити крепления и свинцового груза были учтены при проведении дополнительного взвешивания без полимерной пленки в выбранной жидкости. Измерения веса образца в жидкости проводили три раза в течение временного интервала в 1 минуту. Плотность жидкости экспериментально определяли с точностью $\pm 0,001$ г/см³. Для каждого мембранного образца проводили измерения его веса в воде (w_1) и в соответствующей смеси спирт-вода (w_2). Во всех экспериментах постепенно увеличивали концентрацию спирта в бинарной смеси.

3.6. Газопроницаемость мембран

Газотранспортные свойства мембран определялись с помощью объемного метода при давлении до 40 атм. и температуре до 100°C (индивидуальные газы – кислород, азот и диоксид углерода) осуществлялось. На [рисунке 3.1.2](#) представлена схема установки по изучению газопроницаемости.

Газ из баллона 1 подавался через фильтр 2 в ячейку для измерения газопроницаемости 6. Давление в камере над мембраной устанавливалось и контролировалось с помощью регулятора давления 4 и манометра 5, соответственно. Для измерения потока газа V , прошедшего через мембрану, использовались газовые часы Shinagawa® или пенник. Рабочая площадь мембраны S составляла 3,8 см². Поток газа J через мембрану определялся по следующей формуле:

$$J = \frac{V}{t \cdot S} \quad (3.1.13)$$

Для полимерных пленок коэффициент проницаемости рассчитывался в единицах Баррер (1 Баррер = 10^{-10} см³(н.у.)·см / см²·см.рт.ст.·с). Для исследования термической стабильности, образец мембраны закреплялся в ячейке и кондиционировался при

температуре 100°C в течение 32 часов. Далее проводились измерения коэффициентов газопроницаемости при 100°C.

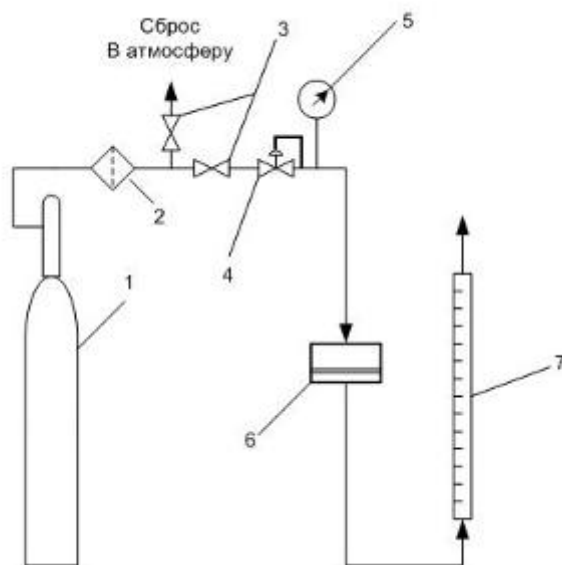


Рисунок 3.1.2. Схема стенда для определения газопроницаемости мембран: 1 – газовый баллон, 2 – фильтр, 3 – запорные краны, 4 – регулятор давления, 5 – датчик давления, 6 – ячейка для измерения газопроницаемости, 7 - расходомер.

3.7. Химическая устойчивость мембран в абсорбционных жидкостях

Исследование химической устойчивости мембранных материалов проводилось следующим образом: образцы пленок ПТМСЦ, ПТМГП и ПМП толщиной 20-30 мкм выдерживались в среде абсорбента при температуре 100°C в течение, как минимум, 150-300 часов. Для удаления оставшегося в пленке абсорбента образцы вымачивались в этаноле в течение нескольких суток и затем последовательно отмывались в серии водно-этанольных растворов с постепенно уменьшающейся концентрацией спирта. Далее мембраны выдерживались в дистиллированной воде и высушивались при температуре 40°C до постоянного веса. Далее образцы мембранных материалов исследовались методом ИК-спектроскопии для выявления возможных изменений химического состава полимеров после выдержки их в абсорбционных жидкостях при повышенной температуре.

3.8. Наночелчтрация органических сред

Изучение наночелчтрационных характеристик мембран на основе ПТМСЦ, ПМП и РИМ-1 проводилось в ячейках тупикового типа при перепаде давления до 30 атм. (рисунок 3.1.3). Лабораторный стенд был полностью изготовлен из нержавеющей стали, мембрана

уплотнялась с помощью резинового кольца, устойчивого в органических растворителях. Установка снабжена комплектом из трех одинаковых ячеек, которые могут работать одновременно, что расширяло возможности получения экспериментальных данных по нанофильтрации. Активная площадь мембраны в каждой ячейке составляла $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$. Каждый эксперимент проводился до достижения стационарных значений при отклонении между тремя последними измерениями не более 5%.

Предварительно мембраны выдерживались в растворителе в течение суток и устанавливались в набухшем состоянии в нанофильтрационную ячейку на пористый диск из нержавеющей стали. После завершения сборки ячейки, сверху заливалась соответствующая разделяемая смесь (раствор маркера в соответствующем растворителе) объемом до 500 мл. Рабочее давление в надмембранном пространстве создавалось путем подачи гелия из баллона.

Низкие значения потока пермеата ($<0,4 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}$) определялись с помощью объемного метода, когда в калиброванный горизонтально расположенный капилляр вводился пузырек воздуха с целью визуализации потока растворителя. Высокие значения потока пермеата ($>0,4 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}$) определялись весовым методом с использованием лабораторных весов (фирма «Sartorius», погрешность измерения 0,001 г). При этом приемник пермеата был сконструирован с целью минимизации испарения органического растворителя в течение проведения нанофильтрационного опыта.

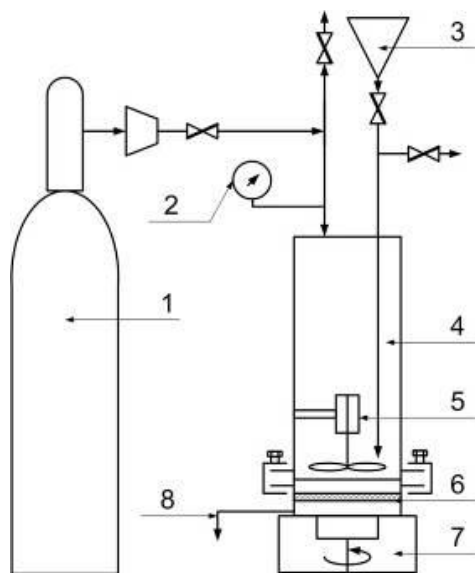


Рисунок 3.1.3. Схема нанофильтрационной установки с мембранной ячейкой тупикового типа: 1 – баллон с гелием, 2 – манометр, 3 – система подачи жидкости в ячейку, 4 – нанофильтрационная ячейка, 5 – магнитный якорь, 6 – мембрана, 7 – магнитная мешалка, 8 – пробоотборник (пермеат).

Поток J пермеата [$\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$] определялся как:

$$J = \frac{m}{S \cdot \Delta t} = \frac{\rho \cdot V}{S \cdot \Delta t} \quad (3.1.14)$$

где ρ – плотность растворителя или смеси, ($\text{кг}/\text{м}^3$), V - объем пермеата (м^3), прошедшего через мембрану с площадью S (м^2) за промежуток времени Δt (ч) при перепаде давления Δp (атм).

При исследовании течения водно-этанольных растворов, каждый эксперимент проводился в течение не менее 200 час. Типичная временная зависимость потока через мембрану представлена на [рисунке 3.1.4](#). Как можно видеть, кондиционирование мембраны в режиме проницаемости свидетельствует о том, что стационарные значения потока устанавливаются приблизительно через 20-30 часов. Далее в работе приводятся результаты измерений, полученных в ходе стационарного режима течения растворителей и нанофильтрации растворов маркеров.

С целью минимизации изменения состава разделяемой смеси в ходе нанофильтрационного эксперимента, объем исходного раствора составляло до 0,5 л и пермеат, прошедший через мембрану, после серии измерений возвращался обратно в ячейку через систему подачи. Для определения концентрации маркера в пермеате, отбиралась часть пробы для последующего спектрофотометрического анализа. Фактор задержания R [%] определялся по формуле:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_0}\right) \cdot 100\% \quad (3.1.15)$$

где C_p – концентрация маркера в пермеате, C_0 – концентрация маркера в исходной смеси. При этом для каждого отдельного эксперимента проводился перерасчет концентрации маркера в разделяемой смеси с учетом баланса масс (принималось во внимание исходный объем раствора над мембраной, количество прошедшего раствора и концентрация маркера в пермеате). Это позволило рассчитывать точное значение фактора задержания для каждого измерения. По окончании серии экспериментов, концентрация маркера в разделяемом растворе контролировалась с помощью спектрофотометра, и обычно отклонение между расчетными и экспериментальными значениями концентрации маркера в растворе над мембраной не превышало 5%.

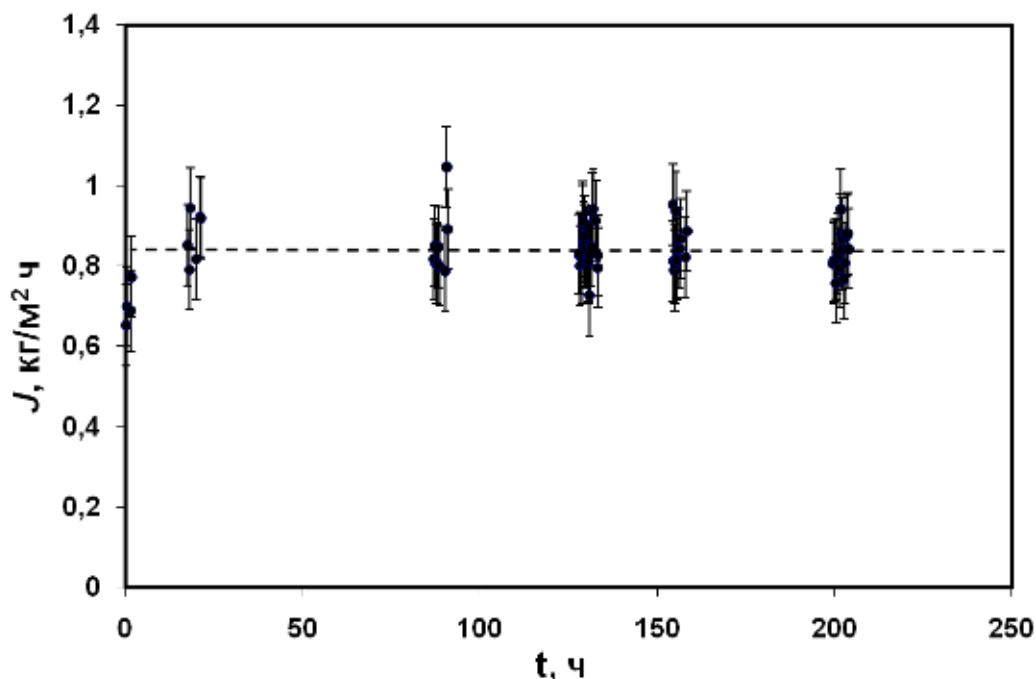


Рисунок 3.1.4. Изменение потока водно-этанольного раствора (80 масс.%) через ПТМСИ-мембрану при давлении 20 атм.

С целью подтверждения отсутствия эффекта концентрационной поляризации в ходе эксперимента были проведены контрольные измерения с концентрацией маркера в исходной смеси 10 мг/л и 80мг/л. Значения коэффициентов задержания маркера Remazol Brilliant Blue R в этаноле составляло 95 ± 2 % и 96 ± 2 %, соответственно. Таким образом, был сделан вывод об отсутствии концентрационной поляризации или его минимальном влиянии.

3.9. Проницаемость абсорбентов через мембрану

Изучение проницаемости абсорбционных жидкостей через мембранные материалы ПТМСИ, ПТМГП и ПМП при температуре 100°C проводилось на установке, принципиальная схема которой представлена на [рисунок 3.1.5](#). Образец исследуемой мембраны помещался на диск из пористой нержавеющей стали и устанавливался в куполообразную ячейку и уплотнялся. Далее пространство над мембраной частично заполнялось абсорбционной жидкостью и создавалось рабочее давление до 40 атм. путем нагнетания углекислого газа. При этом ячейка и приемник для пермеата располагались в термощкафе с целью предотвращения конденсации паров абсорбента.

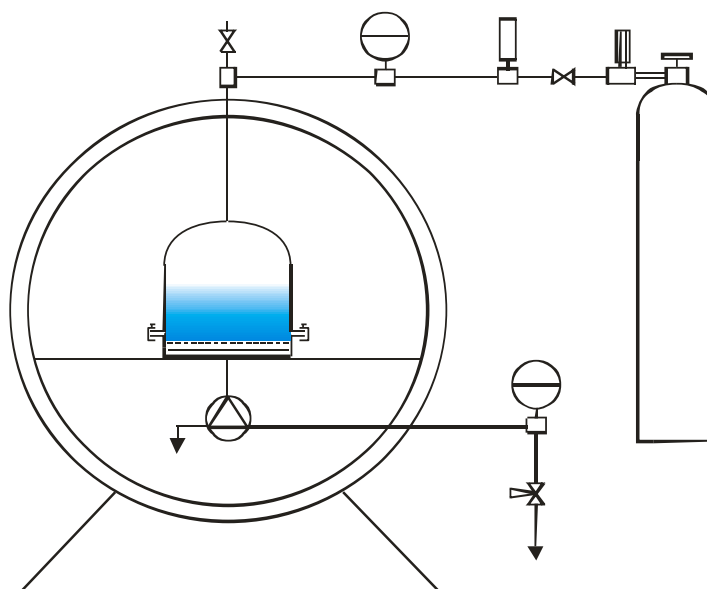


Рисунок 3.1.5. Принципиальная схема установки для изучения проницаемости абсорбционных жидкостей через мембрану при повышенных температурах и давлениях.

3.10. Мембранная десорбция диоксида углерода при повышенных давлениях

На [рисунке 3.1.6](#) принципиальная схема установки, с помощью которой изучался процесс регенерации абсорбентов углекислого газа. Основными компонентами установки являются абсорбционный модуль 3 и мембранный десорбционный модуль 8. Насыщение абсорбента диоксидом углерода проводилось в абсорбере, который был снабжен специальным устройством, обеспечивающее перемешивание абсорбента под давлением. Процесс абсорбция диоксида углерода, проводившийся при температуре 30°C и давлении 10 атм., интенсифицировался путем постоянного перемешивания абсорбционной жидкости в автоклаве. Далее без сброса давления, насыщенный раствор подавался в жидкостную часть мембранной ячейки, температура которой составляла 100°C. В ходе термической регенерации абсорбента, растворенный углекислый газ десорбировался и выходил через мембрану в газовую часть десорбера.

Десорбционный модуль, изготовленный из нержавеющей стали, являлся мембранным контактором высокого давления, разделенный мембраной на жидкостную и газовую части. Мембрана в ячейке устанавливалась на диск из пористой нержавеющей стали; при этом уплотнение мембран осуществлялось с помощью резиновых колец химически устойчивых в среде абсорбентов при повышенных температурах. В ходе эксперимента поток десорбирующегося диоксида углерода определялся расходомером 15 – пенник или газовые часы Shinagawa®. Скорость подачи абсорбционной жидкости в ячейку контролировалась краном тонкой регулировки 11. Объем регенерированного

абсорбента, поступавшего в емкость 12, измерялся весовым методом. Пары абсорбента, проходящие через мембрану, конденсировались в холодной ловушке 13, и далее потери абсорбента определялись по измерению массы конденсата. Рабочая площадь мембраны в десорбере составляла 16,6 см². Толщина жидкостного зазора в десорбере составляла 0,1 мм с целью снижения диффузионных затруднений.

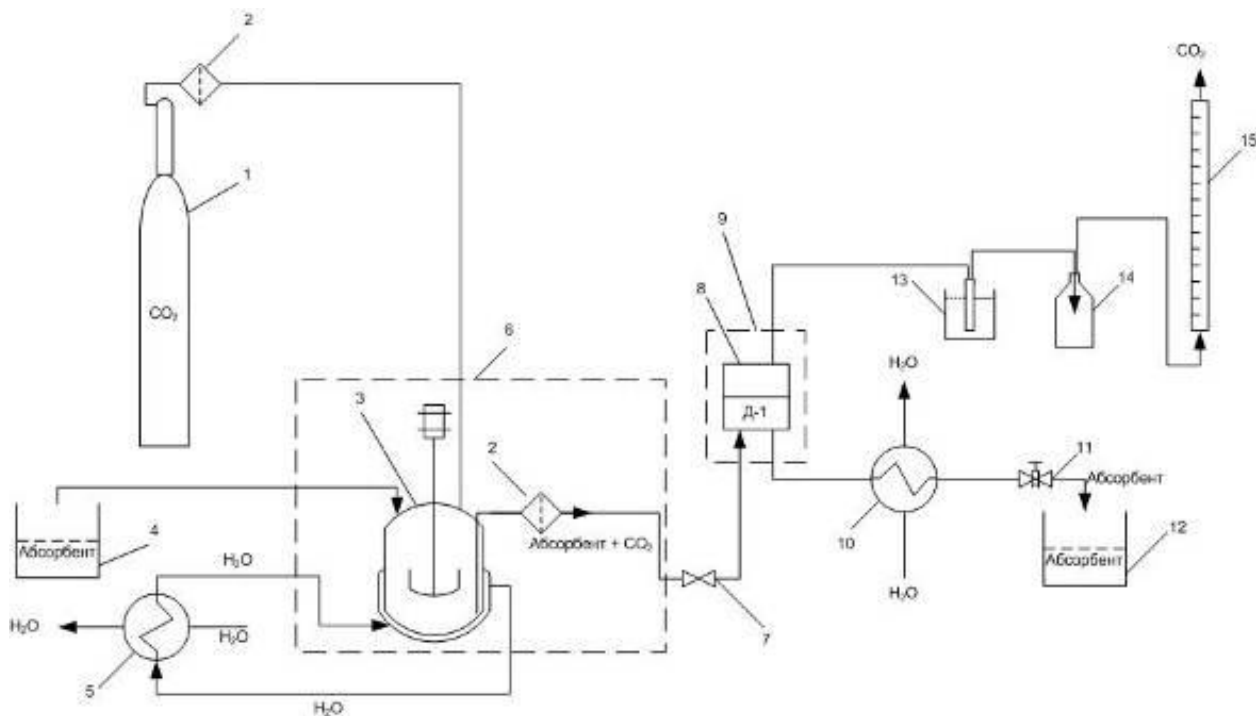


Рисунок 3.1.6. Принципиальная схема установки для изучения регенерации абсорбентов в мембранном контакторе высокого давления: 1 – баллон с газом, 2 – фильтр, 3 – абсорбер, 4 – емкость с абсорбентом, 5 – термостат, 6 – термошкаф, 7 – запорный кран, 8 – десорбционный модуль, 9 – термошкаф, 10 – водяной холодильник, 11 – кран тонкой регулировки, 12 – емкость регенерированного абсорбента, 13 – ловушка для конденсата, 14 – предохранительная емкость, 15 – расходомер.

3.11. ИК-Фурье спектроскопия

Исследование образцов мембран методом ИК-Фурье спектроскопии осуществлялось в группе д.х.н. Г.Н.Бондаренко, лаборатории металлоорганического катализа ИНХС РАН. Регистрация спектров проводилась на вакуумном ИК-Фурье спектрометре IFS-Bruker 66/Vs в режиме пропускания (50 сканов, разрешение 2 см⁻¹). Измерения проводились в интервале 4000-400 см⁻¹ и далее обрабатывались с помощью программного обеспечения OPUS 6.0 (Bruker).

3.12. Низкотемпературная адсорбция азота

Измерения изотерм адсорбции азота при 77 К проводилось на анализаторе ASAP 2020 фирмы Micromeritics (США) Ю.А.Кукушкиной (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН). Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ в интервале относительных давлений 0.05÷0.20, а объём пор вычисляли при относительном давлении $P/P_0 \rightarrow 1$.

3.13. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Химический состав поверхностного слоя мембраны был охарактеризован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в ИСПМ РАН к.х.н. А.Б.Гильман с помощью прибора LAS – 3000 фирмы “Riber”, оснащенного полусферическим анализатором с задерживающим потенциалом ОРХ–150. Для возбуждения фотоэлектронов применялось рентгеновское излучение алюминиевого анода ($AlK\alpha=1486,6$ эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Положение пиков калибровали по стандартному пику $C1s$ (284,6 эВ). Атомные концентрации элементов были рассчитаны по стандартным формулам с использованием площадей фотоэлектронных пиков и коэффициентов элементной чувствительности, взятых из работ.

3.14. Краевые углы смачивания

Краевые углы смачивания θ пленок определялись гониометрическим методом в ИСПМ РАН (к.х.н. А.Б.Гильман). Контактный угол рабочей жидкости (вода или глицерин) измерялся по касательной к границе раздела трех фаз. Для получения среднего экспериментального значения было проведено не менее 5 измерений на одном образце, из модифицированного в плазме образца ПТМСП вырезалось не менее трех полос для гониометрических измерений. По формуле Дюпре-Юнга на основании полученных в экспериментах значений краевого угла смачивания θ рассчитывают работу адгезии (W_a):

$$W_a = \gamma_{жг}(1 + \cos\theta), \quad (3.1.16)$$

где $\gamma_{жг}$ – поверхностное натяжение жидкости. С использованием полученных данных по W_a , рассчитывали поверхностную энергию (γ), ее полярный (γ_p) и дисперсионный (γ_d) компоненты.

3.15. Гелиевая пикнометрия

Плотность образцов сплошных мембран определялась с использованием газового пикнометра Micro-Ultraruc 1200e (Quantachrome Instruments, США). В качестве рабочего

газа применялся гелий. Для определения веса образца использовались весы KERN ABT 220-4M, точность 0.1 мг (KERN & SOHN GmbH, ФРГ). Измерения проводились в НИЯУ «МИФИ» А.А.Белогорловым.

3.16. Сканирующая электронная микроскопия

Образцы композиционных мембран на металлокерамической подложке исследовались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения (Supra 50 VP LEO с системой микроанализа INCA Energy+ Oxford, производства LEO Carl Zeiss SMT Ltd, Германия). Исследования проводились на факультете науки о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова. Перед облучением пучком электронов на образцы напылялся слой хрома 5 нм для отвода избыточного заряда. Образцы мембран на пористой подложке из полиакрилонитрила (ПАН) исследовали с помощью микроскопа «Jeol JSM-5600LV» при напряжении 15 кВ. Образцы покрывались слоем золота в вакууме в течение 300 сек при силе тока 15 мА (измерения выполнены в Университете Твенте). Сколы образцов композиционных мембран делались в жидком азоте.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время в ходе исследований открываются все большие возможности по использованию мембранных материалов на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров для нанофильтрации органических сред и мембранных контакторов газ-жидкость. Эти полимеры демонстрируют высокие значения коэффициентов проницаемости, сопоставимые с высокопроницаемыми каучуками, но превосходя последних по своим пленкообразующим и механическим свойствам, позволяя создавать на их основе высокопроизводительные мембраны с тонким селективным слоем. Особенностью высокопроницаемых стеклообразных полимеров является их микрогетерогенность (неоднородность в упаковке макроцепей) и высокие значения доли неотрелаксированного свободного объема.

4.1. Влияние доступного свободного объема мембран на транспортные характеристики

Одним из наиболее важных и перспективных направлений нанофильтрации органических сред в нефтехимии являются процессы выделения и рециркуляции гомогенных катализаторов [17]. В начале 2000-х годов в ИНХС РАН было начато новое перспективное направление в области создания нанофильтрационных мембран для разделения органических сред, основанное на использовании в качестве мембранных материалов стеклообразных полимеров с высокой долей неотрелаксированного свободного объема и, прежде всего, ПТМСП, как рекордно высокопроницаемого полимера. Суть развиваемого подхода состоит в том, что наличие высокой доли неравновесного свободного объема, представляющей собой систему сообщающихся элементов свободного объема на уровне 1 нм позволяет реализовывать простой способ создания высокопроизводительных композиционных мембран путем нанесения тонкого селективного слоя полимера на промышленные пористые подложки. Так, при создании нанофильтрационной асимметричной мембраны на основе полиимида нанопористая структура селективного слоя формируется с помощью метода инверсии фаз, который требует предварительной оптимизации состава многокомпонентного формовочного раствора, осадительной ванны и др.

Использование различных экспериментальных методов, включая метод задержания растворенного вещества [379,380], метод порометрии при замещении одной жидкости другой жидкостью [380], атомную силовую микроскопию (АСМ) [379-384], позитронной

аннигиляционной спектроскопии [384-386], а также просвечивающей (трансмиссионной) электронной микроскопии (ПЭМ) [387,388], позволяет оценить средний размер нанопор различного типа наночастиц мембран, используемых как для водных, так и неводных систем в диапазоне 0,4-2,0 нм. В то же время, для понимания и прогнозирования наночастиц мембранного поведения высокопроницаемых стеклообразных полимеров необходимо иметь количественные характеристики величины и структуры свободного объема в этих мембранных материалах. В рассматриваемых полимерных материалах отсутствуют реально существующие границы раздела; «поры» не имеют ярко выраженной поверхности в традиционном понимании, а просто представляют собой «пустоты» (элементы свободного объема) между рыхло упакованными полимерными цепями.

В настоящее время существует широкое многообразие различных методов для оценки величины свободного объема полимеров. Например, метод групповых вкладов дает наиболее высокие значения доли свободного объема, поскольку при этом рассматривается весь объем в целом за исключением объема полимерных цепей и мольного ван-дер-ваальсова объема химических групп, которые и формируют заданный полимер. Следует отметить, что экспериментальные методы, используемые для исследования структуры полимеров в рамках концепции свободного объема, основаны на использовании различного рода зондов (проб) конечного размера. Таким образом, экспериментально определяемые величины всегда оказываются ниже по сравнению с расчетными значениями, поскольку во внимание принимаются только те элементы свободного объема, которые оказываются доступными для вещества-зонда, и в результате оценивается доля доступного для зонда свободного объема. Другими словами, минимальный определяемый средний размер элементов свободного объема в полимере определяется размером позитрония в методе аннигиляции позитронов, молекул азота при низкотемпературной адсорбции паров азота, высококонтрастных молекул в методе ПЭМ, геометрии зонда-щупа в АСМ и т.д. Таким образом, доля свободного объема для одного и того же полимера, например, ПТМСП может варьироваться в диапазоне от 20 до 34% в зависимости от используемого метода и размера молекулы-зонда [352,355,362,365].

Следующим важным аспектом является то, что необходимо также принимать во внимание различие в структуре свободного объема сухой мембраны, для которой определяется величина свободного объема по описанным выше методам, и мембраны, находящейся в разделяемой смеси, где она проявляет свои функциональные (транспортные и разделительные) свойства. Так, в случае набухания мембран в

присутствии молекул растворителя возможны значительные изменения полимерной матрицы и структуры свободного объема. Более того, транспорт жидкости через нанопористую мембрану осуществляется через систему взаимосвязанных элементов свободного объема, размеры которых сравнимы или превышают размеры молекул растворителя. Поэтому логично в качестве молекул-зондов для анализа свободного объема нанопористых стеклообразных полимеров использовать молекулы растворителей, которые являются рабочими средами нанопористого разделения, а в качестве метода исследования величины и структуры свободного объема высокопроницаемых стеклообразных полимеров использовать метод гидростатического взвешивания (сравнение значений плотности полимера ρ при измерении в смачивающих и несмачивающих жидкостях) [389].

На [рисунках 4.1.1](#) и [4.1.2](#) представлены экспериментальные данные по изменению веса образца w/w_0 в жидкости (w_0 - вес образца на воздухе, w - вес образца в жидкости) и объема образца $\Delta V/V_0$ как функции состава смеси вода-этанол. Для исследуемых полимеров вода и этанол являются несмачивающей и смачивающей жидкостями, соответственно.

Для всех полимеров, за исключением РИМ-1, ПВТМС и ПТМС/ПВТМС (40/60), установлено наличие двух областей. Для простоты и наглядности на [рисунках 4.1.1](#) и [4.1.2](#) эти две области I и II схематически изображены только для ПТМС. В начальной области I (низкое содержание этанола в растворе) вес полимерного образца резко возрастает, и такое поведение описывается характерной S-образной кривой ([рисунок 4.1.1](#)) в то время, как степень набухания мембраны остается практически неизменной ([рисунок 4.1.2](#)), несмотря на увеличение веса образца в начальной области I ([рисунок 4.1.1](#)). Наличие сорбции жидкости в отсутствие набухания полимера ясно указывает на то, что выбранные полимерные материалы содержат изначально существующие элементы свободного объема (микроступности или микропоры), которые доступны для проникновения выбранных молекул жидкости. Во-вторых, этот факт указывает на то, что изначально существующие элементы свободного объема являются взаимосвязанными в пределах заданной полимерной матрицы.

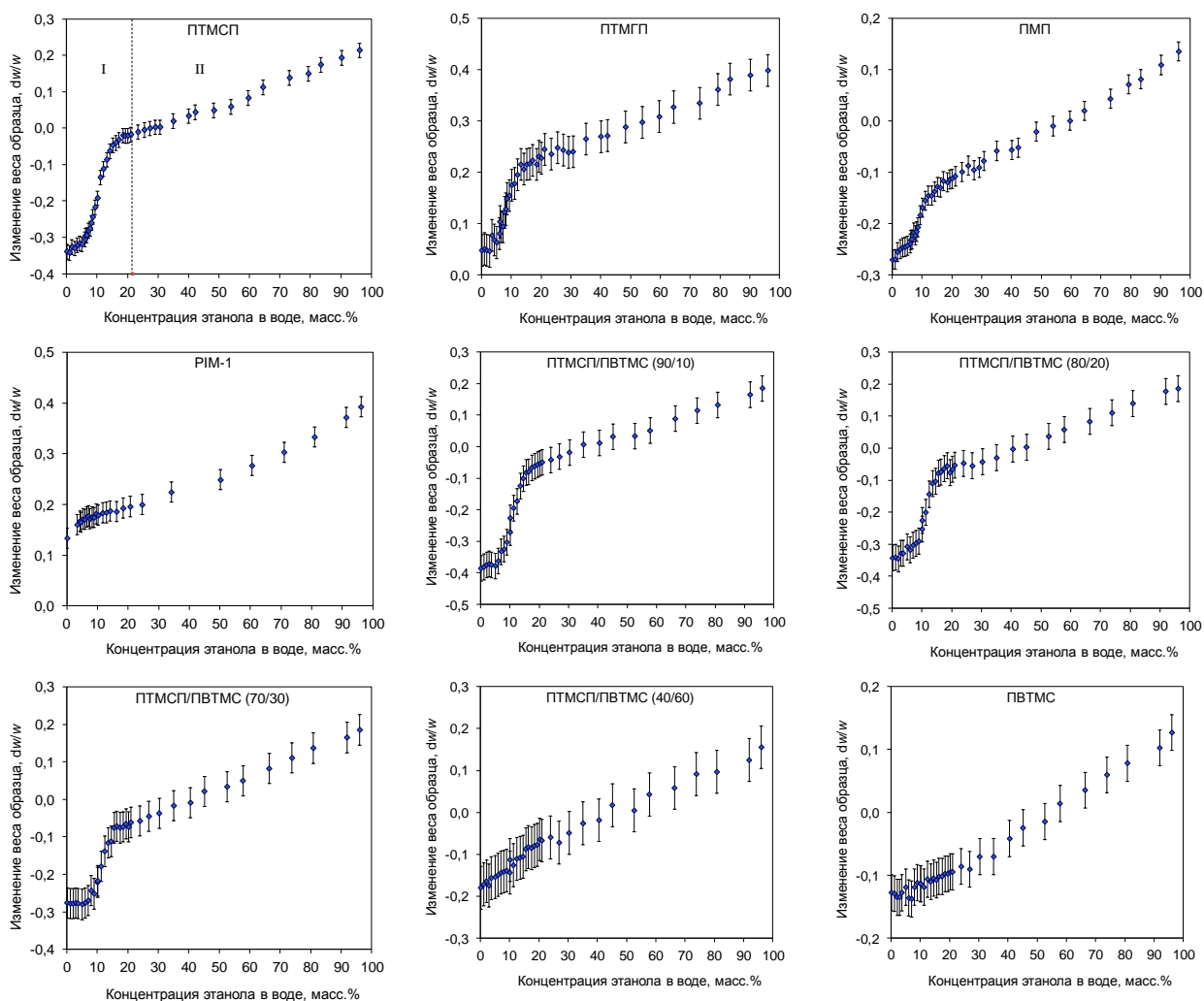


Рисунок 4.1.1. Изменение веса полимерной пленки в жидкости в зависимости от состава водно-этанольной смеси.

В случае PIM-1, ПВТМС и PTMSP/ПВТМС (40/60) соответствующие экспериментальные кривые имеют менее выраженный S-образный характер, что может быть следствием более низкого содержания изначально существующих элементов свободного объема и/или недостаточной степенью их взаимосвязанности. Следует отметить, что в PIM-1 свободный объем, доступный для молекул кислорода (или азота), состоит исключительно из изолированных пустот [369]. При дальнейшем увеличении концентрации этанола (область II) происходит сорбционное набухание образца; в области II наблюдается постепенное увеличение веса полимерного образца и степени его набухания.

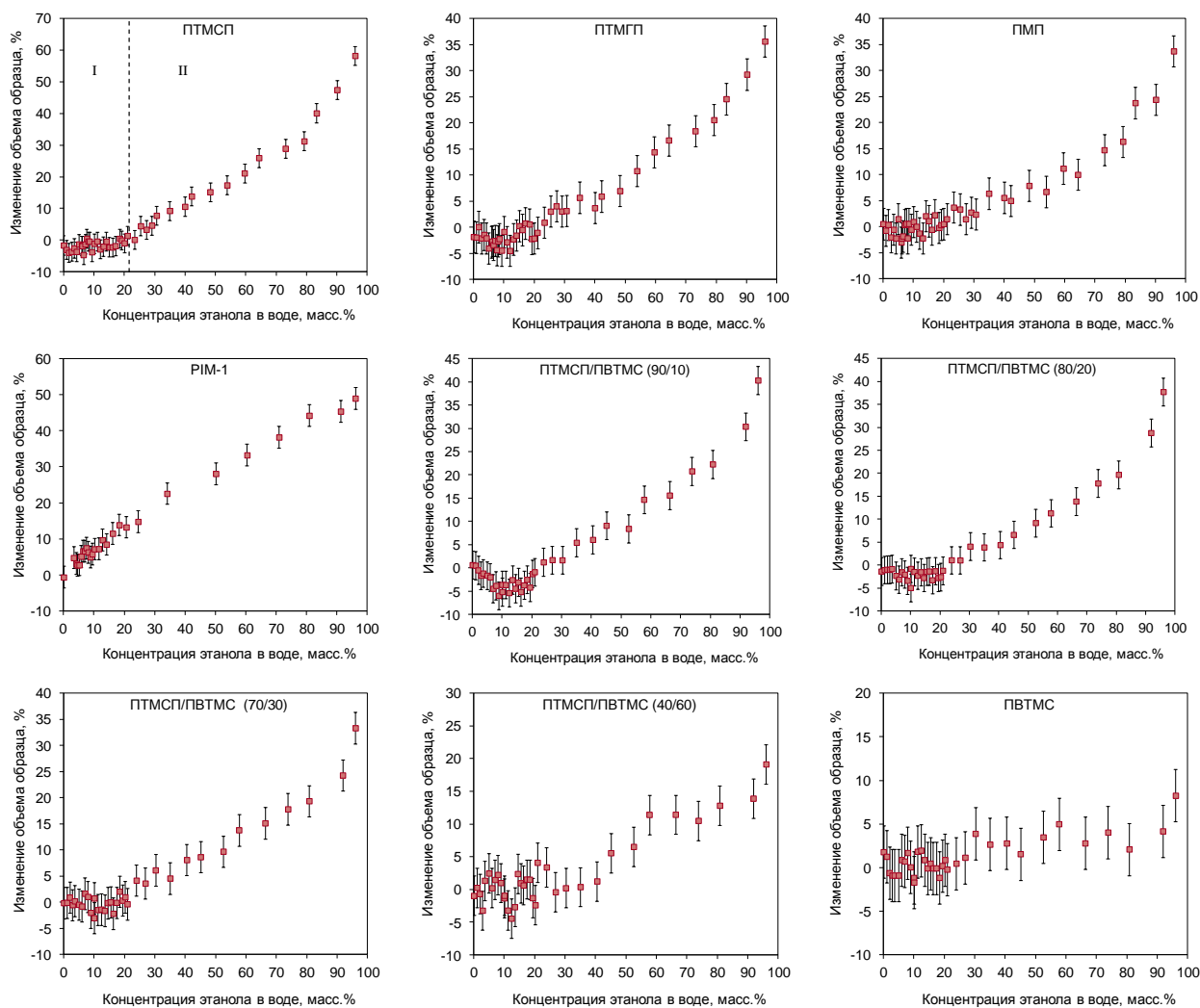


Рисунок 4.1.2. Изменение объема полимерной пленки в жидкости в зависимости от состава водно-этанольной смеси.

Следует отметить, что отрицательные величины степени набухания пленок при низких концентрациях смачивающего компонента в воде обычно не превышают экспериментальной ошибки (рисунок 4.1.2). Тем не менее, это поведение воспроизводится для различных образцов полимера (для каждого полимера проведены независимые измерения, по крайней мере, для трех образцов). Стеклообразные полимеры, в особенности стеклообразные полимеры с высокой долей неравновесного свободного объема, рассматриваются как микрогетерогенные неравновесные среды. Следовательно, можно заключить, что сорбция молекул спирта в пределах доступных элементов свободного объема может приводить к локальной пластификации полимерного окружения и, следовательно, частичной релаксации полимерной матрицы. Дальнейшая сорбция может происходить исключительно путем одновременного набухания (увеличения объема) полимерного образца. Аналогичный эффект контракции также наблюдается для

целлюлозной матрицы (древесина) на начальных стадиях сорбции влаги вследствие формирования мономолекулярных слоев воды в капиллярах субмикроскопических размеров [390].

Интересно отметить, что аналогичные S-образные кривые ранее наблюдали для изотерм сорбции паров метанола, этанола, *n*-пропанола и *n*-бутанола в ПТМСП матрице [377]. При этом полимерная пленка не увеличивает свою длину (сорбционное набухание) при низкой активности пара, в то время как начало удлинения образца соответствует завершению S-образной области изотермы сорбции. При низком относительном давлении пара изотермы сорбции описываются вогнутыми кривыми, и такое поведение обычно наблюдается в том случае, когда взаимодействие сорбат-сорбент слабое (в нашем случае спирт и гидрофобный ПТМСП). Дальнейшее резкое увеличение сорбции на S-образных кривых типично для сильного взаимодействия сорбат-сорбат, например, спирт-спирт за счет водородного связывания. Полученные экспериментальные результаты были успешно интерпретированы в рамках модели Кооперативной Полимолекулярной Сорбции (КПС) [391], которая рассматривает стеклообразный полимер как матрицу с «замороженными» диффузионными каналами, состоящими из элементарных единиц («дырок»). Как следует из рисунка 4.1.3, «дырки» в «диффузионном канале» представляют собой первичные сорбционные центры. Кооперативный характер сорбции приводит к формированию сорбатных кластеров в полимерных каналах, что и обеспечивает резкое повышение сорбции. На начальном этапе вторичные сорбционные центры не доступны для молекул зонда и могут быть вовлечены в процесс сорбции благодаря набуханию образца. Общие принципы сорбции молекул спирта в различных областях полимера, которые рассматриваются в рамках КПС модели для описания сорбции паров чистого спирта в ПТМСП, находятся в хорошем соответствии с полученными результатами по сорбции и набуханию жидких бинарных смесей вода-этанол для широкого круга гидрофобных стеклообразных полимеров с высоким свободным объемом (рисунки 4.1.1 и 4.1.2).

На рисунке 4.1.4 представлен график, иллюстрирующий долю доступного для зонда свободного объема FAV (*Free Available Volume*), рассчитанного по уравнению 3.1.11 для различных полимерных материалов, в зависимости от содержания этанола в водном растворе. Для дальнейшего анализа были расчетным путем определены две дополнительные характеристики: максимальное удельное содержание доступного для зонда свободного объема FAV_i в этаноле, и доля доступного для зонда свободного объема FAV_{bs} полимера до набухания (величина, оцениваемая из рисунке 4.1.2 и 4.1.4).

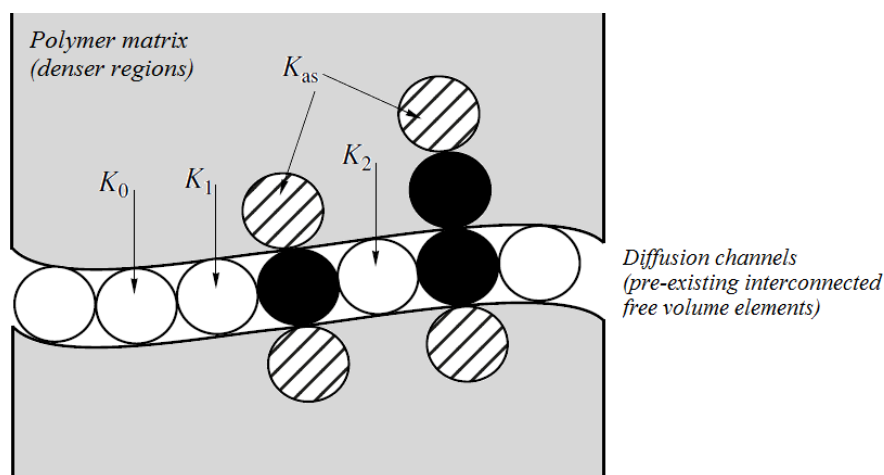


Рисунок 4.1.3. Схематическое представление модели Кооперативной Полимолекулярной Сорбции (белые сферы (K_0 , K_1 , K_2) представляют собой незанятые первичные сорбционные центры диффузионного канала, черные сферы соответствуют занятым сорбционным центрам; заштрихованные сферы (K_{as}) – вторичные сорбционные центры в полимерной матрице, которые образуются вблизи занятых сорбционных центров). Адоптировано из [391].

В [таблице 4.1.1](#) представлены результаты, полученные расширенным методом гидростатического взвешивания (РМГВ), в совокупности с литературными данными по доле свободного объема, определенному методом аннигиляции позитронов. Обнаружено, что величина FAV_t изменяется в следующем порядке: ПТМСП (30%) > ПТМСП/ПВТМС (90/10) (27%) > ПТМСП/ПВТМС (80/20) (25%) > ПБТМСТ (24%) > ПТМСТ (23%) > ПТМГП (22%) > ПТМСП/ПВТМС (70/30) (21%) > РИМ-1 (17%) > ПМП (16%) > ПТМСП/ПВТМС (40/60) (11%) > ПВТМС (4%). Интересно отметить, что параметр FAV_t находится в хорошем соответствии с литературными данными относительно доли свободного объема, полученными методом аннигиляции позитронов, что подтверждает применимость предложенного метода для оценки пористой структуры полимерных материалов.

Методом молекулярной динамики было показано, что при переходе от ПТМСП к РИМ-1 уменьшается, в первую очередь, количество больших по размеру элементов свободного объема [365,369] ([рисунок 2.4.2](#)). Согласно данным по низкотемпературной адсорбции азота, удельная поверхность, рассчитанная по уравнению БЭТ, исследованных образцов высокопроницаемых полимерных стекол увеличивается в следующем ряду: ПМП (760 м²/г) < РИМ-1 (770 м²/г) < ПТМСП (1400 м²/г); при этом общее значение свободного объема может быть оценено на уровне 0,58 см³/г, 0,58 см³/г и 0,96 см³/г, соответственно.

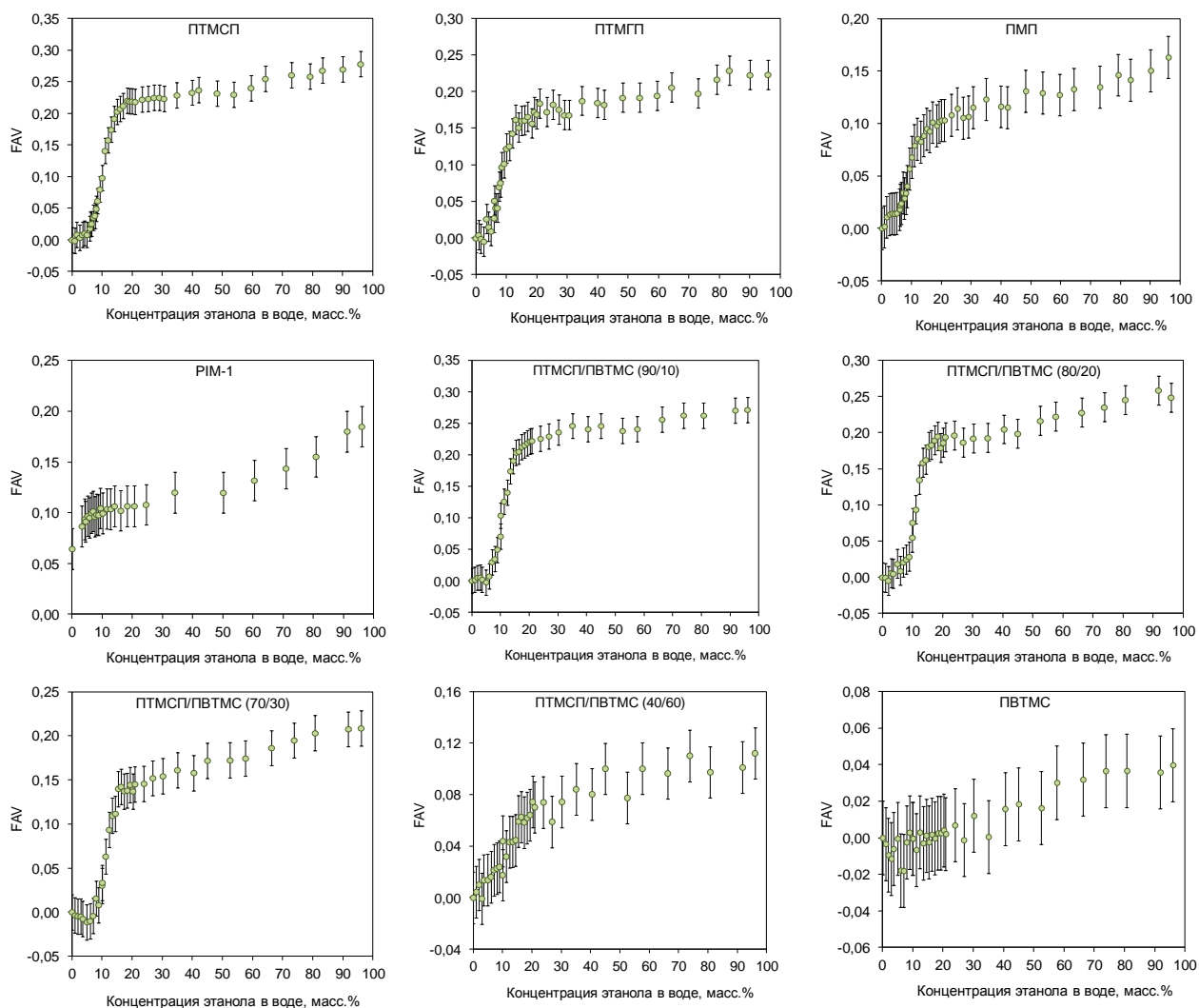


Рисунок 4.1.4. Доля доступного свободного объема (FAV) для исследуемых стеклообразных полимеров в зависимости от состава смеси вода-этанол.

Особое внимание следует уделить сравнению величин доли общего доступного для зонда свободного объема (FAV_t) и доли доступного для зонда свободного объема до набухания (FAV_{bs}). Следует отметить, что из данного рассмотрения следует исключить ПВТМС, поскольку из [рисунка 4.1.4](#) сложно определить параметр FAV_{bs} вследствие его малой величины. Как следует из [таблицы 4.1.1](#), для всех полимерных материалов, за исключением РИМ-1, соотношение FAV_{bs} и FAV_t лежит в диапазоне 0,62-0,85. Это означает, что в указанных стеклообразных полимерах более 60% неравновесного свободного объема изначально является доступным для молекул жидкостей-зондов при отсутствии набухания полимера. Следовательно, можно заключить, что более 60% свободного объема мембранного материала на основе высокопроницаемого

Таблица 4.1.1. Результаты измерений, полученные расширенным методом гидростатического взвешивания: плотность полимера ρ , степень набухания в этаноле, объем доля жидкости в полимере (FLV), доля доступного для зонда свободного объема (FAV), а также сравнение с литературными данными для доли свободного объема (FFV) по оценкам метода аннигиляции позитронов и коэффициента проницаемости этанола (P_{EtOH}).

| Полимерный материал | Плотность полимера ρ , г/см ³ | | SD_{EtOH} , % | FLV для EtOH, % | FAV , % | | Соотношение FAV_{bs}/FAV_t | PALS | | P_{EtOH} , 10 ⁻⁶ кг·м/ м ² ·ч·атм |
|---------------------|---|------|-----------------|-------------------|-----------------------------|--------------------|------------------------------|-----------|-----------|---|
| | H ₂ O | EtOH | | | До набухания (FAV_{bs}) | Общая* (FAV_t) | | FFV , % | Ссылка | |
| ПТМСП | 0,72 | 1,04 | 58 | 56 | 24 | 30 | 0,80 | 32-34 | [362,366] | 3,1 |
| ПТМГП | 1,04 | 1,34 | 36 | 43 | 18 | 22 | 0,82 | 23-32 | [392] | 2,6 |
| ПМП | 0,79 | 0,94 | 34 | 37 | 10 | 16 | 0,62 | 22-28 | [362,393] | 0,8 |
| РМ-1 | 1,08 | 1,32 | 49 | 42 | 6 | 17 | 0,35 | 15 | [362,341] | 0,9 |
| ПВТМС | 0,88 | 0,92 | 8 | 11 | - | 4 | - | 2 | [366,394] | 0,0 |
| ПТМСП/ПВТМС (90/10) | 0,72 | 0,99 | 40 | 48 | 23 | 27 | 0,85 | - | - | 3,0 |
| ПТМСП/ПВТМС (80/20) | 0,74 | 0,99 | 38 | 45 | 21 | 25 | 0,84 | - | - | 2,7 |
| ПТМСП/ПВТМС (70/30) | 0,78 | 0,99 | 33 | 41 | 15 | 21 | 0,71 | - | - | 1,9 |
| ПТМСП/ПВТМС (40/60) | 0,85 | 0,95 | 19 | 26 | 8 | 11 | 0,73 | - | - | 0,0 |

*Измерено по этанолу

стеклообразного полимера представляет собой взаимосвязанные элементы неотрелаксированного свободного объема (микроступоты или микропоры), размер которых соизмерим или превышает размер молекулы этанола. Это и является причиной высоких коэффициентов проницаемости газов, паров и жидкостей для данной группы полимеров. Минимальные значения соотношения FAV_{bs} и FAV_t для PIM-1 (0,35) служат еще одним доказательством наличия в данном полимере большого количества изолированных пустот (закрытых микропор), как это было показано выше.

В начале этого раздела отмечалось, что транспорт жидкости через нанофильтрационную мембрану осуществляется через систему взаимосвязанных элементов свободного объема, размеры которых сравнимы или превышают размеры молекул растворителя. Поэтому вполне логично в настоящей работе в качестве молекул-зондов выбраны молекулы жидкостей для анализа свободного объема исследованных нанопористых стеклообразных полимеров. Действительно, плотность ПТМСП, определенная методом гелиевой пикнометрии, составляет $0,99 \text{ г/см}^3$. Таким образом, доступный для молекул гелия свободный объем ПТМСП без набухания полимера оказывается равным 27%, так как геометрическая плотность полимера по воде составляет $0,72 \text{ г/см}^3$ (таблица 4.1.1). Следовательно, величина свободного объема ПТМСП без набухания полимера (FAV_{bs}) для молекул растворителей, равная 24%, оказывается действительно ниже, чем аналогичная величина для самой маленькой молекулы газа гелия (27%).

Поскольку для расчетов объемной доли жидкости по данным РМГВ принято допущение, что плотность смачивающей жидкости в мембране равна ее объемной плотности, то эти данные можно использовать для расчета сорбции жидкости в г/г. Однако, сорбция жидкости полимерным материалом также определяется прямыми измерениями изменений веса образца после достижения равновесия в соответствующей жидкости. Следует отметить, что экспериментальные данные, полученные методом РМГВ, хорошо соотносятся с данными прямого измерения изменений веса образцов.

Полученные результаты по сорбции и набуханию исследованных образцов высокопроницаемых стеклообразных полимеров в жидких средах могут быть успешно интерпретированы в рамках существующих подходов, которые рассматривают аморфные стеклообразные полимеры, а особенно стеклообразные полимеры с высоким свободным объемом, как микрогетерогенные материалы со структурными областями различной степени упорядоченности полимерных цепей, иными словами, области более высокой плотности и рыхло упакованные области с элементами свободного объема маленьких и

больших размеров, соответственно. В качестве схематической иллюстрации на [рисунке 4.1.5](#) представлены различные типичные зависимости FAV и степени набухания от концентрации спирта в смеси вода-этанол.

В водной среде весь свободный объем остается незаполненным молекулами воды, поскольку вода является несмачивающей жидкостью, которая не способна проникать в нанопористую структуру гидрофобного материала (Стадия I на [рисунке 4.1.5](#)). Дальнейшее увеличение аффинности жидкости по отношению к полимеру при постепенном увеличении концентрации этанола в смеси этанол-вода приводит к постепенному заполнению взаимосвязанных элементов свободного объема, которые в основном расположены в рыхло упакованных областях полимерной матрицы (Стадия II). Как только заполнение изначально существующего свободного объема молекулами выбранной жидкости завершено, постепенно создаются дополнительные доступные центры сорбции, что приводит к одновременному увеличению набухания полимерной матрицы (Стадия III). При максимально достижимой степени набухания (в нашем случае в присутствии этанола) можно определить значение общей доли доступного для зонда свободного объема FAV_t (Стадия IV).

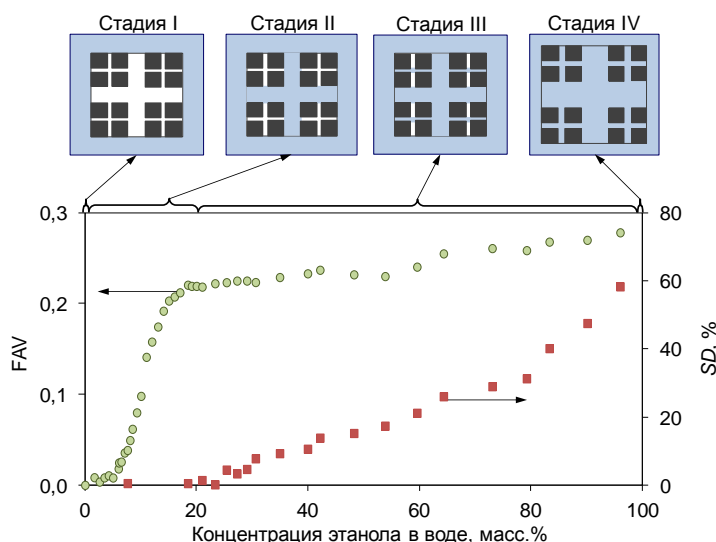


Рисунок 4.1.5. Схематическое представление основных стадий, иллюстрирующих заполнение доступного для молекул зонда объема стеклообразного полимера с высоким неотрелаксированным свободным объемом при изменении смачивающих свойств жидкости.

Для сопоставления данных по доступному свободному объему с транспортными характеристиками мембран, образцы сплошных пленок толщиной 20-30 мкм были

охарактеризованы с точки зрения проницаемости этанола. Интересно отметить, что образцы ПВТМС и ПТМСП/ПВТМС (40/60) демонстрируют барьерные свойства (отсутствие потока жидкости) по отношению к этиловому спирту при трансмембранном давлении 20 атм. Как следует из [рисунка 4.1.6](#), часто используемый в литературе для корреляций такой параметр, как степень набухания полимера SD , обеспечивает менее адекватное описание полученных результатов. Однако, существует очевидная линейная корреляция между удельным содержанием доступного для зонда свободного объема FAV и проницаемостью этанола независимо от разницы в химической природе исследованных высокопроницаемых стеклообразных полимеров. Отрезок, отсекаемый линейной зависимостью на оси X , дает пороговое значение FAV , ниже которого отсутствует проницаемость данной жидкости (этанола) через мембрану. Более того, все три параметра SD , FLV и FAV могут быть использованы для описания изменений транспорта жидкости в полимерных смесях на основе аналогичных материалов таких, как ПТМСП и ПВТМС.

В отличие от процесса первапорации, который включает в себя испарение растворителя через мембрану, фильтрация жидкости, включая наночелювльтрацию, является баромембранным процессом, движущей силой которого является давление и который не включает в себя изменение фазового состояния разделяемой жидкой смеси. Следовательно, следует ожидать, что транспорт жидкости через мембрану осуществляется по протяженным кластерам (“каналам”) жидкости или по “псевдо-жидкой” среде (так называемые перколяционные кластеры). В случае использования этанола как растворителя, из [рисунка 4.1.6](#) можно оценить такую критическую величину, как долю доступного для зонда свободного объема для гидрофобных нанопористых полимерных материалов, и эта величина составляет приблизительно 12%. Следовательно, значения FAV_i для ПВТМС (4%) и ПТМСП/ПВТМС (40/60) (11%) не являются достаточно высокими для того, чтобы обеспечить формирование в системе перколяционных кластеров данного растворителя, а, следовательно, и его транспорт через мембрану, несмотря на присутствие значительного количества сорбированного растворителя в исследованных мембранных материалах и высокую степень набухания их в этаноле ([таблица 4.1.1](#)).

Следует отметить, что формирование перколяционных кластеров и проницаемость растворителя (этанола) через ПВТМС может быть достигнуто добавлением в мембрану небольшого количества многостенных углеродных трубок (МСУТ) [395]. Было показано, что в гибридных ПВТМС/МСУТ мембранах (так называемые, мембраны со смешанной матрицей МММ – mixed matrix membranes) с содержанием МСУТ 0.4 масс.% или ниже

поток этанола через мембраны отсутствует при трансмембранном давлении 160 атм. Однако, при дальнейшем увеличении концентрации МСУТ (от 0,5 масс.% и выше) возникает поток жидкости через мембрану, величина которого линейно возрастает с увеличением содержания МСУТ в мембране. Таким образом, происходит образование перколяционного кластера, и поток этанола по кластерам определяет проницаемость композиционного материала по этанолу [395].

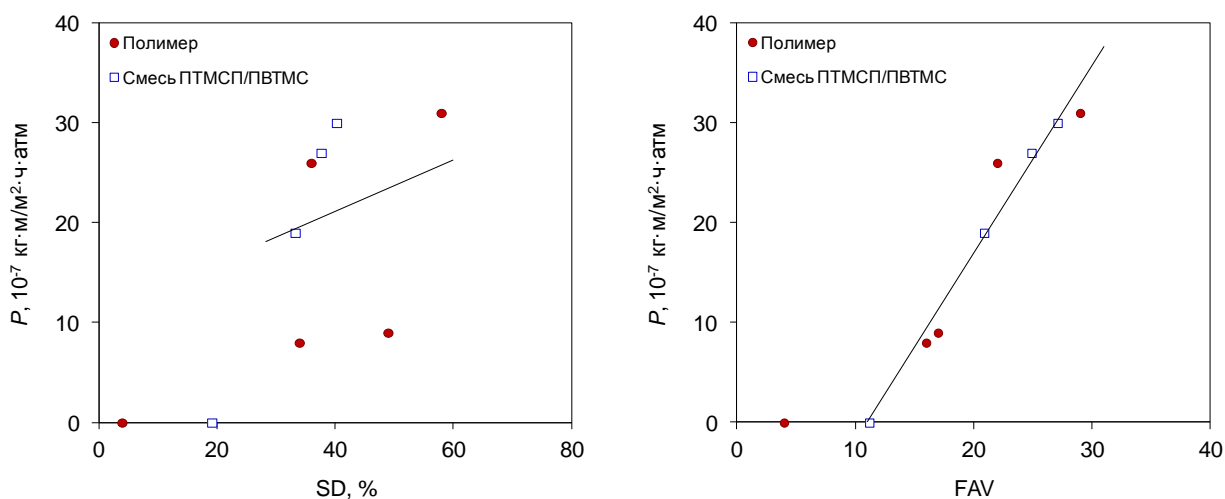


Рисунок 4.1.6. Коэффициент проницаемости этанола P как функция степени набухания SD и доли общего доступного для зонда свободного объема полимера FAV . Прямая линия представлена для наглядности и не относится к непроницаемым полимерным материалам – ПВТМС и полимерной смеси ПТМС/ПВТМС (40/60).

Для оценки роли «разрыхленных» областей и областей с повышенной плотностью в транспорте растворителя через мембрану построена зависимость коэффициентов проницаемости этанола от вклада доли изначально существующих элементов свободного объема в общий доступный для зонда свободный объем (рисунок 4.1.7). Представленные результаты показывают, что транспорт растворителя в набухшей полимерной матрице в основном определяется долей изначально существующих элементов свободного объема. Действительно, следует ожидать, что дополнительная доля свободного объема, которая формируются в результате набухания, является более затрудненной для транспорта (меньший средний размер сечения каналов и/или меньшую степень связанности элементов свободного объема) по сравнению с изначально существующей системой нанопор, в которых могут размещаться молекулы растворителя без значительных изменений в упаковке макроцепей.

Фильтрационные эксперименты с использованием раствора анионного маркера Remazol Brilliant Blue R (626 г/моль) в этаноле показывают, что все индивидуальные полимеры характеризуются достаточно высокими значениями коэффициента задержания: ПТМСП ($R=97\%$), ПТМГП ($R=93\%$), ПМП ($R=98\%$) и РИМ-1 ($R=98\%$). Оказывается, что селективность мембран по отношению к растворенному веществу с достаточно большими молекулярными размерами ($V_{calc}=1258 \text{ \AA}^3$) в основном лимитируется средним размером элементов свободного объема, который приблизительно одинаков для всех полимеров и лежит в диапазоне 0,26-0,68 нм [202,362,366,392-394].

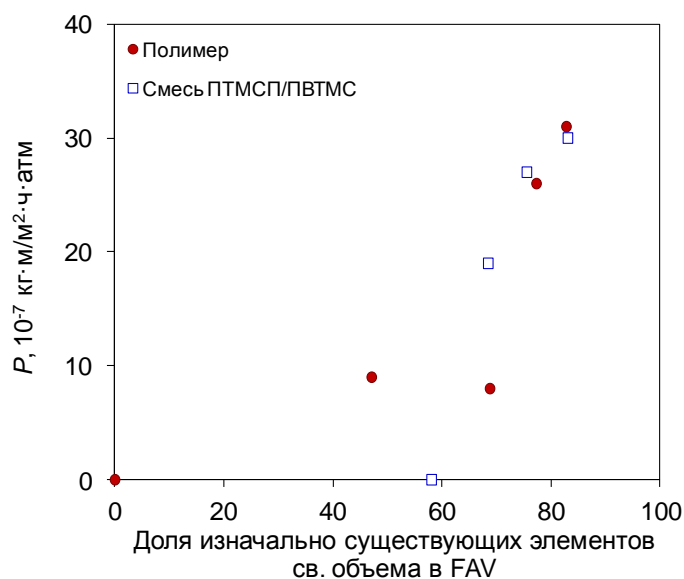


Рисунок 4.1.7. Зависимость коэффициента проницаемости этанола P от доли изначально существующих элементов свободного объема в общем доступном для зонда свободном объеме (соотношение FAV_{bs}/FAV_t).

Как известно, для получения нанофильтрационных мембран с асимметричной пористой структурой используются низкопроницаемые полимерные стекла с высокой химической и механической стабильностью. При этом транспортные характеристики таких мембран определяются, в первую очередь, нанопористой структурой селективного слоя, которая формируется в процессе инверсии фаз и зависит от условий формования. Поэтому для сравнительного анализа проницаемости мембранных материалов использовались данные для нанофильтрационных мембран со сплошным селективным слоем. Как было показано ранее в литературном обзоре, на сегодняшний день существует два типа полимеров, на базе которых созданы нанофильтрационные мембраны композиционного типа – полидиметилсилоксан (ПДМС) [3,4] и полиуретан (ПУ) [11]. Известно, что массоперенос органического растворителя в композиционной мембране в

основном определяется его транспортом в селективном слое, тогда как сопротивлением потоку в пористом подложечном слое можно пренебречь [157].

Сравнение различных мембранных материалов проводили на примере коэффициента проницаемости этанола, рассчитанного с учетом толщины селективного слоя (таблица 4.1.2). При этом для силиконового каучука использовались данные по течению спирта через коммерческие мембраны MPF-50 с селективным слоем из ПДМС с толщиной 0,1 мкм [8]. Так как существенный разброс литературных данных по проницаемости этанола для мембран MPF-50 может быть объяснен различием как в предыстории подготовки образцов, так и в проведении экспериментов, то для дальнейшего сравнительного анализа использовались средние значения коэффициента проницаемости этанола.

Таблица 4.1.2. Литературные данные по некоторым свойствам композиционных мембран со сплошным селективным слоем из полидиметилсилоксана (ПДМС) и полиуретана (ПУ).

| Селективный слой | | | Δp , атм. | P (этанол), 10^{-6} кг·м/м ² ·ч·атм | Ссылка |
|------------------|--------|--------------|-------------------|---|--------|
| Полимер | Сшивка | Толщина, мкм | | | |
| ПДМС | + | ~0,1 | 20 | 0,52 | [19] |
| | | | 7 | 0,42 | [396] |
| | | | 10 | 0,33 | [135] |
| | | | 30 | 0,31 | [157] |
| ПУ | + | ~2,5 | 15 | 0,44 | [11] |

На рисунке 4.1.8 представлены данные по коэффициентам проницаемости этанола (толщина селективного слоя взята для мембран в сухом состоянии) для сплошных пленок ПТМСП, ПМП, РИМ-1 и композиционных мембран на основе ПДМС и ПУ. Как видно, нанопористая структура высокопроницаемых полимерных стекол обеспечивает, как минимум, двукратное превышение коэффициента проницаемости этанола по сравнению со сшитыми силиконовыми каучуками и полиуретаном. Другими словами, при создании композиционных мембран на основе ПТМСП селективный слой полимера с толщиной несколько микрон должен обеспечивать значения потока спирта J , сопоставимые с мембранами MPF-50, не говоря уже композиционных мембранах с толщиной селективного слоя ПТМСП менее 1 мкм. Таким образом, учитывая хорошие пленкообразующие свойства ПТМСП, это делает весьма привлекательным создание высокопроизводительных композиционных ПТМСП-мембран для нанофильтрации органических сред. Устойчивость этого полимера в среде спиртов и кетонов делает

перспективным использование нанофильтрационных мембран из ПТМСП для решения разделительных задач, например, в процессах гидроформилирования.

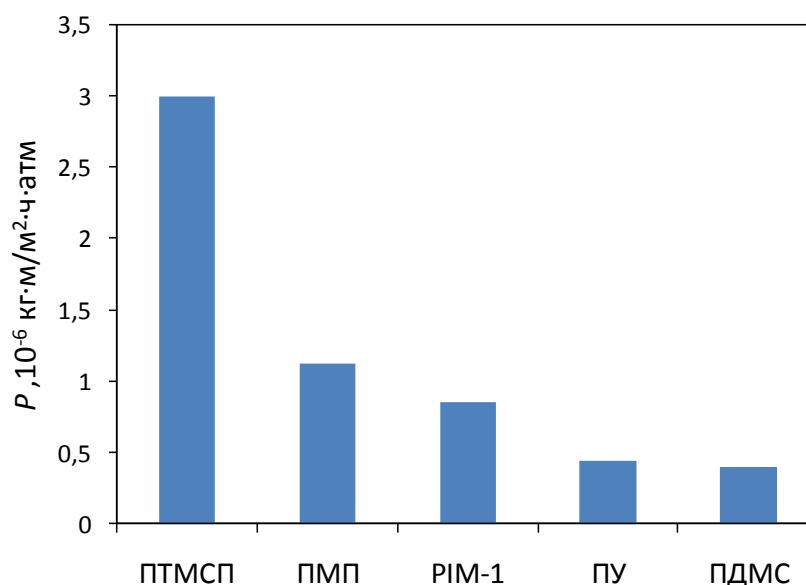


Рисунок 4.1.8. Коэффициент проницаемости этанола для сплошных пленок ПТМСП, ПМП, РІМ-1, композиционных мембран на базе ПУ [11] и ПДМС (усредненное значение, [19,135,157,396]).

4.2. Исследование закономерностей проницаемости/непроницаемости жидкостей через высокопроницаемые стеклообразные полимеры

В настоящей работе высокопроницаемые стеклообразные полимеры исследованы в качестве материалов мембран применительно к двум разделительным технологиям: нанофильтрация органических сред и мембранные контакторы газ-жидкость для реализации мембранной абсорбции диоксида углерода и регенерации абсорбентов (десорбция диоксида углерода). Как отмечалось во вступлении, наряду со схожими требованиями, которые предъявляются к мембранам (например, химическая устойчивость в разделяемых средах), для успешной реализации каждого из указанных выше процессов (нанофильтрация или мембранная абсорбция/десорбция) мембрана должна обеспечивать прямо противоположные транспортные свойства при контакте с жидкой средой. Так, в случае нанофильтрации органических сред мембрана должна обладать максимально высокими значениями потока растворителя при сохранении селективности разделения на необходимом уровне. В то же время, главным принципом работы мембранного контактора высокого давления является отсутствие смешения газовой и жидкой фаз, другими словами, мембрана должна быть непроницаемой по отношению к жидкому абсорбенту

(отсутствие потока жидкого абсорбента через мембрану), при максимально возможной проницаемости по диоксиду углерода. В настоящем разделе представлены результаты исследования проницаемости через сплошные мембраны из высокопроницаемых стеклообразных полимеров растворов вода-этанол и различных абсорбционных жидкостей и формулируются критериальные признаки наличия или отсутствия потока жидкости через мембраны.

4.2.1. Проницаемость водно-этанольных растворов

Опубликованные в литературе результаты исследований коммерческих нанофильтрационных мембран (MPF-44, NF-PES-010, Desal-5-DL, Desal-5-DK, N30F, MPF-50, SolSep-030505) показывают, что селективный слой данных мембран на основе различных гидрофильных или гидрофобных полимеров (силиконовые каучуки или стеклообразные полимеры с низкой проницаемостью такие, как полиамид) является проницаемым для жидкости в широком интервале изменения концентрации смеси вода-этанол [135].

Таким образом, высокопроницаемые полимерные стекла могут быть использованы как для процесса нанофильтрации органических сред (мембрана проницаема для жидкости), так и для мембранных контакторов газ-жидкость высокого давления (мембрана не проницаема для жидкости). С этой точки зрения представлялось актуальным более детальное изучение транспорта смачивающих/несмачивающих жидкостей через сплошные пленки ПТМСП, ПТМГП, ПМП и РИМ-1.

Принципиально другая ситуация наблюдается для проницаемости водных растворов этанола через исследованные гидрофобные стеклообразные полимеры с высоким свободным объемом (рисунок 4.2.1): ПТМСП, ПТМГП, ПМП и РИМ-1. Как видно из рисунка, соотношение между несмачивающим (вода) и смачивающим (этанол) компонентами в исходном растворе оказывает значительное влияние на транспортные характеристики исследуемых гидрофобных стеклообразных полимеров. При низкой концентрации этанола в смеси для всех гидрофобных стеклообразных полимеров транспорт жидкости практически отсутствует или незначителен ($P < 0.1 \cdot 10^{-7}$ кг·м/м²·час·атм) в течение, по крайней мере, 7 дней непрерывной фильтрации. Пороговое значение концентрации этанола в исходном растворе, при котором начинается транспорт жидкости через мембрану, лежит в диапазоне от ~30 масс.% до ~70 масс.%. Дальнейшее послепороговое увеличение концентрации этанола приводит к росту коэффициента

проницаемости жидкости через мембраны на основе нанопористых стеклообразных полимеров. Следует отметить, что аналогичное «пороговое» поведение транспортных характеристик ПТМСП также наблюдается для других водно-спиртовых смесей: вода-пропанол и вода-изопропанол (рисунок 4.2.2).

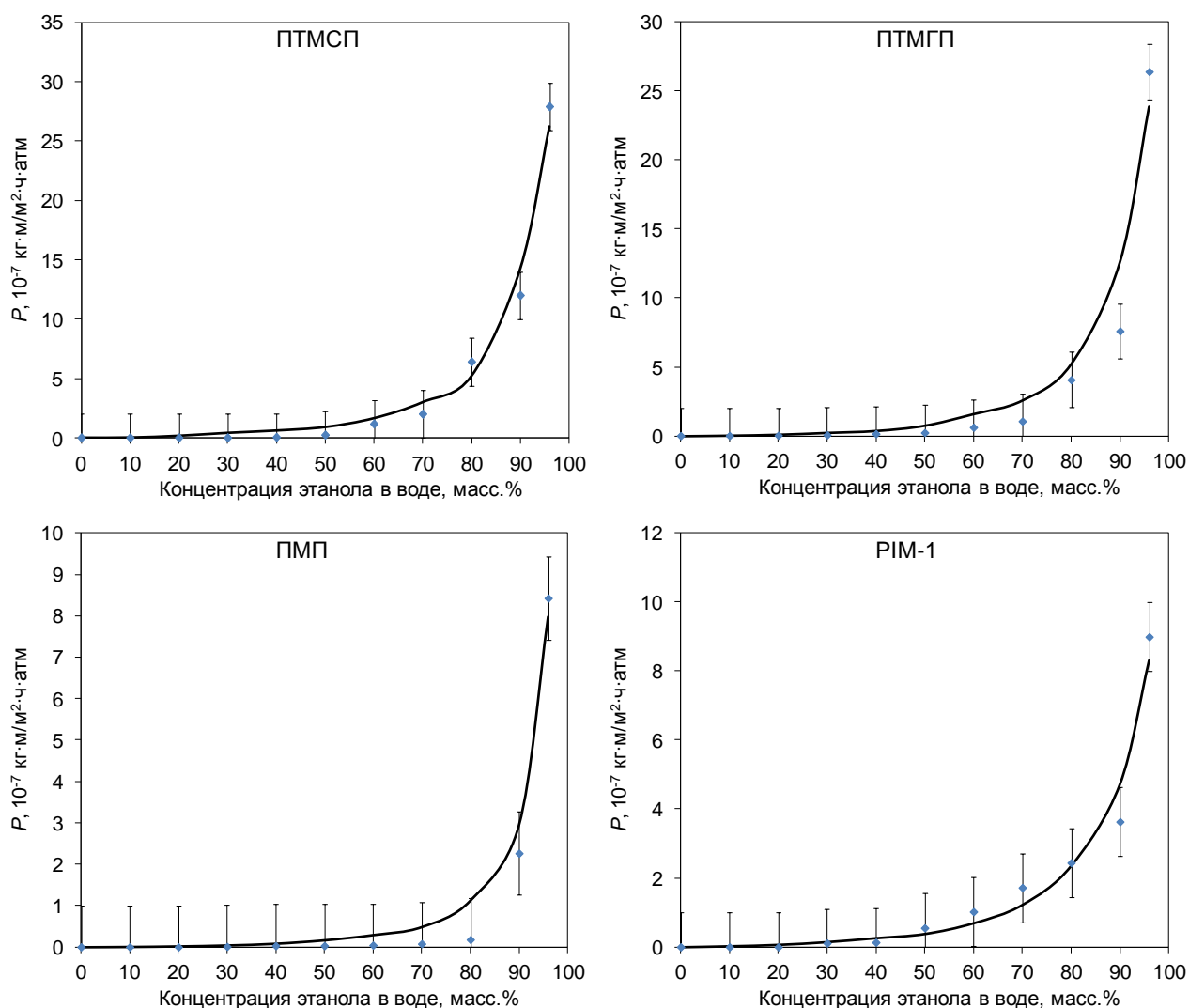


Рисунок 4.2.1. Зависимость коэффициента проницаемости жидкости P от состава исходной смеси вода-этанол для сплошных мембран из ПТМСП, ПТМГП, ПМП и PIM-1 ($\Delta p=20$ атм): \blacklozenge – экспериментальные данные, кривая – моделирование согласно уравнению (4.1.1).

Следует отметить, что существующие на сегодняшний день модельные подходы по описанию переноса жидкостей, включая модели течения через поры, растворения-диффузии и другие полуэмпирические подходы [12,157,159,160,165], не могут корректно описать проницаемость водно-этанольных растворов через высокопроницаемые полимерные стекла, особенно в той области, где мембрана демонстрирует свои барьерные

свойства, то есть непроницаема для жидкости (рисунок 4.2.3). Поэтому для описания экспериментальных данных по проницаемости смеси вода-этанол через мембраны на основе ПТМСП, ПТМГП, ПМП и РИМ-1 была сформулирована и использована феноменологическая модель для описания транспорта жидкостей через высокопроницаемые стеклообразные полимера.

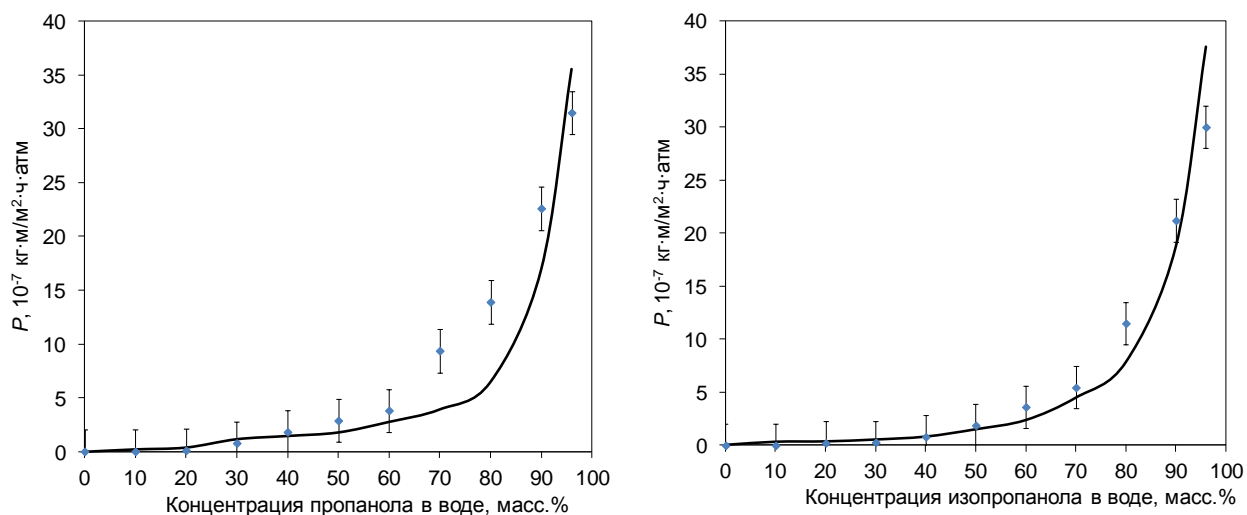


Рисунок 4.2.2. Зависимость коэффициента проницаемости жидкости P для ПТМСП ($\Delta p=20$ атм) от состава исходной смеси вода-спирт для водных растворов пропанола и изопропанола: \blacklozenge – экспериментальные данные, кривая – моделирование согласно уравнению (4.1.1).

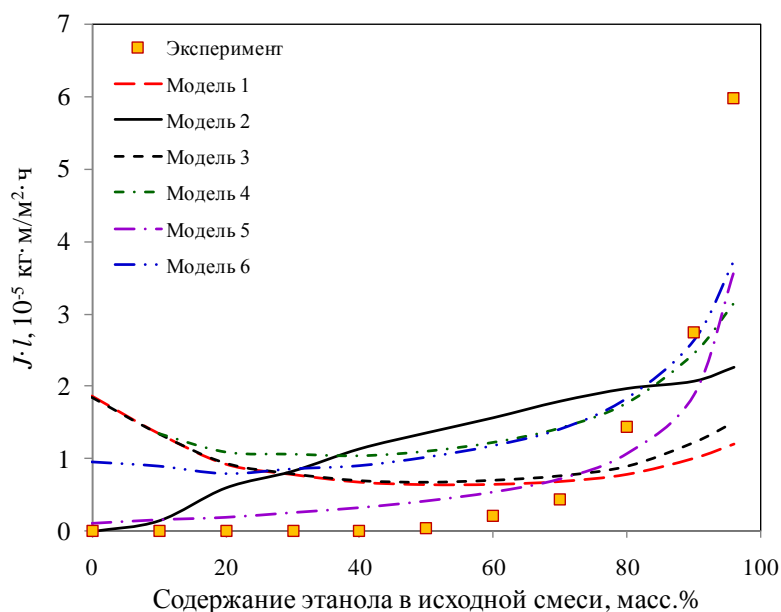


Рисунок 4.2.3. Экспериментальные (настоящая работа) и расчетные данные по течению бинарных растворов вода-этанол через ПТМСП при 20 атм.: Модель 1 – течение через поры, Модель 2 [12], Модель 3 [157], Модель 4 [159], Модель 5 [160], Модель 6 [165].

В рамках данной модели мембрана рассматривается как микропористая среда, где плотноупакованные участки полимера представлены в виде несжимаемых сфер, которые непроницаемые для молекул растворителя. Предполагается, что результатом набухания полимерной матрицы является увеличение пространства между жесткими сферами, при этом объем самих жестких сфер не изменяется. Для учета влияния давления на течение растворителя при повышенных давлениях, в рамках данной модели предполагается, что частичное схлопывание пористой структуры мембраны происходит только в перпендикулярном поверхности мембраны направлении. В рамках модели для описания транспорта растворителя были выбраны следующие макроскопические свойства: вязкость η и мольный объем V_m растворителя, поверхностное натяжение γ , диэлектрическая постоянная ε растворителя и степень набухания мембраны. Первые два параметра η и V_m отражают сопротивление вязкого трения в мембране и размер молекул растворителя, который влияет на диффузию в полимерной матрице. Поверхностное сопротивление массопереносу молекул растворителя из окружающей среды в материал мембраны за счет разницы критической поверхностной энергией ПТМСП γ_C и поверхностным натяжением соответствующего растворителя γ_L . Таким образом, полуэмпирическое уравнение для описания проницаемости жидкости через различные полимерные материалы записывается как:

$$J = a \cdot \left(\frac{FLV_{S,P}^3}{(1 - FLV_{S,P})^2 \cdot l_{S,P}} \right) \cdot \left(\frac{V_m}{\eta \cdot \exp\left(1 - \frac{\gamma_{SV}}{\gamma_L}\right)} \right) \cdot \Delta p \quad (4.1.1)$$

где a – константа, специфическая для полимера (модельный параметр), FLV – объемная доля жидкости в мембране, l – толщина мембраны, V_m – молярный объем растворителя, η – вязкость растворителя, γ_{SV} и γ_L – поверхностная энергия полимера и растворителя, соответственно, Δp – трансмембранное давление. Толщина мембраны $l_{S,P}$ и объемная доля жидкости в мембране $FLV_{S,P}$ рассматриваются как функции степени набухания полимера и коэффициента сжимаемости (параметр модели):

$$FLV_{S,P} = \frac{FAV + SD \cdot e^{-k \cdot \Delta p}}{1 + SD \cdot e^{-k \cdot \Delta p}} \quad (4.1.2)$$

$$l_{S,P} = l_0 \cdot \frac{1 + SD \cdot e^{-k \cdot \Delta p}}{\sqrt[3]{1 + SD}} \quad (4.1.3)$$

Как следует из уравнений (4.1.1)- (4.1.3), модель принимает в рассмотрение долю доступного для зонда свободного объема FAV , степень набухания полимера SD в выбранном растворителе, уплотнение мембраны под действием повышенного давления с использованием коэффициента k , взаимодействие мембраны и растворителя при соотношении поверхностной энергии γ растворителя и полимера, а также некоторые другие макроскопические параметры системы такие, как вязкость растворителя η и молярный объем V_m . Поскольку оба модельных параметра a и k фиксированы для каждого полимера, и экспериментальные результаты по фильтрации соответствуют изменениям макроскопических физических характеристик (рисунок 4.2.4), можно сделать следующие заключения: i) предложенная модель учитывает все основные параметры, определяющие транспорт жидкости в системе, ii) доля доступного для зонда свободного объема FAV мембраны в условиях фильтрации зависит от степени набухания полимера и трансмембранного давления, iii) сорбированные в мембране молекулы растворителя присутствуют в виде кластеров, поскольку макроскопические свойства жидкости адекватно описывают экспериментальные данные.

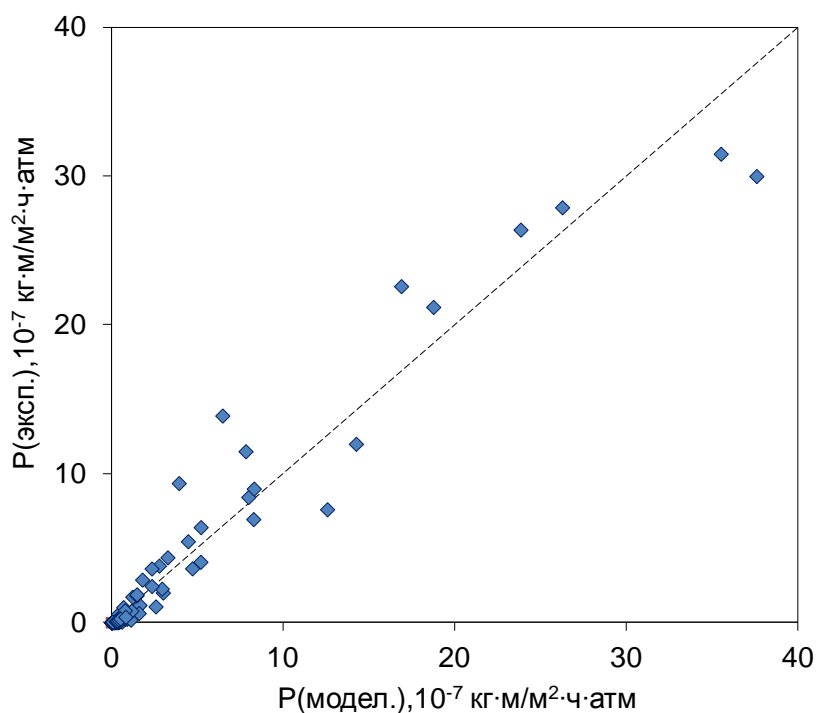


Рисунок 4.2.4. Коэффициент проницаемости P смесей вода-спирт различного состава для сплошных мембран ПТМСП, ПТМГП, ПМП и РИМ-1: сравнение экспериментальных данных с результатами моделирования.

Сопоставление результатов по проницаемости водно-спиртовых смесей с данными по доступному свободному объему показывает, что ПТМСП, ПТМГП, ПМП и РИМ-1 сохраняют свои барьерные свойства вплоть до порогового критического значения величины доли доступного для зонда свободного объема FAV , равного 26, 17, 15 и 12%, соответственно (рисунок 4.2.5). Таким образом, можно полагать, что данное заключение относится к граничным условиям формирования перколяционного кластера в данных полимерных материалах с учетом их характеристик и химической природы. Как можно видеть, с момента формирования такого рода кластеров в объеме полимерного материала для увеличения потока жидкости в мембране не требуется существенного увеличения доли доступного объема.

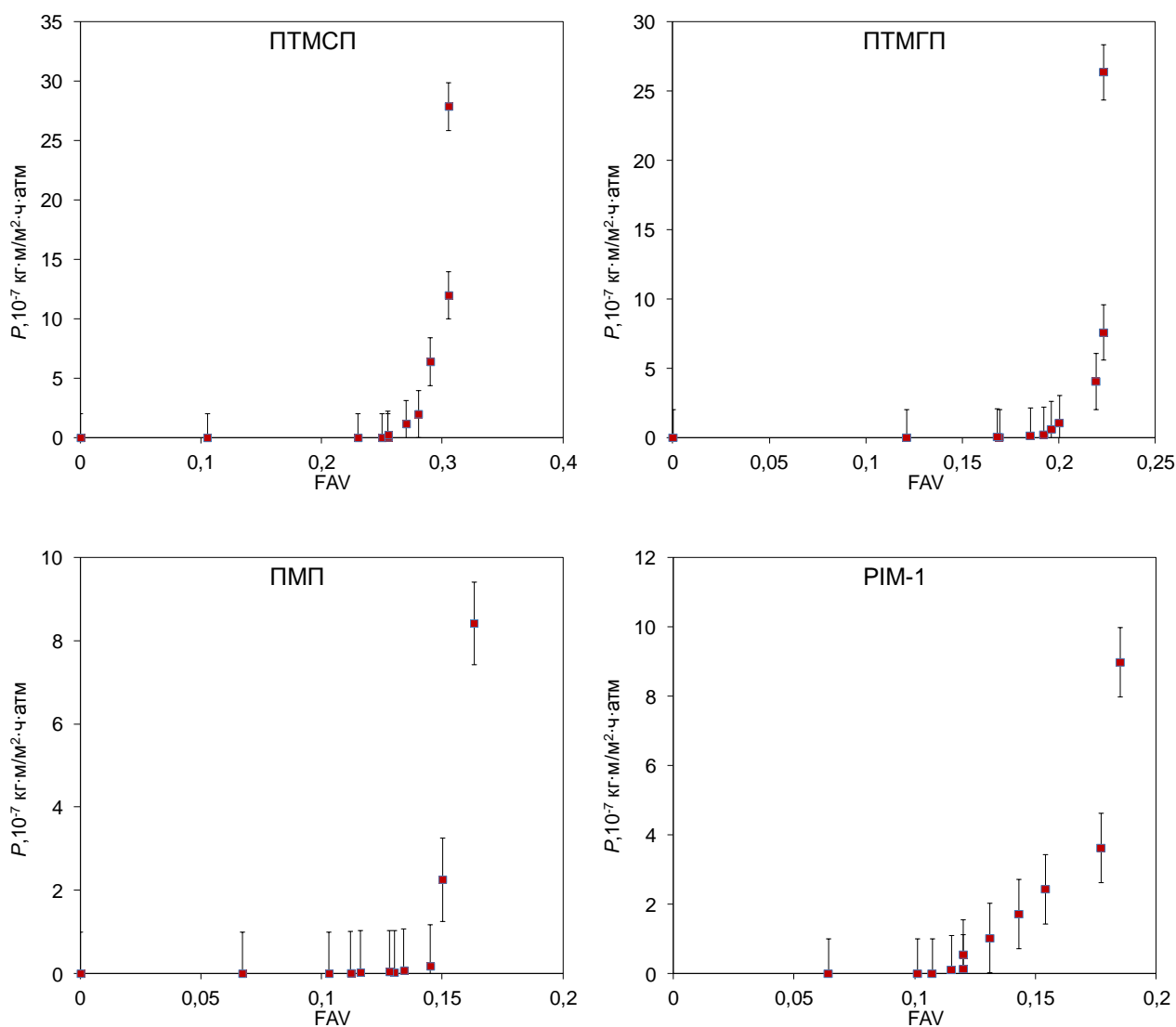


Рисунок 4.2.5. Зависимость коэффициента проницаемости жидкости P ПТМСП, ПТМГП, ПМП и РИМ-1 от удельного доступного для зонда свободного объема (FAV).

Менее резкий рост величины коэффициента проницаемости для РИМ-1 после порогового значения FAV можно объяснить с той точки зрения, что помимо взаимосвязанных пустот нанометрического размера данный полимер содержит большое количество изолированных пустот [369], вовлечение которых в транспорт жидкости начинается с определенного значения степени набухания полимера.

Смесь вода-этанол является не единственной системой, для которой наблюдается такое поведение. Сравнение проницаемости смесей на основе вода/этанол, вода/пропанол и вода/изопропанол (рисунок 4.2.6) для ПТМСП мембран подтверждает существование пороговой критической величины FAV, до достижения которой мембраны на основе высокопроницаемых полимерных стекол будут сохранять барьерные свойства по отношению к жидкой фазе.

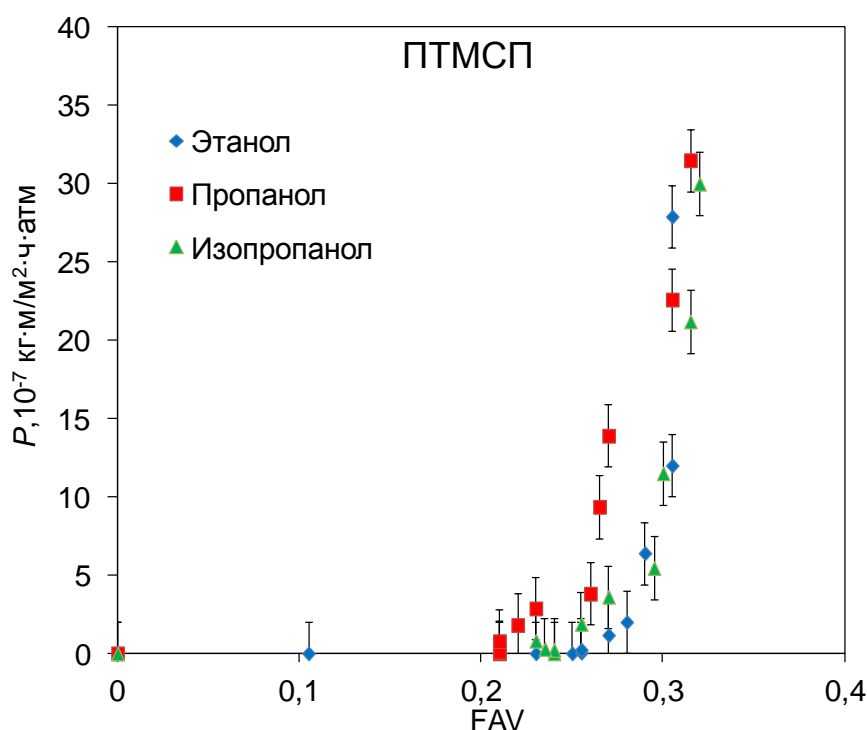


Рисунок 4.2.6. Зависимость коэффициента проницаемости жидкости P от доли доступного для зонда свободного объема (FAV): сравнение поведения ПТМСП в этаноле, пропаноле и изопропаноле.

4.2.2. Проницаемость абсорбционных жидкостей

Для обеспечения режима регенерации абсорбента углекислого газа за счет перепада давления на мембране, мембранный материал должен обладать необходимыми барьерными свойствами по отношению к абсорбционной жидкости с целью предотвращения смешивания двух фаз в мембранном контакторе. Так, согласно

литературным данным даже незначительное смачивание пор мембраны существенно снижает эффективность работы мембранного контактора, так как заполнение пор мембраны жидкостью приводит к значительному росту общего сопротивления массопереносу в системе [252-256,397]. Поэтому следующим этапом данной работы было изучение течения физических и химических абсорбентов через высокопроницаемые стеклообразные полимеры ПТМСП, ПТМГП и ПМП при трансмембранном давлении 40 атм. и температуре 100°С. Как можно видеть из экспериментальных данных, представленных в таблице 4.2.1, все образцы демонстрируют барьерные свойства по отношению к дистиллированной воде и выбранным хемосорбентам, оставаясь при этом проницаемыми для углекислого газа. В то же самое время, изученные мембранные материалы проницаемы для физических абсорбентов Genosorb и пропиленкарбонат, что не позволяет использовать мембраны на основе ПТМСП, ПТМГП и ПМП для регенерации данных абсорбентов, как минимум, при перепаде давления 40 атм. и температуре 100°С.

Таблица 4.2.1. Течение абсорбентов через ПТМСП, ПТМГП и ПМП при трансмембранном давлении 40 атм. и температуре 100°С (полные названия и структурные формулы представлены в таблице 3.1.3).

| Абсорбент | $P_{ж} \cdot 10^6, \text{ кг}\cdot\text{м}/\text{м}^2\cdot\text{атм}\cdot\text{ч}$ | | |
|------------------|--|-------|-------|
| | ПТМСП | ПТМГП | ПМП |
| H ₂ O | - | - | - |
| ПК | 4,1 | 2,8 | < 0,1 |
| Genosorb 300 | 1,9 | 2,3 | 0,5 |
| Genosorb 1753 | 2,1 | 2,5 | 0,6 |
| 30% МЭА | - | - | - |
| 30% ДЭА | - | - | - |
| 30% МДЭА | - | - | - |
| 30% АЭАЭ | - | - | - |
| 30% АМП | - | - | - |
| 30% ДЭАЭ | - | - | - |

«-» – течения абсорбента не наблюдается.

Было показано, что величина сродства мембрана-растворитель оказывает заметное влияние на транспортные характеристики высокопроницаемых стеклообразных полимеров в процессе нанофльтрации органических сред. В этой связи для

интерпретации полученных результатов по проницаемости абсорбционных жидкостей были определены величины сорбции и набухания сплошных мембран полимеров (толщина 80-100мкм) в соответствующих абсорбционных жидкостях при комнатной температуре. Полученные данные представлены в [таблице 4.2.2](#).

Как видно из данных по сорбции и набуханию, представленных в [таблице 4.2.2](#), сродство хемосорбентов и дистиллированной воды к мембранным материалам на основе ПТМСП, ПТМГП и ПМП значительно ниже, чем в случае таких физических абсорбентов, как пропиленкарбонатом, Genosorb 300 и Genosorb 1753. Следовательно, можно заключить, что ключевым условием для отсутствия протекания абсорбента через мембрану является наличие низкого сродства абсорбционной жидкости к материалу мембраны. Так, в случае ПТМСП значения сорбции и набухания полимера в абсорбционной жидкости должны не превышать, как минимум, 0,26 г/г и 12 %, соответственно, с учетом отсутствия течения 30%-го раствора МДЭА при трансмембранном давлении 40 атм. и 100°C.

[Таблица 4.2.2](#). Величины сорбции (г/г) и набухания *SD* (%) полимеров в абсорбентах при комнатной температуре.

| | ПТМСП | ПТМГП | ПМП |
|------------------|---------------------|-------------------|------------------|
| H ₂ O | < 0,01 г/г < 1 % | | |
| ПК | 0,80 г/г 28 % | 0,50 г/г 37 % | 0,55 г/г 15 % |
| Genosorb 300 | 1,01 г/г 50 % | 0,76 г/г 42 % | 0,76 г/г 48 % |
| Genosorb 1753 | 1,22 г/г 59 % | 0,79 г/г 39 % | 0,85 г/г 16 % |
| 30% МЭА | 0,04 г/г 1 % | 0,03 г/г 2 % | 0,04 г/г 2 % |
| 30% ДЭА | 0,12 г/г 4 % | 0,02 г/г 2 % | 0,10 г/г 1 % |
| 30% МДЭА | 0,26 г/г 12 % | 0,05 г/г 1,8 % | 0,04 г/г 4 % |
| 30% АЭАЭ | 0,02 г/г 1 % | 0,01 г/г 2 % | 0,05 г/г 4 % |
| 30% ДЭАЭ | 0,08 г/г 2 % | 0,17 г/г 3 % | 0,09 г/г 3 % |
| 30% АМП | 0,21 г/г 8 % | 0,01 г/г 2 % | 0,20 г/г 3 % |

Таким образом, мембранные материалы на основе ПТМСП, ПТМГП и ПМП обладают необходимой механической, термической и химической стабильностью для эксплуатации в мембранных контакторах высокого давления с целью термической регенерации абсорбционных жидкостей на базе дистиллированной воды или водных растворов алканоламинов. В следующем разделе будут приведены экспериментальные результаты по реализации данного принципа.

Как отмечалось ранее, при эксплуатации мембранного контактора высокого давления для удаления диоксида углерода наиболее сложной задачей является обеспечение барьерных свойств мембраны при соответствующем перепаде давлений. В рамках данной работы уже было показано, что ПТМСП является непроницаемым мембранным материалом для воды и хемосорбентов (водные растворы алканоламинов) при перепаде давления 40 атм. и температуре 100°C; в то же самое время, ПТМСП проницаем для физических абсорбентов типа пропиленкарбонат ($5,1 \cdot 10^{-6}$ кг·м/м²·ч·атм), Genosorb 300 ($1,6 \cdot 10^{-6}$ кг·м/м²·ч·атм) и Genosorb 1753 ($2,2 \cdot 10^{-6}$ кг·м/м²·ч·атм). С целью описания транспорта абсорбентов с помощью феноменологической модели была изучена сорбция и набухание ПТМСП в данных средах.

В случае абсорбентов ПК, Genosorb 300 и Genosorb 1753 наблюдается значительно более высокие значения сорбции и набухания ПТМСП, что характеризует высокое сродство растворитель-мембрана и, как следствие, образование потока жидкости через мембрану при приложении давления. Для воды и водных растворов алканоламинов напротив – значения сорбции и набухания ниже пороговых значений 0,42 г/г и 0,18, соответственно, определенных ранее для ПТМСП на примере транспорта бинарных смесей вода-этанол.

В уравнение (4.1.1) входят экспериментальные значения степени набухания SD , поимера Этот параметр, как и разница в поверхностных энергиях $\Delta\gamma$, характеризует сродство полимер-жидкость. Необходимость экспериментального определения величины степени набухания ограничивает использование предложенного модельного подхода для предсказания барьерных и транспортных свойств ПТМСП для неизученных ранее жидкостей, как, например, ионные жидкости. В то же самое время, как видно из рисунков 4.2.7 и 4.2.8, можно наблюдать определенную зависимость между экспериментальными значениями степени набухания или сорбции в ПТМСП от поверхностного натяжения соответствующей жидкости. Согласно представленным данным и краевым условиям для течения жидкостей через ПТМСП, можно предполагать, что данный мембранный материал будет сохранять свои барьерные свойства по отношению к водным абсорбентам

с поверхностным натяжением $30 \cdot 10^{-3}$ Н/м или выше, а в случае неводных абсорбентов – $45 \cdot 10^{-3}$ Н/м и выше.

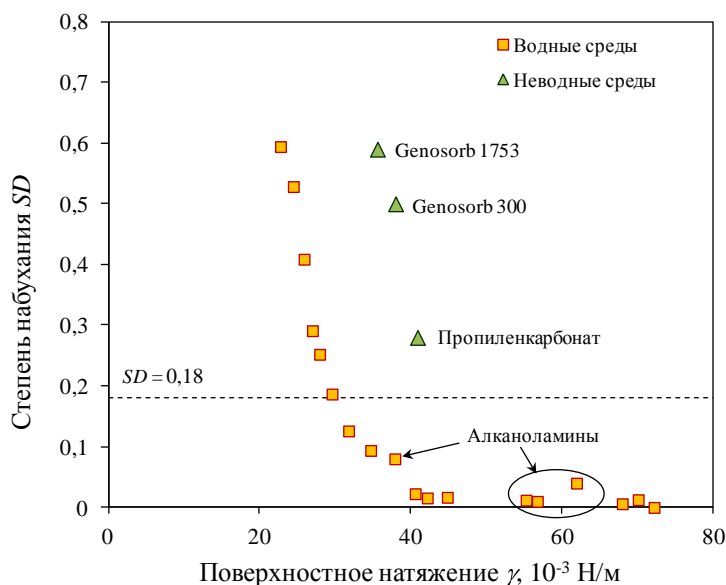


Рисунок 4.2.7. Зависимость экспериментальных значений степени набухания ПТМСР от поверхностного натяжения соответствующей жидкости.

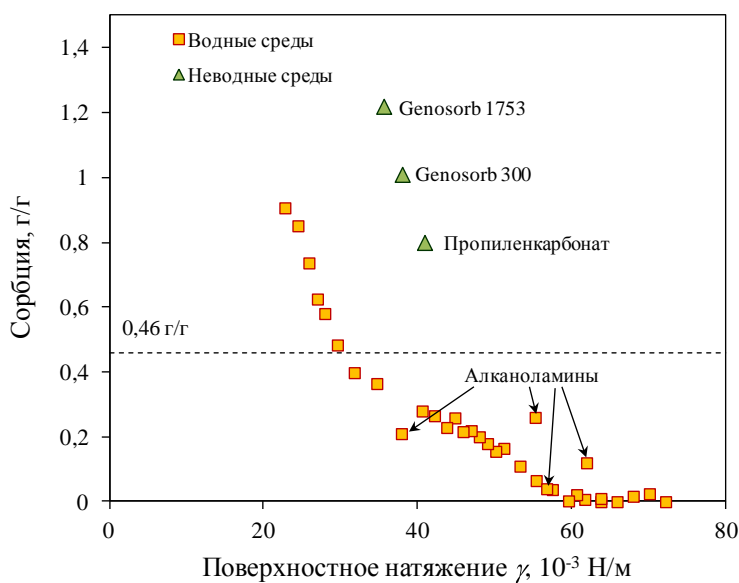


Рисунок 4.2.8. Зависимость экспериментальных значений сорбции в ПТМСР от поверхностного натяжения соответствующей жидкости.

С целью минимизации экспериментально определяемых параметров, необходимых для предсказания транспортных свойств ПТМСР, в дальнейшем значения степени набухания SD для ПТМСР представлялись как функция поверхностного натяжения γ гипотетической жидкости. Для этого использовались данные, полученные для водных

растворов этанола и алканоламинов (рисунок 4.2.7), так как соответствующих данных для неводных абсорбентов пока оказалось недостаточно. В качестве граничного условия предполагалось, что мембрана будет сохранять свои барьерные свойства, если расчетный коэффициент проницаемости абсорбента будет ниже $1 \cdot 10^{-8}$ кг·м/м²·ч·атм. Следует отметить, что максимальный расчетный поток для исследованных водных растворов алканоламинов был не более $0,4 \cdot 10^{-8}$ кг·м/м²·ч·атм.

На рисунках 4.2.9 и 4.2.10 представлены расчетные значения по коэффициентам проницаемости гипотетической жидкости через ПТМСП в зависимости от ее вязкости η и поверхностного натяжения γ при температуре при 25°C и трансмембранном давлении 40 атм. При этом мольный объем V_m одной жидкости равен $2,5 \cdot 10^{-5}$ м³/моль, что типично для водных растворов алканоламинов (рисунок 4.2.9), и другой - $2,5 \cdot 10^{-4}$ м³/моль, что более характерно для физических абсорбентов типа Genosrob (рисунок 4.2.10). Как можно видеть, полученные расчетны данные демонстрируют, что ПТМСП может сохранять свои барьерные свойства по отношению к абсорбентам диоксида углерода, у которых вязкость η и поверхностное натяжение γ может варьироваться в широком диапазоне значений. Наряду с этим необходимо учитывать то, что с повышением вязкости абсорбента увеличиваются операционные затраты на перекачку абсорбента, а также рост габаритов блока абсорбции и регенерации из-за снижения констант массопереноса.

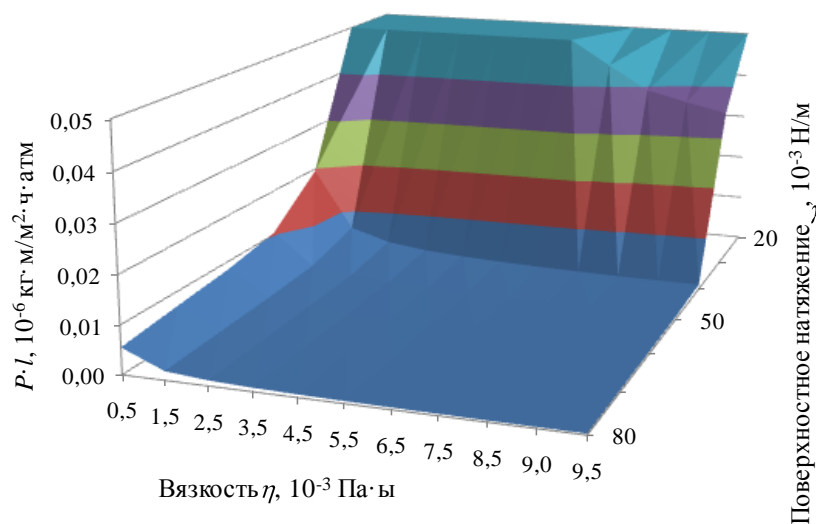


Рисунок 4.2.9. Расчетные данные по коэффициентам проницаемости через ПТМСП в зависимости от вязкости η и поверхностного натяжения γ жидкости ($T = 25^\circ\text{C}$, $\Delta p = 40$ атм., $V_m = 2,5 \cdot 10^{-5}$ м³/моль).

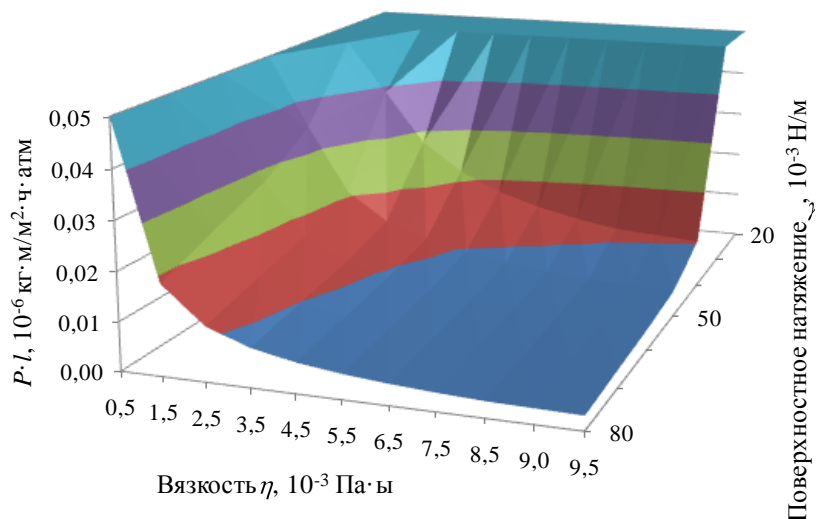


Рисунок 4.2.10. Расчетные данные по коэффициентам проницаемости через ПТМСП в зависимости от вязкости η и поверхностного натяжения γ жидкости ($T = 25^\circ\text{C}$, $\Delta p = 40$ атм., $V_m = 2,5 \cdot 10^{-4}$ м³/моль).

4.3. Влияние факторов на разделительные характеристики высокопроницаемых мембранных материалов в нанофильтрации органических сред

Исследование влияния факторов на разделительные свойства мембранных материалов на базе высокопроницаемых стеклообразных полимеров в процессе нанофильтрации органических сред проводилось на сплошных мембранах (пленках) ПТМСП, ПМП и РИМ-1 толщиной 20-40 мкм с использованием ряда растворителей (ацетон и линейные спирты ряда метанол-пентанол) и маркеров различной природы $M = 350-626$ г/моль (таблица 3.1.4) при трансмембранном давлении до 30 атм.

4.3.1. Транспорт растворителей

Как было показано ранее в литературном обзоре, природа растворителя может оказывать существенное влияние на разделительные характеристики нанофильтрационной мембраны. В таблице 4.3.1 представлены данные по коэффициенту проницаемости растворителей через сплошные пленки ПТМСП при давлениях 10, 20 и 30 атм., соответственно. Как видно, наиболее проницаемым для ПТМСП является ацетон, имеющий наименьшую вязкость. В ряду нормальных спиртов C_1-C_5 , коэффициент проницаемости падает с увеличением длины углеводородного радикала, что тоже согласуется с ростом вязкости среды. Следует отметить, что для всех исследованных растворителей наблюдается тенденция к снижению коэффициента проницаемости при

увеличении трансмембранного давления. При этом данная тенденция в большей степени проявляется для растворителей, в среде которых ПТМСП сильнее набухает. Это может быть объяснено увеличением тенденции к сжимаемости ПТМСП при увеличении степени его набухания по мере роста трансмембранного давления. Действительно, как видно из [таблицы 4.3.1](#), степень набухания ПТМСП, например, в бутаноле и пентаноле составляет 115%; для сравнения в метаноле – 38 %, соответственно.

Таблица 4.3.1. Коэффициент проницаемости органических растворителей через ПТМСП-мембраны при давлениях до 30 атм.

| Растворитель | Вязкость μ , мПа·с | Набухание SD , % | Коэффициент проницаемости P , 10^{-6} кг·м/м ² ·ч·атм | | |
|--------------|---------------------------|-----------------------|---|----------|----------|
| | | | 10 атм. | 20 атм. | 30 атм. |
| Ацетон | 0,31 | 48±5 | 13,1±0,3 | 13,0±0,3 | 12,7±0,3 |
| Метанол | 0,54 | 38±5 | 6,1±0,3 | 5,8±0,3 | 5,9±0,3 |
| Этанол | 1,07 | 55±5 | 3,0±0,3 | 3,3±0,3 | 2,9±0,3 |
| Пропанол | 1,95 | 109±5 | 3,0±0,2 | 2,8±0,2 | 2,7±0,2 |
| Бутанол | 2,54 | 115±5 | 3,2±0,2 | 2,7±0,2 | 2,5±0,2 |
| Пентанол | 3,62 | 115±5 | 2,0±0,2 | 1,2±0,2 | 1,2±0,2 |

Следует отметить, что ранее нелинейная зависимость течения спиртов наблюдалась и для других классов полимеров – каучуков (мембрана MPF-50, ряд метанол-пентанол, давления до 30 атм.) [\[157\]](#) и низкопроницаемых полимерных стекол (мембрана STARMEM 122, метанол, до 60 атм.) [\[398\]](#). Для мембраны MPF-50 наибольшее отклонение от линейности, как и в случае ПТМСП, было зарегистрировано для пентанола – эмпирический коэффициент, характеризующий сжимаемость мембраны, различался более чем в 2 раза для метанола и пентанола [\[157\]](#). В последующей работе [\[399\]](#) независимым экспериментом по измерению толщины мембраны было подтверждено, что с ростом исходного значения степени набухания полимерной матрицы ПДМС,

соответственно, увеличивается и кратность ее сжатия под действием приложенного давления (до 20 атм.).

Стоит обратить внимание, что ранее в литературе уже отмечалось, что за счет большой доли неотрелаксированного свободного объема (более 25%) ПТМСП занимает промежуточное положение между сплошными и пористыми мембранами, транспорт в которых описывается либо механизмом растворения-диффузии, либо течением через поры, соответственно [12]. В случае же набухания данного полимера, как, например, при нанофильтрации органических сред, стоит ожидать дальнейшего возрастания вклада конвективного транспорта в общий процесс массопереноса через мембрану. Так, в работе [142], было показано, что при описании транспорта этанола через ПТМСП в рамках модели растворения-диффузии, значение рассчитанного коэффициента диффузии спирта в ПТМСП превышает значение коэффициента самодиффузии на порядок. Стоит отметить, что согласно данным ИК-спектроскопии этиловый спирт в ПТМСП преимущественно представлен в виде ассоциатов, подтверждая наличие кластеров жидкости в полимере.

Обзор литературы в области нанофильтрации органических сред [17] свидетельствует, что большая часть предложенных модельных подходов, разработанных для описания экспериментальных данных для различных типов мембран, основаны на рассмотрении течения жидкости через поры мембраны. Как уже отмечалось ранее, за счет высоких значений набухания каучуков в органических растворителях, молекулы которых могут находиться в полимере в качестве кластеров или жидкоподобной фазы [400], данный класс полимеров часто рассматривается как пористая среда. Несмотря на то, что данное рассмотрение, строго говоря, является мало приемлемым для эластомеров, где «пора» отсутствует в классическом понимании, использование данного модельного подхода позволяет качественно описать экспериментальные кривые. Так, подтверждением реализации конвективного транспорта как в гидрофильных, так и гидрофобных мембранах является зависимость транспортных характеристик от макроскопических свойств растворителя, как, например, его вязкость, критическая поверхностная энергия, молярный объем, [12,17,142].

Анализ данных по проницаемости спиртов и ацетона для сплошных мембран ПТМСП (таблица 4.3.2) также показал, что полученные экспериментальные значения коэффициентов проницаемости являются функцией ряда физико-химических характеристик растворителя и мембраны. При этом наилучшее описание удалось получить при учете вязкости растворителя μ и степени набухания полимера SD , последний параметр позволяет учесть взаимодействие растворитель-мембрана (рисунок

4.3.1). Это дает возможность предположить, что в случае высокопроницаемых полимерных стекол конвективная составляющая переноса вещества является основной в процессе массопереноса.

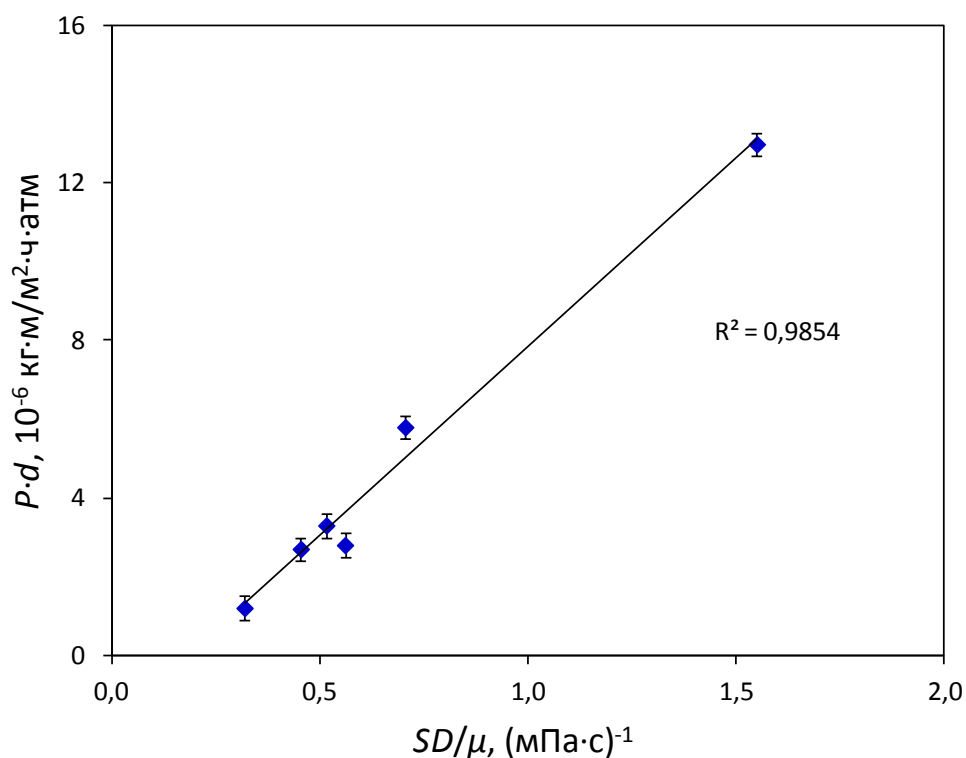


Рисунок 4.3.1. Коэффициент проницаемости P спиртов C_1 - C_5 и ацетона через сплошные мембраны ПТМСП как функция степени набухания пленки SD и вязкости растворителя μ .

4.3.2. Влияние растворителя

Изучения влияния свойств органического растворителя на наночистратационные характеристики мембран на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров проводилось на примере сплошных мембран ПТМСП и с использованием бинарных растворов нейтрального маркера Solvent Blue 35 ($M=350$ г/моль) в различных растворителях. Данный маркер был выбран по ряду причин: во-первых, его легкость определения (маркер имеет поглощение в видимой области света); во-вторых, данный маркер является нейтральным соединением, что позволяет исключить из рассмотрения дополнительные эффекты (например, возможное влияние заряда); в-третьих, молекулярная масса маркера заметно ниже, чем значение отсечения для ПТМСП, оцененное в районе 600 г/моль [7]; в-четвертых, ранее было показано, что данный маркер

обладает заметным сродством к материалу ПТМСП (конкурирующая сорбция растворенное вещество-растворитель) [7]. В качестве растворителя использовались линейные спирты до пентанола включительно, а также ацетон, как широко используемый органический растворитель, но который не обладает способностью к образованию водородных связей.

В таблице 4.3.2 представлены данные по коэффициенту проницаемости бинарной смеси через ПТМСП и удерживанию маркера Solvent Blue 35 в выбранном ряду растворителей при давлениях до 30 атм. Сравнение с данными таблицы 4.3.1 показывает, что низкое содержание маркера (10 мг/л) практически не оказывает влияние на транспортные характеристики ПТМСП. Как и ожидалось, выбранный мембранный материал ПТМСП ($TaCl_5$ /ГИБА) демонстрирует низкую селективность по отношению к нейтральному маркеру, а для метанола и этанола были получены отрицательные значения коэффициента задержания, что согласуется с ранее полученными отрицательными значениями коэффициента задержания для ПТМСП ($NbCl_5$) в среде этанола [7]. Максимальное значение коэффициента задержания данного маркера было получено для ацетона, а в ряду спиртов рост селективности наночистотного разделения наблюдался по мере увеличения углеводородного радикала.

Следует отметить, что при увеличении прикладываемого давления с 10 до 30 атм., коэффициент задержания нейтрального маркера в метаноле и этаноле снижался в 1,5-2,7 раза. При этом для остальных растворителей можно считать, что изменение значения коэффициента задержания было незначительным с учетом ошибки эксперимента (таблица 4.3.2). Так как ранее было показано (рисунок 4.3.1), что перенос растворителя через набухшую матрицу ПТМСП осуществляется преимущественно по конвективному механизму, то снижение значения коэффициента задержания нейтрального маркера (другими словами, рост его проницаемости) может быть объяснено сопряженностью транспорта растворителя и растворенного вещества. В случае отрицательного значения коэффициента задержания нейтрального маркера Sudan IV ($MW=384$ г/моль) мембраной Membrane D (селективный слой – ПДМС), также была получена аналогичная зависимость падения задержания с ростом трансмембранного давления (рисунок 4.3.2) [136].

Для интерпретации экспериментальных данных, были рассчитаны значения потоков растворителя (спирты и кетон) и растворенного вещества. Как видно из рисунка 4.3.3а, полученные значения потоков хорошо соотносятся между собой ($R^2=0,9298$), что позволяет заключить о сопряженности потоков растворителя и нейтрального красителя при переносе через мембраны ПТМСП.

Таблица 4.3.2. Данные по фильтрации растворов нейтрального маркера Solvent Blue 35 (350 г/моль) через сплошные мембраны ПТМСП.

| Растворитель | | K | Коэффициент проницаемости P, 10 ⁻⁶ кг·м/м ² ·ч·атм | | | Коэффициент задержания, % | | |
|--------------|------|------|---|----------|----------|---------------------------|-----------|-----------|
| Название | ε | | 10 атм. | 20 атм. | 30 атм. | 10 атм. | 20 атм. | 30 атм. |
| Ацетон | 20,7 | 8,1 | 12,7±0,3 | 12,6±0,3 | 12,4±0,3 | 12,2±2,0 | 11,5±2,0 | 10,1±2,0 |
| Метанол | 33,1 | 22,8 | 6,1±0,3 | 5,9±0,3 | 5,8±0,3 | -15,8±2,0 | -33,4±2,0 | -42,6±2,0 |
| Этанол | 24,3 | 11,8 | 3,0±0,3 | 3,0±0,3 | 2,8±0,3 | -11,5±2,0 | -16,2±2,0 | -17,1±2,0 |
| Пропанол | 21,8 | 2,1 | 2,7±0,2 | 2,7±0,2 | 2,6±0,2 | 1,9±2,0 | 2,2±2,0 | 2,6±2,0 |
| Бутанол | 17,8 | 1,4 | 3,4±0,2 | 2,7±0,2 | 2,5±0,2 | 3,4±2,0 | 4,1±2,0 | 5,3±2,0 |
| Пентанол | 13,9 | 1,1 | 1,6±0,2 | 1,4±0,2 | 1,4±0,2 | 5,0±2,0 | 7,1±2,0 | 8,3±2,0 |

В то же самое время, наибольшее отклонение от полученной линейной зависимости наблюдается для метанола, который является наиболее полярным веществом из всех изученных в данной работе растворителей. Как обсуждалось ранее в литературном обзоре, в некоторых работах [129,134] обсуждалось влияние полярности растворителя на селективность мембраны в процессе нанофильтрации органических сред. Для оценки полярности молекулы растворителя чаще всего используется диэлектрическая постоянная ϵ , и как видно из [таблицы 4.3.1](#), метанол обладает максимальным значением ϵ , которое в 1,4 раза больше соответствующего значения следующего за ним по полярности растворителя (этанола). Хотя данный подход носит эмпирический характер, однако учет диэлектрической постоянной ϵ соответствующего растворителя позволяет соотнести между собой потоки растворителя и красителя с более высоким коэффициентом линейной корреляции ($R^2=0,9929$), как показано на [рисунке 4.3.3б](#).

Ранее в работе [7] было показано, что отрицательное удерживание нейтрального красителя ПТМСП-мембраной является причиной его высокого сродства к материалу мембраны. С другой стороны, отрицательные значения коэффициента задержания могут наблюдаться в растворителях, которые имеют слабое сродство к материалу мембраны, как, например, в случае ацетата целлюлозы или полиимида в среде неполярного растворителя гексан [133,140]. Другими словами, при малых значениях размера растворенного вещества, то есть когда селективность разделение не лимитируется ситовым эффектом, значение коэффициента задержания определяется конкурирующей сорбцией молекул растворителя и растворенного вещества в материале мембраны.

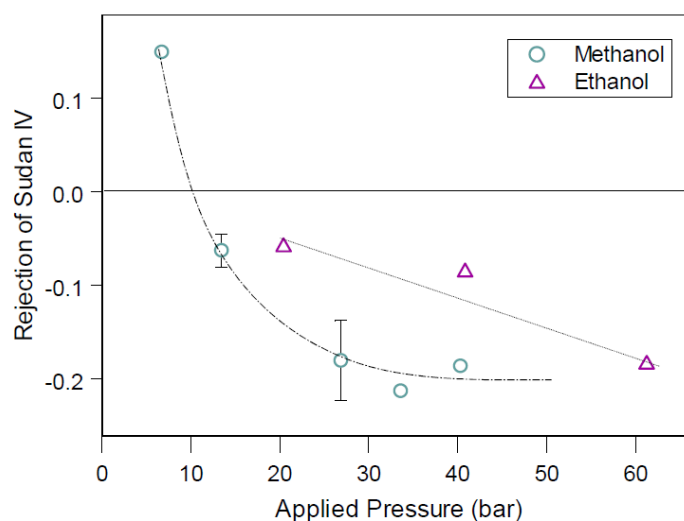


Рисунок 4.3.2. Membrane D: отрицательное удерживание нейтрального маркера Sudan IV (384 г/моль) в метаноле и этаноле [136].

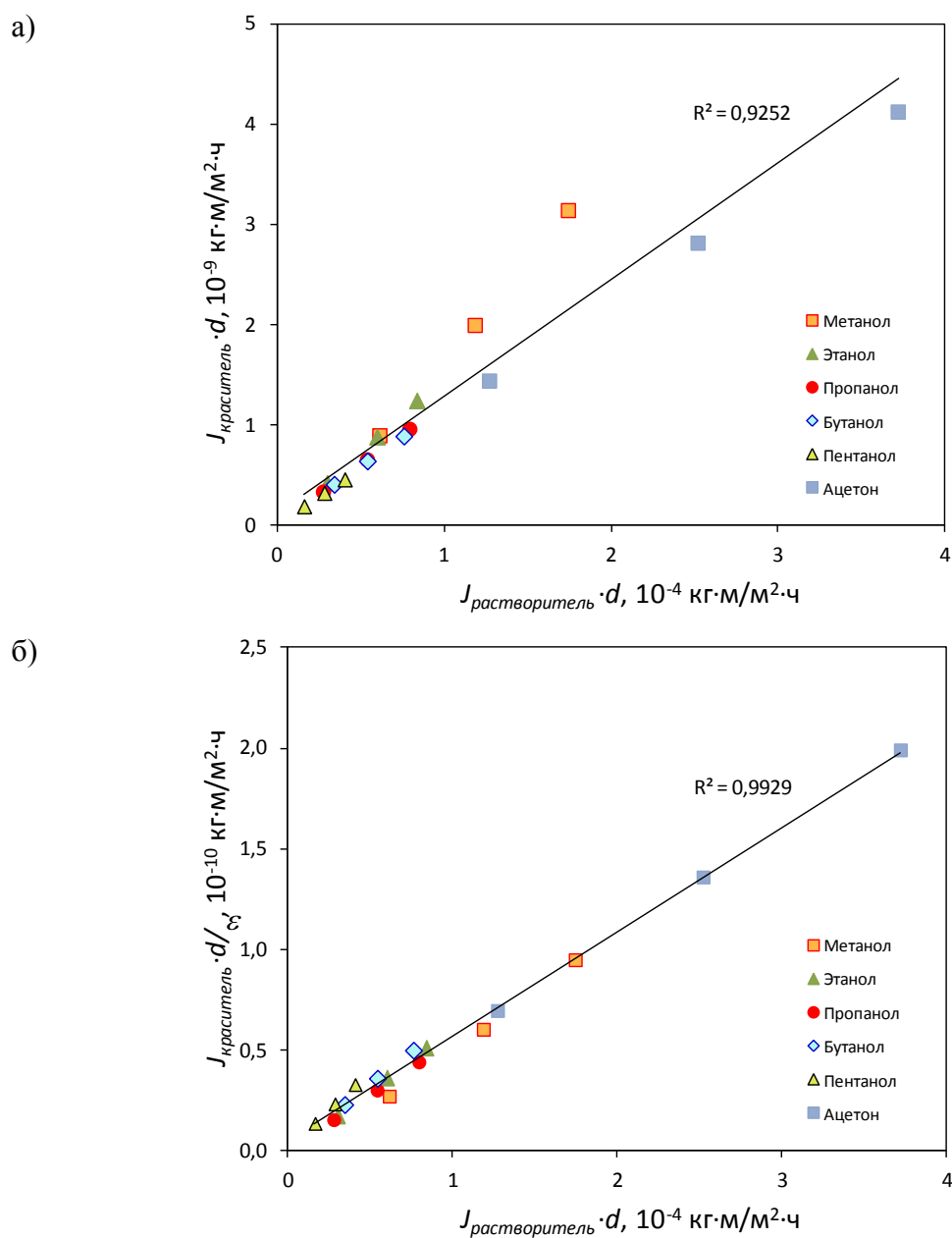


Рисунок 4.3.3. Соотношение потока растворителя и маркера Solvent Blue 35 в мембране ПТМСП при давлениях 10, 20 и 30 атм.: а) без учета полярности растворителя, б) с учетом полярности растворителя (диэлектрическая постоянная ϵ).

Как отмечалось ранее, в качестве параметра для оценки конкурирующего средства в тройной системе «растворитель-растворенное вещество-мембрана» может быть использован коэффициент распределения K маркера, представляющий собой соотношение равновесных концентраций растворенного вещества в мембране и окружающем ее растворе. В отличие от оценок с использованием параметров растворимости δ [133,140],

коэффициент распределения K является эмпирическим параметром, характеризующим конкретные объекты наночистотной разделительной системы.

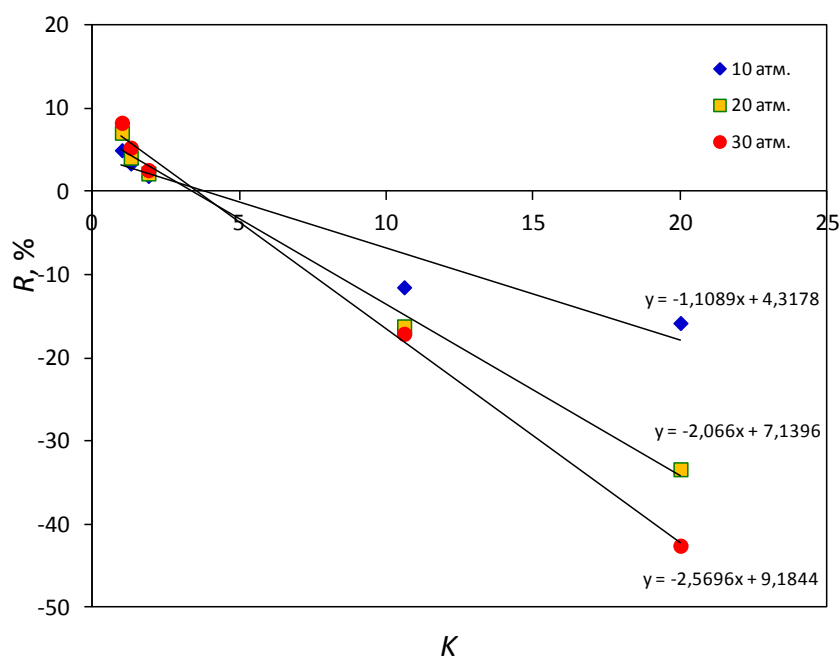


Рисунок 4.3.4. ПТМСП/спирты C_1-C_5 : зависимость коэффициента задержания R маркера Solvent Blue 35 от коэффициента распределения K данного маркера между мембраной и окружающим раствором.

Как видно из таблицы 4.3.2, коэффициент распределения K нейтрального маркера выше единицы, что позволяет говорить о концентрировании данного маркера в мембране ПТМСП. При этом в ряду исследованных растворителей наблюдается следующая тенденция: значение K (сорбция маркера) увеличивается с падением сродства растворителя к мембране (т.е. снижением степени набухания SD полимера в растворителе, таблица 4.3.1). Полученные результаты подтверждают предположение о сильном сродстве нейтрального маркера к ПТМСП и, таким образом, о наличии конкурирующей сорбции между молекулами растворителя и растворенного вещества в материале мембраны. Действительно, данные по коэффициентам задержания маркера при давлениях до 30 атм. хорошо соотносятся со значениями коэффициентов распределения K , определенных в равновесных условиях при атмосферном давлении (рисунок 4.3.4).

Ввиду того, что представленные на рисунке 4.3.4. данные для каждого рабочего давления могут быть достаточно хорошо аппроксимированы линейными зависимостями, то несложно показать, что при постоянном составе исходной смеси, концентрация

маркера в пермеате $C_{перм.}$ прямо пропорциональна равновесной концентрации маркера в мембране $C_{мембр.}$:

$$C_{перм.} = -Const_1 \cdot C_{мембр.} + Const_2 \quad (4.3.1)$$

где значение $Const_1$ является углом наклона прямой для каждого давления, а $Const_2$ является функцией слагаемого уравнения, соответствующей прямой на [рисунка 4.3.4](#) и содержания красителя в разделяемой смеси. С ростом трансмембранного давления увеличивается угол наклона кривой и, таким образом, роль сорбции растворенного вещества материалом мембраны в процессе разделения. При этом, концентрация маркера в мембране $C_{мембр.}$ будет увеличиваться с ростом полярности органического растворителя, когда сорбция нейтрального маркера в гидрофобный полимер ПТМСП будет более предпочтительной, чем сорбция молекул растворителя. Например, содержание растворенного вещества в ПТМСП возрастает в 20 раз по сравнению с окружающим раствором в метаноле; тогда, как в пентаноле эффекта концентрирования маркера обнаружено не было. По-видимому, высоким значением сорбции маркера в полимере может быть также объяснен тот факт, что для метанола наблюдаются завышенные значения на графике сопряженности потоков спирта и маркера по сравнению с другими растворителями ([рисунок 4.3.3 а](#)).

4.3.3. Влияние природы растворенного вещества

Исследование влияние природы растворенного вещества (маркера, т.е. задерживаемого компонента смеси) на разделительные характеристики мембран на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров проводилось на примере сплошных мембран ПТМСП и с использованием бинарных растворов в этаноле шести маркеров различной природы, молекулярной массы и, соответственно, размера ([таблица 4.3.3](#)).

С целью определения влияния свойств растворенного вещества (маркера) на значения коэффициента задержания, был рассчитан коэффициент распределения выбранных маркеров в системе вода-октанол $\log K_{ow}$ (оценка гидрофобности/гидрофильности маркера), экспериментально измерен коэффициент распределения K (взаимодействия в тройной системе «этанол-растворенное вещество-ПТМСП»), а также оценены линейные размеры молекул маркеров в трех плоскостях. Как и ожидалось, максимальное сродство к гидрофобному материалу ПТМСП наблюдается для нейтральных маркеров Solvent Blue 35 и Oil Red; при этом более высокие значения сорбции Oil Red ($K=12,0$) по сравнению с меньшим по размеру веществом Solvent Blue 35

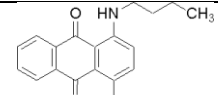
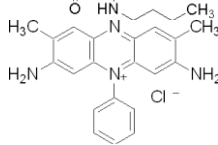
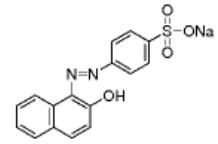
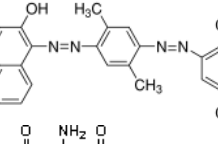
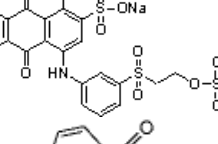
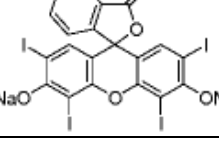
($K=11,3$) может быть объяснено более гидрофобной природой первого соединения ($\log K_{ow}=9,81$).

Такое поведение нейтральных растворенных веществ схоже с наблюдаемым ранее эффектом «блокирования» для ПТМСП в процессе газоразделения смеси низших углеводородов или первапорационном разделении водных растворов бутанолов [401,402]. Так, например, было показано, что селективность разделения реальной смеси бутан/метан возрастает в 6 раз по сравнению с идеальной селективностью [401], а в процессе первапорации селективность разделения напрямую соотносится с селективностью сорбции компонентов в ПТМСП [402]. Это объясняется тем, что большие по размерам молекулы (бутан или бутанол), чье сродство к ПТМСП выше, преимущественно сорбируются в элементах свободного объема ПТМСП и, таким образом, блокируют транспорт меньших по размеру молекул (метан или вода).

Интересным наблюдением является то, что катионный маркер Safranin O, который является наиболее гидрофильным из всех выбранных соединений ($\log K_{ow}=-1,35$), также концентрируется в полимере ПТМСП ($K=4,1$). В случае анионных маркеров термодинамически более выгодным является нахождение в окружающем растворе ($K<1$) по сравнению с сорбцией в полимер, что может быть связано с образования водородных связей. С учетом того, что значение диэлектрической постоянной этанола всего лишь в три раза ниже аналогичного параметра для воды, то, вероятней всего, следует также рассматривать и возможность частичной диссоциации ионных групп растворенных веществ. Отсутствие сорбции анионных соединений Remazol Brilliant Blue R и Erythrosin B ($K<0,1$) может быть также объяснено стерическими затруднениями, так как в литературе элементы свободного объема ПТМСП оцениваются на уровне 1 нм [353,365,403].

Как было предложено в работе [134], для определения влияния заряда использовались 3 растворенных вещества с одинаковой молекулярной массой (350 г/моль), но различной природы – нейтральный (Solvent Blue 35), анионный (Orange II) и катионный (Safranin O) (таблица 4.3.3.).

Таблица 4.3.3. Некоторые свойства исследованных растворенных веществ

| Название | ММ, г/моль | Тип | logK _{ow} ^{a)} | K | Структурная формула | Оценка размера молекулы, Å ^{б)} | | |
|--------------------------|------------|-------------|----------------------------------|------|---|--|------|-----|
| | | | | | | X | Y | Z |
| Solvent Blue 35 | 350 | нейтральный | 7,20 | 11,3 |  | 16,0 | 9,3 | 4,6 |
| Safranin O | 350 | катионный | -1,35 | 4,1 |  | 11,4 | 9,5 | 5,1 |
| Orange II | 350 | анионный | 0,56 | 0,5 |  | 14,4 | 7,1 | 2,9 |
| Oil Red | 408 | нейтральный | 9,81 | 12,7 |  | 15,6 | 7,4 | 7,1 |
| Remazol Brilliant Blue R | 626 | анионный | -1,85 | <0,1 |  | 13,5 | 11,5 | 8,1 |
| Erythrosin B | 879 | анионный | -0,05 | <0,1 |  | 10,7 | 8,9 | 6,0 |

Расчеты выполнены с помощью: ^{a)} KOWWIN v.1.68 (<http://www.epa.gov/opptintr/exposure/pubs/episuite.htm>), ^{б)} квантохимический полуэмпирический метод AM1 в программном пакете MOPAC (www.openmopac.net).

Как видно из [таблицы 4.3.4](#), наряду с отрицательными значениями коэффициента задержания нейтрального маркера Solvent Blue 35, коэффициент задержания катионного маркера Safranin O составляет порядка 59%, а для анионного Orange II данный показатель еще выше и составляет 86%. При этом, наблюдается рост значения коэффициента задержания с уменьшением значения коэффициента распределения K – эмпирический параметр, отражающий сродство маркера к полимеру мембраны в данном растворителе. Обратная связь коэффициента задержания R и коэффициента распределения K отмечалась ранее при анализе данных по задержанию растворов нейтрального маркера Solvent Blue 35 в различных растворителях (рисунок 4.3.4). Таким образом, взаимодействия в тройной системе «растворитель-растворенное вещество-мембрана» и, соответственно, распределение компонентов смеси (конкурентная сорбция) играют заметную роль в процессе наночистотного разделения.

Таблица 4.3.4. Влияние природы растворенного вещества (10 мг/л) на разделительные свойства ПТМСП (растворитель – этанол).

| Растворенное вещество (маркер) | K | Коэффициент задержания, % | | |
|--------------------------------|------|---------------------------|-----------|-----------|
| | | 10 атм. | 20 атм. | 30 атм. |
| Solvent Blue 35 | 11,3 | -11,5±2,0 | -16,2±2,0 | -17,1±2,0 |
| Safranin O | 4,1 | 58,5±2,0 | 58,6±2,0 | 59,0±2,0 |
| Orange II | 0,5 | 86,0±2,0 | 86,0±2,0 | 88,0±2,0 |
| Oil Red | 12,7 | 1,3±2,0 | -4,6±2,0 | -2,5±2,0 |
| Remazol Brilliant Blue R | <0,1 | 93,7±2,0 | 94,5±2,0 | 94,5±2,0 |
| Erythrosin B | <0,1 | 93,0±2,0 | 93,4±2,0 | 93,7±2,0 |

Наблюдаемое существенное различие в величинах коэффициентов задержания трех маркеров одинаковой молекулярной массы 350 г/моль - Solvent Blue 35, Safranin O и

Orange II - может быть также объяснено и с точки зрения влияния эффекта сольватации растворенного вещества. Как видно из [таблицы 4.3.3](#), длина молекул трех маркеров не превышает 16 Å, что сопоставимо с оценочными размерами элементов свободного объема ПТМСП в ненабухшем состоянии (5,12÷12,38 Å [\[404\]](#)). В то же время, сопоставление соединений Solvent Blue 35 и Orange II показывает, что размеры молекулы нейтрального вещества Solvent Blue 35 по всем трем осям X, Y и Z превышают аналогичные значения для анионного маркера Orange II. Так как в среде полярного растворителя (этанол) эффект сольватации будет большим для более гидрофильного вещества, то, следовательно, высокие значения коэффициента задержания Orange II ($R=86\div88\%$) могут быть объяснены увеличением эффективного сечения маркера в этаноле за счет образования сольватной оболочки.

Следует обратить внимание, что такой существенный разброс в значениях коэффициентов задержания растворенных веществ с близкими молекулярными массами ($R=-17\div88\%$) является уникальным для существующих мембран для нанофильтрации органических сред. Так, например, разница в значениях коэффициента задержания тех же трех маркеров в среде метанола не превышало 15% для каждого типа промышленной нанофильтрационной мембраны UTC-20, MPF-44, MPF-60, Desal-5, Desal-DK [\[134\]](#). Такая уникальность может быть связана с нанопористой природой полимера и рекордно высокой долей неотрелаксированного свободного объема ПТМСП, что проявляется в существенном влиянии природы растворенного вещества на его сродство к материалу мембраны ($K=0,5\div11,3$). При этом сравнительно высокие значения сорбции малых по размерам маркеров могут быть объяснены их сорбцией непосредственно в уже существующие элементы свободного объема с размером порядка 1 нм, а также высокой удельной площадью поверхности ПТМСП (от 550 м²/г [\[405\]](#)). Для сравнения, в работе [\[129\]](#) было показано, что для силиконового каучука ПДМС в среде метанола и *изо*-пропанола коэффициент распределения K растворенных веществ различной природы и молекулярной массы ($MM=314\div1017$ г/моль) не превышает 0,255 (селективный слой MPF-60 – силиконовый каучук [\[134\]](#)), другими словами, растворенное вещество преимущественно остается в растворе, а не концентрируется в мембране.

Таким образом, при нанофильтрационном разделении маркеров с относительно малыми молекулярными массами (350 г/моль) селективность сорбции растворенного вещества (сродство к материалу мембраны) играет определяющую роль в задержании данных компонентов смеси. С увеличением молекулярной массы растворенного вещества или эффекта сольватации, все больший вклад в общую селективность процесса

наночислительного разделения вносят стерические затруднения в ходе транспорта через мембрану. Это подтверждается тем, что несмотря на большее сродство Oil Red ($K=12,7$) к ПТМСП, значения коэффициента задержания большего по размеру нейтрального маркера Oil Red (408 г/моль) выше по сравнению с Solvent Blue 35 ($K=11,3$). В случае анионных маркеров, при переходе от Orange II (350 г/моль) к Remazol Brilliant Blue R (626 г/моль) и Erythrosin B (879 г/моль), коэффициент задержания возрастает до 93÷95%. При этом в отличие от нейтральных растворенных веществ, общей тенденцией для всех анионных и катионных соединений является отсутствие сопряженности потоков растворителя и растворенного вещества, так как значения коэффициентов задержания (транспорт красителя через мембрану) практически не зависит от прикладываемого давления.

4.3.4. Влияние структуры свободного объема

Исследование влияния структуры свободного объема на разделительные характеристики высокопроницаемых стеклообразных полимеров проводилось на примере сплошных мембран ПТМСП, ПМП и РИМ-1, и с использованием бинарных растворов в этаноле четырех маркеров: Solvent Blue 35, Safranin O, Orange II и Remazol Brilliant Blue R. Все три полимера являются гидрофобными материалами ($\sigma=17\div19,5 \text{ МПа}^{0,5}$) с высокой долей неотрелаксированного свободного объема, значение которой уменьшается в следующем ряду ПТМСП > ПМП > РИМ-1 [404]. В таблице 4.3.5, представлены результаты наночислительных и сорбционных измерений: значения коэффициентов задержания R трех маркеров с одинаковой молекулярной массой 350 г/моль (Solvent Blue 35, Safranin O, Orange II) и Remazol Brilliant Blue R с $MW=626$ г/моль, а также величины коэффициента распределения K маркера между полимерной мембраной и его раствором в этаноле и степень набухания SD мембраны в бинарном растворе маркера в этаноле.

Интересно отметить, что все изученные полимеры, обладающие различной химической природой (кремнийсодержащий дизамещенный полиацетилен ПТМСП, углеводородный дизамещенный полиацетилен ПМП и полибензодиоксан РИМ-1), продемонстрировали схожие тенденции в наночислительном поведении при разделении этанольных растворов трех соединений различной природы и одинаковой молекулярной массой (350 г/моль) – отрицательные коэффициенты задержания нейтрального Solvent Blue 35 и максимальные коэффициенты задержания для анионного Orange II. При этом для всех трех полимеров наблюдалась линейная зависимость значений

коэффициента задержания R от соответствующего коэффициента распределения K : ПТМСП ($R^2=0,9955$), ПМП ($R^2=0,9939$) и PIM-1 ($R^2=0,9692$).

Таблица 4.3.5. Коэффициенты задержания, коэффициенты распределения и степени набухания для сплошных мембран ПТМСП, ПМП и PIM-1 при нанофильтрации и сорбции бинарных растворов четырех маркеров в этаноле.

| Маркер/полимерная мембрана | | SD, % | K | R, % | | |
|----------------------------|-------|-------|------|-----------|-----------|-----------|
| | | | | 10 атм | 20 атм | 30 атм |
| Solvent Blue 35 | ПТМСП | 55±5 | 11,3 | -11,5±2,0 | -16,2±2,0 | -17,1±2,0 |
| | ПМП | 28±5 | 11,7 | -9,0±2,0 | -9,8±2,0 | -11,0±2,0 |
| | PIM-1 | 63±5 | 1107 | -3,6±2,0 | -3,7±2,0 | -4,2±2,0 |
| Safranin O | ПТМСП | 55±5 | 4,1 | 58,5±2,0 | 58,6±2,0 | 59,0±2,0 |
| | ПМП | 28±5 | 0,5 | 83,0±2,0 | 84,9±2,0 | 85,8±2,0 |
| | PIM-1 | 63±5 | 47,0 | 71,5±2,0 | 74,8±2,0 | 75,4±2,0 |
| Orange II | ПТМСП | 55±5 | 0,5 | 86,0±2,0 | 86,0±2,0 | 88,0±2,0 |
| | ПМП | 28±5 | <0,2 | 95,4±2,0 | 95,5±2,0 | 94,5±2,0 |
| | PIM-1 | 63±5 | 3,3 | 91,2±2,0 | 93,5±2,0 | 93,5±2,0 |
| Remazol Brilliant Blue R | ПТМСП | 55±5 | <0,1 | 93,7±2,0 | 94,5±2,0 | 94,5±2,0 |
| | ПМП | 28±5 | <0,1 | 97,9±2,0 | 97,9±2,0 | 97,1±2,0 |
| | PIM-1 | 63±5 | 5,1 | 97,8±2,0 | 97,8±2,0 | 97,8±2,0 |

Таким образом, можно заключить, что селективные свойства гидрофобных стеклообразных полимеров с высокой долей неотрелаксированного свободного объема в процессе нанофильтрационного разделения во многом определяются их сорбционным поведением по отношению к задерживаемому компоненту разделяемой органической среды.

Это качественное согласие имеет и существенные количественные различия. Так, неожиданный результат был получен для РИМ-1, для которого наблюдалось повышенное сродство ко всем изученным соединениям по сравнению с ПТМСП и ПМП, что особенно ярко проявилось в случае нейтрального маркера Solvent Blue 35, для которого коэффициент распределения K оказался равных 1107, что на два порядка больше, чем для ПТМСП и ПМП. Как видно из рисунка 4.3.5., в экспериментах по равновесной сорбции наблюдалось полное обесцвечивание контактирующего с мембраной РИМ-1 этанольного раствора Solvent Blue 35, который исходно был окрашен в синий цвет, а окраска пленки РИМ-1 в результате этого менялась с желтого на зеленый.

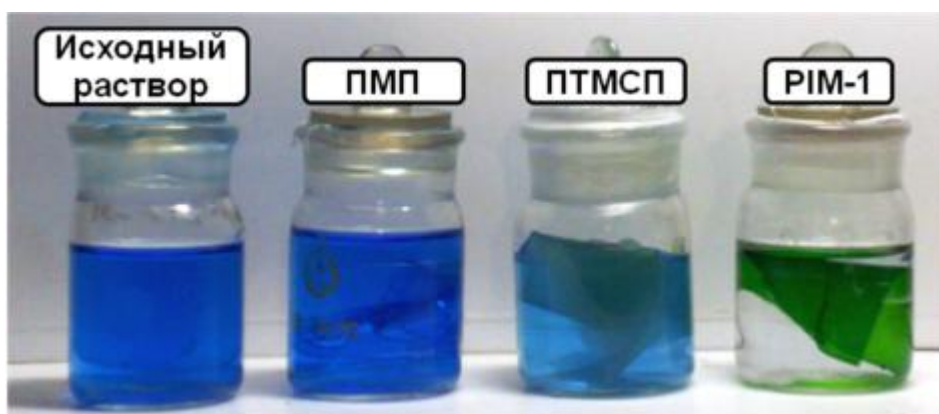


Рисунок 4.3.5. Сорбция этанольных растворов нейтрального красителя Solvent Blue 35 ПТМСП, ПМП и РИМ-1.

Схожие результаты по изменению цвета мембраны РИМ-1 также наблюдались и в ходе нанофильтрационного разделения этанольных растворов Solvent Blue 35 (рисунок 4.3.6). При этом, как видно из таблицы 4.3.5, РИМ-1 демонстрирует лучшие значения коэффициента задержания нейтрального маркера Solvent Blue 35 из всех трех полимеров.

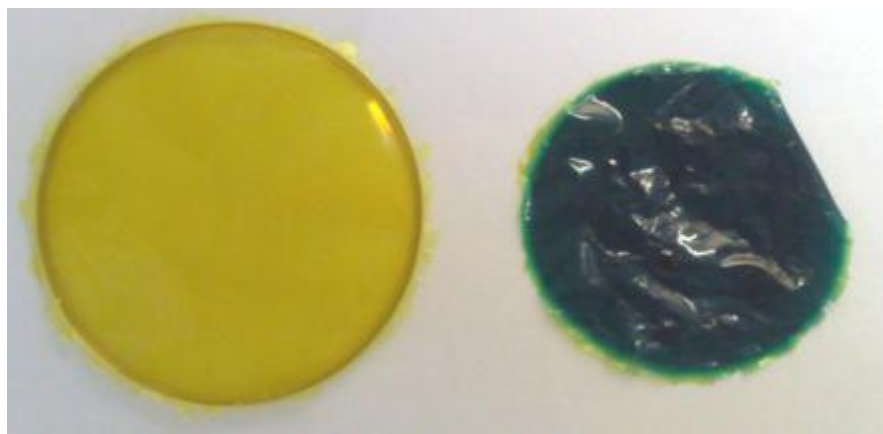


Рисунок 4.3.6. Мембрана PIM-1 до (слева) и после (справа) экспериментов по нанофильтрационному разделению этанольного раствора Solvent Blue 35.

Ввиду наличия повышенной доли элементов свободного объема на уровне 1 нм, высокопроницаемые стеклообразные полимеры ПТМСП, ПМП и PIM-1 могут быть также рассмотрены в качестве микропористых сорбентов. Так, например, размер элементов свободного объема для ПТМСП составляет порядка $5 \div 12 \text{ \AA}$ [404], что является одним порядком величины расчетных линейных размеров выбранных маркеров (таблица 4.3.3). Таким образом, нейтральный маркер ($V_{\text{расч}}=685 \text{ \AA}^3$) может быть локализован в элементах свободного объема полимера. Кроме того, как было показано ранее, степень набухания ПТМСП, ПМП и PIM-1 в среде этанола составляет 55 ± 5 , 28 ± 5 и 63 ± 5 , соответственно; при этом с увеличением степени набухания мембраны можно ожидать рост доли элементов свободного объема, в которых возможно размещение молекул растворенного вещества. Наряду с этим, высокие значения сорбции нейтрального соединения могут быть также объяснены тем, что сродство красителя к полимеру более предпочтительно (например, $|\delta_{\text{PIM-1}} - \delta_{\text{Solvent Blue 35}}|=4,2$), чем сродство растворитель-мембрана ($|\delta_{\text{PIM-1}} - \delta_{\text{EtOH}}|=6,2$).

С учетом того, что коэффициент распределения K нейтрального маркера в PIM-1 превышает на два порядка аналогичные показатели для анионных и катионных соединений (таблица 4.3.5), то полимерный материал PIM-1 может быть использован в качестве селективного сорбента нейтральных по своей природе веществ на фоне присутствия других соединений.

Наличие сильного сродства между нейтральным маркером Solvent Blue 35 и материалом мембраны PIM-1 подтверждается также и данными по зависимости коэффициента задержания от времени (рисунок 4.3.7). Как видно из рисунка, значения

коэффициента задержания нейтрального маркера для ПТМСП и ПМП практически сразу выходят на стационар; дальнейший разброс величин коэффициента задержания связан с тем, что на графике обобщены данные для давлений 10-30 атм. (ранее было показано, что задержание нейтрального вещества зависит от потока растворителя за счет эффекта сопряженности). Высокие значения коэффициента задержания Solvent Blue 35 (то есть низкие концентрации маркера в пермеате) в начале наночистратационного эксперимента и дальнейшее их падение во времени для РИМ-1 могут быть объяснены, в первую очередь, кинетикой сорбции, то есть накоплением растворенного вещества внутри мембраны за счет его сорбции материалом мембраны. В дальнейшем, при достижении равновесных значений сорбции, величины коэффициента задержания также выходили на стационарные значения.

Из представленных данных на [рисунке 4.3.7](#) была оценена сорбционная емкость РИМ-1 по отношению к Solvent Blue 35 и, соответственно, значение коэффициента распределения K данного вещества с учетом его концентрации в исходной смеси и толщины мембраны. Интересно отметить, что коэффициент распределения K , оцененный в условиях нестационарного режима фильтрации и лежащий в диапазоне $860 \div 1280$, находится в хорошем согласии с аналогичным показателем, полученным в экспериментах по равновесной сорбции ($K=1107$).

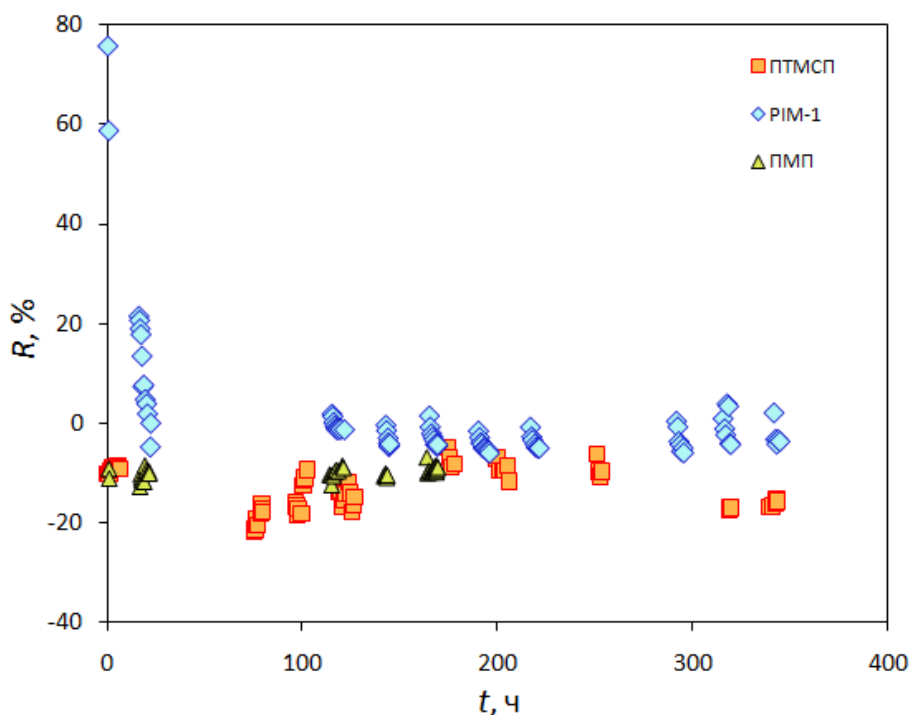


Рисунок 4.3.7. Изменение коэффициента задержания R маркера Solvent Blue 35 во времени для мембран ПТМСП, РИМ-1 и ПМП при давлениях 10, 20 и 30 атм.

Расчет объема молекул маркеров с молекулярной массой 350 г/моль с помощью метода МОРАС (www.openmorac.net) показал, что его изменение происходит в следующем порядке: Solvent Blue 35 (685 \AA^3) > Safranine O (552 \AA^3) > Orange II (297 \AA^3), что явно не согласуется с данными по коэффициентам задержания этих маркеров, которые изменяются в обратном порядке (таблица 4.3.5). Учет степени гидрофобности-гидрофильности маркера по параметру $\log K_{ow}$ (таблица 4.3.3) также не позволяет объяснить наблюдаемые тенденции по задержанию исследованных маркеров. Таким образом, полученные данные могут быть интерпретированы с помощью параметра растворимости δ . Так, на примере PIM-1 можно проиллюстрировать падение сродства красителя к материалу мембраны в следующем ряду: Solvent Blue 35 ($K=1107$; $|\delta_{PIM-1}-\delta_{solute}|=4,2$) > Safranine O ($K=47,0$; $|\delta_{PIM-1}-\delta_{solute}|=6,1$) > Orange II ($K=3,3$; $|\delta_{PIM-1}-\delta_{solute}|=9,7$).

Наибольшие значения коэффициента задержания маркеров Safranine O и Orange II были получены для мембранного материала ПМП (таблица 4.3.5). С учетом близости размеров элементов свободного объема ПТМСП, ПМП и PIM-1 в исходном состоянии (см. $d_{\text{мал}}$ и $d_{\text{бол}}$ в таблице 4.3.6), более высокие значения коэффициентов задержания анионного и катионного красителей могут быть объяснены наименьшей степенью набухания SD ПМП в среде этанол. В отличие от нейтрального красителя, в данном случае влияние сопряженности потоков менее выражено, так как коэффициент проницаемости уменьшается в ряду ПТМСП ($3,0 \cdot 10^{-6} \text{ кг} \cdot \text{м} / \text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}$) > ПМП ($1,1 \cdot 10^{-6} \text{ кг} \cdot \text{м} / \text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}$) > PIM-1 ($0,9 \cdot 10^{-6} \text{ кг} \cdot \text{м} / \text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}$), а задерживающая способность, например, по маркеру Safranine O при перепаде давления 20 атм. в другом порядке: ПМП (84,9 %) > PIM-1 (74,8 %) > ПТМСП (58,6 %). При этом заметные различия в доле свободного объема (таблицы 4.1.1 и 4.3.6) не приводят к существенным отклонениям в коэффициенте задержания маркеров Safranine O и Orange II. Таким образом, это позволяет говорить о том, что для гидрофобных высокопроницаемых стеклообразных полимеров селективность выделения малых по размерам анионных и катионных красителей определяется, в первую очередь, размерностью элементов свободного объема и степенью набухания в соответствующем растворителе, а не общей долей свободного объема (нанопористостью) полимера.

В случае более крупного анионного маркера Remazol Brilliant Blue R (626 г/моль; $V_{\text{расч}}=1258 \text{ \AA}^3$) ПТМСП, ПМП и PIM-1 продемонстрировали схожие значения коэффициентов задержания на уровне 95÷98%, несмотря все обсужденные ранее

различия в химической природе и структуре свободного объема. Таким образом, можно предположить, что, задержание более крупных растворенных веществ мембранами на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров определяется, прежде всего, ситовым эффектом.

Таблица 4.3.6. Оценка свободного объема ПТМСП, ПМП и РИМ-1, данные по степени набухания в этаноле.

| Полимер | Оценка свободного объема [404] | | | SD, % |
|---------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------|
| | Доля свободного объема, % | $d_{\text{мал.}}, \text{Å}$ | $d_{\text{бол.}}, \text{Å}$ | |
| ПТМСП | 34 | 5,12 | 12,38 | 55±5 |
| ПМП | 28 | 6,23 | 11,58 | 28±5 |
| РИМ-1 | 15 | 5,81 | 10,6 | 63±5 |

4.3.5. Влияние свойств поверхности мембран

Поверхность мембраны и ее свойства играют важную роль в эффективном функционировании мембраны в конкретном разделительном процессе. В обзоре [406] для различных мембранных процессов рассматриваются основные методы модификации мембран с целью улучшения их разделительных характеристик. Перспективным подходом по улучшению мембранных свойств полимерных материалов является их обработка в плазме, которая позволяет проводить модификацию тонкого приповерхностного слоя мембраны, изменяя адсорбционные и транспортные параметры мембраны, при сохранении в целом механических и физико-химические свойства исходного материала [406-408]. Стоит отметить, что при плазменной обработке химический состав поверхности мембраны (например, образование азот- и кислородсодержащих групп) может варьироваться с помощью подбора рабочей атмосферы и параметров плазменной обработки [406,409].

В работе [410] было показано, что модификация нанофильтрационных мембран из поли(винилиденфторид)а в высокочастотном разряде в атмосфере аргона или аммиака приводила к улучшению производительности по воде более чем в 2 раза с одновременным увеличением задержания катионного красителя Methylene Blue (ММ=320 г моль) с 40% до 100%. Позднее было показано [411], что схожая модификация мембран из

полиэфирэфиркетона приводит к увеличению селективности только для нейтрального красителя, в то время как для полярных красителей той же молекулярной массы отмечалось ухудшение разделительных свойств мембран. Следует отметить, что схожая закономерность была получена и для неводных сред для ПДМС мембран, когда наблюдалось удерживание нейтрального Disperse Red 1 (ММ=314 г/моль), в то время как значения коэффициента задержания катионного Methylene Blue (ММ=374 г/моль) и анионного Methyl Orange (ММ=327 г/моль) наоборот снижались [412]. При этом было показано, что варьирование атмосферы в процессе плазменной обработки (Ar, Ar+H₂ или Ar+O₂) позволяет в некотором роде контролировать степени гидрофилизации поверхности за счет образования новых функциональных групп (угол смачивания конечной мембраны варьировался от 71 до 85°). При этом изменение коэффициента задержания красителей и падение проницаемости растворителей (метанол, изопропанол, диэтиловый эфир) интерпретировалось с точки зрения уменьшения их сродства к модифицированному слою мембраны и протеканию дополнительной сшивки ПДМС в модифицированном слое [412].

В рамках данной работы была проведена модификация одной стороны сплошных мембран ПТМСП в разряде постоянного тока на аноде в атмосфере воздуха, что сопровождалось существенной гидрофилизацией модифицированной поверхности мембраны из гидрофобного полимера ПТМСП (таблица 4.3.7) – угол смачивания по воде уменьшился с 80 до 20 град., а поверхностная энергия γ увеличилась, как минимум, в 3 раза. При этом в процессе плазменной обработки модифицированная поверхность ПТМСП приобретает частичный отрицательный заряд и характеризуется плотностью поверхностного заряда σ на уровне -5.2 нКл/см². Важно отметить, что эффект гидрофилизации поверхности ПТМСП сохраняется в процессе нанопольтрационных экспериментов и при хранении на воздухе в течение длительного времени.

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), воздействие плазмы приводит к изменениям химического состава поверхностного слоя ПТМСП (таблица 4.3.8). В частности, на поверхности появляются кислородсодержащие группы, что также соответствует данным по модификации ПДМС, когда суммарное содержание групп углерод-кислород увеличивалось до 44,85% [412]. Как видно из рисунок 4.3.8, спектр Si_{2p} для исходного ПТМСП состоит из пика с энергией связи 99 эВ, соответствующий связи Si–C; тогда как после обработки появляется новый пик с энергией 102,5 эВ, соответствующий связи Si–O. Появление новых связей было также

подтверждено спектрами O_{1s} , которые показали наличие связи кислорода с углеродом (пик 531 эВ) и кремнием (пик 532,6 эВ).

Таблица 4.3.7. Влияние плазменной модификации на некоторые свойства модифицированной поверхности ПТМСП: краевые углы смачивания θ , работа адгезии W_a и поверхностная энергия γ .

| ПТМСП | θ , град. | | W_a , мДж/м ² | | γ , мДж/м ² | | |
|--|------------------|----------|----------------------------|----------|-------------------------------|------------|------------|
| | Вода | Глицерин | Вода | Глицерин | γ | γ^p | γ^d |
| Исходный образец | 88 | 80 | 75,3 | 74,4 | 21,9 | 8,1 | 13,8 |
| После модификации | 20 | 14 | 141,2 | 124,9 | 68,6 | 50,3 | 18,3 |
| После модификации (хранение 30 суток) | 32 | 24 | 134,5 | 121,3 | 62,2 | 41,9 | 20,3 |

Таблица 4.3.8. Элементный состав поверхностного слоя мембраны ПТМСП до и после модификации в разряде постоянного тока на аноде.

| ПТМСП | Атомные концентрации, % | | |
|-------------------|-------------------------|------|------|
| | C | O | Si |
| Исходный образец | 89,0 | - | 11,0 |
| После модификации | 49,5 | 42,5 | 8,0 |

Как видно из данных по коэффициенту проницаемости ряда спиртов и ацетона (рисунок 4.3.9 а), плазменная модификация поверхности приводит к снижению транспортных характеристик мембран на основе ПТМСП по сравнению с исходной мембраной в том случае, когда модифицированный слой мембраны обращен к исходному раствору (входящий поток или сторона высокого давления). При этом модифицированная мембрана является композиционной по своей структуре – модифицированный приповерхностный слой и основной слой со свойствами исходного ПТМСП. Если

предположить, что уменьшение потока растворителя связано с частичным схлопыванием нанопористой структуры полимера и/или сшивкой макроцепей ПТМСП в модифицированном слое, то при изменении ориентации мембраны модифицированным слоем к пермеату (выходящий поток или сторона низкого давления) проницаемость органического растворителя должна практически не измениться с учетом того, что общее сопротивление мембраны является суммой сопротивлений каждого слоя. В то же самое время, изменение ориентации модифицированного слоя к пермеату приводит к восстановлению транспортных характеристик мембраны до исходных значений (рисунок 4.3.9 а).

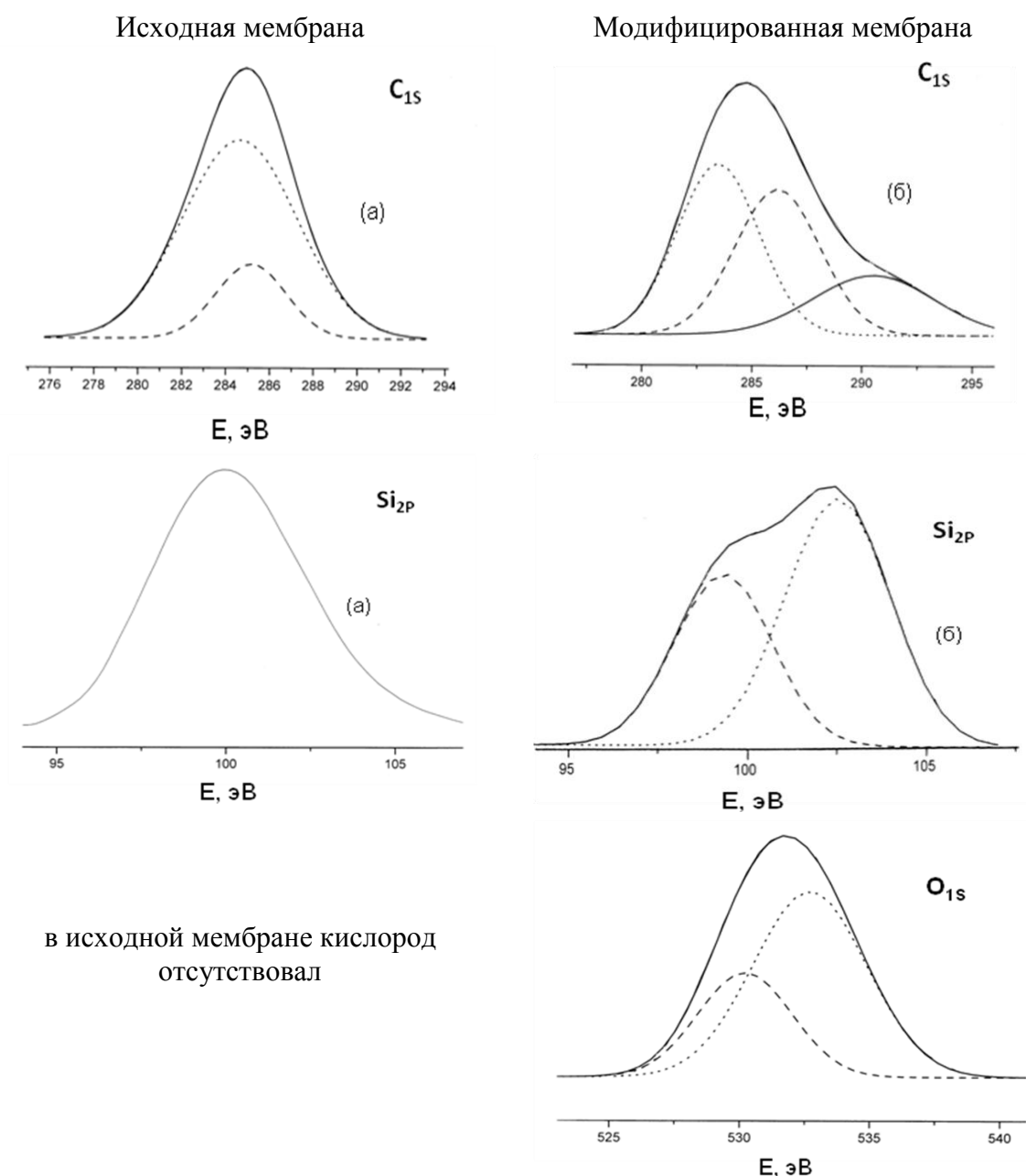


Рисунок 4.3.8. Спектры C_{1s}, Si_{2p} и O_{1s} для исходной и модифицированной в плазме ПТМСП-мембран

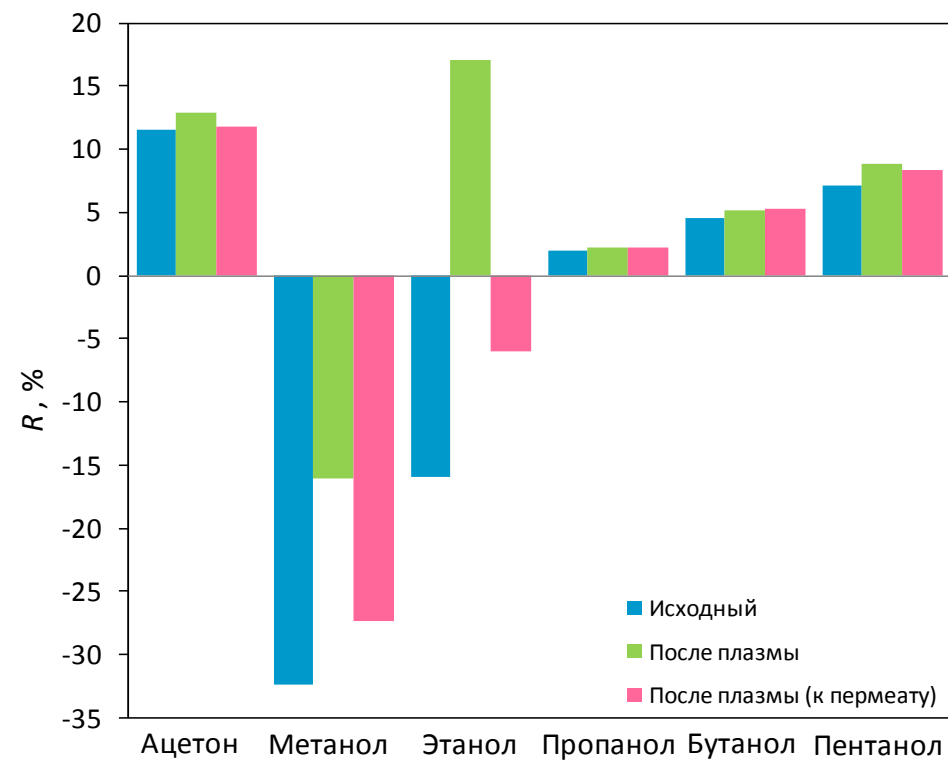
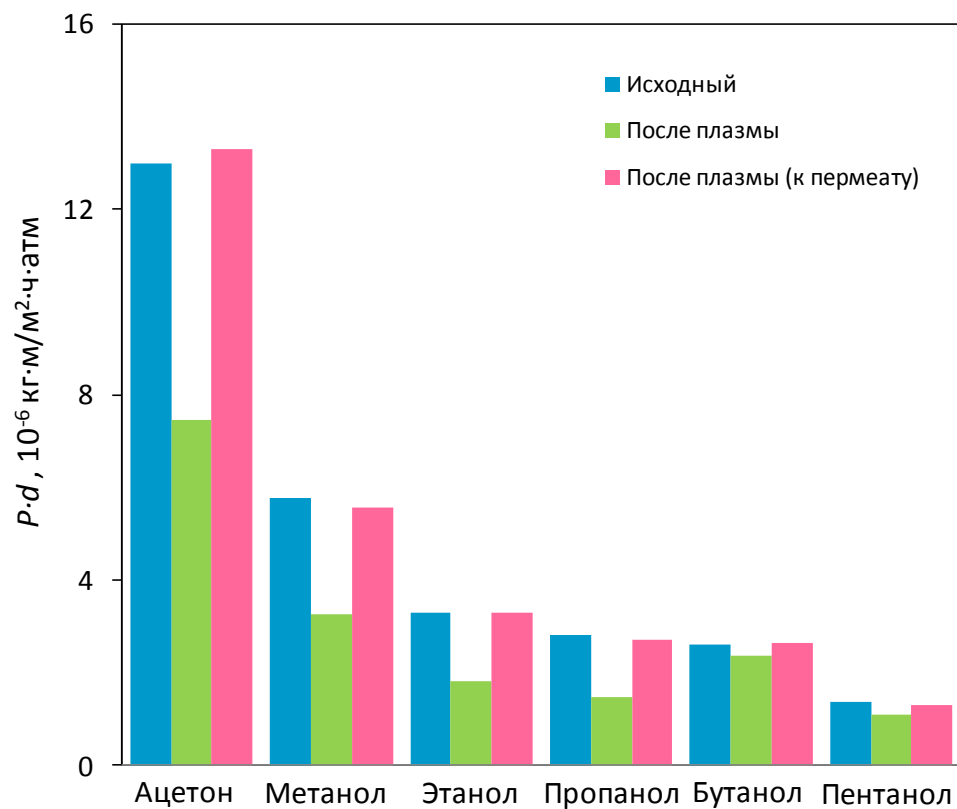


Рисунок 4.3.9. Коэффициент проницаемости (а) и коэффициент задержания растворенного вещества Solvent Blue 35 (б) для исходных и для двух положений односторонне модифицированных ПТМСП мембран: модифицированная сторона обращена либо к исходной смеси, либо к пермеату.

В результате можно сделать предположение о том, что плазменная обработка поверхности ПТМСП приводит к изменению сродства органического растворителя к поверхности мембраны, а возможные структурные изменения практически не оказывают влияния на нанофильтрационные свойства мембран на основе ПТМСП. Данное заключение может быть подтверждено наличием явно выраженного эффекта сопряжения потоков нейтрального вещества Solvent Blue 35 и используемых органических растворителей независимо от наличия модификации поверхности и ориентации данной мембраны в фильтрационной ячейке (рисунок 4.3.10).

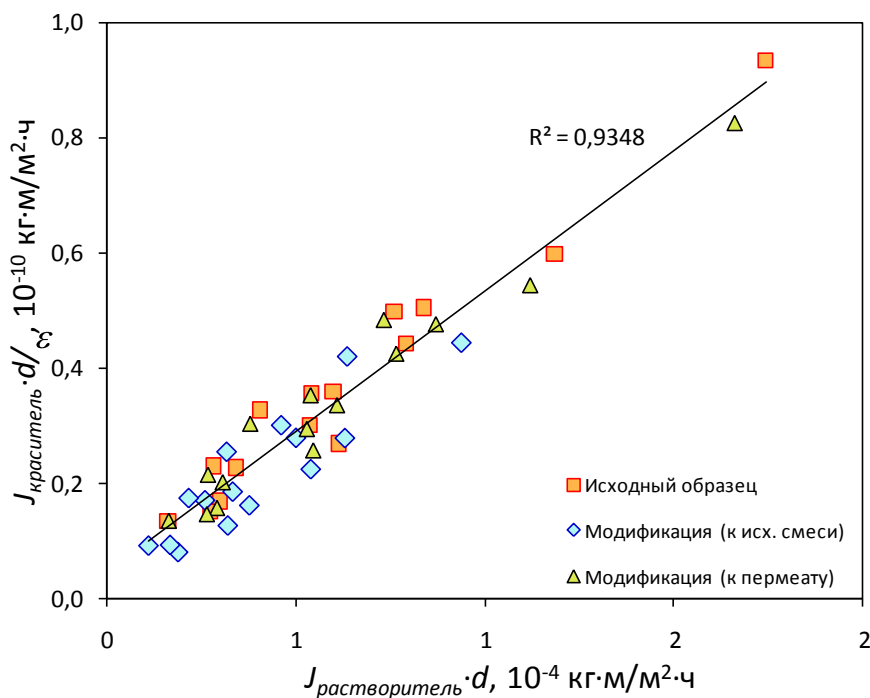


Рисунок 4.3.10. Соотношение потока растворителя и растворенного вещества Solvent Blue 35 в ПТМСП при давлениях 10, 20 и 30 атм. в зависимости от типа мембраны (исходная или после модификации) и ориентации модифицированной поверхности (к исходной смеси или пермеату)

Как видно из [таблицы 4.3.8](#), влияние модификации поверхности и ориентации модифицированных мембран ПТМСП практически не оказывает выраженный эффект на коэффициент задержания анионных и катионных маркеров (Safranine O, Orange II и Remazol Brilliant Blue R) несмотря на то, что в результате модификации поверхность ПТМСП приобретает частичный отрицательный заряд и характеризуется плотностью поверхностного заряда $-5.2 \text{ нКл}/\text{см}^2$.

Таблица 4.3.9. Коэффициент задержания катионного (Safranin O) и анионных (Orange II, Remazol Brilliant Blue R) маркеров мембранами ПТМСП до и после плазменной модификации в разряде постоянного тока на аноде.

| | Коэффициент задержания, % | | |
|---|---------------------------|-----------|--------------------------|
| | Safranin O | Orange II | Remazol Brilliant Blue R |
| Исходный образец | 59±2 | 86±2 | 95±2 |
| После модификации (ориентация к исходной смеси) | 57±2 | 89±2 | 97±2 |
| После модификации (ориентация к пермеату) | 60±2 | 87±2 | 95±2 |

На основании полученных данных можно сделать предположение о том, что существенным отличием нанофильтрации органических сред от водной нанофильтрации является слабый эффект электростатического взаимодействия между поверхностью мембраны и растворенным веществом на значение его коэффициента задержания мембраной. Так, наличие частичного отрицательного заряда на поверхности мембраны приводит к незначительному росту коэффициента задержания анионных маркеров модифицированными мембранами ПТМСП и к некоторому снижению коэффициента задержания катионного маркера (см. Safranin O в таблице 4.3.9).

4.4. Мембраны на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров, устойчивые в условиях процесса гидроформирования

Как отмечалось ранее в литературном обзоре, в современной химической промышленности стадия разделения, выделения, очистки и рециркуляции целевых продуктов и растворителей является одной из наиболее трудных и затратных стадий всего технологического цикла. В нефтехимическом и органическом синтезе в качестве катализаторов для проведения процессов гомогенного катализа широко используются дорогостоящие комплексы на основе переходных металлов (платина, рутений, палладий и т.п.). При этом отделение катализатора от конечных продуктов предполагает отгонку и

часто сопровождается его частичной или полной дезактивацией. Самым крупномасштабным применением гомогенного металлоорганического катализа является гидроформилирование олефинового сырья (оксосинтез) - процесс, позволяющий получать свыше 50 наименований товарной продукции. При этом коммерческая значимость оксосинтеза основана, главным образом, на спиртах C_3-C_{19} , которые являются сырьем для производства пластификаторов для ПВХ, моющих средств, синтетических смазочных масел, фармацевтических препаратов и другой продукции. Суммарная общемировая мощность по производству альдегидов и спиртов превышает 7 млн. тонн/год.

Мембранные методы разделения жидких сред обладают существенными достоинствами по сравнению с традиционными методами (дистилляция и др.) за счет отсутствия фазовых переходов, меньших массогабаритных характеристик, простоты оборудования и варьирования масштабов производства. Перспективным классом мембранных материалов являются высокопроницаемые полимерные стекла, которые представляют собой нанопористые материалы. В то же самое время, существенным ограничением в выборе мембранных материалов является их устойчивость в среде органических растворителей. Для успешной и эффективной реализации процесса разделения жидких сред используемые мембраны должны обладать механической и химической стабильностью в условиях эксплуатации (например, в присутствии спиртов, альдегидов, углеводов).

Гидрофобная природа поликремнийуглеводорода ПТМСП обуславливает его устойчивость к ряду полярных растворителей, таких как спирты, альдегиды и кетоны, что делает его перспективным материалом для использования в процессах разделения различных смесей, содержащих эти компоненты. Однако, для разделения ряда важных промышленных объектов необходима высокая устойчивость мембранного материала к углеводородам различных классов. Для решения этой проблемы предлагались различные подходы, включающие регулирование микроструктуры ПТМСП на стадии синтеза с использованием каталитических систем различной стереорегулирующей способности [10,325], синтез блок-сополимеров [371], получение на основе ПТМСП шитых полимерных мембран [312,313,315,316], а также введение в полимер различных функциональных групп, например, в результате его бромирования [413].

В качестве одного из перспективных способов получения мембранного материала, обладающего устойчивостью к органическим компонентам, может рассматриваться введение в полиацетилен фторсодержащих групп. В частности, на

основе фторсодержащих 1,2-дизамещенных ацетиленов и ТМСП были впервые получены сополимеры, сочетающие характерные для ПТМСП высокие параметры газо- и паропроницаемости с устойчивостью к алифатическим углеводородам C₇–C₁₂ [376]. Поэтому в рамках данной работы были изучены физико-химические и мембранные свойства систематического ряда сополимеров 1-триметилсилил-1-пропина (ТМСП) и 1-(3,3,3-трифторпропилдиметилсилил)-1-пропина (ТФПС) с различным содержанием фтора.

Для интерпретации полученных данных была изучена плотность и свободный объем для всех исследуемых полимеров. В результате измерений были получены значения свободного объёма полимеров, доступного для этанола (таблица 4.4.1). Как и ожидалось, по мере увеличения содержания звеньев ТФСП с 0 до 46 мол.% наблюдалось увеличение как геометрической, так и пикнометрической плотностей полимерного материала. При этом, доля доступного свободного объёма снижалась с 30,4 до 19,1 % по мере возрастания доли ТФСП звеньев.

Таблица 4.4.1. Геометрическая ($\rho_{m,1}$), пикнометрическая ($\rho_{m,2}$) плотности и доступный свободный объём сополимеров ТМСП-со-ТФПС.

| % ТФПС (мол.) | $\rho_{m,1}$, г/см ³ | $\rho_{m,2}$, г/см ³ | FAV, % |
|---------------|----------------------------------|----------------------------------|--------|
| 0 | 0,72 | 1,04 | 30,4 |
| 3 | 0,70 | 1,01 | 30,2 |
| 6 | 0,73 | 1,04 | 29,7 |
| 13 | 0,77 | 1,06 | 27,5 |
| 18 | 0,79 | 1,07 | 25,9 |
| 20 | 0,80 | 1,07 | 24,7 |
| 23 | 0,82 | 1,09 | 24,8 |
| 41 | 0,89 | 1,13 | 21,1 |
| 46 | 0,92 | 1,14 | 19,1 |

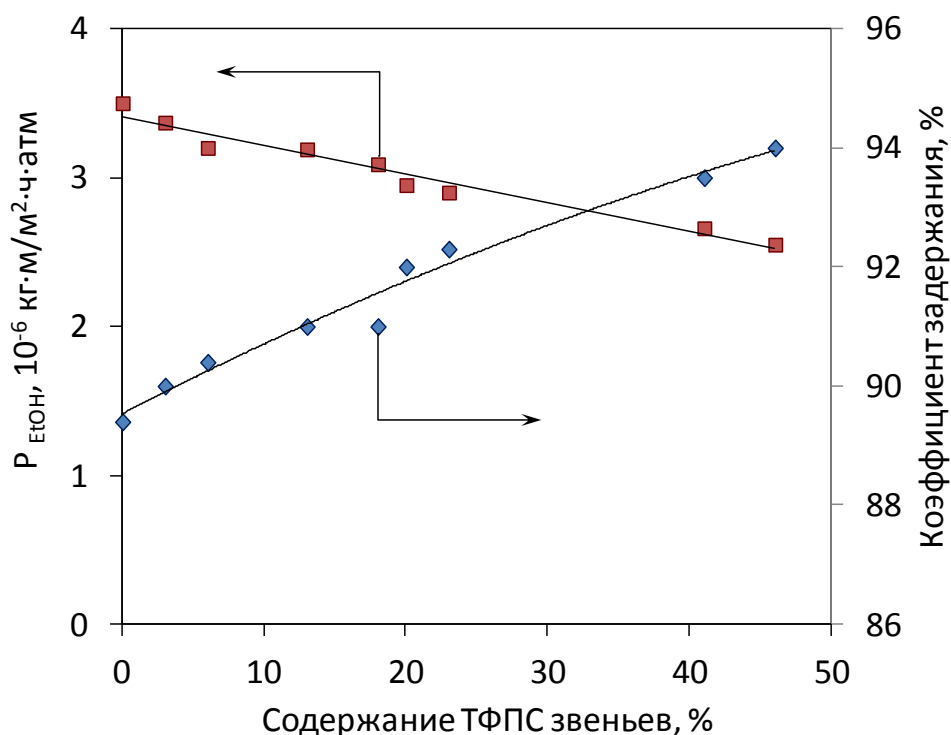
Для эффективной интеграции блока мембранного разделения с реактором, мембранный материал должен быть стабилен в присутствии как конечного продукта (альдегид), так и субстрата (олефин). Так, после завершения реакции, гомогенный катализатор, растворенный в конечном продукте (альдегид), задерживается

наночелювтрационной мембраной и, следовательно, остается в растворе над мембраной (ретентат). Для разбавления концентрата и количественного переноса дорогостоящего гомогенного катализатора на основе переходного металла из блока разделения в реакторный блок целесообразно использование в качестве разбавителя субстрат (олефин). Применение инертных разбавителей (например, спирты), в которых мембранный материал стабилен, сопряжен со снижением эффективности протекания реакции гидроформилирования и увеличением удельных массогабаритных характеристик на единицу конечной продукции. В таблице 4.4.2 приведены данные по устойчивости в растворителях класса альдегида и олефины сополимеров ТМСП-со-ТФПС. Как можно видеть, мембранные материалы с содержанием ТФПС звеньев 41 и 46 мол.% демонстрируют стабильность как в присутствии альдегидов, так и в среде олефинов, что делает перспективным использование данных материалов для выделения гомогенных катализаторов в процессе гидроформилирования.

Таблица 4.4.2. Данные по устойчивости в растворителях сополимеров ТМСП-со-ТФПС («+» – устойчив, «-» – неустойчив).

| Доля ТФПС звеньев, % | Доступный свободный объем, % | Альдегиды | | | | | | | | α -Олефины | | | | |
|----------------------|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|-------------------|----------------|----------------|-----------------|---|
| | | C ₄ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C ₈ | C ₉ | C ₁₀ | C ₆ | C ₇ | C ₈ | C ₉ | C ₁₀ | |
| 0 | 30,4 | + | + | + | + | + | + | + | + | - | - | - | - | - |
| 3 | 30,2 | + | + | + | + | + | + | + | + | - | - | - | - | - |
| 6 | 29,7 | + | + | + | + | + | + | - | - | - | - | - | - | - |
| 13 | 27,5 | + | + | + | + | + | + | - | - | - | - | - | - | - |
| 18 | 25,9 | + | + | + | + | + | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 20 | 24,7 | + | + | + | + | + | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 23 | 24,8 | + | + | + | + | + | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 41 | 21,1 | + | + | + | + | + | - | - | + | + | + | + | + | + |
| 46 | 19,1 | + | + | + | + | + | - | - | + | + | + | + | + | + |

В рамках данной работы были исследованы наночистратционные свойства мембран на основе сополимеров ТМСП-со-ТФПС. Были проведены эксперименты по фильтрации этанола, а также раствора анионного маркера Orange II (350 г/моль) в этаноле с концентрацией 10 мг/л. Как можно видеть из [рисунка 4.4.1](#), по мере увеличения содержания ТФПС звеньев наблюдалось снижение транспорта этанола через мембрану, сопровождающееся ростом значений коэффициента задержания анионного маркера Orange II с 89 до 94%.



[Рисунок 4.4.1](#). Коэффициенты проницаемости этанола и коэффициент задержания маркера Orange II (350 г/моль) для образцов сополимеров ТМСП-со-ТФПС различного состава.

Уменьшение проницаемости мембран по этанолу по мере увеличения содержания ТФПС звеньев, может быть связано сразу с несколькими факторами: уменьшение доли свободного объёма, снижение степени набухания и уменьшение сорбции. Для исследования влияния степени набухания и сорбции на проницаемость мембран были измерены сорбция и степень набухания исследуемых образцов в этаноле. Установлено, что и степень набухания и сорбция снижаются по мере увеличения доли ТФПС звеньев в исследуемых образцах ([рисунки 4.4.2](#)).

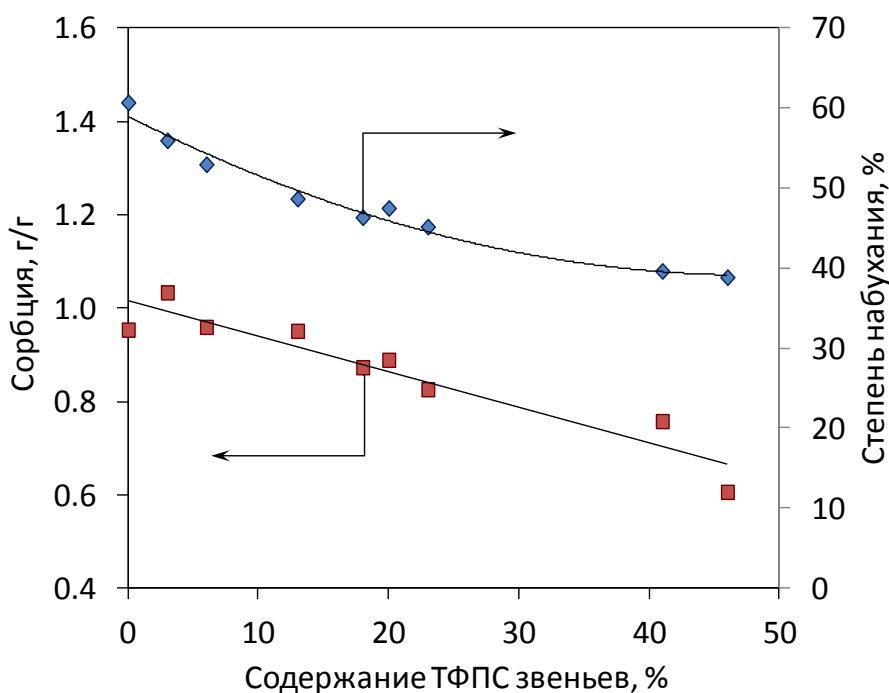


Рисунок 4.4.2. Сорбция и набухание сополимеров ТМСП-со-ТФПС.

Таким образом, при увеличении содержания фтор звеньев уменьшается доля свободного объёма полимеров, этанол меньше сорбируется мембраной и происходит снижение степени набухания полимера. Всё это в результате приводит к более плотной структуре мембран, обеспечивая более высокие значения коэффициента задержания маркера при меньшей проницаемости по этанолу.

4.5. Практическое применение отрицательных значений коэффициента задержания для фракционирования растворенных соединений

В рамках данной работы было предложено практическое применение отрицательных значений коэффициента задержания с целью одностадийного фракционирования растворенных соединений. Так, если первое растворенное соединение селективно задерживается мембраной, предпочтительно с коэффициентом задержания 95% и выше, то в случае реализации отрицательного значения коэффициента задержания второго растворенного соединения может быть осуществлено их фракционирование посредством одностадийной фильтрации 3-х компонентной смеси через наночастиционную мембрану.

Для демонстрации данного принципа были выбраны две пары нейтрального и анионного маркеров: 1) Solvent Blue 35 (350 г/моль) и Orange II (350 г/моль), и 2) Oil Red O (408 г/моль) и Remazol Brilliant Blue R (626 г/моль). В качестве мембран

использовались сплошные мембраны из двух высокопроницаемых стеклообразных полимеров - ПТМСП и ПМП. На [рисунке 4.5.1](#) представлено изменение концентрации соответствующих пар красителей в исходной смеси и пермеате в зависимости от доли отфильтрованного раствора. Как можно видеть, в процессе фильтрации наблюдается концентрирование анионного маркера Orange II и Remazol Brilliant Blue R, соответственно. Так, при 80% отборе исходного раствора концентрация Orange II и Remazol Brilliant Blue R увеличилась, соответственно, примерно на 400% и 550%.

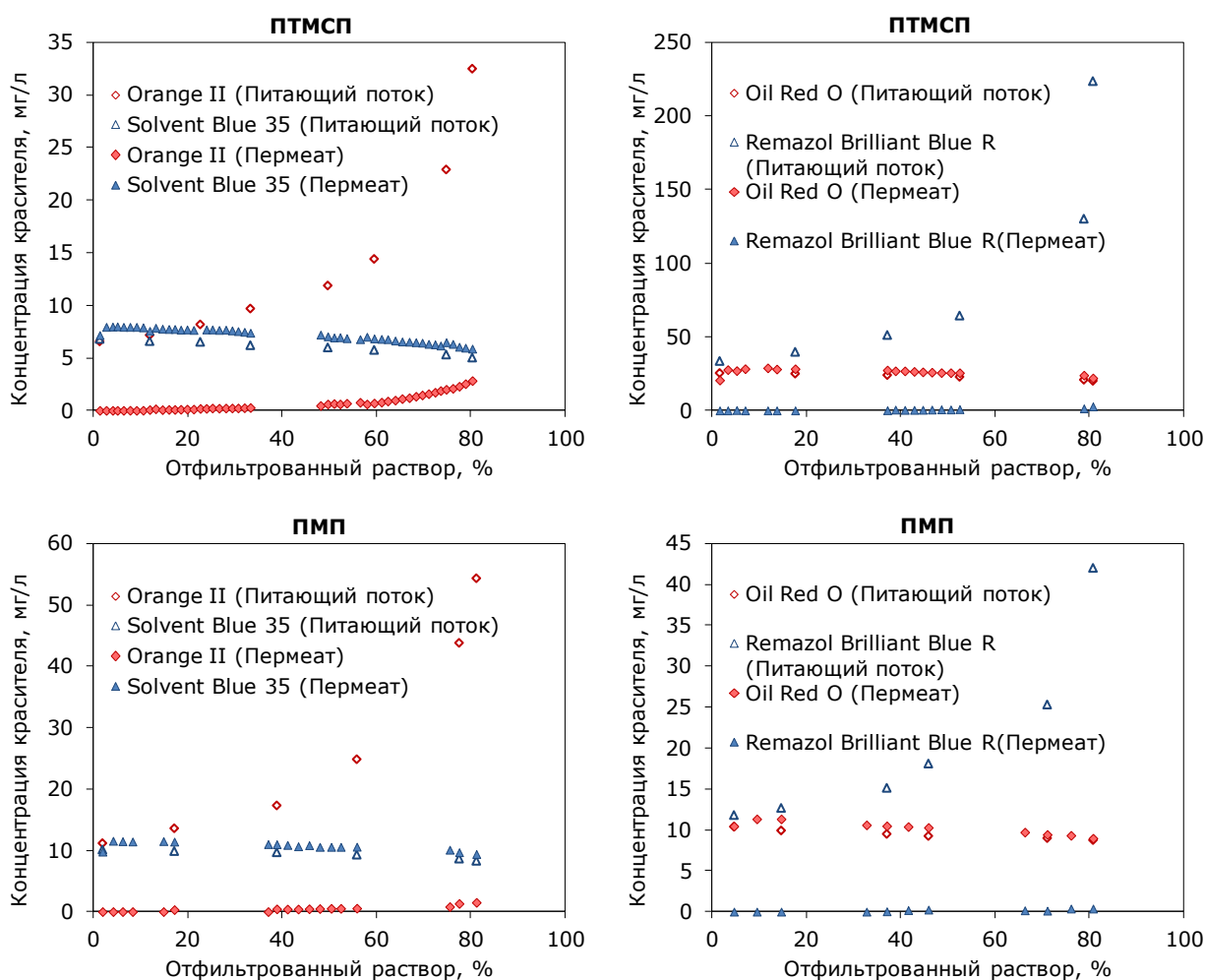


Рисунок 4.5.1. Зависимость концентраций маркеров в питающем растворе и пермеате от доли проникшего через мембрану пермеата для ПТМСП и ПМП мембран.

Как можно видеть на [рисунке 4.5.2](#), мембраны ПТМСП и ПМП демонстрируют достаточно стабильные разделительные характеристики при доле проникшего через мембрану пермеата до 80%, несмотря на значительное концентрирование анионного маркера в исходной смеси. При этом для обоих нейтральных маркеров и использованных мембран значение коэффициента задержания было на уровне -20%. Интересно отметить,

что промышленные гидрофильные и гидрофобные наночистотные мембраны UTC-20, MPF-44, MPF-60, MPF-50, Desal-5 и Desal-DK не продемонстрировали значительной разницы в коэффициентах задержания Orange II и Solvent Blue 35 в среде метанола [134]. Так, коэффициент задержания для данных соединений варьировался в диапазонах 28-85% и 31-94%, соответственно; при этом для каждой мембраны отличие в задержании не превышало 15%.

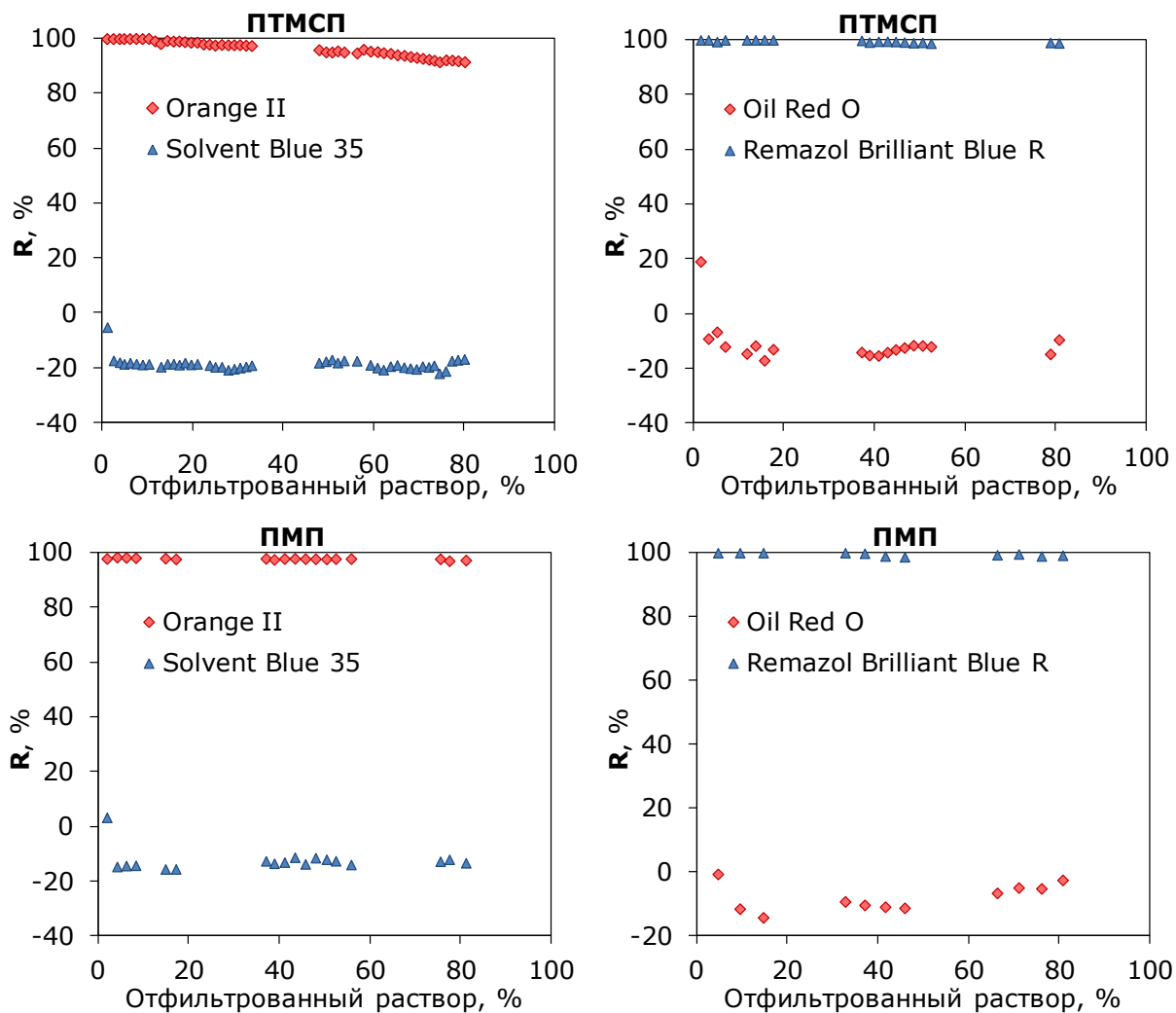


Рисунок 4.5.2. Зависимость коэффициента задержания растворенных соединений для ПТМСР и ПМП мембран.

Так как полученные результаты хорошо согласуются с данными по задержанию индивидуальных маркеров, то можно заключить о незначительном влиянии присутствия растворенного вещества на задержание другого соединения. Важно отметить, что путем контроля степени отбора исходного раствора, возможно варьирование соотношения анионного и нейтрального маркеров в пермеате от 1:12 до 1:350, позволяя получать один

из компонентов требуемой чистоты. Таким образом, в рамках данной работы был впервые предложен одностадийный способ фракционирования растворённых веществ путем фильтрации через мембраны на основе ПТМСП и ПМП, когда для одного из растворенных компонентов наблюдается отрицательное значение коэффициента задержания, а второй компонент селективно задерживается мембраной.

4.6. Регенерация абсорбентов углекислого газа в мембранном контакторе газ-жидкость высокого давления

Для изучения процесса регенерации абсорбентов углекислого газа в мембранном контакторе высокого давления использовались сплошные мембраны на основе ПТМСП, ПТМГП и ПМП, а также композиционные мембраны с тонким слоем ПТМСП. В данном разделе рассмотрены только результаты исследования сплошных мембран, а композиционные мембраны будут рассмотрены в разделе 4.7. В качестве абсорбционных жидкостей были выбраны коммерчески доступные абсорбенты физического и химического типа для очистки газовых смесей от кислых компонентов (таблица 3.1.3) – моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), N-метилдиэтаноламин (МДЭА), 2-амино-2-метил-1-пропанол (АМП), 2-диэтиламиноэтанол (ДЭАЭ), 2-(2-аминоэтиламино)этанол (АЭАЭ), пиперазин (ПП), Genosorb 300 и Genosorb 1753 (диметиловые эфиры полэтиленгликоля), пропиленкарбонат (ПК).

Как отмечалось ранее, процесс регенерации абсорбента может быть реализован путем снижения парциального давления углекислого газа над жидкостью и снижением растворимости газа в абсорбенте за счет повышения температуры. Перспективность применения мембран связано с возможностью реализации разделения фаз газ и жидкость при одновременном перепаде давления на мембране. Таким образом, для обеспечения успешной долгосрочной эксплуатации мембранного десорбера высокого давления, мембрана должна обеспечивать:

- химическую стабильность при высоких температурах в среде абсорбента;
- высокую проницаемость по диоксиду углерода;
- термическую устойчивость при высоких температурах;
- механическую стабильность при высоких давлениях;
- отсутствие потока абсорбционной жидкости через мембрану в условиях высоких значений перепада давления и температуры.

Дальнейшие исследования в рамках данной работы строились с учетом обозначенных выше требований, предъявляемых к мембране.

4.6.1. Газопроницаемость и другие свойства полимерных материалов

С учетом того, что мембранные контакторы высокого давления могут быть созданы на базе мембран с непористым (сплошным) слоем, то используемые полимеры должны обладать максимально высокими газотранспортными характеристиками с целью снижения вносимого мембраной сопротивления массопереносу. В связи с этим, синтезированные образцы ПТМСП, ПТМГП и ПМП были изучены с точки зрения проницаемости азота, кислорода и диоксида углерода при давлении до 40 атм. и комнатной температуре.

Таблица 4.6.1. Газопроницаемость сплошных мембран на основе ПТМСП, ПТМГП и ПМП.

| Полимер | P, Баррер* | | |
|---------|----------------|----------------|-----------------|
| | N ₂ | O ₂ | CO ₂ |
| ПТМСП | 8400 | 11700 | 34200 |
| ПТМГП | 5000 | 8050 | 25100 |
| ПМП | 800 | 1700 | 7100 |

* 1 Баррер = 10^{-10} см³(н.у.)·см / (см²·см.рт.ст.·с)

Как видно из таблицы 4.6.1, выбранные мембранные материалы ПТМСП, ПТМГП и ПМП обладают одними из самых высоких значений коэффициента проницаемости по углекислому газу среди известных стеклообразных полимеров [414]. Высокие массообменные характеристики ПТМСП, ПТМГП и ПМП объясняются, в первую очередь, высокой долей неотрелаксированного свободного объема полимера, которая сохраняется после отливки мембран из-за высокой жесткости цепи с объемными боковыми заместителями ($T_{ст} > 250^{\circ}\text{C}$).

С учетом того, что в промышленных процессах стадия регенерации абсорбента протекает при температуре 100-120°C, поэтому стабильность характеристик во времени в условиях повышенных температур является важным критерием, который будет влиять эксплуатационные свойства мембран и эффективность процесса мембранного контактора в целом [237,238]. Известно, что высокопроницаемые стеклообразные полимеры имеют тенденцию к снижению газотранспортных характеристик с течением времени, а особенно в условиях повышенных температур, за счет частичной релаксации свободного объема, химической деструкции или в результате сорбции низколетучих

компонентов в элементы свободного объема [10,352,353,363,365,403,405]. Поэтому в ходе проведения данной работы были изучены газотранспортные характеристики ПТМСП, ПТМГП и ПМП при температуре 100°C, типичной для стадии регенерации абсорбентов. На [рисунках 4.6.1-4.6.3](#) представлены временные зависимости коэффициентов проницаемости P (N_2 , O_2 и CO_2) при температуре 100°C; в качестве сравнения приведены данные по проницаемости углекислого газа при 25°C.

Как видно, все исследованные мембранные материалы демонстрируют заметное снижение во времени величин коэффициентов проницаемости P при исследованной повышенной температуре. При этом наибольшее падение транспортных характеристик мембран (в 2-3,5 раза) наблюдалось в течение первых 6-8 часов по сравнению с аналогичными значениями, полученными при 25°C ([рисунки 4.6.1-4.6.3](#)). Интересно отметить, что исследованные образцы продемонстрировали лучшую стабильность своих газотранспортных характеристик при высокой температуре, так как, например, согласно литературным данным ПТМСП значение проницаемости по кислороду для ПТМСП снижалось на порядок в течение 15 часов при 100°C [315] и на два порядка в течение 8 часов при 120°C [416].

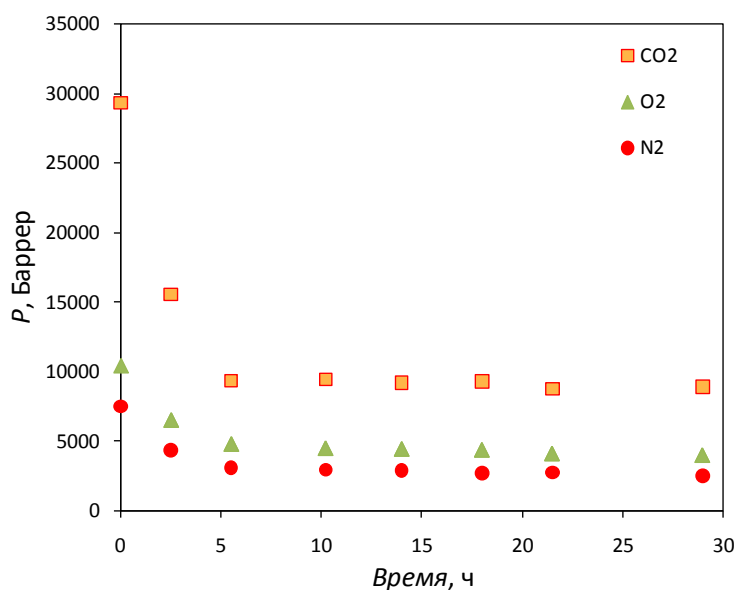


Рисунок 4.6.1. Зависимость коэффициентов газопроницаемости ПТМСП от времени при 100°C.

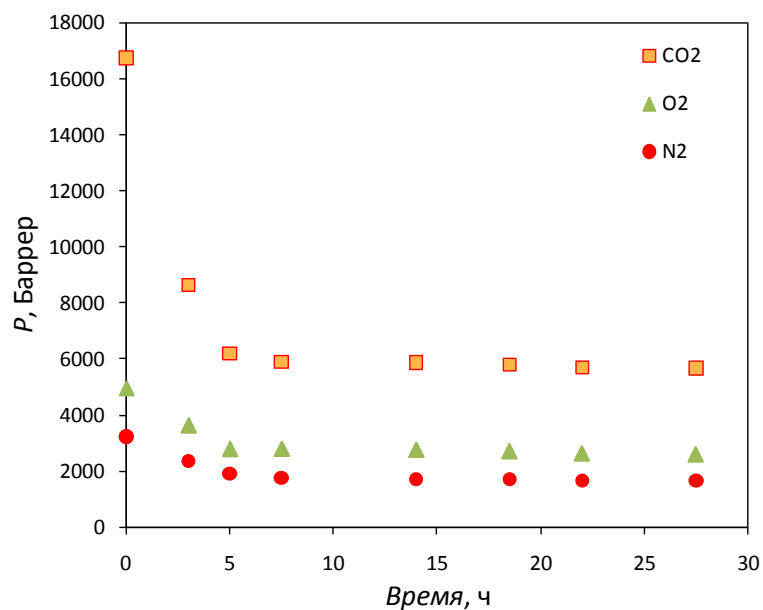


Рисунок 4.6.2. Зависимость коэффициентов газопроницаемости ПТМГПИ от времени и при 100°C.

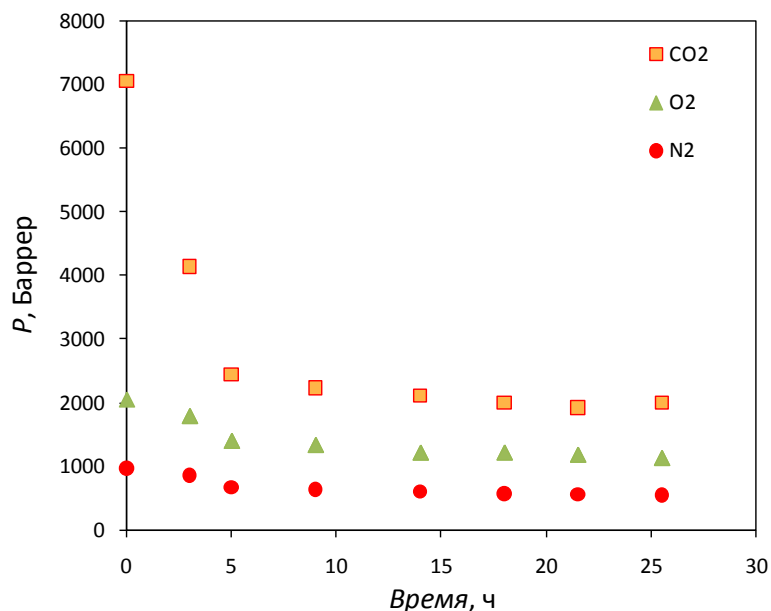


Рисунок 4.6.3. Зависимость коэффициентов газопроницаемости ПМП от времени при 100°C.

Несмотря на значительное снижение газопроницаемости полимеров, ПТМСП, ПТМГПИ и ПМП демонстрируют достаточно высокие значения коэффициентов газопроницаемости по диоксиду углерода даже после отжига при 100°C, оставаясь наиболее перспективными мембранными материалами для мембранных контакторов высокого давления. Так, для ПТМСП данная величина находится на уровне 15000 Баррер. Другие полимеры, например, поливинилтриметилсилан [397,417-422] или

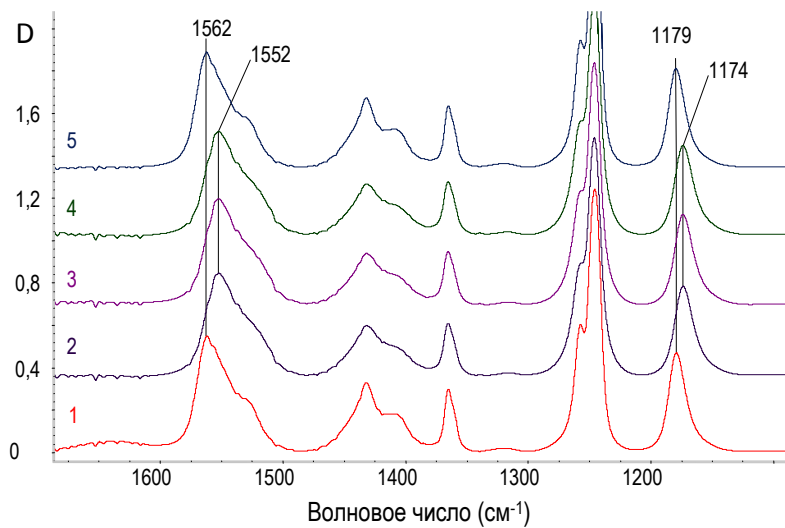
полифениленоксид [273], которые используются для создания непористых селективных слоев, демонстрируют существенно меньшие коэффициенты проницаемости по углекислому газу – 190 и 57 Баррер, соответственно [414].

Как видно из [рисунков 4.6.1-4.6.3](#), коэффициенты газопроницаемости при 100°C для ПТМСП, ПТМГП и ПМП выходят на стационарные значения приблизительно через 10-20 часов измерений. Это позволяет предположить, что проходящие изменения в данных полимеров под действием температуры связаны в первую очередь с «физическим старением» материала в следствие релаксации свободного объема, а не с химической деградацией полимера. Важно отметить, что во время измерения газопроницаемости при 100°C образцы полимеров периодически контактировали с агрессивной средой – комбинацией высокой температуры и атмосферы чистого кислорода при давлениях до 40 атм., при этом такое взаимодействие носило объемный характер за счет проницаемости молекул кислорода через мембрану.

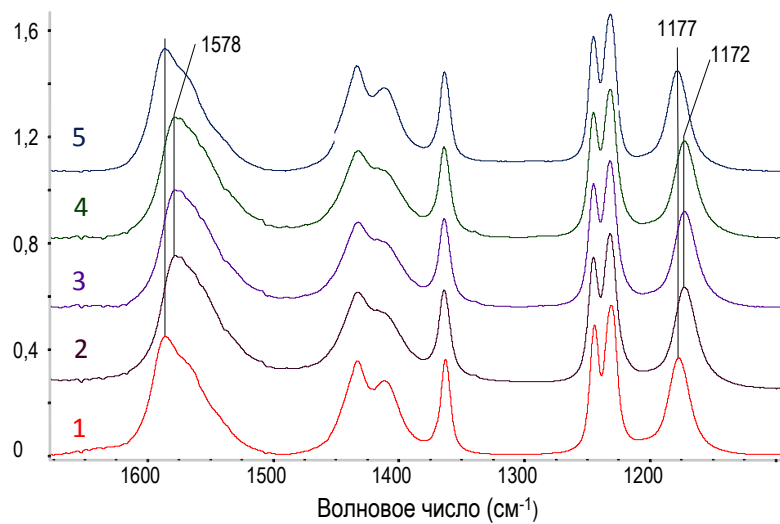
Для определения наличия возможной химической деструкции, в том числе окисления полимеров в условиях повышенных температур, для образцов ПТМСП, ПТМГП и ПМП были сняты ИК-спектры в процессе выдерживания в атмосфере воздуха при 150°C, что заведомо превышает типичные температурные режимы проведения процесса регенерации абсорбентов (100-120°C). На [рисунке 4.6.4](#) представлены данные ИК-спектроскопии пленок до (1), в ходе 4-х часов нагрева на воздухе при 150°C (2-4) и после охлаждения до комнатной температуры (5). Как видно, существенных изменений в спектрах изученных полимеров не наблюдается, так, например, не обнаружено появление кислородсодержащих групп (например, C-O или C=O) с учетом чувствительности метода определения на уровне $0,5-1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что могло бы свидетельствовать о начале процесса окисления или деструкции ПТМСП, ПТМГП или ПМП при повышенных температурах. В то же самое время, для всех трех образцов в процессе нагревания наблюдаются обратимые конформационные изменения, как, например, для ПТМСП: $1562(25^\circ\text{C}) \rightarrow 1552(150^\circ\text{C}) \rightarrow 1562(25^\circ\text{C}) \text{ см}^{-1}$.

Следовательно, полученные данные демонстрируют отсутствие химической деградации исследуемых высокопроницаемых стеклообразных полимеров ПТМСП, ПТМГП и ПМП при 150°C в течение, как минимум, 4-х часов. При этом полученные результаты согласуются с литературными данными, которые свидетельствуют об отсутствии окисления синтезируемых в ИНХС РАН образцов ПТМСП даже после 6,5 лет хранения при комнатной температуре [423].

ПТМСП



ПТМГП



ПМП

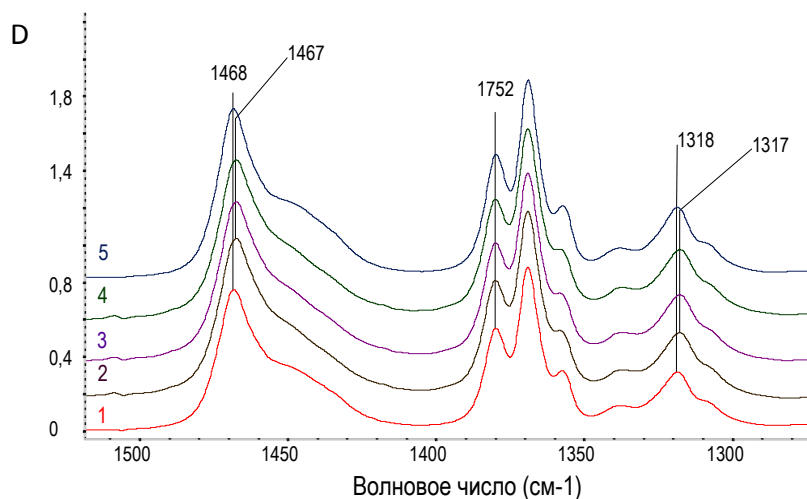


Рисунок 4.6.4. ИК-спектры образцов ПТМСП (а), ПТМГП (б) и ПМП (в): (1) – исходный образец при 23°C, (2) – 60 минут при 150°C, (3) – 120 минут при 150°C, (4) – 240 минут при 150°C, (5) – при 23°C после прогрева при 150°C.

Для подтверждения предположения о частичной релаксации свободного объема при нагревании, как причине снижения газотранспортных характеристик, было исследовано изменение плотности образцов ПТМСП, ПТМГП и ПМП до и после отжига, который проводился в течение 30 часов при 100°C (таблица 4.6.2). Сравнение полученных результатов с данными для исходных образцов, позволяет сделать заключение о том, что в процессе отжига образцов ПТМСП, ПТМГП и ПМП происходит увеличение геометрической плотности полимеров, которая соответствует плотности полимера с учетом микропустот, в то же время пикнометрическая плотность практически не изменялась. Таким образом, в ходе отжига наблюдается снижение доли неотрелаксированного свободного объема; так, например, для ПТМСП общая пористость уменьшилась более чем на 25% – с 0,27 до 0,20, соответственно.

Таблица 4.6.2. Данные по РМГВ при 100°C: геометрическая и пикнометрическая плотности, доля свободного объема ϕ .

| Полимер | Исходный образец | | | После прогрева 30 часов при 100°C | | |
|---------|--|--|--------|--|--|--------|
| | ρ_z , г/см ³ (H ₂ O) | ρ_n , г/см ³ (EtOH) | ϕ | ρ_z , г/см ³ (H ₂ O) | ρ_n , г/см ³ (EtOH) | ϕ |
| ПТМСП | 0,75 | 1,02 | 0,27 | 0,83 | 1,03 | 0,20 |
| ПТМГП | 1,05 | 1,33 | 0,21 | 1,09 | 1,36 | 0,20 |
| ПМП | 0,77 | 0,94 | 0,19 | 0,79 | 0,94 | 0,16 |

4.6.2. Устойчивость мембранных материалов в абсорбентах при повышенных температурах

Как отмечалось ранее, необходимым условием для успешной эксплуатации мембранного контактора высокого давления применительно к задачам регенерации абсорбентов является химическая устойчивость мембранных материалов в среде абсорбционной жидкости. Так, например, мембраны на основе ПП нежелательно использовать для процессов удаления углекислого газа на основе алканолamines, так как контакт с ДЭА приводит к значительным изменениям морфологии мембраны [264], что может быть результатом химического взаимодействия диэтаноламина и полипропилена.

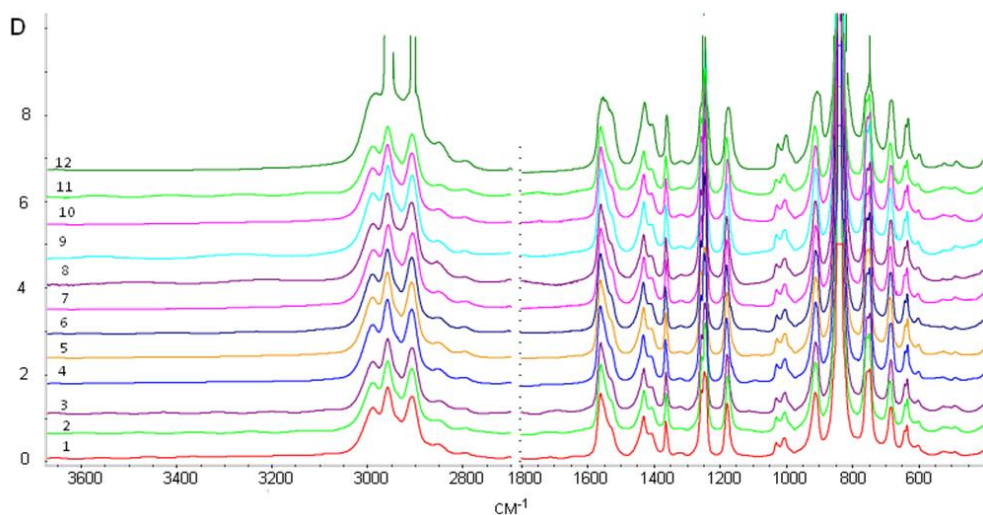
Такие изменения, в свою очередь, приводят к смачиванию пор мембраны абсорбционной жидкостью с одновременным снижением массообменных характеристик мембраны.

В связи с этим, были проведены длительные лабораторные исследования по изучению совместимости мембранных материалов ПТМСП, ПТМГП и ПМП с рядом химических и физических абсорбентов. Для этого образцы полимеров выдерживались в среде каждого абсорбента в течение 150-350 часов при 100°C; при этом общее время контакта было, как минимум, в 3-4 раза больше с учетом хранения образцов в соответствующих жидкостях при комнатной температуре в нерабочее время, праздники и выходные. В [таблице 4.6.3](#) приведены обобщенные данные устойчивости ПТМСП, ПТМГП и ПМП по результатам визуального анализа образцов сплошных мембран с точки зрения изменения цвета, размеров и прочностных характеристик образцов, а также их возможного набухания или растворения. Как видно, ПТМСП, ПТМГП и ПМП демонстрируют высокую стабильность при длительном контакте с типовыми абсорбентами диоксида углерода при 100°C без существенных изменений перечисленных выше свойств.

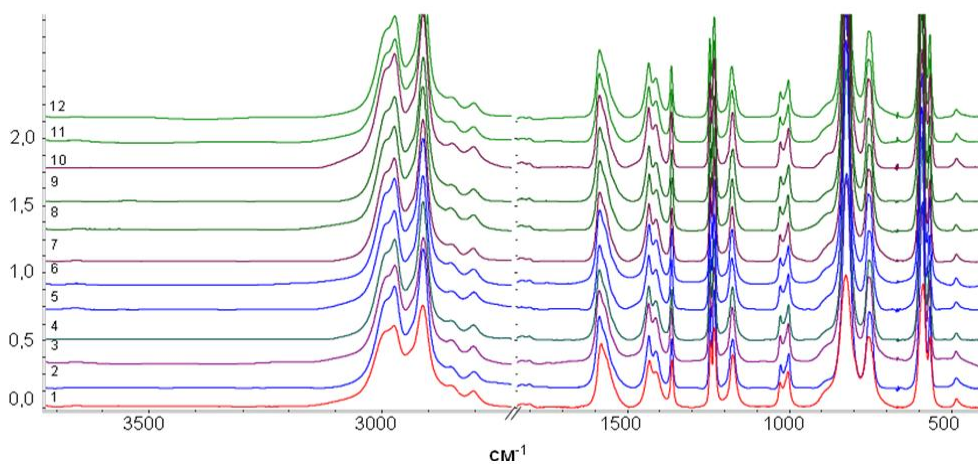
Таблица 4.6.3. Устойчивость образцов мембран на основе ПТМСП, ПТМГП и ПМП в абсорбентах при 100°C (прим.: «+» – образец стабилен).

| | ПТМСП | ПТМГП | ПМП |
|------------------|-----------|-----------|-----------|
| H ₂ O | + 200ч | + 200ч | + 200ч |
| ПК | + 156ч | + 225ч | + 288ч |
| Genosorb 300 | + 228ч | + 225ч | + 288ч |
| Genosorb 1753 | + 228ч | + 225ч | + 288ч |
| 30% МЭА | + 252ч | + 225ч | + 288ч |
| 30% ДЭА | + 228ч | + 225ч | + 288ч |
| 30% МДЭА | + 228ч | + 225ч | + 288ч |
| 30% АЭАЭ | + 238ч | + 225ч | + 288ч |
| 30% АМП | + 300ч | + 225ч | + 300ч |
| 30% ДЭАЭ | + 300ч | + 225ч | + 300ч |
| 2,5М ПП | + 228ч | + 225ч | + 288ч |

ПТМСП



ПТМГП



ПМП D

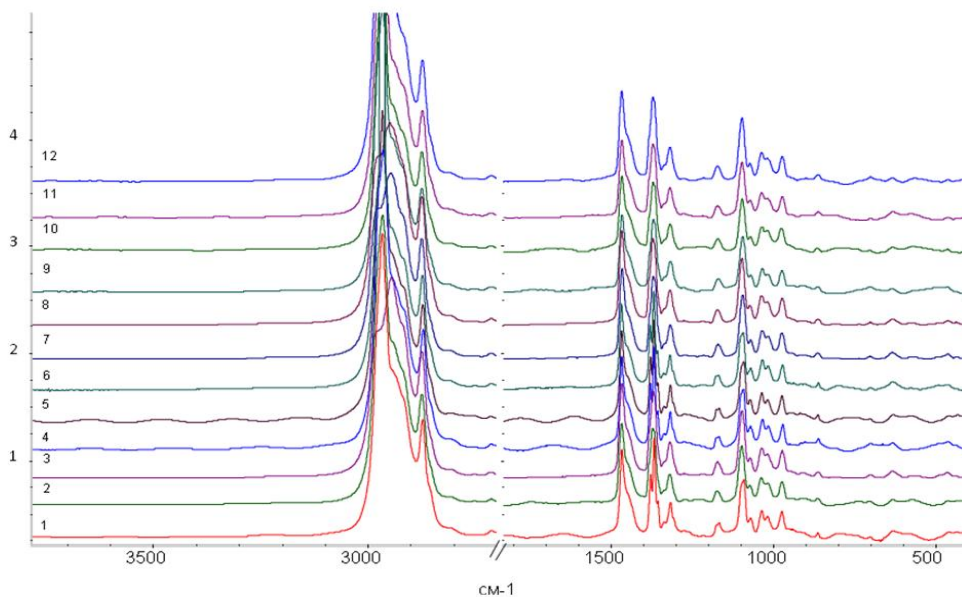


Рисунок 4.6.5. ИК-спектры образцов до (1) и после (2-12) тестов на устойчивость с абсорбентами: Genosorb1753 (2), Genosorb 300 (3), ПК (4), НПП (5), водные растворы ДЭАЭ (6), АМП (7), МДЭА (8), ПП (9), МЭА (10), ДЭА (11) и АЭАЭ (12).

После отмывания мембран от остатков абсорбентов было также изучено возможное изменения в химической структуре ПТМСП, ПТМГП и ПМП с помощью метода ИК-спектроскопии. На [рисунке 4.6.5](#) приведены спектры образцов мембран до (1) и после длительной экспозиции в абсорбционных жидкостях (2-12) при 100°C. Как видно, заметных изменений в спектрах не было обнаружено, что позволяет заключить о химической стабильности выбранных мембранных материалов в средах физических и химических абсорбентов диоксида углерода при высоких температурах.

Ранее было показано, что мембранные материалы на основе ПТМСП, ПТМГП и ПМП демонстрируют барьерные свойства по отношению к воде и водным растворам алканололаминов ([таблица 4.1.3](#)). Таким образом, выбранные мембранные материалы обладают необходимой механической, термической и химической стабильностью для эксплуатации в мембранных контакторах высокого давления с целью термической регенерации абсорбционных жидкостей на базе дистиллированной воды или водных растворов алканололаминов. В следующем разделе будут приведены экспериментальные результаты по реализации данного принципа.

4.6.3. Регенерация нагруженного CO₂ водного раствора ДЭА при повышенных давлении и температуре

Для исследования процесса мембранной газовой десорбции (регенерации абсорбента) в качестве абсорбента был выбран 30% водный раствор диэтанолamina вследствие пониженной вспениваемости, относительной простоты регенерации и низкой летучести ($T_{\text{кип}}=270^{\circ}\text{C}$). Толщина всех исследованных сплошных мембран ПТМСП, ПТМГП и ПМП составляла в пределах 27÷42 мкм. Время контакта жидкости с поверхностью мембраны варьировалось в диапазоне 0,3÷7,8 сек. за счет изменения линейной скорости абсорбента в интервале 0,005÷0,118 м/с. Максимальный поток десорбированного диоксида углерода $J_{\text{CO}_2}(\text{теор})$, который возможно достичь при регенерации абсорбционной жидкости в данных условиях процессов абсорбции и десорбции, рассчитывался по приведенной ниже формуле:

$$J_{\text{CO}_2}(\text{теор}) = \frac{V_{\text{абсорбента}} \cdot (x_{\text{CO}_2}^{\text{абс}} - x_{\text{CO}_2}^{\text{дес}})}{S} \quad (4.6.1)$$

где $V_{\text{абсорбента}}$ – объемная скорость потока абсорбента [л/ч], $x_{\text{CO}_2}^{\text{абс}}$ и $x_{\text{CO}_2}^{\text{дес}}$ – значения растворимости углекислого газа в абсорбционной жидкости в условиях процессов абсорбции и десорбции, соответственно, [м³(CO₂)/л(абсорбента)], S – площадь мембраны

[м²]. Как видно, теоретическое значение максимального потока является линейной функцией скорости потока абсорбента, так как предполагается достижение системой равновесных условий жидкость-пар.

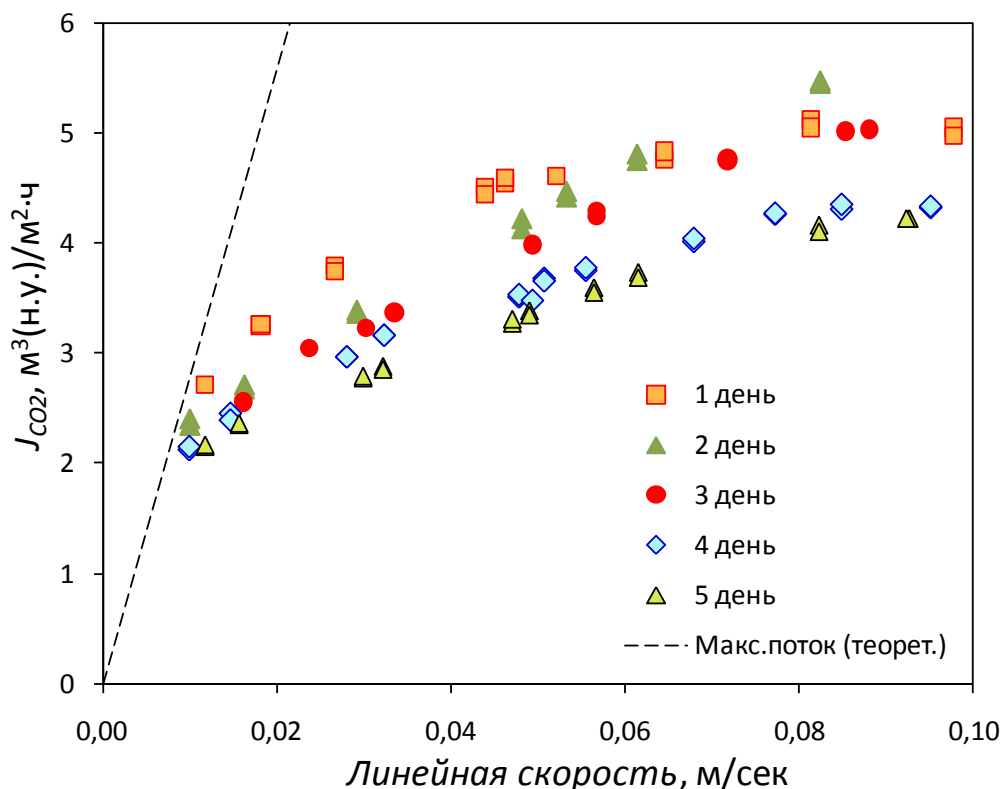


Рисунок 4.6.6. Зависимости потока десорбированного диоксида углерода от линейной скорости потока нагруженного абсорбента (30 масс.% водного раствора ДЭА + CO₂) через ПТМСП (29 мкм); сплошная линия – максимально возможный поток диоксида углерода в данных условиях.

На [рисунках 4.6.6-4.6.8](#) представлены зависимости потока десорбированного диоксида углерода от линейной скорости абсорбента при перепаде давления на мембране 10 атм. и температуре 100°С. Предварительный процесс насыщения водного раствора ДЭА диоксидом углерода проводился при 10 атм. и 30°С, соответственно. Как видно, полученные зависимости потока десорбированного диоксида углерода для ПТМСП, ПТМГП и ПМП имеют тенденцию к запределиванию при увеличении линейной скорости подачи абсорбционной жидкости в мембранный десорбер. Это может быть объяснено конечной величиной скорости обратимых химических реакций с ДЭА (уравнения (4.1)- (4.4)), а также диффузионными затруднениями при переноса молекул газа к поверхности жидкость-мембрана и при последующем транспорте через мембрану.

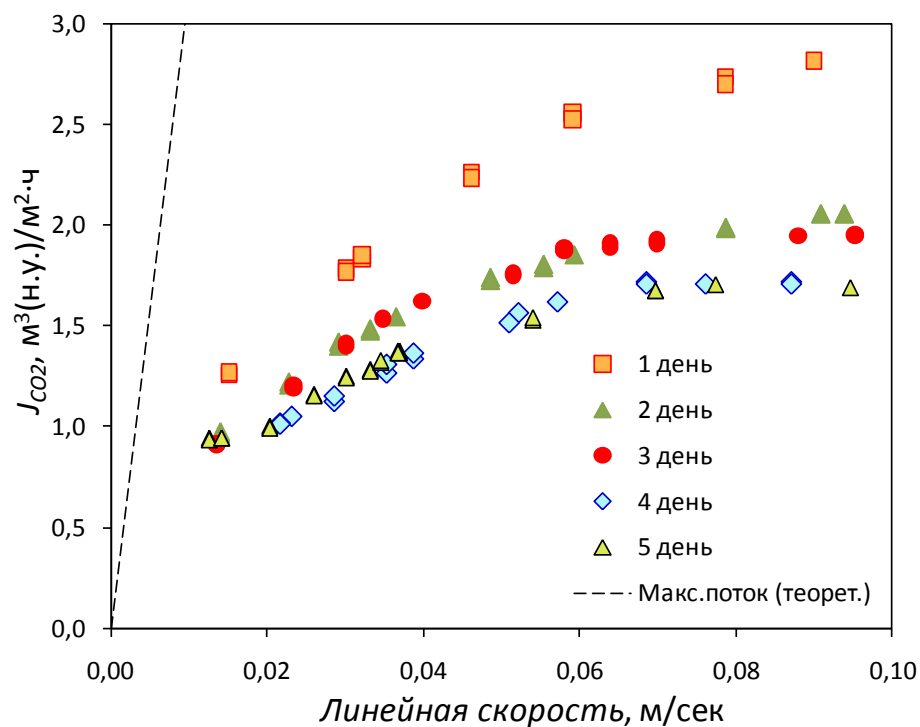


Рисунок 4.6.7. Зависимости потока десорбированного диоксида углерода от линейной скорости потока нагруженного абсорбента (30 масс.% водного раствора ДЭА + CO₂) через ПТМГП (31 мкм); сплошная линия – максимально возможный поток диоксида углерода в данных условиях.

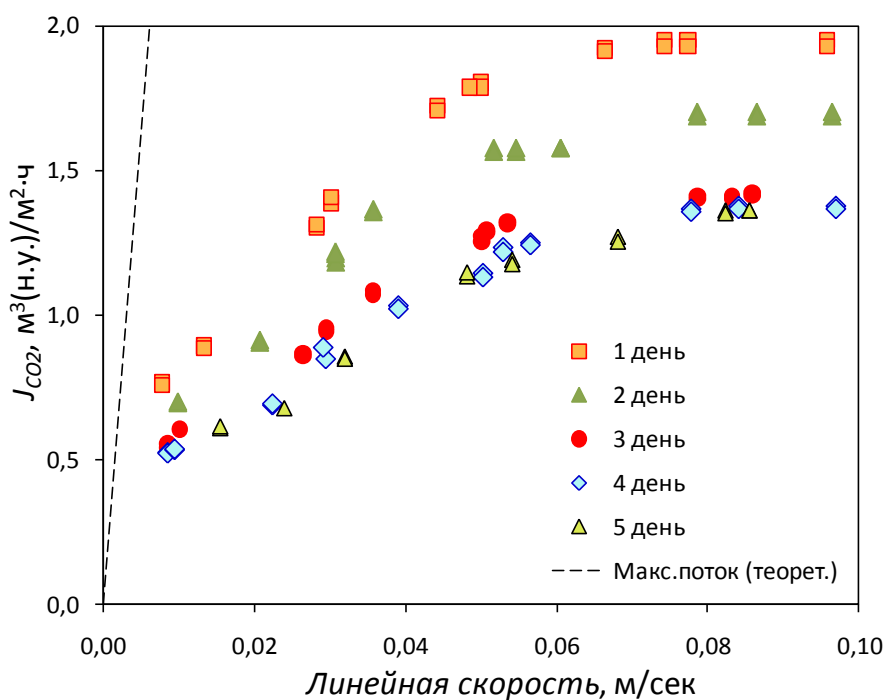


Рисунок 4.6.8. Зависимости потока десорбированного диоксида углерода от линейной скорости потока нагруженного абсорбента (30 масс.% водного раствора ДЭА +

CO₂) через ПМП (42 мкм) ; сплошная линия – максимально возможный поток диоксида углерода в данных условиях.

В то же время, при малых значениях линейной скорости потока абсорбента, менее 0,01 м/с, возможно осуществление полной регенерации ДЭА при температуре 100°С за единичный проход через мембранный контактор на основе сплошных мембран ПТМСП с толщиной порядка 30 мкм. С ростом линейной скорости абсорбента наблюдается некоторое увеличение потока десорбированного углекислого газа. С учетом того, что это сопровождается увеличением отклонения экспериментальных данных от расчетных значений максимального потока десорбированного газа, глубина регенерации абсорбента снижается, соответственно. Важно отметить, что переход от пористых мембран к мембранам с непористым селективным слоем сопряжено с заметным увеличением вклада сопротивления мембраны в общее сопротивление контактора газ-жидкость [271,273,279]. Таким образом, дальнейшее увеличение эффективности работы мембранного контактора высокого давления возможно при использовании мембран на основе тонких разделительных слоев, то есть мембран асимметричного или композиционного типа. Эти результаты будут обсуждены в следующем разделе 4,7.

Как видно из рисунков 4.6.6-4.6.8, в режиме мембранного десорбера мембранные материалы ПТМСП, ПТМГП и ПМП также демонстрируют снижение газотранспортных характеристик во времени. Так как на 4-й день эксплуатации мембран наблюдается выход потоков десорбированного диоксида углерода на стационарные значения, то это позволяет говорить о термической релаксации свободного объема с учетом ранее полученных результатов по изучению газопроницаемости при 100°С. Следует отметить, что стабильность транспортных характеристик во времени является важным результатом, так как позволяет проводить дальнейшие оценки по перспективности мембранных контакторов на основе ПТМСП, ПТМГП и ПМП.

Таблица 4.6.4. Усредненный поток паров абсорбентов (конденсат).

| Полимер | Поток конденсата, 10 ⁹ , кг·м/ч |
|---------|--|
| ПТМСП | 40,2 |
| ПТМГП | 27,1 |
| ПМП | 27,8 |

Согласно литературным данным применение мембран со сплошным селективным слоем существенно снижает потери абсорбента в сравнении с пористыми мембранами [270-275] и предотвращает явление капельного уноса абсорбционной жидкости, характерное для промышленных абсорберов и десорберов [224-227]. В таблице 4.6.4 представлены усредненные значения потока абсорбента с учетом толщины сплошных мембран на основе ПТМСП, ПТМГП и ПМП; как и ожидалось, максимальный унос абсорбента наблюдался для ПТМСП. Важно отметить, что согласно данным титрометрического анализа содержание ДЭА в конденсате не более 0,5 масс.%, что соответствует равновесному составу паровой фазы для 30% раствора ДЭА в воде при 100°C. Другими словами, потеря абсорбента возможна только за счет его испарения через мембрану, исключая его капельный унос, как в случае с десорбционными колоннами. При этом значения потока паров абсорбента значительно ниже по сравнению с десорбированным диоксидом углерода.

Таким образом, согласно данным фильтрационных экспериментов (40 атм. и 100°C) было показано, что ПТМСП, ПТМГП и ПМП являются барьерными материалами для дистиллированной воды и хемосорбентов на основе водных растворов алканоламинов, однако они, к сожалению, оказались проницаемыми для физических абсорбентов типа Genosorb или пропиленкарбонат. На основании данных по изучению сорбции и набухания было сделано заключение, что ключевым условием для отсутствия протекания абсорбента через мембрану является наличие низкого сродства абсорбционной жидкости к материалу мембраны. На примере регенерации 30%-го водного раствора ДЭА была показана эффективность мембранного контактора высокого давления на основе ПТМСП, ПТМГП и ПМП, обеспечивающий отсутствие протекания абсорбента и, как результат, разделение жидкой и газовой фазы, при одновременном удалении десорбированного диоксида углерода.

4.7. Композиционные мембраны ПТМСП для нанофильтрации органических сред и мембранных контакторов высокого давления

Как отмечалось выше, присутствие ПТМСП является жесткоцепным полимером за счет наличия двойной связи в основной цепи и объемной боковой триметилсилильной группы, которые характеризуются рыхлой упаковкой макроцепей и, как следствие, наличие уникально высокой доли неотрелаксированного свободного объема (до 30%) и нанопористой структуры на уровне 1 нм, которая формируется при нанесении тонкого разделительного нанопористого слоя композиционных мембран. Таким образом, в

случае ПТМСП не требуется проводить подбор сложных условий формования, как в случае создания мембраны на основе низкопроницаемого стеклообразного полимера, требующих использование, как минимум, трехкомпонентных систем, состоящих из полимера, растворителя и осадителя. Стабильность ПТМСП в таких органических растворителях, как кетоны, спирты и водные растворы алканоламинов, позволяет рассматривать данный мембранный материал для создания на его основе высокопроизводительных композиционных мембран, как для нанофильтрационного разделения, например, в процессах гидроформирования, так и в процессах регенерации алканоламинных абсорбентов диоксида углерода.

4.7.1. Нанофильтрационные характеристики композиционных мембран на основе ПТМСП/ПАН

Согласно описанию, приведенному в [разделе 3.1](#) экспериментальной части, нанофильтрационные композиционные мембраны были получены нанесением растворов ПТМСП различных концентраций в диапазоне от 0.3 г/л до 1.0 г/л при использовании ракельного ножа высотой 0,20 мм ([таблица 4.7.1](#)). Толщину слоя ПТМСП в композиционных мембранах определяли прямыми измерениями на основании наблюдений поперечного сечения мембраны методом сканирующей электронной микроскопии ([рисунок 4.7.1 а-г](#)). Трещины в поперечном сечении слоя ПТМСП являются результатом приготовления хрупких сколов образца в жидком азоте.

В [таблице 4.7.2](#) представлены данные по коэффициенту задержания маркера Remazol Brilliant Blue R (15 мг/л) из его растворов в этаноле. Видно, что для образцов ПТМСП-8, ПТМСП-9 и ПТМСП-10 средняя величина коэффициента задержания маркера Remazol Brilliant Blue R при 5 атм составляет 94, 92 и 90%, соответственно, что сравнимо с данными, полученными для сплошных мембран ПТМСП (~94%) [7]. Представленные результаты показывают, что использованная в работе оптимизированная герметизация мембран в измерительной ячейке позволяет проводить испытания высокопроницаемых композиционных мембран для нанофильтрации органических (неводных) сред со сверхтонким селективным слоем из ПТМСП без их повреждения и разрушения в процессе тестирования. Как видно из [таблицы 4.7.2](#), при дальнейшем уменьшении концентрации полимера в поливочном растворе до 0,3 г/л (ПТМСП-11) наблюдается снижение коэффициента задержания ($R = 79\%$), что возможно связано с наличием в мембране дефектной структуры (низкая толщина нанесенного поверхностного слоя). Следовательно, оптимальными условиями нанесения

поверхностного селективного слоя из поливочного раствора полимера являются следующие условия: концентрация полимера 0,5 г/л и высота регулирующей планки (ракельного ножа) 0,20 мм. Полученные таким образом мембраны показывают проницаемость по этанолу около 3,8 кг/м²·ч·атм и коэффициент задержания красителя составляет 90% при 5 атм (ПТМСП-10, [таблица 4.7.2](#)).

В случае композиционной мембраны ПТМСП-10 с толщиной селективного слоя 0,9 мкм наблюдается нежелательный эффект обратимого уплотнения мембраны при повышении приложенного давления от 5 до 20 атм и последующем снижении давления до 5 атм в то время, как в случае мембраны ПТМСП-8 с большей толщиной поверхностного селективного слоя, равной 1,6 мкм, данного явления не наблюдается ([таблица 4.7.2](#)). Ранее явление уплотнения мембраны было описано при течении этанола через полученные в лабораторных условиях композиционные мембраны на основе сшитых полиуретанов (толщина селективного слоя 3,0 мкм) [11], а также для мембран на основе сшитого силиконового каучука (MPF-50; толщина селективного слоя 0,1 мкм) [157].

На [рисунке 4.7.2](#) представлена зависимость проницаемости этанола при 5 атм от времени для композиционных мембран ПТМСП-8, ПТМСП-9 и ПТМСП-10. Данные композиционные мембраны демонстрируют относительно высокую стабильность при незначительном снижении транспорта этанола в течение периода времени от 80 до 230 часов. Как было показано ранее, тонкие ПТМСП мембраны подвержены ускоренному физическому "старению" в процессе газоразделения [424]: проницаемость азота и гелия для мембран толщиной 1 мкм снижается приблизительно в 4 раза после 200 часов испытаний в то время, как мембраны ПТМСП большей толщины (85 мкм) характеризуются стабильными значениями проницаемости для обоих газов [424]. В процессе нанофльтрации органических (неводных) сред не наблюдается снижения проницаемости для композиционных ПТМСП/ПАН мембран с толщиной селективного поверхностного слоя около 1 мкм.

Помимо исследований проницаемости этанола также для оптимизированных ПТМСП/ПАН мембран (ПТМСП-10) были проведены испытания с использованием метанола и ацетона. В [таблице 4.7.3](#) проведено сравнение проницаемости органических растворителей и коэффициента задержания растворенного вещества для мембран ПТМСП/ПАН и ряда промышленных полимерных нанофльтрационных мембран (гидрофильных и гидрофобных) при проведении испытаний по метанолу, этанолу и ацетону [425] (для проведения расчетов проницаемости в кг/м²·ч·атм согласно [425]

использовали следующие значения плотности метанола, этанола и ацетона - 0.791, 0.789 и 0.791 г/см³, соответственно). Все данные для ПТМСП/ПАН мембран представляют собой усредненные значения, полученные, по крайней мере, для двух различных образцов мембран. Для максимального снижения влияния со стороны эффектов, связанных с концентрационной поляризацией, все эксперименты проводили при трансмембранном давлении 5 атм.

Как следует из данных, представленных в [таблице 4.7.3](#), проницаемость метанола, этанола и ацетона через композиционные ПТМСП/ПАН мембраны значительно превышает соответствующие показатели для мембран Desal-5-DK, MPF-44 и MPF-50 в то время, как мембраны SolSep-169 характеризуются максимальными показателями проницаемости для указанных растворителей. Все исследуемые мембраны демонстрируют высокие значения коэффициента задержания растворенного вещества для двух отрицательно заряженных маркеров с различной молекулярной массой: Remazol Brilliant Blue R (626 г/моль; ПТМСП/ПАН) и Erythrosine B (880 г/моль; Desal-5-DK, MPF-44, MPF-50 и SolSep-169).

Ранее было показано [\[7\]](#), что модель растворения-диффузии не может быть в полной мере использована для описания транспорта этанола через сплошные ПТМСП-мембраны. Следует отметить, что проницаемость газов через ПТМСП рассматривается, как промежуточный случай между моделью транспорта по системе пор и моделью растворения-диффузии [\[12\]](#). Случай "промежуточного" переноса, который описывается в рамках двух указанных моделей, может обеспечиваться транспортом в элементах свободного объема ("порах") диаметром 5-10 Å. В то же время анализ данных рентгеновского рассеяния в широких углах показывает, что после набухания в этаноле образцы ПТМСП обладают пустотами нанометрического уровня (8,2 Å; $2\Theta=10,6^\circ$), которые практически соответствуют пустотам стеклообразного ПТМСП в сухом состоянии (9,0 Å; $2\Theta=9,8^\circ$) [\[7\]](#).

Для более детального понимания закономерностей переноса органических растворителей через исследованные мембраны значения проницаемости органических растворителей были нормированы по отношению к их другим характеристикам (вязкость и мольный объем), а также соотнесены с набуханием ПТМСП в данных органических средах ([таблица 4.7.4](#)). Аналогичный подход был ранее использован для описания транспорта широкого круга органических растворителей через различные композиционные мембраны для нанофильтрации органических сред, включая MPF-50 [\[162\]](#) и специально изготовленных ПДМС/ПАН мембран [\[163,164\]](#). В [таблице 4.7.5](#)

представлены данные по нормированной проницаемости и величинам коэффициента линейной корреляции R^2 , полученные при построении зависимости проницаемости растворителя P от заданного параметра. Таким образом, можно заключить, что как вязкость растворителя (вне зависимости от использования динамической или кинематической вязкости вследствие сравнимых величин плотности растворителей), так и набухание мембраны оказывают влияние на транспорт растворителя. Однако, следует полагать, что вязкость органического растворителя имеет решающее значение.

Таблица 4.7.1. Композиционные мембраны ПТМСП/ПАН.

| Образец мембраны | Условия получения и толщина селективного слоя ПТМСП на пористой подложке ПАН | | |
|------------------|--|--------------------------------|---------------|
| | $S_{\text{ПТМСП}}$, масс. % | Высота регулирующей планки, мм | Толщина ПТМСП |
| ПТМСП-8 | 1,0 | 0,20 | 1,6 |
| ПТМСП-9 | 0,7 | 0,20 | 1,1 |
| ПТМСП-10 | 0,5 | 0,20 | 0,9 |
| ПТМСП-11 | 0,3 | 0,20 | 0,7 |

Таблица 4.7.2. Наночислительные характеристики композиционных мембран ПТМСП/ПАН.

| Образец ПТМСП | $C_{\text{крас.}}$, мг/л (исходная) | Проницаемость этанола, кг/м ² ·ч·атм (Коэффициент задержания, %) | | |
|---------------|--------------------------------------|--|------------|------------|
| | | 5 атм | 10 атм | 20 атм |
| ПТМСП-8 | 15 | 2,0 (94) | 2,0 (-) | 2,0 (-) |
| ПТМСП-9 | 15 | 2,8 (92) | - | - |
| ПТМСП-10 | 15 | 3,8 (90) | 3,6 (-) | 2,9 (-) |
| ПТМСП-11 | 15 | 4,6 (79) | - | - |

Таблица 4.7.3. Сравнение нанофильтрационных характеристик (проницаемость органических сред [P , кг/м²·ч·атм] и коэффициент задержания растворенного вещества [R , %]) для композиционных мембран на основе ПТМСП/ПАН (результаты данной работы) и для промышленных мембран для нанофильтрации органических (неводных) сред [425].

| Мембраны | $P_{\text{метанол}}$, кг/(м ² × час×ат м) | R_{S1} , % | R_{S2} , % | $P_{\text{этанол}}$, кг/(м ² × час×ат м) | R_{S1} , % | R_{S2} , % | $P_{\text{ацетон}}$, кг/(м ² × час×ат м) | R_{S1} , % | R_{S2} , % |
|------------------|--|--------------|--------------|---|--------------|--------------|---|--------------|--------------|
| | | | | | | | | | |
| Desal-5-DK | 0,4 | 99 | - | 0,2 | 79 | - | - | - | - |
| MPF-44 | 1,5 | 93 | - | 1,1 | 92 | - | 0,6 | 84 | - |
| MPF-50 | 2,0 | 97 | - | 0,9 | 92 | - | 1,7 | 93 | - |
| SolSep-169 | 38,0 | 72 | - | 25,2 | 86 | - | 31,6 | 91 | - |
| ПТМСП/ПАН | 6,1 | - | 90 | 3,8 | - | 90 | 13,6 | - | 85 |

S1 – Erythrosine B (880 г/моль; отрицательно заряженный); S2 – Remazol Brilliant Blue R (626,5 г/моль; отрицательно заряженный).

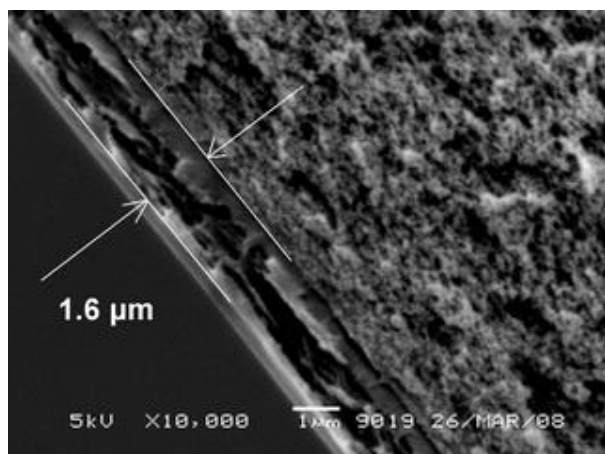
Таблица 4.7.4. Вязкость растворителя, его мольный объем и экспериментальные данные сорбции и набухания для ПТМСП.

| Растворитель | Свойства растворителя | | | Сорбция растворителя и набухание ПТМСП | |
|--------------|----------------------------------|------------------------------------|---|--|----------------|
| | Динамическая вязкость μ , сР | Кинематическая вязкость ν , St | Мольный объем V_m , см ³ /моль | Сорбция, моль/моль | Набухание SD |
| Метанол | 0,54 | 6,83 | 40,4 | 2,2 | 0,42 |
| Этанол | 1,08 | 13,69 | 58,4 | 2,4 | 0,63 |
| Ацетон | 0,30 | 3,79 | 73,3 | 1,41 | 0,53 |

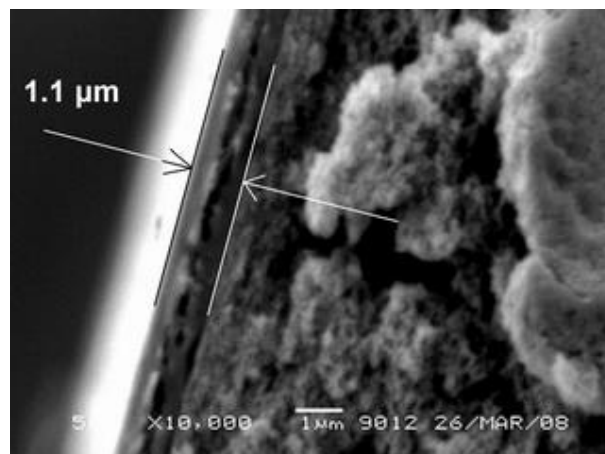
Таблица 4.7.5. Соотношение между проницаемостью органических растворителей P^* [л/(м²×час×атм)] и макроскопическими характеристиками органических растворителей и параметрами взаимодействия полимер-растворитель.

| Параметр | Метанол | Этанол | Ацетон | R^2 |
|---------------------|---------|--------|--------|--------|
| P | 7,7 | 4,8 | 17,2 | - |
| P/SD | 18,4 | 7,7 | 32,4 | 0,0387 |
| $P \cdot \mu$ | 4,2 | 5,2 | 5,2 | 0,9728 |
| $P \cdot \nu$ | 52,7 | 65,9 | 65,2 | 0,9726 |
| $P \cdot \mu / V_m$ | 0,10 | 0,09 | 0,07 | 0,9842 |
| $P \cdot \nu / V_m$ | 1,3 | 1,1 | 0,9 | 0,9844 |
| $P \cdot \mu / SD$ | 9,9 | 8,3 | 9,7 | 0,9949 |
| $P \cdot \nu / SD$ | 125,4 | 104,6 | 123,0 | 0,9950 |

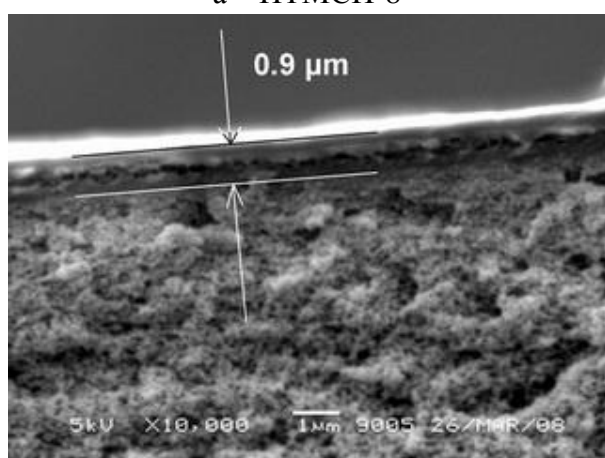
Композиционные мембраны ПТМСП/ПАН



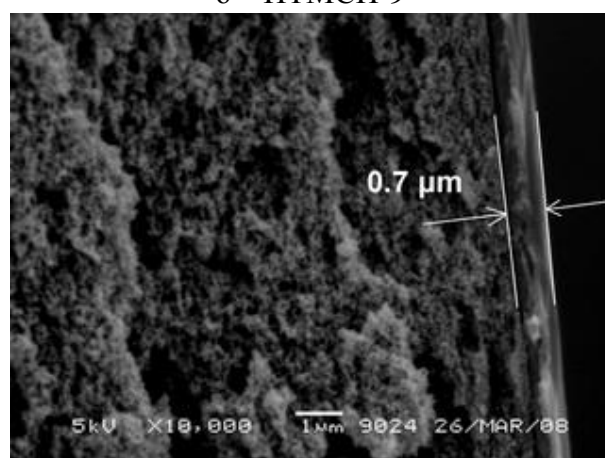
а – ПТМСП-8



б – ПТМСП-9

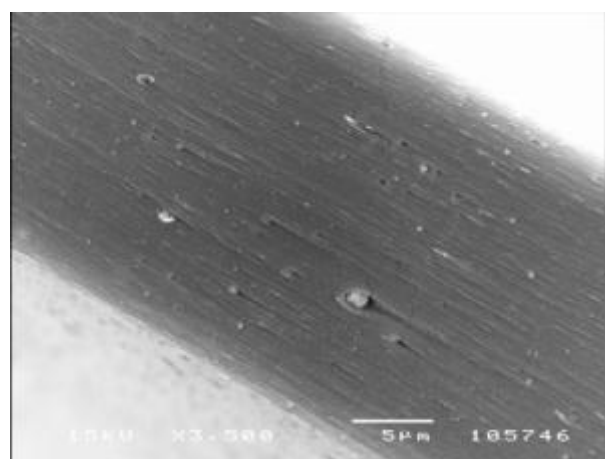


в – ПТМСП-10

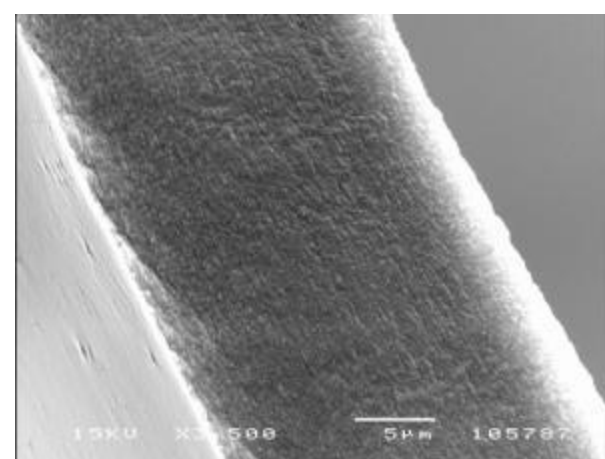


г – ПТМСП-11

Непористые ПТМСП мембраны



д – ПТМСП ($\text{TaCl}_5/\text{TIBA}$)



е – ПТМСП (NbCl_5)

Рисунок 4.7.1. Сканирующие электронные микрофотографии поперечного сечения мембран.

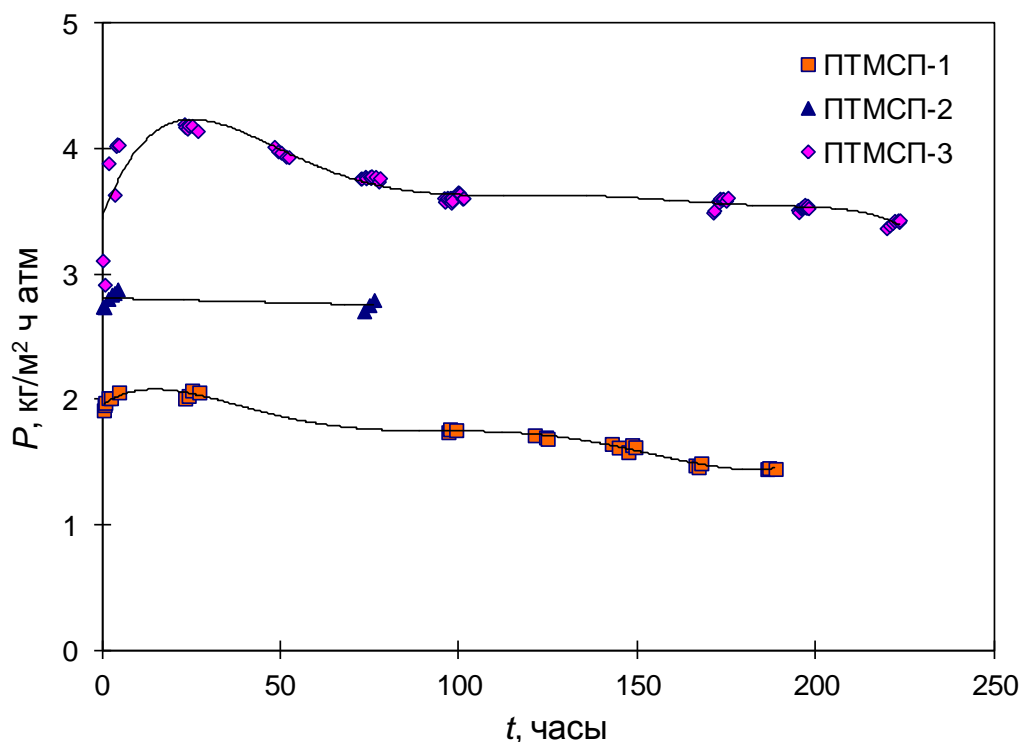


Рисунок 4.7.2. Стабильность характеристик мембран во времени: проницаемость этанола при трансмембранном давлении 5 атм (образцы мембран: ПТМСП-8, ПТМСП-9 и ПТМСП-10).

4.7.2. Регенерация абсорбента диоксида углерода в мембранном контакторе высокого давления с использованием композиционной мембраны ПТМСП/МС

Как отмечалось в [разделе 3.1.](#) экспериментальной части, композиционные мембраны для контакторов высокого давления получали нанесением растворов ПТМСП на гибкую пористую металлокерамическую (МС) подложку с последующим отжигом в течение 350 часов при 100°C для стабилизации транспортных свойств по диоксиду углерода. По данным сканирующей электронной микроскопии толщина селективного слоя мембран составляет 1,2 мкм ([рисунок 4.7.3](#)).

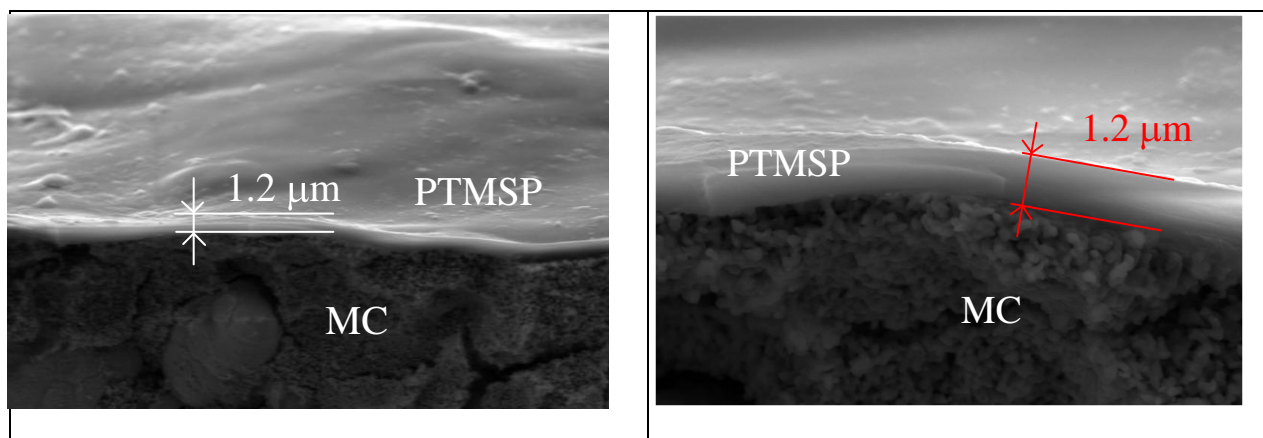


Рисунок 4.7.3. Сканирующие электронные микрофотографии поперечного сечения мембраны ПТМСП на металлокерамической (МС) пористой подложке (Мембраны сформованы сотрудником ИНХС РАН Г.А.Дибровым).

Результаты испытаний композиционной мембраны ПТМСП/МС с использованием лабораторного стендового оборудования представлены на [рисунке 4.7.4](#). В качестве абсорбента использован 50%-ный водный раствор МДЭА, температура регенерации нагруженного диоксидом углерода абсорбента составляет 100°C, а давление абсорбента в мембранном контакторе до 30 атм. Как следует из [рисунка 4.7.4](#), зависимости потока десорбированного через композиционную мембрану ПТМСП/МС диоксида углерода от линейной скорости подачи регенерируемого нагруженного абсорбента практически совпадают в первый и четвертый день испытаний. Это означает, что композиционная мембрана на основе ПТМСП характеризуется стабильной производительностью в течение 100 часов при температуре 100°C, 30 атм и при $\text{pH} \geq 11$. После промывания мембраны дистиллированной водой изменений массы и газопроницаемости не происходит. Для сравнения на [рисунке 4.7.4](#) также представлены экспериментальные данные для сплошной ПТМСП мембраны. Видно, что использование композиционной мембраны позволяет увеличить поток десорбированного диоксида углерода. Однако, как следует из представленных данных, снижение толщины мембраны почти в 30 раз (с 29 до 1 мкм) не позволяет пропорционально увеличить эффективность процесса регенерации абсорбента в мембранном контакторе. Следовательно, можно заключить, что помимо сопротивления массопереносу со стороны разделительного слоя на основе высокопроницаемого стеклообразного полимера такого, как ПТМСП, в системе газожидкостного мембранного контактора важную роль при регенерации аминных химических абсорбентов играют иные факторы такие, как скорость обратимых реакций в среде жидкого абсорбента.

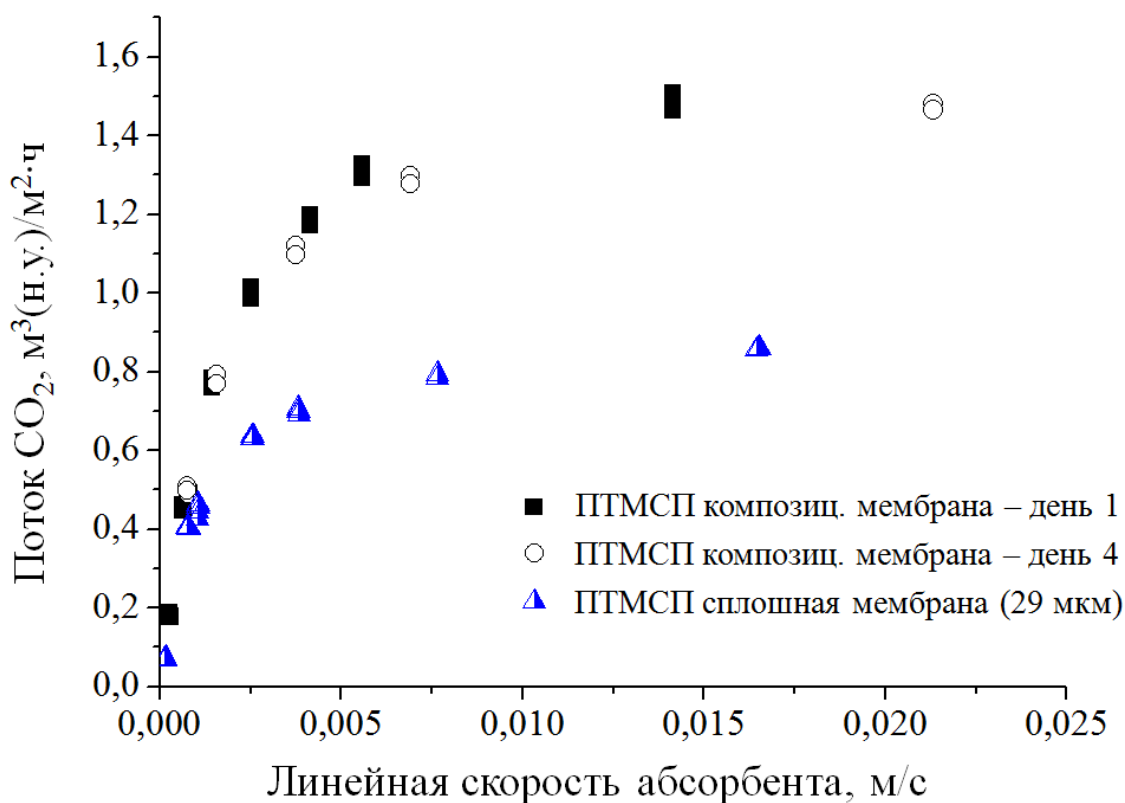


Рисунок 4.7.4. Зависимость потока CO₂ от линейной скорости химабсорбента (50%-ный водный раствор МДЭА) при его регенерации с использованием композиционной мембраны ПТМСП/МС и сплошной мембраны ПТМСП в мембранном контакторе высокого давления при 100°С.

Таким образом, на примере ПТМСП продемонстрирована возможность получения высокопроизводительных композиционных мембран с тонкими разделительными бездефектными слоями на уровне 1 мкм как для процессов нанофильтрационного разделения органических сред, так и для регенерации абсорбционных жидкостей на основе водных растворов этаноламинов в мембранных контакторах высокого давления при повышенных температурах.

4.8. Использование PIM-1 в качестве селективного сорбента для фракционирования растворенных веществ в гибридном процессе сорбция-нанофильтрация

В основе любого процесса разделения лежит изменение состава многокомпонентной смеси в результате фазовых изменений и/или разницы в аффинности (сродстве) компонентов по отношению к другим материалам, включая адсорбенты и экстрактанты. В большинстве случаев, процесс дистилляции обеспечивает

экономически эффективное разделение с требуемым уровнем чистоты целевых компонентов. Однако, низколетучие или термолабильные вещества не могут быть напрямую разделены испарением. Следовательно, в данном случае для решения отдельных практических задач следует использовать различные низкотемпературные или нетермальные методы такие, как кристаллизация, экстракция, ионный обмен, адсорбция или мембранное разделение.

Фракционирование растворенных веществ со сравнимыми размерами молекул может быть осуществлено адсорбционными методами. Например, в недавней работе предложено использовать адсорбционный метод замены растворителей (в англоязычной литературе “solvent swing adsorption” также известный, как метод твердофазной экстракции) для удаления азот-содержащих соединений легкого газойля [426], извлечения полифенолов из черного чая [427], а также для удаления акрилонитрила из промышленных сточных вод [428].

Как отмечалось выше, PIM-1 может быть использован в качестве селективного сорбента нейтральных по своей природе веществ на фоне присутствия других соединений, так как коэффициент распределения K нейтрального маркера в PIM-1 превышает на два порядка аналогичные показатели для анионных и катионных соединений (таблица 4.3.5). Например, равновесный коэффициент распределения K нейтрального красителя Solvent Blue 35 между полимером и раствором этанола составляет 1107 в то время, как в случае анионного красителя Remazol Brilliant Blue R данный параметр составляет порядка 5. В случае ПТМСП коэффициент распределения K красителя Solvent Blue 35 уменьшается от 22,8 до 1,1 при переходе от метанола к пентанолу (таблица 4.3.2). В этой связи PIM-1 и ПТМСП могут быть использованы для предварительного концентрирования хлорированных органических соединений и бензола для их определения с использованием портативного датчика [429]. Методом обращенной газовой хроматографии показано, что PIM-1 в качестве сорбента обладает исключительной аффинностью по отношению к молекулам небольшого размера и максимальными коэффициентами растворимости среди всех полимеров, исследованных данным методом [430].

Сорбционное поведение PIM-1, ПТМСП и других стеклообразных полимеров с высокой долей неотрелаксированного свободного объема аналогично сорбционному поведению сверхсшитых полистиролов (ССПС) [431]. Материалы на основе ССПС являются отечественной разработкой [432] и активно используются в качестве полимерных сорбентов с 1990-х годов, что подробно обсуждено в обзоре 2006 года [433].

Эти полимерные материалы имеют очень тонкопористую структуру, состоящую из сообщающихся микропор, а в ряде материалов присутствуют микропоры и транспортные мезопоры. Успех их практического применения в качестве сорбентов определяется редким сочетанием двух важнейших качеств: высокая сорбционная емкость по отношению к полярным и неполярным органическим соединениям и достаточно легкая регенерация [433]. Сочетание этих важных свойств определяется спецификой физической структуры ССПС. Хотя ССПС являются высокопористыми материалами, однако их пористость имеем мало общего с такими традиционными сорбентами, как активированные угли или силикагели – пористыми твердыми телами, пористость которых может быть измерена стандартными методами порометрии и характеризуется постоянной величиной. Структура ССПС достаточно гибкая и сухие ССПС имеют тенденцию к набуханию (увеличению объема) при контакте с жидкостями и газами. Кроме того, эти материалы могут обратимо сжиматься и расширяться при приложении механических нагрузок или при температурном воздействии [433]. Таким образом, микропористая структура ССПС может легко изменяться при внешних воздействиях, что и определяет сравнительную легкость их регенерации, по сравнению с другими микропористыми твердыми сорбентами (например, цеолитами).

В рамках данной работы проведена оценка материала PIM-1 как микропористого сорбента для использования в процессе, так называемой, адсорбции с заменой растворителя (solvent swing adsorption). В качестве растворенных веществ в экспериментах по фракционированию выбраны нейтральный маркер Oil Red O (408 г/моль) и анионный маркер Remazol Brilliant Blue R (626 г/моль), а в качестве растворителя использованы этанол и его водные растворы. Десорбцию нейтрального красителя из PIM-1 проводили в толуоле. Принимая во внимание значительную аффинность толуола по отношению к PIM-1 и нейтральному растворенному веществу, особое внимание уделено возможности использования данного полимера в качестве нанофильтрационного материала для выделения красителя Oil Red O из его раствора в толуоле.

Для обеспечения механической стабильности сорбента в набухшем состоянии полимер PIM-1 укрепляли сеткой из нержавеющей стали толщиной 70 мкм и с размерами ячейки 40 мкм. Для этой цели 0,5 масс.% раствор PIM-1 в хлороформе наносили поливом на сетку из нержавеющей стали (размер: 85 × 240 мм), фиксированную на стекле в обычных условиях; данная процедура полива повторяется несколько раз. После испарения растворителя происходит формирование сорбента с

общей площадью поверхности $0,41 \text{ м}^2$ с содержанием РИМ-1 $0,585 \text{ г}$ (рисунок 4.8.1). Полученный таким образом сорбент скручивается вместе с полимерным спэйсером для обеспечения надежного контакта РИМ-1 с жидкостью в процессе сорбционного фракционирования, а затем образец помещается в стеклянный корпус с внутренним диаметром $2,1 \text{ см}$ (рисунок 4.8.1).



Рисунок 4.8.1. Общий вид образца на основе РИМ-1 с сеткой из нержавеющей стали (верхняя фотография) и сорбент в стеклянном корпусе (нижняя фотография).

Сшивание сплошных мембран РИМ-1 проводили по методике, описанной в [342]. Два раствора в хлороформе, содержащие полимер РИМ-1 ($0,5 \text{ масс.}\%$) и сшивающий агент, разветвленный полиэтиленимин (ПЭИ), в концентрации $1,0 \text{ масс.}\%$ смешивают в соотношении РИМ-1/ПЭИ, равном $80 : 20$. После испарения растворителя сухая мембрана помещается в метанол, содержащий $5 \text{ масс.}\%$ диглицидилового эфира полиэтиленгликоля (ДЭПЭГ), на 24 часа ; затем образец отмывается чистым метанолом и подвергается последующей тепловой обработке при 100°C в течение $8\text{-}72 \text{ часов}$.

На первой стадии использовали раствор нейтрального маркера Oil Red O (408 г/моль) в этаноле или $70 \text{ масс.}\%$ раствор этанола в воде. При проведении экспериментов

по фракционированию использовали два маркера, а именно анионный Remazol Brilliant Blue R (626 г/моль) и нейтральный Oil Red O с концентрацией 30 мг/л; оба маркера растворяли в 70 масс.% растворе этанола в воде. Порция раствора весом 80 г прокачивалась через сорбент PIM-1 спиральной намотки со скоростью течения 3 л/час. Пробы в различные промежутки времени были отобраны после 10, 20, 30, 60, 120 и 240 минут после начала процесса. После трех часов испытаний оставшийся раствор удаляли, а систему промывали чистым этанолом в течение 2 минут для удаления оставшегося раствора маркера из системы. После проведения процедуры очистки систему заполняли 43 г чистого толуола, который циркулировал в системе в течение 30 минут. Затем, окрашенный раствор толуола заменяли 43 г чистого толуола, и данная процедура повторялась еще в течение 30 минут.

4.8.1. Взаимодействие растворенного вещества и растворителей с PIM-1

После погружения пленки PIM-1 в раствор Oil Red O в этаноле (30 мг/л) полимер меняет свой цвет от желтого до красного, что указывает на аффинность между данным полимерным материалом и нейтральным красителем (образец “1” на [рисунке 4.8.1.](#)). Исходный цвет полимера PIM-1 можно восстановить промыванием в толуоле (образец “2”). Эффективность десорбции маркера Oil Red O несколько снижается при использовании в качестве отмывающей жидкости ацетона (образец “3”), и заметный эффект отсутствует при использовании этанола (образец “4”). Данные предварительные результаты указывают на то, что PIM-1 действительно может рассматриваться в качестве сорбирующего материала для определенных веществ и впоследствии может быть успешно регенерирован при обработке подходящим растворителем. Измерения коэффициента распределения K нейтрального маркера Oil Red O между PIM-1 и окружающим раствором подтверждают, что природа растворителя играет важную роль в достижении аффинности между соответствующим нейтральным маркером и полимерным материалом. Например, при сорбции из раствора этанола концентрация Oil Red O в PIM-1 может быть увеличена в 4300 раз и в шесть раз из раствора в толуоле ([Таблица 4.8.1.](#)).



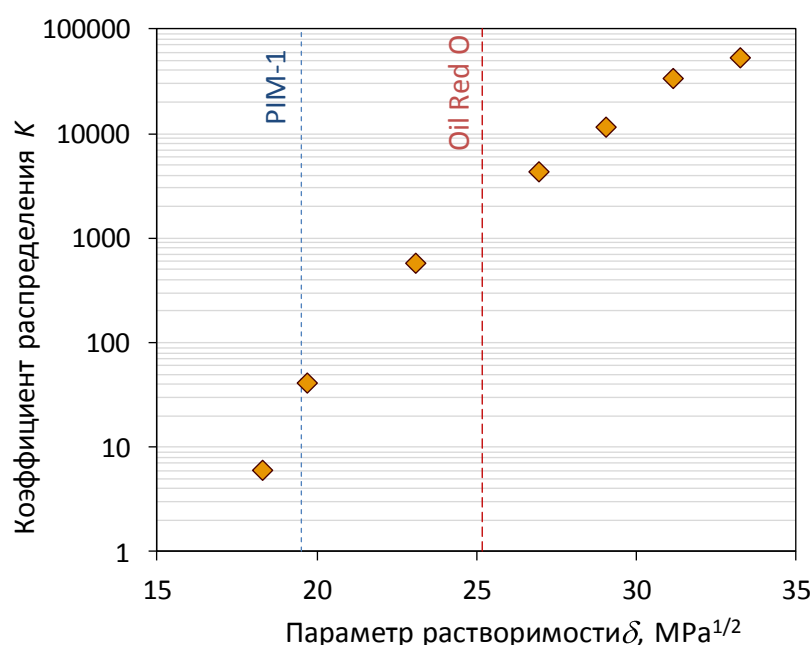
Рисунок 4.8.1. Пленки PIM-1: образец после начального помещения в раствор маркера Oil Red O в этаноле (1) и после последующего отмывания в толуоле (2), ацетоне (3) и этаноле (4).

Таблица 4.8.1. Равновесные значения коэффициента распределения K нейтрального маркера Oil Red O, и сорбция и набухание в соответствующих средах для PIM-1.

| Растворитель | Коэффициент распределения K красителя Oil Red O | Сорбция жидкости, г/г | Степень набухания, % |
|----------------------|---|-----------------------|----------------------|
| Вода/этанол (30/70) | 53000 | 0,43 | 37 |
| Вода /этанол (20/80) | 33600 | 0,47 | 44 |
| Вода /этанол (10/90) | 11500 | 0,51 | 49 |
| Этанол | 4300 | 0,65 | 63 |
| <i>n</i> -Бутанол | 574 | 0,79 | 78 |
| Ацетон | 41 | 0,77 | 109 |
| Толуол | 6 | 1,65 | 160 |

Так как размеры элементов свободного объема стеклообразного полимера PIM-1 составляют 5,8-10,6 Å [362], то низкомолекулярные растворенные вещества такие, как Oil Red O, могут свободно размещаться во взаимосвязанных элементах свободного объема без сколько-нибудь значительного влияния на упаковку макромолекулярных цепей в плотных областях полимерной матрицы. Кроме того, взаимодействие PIM-1 с растворителем приводит к набуханию полимера (таблица 4.8.1), что в свою очередь приводит к увеличению числа элементов свободного объема, доступных для проникновения молекул растворенного вещества. Принимая во внимание указанные факты, значительная разница в сорбции маркера Oil Red O может быть объяснена с

точки зрения конкурирующей сорбции молекул растворителя и растворенного вещества в полимере, как это обсуждалось ранее. На [рисунке 4.8.2](#) показано, что существует очевидная взаимосвязь между коэффициентом распределения K маркера Oil Red O и параметром растворимости δ семи использованных растворителей, представленных в [таблице 4.8.1](#). При рассмотрении системы растворитель-(растворенное вещество)-полимер в терминах параметра растворимости δ следует ожидать более высокой степени сродства между растворителем и полимером по сравнению со степенью сродства (растворенное вещество)-полимер ($|\delta_{\text{PIM-1}} - \delta_{\text{Oil Red O}}| = 5,7$) в случае использования ацетона ($|\delta_{\text{PIM-1}} - \delta_{\text{ацетон}}| = 0,2$) или толуола ($|\delta_{\text{PIM-1}} - \delta_{\text{толуол}}| = 1,2$) в качестве растворителя. Обратная ситуация наблюдается при использовании бинарных растворов вода-этанол, когда более ярко выражено взаимодействие (растворенное вещество)-полимер по сравнению со взаимодействием между растворителем и полимером (например, $|\delta_{\text{PIM-1}} - \delta_{\text{этанол}}| = 7,5$ или $|\delta_{\text{PIM-1}} - \delta_{70 \text{ масс.\% этанол}}| = 13,8$). Данные наблюдения находятся в хорошем соответствии с результатами измерений сорбции/набухания, которые подтверждают снижение аффинности PIM-1 по отношению к указанным растворителям ([таблица 4.8.1](#)) – максимальные значения сорбции (1,65 г/г) и степени набухания PIM-1 (160%) наблюдаются для толуола, а минимальные значения (0,43 г/г, 37 %) – для 70 масс.% раствора этанола в воде.



[Рисунок 4.8.2](#). Коэффициент распределения K красителя Oil Red O в зависимости от параметра растворимости δ растворителя (параметры растворимости для PIM-1 и красителя Oil Red O показаны вертикальными пунктирными линиями).

Коэффициент распределения K анионного красителя Remazol Brilliant Blue R в этаноле и 70 масс.% растворе этанола составляет 5,1 и 1,7, соответственно. По всей вероятности сорбент PIM-1 по отношению к анионным органическим растворенным веществам ниже по сравнению с катионными веществами: как было показано ранее, коэффициент распределения K катионного маркера Safranin O составляет 47,0 в то время, как для анионного красителя Orange II эта величина составляет 3,3 (см. [таблицу 4.3.5](#)). В данной работе вследствие ограниченной растворимости данного полярного растворенного вещества в неполярном растворителе не удалось определить сорбцию красителя Remazol Brilliant Blue R из его растворов в толуоле.

4.8.2. Сорбция при замене растворителя

Как отмечалось выше, в случае PIM-1, как и для ССПС, правильнее говорить не об адсорбции, а об объемной сорбции. На начальном этапе разработки методики сорбции с заменой растворителя для материала PIM-1 было исследовано удаление красителя Oil Red O из его растворов в этаноле и водно-этанольной бинарной смеси (30/70). На [рисунке 4.8.3](#) представлены типичные кинетические кривые, иллюстрирующие изменение концентрации Oil Red O в замкнутом контуре течения жидкости (в режиме рецикла). Данные кривые носят экспоненциальный характер, который отражает снижение концентрации красителя Oil Red O во времени. Хорошо видно, что около 90-95% растворенного вещества удаляется в течение первых 30 минут протекания данного процесса. Визуальные наблюдения позволили установить значительные изменения окраски раствора от интенсивно красного до бледно-розового. При использовании этанола в качестве растворителя происходит снижение концентрации растворенного вещества в растворе от 30 до 1,4 мг/л после 240 минут работы в режиме рецикла. Как следует из экспериментальных данных по сорбции, незначительные направленные изменения состава жидкой смеси при добавлении 30 масс.% воды приводит к повышению эффективности сорбции материала PIM-1, и по окончании процесса сорбции концентрация растворенного вещества составляет 0,5 мг/л. Таким образом, при увеличении полярности растворителя путем добавления воды удается повысить скорость удаления растворенного вещества Oil Red O от 95 до 98%. Однако, коэффициент распределения K по окончании 4 часов сорбции составляет порядка 2300 для этанола и 8000 для водных растворов этанола. Этот факт говорит о том, что данные величины по прежнему далеки от своих равновесных значений (согласно данным, представленным в

таблице 4.8.1: 4300 и 53000, соответственно), достигнутых после 2 недель контакта PIM-1 с раствором Oil Red O.

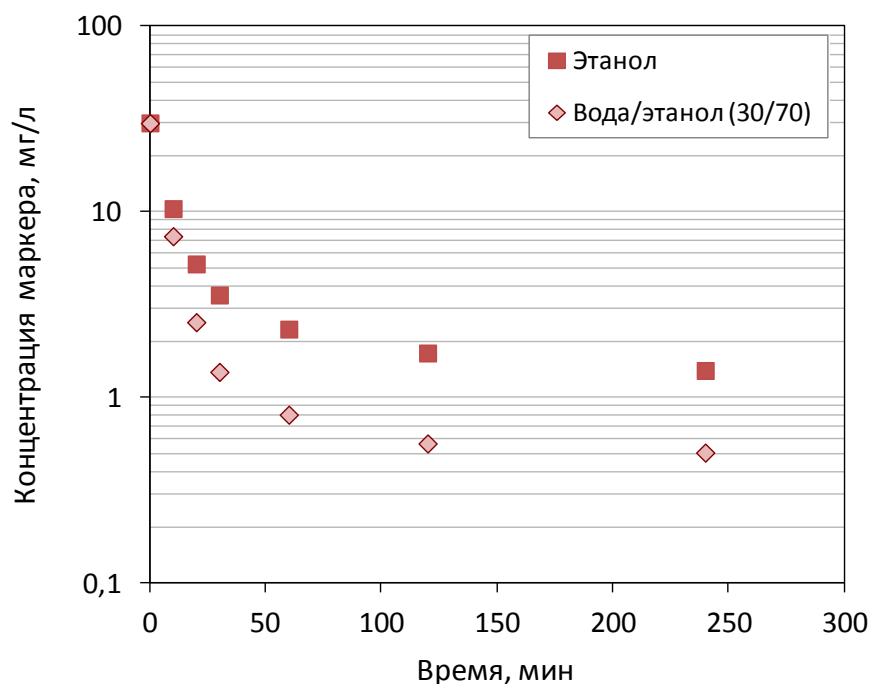


Рисунок 4.8.3. Кинетика удаления маркера Oil Red O из раствора в этаноле (■) и бинарного раствора вода-этанол (◆).

Регенерацию полимерного сорбента на основе PIM-1 проводили при промывании системы двумя порциями свежего толуола (продолжительность каждого цикла составляет 30 минут). Следует отметить, что десорбция красителя Oil Red O начинается практически сразу при контакте PIM-1 с толуолом. На рисунке 4.8.4. представлены фотографии, иллюстрирующие окраску раствора этанола до и после проведения стадии сорбции, а также цвет раствора толуола после проведения двух циклов регенерации. Поскольку оптимизация процесса не является целью данной работы, следует отметить, что по прохождении 4 часов испытаний раствор этанола по-прежнему содержит некоторое количество красителя. Во время проведения стадии регенерации десорбция основного количества растворенного вещества из PIM-1 происходит при промывании первой порцией толуола. Аналогичное поведение наблюдается и в случае использования бинарной смеси вода-этанол (30/70). Рассмотрение материального баланса на основе анализа содержания растворенного вещества в жидкой фазе позволяет заключить, что возможно достижение практически количественной десорбции маркера Oil Red O из PIM-1. Для обоих растворителей эффективность процесса оказывается сопоставимой - около 86% Oil Red O извлекается из полимерного сорбента во время первого цикла

промывания толуолом, а оставшиеся 14% удаляются при десорбции во время второго цикла промывания. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что правильный выбор микропористого полимерного материала и растворителей позволяет реализовать взаимодействия в системе растворитель-растворенное вещество-полимер, что приводит к 99%-ному извлечению растворенного вещества из его раствора и практически полной регенерации полимерного сорбента.

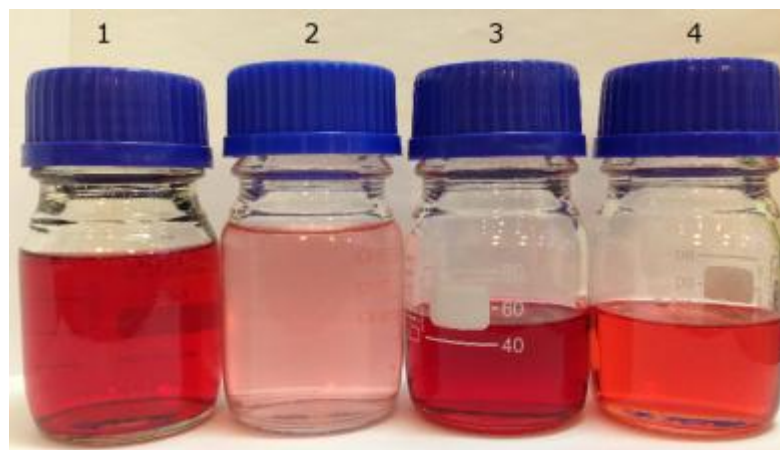


Рисунок 4.8.4. Растворы красителя Oil Red O в этаноле до (1) и после (2) проведения процесса сорбции сорбентом на основе PIM-1, а также растворы толуола после первого (3) и второго десорбционных циклов (циклов регенерации) (4).

Фракционирование анионного красителя Remazol Brilliant Blue R и нейтрального красителя Oil Red O проводили с использованием в качестве растворителя бинарной смеси вода-этанол (30/70) вследствие более высокой сорбционной эффективности PIM-1 по удалению нейтрального растворенного вещества из более полярного растворителя. Эксперименты проводили в соответствии с методикой, использованной для индивидуального растворенного вещества при концентрации каждого из красителей, равной 30 мг/л. На **рисунке 4.8.5.** представлены результаты трех циклов фракционирования для двух маркеров. В течение трех циклов сорбции и регенерации PIM-1 проявляет аналогичную эффективность удаления нейтрального маркера Oil Red O в присутствии второго растворенного вещества. Важно отметить, что конечная концентрация нейтрального маркера Oil Red O в жидкой фазе по прохождении 240 минут цикла находится на уровне 0,27-0,29 мг/л, что ниже соответствующих данных при исследовании индивидуальных растворенных веществ (**рисунке 4.8.3** – 0.5 мг/л).

Как было показано ранее, в течение первых 30 минут отмывания толуолом происходит экстрагирование почти 85% нейтрального маркера Oil Red O, а во втором

цикле отмывания происходит экстрагирование оставшихся 15% растворенного вещества. Во всех экспериментах в растворе остается анионный маркер Remazol Brilliant Blue R, и его потери не превышают 1-2%. Таким образом, показано, что высокое сродство РИМ-1 по отношению к нейтральным растворенным веществам может быть успешно использовано для селективного удаления такого рода растворенных веществ из многокомпонентных смесей. Следует подчеркнуть, что столь высокая аффинность существенно зависит от сорбционной среды, что открывает возможность регенерации данного микропористого полимерного сорбента с при варьировании природы растворителя. Более того, РИМ-1, нанесенный на сетку из нержавеющей стали, характеризуется хорошей стойкостью по отношению к действию растворителей, что позволило достичь стабильной работы лабораторных образцов полимерного сорбента на основе РИМ-1 во время многократных циклов сорбции/десорбции.

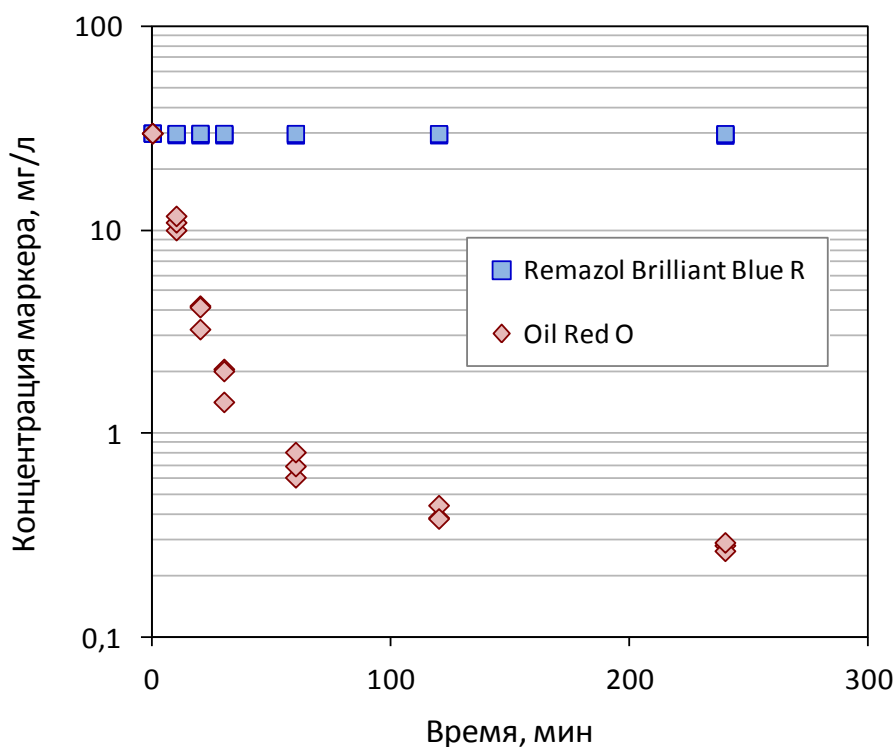


Рисунок 4.8.5. Кинетика фракционирования красителей Remazol Brilliant Blue R и Oil Red O из водного раствора этанола (результаты трех циклов); растворитель - смесь вода /этанол (30/70).

4.8.3. Извлечение растворителя нанофильтрацией

Как показано в предыдущем разделе, предложенный подход может быть эффективно использован для разделения двух растворенных веществ в двух различных

жидких потоках. Однако, с практической точки зрения необходимо выделить растворитель из обоих потоков для его дальнейшей рекуперации. Из приведенного литературного обзора следует, что в настоящее время метод нанофильтрации органических сред рассматривается как один из наиболее малоэнергоемких подходов для разделения органических сред на молекулярном уровне. Для разработки целостной концепции фракционирования растворенных веществ с использованием единого полимерного материала еще одной задачей данной работы является оценка применимости PIM-1 в качестве мембранного материала для извлечения растворителя методом нанофильтрации. Как было показано ранее, материал PIM-1 характеризуется высокой селективностью разделения (коэффициентом задержания) анионного маркера Remazol Brilliant Blue R ($R = 98\%$) и отрицательным коэффициентом задержания нейтрального маркера Oil Red O ($R = -4\%$) в этаноле. Таким образом, принцип фракционирования растворенного вещества в едином цикле фильтрации может быть успешно реализован при обработке раствором этанола (водным раствором этанола) аналогично обсужденным выше исследованиям для ПТМСП мембран (раздел 4.5). Это означает, что Remazol Brilliant Blue R может быть сконцентрирован в ретентате, а затем очищен от остаточных количеств Oil Red O, а пермеат, содержащий незначительные количества Oil Red O, который остался в растворе после цикла сорбции, может быть рециркулирован в качестве растворителя.

В отличие от отрицательного значения коэффициента задержания в этаноле, маркер Oil Red O может быть выделен из его раствора в толуоле при использовании мембраны на основе PIM-1. Ранее было показано, что сильный эффект сопряжения транспорта растворителя и растворенного вещества играет важную роль, а задержание маркера Solvent Blue 35 при использовании ПТМСП в основном зависит от транспорта растворителя. Следовательно, эффективность задержания Oil Red O может быть значительно повышена сшиванием PIM-1, что должно приводить к снижению потока растворителя через мембрану, а также к уменьшению размера элементов свободного объема в набухшей полимерной матрице. Сшивание материала мембраны проводили с использованием разветвленного полиэтиленimina (ПЭИ) [342]. Степень сшивания контролировали изменением времени последующей обработки при 100°C и оценивали по величине сорбции чистого толуола.

На рисунке 4.8.6. представлена зависимость коэффициента проницаемости толуола и коэффициента задержания нейтрального маркера Oil Red O для мембраны из сшитого PIM-1 в зависимости от степени сшивания, выраженной в значении сорбции толуола

сшитым PIM-1 (чем выше степень сшивания, тем ниже значение сорбции толуола). Следует отметить, что в целом поведение системы представляется весьма закономерным: снижение транспорта растворителя и повышение задержания растворенного вещества при повышении степени сшивания PIM-1 (снижение сорбции толуола полимером). Кроме того, параметр сорбции толуола в значительной степени отражает изменение транспорта растворителя и задержание растворенного вещества. Таким образом, представляется возможным повысить значение коэффициента задержания нейтрального маркера Oil Red O от 35 до 63% при снижении коэффициента проницаемости приблизительно в 2,5 раза. Однако, существует некий предел повышения степени задержания растворенного вещества, который может быть достигнут при изменении степени сшивания PIM-1 вследствие линейной зависимости между коэффициентами проницаемости толуола и задержания маркера Oil Red O (см. [рисунок 4.8.7.](#)). При экстраполяции данной линейной зависимости к нулевому потоку толуола через мембрану можно заключить, что максимально достижимые значения коэффициента задержания составляет приблизительно 78%.

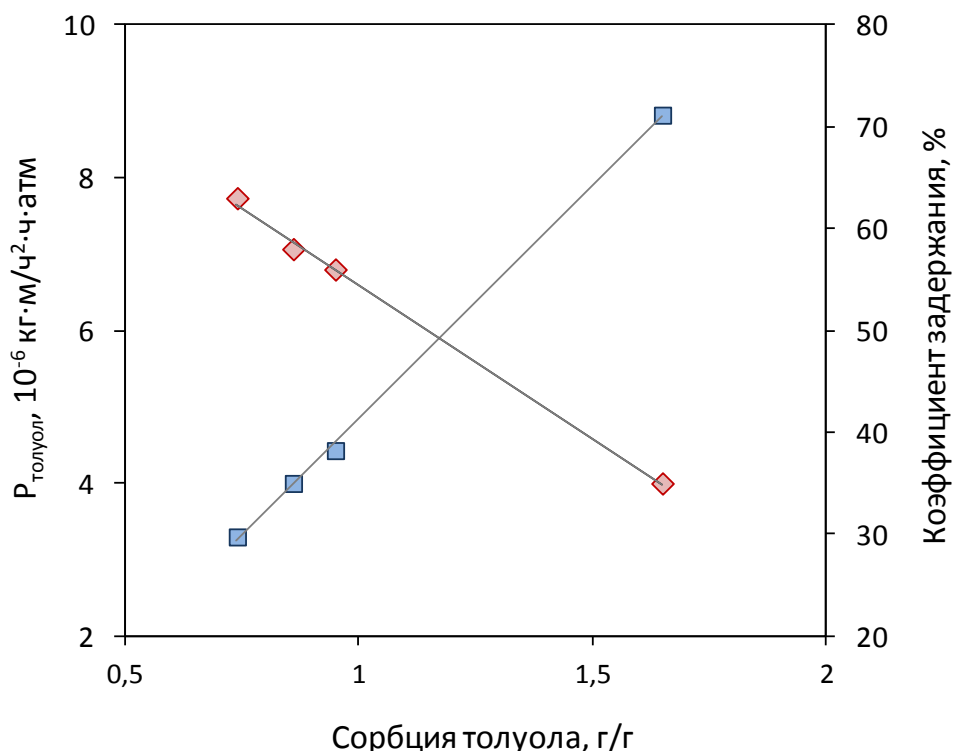


Рисунок 4.8.6. Коэффициент проницаемости толуола и задержание нейтрального маркера Oil Red O в зависимости от степени сшивания, выраженной в значении сорбции толуола материалом PIM-1 (чем выше степень сшивания, тем ниже значение сорбции толуола).

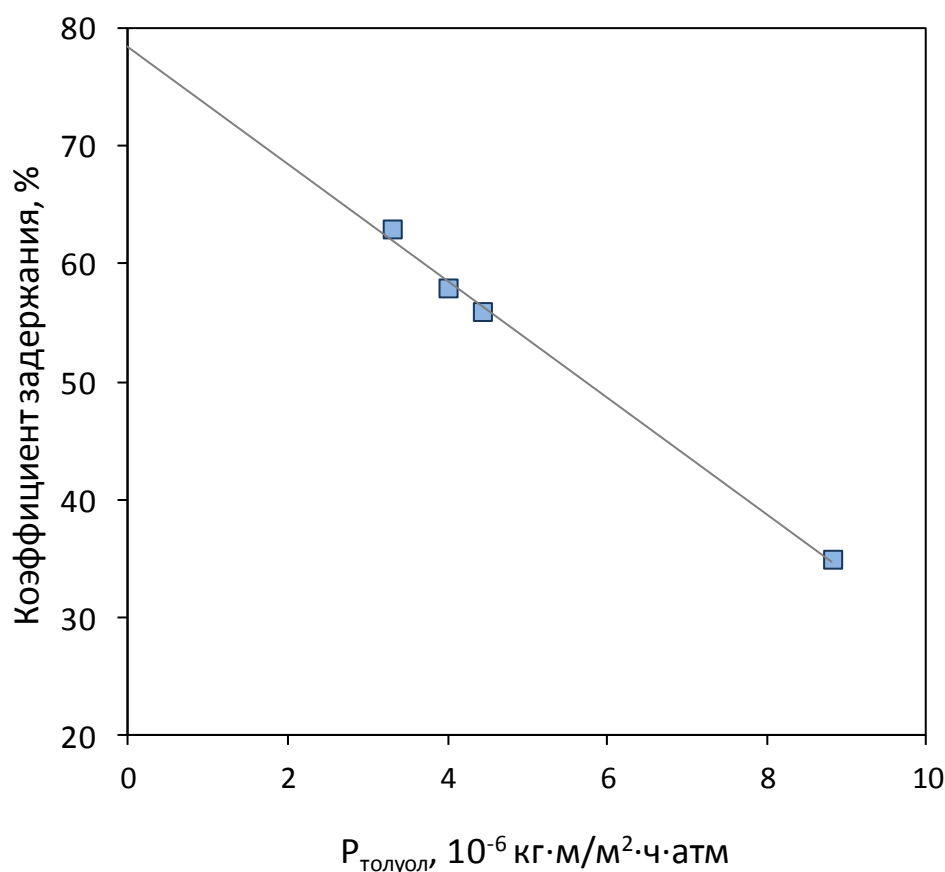


Рисунок 4.8.7. Задержание нейтрального маркера Oil Red O в зависимости от коэффициента проницаемости толуола.

Следует отметить, что в настоящее время ни уровень задержания 63%, ни 78% не может рассматриваться как оптимальный уровень селективности, поскольку достигнут значительный прогресс в разработке новых высокоэффективных мембран с четкой границей предельного отсека по молекулярной массе для проведения процесса нанофильтрации органических сред [434]. Тем не менее, целью данной работы является доказательство важности учета взаимодействий в системе растворитель-растворенное вещество-мембрана и преимущественной сорбции компонентов в том случае, если мембранный материал на основе высокопроницаемого стеклообразного полимера с высокой долей неотрелаксированного свободного объема переключается с режима транспорта, селективного для растворенного вещества (отрицательное задержание -4% как результат преимущественного транспорта молекул растворенного вещества), в режим транспорта, селективного для растворителя (положительное задержание в 63% как результат преимущественного транспорта молекул растворителя), исключительно за счет правильного подбора и регулирования природы растворителя.

На рисунке 4.8.8 показано, каким образом один и тот же полимерный материал PIM-1 может быть использован на различных стадиях процесса фракционирования растворенного вещества на примере двух растворенных веществ с достаточно большими размерами молекул таких, как Remazol Brilliant Blue R ($M_w = 626$) и Oil Red O ($M_w = 408$).

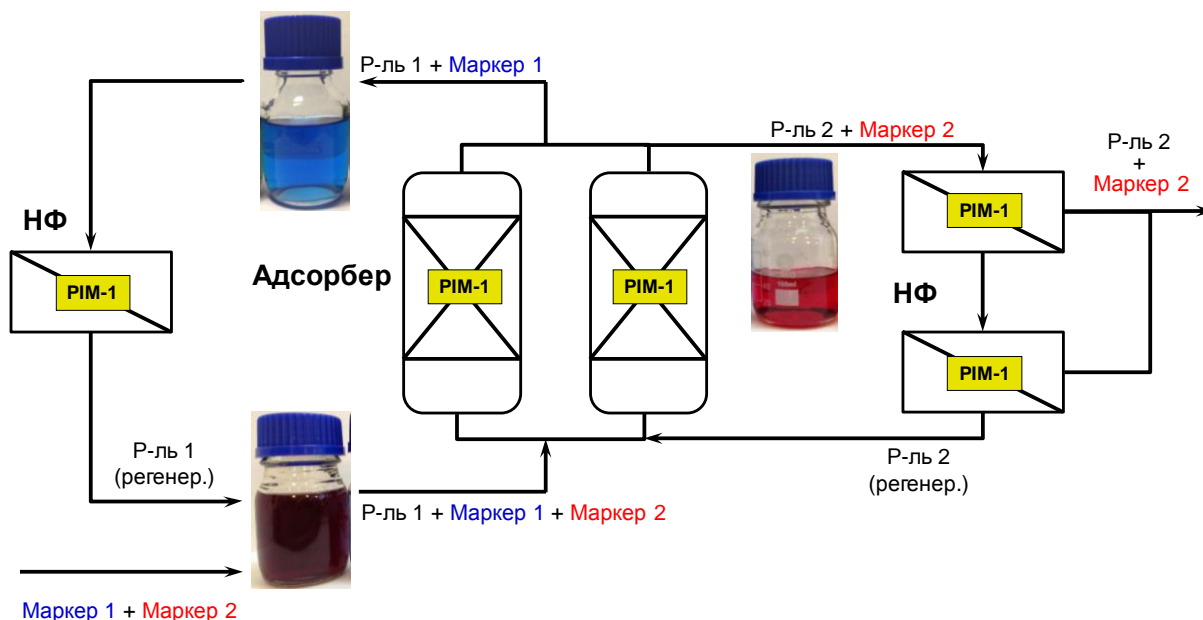


Рисунок 4.8.8. Схема использования материала PIM-1 в качестве селективного сорбента для фракционирования растворенных веществ и в качестве материала наночастиц для регенерации растворителя.

Смесь Растворенного вещества 1 и Растворенного вещества 2 в общем растворителе поступает в первую колонку с PIM-1 (например, левая колонка на рисунке 4.8.8) в качестве сорбента, в которой происходит селективная сорбция Растворенного вещества 2. По достижении сорбционной емкости PIM-1 в первой колонке исходный раствор может быть заменен на Растворитель 2 для регенерации PIM-1 в то время, как во второй колонке происходит сорбционное разделение с использованием регенерированного PIM-1. Следует отметить, что этот процесс носит циклический характер подобно короткоциклового адсорбции, используемой для разделения газов. Хорошо видно, что для достижения эффективного удаления нейтрального растворенного вещества (Растворенное вещество 2) из его раствора в неполярном растворителе (Растворитель 2) требуется мембранный каскад с использованием наночастиц на основе PIM-1. Полярный растворитель (Растворитель 1) может быть очищен от растворенного вещества (Растворенное вещество 1), а затем повторно

использован при проведении одностадийной фильтрации через PIM-1 мембрану. Существует потенциальная возможность контролировать селективность процесса при проведении химической модификации PIM-1. Например, при адсорбции из водного раствора красителя карбоксилированный PIM-1 демонстрирует селективность по отношению к катионному красителю Safranin O по сравнению с анионным красителем Orange II [345] в то время, как модифицированный этаноламином PIM-1 показывает обратную селективность [346].

5. Основные результаты и выводы

1. Впервые применительно к задачам разделения в нефтехимии, нанофильтрационного выделения растворенных соединений из органических растворителей и регенерации абсорбентов диоксида углерода в мембранных контакторах высокого давления, проведены систематические исследования доступного свободного объема и транспортных характеристик мембранных материалов на основе представительного ряда высокопроницаемых стеклообразных полимеров (17 полимеров, сополимеров и их смесей). Показано, что общий доступный для молекул растворителей свободный объем исследованных полимеров варьируется в широких пределах от 4 до 30%. При этом значение доступного свободного объема и сродство жидкой фазы к мембранному материалу, экспериментально оцениваемого по данным сорбции и набухания, определяют транспортные характеристики мембранных материалов, что делает возможным реализацию на их основе двух разделительных процессов в нефтехимии, принцип которых основан на наличии (нанофильтрация) или отсутствии (мембранный контактор) переноса жидкой фазы через мембрану.

2. Показано, что уникальная микропористая природа исследованных стеклообразных полимеров обеспечивает рекордные значения коэффициентов проницаемости растворителей в условиях нанофильтрации, при этом перенос органических жидкостей осуществляется преимущественно по конвективному механизму. Повышенная стабильность мембран ТФПС-со-ТМСП с содержанием ТФПС звеньев 41 и 46 мол.% в углеводородных средах (олефины, альдегиды и др.) делает перспективным их использование для выделения гомогенных катализаторов в процессе гидроформилирования.

3. Впервые показано, что стеклообразные полимеры ПТМСП, ПТМГП и ПМП химически устойчивы в промышленных абсорбентах при температурах до 100°C, высокопроницаемы для диоксида углерода и непроницаемы для воды и промышленных хемосорбентов (водные растворы алканоламинов) при температуре 100°C и трансмембранном давлении 40 атм, что определяет перспективность их использования в мембранных контакторах высокого давления для очистки газовых смесей нефтехимии и энергетики от диоксида углерода и регенерации хемабсорбентов при повышенных давлениях и температуре.

4. Впервые исследован процесс мембранной десорбции диоксида углерода при повышенных давлениях и температурах с использованием сплошных мембран на основе высокопроницаемых полимерных стекол и лабораторных образцов композиционных

мембран на их основе. Показана возможность регенерации водных растворов диэтаноламина и метилдиэтаноламина (химические абсорбенты) и воды (физический абсорбент) в мембранном контакторе высокого давления.

5. Сопоставление данных по доступному свободному объему со значениями набухания мембранных материалов позволило заключить, что доля доступного свободного объема в отсутствие объемного набухания лежит в диапазоне 62-85% (за исключением материала РИМ-1). Таким образом, более 60% неравновесного свободного объема исследованных высокопроницаемых стеклообразных полимеров является доступным для молекул органических растворителей при отсутствии объемного набухания полимера и эта высокая доля свободного объема представляет собой взаимосвязанные элементы неотрелаксированного свободного объема (микроступности или микропоры), размер которых соизмерим или превышает размер молекулы, например, этанола.

6. На примере полимерных мембранных материалов ПТМСП, ПТМГП, ПМП и РИМ-1 выявлены закономерности поведения селективности нанофильтрационного разделения, характеризуемой коэффициентом задержания растворенного вещества (маркера) и показано, что в зависимости от природы растворенного вещества коэффициент задержания может быть как положительным, так и отрицательным. При этом отрицательные значения коэффициента задержания обусловлены высокими значениями коэффициента распределения соответствующего растворенного вещества и сопряженностью потоков растворителя и растворенного вещества.

7. Впервые предложен одностадийный способ фракционирования растворенных веществ в органических растворителях на основании эффекта отрицательного значения коэффициента задержания в процессе нанофильтрации. На основании найденных рекордных значений коэффициента распределения нейтрального растворенного вещества для РИМ-1 (на два порядка выше, чем для ПТМСП, ПТМГП и ПМП) предложен интегрированный способ сорбция/нанофильтрация, где РИМ-1 применяется в качестве селективного сорбента по отношению к нейтральным растворенным компонентам разделяемой органической среды.

8. Впервые обнаружен эффект асимметрии проницаемости и селективности разделения в процессе нанофильтрации жидких органических веществ через односторонне модифицированные в плазме мембраны ПТМСП. Показано, что плазменная обработка сопровождается увеличением поверхностной энергии модифицированной стороны мембраны и что важнейшим фактором, определяющим

величину потока, является сродство жидкой среды к поверхности мембраны, с которой она контактирует.

9. На примере ПТМСП исследована проницаемость бинарных смесей смачивающей и несмачивающей жидкости во всем диапазоне составов. Впервые показано, что заполнение элементов неравновесного свободного объема жидкостью в процессе ее сорбции и набухания полимера не является достаточным условием для появления потока жидкости через мембрану. Найдено, что имеются пороговые значения сорбции и набухания, ниже которых перенос жидкости через мембрану отсутствует, что очень важно для использования мембраны в контакторе высокого давления. Выше пороговых значений наблюдается поток жидкости через мембрану, и его величина возрастает при увеличении сродства жидкости к материалу мембраны по мере увеличения содержания смачивающей жидкости в смеси.

Список литературы

1. Kirkpatrick award salutes five top technologies // Chem. Eng. - 1999. - V. 106. - P. 92–96.
2. Kitchin M., Teo J., Konstas K., Lau C.H., Sumbly C.J., Thornton A.W., Doonan C.J., Hill M.R. AIMS: a new strategy to control physical aging and gas transport in mixed-matrix membranes // J. Mater. Chem. A. - 2015. - V. 3. - P. 15241-15247.
3. Robinson J.P., Tarleton E.S., Ebert K., Millington C.R., Nijmeijer A. Influence of Cross-Linking and Process Parameters on the Separation Performance of Poly(dimethylsiloxane) Nanofiltration Membranes // Ind. Eng. Chem. Res. - 2005. - V. 44. - P. 3238–3248.
4. Stafie N., Stamatialis D.F., Wessling M. Effect of PDMS cross-linking degree on the permeation performance of PAN/PDMS composite nanofiltration membranes // J. Membr. Sci. - 2005. - V. 45. - P. 220–231.
5. Волков А.В., Парашук В.В., Кузнецов Ю.П., Кононова С.В., Дмитриев Д.В., Трусков Л.И., Волков В.В. Мембраны на основе поли(дифенилоксидамино-N-фенилфталымид)а для нанофильтрации органических сред // Крит.технол.Мембраны. - 2006. - Т. 31. - С. 14–24.
6. Volkov A.V., Khotimsky V.S., Volkov V.V., Platé N.A., Vankelecom I.F.J., Gevers L.E.M., De Smet K., Jacobs P.A. Non-aqueous separation: sorption in and nanofiltration through nanopores in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) / The conference “Euromembrane 2004”: Abstracts book. (Hamburg, Germany, 1-4 October 2004). - Hamburg, 2004. - P.131
7. Volkov A.V., Stamatialis D.F., Khotimsky V.S., Volkov V.V., Wessling M., Plate N.A. Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] as a solvent resistance nanofiltration membrane material // J. Membr. Sci. - 2006. - V. 281. - P. 351–357.
8. Volkov A.V., Stamatialis D.F., Khotimsky V.S., Volkov V.V., Wessling M., Plate N.A. New membrane material for SRNF applications // Desalination. - 2006. - V. 199. - P. 251–252.
9. Волков А.В., Хотимский В.С., Парашук В.В., Стаматиалис Д., Весслинг М., Волков В.В., Платэ Н.А. Способ нанофильтрационного разделения жидких органических смесей // Патент РФ 2297975. - 2007.
10. Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I. Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and related polymers: synthesis, properties and functions // Progress in Polymer Science. - 2001. - V. 26. - P. 721-798.
11. Florian E., Modesti M., Ulbricht M. Preparation and characterization of novel solvent-resistant nanofiltration composite membranes based on crosslinked polyurethanes // Ind. Eng. Chem. Res. - 2007. - V. 46. - P. 4891–4899.

12. Wijmans J.G., Baker R.W. The solution-diffusion model: a review // *J. Membr. Sci.* - 1995. - V. 107. - P. 1–21.
13. Gevers L.E.M., Vankelecom I.F.J., Jacobs P.A. Solvent-resistant nanofiltration with filled polydimethylsiloxane (PDMS) membranes // *J. Membr. Sci.* - 2006. - V. 278. - P. 199–204.
14. See Toh Y.H., Limb F.W., Livingston A.G. Polymeric membranes for nanofiltration in polar aprotic solvents // *J. Membr. Sci.* - 2007. - V. 301. - P. 3–10.
15. Vanherck K., Vandezande P., Aldea S.O., Vankelecom I.F.J. Cross-linked polyimide membranes for solvent resistant nanofiltration in aprotic solvents // *J. Membr. Sci.* - 2008. - V. 320. - P. 468–476.
16. Vanherck K., Cano-Odena A., Koeckelberghs G., Dedrooga T., Vankelecom I. A simplified diamine crosslinking method for PI nanofiltration membranes // *J. Membr. Sci.* - 2010. - V. 353. - P. 1135–143.
17. Vandezande P., Gevers L.E.M. and Vankelecom I.F.J. Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level // *Chem. Soc. Rev.* - 2008. - V. 37. - P. 365–405.
18. Van der Bruggen B., Geens J., Vandecasteele C. Influence of organic solvents on the performance of polymeric nanofiltration membranes // *Sep. Sci. Technol.* - 2002. - V. 37. - P. 783–797.
19. Van der Bruggen B., Geens J., Vandecasteele C. Fluxes and rejections for nanofiltration with solvent stable polymeric membranes in water, ethanol and n-hexane // *Chem. Eng. Sci.* - 2002. - V. 57. - P. 2511–2518.
20. Geens J., Van der Bruggen B., Vandecasteele C. Characterization of the solvent stability of polymeric nanofiltration membranes by measurement of contact angles and swelling // *Chem. Eng. Sci.* - 2004. - V. 59. - P. 1161–1164.
21. Zhao Y., Yuan Q. Effect of membrane pretreatment on performance of solvent resistant nanofiltration membranes in methanol solutions // *J. Membr. Sci.* - 2006. - V. 280. - P. 195–201.
22. Tsuru T., Sudou T., Kawahara S., Yoshioka T., Asaeda M. Permeation of liquids through inorganic nanofiltration // *J. Coll. Interf. Sci.* - 2000. - V. 228. - P. 292–296.
23. Tsuru T., Izumi S., Yoshioka T., Asaeda M. Temperature effect on transport performance by inorganic nanofiltration membranes // *AIChE J.* - 2000. - V. 46. - P. 565–574.
24. Tsuru T., Miyawaki M., Kondo H., Yoshioka T., Asaeda M. Inorganic porous membranes for nanofiltration of nonaqueous solutions // *Sep. Purif. Technol.* - 2003. - V. 32. - P. 105–109.
25. Tsuru T., Miyawaki M., Yoshioka T., Asaeda M. Reverse osmosis of non-aqueous solutions through porous silica-zirconia membranes // *AIChE J.* - 2006. - V. 52. - P. 522–531.

26. Van Gestel T., Van der Bruggen B., Buekenhoudt A., Dotremont C., Luyten J., Vandecasteele C., Maesc G. TiO₂ multilayer membranes for applications in non-polar organic solvents // *J. Membr. Sci.* - 2003. - V. 224. - P. 3–10.
27. Verrecht B., Leysen R., Buekenhoudt A., Vandecasteele C., Van Der Bruggen B. Chemical surface modification of α -Al₂O₃ and TiO₂ toplayer membranes for increased hydrophobicity // *Desalination.* - 2006. - V. 200. - P. 385–386.
28. Lin X., Qiu X., Zheng G., Xu J. Gas permeabilities of poly (trimethylsilylpropyne) membranes surface modified with CCl₄ plasma // *J. Appl. Polym. Sci.* - 1995. - V. 58. - P. 2137-2139.
29. Lin X., Chen J., Xu J. Improvement of oxygen/nitrogen permselectivity of poly [1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membrane by plasma polymerization // *J. Membr. Sci.* - 1994. - V. 90. P. 81-89.
30. Nagase Y., Takamura Y., Matsui K. Chemical modification of poly (substituted-acetylene). V. Alkylsilylation of poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) and improved liquid separating property at pervaporation // *Journal of Applied Polymer Science.* - 1991. - V. 42. - P. 185-190.
31. Nagase Y., Takamura Y., Matsui K. Chemical modification of poly (substituted-acetylene): II. Pervaporation of ethanol/water mixture through poly (1-trimethylsilyl-1-propyne)/poly (dimethylsiloxane) graft copolymer membrane // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.* - 1990. - V. 28. - P. 377-386.
32. Nagase Y., Takamura Y., Matsui K. Chemical modification of poly (substituted-acetylene). IV. Pervaporation of organic liquid/water mixture through poly (1-phenyl-1-propyne)/polydimethylsiloxane graft copolymer membrane // *Journal of Applied Polymer Science.* - 1989. - V. 37. - P. 1259-1267.
33. Wernick D.L. Preparation of cellulose acetate membrane and its use for polar solvent-oil separation // US Patent №4,541,972. - 1985.
34. Wernick D.L. Preparation of cellulose acetate membrane and its use for polar solvent-oil separation // US Patent №4,678,555. - 1987.
35. Shuey H.F. and Wan W. Asymmetric polyimide reverse osmosis membrane, method for preparation of same and use thereof for organic liquid separations // US Patent №4,532,041. - 1985.
36. Thompson J.A. Method for the modification of polycarbonate membranes, the membranes produced by such method and their use // US Patent №4,715,960. - 1987.

37. White L.S., Nitsch A.R. Solvent recovery from lube oil filtrates with a polyimide membrane // *J. Membr. Sci.* - 2000. - V. 179. - P. 267–274.
38. Bitter J.G.A., Haan J.P. and Rijkens H.C. Process for the separation of solvents from hydrocarbons dissolved in the solvents // US Patent №4,748,288. - 1988.
39. Pasternak M. Process for treating a charge containing dewaxing solvent and dewaxed oil // US Patent №4,985,138. - 1991.
40. Pasternak M. Membrane process for treating a mixture containing dewaxed oil and dewaxing solvent // US Patent №5,093,002. - 1992.
41. Pasternak M. Membrane process for treating a mixture containing dewaxed oil and dewaxing solvent // US Patent №5,102,551. - 1992.
42. White L.S., Wang I-F., Minhas B.S. Polyimide membrane for separation of solvents from lube oil // US Patent №5,264,166. - 1993.
43. Gould R.M. Lubricating oil dewaxing using membrane separation of cold solvent from dewaxed oil // US Patent №5,358,625. - 1994.
44. Gould R.M., Heaney W.F., Nitsch A.R., Spencer H.E. Lubricating oil dewaxing using membrane separation of cold solvent from dewaxed oil and recycle of cold solvent to filter feed // US Patent №5,360,530. - 1994.
45. White L.S., Wang I-F., Minhas B.S. Polyimide membrane for separation of solvents from lube oil // US Patent №5,429,748. - 1995.
46. Gould R.M., Nitsch A.R. Lubricating oil dewaxing with membrane separation of cold solvent // US Patent №5,494,566. - 1996.
47. Gould R.M., Kloczewski H.A., Menon K.S., Sulpizio T.E. and White L.S. Lubricating oil dewaxing with membrane separation // US Patent №5,651,877. - 1997.
48. http://www.exxonmobil.com/Refiningtechnologies/pdf/lw_99_128.pdf (Дата обращения январь 2010).
49. Bhore N.A., Gould R.M., Jacob S.M., Staffeld P.O., McNally D., Smiley P.H. and Wildemuth C.R. New membrane process debottlenecks solvent dewaxing unit // *Oil and Gas J.* - 1999. - V. 97. - P. 67–74.
50. Gould R.M., White S.L. and Wildemuth C.R. Membrane separation in solvent lube dewaxing // *Environ. Prog.* - 2001. - V. 20. - P. 12–16.
51. Bhore N.A., Gould R.M., Jacob S.M., Staffeld P.O., McNally D., Smiley P.H., Wildemuth C.R. New membrane process debottlenecks solvent dewaxing unit // *Oil and Gas J.* - 1999. - V. 97. - P. 67–74.

52. Ганкин В.Ю., Гуревич Г.С. Технология оксосинтеза / Ленинград: Химия, 1981. – 272 с.
53. Cornils B. *New Syntheses with Carbon-Monoxide.* / Ed. J.Falbe. Berlin: Springer-Verlag, 1980. – 465 p.
54. Bahrmann H., Bach H. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* / Author: Bohnet M.: 6th Ed - Weinheim: Wiley, 2003.
55. Van Leewen P.W.N.M. Rhodium catalyzed hydroformylation // *Ser. Catalysis by Metal Complexes* / Van Leewen P.W.N.M., Claver C. - Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. - P. 233-251.
56. Tooze B., Cole-Hamilton D.L. *Homogeneous Catalysis — Advantages and Problems // Recovery and recycling in homogeneous catalysis* / Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2005.
57. Cole-Hamilton D.J. Homogeneous catalysis - new approaches to catalyst separation, recovery, and recycling // *Science.* - 2003. - V. 299. P. 1702–1706.
58. Vankelecom I.F.J. Polymeric Membranes in catalytic reactors // *Chem. Rev.* - 2002. - V. 102. - P. 3779–3810.
59. Fan Q.-H., Li Y.-M., Chan A.S.C. Recoverable Catalysts for Asymmetric Organic Synthesis // *Chem. Rev.* - 2002. - V. 102. - P. 3385–3466.
60. Herwig J., Fischer R. Aqueous biphasic hydroformylation // *Rhodium catalyzed hydroformylation. Ser. Catalysis by Metal Complexes* / Van Leewen P.W.N.M., Claver C. - Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. - P. 189-202.
61. Arnoldy P. Process aspects of Rhodium-catalyzed hydroformylation // *Rhodium catalyzed hydroformylation. Ser. Catalysis by Metal Complexes* / Van Leewen P.W.N.M., Claver C. - Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. - P. 203-211
62. Higher olefins // *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* / Watcher: Kirk–Othmer. - Chap.17. - P.435-443.
63. Arhancet J.P., Davis D.E., Mero J.S., Hanson B.E. Hydroformylation by supported aqueous-phase catalysis: a new class of heterogeneous catalysts // *Nature.* - 1989. - V. 339. - P. 454–455.
64. Horvath I.T. Hydroformylation of olefins with the water soluble $\text{HRh}(\text{CO})[\text{P}(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3]_3$ in supported aqueous-phase. Is it really aqueous? // *Catal. Lett.* - 1990. - V. 6. - P. 43–48.

65. Connon S.J., Blechert S. Recent Advances in Alkene Metathesis. // Ruthenium Catalysts and Fine Chemistry. Topics in Organometallic Chemistry / Bruneau C., Dixneuf P.H. - Springer-Verlag, 2004. - P. 93-124.
66. Multiphase homogeneous catalysis / Cornils B., Herrmann W.A. et al. - Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Cj. KGaA, 2005.
67. Binning R.C., Kelly J.T. Hydrocarbon conversion with dialytic separation of the catalyst from the hydrocarbon products // US Patent №2,913,507. - 1959.
68. Linder C., Nemas M., Perry M., Katraró R. Silicone-derived solvent stable membranes // US Patent №5,205,934. - 1993.
69. Linder C., Nemas M., Perry M. and Katraró R. Silicon-derived solvent stable membranes // US Patent №5,265,734. - 1993.
70. Barner B.A., Briggs J.R., Kurland J.J., Moyers Jr. C.G. Process for improving enantiomeric purity of aldehydes // US Patent №5,430,194. - 1995.
71. Miller J.F., Bryant D.R., Hoy K.L., Kinkade N.E., Zanolalidou R.H. Membrane separation process // US Patent №5,681,473. - 1997.
72. Whu J.A., Baltzis B.C., Sirkar K.K. Modeling of nanofiltration – assisted organic synthesis // J. Membr. Sci. - 1999. - V. 163. - P. 319–331.
73. De Smet K., Aerts S., Ceulemans E., Vankelecom I.F.J., Jacobs P.A. Nanofiltration coupled catalysis to combine the advantages of homogeneous and heterogeneous catalysis // Chem. Commun. - 2001. - P. 597–598.
74. Nair D., Scarpello J.T., White L.S., Freitas dos Santos L.M., Vankelecom I.F.J., Livingston A.G. Semi-continuous nanofiltration coupled Heck reactions as a new approach to improve productivity of homogeneous catalyst // Tetrahedr. Lett. - 2001. - V. 42. - P. 8219–8222.
75. Luthra S.S., Yang X., Freitas dos Santos L.M., White L.S. and Livingston A.G. Homogeneous phase transfer catalyst recovery and re-use using solvent resistant membranes // J. Membr. Sci. - 2002. - V. 201. - P. 65–75.
76. Scarpello J.T., Nair D., Freitas dos Santos L.M., White L.S. and Livingston A.G. The separation of homogeneous organometallic catalysts using solvent resistant // J. Membr. Sci. - 2002. - V. 203. - P. 71–85.
77. Nair D., Luthra S.S., Scarpello J.T., White L.S., Freitas dos Santos L.M., Livingston A.G. Homogeneous catalyst separation and re-use through nanofiltration of organic solvents // Desalination. - 2002. - V. 147. - P. 301–306.

78. Nair D., Scarpello J.T., Vankelecom I.F. J., Freitas Dos Santos L.M., White L.S., Kloetzing R.J., Welton T. and Livingston A.G. Increased catalytic productivity for nanofiltration-coupled Heck reactions using highly stable catalyst systems // *Green Chem.* - 2002. V. 4. P. 319–324.
79. Welton T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis // *Chem. Rev.* - 1999. - V. 99. - P. 2071–2083.
80. Zhao D., Wu M., Kou Y. and Min E. Ionic liquids: applications in catalysis // *Catal. Today.* - 2002. - V. 74. - P. 157–189.
81. Han S., Wong H.-T., Livingston A.G. Application of Organic Solvent Nanofiltration to Separation of Ionic Liquids and Products from Ionic Liquid Mediated Reactions // *Chem. Eng. Res. Des.* - 2005. - V. 83. - P. 309–316.
82. Wong H., Pink C.J., Ferreira F.C. and Livingston A.G. Recovery and reuse of ionic liquids and palladium catalyst for Suzuki reactions using organic solvent nanofiltration // *Green Chem.* - 2006. - V. 8. - P. 373–379.
83. Wong H.-T., See-Toh Y.H., Ferreira F.C., Crook R., Livingston A.G. Organic solvent nanofiltration in asymmetric hydrogenation: enhancement of enantioselectivity and catalyst stability by ionic liquids // *Chem. Commun.* - 2006. - P. 2063-2065.
84. Livingston A.G. Method // WO 02076588. – 2002.
85. 187. Livingston A.G., Peeva L., Han S., Nair D., Luthra S.S., White L.S., Freitas dos Santos L.M. Solvent Nanofiltration in Liquid Phase Organic Synthesis Reactions // *Annals New York, Academy of Sciences.* - 2003. - V. 984. - P. 123–141.
86. Sheth J.P., Qin Y., Sirkar K.K., Baltzis B.C. Nanofiltration-based diafiltration process for solvent exchange in pharmaceutical manufacturing // *J. Membr. Sci.* - 2003. - V. 211. - P. 251–261.
87. Köseoglu S.S., Lawhon J.T., Lusas E.W. Membrane applications and research in the edible oil industry: An assessment // *J. Am. Oil Chem. Soc.* - 1990. - V. 67. - P. 239–249.
88. Köseoglu S.S., Lawhon J.T., Lusas E.W. Membrane processing of crude vegetable oils: Pilot plant scale removal of solvent from oil miscellas.// *J. Am. Oil Chem. Soc.* - 1990. - V. 67. - P. 315–322.
89. Schmidt M., Peinemann K.-V., Scharnagl N., Friese K. and Schubert R. Radiation-modified siloxane composite membranes for ultrafiltration of solutes from organic solvents // *Ger. Patent №DE19507584.* - 1996.
90. Stafie N., Stamatialis D.F., Wessling M. Insight into the transport of hexane-solute systems through tailor-made composite membranes // *J. Membr. Sci.* - 2004. - V. 228. - P. 103–116.

91. Bhanushali D., Kloos S. and Bhattacharyya D. Solute transport in solvent-resistant nanofiltration membranes for non-aqueous systems: experimental results and the role of solute-solvent coupling // *J. Membr. Sci.* - 2002. - V. 208. - P. 343–359.
92. Dharmesh S. Bhanushali. Solvent-resistant nanofiltration membranes: separation studies and modeling // Ph.D. thesis. – Kentucky, 2002.
93. Kwiatkowski J.R. and Cheryan M. Recovery of corn oil from ethanol extracts of ground corn using membrane technology // *J. Am. Oil Chem. Soc.* - 2005. - V. 82. - P. 221–227.
94. Raman L.P., Cheryan M. and Rajagopalan N. Solvent recovery and partial deacidification of vegetable oils by membrane technology // *Fett Lipid.* - 1996. – V. 98. - P. 10–14.
95. Zwijnenberg H.J., Krosse A.M., Ebert K., Peinemann K.-V. Cuperus F.P. Acetone-stable nanofiltration membranes in deacidifying vegetable oil // *J. Am. Oil Chem. Soc.* - 1999. - V. 76. - P. 83–87.
96. Bhosle B.M., Subramanian R., Ebert K. Deacidification of model vegetable oils using polymeric membranes // *Eur. J. Lip. Sci. Technol.* - 2005. - V. 107. - P. 746–753.
97. Raman L.P., Cheryan M., Rajagopalan N. Deacidification of soybean oil by membrane technology // *J. Am. Oil Chem. Soc.* - 1996. - V. 73. - P. 219–224.
98. Krishna Kumar N.S. and Bhowmick D.N. Separation of fatty acids/triacylglycerol by membranes // *J. Am. Oil Chem. Soc.* - 1996. - V. 73. P. 399–401.
99. Kale V., Katikaneni S.P.R., Cheryan M. Deacidifying rice bran oil by solvent extraction and membrane technology // *J. Am. Oil Chem. Soc.* - 1999. - V. 76. - P. 723–727.
100. Subramanian R., Raghavarao K.S.M.S., Nabetani H., Nakajima M., Kimura T. and Maekawa T. Differential permeation of oil constituents in nonporous denser polymeric membranes // *J. Membr. Sci.* - 2001. - V. 187. - P. 57–69.
101. Ebert K., Cuperus F.P. Solvent resistant nanofiltration membranes in edible oil processing // *Membr. Technol.* - 1999. - V. 107. - P. 5–8.
102. Bitter J.G.A., Clark R.H., Den Boestert J.L.W.C., Rajani J.B. Process for reducing the metal content of a hydrocarbon mixture // US Patent №5,133,851. - 1992.
103. Geus E.R., Roovers A.A.M. Process for purifying a liquid hydrocarbon fuel // US Patent №2002/0007587 A1. - 2001.
104. Tarleton E.S., Robinson J.P., Millington C.R., Nijmeijer A. Non-aqueous nanofiltration: solute rejection in low-polarity binary systems // *J. Membr. Sci.* - 2005. - V. 252. - P. 123–131.
105. Tarleton E.S., Robinson J.P., Low J.S. Nanofiltration: a technology for selective solute removal from fuels and solvents // *Chem. Eng. Res. Des.* - 2009. - V. 87. - P. 271–279.

106. Bellona C., Drewes J.E., Xua P., Amy G. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment – a literature review // *Water Research*. - 2004. - V. 38. - P. 2795–2809.
107. Verliefde A.R.D., Cornelissen E.R., Heijman S.G.J., Verberk J.Q.J.C., Amy G.L., Van der Bruggen B., Van Dijk J.C. The role of electrostatic interactions on the rejection of organic solutes in aqueous solutions with nanofiltration // *J. Membr. Sci.* - 2008. - V. 322. - P. 52–66.
108. Bellona C., Drewes J.E. The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes // *J. Membr. Sci.* - 2005. - V. 249. - P.227–234.
109. Ozaki H., Li H. Rejection of organic compounds by ultra-low pressure reverse osmosis membrane // *Water Research*. - 2002. - V.36. - P.123–130.
110. Berg P., Hagemeyer G., Gimbel R. Removal of pesticides and other micro-pollutants by nanofiltration // *Desalination*. - 1997. - V. 113. - P. 205–208.
111. Heberer T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data // *Toxicology Letters*. - 2002. - V. 131. - P. 5–17.
112. Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A national reconnaissance // *Environmental Science and Technology*. - 2002. - V. 36. - P. 1202–1211.
113. Verliefde A.R.D., Heijman S.G.J., Cornelissen E.R., Amy G., Van der Bruggen B., Van Dijk J.C. Influence of electrostatic interactions on the rejection with NF and assessment of the removal efficiency during NF/GAC treatment of pharmaceutically active compounds in surface water // *Water Research*. - 2007. - V. 41. - P. 3227–3240.
114. Tetko I.V., Bruneau P. Application of ALOGPS to predict 1-octanol/water distribution coefficients, log P, and logD, of AstraZeneca in-house database // *J. Pharm. Sci.* - 2004. - V. 93. - P. 3103–3110.
115. Braeken L., Ramaekers R., Zhang Y., Maes G., van der Bruggen B., Vandecasteele C. Influence of hydrophobicity on retention in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds // *J. Membr. Sci.* -2005. - V. 252. - P. 195–203.
116. Agenson K.O., Oh J.-I., Urase T. Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration/reverse osmosis membranes: controlling parameters of process // *J. Membr. Sci.* - 2003. - V. 225. - P. 91–103.

117. Kiso Y., Sugiura Y., Kitao T., Nishimur K. Effects of hydrophobicity and molecular size on rejection of aromatic pesticides with nanofiltration membranes // *J. Membr. Sci.* - 2001. - V. 192. - P. 1–10.
118. Van der Bruggen B., Vandecasteele C. Flux decline during nanofiltration of organic components in aqueous solution // *Environ. Sci. Technol.* - 2001. - V. 35. - P. 3535–3540.
119. Van der Bruggen B., Braeken L., Vandecasteele C. Flux decline in nanofiltration due to adsorption of organic compounds // *Sep. Purif. Technol.* - 2002. - V. 29. - P. 23–31.
120. Van der Bruggen B., Schaep J., Wilms D., Vandecasteele C. Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration // *J. Membr. Sci.* - 1999. - V.156. - P.29–41.
121. Van der Bruggen B., Schaep J., Maes W., Wilms D., Vandecasteele C. Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters // *Desalination.* - 1998. - V. 117. - P. 139–147.
122. Kimuraa K., Toshima S., Amy G., Watanabe Y. Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes // *J. Membr. Sci.* - 2004. - V. 245. - P.71–78.
123. Kosutic K., Kunst B. Removal of organics from aqueous solutions by commercial RO and NF membranes of characterized porosities // *Desalination.* - 2002. - V. 142. - P.47–56.
124. Zheng F., Zhang Z., Li C., Yuana Q. A comparative study of suitability on different molecular size descriptors with the consideration of molecular geometry in nanofiltration // *J. Membr. Sci.* - 2009. - V. 332. - P.13–23.
125. Tsui E.M., Cheryan M. Characteristics of nanofiltration membranes in aqueous ethanol // *J. Membr. Sci.* - 2004. - V. 237. - P. 61–69.
126. Van der Bruggen B., Geens J., Vandecasteele C. Influence of organic solvents on the performance of polymeric nanofiltration membranes // *Sep. Sci. Technol.* - 2002. - V. 37. - P.783–797.
127. Tarleton E.S., Robinson J.P., Millington C.R., Nijmeijer A. Non-aqueous nanofiltration: solute rejection in low-polarity binary systems // *J. Membr. Sci.* - 2005. - V. 252. - P. 123–131.
128. Robinson J.P., Tarleton E.S., Ebert K., Millington C.R., Nijmeijer A. Influence of Cross-Linking and Process Parameters on the Separation Performance of Poly(dimethylsiloxane) Nanofiltration Membranes // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2005. - V. 44. - P. 3238–3248.
129. Gevers L.E.M., Meyen G., De Smeta K., Van De Velde P., Du Prez F., Vankelecom I.F.J., Jacobs P.A. Physico-chemical interpretation of the SRNF transport mechanism for solutes through dense silicone membranes // *J. Membr. Sci.* - 2006. - V. 274. - P. 173–182.

130. Santos J.L.C., de Beukelaar P., Vankelecom I.F.J., Velizarov S., Crespo J.G. Effect of solute geometry and orientation on the rejection of uncharged compounds by nanofiltration // *Sep. Sci. Technol.* - 2006. - V. 50. - P. 122–131.
131. Zheng F., Zhang Z., Li C., Yuana Q., Vriesekoop F. Influence of molecular shape on the retention of small molecules by solvent resistant nanofiltration (SRNF) membranes: A suitable molecular size parameter // *J. Membr. Sci.* - 2008. - V. 318. - P. 114–122.
132. Garcíaa A., Álvarezb S., Rieraa F., Álvareza R., Coca J. Water and hexane permeate flux through organic and ceramic membranes. Effect of pretreatment on hexane permeate flux // *J. Membr. Sci.* - 2005. - V. 253. - P. 139–147.
133. Darvishmanesh S., Degrève J., Van der Bruggen B. Mechanisms of solute rejection in solvent resistant nanofiltration: the effect of solvent on solute rejection // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2010. - V. 12. - P. 13333–13342.
134. Yang X.J., Livingston A.G., Freitas dos Santos L. Experimental observations of nanofiltration with organic solvents // *J. Membr. Sci.* - 2001. - V. 190. - P. 45–55.
135. Geens J., Peeters K., Van der Bruggen B., Vandecasteele C. Polymeric nanofiltration of binary water–alcohol mixtures: Influence of feed composition and membrane properties on permeability and rejection // *J. Membr. Sci.* - 2005. - V. 255. - P. 255–264.
136. Bhanushali D.S. Solvent-resistant nanofiltration membranes: separation studies and modeling / Ph.D. thesis. – Kentucky, 2002.
137. Stafie N., Stamatialis D.F., Wessling M. Effect of PDMS cross-linking degree on the permeation performance of PAN/PDMS composite nanofiltration membranes // *J. Membr. Sci.* - 2005. - V. 45. - P. 220–231.
138. Stafie N., Stamatialis D.F., Wessling M. Insight into the transport of hexane-solute systems through tailor-made composite membranes // *J. Membr. Sci.* - 2004. - V. 228. - P. 103–116.
139. See Toh Y.H., Limb F.W., Livingston A.G. Polymeric membranes for nanofiltration in polar aprotic solvents // *J. Membr. Sci.* - 2007. - V. 301. - P. 3–10.
140. Koops G.H., Yamada S., Nakao S.-I. Separation of linear hydrocarbons and carboxylic acids from ethanol and hexane solutions by reverse osmosis // *J. Membr. Sci.* - 2001. - V. 189. - P. 241–254.
141. Whu J.A., Baltzis B.C., Sirkar K.K. Nanofiltration studies of larger organic microsolute in methanol solutions // *J. Membr. Sci.* - 2000. - V. 170. - P. 159–172.
142. Волков В.В. Растворимость и диффузия газов и паров в поливинилтриметилсилане: дис. ... канд. хим. наук. – Москва, 1979. – 138 с.

144. Gevers L.E.M., Vankelecom I.F.J., Jacobs P.A. Solvent-resistant nanofiltration with filled polydimethylsiloxane (PDMS) membranes // *J. Membr. Sci.* - 2006. - V. 278. - P. 199–204.
145. Lee C.H. Theory of reverse osmosis and some other membrane permeation operations // *J. Appl. Polym. Sci.* - 1975. - V. 19. - P. 83–95.
146. Kedem O., Katchalsky A. Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes // *Biochim Biophys Acta.* - 1958. - V. 27. - P. 229–246.
147. Carman P.C. Fluid flow through granular beds // *Trans Inst. Chem. Eng.* - 1937. - V. 15. - P.150–167.
148. Carman P.C. Permeability of saturated sands, soils and clays // *J. Agric. Sci.* - 1939. - V. 29. - P. 263–273.
149. Xu P., Yu B. Developing a new form of permeability and Kozeny–Carman // *Advances in Water Resources.* - 2008. - V. 31. - P. 74–81.
150. Brauns E., Teunckens D., Dotremont C., Van Hoof E., Doyen W., Vanhecke D. Dead-end filtration experiments on model dispersions // *Desalination.* - 2005. - V. 177. - P. 303–315.
151. Uchikoshi T., Sakka Y., Ozawa K., Higara K. Pressure filtration and sintering of fine zirconia powder // *J. Eur. Ceramic Soc.* - 1998. - V. 18. - P. 669–674.
152. Васин С.И., Филиппов А.Н. Ячеичные модели течений в концентрированных средах, состоящих из жестких непроницаемых цилиндров, покрытых пористым слоем // *Коллоидный журнал.* - 2009. - Т.71, №2. - С. 149–163.
153. Zaman E., Jalali P. On hydraulic permeability of random packs of monodisperse spheres // *Physica A.* - 2010. - V. 389. - P. 205–214.
154. Wheatcraft S.W., Tyler S.W. An explanation of scale-dependent dispersivity in heterogeneous aquifers using concepts of fractal geometry // *Water Resour. Res.* - 1988. - V. 24. - P. 566–578.
155. Wijmans J.G., Baker R.W. The solution-diffusion model: a review // *J. Membr. Sci.* - 1995. - V. 107. - P.1–21.
156. Nguyen Q.T., Favre E., Ping Z.H., Neel J. Clustering of solvents in membranes and its influence on membrane transport properties // *J. Membr. Sci.* - 1996. - V. 113. - P. 137–150.
157. Machado D.R., Hasson D., Semiat R. Effects of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes. Part I: investigation of parameters affecting solvent flux // *J. Membr. Sci.* - 1999. - V. 163. - P. 93–102.
158. Machado D., Hasson D., Semiat R. Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes: Part II. Transport model // *J. Membr. Sci.* - 2000. - V. 166. - P. 63–69.

159. Bhanushali D., Kloos S., Kurth C., Bhattacharyya D. Performance of solvent-resistant membranes for non-aqueous systems: solvent permeation results and modeling // *J. Membr. Sci.* - 2001. - V. 189. - P. 1–21.
160. Geens J., B. der Bruggen V., Vandecasteele C. Transport model for solvent permeation through nanofiltration membranes // *Sep. Purif. Technol.* - 2006. - V. 48. - P. 255–263.
161. Robinson J.P., Tarleton E.S., Millington C.R., Nijmeijer A. Solvent flux through dense polymeric nanofiltration membranes // *J. Membr. Sci.* - 2004. - V. 230. - P. 29–37.
162. Vankelecom I.F.J., De Smet K., Gevers L.E.M., Livingston A., Nair D., Aerts S., Kuypers S., Jacobs P.A. Physico-chemical interpretation of the SRNF transport mechanism for solvents through dense silicone membranes // *J. Membr. Sci.* - 2004. - V. 231. - P. 99–108.
163. Stafie N., Stamatialis D.F., Wessling M. Insight into the transport of hexane–solute systems through tailor-made composite membranes // *J. Membr. Sci.* - 2004. - V. 228. - P. 103–116.
164. Stafie N., Stamatialis D.F., Wessling M. Effect of PDMS cross-linking degree on the permeation performance of PAN/PDMS composite nanofiltration membranes // *Sep. Purif. Technol.* - 2005. - V. 45. - P. 220–231.
165. Darvishmanesh S., Buekenhoudt A., Degreve J., Van der Bruggen B. General model for prediction of solvent permeation through organic and inorganic solvent resistant nanofiltration membranes // *J. Membr. Sci.* - 2009. - V. 334. - P. 43–49.
166. Hunt A.J., Sin E.H.K., Mariott R., Clark J.H. Generation, capture and utilization of industrial carbon dioxide // *Chemistry and Sustainability: Energy and Materials.* - 2010. - V. 3. - P. 306–322.
167. Махлин В.А., Цецерук Я.Р. Современные технологии получения синтез-газа из природного и попутного газа // *Химпром сегодня.* - 2010. - №3. – С. 6 – 16.
168. Astarita G.D., Savage W., Bisio A. Gas treating with chemical solvents / New York: John Wiley and Sons, 1983.
169. Gozalpour F., Ren S.R., Tohidi B. CO₂ EOR and storage in oil reservoirs // *Oil & Gas Science and Technology.* - 2005. - V. 60. - P. 537–546.
170. Shi J.Q., Durucan S.C. CO₂ storage in deep unminable coal seams // *Oil & Gas Science and Technology.* - 2005. - V. 60. - P. 547–558.
171. Берлин М.А., Горченков В.Г., Волков Н.П. Переработка нефтяных и природных газов. – М.: Химия, 1981. – 472 с.
172. Baker W., Lokhandwala K. Natural gas processing with membranes: An overview // *Industrial and Engineering Chemistry Research.* - 2008. - V. 47. - P. 2109–2121.

173. Figueroa J.D., Fout T., Plasynski S., McIlvried H., Srivastava R.D. Advances in CO₂ capture technology – The U.S. Department of energy's carbon sequestration program // International Journal of Greenhouse Gas Control. - 2008. - V. 2. - P. 9–20.
174. Desideri U., Corbelli R. CO₂ capture in small size cogeneration plants: technical and economic consideration // Energy Conversion and Management. - 1998. - V. 339. - P. 857–867.
175. Abu-Khader M.M. Recent progress in CO₂ capture/sequestration: A review // Energy Sources, Part A. - 2006. - V. 28. - P. 1261–1279.
176. Yang H., Xu Z., Fan M., Gupta R., Slimane R.B., Bland A.E., Wright I. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review // Journal of Environmental Sciences. - 2008. - V. 20. - P. 14–27.
177. Olajire A.A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review // Energy. - 2010. - V. 35. - P. 2610–2628.
178. Feron P.H.M., Hendriks C.A., CO₂ capture process principles and costs // Oil and Gas Science and Technology-Rev. IFP. - 2005. - V. 60. - P. 451–459.
179. Kanniche M., Gros-Bonnivard R., Jaud P., Valle-Marcos J., Amann J.M. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture // Applied Thermal Engineering. - 2010. - V. 30. - P. 53–62.
180. Очистка технологических газов / Под ред. Семеновой Т.А. и Лейтеса И.Л. - Москва: Химия, 1976. – 392 с.
181. Savage D.W., Astarita G., Joshi S. Chemical absorption and desorption of carbon dioxide from hot carbonate solutions // Chemical Engineering Sciences. - 1980. - V. 35. - P. 1513–1522.
182. Benson H.E., Field J.H., Haynes W.P. Improved process for CO₂ absorption uses hot carbonate solutions // Chemical Engineering Progress. - 1956. - V. 52. - P. 433–438.
183. Sukumaran Nair M.P. Petrochemical developments: Improved CO₂ removal from ammonia plants // Hydrocarbon Processing. - 2005. - V. 84. - P. 77–82.
184. Caplow M. Kinetics of carbamate formation and breakdown // Journal of American Chemical Society. - 1968. - V. 90. - P. 6795–6803.
185. Dankwerts P.V. The reaction of CO₂ with ethanolamines // Chemical Engineering Science. - 1979. - V. 34. - P. 443–445.
186. Donaldson T.E., Nguyen Y.N. Carbon dioxide reaction kinetics and transport in aqueous amine membranes // Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. - 1980. - V. 19. - P. 260–266.

187. Ma'mun S., Svendsen H.F., Hoff H.A., Juliussen O. Selection of new absorbents for carbon dioxide capture // *Energy Conversion and Management*. - 2007. - V. 48. - P. 251–258.
188. Lozza G., Chiesa P. Natural gas decarbonization to reduce CO₂ emissions from combined cycles // *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*. - 2002. - V. 124. - P. 82–88.
189. Isaacs E.E., Otto F.D., Mather A.E. Solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in a sulfinol solution // *Journal of Chemical and Engineering Data*. - 1977. - V. 22. - P. 317–319.
190. Singh P., Versteeg G.F. Structure and activity relationships for CO₂ regeneration from aqueous amine-based absorbents // *Process Safety and Environment Protection*. - 2008. - V. 86. - P. 347–359.
191. Бусыгина Н.В., Бусыгин И.Г. Технология переработки природного газа и газового конденсата. - Оренбург: ИПК «Газпромпечатъ» ООО «Оренбурггазпромсервис», 2002. - 432 с
192. Mak J., Nielsen D., Schutte D., Frey C. High pressure CO₂ removal with the FLUOR solvent physical solvent process // *Ingenieria Quimica*. - 2006. - V. 38. - P. 79–91.
193. Beavon D.K., Roszkowski T.R. Purisol removes carbon dioxide from hydrogen, ammonia syngas // *Oil and Gas Journal*. - 1969. - V. 67. - P. 138–142.
194. Johnson J.E., Homme J.A. Selexol solvent process reduces lean, high-CO₂ natural gas treating costs // *Energy Progress*. - 1984. - V. 4. - P. 241–248.
195. Weiss H. Rectisol wash for purification of partial oxidation gases // *Gas Separation and Purification*. - 1998. - P. 171–176.
196. Ramdin M., de Loos T.W., Vlught T.J.H. State-of-the-Art of CO₂ Capture with Ionic Liquids // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2012. - V. 51. - P. 8149–8177.
197. Jamal A., Meisen A., Lim C.J. Kinetics of carbon dioxide absorption and desorption in aqueous alkanolamine solutions using a novel hemispherical contactor – II: Experimental results and parameter estimation // *Chemical Engineering Science*. - 2006. - V. 61. - P. 6590–6603.
198. Oyenekan B.A., Rochelle B.T. Energy performance of stripper configurations for CO₂ capture by aqueous amines // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. - 2006. - V. 45. - P. 2457–2464.
199. Fang M., Yan S., Luo Z., Ni M., Cen K. CO₂ chemical absorption by using vacuum regeneration technology // *Energy Procedia*. - 2009. - V. 1. - P. 815–822.
200. Teramoto M., Kitada S., Ohnishi N., Matsuyama H., Matsumiya N. Separation and concentration of CO₂ by capillary-type facilitated transport membrane module with permeation of carrier solution // *J. Membr. Sci.* - 2004. - V. 234. - P. 83–94.

201. Okabe K., Mano H., Fujioka Y. Separation and recovery of carbon dioxide by a membrane flash process // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. - 2008. - V. 2. - P. 485–491.
202. Pevida C., Plaza M.G., Arias B., Fermoso J., Rubiera F., Pis J.J. Surface modification of activated carbons for CO₂ capture // *Applied Surface Science*. - 2008. - V. 254. - P. 7165–7172.
203. Maroto-Valer M.M., Tang Z., Zhang Y. CO₂ capture by by activated and impregnated anthracites // *Fuel Processing Technology*. - 2005. - V. 86. - P. 1487–1502.
204. Stewart C., Hessami M. A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration – the sustainability of a photosynthetic bioreactor approach // *Energy Conversion and Management*. - 2005. - V. 46. - P. 403–420.
205. Xu X., Song C.S., Andersen J.M., Miller B.G., Scaroni A.W. Novel polyethyleneimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as adsorbent for CO₂ capture // *Energy and Fuels*. - 2002. - V. 16. - P. 1463-1469.
206. Song C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing // *Catalysis Today*. - 2006. - V. 115. - P. 2–32.
207. Hart A., Gnanendran N. Cryogenic CO₂ capture in natural gas // *Energy Procedia*. - 2009. - V. 1. - P.697–706.
208. Koros W.J., Fleming G.K. Membrane based gas separations // *J. Membr. Sci.* - 1993. - V. 83. - P. 1–80.
209. Sridhar S., Smitha B., Aminabhavi T.M. Separation of carbon dioxide from natural gas mixtures through polymeric membranes – A review // *Separation&Purification Reviews*. - 2007. - V. 36. - P. 113–174.
210. Corti A., Fiaschi D., Lombardi L. Carbon dioxide removal in power generation using membrane technology // *Energy*. - 2004. - V. 29. - P. 2025–2043.
211. Казарян Т.С., Седых А.Д., Гайнуллин Ф.Г., Шевченко А.И. Мембранная технология в решении экологических проблем газовой промышленности. - М.: Недра, 1997. – 227 с.
212. Мулдер М. Введение в мембранную технологию: Пер. с англ. - М.: Мир, 1999. – 513 с.
213. Stern S.A. Polymers for gas separations: The next decade // *J. Membr. Sci.* - 1994. - V. 94. - P. 1–65.
214. Stern S.A., Mi Y., Yamamoto H., Clair A.K. Structure/permeability relationships of polyimide membranes. Applications to the separation of gas mixtures // *J. Polymer Science Part B: Polymer Physics*. - 1989. - V. 27. - P. 1887–1909.

215. Illing G., Hellgardt K., Wakeman R.J., Jungbauer A. Preparation and characterisation of polyaniline based membranes for gas separation // *J. Membr. Sci.* - 2001. - V. 184. - P. 69–78.
216. Aitken C.L., Koros W.J., Paul D.R. Effect of structural symmetry on gas transport properties of polysulfones // *Macromolecules.* - 1992. - V. 25. - P. 3424–3434.
217. Aguilar-Vega M., Paul D.R. Gas transport properties of polycarbonates and polysulfones with aromatic substitutions on the bisphenol connector group // *J. Polymer Science Part B: Polymer Physics.* - 1993. - V. 31. - P. 1599–1610.
218. Aguilar-Vega M., Paul D.R. Gas transport properties of polyphenylene ethers // *J. Polymer Science Part B: Polymer Physics.* - 1993. - V. 31. - P. 1577–1589.
219. Pixton M.R., Paul D.R. Gas transport properties of polyarylates. Part I: Connector and pendant group effect // *J. Polymer Science Part B: Polymer Physics.* - 1995. - V. 33. - P. 1135–1149.
220. Pixton M.R., Paul D.R. Gas transport properties of polyarylates. Part II: Tetrabromination of the bisphenol // *J. Polymer Science Part B: Polymer Physics.* - 1995. - V. 33. - P. 1353–1364.
221. Lin H., Freeman B.D. Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide) // *J. Membr. Sci.* - 2004. - V. 239. - P. 105–117.
222. Li S., Falconer J.L., Noble R.D. Membranes for CO₂/CH₄ separation // *J. Membr. Sci.* - 2004. - V. 241. - P. 121–135.
223. Бекман И.Н., Бессарабов Д.Г., Сандерсон Р.Д. Интегрированные мембранные системы с подвижным жидким носителем // *Вестник Московского Университета.* - 1999. - V. 40. - P. 408–413.
224. Gabelman A., Hwang S.T. Hollow fiber membrane contactors // *J. Membr. Sci.* - 1999. - V. 159. - P. 61–106.
225. Klaassen R., Feron P.H.M., Jansen A.E. Membrane contactors in industrial applications // *Chem. Eng. Res. Design.* - 2005. - V. 83. - P. 234–246.
226. Klaassen R., Feron P.H.M., Jansen A.E. Membrane contactor applications // *Desalination.* - 2008. - V. 224. - P. 81–87.
227. Qi Z., Cussler E.L. Microporous hollow fibers for gas absorption. Part 1: mass transfer in the liquid // *J. Membr. Sci.* - 1985. - V. 23. - P. 321–332.
228. Qi Z., Cussler E.L. Microporous hollow fibers for gas absorption. Part 2: mass transfer across the membrane // *J. Membr. Sci.* - 1985. - V. 23. - P. 333–345.

229. deMontigny D., Tontiwachwuthikul P., Chakma A. Comparing the absorption performance of packed columns and membrane contactors // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2005. - V. 44. - P. 5726–5732.
230. Falk-Pedersen O., Dannstrom H. Separation of carbon dioxide from offshore gas turbine exhaust // *Energy Conversion and Management.* - 1997. - V. 38. - P. S81–S86.
231. Feron P.H.M., Jansen A.E. Capture of carbon dioxide using membrane gas absorption and reuse in the horticultural industry // *Energy Conversion and Management.* - 1995. - V. 36. - P. 411–414.
232. Yan S., Fang M.X., Zhang W.F., Wang S.Y., Xu Z.K., Luo Z.Y., Cen K.F. Experimental study on the separation of CO₂ from flue gas using hollow fiber membrane contactors without wetting // *Fuel Processing Technology.* - 2007. - V. 88. - P. 501–511.
233. Park H.H., Deshwal B.R., Kim I.W., Lee H.K. Absorption of SO₂ from flue gas using PVDF hollow fiber membranes in a gas-liquid contactor // *J. Membr. Sci.* - 2008. - V. 319. - P. 29–37.
234. Wang D., Teo W.K., Li K. Selective removal of trace H₂S from gas streams containing CO₂ using hollow fibre membrane modules/contactors // *Sep. Purif. Tech.* - 2004. - V. 35. - P. 125–131.
235. Atchariyawut S., Jiraratananon R., Wang R. Separation of CO₂ from CH₄ by using gas-liquid contacting process // *J. Membr. Sci.* - 2007. - V. 304. - P. 163–172.
236. Nymeijer K., Visser T., Assen R., Wessling W. Super selective membranes in gas-liquid membrane contactors for olefin/paraffin separation // *J. Membr. Sci.* - 2004. - V. 232. - P. 107–114.
237. Li J.L., Chen B.H. Review of CO₂ absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors // *Sep. Purif. Tech.* - 2005. - V. 41. - P. 109–122.
238. Mansourizadeh A., Ismail A.F. Hollow fiber gas-liquid membrane contactors for acid gas capture: A review // *J. Hazardous Mater.* - 2009. - V. 171. - P. 38–53.
239. Dindore V.Y., Brillman D.W.F., Geuzebroek F.H., Versteeg G.F. Membrane-solvent selection for CO₂ removal using membrane gas-liquid contactors // *Sep. Purif. Tech.* - 2004. - V. 40. - P. 133–145.
240. Dindore V.Y., Brillman D.W.F., Versteeg G.F. Hollow fiber membrane contactor as a gas-liquid model contactor // *Chem. Eng. Sci.* - 2005. - V. 60. - P. 467–479.
241. Mansourizadeh A., Ismail A. F., Matsuura T. Effect of operating conditions on the physical and chemical CO₂ absorption through the PVDF hollow fiber membrane contactor // *J. Membr. Sci.* - 2010. - V. 353. - P. 192–200.

242. Mavroudi M., Kaldis S.P., Sakellaropoulos G.P. Reduction of CO₂ emissions by a membrane contacting process // *Fuel*. - 2003. - V. 82. - P. 2153–2159.
243. Karoor S., Sirkar K.K. Gas absorption studies in microporous hollow fiber membrane modules // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 1993. - V. 32. - P. 674–684.
244. Dindore V.Y., Brillman D.W.F., Feron P.H.M., Versteeg G.F. CO₂ absorption at elevated pressures using a hollow fiber membrane contactor // *J. Membr. Sci.* - 2004. - V. 235. - P. 99–109.
245. Korikov A.P., Sirkar K.K. Membrane gas permeance in gas-liquid membrane contactor systems for solutions containing a highly reactive absorbent // *J. Membr. Sci.* - 2005. - V. 246. - P. 27–37.
246. Lee Y., Noble R.D., Yeom B.Y., Park Y.I., Lee K.H. Analysis of CO₂ removal by hollow fiber membrane contactors // *J. Membr. Sci.* - 2001. - V. 194. - P. 57–67.
247. Kumar P.S., Hogendoorn J.A., Feron P.H.M., Versteeg G.F. New absorption liquids for the removal of CO₂ from dilute gas streams using membrane contactors // *Chem. Eng. Sci.* - 2002. - V. 57. - P. 1639–1651.
248. Feron P.H.M., Jansen A.E. CO₂ separation with polyolefin membrane contactors and dedicated absorption liquids: performances and prospects // *Separation and Purification Technology*. - 2002. - V. 27. - P. 231–242.
249. Lu J.G., Zheng Y.F., Cheng M.D. Membrane contactor for CO₂ absorption applying amino-acid salt solution // *Desalination*. - 2009. - V. 249. - P. 498–502.
250. Lu J.G., Zhang H., Cheng M.D., Wang L.J. CO₂ capture through membrane gas absorption with aqueous solution of inorganic salts-amino acid salts // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. - 2009. - V. 37. - P. 77–81.
251. Wang R., Li D.F., Zhou C., Liu M., Liang D.T. Impact of DEA solutions with and without CO₂ loading on porous polypropylene membranes intended for use as contactors // *J. Membr. Sci.* - 2004. - V. 229. - P. 147–157.
252. Wang R., Zhang H.Y., Feron P.H.M., Liang D.T. Influence of membrane wetting on CO₂ capture in microporous hollow fiber membrane contactors // *Sep. Purif. Tech.* - 2005. - V. 46. - P. 33–40.
253. Lu J.G., Zheng Y.F., Cheng M.D. Wetting mechanism in mass transfer process of hydrophobic membrane gas absorption // *J. Membr. Sci.* - 2008. - V. 308. - P. 180–190.
254. Rongwong W., Jiratananon R., Atcharyawut S. Experimental study on membrane wetting in gas-liquid membrane contacting process for CO₂ absorption by single and mixed absorbents // *Sep. Purif. Tech.* - 2009. - V. 69. - P. 118–125.

255. Zhang H.Y., Wang R., Liang D.T., Tay J.H. Theoretical and experimental studies of membrane wetting in the membrane gas-liquid contacting process for CO₂ absorption // *J. Membr. Sci.* - 2008. - V. 308. - P. 162–170.
256. Malek A., Li K., Teo W.K. Modelling of microporous hollow fiber membrane modules operated under partially wetted conditions // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 1997. - V. 36. - P. 784–793.
257. Hoff K.A., Juliussen O., Falk-Pedersen O., Svendsen H.F. Modelling and experimental study of carbon dioxide absorption in aqueous alkanolamine solutions using a membrane contactor // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2004. - V. 43. - P. 4908–4921.
258. Kim Y.S., Yang S.M. Absorption of carbon dioxide through hollow fiber membranes using various aqueous absorbents // *Sep. Purif. Tech.* - 2000. - V. 21. - P. 101–109.
259. deMontigny D., Tontiwachwuthikul P., Chakma A. Using polypropylene and polytetrafluoroethylene membranes in a membrane contactor for CO₂ absorption // *J. Membr. Sci.* - 2006. - V. 227. - P. 99–107.
260. Nishikawa N., Ishibashi M., Ohta H., Akutsu N., Matsumoto H., Kamata T., Kitamura H. CO₂ removal by hollow fiber gas-liquid contactor // *Energy Conversion and Management.* - 1995. - V. 36. - P. 415–418.
261. Khaisri S., deMontigny D., Tontiwachwuthikul P., Jiraratananon R. Comparing membrane resistance and absorption performance of three different membranes in a gas absorption membrane contactor // *Sep. Purif. Technol.* - 2009. - V. 65. - P. 290–297.
262. Rangwala H.A. Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions using hollow fiber membrane contactors // *J. Membr. Sci.* - 1996. - V. 112. - P. 229–240.
263. Bottino A., Capannelli G., Comite A., Felice R.D., Firpo R. CO₂ removal from gas stream by membrane contactor // *Separation and Purification Technology.* - 2008. - V. 59. - P. 85–90.
264. Feron P.H.M., Jansen A.E. The production of the carbon dioxide from flue gas by membrane gas absorption // *Energy Conversion and Management.* - 1997. - V. 38. - P. S93–S98.
265. Yan S., Fang M., Zhang W., Zhong W., Luo Z., Cen K. Comparative analysis of CO₂ separation from flue gas by membrane gas absorption technology and chemical absorption technology in China // *Energy Conversion and Management.* - 2008. - V. 49. - P. 3188–3197.
266. Lin S.H., Hsieh C.F., Li M.H., Tung K.L. Determination of mass transfer resistance during absorption of carbon dioxide by mixed absorbents in PVDF and PP membrane contactor // *Desalination.* - 2009. - V. 249. - P. 647–653.

267. Lin S.H., Chiang P.C., Hsieh C.F., Li M.H., Tung K.L. Absorption of carbon dioxide by the absorbent composed of piperazine and 2-amino-2-methyl-1-propanol in PVDF membrane contactor // *Journal of Chinese Institute of Chemical Engineers*. - 2008. - V. 39. - P.13–21.
268. Rajabzadeh S., Yoshimoto S., Teramoto M., Al-Marzouqi M., Matsuyama H. CO₂ absorption by using PVDF hollow fiber membrane contactors with various membrane structures // *Separation and Purification Technology*. - 2009. - V. 69. - P. 210–220.
269. Yeon S.H., Lee K.S., Sea B., Park Y.I., Lee K.H. Application of pilot-scale membrane contactor hybrid system for removal of carbon dioxide from flue gas // *J. Membr. Sci.* - 2005. - V. 257. - P. 156–160.
270. Li K., Teo W.K. Use of permeation and absorption methods for CO₂ removal in hollow fiber membrane modules // *Separation and Purification Technology*. - 1998. - V. 13. - P. 79–88.
271. Li K., Teo W.K. An ultraskin skinned hollow fibre module for gas absorption at elevated pressures // *Trans IChemE*. - 1996. - V. 74. - P. 856–862.
272. Al-Saffar H.B., Ozturk B., Hughes R. A comparison of porous and non-porous gas-liquid membrane contactors for gas separation // *Trans IChemE*. - 1997. - V. 75. - P.685–692.
273. Simons K., Nijmeijer K., Wessling M. Gas-liquid membrane contactors for CO₂ removal // *J. Membr. Sci.* - 2009. - V. 340. - P. 214–220.
274. Tsarkov S.E., de Bruin J., Volkov A.V., Goetheer E.L.V., Volkov V.V. Asymmetric PVTMS-membranes for membrane gas desorption: regeneration of amine-based solvents. / The conference “Euromembrane-2009”: Abstracts book. (Montpellier, France, 4-10 September 2009). – Montpellier, 2009. – P. 446
275. Kosaraju P., Kovvali A.S., Korikov A., Sirkar K.K. Hollow fiber membrane contactor based CO₂ absorption-stripping using novel solvents and membranes // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2005. - V. 44. - P. 1250–1258.
276. Marzouk S.A.M., Al-Marzouqi M.H., El-Naas M.H., Abdullatif N., Ismail Z.M. Removal of carbom dioxide from pressurized CO₂-CH₄ gas mixture using hollow fiber membrane contactors // *J. Membr. Sci.* - 2010. - V. 351. - P.21–27.
277. Feron P.H.M., Volkov V.V., Khotimsky V.S., Teplyakov V.V. Membrane gas separation // NL patent 1026537.
278. М.Мулдер. Введение в мембранную технологию: Пер. с англ. - М.: Мир, 1999. – 513 с.
279. Свитцов А.А. Введение в мембранную технологию. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006. – 170 с.

280. Мембраны и мембранные технологии / Коллектив авторов. Отв. редактор А.Б. Ярославцев. - М.: Научный мир, 2013. – 612 с.
281. Masuda T., Isobe E., Higashimura T., Takada K. Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]: a new high polymer synthesized with transition-metal catalysts and characterized by extremely high gas permeability // *Journal of the American Chemical Society*. - 1983. - V. 105. - P. 7473-7474.
282. Masuda T., Iguchi Y., Tang B.-Z., Higashimura T. Diffusion and solution of gases in substituted polyacetylene membranes // *Polymer*. - 1988. - V. 29, - P. 2041-2049.
283. Langsam M., Savoca A.C.L. Polytrialkylgermylpropyne polymers and membranes // US Patent 4,759,776. 1988
284. Morisato A., Pinnau I. Synthesis and gas permeation properties of poly (4-methyl-2-pentyne) // *J. Membr. Sci.* - 1996. - V. 121. - P. 243-250.
285. Yampolskii Yu. P., A.P.Korikov A.P., Shantarovich V.P., Nagai K., Freeman B.D., Masuda T., Teraguchi M., Kwak G. Gas permeability and free volume of highly branched substituted acetylene polymers // *Macromolecules*. - V. 34. - P. 1788-1796.
286. Savoca A.C., Surnamer A.D., Tien C.F. Gas transport in poly (silylpropynes): the chemical structure point of view // *Macromolecules*. – 1993. - V. 26. - P. 6211-6216.
287. Hayakawa Y., Nishida M., Aoki T, Muramatsu H. Synthesis of poly (phenylacetylene)s containing trifluoromethyl groups for gas permeable membrane // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1992. - V. 30. - P. 873-877.
288. Kouzai H., Masuda T., Higashimura T. Synthesis and properties of poly (diphenylacetylenes) having aliphatic para-substituents // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 1994. - V. 32. - P. 2523-2530.
289. Tsuchihara K., Masuda T., Higashimura T. Tractable silicon-containing poly (diphenylacetylenes): their synthesis and high gas permeability // *Journal of the American Chemical Society*. - 1991. - V. 113. - P. 8548-8549.
290. Ito H., Masuda T., Higashimura T. Synthesis and properties of germanium-containing poly (diphenylacetylenes) // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 1996. - V. 34. - P. 2925-2929.
291. Masuda T., Takahashi T., Niki A., Higashimura T. Polymerization of aliphatic acetylenes. X. Polymerization of internal octynes and hexynes by halides of niobium (V) and tantalum (V) // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 1986. - V. 24. - P. 809-814.

292. Niki A., Masuda T., Higashimura T.. Effects of organometallic cocatalysts on the polymerization of disubstituted acetylenes by TaCl₅ and NbCl₅ // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 1987. - V. 25. - P. 1553-1562.
293. Langsam M., Anand M., Karwacki E.J. Substituted propyne polymers: I. Chemical surface modification of poly [1-(trimethylsilyl) propyne] for gas separation membranes // *Gas Separation & Purification*. - 1988. - V. 2. - P. 162-170.
294. Borisov S., Khotimsky V.S., Rebrov A.I., Rykov S.V., Slovetsky D I., Pashunin Y.M. Plasma fluorination of organosilicon polymeric films for gas separation applications // *J. Membr. Sci.* - 1995. - V. 125. - P. 319-329.
295. Словецкий Д.И., Хотимский В.С., Борисов С.Ю. Механизм модификации поли(1-триметилсилил-1-пропина), поли(винилтриметилсилана) во фторсодержащей плазме ВЧ-разряда и послесвечении // *Химия высоких энергий*. - 2002. - Т. 36. - С. 459-466.
296. Xu G., Sun X., Qiu X., Zhang J., Zheng G. XPS studies on surface modified poly [1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes II surface modification by bromine vapor // *Chinese Journal of Polymer Science*. - 1994. - V. 12. - P. 180-184.
297. Масалев А. А., Хотимский В.С., Бондаренко Г.Н., Чиркова М.В.. Бромирование поли-1-триметилсилил-1-пропина различной микроструктуры и свойства бромсодержащих полимеров // *Высокомолек. Соед. Сер. А.* - 2008. - Т. 50. - С. 47-53.
298. Nisoli E., Braglia R, Castiglioni C., Meroni E., Pegoraro M., Severini F.. Chlorination of Poly [(1-trimethylsilyl)-1-propyne] Membrane // *Macromolecules*. - 1999. - V. 32. - P. 7263-7268.
299. Consolati G, Pegoraro M, Quasso F., Severini F.. Chlorinated PTMSP membranes: permeability, free volume and physical properties // *Polymer*. - 2001. - V. 42. - P. 1265-1269.
300. Lin X., Xiao J., Yu Y, Chen J, Zheng G., Xu J. Gas permeabilities of poly (trimethylsilylpropyne) membranes surface modified with CF₄ plasma // *J. Appl. Polym. Sci.* - 1993. - V. 48. - P. 231.
301. Lin X., Qiu X., Zheng G., Xu J. Gas permeabilities of poly (trimethylsilylpropyne) membranes surface modified with CCl₄ plasma // *J. Appl. Polym. Sci.* - 1995. - V. 58. - P. 2137-2139.
302. Lin X., Chen J., Xu J. Improvement of oxygen/nitrogen permselectivity of poly [1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membrane by plasma polymerization // *J. Membr. Sci.* - 1994. - V. 90. - P. 81-89.

303. Nagase Y, Takamura Y, Matsui K. Chemical modification of poly (substituted-acetylene). V. Alkylsilylation of poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) and improved liquid separating property at pervaporation // Journal of Applied Polymer Science. - 1991. - V. 42. - P. 185-190.
304. Nagase Y, Takamura Y, Matsui K. Chemical modification of poly (substituted-acetylene): II. Pervaporation of ethanol/water mixture through poly (1-trimethylsilyl-1-propyne)/poly (dimethylsiloxane) graft copolymer membrane // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. - 1990. - V. 28. - P. 377-386.
305. Nagase Y, Takamura Y, Matsui K. Chemical modification of poly (substituted-acetylene). IV. Pervaporation of organic liquid/water mixture through poly (1-phenyl-1-propyne)/polydimethylsiloxane graft copolymer membrane // Journal of Applied Polymer Science. - 1989. - V. 37. - P. 1259-1267.
306. Nagase Y, Takamura Y, Matsui K. Chemical modification of poly (substituted-acetylene). I. Synthesis and gas permeability of poly (1-trimethylsilyl-1-propyne)/poly (dimethylsiloxane) graft copolymer // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. - 1991. - V. 29. - P. 171-179.
307. Nagase Y., Mori S., Matsui K., Uchikura M. Chemical modification of poly (substituted-acetylene). III. Synthesis and gas permeability of poly (1-phenyl-1-propyne)/poly (dimethylsiloxane) graft copolymer // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. - 1988. - V. 26. - P. 3131-3137.
308. Чиркова М.В., Пивоваров П.В., Литвинова Е.Г., Хотимский В.С.. Химическая модификация поливинилтриметилсилана и поли(1-триметилсилил-1-пропина) с использованием высокореакционноспособных металлирующих агентов // Высокомолек. Соед., Сер. А. - 2006. - Т. 48. - С. 778-788.
309. Kiryukhina Y.V., Khotimskiy V.S., Tepliakov V.V., Roizard D., Barth D. Synthesis and CO₂ sorption in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) and polyvinyltrimethylsilane containing ethylene oxide groups and N-butylimidazol-based “ionic liquids” groups // Desalination and Water Treatment. - 2011. - V. 35. - P. 255-262.
310. Jia J., Baker G.L.. Cross-linking of poly [1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes using bis (aryl azides) // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. - 1998. - V. 36. - P. 959-968.
311. Shao L., Samseth J., Hägg M.B. Crosslinking and stabilization of nanoparticle filled PMP nanocomposite membranes for gas separations // J. Membr. Sci. - 2009. - V. 326. - P. 285-292.

312. Shao L., Samseth J., Hägg M.B. Crosslinking and stabilization of nanoparticle filled poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) nanocomposite membranes for gas separations // *Journal of Applied Polymer Science*. - 2009. - V. 113. - P. 3078-3088.
313. Ruud C.J., Jia J., Baker G.L. Synthesis and characterization of poly [(1-trimethylsilyl-1-propyne)-co-(1-(4-azidobutyldimethylsilyl)-1-propyne)] copolymers // *Macromolecules*. - 2000. - V. 33. - P. 8184-8191.
314. Kelman S.D., Rowe B.W., Bielawski C.W., Pas S.J., Hill A.J., Paul D.R., Freeman B.D.. Crosslinking poly [1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and its effect on physical stability // *J. Membr. Sci.* - 2008. - V. 320. - P. 123-134.
315. Kelman S.D., Matteucci S., Bielawski C.W., Freeman B.D. Crosslinking poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) and its effect on solvent resistance and transport properties // *Polymer*. - 2007. - V. 48. - P. 6881-6892.
316. Kelman S.D., Raharjo R.D., Bielawski C.W., Freeman B.D. The influence of crosslinking and fumed silica nanoparticles on mixed gas transport properties of poly [1-(trimethylsilyl)-1-propyne] // *Polymer*. - 2008. - V. 49. - P. 3029-3041.
317. Claes S., Vandezande P., Mullens S., Adriaensens P., Peeters R., Maurer F.H., Van Bael M.K. Crosslinked poly [1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes: Characterization and pervaporation of aqueous tetrahydrofuran mixtures // *J. Membr. Sci.* - 2012. - V. 389. - P. 459-469.
318. Коссов А.А., Ребров А.В., Должикова В.Д., Хотимский В.С.. Синтез и свойства гомо- и сополимеров трифторпропилдиметилсилил-1-пропина с триметилсилил-1-пропином // *Высокомолек. Соед., Сер. Б.* - 2013. - Т. 55. - С. 568-576.
319. Kossov A.A., Khotimskiy V.S.. Novel fluorine-functionalized 1,2-disubstituted polyacetylene – Poly(1-(3,3,3-trifluoropropyl)dimethylsilyl)-1-propyne). Synthesis, microstructure and gas transport properties // *Polymer*. - 2014. - V. 55. - P. 989-994.
320. Nishide H., Kawakami H., Sasame Y., Ishiwata K. Facilitated transport of molecular oxygen in cobaltporphyrin/poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) membrane // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 1992. - V. 30. - P. 77-82.
321. Yang J.S., Hsiue G.H. C₄ olefin/paraffin separation by poly [(1-trimethylsilyl)-1-propyne]-graft-poly (acrylic acid)-Ag⁺ complex membranes // *J. Membr. Sci.* - 1996. - V. 111. - P. 27-38.
322. Laciak D.V., Quinn R., Pez G.P., Appleby J.B., Puri P.S. Selective permeation of ammonia and carbon dioxide by novel membranes // *Separation Science and Technology*. - 1990. - V. 25. - P. 1295-1305.

323. Quinn R., Appleby J.B., Pez G.P. New facilitated transport membranes for the separation of carbon dioxide from hydrogen and methane // *J. Membr. Sci.* - 1995. - V. 104. - P. 139-146.
324. Peter J., Peinemann K.V. Multilayer composite membranes for gas separation based on crosslinked PTMSP gutter layer and partially crosslinked Matrimid® 5218 selective layer // *J. Membr. Sci.* - 2009. - V. 340. - P. 62-72.
325. Khotimsky V.S., Tchirkova M.V., Litvinova E.G., Rebrov A.I., Bondarenko G.N. Poly[1-trimethylgermyl)-1-propyne] and poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] with various geometries: their synthesis and properties // *J. Polym. Sci., Part A.* - 2003. - V. 41. - P. 2133–2155.
326. Финкельштейн Е., Бермешев М., Гринголец М., Старанникова Л., Ямпольский Ю. Замещенные полинорборнены - перспективные материалы для газоразделительных мембран // *Успехи химии.* - 2011. - Т. 80. - С. 362-383.
327. Yampolskii Yu. P., Finkelshtein E.Sh., K.L.Makovetskii K.L., Bondar V.I., Shantarovich V.P. Effects of cis-trans-configurations of the main chains of poly(trimethylsilyl norbornene) on its transport and sorption properties as well as free volume // *J. Appl. Polym.Sci.* - 1996. - V. 62. P. 349-357.
328. Гринголец М.Л., М.В.Бермешев М.В., Сыромолотов А.В., Старанникова Л.Э., Филатова М.П., Маковецкий К.Л., Финкельштейн Е.Ш. Высокопроницаемые полимерные материалы на базе кремнийзамещенных полинорборненов // *Нефтехимия.* - 2010. - Т. 50. - С. 363-371.
329. Гринголец М.Л., Бермешев М.В., Старанникова Л.Э., Роган Ю.В., Ямпольский Ю.П., Финкельштейн Е.Ш. Синтез и газоразделительные свойства метатезисных полинорборненов с различным положением одной и двух групп SiMe₃ в мономерном звене // *Высокомол. Соед., А.* - 2009. - Т. 51. - С. 1970-1977.
330. Finkelshtein E.Sh., Gringolts M.L., Ushakov N.V., Lakhtin V.G., Soloviev S.A., Yampol'skii Yu.P. Synthesis and gas permeation properties of new ROMP polymers from silicon substituted norbornadienes and norbornenes // *Polymer.* - 2003. - V. 44. - P. 2843-2851.
331. Finkelshtein E., Makovetskii K., Gringolts M., Rogan Yu., Golenko T., Starannikova L., Yampolskii Yu., Shantarovich V., Suzuki T. Addition-type polynorbornene with Si(CH₃)₃ side group: synthesis, gas permeation and free volume // *Macromolecules.* - 2006. - V. 39. - P. 7022-7029.
332. Gringolts M., Bermeshev M., Yampolskii Yu., Starannikova L., Shantarovich V., Finkelshtein E. New High Permeable Addition Poly(tricyclononenes) with Si(CH₃)₃ Side Groups. Synthesis, Gas Permeation Parameters, and Free Volume // *Macromolecules.* - 2010. - V. 43. - P. 7165–7172.

333. Chapala P.P., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Belov N.A., Ryzhikh V.E., Shantarovich V.P., Lakhtin V.G., Gavrilova N.N., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.Sh. A Novel, Highly Gas-Permeable Polymer Representing a New Class of Silicon-Containing Polynorbornenes As Efficient Membrane Materials. // *Macromolecules*. - 2015. - V. 48. - P. 8055–8061.
334. Gringolts M.L., Bermeshev M.V., Makovetsky K.L., Finkelshtein E.Sh. Addition polymerization of disubstituted norbornenes on Ni(II)/MAO catalyst. Effect of Si(CH₃)₃-substituents // *Eur. Pol. J.* - 2009. - V. 45. - P. 2142-2149.
335. Budd P.M., Ghanem B.S., Makhseed S., McKeown N.B., K.J.Msayeb, C.E.Tattershall. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic nanoporous materials // *Chem. Commun.* - 2004. - P. 230–231.
336. Budd P.M., E.S.Elabas E.S., Ghanem B.S., Makhseed S., McKeown N.B., Msayeb K.J., Tattershall C.E., Wong D. Solution-processed, organophilic membrane derived from a polymer of intrinsic microporosity// *Adv. Mater.* - 2004. - V. 16. - P. 456–459.
337. Budd P.M., McKeown N.B., Fritsch D.J. Free volume and intrinsic microporosity in polymers // *Mater. Chem.* - 2005. - V. 15. - P. 1977–1986.
338. Budd P.M., Msayeb K.J., Tattershall C.E., Reynolds K.J., McKeown N.B., Fritsch D. Free volume and intrinsic microporosity in polymers // *J. Membr. Sci.* - 2005. - V. 251. - P. 263–269.
339. McKeown N.B., Budd P.M., Msayeb K.J., Ghanem B.S., Kingston H.J., Tattershall C.E., Makhseed S., Reynolds K.J., Fritsch D. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): bridging the void between microporous and polymeric materials // *Chem. Eur. J.* - 2005. - V. 11. - P. 2610–2620.
340. Ghanem B.S., McKeown N.B., Budd P.M., Fritsch D. Polymers of intrinsic microporosity derived from bis (phenazyl) monomers // *Macromolecules*. - 2008. - V. 41. - P. 1640-1646.
341. Budd P.M., McKeown N.B., B.S.Ghanem B.S., Msayib K.J., Detlev Fritsch, L.Starannikova, N.Belov, O.Sanfirova, Yu.Yampolskii, V.Shantarovich. Gas permeation parameters and other physicochemical properties of a polymer of intrinsic microporosity: Polybenzodioxane PIM-1 // *J. Membr. Sci.* - 2008. - V. 325. - P. 851-860.
342. Fritsch D., Merten P., Heinrich K., Lazar M., Priske M. High performance organic solvent nanofiltration membranes: Development and thorough testing of thin film composite membranes made of polymers of intrinsic microporosity (PIMs) // *J. Membr. Sci.* - 2012. - V. 401. - P. 222-231.

343. Carta M., Malpass-Evans R., Croad M., Rogan Yu., Jansen J.C., Bernardo P., F.Bazzarelli F., McKeown N.B. An efficient polymer molecular sieve for membrane gas separations // *Science*. - 2013. - V. 339. - P. 303-307.
344. Du N., Robertson G.P., Song J., Pinnau I., Thomas S., Guiver M.D. Polymers of intrinsic microporosity containing trifluoromethyl and phenylsulfone groups as materials for membrane gas separation // *Macromolecules*. - 2008. - V. 41. - P. 9656-9662.
345. Satilmis B., Budd P.M.. Base-catalysed hydrolysis of PIM-1: amide versus carboxylate formation // *RSC Adv*. - 2014. - V. 4. - P. 52189–52198.
346. Satilmis B., Alnajrani M.N., Budd P.M. Hydroxyalkylaminoalkylamide PIMs: Selective Adsorption by Ethanolamine-and Diethanolamine-Modified PIM-1 // *Macromolecules*. - 2015. - V. 48. - P. 5663-5669.
347. Shtennikova I.N., Kolbina G.F., Yakimansky A.V., Platé N.A., Khotimsky V.S., Litvinova E.G. Experimental and theoretical investigation of optical properties of poly-(1-trimethylsilyl-1-propyne) molecules in solution // *Eur. Polym. J.* - 1999. - V. 35. - P. 2073-2078.
348. Хотимский В.С., Грищенко А.Е., Штенникова И.Н., Колбина Г.Ф., Е.Г.Литвинова Е.Г., Чиркова М., Михайлова Н.А. Оптическая анизотропия и термодинамическая жесткость стереоизомеров ПТМСП // *Высокомолек. соед. Сер. Б*. - 2004. - Т. 46. - С. 354-358.
349. Штенникова И.Н., Бушин С.В., Колбина Г.Ф., Хотимский В.С. Гидродинамические конформационные свойства молекул поли(1-триметилсилил-1-пропина), полученного на катализаторе NbCl₅ // *Ж. Прикл. Химии*. - 2002. - Т. 75. - С. 1334-1336.
350. Shtennikova I.N., Grishchenko A.E., Mikhailova N.A., Kolbina G.F., Khotimskiy V.S.. The studies of molecular structure of Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) stereoisomers by the flow birefringence method // *Eur. Polym. J.* - 2006. - V. 42. - P. 1325-1329.
351. Хотимский В.С., Матсон С.М., Литвинова Е.Г., Бондаренко Г.Н., Ребров А.И. Синтез поли(4-метил-2-пентина) различного конфигурационного состава // *Высокомолек. Соед., Сер. А*. - 2003. - Т. 45. - С. 1259-1267.
352. Volkov V.V. Free volume structure and transport properties of glassy polymers - materials for separating membranes // *Polymer J.* - 1991. - V. 23. - P. 457-466.
353. Srinivasan R., Auvil S.R., Burban P.M. Elucidating the mechanism(s) of gas transport in poly[1-trimethylsilyl-1-propyne] (PTMSP) membranes // *J. Membr. Sci.* - 1994. - V. 86. - P. 67–86.
354. Ichiraku Y., Stern S.A., Nakagawa. An investigation of the high gas permeability of poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) // *J. Membr. Sci.* - 1987. - V. 34. - P. 5–18.

355. Platé N.A., Khotimsky V.S., Bokarev A.K., Volkov V.V., Kaliujnii N.E., Litvinova E.G., Yampolskii Yu.P. Gas and vapor permeation and sorption in poly(trimethylsilylpropyne) // *J. Membr. Sci.* - 1991. - V. 60. - P. 13–24.
356. Бокарев А.К., Волков В.В., Калюжный Н.Э., Литвинова Е.Г., Хотимский В.С., Ямпольский Ю.П. Проницаемость и сорбция газов и паров в политриметилсилилпропине // *Докл. АН СССР.* - 1989. - Т. 305. - С. 117–121.
357. Kang Y. S., Shin E. M., Jung B., Kim J.-J. Composite membranes of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) and poly(dimethyl siloxane) and their pervaporation properties for ethanol-water mixture // *J. Appl. Polym. Sci.* - 1994. - V. 53. - P. 317–323.
358. Tasaka S., Inagaki N., Igawa N. Effect of annealing on structure and permeability of poly(1-trimethylsilyl)-1-propyne // *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* - 1991. - V. 29. - P. 691–694.
359. Волков В.В., Хотимский В.С., Гокжаев М.Б., Литвинова Е.Г., Фадеев А.Г., Келли С.С. Плотность и свободный объем сплошных мембран из политриметилсилилпропина, используемых для концентрирования этанола методом органотфильной первапорации // *Ж. физ. хим.* - 1997. - Т. 71. - С. 1556–1559.
360. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. - Москва: Химия, 1978. – 545 с.
361. Thomas S., Pinnau I., Du N., Guiver M.D. Pure- and mixed-gas permeation properties of a microporous spirobisindane-based ladder polymer (PIM-1) // *J. Membr. Sci.* - 2009. - V. 333. - P. 125–131.
362. Staiger C.L., Pas S.J., Hill A.J., Cornelius C.J. Gas separation, free volume distribution, and physical aging of a highly microporous spirobisindane polymer // *Chem. Mater.* - 2008. - V. 20. - P. 2606–2608.
363. Yampol'skii Yu.P., Shishatskii S.M., Shantarovich V.P., Antipov E.M., Kuzmin N.N., Rykov S.V., Khodjaeva V.L., Platé. N.A. Transport characteristics and other physicochemical properties of aged poly(1-(trimethylsilyl)-1-propyne) // *J. Appl. Polym. Sci.* - 1993. - V. 48. - P. 1935–1944.
364. Consolati G., Genco I., Pegoraro M., Zanderighi L. Positron-Annihilation Lifetime (Pal) in Poly(1-(Trimethylsilyl)Propine) (PTMSP) - Free-Volume Determination and Time-Dependence of Permeability // *J. Phys. Chem. B.* - 1996. - V. 34. - P. 357–367.
365. Hofmann D., Heuchel M., Yampolskii Y., Khotimskii V., Shantarovich V. Free volume distributions in ultrahigh and lower free volume polymers: comparison between molecular modeling and positron lifetime studies // *Macromolecules.* - 2002. - V. 35. - P. 2129-2140.
366. Hofmann D., Entrialgo-Castano M., Lerbret A., Heuchel M., Yampolskii Yu. Molecular Modeling Investigation of Free Volume Distributions in Stiff Chain Polymers with

- Conventional and Ultrahigh Free Volume: Comparison between Molecular Modeling and Positron Lifetime Studies // *Macromolecules*. - 2003. - V. 36. - P. 8528–8538.
367. Wang X.-Y., Lee K.M. Lu Y., Stone M.T., Sanchez I.C., Freeman B.D. Cavity size distributions in high free volume glassy polymers by molecular simulation // *Polymer*. - 2004. - V. 45. - P. 3907–3912.
368. Wang X.-Y., Willmore F.T., Raharjo R.D., Wang X., Freeman B.D., Hill A.J., Sanchez I.C. Molecular Simulations of Physical Aging in Polymer Membrane Materials // *J. Phys. Chem. B*. - 2006. - V. 110. - P. 16685–16693.
369. Heuchel M., Fritsch D., Budd P.M., McKeown N.B., Hofmann D. Atomistic packing model and free volume distribution of a polymer with intrinsic microporosity (PIM-1) // *J. Membr. Sci.* - 2008. - V. 318. - P. 84–99.
370. Nagai K., Nakagawa T.. Effects of aging on the gas permeability and solubility in poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) membranes synthesized with various catalysts // *J. Membr. Sci.* V. - 105. - P. 261-272.
371. Nagai K., Freeman B.D., Hill A.J. Effect of physical aging of poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) films synthesized with TaCl₅ and NbCl₅ on gas permeability, fractional free volume, and positron annihilation lifetime spectroscopy parameters // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. - 2000. - V. 38. - P. 1222-1239.
372. Hil A.J., Pas S.J., Bastow T.J., Burgar M.I., Nagai K., Toy L.G., Freeman B.D. Influence of methanol conditioning and physical aging on carbon spin-lattice relaxation times of poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) // *J. Membr. Sci.* - 2004. - V. 243. - P. 37-44.
373. Lau C.H., Nguyen P.T., Hill M.R., Thornton A.W., Konstas K., Doherty C.M., Mulder R.J., Bourgeois L., Liu A.C.Y., Sprouster D.J., J.P.Sullivan J.P., Bastow T.J., Hill A.J., Gin D.L., Noble R.D. Ending Aging in Super Glassy Polymer Membranes // *Angew. Chem.* - 2014. - V. 126. - P. 5426 –5430.
374. Lau C.H., Konstas K., Doherty C.M., Kanehashi S., Ozelik B., Sandra E. Kentish S.E., Anita J. Hill A.J., Matthew R Hill M.R. Tailoring Physical Aging in Super Glassy Polymers with Functionalized Porous Aromatic Frameworks for CO₂ Capture // *Chemistry of Materials*. - 2015. - V. 27. - P. 4756-4762.
375. Lau C.H., Konstas K., Thornton A.W., Liu A.CY., Mudie S., Kennedy D.F., Howard S.C., Hill A.J., Hill M.R. Gas-separation membranes loaded with porous aromatic frameworks that improve with age // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2015. - V. 54. - P. 2669-2673.

376. Kossov A.A., Rebrov A.V., Dolzhikova V.D., Khotimskii V.S. Synthesis and properties of homo- and copolymers of trifluoropropyldimethylsilyl-1-propyne with trimethylsilyl-1-propyne. // *Polym. Sci., Ser. B.* - 2013. - V. 55. - P. 258-265.
377. Волков А.В., Федоров Е.В., Малахов А.О., Волков В.В. Сорбция паров метанола, этанола и пропанола в политриметилсилилпропине и набухание полимера // *Высокомолекулярные соединения.* - 2002. - Т. 44. - С. 1064–1068.
378. Пискарев М.С., Гильман А.Б., Шмакова Н.А., Кузнецов А.А. Воздействие разряда постоянного тока на пленки ПТФЭ // *Химия высоких энергий.* - 2008. - Т. 42. - № 2. - С. 169–172.
379. Bowen W.R., Welfoot J.S. Modelling of membrane nanofiltration – pore size distribution effects // *Chem. Eng. Sci.* - 2002. - V. 57. - P. 1393–1407.
380. Otero J.A., Mazarrasa O., Villasante J., Silva V., Pradanos P., Calvo J.I., Hernandez A. Three independent ways to obtain information on pore size distributions of nanofiltration membranes // *J. Membr. Sci.* - 2008. - V. 309. - P. 17–27.
381. Bowen W.R., Hilal N., R.W.Lovitt R.W, Wright C.J. A new technique for membrane characterisation: direct measurement of the force of adhesion of a single particle using an atomic force microscope// *J. Membr. Sci.* - 1998. - V. 139. - P. 269–274.
382. Hilal N., Al-Zoubi H., Darwish N.A., Mohammad A.W., Abu Arabi M. A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy // *Desalination.* - 2004. - V. 170. - P. 281–308.
383. Stawikowska J., Livingston A.G. Assessment of atomic force microscopy for characterization of nanofiltration membranes // *J. Membr. Sci.* - 2013. - V. 425–426. - P. 58–70.
384. Chen H., Hung W.-S., Lo C.-H., Huang S.-H., Cheng M.-L., Liu G., Lee K.-R, Lai J.-Y., Sun Y.-M., Hu C.-C., Suzuki R., Ohdaira T., Oshima N., Jean Y.C. Free-volume depth profile of polymeric membranes studied by positron annihilation spectroscopy: layer structure from interfacial polymerization // *Macromolecules.* - 2007. - V. 40. - P. 7542–7557.
385. De Baerdemaeker J., Boussu K., Djourelou N., Van der Bruggen B., Dauwe C., Weber M., Lynn K.G. Investigation of nanopores in nanofiltration membranes using slow positron beam techniques // *Phys. Status Solidi C.* - 2007. - V. 4. - P. 3804–3809.
386. Cano-Odena A., Vandezande P., Hendrix K., Zaman R., Mostafa K., Egger W., Sperr P., De Baerdemaeker J., Vankelecom I.F.J. Probing the molecular level of polyimide-based solvent resistant nanofiltration membranes with positron annihilation spectroscopy // *J. Phys. Chem. B.* - 2009. - V. 113. - P. 10170–10176.

387. Stawikowska J., Livingston A.G. Nanoprobe imaging molecular scale pores in polymeric membranes // *J. Membr. Sci.* - 2012. - V. 413–414. - P. 1–16.
388. Stawikowska J., Jimenez-Solomon M.F., Bhole Y., Livingston A.G. Nanoparticle contrast agents to elucidate the structure of thin film composite nanofiltration membranes // *J. Membr. Sci.* - 2013. - V. 442. - P. 107–118.
389. Volkov V.V., Khotimskii V.S., Gokzhaev M.B., Litvinova E.G., Fadeev A.G., Kelley S.S. Density and free volume of dense films from poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] for bioethanol concentration by organophylic pervaporation method // *Russ. J. Phys. Chem.* - 1997. - V. 71. - P. 1396–1399.
390. Venkateswaran A. Sorption of aqueous and nonaqueous media by wood and cellulose // *Chem. Rev.* - 1970. V. 70. P. 619–637
391. Малахов А.О., Волков В.В. Уравнение полимолекулярной сорбции: приложение к системе спирт/политриметилсилилпропин // *Высокомолек. соед. А.* - 2000. - Т. 42. - С. 1721-1729.
392. Matson S.M., Rätzke K., Shaikh M.Q., Litvinova E.G., Shishatskiy S.M., Peinemann K.V., Khotimskiy V.S.. Macrochain Configuration, Structure of Free Volume and Transport Properties of Poly(1-Trimethylsilyl-1-Propyne) and Poly(1-Trimethylgermyl-1-Propyne) // *Polymer Science Series A.* - 2012. - V. 54. - P. 671–677.
393. Merkel T.C., Freeman B.D., Spontak R.J., He Z., Pinnau I., Meakin P., Hill A.J. Sorption, Transport, and Structural Evidence for Enhanced Free Volume in Poly(4-methyl-2-pentyne)/Fumed Silica Nanocomposite Membranes // *Chem. Mater.* - 2013. - V. 15. - P. 109–123.
394. Alentiev A.Yu., Shantarovich V.P., Merkel T.C., Bondar V.I., Freeman B.D., Yampolskii Yu.P. Gas and Vapor Sorption, Permeation, and Diffusion in Glassy Amorphous Teflon AF1600 // *Macromolecules.* - 2002. - V. 35. - P. 9513-9522.
395. Грехов А.М., Еремин Ю.С., Дибров Г.А., Волков В.В. Перколяционный механизм проницаемости гибридных мембран из поливинилтриметилсилана с внедренными углеродными нанотрубками // *Мембраны и мембранные технологии.* - 2013. - Т. 3. С. 168.
396. Van der Bruggen B., Jansen J.C., Figoli A., Geens J., Van Baelen D., Drioli E. and Vandecasteele C. Determination of parameters affecting transport in polymeric membranes: parallels between pervaporation and nanofiltration // *J. Phys. Chem. B.* - 2004. - V.108. - P. 13273–13279.

397. Шалыгин М.Г. Селективный перенос газов в газо-жидкостной мембранной системе: дис. ... канд. хим. наук. – Москва, 2007. – 129 с.
398. Gibbins E., D'Antonio M., Nail D., White L.S., Freitas dos Santos L.M., Vankelecom I.F.J., Livingston A.G. Observations on solvent flux and solute rejection across solvent resistant nanofiltration membranes // *Desalination*. - 2002. - V. 147. - P. 307–313.
399. Tarleton E.S., Robinson J.P., Smith S.J., Na J.J.W. New experimental measurements of solvent induced swelling in nanofiltration membranes // *J. Membr. Sci.* - 2005. - V.261. - P.129–135.
400. Vankelecom I.F.J., De Smet K., Gevers L.E.M., Livingston A., Nair D., Aerts S., Kuypers S., Jacobs P.A. Physico-chemical interpretation of the SRNF transport mechanism for solvents through dense silicone membranes // *J. Membr. Sci.* - 2004. - V. 231. - P. 99–108.
401. Pinnau I., Toy L.G. Transport of organic vapors through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) // *J. Membr. Sci.* - 1996. - V. 116. - P. 199–209.
402. Fadeev A.G., Selinskaya Ya.A., Kelley S.S., Meagher M.M., Litvinova E.G., Khotimsky V.S., Volkov V.V. Extraction of butanol from aqueous solutions by pervaporation through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) // *J. Membr. Sci.* - 2001. - V.186. - P.205–217.
403. Shantarovich V.P., Kevdina I.B., Yampolskii Yu.P. and Alentiev A.Yu.. Positron Annihilation Lifetime Study of High and Low Free Volume Glassy Polymers: Effects of Free Volume Sizes on the Permeability and Permselectivity // *Macromolecules*. - 2000. - V.33. - P.7453–7466.
404. Staiger C.L., Pas S.J., Hill A.J., Cornelius C.J. Gas Separation, Free Volume Distribution, and Physical Aging of a Highly Microporous Spirobisindane Polymer // *Chem. Mater.* - 2008. - V. 20. - P.2606–2608.
405. Nakanishi K., Odani H., Kurata M., Masuda T. and Higashimura T. Sorption of alcohol vapors in a disubstituted polyacetylene.// *Polymer J.* - 1987. - V. 19. - P. 293-296.
406. Khulbe K.C., Feng C., Matsuura T. The art of surface modification of synthetic polymeric membranes // *J. Appl. Polym. Sci.* - 2010. - V. 115. - P.855–895.
407. Garbassi M, Morra M. Occhiello E. Polymer surface: from physics to technology. - New York: John Wiley & Sons, Inc., 1994. - 510 p.
408. Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Гильман А.Б. Модификация свойств полимерных мембран под воздействием низкотемпературной плазмы // *Химия высоких энергий*. - 2009. - Т.43. - С.227-234.

409. Гильман А.Б., Елкина И.Б., Угрозов В.В., Волков В.В. Плазмохимическая модификация поливинилтриметилсилановой мембраны и ее применение для первапорации // *Химия высоких энергий*. - 1998. - Т. 32, № 4. - С. 305.
410. Buonomenna M.G., Lopez L.C., Favia P., d'Agostino R., Gordano A., Drioli E. New PVDF membranes: The effect of plasma surface modification on retention in nanofiltration of aqueous solution containing organic compounds // *Water research*. - 2007. - V.41. - P.4309–4316.
411. Buonomenna M.G., Lopez L.C., Davoli M., Favia P., d'Agostino R., Drioli E. Polymeric membranes modified via plasma for nanofiltration of aqueous solution containing organic compounds // *Microporous and Mesoporous Materials*. - 2009. - V. 120. - P. 147.
412. Aerts S., Vanhulsel A., Buekenhoudt A., Weyten H., Kuypers S., Chen H., Bryjak M., Gevers L.E.M., Vankelecom I.F.J., Jacobs P.A. Plasma-treated PDMS-membranes in solvent resistant nanofiltration: Characterization and study of transport mechanism // *J. Membr. Sci.* - 2006. - V. 275. - P. 212–219.
413. Nagai K., Higuchi A., Nakagawa T. Bromination and gas permeability of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) membrane. // *J. Appl. Polym. Sci.* - 1994. - V. 54. - P. 1207-1217.
414. Robeson L.M. The upper bound revisited.// *J. Membr. Sci.* - 2008. - V. 320. - P. 390–400.
415. Гокжаев М.Б. Исследование влияния негомогенности микроструктуры высокопроницаемых полимерных стекол на их сорбционные и транспортные свойства: дис. ... канд. хим.наук. – Москва., 1999. – 103 с.
416. Takada K., Matsuya H., Masuda T., Higashimura T. Gas permeability of polyacetylenes carrying substituents // *J. Applied Polymer Science*. - 1985. - V. 30. - P. 1605–1616.
417. Teplyakov V.V., Gassanova L.G., Sostina E.G., Slepova E.V., Modigell M., Netrusov A.I. Lab-scale bioreactor integrated with active membrane system for hydrogen production: experience and prospects // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2002. - V. 27. - P. 1149–1155.
418. Modigell M., Schumacher M., Teplyakov V.V., Zenkevich V.B. A membrane contactor for efficient CO₂ removal in biohydrogen production // *Desalination*. - 2008. - V. 224. - P. 186–190.
419. Bessarabov D.G., Jacobs E.P., Sanderson R.D., Beckman I.N. Use of nonporous polymeric flat-sheet gas-separation membranes in a membrane-liquid contactor: experimental studies // *J. Membr. Sci.* - 1996. - V. 113. - P. 275–284.

420. Teplyakov V.V., Okunev A.Y., Laguntsov N.I. Computer design of recycle membrane contactor systems for gas separation // *Separation and Purification Technology*. - 2007. - V. 57. - P. 450–454.
421. Usachov V.V., Teplyakov V.V., Okunev A.Y., Laguntsov N.I. Membrane contactor air conditioning system: experience and prospects // *Separation and Purification Technology*. - 2007. - V. 57. - P. 502–506.
422. Shalygin M.G., Roizard D., Favre E., Teplyakov V.V. CO₂ transfer in an aqueous potassium carbonate liquid membrane module with dense polymeric supporting layers: influence of concentration, circulation flow rate and temperature // *J. Membr. Sci.* - 2008. - V. 318. - P. 317–326.
423. Khodzhaeva V.L., Zaikin V.G.. Fourier transform infrared spectroscopy study of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] aging // *J. Applied Polymer Science*. - 2007. - V. 103. - P.2523–2527.
424. Dorkenoo K.D., Pfromm P.H. Accelerated Physical Aging of Thin Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] Films // *Macromolecules*. - 2000. - V. 33. - P. 3747-3751.
425. Geens J., Boussu K., Vandecasteele C., Van der Bruggen B. Modelling of solute transport in non-aqueous nanofiltration // *J. Membr. Sci.* - 2006. - V. 281. - P. 139–148.
426. Bae Y.S., Kim M.B., Lee H.J., Lee C.H., Wook Ryu J. Adsorptive denitrogenation of light gas oil by silica-zirconia cogel // *AIChE Journal*. - 2006. - V. 52. - P.510.
427. Monsanto M., Mestrom R., Zondervan E., Bongers P., Meuldijk J. Solvent swing adsorption for the recovery of polyphenols from black tea // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2014. - V. 54. – P .434.
428. Wegmann C. Solvent swing adsorption for the separation of acrylonitrile from process water // Ph.D. thesis. - Technische Universiteit Eindhoven, 2013.
429. Hobson S.T., Cemalovic S., Patel S.V. Preconcentration and detection of chlorinated organic compounds and benzene // *Analyst*. - 2012. - V. 137. - P. 1284.
430. Budd P.M., McKeown N.B., Fritsch D., Yampolskii Y., Shantarovich V. Gas permeation parameters and other physicochemical properties of a polymer of intrinsic microporosity (PIM-1) // *Membrane gas separation*. – 2010. – P. 29-42.
431. Volkov V.V., Yampolskii Yu.P. Free volume and microporosity in polymeric gas separation membrane materials and sorbents // *Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technolog* / Yu.M. Volkovich, A.N.Filippov, V.S. Bagotsky. – London, Springer-Verlag, 2014. – P.135-158.
432. Rogozhin S.V., Davankov V.A., Tsyurupa M.P. / Patent USSR 299165. - 1969.

433. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: State-of-the-art mini-review // *React. Funct. Polym.* - 2006. - V. 66. - P. 768–779.
434. Hermans S., Mariën H., Van Goethem C., Vankelecom I.F. Recent developments in thin film (nano) composite membranes for solvent resistant nanofiltration // *Current Opinion in Chemical Engineering.* - 2015. - V. 8. - P. 45.