

УДК 66.081.666.021.366.066

ПАРОФАЗНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЕЙ ПРОМЫШЛЕННОЙ НАНОФИЛЬТРАЦИОННОЙ МЕМБРАНОЙ NaPM

© 2022 г. М. Г. Шалыгин^а, *, А. А. Козлова^а, В. В. Тепляков^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский проспект, 29, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 14.03.2022 г.

После доработки 01.04.2022 г.

Принята к публикации 08.04.2022 г.

Концентрирование низших алифатических спиртов из разбавленных водных растворов является одной из актуальных задач, решение которой требуется в том числе для использования энергии из возобновляемого сырья. Одним из перспективных процессов концентрирования спиртов является парофазный мембранный метод с применением водоселективных мембран. В работе проведено исследование транспортных и разделительных характеристик промышленной наночистотной мембраны типа NaPM, производимой АО «PM Нанотех» при разделении смесей паров воды и алифатических C₁–C₄ спиртов при температуре 60°C. Данные исследования показывают существенное изменение транспортных и разделительных характеристик мембраны при ее использовании в парофазном процессе, что связано с постепенным удалением глицерина, применяемого в качестве консерванта. Полученные стабильные значения демонстрируют высокую проницаемость паров воды, на уровне коммерческих первапорационных мембран, и селективность вода/спирты в диапазоне 25–45. Результаты исследования могут помочь расширить область практического применения отечественной мембраны в процессах концентрирования спиртов из разбавленных водных растворов с применением парофазного мембранного метода.

Ключевые слова: мембранное разделение паров, гидрофильные мембраны, водно-спиртовые смеси, низшие алифатические спирты

DOI: 10.31857/S2218117222040083

ВВЕДЕНИЕ

Низшие алифатические спирты являются перспективными компонентами жидкого топлива для двигателей внутреннего сгорания вследствие обеспечения повышения октанового числа и пониженной экологической нагрузки. В настоящее время этанол (биоэтанол), полученный в результате ферментативного брожения биомассы, уже активно применяется как добавка к моторному топливу [1, 2]. В целом, отмечается повышенный интерес к процессам получения спиртов биогенным путем, в частности, из лигноцеллюлозного сырья [3, 4]. Также спирты широко применяют в нефтехимической промышленности, например, метанол используется в качестве эффективного ингибитора гидратообразования на местах добычи газа в северных районах [5, 6]. В процессах различных отраслей промышленности промежуточные продукты являются разбавленными водно-спиртовыми растворами с содержанием целевых компонентов в диапазоне порядка 1–10 мас. % (табл. 1), что требует их выделения и концентрирования до необходимого уровня.

Традиционно для разделения водно-спиртовых растворов применяется ректификация, основным недостатком которой являются высокие энергозатраты, особенно при малом содержании спирта в исходной смеси [14]. В качестве альтернативного метода, обеспечивающего снижение энергозатрат, широко исследуется первапорация с применением спиртоселективных материалов [15, 16], среди мембран можно выделить коммерчески доступные – PERVAP 1070 и 4060, Pervat-ech, МДК, МТR 100, 200 [17–20]. Одним из ограничений для эффективного применения процесса первапорации при извлечении спиртов из водных растворов является низкая селективность мембран, особенно для пар метанол/вода и этанол/вода.

В качестве альтернативной технологии разделения разбавленных водных растворов спиртов предлагается использование парофазного мембранного метода, основанного на сочетании отгонки (либо отдувки) и последующего мембранного разделения [21, 22].

Таблица 1. Содержание спиртов в разбавленных водных растворах, получаемых в различных процессах

Раствор	Содержание спирта в растворе,	Процесс	Ссылка
Водно-метанольный	1–10 мас. %	Метанотрофное брожение (<i>Methylomonas</i>), ингибирование гидратообразования	[5, 7]
Водно-этанольный	1–8.5 мас. %	Спиртовое брожение (<i>Saccharomyces cerevisiae</i>)	[8, 9]
Водно-пропанольный	До 1.4 мас. %	ИБЭ* ферментация (<i>Clostridium Beijerinckii</i>)	[10, 11]
Водно-бутанольный	До 2.2 мас. %	АБЭ* ферментация (<i>Clostridium Beijerinckii</i> , <i>Acetobutylicum</i>)	[12], [13]

* АБЭ – ацетон/бутанол/этанол ферментация, ИБЭ – изопропанол/бутанол/этанол ферментация.

В отличие от первапорации, количество работ, посвященных парофазному мембранному разделению значительно меньше, тем не менее ряд исследований показал успешное применение данного метода. В работе [23] использование лабораторных спиртоселективных мембран на основе высокопроницаемых поли-1-триметилсиллил-1-пропина (ПТМСП) и поли-4-метил-2-пентина (ПМП) при парофазном разделении водно-бутанольного раствора позволило сконцентрировать бутанол с 1 до 37 мас. %.

Перенос паров через непористые полимерные мембраны, как в случае первапорации так и при парофазном мембранном разделении, осуществляется по механизму растворение-диффузия [24]. Однако, при первапорационном разделении реальных ферментационных сред зачастую наблюдается ухудшение транспортных и разделительных характеристик мембран, вследствие загрязнения мембран биосредой и сорбции различных органических компонентов [16, 25]. При парофазном мембранном разделении мембрана контактирует только с парами летучих компонентов. Согласно закону Рауля, обогащение паровой фазы органическими компонентами происходит наиболее существенно в области низких концентраций водно-спиртовых растворов. Таким образом, содержание органического компонента в паре становится сравнимым с содержанием воды, что положительно влияет на дальнейшее концентрирование с помощью мембранной стадии. Для сравнения характеристик первапорации и парофазного мембранного процесса [26] авторы использовали мембрану с тонким слоем на основе полидиметилсилоксана (ПДМС), нанесенного на подложку из поливинилиденфторида (ПВДФ). По сравнению с процессом первапорации при парофазном разделении поток этанола в пермеате был выше на 10%, а фактор разделения этанол/вода – в 5 раз.

Ранее, применение водоселективных мембран рассматривалось в основном для обезвоживания спиртов методом первапорации, например, промышленными мембранами серии PERVAP™ на

основе поливинилового спирта [27, 28]. Однако, применение водоселективных мембран в парофазном мембранном методе способно обеспечить эффективное разделение разбавленных водных растворов спиртов с получением концентрата спиртов в ретентате. Существенный вклад в разделительный процесс вносит селективность разделения мембраны. В отличие от спиртоселективных мембран, водоселективные мембраны показывают большие значения селективности, что обеспечивает высокие факторы разделения мембранной стадии. Так, в работах уже было показано успешное применение водоселективных гидрофильных мембран на основе целлюлозы [29] и целлофана, и композиционной мембраны с селективным слоем из поливинилтриметилсилана (ПВТМС) с гидрофобными свойствами (табл. 2). Проведенные ранее эксперименты также показали, что промышленная нанофильтрационная мембрана HaPM демонстрирует селективность на уровне десятков в пользу воды при разделении смесей водно-спиртовых паров. Однако наблюдалось существенное изменение характеристик мембраны [33].

Таким образом, учитывая перспективность применения парофазного мембранного метода к данной задаче разделения поиск доступных водоселективных мембран позволит повысить эффективность выделения спиртов из их водных растворов. Настоящая работа посвящена исследованию транспортных и разделительных характеристик промышленных нанофильтрационных мембран типа HaPM, производимых АО “PM Нанотех” (г. Владимир) [34] при разделении смесей паров воды с алифатическими спиртами C₁–C₄.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Фазовые диаграммы водно-спиртовых растворов

Для фазовых диаграмм жидкость-пар для водных растворов метанола, этанола, пропанола и бутанола в области низких концентраций спиртов характерно положительное отклонение от закона Рауля с значительным обогащением паро-

Таблица 2. Парофазное разделение водно-этанольного раствора с применением водоселективных мембран при 60°C

Мембрана	Массовая доля этанола в паровой фазе, мас. %	Массовая доля этанола в пермеате, мас. %	Фактор разделения вода/спирт на мембране	Ссылка
Целлофан	48	0.32	290	[30]
Целлюлоза	46	5.3	15	[31]
ПВТМС	47	2.8	31	[32]
HaPM	60	1.7–6.2	20–90	[33]

вой фазы молекулами спиртов по сравнению с жидкой фазой (рис. 1). Составы жидкой и паровой фазы для водно-спиртовых растворов представлены в табл. 3.

Мембрана типа HaPM

Композиционная нанофильтрационная мембрана HaPM производства АО «PM Нанотех» (г. Владимир) [33] состоит из селективного слоя на основе полипиперазинамида, промежуточного пористого ультрафильтрационного слоя и пористой нетканой подложки. Селективный гидрофильный слой пропитан консервирующим агентом – глицерином и по своим свойствам является газоплотным (рис. 2).

Измерение проницаемости смесей паров через мембрану

Экспериментальное изучение переноса смесей паров через образцы мембраны HaPM проводили лабораторной установке, представленной на рис. 3. Модельные водные растворы спиртов, используемые в экспериментах, имели состав, соответствующий содержанию компонентов в про-

мышленных и ферментационных смесях: метанола и этанола – около 10 мас. %, пропанола и бутанола – около 1 мас. %. Эксперименты проводили при температуре 60°C с использованием лабораторной диффузионной ячейки проточного типа, рабочая площадь образца мембраны составляла 25 см². Для получения и подачи паров в ячейку использовали барботер, поток газа-носителя (азот) с парами циркулировал между барботером и ячейкой с расходом около 15 см³/с, что обеспечивало невысокую степень извлечения паров из потока питания для корректного определения проницаемости. Диффузионная ячейка с барботером и обвязкой были размещены в воздушном термостате (ВТ) для предотвращения возможности конденсации паров в системе. Давление над мембраной соответствовало атмосферному, давление под мембраной поддерживали в пределах 2.5–3.5 кПа за счет применения вакуумного насоса. Прошедшие через мембрану пары конденсировали в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Поток паров через мембрану определяли путем взвешивания ловушки до начала и по окончании эксперимента. Анализ состава исходной жидкой водно-спиртовой смеси в барботере проводили до и после эксперимента, конденсата паров пермеа-

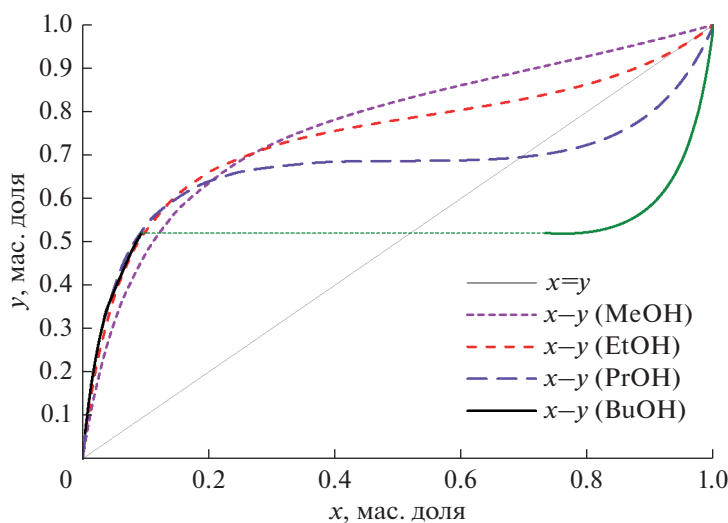


Рис. 1. Диаграмма состава жидкость-пар для водных растворов спиртов при температуре 60°C, где x – состав жидкой фазы, y – состав паровой фазы [35].

Таблица 3. Содержание спиртов в модельных водных растворах и в паровой фазе при 60°C

Спирт	Содержание в жидкой фазе, мас. %	Содержание в паровой фазе, мас. %
Метанол	9.3	46
Этанол	9.3	51
Пропанол	1.2	14
Бутанол	1.4	17

та – после эксперимента. Для анализа использовали газовый хроматограф Shimadzu GC-8A, параметры анализа были следующими: температура испарителя 150°C, колонка насадочная (1 м × 3 мм) с полимерным сорбентом Chromosorb 102, температура колонки 130–180°C (в зависимости от спирта), ток ДТП 80 мА. Эксперименты проводили периодически без использования какой-либо обработки мембраны между экспериментами.

Обработка результатов измерений

Проницаемость компонентов рассчитывали следующим образом:

$$Q_i = \frac{m x_i^P}{\mu_i A t (p_i^* - p_i^P)}, \tag{1}$$

где m – масса конденсата (паров пермеата) в ловушке, набранная за время эксперимента [кг], x_i^P – массовая доля компонента в пермеате, μ – молярная масса компонента [кг/моль], A – пло-

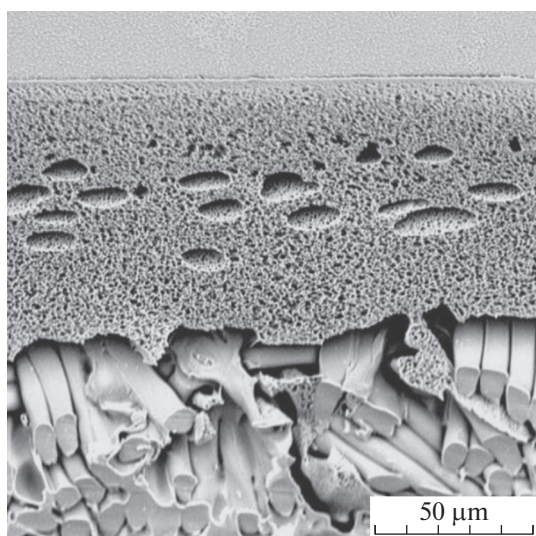


Рис. 2. Микрофотография поперечного среза композиционной мембраны NaPM (предоставлена производителем).

щадь мембраны [м²], t – время эксперимента [с], p^* – среднее парциальное давление компонента над мембраной [кПа], p^P – парциальное давление компонента под мембраной [кПа].

Селективность мембраны рассчитывали следующим образом:

$$\alpha_{ij}^{M*} = \frac{Q_i}{Q_j}. \tag{2}$$

Фактор разделения паров на мембране рассчитывали следующим образом:

$$\alpha_{ij}^M = \frac{x_i^P / x_j^P}{x_i^V / x_j^V}, \tag{3}$$

где x^P – массовая доля компонента в пермеате (конденсате), x^V – массовая доля компонента в паровой фазе.

Парциальные давления компонентов смеси в потоке питания были взяты из расчета паро-жидкостного равновесия с использованием моделей коэффициентов активности UNIQUAC/UNIFAC [35].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные эксперименты показали, что промышленная нанофильтрационная мембрана NaPM демонстрирует селективность при разделении смесей водно-спиртовых паров. По данным производителя мембраны NaPM обрабатывают раствором глицерина [36, 37], для обеспечения присутствия остаточной влаги после высушивания мембраны и сохранения ее нанофильтрационных характеристик. Глицерин выполняет роль каркаса, сохраняющего нанофильтрационную структуру селективного слоя в отсутствие достаточного количества влаги. При применении мембран в водоочистке удаление глицерина происходит непосредственно в условиях процесса в течение 24 ч. Исследование влияния присутствия молекул глицерина в элементах свободного объема полимера селективного слоя на перенос паров в мембранах NaPM проводили в течении длительного времени. Изменение характеристик мембраны во времени наблюдали в ходе удаления глицерина в условиях парофазного процесса (рис. 4а, 4б). При исследовании разделения модельных смесей вода/метанол и вода/этанол было найдено, что проницаемость паров воды и метанола существенно снижается – в 3.5 и 23 раза, соответственно, а изменение проницаемости этанола было незначительным. Достижение стабильного уровня происходило приблизительно через 2 мес. (8 экспериментов).

Изменение селективных характеристик мембраны для пар вода/метанол и вода/этанол имеет противоположную тенденцию (рис. 5). При срав-

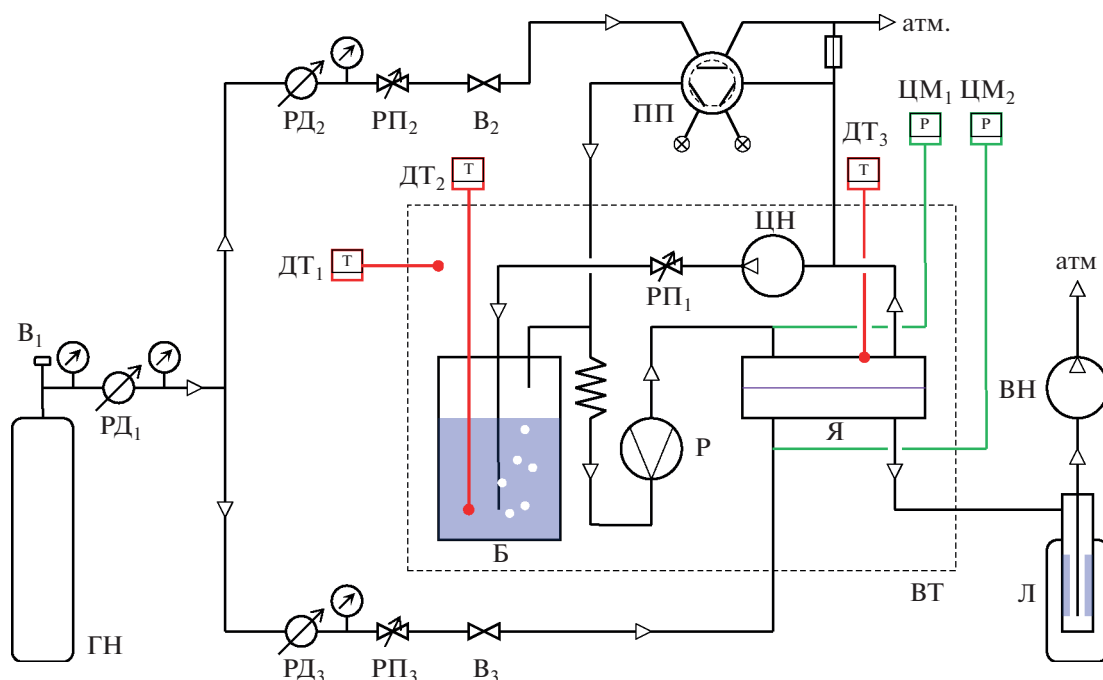


Рис. 3. Схема экспериментальной лабораторной установки для измерения проницаемости паров: Б – барботер, В – вентиль, ВН – вакуумный насос, ВТ – воздушный термостат, ГН – баллон с газом-носителем, ДТ – датчик температуры, Л – ловушка, ПП – переключатель потока, Р – рогаметр, РД – регулятор давления, РП – регулятор потока, ЦМ – цифровой манометр, ЦН – циркуляционный насос, Я – ячейка с мембраной.

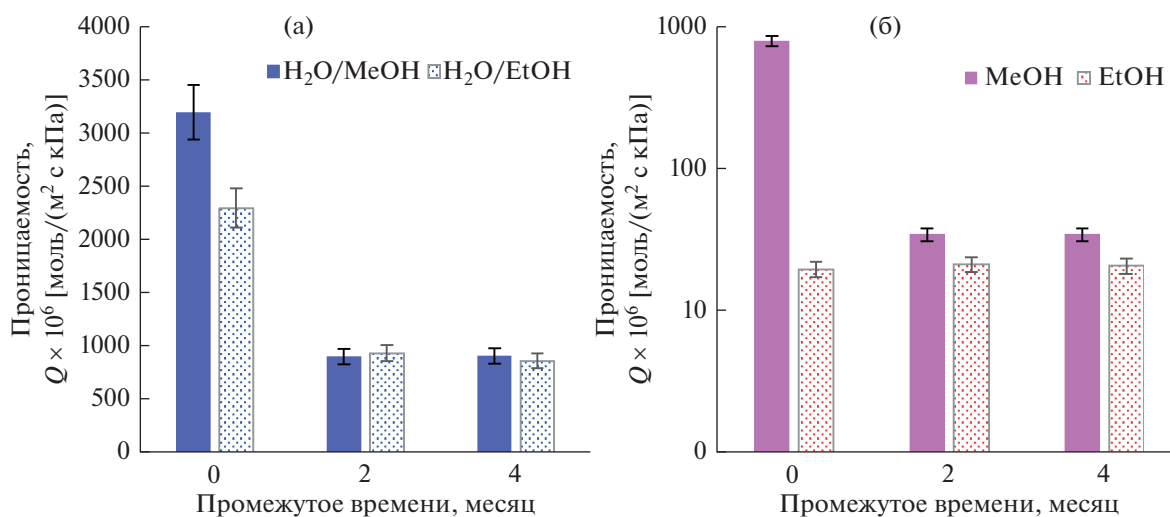


Рис. 4. Исследование стабильности проницаемости паров воды (а) и паров спиртов (б) при разделении водно-метанольного и водно-этанольного раствора на промышленной мембране NaPM при 60°C.

нении начальных данных с последующими селективность вода/метанол увеличивается за счет большего падения проницаемости паров метанола по сравнению с парами воды, а селективность вода/этанол снижается за счет падения проницаемости воды.

Найденные изменения характеристик мембраны, вероятно, связаны с постепенным удалением глицерина из селективного слоя мембраны за счет повышенной температуры. После удаления глицерина происходит “высыхание” мембраны, что в большей степени влияет на проницаемость

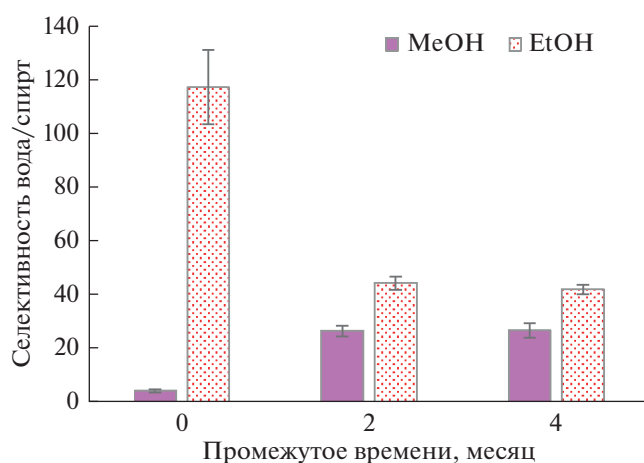


Рис. 5. Кинетика разделительных характеристик промышленной мембраны NaPM при разделении паров вода/метанол и вода/этанол при 60°C.

паров метанола и воды. Для подтверждения этого вывода мембраны были проанализированы с применением ДСК и ТГА.

Анализ мембраны методом ДСК (рис. 6а) показал наличие двух значительных эндотермических эффектов при первом нагреве: один в промежутке от 25 до 90°C, и второй в промежутке от 130 до ~265°C, состоящий из двух пиков. При повторном нагреве виден только один эндотермический эффект в промежутке от ~210 до 265°C, соответствующий второму пику при первом нагреве в этом температурном интервале.

ТГА мембраны (рис. 6б) показал незначительное (около 1.5%) плавное относительное снижение веса при нагреве до 90°C, практически постоянное значение при дальнейшем нагреве до 130°C, заметное относительное снижение веса (около 6%) в температурном интервале от 130 до 240°C и постоянное значение вплоть до температуры 320°C, выше которой начинается значительное относительное снижение веса, свидетельствующее о разложении.

Совокупность данных анализа показывает, что в температурных диапазонах первого эндотермического эффекта и первого пика второго эндотермического эффекта происходит потеря веса образца. Таким образом, учитывая информацию от производителя об обработке мембран раствором глицерина, первый эндотермический эффект можно связать с испарением остаточной воды, а первый пик второго эндотермического эффекта — с испарением глицерина. Второй пик второго эндотермического эффекта в промежутке от ~210 до 265°C можно отнести к плавлению нетканой подложки мембраны, сделанной на основе ПЭТФ (температура плавления около 260°C).

Полученные данные показывают, что в случае эксплуатации промышленных мембран NaPM в парогазовой среде при повышенных температурах необходимо учитывать изменение их транспортных свойств относительно первоначальных, а также, если требуется, предусмотреть стадию предварительной подготовки для более быстрого достижения стабильных показателей. Также важно отметить, что после такого “высыхания” мембрана теряет свои нанофильтрационные свойства и становится непригодной для эксплуатации по ее прямому назначению.

После достижения стабильных характеристик мембраны, было проведено исследование переноса паров воды в смесях с C₁–C₄ алифатическими спиртами. Как можно наблюдать на рис. 7а проницаемость паров воды оставалась стабильной как в случае ее переноса в качестве индивидуального компонента, так и при переносе в смесях с исследуемыми спиртами, то есть в исследованных условиях присутствие паров спиртов не влияет на перенос паров воды.

При анализе проницаемости паров спиртов в смеси можно отметить, что самое высокое значение проницаемости наблюдалось для паров метанола (рис. 7б). Проницаемость паров этанола оказывается ниже за счет большего размера молекулы и уменьшенной диффузионной составляющей переноса, вклад которой в данном случае оказывается существеннее, чем вклад сорбционной составляющей. Проницаемость паров пропанола и бутанола становится выше относительно паров этанола в связи с менее существенным падением диффузионной составляющей при увеличении количества атомов углерода в молекуле и значительным увеличением вклада сорбционной составляющей.

Такие тренды известны при транспорте постоянных газов в непористых полимерных мембранах, где реализуется механизм растворения-диффузии, например, в [38] показано снижение диффузии с увеличением эффективного сечения диффузанта, при этом растворимость диффузанта увеличивается, и наоборот. Таким образом, высказанное утверждение имеет под собой определенную экспериментальную основу.

Поскольку проницаемость паров воды сохраняется на постоянном уровне, зависимости селективности вода/спирт от количества атомов углерода в молекуле имеют максимум (рис. 8). Для смеси вода/метанол получено наименьшее значение селективности — 25, для смеси вода/этанол наибольшее — 43. Для ряда вода/этанол, вода/пропанол и вода/бутанол наблюдается тенденция снижения селективности, для смесей вода/пропанол и вода/бутанол значения находятся на уровне около 40 и 30 соответственно.

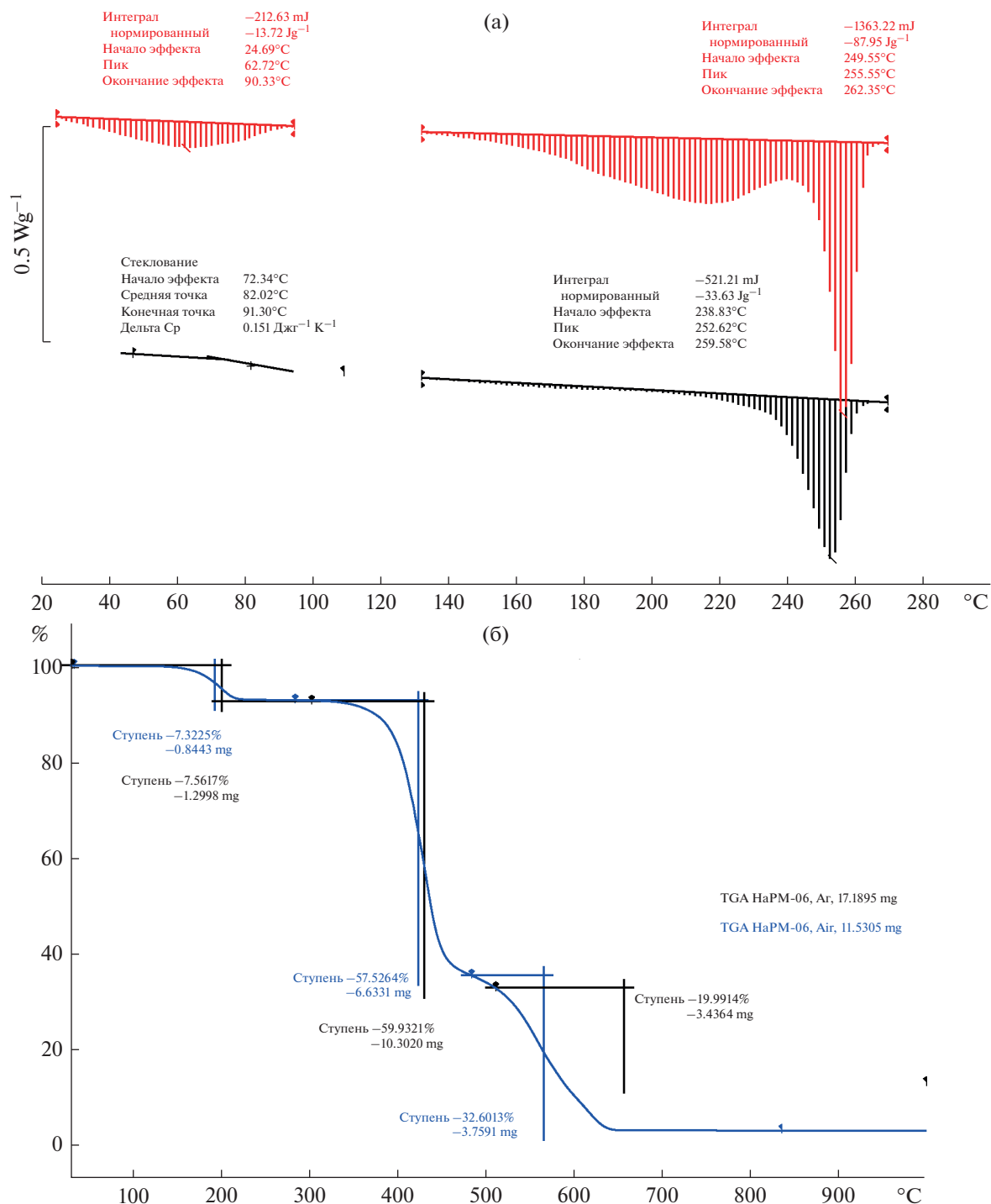


Рис. 6. Результаты анализа мембраны NaPM методами ДСК (а) и ТГА (б).

Несмотря на значительное снижение проницаемости паров воды (в 3.5 раза) относительно начального значения, стабильный уровень проницаемости остается достаточно высоким, близким к проницаемости коммерческих полимерных первапорационных водоселективных мембран (табл. 4).

Селективность вода/этанол мембраны NaPM в сравнении с Pervar™ 2201 оказывается меньше в 1.5–3 раза в зависимости от состава исходного раствора. Значения селективности мембраны Pervar™ 2201 заметно падают при снижении содержания этанола в жидкой фазе, что связано с набуханием селективного слоя на основе поливи-

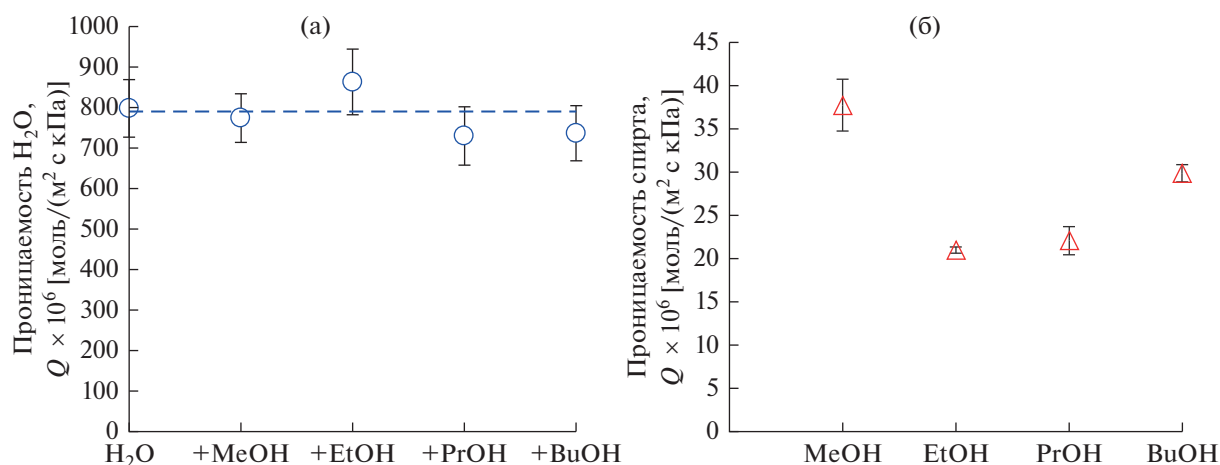


Рис. 7. Проницаемость паров воды и спиртов в водно-спиртовых смесях: (а) – проницаемость паров воды как индивидуального компонента и в бинарных смесях со спиртами; (б) – проницаемость паров спиртов в бинарных водно-спиртовых смесях.

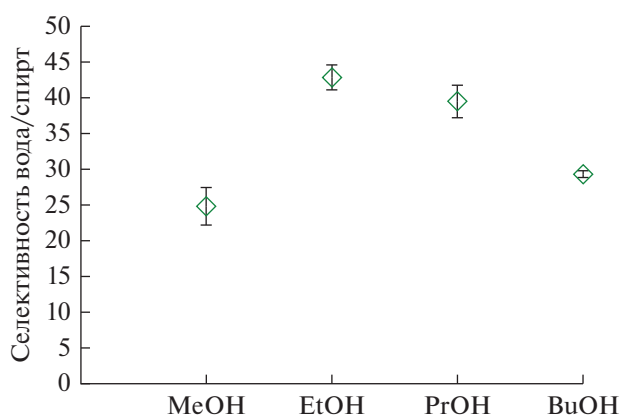


Рис. 8. Селективность промышленной мембраны NaPM при разделении паров бинарных водно-спиртовых смесей.

нилового спирта, поэтому данные мембраны обычно применяются для удаления остаточной влаги из спиртов и других органических веществ. Сравнение с мембраной Romakon™-PM 102 по-

казывает, что селективность мембраны NaPM на порядок и более уступает этой первапорационной мембране. При этом важно также отметить, что мембрана Romakon™-PM 102 имеет экстремаль-

Таблица 4. Сравнение характеристик с коммерческими первапорационными водоселективными мембранами при разделении водно-этанольного раствора при 60°C

Мембрана	Массовая доля этанола в жидкой фазе, мас. %	Массовая доля этанола в паровой фазе, мас. %	Массовая доля этанола в пермеате, мас. %	Фактор разделения вода/этанол на мембране	Проницаемость паров воды, моль/(м ² с кПа)	Селективность мембраны вода/этанол	Ссылка
Pervap™ 2201	18	64*	6.3*	27*	$1.0 \times 10^{-3*}$	69*	[39]
	31	72*	7.0*	35*	$1.0 \times 10^{-3*}$	89*	
	63	81*	8.6*	46*	$0.6 \times 10^{-3*}$	120*	
Romakon™-PM 102 – при 40°C	27	70*	0.3	123	1.3×10^{-3}	328	[40]
	27	70*	0.05	739	0.7×10^{-3}	2134	
NaPM	9.3	51	3.5	37	0.8×10^{-3}	43	Данная работа

* Оценка на основе данных, представленных в источнике.

ную зависимость селективности с ярко выраженным максимумом, расположенным в области содержания этанола в жидкой фазе около 27 мас. %.

Несмотря на невысокую селективность мембраны НаРМ относительно первапорационных мембран, имеющийся уровень селективности вполне достаточен для возможности ее применения в парофазных разделительных процессах. Учитывая, что высокая селективность мембраны требуется не всегда, и выбор мембраны для конкретной задачи определяется совокупностью различных факторов, включая стоимость, доступность, устойчивость в условиях процесса, и др., проведенное исследование показывает потенциал расширения области применения отечественных промышленных мембран в новых процессах.

ВЫВОДЫ

Данные исследования показывают существенное изменение транспортных и разделительных характеристик российской промышленной нанофильтрационной мембраны типа НаРМ во времени при ее использовании в парофазном процессе разделения водно-спиртовых смесей при температуре 60°C, что связано с постепенным удалением глицерина, применяемого в качестве консерванта.

Промышленная нанофильтрационная мембрана типа НаРМ показала высокую проницаемость паров воды, на уровне коммерческих первапорационных мембран, и селективность в диапазоне 25–45 при разделении смесей паров воды и алифатических C₁–C₄ спиртов.

Результаты исследования могут помочь расширить область практического применения отечественной мембраны для процессов выделения и концентрирования спиртов из разбавленных водных растворов парофазным мембранным методом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН. Авторы выражают благодарности АО «РМ Нанотех» за предоставленные образцы мембран, и с.н.с. Г.А. Шандрюку за проведение анализа ДСК и ТГА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yang Y., Tian Z., Lan Y., Wang S., Chen H.* An overview of biofuel power generation on policies and finance environment, applied biofuels, device and performance // *J. Traf. Transport. Engineer. (English Edition)*. 2021. V. 8. №. 4. P. 534–553.

2. *Schubert T.* Production routes of advanced renewable C1 to C4 alcohols as biofuel components – a review // *Biofuels*. Bioprod. Bioref. 2020. V. 14. № 4. P. 845–878.
3. *Bojic S., Martinov M., Brcanov D., Djatkov D., Georgijevic M.* Location problem of lignocellulosic bioethanol plant – Case study of Serbia // *J. Clean. Product*. 2018. V. 172. P. 971–979.
4. *Devi A., Singh A., Bajar S., Pant D., Din Z.U.* Ethanol from lignocellulosic biomass: An in-depth analysis of pre-treatment methods, fermentation approaches and detoxification processes // *J. Environmental Chemical Engineering*. 2021. V. 9. № 5. P. 105798.
5. *Шиповалов А.Н., Дудин С.М., Подорожников С.Ю., Воронин К.С.* Определение количества метанола, закачиваемого в ПХГ, для предотвращения гидратообразования // *Современные наукоемкие технологии*. 2016. № 1–3. С. 85–89.
6. *Teixeira A.M., Arinelli L., Medeiros J.L.* Recovery of thermodynamic hydrate inhibitors methanol, ethanol and MEG with supersonic separators in offshore natural gas processing // *J. Natural Gas Science and Engineering*. 2018. V. 52. P. 166–186.
7. *Patel S.K.S., Kumar V., Mardina P., Li J., Lestari R., Kalia V.C., Lee J.K.* Methanol production from simulated biogas mixtures by co-immobilized *Methylomonas methanica* and *Methylocella tundrae* // *Bioresource Technology*. 2018. V. 263. P. 25–32.
8. *Ma K., Ruan Z., Shui Z., Wang Y., Hu G., He M.* Open fermentative production of fuel ethanol from food waste by an acid-tolerant mutant strain of *Zymomonas mobilis* // *Bioresource Technology*. 2016. V. 203. P. 295–302.
9. *Sahu O.* Appropriateness of rose (*Rosa hybrida*) for bioethanol conversion with enzymatic hydrolysis: Sustainable development on green fuel production // *Energy*. 2021. V. 232. P. 120922.
10. *Wang P., Feng J., Guo L., Fasina O., Wang Y.* Engineering *Clostridium saccharoperbutylacetonicum* for High Level Isopropanol-Butanol-ethanol (IBE) production from acetic acid pretreated switchgrass using the CRISPR-Cas9 system // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019. V. 7. № 21. P. 18153–18164.
11. *Walther T., François J.M.* Microbial production of propanol // *Biotechnology Advances*. 2016. V. 34. № 5. P. 984–996.
12. *Zhang W.L., Liu Z.Y., Liu Z., Li F.L.* Butanol production from corncob residue using *Clostridium beijerinckii* NCIMB 8052 // *Letters in Applied Microbiology*. 2012. V. 55. № 3. P. 240–246.
13. *Karthick C., Nanthagopal K.* A comprehensive review on ecological approaches of waste to wealth strategies for production of sustainable biobutanol and its suitability in automotive applications // *Energy Conv. Manag.* 2021. V. 239. P. 114219.
14. *Vane L.M., Alvarez F.R.* Membrane-assisted vapor stripping: energy efficient hybrid distillation–vapor permeation process for alcohol–water separation //

- J. Chemical Technology and Biotechnology. 2008. V. 83. № 9. P. 1275–1287.
15. *Wyk S., Ham A.G.J., Kersten S.R.A.* Pervaporative separation and intensification of downstream recovery of acetone-butanol-ethanol (ABE) // *Chem. Engineer. Proces. – Proces. Intensif.* 2018. V. 130. P. 148–159.
 16. *Vane L.M.* A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes // *J. Chem. Tech. Biotech.* 2005. V. 80. № 6. P. 603–629.
 17. *Golubev G.S., Borisov I.L., Volkov V.V.* Thermopervaporative removal of isopropanol and butanol from aqueous media using membranes based on hydrophobic polysiloxanes // *Pet. Chem.* 2018. V. 58. P. 975–982.
 18. *Grushevenko E.A., Borisov I.L., Volkov A.V.* High-selectivity polysiloxane membranes for gases and liquids separation (A review) // *Pet. Chem.* 2021.
 19. *Knozowska K., Kujawska A., Kujawa J., Kujawski W., Bryjak M., Chrzanowska E., Kujawski J.* Performance of commercial composite hydrophobic membranes applied for pervaporative reclamation of acetone, butanol, and ethanol from aqueous solutions: Binary mixtures // *Separation and Purification Technology.* 2017. V. 188. P. 512–522.
 20. *Shi G.M., Hua D., Chung T.S.* Chapter 6 – Pervaporation and Vapor Separation // In: *Membrane Separation Principles and Applications.* 2019. P. 181–231.
 21. *Vane L.M., Alvarez F.R.* Effect of membrane and process characteristics on cost and energy usage for separating alcohol–water mixtures using a hybrid vapor stripping–vapor permeation process // *Chem. Technol. Biotechnol.* 2015. V. 90. № 8. P. 1380–1390.
 22. *Hietaharju J., Kangas J., Tanskanen J.* Analysis of the permeation behavior of ethanol/water mixtures through a polydimethylsiloxane (PDMS) membrane in pervaporation and vapor permeation conditions // *Separation and Purification Technology.* 2019. V. 227. P. 115738.
 23. *Yakovlev A.V., Shalygin M.G., Matson S.M., Khotimskiy V.S., Teplyakov V.V.* Separation of diluted butanol–water solutions via vapor phase by organophilic membranes based on high permeable polyacetylenes // *J. Membrane Science.* 2013. V. 434. P. 99–105.
 24. *Shalygin M.G., Kozlova A.A., Syrtsova D.A. et al.* Diffusion Transport of Water and Methanol Vapors in Polyvinyltrimethylsilane // *Membr. Membr. Technol.* 2019. V. 1. P. 183–189.
 25. *Shalygin M.G., Kozlova A.A., Netrusov A.I., Teplyakov V.V.* Vapor-phase membrane concentration of bioethanol and biobutanol using hydrophobic membranes based on glassy polymers // *Pet. Chem.* 2017. V. 56. P. 977–986.
 26. *Si Z., Shan H., Hu S., Cai D., Qi P.* Recovery of ethanol via vapor phase by polydimethylsiloxane membrane with excellent performance // *Chemical Engineering Research and Design.* 2018. V. 136. P. 324–333.
 27. [Электронный ресурс], <https://www.deltamem.ch/> (дата обращения: 11.03.2022).
 28. *Vane L.M.* Review: membrane materials for the removal of water from industrial solvents by pervaporation and vapor permeation // *J. Chemical Technology and Biotechnology.* 2019. V. 94. № 2. P. 343–365.
 29. *Филистович В.Б., Савицкая Т.А., Кимленко И.М., Гриншпан Д.Д., Макаревич С.Е., Тепляков В.В., Сырцова Д.А.* Новые газоразделительные мембраны на основе целлюлозы и “зеленый” метод их получения // *Журн. Белорусского государственного университета. Химия.* 2019. Т. 1. С. 66–77.
 30. *Teplyakov V.V., Shalygin M.G., Kozlova A.A. et al.* Membrane technology in bioconversion of lignocellulose to motor fuel components // *Pet. Chem.* 2017. V. 57. P. 747–762.
 31. *Козлова А.А., Шалыгин М.Г., Савицкая Т.А., Тепляков В.В.* XVI Всероссийская научная конференция (с международным участием), Мембраны 2019 // Концентрирование биоспиртов как энергоносителей с использованием композиционных мембран на основе целлюлозы. Сочи. 2019. С. 280–282.
 32. *Teplyakov V.V., Shalygin M.G., Kozlova A.A. et al.* Composite Membranes with a Polyvinyltrimethylsilane Skin Layer for Separation of Water–Alcohol Mixtures // *Pet. Chem.* 2018. V. 58. P. 949–957.
 33. *Teplyakov V.V., Shalygin M.G., Kozlova A.A., Chistyakov A.V., Tsodikov M.V., Netrusov A.I.* Membrane Technology in Bioconversion of Lignocellulose to Motor Fuel Components // *Pet. Chem.* 2017. V. 57. P. 747–762.
 34. [Электронный ресурс], <https://www.membranium.com/ru/catalog/nanofiltratsiya/product-ro-017/> [2019].
 35. [Электронный ресурс], <http://www.vle-calc.com/> (дата обращения: 11.03.2022).
 36. *Gao J., Chung C.S.* Influence of contaminants in glycerol/water mixtures during post-treatment on physicochemical properties and separation performance of air-dried membranes // *J. Membrane Science.* 2019. V. 572. P. 223–229.
 37. Бюллетень по техническому обслуживанию // АО РМ Нанотех. URL: https://www.membranium.com/pdf/bto/bto_108.pdf (дата обращения: 10.03.2022).
 38. *Malykh O.A., Golub A.Y., Teplyakov V.V.* New aspects of empirical approaches to prediction of gas permeability parameters in relation to permanent gases linear lower hydrocarbons and some toxic gases // *Adv. Coll. Int. Sci.* 2011. V. 164. P. 89–99.
 39. *Van Baelen D., Reyniers A., Van der Bruggen B., Vandecasteele C., Degreve J.* Pervaporation of binary and ternary mixtures of water with methanol and/or ethanol // *Sep. Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 563–580.
 40. *Sapegin D.A., Gubanova G.N., Kononova S.V., Kruchinina E.V., Saprykina N.N., Volkov A.Ya., Vylegzhanina M.E.* Characterisation of Romakon™-PM pervaporation membranes for the separation of dilute aqueous alcohol mixtures // *Sep. Pur. Tech.* 2020. V. 240. P. 116605.

Vapor-Phase Separation of Alcohol-Water Mixtures by Industrial Nanofiltration Membrane NaRM

M. G. Shalygin^{1, *}, A. A. Kozlova¹, and V. V. Teplyakov¹

¹*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Leninskiy prospekt, 29, Moscow, 119991 Russia*

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

The concentration of lower aliphatic alcohols from dilute aqueous solutions is one of the important tasks, which is also necessary for the use of energy from renewable raw materials. One of the promising processes of alcohol concentration is the vapor-phase membrane method using water-selective membranes. The paper represent the study of the transport and separation characteristics of the industrial nanofiltration membrane NaRM produced by “RM Nanotech” JSC when separating vapor mixtures of water and aliphatic C₁–C₄ alcohols at a temperature of 60°C. Results show a significant change in the transport and separation characteristics of the membrane when it is used in the vapor phase process that is associated with the gradual removal of glycerin used as a preserving agent. The obtained stable values demonstrate high water vapor permeability, compared with the level of commercial pervaporation membranes, and water/alcohols selectivity in the range 25–45. The results of the study can help expand the scope of practical application of the industrial membrane for the processes of recovery and concentration of alcohols from dilute aqueous solutions by the vapor-phase membrane method.

Keywords: membrane vapor separation, hydrophilic membranes, water-alcohol mixtures, lower aliphatic alcohols