

УДК 66.081.6

МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПТМСП И СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА ДЛЯ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ И ТЕРМОПЕРВАПОРАЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

© 2022 г. Г. С. Голубев^а, *, С. Е. Соколов^а, Т. Н. Рохманка^а,
Д. С. Бахтин^а, И. Л. Борисов^а, А. В. Волков^а

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

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

Поступила в редакцию 06.06.2022 г.

После доработки 02.08.2022 г.

Принята к публикации 08.08.2022 г.

С целью повышения эффективности мембран в процессах разделения газов и термопервапорационного выделения летучих органических соединений из водных сред, впервые были получены и экспериментально исследованы мембраны со смешанной матрицей на основе политриметилсилилпропина (ПТМСП) с содержанием частиц сверхсшитого полистирола (ССПС) до 50 мас. %. Выбор промышленного ССПС сорбента Purolite Macronet™ MN200 обусловлен его высокой сорбционной емкостью к летучим органическим соединениям. Показано, что частицы ССПС неоднородно распределены по объему мембраны и при содержании ССПС более 30 мас. % в ПТМСП у мембран проявляется явная асимметрия. На поперечном срезе мембраны представляют собой композиционные мембраны с тонким селективным слоем (ПТМСП) и пористой подложкой (ССПС). Установлено, что коэффициенты проницаемости по легким газам возрастают при увеличении концентрации MN200 в материале мембраны с 0 до 20 мас. %. Введение ССПС более 20 мас. % в ПТМСП приводит к увеличению коэффициентов проницаемости в 4–7 раз, при снижении селективности. Свойства ПТМСП мембран с различным наполнением ССПС были исследованы при термопервапорационном разделении как бинарных растворов бензол-вода, толуол-вода, о-ксилол-вода, так и при разделении многокомпонентной смеси БТК-вода. Установлено, что поток пермеата и фактор разделения возрастают с увеличением содержания ССПС в ПТМСП для всех исследуемых растворов. Максимальные значения фактора разделения (>900) для всех обрабатываемых растворов были получены для ПТМСП мембраны с содержанием ССПС 30 мас. %.

Ключевые слова: бензол, толуол, ксилол, БТК, термопервапорация, газопроницаемость, ПТМСП, ССПС, мембраны со смешанной матрицей

DOI: 10.31857/S2218117222060037

ВВЕДЕНИЕ

Мембранные процессы являются одними из наиболее эффективных технологий для разделения газов и жидкостей, благодаря низким капитальным затратам и небольшим размерам установок, по сравнению с другими методами разделения, требующими твердых адсорбентов, жидких адсорбентов или таких процессов, как дистилляция, которая требует энергетически дорогостоящего фазового перехода [1–4]. Гидрофобные стеклообразные полимеры с большим свободным объемом (или полимеры с собственной микропористостью), такие как дизацетиленовые полиацетилены, полибензодиоксан (PIM-1) и полинорбор-

нены, считаются перспективными мембранными и сорбирующими материалами для разделения газов и жидкостей [5–13]. Среди всех стеклообразных полимеров с высоким свободным объемом поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП) [14] является наиболее изученным полимером в процессах первапорации, так как обладает наибольшей проницаемостью и селективностью органика/вода [3, 15–17]. Большая доля свободного объема формируется за счет жесткости полимерных цепей [1]. Однако практическое использование стеклообразных полимеров с большим свободным объемом ограничено быстрым старением и постепенным снижением транспортных свойств с течением

времени [18, 19]. Это создает серьезную проблему для коммерческого применения этих полимеров. Например, в случае пленки поли[1-(триметилсил)-1-пропин]а (ПТМСП), толщиной 3 мкм, проницаемость для азота или гелия снижается более чем в 2 раза после их испытания в течение 200 ч [18].

Металлоорганические каркасы (MOF), наночастицы кремнезема, графен и оксид графена (GO) и сверхсшитые полистиролы (HCPS) [46] используют в качестве добавок для улучшения характеристик мембран.

Одним из простых и эффективных способов уменьшить старение мембран является введение фазы наполнителя с получением так называемых мембран со смешанной матрицей (mixed-matrix membranes (МММ)) [20–22]. Молекулярные сита [23], металлоорганические каркасы (MOF) [24–27], пористые ароматические каркасные структуры (PAF) [28–33], сверхсшитые полистиролы (ССПС) [34–38], графен и оксид графена (GO) [39] используют в качестве таких добавок. Так, например, первапорационные мембраны со смешанной матрицей для удаления летучих органических соединений (ЛОС) из сточных вод, наполненные молекулярными ситами, цеолитами, активированными углеродистыми адсорбентами демонстрируют повышенные значения селективности и проницаемости в сравнении с немодифицированной мембраной [40–45]. Для модифицированной углем мембраны удаление толуола после одного цикла испытаний составляло около 80% [42]. Наполнение мембран фулеренолами (содержание 5 мас. % в мембране) позволяет увеличить поток пермеата, селективность и механические свойства в процессе первапорационного разделения водно-спиртовых смесей по сравнению с немодифицированными мембранами [46]. MOF могут повышать газопроницаемость, селективность и механические свойства полимерных матриц. Однако эти улучшения кратковременны, поскольку эти нанокомпозиты претерпевают ускоренное физическое старение [24]. Частицы PAF первоначально уменьшают механическую прочность пленок стеклообразного полимера, но со временем стабилизируются и являются механически более прочными, чем старенные мембраны со смешанной матрицей, наполненные MOF [28]. Введение PAF в высокопроницаемые стеклообразные полимеры улучшает их характеристики газопроницаемости благодаря увеличению свободного объема полимера и заметно подавляет физическое старение из-за снижения подвижности макроцепей в результате частичного сорбции/внедрения сегментов полимера в пористые наполнители. В работе [29] было показано, что сплошные пленки на основе ПТМСП и PIM-1, содержащие 10 мас. % PAF, демонстрируют только 5–7% снижения проницаемости для

CO₂ в течение 240 дней, в то время как немодифицированные ПТМСП и PIM-1 показали более выраженное снижение транспорта газа на 38–62% [29]. Хотя такие функциональные добавки, как MOF, PAF, GO, демонстрируют хороший потенциал для создания мембран со смешанной матрицей с улучшенной селективностью, проницаемостью и стабильностью во времени, производство данных добавок является дорогостоящим и трудно масштабируемым [47]. Наилучшими кандидатами в качестве функциональных добавок являются ССПС, получаемые путем простого сшивания ароматических мономеров по реакции Фриделя–Крафтса. Они обладают пористостью, аналогичной MOF и PAF. ССПС, впервые полученные Даванковым, Рогожиным и Цюрупой в 1970-х гг., представляют собой класс нанопористых материалов с широким спектром практических и потенциальных применений, таких как сорбция и разделение газов, гетерогенный катализ и хроматографическое разделение, удаление металлов из водных сред [48–53]. Ранее было показано, что промышленный образец ССПС (Purolite MN202) был эффективно использован в качестве адсорбента для выделения бензола, толуола и о-ксилола (БТК). При сравнении с такими промышленными адсорбентами, как активированный уголь (Carbon CD500) и бентонитовая глина (Claytone-40), ССПС продемонстрировал максимальную способность поглощения бензола, толуола и о-ксилола (0.8 ± 0.1 ; 0.70 ± 0.08 и 0.63 ± 0.06 ммоль/г при 26°C), что говорит о перспективности данных материалов при выделении БТК из водных сред [54]. Введение ССПС в PIM-1 привело не только к увеличению проницаемости, но также к значительному замедлению старения полимера и увеличению селективности со временем [36]. Комбинирование преимуществ сорбционного и первапорационного методов разделения, путем создания мембран на основе ПТМСП и высокоэффективных сорбентов, позволило бы существенно интенсифицировать процессы газоразделения и выделения ЛОС из воды.

В этой статье впервые получены и исследованы принципиально новые мембраны со смешанной матрицей на основе коммерческих ПТМСП (Gelest, Inc., USA) и ССПС (Purolite Ltd., Macronet™ MN200, UK) с содержанием до 50 мас. %, где сорбционную функцию по большей части выполняет мелкодисперсный ССПС, а транспортные, механические и пленкообразующие свойства обеспечивает ПТМСП. Провели исследования транспортных и разделительных свойств ПТМСП/ССПС мембран в процессе газоразделения и термопервапорации при разделении модельных бинарных смесей бензол-вода, толуол-вода, ксилол-вода и многокомпонентной модельной смеси бензол-толуол-ксилол-вода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реагенты

ПТМСП (SSP-070, lot 9D-35578) был приобретен у компании Gelest, Inc. (США). Коммерческий сорбент Macronet™ MN200 (партия 113X/18/15) был приобретен в Purolite Ltd.

Формование ПТМСП и ПТМСП/ССПС мембран

Для приготовления мембран использовали 1.5 мас. % раствор ПТМСП в хлороформе. Сплошные ПТМСП мембраны получали путем заливки раствора ПТМСП-хлороформ на целлофан и последующей сушкой в течение 200 ч при комнатной температуре. Исходный диаметр пленки составлял 7.5 см. После снятия мембраны с целлофана, образованное в процессе сушки утолщение по краю мембраны срезали ножницами. Толщина полученных сплошных ПТМСП мембран варьировалась в пределах 35–45 мкм. Толщину пленок определяли при помощи электронного микрометра Mitutoyo® ABSOLUTE Digimatic 293 с точностью ± 1 мкм.

Для получения гибридных мембран использовали промышленный сорбент бипористого типа Macronet™ MN200 (Внутренняя удельная поверхность составляет 1100 м²/г, плотность – 0.48 г/см³) [55]. Исходный размер сферических зерен MN200 варьируется в пределе 300–1200 мкм. Дисперсию полимера получали при размоле гранул сорбентов в набухшем состоянии в шаровой вибромельнице.

ПТМСП/ССПС суспензию с различным содержанием наполнителя (0, 1.0, 2.5, 5, 10, 30 и 50 мас. %) готовили путем смешивания двух растворов в хлороформе, содержащих 1.5 мас. % ПТМСП и 1.5 мас. % ССПС. Методика получения гибридных мембран подробно описана в работе [38].

Сканирующая электронная микроскопия

Для характеристики структуры и морфологии мембран был использован метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ проводилась на установке “Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM” (США). Сколы мембран получали после предварительной пропитки мембран в изопропанол и последующего разламывания их в среде жидкого азота. С помощью настольного магнетронного напылителя “Cressington 108 auto Sputter Coater” (Великобритания) на подготовленные образцы в вакуумной камере (~0.01 мбар) наносился тонкий (5–10 нм) слой золота. Ускоряющее напряжение при съемке микрофотографий составляло 15 кэВ.

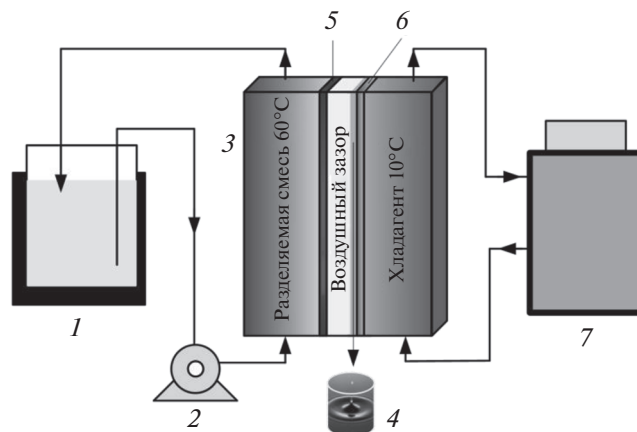


Рис. 1. Принципиальная схема термопервaporationной установки: 1 – термостат с разделяемой смесью, 2 – перистальтический насос, 3 – мембранный модуль, 4 – сборник для пермеата, 5 – мембрана, 6 – металлическая поверхность конденсации, 7 – криостат.

Газопроницаемость

Коэффициенты проницаемости (P) для чистых газов O₂, N₂, CO₂, CH₄ измеряли на установке HZG TimeLag machine [56], при давлении над мембраной 0.1–0.8 бар и температуре 30°C. Идеальная селективность (α) по паре газов рассчитывалась, как отношение проницаемостей отдельных газов. Площадь исследуемых образцов мембран составляет 13.8 см².

Термопервaporation (ТПВ)

Термопервaporationные эксперименты проводились на установке, показанной на рис. 1. Описание установки и проведение термопервaporationных экспериментов подробно представлено в работе [38].

Исходные концентрации целевых компонентов в бинарных растворах были максимально близкие к их растворимости в воде, например, для бензола максимальная растворимость в воде при 20°C составляет 0.18% [57], для толуола – 0.052% [58], а для о-ксилола – 0.02% [59]. Для многокомпонентного раствора бензол-толуол-ксилол-вода концентрации компонентов составляли 0.01-0.01-0.01-99.97 мас. %. Данный состав многокомпонентной смеси БТК наиболее распространен в литературных источниках и близок к содержанию летучих органических соединений в сточных водах нефтехимических производств [60].

Содержание органических компонентов определяли методом газовой хроматографии на хроматографе Кристаллюкс-4000М. Хроматограф оснащен пламенно-ионизационным детектором (температура испарения – 200°C, температура колонки –

120°C и температура детектора – 150°C). Использовали капиллярную колонку Phenomenex Zebrow ZB-FFAP (длина 50 м, диаметр 0.32 мм, толщина фазы 0.50 мкм).

Общий поток пермеата ($J_{\text{общ}}$), кг/(м² ч), определяли весовым методом по формуле (1):

$$J_{\text{общ}} = \frac{m}{St}, \quad (1)$$

где m – это общая масса пермеата (кг), проникшего через мембрану площадью S (м²) за время t , ч.

Фактор разделения (β) определяли по формуле (2):

$$\beta = \frac{y_o x_w}{y_w x_o}, \quad (2)$$

где x_o и x_w – массовые доли органического компонента и воды в разделяемой смеси, а y_o и y_w – массовые доли органического компонента и воды в пермеате.

Массовые потоки компонентов в пермеате определяли, как $J_i = J y_o$.

Эффективность термопервапорационного процесса характеризовали по индексу первапорационного разделения (PSI – pervaporation separation index), который учитывает зависимость двух факторов – потока пермеата и фактора разделения:

$$\text{PSI} = J(\beta - 1). \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование морфологии мембран

Путем смешения растворов ПТМСП и ССПС в хлороформе были получены мембраны с варьруемым содержанием частиц ССПС от 1 до 50 мас. %. Как видно из рис. 2а исходная ПТМСП мембрана имеет гладкую однородную поверхность. На изображении поперечного среза ПТМСП/ССПС мембран (рис. 2б–2з) видно, что на одной из поверхностей мембраны наблюдается увеличенное содержание частиц ССПС. При этом частицы ССПС, расположенные на поверхности мембраны, агрегируют с образованием отдельных объектов до 30 мкм. Скорее всего это происходит в процессе формирования мембраны из-за разности в плотности полимеров (ССПС (0.5 г/см³), ПТМСП (0.75–0.79 г/см³)). Более очевидно данный факт проявляется на рис. 3ж, 3з, где содержание ССПС в ПТМСП составляет 30 и 50 мас. %. У мембран проявляется явная асимметрия и на поперечном срезе мембраны схожи с композиционными мембранами (ярко выраженный тонкий сплошной слой из ПТМСП и толстый пористый слой из ССПС). Выраженный слой ПТМСП, толщиной 4–10 мкм, также содержит частицы ССПС. Стоит

отметить, что слой, состоящий из ССПС, имеет толщину 120–200 мкм и прекрасно удерживается в мембране за счет ПТМСП, исполняющего роль связующего компонента. Скорее всего, механические свойства данных мембран в основном обеспечиваются тонким слоем ПТМСП. При увеличении содержания ССПС до 60 мас. % мембрана является хрупкой и разрушается при снятии с барабана.

Исследование газопроницаемых свойств мембран

На рис. 3 представлены зависимости коэффициентов проницаемости различных пенетрантов (а) и селективности по парам газов CO₂/N₂, CO₂/O₂, CO₂/CH₄, O₂/N₂ (б) в диапазоне концентрации ССПС 0–50 мас. %. Коэффициенты проницаемости по всем пенетрантам возрастают в 1.2–1.7 раза при увеличении концентрации MN200 в материале мембраны с 0 до 20 мас. %, так по азоту коэффициент проницаемости увеличивается с 3200 до 3800 Баррер, а по углекислому газу с 21800 до 38200 Баррер (рис. 3а). При содержании ССПС более 20 мас. % проницаемость по газам значительно увеличивается и при содержании ССПС в ПТМСП 50 мас. % коэффициент проницаемости по азоту составляет 23000 Баррер, а по углекислому газу 81000 Баррер. При этом идеальная селективность по всем парам газов незначительно увеличивается при добавлении до 5 мас. % ССПС в ПТМСП (рис. 3б). В диапазоне концентраций ССПС 5–20 мас. % идеальная селективность по всем парам газов практически не изменяется. При содержании ССПС более 20 мас. % селективность по всем парам газов снижается и достигает значений ниже, чем у исходной ПТМСП мембраны.

Увеличение коэффициентов проницаемости мембран при добавлении до 20 мас. % ССПС в ПТМСП скорее всего связано с увеличением свободного объема материала, так как сверхсшитые полистиролы обладают большим свободным объемом (более 30%). Данный факт коррелирует с литературными данными, так включение различных добавок MOF, PAF, ССПС в стеклообразные полимеры (PIM-1 и ПТМСП) также приводит к увеличению проницаемости при селективности, аналогичной или близкой к контрольному образцу [29–31, 38, 61]. Что касается мембран с содержанием ССПС более 20 мас. % значительное увеличение коэффициентов проницаемости при падении селективности по всем парам газам с большей вероятностью связано с наличием дефектов в исследуемых образцах мембран. Слой ПТМСП при добавке ССПС 50 мас. % составляет около 4 мкм и также включает частицы сорбента, что может приводить к неоднородности и нарушению сплошного селективного слоя ПТМСП.

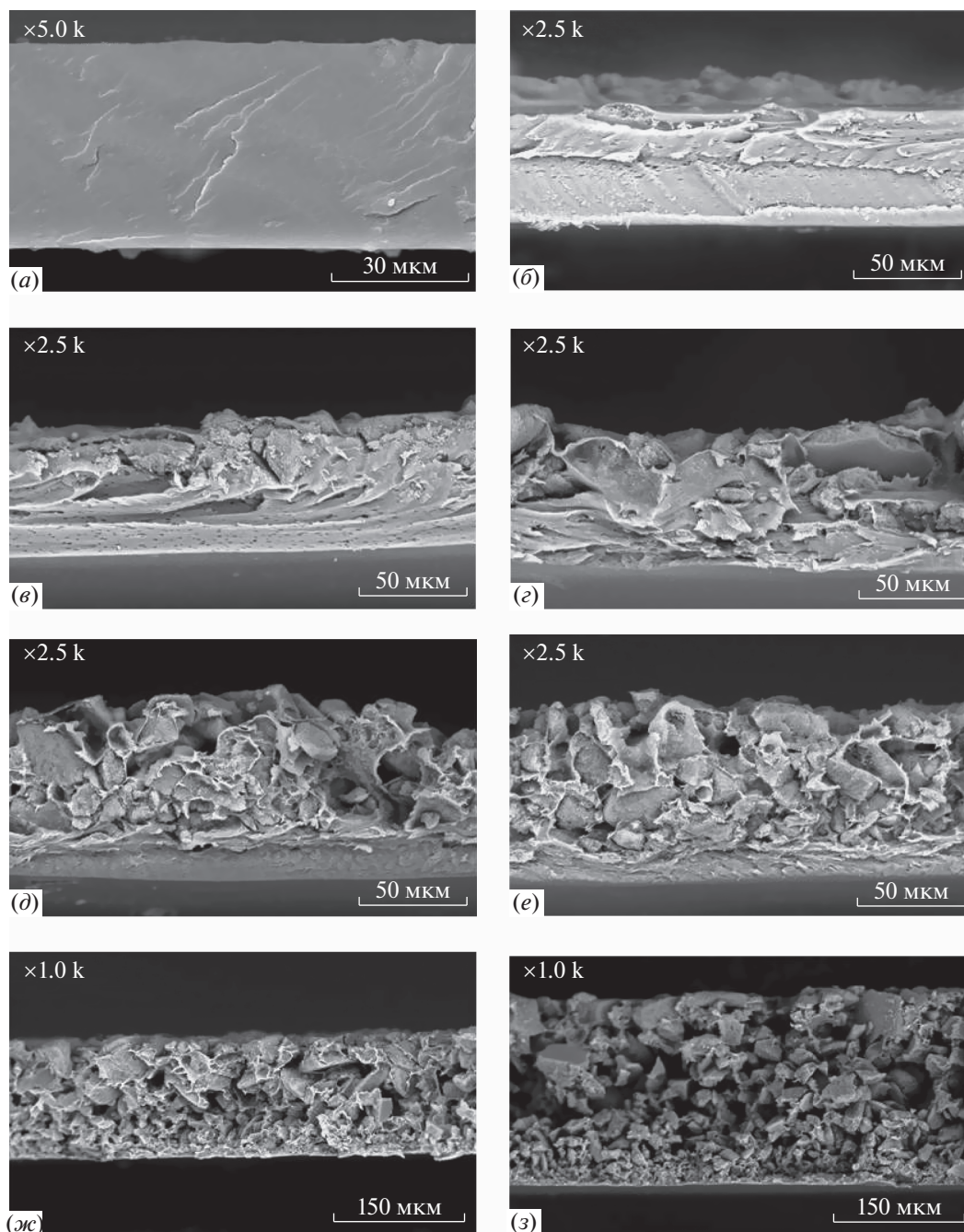


Рис. 2. СЭМ изображения мембран: *a* – поперечный срез ПТМСП мембраны, увеличение $\times 5000$; *б* – поперечный срез мембраны с содержанием ССПС в ПТМСП 1.0 мас. %, увеличение $\times 2500$; *в* – поперечный срез мембраны с содержанием ССПС в ПТМСП 2.5 мас. %, увеличение $\times 2500$; *г* – поперечный срез мембраны с содержанием ССПС в ПТМСП 5 мас. %, увеличение $\times 2500$; *д* – поперечный срез мембраны с содержанием ССПС в ПТМСП 10 мас. %, увеличение $\times 2500$; *е* – поперечный срез мембраны с содержанием ССПС в ПТМСП 20 мас. %, увеличение $\times 2500$; *ж* – поперечный срез мембраны с содержанием ССПС в ПТМСП 30 мас. %, увеличение $\times 1000$; *з* – поперечный срез мембраны с содержанием ССПС в ПТМСП 50 мас. %, увеличение $\times 1000$.

Исследование термопервапорационных свойств мембран

Исходная ПТМСП мембрана и ПТМСП мембраны, содержащие от 5 до 50 мас. % ССПС были исследованы при термопервапорационном разде-

лении модельных бинарных растворов, содержащих 0.15 мас. % бензола в воде, 0.05 мас. % толуола в воде и 0.016 мас. % о-ксилола в воде. Концентрации органических компонентов в растворах были максимально близки к их растворимости в

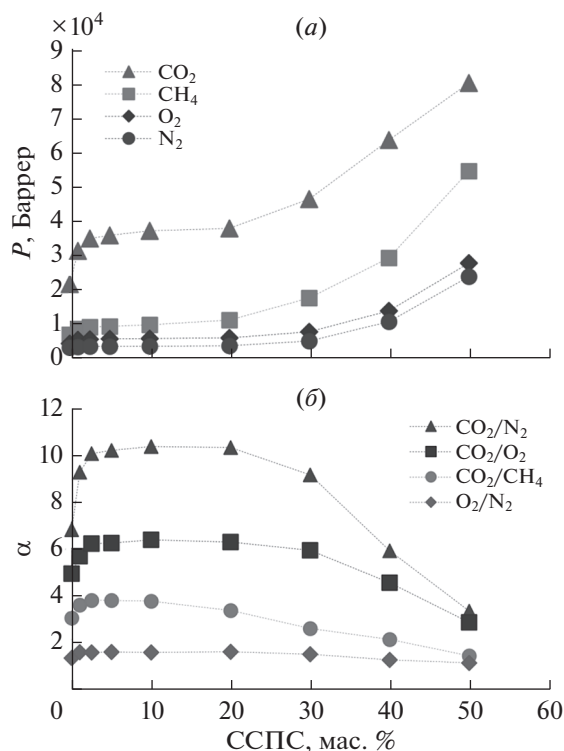


Рис. 3. Зависимости коэффициентов проницаемости по легким газам (N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4) (а) и идеальной селективности CO_2/N_2 , CO_2/O_2 , CO_2/CH_4 , O_2/N_2 (б) от содержания ССПС в ПТМСП.

воде [57–59]. Термопервапорационные эксперименты проводились при температуре разделяемого раствора 60°C и температуре хладагента 10°C . Данные о потоке пермеата и факторе разделения от содержания ССПС в ПТМСП приведены на рис. 4. Поток пермеата для всех трех бинарных растворов возрастает с увеличением содержания ССПС в ПТМСП. Так, по сравнению с исходной ПТМСП мембраной, поток пермеата для мембраны ПТМСП/ССПС 50 мас. % был в 4 раза выше при разделении о-ксилол-вода ($0.12\text{--}0.47 \text{ кг/м}^2 \text{ ч}$), в 6 раз выше при разделении толуол-вода ($0.075\text{--}0.43 \text{ кг/м}^2 \text{ ч}$) и в 7 раз выше при разделении бензол-вода ($0.14\text{--}0.96 \text{ кг/м}^2 \text{ ч}$). Данное увеличение потока пермеата можно связать с значительно меньшим сплошным слоем ПТМСП в случае ПТМСП/ССПС мембран. По результатам СЭМ сплошной слой из ПТМСП в мембранах со смешанной матрицей, где содержание ССПС варьируется в пределах 30–50 мас. %, составляет 4–10 мкм. Рост потока пермеата в ряду о-ксилол < толуол < бензол объясняется большим содержанием бензола в разделяемом растворе и видимо лучшей сорбцией. Обычно с уменьшением толщины мембраны, возрастает поток пермеата, но снижается селективность разделения. Однако

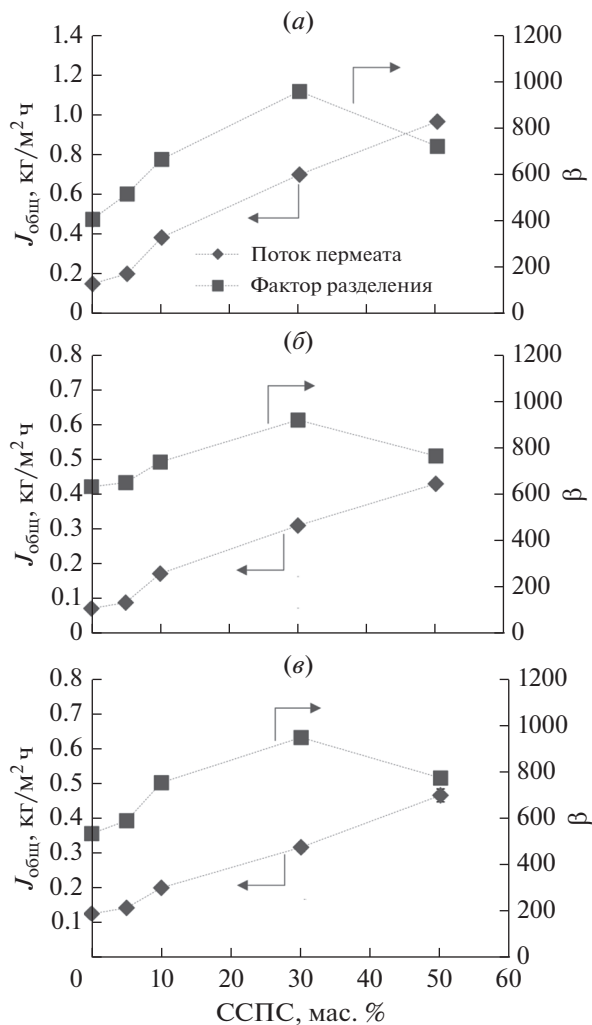


Рис. 4. Зависимость потока пермеата и фактора разделения от содержания ССПС в ПТМСП при термопервапорационном разделении бинарных растворов: а – бензол-вода, б – толуол-вода, в – о-ксилол-вода. Условия процесса: $T_{\text{р-ра}} = 60^\circ\text{C}$, $T_{\text{хлад}} = 10^\circ\text{C}$, $l_{\text{возд. зазора}} = 2.5 \text{ мм}$.

полученные в работе ПТМСП/ССПС мембраны показали существенное увеличение фактора разделения (в 1.5–2 раза) в сравнении с исходной ПТМСП мембраной. Максимальные значения фактора разделения (>900) для всех обрабатываемых растворов были получены для ПТМСП мембраны с содержанием ССПС 30 мас. %. При содержании ССПС до 50 мас. % фактор разделения органика/вода снижался. Такая зависимость фактора разделения от содержания ССПС в ПТМСП может объясняться либо достижением оптимума содержания ССПС (30 мас. %), либо возможными дефектами в сплошном слое ПТМСП для мембран с содержанием 50 мас. % ССПС.

Результаты термопервапорационного разделения многокомпонентной смеси БТК для ПТМСП

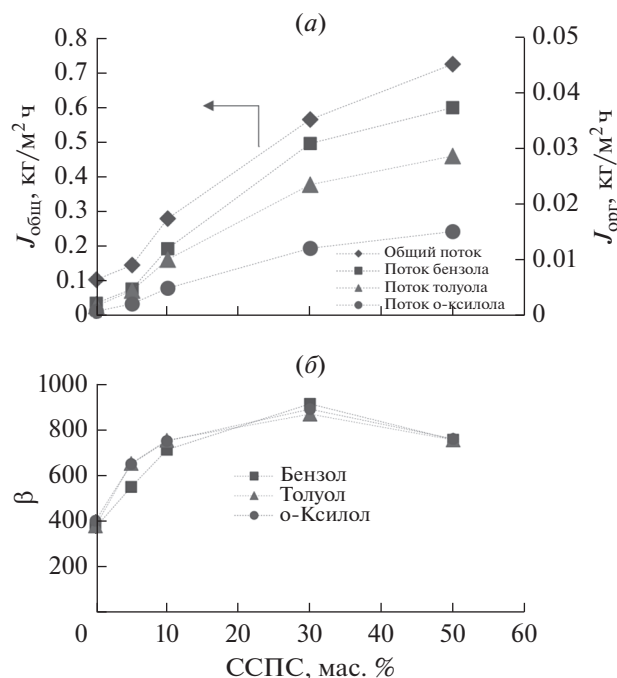


Рис. 5. Зависимость потока пермеата, потока органических компонентов (а) и фактора разделения (б) от содержания ССПС в ПТМСП при термопервапорационном разделении многокомпонентной смеси БТК. Условия процесса: $T_{\text{p-ра}} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{хлад}} = 10^{\circ}\text{C}$, $l_{\text{возд. зазора}} = 2.5$ мм.

мембран с различным содержанием ССПС представлены на рис. 5. Концентрация каждого из органических компонентов (бензол, толуол, о-ксилол) в растворе составляла 0.01 мас. %, таким образом, общее содержание БТК составляло 0.03 мас. %. Как и в случаи разделения бинарных растворов, поток пермеата при термопервапорационном разделении многокомпонентной БТК смеси возрастает в 6.5 раз с увеличением добавки ССПС (рис. 5а) и для ПТМСП/ССПС 50 мас. % мембрана составляет 0.73 кг/м² ч. Увеличение потоков органических компонентов с добавлением ССПС более существенно. Так, поток бензола в сравнении с исходной ПТМСП мембраной вырос в 13 раз при содержании 50 мас. % ССПС в ПТМСП (0.0027–0.035 кг/м² ч). Для каждой мембраны потоки органических компонентов увеличивались в следующем ряду: о-ксилол < толуол < бензол (рис. 5а). При выделении БТК из многокомпонентного модельного раствора удалось добиться увеличения фактора разделения более чем в 2 раза по всем органическим компонентам в сравнении с исходной ПТМСП мембраной. Данный факт может говорить о том, что ССПС, обладающие великолепными сорбирующими свойствами, эффективно сорбируют органические компоненты из водного раствора. В результате чего ПТМСП/ССПС мембрана набухает, что увеличивает транспорт целевых компонентов через тонкий слой ПТМСП, так-

же содержащий частицы ССПС. Причем, фактор разделения для многокомпонентного БТК раствора, как и в случае для бинарных растворов имеет максимум при содержании ССПС 30 мас. % в ПТМСП. При этом факторы разделения органика/вода для каждой в отдельности мембраны демонстрируют довольно схожие значения.

Сравнение первапорационных результатов, полученных в данной работе и ранее опубликованных в литературных источниках, представлено в табл. 1. Для сравнения эффективности мембран в литературе широко применяется индекс первапорационного разделения (PSI), который включает в себя как поток пермеата, так и фактор разделения. Как можно заметить ПТМСП/ССПС мембраны, полученные в данной работе, демонстрируют лучшие характеристики, чем мембраны, представленные в других источниках при первапорационном выделении бензола, толуола и о-ксилола из водных сред. Таким образом, в рамках данной работы были получены мембраны со смешанной матрицей, содержащие до 50 мас. % ССПС с высокими транспортными и разделительными характеристиками, что является важным шагом на пути к применению первапорации, как перспективного метода удаления летучих органических соединений из воды.

Таблица 1. Сравнение первапорационных характеристик

Мембраны	Условия	Содержание органики, мас. %	Поток пермеата, кг/м ² ч	Фактор разделения	PSI, кг/м ² ч	Источник
Поливинилиденфторид (полое волокно)	ВПВ*, 25°C; 0.025 бар	0.08 (Бензол)	0.26	250	65	[64]
Полидиметилсилоксан (ПДМС)	ВПВ, 60°C; 0.01 бар	0.14 (Бензол)	0.15	3302	495.2	[65]
Поли(этилметакрилат)-ПДМС	ВПВ, 40°C; 1.3×10^{-5} бар	0.06 (Бензол)	0.018	2400	43.2	[66]
Поли(этилметакрилат)-ПДМС	ВПВ, 40°C; 1.3×10^{-5} бар	0.05 (Бензол)	0.017	3700	63	[66]
Полиэфир-блок-амид (ПЭБА)	ВПВ, 0.01 бар	0.03 (Толуол)	0.085	60	5	[67]
ПЭБА с 2% NaX наноцеолита	ВПВ, 0.01 бар	0.03 (Толуол)	0.11	60	6.5	[67]
ПЭБА	ВПВ, 25°C; 0.001 бар	0.02 (Толуол)	0.02	2450	49	[42]
ПЭБА с 15% сажи	ВПВ, 25°C; 0.001 бар	0.02 (Толуол)	0.033	1800	59.4	[42]
ПДМС	ВПВ, 25°C; 0.001 бар	0.02 (Толуол)	0.7	80	55.3	[42]
ПДМС с 15% сажи	ВПВ, 25°C; 0.001 бар	0.02 (Толуол)	0.3	200	59.7	[42]
ПЭБА	ВПВ, 25°C; 0.001 бар	0.05 (Толуол)	0.03	1500	45	[68]
ПЭБА с 15% сажи	ВПВ, 25°C; 0.001 бар	0.05 (Толуол)	0.049	920	45	[68]
MFI	ВПВ, 30°C	0.01 (Бензол)	0.12	64	7.6	[69]
		0.01 (Толуол)	0.25	53	13	
		0.01 (о-Ксилол)	0.18	35	4.3	
ПТМСП	ТПВ*, $T_{p-pa} = 60^\circ\text{C}$, $T_{xлад} = 10^\circ\text{C}$ $l_{в.з} = 2.5 \text{ мм}$	0.15 (Бензол)	0.14	400	56.5	Данная работа
		0.05 (Толуол)	0.075	637	47.7	
		0.016 (о-Ксилол)	0.125	534	66.7	

Таблица 1. Окончание

Мембраны	Условия	Содержание органики, мас. %	Поток пермеата, кг/м ² ч	Фактор разделения	PSI, кг/м ² ч	Источник
ПТМСП/ССПС 5 мас. %	ТПВ, $T_{p-ра} = 60^{\circ}C$, $T_{хлад} = 10^{\circ}C$ $l_{в.з} = 2.5$ мм	0.15 (Бензол)	0.19	509	97.4	Данная работа
		0.05 (Толуол)	0.092	655	60.0	
		0.016 (о-Ксилол)	0.14	590	83.6	
ПТМСП/ССПС 10 мас. %	ТПВ, $T_{p-ра} = 60^{\circ}C$, $T_{хлад} = 10^{\circ}C$ $l_{в.з} = 2.5$ мм	0.15 (Бензол)	0.37	659	246	Данная работа
		0.05 (Толуол)	0.175	743	130	
		0.016 (о-Ксилол)	0.20	755	151	
ПТМСП/ССПС 30 мас. %	ТПВ, $T_{p-ра} = 60^{\circ}C$, $T_{хлад} = 10^{\circ}C$ $l_{в.з} = 2.5$ мм	0.15 (Бензол)	0.69	1125	778	Данная работа
		0.05 (Толуол)	0.31	924	289	
		0.016 (о-Ксилол)	0.32	951	301	
ПТМСП/ССПС 50 мас. %	ТПВ, $T_{p-ра} = 60^{\circ}C$, $T_{хлад} = 10^{\circ}C$ $l_{в.з} = 2.5$ мм	0.15 (Бензол)	0.96	740	709	Данная работа
		0.05 (Толуол)	0.43	770	333	
		0.016 (о-Ксилол)	0.47	775	361	

* ВПВ – вакуумная перерапорация; ТПВ – термопервапорация.

ВЫВОДЫ

В работе были получены ПТМСП мембраны с большим содержанием частиц сорбента ССПС (до 50 мас. %) для задач газоразделения и термопервапорационного выделения летучих органических соединений из воды. Выбор промышленного ССПС сорбента Purolite Macronet™ MN200 обусловлен его высокой сорбционной емкостью к летучим органическим соединениям. Методом СЭМ было установлено, что при содержании ССПС более 30 мас. % в ПТМСП у мембран проявляется явная асимметрия и на поперечном срезе мембраны представляют собой композиционные мембраны с тонким селективным слоем (ПТМСП) и пористой подложкой (ССПС). Выраженный слой ПТМСП, толщиной 4–10 мкм, также содержит частицы ССПС. Стоит отметить, что слой, состоящий из ССПС, достигает толщины 120–200 мкм и прекрасно удерживается в мембране за счет ПТМСП, исполняющего роль связующего компонента.

Исследовано влияние состава композиций ПТМСП/ССПС на газопроницаемость полученных мембран по легким газам (N₂, O₂, CO₂, CH₄). Установлено, что коэффициенты проницаемости по легким газам возрастают при увеличении концентрации MN200 в материале мембраны с 0 до 20 мас. %. Введение ССПС более 20 мас. % в ПТМСП приво-

дит увеличению коэффициентов проницаемости в 4–7 раз, при снижении селективности.

Свойства ПТМСП мембран с различным наполнением ССПС были исследованы при термопервапорационном разделении как бинарных растворов бензол-вода, толуол-вода, о-ксилол-вода, так и при разделении многокомпонентной смеси БТК-вода. Поток пермеата значительно возрос (в 4–7 раз) с увеличением содержания ССПС в ПТМСП для всех исследуемых растворов. Данное увеличение потока пермеата связывается с значительно меньшей толщиной слоя ПТМСП в случае ПТМСП/ССПС мембран. Помимо улучшения транспортных свойств, полученные в работе ПТМСП/ССПС мембраны показали существенное увеличение фактора разделения (в 1.5–2 раза) в сравнении с исходной ПТМСП мембраной. Максимальные значения фактора разделения (>900) для всех обрабатываемых растворов были получены для ПТМСП мембраны с содержанием ССПС 30 мас. %. При загрузке ССПС до 50 мас. % фактор разделения органика/вода снижался. Было проведено сравнение первапорационных результатов, полученных в данной работе и ранее опубликованных в литературных источниках. ПТМСП/ССПС мембраны, полученные в данной работе, демонстрируют лучшие характеристики, чем мембраны представленные в литературе при первапораци-

онном выделении бензола, толуола и о-ксилола из водных сред.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-00363). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИХХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sanders D.F., Smith Z.P., Guo R., Robeson L.M., McGrath J.E., Paul D.R., Freeman B.D. // *Polymer*. 2013. V. 54. P. 4729.
2. Pulyalina A., Rostovtseva V., Faykov I., Tataurov M., Dubovenko R., Shugurov S. // *Molecules*. 2021. V. 26. P. 990.
3. Volkov V., Borisov I., Golubev G., Vasilevsky V., Matveev D., Bondarenko G., Volkov A. // *J. Chemical Technology & Biotechnology*. 2020. V. 95. P. 40.
4. Buonomenna M.G. // *RSC Advances*. 2013. V. 3. P. 5694.
5. Yampolskii Y. // *Macromolecules*. 2012. V. 45. P. 3298.
6. Bernardo P., Drioli E., Golemme G. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009. V. 48. P. 4638.
7. Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Andreyanov F.A., Borisov I.L., Zarezin D.P., Bakhtin D.S., Gavrilova N.N., Ilyasov I.R., Nechaev M.S., Asachenko A.F. // *Reactive and Functional Polymers*. 2020. V. 149. P. 104513.
8. Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I. // *Progress in Polymer Science*. 2001. V. 26. P. 721.
9. Karpov G.O., Borisov I.L., Volkov A.V., Finkelshtein E.S., Bermeshev M.V. // *Polymers*. 2020. V. 12. P. 1282.
10. Yampolskii Y., Starannikova L., Belov N., Bermeshev M., Gringolts M., Finkelshtein E. // *J. Membrane Science*. 2014. V. 453. P. 532.
11. Borisov I.L., Golubev G.S., Patrusheva E.V., Sinekov S.P. // *Chemical Engineering Transactions*. 2018. V. 64. P. 43.
12. McKeown N.B., Budd P.M. // *Chemical Society Reviews*. 2006. V. 35. P. 675.
13. Talluri V., Patakova P., Moucha T., Vopicka O. // *Polymers*. 2019. V. 11. P. 1943.
14. Masuda T., Isobe E. // *Macromolecules*. 1985. V. 18. P. 841.
15. Borisov I.L., Volkov V.V. // *Separation and Purification Technology*. 2015. V. 146. P. 33.
16. Volkov V.V., Fadeev A.G., Khotimsky V.S., Litvinova E.G., Selinskaya Y.A., McMillan J.D., Kelley S.S. // *J. Applied Polymer Science*. 2004. V. 91. P. 2271.
17. Golubev G., Volkov V., Borisov I., Volkov A. // *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2022. V. 36. P. 100788.
18. Dorkenoo K.D., Pfromm P.H. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 3747.
19. Nagai K., Nakagawa T. // *J. Membrane Science*. 1995. V. 105. P. 261.
20. Apel P.Yu., Bobreshova O.V., Volkov A.V., Volkov V.V., Nikonenko Y.V., Stenina I.A., Filippov A.N., Yampolskii Yu.P., Yaroslavtsev A.B. // *Membranes and Membrane Technologies*. 2019. V. 1. P. 45.
21. Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Sokolova M.P., Chen B., Plisko T.V., Markelov D.A., Ermakov S.S. // *J. Materials Science*. 2016. V. 51. P. 7652–7659.
22. Pulyalina A., Rostovtseva V., Polotskaya G., Vinogradova L., Zoolshoev Z., Simonova M., Hairullin A., Toikka A., Pientka Z. // *Polymer*. 2019. V. 172. P. 355.
23. Vu D.Q., Koros W.J., Miller S.J. // *J. Membrane Science*. 2003. V. 211. P. 311.
24. Smith S.J., Konstas K., Lau C.H., Gozukara Y.M., Easton C.D., Mulder R.J., Ladewig B.P., Hill M.R. // *Crystal Growth & Design*. 2017. V. 17. P. 4384.
25. Dai Z., Laining V., Deng J., Ansaloni L., Deng L. // *Membranes*. 2018. V. 8. P. 76.
26. Suhaimi N.H., Yeong Y.F., Ch'ng C.W.M., Jusoh N. // *Polymers*. 2019. V. 11. P. 2042.
27. Penkova A.V., Kuzminova A.I., Dmitrenko M.E., Surkova V.A., Liamin V.P., Markelov D.A., Komolkin A.V., Poloneeva D.Y., Laptenkova A.V., Selyutin A.A., Mazur A.S., Emeline A.V., Thomas S., Ermakov S.S. // *Separation and Purification Technology*. 2021. V. 263. P. 118370.
28. Smith S.J., Hou R., Konstas K., Akram A., Lau C.H., Hill M.R. // *Accounts of Chemical Research*. 2020. V. 53. P. 1381.
29. 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., Sprouster D.J. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2014. V. 53. P. 5322.
30. Lau C.H., Konstas K., Thornton A.W., Liu A.C., Mudie S., Kennedy D.F., Howard S.C., Hill A.J., Hill M.R. // *Angewandte Chemie*. 2015. V. 127. P. 2707.
31. Volkov A.V., Bakhtin D.S., Kulikov L.A., Terenina M.V., Golubev G.S., Bondarenko G.N., Legkov S.A., Shandryuk G.A., Volkov V.V., Khotimskiy V.S. // *J. Membrane Science*. 2016. V. 517. P. 80.
32. Bakhtin D.S., Kulikov L.A., Legkov S.A., Khotimskiy V.S., Levin I.S., Borisov I.L., Maksimov A.L., Volkov V.V., Karakhanov E.A., Volkov A.V. // *J. Membrane Science*. 2018. V. 554. P. 211.
33. Bakhtin D., Bazhenov S., Polevaya V., Grushevenko E., Makaev S., Karpacheva G., Volkov V., Volkov A. // *Membranes*. 2020. V. 10. P. 419.
34. Bhavsar R.S., Mitra T., Adams D.J., Cooper A.I., Budd P.M. // *J. Membrane Science*. 2018. V. 564. P. 878.
35. Mitra T., Bhavsar R.S., Adams D.J., Budd P.M., Cooper A.I. // *Chemical Communications*. 2016. V. 52. P. 5581.
36. Hou R., O'Loughlin R., Ackroyd J., Liu Q., Doherty C.M., Wang H., Hill M.R., Smith S.J. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020. V. 59. P. 13773.
37. Lau C.H., Mulet X., Konstas K., Doherty C.M., Sani M.-A., Separovic F., Hill M.R., Wood C.D. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2016. V. 55. P. 1998.
38. Golubev G.S., Borisov I.L., Litvinova E.G., Khotimsky V.S., Bakhtin D.S., Pastukhov A.V., Davankov V.A., Volkov V.V. // *Petroleum Chemistry*. 2017. V. 57. P. 498.
39. Olivieri L., Ligi S., De Angelis M.G., Cucca G., Petti-nau A. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015. V. 54. P. 11199.
40. Ong Y.K., Shi G.M., Le N.L., Tang Y.P., Zuo J., Nunes S.P., Chung T.-S. // *Progress in Polymer Science*. 2016. V. 57. P. 1.

41. Ji W., Sikdar S.K. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1996. V. 35. P. 1124.
42. Panek D., Konieczny K. // Separation and purification technology. 2007. V. 57. P. 507.
43. Jeong D., Oh J., Yum I., Lee Y. // Desalination and Water Treatment. 2010. V. 17. P. 242.
44. Jia Z., Wu G. // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. V. 235. P. 151.
45. Yu S., Jiang Z., Ding H., Pan F., Wang B., Yang J., Cao X. // J. Membrane Science. 2015. V. 481. P. 73.
46. Penkova A.V., Acquah S.F., Sokolova M.P., Dmitrenko M.E., Toikka A.M. // J. Membrane Science. 2015. V. 491. P. 22.
47. Cheng X.Q., Wang Z.X., Jiang X., Li T., Lau C.H., Guo Z., Ma J., Shao L. // Progress in Materials Science. 2018. V. 92. P. 258.
48. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. // Reactive Polymers. 1990. V. 13. P. 27.
49. Wood C.D., Tan B., Trewin A., Su F., Rosseinsky M.J., Bradshaw D., Sun Y., Zhou L., Cooper A.I. // Advanced Materials. 2008. V. 20. P. 1916.
50. Woodward R.T., Stevens L.A., Dawson R., Vijayaraghavan M., Hasell T., Silverwood I.P., Ewing A.V., Ratvijitvech T., Exley J.D., Chong S.Y. // J. American Chemical Society. 2014. V. 136. P. 9028
51. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. // Reactive and Functional Polymers. 2006. V. 66. P. 768.
52. Castaldo R., Gentile G., Avella M., Carfagna C., Ambrogio V. // Polymers. 2017. V. 9. P. 651.
53. Urban J., Svec F., Fréchet J.M. // J. Chromatography A. 2010. V. 1217. P. 8212.
54. Hackbarth F.V., Vilar V.J., De Souza G.B., de Souza S., De Souza A.A.U. // Adsorption. 2014. V. 20. P. 577.
55. Polymeric Adsorbent Resins for Industrial Applications. Brochure 2020, 15. URL: <http://www.puro-lite.com> (дата обращения 10.04.2022).
56. Shishatskiy S.M., Yampolskii Yu.P., Peinemann K.V. // J. Membrane Science. 1996. V. 112. P. 275.
57. Coker A.K., Ludwig E.E. Eds. Ludwig's Applied Process Design for Chemical And Petrochemical Plants. V. 1, Elsevier, Oxford, United Kingdom. 2007.
58. GESTIS Substance Database. URL: <https://gestis-database.dguv.de/> (дата обращения 10.04.2022).
59. Pocket Guide to Chemical Hazards: NIOSH, CDC. URL: <https://www.cdc.gov/niosh/npg/default.html> (дата обращения 10.04.2022).
60. Anjum H., Johari K., Gnanasundaram N., Appusamy A., Thanabalan M. // J. Cleaner Production. 2019. V. 221. P. 3238.
61. Ghalei B., Sakurai K., Kinoshita Y., Wakimoto K., Isfahani A.P., Song Q., Doitomi K., Furukawa S., Hirao H., Kusuda H. // Nature Energy. 2017. V. 2. P. 1.
62. Jian K., Pintauro P.N. // J. Membrane Science. 1997. V. 135. P. 41.
63. Wu H., Liu L., Pan F., Hu C., Jiang Z. // Separation and purification technology. 2006. V. 51. P. 352.
64. Uragami T., Yamada H., Miyata T. // J. Membrane Science. 2001. V. 187. P. 255.
65. Matavos-Aramyan S., Bagheri G., Jazebizadeh M.H. // Silicon. 2019. V. 11. P. 1725.
66. Panek D., Konieczny K. // Desalination. 2008. V. 222. P. 280.
67. Torkaman R., Kazemian H., Soltanieh M. // Iranian J. Chemistry and Chemical Engineering. 2010. V. 29. P. 91.

Membranes Based on PTMSP and Hiper-Crosslinked Polystyrene for Gas Separation and Thermopervaporation Removal of Volatile Organic Compounds from Aqueous Media

G. S. Golubev^{1,*}, S. E. Sokolov¹, T. N. Rokhmanka¹, D. S. Bakhtin¹, I. L. Borisov¹, and A. V. Volkov¹

¹Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

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

In order to increase the efficiency of membranes in the processes of gas separation and thermopervaporation removal of volatile organic compounds from aqueous media, for the first time, mixed-matrix membranes based on poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) with a content of hypercrosslinked polystyrene particles (SHPS) up to 50 wt % were obtained and experimentally studied. The industrial sorbent Purolite Macronet™ MN200, with a high sorption capacity for organic solvents, was chosen as HCPS. It was found that HCPS particles are nonuniformly distributed over the volume of the membrane, and at a HCPS content of more than 30 wt % in PTMSP, membranes show a clear asymmetry. On the cross-sections reveal composite membranes with a thin selective layer (PTMSP) and a porous support (HCPS). It is shown that the permeability coefficients for light gases (N₂, O₂, CO₂, CH₄) increase by a factor of 1.2–1.7 with an increase in the MN200 concentration in the membrane material from 0 to 20 wt %. The introduction of HCPS more than 20 wt % in PTMSP leads to an increase in permeability coefficients by 4–7 times, with a decrease in selectivity. The properties of PTMSP membranes with different fillings of HCPS were studied during the thermopervaporation separation of both binary solutions of benzene-water, toluene-water, o-xylene-water, and in the separation of a multicomponent mixture of BTX-water. It was found that the permeate flux and the separation factor increase with an increase in the content of HCPS in PTMSP for all the studied solutions. The maximum values of the separation factor (>900) for all studied solutions were obtained for the PTMSP membrane with a 30 wt % HCPS content.

Keywords: benzene, toluene, o-xylene, BTX, thermopervaporation, gas separation, PTMSP, HCPS, mixed matrix membranes