

УДК 66.081.6-278

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛИДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ СМЕСИ 1-ГЕКСЕН/ГЕПТАНАЛЬ

© 2022 г. Е. А. Грушевенко^{а, *}, Т. Н. Рохманка^{а, b}, Г. А. Дибров^b,
В. В. Волков^а, А. В. Волков^а

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук, Ленинский пр., 29, Москва, 119991 Россия

^бРоссийский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Миусская площадь, 9, Москва, 125047 Россия

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

Поступила в редакцию 27.05.2022 г.

После доработки 19.07.2022 г.

Принята к публикации 08.08.2022 г.

Гидроформилирование (или оксосинтез) один из важнейших процессов органического синтеза на сегодняшний день. Повышение степени конверсии данного процесса, а также снижение эксплуатационных затрат представляется важным направлением его развития. Мембранный реактор гидроформилирования был предложен как *in situ* способ разделения катализатора и реакционной смеси от продуктов реакции (альдегидов). В данной работе рассмотрен потенциал применения мембраны на основе полидецилметилсилоксана (ПДецМС) для мембранного реактора гидроформилирования 1-гексена в гептаналь. Для оценки взаимодействия 1-гексена и гептаналь с ПДецМС была изучена сорбция индивидуальных веществ и их смесей при температурах от 30 до 60°C. Также были получены изотермы сорбции для смеси, содержащей 1-гексен и гептаналь, которые демонстрируют селективную сорбцию гептаналь в ПДецМС. Транспорт 1-гексена и гептаналь через мембрану на основе ПДецМС был изучен в режиме вакуумной перапорации при температурах от 30 до 60°C. Исходя из полученных экспериментальных данных были построены температурные зависимости проницаемости 1-гексена и гептаналь. Показано, что энергия активации переноса через мембрану ПДецМС для гептаналь – 11.5 кДж/моль, а для 1-гексена – 16.4 кДж/моль. Экстраполяция температурной зависимости проницаемости до рабочей температуры гидроформилирования (130°C) при величине конверсии ~80% показала, что при проницаемости гептаналь 740 моль/(м² ч бар) и 1-гексена 55 моль/(м² ч бар) поток гептаналь составит 37 кг/(м² ч), а-гексена 5 кг/(м² ч). Таким образом, пермеат будет обогащен по альдегиду.

Ключевые слова: полидецилметилсилоксан, мембранный реактор, гидроформилирование, 1-гексен, гептаналь

DOI: 10.31857/S2218117222060050

Рациональное природопользование и энергоэффективность остаются важными повестками в современном развитии процессов нефтехимического и органического синтеза. В этой связи интеграция классических синтетических процессов с разделительной технологией и их оптимизация представляется важной областью развития научного интереса. Одним из важнейших синтетических процессов в современной промышленности является гидроформилирование. Его годовая производственная мощность достигает 10 млн т [1]. В ходе процесса синтез-газ (водород (H₂) и монооксид углерода (CO)) вступает в реакцию с алкеном в присутствии растворенного в реакционной смеси катализатора на основе родия или кобальта с образованием альдегида, который является сы-

рьем для получения спиртов, сложных эфиров или аминов [2]. Продукты реакции гидроформилирования обладают высокой добавленной стоимостью и активно используются в различных областях, в том числе выступают в качестве прекурсоров для производства растворителей, поверхностно-активных веществ и пластификаторов [1].

При гидроформилировании олефинов длинной C₆₊ характерна не высокая степень конверсии (65–80%) [3]. Это связано с тем, что при увеличении конверсии снижается выход целевого альдегида из-за протекания последовательных побочных реакций. Для высокоселективного синтеза нормальных альдегидов C₇₊, представляющих большой интерес для химической промышленности, используют каталитические системы на

основе родия. Данный класс катализаторов также позволяет вести разделительный процесс при относительно мягких условиях (до 3 МПа и 130°C) [3, 4].

Одним из направлений оптимизации процесса гидроформилирования является поиск альтернативного метода разделения катализатора и продуктов [5]. Традиционно используется дистилляция для удаления продуктов из реакционной смеси [3]. Катализатор, растворенный в высококипящем растворителе, остается в кубовом остатке и используется для следующего цикла. Тем не менее, необходимость в стадии разделения продуктов синтеза и раствора катализатора накладывает некоторые ограничения на разработку процессов гидроформилирования олефинов длиной C₆ и выше [5]. В настоящее время используются такие альтернативные подходы, как экстракция [6], декантация [7] и наночистота [5, 8, 9], разработка катализаторов на носителе [10]. Разработка полимерных катализаторов ГФ представляет особый интерес в последние годы. Так, был предложен гетерогенный катализатор (ацетилацетато)-дикарбонил Rh (I) на поверхности модифицированного композита на основе диоксида кремния и полиамиона, обладающий стабильностью при неоднократном использовании в процессе гидроформилирования 1-гексена при выходе альдегида более 60% [11]. Данные подходы основываются на создании системы “каталитически активный комплекс – реакционная среда”, которая зависит от того или иного способа разделения катализатора от продукта [8].

Перспективным подходом по разделению продуктов реакции и катализатора представляется проведение процесса в мембранном реакторе гидроформилирования. Разработкой мембранных реакторов активно занимаются научные группы в России и мире [12–16]. Каталитическая мембрана позволяет селективно отводить продукт реакции непосредственно из реакционной зоны, тем самым предотвращая его последующие превращения.

Использование мембранного реактора является частным случаем проведения ГФ в гетерогенной среде. Для проведения данного процесса используют мембраны, в которых непористый селективный слой обеспечивает селективный вывод продукта – альдегида – из зоны протекания реакции, а катализатор диспергирован в пористой мембране-подложке [17]. За счет удаления альдегида из реакционной зоны применение таких мембран способствует снижению протекания побочных реакций, например, альдольной конденсации, и увеличению степени конверсии по олефинам [18]. Такой подход позволяет увеличить производительность реактора по альдегиду как за счет реализации более высокой конверсии, так и за счет объединения реакции со стадией разделения [19]. Более того снижаются экономические издержки [20]. Переход к гетерогенным условиям ГФ

особо актуален для превращения 1-гексена. 1-гептаналь, полученный в процессе региоселективного гидроформилирования 1-гексена, путем окисления превращается в гептановую кислоту и жирные кислоты короткой цепи. Последние применяются для производства сложных эфиров полиолов и спиртов-пластификаторов.

Повышение селективности мембраны в реакторе по отношению к альдегидам, является важной задачей для создания оптимальной каталитической мембраны. В работе [18] было предложено использование селективного слоя из полидиметилсилоксана (ПДМС) для разделения олефинов C₂–C₄ и альдегидов C₃–C₅ и проведена оценка селективности мембраны при 120°C. Применение силоксановых каучуков для мембранного реактора гидроформилирования перспективно, поскольку для данных материалов характерна высокая проницаемость и сорбция конденсирующихся веществ [21–23], а также химическая и термическая стабильность в условиях процесса [24, 25].

Исследование транспортных и разделительных свойств ПДМС по отношению к летучим органическим соединениям и к постоянным газам подробно изучено различными научными группами [26–33]. Для ПДМС характерна повышенная сорбция веществ с высокими критическими температурами, что увеличивает их проницаемость через мембрану. Choi et al. в работе [33] изучили сорбцию и проницаемость алкенов через ПДМС в диапазоне температур от –20 до 50°C и обнаружили, что проницаемость алкенов с высокими критическими температурами значительно уменьшается с повышением температуры [32]. Однако все эти публикации охватывают интервал температур ниже рабочих температур реакций гидроформилирования, которые находятся в диапазоне от 80 до 155°C [32, 33].

Транспорт альдегидов через силоксановые каучуки изучен в режиме перапорационного разделения [34]. В частности, представлено сравнение разделительной способности ПДМС и полиоктилметилсилоксана (ПОМС), представляющего собой силоксановый каучук, у которого один из боковых заместителей содержит восемь атомов углерода. Для задач выделения альдегидов и других крупных органических молекул для ПОМС наблюдаются повышенные факторы разделения в сравнении ПДМС. К примеру, при выделении транс-2-гексаналя из воды сообщается, что фактор обогащения для композиционных мембран ПОМС составил 600–700, в то время как для композиционных мембран ПДМС – 300–400 [34]. Ранее было показано, что для полидецилметилсилоксана (ПДецМС) характерны более высокие селективности выделения конденсирующихся веществ по сравнению с ПДМС и ПОМС [35–38]. Так, к примеру, мембрана на основе ПДецМС продемонстрировала фактор разде-

ления МТБЭ/вода 182, в то время как для ПОМС и ПДМС данная величина составила 110 и 170 [38].

Целью данной работы являлась оценка потенциала использования ПДецМС в качестве матрицы для селективного выделения альдегида и олефина на примере гептанала и 1-гексена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез полидецилметилсилоксана (ПДецМС) и получение мембраны на его основе

Полидецилметилсилоксан был синтезирован по реакции гидроформилирования согласно методике, подробно представленной в работах [35, 39]. Полиметилгидросилоксан ($M_n = 1900$ г/моль, ABCR, Германия) смешивали с 15 мас. % раствором 1-децена (95%, Sigma-Aldrich, США) в изооктане (ХЧ, Компонент реактив, РФ) и с 10 мас. % раствором 1,7-октадиена (95%, Sigma-Aldrich, США) и в присутствии катализатора Карстеда (1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисулоксан комплекс платины (0), раствор в ксилоле, Sigma-Aldrich, США) перемешивали в течение 2 ч при температуре 60°C. Затем к раствору добавляли 15 мас. % раствор полидиметилсилоксана винилтерминированного с $M_n = 500$ г/моль (ПДМС) в изооктане в мольном соотношении (1-децен + 1,7-октадиен) : ПДМС = 5. Продолжали перемешивание полученной реакционной смеси в течение часа, по истечению которого к реакционной смеси добавляли 3 мас. % раствор ПМГС в изооктане до стехиометрического соотношения. Полученный раствор перемешивали в течение 20 мин и использовали для получения полимерных пленок и мембран. Полимерные пленки ПДецМС получали путем полива полимерного раствора на поверхность глицерина и последующей сушки в нагревательном шкафу (FED 115, Binder, Германия). Полученные пленки толщиной 150–200 мкм были использованы для измерения сорбции и набухания. Получение композиционной мембраны проводили методом касания пористой микрофильтрационной подложки МФФК-1 (Владипор, Россия) поверхности полимерного раствора аналогично работе [35]. Толщина селективного слоя полученной композиционной мембраны составила 6 ± 1 мкм. Толщина была оценена исходя из величины газопроницаемости мембраны по диоксиду углерода ($0.36 \text{ м}^3 \text{ м}^{-2} \text{ атм}^{-1} \text{ ч}^{-1}$), полученной по методике, описанной в работе [37], и коэффициента газопроницаемости ПДецМС по диоксиду углерода ($2.2 \times 10^{-6} \text{ м}^3 \text{ м}^{-2} \text{ атм}^{-1} \text{ ч}^{-1}$).

2. Исследование сорбции 1-гексена, гептанала и их смеси в ПДецМС

Определение сорбции 1-гексена (97%, Sigma-Aldrich, США) и гептанала (95%, Acros Organic,

Бельгия) в ПДецМС проводили из индивидуальных жидкостей и из смеси с растворителем. Так же была изучена сорбция тройной смеси 1-гексен, гептаналь, растворитель в ПДецМС. В реакции гидроформилирования катализатор растворен в жидком носителе. В данной работе в качестве жидкого носителя был выбран этиловый спирт (95%, Химмед, Россия). Этиловый спирт применяется в некоторых системах гидроформилирования 1-гексена в качестве растворителя для катализатора [40–42]. Выбор этилового спирта в данной работе был обусловлен двумя факторами: в нем растворяются изучаемые компоненты (альдегиды С7–С10 и олефины С6–С9), а также его сорбционное взаимодействие с ПДецМС минимально. Правомерность такого подхода описана в работе [38], в которой в качестве растворителя была взята вода и основным допущением являлась ее нулевая сорбция в полисилоксанах. Каждое экспериментальное определение сорбции в ПДецМС производилось трижды. Отклонение полученных значений от среднего не превышало 15%.

2.1. Сорбция индивидуального вещества в ПДецМС

Пленку ПДецМС известной массы m_0 помещали в избыток жидкого олефина или альдегида. Каждые 12 ч производили измерения массы образца ПДецМС: пленку вынимали из жидкости, фильтровальной бумагой удаляли ее избыток и взвешивали образец. При изменении массы между последовательными измерениями менее чем на 0.5% считали, что равновесное значение сорбции достигнуто. В нашем случае измерения проводили в течение 48 ч. Измерения проводили независимо трехкратно при комнатной температуре (25°C). Относительное отклонение величины сорбции составило 6%. Расчет равновесной сорбции (S_e , моль жидкости/мл ПДецМС) проводили по формуле:

$$S_e = \frac{(m'_{\text{pol}} - m_{\text{pol}}^0) \rho_{\text{pol}}}{M_l m_{\text{pol}}^0}, \quad (1)$$

где m'_{pol} – масса полимера вместе с растворенной в нем жидкостью, m_{pol}^0 – исходная масса полимера, ρ_{pol} – плотность ПДецМС (0.98 г/мл [43]), M_l – молярная масса сорбата.

2.2. Определение сорбции гептанала и 1-гексена в ПДецМС из бинарных растворов с этанолом при температуре 30–80°C

Навеску ПДецМС массой $m_0 \approx 0.3$ г помещали в виалу объемом 2 мл. Фиксировали массы виалы и навески, после чего в виалу наливали 1 мл исследуемого раствора (20 мас. % гептанала или 1-гепте-

на в этаноле) и герметично закрывали. Фиксировали итоговую массу. Затем виалу термостатировали в течение 48 ч. Для определения величины сорбции измеряли концентрацию сорбата в исходной жидкости и в жидкости спустя 48 ч сорбции. Концентрация каждого раствора определялась как среднее между трех аналитических измерений. Измерение проводили на газовом хроматографе Кристаллюкс-4000М (ООО НПФ “Мета-хром”, РФ), оборудованный ПИД-детектором. Разделение проводили на капиллярной колонке Phenomenex Zebron ZB-FFAP, США (длина 50 м, диаметр 0.32 мм, толщина фазы 0.50 мкм), фаза которой представляет собой сополимер эфира 2-нитротерефталевой кислоты и этиленгликоля, в следующем температурном режиме: температура колонки – 120°C, детектора – 150°C, испарителя – 200°C. Расчет коэффициента растворимости (k_i , моль растворителя/(м³ полимера кПа)) и сорбции (S , моль сорбата/мл полимера) проводили по формулам (2) и (3) аналогично расчетной схеме подробно представленной в [38]:

$$k_i = \frac{n_s}{V_{\text{pol}} p_{\text{sorb}}}, \quad (2)$$

p_{sorb} – давление над раствором, определяется в программе Aspen plus (NRTL) для раствора с концентрацией w_{48} , n_s – количество вещества сорбата в полимере, V_{pol} – объем полимера.

$$S = n_s V_{\text{pol}}. \quad (3)$$

Количество этанола, сорбированного в полимере (n_{EtOH}^S , моль), в исходном растворе (n_{EtOH}^0 , моль) и в растворе через 48 ч сорбции (n_{EtOH}^{48} , моль), вычисляли по формулам (4), (5) и (6), соответственно.

$$n_{\text{EtOH}}^S = S_{\text{EtOH}} V_{\text{pol}}, \quad (4)$$

S_{EtOH} – сорбция этанола в ПДецМС.

$$n_{\text{EtOH}}^0 = \frac{m_{\text{p-ра}}(1 - w_0)}{M_{\text{EtOH}}}, \quad (5)$$

w_0 – массовая концентрация сорбата в исходном растворе, $m_{\text{p-ра}}$ – масса исходного раствора, г, M_{EtOH} – молекулярная масса этанола, г/моль.

$$n_{\text{EtOH}}^{48} = n_{\text{EtOH}}^0 - n_{\text{EtOH}}^S. \quad (6)$$

2.3. Исследование сорбции тройных растворов 1-гексен/гептаналь/этанол в ПДецМС при температуре 30–80°C

Концентрация этанола в исследуемых растворах составляет ≈70 мас. %. Измерения сорбции проводили соотношениях 1-гексен/гептаналь по массе: 1 : 9, 3 : 7, 5 : 5, 7 : 3, 9 : 1; при температурах 30, 45, 60 и 80°C. В виалу помещали ~0.3 г полимера и фиксировали массу, затем приливали 1 мл

исследуемого раствора и помещали в термостат на 48 ч. Концентрацию компонентов смеси в исходном растворе и после 48 ч сорбции определяли методом газовой хроматографии. Расчет величин коэффициента растворимости и сорбции проводили аналогично бинарным системам по формулам (2) и (3).

Количество вещества гексена или гептанала в исходном растворе n_0^i , моль, рассчитывали по формуле (7):

$$n_0^i = \frac{w_0^i m_{\text{p-ра}}}{M_{\text{sorb}}^i}, \quad (7)$$

где w_0^i – массовая концентрация i -го сорбата в исходном растворе, $m_{\text{p-ра}}$ – масса исходного раствора, г, M_{sorb}^i – молекулярная масса i -го сорбата, г/моль.

Количество вещества сорбата в растворе через 48 ч сорбции n_{48}^i , моль, находили из выражения (8):

$$n_{48}^i = \frac{w_{48}^i n_{\text{EtOH}}^{48} M_{\text{EtOH}}}{M_{\text{sorb}}^i (1 - w_{48}^i - w_{48}^j)}, \quad (8)$$

где w_{48} – массовая концентрация сорбата в растворе через 48 ч сорбции.

3. Изучение транспорта гептанала и гексена через мембраны на основе ПДецМС в режиме вакуумной переработки

Исследование транспортных свойств мембраны ПДецМС по 1-гексену (при 30, 60°C) и гептаналу (при 30, 60 и 90°C) проводили в режиме вакуумной переработки. Было исследовано разделение бинарных растворов 1-гексен (25 мас. %) в этаноле и гептаналь (45 мас. %) в этаноле, а также тройной смеси 1-гексен/гептаналь/этанол = 2/8/90.

Схема установки вакуумной переработки представлена на рис. 1. Исходную разделяемую смесь из термостатируемой емкости объемом 1 л (1) подавали в жидкостной контур при помощи шестеренчатого насоса Ismatec (Швейцария) (2), который обеспечивал циркуляцию разделяемой смеси через теплообменник (3) и мембранную ячейку (4), а затем возвращал ее обратно в емкость (1). Объемный расход разделяемой смеси составлял 200 мл/мин. Эффективная площадь мембраны составляла 13.5 см². Пары пермеата конденсировали в стеклянных ловушках, помещенных в сосуды Дьюара с жидким азотом (–196°C) (5). Наличие двух параллельно расположенных ловушек обеспечивало непрерывную работу установки в течение всего эксперимента. Поддержание температуры разделяемой смеси с точностью ±0.1°C осуществлялось при помощи жидкостного термостата LOIP LT-100 (Россия) (6). Для создания движущей силы процесса массопереноса в подмем-

бранном пространстве поддерживали давление $\sim 0.6\text{--}0.9$ мбар вакуумным насосом Ebara PDV-250 (Япония) (7). Ловушка (8) предотвращала попадание паров пермеата в вакуумный насос. Концентрацию исходных растворов, а также ретентата и пермеата определяли методом газовой хроматографии.

Общий поток пермеата (J , кг/м² ч) рассчитывали по формуле (9):

$$J = \frac{m}{St}, \quad (9)$$

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

Фактор разделения (α) определяли по формуле (10):

$$\alpha = \frac{y_o x_w}{y_w x_o}, \quad (10)$$

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

Парциальный поток компонента (J_i , кг/м² ч) рассчитывали по формуле (11):

$$J_i = \frac{m_i}{St}, \quad (11)$$

где m_i – масса компонента смеси в пермеате (кг), проникшего через мембрану площадью S (м²), за промежуток времени t (ч).

Коэффициент проницаемости (P , моль м/(м² ч кПа)) для компонента i рассчитывали согласно уравнению (12):

$$P_i = \frac{J_i l}{(P_i^f - P_i^p)}, \quad (12)$$

где l – толщина селективного слоя, м, P_i^f и P_i^p – давление паров компонента i в исходной смеси и пермеате (кПа), соответственно.

Селективность мембраны (α_{ij}^m) определяли из соотношения:

$$\alpha_{ij}^m = \frac{P_i}{P_j}. \quad (13)$$

Для учета вклада испарения в процесс первапорационного разделения был рассчитан фактор разделения фазового перехода (α_v):

$$\alpha_v = \frac{C_{wv}^M C_{wf}^W}{C_{wv}^W C_{wf}^M}, \quad (14)$$

где C_{wv}^M и C_{wv}^W – массовая доля пенетранта и этанола в насыщенных парах над разделяемым раство-

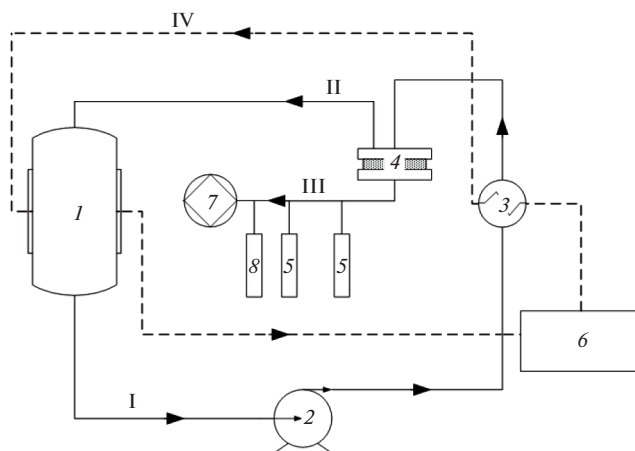


Рис. 1. Схема установки вакуумной первапорации: 1 – емкость с перемешивающим устройством, 2 – шестеренчатый насос, 3 – теплообменник, 4 – мембранный модуль, 5 – ловушки для сбора пермеата, помещенные в сосуды Дьюара с жидким азотом, 6 – термостат, 7 – вакуумный насос, 8 – предохранительная ловушка. I – исходная разделяемая смесь, II – ретентат, III – пермеат, IV – теплоноситель.

ром, C_{wf}^M и C_{wf}^W – массовая доля пенетранта и этанола в разделяемом растворе.

Для определения давления паров пермеата и исходной смеси были рассчитаны коэффициенты активности по модели NRTL (Non-Random Two-Liquid) с использованием программного пакета Aspen Plus 10.

Энтальпия сорбции ΔH_A^s (кДж/моль) рассчитывалась исходя из уравнения (15), а энергия активации проницаемости ΔE_A^p (кДж/моль) определялась из уравнения (16):

$$k = k_0 e^{\frac{-\Delta H_A^s}{RT}}, \quad (15)$$

где R – молярная газовая постоянная, равная 8.31 Дж/(моль К), T – температура, К.

$$P = P_0 e^{\frac{-E_A^p}{RT}}. \quad (16)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Сорбционное взаимодействие 1-гексена и гептанола с ПДецМС

Согласно основному механизму переноса через непористые мембраны – закон растворения-диффузии – растворение пенетранта в полимере важная составляющая транспорта. В случае полисилоксановых мембран именно сорбционная составляющая в первую очередь определяет избирательную способность мембраны. Поэтому в данной

Таблица 1. Сорбция 1-гексена и гептанола в ПДецМС при комнатной температуре (25°C), а также некоторые свойства исследуемых жидкостей

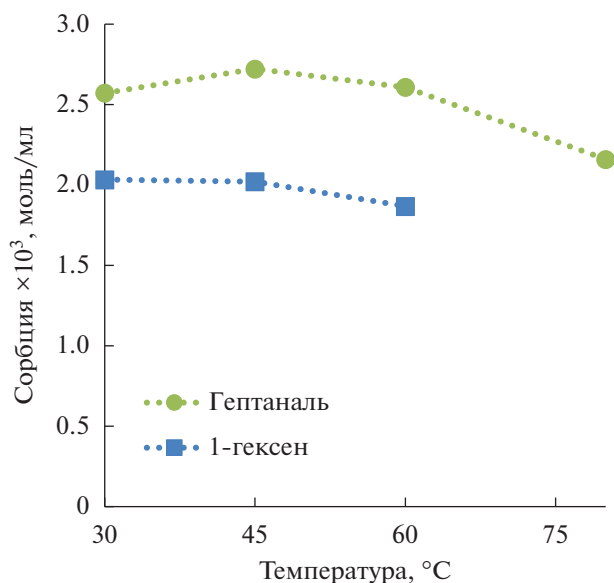
Жидкость	М, г/моль	Температура кипения, °С	Давление насыщенных паров при 30°C, мбар	Сорбция, кмоль жидкости/мл ПДецМС
1-гексен	84	63	305	16.0
гептаналь	114	153	5.7	11.0

работе было подробно изучена сорбция 1-гексена и гептанола в ПДецМС.

В табл. 1 представлена сорбция индивидуальных жидкостей в ПДецМС при комнатной температуре, а также их молекулярные массы, температуры кипения и давление насыщенных паров при 25°C. Сорбция 1-гексена превышает сорбцию гептанола в 1.5 раза. Такой результат представляется логичным с учетом различия в молекулярной массе сорбатов и их давлений насыщенных паров. Различие в сорбции соотносится с изменением молярных объемов сорбатов.

Для исследования температурной зависимости сорбции 1-гексена и гептанола в ПДецМС были проведены измерения из их бинарной смеси с растворителем (этанолом) при температурах 30, 45 и 60°C. Первоначально, была определена равновесная сорбция этанола при исследуемых температурах. Так, сорбция этанола в ПДецМС составляет для 30°C – 4.5×10^4 моль ж/мл п, для 45°C – 3.7×10^4 моль ж/мл п, для 60°C – 2.6×10^4 моль ж/мл п.

На рис. 2 представлена зависимость сорбции 1-гексена и гептанола в ПДецМС от температуры. Интересным представляется факт, что величина

**Рис. 2.** Сорбция 1-гексена и гептанола из бинарных растворов с этанолом в ПДецМС в зависимости от температуры.

сорбции гептанола, полученная при измерении в бинарном растворе гептаналь/этанол, численно больше аналогичной величины для 1-гексена во всем температурном диапазоне. При повышении температуры как для гептанола, так и для 1-гексена наблюдается снижение величины сорбции. Наблюдаемое повышение сорбции гептанола относительно 1-гексена может быть связано с влиянием этанола на сорбцию. ПДецМС немного набухает в этаноле в результате чего облегчается диффузия исследуемого сорбата в полимер и увеличивается наблюдаемая величина сорбции. По всей видимости, для альдегидов данное влияние значительнее, чем для олефинов.

На основании полученных данных построены температурные зависимости коэффициентов растворимости (рис. 3). Зависимость $\ln k$ от $1/T$ близка в линейной. С повышением температуры коэффициенты растворимости снижаются для всех исследованных жидкостей. Стоит отметить, что величины коэффициентов растворимости гептанола заметно выше, чем у 1-гексена. Если рассматривать только энтропийные эффекты, то преимущественно будут сорбироваться компоненты с меньшим молярным объемом. Такая тенденция реализуется в ряду исследованных гомологических рядах олефинов С6–С9 и альдегидов С7–С10. Однако, у альдегидов больше молярный объем, чем у олефинов. Возможно два пути объяснения данного эффекта: различное сродство олефинов и альдегидов в ПДецМС или взаимное влияние и взаимодействие компонентов смеси (исследуемый сорбат-этанол-полимер). Стоит отметить, что рассчитанная исходя из температурной зависимости энтальпии сорбции для гептанола ($\Delta H_A^s = -70$ кДж/моль) почти в 2 раза выше энтальпии сорбции 1-гексена $\Delta H_A^s = -40$ кДж/моль. Более того, если рассчитать отношение коэффициентов растворения гептаналь/1-гексен при одинаковых температурах, то получается величина 1.6. Это говорит о преимущественной сорбции гептанола по сравнению с 1-гептеном в ПДецМС.

Исследование сорбционного взаимодействия сорбат-ПДецМС из тройного раствора 1-гексен/гептаналь/этанол позволит оценить наличие взаимного влияния компонентов реакционной смеси гидроформилирования. Полученные изотермы сорбции (S) и коэффициента (k) при различных

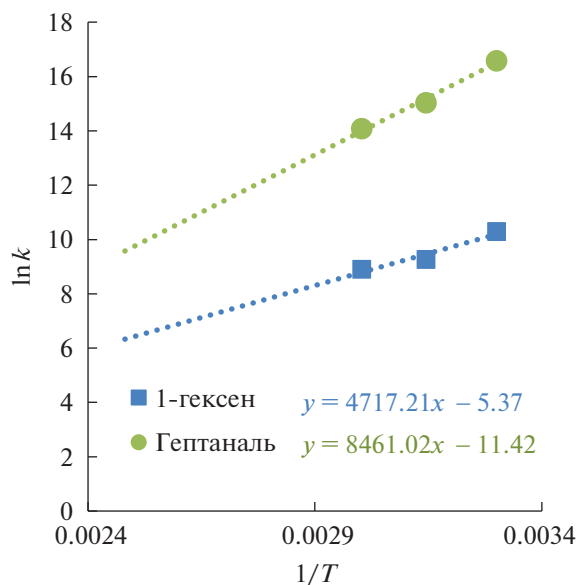


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента растворимости k 1-гексена и гептаноля в ПДецМС.

соотношениях гептаноля и 1-гексена в исследуемом растворе представлены на рис. 4 для 30, 45, 60 и 80°C. Для всех исследованных температур наблюдаются схожие тенденции: с увеличением кон-

центрации сорбата в растворе величина его сорбции возрастает. Причем, интересно отметить, что сорбция 1-гексена при увеличении соотношения $C7/C6$ до 0.8 стремится к 0 (с повышением температуры величина сорбции возрастает, однако общий тренд сохраняется). В случае гептаноля, при увеличении его количества в растворе наблюдается резкий рост сорбции, который уже при соотношении $C7/C6$ больше 0.2 выходит на плато. Коэффициенты растворимости для $C7$ существенно выше коэффициентов растворимости для $C6$. При этом наблюдается снижение коэффициентов растворимости с ростом концентрации альдегида в растворе при температурах 30, 45 и 60°C. При 80°C можно отметить тренд к повышению коэффициента растворимости гептаноля с увеличением его концентрации в растворе. Такое поведение коэффициентов растворимости вызвано в первую очередь достаточно низкой летучестью альдегидов.

Тренд увеличения сорбции альдегидов в ПДецМС со снижением концентрации 1-гексена в растворе имеет важное практическое значение. Невысокие конверсии (60–80%) представляют собой одно из существенных ограничений процесса гидроформилирования олефинов $C6+$. Такая особенность ведения каталитического процесса связана с ростом скорости последовательных превращений альдегидов в альдоли при увеличе-

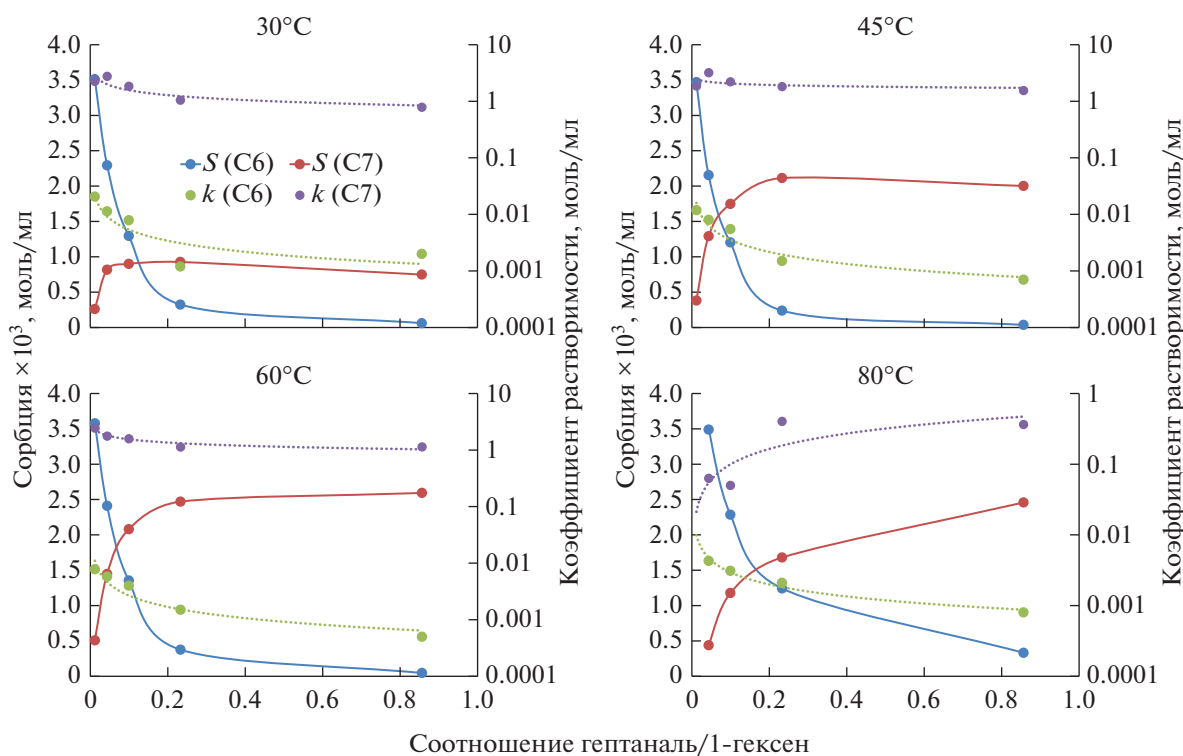


Рис. 4. Сорбция (S) и коэффициент растворимости (k) при 30, 45, 60 и 80°C измеренные для тройной смеси гексен-1/гептаноля/этанол с различной концентрацией гексен-1 ($C6$) и гептаноля ($C7$) (концентрация этанола для всех смесей составила 67 мас. %).

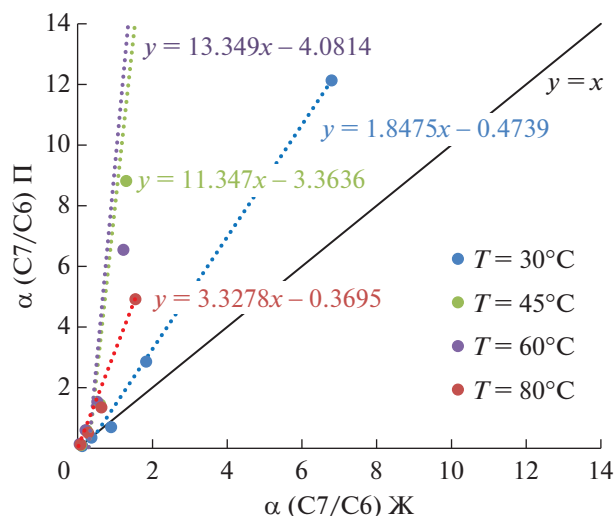


Рис. 5. Изотерма сорбции, выраженная как соотношение количества вещества гептаноля (С7) и 1-гексена (С6) в жидкости (Ж) и полимере (П), при температуре 30, 45, 60 и 80°C.

нии времени контакта сырья с катализатором. Однако, использование мембранного реактора, позволяющего *in situ* отводить альдегид может помочь решить проблему побочных реакций и повысить конверсию олефинов.

Для таких соединений как олефины и альдегиды ключевую роль в их переносе через мембрану имеет вклад растворимости (согласно основному механизму транспорта через непористую мембрану – “растворение-диффузия” – перенос складывается из двух составляющих диффузия и растворение). За счет достаточно высокой молекулярной массы и размера диффузия данных молекул через непористую мембрану невысока. Соответственно, определение сорбции и коэффициента растворимости в смеси олефин/альдегид позволит прогнозировать разделительную способность мембраны ПДецМС. Для проведения такой оценки были построены корреляции, демонстрирующие селективность сорбции. На рис. 5 представлены изотермы сорбции в виде отношения количества вещества гептаноля к 1-гексену в жидкости и в полимере ПДецМС при температуре 30, 45, 60 и 80°C. Для наглядности определения селективности сорбции на графики построена прямая $y = x$ соответствующая отсутствию избирательности сорбции. Диаграмма представлена таким образом, что если изотерма лежит выше прямой $y = x$ (т.е. коэффициент при $x > 1$), то она демонстрирует селективность сорбции ПДецМС в отношении гептаноля. А если изотерма лежит ниже прямой $y = x$ (т.е. коэффициент при $x < 1$), то будет наблюдаться селективность ПДецМС в отношении 1-гексена. Таким образом, представленные на рис. 5 изотермы демонстрируют селектив-

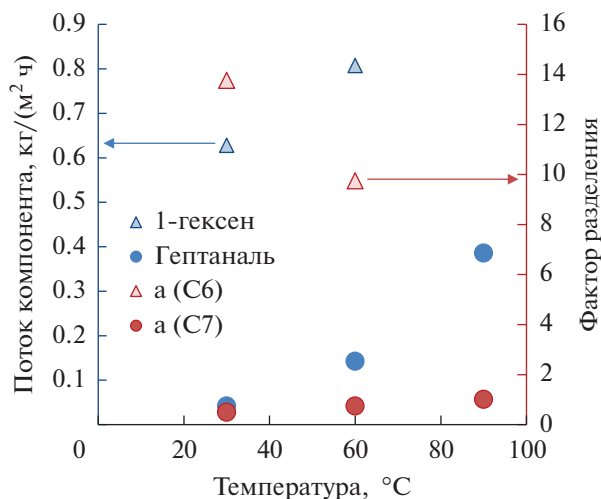


Рис. 6. Зависимость парциального потока гептаноля и 1-гексена и фактора разделения (пенетрант/этанол) от температуры для бинарных смесей.

ность сорбции ПДецМС в отношении гептаноля для всех измеренных температур: при 30°C коэффициент при x составил 1.8, при 45°C – 11.3, при 60°C – 13.3, при 80°C – 3.3.

2. Транспортные и разделительные свойства ПДецМС в режиме вакуумной первапорации

Транспортные свойства ПДецМС по гептанолу и 1-гексену определяли при первапорационном разделении бинарных смесей с этанолом и тройной смеси, моделирующей реакционную смесь при конверсии 1-гексена 80%.

2.1. Бинарные растворы

Зависимость парциальных потоков олефинов и альдегидов от температуры разделения представлена на рис. 6. Стоит отметить, что ростом температуры возрастает перенос через мембрану. Наблюдаемый поток олефинов выше, чем наблюдаемый поток альдегидов. Фактор разделения 1-гексен/этанол существенно выше, чем фактор разделения гептаналь/этанол. Однако, следует обратить внимание на принципиально разный вклад фактора разделения фазового перехода в данный процесс. Так, к примеру, для смеси 1-гексен/этанол при 30°C он составляет 11.96, в то время как для смеси гептаналь/этанол при 30°C величина фактора разделения фазового перехода 0.08. Таким образом, сравнение величин потоков и факторов разделения, полученных напрямую в процессе первапорации, не дает адекватного сравнения транспорта альдегидов и олефинов через мембрану. Для проведения такого сравни-

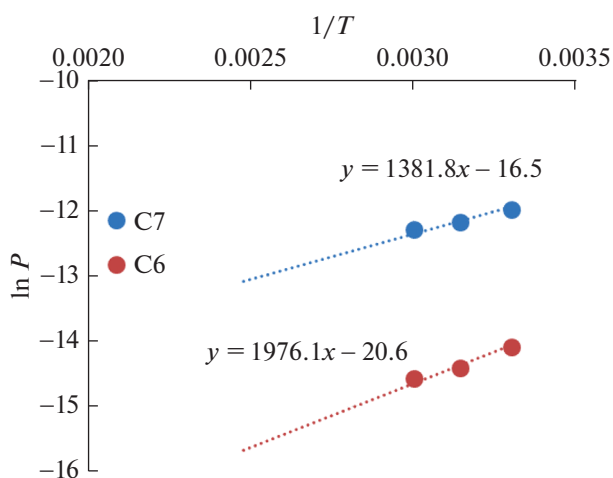


Рис. 7. Температурные зависимости коэффициента проницаемости 1-гексена и гептанола, полученные при разделении тройной смеси.

тельного анализа стоит перейти к величинам коэффициента проницаемости и селективности мембраны (в данном случае – отношение коэффициентов проницаемости).

Коэффициенты проницаемости альдегидов и олефинов представлены в табл. 2. Как можно видеть, с увеличением температуры снижается коэффициент проницаемости. Такое снижение хорошо соотносится со снижением растворимости с ростом температуры. Для количественной оценки разделительной способности мембран на основе полученных коэффициентов проницаемости были рассчитаны селективности. Стоит отметить, что селективность мембраны (гептаналь/1-гексен) возрастает с увеличением температуры разделительного процесса, что, по-видимому, связано с различиями в температурных зависимостях сорбции альдегидов и олефинов. Такие результаты свидетельствуют о высоком потенциале применения ПДецМС как материала селективного слоя в мембранном реакторе гидроформирования 1-гексена.

2.2. Модельный раствор реакционной смеси гидроформирования

Для проведения оценки разделительной способности ПДецМС при рабочей температуре гид-

роформирования (130°C) было проведено пер-вапорационное разделение смеси 1-гексен/гептаналь/этанол = 2 : 8 : 90 при температурах 30, 45 и 60°C. С ростом температуры полученные экспериментальные данные по разделении такой тройной смеси были пересчитаны в величины коэффициентов проницаемости, на основании которых была построена температурная зависимость (рис. 7). Энергия активации проницаемости ΔE_A^p составила для 1-гексена –16.5 кДж/моль, а для гептанола –11.5 кДж/моль. Таким образом, перенос альдегида по отношению к переносу 1-гексена через мембрану с ростом температуры будет увеличиваться. Таким образом, с ростом температуры увеличивается селективность мембраны: 30°C – 8.3, 45°C – 9.3 и 60°C – 9.8.

Полученные температурные зависимости позволили сделать оценку потоков альдегида и олефина через ПДецМС при 130°C и оценить обогащение пермеата альдегидом. На основании проведенного расчета при 130°C поток гептанола составит 37 кг/(м² ч), а 1-гексена 5 кг/(м² ч). Таким образом, поток пермеата будет обогащен гептаналем (фактор разделения 1.7). Полученные данные позволяют однозначно подтвердить пригодность применения ПДецМС как материала селективного слоя для мембранного реактора гидроформирования.

ВЫВОДЫ

В представленной работе впервые проведено исследование сорбционных и транспортных свойств ПДецМС по гептаналу и 1-гексену. Продемонстрировано, что с повышением температуры избирательность ПДецМС в отношении гептанола возрастает. В режиме вакуумной пер-вапорации изучены транспортные и разделительные свойства ПДецМС по бинарным смесям гептаналь/этанол и гексен-1/этанол, а также тройной смеси. Полученные температурные зависимости коэффициентов растворимости и проницаемости однозначно свидетельствуют о высоком потенциале применения ПДецМС в качестве материала селективного слоя мембраны для мембранного гидроформирования 1-гексена. На примере реакционной смеси, соответствующей 80% конверсии 1-гексена была проведена оценка потоков компонентов и обогаще-

Таблица 2. Коэффициент проницаемости 1-гексена и гептанола при различных температурах

t, °C	Коэффициент проницаемости × 10 ³ , моль м/(м ² ч бар)		Селективность (гептаналь/1-гексен)
	1-гексен	гептаналь	
30	2.4	14.2	6
60	1.0	8.9	8
90	–	7.3	–

ния раствора по гептаналу. На основании проведенного расчета при 130°C поток гептанала составит 37 кг/(м² ч), а 1-гексена 5 кг/(м² ч). Такие потоки соответствуют обогащению пермеата гептаналем (фактор разделения 1.7).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-00223, <https://rscf.ru/project/21-79-00223/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Borner A., Franke R.* Hydroformylation: Fundamentals, Processes, and Applications in Organic Synthesis, John Wiley & Sons, 2016. V. 2 Weinheim, Germany. P. 702.
2. *Beller M., Cornils B., Frohning C.D., Kohlpaintner C.W.* // J. Mol. Catal. A Chem. 1995. V. 104. P. 17–85.
3. *Franke R., Selent D., Börner A.* // Chem. Rev. 2012. V. 112(11). P. 5675–5732.
4. *Жучков Д.П., Ненашева М.В., Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Горбунов Д.Н., Караханов Э.А.* // Нефтехимия. 2021. Т. 61. С. 5–20. (англоязычная версия: *Zhuchkov D.P., Nenasheva M.V., Terenina M.V., Kardasheva Y.S., Gorbunov D.N., Karakhanov E.A.* // Petr. Chem. 2021. V. 61. P. 1–14.)
5. *Горбунов Д.Н., Волков А.В., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А.* // Нефтехимия. 2015. Т. 55(6). С. 443–459. (англоязычная версия: *Gorbunov D.N., Volkov A.V., Kardasheva Yu.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A.* // Petr. Chem. 2015. V. 55. P. 587–603.)
6. *McBride K., Kaiser N.M., Sundmacher K.* // Comput. Chem. Eng. 2017. V. 105. P. 212–223.
7. *Zhao J., Yi J., Yang C., Wan K., Duan X., Tang S., Fu H., Zheng X., Yuan M., Li R., Chen H.* // Catal. Letters. 2021. V. 3. P. 1273–1281.
8. *Волков А.В., Корнеева Г.А., Терещенко Г.Ф.* // Успехи химии. 2008. Т. 77. С. 1053–1064.
9. *Priske M., Wiese K.D., Drews A., Kraume M., Baumgarten G.* // J. Membr. Sci. 2010. V. 360. P. 77–83.
10. *Marinkovic J.M., Riisager A., Franke R., Wasserscheid P., Haumann M.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. P. 2409–2420.
11. *Gorbunov D., Safronova D., Kardasheva Y., Maximov A.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. P. 26566–26575.
12. *Басов Н.Л., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Ярославцев А.Б.* // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 4. С. 352–368.
13. *Petrova I.V., Anokhina T.S., Borisov R.S., Volkov V.V., Yaroslavtsev A.B.* // Catalysis Today. 2016. V. 268. P. 150–155.
14. *Федотов А.С., Антонов Д.О., Уваров В.И., Цодиков М.В., Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2018. Т. 58(1). С. 66–71.
15. *Cechetto V., Di Felice L., Medrano J.A., Makhloufi C., Zuniga J., Gallucci F.* // Fuel Processing Technology. 2021. V. 216. P. 106772.
16. *Poto S., Gallucci F., d'Angelo M.F.N.* // Fuel. 2021. V. 302. P. 121080.
17. *Basile A., Iulianelli A., Liguori S.* in: Integrated Membrane Systems and Processes, Eds.: Basile A., Charcosset C., John Wiley & Sons, Weinheim, Germany, 2016. P. 231–254.
18. *Logemann M., Alders M., Wist M., Pyankova V., Krakau D., Gottschalk D., Wessling M.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 615. P. 118334.
19. *Logemann M., Marinkovic J.M., Schörner M., José García-Suárez E., Hecht C., Franke R., Wessling M., Riisager A., Fehrmann R., Haumann M.* // Green Chem. 2020. V. 22. P. 5691–5700.
20. *Xie Z., Fang J., Subramaniam B., Maiti S.K., Snavely W., Tunge J.A.* // AIChE J. 2013. V. 59. P. 4287–4296.
21. *Lin D., Ding Z., Liu L., Ma R.* // Chem. Eng. Res. Des. 2012. V. 90. P. 2023–2033.
22. *Paul D., Yampolskii Y.P.* Polymeric Gas Separation Membranes, CRC Press, Boca Raton, 1994. 635 p.
23. *Javaid A.* // Chem. Eng. J. 2005. V. 112. № 1–3. P. 219–226.
24. *Bernardo P., Drioli E., Golemme G.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. № 10. P. 4638–4663.
25. *Merkel T.C., Gupta R.P., Turk B.S., Freeman B.D.* // J. Membr. Sci. 2001. V. 191. P. 85–94.
26. *Merkel T.C., Bondar V.I., Nagai K., Freeman B.D., Pinnau I.* // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2000. V. 38. P. 415–434.
27. *Prabhakar R.S., Raharjo R., Toy L.G., Lin H., Freeman B.D.* // Ind. Eng. Chem. Res., 2005. V. 44. P. 1547–1556.
28. *Pinnau I., He Z.* // J. Membr. Sci. 2004. V. 244. P. 227–233.
29. *De Bo I., van Langenhove H., Pruust P., de Neve J., Pieters J., Vankelecom I.F.J., Dick E.* // J. Membr. Sci. 2003. V. 215. P. 303–319.
30. *Jiang X., Kumar A.* // J. Membr. Sci. 2005. V. 254. P. 179–188.
31. *Безгин Д.А., Белов Н.А., Никуфоров Р.Ю., Тебенева Н.А., Ямпольский Ю.П., Музафаров А.М.* // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 1. С. 32.
32. *Zhmakin V.V., Teplyakov V.V.* // Sep. Purif. Technol. 2017. V. 186. P. 145–155.
33. *Choi S.H., Kim J.H., Lee S.B.* // J. Membr. Sci. 2007. V. 299. P. 54–62.
34. *Kanani D.M., Nikhade B.P., Balakrishnan P., Singh G., Pangarkar V.G.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. V. 42. P. 6924–6932.
35. *Grushevenko E.A., Borisov I.L., Knyazeva A.A., Volkov V.V., Volkov A.V.* // Sep. Pur. Technol. 2020. V. 241. P. 116696.
36. *Borisov I.L., Grushevenko E.A., Anokhina T.S., Bakhtin D.S., Levin I.S., Bondarenko G.N., Volkov V.V., Volkov A.V.* // Materials Today Chemistry. 2021. V. 22. P. 100598.
37. *Грушевенко Е.А., Подтынников И.А., Борисов И.Л.* // Журн. прикладной химии. 2019. Т. 92. № 11. С. 1488–1496. (англоязычная версия: *Grushevenko E.A.*,

- Podtynnikov I.A., Borisov I.L.* // Russian J. Applied Chemistry. 2019. V. 92. № 11. P. 1593–1601.)
38. *Borisov I., Podtynnikov I., Grushevenko E., Scharova O., Anokhina T., Makaev S., Volkov A., Volkov V.* // *Polymers*. 2020. V. 12. № 6. P. 1213.
39. *Борисов И.Л., Грушевенко Е.А., Волков А.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 5. С. 334–340. (англоязычная версия: *Borisov I.L., Grushevenko E.A., Volkov A.V.* // *Membranes and Membrane Technologies*. 2020. V. 2. № 5. P. 318–324.)
40. *McDougall J.K., Simpson M.C., Cole-Hamilton D.J.* // *Polyhedron*. 1993. V. 12. P. 2877–2881.
41. *Diebolt O., Müller C., Vogt D.* // *Catalysis Science & Technology*. 2012. V. 2. P. 773–777.
42. *Deshpande R.M., Chaudhari R.V.* // *Industrial & engineering chemistry research*. 1988. V. 27. P. 1996–2002.
43. *Grushevenko E.A., Borisov I.L., Bakhtin D.S., Bondarenko G.N., Levin I.S., Volkov A.V.* // *React. Funct. Polym.* 2019. V. 134. P. 156.

Evaluation of the Polydecylmethylsiloxane Efficiency in 1-Hexene/Heptanal Mixture Separation

E. A. Grushevenko^{1, *}, T. N. Rohmanka^{1, 2}, G. A. Dibrov², V. V. Volkov¹, and A. V. Volkov¹

¹*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Leninsky pr., 29, Moscow, 119991 Russia*

²*Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya sq., d. 9, Moscow, 125047 Russia*

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

Hydroformylation (or oxo-synthesis) is one of the most important processes of organic synthesis today. Increasing the degree of conversion of this process, as well as reducing operating costs, seems to be an important direction for its development. The hydroformylation membrane reactor has been proposed as an in situ method for separating the catalyst and the reaction mixture from the reaction products (aldehydes). In this paper, we consider the potential of using a membrane based on polydecylmethylsiloxane (PDecMS) for a membrane reactor for the hydroformylation of 1-hexene to heptanal. To evaluate the interaction of 1-hexene and heptanal with PDecMS, we studied the sorption of individual substances and their mixtures at temperatures from 30 to 60°C. Sorption isotherms were also obtained for a mixture containing 1-hexene and heptanal, which demonstrate the selective sorption of heptanal in PDecMS. The transport of 1-hexene and heptanal through a membrane based on PDecMS was studied in the vacuum pervaporation mode at temperatures from 30 to 60°C. Based on the obtained experimental data, the temperature dependences of the permeability of 1-hexene and heptanal were plotted. It has been shown that the activation energy of transfer through the PDecMS membrane for heptanal is –11.5 kJ/mol, and for 1-hexene –16.4 kJ/mol. Extrapolation of the temperature dependence of the permeability to the operating temperature of hydroformylation (130°C) at a conversion of ~80% showed that at a permeability coefficient of heptanal of 740 mol/(m² h bar) and 1-hexene of 55 mol/(m² h bar), the heptanal flux will be 37 kg/(m² h), a-hexene 5 kg/(m² h). Thus, the permeate will be enriched in aldehyde.

Keywords: polydecylmethylsiloxane, membrane reactor, hydroformylation, 1-hexene, heptanal