

ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНАЯ ПЕРВАПОРАЦИОННАЯ МЕМБРАНА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ 1-БУТАНОЛА ИЗ ВОДНЫХ СТОКОВ

© Е. А. Грушевенко, И. А. Подтынников, И. Л. Борисов

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: evgrushevenko@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 18 марта 2019 г.
После доработки 25 июня 2019 г.
Принята к публикации 20 августа 2019 г.

Исследована возможность применения полидецилметилсилоксана в процессе первапорационного выделения органических соединений из водных сред. На примере системы 1 мас% н-бутанола в воде показано, что данный материал характеризуется высоким фактором разделения (69), в 2 раза превышающим фактор разделения коммерческого мембранного полимера полидиметилсилоксана. На основе полидецилметилсилоксана получена композиционная мембрана. Селективный слой наносили из раствора полимера методом касания на отечественную микрофильтрационную подложку МФФК-1. В результате первапорационных экспериментов с применением новых композиционных мембран на основе полидецилметилсилоксана определен оптимальный режим разделения водно-бутанольной смеси: скорость подачи разделяемой смеси — $1.2 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, температура разделения — 40°C . Показано, что при толщине селективного слоя около 4.5 мкм можно достичь проницаемости мембраны ПДецМС/МФФК-1, сопоставимой с проницаемостью по 1-бутанолу коммерческих композиционных мембран ($5.2 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч} \cdot \text{кПа}^{-1}$), однако селективность бутанол/вода для мембраны ПДецМС/МФФК-1 в 3–7 раз выше, чем для коммерческих мембран.

Ключевые слова: гидрофобная первапорация; полидецилметилсилоксан; мембранные технологии; выделение н-бутанола; селективная мембрана

DOI: 10.1134/S004446181911015X

Одна из достаточно сложных и важных задач по очистке водных стоков — выделение 1-бутанола. 1-Бутанол — ценный химический компонент и распространенный загрязнитель, так как является сырьевым компонентом в производстве лаков и красок, растворителей клеев, искусственных кож и пленочных материалов [1], а также содержится в стоках фармацевтических производств [2]. Особенность этой задачи в том, что 1-бутанол предпочтительно вернуть в производственный цикл, а не безвозвратно утилизировать. К примеру, стоки установок дегидрирования и изомеризации углеводов, а также производства бутилового спирта загрязнены спиртами $\text{C}_1\text{--C}_7$ в концентрации примерно $15\text{--}20 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ и биохимически очищаются до концентрации $6 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, после чего сбрасываются в водоемы [3].

В России широкое распространение получила биологическая очистка водных стоков, однако этот метод очистки обладает рядом недостатков: необходимость значительного разбавления стоков водой для снижения концентрации загрязняющих веществ, а также поддержания необходимого уровня биологического показателя кислорода (БПК) и содержания биогенных элементов (в виде соединений), микроэлементов и факторов роста для поддержания метаболизма микроорганизмов; высокая стоимость как микроорганизмов, способных перерабатывать оксигенаты, так и самого процесса очистки [3, 4]. Также при таком способе очистки оксигенаты утилизируются микроорганизмами или превращаются в углеводороды, что нецелесообразно с экономической точки зрения, поэтому существует проблема эффективного выделения

и концентрирования оксигенатов, растворенных в реакционных водных средах.

Традиционно используемая технология, позволяющая рекуперировать выделяемые компоненты, дистилляция, является экономически дорогим процессом из-за низких концентраций 1-бутанола в воде и большого энергопотребления [5].

Хорошей альтернативой вышеперечисленным методам являются мембранные методы разделения, такие как первапорация [6–13] и парофазное разделение [14–16]. Перапорация — процесс испарения через мембрану, позволяющий в том числе разделять азеотропные смеси, к которым относится смесь 1-бутанол–вода (55.5 мас% 1-бутанола в воде*). Характерными преимуществами процесса первапорации являются безреагентность, возможность разделения при относительно низких температурах и др. [6].

Главную роль в эффективности первапорационного разделения играет мембрана. Выбор мембраны определяется характером разделительной задачи. В промышленных первапорационных установках используют композиционные мембраны, состоящие из слоя пористой полимерной подложки на нетканом материале и тонкого селективного слоя, как правило полимерного [7]. Выделение 1-бутанола из воды проводят с применением гидрофобной мембраны с повышенной селективностью по органическим компонентам. Ряд работ различных групп исследователей посвящен изучению свойств различных мембран и мембранных материалов применительно к задачам гидрофобной первапорации [6, 8–12, 17, 18]. Большинство работ посвящено мембранам на основе силиконовых каучуков. Целый ряд коммерческих композиционных первапорационных мембран имеет селективный слой на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) — самого широко распространенного представителя полисилоксанов [13]. Широкое применение данного материала обусловлено такими свойствами, как гидрофобность, высокая проницаемость, хорошие адгезионные и механические характеристики. Однако для него не характерны высокие селективности разделения.

В нашей предыдущей работе [19] был изучен полидецилметилсилоксан как высокоселективный материал для газоразделения. Целью данного исследования явилась разработка композиционной мембраны и сравнение ее эффективности со свойствами коммерческих гидрофобных мембран.

Экспериментальная часть

Материалы. Полиметилгидросилоксан (ПМГС) со средней молекулярной массой M_n 1700–3200 г·моль⁻¹ (Sigma-Aldrich), винил-терминированный полидиметилсилоксан (vi-ПДМС) с M_n 25 000 г·моль⁻¹ (Sigma-Aldrich), катализатор Карстеда [комплекс платины(0) 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан в ксилоле, Sigma-Aldrich], 1-децен (94%, Sigma-Aldrich), 1,7-октадиен (98%, Sigma-Aldrich), н-гексан (99%, Химмед-Синтез), толуол (99.8%, Химмед-Синтез), 1-бутанол (99.8%, Экос-1) использовались без дополнительной очистки.

Получение пленок мембранных материалов. Мембранный материал полидецилметилсилоксан (ПДМС) получали одностадийным *in situ* методом модификации и сшивки ПМГС в присутствии катализатора Карстеда, описанным в работе [20]. Модифицирующим агентом в данном случае являлся 1-децен, сшивающим агентом — 1,7-октадиен. Проводили синтез следующим образом: к 3 мас%-ному раствору ПМГС приливали 15 мас%-ный раствор 1-децена и 30 мкм катализатора и проводили перемешивание под обратным холодильником в течение 2 ч при температуре 60°C, затем добавляли 10 мас%-ный раствор 1,7-октадиена и довели количество ПМГС до стехиометрического (при этом соотношение 1-децен/1,7-октадиен составляло 95/5 по молям) и продолжали перемешивание в течение 1 ч под обратным холодильником при температуре 60°C.

В качестве материала сравнения был исследован ПДМС. Для получения мембран на основе ПДМС к 3 мас%-ному раствору vi-ПДМС добавляли 1.5 мас%-ный раствор ПМГС и катализатор Карстеда в соотношении ПДМС:ПМГС:катализатор = 9:1:0.01. Получение пленок проводили методом полива полученного раствора полимера на нержавеющей сетку, закрепленную на тefлоновой чашке Петри. Сушку пленок проводили в течение 20 ч при температуре 60°C. Толщина получаемых пленок составляла 50 мкм.

Получение композиционной мембраны. Композиционную мембрану получали методом касания пористой подложки поверхности формовочного раствора. Схематично метод нанесения представлен на рис. 1. В данной работе в качестве пористой подложки была выбрана отечественная микрофилтрационная мембрана МФФК-1 с фильтрующим пористым слоем на основе фторопласта Ф42Л на подложке из лавсана (ЗАО «НТЦ Владипор»). Формовочный раствор для нанесения селективного слоя готовили аналогично раствору для получения пленок мембранного матери-

* Справочник химика. Т. 6. Л.: Химия, 1967. С. 479–481.



Рис. 1. Схема нанесения селективного слоя на пористую подложку методом касания.

ала. Для предотвращения затекания полимера в поры подложки пористая подложка была предварительно импрегнирована водой.

Отсутствие дефектов в селективном слое фиксировали методом газопроницаемости. Селективность проницаемости (величина, равная отношению проницаемости быстро проникающего газа к проницаемости медленно проникающего газа) мембраны по выбранной паре газов является мерой наличия/отсутствия дефектов в нанесенном слое полимера, а абсолютная величина проницаемости позволяет оценить его эффективную толщину. Измерение проницаемости мембран по индивидуальным газам (N_2 и CO_2) осуществляли объемным методом при давлениях до 4 бар, подробно описанным в [21].

В работе были исследованы композиционные мембраны со сплошным разделительным слоем на основе ПДМС и ПДецМС. В качестве композиционных ПДМС мембран выбраны существующие коммерческие образцы: Pervap 4060 (Sulzer Chemtech, Швейцария), Pervatech PDMS (Pervatech, Голландия), PolyAn POL_OR_M2 (PolyAn GmbH, Германия) и МДК-3 (ЗАО НТЦ «Владипор»).

Вакуумная первапарация. Первапарационные эксперименты проводили на стандартной лабораторной установке вакуумной первапарации. Детальное описание установки и эксперимента представлено в работе [22].

В данной работе проводили первапарационное разделение бинарной смеси 1 мас% 1-бутанола в воде. Вакуумную первапарацию проводили при температуре $30, 40, 50, 60 \pm 0.5^\circ C$ и скорости подачи исходного раствора 40, 80, 120, 180 и 220 мл·мин⁻¹. Поток пермеата оценивали путем взвешивания образца, собранного за определенный период времени.

Составы исходного раствора и пермеата анализировали методом газовой хроматографии. Газовый хроматограф Кристаллюкс-4000М (ООО НПФ «Мета-хром»), оборудованный детектором по теплопроводности, работал при следующих параметрах: температура испарителя — $230^\circ C$, температура колонки — $180^\circ C$ и температура детектора — $230^\circ C$. Анализы проводили на колонке длиной 1 м, наполненной сорбентом Porapak Q.

Общий поток пермеата J (кг·м⁻²·ч⁻¹) рассчитывали по формуле

$$J = \frac{m}{St}, \quad (1)$$

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

Фактор разделения (β) определяли из соотношения

$$\beta = \frac{c_i^p c_j^f}{c_j^p c_i^f}, \quad (2)$$

где c_i^f и c_j^f — массовые доли компонентов i и j в разделяемой смеси, c_i^p и c_j^p — массовые доли компонентов i и j в пермеате.

Коэффициент проницаемости (P , моль·м·м⁻²·ч·кПа⁻¹) для компонента i рассчитывали согласно уравнению

$$P_i = \frac{J_i l}{P_i^f - P_i^p}, \quad (3)$$

где J_i — мольный поток компонента i (моль·м⁻²·ч⁻¹), P_i^f и P_i^p — давление паров компонента i в исходной смеси и пермеате (кПа) соответственно, l — толщина эффективного (селективного) слоя мембраны (м).

Для определения давления паров пермеата и исходной смеси для расчета коэффициентов активности [формулы (4) и (5)] использовали аппроксимированное четырехпараметрическое уравнение Маргулеса [23]:

$$\lg y_b = (1 - x_b)^2 [A + 2(B - A - D)x_b + Dx_b^2], \quad (4)$$

$$\lg y_w = x_b [B + 2(A - B - D)(1 - x_b) + 3D(1 - x_b)^2], \quad (5)$$

где x_b — мольная доля 1-бутанола в жидкой фазе; y_b — мольная доля 1-бутанола в паровой фазе; y_w — мольная доля воды в паровой фазе; A, B, D — коэффициенты уравнения Маргулеса.

Проницаемость мембраны (P/l , моль·м⁻²·ч·кПа⁻¹) по компоненту i рассчитывали по уравнению

$$P/l_i = \frac{J_i}{(P_i^f - P_i^p)} = \frac{P_i}{l}. \quad (6)$$

Эффективную толщину селективного слоя (l , м) определяли из отношения

$$l = \frac{P}{P/l}, \quad (7)$$

где P — коэффициент проницаемости, полученный для мембранного материала ($\text{моль} \cdot \text{м} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч} \cdot \text{кПа}^{-1}$); P/l — проницаемость композиционной мембраны ($\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч} \cdot \text{кПа}^{-1}$).

Селективность (α) рассчитывали из соотношения коэффициентов проницаемости по компонентам i и j :

$$\alpha = \frac{P_i}{P_j}. \quad (8)$$

Обсуждение результатов

Для первапорационного выделения оксигенатов из водных стоков требуются селективные по органическим веществам мембранные материалы. ПДецМС — мембранный материал, который хорошо зарекомендовал себя для выделения органических паров из газовых сред [19]. Высокая селективность по бутану, обладающему более объемными молекулами по сравнению с метаном или азотом, позволяет предположить, что для задачи выделения 1-бутанола из воды ПДецМС также покажет хорошие разделительные характеристики.

Для того чтобы оценить перспективность ПДецМС в первапорационном выделении 1-бутанола из воды, была получена мембрана толщиной 50 мкм на армирующей сетке из нержавеющей стали. Армирование пленок эластомерных материалов необходимо для получения тонких пленок. Как было показано в работе [19], армирующая сетка не оказывает сильного влияния на транспортные свойства мембраны. Для сравнения была исследована мембрана на основе

ПДМС как наиболее изученного и распространенного материала в гидрофобной первапорации.

ПДМС — более высокопроницаемый материал по сравнению с ПДецМС, что подтверждается превышающим значением потока пермеата через мембрану из этого полимера (табл. 1). Данное явление объясняется большей подвижностью цепи ПДМС ($T_{ст} = -123^\circ\text{C}$) в сравнении с ПДецМС ($T_{ст} = -68^\circ\text{C}$). Тем не менее мембрана на основе ПДецМС характеризуется большей селективностью по бутанолу, что подтверждает вдвое большая величина фактора разделения мембраны на основе ПДецМС по отношению к фактору разделения мембраны на основе ПДМС. Задача очистки водных стоков от 1-бутанола (с учетом необходимости его рекуперации) предполагает высокую селективность процесса, в противном случае концентрация 1-бутанола в пермеате будет невелика при его достаточно большом объеме, что потребует увеличения количества ступеней очистки. Таким образом, высокий фактор разделения позволяет назвать ПДецМС перспективным материалом для создания композиционных первапорационных мембран.

Поскольку для применения в промышленных первапорационных модулях требуются мембраны, обладающие высокой производительностью, в настоящей работе получена композиционная мембрана с селективным слоем на основе ПДецМС на микрофильтрационной подложке МФФК-1. Выбор микрофильтрационной подложки был обусловлен тем фактом, что проницаемость мембранного материала ПДецМС ниже по сравнению с ПДМС. Высокая производительность подложки позволит получить максимальную производительность мембраны по целевому компоненту.

Толщина селективного слоя ПДецМС составила 9 мкм (рис. 2), что подтверждается данными газопроницаемости полученной мембраны [$P/l(\text{CO}_2) = 0.25 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$]. По данным работы [19] коэффициент газопроницаемости для ПДецМС по CO_2 составляет $2.2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{м} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, что

Таблица 1

Первапорационные характеристики пленок на основе полидиметилсилоксана и полидецилметилсилоксана

Материал	Поток BuOH, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$	Поток H ₂ O, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$	Фактор разделения (BuOH/H ₂ O)
ПДМС	0.008	0.020	38
ПДецМС	0.004	0.005	69

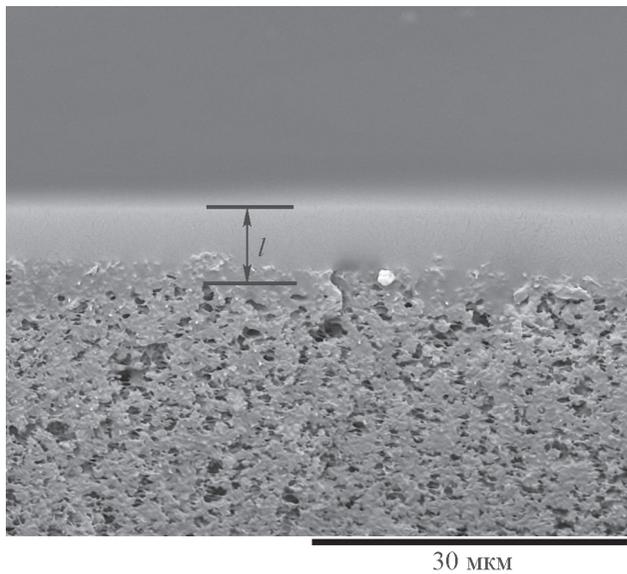


Рис. 2. Поперечный срез мембраны с селективным слоем на основе полидецилметилсилоксана на микрофильтрационной пористой подложке МФФК-1 (Владипор, РФ).

соответствует проницаемости $2.2 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ при толщине мембраны 1 мкм. Эффективная толщина селективного слоя рассчитывалась по формуле (7) и составила 9 мкм (при расчете проницаемости газов через мембрану используется величина объемного потока).

Исследовали разделительные характеристики полученной композиционной мембраны на бинарной смеси 1 мас% 1-бутанола в воде. Для сравнения был исследован ряд коммерчески доступных образцов мембран с селективным слоем на основе силоксановых полимеров (табл. 2).

Исследованные коммерческие мембраны характеризуются достаточно высокими потоками (как общим, так и по целевому компоненту — 1-бутанолу),

при этом обладают невысокими факторами разделения (табл. 2). Если рассматривать такой параметр как селективность, который характеризует разделительные свойства мембраны без учета фактора разделения фазового перехода, то можно отметить, что для всех этих мембран характерны селективности ниже 1 (табл. 3). Фактор разделения фазового перехода определяется термодинамическим равновесием жидкость–пар и пропорционален отношению движущих сил двух компонентов, проходящих через мембрану [15]. Низкое значение селективности свидетельствует о том, что такие мембраны не являются оптимальными для решения задачи выделения 1-бутанола из воды. Однако для мембраны ПДецМС/МФФК-1 характерна наибольшая в изученном ряду селективность разделения (2.8). Высокое значение данной величины свидетельствует о перспективности данного материала для решения поставленной разделительной задачи.

Поток через мембрану ПДецМС/МФФК-1 ниже, чем у изученных коммерческих аналогов. При сравнении проницаемости мембран можно отметить, что по 1-бутанолу для полученной мембраны ПДецМС/МФФК-1 проницаемость в среднем в 2.5 раза ниже, чем у коммерческих образцов. На основе данных о проницаемости мембраны можно сказать, что ПДецМС/МФФК-1 с толщиной селективного слоя 4.5 мкм будет обладать проницаемостью по 1-бутанолу, сопоставимой с коммерческими образцами ($5.2 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}$). Такая толщина селективного слоя типична для силоксановых мембран [9] и может быть легко достигнута при оптимизации методики нанесения. Таким образом, при сохранении в 3 раза большей селективности 1-бутанол/вода мембраны ПДецМС/МФФК-1 будут обладать наибольшей эффективностью в процессе выделения оксигенатов из водных стоков.

Дальнейшей задачей исследования было определение наиболее оптимальных параметров первапо-

Таблица 2

Основные первапорационные характеристики композиционных мембран ($T = 30^\circ\text{C}$, $Q = 120 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$)

Мембрана	Поток общий, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$	Поток BuOH, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$	Фактор разделения (BuOH/H ₂ O)
МДК-3	0.65	0.12	24
Pervap 4060	0.59	0.11	23
PolyAn	1.70	0.14	10
Pervatech BV	0.85	0.10	13
ПДецМС/МФФК-1	0.12	0.05	60

Таблица 3

Сравнение первапорационных характеристик композиционных мембран с селективным слоем на основе силиконовых каучуков при разделении смеси 1 мас% 1-бутанол/вода

Мембрана	Проницаемость 1-бутанола, моль·м ⁻² ·ч ⁻¹ ·кПа ⁻¹	Селективность 1-бутанол/вода	Литературный источник
МДК-3	6.4	0.9	Настоящая работа
Pervap 4060	5.6	0.9	» »
PolyAn	7.5	0.4	» »
Pervatech BV	5.1	0.5	» »
ПДецМС/МФФК-1	2.6	2.8	» »
PolyAn*	2.3	0.4	[23]
Pervatech PDMS*	1.7	0.4	[23]
Pervap 4060*	1.7	0.7	[23]
МДК-3*	2.5	0.6	[23]
Pervatech PDMS	5.5	0.5	[24]
Pervatech PDMS	0.9	0.4	[24]

* Результаты получены в режиме термопервапорации.

рационного разделения. С увеличением температуры исходного раствора поток как 1-бутанола, так и воды возрастает (рис. 3, а). Такое поведение вызвано увеличением коэффициентов диффузии при увеличении температуры разделения. Схожую тенденцию наблюдали в работе [26], авторы которой отметили, что увеличение общего потока с температурой обусловлено повышением подвижности отдельных проникающих молекул, которая возросла в результате увеличения

температуры разделительного процесса, и увеличением подвижности цепи полимера.

Зависимость фактора разделения смеси 1 мас% 1-бутанола в воде от температуры разделительного процесса имеет максимум 61.5 при температуре 40°C. В работе [25] также отмечался максимум зависимости фактора разделения изопропанола от температуры при 60°C. Наличие максимума можно объяснить изменением давления паров компонентов смеси при

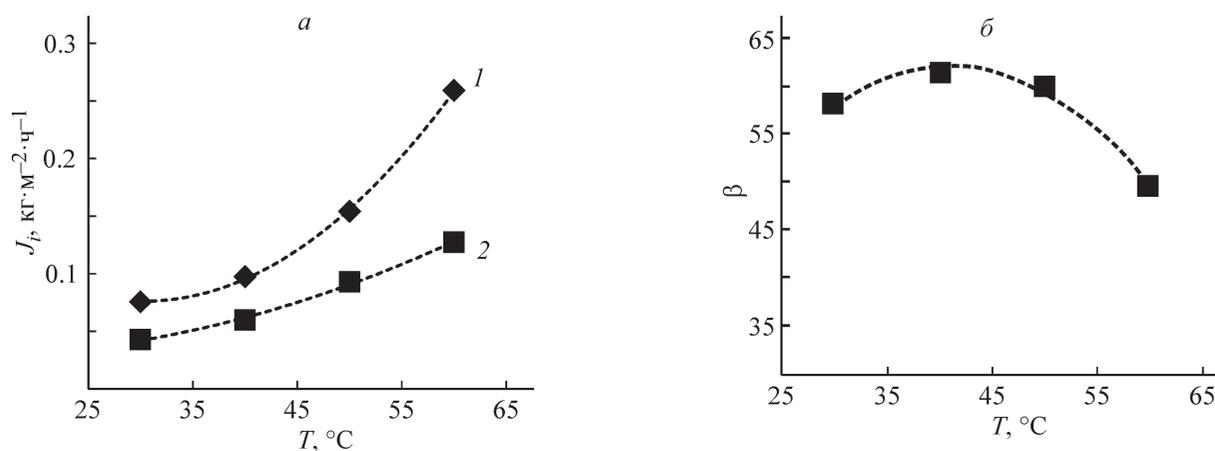


Рис. 3. Зависимость потока i -того компонента (а) (1 — вода, 2 — 1-бутанол) и фактора разделения 1-бутанол/вода (б) от температуры исходного раствора.

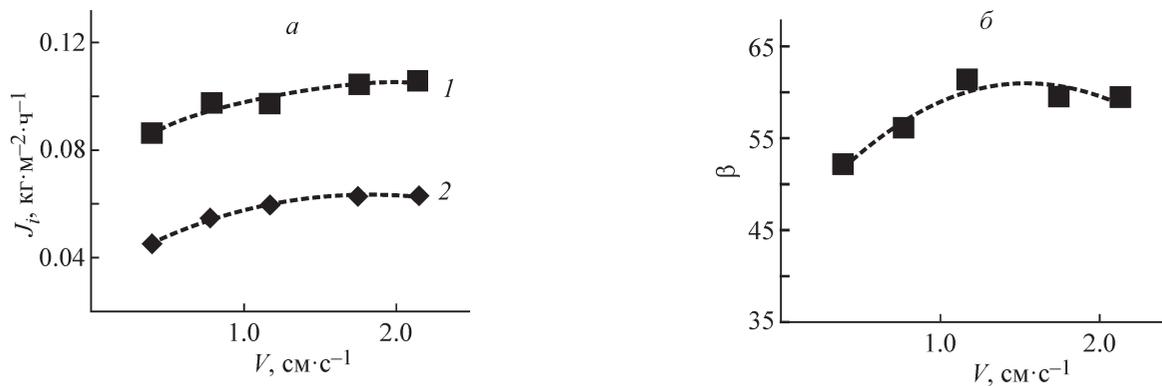


Рис. 4. Зависимость потока i -го компонента (а) (1 — вода, 2 — 1-бутанол) и фактора разделения 1-бутанол/вода (б) от скорости подачи исходного раствора.

увеличении температуры, что сопровождается изменением фактора разделения фазового перехода. Авторы [25] отмечают, что температура максимума зависимости фактора разделения от температуры исходной смеси является оптимумом для проведения разделительного процесса. Таким образом, для мембраны ПДецМС/МФФК-1 оптимальная температура разделения смеси 1-бутанол/вода составляет 40°C . Это положительный результат, поскольку температура ферментационной смеси в процессе получения биобутанола составляет 40°C [27], и для проведения процесса перапарации в оптимальном температурном режиме не требуется дополнительного подведения или отведения тепла.

Другим важным фактором, влияющим на процесс перапарационного выделения органических веществ из разбавленных водных растворов, является концентрационная поляризация. Ее влияние существенно проявляется при использовании мембран с высокими потоками пермеата и селективностью органика–вода [12, 28]. Данное явление можно минимизировать, увеличивая скорость течения разделяемой смеси в мембранном модуле. На рис. 4 представлены зависимости потока и фактора разделения от скорости течения разделяемого раствора 1 мас% 1-бутанола в воде при температуре 40°C .

При увеличении скорости течения практически линейно возрастает поток воды, поток 1-бутанола выходит на плато в области скоростей $1.80 \text{ cm}\cdot\text{с}^{-1}$ (рис. 4, а). В результате (рис. 4, б) значительное увеличение скорости подачи раствора приводит к снижению разделительных характеристик мембраны. Это в свою очередь связано с концентрационной поляризацией в таких режимах течения [2], вызванной образованием примембранного слоя трудно-проникающего компонента. Это подтверждается за-

висимостью фактора разделения 1-бутанол/вода от скорости подачи раствора: на зависимости имеется максимум в области скоростей $1.2 \text{ cm}\cdot\text{с}^{-1}$. Таким образом, разделение бинарной смеси 1-бутанол/вода для мембраны ПДецМС/МФФК-1 будет наиболее эффективным при скорости подачи исходного раствора $1.2 \text{ cm}\cdot\text{с}^{-1}$.

Выводы

Полимерный материал полидецилметилсилоксан (ПДецМС) был исследован в процессе перапарационного выделения оксигенатов из водных сред. На примере системы 1-бутанол/вода показано, что данный материал характеризуется высоким фактором разделения для изучаемой смеси (69). Получена композиционная перапарационная мембрана с селективным слоем полидецилметилсилоксана на отечественной микрофилтратационной подложке МФФК-1. Данная мембрана характеризуется высоким фактором разделения, величина которого в 3 раза выше, чем у коммерчески доступных перапарационных мембран. Такой эффект наблюдается благодаря большей селективности мембраны (2.8). Показано, что при толщине селективного слоя около 4.5 мкм можно достичь проницаемости мембраны ПДецМС/МФФК-1, сопоставимой с проницаемостью по 1-бутанолу коммерческих композиционных мембран ($5.2 \text{ моль}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{кПа}^{-1}$). Таким образом, мембрана продемонстрировала наибольшую эффективность выделения 1-бутанола из воды по сравнению с лучшими коммерческими мембранами на основе полисилоксанов. Также для мембраны ПДецМС/МФФК-1 был определен оптимальный режим проведения процесса перапарационного выделения 1-бутанола из водного раствора: скорость подачи разделяемой смеси — $1.2 \text{ cm}\cdot\text{с}^{-1}$, температура разделения — 40°C .

Благодарности

Исследование выполнено за счет средств Российского научного фонда (проект № 17-79-20296). Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования ИНХС РАН за предоставленное оборудование.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Грушевенко Евгения Александровна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6643-3736>

Подтынников Иван Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6645-2531>

Борисов Илья Леонидович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0406-6280>

Список литературы

- [1] Ирдисова С. Ф. Очистка сточных вод производства сложных эфиров. Иваново, 2009. 151 с.
- [2] Srinivasan K., Palanivelu K., Gopalakrishnan A. N. Recovery of 1-butanol from a model pharmaceutical aqueous waste by pervaporation // *Chem. Eng. Sci.* 2007. V. 62. N 11. P. 2905–2914. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.02.028>
- [3] Поруцкий Г. В. Биохимическая очистка сточных вод органических производств / М.: Химия, 1975. С. 25–38.
- [4] Tijmensen M. J., Faai A. P., Hamelinck C. N., van Hardeveld M. R. Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification // *Biomass Bioenergy*. 2002. V.23. N 2. P. 129–152. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00037-5](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00037-5)
- [5] Oudshoorn A., van der Wielen L. A. M., Straathof A. J. J. Assessment of options for selective 1-butanol recovery from aqueous solution // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. P. 7325–7336. <https://doi.org/10.1021/ie900537w>
- [6] Vane L. M. A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes // *J. Chem. Tech. Biotech.* 2005. V. 80. N 6. P. 603–629. <https://doi.org/10.1002/jctb.1265>
- [7] Shao P., Huang R. Y. M. Polymeric membrane pervaporation // *J. Membr. Sci.* 2007. V. 287. N 2. P. 162–179. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.10.043>
- [8] Liu G., Wei W., Jin W. Pervaporation membranes for biobutanol production // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2013. V. 2. N 4. P. 546–560. <https://doi.org/10.1021/sc400372d>
- [9] Rozicka A., Niemistö J., Keiski R.L., Kujawski W. Apparent and intrinsic properties of commercial PDMS based membranes in pervaporative removal of acetone, butanol and ethanol from binary aqueous mixtures // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 453. P. 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.065>
- [10] Fadeev A. G., Selinskaya Y. A., Kelley S. S., Meagher M. M., Litvinova E. G., Khotimsky V. S., Volkov V. V. Extraction of butanol from aqueous solutions by pervaporation through poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) // *J. Membr. Sci.* 2001. V. 186. P. 205–217. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00683-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00683-9)
- [11] Claes S., Vandezande P., Mullens S., De Sitter K., Peeters R., Van Bael M. K. Preparation and benchmarking of thin film supported PTMSP-silica pervaporation membranes // *J. Membr. Sci.* 2012. V. 389. P. 265–271. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.10.035>
- [12] Borisov I. L., Kujawska A., Knozowska K., Volkov V. V., Kujawski W. Influence of feed flow rate, temperature and feed concentration on concentration polarization effects during separation of water-methyl acetate solutions with high permeable hydrophobic pervaporation PDMS membrane // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 564. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.001>
- [13] Голубев Г. С., Борисов И. Л., Волков В. В. Оценка эффективности промышленных и лабораторных мембран для выделения биоэтанола из ферментационных смесей методом термопервапорации // *ЖПХ*. 2018. Т. 91. № 8. С. 1198–1205. <https://doi.org/10.1134/S0044461818080133> [Golubev G. S., Borisov I. L., Volkov V. V. Performance of commercial and laboratory membranes for recovering bioethanol from fermentation broth by thermopervaporation // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 8. P. 1375–1381. <https://doi.org/10.1134/S1070427218080177>].
- [14] Шалыгин М. Г., Козлова А. А., Нетрусов А. И., Тепляков В. В. Парофазное мембранное концентрирование биоэтанола и биобутанола с применением гидрофобных мембран на основе стеклообразных полимеров // *Мембраны и мембран. технологии*. 2016. Т. 6. № 3. С. 313–324. <https://doi.org/10.1134/S221811721603010X> [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 // *Petrol. Chem.* 2016. V. 56. N 10. P. 977–986. <https://doi.org/10.1134/S0965544116100108>].
- [15] Тепляков В. В., Шалыгин М. Г., Козлова А. А., Чистяков А. В., Цодиков М. В., Нетрусов А. И. Мембранные технологии в биопереработке лигноцеллюлозы в компоненты моторных топлив // *Мембраны и мембран. технологии*. 2017.

- Т. 7. № 4. С. 228–246. <https://doi.org/10.1134/S2218117217040083> [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 // Petrol. Chem. 2017. V. 57. N 9. P. 747–762. <https://doi.org/10.1134/S0965544117090080>].
- [16] Тепляков В. В., Шалыгин М. Г., Козлова А. А., Нетрусов А. И. Композиционные мембраны с селективным слоем из поливинилтриметилсилана для разделения водно-спиртовых смесей // Мембраны и мембран. технологии. 2018. Т. 8. № 5. С. 343–352. <https://doi.org/10.1134/S2218117218050085> [Teplyakov V. V., Shalygin M. G., Kozlova A. A., Netrusov A. I. Composite membranes with a polyvinyltrimethylsilane skin layer for separation of water–alcohol mixtures // Petrol. Chem. 2018. V. 58. N 11. P. 949–957. <https://doi.org/10.1134/S0965544118110075>].
- [17] Volkov A. V., Novitsky E. G., Borisov I. L., Vasilevsky V. P., Volkov V. V. Porous condenser for thermally driven membrane processes: Gravity-independent operation // Sep. Pur. Techn. 2016. V. 171. P. 191–196. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.07.038>
- [18] Волков А. В., Волков В. В., Хотимский В. С. Мембраны на основе поли-1-триметилсиллил-1-пропина для разделения жидкостей // Высокомолекуляр. соединения. 2009. Т. 51. № 11. С. 2113–2128 [Volkov A. V., Volkov V. V., Khotimskii V. S. Membranes based on poly [(1-trimethylsilyl)-1-propyne] for liquid-liquid separation // Polym. Sci. Ser. A. 2009. V. 51. N 11–12. P. 1367–1382. <https://doi.org/10.1134/S0965545X09110212>].
- [19] Grushevenko E. A., Borisov I. L., Bakhtin D. S., Bondarenko G. N., Levin I. S., Volkov A. V. Silicone rubbers with alkyl side groups for C₃₊ hydrocarbon separation // React. Funct. Polym. 2019. V. 134. P. 156–165. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.11.013>
- [20] Грушевенко Е. А., Борисов И. Л., Бахтин Д. С., Легков С. А., Бондаренко Г. Н., Волков А. В. Мембранный материал на основе октил-замещенного полиметилсилоксана для разделения углеводородов C₃/C₁ // Мембраны и мембран. технологии. 2017. Т. 7. № 2. С. 117–124. <https://doi.org/10.1134/S221811721702002X> [Grushevenko E. A., Borisov I. L., Bakhtin D. S., Legkov S. A., Bondarenko G. N., Volkov A. V. Membrane material based on octyl-substituted polymethylsiloxane for separation of C₃/C₁ hydrocarbons // Petrol. Chem. 2017. V. 57. N 4. P. 334–340. <https://doi.org/10.1134/S0965544117040028>].
- [21] Дибров Г. А., Новицкий Э. Г., Василевский В. П., Волков В. В. Холодное вальцевание для направленного сужения диаметров пор и распределения пор по диаметрам промышленной микрофильтрационной мембраны на основе фторопласта // Мембраны и мембран. технологии. 2014. Т. 4. № 1. С. 60–65. <https://doi.org/10.1134/S2218117214010040> [Dibrov G. A., Novitsky E. G., Vasilevsky V. P., Volkov V. V. Cold rolling for controllable narrowing of pore size and pore size distribution of commercial fluoroplastic microfiltration membrane // Petrol. Chem. 2014. V. 54. N 7. P. 568–572. <https://doi.org/10.1134/S0965544114070056>].
- [22] Борисов И. Л., Грушевенко Е. А., Подтынников И. А., Бахтин Д. С., Бондаренко Г. Н. Новый мембранный материал на основе полибутадиена и полидиметилсилоксана для газоразделения и гидрофобной первапорации // Мембраны и мембран. технологии. 2018. Т. 8. № 6. С. 388–398. <https://doi.org/10.1134/S2218117218060044> [Borisov I. L., Grushevenko E. A., Podtynnikov I. A., Bakhtin D. S., Bondarenko G. N. Novel pervaporation technique using permeate vapor adsorption for removal of chlorinated organics from aqueous media // Petrol. Chem. 2018. V. 58. N 13. P. 1113–1122. <https://doi.org/10.1134/S0965544118060038>].
- [23] Borisov I. L., Golubev G. S., Vasilevsky V. P., Volkov A. V., Volkov V. V. Novel hybrid process for bio-butanol recovery: Thermopervaporation with porous condenser assisted by phase separation // J. Membr. Sci. 2017. V. 523. P. 291–300. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.10.009>
- [24] Kujawska A., Knozowska K., Kujawa J., Kujawski W. Influence of downstream pressure on pervaporation properties of PDMS and POMS based membranes // Sep. Pur. Techn. 2016. V. 159. P. 68–80. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.12.057>
- [25] Голубев Г. С., Борисов И. Л., Волков В. В. Термопервапорационное выделение изопропанола и бутанола из водных сред с применением мембран на основе гидрофобных полисилоксанов // Мембраны и мембран. технологии. 2018. Т. 8. № 5. P. 370–378. DOI: 10.1134/S2218117218050024 [Golubev G. S., Borisov I. L., Volkov V. V. Thermopervaporative removal of isopropanol and butanol from aqueous media using membranes based on hydrophobic polysiloxanes // Petrol. Chem. 2018. V. 58. N 11. P. 975–982. <https://doi.org/10.1134/S0965544118110014>].
- [26] Qi R., Zhao C., Li J., Wang Y., Zhu S. Removal of thiophenes from n-octane/thiophene mixtures by pervaporation // J. Membr. Sci. 2006. V. 269. P. 94–100. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.06.022
- [27] Qureshi N., Blaschek H. P. Recovery of butanol from fermentation broth by gas stripping // Renewable Energy. 2001. V. 22. N 4. P. 557–564. [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(00\)00108-7](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(00)00108-7)
- [28] Raghunath B., Hwang S. T. Effect of boundary layer mass transfer resistance in the pervaporation of dilute organics // J. Membr. Sci. 1992. V. 65. N 1–2. P. 147–161. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)87061-2](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)87061-2)