

УДК 541.64:533.15:546.264=31

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ГАЗОВ, СОДЕРЖАЩИХ CO₂

© 2021 г. А. Ю. Алентьев^{а,*}, В. Е. Рыжих^а, Н. А. Белов^а

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

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

Поступила в редакцию 15.03.2021 г.

После доработки 13.04.2021 г.

Принята к публикации 17.05.2021 г.

В последние десятилетия необходимость выделения диоксида углерода из промышленных газовых потоков, его хранения и утилизации обоснована, как правило, экологическими проблемами. Однако выделение CO₂ из промышленных смесей газов является самостоятельной важной проблемой химической технологии. Обзор посвящен рассмотрению и анализу полимерных материалов для мембранного разделения смесей, содержащих CO₂, которые представляют интерес для очистки природного и биогаза, дымовых газов и очистки водорода из продуктов конверсии метана и водяного газа. В этой связи актуальными для мембранного разделения являются пары газов CO₂/CH₄, CO₂/N₂ и CO₂/H₂. Перспективные полимерные материалы должны обладать выгодным сочетанием проницаемости CO₂ и селективности по интересующей паре газов, т.е. должны располагаться вблизи верхней границы диаграммы Робсона или превосходить ее. Для разделения первых двух пар газов хорошие газоразделительные параметры имеют жесткоцепные высокопроницаемые стеклообразные полимеры различных классов (полимеры с внутренней микропористостью, полиимиды, полинорборнены, полибензоксазолы и т.д.). Для разделения пары CO₂/N₂ наиболее выгодные свойства показывают полимеры, имеющие функциональные группы, способные к специфическим взаимодействиям с диоксидом углерода (алифатические простые полиэфиры и полиамиды с их олигомерными фрагментами, полинорборнены с группами Si–O–C, Si–O–Si, полимеры с ионогенными группами и т.д.). Для очистки водорода от диоксида углерода при высоких температурах перспективны термостойкие барьерные полимеры на основе полибензимидазолов.

DOI: 10.31857/S2308114721020011

В многочисленных работах и обзорах последних 20 лет [1–5] необходимость выделения CO₂ из промышленных газовых потоков обосновывается экологической проблемой глобального потепления вследствие увеличения концентрации CO₂ как парникового газа в атмосфере. И хотя, несомненно, есть свидетельства роста среднегодовой температуры на планете, рост концентрации CO₂ в атмосфере может быть как следствием, так и причиной климатических изменений. Тем не менее, вне всякой связи с экологической проблемой выделение CO₂ из промышленных смесей газов, содержащих CO₂, является важнейшей проблемой химической технологии. Диоксид углерода используется не только в пищевой промышленности, но и в химической для производства соды и других карбонатов, в металлургии; также он применяется в качестве сверхкритического растворителя [6], мономера для синтетических полимеров [7], “сухого льда”, пропеллента и т.д. [8].

Основные промышленные источники CO₂ – дымовые газы и газовые потоки, получаемые в процессах обогащения природного газа или биогаза (табл. 1). При современных тенденциях перехода на водородную энергетику основным источником водорода является синтез-газ из природного газа, или из угля. Монооксид углерода по реакции водяного газа также переводят в смесь водорода и CO₂, поэтому получаемый из синтез-газа водород обязательно содержит значительное количество CO₂ (табл. 1). Традиционный способ выделения диоксида углерода из промышленных газовых потоков – абсорбционный (аминная очистка) [1, 5], сопровождающийся дополнительным этапом регенерации абсорбента. Применение абсорбционных методов с использованием мембранных контакторов менее энергозатратно [9–12], однако также включает этап регенерации абсорбента. Реже применяют столь же энергоемкие криогенный или адсорбционный методы. В связи с этим переход на безреагентные и энер-

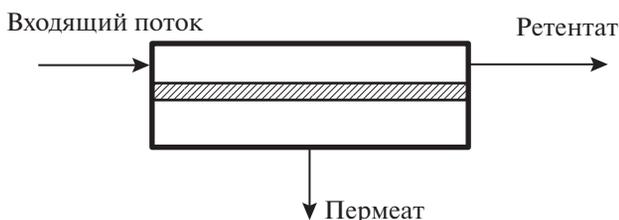
Таблица 1. Содержание основных компонентов в промышленных смесях газов, содержащих CO₂, и мембраны, применяемые для их разделения

Разделяемая смесь	Пара газов	Содержание основных компонентов	CO ₂ в пермеате или ретентате	Мембраны, применяемые в промышленности
Природный газ	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ : 20–40%	Пермеат	Ацетат целлюлозы (NATCO, UOP Honeywell, Grace); Полиимид (AirLiquide); Полисульфон (AirProducts); Перфторполимеры (MTR)
Биогаз		CH ₄ : 60–80%		
Дымовые газы	CO ₂ /N ₂	CO ₂ : 30–40%	Пермеат	Пилотные установки: Полиимиды; FSC; PEEKWC
Продукты реакции водяного газа		CH ₄ : 45–70%		
		N ₂ : 5–15%		
Продукты реакции водяного газа	CO ₂ /H ₂	CO ₂ : 8–15%	Пермеат или ретентат*	Пилотные: Pd-мембраны для выделения H ₂
		N ₂ : 60–70%		
		H ₂ O: 15–25%		
		CO ₂ : 40–45%		
		H ₂ : 50–60%		

*Зависит от природы материала, механизма проницаемости, обусловленной диффузией или растворимостью. FSC – мембраны с фиксированным носителем (fixed-site carrier); PEEKWC – полиэфирэфиркетон с кардовой группировкой.

госберегающие модульные мембранные технологии при разделении таких смесей газов весьма перспективны.

Мембранные технологии являются разделением в потоке. Входящий (сырьевой) поток разделяется на поток, проходящий через мембрану (пермеат), обогащенный быстропроникающим компонентом, и поток над мембраной (ретентат), обогащенный медленнопроникающим компонентом.



Как правило, процессы мембранного газоразделения реализуются с использованием полимерных мембран с тонким (от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров) непористым селективным слоем [13–15]. Массоперенос в таких мембранах осуществляется по механизму растворение–диффузия. Стационарный поток газа через мембрану прямо пропорционален перепаду давления и обратно пропорционален толщине мембраны:

$$J = P \Delta p / l, \quad (1)$$

где Δp – перепад давления на мембране, l – толщина мембраны (селективного слоя), P – коэффициент проницаемости газа материала селективного слоя мембраны. В литературных источниках P обычно приводится во внесистемных единицах Баррер (1 Баррер = 10^{-10} см³(н.у.) см/см² с (см рт. ст.)). Для харак-

теристики мембран с неизвестной толщиной селективного слоя используют величину проницаемости P/l в единицах GPU (1 GPU = 10^{-6} см³(н.у.)/(см² с (см рт. ст.))).

Величина P определяется коэффициентами диффузии D и растворимости S газа в материале

$$P = DS \quad (2)$$

В литературе по мембранной тематике, как правило, D выражается в см²/с, а S – в см³(н.у.)/(см³ см рт. ст. либо в см³(н.у.)/(см³ атм.

Фактором, характеризующим эффективность газоразделительного процесса, является селективность разделения газов i и j :

$$\alpha_{ij} = P_i / P_j \quad (3)$$

С учетом выражения (2) селективность α_{ij} является произведением селективности диффузии $\alpha_{ij}^D = D_i / D_j$ на селективность растворимости $\alpha_{ij}^S = S_i / S_j$.

Величины P , D и S , селективности проницаемости, диффузии и растворимости считаются параметрами системы полимер–газ при постоянной температуре и небольших перепадах давления [13–15]. Чем больше P для быстропроникающего компонента i и больше селективность разделения для конкретной пары газов α_{ij} , тем выгоднее данный полимер применять в качестве мембранного материала. Однако с увеличением проницаемости в целом селективность падает. В связи с этим эффективность полимера для разделения той или иной пары газов определяется положением на соответствующих диаграммах проницаемость–селективность (диаграммах Робсона) по отношению к так называемым верхним границам распределения [16–20]. В промышленных смесях газов CO₂ является, как правило, быстропрони-

Таблица 2. Эффективные кинетические диаметры и эффективные параметры Леннарда-Джонса по работе [21]

Газ	$d_{эф}, \text{Å}$	$(\epsilon/k)_{эф}, \text{K}$
H ₂	2.14	62.2
N ₂	3.04	83.0
CO ₂	3.02	213.4
CH ₄	3.18	154.7

кающим компонентом, поэтому считается, что для обеспечения эффективного потока CO₂ через мембрану величина $P(\text{CO}_2)$ в современных мембранных полимерных материалах должна быть не менее 100 Баррер, а для мембран 100 GPU [3, 5].

Для промышленных смесей газов, содержащих CO₂, можно выделить основные пары газов, перспективных для мембранного газоразделения: CO₂/CH₄, CO₂/N₂, и CO₂/H₂. В каждом из трех случаев необходимо применять различные полимерные материалы, селективность которых определяется разными соображениями.

Коэффициент диффузии газа в полимерном материале по известным из литературы линейным корреляциям зависит от квадрата эффективного кинетического диаметра d [21]:

$$\lg D = K_1 - K_2 d^2 \quad (4)$$

Коэффициент растворимости зависит от параметра Леннарда-Джонса для газов ϵ/k [21]:

$$\lg S = K_3 + K_4(\epsilon/k) \quad (5)$$

Эффективные кинетические диаметры и эффективные параметры Леннарда-Джонса для указанных выше газов представлены в табл. 2.

Поскольку для пары газов CO₂/CH₄, диаметр CH₄ существенно выше, коэффициент диффузии CO₂ больше, чем CH₄. Из сравнения данных по параметрам Леннарда-Джонса видно, что и коэффициент растворимости CO₂ больше, чем CH₄. Следовательно, и проницаемость CO₂ значительно превышает таковую для CH₄, а селективность разделения пары газов CO₂/CH₄ определяется селективностью и диффузии, и растворимости. С точки зрения мембранных процессов пермеат должен обогащаться CO₂, а CH₄ должен концентрироваться в ретентате. Данный процесс наиболее удобный по технологическому оформлению. Естественно, что это и наиболее удобная для мембранного разделения пара газов, и с 80-х годов XX века стали применяться мембраны на основе ацетата целлюлозы (Seraflex) для выделения CO₂ из природного газа, несмотря на то, что величина $P(\text{CO}_2)$ для ацетата целлюлозы не превышает 6 Баррер [22]. Дешевизна полимера в

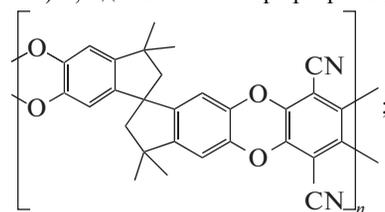
данном случае была решающим аргументом. Природный газ, как правило, содержит 20–40% CO₂ (табл. 1), однако в некоторых случаях – вплоть до 70% [23]. Высокое содержание CO₂, конечно, требует многоступенчатого разделения смеси, что не способствует удешевлению процесса. В биогазе также содержится 30–40% CO₂, поэтому для его выделения используют те же мембранные материалы, что и при очистке природного газа (табл. 1). Азот, как и метан, накапливается в ретентате, однако разделение N₂/CH₄ является нетривиальной задачей в связи с низкой селективностью полимерных материалов в отношении данной пары газов. Тем не менее, примесь азота (до 15%) не мешает использовать выделенный метан для сжигания [24]. Следовательно, для пары газов CO₂/CH₄ поиск новых мембранных материалов определенно связан с материалами с повышенной проницаемостью по CO₂ и относительно высокой селективностью разделения CO₂/CH₄. Некоторые примеры таких материалов представлены в табл. 3. Применение сверхвысокопроницаемых стеклообразных полиацетиленов (ПТМСП), высокопроницаемых полиимидов, или высокоэластических полимеров (ПДМС) для разделения этой пары газов невыгодно, поскольку высокая проницаемость CO₂ [25–27], сопровождается низкой селективностью диффузии CO₂/CH₄ (табл. 3). Для разделения данной пары газов перспективно применение перфторированных [17, 28–30] и поверхностно фторированных [31, 32] аморфных полимеров, которые также привлекательны в связи с тем, что селективность N₂/CH₄ для них выше 1.5–2.0. Однако их использование крайне ограничено вследствие узкого ассортимента и высокой стоимости. Верхние границы на диаграмме Робсона (рис. 1) для этой пары газов определяют, как правило, жесткоцепные высокопроницаемые стеклообразные полимеры [33] из групп лестничных полимеров с внутренней микропористостью (PIM) [5, 17, 19, 34–39] и термически преобразованных (TR) полимеров [5, 17, 20, 34, 40, 41]. Для ряда лестничных полимеров наблюдается достаточно высокая селективность диффузии (табл. 3) [42], что при повышенной растворимости CO₂ приводит и к высокой селективности разделения. Преимущества и недостатки указанных полимеров будут обсуждаться ниже.

Для пары газов CO₂/N₂, основной при разделении дымовых газов (табл. 1), кинетические диаметры газов практически одинаковы (табл. 2), поэтому селективность диффузии невелика и мало отличается от единицы [43]. Поскольку параметр Леннарда-Джонса у CO₂ существенно больше, чем у N₂, селективность разделения этой пары газов в основном определяется селективностью растворимости. Следовательно, для данной пары газов

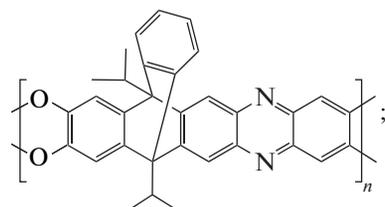
Таблица 3. Примеры полимеров различных классов для разделения пар газов CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , CO_2/H_2 ; их температуры стеклования и газоразделительные характеристики (пояснения в тексте)

Полимер	$T_g, ^\circ\text{C}$	$P(\text{CO}_2)$, Баррер	α			$D(\text{CO}_2) \times 10^8$, cm^2/c	α^D CO_2/CH_4	Литература
			CO_2/CH_4	CO_2/N_2	CO_2/H_2			
ПДМС	-120	3250	3.4/17	12/24	5/25	1100	0.9/2.1	25
ПТМСП	>280	27000	1.8/7.5	4.1/11	1.8/52	3300	0.9/1.2	26
6FDA-рTMPD	420	678	20/30	18/41	1.2/15	21	5/16	27
AF2400	250	2600	6/18	4.7/26	1.1/24	580	2.1/2.9	28
PIM-1	>350	4970	12/14	18/21	2.9/29	81	2.8/8.1	36
TPIM-1	>350	1550	31/22	29/31	0.6/20	24	8.4/15	37
PIM-EA-TB	>350	7140	10/12	14/18	0.9/33	87	2.4/7.8	38
SBF-PIM	>350	13900	13/9.6	18/14	2.2/41	180	4.3/5.3	39
TR	>450	1624–5569	22–46/14–22	13–26/20–30	0.91–1.5/20–30	165–260	7.0–16/4.4–5.6	40, 41
PEBAH 1074	-40	111	11/60	–	–	93.8	1.1/7.5	44
PEBAH 1657	-40	106	20/61	77/78	12.5/8.1	61	1.9/9.4	45
PEBAH 2533	-65	204	8.1/48	26/62	5.0/10	167	1.4/5.5	46

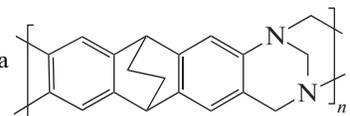
Примечание. ПТМСП – политриметилсилпропин; ПДМС – полидиметилсилоксан; 6FDA – 4,4'-(гексафторизопропилиден)дифталевый ангидрид; рTMPD – 2,3,5,6-тетраметилфенилендиамин; AF2400 – поли[4,5-дифтор-2,2-бис-(трифторметил)-1,3-диоксол-со-тетрафторэтилен]; PIM-1 – полимер с внутренней микропористостью (полибензодиоксан)



TPIM-1 – триптиценовый полимер с внутренней микропористостью



PIM-EA-TB – PIM-подобный полимер с основанием Трегера



SBF – спиро-бис-флуорен; TR – термопреобразованные полимеры; PEBAH 1074 – блок-сополимер полиэфир–полиамид (45% – полиамид 12.55% – полиэтиленоксид); PEBAH 1657 – блок-сополимер полиэфир–полиамид (40% – полиамид нейлон-6, 60% – полиэтиленгликоль); PEBAH 2533 – блок-сополимер полиэфир–полиамид (12% – полиамид 12.84% – политетраметиленоксид).

поиск новых мембранных материалов связан с материалами с повышенной растворимостью CO_2 и проницаемостью, а также с повышенной селективностью разделения. С точки зрения мембранных процессов, пермеат должен обогащаться CO_2 , а N_2 концентрироваться в ретентате, что также достаточно удобно для мембранной технологии. В то же время дымовые газы перед применением мембранного разделения необходимо охлаждать, к тому же они обогащены парами воды и окислами серы или азота, что требует дополнительной очистки. В связи с этим необходимость применения дополнительных стадий сдерживает применение мембранного газоразделения для пары газов CO_2/N_2 – на сегодняшний день существуют только пилотные установки. С точки зре-

ния диаграммы Робсона (рис. 2) верхние границы для пары газов CO_2/N_2 весьма условны, поскольку облако точек практически вытянуто вдоль оси проницаемости. Впрочем, верхние границы также определяются теми же группами полимеров, что и в случае пары CO_2/CH_4 , т.е. PIM-полимерами [19, 20, 34]. Тем не менее, именно для пары газов CO_2/N_2 в последние годы исследуют материалы с повышенной растворимостью CO_2 на основе блок-сополимеров полиамидов с полиэтиленоксидом (типа PEBAH [44–46]), которые также определяют верхнюю границу для пары газов CO_2/N_2 (табл. 3), или других сополимеров и сеток, содержащих алифатические полиэфирные блоки. Среди изучаемых материалов фигурируют полиноборнены с алифатическими эфирными

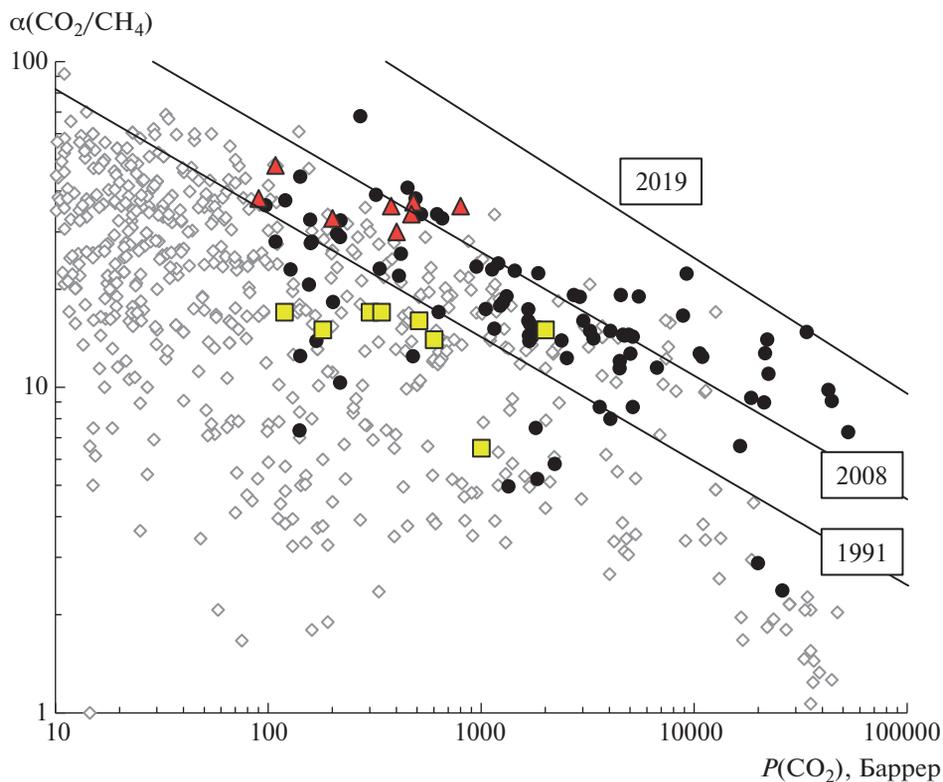


Рис. 1. Фрагмент диаграммы Робсона для пары газов CO_2/CH_4 с верхними границами 1991 [16] и 2008 [17] гг. Также на диаграмме указана граница 2019 г. из работы [19]. Ромбы – массив полимеров из Базы данных ИНХС РАН [22]; круги – данные из табл. 4; квадраты – данные из табл. 5; треугольники – данные из табл. 6. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

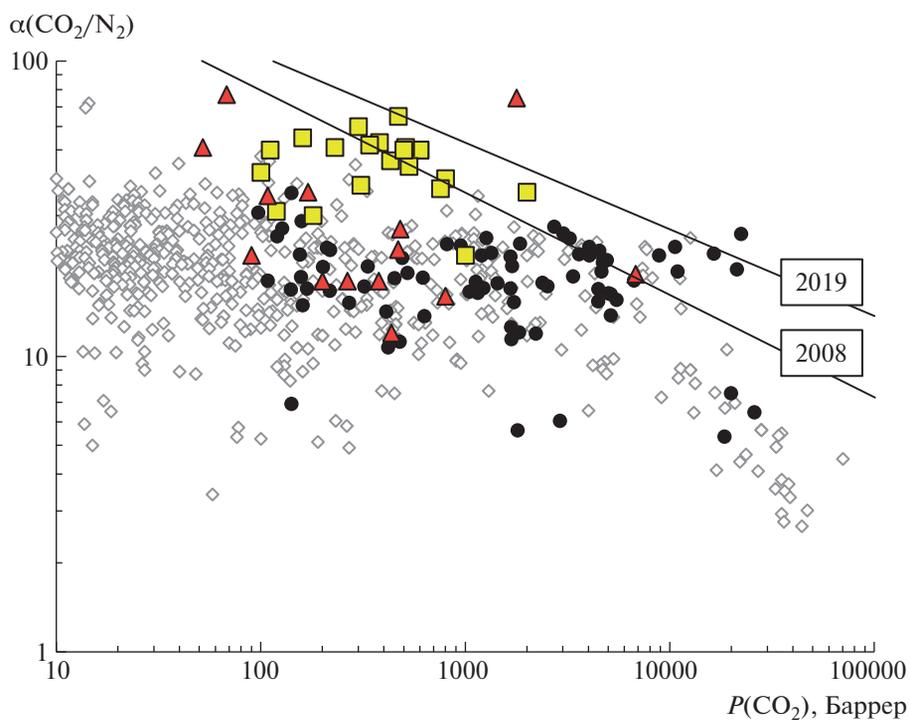


Рис. 2. Фрагмент диаграммы Робсона для пары газов CO_2/N_2 с верхней границей 2008 [17] г. Также на диаграмме указана граница 2019 г. из работы [19]. Ромбы – массив полимеров из Базы данных ИНХС РАН [22]; круги – данные из табл. 4; квадраты – данные из табл. 5; треугольники – данные из табл. 6.

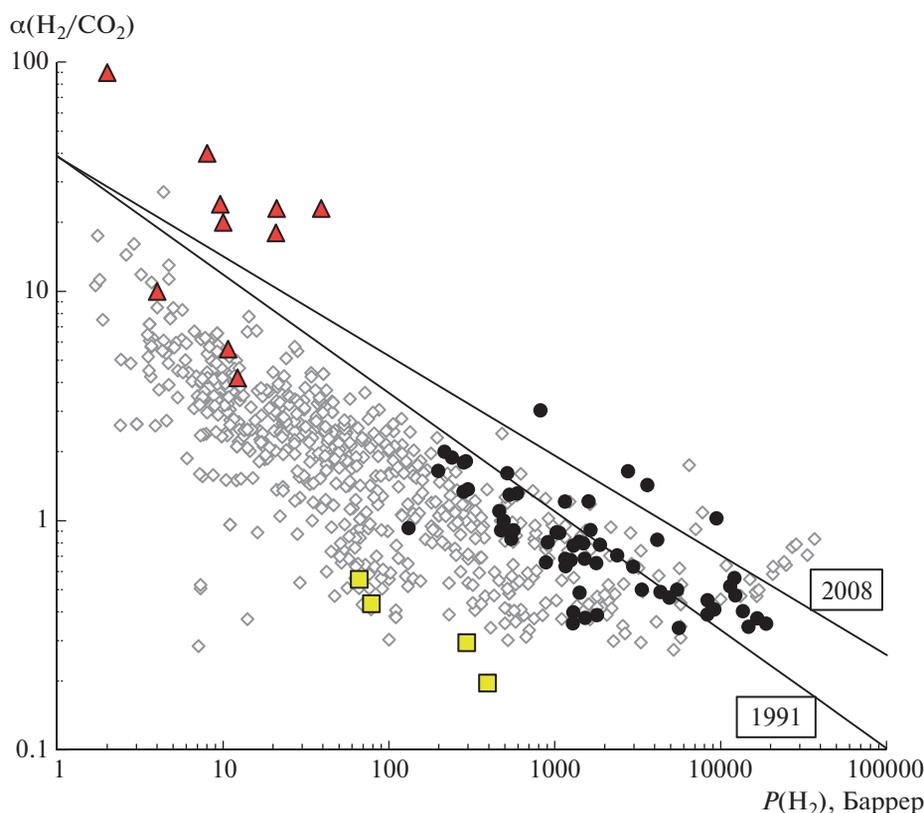


Рис. 3. Диаграмма Робсона для пары газов H_2/CO_2 с верхними границами 1991 [16] и 2008 [17] гг. Ромбы — массив полимеров из Базы данных ИХС РАН [22]; круги — данные из табл. 4; квадраты — данные из табл. 5; треугольники — данные из табл. 7.

боковыми группами, также ведется разработка мембран с активным транспортом CO_2 . Преимущества и недостатки этих материалов также будут обсуждаться ниже.

Наиболее сложной для мембранного разделения является пара газов H_2/CO_2 (или CO_2/H_2), однако и наиболее важной, поскольку в современных технологиях стоит задача перехода на водородную энергетику, а получаемый из синтез-газа водород обязательно содержит большое количество CO_2 (табл. 1). Несмотря на то, что диаметр молекулы H_2 мал по сравнению с CO_2 (табл. 2) и коэффициент диффузии H_2 существенно выше, чем у CO_2 , растворимость H_2 в полимерах настолько мала по сравнению с растворимостью CO_2 , что величины коэффициентов проницаемости H_2 и CO_2 для многих полимеров сравнимы: для большинства полимеров селективность H_2/CO_2 не превышает 2–4, а диаграмма Робсона проходит через линию инверсии селективности $\alpha = 1$ (рис. 3). Это означает, что существует много полимеров, для которых проницаемость CO_2 выше, чем для водорода, такие, как высокоэластические полимеры, высокопроницаемые стеклообразные полимеры, например, полиацетилены,

полинонборнены, лестничные РИМ-полимеры (табл. 3). Для таких полимеров основной компонент смеси водород оказывается в ретенате, а в пермеате накапливается CO_2 , что выгодно с точки зрения технологического процесса. Повышение проницаемости CO_2 по сравнению с водородом, как и в случае пары газов CO_2/N_2 , может быть реализовано и с помощью применения сополимеров на основе алифатических эфиров или в мембранах с активным транспортом CO_2 . Именно поэтому в работах зачастую рассматривают пары газов CO_2/N_2 и CO_2/H_2 совместно, а для пары газов CO_2/H_2 также сформирована диаграмма проницаемость–селективность (рис. 4), для которой проведена особая верхняя граница [13, 47]. Тем не менее, для большинства стеклообразных полимеров селективность H_2/CO_2 больше единицы, и для этих материалов основной компонент смеси, водород, оказывается в пермеате, что с точки зрения технологического оформления процесса невыгодно. Тем не менее, для низкопроницаемых термостойких полимеров, например для полибензимидазола [48], с повышением температуры может наблюдаться увеличение селективности

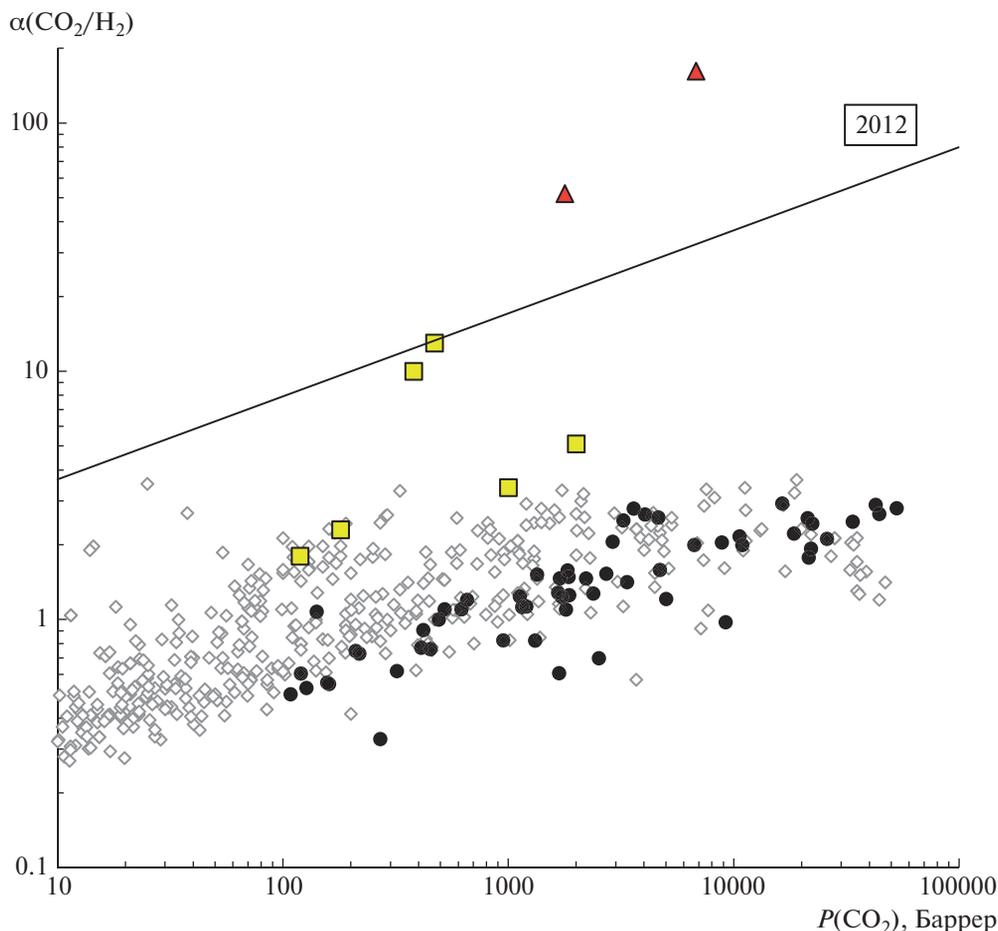


Рис. 4. Фрагмент диаграммы Робсона для пары газов CO_2/H_2 . Верхняя граница 2012 г. из работы [47]. Ромбы — массив полимеров из Базы данных ИХС РАН [22]; круги — данные из табл. 4; квадраты — данные из табл. 5; треугольники — данные из табл. 6.

H_2/CO_2 при резком росте проницаемости водорода.

При анализе перспективности полимеров и полимерных мембран для разделения смесей газов, содержащих CO_2 , в табл. 3 и в последующих таблицах наряду с величиной коэффициента проницаемости CO_2 , или проницаемости мембраны, даны селективности разделения всех основных пар газов (CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , и CO_2/H_2 , или H_2/CO_2), а полужирным показаны данные для селективности материала на соответствующей верхней границе диаграмм Робсона 2008 г. [17] (или верхней границе для CO_2/H_2 [47]) при данном уровне проницаемости диоксида углерода. Сравнение селективностей показывает расположение полимера относительно верхней границы. Если в цитируемых работах приведены коэффициенты диффузии CO_2 , в таблицах указываются соответствующие величины D , селективности диффузии, и полужирным — данные для селективности диффузии на верхней границе диаграм-

мы коэффициент диффузии—селективность диффузии [42, 43] для пары газов CO_2/CH_4 . Сравнение селективностей диффузии свидетельствует о возможной упорядоченности упаковки цепей в полимерной матрице [42, 49].

ЖЕСТКОЦЕПНЫЕ ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫЕ СТЕКЛООБРАЗНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

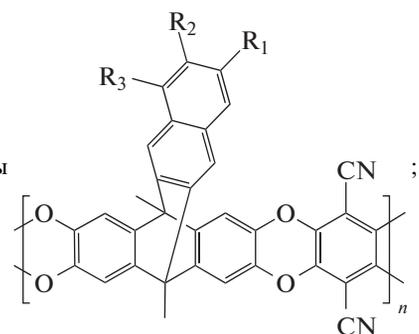
Жесткоцепные высокопроницаемые полимеры, формирующие верхние границы диаграммы Робсона 1991 г. [16] и 2008 г. [17] в области высоких коэффициентов проницаемости представлены в основном полиацетиленами [16, 17], перфторированными аморфными тефлонами AF [17, 29, 30] и лестничными PIM-полимерами с внутренней микропористостью [17, 34, 35]. Жесткоцепные высокопроницаемые стеклообразные полимеры [33] из группы термически преобразованных (TR) полимеров [5, 17, 34] также располагаются в области верхней границы и выше, иногда их

Таблица 4. Перспективные жесткоцепные высокопроницаемые полимеры и их газоразделительные характеристики для пар газов CO₂/CH₄, CO₂/N₂, CO₂/H₂ (пояснения в тексте)

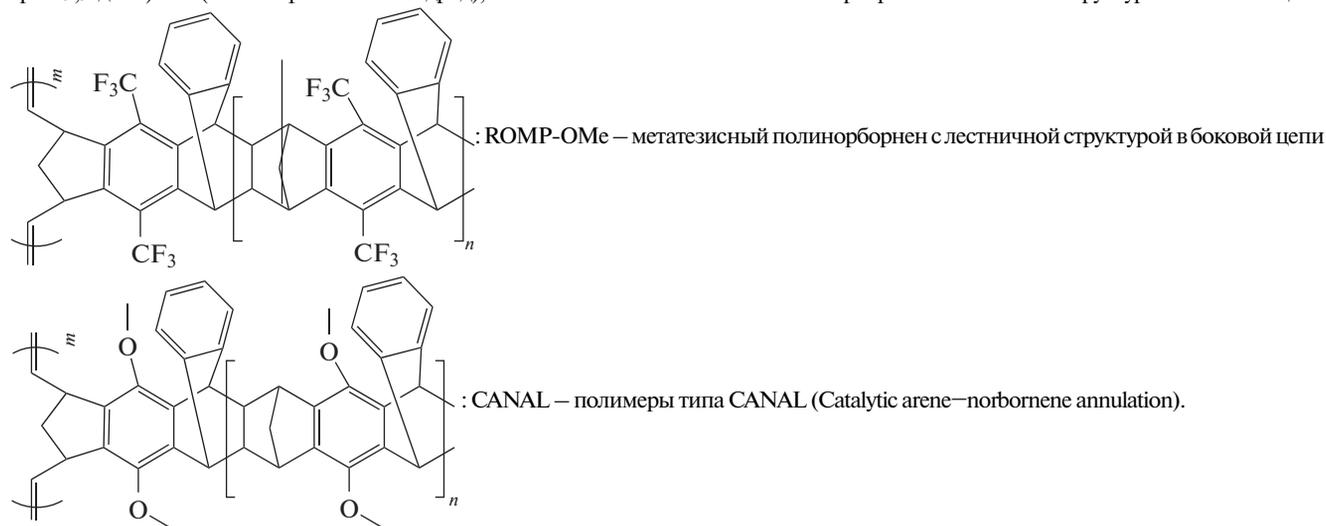
Полимер	P(CO ₂), Баррер	α			D(CO ₂) × × 10 ⁸ , см ² /с	α ^D CO ₂ /CH ₄	Лите- ратура	
		CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /H ₂				
PIM-Trip	21500– 52800	7.3–15/ 5.8–8.2	14–22/ 9.1–12	1.8–7.8/ 48–65	170–640	1.6–4.8/ 2.8–5.5	20	
Trip-ПИ	PMDA TPDA NTDA BCDA 6FDA	1310–5010	13–19/ 14–24	16–19/ 21– 33	0.82–1.4/ 19–29	–	–	52
		120–1730	14–38/ 21–58	15–26/ 30–75	0.61– 1.2/ 8.4–21	14	8.9/ 20	52, 53
		201	18/ 48	20/ 63	–	–	–	55
		218–5140	8.7–33/ 14–46	13–23/ 20–61	0.73/ 10–30	67	2.5/ 9.0	54–56
ПИ с осно- ваниями Трегера	PMDA MMDA + + FDDA	4460	11/ 15	15/ 21	–	–	54	
		1120–1200	23–24/ 24–25	22/ 34–35	1.1–1.2/ 18	16–18	4.6–5.3/ 18–19	57, 58
ПИ с основаниями Трегера и SBF	4470	12/ 15	17/ 21	–	58	3.3/ 9.6	54	
SBF-ПИ	4700–6670	12–14/ 13–15	18–21/ 19–21	1.6–2.0/ 29–32	–	–	59	
SBF-PIM	8850–22300	6.6–17/ 8.0–11	15–26/ 12–17	2.0–2.9/ 36–48	91–310	2.1–4.8/ 4.0–7.6	60	
PIM-подобные сопо- лимеры	1230–5480	18–23/ 14–24	17–28/ 20–34	1.8–4.2/ 1–30	24–120	1.7–6.3/ 6.7–15.2	61–66	
Кардовые ПИ	155–217	21–29/ 47–53	17–22/ 61–69	–	–	–	67	
Пентиптиценовые ПИ SBIDA-ПИ	812	–	24/ 39	–	–	–	68	
	158–333	23–28/ 40–52	20–29/ 53–68	–	–	–	69	
ПИ с псевдоосновани- ями Трегера	948	24/ 27	24/ 37	1.3/ 20	–	–	70	
	1660	17/ 22	22/ 30	0.82/17	–	–	70	
Перфторированные полимеры	141–1800	7.5–13/ 21–55	5.6–6.9/ 29–71	1.1/ 8.9	270	2.3/ 4.3	71, 72	
Полиноборнены	140–25900	2.4–10/ 7.6–55	6.5–20/ 12–71	2.1/ 8.9–51	25–29	2.5–2.8/ 14– 15	73–75	
	755–937	–	16–37/ 37–40	–	–	–	76	
ROMP	CF3	21300	5.4/ 8.2	9.0/ 12	2.1/ 24	630	2.0/ 2.8	77
	OMe	2900	11/ 17	19/ 25	2.6/ 48	91	3.5/ 7.6	77
CANAL полимеры	157–2520	12–33/ 18–53	16–22/ 26–68	0.56–1.5/ 9.2–23	11–35	3.1–5.9/ 13–23	78, 80	
	1340–2210	5.0–5.8/ 19–23	11–12/ 27–32	1.5–1.6/ 19–22	8.5–13	2.1–2.5/ 21–26	79	
TR-полимеры	108–410	22–28/ 37–61	14–18/ 49–78	0.5–0.6/ 8.1–13	–	–	86–90	
	270–655	33–68/ 31–43	20–32/ 42–57	0.33–1.2/ 11–15	–	–	86–90	

Таблица 4. Окончание

Примечание. PIM-Trip – группа триптиценовых PIM-подобных полимеров общей структуры



Trip ПИ – полиимиды с триптиценовыми диаминами; PMDA – пиромеллитовый диангидрид; TPDA – триптиценовый диангидрид; NTDA – 1,4,5,8-нафталинтетракарбоксильный диангидрид; BCDA – бицикло[2.2.2]окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоксильный диангидрид; SBIDA – спиро-*bis*-индановый диангидрид; MMDA – 5,5'-(мезитилметил)-*bis*-(4-метилфталевого ангидрида); FDDA – 5,5'-(9H-флуорен-9,9-диил)-*bis*-(4-метилфталевого ангидрида); ROMP-CF3 – метатезисный полинорборнен с лестничной структурой в боковой цепи



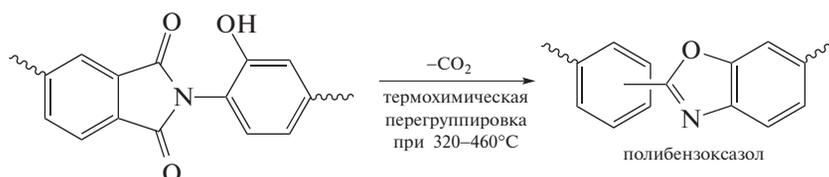
выделяют в самостоятельную группу полимеров [17, 33].

Лестничные и частично лестничные аморфные полимеры с жестким изгибом основной цепи (PIM-полимеры) представляют собой отдельный класс высокопроницаемых полигетероариленов, перспективных для газоразделительных процессов. Первым и наиболее известным из них был PIM-1, синтезированный N.V. McKeown и P.M. Budd в 2004 г. [50]. С 2004 г. было синтезировано и исследовано множество полимеров с жестким изгибом основной цепи [20, 35, 42], как лестничных полимеров, так и полиимидов с теми же фрагментами структуры основной цепи. Подробные обзоры последних достижений в данной области и анализ причин их высокой проницаемости и селективности представлены в работах [5, 20, 34, 35, 42]. Основными особенностями этого класса полимеров является высокая селективность диффузии, что свидетельствует о высокой упорядоченности упаковки цепей [42]. Наибольшей проницаемостью по CO₂ и наилучшим соотношением проницаемость–селективность обла-

дают лестничные полимеры ряда PIM-Trip с триптиценовым жестким фрагментом в основной цепи [19]. Именно эти полимеры (рис. 1 и 2) образуют верхнюю границу 2019 г. на диаграммах Робсона [19], и для них наблюдаются наилучшие селективности диффузии (табл. 4). Данные для полимеров на диаграмме коэффициент диффузии – селективность диффузии [42, 43] для CO₂/CH₄ находятся в области верхней границы и даже выше нее, что по данным работы [42] означает высокую степень упорядоченности упаковки цепей. Такие полимеры [38, 42] причисляют к так называемым “органическим молекулярным ситам”. Высокоselectивные свойства указанных полимеров сохраняются и для смесей газов [51], что позволяет считать эти полимеры перспективными для мембранного разделения смесей CO₂/CH₄ и CO₂/N₂ (табл. 4).

Главный недостаток таких полимеров – их невысокая механическая прочность и нестабильность характеристик во времени из-за быстрого физического старения [19], поэтому были синтезированы и исследованы ПИ с аналогичными

структурами в диамином фрагменте [52, 53]. Все эти ПИ имеют достаточно высокие $P(\text{CO}_2)$ (табл. 4). ПИ с жесткими плоскими дианггиридами (PMDA, NTDA) и дианггиридами с жестким изгибом цепи (TPDA, BCDA) [52] на диаграмме Робсона для CO_2/CH_4 располагаются вблизи верхней границы 2008 (табл. 4). Отметим, что ПИ с дианггидридом 6FDA [52, 53], несмотря на достаточно высокие $P(\text{CO}_2)$, далеки от верхней границы (CO_2/CH_4) 2008 г. [17], равно как и для пары газов CO_2/N_2 (табл. 4). Для ПИ с диаминами на основе оснований Трегера [54–58] наблюдается аналогичная картина: они также обладают высокой проницаемостью CO_2 , но недостаточно высокой селективностью для пар газов CO_2/CH_4 (табл. 4), за исключением ПИ с жестким плоским дианггидридом PMDA и со спиро-бис-флуореновым (SBF) дианггидридом с жестким изгибом цепи [54], а также со специфическими дианггиридами с высокой заторможенностью вращения [57, 58]. Как и ПИ с триптиценовыми диаминами, все эти ПИ находятся в удалении от верхней границы диаграммы CO_2/N_2 (табл. 4). Однако ПИ на основе SBF-дианггирида [59] располагаются на верхней границе Робсона 2008 г., а SBF лестничные PIM-полимеры SBF-PIM [60] – даже выше верхней границы на диаграммах CO_2/CH_4 и CO_2/N_2 (табл. 4). Кроме того, SBF-PIM характеризуются высокой селективностью диффузии [42] (табл. 4), что приближает их по свойствам к другим органическим молекулярным ситам с высокой упорядоченностью упаковки цепей [42].



С начала 2000-х годов эти материалы активно изучаются различными группами [83], и на диаграммах Робсона 2008 г. [17] они выделены в отдельную группу перспективных полимеров.

Несмотря на то, что термохимическая перегруппировка может идти по нескольким направлениям [84, 85] в зависимости от условий ее проведения, на сегодняшний день очевидно, что в результате этой твердофазной термохимической реакции при $350\text{--}450^\circ\text{C}$, в матрице полимера происходит декарбонирование с образованием дополнительного неравновесного свободного объема, что сказывается на резком увеличении проницаемости материала [81, 83]. Как правило, на диаграммах Робсона большинство TR-полимеров находятся вблизи границы 2008 г. [83, 86,

В группу высокопроницаемых полимеров с недостаточной селективностью для пар газов CO_2/CH_4 и CO_2/N_2 (табл. 4) попадают сополимеры PIM-1 с различными фрагментами в основной цепи [61–66], ПИ с кардовыми диаминами [67] и с диаминами фрагментами на основе пентиптицена [68], спиробисиндана [69], с дианггиридами на основе псевдооснований Трегера [70]. Новые перфторированные полимеры [71, 72] и высокопроницаемые метатезисные [73, 74] и аддитивные [75, 76] полинорборнены, несмотря на высокую проницаемость CO_2 , значительно уступают лестничным полигетероариленам по соотношению проницаемость–селективность (табл. 4). Тем не менее, в последние годы были синтезированы полимеры, сочетающие норборненовые фрагменты (ROMP) с лестничной структурой в боковой цепи [77], и лестничные так называемые. CANAL-полимеры [78–80]. Эти полимеры обладают высокой проницаемостью CO_2 , однако селективность для пар газов CO_2/CH_4 и CO_2/N_2 (табл. 4) недостаточна для преодоления верхней границы Робсона 2008 г. Ближе всех к верхней границе подходят CF3-замещенные полимеры с лестничными боковыми цепями [77] с высокой селективностью диффузии и, следовательно, с высокой упорядоченностью упаковки цепей.

Термически преобразованные (TR) полимеры представляют собой класс полимеров, перспективных для газоразделения [81] и получающихся по внутримолекулярной термохимической перегруппировке гидроксилсодержащих ПИ в полибензоксазолы, описанной еще в 60-х гг. XX века [82].

87], а при варьировании условий термоперегруппировки выходят за ее пределы [83, 87] (табл. 4). Увеличение жесткости полимерной матрицы после термохимической реакции, как правило, приводит к ухудшению механической прочности TR-полимеров. Одним из вариантов повышения прочности и стабильности TR-полимеров является применение сополимеров с ПИ, содержащими карбоксильные группы и способные к шивке и к декарбоксилированию при температурах термохимического процесса [88]. Такие сшитые материалы на диаграмме Робсона CO_2/CH_4 располагаются выше верхней границы 2008 г. (табл. 4). Именно из сополимеров и сшитых сополимеров в настоящее время формируют полые волокна для газоразделительных процессов [89, 90]. При этом

на диаграммах Робсона CO_2/N_2 (табл. 4), как и для большинства жесткоцепных полигетероариленов, TR-полимеры далеки от верхней границы 2008 г.

Таким образом, среди жесткоцепных высокопроницаемых стеклообразных полимеров для разделения пары газов CO_2/CH_4 можно рекомендовать как многие лестничные и частично лестничные аморфные полимеры с жестким изгибом основной цепи, ПИ, содержащие соответствующие структурные фрагменты, так и TR-полимеры. Однако для разделения пары газов CO_2/N_2 подходят только так называемые органические молекулярные сита, лестничные, триптиценовые, или спиро-бисфлуореновые полимеры, а также ПИ на основе спиро-бис-флуоренового диангидрида.

ПОЛИМЕРЫ СО СПЕЦИФИЧЕСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ С CO_2

В последние годы для разделения пары газов CO_2/N_2 особое внимание привлекают полимерные материалы, содержащие функциональные группы, способные специфически взаимодействовать с молекулами диоксида углерода. Так, одним из наиболее известных полимеров этого круга являются термопластичные сополимеры РЕВАХ – блок-сополимеры полиамидов ПА-6 или ПА-12 с полиэтиленоксидом или политетраметиленоксидом [2, 44–46, 91, 92] (табл. 1). Высокая проницаемость диоксида углерода определяется в этих блок-сополимерах высокой растворимостью CO_2 в гибких алифатических полиэфирных блоках вследствие специфических взаимодействий квадрупольной молекулы CO_2 с диполями полиэфирных звеньев [2, 91, 92]. Жесткие полиамидные блоки задают механическую прочность полимеров. Поскольку температура стеклования полиэфирных блоков в зависимости от длины блока меняется от -53 до -78°C [92], диполи в простых эфирных группах при комнатной температуре подвижны и способны к взаимодействию с квадрупольными CO_2 , а также с другими полярными молекулами [91]. Благодаря такому специфическому взаимодействию высокая растворимость CO_2 в полиэфирных блоках или сегментах обеспечивает и высокую проницаемость CO_2 в подобных полимерах. Неполярные молекулы (H_2 , N_2 , CH_4) не взаимодействуют с диполями эфирных групп, и проницаемость этих газов мало отличается от проницаемости в каучуках [2]. Длина полиэфирных блоков не может быть велика, поскольку линейные алифатические полиэфирные легко кристаллизуются, что приводит к снижению газопроницаемости [92]. В связи с этим усилия в данной области в последние годы сосредоточены в основном на создании сшитых алифа-

тических полиэфиров [2, 93, 94] и сетчатых сополимеров алифатических полиэфиров с другими каучуками, например с ПНБ и ПДМС [95, 96], а также сверхразветвленных [97], гребнеобразных [98], звездообразных структур [99] и сетчатых сополимеров с полиэтиленгликоль- и диэтиленгликольметакрилатами [100], в том числе и с трехзамещенными азотсодержащими группами [101, 102] (табл. 5). Интересно, что при увеличении давления для сшитых алифатических полиэфиров характерен рост как проницаемости, так и селективности [93], а добавление в качестве наполнителей краун-эфиров [94] способствует повышению проницаемости и сохранению селективности. Внедрение в сополимерную сетку азотсодержащих групп не вызывает значительного роста селективности, хотя авторы [91, 101, 102] и утверждают, что это должно приводить к усилению специфических взаимодействий, и даже к облегченному транспорту CO_2 в таких системах [91].

Определяющая роль подвижности диполей эфирных групп в достижении специфического взаимодействия с CO_2 косвенно доказывается результатами исследований стеклообразных полимеров с боковыми группами, также содержащими алифатические эфирные группы. При введении алифатических эфирных групп в жесткоцепные аддитивные ПНБ и ПТЦН [76, 103–106] (табл. 5), в целом также увеличивается растворимость CO_2 . Однако эффекты для жесткоцепных полимеров не столь однозначны, как для гибкоцепных. Например, последовательное замещение боковой группы $\text{Si}(\text{OEt})_3$ в АПНБ- $\text{Si}(\text{OEt})_3$ на $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_3$ [76, 103] отражается в постепенном увеличении растворимости CO_2 и росте селективности CO_2/N_2 при снижении температуры стеклования от 338 до 307°C . Авторы объясняют такой эффект специфическими взаимодействиями эфирных групп с CO_2 , однако только гомополимер АПНБ- $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_3$ приближается к верхней границе на диаграмме Робсона CO_2/N_2 . При этом для алкоксисилилзамещенных ПТЦН [104] увеличение длины алкильного заместителя при связи $\text{Si}-\text{O}$ приводит только к уменьшению селективности полимера, несмотря на заметное снижение температуры стеклования. Тем не менее, наиболее простой АПТЦН- $\text{Si}(\text{OMe})_3$ оказывается на верхней границе диаграммы Робсона CO_2/N_2 . Введение же через промежуточный гибкий CH_2 -мостик группы OMe [105] или этоксигруппы [106] в боковую цепь аддитивного ПНБ, несмотря на высокую селективность CO_2/N_2 , вызывает снижение проницаемости даже по сравнению с АПНБ- Et [105, 106]. По-видимому, в таких полимерах диполи эфирных групп в отсутствие их высокой подвижности взаимодействуют друг с

Таблица 5. Перспективные полимеры со специфическим взаимодействием с CO₂ и их газоразделительные характеристики для пар газов CO₂/CH₄, CO₂/N₂, CO₂/H₂ (пояснения в тексте)

Полимер	$P(\text{CO}_2)$, Баррер	α^P			$D(\text{CO}_2) \times 10^8$, см ² /с	α^D CO ₂ /CH ₄	Лите- ратура
		CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /H ₂			
ПЭГ сшитый (3 атм)	380	—	53/50	10/12	—	—	93
ПЭГ сшитый (17 атм)	470	—	65/47	13/13	—	—	93
ПЭГ сшитый	600	—	50/43	—	—	—	94
ПЭГ/ППГ-ПДМС сшитый	300–600	14–17/32–41	50–60/43–55	—	—	—	95
ПЭГ/ППГ-ПДМС–Ад сшитый	340–510	16–17/34–39	51–52/45–52	—	—	—	96
ПОЭМ сверхразветвленный	100	—	42/78	—	—	—	97
Поли(ВЭЭМ)-стат. гребне- образный	230–530	—	44–51/45–60	—	—	—	98
ПЭГ звездообразный	500–800	—	40–50/39–56	—	—	—	99
Сополимер ПЭГМА/ММА/БПМА	111	—	50/77	—	—	—	100
Сополимер ПЭГМА/ДЭАЭМА-ММА	308	—	38/54	—	—	—	101
ПЭГ сверхразветвленный (Jeffamine)	160	—	55/68	—	—	—	102
APNBSi(OC ₂ H ₄ OMe) ₃	755	—	37/40	—	350	—	103
PTCNSi(OMe) ₃	2000	15/20	36/28	5.1/22	—	—	104
PTCNSi(OEt) ₃	1000	6.5/26	22/36	3.4/17	—	—	104
APNBCH ₂ OMe	180	15/50	30/65	2.3/9.7	18	2.3/18	105
APNBEO	119	17/58	31/75	1.8/8.4	9.1	3/25	106

Примечание. ПЭГ – полиэтиленгликоль; ППГ – полипропиленгликоль; Ад – адмантан; ПОЭМ – поли(оксиэтилен метакрилат); поли(ВЭЭМ)-стат. – поли(винилоксиэтоксипропил метакрилат) статистический; ПЭГМА – поли(этиленгликоль метил эфир метакрилат); ММА – метилметакрилат; БПМА – 4-бензоилфенил метакрилат; ДЭАЭМА – 2-(диэтиламино) этил метакрилат; APNB-Si(OC₂H₄OMe)₃ – аддитивный полинонборнен с Si(OC₂H₄OMe)₃ заместителем; PTCN-Si(OMe)₃ – политрициклононен с Si(OMe)₃ заместителем; PTCN-Si(OEt)₃ – политрициклононен с Si(OEt)₃ заместителем; APNBCH₂OMe – аддитивный полинонборнен с CH₂OMe заместителем; APNBEO – аддитивный полинонборнен с эпокси группой в боковой цепи.

другом, что не способствует специфическому взаимодействию с CO₂.

Более ярко выражено специфическое взаимодействие CO₂ с мембранами, функционирующими по механизму активного транспорта [107]. Эти материалы активно исследуются в последние годы для разделения смесей газов CO₂/N₂ и CO₂/H₂. Принцип активного (облегченного) транспорта состоит в том, что для CO₂ повышается вклад растворимости за счет специфического взаимодействия с материалом мембраны.

Суммарный коэффициент проницаемости P при низких давлениях определяется как сумма вкладов за счет пассивного и активного транспорта:

$$P = P_D + P_C = k_D D_D + D_C k_C, \quad (6)$$

где P_D – коэффициент проницаемости для процесса пассивного транспорта, k_D – коэффициент растворимости для “популяции” Генри молекул сорбата в полимерной матрице, D_D – соответствующий этой “популяции” коэффициент диффузии пассивного транспорта в матрице, P_C – коэффициент проницаемости для процесса облегченного транспорта, D_C – эффективный коэффициент диффузии для “популяции” специфически взаимодействующих молекул сорбата, k_C – коэффициент растворимости для “популяции” специфически взаимодействующих молекул сорбата. Для неспецифически взаимодействующих газов, таких как N₂, H₂, величина P определяется только первым слагаемым в уравнении (6), тогда как для CO₂ специфическое взаимодействие может значительно увеличивать коэффициент проницаемости и, следовательно, существенно повышать

селективность разделения смесей газов, содержащих CO_2 .

Например, такими взаимодействующими с группами CO_2 являются группы $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-\text{R}$, $-\text{N}-\text{R}_2$ по аналогии с традиционными процессами аминной очистки [5] и мембранными контакторами [9–12]. В присутствии воды в мембране азотсодержащие группы протонируются, а CO_2 переходит в карбонат- или гидрокарбонат-ион [108], как и в случае аминной очистки. Величина k_C в данном случае определяется концентрацией азотсодержащих групп и константой равновесия реакции взаимодействия диоксида углерода с азотсодержащими группами [5, 108]. Представленные в обзорах [5, 108] величины проницаемости и селективности таких мембран достигают очень высоких значений. Например, мембраны из поливиниламина при высокой влажности и pH [109] достигают селективности разделения CO_2/N_2 до 800 при высокой производительности (табл. 6), а жидкие мембраны из поли(амидоамин)-дендримера (ПАМАМ) достигают селективности CO_2/N_2 19000 [110]. Мембраны из ПВХ и поли-N-изопропиламина [111] демонстрируют селективность для CO_2/H_2 – 300, а для CO_2/N_2 – 650. Более поздние работы [112, 113] не подтверждают столь высоких значений, однако также демонстрируют высокую проницаемость и селективность (табл. 6). Введение в ПДМС шшивок, содержащих иминные и амидоксимные группы, также приводит к высоким [114] сочетаниям проницаемости и селективности для CO_2/N_2 . Высокоselectивными оказываются мембраны из сополимеров поливиниламина и поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) (ПДАДМАХ) [115] (табл. 6). Весьма эффективными для CO_2/H_2 показали себя мембраны из ПДАДМАХ, допированные четвертичными аммониевыми основаниями [116, 117] (табл. 6). Существенным недостатком таких мембран является наличие воды в мембране, что требует увлажнения газовых потоков и ограничивает их применение температурами, близкими к комнатной, поэтому их использование в настоящий момент лимитируется экспериментальными установками и рекомендовано для топливных элементов.

В качестве переносчиков CO_2 также рассматриваются ионные жидкости (ИЖ) благодаря высокой растворимости в них CO_2 [118, 119] и полимерные ионные жидкости (ПИЖ) с азотсодержащими катионами или четвертичными аммониевыми основаниями с различными противоанионами [108, 119]. В первом случае, как правило, применяют пористые полимерные мембраны, импрегнированные ионными жидкостями (Supported ionic liquid membranes SILM) [108, 118, 119], или импрегнированные ИЖ поликислоты, например Nafion [108, 118–121] или Nexar [122], а также сетчатые полимеры, наполненные ионными жидкостями

[123, 124]. Селективность пары газов CO_2/N_2 в таких мембранах может достигать 60 и в некоторых случаях превышать 100 [124]. И проницаемость, и селективность таких мембран также существенно зависят от влажности.

Количественно параметры пассивного и облегченного транспорта можно рассчитать на основе различных моделей [107, 125], в том числе оценить экспериментально с помощью выделения вклада пассивного транспорта для невзаимодействующих газов [120, 126] при малых давлениях. Однако, как правило, эти эксперименты и расчеты не проводятся, и исследователи ограничиваются параметрами проницаемости мембран или мембранных материалов и селективностей пар газов, содержащих CO_2 .

Главным недостатком рассматриваемых мембран является наличие жидкой фазы, хоть и с высокой вязкостью и низким давлением паров. Такие мембраны могут длительно работать при перепадах давления не более 1 атм, что существенно ограничивает область их применения.

Для преодоления этого недостатка фрагменты ионных жидкостей ковалентно включаются в полимерную цепь, формируя полимерные ионные жидкости [108, 119]. Как правило, катионные фрагменты ИЖ включаются как в боковые группы полимера [127–134], так и в основную цепь, сформированную пирролидиниевыми [127, 128, 135, 136], триазольными [133], бензимидазольными [134, 137] или имидазольными [138] группами. Используют также и шшивку полиимидов катионогенными группами [139, 140]. В табл. 6 представлены данные для различных ПИЖ. В остальных случаях измерения проводились для ПИЖ, наполненных ИЖ, и величины $P(\text{CO}_2)$ были много меньше 100. По сравнению с полимерами из табл. 5 особенно высокими значениями селективностями ПИЖ не отличаются.

Не менее интересны и попытки использования катионселективных мембран, например, перфторированных сульфокислот Aquivion [139, 140] для разделения смесей, содержащих CO_2 . Несмотря на невысокие факторы разделения, то, что эти мембраны являются промышленными, дает некое преимущество перед другими вариантами. Перфторированные анионы в таких полимерах, как Nafion или Aquivion, мало отличаются от анионов ИЖ по своей рК. В связи с этим применение влажных перфторированных полисульфокислот [141], в том числе и наполненных ИЖ [120–122] для задач выделения CO_2 из смесей при температурах, близких к комнатным, малых перепадах давления и небольших потоках весьма перспективно. Наконец, полиионные комплексы [142], несмотря на более скромные значения проницаемости (табл. 6), чем в остальных случаях, оказываются привлекательными для разделения таких

Таблица 6. Перспективные полимерные мембраны, содержащие ионогенные группы и их газоразделительные характеристики для пар газов CO₂/CH₄, CO₂/N₂, CO₂/H₂ (пояснения в тексте)

Мембрана	P(CO ₂), Баррер	α^P			D(CO ₂) × × 10 ⁸ , см ² /с	α^D CO ₂ /CH ₄	Литература
		CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /H ₂			
ПВАм, рН 12	3200*	–	800	–	–	–	109
ПВАм (102°C)	1780	–	75/29	52/21	–	–	112
ПМВАм (102°C)	6800	–	350/19	162/33	–	–	112
ПВАм-пиперазин	1100	–	290/35	–	–	–	113
АО–ПДМСПНБ	6800	–	19/19	–	–	–	114
Сополимер ПДАДМААц/ПВАм	1840*	–	160	–	–	–	115
ПДАДМАХ+NR ₄ ⁺	110*	–	–	103	–	–	116
ПДАДМАФ+NR ₄ ⁺	140*	–	–	108	–	–	117
[C ₂ PEG-Im-PI][Br]	480	37/34	27/46	–	16	4.8/19	129
[C ₈ PEG-Im-PI][Br]	108	48/61	35/78	–	5.1	4.1/34	129
P[VBMPI][Tf ₂ N]	1330*	–	17	–	–	–	131
P[VBHEDMA][Tf ₂ N]	110*	–	42	–	–	–	131
NPTAm-3	435	–	12/48	–	–	–	133
NPTAm-1	265	–	18/57	–	–	–	133
PI-2-TFSI	90	38/65	22/83	–	37	2.7/12	134
LP(1:2)	170	–	36/66	–	52	–	138
[DBX-PI][Br]	469	34/35	23/47	–	16	4.7/19	139
[BIX-PI][Br]	200	33/48	18/63	–	8.6	5.9/26	139
[xPI-PDMS-0.10][Br]	799	36/28	16/39	–	–	–	140
[xPI-PDMS-0.15][Br]	377	36/38	18/50	–	–	–	140
Aquivion	400	30/37	–	–	–	–	141
PBE/PEDOT-PSS10%	68	–	77/91	–	–	–	142
PBE/PEDOT 5%	52	–	51/100	–	–	–	142

* GPU

Примечание. ПВАм – поливиниламин; ПМВАм – поли-N-метилвиниламин; АО–ПДМСПНБ – сетчатый сополимер полидиметилсилоксана и метатезисного полинонборнена, содержащий амидоксимные группы; ПДАДМААц – поли(диаллилдиметиламмоний ацетат); ПДАДМАФ – поли(диаллилдиметиламмоний фторид); NR₄⁺ – четвертичные аммониевые основания; [C₂PEG-Im-PI][Br] и [C₈PEG-Im-PI][Br] – бромированные полиимиды, функционализированные ПЭГ-имидазолом, с различными длинами цепи этиленгликоля (C₂, C₈); P[VBMPI][Tf₂N] – поли(винилбензилметилпирролидон)-*bis*-(трифторметилсульфонил)имид; P[VBHEDMA][Tf₂N] – поли(винилбензил(2-гидроксиэтил)диметиламмоний)-*bis*-(трифторметилсульфонил)имид; NPTAm-3 и NPTAm-1 – мембраны из поли(1,2,3-триазолов) и новолака; PI-2-TFSI – полиимид, модифицированный *bis*-(трифторметансульфонил)имидом; LP(1:2) – композитная мембрана с соотношением полимерная ионная жидкость (низкомолекулярная) : сшивающий агент (полиоксиэтилен *bis*-(глицидиловый эфир)) 1 : 2; [DBX-PI][Br] – полиимид 6FDA-pTMPD, сшитый 1,4-диазобицикло[2.2.2]октаном; [BIX-PI][Br] – полиимид 6FDA-pTMPD, сшитый 1,4-ди(1H-имидазол-1-ил)бутан(*bis*-имидазолом); [xPI-PDMS-0.10][Br] и [xPI-PDMS-0.15][Br] – бромированные сополимеры 6FDA-pTMPD и полидиметилсилоксана, сшитые N,N'-диметилпиперазином; PBE/PEDOT-PSS10% – комплекс поли(2-[3-(2H-бензотриазол-2-ил)-4-гидроксифенил]этилметакрилат)-поли(оксиэтиленметакрилат) + поли(3,4-этилендиокситиофен)полистиролсульфонат; PBE/PEDOT 5% – комплекс поли(2-[3-(2H-бензотриазол-2-ил)-4-гидроксифенил]этилметакрилат)-поли(оксиэтиленметакрилат) + поли(3,4-этилендиокситиофен).

Таблица 7. Перспективные высокотемпературные полимеры и мембраны, их газоразделительные характеристики для пар газов CO₂/CH₄, CO₂/N₂, H₂/CO₂ (пояснения в тексте)

Полимер	T, °C	P, Баррер		α^P			$D(\text{CO}_2) \times 10^8$, см ² /с	α^D CO ₂ /CH ₄	Литература
		CO ₂	H ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂			
ПБИ	150	0.4	4	—	—	10/21	—	—	48
	200	0.5	10	—	—	20/14	—	—	48
ПБИ (H ₃ PO ₄ , 0.82%)	150	0.2	2	—	—	90/29	—	—	144
ПБИ (H ₃ PO ₄ , 0.25%)	150	0.2	8	—	—	40/16	—	—	144
ТФХ-ПБИ-6Н	150	0.93	21	—	—	23/10	—	—	145
	200	1.7	39	—	—	23/7.9	—	—	145
ТВВ-ПБИ (0.1%)	150	1.16	20.8	—	—	18/10	—	—	146
ТВВ-ПБИ (2%)	150	0.40	9.6	—	—	24/14	—	—	146
ПБИ	35	0.16	0.6	89/716	33/740	3.8/48	0.003	2.8/1600	147
ПБИ- <i>t</i> -Bu	35	1.91	10.7	38/280	32/314	5.6/14	0.65	38/99	147
ПБИ-НФА	35	2.91	12.2	42/238	22/271	4.2/13	1.1	27/76	147

Примечание. ПБИ – полибензимидазол; ПБИ (H₃PO₄, 0.82%) и ПБИ (H₃PO₄, 0.25%) – полибензимидазолы, допированные фосфорной кислотой, с разным содержанием допанта; ТФХ-ПБИ-6Н – ПБИ, сшитый терефталойл хлоридом; ТВВ-ПБИ (0.1%) и ТВВ-ПБИ (2%) – полибензимидазолы, сшитые 1,3,5-*трис*-(бромометил)бензолом, с разной концентрацией сшивающего агента; *t*-Bu – 5-*трет*-бутил изофталевая кислота; НФА – 4,4'-(гексафторизопропилиден)-*бис*-(бензойная кислота).

смесей именно в комбинации свойств, сочетающих заряженные и CO₂-селективные фрагменты, т.е. сочетающие свойства ИЖ и полиионных мембран. Возможно, в этом направлении в ближайшие годы появятся новые интересные результаты.

Таким образом, для разделения смесей CO₂/N₂ и CO₂/H₂ наилучшими характеристиками обладают полимеры с азотсодержащими протонирующимися группами или четвертичными аммониевыми основаниями (табл. 6). Однако необходимость увлажнения этих мембран и работа во влажной атмосфере при низких температурах и давлениях резко ограничивает область их применения. Полимерные ионные жидкости и сетчатые (табл. 6) и блочные полимеры на основе алифатических полиэфиров (табл. 5) сравнимы по эффективности разделения смеси CO₂/N₂, однако ПИЖ значительно опережают высокоэластические полиэферы при разделении смеси CO₂/CH₄ (табл. 6). Развитие мембран из полиионных комплексов, в свою очередь может значительно обогатить ассортимент полимеров для разделения смесей газов, содержащих CO₂.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ CO₂ ИЗ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ

Выделение диоксида углерода из высокотемпературных газовых потоков при производстве водорода является одной из важнейших задач

развивающейся водородной энергетики. Чтобы применять для этой цели полимерные мембраны, необходимо охлаждать газовый поток до температур, при которых указанные полимеры устойчиво функционируют. Следовательно, использование термостойких полимеров в данном случае оправдано. Так, для выделения водорода из водородсодержащих смесей газов, содержащих CO₂, в диффузионном режиме при высоких температурах могут применяться такие полимеры, как полибензимидазол (ПБИ) – один из наиболее термостабильных полимеров [48, 143, 144], и его модификации [145, 146]. Тогда селективность разделения H₂/CO₂ должна быть много больше единицы, и водород в результате мембранного разделения должен концентрироваться в пермеате, поэтому проницаемость водорода должна быть существенно. При комнатной температуре такие полимеры являются барьерными [48, 143, 147], $P(\text{H}_2)$ составляет от 0.09 [48, 143] до 0.6 Баррер [147]. Однако при повышении температуры коэффициент проницаемости водорода для ПБИ быстро возрастает, достигая вполне приемлемых значений (до 20 Баррер для чистого H₂ и до 14 Баррер для смеси H₂/CO₂) при 250°C [48]. При этом селективность H₂/CO₂ достигает максимума 20 при 200°C (табл. 7), а селективность CO₂/CH₄ при 250°C составляет 33 [48]. Учитывая хорошую термостойкость ПБИ, есть возможность использования ПБИ мембран для выделения водорода из смесей газов, в том числе и содержащих CO₂, при высоких температурах, что соответствует требо-

ваниям современного состояния водородной энергетики.

Дальнейшее улучшение разделительных характеристик ПБИ-мембран проведено в работе [144] путем насыщения ПБИ фосфорной кислотой за счет образования водородных связей с NH-группами ПБИ. При этом наблюдали повышение селективности выше 100 при 150°C (для смеси H₂/CO₂ состава 50 : 50) при незначительном уменьшении потока водорода.

Перспективны для таких процессов и сшитые термостойкие ПБИ [145, 146], в которых проницаемость водорода существенно выше (табл. 7). Подобные работы проводятся и для других ПБИ [147], причем при низких температурах эти материалы оказываются перспективнее ПБИ, однако при повышенных температурах на данный момент не имеется надежных данных. По-видимому, в этой области имеются серьезные перспективы для развития.

Таким образом, для мембранного разделения смесей газов, содержащих CO₂, в последние годы синтезировано и исследовано множество перспективных полимерных материалов. При разделении природного газа и биогаза (CO₂/CH₄) новые полимерные материалы, такие как жесткоцепные лестничные полигетероарилены с высокой проницаемостью и селективностью, несмотря на их уникальные свойства, пока не способны конкурировать с традиционными полимерами из-за высокой стоимости и нестабильности свойств во времени. Однако эти же материалы демонстрируют и высокую разделительную способность для смеси CO₂/N₂ (дымовые газы), поэтому дальнейшие разработки в данной области чрезвычайно перспективны. Для пар газов CO₂/N₂ и CO₂/H₂ перспективен и ряд материалов со специфическим взаимодействием с CO₂ на основе полимеров с азотсодержащими группами и полимерных ионных жидкостей. В связи с этим дальнейшие исследования также перспективны, особенно для полиионных комплексов, данных для которых пока крайне мало. Наконец, очень важным направлением является поиск новых термостойких полимеров для высокотемпературного выделения CO₂ из водородсодержащих смесей.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bredesen R., Kumakiri I., Peters T.* // Membrane Operations / Ed. by E. Drioli, L. Giorno. Weinheim: Wiley, 2009. Ch. 9. P. 195.
2. *Han S.H., Lee Y.M.* // Membrane Engineering for the Treatment of Gases / Ed. by E. Drioli, G. Barbieri. Cambridge: RSC Publishing, 2011. V. 1. Ch. 4. P. 84.
3. *Du N., Park H.B., Dal-Cin M.M., Guiver M.D.* // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 7306.
4. *Rezakazemi M., Ebadi Amooghini A., Montazer-Rahmati M.M., Ismail A.F., Matsuura T.* // Prog. Polym. Sci. 2014. V. 39. P. 817.
5. *Wang S., Li X., Wu H., Tian Z., Xin Q., He G., Peng D., Chen S., Yin Y., Jiang Z., Guiver M.D.* // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9. P. 1863.
6. *Alekseev E.S., Alentiev A.Yu., Belova A.S., Bogdan V.I., Bogdan T.V., Bystrova A.V., Gafarova E.R., Golubeva E.N., Grebenik E.A., Gromov O.I., Davankov V.A., Zlotin S.G., Kiselev M.G., Koklin A.E., Kononovich Yu.N., Lazhko A.E., Lunin V.V., Lyubimov S.E., Martyanov O.N., Mishanin I.I., Muzafarov A.M., Nesterov N.S., Nikolaev A.Yu., Oparin R.D., Parenago O.O., Parenago O.P., Pokusaeva Ya.A., Ronova I.A., Solovieva A.B., Temnikov M.N., Timashev P.S., Turova O.V., Filatova E.V., Philippov A.A., Chibiryayev A.M., Shalygin A.S.* // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. № 12. P. 1337.
7. *Xu Y., Lin L., Xiao M., Wang S., Smith A.T., Sun L., Meng Y.* // Prog. Polym. Sci. 2018. V. 80. P. 163.
8. *Hepburn C., Adlen E., Beddington J., Carter E.A., Fuss S., Mac Dowell N., Minx J.C., Smith P., Williams C.K.* // Nature. 2019. V. 575. P. 87.
9. *Bazhenov S.D., Lyubimova E.S.* // Petroleum Chem. 2016. V. 56. P. 889.
10. *Kostyanaya M.I., Novitskii E.G., Bazhenov S.D.* // Key Eng. Mater. 2020. V. 869. P. 321.
11. *Trusov A., Legkov S., van den Broeke L.J.P., Goetheer E., Khotimsky V., Volkov A.* // J. Membr. Sci. 2011. V. 383. P. 241.
12. *Елисеев А.А., Петухов Д.И., Поярков А.А., Елисеев А.А., Комкова М.А., Подголин С.К., Лукашин А.В.* Пат. 2672452С1 Россия. 2018.
13. *Baker R.W., Low B.T.* // Macromolecules. 2014. V. 47. № 20. P. 6999.
14. *Matteucci S., Yampolskii Yu., Freeman B.D., Pinnau I.* Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation / Ed. by Yu. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman. Chichester: Wiley, 2006. Ch. 1. P. 1.
15. *Ismail A.F., Khulbe K.C., Matsuura T.* // Gas Separation Membranes. Polymeric and Inorganic. Heidelberg; New York; Dordrecht; London: Springer Int. Publ. Switzerland, 2015.
16. *Robeson L.* // J. Membr. Sci. 1991. V. 62. № 2. P. 165.
17. *Robeson L.* // J. Membr. Sci. 2008. V. 320. № 1–2. P. 390.
18. *Swaidan R., Ghanem B., Pinnau I.* // ACS Macro Lett. 2015. V. 4. P. 947.
19. *Comesana-Gandara B., Chen J., Bezzu C.G., Carta M., Rose I., Ferrari M.-C., Esposito E., Fuoco A., Jansen J.C., McKeown N.B.* // Energy Environ. Sci. 2019. V. 12. P. 2733.
20. *Lee W.H., Seong J.G., Hu X., Lee Y.M.* // J. Polym. Sci. 2020. V. 58. P. 2450.
21. *Тепляков В.В.* // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. 22. № 6. С. 693.
22. База данных “Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров”. Информрегистр РФ, 1998.

23. Wind J.D., Paul D.R., Koros W.J. // J. Membr. Sci. 2004. V. 228. P. 227.
24. Rasi S. Academic dissertation "Biogas Composition and Upgrading to Biomethane". Jyväskylä: University of Jyväskylä. 2009.
25. Robb W.L. // Ann. NY Acad. Sci. 1968. V. 146. P. 119.
26. Merkel T.C., Bondar V., Nagai K., Freeman B.D. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2000. V. 38. P. 273.
27. Lin W.H., Chung T.-S. // J. Membr. Sci. 2001. V. 186. P. 183.
28. Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P., Nemser S.M., Plate N.A. // J. Membr. Sci. 1997. V. 126. P. 123.
29. Merkel T.C., Pinnau I., Prabhakar R., Freeman B.D. // Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation / Ed. by Yu. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman. Chichester: Wiley, 2006. Ch. 9. P. 251.
30. Yampolskii Yu., Belov N., Alentiev A. // J. Membr. Sci. 2020. V. 598. P. 117779.
31. Yampolskii Yu.P., Belov N.A., Alentiev A.Yu. // Russ. Chem. Revs. 2019. V. 88. № 4. P. 387.
32. Belov N.A., Blinov I.A., Suvorov A.V., Nikiforov R.Yu., Chirkov S.V., Alentiev A.Yu., Kambur M.P., Kostina Yu.V., Levin I.S., Shapagin A.V., Yampolskii Yu.P. // Membranes and Membrane Technologies. 2021. V. 3. № 2. P. 114.
33. Robeson L.M., Dose M.E., Freeman B.D., Paul D.R. // J. Membr. Sci. 2017. V. 525. P. 18.
34. Kim S., Lee Y.M. // Prog. Polym. Sci. 2015. V. 43 P. 1.
35. Low Z.-X., Budd P.M., McKeown N.B., Patterson D.A. // Chem. Revs. 2018. V. 118. № 12. P. 5871.
36. Bernardo P., Bazzarelli F., Tasselli F., Clarizia G., Mason C.R., Maynard-Atem L., Budd P.M., Lanč M., Pilnáček K., Vopička O., Friess K., Fritsch D., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V., Jansen J.C. // Polymer. 2017. V. 113. P. 283.
37. Ghanem B.S., Swaidan R., Ma X., Litwiller E., Pinnau I. // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 39. P. 6696.
38. Carta M., Malpass-Evans R., Croad M., Rogan Y., Jansen J.C., Bernardo P., Bazzarelli F., McKeown N.B. // Science. 2013. V. 339. P. 303.
39. Bezzu C.G., Carta M., Tonkins A., Jansen J.C., Bernardo P., Bazzarelli F., McKeown N.B. // Adv. Mater. 2012. V. 24. P. 5930.
40. Kim S., Jo H.J., Lee Y.M. // J. Membr. Sci. 2013. V. 441. P. 1.
41. Han S.H., Lee J.E., Lee K.-J., Park H.B., Lee Y.M. // J. Membr. Sci. 2010. V. 357. P. 143.
42. Alentiev A.Yu., Ryzhikh V.E., Belov N.A. // Polymer Science C. 2020. V. 62. № 2. P. 238.
43. Alentiev A., Yampolskii Yu. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. № 26. P. 8864.
44. Azizia N., Mohammadia T., Behbahani R.M. // Chem. Eng. Res. Des. 2017. V. 117. P. 177.
45. Rabiee H., Soltanieh M., Mousavi S.A., Ghadimi A. // J. Membr. Sci. 2014. V. 469. P. 43.
46. Tocci E., Gugliuzza A., De Lorenzo L., Macchione M., De Luca G., Drioli E. // J. Membr. Sci. 2008. V. 323. P. 316.
47. Merkel T.C., Zhou M., Baker R.W. // J. Membr. Sci. 2012. V. 389. P. 441.
48. Pesiri D.R., Jorgensen B., Dye R.C. // J. Membr. Sci. 2003. V. 218. P. 11.
49. Alentiev A.Yu., Belov N.A., Chirkov S.V., Yampolskii Yu.P. // J. Membr. Sci. 2018. V. 547. P. 99.
50. Budd P.M., Ghanem B.S., Makhseed S., McKeown N.B., Msayib K.J., Tattershall C.E. // Chem. Commun. 2004. № 2. P. 230.
51. Stanovsky P., Karaszova M., Petrusova Z., Monteleone M., Jansen J.C., Comesaña-Gándara B., McKeown N.B., Izak P. // J. Membr. Sci. 2021. V. 618. P. 118694.
52. Ghanem B.S., Alghunaimi F., Wang Y., Genduso G., Pinnau I. // ACS Omega. 2018. V. 3. № 9. P. 11874.
53. Alghunaimi F., Ghanem B., Alaslai N., Swaidan R., Litwiller E., Pinnau I. // J. Membr. Sci. 2015. V. 490. P. 321.
54. Lee M., Bezzu C.G., Mariolino C., Bernardo P., Clarizia G., Jansen J.C., McKeown N.B. // Macromolecules. 2016. V. 49. № 11. P. 4147.
55. Seong J.G., Zhuang Y., Kim S., Do Y.S., Lee W.H., Guiver M.D., Lee Y.M. // J. Membr. Sci. 2015. V. 480. P. 104.
56. Zhuang Y., Seong J.G., Do Y.S., Lee W.H., Lee M.J., Guiver M.D., Lee Y.M. // J. Membr. Sci. 2016. V. 504. P. 55.
57. Hu X., Lee W.H., Bae J.Y., Zhao J., Kim J.S., Wang Z., Yan J., Lee Y.M. // J. Membr. Sci. 2020. V. 615. 118533.
58. Hu X., Lee W.H., Zhao J., Bae J.Y., Kim J.S., Wang Z., Yan J., Zhuang Y., Lee Y.M. // J. Membr. Sci. 2020. V. 610. 118255.
59. Ma X., Ghanem B., Salines O., Litwiller E., Pinnau I. // ACS Macro Lett. 2015. V. 4. P. 231.
60. Bezzu C.G., Carta M., Ferrari M.-C., Jansen J.C., Monteleone M., Esposito E., Fuoco A., Hart K., Liyana-Arachchi T.P., Colina C.M., McKeown N.B. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 10507.
61. Hossain I., Husna A., Kim D., Kim T.-H. // Membr. J. 2020. V. 30. № 6. P. 420.
62. Hossain I., Al Munsur A.Z., Kim T.-H. // Membranes. 2019. V. 9. P. 113.
63. Han X., Zhang J., Yue C., Pang J., Zhang H., Jiang Z. // J. Ind. Eng. Chem. 2020. V. 91. P. 102.
64. Shrimant B., Kharul U.K., Wadgaonkar P.P. // React. Funct. Polym. 2018. V. 133. P. 153.
65. Yuan K., Liu C., Zhang S., Jiang L., Liu C., Yu G., Wang J., Jian X. // J. Membr. Sci. 2017. V. 541. P. 403.
66. Hossain I., Nam S.Y., Rizzuto C., Barbieri G., Tocci E., Kim T.-H. // J. Membr. Sci. 2019. V. 574. P. 270.
67. Bermejo L.A., Alvarez C., Maya E.M., García C., de la Campa J.G., Lozano A.E. // eXPRESS Polym. Lett. 2018 V. 12. № 5. P. 479.
68. Shamsabadi A.A., Seidi F., Nozari M., Soroush M. // ChemSusChem. 2018. V. 11. № 2. P. 472.
69. Shrestha B.B., Wakimoto K., Wang Z., Isfahani A.P., Suma T., Ghalei B., Sivaniyah E. // RSC Advances. 2018. V. 8. № 12. P. 6326.
70. Ma X., Abdulhamid M.A., Pinnau I. // Macromolecules. 2017. V. 50. P. 5850.

71. *Belov N., Nizhegorodova Yu., Zharov A., Konovalova I., Shantarovich V., Yampolskii Yu.* // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 495. P. 431.
72. *Belov N., Nikiforov R., Polunin E., Pogodina Yu., Zavarzin I., Shantarovich V., Yampolskii Yu.* // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 565. P. 112.
73. *Belov N.A., Gringo'lts M.L., Morontsev A.A., Starannikova L.E., Yampol'skii Yu.P., Finkelshtein E.Sh.* // *Polymer Science B.* 2017. V. 59. № 5. P. 560.
74. *Morontsev A.A., Zhigarev V.A., Nikiforov R.Yu., Belov N.A., Gringolts M.L., Finkelshtein E.U., Yampolskii Yu.P.* // *Eur. Polym. J.* 2018. V. 99. P. 340.
75. *Chapala P.P., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Belov N.A., Ryzhikh V.E., Shantarovich V.P., Lakhtin V.G., Gavrilova N.N., Yampolskii Yu.P., Finkelshtein E.Sh.* // *Macromolecules.* 2015. V. 48. P. 8055.
76. *Maroon C.R., Townsend J., Gmernicki K.R., Harrigan D.J., Sundell B.J., Lawrence III J.A., Mahurin S.M., Vogiatzis K.D., Long B.K.* // *Macromolecules.* 2019. V. 52. № 4. P. 1589.
77. *He Y., Benedetti F.M., Lin S., Liu C., Zhao Y., Ye H.Z., Van Voorhis T., De Angelis M.G., Swager T.M., Smith Z.P.* // *Adv. Mater.* 2019. V. 31. 1807871.
78. *Abdulhamid M.A., Lai H.W.H., Wang Y., Jin Z., Teo Y.C., Ma X., Pinnau I., Xia Y.* // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. P. 1767.
79. *Lai H.W.H., Benedetti F.M., Jin Z., Teo Y.C., Wu A.X., De Angelis M.G., Smith Z.P., Xia N.* // *Macromolecules.* 2019. V. 52. № 16. P. 6294.
80. *Ma X., Lai H.W.H., Wang Y., Alhazmi A., Xia Y., Pinnau I.* // *ACS Macro Lett.* 2020. V. 9. P. 680.
81. *Park H.B., Jung C.H., Lee Y.M., Hill A.J., Pas S.J., Mudie S.T., Van Wagner E., Freeman B.D., Cookson D.J.* // *Science.* 2007. Vol. 318. № 5848. P. 254.
82. *Кардаш И.Е., Праведников А.Н.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1967. Т. 9. № 12. С. 873.
83. *Kim S., Lee Y.M.* // *Prog. Polym. Sci.* 2015. V. 43. P. 1.
84. *Kostina J., Rusakova O., Bondarenko G., Alentiev A., Meleshko T., Kukarkina N., Yakimanskii A., Yampolskii Yu.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. № 31. P. 10476.
85. *Kostina J., Bondarenko G., Gringolts M., Rodionov A., Rusakova O., Alentiev A., Bogdanova Y., Gerasimov V.* // *Polym. Int.* 2013. V. 62. № 11. P. 1566.
86. *Smith Z.P., Hernandez G., Gleason K.L., Anand A., Doherty C.M., Konstas K., Alvarez C., Hill A.J., Lozano A.E., Paul D.R., Freeman B.D.* // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 493. P. 766.
87. *Luo S., Liu J., Lin H., Kazanowska B.A., Hunckler M.D., Roeder R.K., Guo R.* // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. P. 17050.
88. *Calle M., Jo H.J., Doherty C.M., Hill A.J., Lee Y.M.* // *Macromolecules.* 2015. V. 48. P. 2603.
89. *Woo K.T., Dong G., Lee J., Kim L.S., Do Y.S., Lee W.H., Lee H.S., Lee Y.M.* // *J. Membr. Sci.* 2016. V. 510. P. 472.
90. *Lee J.H., Lee J., Jo H.J., Seong J.G., Kim J.S., Lee W.H., Moon J., Lee D., Oh W.J., Yeo J., Lee Y.M.* // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 539. P. 412.
91. *Nguyen Q.T., Sublet J., Langevin D., Chappey C., Marais S., Valletton J.-M., Poncin-Epaillard F.* // *Membrane Gas Separation / Ed. by Yu. Yampolskii, B. Freeman. Weinheim: Wiley, 2010. Ch. 13. P. 255.*
92. *Car A., Yave W., Peinemann K.-V., Stropnik C.* // *Membrane Gas Separation / Ed. by Yu. Yampolskii, B. Freeman. Weinheim: Wiley, 2010. Ch. 12. P. 227.*
93. *Kline G.K., Weidman J.R., Zhang Q., Guo R.* // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 544. P. 25.
94. *Huang L., Liu J., Lin H.* // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 610. 118253.
95. *Hossain I., Kim D., Al Munsur A.Z., Roh J.M., Park H.B., Kim T.-H.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. V. 12. № 24. P. 27286.
96. *Kim D., Hossain I., Kim Y., Choi O., Kim T.-H.* // *Polymers.* 2020. V. 12. № 8. P. 1674.
97. *Taniguchi I., Kinugasa K., Egashira S., Higa M.* // *J. Membr. Sci.* 2016. V. 502. P. 124.
98. *Sakaguchi T., Yamazaki S., Hashimoto T.* // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 13879.
99. *Zhao H., Ding X., Yang P., Li L., Li X., Zhang Y.* // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 489. P. 258.
100. *Park C.-Y., Chang B.-J., Kim J.-H., Lee Y. M.* // *J. Membr. Sci.* 2019. V. 587. 117167.
101. *Dong L., Wang Y., Chen M., Shi D., Li X., Zhang C., Wang H.* // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 59946.
102. *Deng J., Dai Z., Yan J., Sandru M., Sandru E., Spontk R.J., Deng L.* // *J. Membr. Sci.* 2019. V. 570–571. P. 455.
103. *Maroon C.R., Townsend J., Higgins M.A., Harrigan D.J., Sundell B.J., Lawrence J.A., O'Brien J.T., O'Neal D., Vogiatzis K.D., Long B.K.* // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 595. 117532.
104. *Alentiev D.A., Egorova E.S., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Griбанov P.S., Nechaev M.S., Yampolskii Yu.P., Finkelshtein E.Sh.* // *J. Mater. Chem. A.* 2018. V. 6. P. 19393.
105. *Alentiev D.A., Zarezin D.P., Rudakova M.A., Nikiforov R.Yu., Belov N.A., Bermeshev M.V.* // *Polymer Science.* 2021. V. 63. № 1. P. 68.
106. *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., Topchiy M.A., Volkov A.V., Finkelshtein E.Sh., Ren X.-K., Bermeshev M.V.* // *React. Funct. Polym.* 2020. V. 149. P. 104513.
107. *Noble R.D., Koval C.A.* // *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation/Ed. by Yu. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman Chichester: Wiley, 2006. Ch. 17. P. 411.*
108. *Jue M.L., Lively R.P.* // *React. Funct. Polymers.* 2015. V. 86. P. 88.
109. *Kim T.-J., Vrålstad H., Sandru M., Hägg M.-B.* // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 428. P. 218.
110. *Kovvali A.S., Chen H., Sirkar K.K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 7594.
111. *Zhao Y., Ho W.S.W.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 8774.
112. *Tong Z., Ho W.S.W.* // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 543. P. 202.
113. *Chen Y., Ho W.S.W.* // *J. Membr. Sci.* 2016. V. 514. P. 376.

114. Hong T., Chatterjee S., Mahurin S.M., Fan F., Tian Z., Jiang D., Long B.K., Mays J.W., Sokolov A.P., Saito T. // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 530. P. 213.
115. Li P., Wang Z., Liu Y., Zhao S., Wang J., Wang S. // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 476. P. 243.
116. Chen K.K., Salim W., Han Y., Gasda M., Ho W.S.W. // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 612. 118484.
117. Vakharia V., Salim W., Gasda M., Ho W.S.W. // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 533. P. 220.
118. Martínez-Palou R., Likhanova N.V., Olivares-Xometl O. // *Membrane Technologies.* 2014. V. 3. P. 178.
119. Dai Z., Noble R.D., Gin D.L., Zhang X., Deng L. // *J. Membr. Sci.* 2016. V. 497. P. 1.
120. Erdni-Goryaev E.M., Alentiev A.Y., Bondarenko G.N., Yampolskii Y.P., Yaroslavtsev A.B., Safronova E.Y. // *Petroleum Chem.* 2015. V. 53. P. 693
121. Dai Z., Ansaloni L., Ryan J.J., Spontak R.J., Deng L. // *Green Chem.* 2018. V. 20. P. 1391.
122. Dai Z., Ansaloni L., Ryan J.J., Spontak R.J., Deng L. // *J. Membr. Sci.* 2019. V. 588. 117193.
123. Erdni-Goryaev E.M., Alent'ev A.Yu., Belov N.A., Ponkratov D.O., Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Vygodskii Ya.S. // *Petroleum Chem.* 2012. V. 52. P. 494.
124. Dai Z., Ansaloni L., Gin D.L., Noble R.D., Deng L. // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 523. P. 551.
125. Kang Y.S., Kim J.H., Won J., Kim H.S. // *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation* / Ed. by Yu. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman. Chichester: Wiley, 2006.
126. Алентьев А.Ю. // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 48. № 12. С. 60.
127. Tomé L.C., Isik M., Freire C.S.R., Mecerreyes D., Marrucho I.M. // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 483. P. 155.
128. Tomé L.C., Gouveia A.S.L., Freire C.S.R., Mecerreyes D., Marrucho I.M. // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 486. P. 40.
129. Kammakam I., Nam S., Kim T.-H. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 31083.
130. Zhang C., Zhang W., Gao H., Bai Y., Sun Y., Chen Y. // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 528. P. 72.
131. Nikolaeva D., Azcune I., Sheridan E., Sandru M., Genua A., Tanczyk M., Jaschik M., Warmuzinski K., Jansen J.C., Vankelecom I.F.J. // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. P. 19808.
132. Nikolaeva D., Azcune I., Tanczyk M., Warmuzinski K., Jaschik M., Sandru M., Dahl P.I., Genua A., Loïs S., Sheridan E., Fuoco A., Vankelecom I.F.J. // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 564. P. 552.
133. Ye L., Wan L., Tang J., Li Y., Huang F. // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 8552.
134. Xu X., Wang J., Dong J., Li H.-B., Zhang Q., Zhao X. // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 602. 117967.
135. Teodoro R.M., Tomé L.C., Mantione D., Mecerreyes D., Marrucho I.M. // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 552. P. 341.
136. Tomé L.C., Guerreiro D.C., Teodoro R.M., Alves V.D., Marrucho I.M. // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 549. P. 267.
137. Shaligram S.V., Wadgaonkar P.P., Khrul U.K. // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 493. P. 403.
138. Yin J., Zhang C., Yu Y., Hao T., Wang H., Ding X., Meng J. // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 523. 117405.
139. Kammakam I., Nam S., Kim T.-H. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 69907.
140. You H., Hossain I., Kim T.-H. // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 1328.
141. Olivieri L., Aboukeila H., Baschetti M.G., Pizzi D., Merlo L., Sarti G.C. // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 542. P. 367.
142. Lee J.H., Jung J.P., Jang E., Lee K.B., Hwang Y.J., Min B.K., Kim J.H. // *J. Membr. Sci.* 2016. V. 518. P. 21.
143. Park H.B., Lee Y.M. // *Advanced Membrane Technology and Applications* / Ed. by N.N. Li, A.G. Fane, W.S.W. Ho, T. Matsuura. Hoboken: Wiley, 2008. Ch. 24. P. 633.
144. Zhu L., Swihart M.T., Lin H. // *Energy Environ. Sci.* 2018. V. 11. P. 94.
145. Zhu L., Swihart M.T., Lin H. // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. P. 19914.
146. Naderi A., Tashvigh A.A., Chung T.-S. // *J. Membr. Sci.* 2019. V. 572. P. 343.
147. Kumbharkar S.C., Karadkar P.B., Kharul U.K. // *J. Membr. Sci.* 2006. V. 286. P. 161.