

МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 13, номер 6, 2023

Перфторированные сульфосодержащие полимерные мембраны: микроструктура и основные функциональные свойства <i>Е. Ю. Сафронова, А. А. Лысова</i>	435
Трифторэтилакрилат-замещенный полиметилсилоксан: перспективный мембранный материал для разделения АБЭ-ферментационной смеси <i>Е. А. Грушевенко, Т. Н. Рохманка, А. В. Балынин, Г. С. Голубев, И. Л. Борисов</i>	452
Влияние подхода к определению газотранспортных характеристик мембранных материалов на результаты математического моделирования процесса газоразделения <i>А. А. Атласкин, С. С. Крючков, А. Н. Степакова, И. С. Моисеенко, Н. С. Цивковский, К. А. Смородин, А. Н. Петухов, М. Е. Атласкина, И. В. Воротынцев</i>	464
Моделирование поглощения примеси из ламинарного потока в системе полволоконных мембран <i>В. А. Кири</i>	475
Кинетические коэффициенты переноса через бислойную ионообменную мембрану в процессе электродиффузии <i>В. В. Угрозов, А. Н. Филиппов</i>	486
Газотранспортные свойства сополимеров винилиденфторида и тетрафторэтилена <i>А. Ю. Алентьев, Р. Ю. Никифоров, И. С. Левин, Д. А. Царев, В. Е. Рыжих, Д. А. Сырцова, Н. А. Белов</i>	494
Кинетический анализ углекислотной конверсии метана на традиционном и мембранном катализаторах <i>Н. Н. Гаврилова, С. А. Губин, М. А. Мячина, В. Н. Сапунов, В. В. Скудин</i>	505
Деасфальтизация нефти с использованием ультрафильтрационных ПАН мембран <i>А. А. Юшкин, А. В. Балынин, А. П. Небеская, М. Н. Ефимов, Д. Г. Муратов, Г. П. Карпачева</i>	521

Contents

Vol. 13, No. 6, 2023

Perfluorosulfonic Acid Polymer Membranes: Microstructure and Basic Functional Properties <i>E. Yu. Safronova and A. A. Lysova</i>	435
Trifluoroethylacrylate-Substituted Polymethylsiloxane—Promising Membrane Material for Separating an Abe Fermentation Mixture <i>E. A. Grushevenko, T. N. Rokhmanka, A. V. Balynin, G. S. Golubev, and I. L. Borisov</i>	452
Influence of the Approach to Membrane Mass Transfer Characteristics Determination on the Process Simulation Results <i>A. A. Atlaskin, S. S. Kryuchkov, A. N. Stepakova, I. S. Moiseenko, N. S. Tsivkovsky, K. A. Smorodin, A. N. Petukhov, M. E. Atlaskina, and I. V. Vorotyntsev</i>	464
Simulation of the Impurity Absorption from a Laminar Flow in a System of Hollow-Fiber Membranes <i>V. A. Kirsh</i>	475
Kinetic Transport Coefficients Through a Bilayer Ion Exchange Membrane during Electrodifffusion <i>V. V. Ugrozov and A. N. Filippov</i>	486
Gas Transport Properties of Vinylidene Fluoride-Tetrafluoroethylene Copolymers <i>A. Yu. Alentiev, R. Yu. Nikiforov, I. S. Levin, D. A. Tsarev, V. E. Ryzhikh, D. A. Syrtsova, and N. A. Belov</i>	494
Kinetic Analysis of Dry Reforming of Methane on Traditional and Membrane Catalysts <i>N. N. Gavrilova, S. A. Gubin, M. A. Myachina, V. N. Sapunov, and V. V. Skudin</i>	505
Oil Deasphalting Using PAN Membranes with Small Pore Size <i>A. A. Yushkin, A. V. Balynin, A. P. Nebesskaya, M. N. Efimov, D. G. Muratov, and G. P. Karpacheva</i>	521

УДК 544.6.018.47-036.5:544.6.018.462.42

ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ: МИКРОСТРУКТУРА И ОСНОВНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. Е. Ю. Сафронова^а, *, А. А. Лысова^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: safronova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 26.06.2023 г.

После доработки 28.07.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Развитие современных технологий и требования, которые предъявляются к экологии производств, требуют разработки новых полимерных ионообменных мембранных материалов с комплексом заданных свойств. Такие материалы используются в системах разделения и очистки жидкостей и газов, химического и электрохимического синтеза, в альтернативной энергетике. Мембранные материалы на основе перфторсульфополимеров (ПФСП) обладают комплексом характеристик, необходимых для их практического применения: высокая ионная проводимость и селективность, хорошая химическая стабильность, прочность и эластичность. В данном обзоре рассмотрены особенности микроструктуры ПФСП мембран, ее изменение при сорбции воды и растворителей, описаны особенности ионного и газового транспорта, механические свойства, а также зависимость ряда параметров от длины цепи и ионной формы, в которой находится полимер.

Ключевые слова: перфторсульфополимер, ионообменная мембрана, Nafion, ионная проводимость, микроструктура, газопроницаемость, механические свойства

DOI: 10.31857/S221811722306007X, EDN: GTGOYL

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	435
1. Особенности морфологии ПФСП мембран	436
2. Сорбция воды и других растворителей	439
3. Ионный транспорт	442
4. Перенос газов и спиртов	445
4.1. Газопроницаемость	445
4.2. Перенос спиртов	446
5. Механические свойства ПФСП мембран	446
Заключение	448
Список литературы	448

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

RH	– relative humidity, относительная влажность
ИОЕ	– ионообменная емкость
ПФСП	– перфторсульфополимер
ТЭ	– топливный элемент
ЭМ	– эквивалентная масса
ЯМР	– ядерный магнитный резонанс

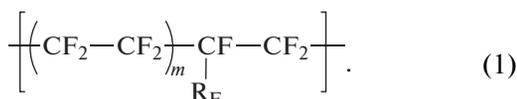
ВВЕДЕНИЕ

Полимерные мембраны являются одним из важнейших классов мембранных материалов за счет хороших прочностных качеств, а также возможности создания на их основе компактных устройств [1]. Лучшей химической стабильностью среди полимерных мембран отличаются перфторированные материалы, в связи с чем они привлекают внимание исследователей и инженеров, занимающимися мембранными технологиями [2, 3]. Ионообменные мембраны на основе перфторированных полимеров находят применение в системах генерации и накопления энергии, в частности в топливных элементах (ТЭ), электролизерах, окислительно-восстановительных поточных батареях, металл-ионных аккумуляторах [4–8]. Перфторсульфополимерные (ПФСП) мембраны, наиболее известной из которых является Nafion[®], в настоящее время являются широко известными ионообменными полимерными материалами благодаря их уникальным физико-

Таблица 1. Название ПФСП, производитель и состав боковых цепей (R_F)

Название ПФСП	Производитель	Состав боковой цепи
Nafion [®] /МФ-4СК	Du Pont/ОАО “Пластполимер”	$-\text{O}-\text{CF}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CF}}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$
Aciplex [®]	Asahi Chemical	$-\text{O}-\left(\text{CF}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CF}}-\text{O}\right)_x\left(\text{CF}_2\right)_y-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H},$ $x = 0$ или $1, y = 3-5$
Flemion [®]	AGC	$-\text{O}-\left(\text{CF}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CF}}-\text{O}\right)_x\left(\text{CF}_2\right)_y-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H},$ $x = 0$ или $1, y = 1-5$
3М [®]	3М	$-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$
Aquivion [®] /Dow	Solway/Dow Chemical	$-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$

химическим свойствам [9–13]. Химическое строение ПФСП мембран представлено на схеме (1)



Полимер Nafion[®] и другие ПФСП мембранные материалы являются частично кристаллическими сополимерами политетрафторэтилена и перфторированных сульфосодержащих мономеров, образующих боковые цепи различного строения и длины с функциональными сульфогруппами на конце (табл. 1). Основная цепь, представленная, в основном, последовательностями кристаллизующихся $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ звеньев, обеспечивает химическую и механическую стабильность ПФСП мембран, а боковые цепочки с сульфогруппами на конце обеспечивают их высокую ионную проводимость и селективность. Таким образом, химическое строение подобных мембран обуславливает комплекс наиболее важных для их практического применения свойств.

Доступны ПФСП мембраны с эквивалентной массой от 600 до 1500 (ЭМ, г/моль – средняя масса полимера, отнесенная к 1 моль функциональных сульфогрупп) и различной длиной боковой цепи [13, 14] (табл. 1). ЭМ является обратной величиной ионообменной емкости (ИОЕ) мембран. Уменьшение длины боковой цепи ПФСП мембран приводит к увеличению по сравнению с Nafion[®] степени кристалличности и температуры стеклования, что делает их интересными для ряда практических приложений [14–17].

Среди основных функциональных свойств ПФСП мембран можно выделить скорость и се-

лективность ионного переноса, скорость неселективного транспорта (переноса анионов, неполярных молекул), а также механические свойства. Эти свойства определяются микроструктурой ПФСП мембран и меняются не только в зависимости от состава, но и от предыстории материалов и внешних условий (влажность, температура) [13, 18]. Комплексный анализ изменения микроструктуры ПФСП мембран, их сорбционных и транспортных свойств важен для понимания взаимосвязи между составом и свойствами материалов, а также для прогнозирования их характеристик при использовании в различных процессах.

Данный обзор посвящен описанию микроструктуры материалов на основе перфторсульфополимеров, влияние на нее сорбции воды и растворителей, также рассмотрены процессы ионного и газового переноса через ПФСП мембраны, механические и термомеханические свойства, а также влияние на эти свойства длины боковых цепей, их количества и ионной формы полимера.

1. ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ ПФСП МЕМБРАН

Для понимания основных свойств ПФСП материалов, принципов их изменения при различных внешних воздействиях, прогнозирования возможностей их применения требуется понимание внутренней микроструктуры и протекающих в ней процессов. Многие работы, в том числе обзорные [13, 19], посвящены описанию морфологии и строения ПФСП. Представления об их микроструктуре в основном сделаны на результатах, полученных методами малоуглового рентгеновского или нейтронного рассеяния. Такие ра-

боты были начаты в 1980-х гг. Важность описания микроструктуры ПФСП мембран обусловлена взаимосвязью между их морфологией и переносом ионов и молекул в них.

ПФСП мембраны являются частично кристаллическими материалами, степень кристалличности которых достигает 20% [20]. Кристаллическая матрица, образованная тетрафторэтиленовыми звеньями, обеспечивает высокую стабильность в том числе при высоких степенях набухания. Степень кристалличности ПФСП мембран ниже, чем политетрафторэтилена и уменьшается при увеличении количества боковых цепей (снижении ЭМ). ПФСП с ЭМ < 800 зачастую являются полностью аморфными. Боковые цепи с сульфогруппами на конце препятствуют кристаллизации полимерной матрицы и создают дефекты упаковки.

Самоорганизация ПФСП обеспечивает особенности их строения. Основная и боковая цепи ПФСП имеют различную природу, что приводит к объединению гидрофильных сульфогрупп в кластеры. Их гидратация приводит к формированию в мембране системы пор, соединенных каналами [21].

ПФСП мембранные материалы являются частично кристаллическими высокоэластическими полимерами [13, 22] (температура стеклования мембраны Nafion в H^+ -форме ниже $-100^\circ C$ [23]), поэтому при гидратации мембран увеличение размера пор определяется балансом между осмотическим давлением, возникающим при сорбции воды в процессе гидратации ионов функциональных групп, и сил упругости полимерной матрицы [24]. Позже была изучена микроструктура ПФСП мембран с различной степенью гидратации (рис. 1) [18]. Влагосодержание ПФСП мембран чаще всего выражают в количестве молекул воды, приходящихся на одну сульфогруппу, λ . Увеличение влагосодержания приводит к расширению пор (диаметр пор ПФСП мембраны с ЭМ = 1100 в H^+ форме в гидратированном состоянии составляет 5 нм), уменьшению их количества и числа сульфогрупп, приходящихся на одну пору (до 70 $-SO_3^-$ групп в одной поре) [25].

На основании того факта, что ПФСП мембраны обладают высокой ионной проводимостью, было сделано предположение о наличии между порами каналов (рис. 1). Для мембран в гидратированном состоянии их диаметр составляет около 1 нм [24].

Предложена альтернативная модель строения ПФСП мембран в гидратированном состоянии — гребнеобразная [18, 28–30]. Основным ее отличием от кластерно-канальной модели, предложенной Гирке, является представление о форме и размере кластеров. В кластерно-канальной моде-

ли используется приведенный средний размер пор, что делает такое представление более удобным. По данным [31, 32] при высоком влагосодержании ПФСП мембран возможно формирование кластеров в виде параллельных цилиндров или стержней. На основе сопоставления данных о процессах ионного переноса, полученных с помощью различных подходов, сделано заключение о том, что в мембранах могут существовать и дополнительные пространственные ограничения (рис. 1б, [27]).

Увеличение ЭМ ПФСП приводит к значительному уменьшению размера пор и количества функциональных групп, приходящихся на одну пору. Например, размер пор мембран Nafion® в гидратированном состоянии составляет 5 нм при ЭМ = 944 и 2.7 нм при ЭМ = 1790 [25]. Вместе с уменьшением количества функциональных групп с ростом ЭМ возрастает степень кристалличности ПФСП мембран.

ПФСП мембраны с короткой боковой цепью (Aquivion®) имеют аналогичные с Nafion® строение и микроструктуру. Однако ширина пика на кривых малоуглового рентгеновского рассеяния для них выше, а его положение практически не зависит от влагосодержания [33]. Это свидетельствует о формировании в ПФСП мембранах с короткой боковой цепью менее развитой и менее упорядоченной системы пор и каналов по сравнению с мембранами с длинной боковой цепью. В результате высокой степени набухания микроструктура мембран с ЭМ < 800 в гидратированном состоянии меняется и формируется сеть соединенных друг с другом стержней диаметром ~1.5 нм [26] (рис. 1).

Методы электронной микроскопии не позволяют визуализировать морфологию ПФСП мембран. Разрешение изображения определяется преимущественно чувствительностью исследуемого материала к излучению. Воздействие высокоэнергетического электронного пучка на ПФСП мембраны приводит к частичному или полному их разрушению, поэтому электронные изображения имеют низкое соотношение сигнал/шум [34]. Исследования материалов методом просвечивающей электронной микроскопии для достижения высокого разрешения обычно проводят в вакууме, а в этих условиях ПФСП мембраны дегидратируются, что приводит к исчезновению гидрофильных пор. Изучение морфологии таких материалов методом сканирующей электронной микроскопии из-за низкого контраста между гидрофобной матрицей и гидрофильной областью затруднено [35]. Впервые электронное изображение мембраны Nafion® в гидратированном состоянии получено методом криогенной томографии с помощью просвечивающей электронной микроскопии [36] (рис. 2). Полученное изображение согласуется с

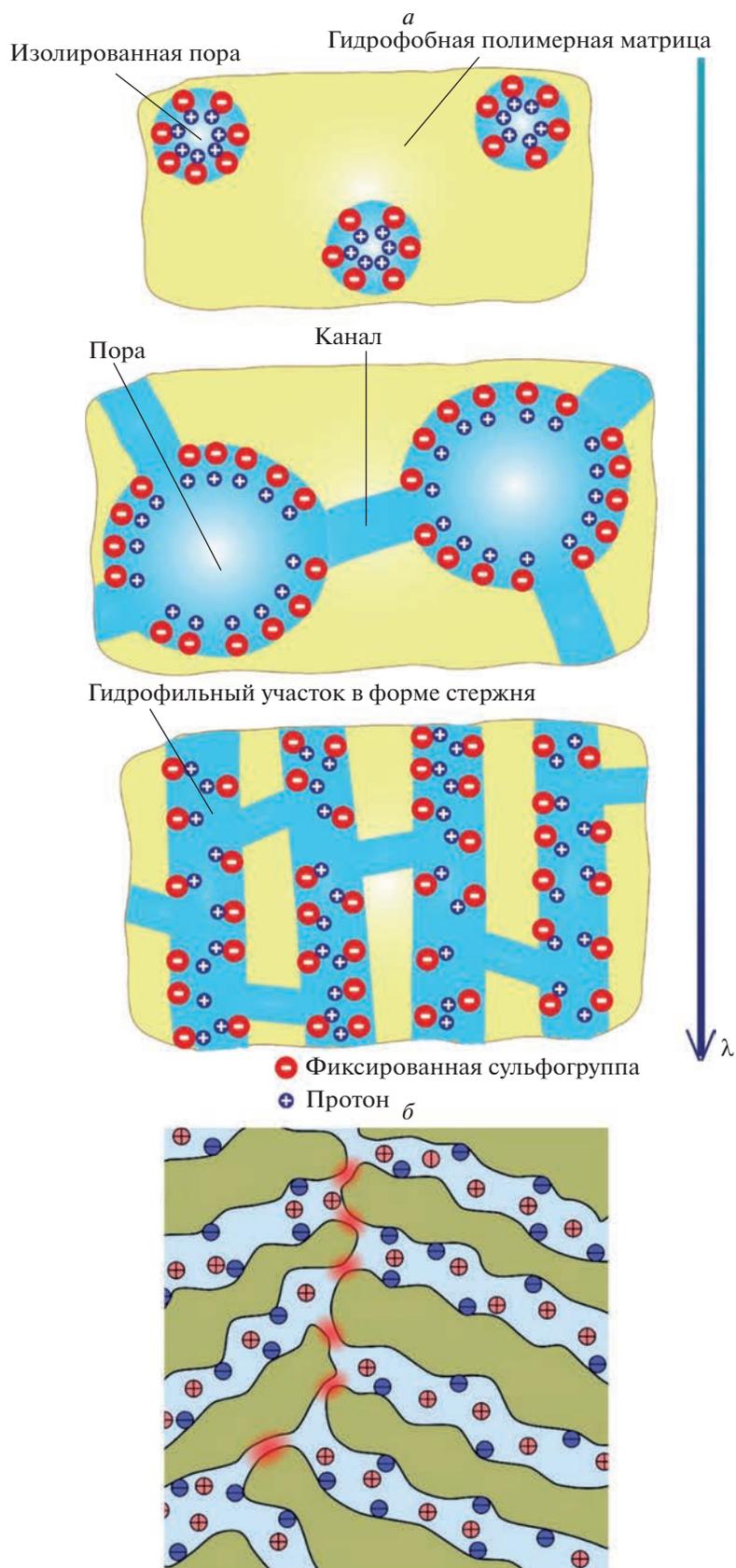
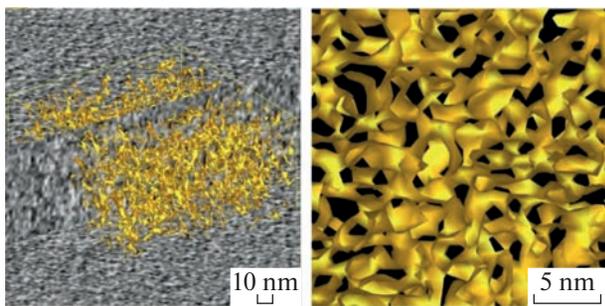


Рис. 1. Схематичное изображение микроструктуры ПФСП мембран при различном влагосодержании. Представлено на основе данных [18, 24, 26, 27].



Cryo TEM 3D reconstructions of hydrated Nafion

Рис. 2. Изображение мембраны Nafion в гидратированном состоянии, полученное методом криогенной томографии с помощью просвечивающей электронной микроскопии [36].

кластерно-канальной моделью Гирке: размер кластеров составляет 5 нм.

2. СОРБЦИЯ ВОДЫ И ДРУГИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

ПФСП мембраны обычно используются в гидратированном состоянии. Влагосодержание таких материалов является важной характеристикой, определяющей их морфологию и транспортные свойства. Взаимодействие между молекулами воды, функциональными сульфогруппами группами и гидрофобной политетрафторэтиленовой матрицей определяет влагосодержание ПФСП мембран, поэтому зависимость этой величины от относительной влажности и температуры нелинейная. Основные закономерности состояния воды в ПФСП мембранах и их влагосодержание при различных условиях будут рассмотрены на примере мембраны Nafion® в протонной форме.

Влагосодержание определяет состояние воды в ПФСП мембранах (рис. 3). В высушенном со-

стоянии (после выдерживания при RH = 0% и нагревания до высоких температур) в образцах сохраняется некоторое количество воды, сильно связанной с сульфогруппами ($\lambda = 1-2$) [37, 38]. Потеря этой воды происходит при температуре $>300^\circ\text{C}$, что может сопровождаться частичным десульфированием полимера [38, 39]. Влагосодержание таких материалов обычно определяют термогравиметрически по разнице массы образца до и после нагревания до $150-200^\circ\text{C}$, поэтому значения влагосодержания, приведенные в большинстве экспериментальных работ, не учитывают количество остаточной сильно связанной воды.

При гидратации молекулы воды способствуют ионизации и связывают протоны сульфогрупп, образуя ионы $\text{H}_{2n+1}\text{O}_n^+$ ($-\text{SO}_3\text{H} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow -\text{SO}_3^- - (\text{H}_{2n+1}\text{O}_n)^+$) (рис. 3). Этот экзотермический процесс вносит максимальный вклад в энтальпию сорбции воды мембраной [40].

Поскольку энтальпия гидратации протонов существенно выше, чем фиксированной сульфогруппы, дальнейшее увеличение влагосодержания мембран до $\lambda \leq 4$ приводит к формированию гидратной оболочки вокруг протонов (рис. 3). Это сопровождается снижением энтальпии гидратации ПФСП мембраны и наблюдается в диапазоне влажности от 20 до 60% [40]. Сорбируемая вода образует вблизи фиксированных сульфогрупп домены $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$, и, в основном, является связанной. Увеличение влагосодержания в мембране способствует формированию гидрофильных доменов, после чего энтальпия гидратации достигает величины теплоты конденсации воды и почти не зависит от значения λ [40]. При этом в мембране появляется свободная вода (рис. 3). Ее свойства близки к свойствам воды в жидком состоянии [41].

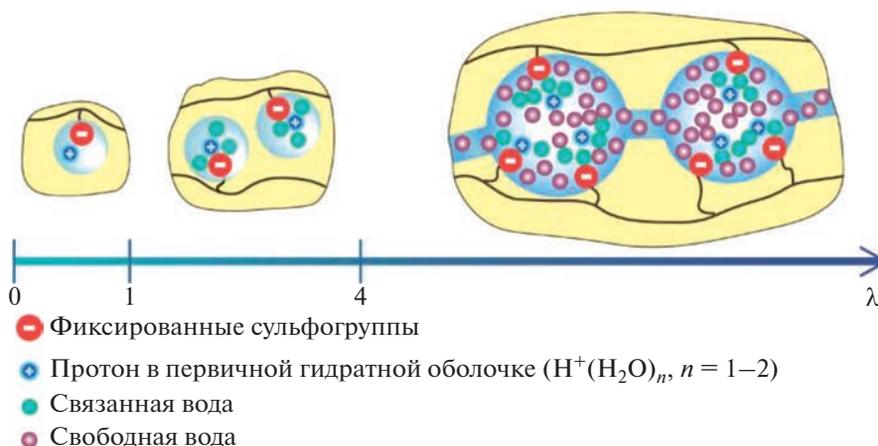


Рис. 3. Изображение состояния воды в ПФСП мембране при различном влагосодержании.

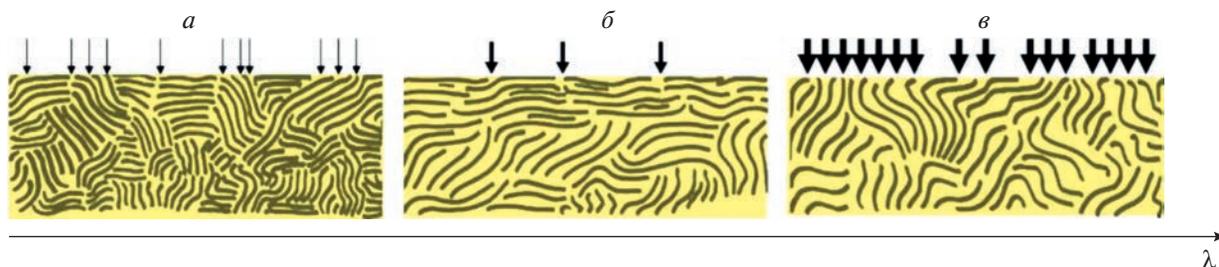


Рис. 4. Поверхностный слой мембран Nafion® в зависимости от влагосодержания (перерисовано на основе [42]).

Таким образом, при гидратации мембран Nafion® в H^+ форме на первом этапе появляется вода, участвующая в первичной гидратации сульфогрупп ($\lambda = 1-2$); после этого сильно связанная вода, формирующая домены вблизи $-SO_3^-$ групп ($\lambda \leq 4$) и свободная вода ($\lambda > 4$) (рис. 3). Последующая гидратация (увеличение относительной влажности) приводит к увеличению влагосодержания образцов, которое в зависимости от толщины пленки, ЭМ и способа подготовки в контакте с парами воды при $RH = 100\%$ и $25^\circ C$ достигает значений $\lambda \sim 12-20$ для мембран Nafion® в H^+ форме [13].

Дегидратация ПФСП мембран при нагревании происходит следующим образом. На начальном этапе при температуре $\sim 40^\circ C$ удаляется свободная вода, при температуре $\sim 140^\circ C$ – вода из гидратной оболочки; и при температуре $> 300^\circ C$ удаляется вода, связанная с протоном сульфогрупп, и происходят частичное десульфирование [38].

В работе [42] внутреннее давление в мембране при гидратации ПФСП мембран рассмотрено в качестве дополнительной термодинамической степени свободы. Анализ вязкоупругих свойств и влагосодержания мембран Nafion® 117 в зависимости от температуры и относительной влажности позволил сделать предположение о перестройке поверхностного слоя в процессе гидратации (рис. 4). При этом свойства поверхности ПФСП мембран отличаются от объемных свойств. При низкой влажности гидрофобные домены укладываются в виде протяженных ламелей параллельно поверхности мембраны (рис. 4а). Проникновение молекул воды в объем мембраны возможно через узкие участки, с повышенной концентрацией сульфогрупп. Увеличение влагосодержания мембран приводит к улучшению эластичности полимера, повышению осмотического давления. Приповерхностный слой при этом перестраивается таким образом, чтобы минимизировать контакт гидрофильных участков с внешней средой и становится более гидрофобным (рис. 4б). В контакте с водным раствором поверхность мембраны перестраивается таким образом, чтобы оптимизировать энергию взаимодействия (рис. 4в). Данные

атомно-силовой микроскопии согласуются с описанным представлением о морфологии поверхности Nafion® [43]. Показано, что поверхность Nafion® в контакте с паром является гидрофобной, а с жидкой водой – гидрофильной [44].

Влагосодержание ПФСП мембран при $RH = 100\%$ в контакте с водой в газообразном и жидком состоянии заслуживает отдельного рассмотрения. Парадокс Шрёдингера заключается в том, что количество воды в мембране меняется в зависимости от того, находится образец в контакте с насыщенным водяным паром или погружен в жидкую воду, хотя активность воды при этом одинакова $a_w = 1$. Например, при комнатной температуре влагосодержание мембраны Nafion® 117 в протонной форме при $RH = 100\%$ на 25% ниже, чем в контакте с жидкой водой [42].

Одной из причин парадокса Шрёдингера рассматривают избыточное давление Лапласа в мембранах в контакте с газообразной средой [45, 46]. В работе [47] возникновение эффекта Шрёдингера объясняют с точки зрения различий в распределении ионов на поверхности мембран в жидкой воде и в контакте с паром. При контакте с жидкой фазой из мембраны в нее выходит часть противоположно заряженных ионов. При этом стенки пор приобретают отрицательный заряд и их электростатическое отталкивание приводит к увеличению размера пор и сорбции дополнительного количества воды.

Противоион ПФСП мембран определяет электростатические взаимодействия внутри материалов и влияет на их влагосодержание, а также на зависимость влагосодержания от влажности. Как и в случае ПФСП мембран в H^+ форме, описанном ранее, в процессе гидратации при влагосодержании образца меньшем по сравнению с количеством молекул воды в первой гидратной оболочке противоиона (h_0) $\lambda < h_0$ в нем присутствует лишь связанная вода. При $\lambda > h_0$ в мембранах появляется свободная вода [41]. Влагосодержание Nafion® уменьшается с ростом ионного радиуса и снижением энергии гидратации в ряду $H^+ > Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$ от $\lambda = 12$ до $\lambda = 3.3$ для H^+ и Cs^+ формы мембраны Nafion® 212 при $RH = 98\%$ со-

ответственно [48]. Влагосодержание мембраны в Cs^+ форме слабо зависит от влажности и увеличивается в 3 раза при увеличении RH от 20 до 98% от $\lambda = 1.1$ и 3.3. Это определяется слабой поляризующей способностью катиона и свидетельствует о слабой гидратации фиксированных ионов для всех форм мембран. Для поливалентных катионов зависимость влагосодержания мембран Nafion® от относительной влажности аналогична.

Величина λ в ПФСП мембранах почти не зависит от ЭМ полимера [33, 49]. Вместе с тем, массовая доля воды в мембранах, уравновешенных при одинаковой влажности, понижается с увеличением ЭМ. При влажности RH < 60% влагосодержание почти не меняется в зависимости от ЭМ, а при более высокой влажности доля воды (в %) в мембранах с меньшей ЭМ выше [49].

Образцы с короткой боковой цепью и малой ЭМ могут сорбировать более 100% воды от массы полимера за счет высокой концентрации $-\text{SO}_3^-$ групп. Если ЭМ ПФСП мембран одинакова, то влагосодержание образцов с короткой боковой цепью меньше, чем с длинной (при RH = 100% $\lambda = 19.5$ для мембраны Nafion® с ЭМ = 1100 и $\lambda = 14.2$ для мембраны с короткой боковой цепью Dow с ЭМ = 1084 [33]). Полная потеря кристалличности ПФСП при уменьшении ЭМ приводит к значительному росту влагосодержания (влагосодержание мембраны Dow с ЭМ ~ 600 в 4–5 раз выше, чем мембраны с ЭМ = 800 [26, 50]) и сопровождается ухудшением механических свойств. Поэтому использование ПФСП мембран с низкой ЭМ в различных приложениях, в том числе в ТЭ, невозможно.

В ПФСП мембранах в высоко гидратированном состоянии сульфогруппы полностью диссоциированы. Вода, находящаяся в порах таких мембран, не замерзает [51]. При охлаждении вода, находящаяся в центре поры, замерзает и образует ядро изо льда. Вокруг этого ядра находится оболочка из протонов и молекул воды. Однако как ее замерзание, так и плавление обычно происходит при температурах ниже 0°C. Плавление вблизи 0°C наблюдается лишь для мембран других типов с очень высоким влагосодержанием [52].

При гидратации ПФСП мембран происходит значительное изменение их размера. Для ряда мембран наблюдается анизотропия изменения размеров: набухание образцов по толщине больше, чем по длине и ширине. Для мембраны Nafion® 112 изменение размеров сухого образца и уравновешенного в воде при комнатной температуре в направлении параллельно экструдеру составляет 15%, а перпендикулярно ему – 22% [53]. Существенное изменение размеров и анизотропия в различных направлениях негативно сказываются на стабильности мембранно-электродных

блоков на основе ПФСП мембран, поскольку при гидратации-дегидратации могут возникать локальные перенапряжения на границе мембраны с каталитическим слоем.

Значения коэффициентов диффузии воды в мембранах Nafion® в гидратированном и в сухом состоянии меняются в пределах одного порядка и возрастают с увеличением влагосодержания. Зависимость коэффициента диффузии воды от влагосодержания проходит через максимум при $\lambda \sim 3-5$ [54, 55]. Наличие максимума объясняется различием в скорости диффузии воды в мембране в зависимости от ее состояния. Быстрая диффузия воды наблюдается при малом влагосодержании и сильных ионных взаимодействиях. Ее скорость замедляется при гидратации и росте гидратной оболочки противоиона.

В зависимости от того, в контакте с какой средой находится ПФСП мембрана меняется процесс переноса воды: его скорость снижается при увеличении гидрофобности поверхности образцов при изменении среды, контактирующей с мембраной, с жидкой на газообразную [56] (рис. 4). Данные спектроскопии комбинационного рассеяния указывают на то, что сопротивление поверхности мембран Nafion® сорбции воды выше, чем сопротивление объема. Таким образом, именно сопротивление поверхности определяет скорость переноса воды через или в (из) мембраны [57, 58].

Для ряда практических приложений важно изменение свойств ПФСП мембран при их контакте со спиртами. Такой контакт возможен в процессе модификации материалов и при их использовании в метанольных ТЭ [59]. В ряду $\text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ снижается количество сорбированного мембраной Nafion® с ЭМ = 1100 спирта из газообразной среды при активности паров 95% от 14.5 до 10.3 молекул растворителя на сульфогруппу [60]. Это связано с тем, что энергия сольватации для спиртов меньше, чем для воды, а их молекулы крупнее. Поэтому изменение размеров при сольватации ПФСП мембран спиртами более существенно, чем при гидратации [60], в связи с чем упругие силы, препятствующие расширению пор, раньше компенсируют осмотическое давление. Сульфогруппы ПФСП мембран в спиртах диссоциируют хуже, чем в воде из-за меньшей полярности спиртов [61]. В то же время, спирты являются амфифильными соединениями и взаимодействуют как с гидрофильными группами, так и с гидрофобной частью полимерной матрицы [62]. Пластификация спиртами полимерной матрицы приводит к уменьшению степени ее кристалличности, росту подвижности звеньев макромолекул и способствует дополнительной сольватации. В работах [63, 64] показано увеличение количества воды в мембране Nafion в смеси вода-метанол при концентрациях метанола до

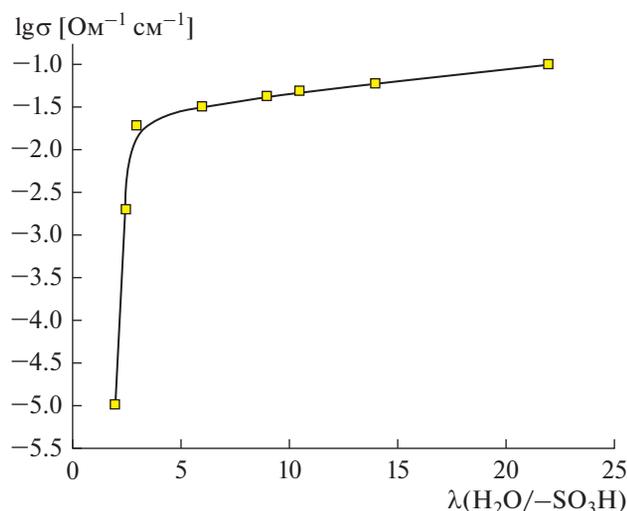


Рис. 5. Значения протонной проводимости мембран Nafion® 117 при различном влагосодержании при 30°C (построено на основе [70, 71]).

40 мол. % по сравнению с мембраной, находящейся в контакте с чистой водой за счет понижения упругости тетрафторэтиленовой матрицы. Увеличение доли метанола в смеси >40% сопровождается вытеснением воды из центра пор несмотря на то, что суммарный объем гидрофильной фазы возрастает.

3. ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ

ПФСМ мембраны обладают высокой скоростью ионного переноса, в частности протонного, и высокой селективностью переноса катионов. Такие материалы используются в различных процессах и устройствах, находясь в контакте с растворами электролитов (окислительно-восстановительные поточные батареи, электролизные установки, сенсоры). Таким образом, изучение как катионного, так и анионного переноса через ПФСП мембраны и селективности катионного транспорта в них (относительно анионов или других катионов) представляет значительный интерес.

В ПФСП мембранах ионный транспорт осуществляется за счет переноса через систему пор и каналов с участием молекул воды [65, 66]. Проводимость ПФСП мембран меняется в зависимости от степени их гидратации и типа противоиона. Протонная проводимость мембраны Nafion® 117 уменьшается от $\sigma = 0.1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при $\text{RH} = 100\%$ до $1 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при $\text{RH} = 10\%$ при комнатной температуре (рис. 5). Перенос катионов в ПФСП мембранах при низком влагосодержании происходит по прыжковому механизму за счет перескоков от одного координационного полиэдра к другому. Ионная проводимость увеличивает-

ся с уменьшением ионного радиуса противоиона в ряду $\text{Cs}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{H}^+$ [41, 48]. Энергия активации проводимости в этом ряду, напротив, понижается. Рост ионной проводимости связан со снижением стерических препятствий при переносе через узкие каналы. Чем меньше радиус противоиона, тем выше его поляризующая способность, которая приводит к упрочнению координационных связей с молекулами воды и росту степени гидратации мембран, а значит и к расширению каналов между порами. Если влагосодержание мембраны меньше, чем число молекул воды в первой гидратной оболочке ($\lambda < h_0$), то для заполнения координационной сферы катионов они образуют контактные ионные пары с $-\text{SO}_3^-$ -группами. При этом подвижность катионов ограничена и ионная проводимость низкая. Рост влагосодержания в мембране до $\lambda > h_0$ приводит к появлению разделенной ионной пары, так называемой “свободной” (не связанной с протоном) воды и увеличению размера не только пор, но и соединяющих их каналов, которые лимитируют ионный перенос. В результате этого проводимость мембран возрастает. Увеличение заряда противоиона способствует его более прочному связыванию с сульфогруппами и снижению проводимости [41, 67]. Стоит заметить, однако, что при одинаковой степени гидратации мембран, коэффициент диффузии двухзарядных катионов в них оказывается существенно выше, поскольку степень гидратации ионов M^{2+} в этом случае будет значительно выше [41].

Значения проводимости мембран Nafion® в H^+ форме существенно выше, чем в форме щелочных металлов [68]. Поскольку сульфогруппы ПФСП являются сильными кислотами, в гидратированном состоянии они полностью диссоциированы, и их протоны формируют ионы $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$. Перенос протона при малой степени гидратации осуществляется по эстафетному механизму и включает в себя последовательность перескоков протона между атомами кислорода протонсодержащих групп и их вращений [69]. При низкой степени гидратации проводимость чаще всего лимитируется перескоком протонов между двумя группами $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$, расстояние между которыми может оказаться весьма большим. Кроме того, многие поры в мембране становятся изолированными друг от друга или соединяющие их каналы оказываются слишком узкими, поэтому величины протонной проводимости ПФСП мембран в таком состоянии очень низкие и при $\lambda \sim 2$ составляют около $1 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 25°C [70] (рис. 5).

Увеличение количества воды в ПФСП мембранах приводит к формированию непрерывной

сетки водородных связей, а также к расширению каналов между пора́ми (рис. 1). При этом реализуется перенос протонов по механизму Гротгуса, который сводится к кооперативным эффектам в процессах переноса [65, 66]. Высокая интенсивность колебательной подвижности системы сравнительно слабых водородных связей их длина постоянно меняется. Энергия активации перескока протона существенно понижается при максимальном сближении атомов кислорода иона H_3O_2^+ . Затем эта связь удлиняется, а соседняя, напротив, укорачивается и ион H_3O_2^+ смещается на нее и так далее. Напротив, водородные связи ослабевают при увеличении расстояния между атомами кислорода. Это приводит к облегчению вращательной подвижности протонсодержащих групп, которая также может осуществляться согласованно с колебательной подвижностью системы. Таким образом за счет наложения колебательной подвижности появляется возможность низкоактивационного перескока протона иона H_3O_2^+ на большие расстояния. За счет неразличимости протонов становится неважным, что на конце этой цепи оказывается уже другой протон. Преобладание переноса протона по механизму Гротгуса при влагосодержании $\lambda > 5.6$ в мембранах Nafion[®], подтверждено методом молекулярной динамики [72]. Таким образом, скорость переноса протонов по механизму Гротгуса значительно выше, чем по прыжковому механизму.

В ПФСП мембранах перенос ионов через самые узкие участки – через каналы, соединяющие поры, является стадией, определяющей скорость процесса. Различие в значениях коэффициентов диффузии протонов, вычисленных по уравнению Нернста-Эйнштейна из протонной проводимости, и коэффициентов самодиффузии протонов, полученных методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, подтверждают, что перенос через каналы лимитирует проводимость в ПФСП мембранах. Коэффициенты диффузии протонов отражают внутреннюю подвижность протонсодержащих группировок, включающих молекулы воды внутри пор, в которых содержится большая доля протонсодержащих групп. Коэффициенты диффузии протонов, полученные из данных по проводимости, определяются их подвижностью в узких каналах. Коэффициенты самодиффузии протонов, полученные методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, в несколько раз выше, чем рассчитанные из проводимости ($D_\sigma = 1.2 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{ЯМР}} = 3.2 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ для мембраны МФ-4СК в H^+ форме при $\text{RH} = 95\%$ и $t = 25^\circ\text{C}$) [73]. Это является подтверждением меньшей скорости протонного переноса через каналы мембраны.

Механизмы переноса протона на поверхности мембран Nafion[®] и в их объеме отличаются [74]. При применении ПФСП мембран в ТЭ и окислительно-восстановительных поточных батареях наблюдается тенденция к уменьшению толщины электролита для снижения его сопротивления. В работах [75–77] на примере образцов мембран Nafion[®], полученных методами отливки и экструзии, описано влияние толщины на сопровитвенные образцов. Если сопровитвление в пересчете на единицу площади (Ом см^2) возрастает при увеличении толщины мембраны (от 10.0 до 14.1 Ом см^2 для мембран Nafion[®] толщиной 40 и 170 мкм), то удельное сопровитвление (Ом см), которое учитывает толщину, напротив, снижается (от 2500 до 830 Ом см для мембран Nafion[®] толщиной 40 и 170 мкм) [78]. Причиной этого является барьерный эффект на поверхности ПФСП мембран и более высокое сопровитвление приповерхностных слоев мембран по сравнению с объемом (рис. 4) [79]. Дополнительное сопровитвление возникает при переходе носителя заряда через границу между поверхностью мембраны и электродом. Его вклад оказывается весьма значимым для ПФСП мембран, объемное сопровитвление которых низкое, и тем существеннее, чем меньше толщина материала. Также поверхностные эффекты оказывают влияние на анизотропию проводимости. Величины протонной проводимости мембран Nafion[®], полученных методом экструзии, в зависимости от направления, могут отличаться вплоть до 60%: наиболее высокая проводимость получена в направлении вдоль направления экструзии, а минимальная – перпендикулярно ему [80, 81]. При этом для мембран Nafion[®] 212, которые получены методом отливки, в зависимости от направления проводимость не меняется [81].

С ростом температуры протонная проводимость ПФСП мембран возрастает и на зависимости наблюдается перегиб в диапазоне от -50 до -10°C , положение которого меняется в зависимости от степени гидратации материала. Энергия активации проводимости в низкотемпературной области обычно составляет 30–50 кДж/моль [82, 83]. Наличие этого перегиба обусловлено тем, что при низких температурах нагревание приводит одновременно как к повышению подвижности протонов, так и к размораживанию части закристилизованной воды с высокой концентрацией протонов, локализованных вблизи стенок пор. По мере повышения температуры размораживаются новые участки с меньшей концентрацией протонов. После плавления всего объема раствора с ростом температуры энергия затрачивается лишь на повышение подвижности протонов, и энергия активации понижается. Для мембран с $\lambda > 22$ фазовый переход вблизи 0°C соответствует плавлению “свободной” воды, не со-

держашей избыточных протонов, локализованной в центре пор. Аналогичные эффекты наблюдаются и на других ионообменных мембранах [52].

Уменьшение ЭМ ПФСП мембран приводит к росту их протонной проводимости за счет увеличения концентрации носителей заряда и влагосодержания образцов [15, 33, 84]. Проводимость мембран с короткой боковой цепью ниже, чем с длинной (Nafion®) при одинаковой ЭМ за счет большей степени кристалличности и меньшего влагосодержания. Проводимость ПФСП мембран с длинной боковой цепью с ЭМ = 1100 (Nafion®) и ПФСП мембран с короткой боковой цепью с ЭМ = 900 (Dow) имеет одинаковые значения. Проводимость ПФСП мембран с короткой боковой цепью при температуре >100°C существенно выше, чем с длинной [33] за счет способности лучше удерживать воду и более высокой гидрофильности их поверхности [85].

Величины протонной проводимости мембран Nafion®, полученные при одинаковых условиях, изменяются в значительной степени не только для лабораторных образцов, но и для коммерческих [37, 86]. В обзоре [87] проанализированы данные по проводимости мембран Nafion®, представленные более чем в 300 литературных источников и показано, что величины проводимости отличаются. Основной вклад в разброс значений, наиболее вероятно, вносит предыстория ПФСП мембран, так называемый эффект памяти. Обработка ПФСП мембран при различной влажности, температуре и в контакте с различными реагентами приводит к изменению влагосодержания и ионной проводимости образцов [88–90]. Проводимость мембран, кондиционированных в различных условиях, изменяется в 1.8 раз [88]. Таким образом, важно принимать во внимание условия получения и подготовки ПФСП материалов при анализе результатов, представленных в различных источниках [91].

Зависимости проводимости мембран Nafion® от концентрации контактирующих растворов кислот и солей имеют максимум при 2–3 М [92–94]. Увеличение проводимости при контакте с растворами электролитов с небольшой концентрацией объясняется увеличением количества носителей заряда в образце и участием анионов в процессе переноса в результате сорбции электролита. Однако, влагосодержание мембран уменьшается с ростом концентрации контактирующего раствора. Для мембраны Nafion® 117 влагосодержание меняется от $\lambda = 19.3$ в контакте с 0.5 М раствором H_2SO_4 до $\lambda = 3.8$ для 10 М раствора H_2SO_4 [93]. Это приводит к уменьшению размера пор и снижению проводимости, начиная с некоторого значения [92]. В контакте ПФСП мембран с растворами солей с высокой концентрацией подвижность ионов в них уменьшается также за счет

понижения активности воды, приводящей к дегидратации материала.

При градиенте электрического тока вместе с противоионами возможен электроосмотический перенос воды через ПФСП мембраны. Величины коэффициентов электроосмотического переноса соответствуют количеству молекул воды, перенесенных одним противоионом в отсутствие градиента концентрации. Увеличение коэффициента электроосмотического переноса наблюдается с уменьшением концентрации электролита, увеличением влагосодержания ПФСП мембран и температуры [95–97]. Сильное влияние на его величину оказывает тип противоиона. Коэффициент электроосмотического переноса мембран Nafion® уменьшается в ряду $Li^+ > Na^+ > K^+ \gg H^+$ [97–99]. Больше число молекул воды переносит в своей гидратной оболочке катион меньшего размера за счет повышения прочности связи. Однако коэффициент электроосмотического переноса мембран Nafion® в H^+ форме значительно ниже, чем в K^+ форме [99], что обусловлено особенностями переноса ионов – транспорт протонов в ПФСП мембранах в высоко гидратированном состоянии осуществляется по механизму Гротгуса. Стоит отметить, что еще одним исключением из этой закономерности являются более высокие значения коэффициента электроосмотического переноса у ионов цезия по сравнению с калием [99]. Это определяется тем, что этот крупный катион как своеобразный поршень “проталкивает” перед собой большее число молекул воды, хотя их связь с цезием заметно слабее.

Для катионообменных мембран скорость переноса анионов определяется величиной диффузионной проницаемости электролита. Сульфогруппы в мембране фиксированы на стенках пор (рис. 1). Большинство противоионов, образующихся вследствие их диссоциации, за счет электростатического притяжения располагаются в пределах тонкого дебаевского слоя вдоль стенок пор. Концентрация коионов вблизи стенок пор, напротив, близка к нулю за счет отталкивания от отрицательно заряженных фиксированных ионов, но возрастает при переходе к центру поры [6]. Таким образом, хотя ПФСП мембраны и являются катионообменными, через них переносятся и анионы, хотя их перенос гораздо медленнее [41, 70, 100]. Обычно полагают, что при высоком влагосодержании концентрация и подвижность ионов в центре поры близка к таковой в растворе, окружающем образец, что подтверждается близостью значений коэффициентов диффузии ионов, полученных с помощью метода ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, и в водных растворах, с которыми уравновешены ПФСП мембраны. Таким образом, перенос противоионов преимущественно осуществляется вблизи стенок пор

мембраны, а перенос коионов оказывается существенно более медленным и определяется объемом электронейтрального раствора в центре поры и концентрацией анионов в растворе, с которым мембрана уравновешена [101]. Вследствие этого диффузионная проницаемость ПФСП мембран лимитируется медленным переносом коионов и увеличивается с ростом концентрации контактирующего с ней электролита, а также меняется в зависимости как от типа коиона, так и противоиона [94, 101, 102]. Именно поэтому диффузионная проницаемость кислот выше, чем солей (преимущественно за счет большей степени гидратации протонов), а в ряду щелочных металлов она повышается с увеличением ионного радиуса катиона (для хлоридов при переходе от Li^+ к K^+ ее значение для мембраны Nafion® 117 увеличивается в 1.5–2 раза) [101]. В силу понижения влагосодержания мембран стоило бы ожидать обратного эффекта, однако рост в том же ряду их проводимости позволяет это объяснить скорее силой электростатических взаимодействий в порах и склонностью к образованию ионных пар [101]. Диффузионная проницаемость ПФСП мембран также снижается с увеличением их ЭМ за счет уменьшения доли гидрофильной фазы (влагосодержания) [103]. Числа переноса катионов (t_+) оценивают долю переносимых катионов в общем количестве переносимых ионов. Для мембран Nafion® значения t_+ достаточно велики и для 0.1 М растворов электролитов превышают значения 0.94 [94, 101, 104]. Высокая селективность переноса катионов ПФСП мембран с точки зрения их применения в качестве электролита в ТЭ не является важным требованием. Более важным с этой точки зрения является низкая газопроницаемость. Ввиду того, что перенос неполярных молекул в ПФСП мембранах в гидратированном состоянии происходит схожим образом, что и перенос анионов, увеличение селективности переноса катионов сопровождается снижением газопроницаемости.

4. ПЕРЕНОС ГАЗОВ И СПИРТОВ

В разделе рассмотрены процессы переноса спиртов и неполярных молекул газов (углекислого газа, кислорода и водорода) через ПФСП мембраны. Такие процессы важны с точки зрения создания ТЭ ввиду того, что высокая скорость переноса газов приводит к снижению потенциала и ускорению деградации электролита [105]. Кроме того, полимер Nafion® также используется в качестве протонного проводника и связующего в каталитическом слое мембранно-электродного блока. С этой точки зрения, для выбора оптимального количества ПФСП в каталитическом слое важна его газопроницаемость. Наконец, в

последние годы стали появляться публикации по использованию ионообменных мембран, включая ПФСП, а также композитов на основе фторсодержащих полимеров для газоразделения или очистки газов [3, 106, 107].

4.1. Газопроницаемость

Коэффициент проницаемости газа является произведением коэффициентов его растворимости и диффузии в полимере [3]. Растворимость газа определяется его взаимодействием с полимером, морфологией полимера и способностью газа к конденсации. Коэффициент диффузии газа зависит от свободного объема внутри полимера, размера молекулы газа и его концентрации. В зависимости от природы диффундирующего газа и морфологии ПФСП (его ЭМ и влагосодержания) соотношение растворимости газа и коэффициента диффузии может меняться. За счет меньшего размера молекулы коэффициент диффузии водорода выше на порядок, чем кислорода [108]. Растворимость же водорода в ПФСП, наоборот, ниже, чем кислорода [109]. Таким образом, проницаемость водорода через Nafion® обычно всего в 1.5 раза выше, чем кислорода [108].

Коэффициент диффузии газов в полимерах во многом определяется величиной свободного объема [110]. При переходе от политетрафторэтилена к полимеру Nafion, содержащему боковые цепи с сульфогруппами на конце, средний размер элемента свободного объема в сухом состоянии уменьшается почти в 2 раза [108]. Причиной этого является взаимодействие между полярными сульфогруппами, приводящее к их агрегации и ограничению подвижности основных цепей макромолекул за счет образования фиксированных кластеров [108].

Коэффициент проницаемости газов через возрастает с увеличением влагосодержания мембран и температуры. С ростом температуры увеличивается сегментальная подвижность полимера, что закономерно приводит к росту газопроницаемости Nafion® [108, 111–114]. Изменение коэффициента проницаемости обычно коррелирует с изменением свободного объема внутри мембраны в сухом состоянии и при малом влагосодержании [108]. В гидратированном состоянии при $\lambda > 4$ коэффициент проницаемости газов увеличивается, поскольку возможен перенос через гидрофильную область [108, 109]. Молекулы воды в ПФСП мембранах являются пластификатором полимерной матрицы [115]. Перенос молекул газа через поры ПФСП мембран аналогично переносу анионов, осуществляется через электронейтральный раствор в центре пор из-за вытеснения неполярных молекул электростатическим полем, создаваемым заряженными группами [116]. С увеличени-

ем ИОЕ ПФСП мембран их газопроницаемость повышается. По данным [117] это происходит из-за уменьшения размера гидрофильных участков и увеличения степени кристалличности. Однако стоит отметить и повышение объема электронейтрального раствора в центре поры [116]. Причем с ростом ИОЕ примерно вдвое ионная проводимость мембран повышается на 2–3 порядка в зависимости от относительной влажности газов, в то время как газопроницаемость растет примерно втрое. Это обусловлено тем, что часть газа диффундирует и через полимерную матрицу.

В метанольных ТЭ в результате электрокаталитической реакции на аноде, а также за счет взаимодействия кислорода и метанола при их кроссовере через электролит образуется углекислый газ. Эта реакция может протекать с участием платины и ионов переходных металлов как на каталитических слоях, так и в объеме мембраны, куда они могут переноситься при взаимодействии катализатора или элементов обвязки с электролитом [105, 118–121]. В ПФСП мембранах, находящихся в сухом состоянии, растворимость CO_2 достаточно высока, в то время как коэффициент диффузии мал [122, 123]. Проницаемость CO_2 через мембраны Nafion® возрастает более чем в 30 раз в гидратированном состоянии за счет повышения коэффициента диффузии и преимущественно перенос происходит через гидрофильную систему пор и каналов. При этом значения растворимости близки к таковым в объемной воде и определяются парциальным давлением газа [122]. Стоит отметить и возможность ускоренного (облегченного) переноса через ПФСП мембраны некоторых газов, в частности, CO_2 и C_2H_4 , за счет специфического взаимодействия их молекул с ионогенными группами полимера [124]. Например, кратные связи непредельных углеводородов способны к облегченному переносу через катионообменные мембраны в серебряной или в водородной форме, что позволяет эффективно отделять их смеси с предельными углеводородами [125–127].

4.2. Перенос спиртов

Метиловый спирт используют в качестве топлива в метанольных ТЭ и его перенос через мембрану приводит к потере мощности. Кроссовер метанола происходит из-за диффузии, вызванной градиентом концентрации, и из-за электроосмотического переноса, который возникает при высоких плотностях тока и более выражен при его высоких концентрациях на аноде. Метанол, перенесенный к катоду, окисляется кислородом. Это приводит к снижению потенциала реакции и к потере топлива. Поэтому для электролитов, используемых в метанольных ТЭ, должно быть ми-

нимальным отношение протонной проводимости к проницаемости метанола.

Как было отмечено ранее, за счет возможности сольватации гидрофобной части полимерной матрицы ПФСП мембраны имеют большее сродство к спиртам, по сравнению с водой. В результате этого расширяются не только поры и соединяющие их каналы, но и сама полимерная матрица. На основании результатов исследования процессов сольватации и транспорта через мембраны Nafion® можно заключить, что перенос спиртов также, как и молекул воды происходит преимущественно через гидрофильную область [60, 128]. При этом протонная проводимость мембран Nafion®, насыщенных парами воды, существенно выше, чем аналогичных образцов, насыщенных парами спиртов [60, 128]. Проводимость мембран Nafion® 117 в контакте с водой почти в 20 раз выше, чем в контакте с изопропиловым спиртом [128]. Значения проводимости снижаются с увеличением размера молекулы спирта и снижением его диэлектрической постоянной.

В водно-спиртовых смесях диффузионная проницаемость спиртов возрастает с увеличением их доли в смеси [64, 129]. В ряду вода > метанол > этанол > пропанол с увеличением размера молекулы коэффициенты диффузии растворителей существенно уменьшаются [60, 128, 130]. В то же время коэффициент диффузии метанола и этанола в мембранах Nafion® в 3–4 раза ниже, чем воды [60].

Таким образом можно заключить, что перенос спиртов преимущественно осуществляется через систему гидрофильных пор и каналов. Высокая напряженность электрического поля в пределах Дебаевского слоя вблизи диссоциированных $-\text{SO}_3^-$ -групп, локализованных вдоль стенок пор и каналов, приводит к “выталкиванию” молекул спирта из этой области и их переносу через электронейтральный раствор в центре поры [6]. Также как и степень набухания, с ростом ионного радиуса противоиона, проницаемость спиртов через ПФСП мембраны с различными противоионами снижается [102].

5. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПФСП МЕМБРАН

Механические свойства ПФСП мембран важны с точки зрения возможностей их практического использования, для получения знаний о деградации материалов и устройств на их основе. Изучение механических свойств также позволяет получить важную информацию о микроструктуре ПФСП мембран. Механические свойства ПФСП мембран определяются преимущественно полимерной матрицей в отличие от влагосодержания и

Таблица 2. Предел вынужденной эластичности и модуль Юнга мембран МФ-4СК в протонной форме при различной влажности [132]

	RH = 95%	RH = 32%	RH = 9%
Модуль Юнга, МПа	95	277	223
Предел вынужденной эластичности, МПа	5.0 ± 0.3	9.5 ± 0.2	8.5 ± 0.5

транспортных свойств. При этом электростатические взаимодействия между молекулами воды, противоионами и сульфогруппами в значительной степени оказывают влияние на прочность и эластичность таких материалов. В ходе деформации ПФСП мембран в них происходит не только перемещение макромолекул, но и разрушение электростатических взаимодействий между противоионами, сульфогруппами и молекулами воды. При этом строение и свойства ПФСП мембран меняются в зависимости от влагосодержания. Все это влияет и на механические свойства. Подтверждением этого является изменение формы кривых напряжение-деформация. Для мембран Nafion[®], находящихся высоко гидратированном состоянии, переход из области обратимых деформаций в область необратимых деформаций нечеткий, а величина предела вынужденной эластичности невелика (значения предела вынужденной эластичности составляют <3 МПа для мембраны Nafion[®] 212 в контакте с водой и 5.0 ± 0.3 МПа для мембраны МФ-4СК в Н⁺ форме при влажности RH = 95%) [131, 132]. При уменьшении влагосодержания этот переход наблюдается при более высоком напряжении и становится более выраженным.

Величины удлинения и прочности на разрыв для ПФСП мембран значительно отличаются от образца к образцу, при этом значения предела вынужденной эластичности модуля Юнга для этих экспериментов имеют небольшой разброс [132]. Причиной этого является неоднородность строения ПФСП мембран. Можно рассматривать систему пор и каналов в ПФСП мембранах как аналог микротрещин, понижающих прочность твердых тел. Неупорядоченное расположение пор и каналов в ПФСП мембранах, неоднородный порядок их сочленения и различия в деформации материала приводят к тому, что некоторые образцы оказываются прочными, а другие разрушаются при небольших нагрузках. Однако некоторые тенденции можно выявить. Прочность и деформация на разрыве ПФСП мембран слабо зависят от их влагосодержания, но чувствительны к изменению температуры и противоиона. Увеличение температуры приводит к снижению прочности на разрыв и росту деформации на разрыве [133]. Замена протона на катионы щелочных металлов приводит к обратному эффекту [134]. Увеличение ЭМ ПФСП мембран, сопровождающееся ростом

степени кристалличности, приводит к росту прочности на разрыве образцов в сухом и гидратированном состоянии [135]. Можно отметить, что с точки зрения применения ПФСП мембран величины деформации на разрыве не имеют слишком большого значения, поскольку в ТЭ, как и в других электрохимических установках мембраны не подвергаются существенной деформации [136].

Ход зависимостей предела вынужденной эластичности и модуля Юнга от влагосодержания ПФСП мембран и температуры одинаков. Эти величины зависят от температуры, ИОЕ мембраны, противоиона и влагосодержания, и определяются межмолекулярными взаимодействиями внутри полимера. Зависимости предела вынужденной эластичности и модуля Юнга от относительной влажности имеют максимум при RH = 32–58% (табл. 2) [132]. С ростом температуры при неизменном влагосодержании образцов значения предела вынужденной эластичности и модуля Юнга снижаются за счет увеличения подвижности звеньев макромолекул [133, 137].

Вода в ПФСП мембранах оказывает различное влияние на их механические свойства в зависимости от температуры. Зависимости предела вынужденной эластичности и модуля Юнга от влагосодержания имеют максимум при λ ~ 2–3 при температуре до 60–90°С (в зависимости от ЭМ и влагосодержания мембран) [132, 137]. При влагосодержании λ > 3 предел вынужденной эластичности и модуль Юнга существенно снижаются из-за пластификации водой полимерной матрицы, роста подвижности макромолекул и ослабления межмолекулярных взаимодействий в ионных кластерах. В ряде работ отмечается, что выше некоторой температуры (60–90°С) увеличение влагосодержания мембран Nafion[®] приводит к тому, что их модуль Юнга возрастает [137, 138]. Это происходит из-за увеличения степени кристалличности полимера и разупорядочения ионных кластеров. Переход от ПФСП мембран с длинной боковой цепью к ПФСП мембранам с короткой боковой цепью приводит к увеличению предела вынужденной эластичности и модуля Юнга вследствие увеличения степени кристалличности [20].

Значения предела вынужденной эластичности и модуля Юнга ПФСП мембран зависят от типа противоиона, что подтверждает влияние на жесткость мембран электростатических взаимодействий во внутриводном пространстве. В ряду

$Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ снижается величины предела вынужденной эластичности и модуля Юнга ПФСП мембран [48, 134]. Такое изменение связано тем, что в этом ряду возрастает влагосодержание мембран и уменьшается сила электростатических взаимодействий во внутривапорном пространстве, что приводит к увеличению подвижности отдельных звеньев макромолекул.

Методом динамического механического анализа были исследованы релаксационные переходы в ПФСП мембранах при изменении температуры. На примере Nafion® 117 в H^+ форме показано, что при низкой температуре (от -100 до $+20^\circ C$) наблюдается релаксационный переход в гидрофобной матрице. При температуре около $100^\circ C$ [48, 139] начинает проявляться релаксация, причиной которой является термическая дестабилизация электростатических взаимодействий в материале [48, 139, 140]. Рост влагосодержания ПФСП мембран сопровождается снижением температуры начала процессов релаксации за счет пластификации [137, 141].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ПФСП мембраны обладают уникальным комплексом физико-химических свойств, благодаря которому интерес к ним не угасает на протяжении нескольких десятилетий. Особенности микроструктуры ионообменных мембран обеспечивают возможности селективного ионного транспорта, газоразделения и др. Изменение как транспортных, так и механических свойств мембран при варьировании влагосодержания, типа противоиона, ЭМ и длины боковой цепи происходит преимущественно за счет изменения межмолекулярных взаимодействий полимерных цепей, распределения ионных кластеров, определяющих микроструктуру материалов.

Понимание особенностей переноса воды и ионов позволяет прогнозировать свойства материалов и возможность их использования в производственных процессах. При этом важно учитывать влияние состава ПФСП материалов, зависимость их свойств от внешних условий. Выявление взаимосвязей между составом ПФСП мембран, способом их получения, свойствами при различных условиях открывают дальнейшие возможности получения материалов под определенные задачи. Для использования ПФСП мембран в ТЭ важно, чтобы мембраны обладали как высокой ионной проводимостью, низким кроссовером топлива и проницаемостью газов, так и достаточными механическими свойствами и термической стабильностью. Применение мембран в системах разделения и водоочистки требует наличия высокой селективности переноса катионов и химической стабильности. Варьирование ЭМ,

длины доковой цепи, ионной формы ПФСП и рабочих условий (температуры и влагосодержания) дает возможность подобрать оптимальное соотношение свойств мембран для их использования в конкретных практических приложениях.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10149, <https://rscf.ru/project/21-73-10149>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robeson L.M. Polymer Science: A Comprehensive Reference. V. 8. Elsevier B.V.; Amsterdam, The Netherlands, 2012. P. 325.
2. Quast M.J., Mueller A. // J. Polym. Sci. A, Polym. Chem. 2019. V. 57. P. 961.
3. Ямпольский Ю.П., Белов Н.А., Алентьев А.Ю. // Успехи химии. 2019. Т. 88. С. 387.
4. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 2021. Т. 90. С. 627.
5. Zhang H., Shen P.K. // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 2780.
6. Pourcelly G., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Yaroslavtsev A.B. // Ionic Interactions in Natural and Synthetic Macromolecules. 2012. P. 761.
7. Guerrero Moreno N., Cisneros Molina M., Gervasio D., Pérez Robles J.F. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 52. P. 897.
8. Shi X., Esan O.C., Huo X., Ma Y., Pan Z., An L., Zhao T.S. // Prog. Energy Combust Sci. 2021. V. 85. P. 100926.
9. Feng S., Voth G.A. // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. P. 5903.
10. Page K.A., Rowe B.W., Masser K.A., Faraone A. // J. Polym. Sci. B, Polym. Phys. 2014. V. 52. P. 624.
11. Matos B.R., Santiago E.I., Rey J.F.Q., Scuracchio C.H., Mantovani G.L., Hirano L.A., Fonseca F.C. // J. Polym. Sci. B, Polym. Phys. 2015. V. 53. P. 822.
12. Mukaddam M., Litwiller E., Pinnau I. // Macromolecules. 2016. V. 49. P. 280.
13. Kusoglu A., Weber A.Z. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 987.
14. Прихно И.А., Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Юрова П.А., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. С. 273.
15. Li J., Pan M., Tang H. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 3944.
16. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Golubenko D.V. // Pure and Applied Chemistry. 2020. V. 92. P. 1147.
17. Иванчев С.С., Лихоманов В.С., Приманченко О.Н., Хайкин С.Я., Барабанов В.Г., Корнилов В.В., Одинокоев А.С., Кульвелдс Ю.В., Лебедев В.Т., Трунов В.А. // Мембраны и мембранные технологии. 2012. Т. 2. С. 3.
18. Gebel G. // Polymer (Guildf). 2000. V. 41. P. 5829.
19. Mauritz K.A., Moore R.B. // Chem Rev. 2004. V. 104. P. 4535.
20. Moukheiber E., De Moor G., Flandin L., Bas C. // J. Membrane Science. 2012. V. 389. P. 294.
21. Haubold H.-G., Vad Th., Jungbluth H., Hiller P. // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. P. 1559.

22. Almeida S.H., Kawano Y. // J. Therm Anal Calorim. 1999. V. 58. P. 569–577.
23. Corti H.R., Nores-Pondal F., Pilar Buera M. // J. Power Sources. 2006. V. 161. P. 799.
24. Hsu W.Y., Gierke T.D. // J. Membrane Science. 1983. V. 13. P. 307.
25. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. // J. Polymer Science: Polymer Physics Edition. 1981. V. 19. P. 1687.
26. Gebel G., Moore R.B. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 4850.
27. Волков В.И., Слесаренко Н.А., Черняк А.В., Забродин В.А., Голубенко Д.В., Тверской В.А., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. С. 214.
28. Kreuer K.D., Ise M., Fuchs A., Maier J. // Le J. de Physique IV. 2000. V. 10. № PR7. P. Pr7-279.
29. Озерин А.Н., Ребров А.В., Якунин А.Н., Боговцева Л.П., Тимашев С.Ф., Бакеев Н.Ф. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1986. Т. 28. С. 254.
30. Ребров А.В., Озерин А.Н., Ярунин А.Н., Дрейдман Н.А., Тимофеев С.В., Попков Ю.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1987. Т. 29. С. 1453.
31. Schmidt-Rohr K., Chen Q. // Nat. Mater. 2008. V. 7. P. 75.
32. Rubatat L., Gebel G., Diat O. // Langmuir. 1998. V. 14. P. 1977.
33. Kreuer K.D., Schuster M., Obliers B., Diat O., Traub U., Fuchs A., Klock U., Paddison S.J., Maier J. // J. Power Sources. 2008. V. 178. P. 499.
34. Yakovlev S., Downing K.H. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2013. V. 15. P. 1052.
35. Cullen D.A., Koestner R., Kukreja R.S., Liu Z.Y., Minko S., Trotsenko O., Tokarev A., Guetaz L., Meyer H.M., Parish C.M., More K.L. // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. P. F1111.
36. Allen F.I., Comolli L.R., Kusoglu A., Modestino M.A., Minor A.M., Weber A.Z. // ACS Macro Lett. 2015. V. 4. P. 1.
37. Maldonado L., Perrin J.-C., Dillet J., Lottin O. // J. Membrane Science. 2012. V. 389. P. 43.
38. Shimoaka T., Wakai C., Sakabe T., Yamazaki S., Hasegawa T. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2015. V. 17. P. 8843.
39. Feng K., Hou L., Tang B., Wu P. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2015. V. 17. P. 9106.
40. Reucroft P.J., Rivin D., Schneider N.S. // Polymer (Guildf). 2002. V. 43. P. 5157.
41. Волков В.И., Волков Е.В., Тимофеев С.В., Сангинов Е.А., Павлов А.А., Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. С. 355.
42. Kreuer K.-D. // Solid State Ionics. 2013. V. 252. P. 93.
43. He Q., Kusoglu A., Lucas I.T., Clark K., Weber A.Z., Kosteki R. // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. P. 11650.
44. Bass M., Berman A., Singh A., Kononov O., Freger V. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 3784.
45. Weber A.Z., Newman J. // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. P. A1008.
46. Freger V. // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 24.
47. Roldughin V.I., Karpenko-Jereb L. V. // Colloid J. 2017. V. 79. P. 532.
48. Shi S., Weber A.Z., Kusoglu A. // Electrochim. Acta. 2016. V. 220. P. 517.
49. Jalani N.H., Datta R. // J. Membrane Science. 2005. V. 264. P. 167.
50. Moore R.B., Martin C.R. // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 3594.
51. Nicotera I., Coppola L., Rossi C.O., Youssry M., Ranieri G.A. // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 13935.
52. Golubenko D.V., Safronova E.Y., Ilyin A.B., Shevlyakova N.V., Tverskoi V.A., Dammak L., Grande D., Yaroslavtsev A.B. // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 197. P. 192.
53. O'Dea J.R., Economou N.J., Buratto S.K. // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 2267.
54. Mittelsteadt C.K., Staser J. // ECS Trans. 2011. V. 41. P. 101.
55. Fumagalli M., Lyonard S., Prajapati G., Berrod Q., Porcar L., Guillermo A., Gebel G. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 7068.
56. Adachi M., Navessin T., Xie Z., Li F.H., Tanaka S., Holdcroft S. // J. Membrane Science. 2010. V. 364. P. 183.
57. Zhao Q., Majsztik P., Benziger J. // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. P. 2717.
58. Ling X., Bonn M., Domke K.F., Parekh S.H. // Proceedings of the National Academy of Sciences USA. 2019. V. 116. P. 8715.
59. Mekhilef S., Saidur R., Safari A. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012. V. 16. P. 981.
60. Zhao Q., Carro N., Ryu H.Y., Benziger J. // Polymer (Guildf). 2012. V. 53. P. 1267.
61. Karpenko-Jereb L., Rynkowska E., Kujawski W., Lunghammer S., Kujawa J., Marais S., Fatyeyeva K., Chappey C., Kelterer A.-M. // Ionics (Kiel). 2016. V. 22. P. 357.
62. Jung B., Moon H.-M., Baroña G.N.B. // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 1880.
63. Skou E., Kauranen P., Hentschel J. // Solid State Ionics. 1997. V. 97. P. 333.
64. Chaabane L., Dammak L., Grande D., Larchet C., Huguet P., Nikonenko S.V., Nikonenko V.V. // J. Membrane Science. 2011. V. 377. P. 54.
65. Kreuer K.-D. // Hydrogen-Transfer Reactions. P. 709.
66. Paddison S.J. // Annual Review of Materials Research. 2003. V. 33. P. 289.
67. Shi S., Dursch T.J., Blake C., Mukundan R., Borup R.L., Weber A.Z., Kusoglu A. // J. Polym. Sci. B, Polym. Phys. 2016. V. 54. P. 570.
68. Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. // Membranes (Basel). 2021. V. 11. P. 198.
69. Котов В.Ю., Ярославцев А.Б. // Известия РАН, Серия химическая. 2002. № 4. С. 515.
70. Ochi S., Kamishima O., Mizusaki J. // Solid State Ionics. 2009. V. 180. P. 580.
71. Zawodzinski T.A., Springer T.E., Uribe F., Gottesfeld S. // Solid State Ionics. 1993. V. 60. P. 199.
72. Mabuchi T., Tokumasu T. // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. P. 5922.
73. Safronova E.Y., Volkov V.I., Yaroslavtsev A.B. // Solid State Ion. 2011. V. 188. P. 129.

74. Ogata Y., Abe T., Yonemori S., Yamada N.L., Kawaguchi D., Tanaka K. // *Langmuir*. 2018. V. 34. P. 15483.
75. Seo S.H., Lee C.S. // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: J. Mechanical Engineering Science*. 2010. V. 224. P. 2211.
76. Slade S.M., Ralph T.R., Ponce de León C., Campbell S.A., Walsh F.C. // *Fuel Cells*. 2010. V. 10. P. 567.
77. Siroma Z., Kakitsubo R., Fujiwara N., Ioroi T., Yamazaki S., Yasuda K. // *J. Power Sources*. 2009. V. 189. P. 994.
78. Tsampas M.N., Pikos A., Brosda S., Katsaounis A., Vayenas C.G. // *Electrochim. Acta*. 2006. V. 51. P. 2743.
79. Yaroslavtsev A.B. // *Inorganic Materials*. 2012. V. 48. P. 1193.
80. Jiang R., Mittelsteadt C.K., Gittleman C.S. // *J. Electrochem. Soc.* 2009. V. 156. P. 1440.
81. Cooper K.R. // *ECS Trans.* 2011. V. 41. P. 1371.
82. Thompson E.L., Capehart T.W., Fuller T.J., Jorne J. // *J. Electrochem. Soc.* 2006. V. 153. P. A2351.
83. Siu A., Schmeisser J., Holdcroft S. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 6072.
84. Zhao N., Edwards D., Lei C., Wang K., Li J., Zhang Y., Holdcroft S., Shi Z. // *J. Power Sources*. 2013. V. 242. P. 877.
85. Economou N.J., O'Dea J.R., McConaughy T.B., Burratto S.K. // *RSC Adv*. 2013. V. 3. P. 19525.
86. Peckham T.J., Schmeisser J., Holdcroft S. // *J. Phys. Chem. B*. 2008. V. 112. P. 2848.
87. Liu L., Chen W., Li Y. // *J. Membrane Science*. 2016. V. 504. P. 1.
88. Berezina N.P., Timofeev S.V., Kononenko N.A. // *J. Membrane Science*. 2002. V. 209. P. 509.
89. DeBonis D., Mayer M., Omosibi A., Besser R.S. // *Renew Energy*. 2016. V. 89. P. 200.
90. Xu F., Leclerc S., Lottin O., Canet D. // *J. Membrane Science*. 2011. V. 371. P. 148.
91. Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2017. Т. 7. С. 77.
92. Kusoglu A., Cho K.T., Prato R.A., Weber A.Z. // *Solid State Ionics*. 2013. V. 252. P. 68.
93. Tang Z., Keith R., Aaron D.S., Lawton J.S., Papandrew A.P., Zawodzinski T.A., Jr. // *ECS Trans.* 2012. V. 41. P. 25.
94. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 139. P. 3.
95. Zawodzinski T.A., Derouin C., Radzinski S., Sherman R.J., Smith V.T., Springer T.E., Gottesfeld S. // *J. Electrochem. Soc.* 1993. V. 140. P. 1041.
96. Ise M., Kreuer K.D., Maier J. // *Solid State Ionics*. 1999. V. 125. P. 213.
97. Xu F., Leclerc S., Stemmelen D., Perrin J.-C., Retournard A., Canet D. // *J. Membrane Science*. 2017. V. 536. P. 116.
98. Falina I.V., Zabolotsky V.I., Demina O.A., Sheldeshov N.V. // *J. Membrane Science*. 2019. V. 573. P. 520.
99. Фалина И.В., Кононенко Н.А., Шкирская С.А., Демина О.А., Вольфович Ю.М., Сосенкин В.Е., Грицай М.В. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2022. Т. 12. С. 323.
100. Jayakody J.R.P., Stallworth P.E., Mananga E.S., Farington-Zapata J., Greenbaum S.G. // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. P. 4260.
101. Stenina I.A., Sistas Ph., Rebrov A.I., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B. // *Desalination*. 2004. V. 170. P. 49.
102. Godino M.P., Barragán V.M., Villaluenga J.P.G., Izquierdo-Gil M.A. // *Separation and Purification Technol.* 2015. V. 148. P. 10.
103. Boakye E.E., Yeager H.L. // *J. Membrane Science*. 1992. V. 69. P. 155.
104. Larchet C., Auclair B., Nikonenko V. // *Electrochim Acta*. 2004. V. 49, № 11. P. 1711.
105. Анель П.Ю., Велзаров С., Волков А.В., Елисеева Т.В., Никоненко В.В., Паршина А.В., Письменная Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2022. Т. 12. С. 81.
106. Belov N.A., Alentiev A.Y., Pashkevich D.S., Voroshilov F.A., Dvilis E.S., Nikiforov R.Y., Chirkov S. V., Syrsova D.A., Kostina J.V., Ponomarev I.I., Asanov I.P., Bogdanova Y.G. // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 5152.
107. Volkov A.O., Golubenko D. V., Yaroslavtsev A.B. // *Separation and Purification Technol.* 2021. V. 254. P. 117562.
108. Mohamed H.F.M., Ito K., Kobayashi Y., Takimoto N., Takeoka Y., Ohira A. // *Polymer (Guildf)*. 2008. V. 49. P. 3091.
109. Ban S., Huang C., Yuan X.-Z., Wang H. // *J. Phys. Chem. B*. 2011. V. 115. P. 11352.
110. Ямольский Ю.П. // *Успехи химии*. 2007. Т. 76. С. 66.
111. Zhang L., Ma C., Mukerjee S. // *Electrochim. Acta*. 2003. V. 48. P. 1845.
112. Ohira A., Kuroda S. // *Eur. Polym. J.* 2015. V. 67. P. 78.
113. Novitski D., Holdcroft S. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. V. 7. P. 27314.
114. Catalano J., Myezwa T., De Angelis M.G., Baschetti M.G., Sarti G.C. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. P. 6308.
115. Schalenbach M., Hoeh M.A., Gostick J.T., Lueke W., Stolten D. // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. P. 25156.
116. Stenina I., Golubenko D., Nikonenko V., Yaroslavtsev A. // *Int. J. Molecul. Sci.* 2020. V. 21. P. 5517.
117. Takeuchi K., Kuo A.-T., Hirai T., Miyajima T., Urata S., Terazono S., Okazaki S., Shinoda W. // *J. Phys. Chem. C*. 2019. V. 123. P. 20628.
118. Xing Y., Li H., Avgouropoulos G. // *Materials*. 2021. V. 14. P. 2591.
119. Wilberforce T., Ijaodola O., Ogungbemi E., Khatib F.N., Leslie T., El-Hassan Z., Thomposon J., Olabi A.G. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019. V. 113. P. 109286.
120. Zhao J., Li X. // *Energy Convers Manag.* 2019. V. 199. P. 112022.
121. Macauley N., Wong K.H., Watson M., Kjeang E. // *J. Power Sources*. 2015. V. 299. P. 139.
122. Ren X., Myles T.D., Grew K.N., Chiu W.K.S. // *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162. P. F1221.
123. Ma S., Skou E. // *Solid State Ionics*. 2007. V. 178. P. 615.
124. Эрдни-Горяев Э.М., Алентьев А.Ю., Бондаренко Г.Н., Ярославцев А.Б., Сафронова Е.Ю., Ямольский Ю.П. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2015. Т. 5. С. 167.

125. Жилиева Н.А., Миронова Е.Ю., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Бондаренко Г.Н., Дьякова М.Г., Шевлякова Н.В., Тверской В.А., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. С. 382.
126. Campos A.C.C., Dos Reis R.A., Ortiz A., Gorri D., Ortiz I. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. P. 10071.
127. Liu Z., Zhang L., Li L., Zhang S. // Separation and Purification Technol. 2019. V. 218. P. 20.
128. Saito M., Tsuzuki S., Hayamizu K., Tatsuhiko O. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 24410.
129. Godino M.P., Barragán V.M., Villaluenga J.P.G., Izquierdo-Gil M.A., Ruiz-Bauzá C., Seoane B. // Chem. Engineering J. 2010. V. 162. P. 643.
130. Rottiers T., Van der Bruggen B., Pinoy L. // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. P. 8215.
131. Kusoglu A., Tang Y., Lugo M., Karlsson A.M., Santare M.H., Cleghorn S., Johnson W.B. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 483.
132. Safronova E., Golubenko D., Pourcelly G., Yaroslavtsev A. // J. Membrane Science. 2015. V. 473. P. 218.
133. Tang Y., Karlsson A.M., Santare M.H., Gilbert M., Cleghorn S., Johnson W.B. // Materials Science and Engineering: A. 2006. V. 425. P. 297.
134. Kawano Y., Wang Y., Palmer R.A., Aubuchon S.R. // Polímeros. 2002. V. 12. P. 96.
135. Arcella V., Troglia C., Ghielmi Alessandro. // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. P. 7646.
136. Dafalla A.M., Jiang F. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 2327.
137. Satterfield M.B., Benziger J.B. // J. Polym. Sci. B, Polym. Phys. 2009. V. 47. P. 11.
138. Zhao Q., Benziger J. // J. Polym. Sci. B, Polym. Phys. 2013. V. 51. P. 915.
139. Page K.A., Cable K.M., Moore R.B. // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 6472.
140. Teocoli F., Paolone A., Palumbo O., Navarra M.A., Casciola M., Donnadio A. // J. Polym. Sci. B, Polym. Phys. 2012. V. 50. P. 1421.
141. Bauer F., Denneker S., Willert-Porada M. // J. Polym. Sci. B, Polym. Phys. 2005. V. 43. P. 786.

Perfluorosulfonic Acid Polymer Membranes: Microstructure and Basic Functional Properties

E. Yu. Safronova^{1,*} and A. A. Lysova¹

¹Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Leninsky pr., 31, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: safronova@igic.ras.ru

The development of modern technologies and the requirements that are imposed on the ecology of production require the producing of new polymeric ion-exchange membrane materials with a set of given properties. Such materials are used in systems of separation and purification of liquids and gases, chemical and electrochemical synthesis, in alternative energy. Membranes based on perfluorosulfonic acid (PFSA) polymers have a set of characteristics necessary for their practical application: good transport properties, strength, elasticity and chemical stability. In this review, the microstructure of PFSA membranes, its change upon sorption of water and solvents, the features of ion and gas transport, mechanical properties as well as the dependence of a number of parameters on the chain length and ionic form of the polymer are discussed.

Keywords: perfluorosulfonic acid polymer, ion exchange membrane, Nafion, ion conductivity, microstructure, gas permeability, mechanical properties

УДК 66.081.6-278

ТРИФТОРЭТИЛАКРИЛАТ-ЗАМЕЩЕННЫЙ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАН: ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕМБРАННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ АБЭ-ФЕРМЕНТАЦИОННОЙ СМЕСИ

© 2023 г. Е. А. Грушевенко^{а, *}, Т. Н. Рохманка^а, А. В. Бальнин^а, Г. С. Голубев^а, И. Л. Борисов^а^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский пр., 29, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 25.05.2023 г.

После доработки 14.07.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Данная работа направлена на получение мембранного материала, устойчивого к образованию осадка на поверхности при контакте с АБЭ-ферментационной смесью и обладающего хорошей разделительной способностью при первапорационном выделении *n*-бутанола из водно-спиртовой смеси. В этой связи, в данной работе впервые предложено создание первапорационных мембран на основе полиметилтрифторэтилакрилатсилоксана (F3-Асг), а также сополимера полидецилметилсилоксана и полиметилтрифторэтилакрилатсилоксана (С10-F3-Асг). В сравнении с полидецилметилсилоксаном (С10) были изучены структура и сорбционные свойства разработанных мембранных материалов по *n*-бутанолу, этанолу и ацетону. Стоит отметить, что наибольшая сорбция *n*-бутанола характерна для С10-F3-Асг (0.46 г/г). Изменение свойств поверхности оценивали по величине угла смачивания и элементному составу поверхности до и после экспозиции в течение 1 мес. в ферментационной среде. Транспортные и разделительные свойства синтезированных мембранных материалов были изучены в режиме вакуумной первапорации при разделении модельной АБЭ-ферментационной смеси. Показано, что введение фторсодержащего заместителя в боковую цепь полисилоксана позволило увеличить гидрофильность полимера: поток воды для F3-Асг составил 0.7×10^{-6} кг м⁻² ч⁻¹, что почти в 3 раза выше, чем для С10. Стоит отметить положительный эффект комбинации С10 и F3-Асг групп в полисилоксане. Так, при увеличении величины общего потока на 60% в сравнении с мембраной С10, значения фактора разделения по *n*-бутанолу, ацетону и этанолу составили 40.5, 32.7 и 4.3 и возросли в сравнении с мембраной С10 на 6, 15 и 12% соответственно. Для мембраны С10-F3-Асг индекс первапорационного разделения по *n*-бутанолу, ацетону и этанолу составил 136, 109 и 11. Следовательно, данная мембрана вдвое эффективнее, чем С10. С учетом отсутствия детектируемого загрязнения поверхности мембранного материала продуктами ферментации можно отметить высокий потенциал мембраны С10-F3-Асг для задачи выделения спиртов из АБЭ-ферментационной смеси.

Ключевые слова: полидецилметилсилоксан, полиметилтрифторакрилатсилоксан, АБЭ-ферментационная смесь, первапорация, отложения на мембранах

DOI: 10.31857/S2218117223060056, **EDN:** HYLFDVU

1. ВВЕДЕНИЕ

Во всем мире ведутся интенсивные работы по переходу к “зеленой” химии и поиску эффективных и экономичных путей производства альтернативных топлив [1]. Бутанол, синтезируемый ферментацией биомассы, рассматривается в качестве перспективного альтернативного жидкого топлива из-за высокого содержания энергии, низкого давления паров, способности смешиваться с бензином и дизельным топливом в высоких пропорциях [2, 3]. Кроме того, бутанол является важным компонентом химической промышленности и используется в качестве растворителей в лако-

красочной промышленности, а также при создании пластиковых и резиновых композиций [4, 5].

Ацетон-бутанол-этанольная (АБЭ) ферментация с применением бактерий *Clostridium acetobutylicum* является основной технологией для производства биобутанола [6]. Однако, из-за ингибирующего действия спирта на продуцирующие микроорганизмы, содержание бутанола в ферментационной смеси мало (1–2 мас. %). Поэтому необходимо использование эффективной и экономичной технологии для извлечения целевых компонентов из ферментационной смеси. В качестве перспективного метода извлечения биоспиртов из ферментационных смесей является

мембранное разделение, в частности первапорация [1, 7, 8]. Пervaпорация (испарение через мембрану) является перспективным мембранным разделительным процессом для решения этой задачи [9, 10]. Преимущества этого метода включают отсутствие дополнительных реагентов, мягкие условия и непрерывность процесса разделения, высокую селективность по отношению к спиртам [11–13].

В существующих разделительных процессах выделения летучих органических соединений из водных сред методом первапорации используются мембраны на основе полисилоксанов [7, 8, 14–18]. Они широко используются также в научных и прикладных исследованиях, поскольку мембраны на основе полисилоксанов просты в изготовлении, химически устойчивы и имеют стабильные транспортные характеристики [14, 15]. Наиболее распространенным материалом в гидрофобной первапорации является полидиметилсилоксан (ПДМС) [16]. Он обладает самой высокой проницаемостью среди силоксановых каучуков, но его селективность по отношению к органическим компонентам требует улучшения. Это связано с высоким коэффициентом проницаемости ПДМС (40000 Баррер) по воде [17]. Селективность мембраны является одним из ключевых факторов, влияющих на эффективность и экономичность выделения биоспиртов из ферментационных смесей. Для повышения селективности первапорационного выделения летучих органических соединений из водных сред разрабатываются высокопроницаемые мембраны на основе полисилоксанов с длинными углеводородными заместителями в боковой цепи [18–20] или гибридные мембраны с добавками органических и неорганических частиц [21–24]. Такие материалы обладают повышенной гидрофобностью и селективностью в процессе первапорации по сравнению с ПДМС.

Другим ключевым фактором, ограничивающим промышленное применение гидрофобной первапорации, является существенное снижение разделительных характеристик мембран в процессе разделения ферментационных смесей в результате образования отложений продуктов ферментации (микроорганизмы, низколетучие низкомолекулярные и высокомолекулярные органические вещества и др.) на мембранах [6, 7, 13, 25–31]. АБЭ ферментационная смесь, в отличие от модельного водного раствора, имеет другую плотность, рН и вязкость, но также включает неорганические соли, глюкозу, активные и неактивные микробные клетки, и ряд других метаболитических соединений [26]. В работе [27] сообщается о трехкратном снижении фактора разделения мембраны из ПДМС при первапорационном разделении АБЭ ферментационной смеси. Дальнейшее исследование показало, что мембрана может сохранять свои характеристики разделе-

ния при разделении бесклеточной ферментационной смеси [28]. Это позволило авторам заключить, что основной вклад в образовании отложений на мембранах вносят живые микроорганизмы ферментационной смеси. При исследовании стабильности мембран на основе полиалкилметилсилоксанов было также продемонстрировано их обрастание белковыми молекулами при контакте с ферментационной средой [29]. В другой работе [6] с применением ПДМС мембраны в процессе первапорационного разделения АБЭ ферментационной смеси был получен поток пермеата 0.670 кг/(м² ч) и фактор разделения АБЭ-вода 16.7. Методами сканирующей электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии было обнаружено, что активные микробные клетки адсорбируются на поверхности гидрофобной ПДМС мембраны и являются основной причиной засорения мембраны. Так же было показано, что засоренную мембрану можно очистить промывкой дистиллированной водой. Другим способом избежать засорения мембран является предварительное удаление клеток из ферментационных смесей различными методами фильтрации [30]. Однако такой подход усложняет процесс разделения и увеличивает капитальные затраты. Еще одной альтернативой является процесс парофазного мембранного разделения, в котором мембрана контактирует не с самой ферментационной смесью, а со смесью паров воды и спиртов [31, 32].

Принципиально другим подходом является модификация химической структуры мембранного материала с целью снижения адгезии компонентов ферментационной смеси на поверхности мембраны. К примеру, введение функциональных групп, изменяющих свойства поверхности материала. Так, в последние годы заметен интерес к разработке амфифобных поверхностей (т.е. обладающие как гидрофобностью, так и липофобностью) [33]. По сравнению с гидрофобной поверхностью создание липофобной поверхности, устойчивой к смачиванию органическими жидкостями, является более сложной задачей, поскольку поверхностное натяжение органических жидкостей намного ниже, чем у воды [34]. Как правило, производные фтора вводили для повышения гидрофобности и липофобности поверхности. Амфифобные мембраны также изучались для опреснения воды [35] и разделения эмульсий масло/вода [36]. В гидрофобной первапорации введение фторсодержащих фрагментов в структуру материала мембран из полидиметилсилоксана значительно снижает их загрязнение компонентами ферментационной смеси и повышает стабильность транспортных свойств мембраны мембранного биореактора [37].

В данной работе впервые предложено введение трифторэтилакрилатных боковых групп в полисилоксановую цепь. Наличие фтора в боковом

заместителем позволит снизить адгезию компонентов АБЭ-ферментационной смеси к материалу мембраны, а наличие кислорода в акрилатной группе может повысить сорбционное сродство к алифатическим спиртам. Для сравнения был выбран полидецилметилсилоксан как материал с улучшенными разделительными характеристиками по смеси *n*-бутанол/вода [18]. Целью данной работы было создание мембранного материала полиметилсилоксана, замещенного на трифторэтилакрилат по боковой цепи, а также полиметилсилоксана с трифторакрилатными и децильными боковыми заместителями, и исследование транспортных свойств полученных полимеров при перапорационном разделении АБЭ-ферментационной смеси.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез

полиметилтрифторэтилакрилатсилоксана (F3-Acr)

Синтез полиметилтрифторэтилакрилатсилоксана (F3-Acr) проводили по реакции гидросилирования в присутствии катализатора Карстеда по одностадийной методике, предложенной ранее в работе [38]. Для этого полиметилгидросилоксан (ПМГС, $M_n = 1900$ г/моль, ABCR, Germany) смешивали с 15 мас. % раствором трифторэтилакрилата (98 мас. %, ООО НПО “ПиМ-Инвест”, Россия) в толуоле (х. ч., Компонент реактив, РФ) и катализатором Карстеда (1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан комплекс платины (0), раствор в ксилоле (Sigma-Aldrich, США)). Полученную смесь перемешивали в течение 2 ч при 60°C. Для сшивки полимера в реакционную смесь добавляли 10 мас. % раствор полидиметилсилоксана винилтерминированного (ПДМС) ($M_n = 25000$ г/моль, Sigma-Aldrich, США) в толуоле. Перемешивание при 60°C продолжали в течение 1 ч. На финальной стадии синтеза вводили 3 мас. % раствор ПМГС до достижения мольного соотношения ПМГС : ПДМС = 0.16. Для получения полимерной пленки полученный раствор выливали на поверхность тефлоновой чашки Петри и сушили при 80°C в течение 24 ч. Полученную пленку снимали с поверхности тефлоновой чашки Петри и выдерживали при вакууме в течение 3 ч для удаления остаточного растворителя. Толщина полученной пленки составляла 70 ± 5 мкм.

2.2. Синтез полидецилметилсилоксана (C10)

Синтез полидецилметилсилоксана (C10) проводили аналогично методике, описанной в работе [38]. Для этого полиметилгидросилоксан (ПМГС, $M_n = 1900$ г/моль, ABCR, Germany) смешивали с 15 мас. % раствором 1-децена (98 мас. %, Sigma-Aldrich, США) в толуоле и катализатором Карстеда. Полученную смесь перемешивали в течение

2 ч при 60°C. Для сшивки полимера в реакционную смесь добавляли 10 мас. % раствор ПДМС в толуоле. Перемешивание при 60°C продолжали в течение 1 ч. На финальной стадии синтеза вводили 3 мас. % раствор ПМГС до достижения мольного соотношения ПМГС : ПДМС = 0.16. Полимерную пленку получали аналогично F3-Acr. Толщина полученной пленки составляла 60 ± 5 мкм.

2.3. Синтез сополимера полидецилметилсилоксана и полиметилтрифторэтилакрилатсилоксана (C10-F3-Acr)

Синтез сополимера полидецилметилсилоксана и полиметилтрифторэтилакрилатсилоксана (C10-F3-Acr) проводили аналогично вышеописанным методикам. Исключением являлось то, что на первой стадии приготовления реакционной смеси к ПМГС добавляли смесь трифторэтилакрилата и 1-децена в мольном соотношении 1 : 1. Полимерную пленку получали аналогично F3-Acr. Толщина полученной пленки составляла 65 ± 5 мкм.

2.4. ИН ЯМР спектроскопия

Для подтверждения включения в цепь полиметилгидросилоксана боковых заместителей (1-децена и трифторэтилакрилата) был проведен ЯМР анализ состава реакционной смеси после взаимодействия ПМГС и боковых агентов. Смесь ПМГС, бокового заместителя и катализатора Карстеда готовили аналогично п. 2.1, 2.2 и 2.3 с применением $CDCl_3$ в качестве растворителя. Спектры ЯМР 1H высокого разрешения были получены для растворов в $CDCl_3$ в соответствии со стандартной процедурой на спектрометре ЯМР Bruker AVANCE III HD 400.

2.5. Сорбция в индивидуальных жидкостях

Для определения сорбционного взаимодействия *n*-бутанола, ацетона и этанола с полимерными материалами был использован гравиметрический метод определения равновесной сорбции, описанный в работе [39]. Образец полимера диаметром 3 см и толщиной ~150 мкм погружали в исследуемую жидкость и термостатировали при 30°C в течение 48 часов до достижения постоянной массы. Затем образец извлекали из жидкости, удаляли избыток влаги с поверхности и затем взвешивали на аналитических весах Sartorius Analytic A120S (дискретность 0.0001 г, класс I специальный). Для каждой пары полимер–жидкость процедура была произведена трехкратно. Величину равновесной сорбции определяли по фор-

муле (1) [40] как среднее из трех сходящихся измерений.

$$S = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1}, \quad (1)$$

где m_1 – масса полимера до сорбции, г; m_2 – масса полимера после сорбции, г. Относительная погрешность определения сорбции *n*-бутанола, ацетона и этанола составила 5, 10 и 15% соответственно.

2.6. Определение угла смачивания

Измерения краевых углов смачивания проводили стандартным методом лежащей капли на гониометре ЛК-1 производства ООО “НПЦ Открытая наука” (Красногорск, Россия). Размер капли составил ~50 мкл. Сбор данных и последующая цифровая обработка изображений капель для прямого расчета углов по уравнению Юнга–Лапласа осуществлялась с помощью программы DropShare. Погрешность измерений составляла $\pm 2^\circ$. Температура, при которой проводились эксперименты, равнялась температуре окружающей среды и составляла $21 \pm 2^\circ\text{C}$.

2.7. Оценка осадкообразования на поверхности полимера

Для изучения влияния длительного контакта (1 мес.) мембранного материала с реальной АБЭ-ферментационной смесью на образование осадка на поверхности, мембрану фиксировали в фильтрационной ячейке, объем которой поверх мембраны заполняли брагой. Ферментационный бульон АБЭ готовили в Курчатовском институте-ГосНИИгенетики. Штамм бактерий *Clostridium* В-10939 использовали в качестве продуцента био-бутанола на мучной среде, содержащей 100 г/л ржаной муки и 2 г/л CaCO_3 . Концентрации ацетона, бутанола и этанола в ферментационной смеси составляли 0.56, 1.26 и 0.26 мас. %, соответственно. Поверхность мембраны до и после контакта с ферментационной смесью была изучена методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Для анализа методом ЭДРС использовали систему Bruker Quantax 70 EDS.

2.8. Вакуумная первапорация

Транспортные и разделительные характеристики синтезированных мембранных материалов были исследованы в процессе первапорационного разделения модельной АБЭ-ферментационной смеси, содержащей 0.76 мас. % ацетона, 1.6 мас. % BuOH , 0.3 мас. % EtOH в воде, при 30°C . Разделение проводили в режиме вакуумной первапорации на лабораторной установке, схема и принцип действия которой подробно из-

ложены в работе [29]. Поддержание температуры разделяемой смеси с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$ осуществлялось при помощи жидкостного термостата LOIP LT-100 (Россия). Для создания движущей силы процесса массопереноса в подмембранном пространстве поддерживали давление ~0.05 мбар вакуумным насосом Ebara PDV-250 (Япония). Детектирование глубины вакуума в подмембранном пространстве осуществляли по показаниям вакуумметра с датчиком Пирани VD83. Эффективная площадь мембраны в ячейке составила 13.5 cm^2 . Скорость течения разделяемого раствора составляла 350 мл/мин. Количественный анализ состава исходной смеси, пермеата и ретентата осуществляли на газовом хроматографе Кристаллюкс 4000М (Мета-Хром, РФ), оснащенный пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Phenomenex Zebron ZB-FFAP (50 м \times 0.32 мм \times 0.50 μm).

Нормализованную удельную производительность мембраны (J , $\text{kg/m}^2 \cdot \text{ч}$) рассчитывали по формуле (2):

$$J = \frac{ml}{St}, \quad (2)$$

где m – это общая масса пермеата (кг), проникшего через мембрану площадью S (m^2) и толщиной l (м), за известный промежуток времени t (ч). Погрешность определения величины потока пермеата – 6%.

Фактор разделения (β) определяли по формуле (3):

$$\beta = \frac{y_o x_w}{y_w x_o}, \quad (3)$$

где x_o и x_w – массовые доли органического компонента и воды в разделяемой смеси, а y_o и y_w – массовые доли органического компонента и воды в пермеате. Погрешность определения величины фактора разделения – 10%.

Нормальные парциальные потоки компонентов рассчитывали по формуле (4)

$$J_i = J y_o. \quad (4)$$

Для описания баланса между проницаемостью и селективностью разделения вводится критерий качества мембраны – индекс первапорационного разделения (PSI – pervaporation selection index):

$$\text{PSI} = J(\beta_{ij} - 1). \quad (5)$$

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

3.1. Подтверждение структуры синтезированных фторсодержащих полисилоксанов

Протекание реакции присоединения бокового заместителя к ПМГС оценивали путем анализа спектров ^1H ЯМР (рис. 1). Общим для всех исследуемых спектров являлось наличие пика в обла-

Таблица 1. Количество непрореагировавших Si–H групп в ПМГС и CH₂=CH– во фторсодержащих заместителях

Полимер до сшивки	Степень замещения Si–H связи, %	Степень превращения CH ₂ =CH-связи фтор-заместителя, %
C10	95	–
F3-Асг	78	81
C10-F3-Асг	97	100

сти химических сдвигов 7.26 ppm, соответствующего использованному растворителю – CDCl₃. В спектре исходного ПМГС (рис. 1а) было выявлено, что характерные пики расположены в областях 4.74, 0.22 и 0.13 ppm и относятся к атомам водорода групп Si–H, Si–CH₃ и Si–(CH₃)₃ соответственно.

Наличие химического сдвига 1.32 ppm (–(–CH₂–)–), 0.58 ppm (–Si–CH₂– [41]) и триплета 0.94 ppm (группа –CH₃ в алифатической цепи) для C10 показало, что происходит гидросилилирование между ПМГС и 1-деценом. Присутствие мультиплета в спектре образца C10 в области 5 ppm, соответствующего атому водорода при концевом атоме углерода с двойной связью, говорит о наличии непрореагировавшего 1-децена. Об этом же свидетельствует наличие пика в районе 4.77–4.79 ppm, соответствующего атому водорода при атоме кремния (–Si–H). При анализе 1Н ЯМР спектров образцов F3-Асг и C10-F3-Асг были обнаружены пики, соответствующие полисилоксану с введенными фторсодержащими заместителями. Так, атом водорода, от присоединившейся к кремнию акрилатной группы (Si–CH₂–CH₂–C(=O)) дает сигнал в области 1.38 ppm. В области химических сдвигов 4.71–4.78 ppm находится сигнал атомов водорода при углероде, находящегося между кислородом и фторированной группой (–O–CH₂–CF₃). Атому водорода из CH₂-группы, соединенной с эфирной группой (–CH₂–C(O)–O–) соответствует сигнал в области химических сдвигов 2.48–2.53 ppm. Для образца C10-F3-Асг пик в области 1.47 ppm является характерным для –H₂C– звеньев бокового углеводородного радикала, а в районе 1.08 ppm наблюдается пик, соответствующий атому водорода из концевой метильной группы (H₃C–) от 1-децена.

Пики в области 6.70–6.77 и 6.13–6.22 ppm соответствуют двум концевым атомам водорода при двойной углеродной связи (H₂C=) в непрореагировавшем трифторэтилакрилате. Пик в области 6.29–6.47 ppm соответствует атому водорода при двойной связи (=CH–), также характерный непрореагировавшему трифторэтилакрилату. В области 4.9 ppm спектра образца C10-F3-Асг наблюдается пик, соответствующий атомам водорода при концевой двойной связи (H₂C=), также характерный непрореагировавшему 1-децену. Пи-

ки, характерные исходному ПМГС обнаружены на спектре в областях, аналогичных спектру индивидуального вещества.

На основании полученных интегральных интенсивностей рассчитана степень замещения связи Si–H и степень превращения трифторэтилакрилата (табл. 1). Стоит отметить, что в образце C10-F3-Асг наблюдается практически количественное превращение F-заместителя и Si–H связи в ПМГС. Немного хуже идет реакция присоединения максимально возможного количества фторированного заместителя. Так, для образца F3-Асг доля непрореагировавшего F-заместителя составила примерно 19%. Вследствие чего можно сделать вывод о том, что при синтезе F3-Асг максимально удается ввести примерно 81% трифторэтилакрилата. Такое ограничение может быть связано со стерическими затруднениями в упаковке акрилатной группы вблизи силоксановой цепи. Степень замещения связи Si–H в C10 составила 95%. Остаточное содержание Si–H связей в полимерах обосновано тем, что вакантные Si–H группы будут заняты C=C связями сшивающего агента при их последующей сшивке.

Таким образом, данные 1Н ЯМР однозначно подтверждают включение трифторэтилакрилата в цепь полиметилсилоксана.

Калориметрический анализ был проведен как для сшитых, так и для несшитых образцов полимера. На основании данных ДСК несшитых образцов полисилоксанов определены их температуры стеклования (табл. 2). Введение трифторэтилакрилатной группы в полиметилсилоксан приводит к значительно большему повышению температуры стеклования, чем в случае введения 1-децена. Так, для полидиметилсилоксана температура стеклования составляет –123°C [42]. В случае C10 температура стеклования повышается до –66°C. Стоит отметить, что в отличие от F3-Асг и

Таблица 2. Температуры стеклования и модуль сдвига фторсодержащих силоксанов до сшивки

Полимер	T _g , °C	T _m , °C
F3-Асг	0.6	–
C10-F3-Асг	–55	–42
C10	–66	–39

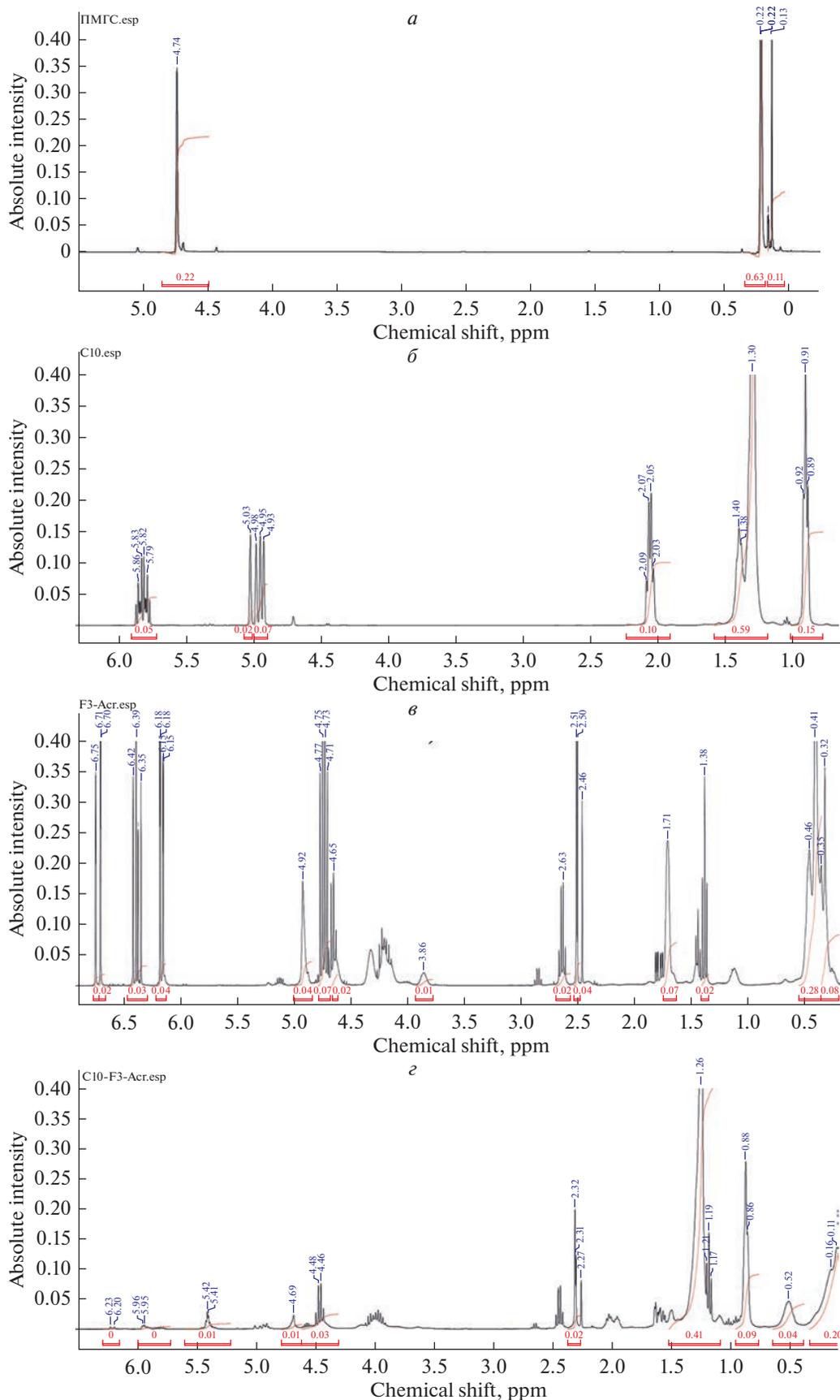


Рис. 1. ¹H ЯМР спектры (а) ПМГС, (б) C10, (в) F3-Acr, (г) C10-F3-Acr.

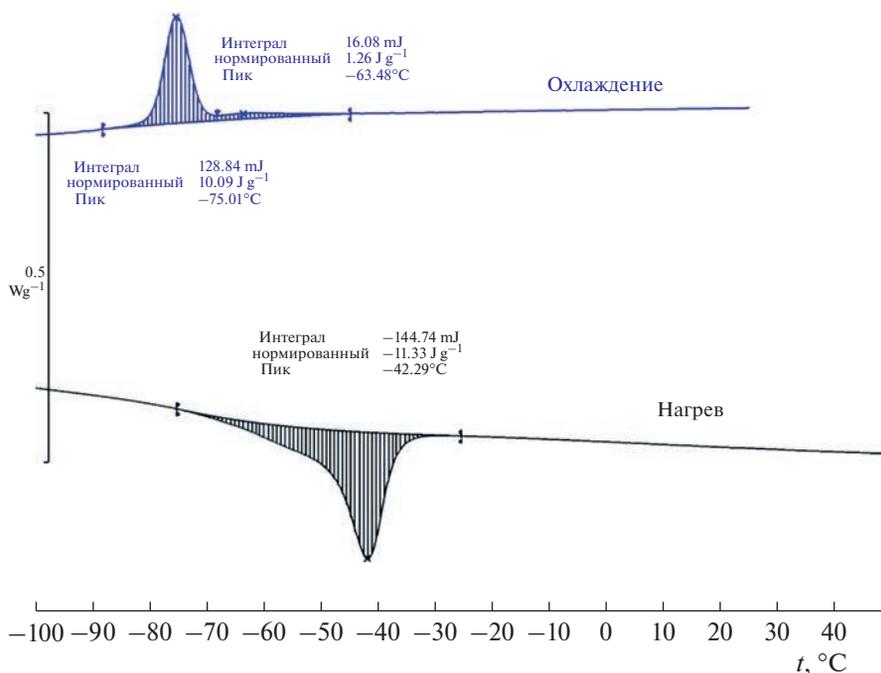


Рис. 2. Кривые ДСК для сшитого С10-Ф3-Асг.

С10-Ф3-Асг, С10 находится в жидком агрегатном состоянии при комнатной температуре. Такое явление говорит о повышении жесткости полимерной цепи. Об этом же свидетельствуют большие значения температуры стеклования Ф3-Асг и С10-Ф3-Асг, которые составили 0.6 и -55°C .

Для сшитых образцов, содержащих децильные боковые группы, характерно наличие пика плавления (табл. 2). В работе [38] продемонстрировано, что такой температурный переход в полиалкилметилсилоксанах соответствует кристаллизации фазы, образованной боковыми заместителями. Стоит отметить, что при увеличении числа децильных заместителей пик плавления смещается в сторону

больших температур. Для Ф3-Асг такого пика не наблюдается. По всей видимости трифторэтилакрилатные заместители не образуют отдельной фазы. В то же время при анализе данных, полученных для С10-Ф3-Асг можно отметить, что на кривых ДСК, полученных при охлаждении, наблюдается некоторое расщепление пика (рис. 2). Возможно, это связано с неравномерным распределением заместителей в полиметилсилоксановой цепи, однако данный вопрос требует отдельного исследования.

3.2. Взаимодействие мембранных материалов с компонентами АБЭ-смеси

Для определения взаимодействия синтезированных мембранных материалов и компонентов АБЭ-смеси (*n*-бутанол, ацетон, этанол, вода) были определены равновесная сорбция в индивидуальных жидкостях (рис. 3) и углы смачивания (табл. 3).

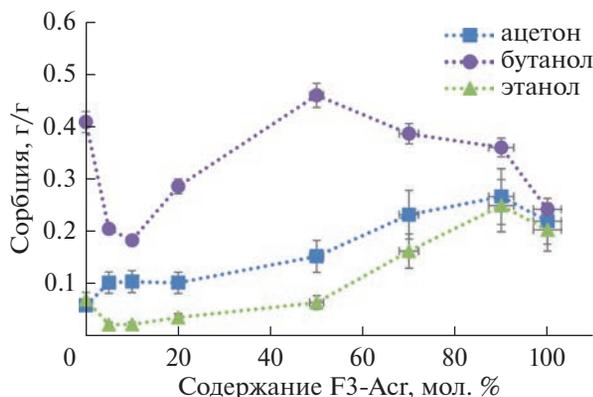


Рис. 3. Сорбция ацетона, бутанола и этанола образцами с различным содержанием Ф3-Асг.

Для исследования сорбции индивидуальных компонентов АБЭ-смеси синтезированы сополимеры С10 и Ф3-Асг с отношением заместителей от 95 : 5 до 10 : 90 (образец С10 представлен на графике в точке 0 по оси абсцисс, образец Ф3-Асг представлен на графике в точке 100 по оси абсцисс, образец С10-Ф3-Асг представлен на графике в точке 50 по оси абсцисс на рис. 3). В сравнении с С10 образцы полиметилсилоксана, содержащие трифторэтилакрилатные боковые группы в количестве менее ~ 40 мол. % имеют меньшую величину

Таблица 3. Углы смачивания по воде, ацетону, этанолу и *n*-бутанолу для синтезированных замещенных полисилоксанов

Пленка	Углы смачивания, град			
	вода	ацетон	этанол	бутанол
C10	106 ± 2	36 ± 2	41 ± 2	28 ± 2
F3-Асг	86 ± 1	34 ± 1.5	40 ± 1.1	35 ± 0.8
C10-F3-Асг	98 ± 1	42 ± 12	42 ± 1.3	38 ± 1.3

ну сорбции *n*-бутанола и этанола. Для F-замещенных образцов сорбция ацетона выше во всем диапазоне замещения на трифторэтилакрилат. Стоит отметить, что сорбция исследованных компонентов проходит через максимум: для *n*-бутанола максимум величины сорбции (0.46 г/г) наблюдается при 50 мол. % трифторэтилакрилата в боковой цепи, а для этанола (0.25 г/г) и ацетона (0.27 г/г) – при 90 мол. % трифторэтилакрилата в боковой цепи. Интересно отметить, что ацетон и этанол – соединения с преобладающей полярной составляющей растворимости имеют тенденцию к увеличению сорбционного взаимодействия при увеличении содержания трифторэтилакрилата в боковой цепи, а *n*-бутанол, для которого значителен вклад не только полярной, но и дисперсионной составляющей, имеет тенденцию к снижению величины сорбции до уровня ниже C10 при преимущественном содержании трифторэтилакрилата в боковой цепи. Важным представляется синергетический эффект увеличения сорбции *n*-бутанола для образца C10-F3-Асг (50 мол. % трифторэтилакрилата). Который связан, по-видимому, с различием в природе боковых заместителей: децильный заместитель имеет хорошее сродство к углеводородной части *n*-бутанола, в то время как трифторэтилакрилат – к –ОН группам, что приводит к синергетическому эффекту сорбции *n*-бутанола для C10-F3-Асг. При уменьшении числа децильных групп (менее 40–50%) снижается сродство мембраны к углеводородам, которое косвенно подтверждается ростом сорбции этанола и ацетона с увеличением числа полярных трифторэтилакрилатных групп. Природа наблюдаемого синергетического эффекта также может быть связана с особенностью расположения в полимере децильных и перфтороктильных заместителей. Исходя из данных ДСК образца C10-F3-Асг (рис. 2) температурный переход в области –65...–42°C, соответствующий, как было показано ранее для C10 в работе [38], плавлению/кристаллизации фазы, образованной боковыми заместителями, расщепляется. Это может говорить о возможном наличии фаз, образованных не только децильными, но и перфтороктильными заместителями. Однако, для более точного анализа корреляции структуры и свойств полученного сополимера необходимо проводить дополнительные исследования.

Синергизм сорбции *n*-бутанола образца C10-F3-Асг делает его перспективным материалом для исследования в процессе перапорационного разделения АБЭ-смеси. Дальнейшее исследование проводили для образцов индивидуальных C10 и F3-Асг, а также сополимера C10-F3-Асг, содержащего 50% трифторэтилакрилатных групп.

Оценка поверхностного взаимодействия воды, ацетона, этанола и *n*-бутанола с синтезированными мембранными материалами была проведена на основании величин углов смачивания поверхности мембран жидкостями (табл. 3). Материалы C10 и C10-F3-Асг относятся к гидрофобным материалам (угол смачивания по воде более 90°), в то время как F3-Асг можно отнести к гидрофильным (86°). Увеличение гидрофильности с увеличением числа атомов фтора в полимере коррелирует с утверждением авторов работы [37], что наличие фтора в полимере гидрофилизует поверхность материала. Интересно отметить, что для ацетона, этанола и *n*-бутанола наибольшая величина угла смачивания характерна для образца C10-F3-Асг. Комбинация децильного и трифторэтилакрилатного заместителя снижают смачиваемость поверхности. В то время как для F3-Асг наблюдается снижение величины угла смачивания для ацетона в сравнении с C10 и C10-F3-Асг до 34°. Угол смачивания по этанолу сопоставим для всех исследованных образцов в пределах погрешности. Наибольшее сродство к *n*-бутанолу имеет образец C10 за счет дисперсионного взаимодействия децильных боковых групп и углеводородной цепи спирта.

Важным для оценки потенциала работы мембраны в реальной ферментационной смеси является наличие/отсутствие отложений на мембране (т.н. fouling), связанного главным образом с адсорбцией компонентов ферментационной смеси (белки, липиды и т.д.) на поверхности мембраны. В работе [29] было показано, что полидецилметилсилоксан (C10) не обладает такой стабильностью и на его поверхности можно найти отложения белковой природы после длительного контакта с реальной АБЭ-ферментационной средой, которые в свою очередь вызывают снижение массопереноса через мембрану. В этой связи поверхность образцов C10-F3-Асг и F3-Асг была изучена

Таблица 4. Элементный состав поверхности образцов полимеров до и после экспозиции в ферментационной среде

Мембрана	Экспозиция в браге	Концентрация элемента, мас. %					Источник
		C	O	Si	F	P	
C10	До	54.2	12.1	33.7	–	–	[29]
	После	56.3	18.1	24.9	–	0.7	
C10-F3-Acr	До	48.4	17.5	31.6	2.7	–	Наст. раб.
	После	47.6	18	31.8	2.6	–	
F3-Acr	До	42.9	21.7	30.1	5.3	–	Наст. раб.
	После	42.7	22.4	29.5	5.4	–	

до и после экспозиции пленок мембранного материала в АБЭ-ферментационной среде (табл. 4).

Введение фторсодержащих боковых групп приводит к отсутствию детектируемого осадка на поверхности мембранных материалов. Так, в случае C10 после контакта с брагой в течение 1 мес. наблюдается повышение концентрации углерода и кислорода на поверхности мембраны, а также появление атомов фосфора. Для образцов C10-F3-Acr и F3-Acr изменение концентраций элементов на поверхности не изменяется в пределах погрешности метода, также не наблюдается появления атомов фосфора или азота, которые могли бы свидетельствовать о наличии осадка. Таким образом, можно сказать, что модификация полисилоксана фторсодержащим заместителем приводит к снижению его способности адсорби-

ровать на поверхности компоненты ферментационной смеси.

3.3. Первапорационное разделение модельной АБЭ-смеси

Транспортные и разделительные характеристики синтезированных мембранных материалов были изучены в режиме вакуумной первапорации при разделении модельной АБЭ-смеси при 30°C. Нормализованная удельная производительность мембраны возрастает в ряду C10 (1.7×10^{-6} кг м/(м² ч)), C10-F3-Acr (3.4×10^{-6} кг м/(м² ч)), F3-Acr (4.4×10^{-6} кг м/(м² ч)). Возможно, разветвленная структура фторакрилатного заместителя приводит к более рыхлой упаковке полимера, что в свою очередь приводит к увеличению проницаемости мембраны. Введение трифторэтилакрилатного заместителя приводит к повышению температуры стеклования (табл. 2), что косвенно говорит о нарушении свободного конформационного вращения в полимере и в данном случае может приводить к увеличению диффузионного переноса через мембрану. Нормальный поток (поток нормированный на толщину мембраны) компонентов смеси (*n*-бутанол, ацетон, этанол и вода) мембран C10, C10-F3-Acr, F3-Acr представлен на рис. 4. Нормальный поток воды возрастает в ряду C10 (2.3×10^{-6} кг м/(м² ч)), C10-F3-Acr (1.4×10^{-6} кг м/(м² ч)), F3-Acr (0.7×10^{-6} кг м/(м² ч)), что свидетельствует о повышении гидрофильности материала с увеличением содержания F3-Acr групп. Наличие фтора и кислорода приводит к повышению гидрофильности всего материала мембраны. Нормальный поток ацетона также возрастает с увеличением числа F3-Acr групп в полимере. Нормальные потоки этанола и *n*-бутанола не имеют прямой корреляции с увеличением числа F3-Acr групп в полимере. Макси-

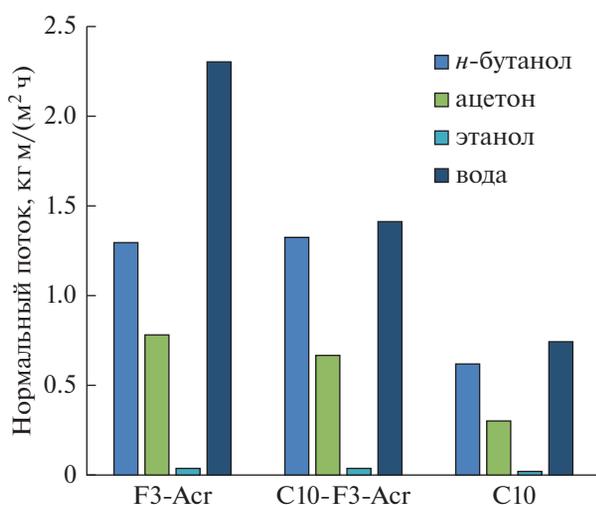


Рис. 4. Нормальный поток *n*-бутанола, ацетона, этанола и воды для мембран F3-Acr, C10-F3-Acr и C10.

Таблица 5. Фактор разделения *n*-бутанол/вода, ацетон/вода, этанол/вода мембран F3-Асг, С10-F3-Асг и С10

Мембрана	Фактор разделения (X/вода)		
	<i>n</i> -бутанол	ацетон	этанол
F3-Асг	22.0	24.1	2.9
С10-F3-Асг	40.5	32.7	4.3
С10	38.2	28.2	3.8

Таблица 6. Сравнение индекса первапорационного разделения (PSI) для исследованных мембранных материалов

Мембрана	PSI		
	<i>n</i> -бутанол	ацетон	этанол
F3-Асг	93	102	8
С10-F3-Асг	136	109	11
С10	62	46	5

мальные нормальные потоки *n*-бутанола и этанола наблюдаются для материала С10-F3-Асг (1.3 и 0.04×10^{-6} кг м/(м² ч) соответственно). Полученные данные напрямую коррелируют с величинами факторами разделения (табл. 5).

В отличие от С10 для F3-Асг наибольший фактор разделения наблюдается для пары ацетон/вода (24.1). Вероятно, акрилатная группа придает повышенное сродство к ацетону. При этом для F3-Асг в сравнении с С10 снижается фактор разделения *n*-бутанол/вода и этанол/вода. Так, для С10 фактор разделения *n*-бутанол/вода и этанол/вода составляет 38.2 и 3.8, а для F3-Асг только 22.0 и 2.9. В случае С10-F3-Асг наблюдается синергетический эффект: для этого мембранного материала фактор разделения по всем компонентам превышает С10 и F3-Асг: *n*-бутанол/вода – 40.5, ацетон/вода – 32.7, этанол/вода – 4.3. Таким образом, с точки зрения разделения АБЭ-ферментационной смеси данный материал имеет наибольшую привлекательность. Он объединяет в себе сродство алкильного заместителя к алифатическим спиртам и акрилатного к ацетону. Более того, он характеризуется высоким потоком целевых компонентов. Суммарный нормальный поток С10-F3-Асг составил 2.0×10^{-6} кг м/(м² ч), в то время как для С10 эта величина составляет 0.9×10^{-6} кг м/(м² ч), а для F3-Асг 2.1×10^{-6} кг м/(м² ч).

Для сравнения эффективности мембран в перапарации принято использовать индекс перапарационного разделения (peraporation separation index (PSI)), который учитывает вклад потока и фактора разделения в эффективность работы мембраны [16]. Сравнение PSI для исследован-

ных мембранных материалов представлено в табл. 6.

Наибольшими PSI характеризуется материал С10-F3-Асг (*n*-бутанол – 136, ацетон – 109, этанол – 11). Стоит отметить, что все полученные материалы не обладают высокой эффективностью в отношении этанола. Такое поведение характерно для полисилоксанов [7, 8, 27]. Комбинация децильных и трифторэтилакрилатных боковых групп в полиметилсилоксане приводит почти к двукратному увеличению PSI в отношении всех компонентов АБЭ-смеси.

4. ВЫВОДЫ

Впервые показана принципиальная возможность введения трифторэтилакрилата как бокового заместителя полиметилсилоксана. Достигается высокая степень превращения: до 81% для образца, содержащего только трифторэтилакрилатные боковые группы (F3-Асг), и 100% для образца, содержащего ~50% трифторэтилакрилатных боковых групп (С10-F3-Асг). Показано, что введение трифторэтилакрилатного заместителя в сравнении с децильным приводит к увеличению температуры стеклования полимера с –66 до 0.6°С. Отмечено, что при исследовании сшитых замещенных образцов переход плавления боковых групп наблюдается для образцов С10 и С10-F3-Асг, содержащих алкильный заместитель. По-видимому, разветвленность акрилатной группы вблизи полисилоксановой цепи не позволяет образоваться фазе, соответствующей фторсодержащему заместителю.

Исследование сорбционных свойств и контактных углов смачивания по компонентам АБЭ-смеси синтезированных сшитых материалов показало, что одновременное введение как децильных, так и трифторэтилакрилатных групп в полисилоксан приводит к повышению сорбции *n*-бутанола, ацетона и этанола при сохранении гидрофобности поверхности. Стоит отметить, что наблюдался рост величины углов смачивания на 15% для ацетона и на 30% для *n*-бутанола. Также продемонстрировано, что фторсодержащие полисилоксаны не склонны к образованию осадка на поверхности после длительного контакта с АБЭ-ферментационной смесью.

Разделение модельной АБЭ-смеси в режиме вакуумной перапарации продемонстрировало, что наиболее проницаемым материалом является F3-Асг. Нормализованная удельная производительность мембраны F3-Асг превышает на 30% данную величину для С10-F3-Асг и в 2.6 раз для С10. Основной вклад в удельную производительность мембраны F3-Асг вносит массоперенос воды. F3-Асг демонстрирует гидрофильные свойства поверхности (угол смачивания по воде 86°). Наи-

большой массоперенос *n*-бутанола и фактора разделения *n*-бутанол/вода, ацетон/вода и этанол/вода продемонстрировала мембрана С10-Ф3-Асг. Комбинация децильных и трифторэтилакрилатных заместителей приводит к повышению потока целевых компонентов через мембрану и ее избирательной способности. Анализ индекса первапорационного разделения показал, что мембрана С10-Ф3-Асг почти вдвое эффективнее С10 по всем компонентам модельной АБЭ-смеси.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10332, <https://rscf.ru/project/22-79-10332/>. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН. Авторы благодарят М.П. Филатову за проведение ЯМР спектроскопии Г.А. Шандрюка за проведение ДСК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zheng P., Li C., Wang N., Li J., An Q. // Chinese J. Chemical Engineering. 2019. V. 27. P. 1296–1306.
- Oh Y.K., Hwang K.R., Kim C., Kim J.R., Lee J.S. // Bioresource Technology. 2018. V. 257. P. 320–333.
- Dürre P. // J.: Healthcare Nutrition Technology. 2007. V. 2. P. 1525–1534.
- García V., Pääkkilä J., Ojamo H., Muurinen E., Keiski R.L. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2011. V. 15. P. 964–980.
- Green E.M. // Curr. Opin. Biotechnol. 2011. V. 22. P. 337–343.
- Peralta-Yahya P.P., Keasling J.D. // Biotechnology J. 2010. V. 5. P. 147–162.
- Liu G., Wei W., Wu H., Dong X., Jiang M., Jin W. // J. Membrane Science. 2011. V. 373. P. 121–129.
- Kujawska A., Kujawski J., Bryjak M., Kujawski W. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 48. P. 648–661.
- Pulyalina A., Polotskaya G., Goikhman M., Podeshvo I., Chernitsa B., Kocherbitov V., Toikka A. // Scientific Reports. 2017. V. 7. P. 1–12.
- Van der Bruggen B., Luis P. // Curr. Op. in Chem Eng. 2014. V. 4. P. 47–53.
- Atlaskin A.A., Petukhov A.N., Yanbikov N.R., Salnikova M.E., Sergeeva M.S., Vorotyntsev V.M., Vorotyntsev I.V. // Chemical and Process Engineering. 2018. P. 323–333.
- Otvagina K.V., Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Kuzminova A.I., Sazanova T.S., Vorotyntsev A.V., Vorotyntsev I.V. // Membranes. 2019. V. 9. P. 38.
- Liu G., Wei W., Jin W. // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2014. V. 2. P. 546–560.
- Rozicka A., Niemistö J., Keiski R.L., Kujawski W. // J. Membrane Science. 2014. V. 453. P. 108–118.
- Rom A., Friedl A. // Separation and Purification Technology. 2016. V. 170. P. 40–48.
- Kujawska A., Knozowska K., Kujawa J., Li G., Kujawski W. // Separation and Purification Technology. 2020. V. 234. P. 116092.
- Борисов И.Л., Ушаков Н.В., Волков В.В., Финкельштейн Е.Ш. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 578–583.
- Bennett M., Brisdon B.J., England R., Field R.W. // J. Membrane Science. 1997. V. 137. № 1–2. P. 63–88.
- Грушевенко Е.А., Подтынников И.А., Борисов И.Л. // Журн. прикладной химии. 2019. Т. 92. № 11. С. 1488–1496.
- Borisov I., Podtynnikov I., Grushevenko E., Scharova O., Anokhina T., Makaev S., Volkov A., Volkov V. // Polymers. 2020. V. 12. P. 1213.
- Penkova A.V., Acquah S.F., Sokolova M.P., Dmitrenko M.E., Toikka A.M. Polyvinyl alcohol membranes modified by low-hydroxylated fullerene C60 (OH) 12 // J. Membr. Sci. 2015. V. 491. P. 22–27.
- Polotskaya G.A., Pulyalina A.Y., Rostovtseva V.A., Toikka A.M., Saprykina N.N., Vinogradova L.V. // Polymer International. 2016. V. 65. P. 407–414.
- Jia Z., Wu G. Metal-organic frameworks based mixed matrix membranes for pervaporation, Microporous and Mesoporous Materials. 2016. V. 235. P. 151–159.
- Liu G., Chernikova V., Liu Y., Zhang K., Belmabkhout Y., Shekha O., Zhang C., Yi S., Eddaoudi M., Koros W.J. // Nature Materials. 2018. V. 17. P. 283–289.
- Апель П.Ю., Велизаров С., Волков А.В., Елисеева Т.В., Никоненко В.В., Паршина А.В., Письменная Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 81–106.
- Volkov V., Borisov I., Golubev G., Vasilevsky V., Matveev D., Bondarenko G., Volkov A. // J. Chemical Technology & Biotechnology. 2020. V. 9. № 1. P. 40–51.
- Fadeev A.G., Meagher M.M., Kelley S.S., Volkov V.V. // J. Membrane Science. 2000. V. 173. P. 133–144.
- Qureshi N., Blaschek H.P. // Biotechnology Progress. 1999. V. 15. P. 594–602.
- Rokhmanka T.N., Grushevenko E.A., Arapova O.V., Bondarenko G.N., Golubev G.S., Borisov I.L., Volkov A.V. // Applied Sciences. 2023. V. 13. № 6. P. 3827.
- Knozowska K., Kujawska A., Kujawa J., Kujawski W., Bryjak M., Chrzanowska E., Kujawski J.K. // Separation and Purification Technology. 2017. V. 188. P. 512–522.
- Yakovlev A.V., Shalygin M.G., Matson S.M., Khotimskiy V.S., Teplyakov V.V. // J. Membr. Sci. 2013. V. 434. P. 99–105.
- Шалыгин М.Г., Козлова А.А., Тепляков В.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 22. № 4. С. 294–304.
- Chu Z., Seeger S. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 2784–2798.
- Tuteja A., Choi W., Ma M., Mabry J.M., Mazzella S.A., Rutledge G.C., McKinley G.H., Cohen R.E. // Science. 2007. V. 308. P. 1618–1622.
- Lu X., Peng Y., Ge L., Lin R., Zhu Z., Liu S. // J. Membr. Sci. 2016. V. 505. P. 61–69.
- Zheng R., Chen Y., Wang J., Song J., Li X.-M., He T. // J. Membr. Sci. 2018. V. 555. P. 197–205.
- Zhu H., Li X., Pan Y., Liu G., Wu H., Jiang M., Jin W. Fluorinated PDMS Membrane with Anti-biofouling Property for in-situ Biobutanol Recovery from Fermenta-

- tion-Pervaporation Coupled Process // J. Membr. Sci. 2020. V. 609. P. 118225.
38. Borisov I.L., Grushevenko E.A., Anokhina T.S., Bakhtin D.S., Levin I.S., Bondarenko G.N., Volkov V.V., Volkov A.V. // Materials Today Chemistry. 2021. V. 22. P. 100598.
39. Darvishmanesh S., Degrève J., Van der Bruggen B. // Chem. Eng. Sci. 2009. V. 64. № 17. P. 3914.
40. Юшкин А.А., Анохина Т.С., Баженов С.Д., Борисов И.Л., Будд Р.М., Волков А.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8. № 6. С. 434–439.
41. Kang N., Du Z., Li H., Zhang C. // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 124. P. 4915–4919.
42. Stern S.A., Shah V.M., Hardy B.J. // J. polymer science part B: Polymer physics. 1987. V. 25. № 6. P. 1263–1298.

Trifluoroethylacrylate-Substituted Polymethylsiloxane—Promising Membrane Material for Separating an ABE Fermentation Mixture

E. A. Grushevenko^{1,*}, T. N. Rokhmanka¹, A. V. Balyinin¹, G. S. Golubev¹, and I. L. Borisov¹

¹Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Leninsky prospect, 29, Moscow, Russia

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

This work is aimed at obtaining a membrane material that is resistant to the formation of a precipitate on the surface upon contact with an ABE fermentation mixture and has a good separating ability during the pervaporation isolation of *n*-butanol from a water–alcohol mixture. In this regard, in this work, for the first time, the creation of pervaporation membranes based on polymethyltrifluoroethylacrylatesiloxane (F3-Acr), as well as a copolymer of polydecylmethylsiloxane and polymethyltrifluoroethylacrylatesiloxane (C10-F3-Acr) is proposed. In comparison with polydecylmethylsiloxane (C10), the structure and sorption properties of the developed membrane materials for *n*-butanol, ethanol and acetone were studied. It should be noted that the highest sorption of *n*-butanol is characteristic of C10-F3-Acr (0.46 g/g). Changes in surface properties were assessed by the contact angle and elemental composition of the surface before and after exposure for 1 month in a fermentation medium. The transport and separating properties of the synthesized membrane materials were studied in the vacuum pervaporation mode during the separation of a model ABE fermentation mixture. It was shown that the introduction of a fluorine-containing substituent into the side chain of polysiloxane made it possible to increase the hydrophilicity of the polymer: the water flow for F3-Acr was $0.7 \times 10^{-6} \text{ kg m m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, which is almost 3 times higher than for C10. It is worth noting the positive effect of the combination of C10 and F3-Acr groups in polysiloxane. Thus, with an increase in the total flow by 60% compared to the C10 membrane, the values of the separation factor for *n*-butanol, acetone, and ethanol were 40.5, 32.7, and 4.3 and increased by 6, 15, and 12%, respectively, compared to the C10 membrane. For the C10-F3-Acr membrane, the pervaporation separation index for *n*-butanol, acetone, and ethanol was 136, 109, and 11. Therefore, this membrane is twice as efficient as C10. Taking into account the absence of detectable contamination of the surface of the membrane material with fermentation products, one can note the high potential of the C10-F3-Acr membrane for the task of isolating alcohols from the ABE fermentation mixture.

Keywords: polydecylmethylsiloxane, polymethyltrifluoroacrylatesiloxane, ABE-fermentation mixture, pervaporation, fouling

УДК 66.081.6-278

ВЛИЯНИЕ ПОДХОДА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА РЕЗУЛЬТАТЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ

© 2023 г. А. А. Атласкин^{а, *}, С. С. Крючков^а, А. Н. Степакова^а, И. С. Моисеенко^а, Н. С. Цивковский^а, К. А. Смородин^а, А. Н. Петухов^{а, б}, М. Е. Атласкина^а, И. В. Воротынцев^а

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

^бНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

*e-mail: atlaskin.a.a@muctr.ru

Поступила в редакцию 08.06.2023 г.

После доработки 18.07.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

В работе было выполнено исследование зависимости выходных характеристик газоразделительного мембранного процесса, определенных в ходе симуляции, от газотранспортных характеристик мембраны, заданных в качестве параметров модели мембранного модуля на примере лабораторного образца, содержащего полые волокна из полифениленоксида. Результатом такого комплексного исследования, включающего теоретический и экспериментальный подходы было определено, что при использовании газотранспортных характеристик, полученных для чистых газов для моделирования процесса, ошибка, выраженная в достижимой концентрации целевого компонента в потоке продукта, составляет от 1.5 до 8.8% в сравнении с экспериментально полученными значениями для модуля той же геометрии и одинаковой площадью мембраны. Такое расхождение может привести как к постановке недостижимых целевых показателей при создании технологической линии, так и к неверной технико-экономической оценке процесса. Таким образом, при проектировании технологических линий с привлечением средств математического моделирования следует опираться на газотранспортные характеристики материала и/или изделия, полученные для компонентов реальных или имитирующих реальные газовые смеси.

Ключевые слова: мембранное газоразделение, полифениленоксид, математическое моделирование, азот, кислород, диоксид углерода

DOI: 10.31857/S2218117223060032, **EDN:** HYEROY

ВВЕДЕНИЕ

Использование методов математического моделирования в современной химической технологии позволяет значительно упростить и ускорить стадию планирования эксперимента, а также позволяет в целом оптимизировать процесс экспериментальных исследований на основе предлагаемых моделями предсказаний результатов этих экспериментов [1–4]. В настоящее время возможности математического моделирования позволяют детально оценивать эффективность, энергоёмкость и экономическую целесообразность использования процессов и аппаратов, основанных на методе мембранного газоразделения, которые применяются для решения задач разделения и очистки объектов (сред) нефтегазовой и химической промышленности:

- в процессах удаления примесей кислых газов (CO_2 , H_2S) из природного газа [5–7];
- в процессах выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ [8–12];
- в процессах выделения аммиака [13–16].
- для задач разделения углеводородов [17–19].

Тем не менее, возможности моделирования в некоторой мере ограничены параметрами, на которых основана модель – не всегда применяемые параметры адекватно соотносятся с реальными их значениями для моделируемых процессов. Наиболее широко распространённым подходом к расчету мембранных устройств является использование газотранспортных характеристик мембраны, полученных для чистых газовых компонентов. Эта особенность в значительной мере

ограничивает предсказательную силу применяемых моделей, что, в свою очередь, заметно снижает возможности применения методов математического моделирования для планирования экспериментов. Более того, ошибочно заданные параметры модели могут привести как к получению положительных предсказаний для нерабочих систем, так и, что не менее важно, привести к получению отрицательных предсказаний для потенциально рабочих систем.

Как уже было сказано, публикуемые работы часто содержат значительное количество допущений. Например, в работе [20] были разработаны модели двух- и трехстадийных мембранных каскадов с использованием двух различных мембран для выделения диоксида углерода с целью сравнения эффективности этих конфигураций с традиционной технологией химической абсорбции аминами. При этом величина селективности мембран для смесей CO_2/N_2 и CO_2/O_2 была указана со ссылкой на работы [21, 22], авторы которых проводили расчет селективностей через коэффициенты проницаемостей индивидуальных компонентов. При этом авторы работы [20] применяют газотранспортные характеристики из вышеназванных работ без учёта условий, при которых проводились измерения (температура и давление).

Подобных недостатков не лишены и наиболее цитируемые статьи, исследования в которых направлены на симуляцию мембранного газоразделительного процесса. Например, в работе [23], посвященной разработке технологической схемы на основе мембранного газоразделения для разделения биогаза рассматривается возможность очистки метана в случае разделения газовой смеси CH_4/CO_2 с содержанием диоксида углерода 35 об. %. При этом выбранная для проведения симуляции процесса селективность мембраны обоснована экспериментальным измерением проницаемости и селективности на примере газовой смеси CH_4/CO_2 с содержанием CO_2 10 об. % [24].

Также, в литературе значительное количество работ посвящено зависимости свойств материалов мембран от условий протекания процесса и особенностей конкретного материала. Например, в работе [25] показана зависимость проницаемости, и как следствие, селективности мембран из ацетата целлюлозы от содержания диоксида углерода в исходной газовой смеси. В работе [26] проведено исследование микропористой гидроталцит-кремниевой композиционной мембраны для очистки водорода от примеси диоксида углерода.

В работе [27] проведено исследование влияния содержания сероводорода (от 100 до 5000 ppm) на селективность мембран из полифениленоксида и полиэфируретанмочевины для смеси $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$. В рамках этого исследования показано, что даже

незначительное увеличение содержания H_2S (относительно основного компонента) приводит к изменению селективности рассмотренных мембран. Исследование [28] посвящено определению газотранспортных характеристик трех полифосфазеновых мембран для индивидуальных компонентов (Ar , CH_4 , CO_2 и H_2S) и в случае разделения смесей, содержащий сероводород и диоксид углерода ($\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$, CO_2/CH_4).

Анализ работ, посвященных определению газотранспортных характеристик полимерных материалов в случае разделения аммиак-содержащих газовых смесей показывает, что большинство исследовательских групп ограничивается измерением проницаемости полимера для индивидуальных газов. В рамках таких исследований были определены проницаемости таких полимерных материалов как ПДМС [29, 30], ПВТМС [31], ПТМСП [32], ацетат целлюлозы [29], ПМП [33], ПТФЭФ [34], Нафион 117 [35], PDCPD/PCOE-PSS [36]. При этом исходя из результатов, полученных в этих работах можно выделить четыре образца, продемонстрировавших очень высокие значения селективности для смесей NH_3/N_2 и NH_3/H_2 : ПТМСП (поли(триметилсилилпропин)) с селективностями 240 и 60; ацетат целлюлозы – 100 и 10; ПТФЭФ – 221 и 105; Нафион 117 – 702 и 452. Однако в работе [35], в которой была рассчитана селективность образца Нафион 117 через измерение проницаемостей компонентов газовой смеси было показано, что величина такой селективности составляет 1.3 для смеси NH_3/N_2 и 1.2 для NH_3/H_2 . В случае газоразделительной мембраны из ацетата целлюлозы селективность для смеси NH_3/N_2 снижается до значения 4.5, в то время как селективность, рассчитанная из значений проницаемостей чистых газов, равнялась 24 [33].

Как видно из приведенных выше примеров, достаточно часто результаты моделирования страдают ввиду использования примитивных методов расчетов. Целью настоящей работы является установление зависимости между используемыми газотранспортными характеристиками мембраны для симуляции процесса и схождением результатов такой симуляции с экспериментальными значениями.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В настоящей работе были использованы чистые газы He (99.9999 об. %), N_2 (99.9995 об. %), O_2 (99.9999 об. %), (Ar (99.9999 об. %), CO_2 (99.95 об. %), приобретенные в НИИ КМ (Россия, Москва). Газовые смеси, используемые в настоящей работе, готовились методом динамического смешения потоков, непосредственно в экспериментальной установке.

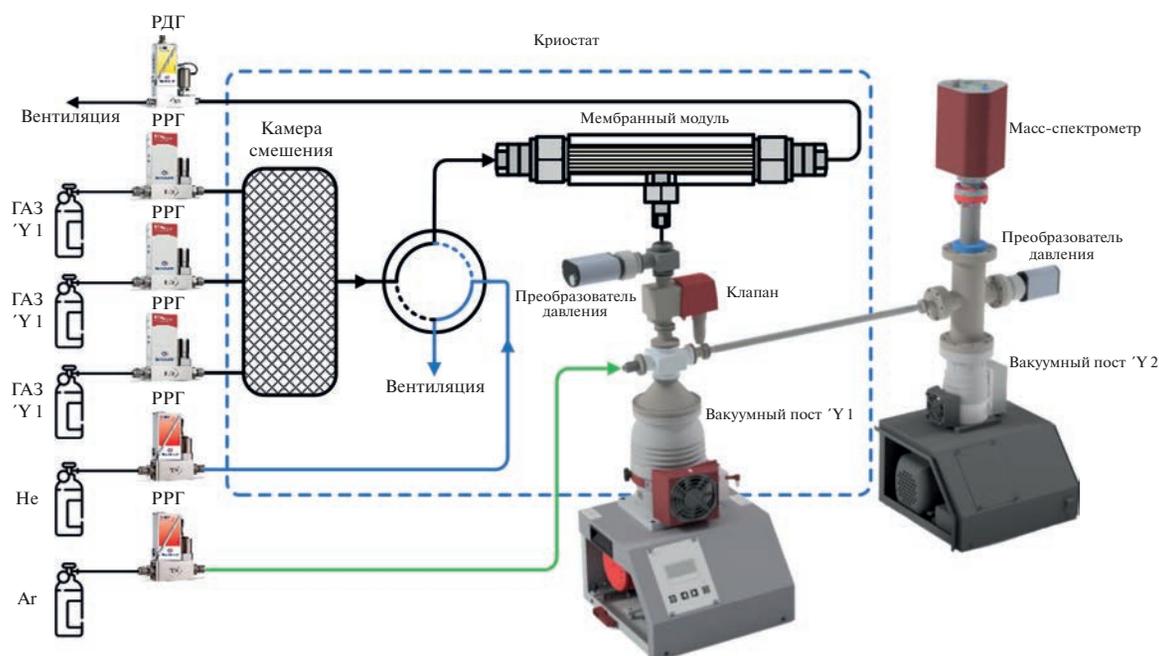


Рис. 1. Принципиальная схема установки для определения газотранспортных характеристик мембраны в сопряжении с масс-спектрометром.

Исследование газотранспортных характеристик проводилось для коммерчески доступных газоразделительных полволоконных мембран, предоставленных НПО «Гелиймаш». Исследуемые мембраны представляют собой полые волокна на основе полифениленоксида с тонким внешним селективным слоем. Из предоставленных полых волокон был изготовлен лабораторный мембранный модуль, который представляет собой трубку из нержавеющей стали (AISI 316 аналог 08X17H13M2) с двумя тройниками, служащими для ввода питающей смеси с одной стороны и отбора потока ретентата с другой. Герметизация торцов лабораторного модуля осуществлялась с помощью эпоксидной смолы. Лабораторный мембранный модуль содержал 20 волокон длиной 270 мм. Для сравнения расчетных и экспериментальных показателей разделительного процесса при использовании величин газотранспортных характеристик мембраны, полученных для чистых газов и компонентов смеси, таковые были определены для ряда чистых газов (N_2 , O_2 , CO_2) и двух газовых смесей ($N_2/O_2 = 79/21$ об. % и $N_2/O_2/CO_2 = 78/11/11$ об. %).

Определение газотранспортных характеристик мембраны проводилось с использованием специально разработанной экспериментальной установки для определения газотранспортных характеристик полимерных мембран сопряженной с масс-спектрометром.

Расчет разделительного процесса был выполнен в технологической среде Aspen Plus, в кото-

рую был внедрен разработанный в Aspen Custom Modeler пользовательский блок, основанный на модели полволоконного мембранного модуля.

Определение проницаемости чистых газов и компонентов газовой смеси

Тестирование полволоконных мембран проводилось на экспериментальной установке, сопряженной с масс-спектрометром. Принципиальная схема такой установки приведена на рис. 1. Газораспределительная система включает в себя 3 регулятора расхода газа (Bronkhorst FG-201CV) для подачи в установку индивидуальных газов, которые могут использоваться по отдельности или в виде газовой смеси, полученной методом динамического смешения потоков в камере смешения. Два других регулятора расхода газа (Bronkhorst F201CV и Bronkhorst F201CM) используются для подачи в систему гелия и аргона (если не предусмотрено исследование газопроницаемости в отношении этих газов). Гелий используется для продувки газораспределительной системы между экспериментами, а аргон в качестве внутреннего стандарта для масс-спектрометра. Четырехпортовый двухпозиционный кран соединяет полость высокого давления мембранного модуля с камерой смешения или линией подачи гелия. Также, полость высокого давления модуля соединена с регулятором давления газа «до себя» (Bronkhorst P702CM) для поддержания постоянного давления газа в мембранном модуле. По-

лость низкого давления мембранного модуля соединена с вакуумным постом, состоящим из мембранного и турбомолекулярного вакуумных насосов (Pfeiffer Hi-Cube ECO 300), обеспечивающим разряжение в подмембранном пространстве. Определение давления в полости низкого давления осуществляется с помощью преобразователя давления (Pfeiffer MPT200), а диафрагменный клапан с электромагнитным актуатором (Pfeiffer DVC 025 PX) служит для отсечения вакуумного оборудования от газораспределительной системы в случае повреждения мембраны и резкого роста давления. Вакуумный пост далее соединяется с камерой масс-спектрометра (Pfeiffer PrismaPro QMG 250 M2), вакуум в которой обеспечивается вторым постом (Pfeiffer Hi-Cube 80 Eco), а его уровень определяется с помощью второго преобразователя давления той же модели.

Экспериментальная процедура включает в себя несколько этапов. До начала эксперимента мембранный модуль продувается постоянным потоком гелия ($50\text{--}150\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$), в то время как в камеру смешения подаются требуемые газы (общий объемный расход составляет до $750\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$). В вакуумную часть газораспределительной системы подается аргон ($4\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$). Концентрация посторонних газов, которые требуется удалить с помощью продувки мембранного модуля гелием, определяется по масс-спектру, формирующемуся в реальном времени с задержкой обновления показаний 1 мс. После того, как примеси были удалены из системы, двухпозиционный кран переключается в положение, соединяющее камеру смешения с полостью высокого давления мембранного модуля (время переключения крана составляет 8 мс). В таком режиме работы системы осуществляется сбор показаний контрольно-измерительных приборов. Величина давления газа в полости высокого давления модуля и объемные расходы газов регистрируются с помощью программного обеспечения FlowPlot, давление в полости низкого давления модуля и камере масс-спектрометра регистрируется с помощью программного обеспечения PV TurboViewer, а запись масс-спектра осуществляется в программном обеспечении PV MassSpec. Таким образом, осуществляется сбор всех экспериментальных данных для определения газотранспортных характеристик мембраны. Проницаемость мембраны рассчитывается согласно формуле:

$$Q = \frac{J_i}{\Delta p A}, \quad (1)$$

где J_i – объемный поток компонента i в пермеате, $\text{см}^3\text{ мин}^{-1}$; Δp – разница парциальных давлений газа через мембрану, см рт. ст. ; A – площадь мембраны, см^2 .

Таблица 1. Условия проведения эксперимента и расчета для мембранного модуля

Параметр	Величина
Объемный расход питающего потока, $\text{см}^3\text{ мин}^{-1}$	15–65
Площадь, см^2	84.5
Давление питающей смеси, кПа	100
Давление потока пермеата, кПа	1
Доля отбора	0.1–0.9
Организация потоков	Противоток

Программное обеспечение масс-спектрометра позволяет преобразовывать сигнал по каждому определяемому компоненту в величину его парциального давления. Таким образом, объемный расход пермеата можно определить по формуле:

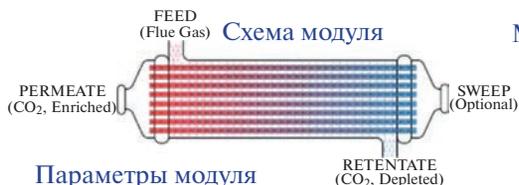
$$\frac{J_i}{J_{\text{Ar}}} = \frac{p_i}{p_{\text{Ar}}}, \quad (2)$$

где J_{Ar} – объемный расход аргона, $\text{см}^3\text{ мин}^{-1}$; p_i – парциальное давление компонента i в пермеате, см рт. ст. ; p_{Ar} – парциальное давление аргона в пермеате, см рт. ст.

Расчет разделительного процесса

Расчет разделительного процесса, протекающего в полволоконном мембранном модуле, был выполнен в технологической среде Aspen Plus, в которую был внедрен разработанный пользовательский блок в Aspen Custom Modeler, основанный на модели полволоконного мембранного модуля [37]. Модель описывает мембранный перенос газовых смесей в полволоконном мембранном модуле, основана на дифференциальных уравнениях, применима для мембранных материалов, где разделение реализуется по механизму растворения-диффузии. Учитывается падение давления в каналах модуля в соответствии с уравнением Хагена–Пуазейля (рис. 2). Принципиальная схема процесса в технологической среде Aspen Plus представлена на рис. 3.

Расчет разделительного процесса в среде Aspen Plus с использованием пользовательского блока полволоконного мембранного модуля позволяет определить ряд ключевых показателей процесса (табл. 1), определяющих эффективность моделируемой технологической схемы, что позволяет провести сравнение с экспериментально полученными данными. Так, в ходе расчета были установлены значения давления, температуры и состав питающей смеси. Для модели мембранного модуля были учтены геометрические характери-



Параметры модуля

Переменная	Диапазон
Внутренний диаметр волокна (мкм)	100–700
Внешний диаметр волокна (мкм)	200–800
Длина волокна (м)	0.15–1.50
Проницаемость (GPU)	10–10000

- Противоточная организация потоков
- Ассиметричная мембрана
- Одномерная модель
- Изотермические условия
- Идеальные газы
- Отсутствие сопротивления пористой подложки потоку газа
- Уравнение Хагена–Пуазейля для расчета потери давления

Математическая модель полволоконного мембранного модуля

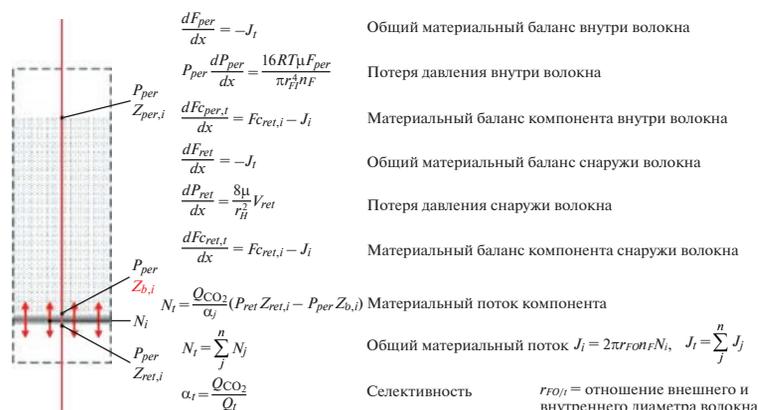


Рис. 2. Параметры модели полволоконного мембранного модуля и основные соотношения.

стики волокна (внутренний и внешний диаметры, эффективная длина волокна и общий диаметр пучка), давление на входе в мембранный модуль определялось величиной, заданной для питающего потока, давление потока ретентата определялось через расчет падения давления в канале, а давление потока пермеата устанавливалось равным экспериментальному значению. Первый расчет проводился с использованием газотранспортных характеристик, полученных для чистых газов, затем, расчет процесса повторялся с использованием значений проницаемости и селективности, которые были определены для компонентов газовой смеси. Так, были установлены значения концентрации азота в потоке ретентата для случая разделения бинарной смеси азота и кислорода, имитирующей воздух, и по концентрации диоксида углерода в потоке пермеата в случае разделения тройной газовой смеси азота,

кислорода и диоксида углерода. Значения этих величин были определены с помощью расчета в широком диапазоне величины доли отбора. Поскольку площадь мембраны определяется числом волокон и их геометрическими параметрами, то эта величина была неизменной. Поэтому для варьирования значения доли отбора менялся расход питающей газовой смеси. Экспериментальные значения были получены аналогичным образом.

Определение разделительных характеристик лабораторного полволоконного мембранного модуля

Для данного этапа исследования была создана экспериментальная установка, позволяющая оценить разделительные характеристики процесса через определение изменения концентраций компонентов в результате разделения смеси в лабораторном полволоконном мембранном модуле. Принципиальная схема установки представлена на рис. 4. Такой экспериментальный стенд состоит из исследуемого мембранного модуля, газового баллона, содержащего смесь, газового хроматографа и комплекса контрольно-измерительных приборов, включающего регулятор давления, регулятор расхода газа, регулятор давления газа “до себя”, измерителя расхода газа и преобразователя давления.

Экспериментальная процедура включает в себя напуск смеси из баллона под давлением, поддерживаемым регулятором давления (Drastar 072S-0100C-1S), установленным на линии подачи питающей смеси. С помощью регулятора расхода газа (Bronkhorst EI-Flow Prestige FG-201AV) контролировался объемный расход питающей смеси.

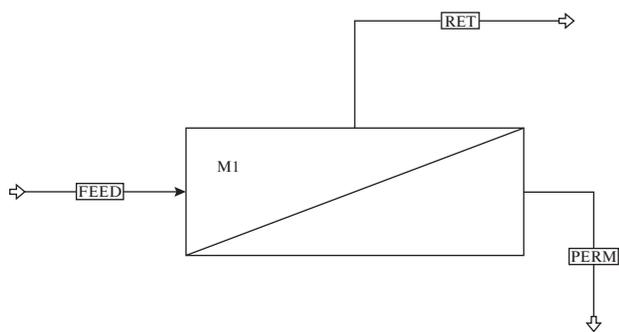


Рис. 3. Принципиальная схема рассчитываемого разделительного процесса, протекающего в мембранном модуле, созданном в Aspen Custom Modeler с использованием технологической среды Aspen Plus.

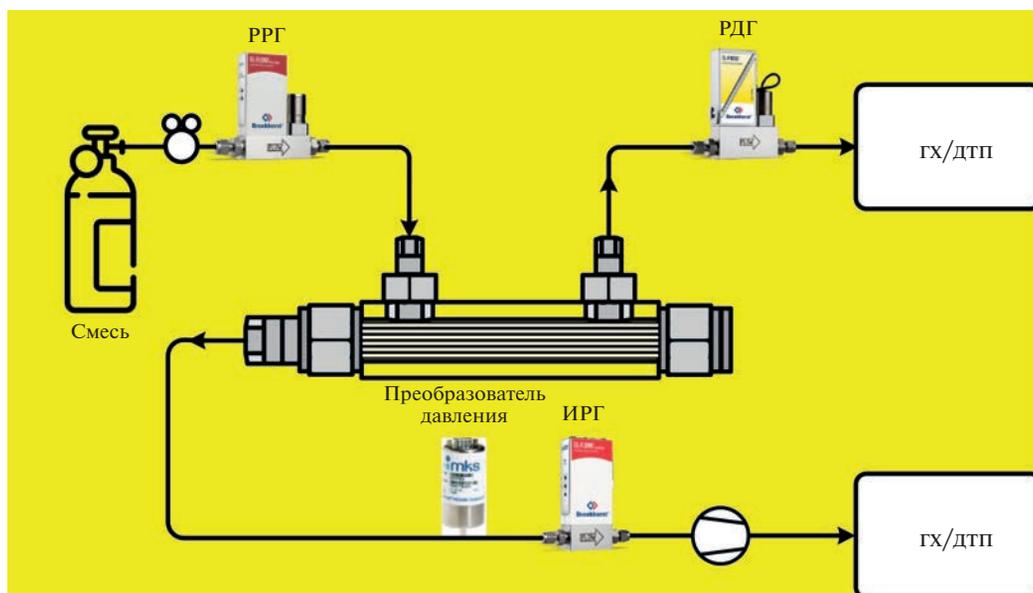


Рис. 4. Принципиальная схема установки для определения разделительных характеристик лабораторного полиимидного мембранного модуля.

Питающий поток подавался со стороны кожуха мембранного модуля, а поток ретентата был представлен потоком газа с противоположной стороны мембранного модуля, выходящим из ниппеля, расположенного также со стороны кожуха. Давление в модуле на постоянном уровне поддерживалось с помощью регулятора давления газа (Bronkhorst El-Flow Prestige P-702CM), функционирующем в режиме работы “до себя”. Поток пермеата отбирался со стороны кожуха мембранного модуля через ниппель, установленный ближе к стороне подачи питающей смеси. Таким образом, мембранный модуль функционировал в режиме противотока. Давление газа в потоке пермеата определялось с помощью преобразователя давления (WIKA A-10), а объемный расход потока пермеата определялся с помощью измерителя расхода газа (Bronkhorst El-Flow Prestige FG-110CP), установленного на этой линии. Для определения состава анализируемого газового потока использовался газовый хроматограф (Хромос ГХ-1000). В случае разделения бинарной азотно-кислородной смеси анализировался поток ретентата, в случае разделения тройной газовой системы, состоящей из азота, кислорода и диоксида углерода, с помощью ГХ определялся состав потока пермеата.

Таким образом, в рамках этого исследования определялась концентрация интересующего компонента (азот или диоксид углерода) в зависимости от доли отбора (θ) при постоянном значении площади мембраны. Условия эксперимента идентичным тем, что были определены при проведении симуляции процесса. Условия проведе-

ния ГХ анализа не приводятся ввиду тривиальности этой процедуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе настоящей работы были определены газотранспортные характеристики изготовленного лабораторного полиимидного мембранного модуля для чистых газов (N_2 , O_2 , CO_2) и компонентов бинарной ($N_2/O_2 = 79/21$ об. %) и тройной ($N_2/O_2/CO_2 = 78/11/11$ об. %) газовых смесей. Результаты этого исследования представлены в табл. 2 и 3. Несмотря на то, что табл. 3 частично дублирует информацию, представленную в табл. 2, экспериментальные данные систематизированы по рассмотренным газовым системам. Так, в табл. 2 представлены данные для компонентов бинарной газовой смеси, а табл. 3 содержит информацию для компонентов тройной газовой смеси.

Таблица 2. Газотранспортные характеристики лабораторного полиимидного мембранного модуля, определенные для чистых газов (N_2 , O_2) и компонентов газовой смеси ($N_2/O_2 = 79/21$ об. %)

Газ	Q , GPU		$\alpha(O_2/N_2)$	
	чистые газы	смесь	чистые газы	смесь
O_2	48.7	50.2	5	3.7
N_2	9.8	13.6		

Примечание. 110 кПа, 1 GPU = $1 \times 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ см. пр. ст.}^{-1}$.

Таблица 3. Газотранспортные характеристики лабораторного волоконного мембранного модуля, определенные для чистых газов (N_2 , O_2 , CO_2) и компонентов газовой смеси ($N_2/O_2/CO_2 = 78/11/11$ об. %)

Газ	Q , GPU		$\alpha(CO_2/x^*)$	
	чистые газы	смесь	чистые газы	смесь
CO_2	185.8	164.1	—	—
O_2	48.7	58.6	3.8	2.8
N_2	9.8	10.2	19	16.1

Примечание. 110 кПа, 1 GPU = $1 \times 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ см рт. ст.}^{-1}$, * другие компоненты тройной газовой смеси.

Из полученных результатов видно, что проницаемость рассмотренной системы составляет 185.8, 48.7 и 9.8 GPU для чистых диоксида углерода, кислорода и азота соответственно. Таким образом, селективность составляет 19 и 3.8 для пар чистых газов CO_2/O_2 и CO_2/N_2 . Все измерения были осуществлены при перепаде давления 110 кПа при функционировании мембранного модуля в режиме противотока, при этом объемный расход

потока ретентата многократно превышал объемный расход потока пермеата. На следующем этапе работы были определены те же значения для компонентов двух газовых смесей. Так, было установлено, что при разделении бинарной газовой смеси, состоящей из 79 об. % азота и 21 об. % кислорода, проницаемость мембраны для этих газов составляет 13.6 и 50.2 GPU соответственно, то есть наблюдается рост проницаемости по обоим компонентам. При этом, селективность существенно снижается и составляет 3.7. Рост проницаемости мембраны по тем же компонентам был зафиксирован и для тройной газовой смеси, содержащей 78 об. % азота, 11 об. % кислорода и 11 об. % диоксида углерода. Так, для этого случая проницаемость мембраны составила 58.6 и 10.2 GPU для кислорода и азота, соответственно, в то время как, проницаемость мембраны по диоксиду углероду снизилась более чем на 10% и составила 164.1 GPU.

Эти величины далее были использованы при расчете разделительного процесса, реализуемого в таком мембранном модуле. Симуляция процесса была выполнена в технологической среде Aspen Plus в соответствии с процедурой, описанной в разделе “*Расчет разделительного процесса*”. Так, в результате моделирования были установлены зависимости содержания азота в потоке ретентата (для случая разделения бинарной газовой смеси) и диоксида углерода в потоке пермеата (для случая разделения тройной газовой смеси), которые представлены в виде графиков зависимости концентрации компонента от доли отбора на рис. 5, 6. На обоих графиках представлены две кривые, полученные расчетным методом и набор точек, иллюстрирующих экспериментально определенные значения. Сравнивая две кривые, полученные в результате моделирования и представленные на рис. 5, видно, что значение концентрации азота в потоке ретентата, полученное при использовании газотранспортных характеристик мембраны, определенных для чистых газов, превосходит то же значение, полученное в результате моделирования на основе смесевых газотранспортных характеристик, во всем рассмотренном диапазоне величин доли отбора. Так, при расчете на основе смесевых газотранспортных характеристик значение концентрации азота на ~1.5% ниже относительно значений, полученных для идеальных газотранспортных характеристик. При этом, кривая, полученная на основе значений проницаемости мембраны для компонентов газовой смеси, коррелирует с экспериментально полученными значениями. Таким образом, несмотря на незначительное расхождение в 1.5%, при расчете мембранного газоразделительного процесса для переработки потока воздуха с некоторым постоянным значени-

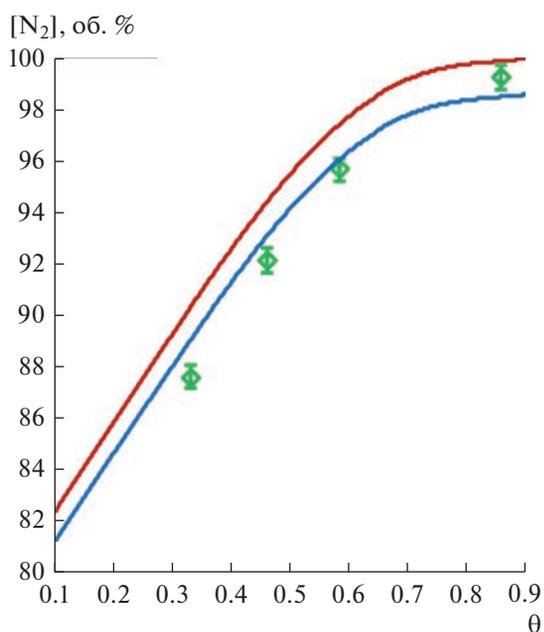


Рис. 5. Зависимость концентрации азота в потоке ретентата волоконного мембранного модуля от доли отбора. Красная кривая — результат расчета при использовании газотранспортных характеристик волокон из ПФО, полученных для чистых газов; синяя кривая — результат расчета при использовании газотранспортных характеристик волокон из ПФО, полученных для компонентов смеси; зеленые маркеры — экспериментальные значения.

ем расхода, для достижения, например, концентрации азота в потоке ретентата на уровне 95 об. %, при расчете с использованием газотранспортных характеристик, полученных для чистых газов, будет установлено, что процесс необходимо проводить при доле отбора равной ~ 0.48 . Однако фактически процесс необходимо проводить при значении доли отбора ~ 0.54 . В условиях отсутствия возможности влиять на расход перерабатываемого питающего потока для увеличения доли отбора необходимо увеличивать площадь мембраны и/или давление этого потока, что, в первом случае, приведет к росту капитальных расходов, а во втором – к росту операционных расходов. Таким образом, при некорректном проведении расчета (при использовании газотранспортных характеристик, которые не отражают реальные условия проведения процесса) будет неверно выполнен технико-экономический анализ разрабатываемой технологической схемы.

Эти выводы подтверждаются результатами, полученными для тройной газовой смеси, содержащей азот, кислород и диоксид углерода (рис. 6). Анализируя полученные результаты видно, что разница между значениями концентрации диоксида углерода в потоке пермеата, определенные при использовании газотранспортных характеристик, полученных для чистых газов, превосходят те же значения, полученные на базе смесевых проницаемостей мембраны, составляет от ~ 4.6 до $\sim 8.8\%$. При этом, как и в предыдущем случае, величины концентрации диоксида углерода в потоке пермеата, определенные в ходе эксперимента хорошо согласуются с расчетными значениями, определенными при использовании газотранспортных характеристик мембраны, полученными для компонентов смеси. Так, при использовании газотранспортных характеристик мембраны по чистым газам, концентрация CO_2 на уровне 45 об. % может быть достигнута при проведении газоразделительного процесса со значением доли отбора 0.15. Однако экспериментально установлено, что такая концентрация может быть достигнута при проведении процесса с долей отбора равной 0.1. При улавливании диоксида углерода, критически важными параметрами являются содержание CO_2 в отбираемом из системы потоке и степень его извлечения. Таким образом, ошибка при проектировании первой разделительной ступени, может повлиять на итоговое значение степени извлечения, что приведет, во-первых, к потере целевого продукта, а во-вторых, к загрязнению сбросного потока, содержание CO_2 в котором не должно превышать 2 об. %. В таком случае, использование газотранспортных характеристик, которые не отражают реальное поведение системы в конкретных условиях проведения процесса, приведет

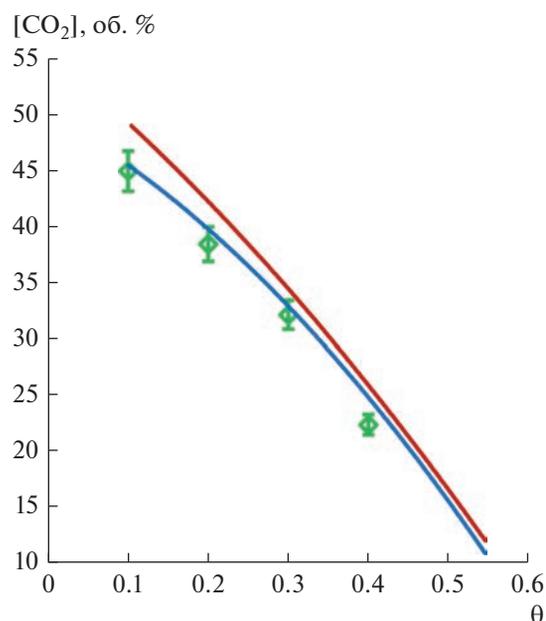


Рис. 6. Зависимость концентрации диоксида углерода в потоке пермеата полволоконного мембранного модуля от доли отбора. Красная кривая – результат расчета при использовании газотранспортных характеристик волокон из ПФО, полученных для чистых газов; синяя кривая – результат расчета при использовании газотранспортных характеристик волокон из ПФО, полученных для компонентов смеси; зеленые маркеры – экспериментальные значения.

не только к неверной технико-экономической оценке разрабатываемой технологической схемы, но также к невозможности достижения целевых показателей процесса в целом.

На рис. 7 и 8 представлены зависимости концентрации кислорода и азота в потоке пермеата от величины доли отбора, определенные теоретически при использовании газотранспортных характеристик мембраны для чистых газов и компонентов смеси. Также, на этих рисунках представлены значения концентрации кислорода и азота, определенные для разных значений доли отбора в ходе эксперимента. Из представленных графиков зависимостей видно, что зависимость, полученная в результате моделирования процесса с использованием смесевых газотранспортных характеристик, коррелирует с экспериментальными установленными значениями в точках, соответствующих значению доли отбора 0.1, 0.2 и 0.3. При этом, для обоих случаев, значение концентрации кислорода и азота в потоке пермеата, полученное для доли отбора равной 0.4 выше, чем то же значение, полученное в результате симуляции процесса. В абсолютных значениях разница в величинах концентрации кислорода и азота в потоке пермеата, полученных с использованием раз-

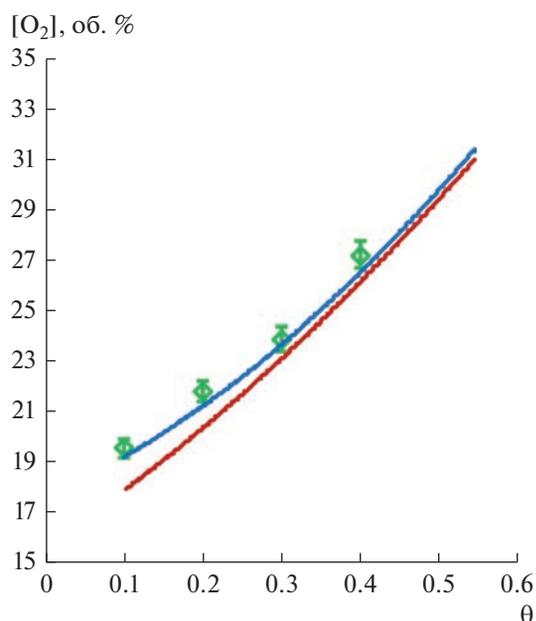


Рис. 7. Зависимость концентрации кислорода в потоке пермеата полволоконного мембранного модуля от доли отбора. Красная кривая — результат расчета при использовании газотранспортных характеристик волокон из ПФО, полученных для чистых газов; синяя кривая — результат расчета при использовании газотранспортных характеристик волокон из ПФО, полученных для компонентов смеси; зеленые маркеры — экспериментальные значения.

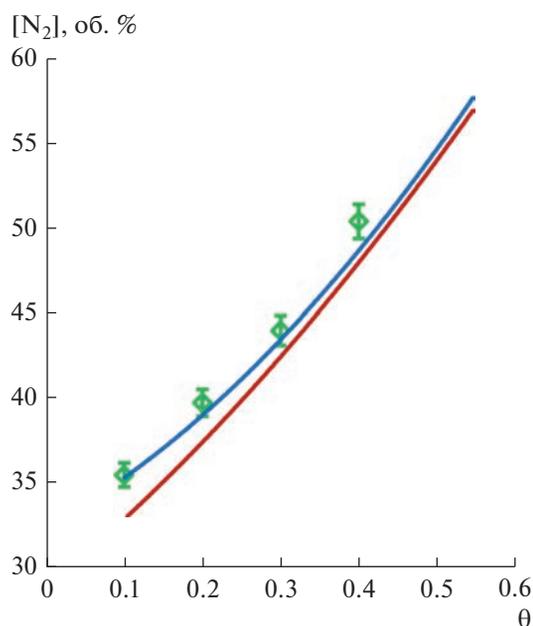


Рис. 8. Зависимость концентрации азота в потоке пермеата полволоконного мембранного модуля от доли отбора. Красная кривая — результат расчета при использовании газотранспортных характеристик волокон из ПФО, полученных для чистых газов; синяя кривая — результат расчета при использовании газотранспортных характеристик волокон из ПФО, полученных для компонентов смеси; зеленые маркеры — экспериментальные значения.

ных газотранспортных характеристик составляет от 1.06 до 1.21% и от 1.95 до 2.20%, соответственно. Такая разница в значениях согласуется с результатами, полученными при разделении воздушной смеси.

Таким образом, учитывая вышеизложенное, при проектировании технологических линий с привлечением средств математического моделирования, например, в случаях масштабирования лабораторного образца до пилотного и/или промышленного образца, стоит опираться на газотранспортные характеристики мембранных элементов, определенных для компонентов реальных или имитирующих реальные газовые смеси, чтобы избежать ошибок при технико-экономической оценке целой линии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей работы была исследована зависимость выходных характеристик газоразделительного процесса, получаемых в результате математического моделирования, от газотранспортных характеристик полволоконной мембраны, определенных в качестве параметров модели на

примере лабораторного мембранного модуля, содержащего полые волокна из полифениленоксида. Так, в результате проведенного исследования, представленного совокупностью теоретического и экспериментального подходов было установлено, что использование газотранспортных характеристик, полученных для чистых газов, при симуляции процесса ошибка, выраженная в достижимой концентрации целевого компонента в потоке продукта, составляет от 1.5 до 8.8%. Такое расхождение может привести как к недостижимости целевых показателей при создании технологической линии, так и к неверной технико-экономической оценке процесса. Таким образом, при проектировании технологических линий с привлечением средств математического моделирования следует опираться на газотранспортные характеристики материала и/или изделия, полученные для компонентов реальных или имитирующих реальные газовых смесей.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева, прикладной научно-исследовательский проект молодых штатных работни-

ков РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030” № ВИГ-2022-079.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alsawaftah N., Abuwatfa W., Darwish N., Husseini G.* // Water. 2021. V. 13. I. 9. P. 1327.
2. *Chaturvedi P., Moehring N.K., Cheng P., Vlassioux I., Boutilier M.S.H., Kidambi P.R.* // J. Materials Chemistry A. 2022. V. 10. I. 37. P. 19797–19810.
3. *Trubyanov M.M., Drozdov P.N., Atlaskin A.A., Battalov S.V., Puzanov E.S., Vorotyntsev A.V., Petukhov A.N., Vorotyntsev V.M., Vorotyntsev I.V.* // J. Membrane Science. 2017. V. 530. P. 53–64.
4. *Trubyanov M.M., Kirillov S.Y., Vorotyntsev A.V., Sazanova T.S., Atlaskin A.A., Petukhov A.N., Kirillov Y.P., Vorotyntsev I.V.* // J. Membrane Science. 2019. V. 587. № 117173.
5. *Ahmad F., Lau K.K., Shariff A.M., Murshid G.* // Computers & Chemical Engineering. 2012. V. 36. I. 1. P. 119–128.
6. *Chu Y., He X.* // Membranes. 2018. V. 8. I. 4. P. 118.
7. *Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Yanbikov N.R., Bukovsky M.V., Drozdov P.N., Vorotyntsev V.M., Vorotyntsev I.V.* // Petroleum Chemistry. 2018. V. 58. I. 6.
8. *Merkel T.C., Lin H., Wei X., Baker R.* // J. Membrane Science. 2010. V. 359. I. 1–2. P. 126–139.
9. *Bounaceur R., Berger E., Pfister M., Ramirez Santos A.A., Favre E.* // J. Membrane Science. 2017. V. 523. P. 77–91.
10. *Zhao L., Riensche E., Menzer R., Blum L., Stolten D.* // J. Membrane Science. 2008. V. 325. I. 1. P. 284–294.
11. *Brunetti A., Zito P.F., Borisov I., Grushevenko E., Volkov V., Volkov A., Barbieri G.* // Fuel Processing Technology. 2020. V. 210. № 106550.
12. *Atlaskin A.A., Petukhov A.N., Stepakova A.N., Tsivkovsky N.S., Kryuchkov S.S., Smorodin K.A., Moiseenko I.S., Atlaskina M.E., Suvorov S.S., Stepanova E.A., Vorotyntsev I.V.* // Membranes. 2023. V. 13. I. 3. P. 270.
13. *Yang X., Duke M., Zhang J., Li J. De* // Separation and Purification Technology. 2019. V. 224. P. 121–131.
14. *Maarefian M., Bandehali S., Azami S., Sanaeepur H., Moghadassi A.* // International J. Energy Research. 2019. V. 43. I. 14. P. 8217–8229.
15. *Trubyanov M.M., Mochalov G.M., Suvorov S.S., Puzanov E.S., Petukhov A.N., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M.* // J. Chromatography A. 2018. V. 1560. P. 71–77.
16. *Petukhov A.N., Atlaskin A.A., Kryuchkov S.S., Smorodin K.A., Zarubin D.M., Petukhova A.N., Atlaskina M.E., Nyuchev A.V., Vorotyntsev A.V., Trubyanov M.M., Vorotyntsev I. V., Vorotyntsev V.M.* // Chemical Engineering J. 2020. P. 127726.
17. *Grushevenko E.A., Borisov I.L., Bakhtin D.S., Bondarenko G.N., Levin I.S., Volkov A.V.* // Reactive and Functional Polymers. 2019. V. 134. P. 156–165.
18. *Zhmakin V., Shalygin M., Khotimskiy V., Matson S., Teplyakov V.* // Separation and Purification Technology. 2019. V. 212. P. 877–886.
19. *Ovcharova A., Vasilevsky V., Borisov I., Bazhenov S., Volkov A., Bilyukevich A., Volkov V.* // Separation and Purification Technology. 2017. V. 183. P. 162–172.
20. *Anselmi H., Mirgaux O., Bounaceur R., Patisson F.* // Chemical Engineering & Technology. 2019. V. 42. I. 4. P. 797–804.
21. *Lin H., Freeman B.D.* // J. Membrane Science. 2004. V. 239. I. 1. P. 105–117.
22. *Kim J.H., Lee Y.M.* // J. Membrane Science. 2001. V. 193. I. 2. P. 209–225.
23. *Deng L., Hägg M.B.* // International J. Greenhouse Gas Control. 2010. V. 4. I. 4. P. 638–646.
24. *Deng L., Kim T.J., Hägg M.B.* // J. Membrane Science. 2009. V. 340. I. 1–2. P. 154–163.
25. *Houde A.Y., Krishnakumar B., Charati S.G., Stern S.A., Wiley J.* // J. Applied Polymer Science. 1996. V. 62. I. 13. P. 2181–2192.
26. *Daham Wiheeb A., Mun A., Karim E.A., Mohammed T.E., Othman R.* // Diyala J. Engineering Sciences. 2015. P. 846–854.
27. *Niknejad S.M.S., Savoji H., Pourafshari Chenar M., Soltanieh M.* // International J. Environmental Science and Technology. 2017. V. 14. I. 2. P. 375–384.
28. *Orme C.J., Stewart F.F.* // J. Membrane Science. 2005. V. 253. I. 1–2. P. 243–249.
29. *Makhloufi C., Roizard D., Favre E.* // J. Membrane Science. 2013. V. 441. P. 63–72.
30. *Vorotyntsev I.V., Shablykin D.N., Drozdov P.N., Trubyanov M.M., Petukhov A.N., Battalov S.V.* // Petroleum Chemistry. 2017. V. 57. I. 2. P. 172–181.
31. *Modigell M., Schumacher M., Teplyakov V.V., Zenkevich V.B.* // Desalination. 2008. V. 224. I. 1–3. P. 186–190.
32. *Platé N.A., Bokarev A.K., Kaliuzhnyi N.E., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V., Yampol'skii Yu.P.* // J. Membrane Science. 1991. V. 60. I. 1. P. 13–24.
33. *Vorotyntsev I.V., Drozdov P.N., Karyakin N.V.* // Inorganic Materials. 2006. V. 42. I. 3. P. 231–235.
34. *Makhloufi C., Belaissaoui B., Roizard D., Favre E.* // Procedia Engineering. 2012. V. 44. P. 143–146.
35. *Phillip W.A., Martono E., Chen L., Hillmyer M.A., Cussler E.L.* // J. Membrane Science. 2009. V. 337. I. 1. P. 39–46.
36. *Barrer R.M., Barrie J.A., Slater J.* // J. Polymer Science. 1958. V. 27. I. 115. P. 177–197.
37. *GitHub – CCSI-Toolset/membrane_model: Membrane Separation Model: Updated hollow fiber membrane model and system example for carbon capture., (n.d.).* https://github.com/CCSI-Toolset/membrane_model.

Influence of the Approach to Membrane Mass Transfer Characteristics Determination on the Process Simulation Results

A. A. Atlaskin^{1, *}, S. S. Kryuchkov¹, A. N. Stepakova¹, I. S. Moiseenko¹, N. S. Tsivkovsky¹,
K. A. Smorodin¹, A. N. Petukhov^{1, 2}, M. E. Atlaskina¹, and I. V. Vorotyntsev¹

¹*Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Miusskaya square, 9, Moscow, 125047 Russia*

²*Department of Chemistry, Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,
23 Gagarin Avenue, Nizhny Novgorod, 603022 Russia*

**e-mail: atlaskin.a.a@muctr.ru*

In this work, the dependence of the output characteristics determined in the simulation of the gas separation membrane process on the gas transport characteristics of the membrane specified as parameters of the membrane module model has been investigated. The study was carried out on a laboratory setup containing polyphenylene oxide hollow fibres. As a result of this integrated study, including theoretical and experimental approaches, it has been determined that when using the ideal gas transport characteristics obtained for pure gases to simulate the process, the error expressed in achievable concentration of the target component in the product stream ranges from 1.5 to 8.8% compared to the experimentally obtained values for the same module geometry and the same membrane area. This discrepancy can lead both to unattainable targets for the technological line and to an incorrect technical and economic evaluation of the process. Thus, the design of technological lines using mathematical modelling tools should be based on the “effective” gas transport characteristics of the material and/or product obtained for the components of real gas mixtures or simulating real gas mixtures.

Keywords: membrane gas separation, polyphenylene oxide, mathematical modelling, nitrogen, oxygen, carbon dioxide

УДК 66.081.6-278

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИМЕСИ ИЗ ЛАМИНАРНОГО ПОТОКА В СИСТЕМЕ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН

© 2023 г. В. А. Кирш^{a, b, *}

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия

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

*e-mail: va_kirsch@mail.ru

Поступила в редакцию 08.06.2023 г.

После доработки 18.07.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Рассчитаны внешнее стационарное течение вязкой несжимаемой жидкости и конвективно-диффузионный массоперенос растворенного вещества в упорядоченной системе параллельных полволоконных мембран, расположенных перпендикулярно потоку, в диапазонах чисел Рейнольдса $Re = 0.01-100$ и чисел Шмидта $Sc = 1-1000$. Уравнения Навье–Стокса и уравнение конвективной диффузии решались с помощью методов вычислительной гидродинамики с граничным условием прилипания и условием постоянной концентрации примеси на внешней поверхности обтекаемого волокна. Расчеты выполнены для одного ряда волокон и для системы, состоящей из четырех и шестнадцати рядов волокон. Рассчитаны концентрации на выходе и коэффициенты поглощения примеси волокном η в зависимости от плотности упаковки волокон α и чисел Re и Sc . Показано, что коэффициент поглощения η волокна в изолированном ряду волокон может быть использован для расчета эффективности поглощения волокнистого слоя большой толщины.

Ключевые слова: течение в пористых средах, конвективная диффузия, число Рейнольдса, число Шмидта, число Пекле, полволоконная мембрана, мембранный контактор

DOI: 10.31857/S2218117223060068, **EDN:** HONCTM

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области гидродинамики и конвективного массопереноса в волокнистых средах важны для расчета и оптимизации процессов разделения и очистки технологических сред с использованием мембранных контакторов с полыми волокнами [1–4], а также для расчета сорбционных и волокнистых фильтров, используемых для улавливания молекулярных примесей и взвешенных частиц. Перенос вещества в потоке жидкости (газа), обусловленный конвективной диффузией [5], и гидродинамическое поле течения вблизи волокон наиболее подробно исследовано в стоковом приближении при малых числах Рейнольдса $Re \ll 1$, когда линии тока симметричны относительно обтекаемого волокна, а скорость конвективного потока и сила сопротивления волокна зависят только от плотности упаковки системы волокон [5, 6].

Современные численные методы позволяют рассчитывать конвективный тепломассоперенос в системах волокон с заданной геометрией [7, 8]. В предыдущих сообщениях [9–11] мы рассчитали

конвективный массоперенос при поперечном внешнем обтекании одного ряда параллельных полых волокон. Целью же данной работы является исследование поглощения вещества из внешнего потока в модели, состоящей из конечного числа рядов волокон, с учетом стесненного характера течения и гидродинамической тени от волокон, расположенных в предыдущих слоях. Трансмембранный перенос и внутреннее течение в полых волокнах не рассматриваем, а на внешней обтекаемой поверхности волокна задаем приближенное условие постоянной концентрации. В качестве модели будем рассматривать гексагональную систему волокон (рис. 1), расположенную перпендикулярно направлению потока, для которой рассчитаем поглощение примеси в широком диапазоне чисел Рейнольдса и Шмидта, характерных для реальных условий использования полых волокон.

2. ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ УРАВНЕНИЯ

Двумерное ламинарное поле течения вязкой несжимаемой жидкости (газа) и распределение в

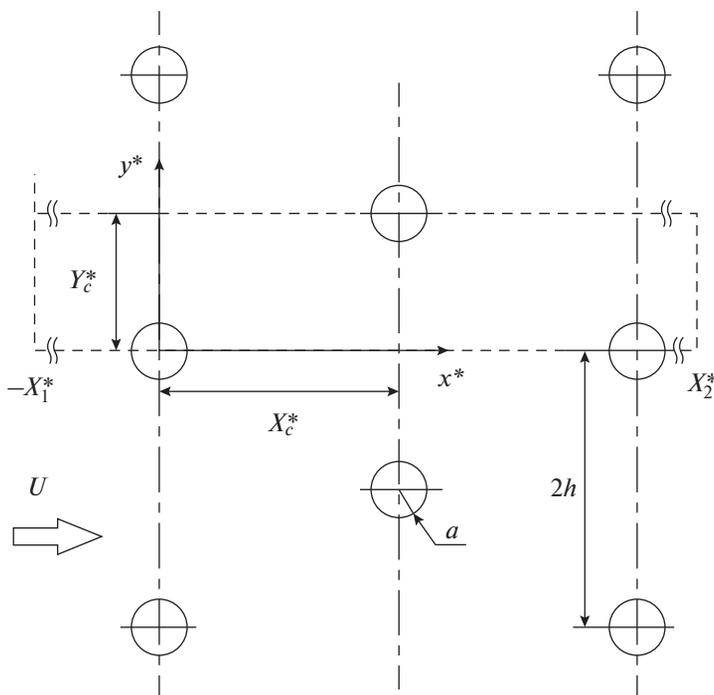


Рис. 1. Гексагональная упаковка параллельных волокон (поперечное сечение): $2h$ – расстояние между осями волокон радиуса a , U – скорость набегающего потока.

потоке концентрации растворенного вещества при обтекании системы параллельных волокон, перпендикулярных направлению потока, рассчитывались в ячейке, показанной на рис. 1. Безразмерные уравнения Навье–Стокса в стационарном приближении, описывающие установившееся течение жидкости,

$$\Delta \mathbf{u} - (\text{Re}/2)(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla p, \quad \nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (1)$$

и стационарное уравнение конвективной диффузии, описывающее распределение концентрации вещества в потоке,

$$2\text{Re}^{-1} \Delta C - \nabla \cdot (\mathbf{u}C) = 0, \quad (2)$$

решались с помощью методов вычислительной гидродинамики. В этих уравнениях $\text{Re} = 2aU/\nu$ – число Рейнольдса, определенное на основе диаметра волокна, ν – кинематическая вязкость, Δ – оператор Лапласа, ∇ – оператор Набла, $p = p^*a/U\mu$ – давление, $\mathbf{u} = (u, v)$ – вектор скорости потока, $\text{Re} = \text{Re}(U) \text{Sc} = 2aU/D$ – число Пекле, $\text{Sc} = \nu/D$ – число Шмидта, D – коэффициент диффузии, $C = C^*/C_0$ – концентрация примеси в потоке, $\mathbf{u} \cdot \nabla C \equiv u \partial C / \partial x + v \partial C / \partial y$. Звездочкой * обозначены размерные величины. Здесь и далее все значения приведены к безразмерному виду нормированием на радиус волокна a , скорость U и концентрацию C_0 на входе в ячейку. Уравнения

Навье–Стокса (1) были сведены к системе уравнений для функции тока Ψ и завихренности ω [12].

$$\Delta \Psi = -\omega, \quad (3)$$

$$2\text{Re}^{-1} \Delta \omega - \nabla \cdot (\mathbf{u}\omega) = 0, \quad (4)$$

где $u = \partial \Psi / \partial y$, $v = -\partial \Psi / \partial x$, $\omega = \partial v / \partial x - \partial u / \partial y$. Уравнения (2)–(4) решались методом конечных разностей на сетках большой размерности. В качестве граничных условий для уравнений (2)–(4) на входной границе ячейки при $x = -X_1$ задавалось условие невозмущенного потока и условие постоянной концентрации примеси

$$\psi = y, \quad \omega = 0, \quad C = 1, \quad (5)$$

а на выходе при $x = X_2$ ставилось условие отсутствия вязких напряжений и условие выравнивания концентрации

$$\partial u / \partial x = 0, \quad \omega = 0, \quad \partial C / \partial x = 0. \quad (6)$$

Как показали расчеты в [13], на выходе из ячейки возможна постановка условия $C = 0$ для малых и промежуточных чисел Пекле, когда за волокном имеется широкий след обедненной концентрации, и $C = 1$ для больших чисел Пекле, когда диффузионный след на выходной границе при $x = X_2$ узок и его влияние на поле концентрации вблизи волокна пренебрежимо мало.

На нижней и верхней гранях ячейки соответственно при $y = 0$ и $y = Y_c$ ставились условия непротекания и отсутствия тангенциальных напряжений (условия симметрии)

$$\Psi(x, 0) = 0, \quad \Psi(x, Y_c) = Y_c, \quad \omega = 0, \quad \partial C / \partial y = 0. \quad (7)$$

На поверхности волокна при $r = 1$ ставилось условие прилипания

$$\Psi = 0, \quad \partial \Psi / \partial r = 0, \quad (8)$$

и дискретное условие Вудса второго порядка для завихренности (индекс k – по θ -линиям конечноразностной сетки с шагом h_z) [14]

$$\omega_{1,k} = -\omega_{2,k} / 2 - 3\Psi_{2,k} / h_z^2 \quad (9)$$

и условие нулевой концентрации

$$C(1, \theta) = 0, \quad (10)$$

где r и θ – безразмерные полярные координаты. Здесь вместо условия (9) возможна постановка условия более высокого порядка (см. [14]). Отметим, что условие (10) следует из условия постоянной концентрации на всей поверхности волокна C_W при замене переменной $C = (C^* - C_W) / (C_0 - C_W)$.

При этом уравнения конвективной диффузии (2) и переноса завихренности (4) решались с помощью монотонной абсолютно устойчивой конечноразностной схемы второго порядка, предложенной в [15], и применимой для решения задач с тонкими граничными слоями концентрации при больших числах Пекле. В работе использовалась комбинация декартовых и полярных сеток [7]. Строилась равномерная декартова $\{x, y\}$ сетка во всей области, за исключением коаксиальных зон вокруг волокон, для которых строились полярные сетки в локальных системах координат, связанных с волокнами. Решения на декартовой и полярной сетках сшивались условиями интерполяции на их границе на радиусе $r = \rho > 1 + \delta$, где δ – толщина диффузионного слоя у поверхности волокна. После замены переменной $r = \exp(z)$ [16] в уравнениях (2)–(4) и граничных условиях (5)–(10) расчеты концентрации вблизи волокна велись на равномерной декартовой сетке $\{z = 0 \dots \ln \rho, \theta = 0 \dots \pi/2\}$, которая соответствовала полярной сетке $\{r = 1 \dots \rho, \theta = 0 \dots \pi/2\}$, сгущающейся в области граничного слоя. При малых и промежуточных Re концентрация в потоке начинает понижаться на большом расстоянии (на макро-масштабе) перед слоем обтекаемых волокон [17], поэтому здесь было важно отдалить входную границу на расстояние $x = -X_1 \sim 100$, чтобы учесть входные эффекты.

На рис. 2а показаны линии тока при обтекании волокна в гексагональной системе волокон.

Из рисунка видно, что переход от стокового течения к инерционному связан с появлением асимметрии линий тока, которая усиливается с ростом Re . Изолинии концентрации, рассчитанные для этого же поля скоростей, показаны на рис. 2б.

Рассчитав поля скоростей и концентрации, можно определить перепад давления и эффективность поглощения в системе волокон. Перепад давления в слое волокон равен [17]

$$\Delta p^* / U \mu = LF,$$

где $L = lH$ – общая длина волокон на единице площади волокнистого слоя с толщиной H , $l = \alpha / \pi a^2$ – длина волокон на единице площади, α – плотность упаковки волокон, а безразмерная сила сопротивления единицы длины волокна $F = F^* / U \mu = C_D Re / 2$ находится по формуле [18]:

$$F = \int_S T_x d\Sigma,$$

где $\mathbf{T} = (-pI + \sigma')$ – локальное полное напряжение, σ' – тензор вязких напряжений, I – единичный тензор, \mathbf{n} – вектор внешней нормали к поверхности, $d\Sigma$ – элемент поверхности, S – площадь всей поверхности волокна, μ – динамическая вязкость, $2h$ – расстояние между осями параллельных волокон в ряду, C_D – коэффициент сопротивления. Для слоя из последовательно расположенных рядов монодисперсных параллельных волокон разность безразмерных давлений на входе p_1 и выходе p_2 равна

$$p_1 - p_2 = (1/2Y_c) \sum_{i=1}^N F_i, \quad (11)$$

где N – число рядов, Y_c – высота расчетной ячейки (для одного ряда волокон и для гексагональной системы, изображенной на рис. 1, $Y = 2$, $Y_c = h/a$). Общая эффективность поглощения E слоя волокон рассчитывается по формуле Ленгмюра [17]:

$$E = 1 - C^*(X_2) / C_0 = 1 - \exp(-2aL\eta), \quad (12)$$

где C_0 и $C^*(X_2)$ – однородная концентрация до и за слоем волокон. Здесь безразмерный коэффициент поглощения вещества из потока волокном η определен как интегральная плотность нормального диффузионного потока на единицу длины волокна. В локальной полярной системе координат с началом в центре поперечного сечения волокна коэффициент поглощения η находится по формуле

$$\eta = \frac{2}{Pe} \int_0^\pi \left. \frac{\partial C(r, \theta)}{\partial r} \right|_{r=1} d\theta. \quad (13)$$

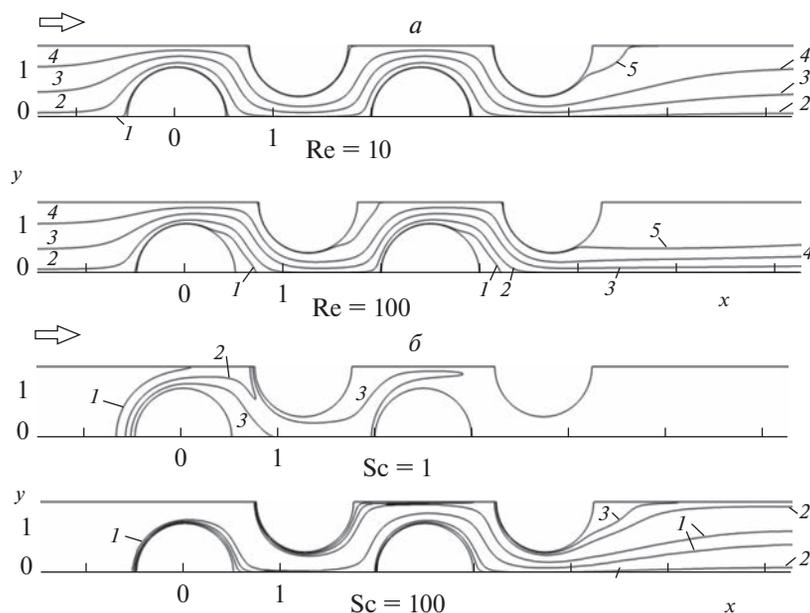


Рис. 2. (а) Линии тока с ординатами на входе $y = 0.001$ (1), 0.1 (2), 0.5 (3), 1 (4) и $h/a = 0.001$ (5) при обтекании гексагональной системы волокон в расчетной ячейке: $N = 4$, $a/h = 0.7$, значения Re указаны на рисунках. Направление потока указано стрелкой. (б) Изолинии концентрации $C = 0.999$ (1), 0.9 (2), 0.5 (3) в расчетной ячейке при $Re = 100$: $N = 4$, $a/h = 0.7$, значения Sc указаны на рисунках.

В общем случае C и η определяются из численного решения уравнения конвективной диффузии (2), но для пределов больших и малых чисел Пекле и при малых числах Рейнольдса $Re \ll 1$ известны асимптотические формулы, выведенные аналитически. В пределе малых чисел Пекле $Pe \ll 1$, когда диффузионный перенос доминирует, формула для η была впервые выведена в [19] в приближении однородного потока $\mathbf{u} = (1, 0)$ для одного разреженного ряда волокон

$$\eta = 2\pi Pe^{-1} \left[K_0(Pe/4) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} K_0(mPe h/2a) \right], \quad (14)$$

где $K_0(z)$ – модифицированная функция Бесселя мнимого аргумента. Особенности поглощения при $Pe \ll 1$ и $Re \ll 1$ в ряду плотноупакованных волокон были рассмотрены в [20]. При больших числах Пекле $Pe \gg 1$ доминирует конвективный перенос, и на обтекаемой поверхности формируется тонкий граничный слой концентрации примеси. В пределе $Pe \gg 1$ и $Re \ll 1$ в рамках теории граничного слоя в [21, 22] было аналитически найдено решение для поля концентрации

$$C = \frac{1}{\Gamma(1/3)} \wp\left(\frac{1}{3}, \frac{F}{36\pi} Pe(r-1)^3 \sin^{3/2} \theta f(\theta)^{-1}\right), \quad (15)$$

$$f(\theta) = \int_{\theta}^{\pi} \sin^{1/2} x dx,$$

определены локальный диффузионный поток на единицу длины волокна

$$\frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=1} = \frac{(3/2\pi)^{1/3}}{\Gamma(1/3)} F^{1/3} Pe^{-2/3} \sin^{1/2} \theta f(\theta)^{-1/3}$$

и коэффициент поглощения. Здесь угол $\theta = \pi$ соответствует точке набегания потока, \wp – нижняя неполная гамма-функция. В наших обозначениях формула для η , выведенная в [21], имеет вид:

$$\eta = 2.892 (F/4\pi)^{1/3} Pe^{-2/3} = 1.244 F^{1/3} Pe^{-2/3} = 0.987 C_D^{1/3} Re^{-1/3} Sc^{-2/3}. \quad (16)$$

Как было показано в [10, 11], формула (16) применима также для волокна в ряду при конечных числах Рейнольдса в режиме ламинарного течения (расчеты были выполнены до $Re \sim 100$). Формулы (15), (16) связывают концентрацию вблизи волокна и эффективность поглощения примеси волокном с числом Пекле $Pe = Re Sc$, а также с силой сопротивления волокна потоку, которая в общем случае зависит от плотности упаковки волокон и числа Рейнольдса. Подчеркнем, что, как в пределе $Re \ll 1$ для ползущего течения, так и при конечных, но малых числах Рейнольдса $Re \sim 0.1$, в случае плотных систем волокон поле течения и сила сопротивления практически не зависят от Re , оставаясь функцией только плотности упаковки волокон. Это объясняется влиянием стесненности течения в системе волокон.

Далее, переходя к рассмотрению теории поглощения в упорядоченной системе, состоящей из нескольких рядов волокон, рассчитаем по формуле (13) из найденного по (2) поля концентрации интегральный диффузионный поток η_i на волокно в i -м ряду, отнесенный к концентрации частиц C_0 на входе. Величины η_i связаны с эффективностью поглощения и с безразмерной концентрацией (коэффициентом проскока P) на выходе из слоя, состоящего из N рядов волокон, следующей формулой

$$P = C(X_2) = 1 - E = 1 - (1/Y_c) \sum_{i=1}^N \eta_i, \quad (17)$$

которая применима при любом N и Re . Рассчитав по (2) выходную концентрацию, определим среднюю величину η в слое из N рядов. Введя обозначение $b = a/h$, преобразуем формулу (12) к виду

$$P = \exp(-2aL\eta) = \exp(-bN\eta), \quad (18)$$

откуда выразим средний коэффициент поглощения η в слое из N рядов волокон:

$$\eta = -\ln(P)/bN. \quad (19)$$

Эффективность системы из большого числа слоев волокон рассчитываем по формулам (12) и (17). В заключение данного раздела отметим, что формула (19) применима только в области больших и промежуточных чисел Пекле. При малых числах Пекле средний коэффициент поглощения примеси волокном в слое волокон может быть оценен из формулы, впервые предложенной в [23]

$$P = (1 - \eta/Y_c)^N. \quad (20)$$

При стремлении проскока к нулю $P \rightarrow 0$ эта формула, в отличие от (18), не дает лишнего физического смысла бесконечного роста η .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Изолированный цилиндр и ряд параллельных волокон

Задача об обтекании изолированного цилиндра является тестовой для контроля работоспособности расчетной программы. В то же время, следует подчеркнуть, что эта модель неприменима для описания системы волокон, т. к. не учитывает влияние соседних волокон. Наши расчеты для силы сопротивления изолированного цилиндра при $Re = 0.01-100$ практически совпали с расчетами по аппроксимационной формуле, постро-

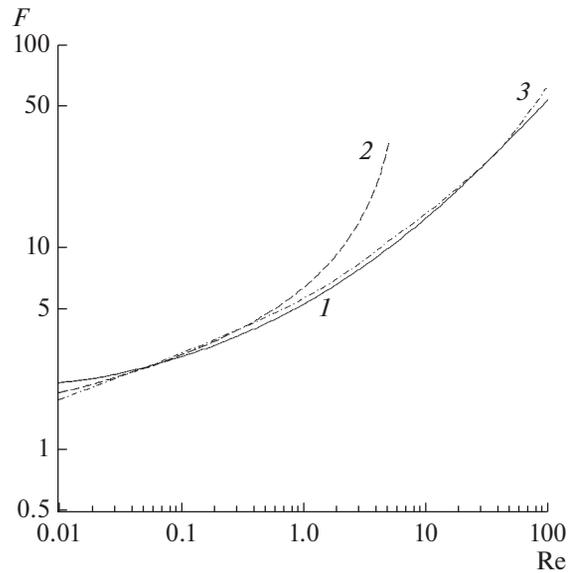


Рис. 3. Зависимости силы сопротивления изолированного волокна от числа Рейнольдса: 1 – расчет по (1), 2 – по (22), 3 – по (21).

енной в [24] по результатам численного моделирования

$$F = C_D Re/2, \quad C_D = 9.689 Re^{-0.78} (1 + A Re^B), \quad (21)$$

где $A = 0.147, B = 0.82$ в диапазоне $0.1 < Re \leq 5$; $A = 0.227, B = 0.55, 5 < Re \leq 40$; $A = 0.0838, B = 0.82, 40 < Re \leq 400$, и с формулой Лэмба [25]

$$F = 4\pi/(2 - \ln Re), \quad (22)$$

применимой при малых числах Рейнольдса (рис. 3). На следующем рисунке (рис. 4) приведены зависимости коэффициента поглощения примеси, рассчитанные по формулам (1), (2), (13) для изолированного волокна и для волокна в ряду параллельных волокон, в котором реализуется условие стесненности течения. Из рисунка видно, что коэффициенты поглощения примеси волокном в ряду заметно превышают η изолированного цилиндра, и указанное различие увеличивается с ростом плотности упаковки волокон. Здесь для сравнения также приведена кривая, построенная по аппроксимационной формуле

$$\eta = 2.2272 Re^{-2/3} Re^{0.108} \quad \text{при } 0.2 < Re < 2, \quad (23)$$

полученной в [26] на основе расчетов с использованием аналитического поля скоростей [27] (где авторы [26] исправили ошибки, допущенные в [27]). На рис. 4 также приведены эмпирические данные для чисел Нуссельта $\eta = \pi Nu/Pe$ из [28] (с учетом подобия диффузионных и тепловых конвективных процессов). Все кривые рассчитаны

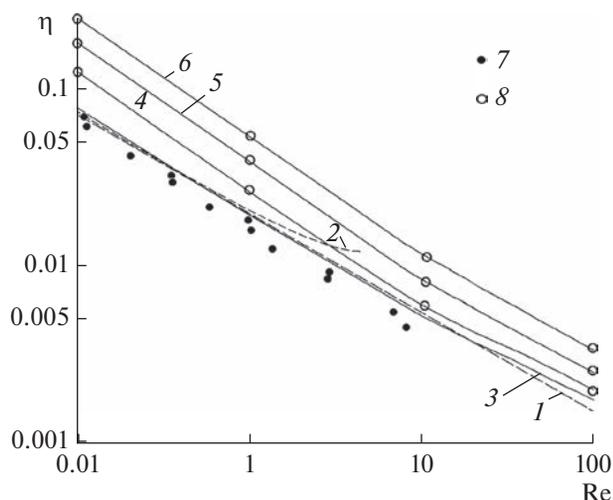


Рис. 4. Безразмерный коэффициент поглощения примеси изолированным цилиндром (1–3, 7) и волокном в ряду волокон (4–6) в зависимости от Re при $Sc = 1200$: 1 – по (23) [26], 2 – по (16), где F – по (22), 3 – численное решение (1) для ряда волокон с $b = 0.215$ (4), 0.537 (5), 0.752 (6), 7 – эксперимент [28], 8 – средние коэффициенты поглощения для волокон в слое волокон с $N = 4$ и $N = 16$.

при $Sc = 1200$, при котором были проведены эксперименты в [28]. Отметим, что наши расчеты η для изолированного цилиндра практически совпали с оценками по (23).

Гексагональная система волокон

Результаты расчетов средних сил сопротивления волокон F в модельной системе из нескольких слоев волокон с разной плотностью упаковки представлены на рис. 5. Из рис. 6 видно, что рост силы сопротивления начинается при тем больших Re , чем плотнее упаковка волокон. (Отметим, что для ползущего течения в пределе малых чисел Рейнольдса при $b < 0.5$ и $b > 0.7$ расчеты F для ряда волокон совпадают с оценками по аналитическим формулам Мияги [29] и Келлера [30].)

Расчитанные значения η волокон в модельной системе из нескольких рядов с $N = 4$ даны на рис. 6 в зависимости от Re и Pe при разных значениях Sc . На рис. 7 представлены расчетные кривые зависимостей коэффициентов поглощения волокнами от номера ряда в многослойной модели с $N = 16$. Здесь на рис. 6а и рис. 7а проиллюстрированы особенности поглощения из потока в пределе малых чисел Пекле (при транспорте в газах при малых числах Рейнольдса и Шмидта). Особенностью переноса при малых Pe является то, что эффективность поглощения практически

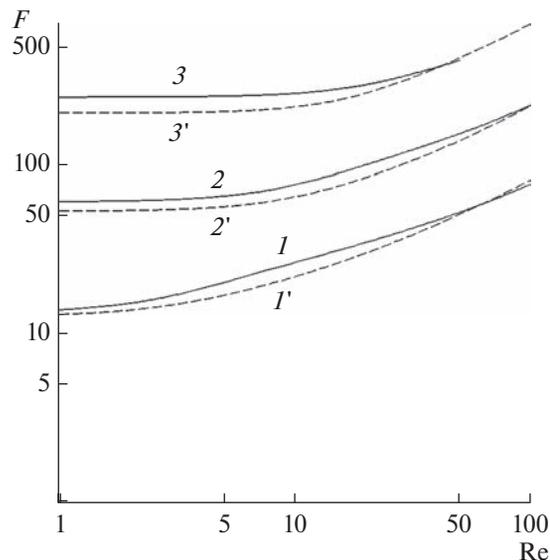


Рис. 5. Зависимости средних значений сил сопротивления волокон (1–3) от Re для гексагональной системы, состоящей из 16 рядов волокон, и F волокна в изолированном ряду волокон (1'–3') с $b = 0.2$ (1, 1'), 0.5 (2, 2'), 0.7 (3, 3').

не зависит от Pe . Наклон кривых $\eta(Re)$ на рис. 6 (при $Sh = 1, 10$) изменяется, когда кривые выходят на плато при $Re \rightarrow 0$, что связано с переходом от конвективно-диффузионного режима осаждения, в котором конвекция и диффузия соизмеримы, к полностью диффузионному переносу. В этом случае особенности гидродинамического течения (кривизна линий тока) при малых Re оказывают незначительный эффект на диффузионный транспорт и поглощение. В пределе $Pe \rightarrow 0$ коэффициент поглощения примесей волокном стремится к безразмерному полному входящему потоку примеси (в единицу времени) Y_c . В этом случае примесь поглощается преимущественно в первых слоях волокон, которые имеют большие значения η (рис. 6 и рис. 7, кривые 1). Кривые на рис. 6г и кривые (2, 3) на рис. 7 соответствуют промежуточным и большим числам Пекле, когда коэффициент поглощения η уменьшается для каждого следующего ряда волокон не так резко, как при малых числах Пекле.

На рис. 8 и рис. 9 приведены расчетные концентрации (коэффициенты проскока) на выходе из нескольких рядов волокон. Из этих рисунков следует, что при больших и промежуточных числах Пекле прямые расчеты P для многослойной системы волокон (кривые) практически совпадают со значениями (точки), оцененными по формулам (18) и (20), в которых коэффициент погло-

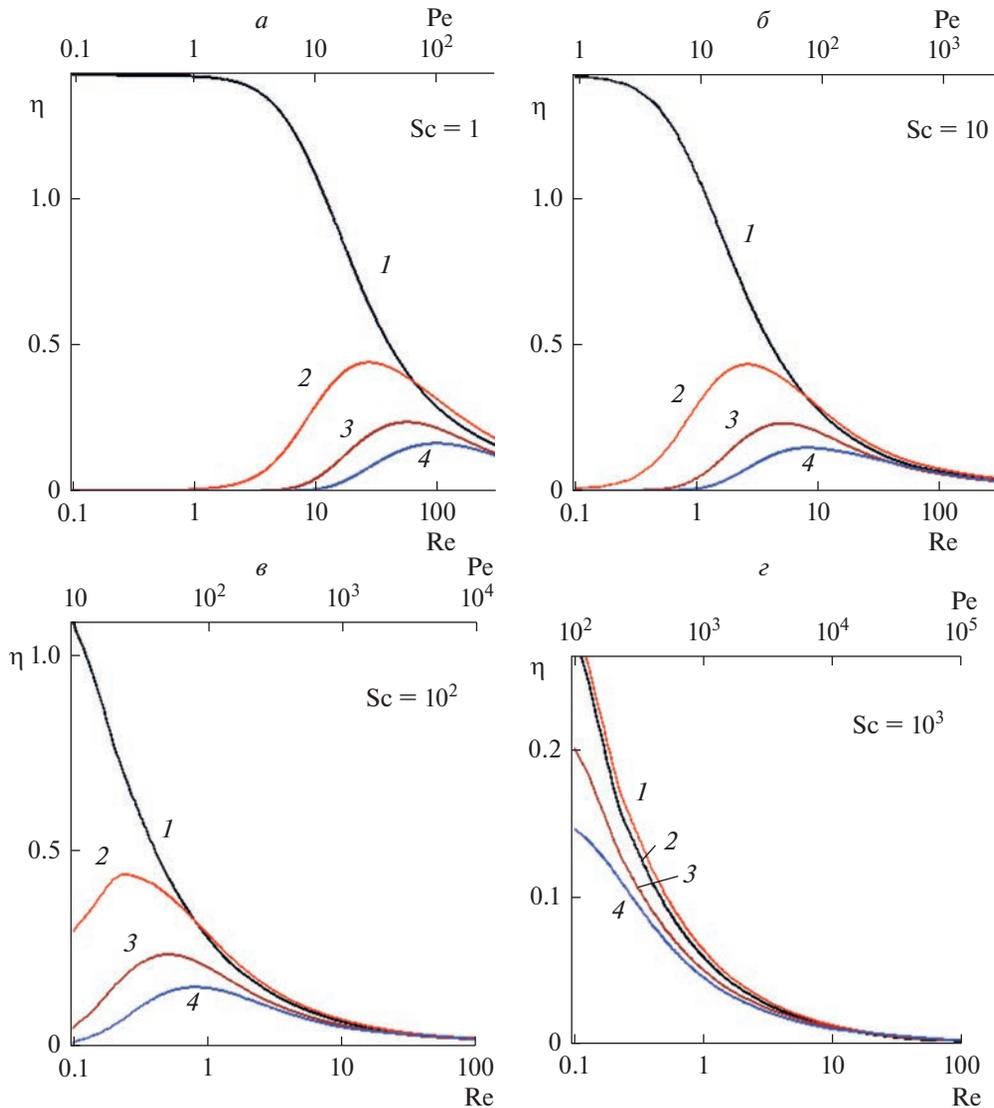


Рис. 6. Зависимости коэффициентов поглощения примеси волокнами в разных рядах волокон η_i в слое волокон с гексагональной упаковкой от Re : номера на кривых соответствуют номерам слоев волокон, $N = 4$, $b = 0.7$. Числа Шмидта указаны на рисунке.

щения определялся по (13) для изолированного ряда волокон. Видно, что для больших и промежуточных чисел Пекле применимы формулы (18) и (19), при этом формула (20) может быть использована также при $Re \ll 1$. Этот результат подтверждает возможность использования модели ряда волокон для оценки концентрации на выходе из волокнистого слоя большой толщины.

Далее был рассчитан средний коэффициент поглощения η для многослойной системы волокон. На рис. 4 показано совпадение среднего коэффициента поглощения для системы из четырех и шестнадцати рядов волокон, рассчитанного

по (19) (точки), с η для изолированного ряда волокон (кривые) для разных b . Этот результат получен для больших и промежуточных чисел Пекле. Он показывает, что поле течения и распределение концентрации примеси в потоке в сильной степени зависят от расстояния между волокнами в ряду (для выбранной гексагональной упаковки в диапазоне рассмотренных Re , Pe), а наличие соседних рядов волокон, отстоящих на расстоянии X_c , не влияет заметно на η . Таким образом одиночный ряд параллельных волокон является репрезентативной (адекватной) моделью, учитывающей стесненность течения, что дает основа-

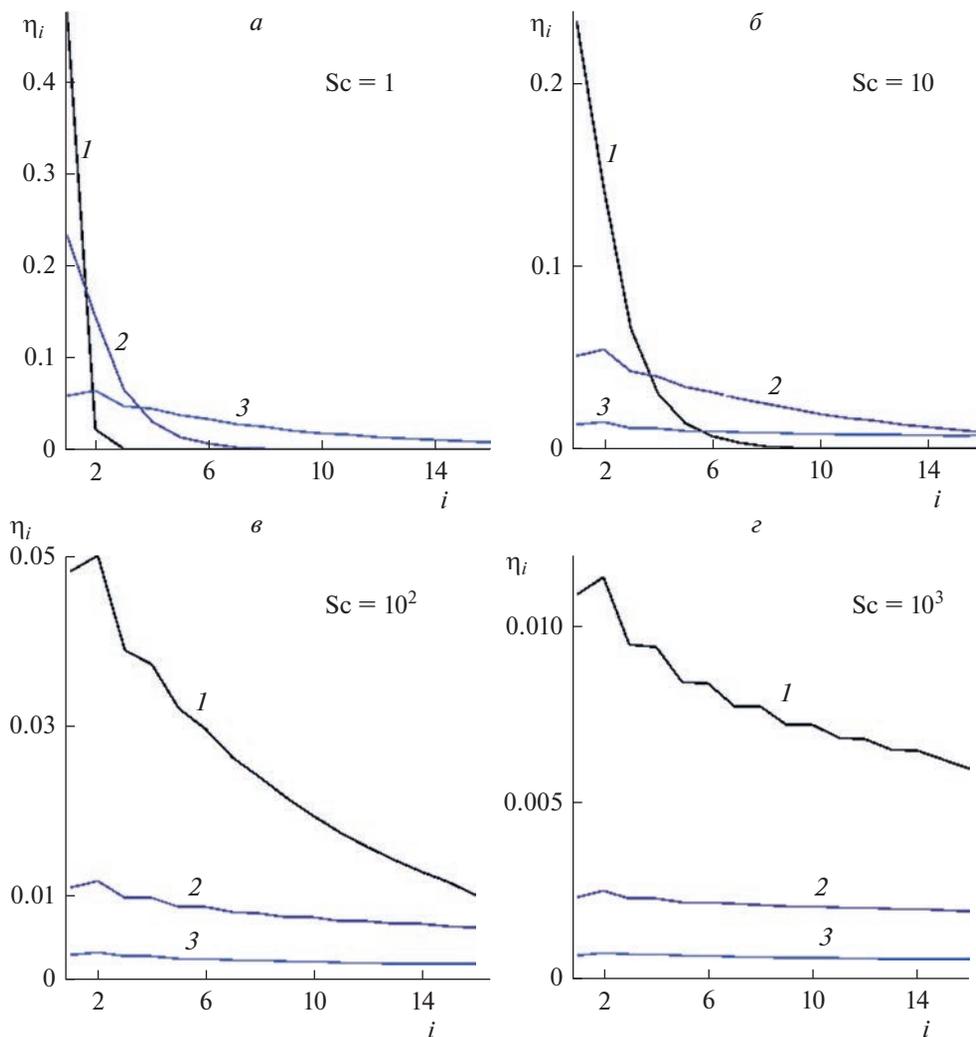


Рис. 7. Зависимости коэффициента поглощения примеси волокном от номера ряда волокон в слое волокон с гексагональной упаковкой, обтекаемых поперечным потоком, при $Re = 0.1$ (1), 10 (2), 100 (3); $N = 16$, $b = 0.7$. Числа Шмидта указаны на рисунке.

ние для расчета коэффициента проскока в многослойных системах волокон большой толщины с помощью аналитических формул для модели ряда волокон (14), (16).

4. ВЫВОДЫ

Выполнено численное моделирование стационарного ламинарного поля течения вязкой несжимаемой жидкости (газа) и конвективно-диффузионного массопереноса в модельных системах волокон (половолоконных мембран) в широком интервале чисел Рейнольдса $Re = 0.01-100$ и диффузионных чисел Пекле $Pe = 0.1-10^5$. Молекулы примеси (растворенного вещества) представлялись точечными частицами, взвешенными в конвективном потоке. Расчеты выполнены для изолированного ряда параллельных волокон,

расположенных перпендикулярно направлению потока, и для волокнистого слоя, содержащего конечное число таких рядов. Поля течения и концентрации примеси находились совместным численным решением уравнений Навье–Стокса и конвективной диффузии для ряда значений числа Шмидта $Sc = 1, 10, 100, 1000$. Для каждого волокна в системе рассчитаны зависимости силы сопротивления от Re и зависимости коэффициента поглощения примеси η от Re и Pe . Показано, что для больших и промежуточных чисел Пекле выполняется экспоненциальная зависимость поглощения примеси от числа рядов волокон и среднего коэффициента поглощения в модели из нескольких рядов волокон, который в свою очередь совпадает с коэффициентом поглощения в модели изолированного ряда волокон. Таким образом, эффективность поглощения волокнистого

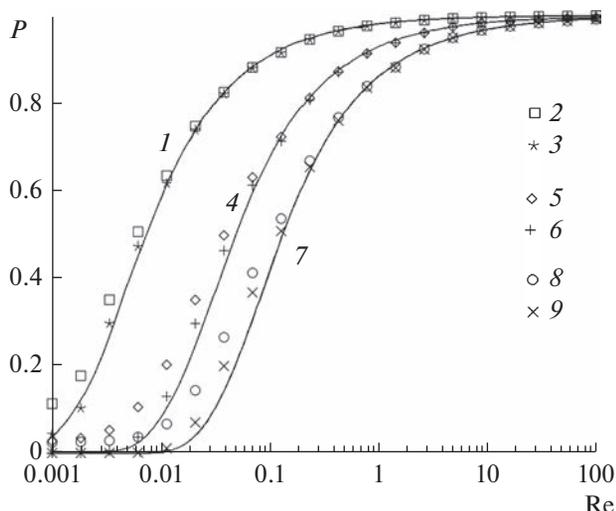


Рис. 8. Зависимости выходной концентрации за слоем рядов параллельных волокон от Re : $N = 4$, $b = 0.2$ (1–3), 0.5 (4–6), 0.7 (7–9) и $Sc = 1$; 2, 5, 8 – по (18); 3, 6, 9 – по (20), где коэффициент поглощения рассчитан по (13) для одного ряда волокон с той же плотностью упаковки, т.е. для $b = 0.215$ (2, 3), 0.537 (5, 6), 0.752 (8, 9) соответственно.

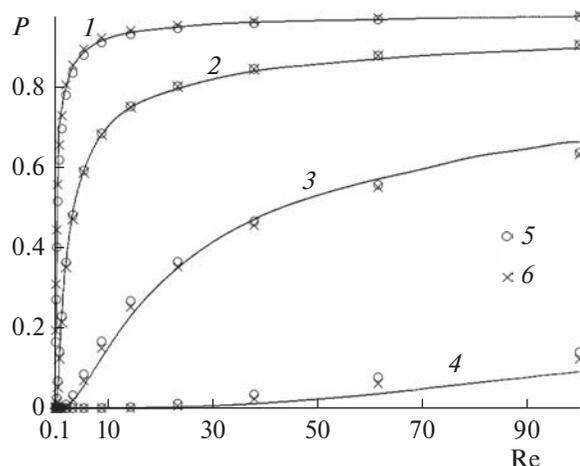


Рис. 9. Зависимости коэффициента проскока за слоем рядов параллельных волокон от Re : 1 – $Sc = 1000$, 2 – $Sc = 100$, 3 – $Sc = 10$, 4 – $Sc = 1$; $N = 16$ и $b = 0.5$, (1–4) – расчет для гексагональной системы волокон; 5 – по (18), 6 – по (20), где средний коэффициент поглощения рассчитан по (13) для одного ряда волокон с той же α .

слоя большой толщины может быть предсказана с помощью известных аналитических формул для коэффициента поглощения примеси волокном в изолированном ряду волокон. Полученные результаты могут быть использованы для расчета и оптимизации половолоконных мембранных модулей и в решении других задач конвективного массопереноса.

Работа выполнена в ИНХС им. А.В. Топчиева и поддержана Российским научным фондом в рамках проекта РНФ № 19-19-00647.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- a внешний радиус волокна, L
- b геометрический параметр ряда волокон
- C концентрация примеси в потоке
- D коэффициент диффузии примеси в потоке, $L^2 T^{-1}$
- E эффективность улавливания примеси слоем волокон
- F сила сопротивления на единицу длины волокна
- H толщина слоя волокон, L
- $2h$ расстояние между осями параллельных волокон в ряду
- i номер ряда волокон
- N число слоев волокон
- p давление

- P коэффициент проскока (отношение концентраций на выходе и входе)
- r полярный радиус
- U входная скорость потока, $L T^{-1}$
- \mathbf{u} вектор скорости потока
- X_1 координата входной границы расчетной ячейки
- X_2 координата границы ячейки на выходе
- Y сумма проекций поперечных сечений волокон в ячейке на ось ординат
- Y_c высота расчетной ячейки
- α плотность упаковки волокон
- η коэффициент поглощения примеси волокном (на единицу длины)
- μ динамическая вязкость жидкости (газа), $N T L^{-2}$
- ν кинематическая вязкость, $L^2 T^{-1}$
- θ полярный угол

Безразмерные критерии

- Pe диффузионное число Пекле
- Re число Рейнольдса
- Sc число Шмидта

Индексы

- 0 входное значение
- * размерная величина

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Babu V.P., Kraftschik B.E., Koros W.J. Crosslinkable TEGMC asymmetric hollow fiber membranes for aggressive sour gas separations // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 558. P. 94–105.
2. Bazhenov S.D., Bilyukevich A.V., Volkov A.V. Gas-liquid hollow fiber membrane contactors for different applications // *Fibers.* 2018. V. 6. № 4. P. 76. <https://doi.org/10.3390/fib6040076>
3. Malakhov A.O., Bazhenov S.D., Vasilevsky V.P., Borisov I.L., Ovcharova A.A., Bilyukevich A.V., Volkov V.V., Giorno L., Volkov A.V. Thin-film composite hollow fiber membranes for ethylene/ethane separation in gas-liquid membrane contactor // *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 219. P. 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.02.053>
4. Ovcharova A., Vasilevsky V., Borisov I., Bazhenov S., Volkov A., Bilyukevich A., Volkov V. Polysulfone porous hollow fiber membranes for ethylene-ethane separation in gas-liquid membrane contactor // *Sep. Purif. Technol.* 2017. P. 183.
5. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: ГИФМЛ, 1959.
6. Головин А.М., Лопатин В.А. Течение вязкой жидкости в двоякопериодических рядах цилиндров // *ПМТФ.* 1968. Т. 9. № 2. С. 99–105.
7. Launder B.E., Massey T.H. The Numerical Prediction of Viscous Flow and Heat Transfer in Tube Banks // *ASME J. Heat Transf.* 1978. V. 100. P. 565–571.
8. Martin A., Saltiel C., Shyy W. Frictional losses and convective heat transfer in sparse, periodic cylinder arrays in cross flow // *Int. J. Heat Mass Transf.* 1998. V. 41. P. 2383–2397.
9. Kirsch V.A., Roldugin V.I., Bilyukevich A.V., Volkov V.V. Simulation of convective-diffusional processes in hollow fiber membrane contactors // *Sep. Purif. Technol.* 2016. V. 167. P. 63–69.
10. Kirsch V.A., Bilyukevich A.V., Bazhenov S.D. Simulation of Convection–Diffusion Transport in a Laminar Flow Past a Row of Parallel Absorbing Fibers // *Fibers.* 2018. V. 6. № 4. <https://doi.org/10.3390/fib6040090>
11. Kirsch V.A., Bazhenov S.D. Numerical simulation of solute removal from a cross-flow past a row of parallel hollow-fiber membranes // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 242. P. 116834.
12. Samarskii A.A., Vabishchevich P.N. Computational Heat Transfer, Volume 2: The Finite Difference Methodology, 2-nd ed.; John Wiley & Sons: Chichester, UK, 1995.
13. Курш В.А. Осаждение аэрозольных наночастиц в волокнистых фильтрах // *Коллоидный журн.* 2003. Т. 65. № 6. С. 795–801.
14. Weinan E., Liu J.G. Vorticity Boundary Condition and Related Issues for Finite Difference Schemes // *J. Comput. Phys.* 1996, V. 124. № 2. P. 368–382.
15. Berkovskii B.M., Polevikov V.K. Effect of the Prandtl number on the convection field and the heat transfer during natural convection (English transl.) // *J. Eng. Phys.* 1973. V. 24. P. 598–603.
16. Emi H., Okuyama K., Adachi M. The effect of neighbouring fibers on the single fiber inertia-interception efficiency of aerosols // *J. Chem. Engng. Japan.* 1977. V. 10. № 3. P. 148–153.
17. Kirsch A.A., Stechkina I.B. // *Fundamentals of Aerosol Science* / Ed. by Shaw D.T. N.Y.: Wiley-Interscience, 1978. Ch. 5. P. 165.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц И.М. Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. Издание 4-е. М.: Наука, 1988.
19. Chernyakov A.L., Kirsh A.A., Roldugin V.I., Stechkina I.B. Diffusion deposition of aerosol particles on fibrous filters at small Peclet numbers // *Colloid J.* 2000. V. 62. P. 490–494.
20. Kirsh V.A. Sedimentation of nanoparticles in a model fibrous filter at low Reynolds numbers // *Russian J. Phys. Chem. Ser. A.* 2005. V. 79. P. 2049–2052.
21. Natanson G.L. Diffusional precipitation of aerosols on a streamlined cylinder with a small capture coefficient (English transl., Dokl. Akad. Nauk SSSR) // *Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sec.* 1957. V. 112. P. 21–25.
22. Polyani A.D., Kutepov A.M., Kazenin D.A., Vyazmin A.V. Hydrodynamics, Mass and Heat Transfer in Chemical Engineering. Series: Topics in Chemical Engineering (Book 14), 1st Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2001; ISBN-10: 0415272378.
23. Чечуев П.В., Курш А.А. Диффузионное осаждение аэрозолей в модельном фильтре при малых числах Пекле // *Журн. физ. хим.* 1982. Т. 56. № 5. С. 1304–1305. WOS:A1982NR32200069.
24. Clift R., Grace J.R., Weber M.E. Bubbles, Drops, and Particles. N.Y.: Academic Press, 1978.
25. Lamb H. Hydrodynamics. Cambridge Univ. Press. London/N.Y., 1932.
26. Фукс Н.А., Курш А.А., Стечкина И.Б. Технический отчет № 264/72 “Повышение эффективности улавливания компрессорного масляного тумана”. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1972.
27. Tomotika S., Aoi T. The steady flow of viscous fluid past a sphere and cylinder at small Reynolds number // *Quart. J. Mech. Appl. Math.* 1950. V. 3. P. 140–161.
28. Dobry R., Finn R.K. Mass Transfer to a Cylinder at Low Reynolds Numbers // *Ind. Engng. Chem.* 1956. V. 48. P. 1540–1543.
29. Miyagi T. Viscous flow at low Reynolds numbers past an infinite row of equal circular cylinders // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1958. V. 13. P. 493–496.
30. Keller J.B. Viscous flow through a grating or lattice of cylinders // *J. Fluid Mech.* 1964. V. 18. P. 94–96.

Simulation of the Impurity Absorption from a Laminar Flow in a System of Hollow-Fiber Membranes

V. A. Kirsh^{1, 2, *}

¹*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia*

²*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: va_kirsch@mail.ru*

The external stationary flow of a viscous incompressible fluid and the convective-diffusion mass transfer of a solute in an ordered system of parallel hollow fiber membranes arranged normally to the flow direction are calculated in the ranges of Reynolds numbers $Re = 0.01-100$ and Schmidt numbers $Sc = 1-1000$. The Navier–Stokes equations and the equation of convective diffusion were solved using the methods of computational fluid dynamics with a no-slip boundary condition and with a constant solute concentration condition on the outer surface of the streamlined fiber. The calculations were performed for a row of fibers and for a multi-fiber system consisting of four and sixteen rows of fibers. The outlet concentrations and the fiber solute retention efficiencies η were calculated depending on the packing density of the fibers and the Re and Sc numbers. It is shown that it is possible to use the fiber solute retention efficiency η defined for a single row of fibers to predict the retention efficiency of an extended multi-row fibrous bed.

Keywords: flow in porous media, convective diffusion, Reynolds number, Schmidt number, Peclet number, hollow fiber membrane, membrane contactor

УДК 517.958:536.71;532:541.135.1;539.219.3;544.6

КИНЕТИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА ЧЕРЕЗ БИСЛОЙНУЮ ИОНООБМЕННУЮ МЕМБРАНУ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОДИФФУЗИИ

© 2023 г. В. В. Угрозов^а, *, А. Н. Филиппов^б

^аФинансовый университет при Правительстве Российской Федерации,
Ленинградский просп., 49, Москва, 125993 Россия

^бГубкинский университет, Ленинский просп., 65, корп. 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vugr@rambler.ru

Поступила в редакцию 16.06.2023 г.

После доработки 18.07.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

В рамках термодинамики необратимых процессов и гомогенной модели тонкопористой мембраны получены аналитические выражения для удельных коэффициентов электропроводности и электродиффузии бислойной ионообменной мембраны. Методом математического моделирования исследовано влияние физико-химических параметров модифицирующего слоя и концентрации электролита на величины полученных коэффициентов при фиксированных физико-химических характеристиках подложки. Показано, что электропроводность и электродиффузия модифицированной мембраны при совпадении знаков объемных зарядов ее мембранных слоев возрастают с увеличением плотности объемного заряда модифицирующего слоя и убывают при их отличии или возрастании толщины модифицирующего слоя. С увеличением концентрации электролита указанные характеристики модифицированной мембраны возрастают независимо от знака зарядов ее мембранных слоев. Полученные аналитические выражения могут быть использованы при моделировании электромембранных процессов и прогнозирования характеристик новых поверхностно модифицированных ионообменных мембран.

Ключевые слова: удельная электропроводность, коэффициент электродиффузии, бислойная ионообменная мембрана, модифицирующий слой, электромембранная ячейка, уравнения Нернста–Планка

DOI: 10.31857/S2218117223060081, **EDN:** MJEYWP

ВВЕДЕНИЕ

Нахождение аналитических зависимостей кинетических коэффициентов переноса электролита ионообменной мембраны (ИОМ) от ее физико-химических характеристик (плотности заряда, коэффициентов диффузии ионов и др.) позволяют, не прибегая к сложным и трудоемким экспериментам, оценивать и прогнозировать эффективность ионообменных мембран при их использовании в таких электромембранных процессах и системах как электродиализ [1–3], мембранный электролиз [4], топливные элементы [5–7]. Для нахождения кинетических коэффициентов переноса в ИОМ обычно используется термодинамика неравновесных процессов (ТНП), в рамках которой потоки переноса через ИОМ при изотермических условиях описываются линейными уравнениями Онзагера [8–10]

$$\begin{cases} J_w = L_{11}\Delta p/h + L_{12}\Delta\phi/h + L_{13}\Delta c/h \\ I = L_{21}\Delta p/h + L_{22}\Delta\phi/h + L_{23}\Delta c/h, \\ J_d = L_{31}\Delta p/h + L_{32}\Delta\phi/h + L_{33}\Delta c/h \end{cases} \quad (1)$$

где L_{ij} – феноменологические кинетические коэффициенты переноса Онзагера, Δp , $\Delta\phi$ и Δc – перепады давления, электрического потенциала и концентрации на ИОМ, соответственно, J_w и J_d , I – удельные потоки растворителя и растворенного вещества, плотность электрического тока через ИОМ, h – толщина мембраны.

Заметим, что система (1) не позволяет непосредственно получить явный аналитический вид феноменологических коэффициентов переноса, для этого нужно задаться какой-нибудь моделью ионообменной мембраны. Здесь предполагаем, что перенос ионов рассматриваемого электролита описывается известной гомогенной моделью тонкопористой мембраны (уравнениями Нернста–Планка без учета конвекции с соответствующими граничными условиями и условием electroneutrality [9, 10]). Для учета распределения заряда в ИОМ используется один из двух подходов. В рамках феноменологического подхода не конкретизируется пористая структура ИОМ, заряженность мембраны формально характеризу-

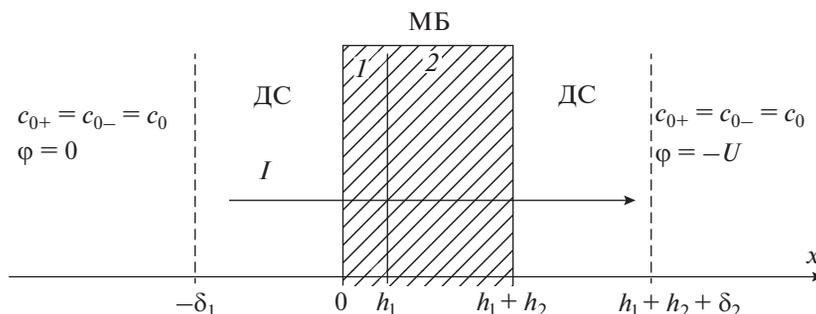


Рис. 1. Схема процесса электродиффузии через бислойную катионообменную мембрану (МБ) с прилегающими диффузионными слоями (ДС): 1 – модифицирующий слой толщины h_1 ; 2 – ионообменный слой (ионообменная мембрана – подложка) толщины h_2 ; δ_1 и δ_2 – толщины диффузионных слоев.

ется объемной плотностью заряда $-\rho$. В рамках другого подхода используются структурные модели ИОМ, такие как модель заряженных пор [11, 12], ячеечная модель [13, 14], микрогетерогенная модель [15, 16], модели, основанные на теории перколяции [17–19], подробное описание и анализ которых представлен в [3, 9, 10]. Следует заметить, что такие модели содержат множество структурных параметров ИОМ, нахождение значений которых не всегда возможно без привлечения дополнительных экспериментальных данных. Так в рамках микрогетерогенной [15, 16, 20, 21] и ячеечной [22–24] моделей аналитические выражения для коэффициентов Онзагера содержат 6 физико-химических параметров, а в случае модели заряженных пор [11, 12] значения коэффициентов Онзагера могут быть получены только численно [25–27]. Отметим также, что практически все работы по нахождению аналитических коэффициентов переноса были выполнены только для однослойной ИОМ.

В настоящее время в связи с интенсивными работами по поверхностному модифицированию ионообменных мембран (ПМИОМ) [28–33], актуальной является проблема нахождения аналитических выражений для кинетических коэффициентов переноса через бислойные мембраны, которая до настоящего времени практически не решалась.

Целью данной работы является нахождение аналитических выражений для двух кинетических коэффициентов переноса ПМИОМ (L_{22} и L_{32}) в зависимости от концентрации электролита, геометрических и физико-химических характеристик модифицирующего слоя (МС) бислойной ПМИОМ в рамках термодинамики неравновесных процессов без учета структуры ИОМ на базе гомогенной модели.

ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим установившийся процесс электродиффузии ионов 1 : 1 электролита при наложении внешнего электрического поля (задан перепад напряжения U , а перепады давления и концентрации равны нулю) через поверхностно-модифицированную мембрану (ПМИОМ), состоящую из двух слоев: собственно исходной ионообменной мембраны (в дальнейшем называемой ионообменным слоем 2 или подложкой) ($h_1 < x < h_1 + h_2$) с постоянной объемной плотностью заряда ($-\rho_2$), на одну из поверхностей которой нанесен модифицирующий слой 1 ($0 < x < h_1$), с постоянной по толщине объемной плотностью фиксированных зарядов ($-\rho_1$). Для определенности будем полагать, что исходная ионообменная мембрана (слой 2) является катионообменной (рис. 1). Электроосмотическим переносом растворителя через ионообменную мембрану и конвективными потоками ионов пренебрегаем в силу их малости.

В обеих областях интенсивного перемешивания раствора концентрации ионов постоянны и равны между собой: $c_0 \equiv c_{0+} = c_{0-}$, при $x < -\delta_1$; $x > h_1 + h_2 + \delta_2$, где индексы \pm относятся к катионам и анионам, c_0 – концентрация электролита в областях интенсивного перемешивания раствора.

Будем предполагать, что характерный размер пор намного меньше толщины мембраны, но намного больше параметра Дебая (толщины двойного электрического слоя). Кроме того, для простоты проведения расчетов предполагаем, что коэффициенты диффузии анионов и катионов в каждом слое совпадают – $D \equiv D_+ = D_-$, $D_{m1} \equiv D_{m1+} = D_{m1-}$, $D_{m2} \equiv D_{m2+} = D_{m2-}$ (где D, D_{m1}, D_{m2} – коэффициенты диффузии молекулы электролита в объемном растворе и слоях мембраны соответственно).

В работе [35] показано, что в рамках сделанных допущений ионный перенос в указанной мембранной системе в безразмерных переменных описывается замкнутой системой уравнений (2)–(8). При этом потоки ионов в диффузионных слоях

и в слоях мембраны описываются уравнениями Нернста–Планка:

$$j_{\pm} = -\left(\frac{d\xi_{\pm}}{dy} \pm \xi_{\pm} \frac{d\varphi}{dy}\right); \quad (2)$$

$$-\Delta_1 < y < 0, \quad 1 < y < 1 + \Delta_2,$$

$$j_{\pm} v_{m1} = -\left(\frac{d\xi_{\pm}}{dy} \pm \xi_{\pm} \frac{d\varphi}{dy}\right); \quad 0 < y < \frac{1}{1+H}, \quad (3)$$

$$j_{\pm} v_{m2} = -\left(\frac{d\xi_{\pm}}{dy} \pm \xi_{\pm} \frac{d\varphi}{dy}\right); \quad \frac{1}{1+H} < y < 1. \quad (4)$$

При этом имеют место условия электронейтральности в диффузионных слоях:

$$\xi_+(y) = \xi_-(y); \quad -\Delta_1 < y < 0, \quad 1 < y < 1 + \Delta_2, \quad (5)$$

и в слоях мембраны:

$$\xi_+(y) = \xi_-(y) + \sigma_1; \quad 0 \leq y \leq \frac{1}{1+H}, \quad (6)$$

$$\xi_+(y) = \xi_-(y) + \sigma_2; \quad \frac{1}{1+H} \leq y \leq 1.$$

Условия равенства электрохимических потенциалов ионов на межфазных границах слоев мембраны и раствора и мембраны ($x = 0, x = h_1, x = h_1 + h_2$) записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} \xi_+(-0) &= \xi_+(+0) \gamma_{1+} \exp(\Delta\varphi_0), \\ \xi_-(-0) &= \xi_-(+0) \gamma_{1-} \exp(-\Delta\varphi_0), \\ \xi_+\left(\frac{1}{1+H} - 0\right) \gamma_{1+} \exp(-\Delta\varphi_1) &= \xi_+\left(\frac{1}{1+H} + 0\right) \gamma_{2+}, \\ \xi_-\left(\frac{1}{1+H} - 0\right) \gamma_{1-} \exp(\Delta\varphi_1) &= \xi_-\left(\frac{1}{1+H} + 0\right) \gamma_{2-}, \\ \xi_+(1 - 0) \gamma_{1+} \exp(-\Delta\varphi_2) &= \xi_+(1 + 0), \\ \xi_-(1 - 0) \gamma_{1-} \exp(\Delta\varphi_2) &= \xi_-(1 + 0). \end{aligned} \quad (7)$$

Условия непрерывности концентраций и электрического потенциала на границе диффузионных слоев имеют вид:

$$\begin{aligned} \xi_{\pm}(-\Delta_1) &= \xi_{\pm}(1 + \Delta_2) = 1, \quad \varphi(-\Delta_1) = 0, \\ \varphi(1 + \Delta_2) &= -u, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\xi_{\pm} = \frac{c_{\pm}}{c_0}, \quad \xi = \xi_+ + \xi_-, \quad j_{\pm} = \frac{J_{\pm}(h_1 + h_2)}{DC_0},$

$i = \frac{I(h_1 + h_2)}{c_0FD}, \quad i = j_+ - j_-, \quad H = \frac{h_2}{h_1} > 1, \quad \Delta_{1,2} = \frac{\delta_{1,2}}{h_1 + h_2},$

$\sigma_{1,2} = \frac{\rho_{1,2}}{Fc_0}, \quad v_{m1,m2} = \frac{D}{D_{m1,m2}}, \quad \gamma_{1\pm}, \gamma_{2\pm}$ – коэффициенты

равновесного распределения ионов в слоях мембраны, $\gamma_1 = \sqrt{\gamma_{1+}\gamma_{1-}}, \quad \gamma_2 = \sqrt{\gamma_{2+}\gamma_{2-}}, \quad \varphi$ – безразмерный электрический потенциал в единицах RT/F (F – число Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура),

$y = \frac{x}{h_1 + h_2}, \quad x$ – координата, нормальная к поверх-

ности мембраны и направленная вдоль внешнего электрического поля, $\Delta\varphi_0, \Delta\varphi_1$ и $\Delta\varphi_2$ – скачки безразмерного электрического потенциала при переходе через поверхности мембраны $x = 0,$

$x = h_1$ и $x = h_1 + h_2, \quad u = \frac{FU}{RT}$ – безразмерное электрическое напряжение в системе, $\sigma = \sigma_1,$ при

$0 < y < \frac{1}{1+H}, \quad \sigma = \sigma_2,$ при $\frac{1}{1+H} < y < 1$ – безразмерные плотности фиксированных зарядов в МС и ИОМ (подложке), соответственно.

Для удобства решения краевой задачи (2)–(8) вместо неизвестных постоянных плотностей потоков ионов j_{\pm} будем использовать безразмерные плотность электрического тока $i = j_+ - j_-$ и величину плотности потока соли $j = j_+ + j_-.$

В работе [35] было получено общее решение приведенной выше краевой задачи с учетом конечности диффузионных слоев при $\Delta c = 0$ и $\Delta p = 0.$ В данной работе мы рассмотрим случай, когда сопротивлениями диффузионных слоев можно пренебречь $\Delta_1 = \Delta_2 = 0.$ Тогда, как показано в работе [36] решение системы (2)–(8) принимает вид

$$\xi_+ + j \frac{v_{m1}}{1+H} = \sqrt{\sigma_1^2 + 4} + \frac{i}{j} \bar{\sigma}_1 \ln \frac{\sqrt{\sigma_1^2 + 4} - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_1}{\xi_- - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_1}, \quad (9)$$

$$\xi_- - j \frac{v_{m2}H}{1+H} = \sqrt{\sigma_2^2 + 4} + \frac{i}{j} \bar{\sigma}_2 \ln \frac{\sqrt{\sigma_2^2 + 4} - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_2}{\xi_- - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_2}, \quad (10)$$

$$u = \ln \frac{\xi_+ + \bar{\sigma}_2}{\xi_- + \bar{\sigma}_1} + \ln \frac{\sqrt{\sigma_2^2 + 4} - \bar{\sigma}_2}{\sqrt{\sigma_1^2 + 4} - \bar{\sigma}_1} -$$

$$- \frac{i}{j} \bar{\sigma}_2 \ln \frac{\sqrt{\sigma_2^2 + 4} - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_2}{\xi_- - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_2} + \frac{i}{j} \bar{\sigma}_1 \ln \frac{\sqrt{\sigma_1^2 + 4} - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_1}{\xi_- - \frac{i}{j} \bar{\sigma}_1}, \quad (11)$$

$$\xi_-^2 - \bar{\sigma}_1^2 = \xi^2 - \bar{\sigma}_2^2, \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{\sqrt{\sigma_1^2 + k_1^2} - \xi - v_{m1}jy}{\sigma_1} + \frac{i}{j} \ln \frac{\gamma_1 k_1}{2} - \\ &- \ln \left(\gamma_{1+} \frac{\sigma_1 + \sqrt{\sigma_1^2 + k_1^2}}{\gamma_1 k_1} \right), \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \varphi_2 &= \frac{\sqrt{\sigma_2^2 + k_2^2} - \xi + v_{m2}j(1-y)}{\sigma_2} + \frac{i}{j} \ln \frac{\gamma_2 k_2}{2} - \\ &- \ln \left(\gamma_{2+} \frac{\sigma_2 + \sqrt{\sigma_2^2 + k_2^2}}{\gamma_2 k_2} \right) - u, \end{aligned} \quad (14)$$

где $\xi = \gamma_1 \xi \left(\frac{1}{1+H} - 0 \right)$, $\bar{\xi} = \gamma_2 \xi \left(\frac{1}{1+H} + 0 \right)$,
 $\bar{\sigma}_1 = \gamma_1 \sigma_1$, $\bar{\sigma}_2 = \gamma_2 \sigma_2$, $\bar{v}_{m1} = \gamma_1 v_{m1}$, $\bar{v}_{m2} = \gamma_2 v_{m2}$, φ_1 и φ_2 – безразмерные электрические потенциалы в первом и во втором слое соответственно.

Для нахождения аналитических выражений коэффициентов переноса рассмотрим случай малых токов (т.е. $i \ll 1$). С учетом приведенных выражений (9)–(14) в данном приближении в работе [36] были получены следующие соотношения:

$$\Delta t = \frac{(R_2 \bar{\sigma}_2 + R_1 \bar{\sigma}_1)}{2 \left[R_2 \sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4} + R_1 \sqrt{\bar{\sigma}_1^2 + 4} \right]}, \quad (15)$$

$$U = I (\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2), \quad (16)$$

где $\rho = \frac{RT}{c_0 F^2 D}$, $R_2 = \rho \bar{v}_{m2} h_2$, $R_1 = \rho \bar{v}_{m1} h_1$, $\alpha_1 = \frac{(2\Delta t + 1) \left(\sqrt{\bar{\sigma}_1^2 + 4} - \bar{\sigma}_1 \right)}{4}$, $\alpha_2 = \frac{(2\Delta t + 1) \left(\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4} - \bar{\sigma}_2 \right)}{4}$, U и I – размерные напряжение и плотность тока, $R_{mc} = (\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2)$ – сопротивление бислойной мембраны, $\Delta t = \frac{I}{2J}$, J – размерный поток соли.

Будем полагать, что в случае бислойной ПМИОМ линейные выражения для потоков Онзагера (1) также имеют место. Поскольку в рамках данного рассмотрения $\Delta c = 0$ и $\Delta p = 0$, то для плотности тока через ПМИОМ из второго соотношения системы (1) следует, что

$$I = L_{22} \frac{U}{h}. \quad (17)$$

Подставляя (16) в (17), получим

$$L_{22} = \frac{h}{(\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2)} = \frac{h}{R_{mc}}. \quad (18)$$

Аналогичным образом из третьего соотношения системы (1), находим

$$J = L_{32} \frac{U}{h}. \quad (19)$$

Из (15) с учетом (17) и (19) получим

$$\Delta t = \frac{j}{2i} = \frac{JF}{2I} = \frac{L_{32} F \frac{U}{h}}{2L_{22} \frac{U}{h}} = \frac{FL_{32}}{2L_{22}}. \quad (20)$$

Подставляя (17)–(18) в (20), получим выражение для коэффициента электродиффузионного переноса ПМИОМ

$$L_{32} = 2\Delta t L_{22} / F = \frac{2\Delta t h}{(\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2) F}. \quad (21)$$

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из (18) следует, что коэффициент $1/L_{22}$ представляет собой удельное сопротивление ПМИОМ:

$$\frac{1}{L_{22}} = \frac{R_{mc}}{h} = \frac{(\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2)}{h}. \quad (22)$$

Проанализируем влияние ряда физико-химических характеристик модифицирующего слоя на коэффициенты электропроводности и электродиффузии ПМИОМ, сравнив их с соответствующими коэффициентами подложки данной мембраны.

С этой целью введем коэффициенты:

$k_{22} = \frac{L_{22}}{L_{220}}$ и $k_{32} = \frac{L_{32}}{L_{320}}$, где L_{220} и L_{320} – удельная электропроводность и коэффициент электродиффузии подложки, которые найдем с учетом соотношений (15), (18), (21), полагая $h_1 = 0$,

$$\frac{1}{L_{220}} = \frac{\alpha_{20} R_2}{h_2} = \frac{\left(\frac{\bar{\sigma}_2}{\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4}} + 1 \right) \left(\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4} - \bar{\sigma}_2 \right)}{4} \rho \bar{v}_{m2} = \frac{\rho \bar{v}_{m2}}{\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4}}, \quad (23)$$

$$\frac{1}{L_{320}} = \frac{F}{2\Delta t_0 L_{220}}. \quad (24)$$

Тогда с учетом (15), (18), (21) и (23)–(24) получим

$$k_{22} = \frac{L_{22}}{L_{220}} = \frac{4 \left(1 + \frac{h_1}{h_2} \right)}{(2\Delta t + 1) \sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4} \left[\left(\frac{\bar{\sigma}_1^2}{\sqrt{\bar{\sigma}_1^2 + 4}} + \frac{4}{\bar{\sigma}_2} - \frac{\bar{\sigma}_1}{\bar{\sigma}_2} \right) \bar{\sigma}_2 \frac{\gamma_1 D_{m2} h_1}{\gamma_2 D_{m1} h_2} + \left(\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4} - \bar{\sigma}_2 \right) \right]}, \quad (25)$$

$$k_{32} = \frac{L_{32}}{L_{320}} = \frac{L_{22}}{L_{220}} \frac{\Delta t}{\Delta t_0} = k_{22} \frac{\Delta t}{\Delta t_0}, \quad (26) \quad \text{где } \Delta t_0 = \Delta t (h_1 = 0) = \frac{\bar{\sigma}_2}{2\sqrt{\bar{\sigma}_2^2 + 4}}.$$

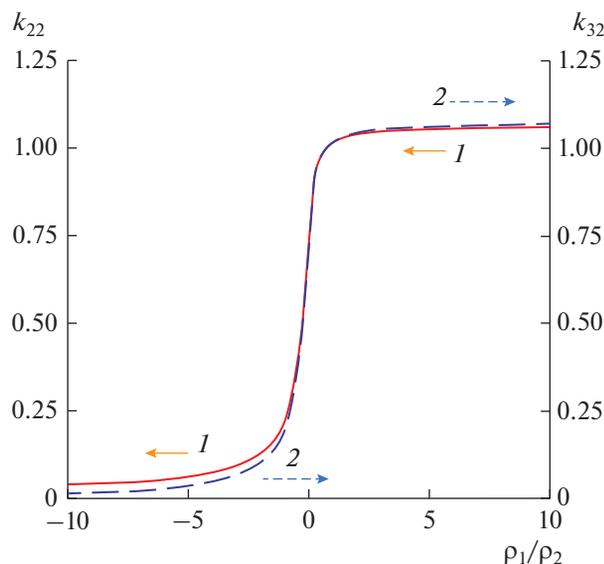


Рис. 2. Влияние объемной плотности заряда модифицирующего слоя на безразмерную удельную электропроводность – k_{22} (1) и коэффициент электродиффузии – k_{32} (2) модифицированной мембраны.

Из анализа (25)–(26) следует, что влияние модифицирующего слоя на коэффициенты переноса определяется отношением его толщины к толщине подложки (т.е. $\frac{h_1}{h_2}$), рядом следующих отношений: σ_1/σ_2 , $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ и $\frac{D_{m1}}{D_{m2}}$. Причем степень этого влияния зависит также от величины безразмерного параметра подложки $\bar{\sigma}_2 = \gamma_2 \frac{\rho_2}{Fc_0}$, который определяется плотностью объемного заряда, коэффициентом равновесного распределения электролита в подложке и концентрацией электролита.

С помощью формул (25)–(26) и пакета Mathcad 14 при заданных значениях $c_{00} = 0.05$ М; $\rho_2 = 0.98$ М; $h_1 = 15$ мкм, $h_2 = 220$ мкм; $\gamma_1 = 1$, $\gamma_2 = 0.453$; $D = 3300$ мкм²/с; $D_{m1} = 91$ мкм²/с; $D_{m2} = 31$ мкм²/с нами было количественно оценено влияние ряда параметров модифицирующего слоя на удельную электропроводность и коэффициент электродиффузии модифицированной мембраны. Выбранные физико-химические параметры качественно соответствуют модифицированной мембране МФ-4СК/Пан в измерительной ячейке, заполненной 0.05 М водным раствором HCl [37].

Численный расчет влияния объемной плотности заряда модифицирующего слоя (т.е. 1-го слоя) показал (рис. 2), что в случае незаряженного мо-

дифицирующего слоя (т.е. $\rho_1 = 0$) удельная электропроводность и коэффициент электродиффузии ПМИОМ, ниже чем у подложки ($k_{22} < 1$ и $k_{32} < 1$), что обусловлено тем что модифицирующий слой увеличивает сопротивление модифицированной мембраны (рис. 2). При одинаковых знаках зарядов обоих мембранных слоев ПМИОМ ($\frac{\rho_1}{\rho_2} > 0$) с ростом ρ_1 удельная электропроводность ПМИОМ возрастает – это обусловлено увеличением концентрации противоионов в модифицирующем слое, что приводит к росту удельной электропроводности и коэффициента электродиффузии мембраны (рис. 2).

При разных по знаку объемных зарядах слоев ПМИОМ ($\frac{\rho_1}{\rho_2} < 0$), с увеличением величины модуля объемного заряда ρ_1 концентрация противоионов в модифицирующем слое увеличивается, но они являются коионами для подложки и, как следствие, удельная электропроводность модифицированной мембраны падает и значения коэффициента электродиффузии ПМИОМ также снижаются (рис. 2).

Численное моделирование влияния толщины модифицирующего слоя представлено на рис. 3. Как видно из рис. 3, в случае незаряженного модифицирующего слоя (т.е. $\rho_1 = 0$) удельная электропроводность и коэффициент электродиффузии ПМИОМ заметно убывают с увеличением толщины данного слоя, что обусловлено ростом удельного сопротивления модифицирующего слоя. Однако, если модифицирующий слой обладает объемной плотностью заряда ρ_1 того же знака, что и подложка ($\frac{\rho_1}{\rho_2} > 0$), то удельная электропроводность ПМИОМ может расти с увеличением толщины мембраны (рис. 3), что обусловлено возрастанием концентрации противоионов в модифицирующем слое, которое ослабляет влияние толщины модифицирующего слоя. Аналогичным образом ведет себя коэффициент электродиффузии.

При разных по знаку объемных зарядах мембранных слоев ПМИОМ ($\frac{\rho_1}{\rho_2} < 0$), концентрация противоионов в мембранных слоях снижается и с ростом толщины модифицирующего слоя удельное сопротивление мембраны возрастает и, как следствие, оба указанных фактора приводят к падению электропроводности и электродиффузии модифицированной мембраны (рис. 3).

Влияние концентрации электролита c_0 на электропроводность и электродиффузию модифицированной мембраны было выполнено численно также с помощью пакета Mathcad 14 и по-

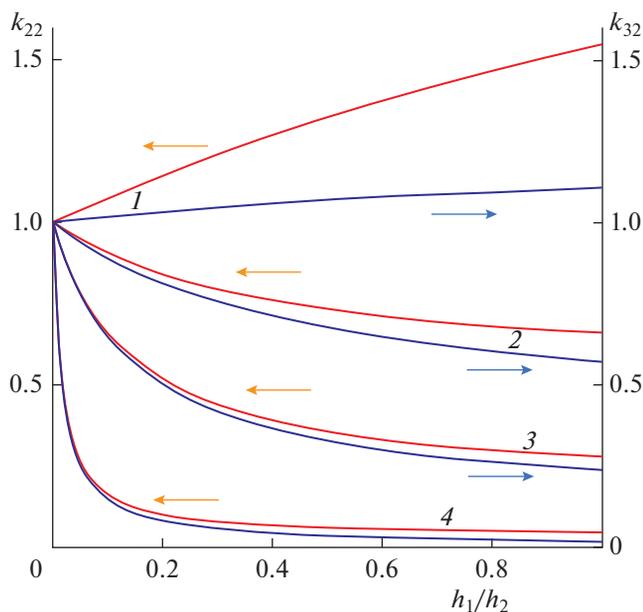


Рис. 3. Влияние толщины модифицирующего слоя на безразмерные удельную электропроводность (k_{22} – красный цвет) и коэффициент электродиффузии (k_{32} – синий цвет) модифицированной мембраны при различных значениях объемной плотности заряда модифицирующего слоя: $\frac{\rho_1}{\rho_2} = 1.5$ (1); $\frac{\rho_1}{\rho_2} = 0.5$ (2); $\frac{\rho_1}{\rho_2} = 0$ (3); $\frac{\rho_1}{\rho_2} = -1$ (4).

лученного выражения (25). При проведении анализа учитывалось, что сопротивление подложки изменяется с концентрацией электролита, так как ее параметр σ_2 зависит от концентрации согласно выражению $\sigma_{1,2} = \frac{\rho_{1,2}}{Fc_0} = \frac{\rho_{1,2} c_{00}}{Fc_{00} c_0} = \sigma_{10,20} \frac{c_{00}}{c_0}$, где $c_{00} = 0.05$ М, $\sigma_{10,20} = \frac{\rho_{1,2}}{Fc_{00}}$. Кроме того, с учетом (16), (23) нетрудно найти, что удельное сопротивление подложки может быть записано в виде $\frac{1}{L_{220}} = \frac{\rho \bar{v}_{m2}}{\sqrt{\sigma_2^2 + 4}} = \frac{RT \bar{v}_{m2}}{F^2 D} \frac{1}{\sqrt{4c_0^2 + \frac{\rho_2}{F}}}$. Отсюда следует, что удельное сопротивление подложки падает, а ее электропроводность растет при увеличении концентрации электролита, что согласуется с экспериментальными данными [38–40].

Влияние концентрации электролита c_0 на удельные электропроводность и электродиффузию модифицированной мембраны представлено на рис. 4. Как видно из (рис. 4, кривая 3), в случае незаряженного модифицированного слоя с увеличением c_0 электропроводность и электродиффузия ПМИОМ растет, но из-за удельного сопротивления модифицирующего слоя, она несколько ниже удельной электропроводности подложки. Однако при высоких концентрациях электролита сопротивление модифицирующего слоя ослабевает и их удельные электропроводности выравниваются (рис. 4). В случае если моди-

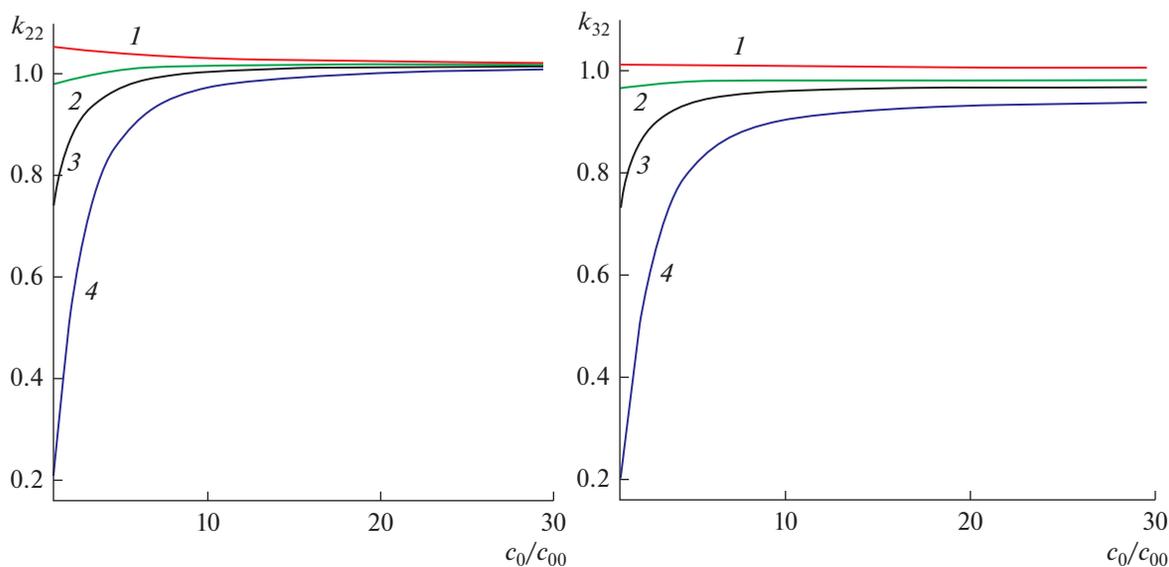


Рис. 4. Влияние концентрации электролита на безразмерные удельную электропроводность (k_{22}) и коэффициент электродиффузии (k_{32}) модифицированной мембраны при различных значениях объемной плотности заряда модифицирующего слоя: $\frac{\rho_1}{\rho_2} = 1.5$ (1); $\frac{\rho_1}{\rho_2} = 0.5$ (2); $\frac{\rho_1}{\rho_2} = 0$ (3); $\frac{\rho_1}{\rho_2} = -1$ (4).

фицированный слой заряжен и имеет тот же знак, что и подложка ($\frac{\rho_1}{\rho_2} > 0$), то, как было отмечено ранее, заряженность этого слоя ослабляет влияние сопротивления модифицирующего слоя на электропроводность и при небольших значениях отношения c_0/c_{00} удельная электропроводность ПМИОМ может быть несколько больше, чем у подложки (кривая 1 на рис. 4). С ростом концентрации электролита удельная электропроводности мембраны и подложки сближаются и практически совпадают. Аналогичным образом изменяется коэффициент электродиффузии ПМИОМ, который также возрастает с ростом концентрации электролита.

В случае разных по знаку объемных зарядов мембранных слоев МИОМ ($\frac{\rho_1}{\rho_2} < 0$), как видно из рис. 4 (кривая 4), значения удельной электропроводности и коэффициента электродиффузии ПМИОМ заметно ниже, чем у подложки (т.к. $k_{22} < 1$), что обусловлено совместным действием двух факторов: различием знаков зарядов мембранных слоев и сопротивлением модифицирующего слоя. Однако, как видно из рис. 4, их влияние снижается с ростом c_0 и при высоких концентрациях электролита безразмерные электропроводность и коэффициент электродиффузии модифицирующего слоя и подложки практически совпадают.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в рамках гомогенной модели тонкопористой мембраны в случае двухслойной ионообменной мембраны получены аналитические выражения для коэффициентов переноса Онзагера: удельной электропроводности и электродиффузии. Методом математического моделирования исследовано влияние ряда физико-химических характеристик модифицирующего слоя на удельные электропроводность и коэффициент электродиффузии мембраны. Показано, что при одинаковых знаках плотностей объемного заряда модифицирующего слоя и подложки, рост плотности объемного заряда модифицирующего слоя увеличивает электропроводность и коэффициент электродиффузии мембраны, а при разных — уменьшает их. Установлено, что увеличение толщины модифицирующего слоя снижает электропроводность и электродиффузию мембраны, если данный слой не заряжен. При одинаковой по знаку плотности заряда модифицирующего слоя и подложки рост плотности заряда модифицирующего слоя ослабляет его сопротивление и может усиливать электропроводность и электродиффузию мембраны. А при разных по знаку плотностях

объемных зарядов мембранных слоев ПМИОМ ($\frac{\rho_1}{\rho_2} < 0$), с увеличением величины модуля объемного заряда ρ_1 , электропроводность и электродиффузия снижаются, причем их значения заметно ниже соответствующих коэффициентов у подложки.

Показано, что рост концентрации электролита усиливает электропроводность и электродиффузию модифицированной мембраны при любых знаках заряда модифицирующего слоя.

Полученные аналитические выражения могут быть использованы при моделировании электро-мембранных процессов и прогнозирования параметров новых поверхностно модифицированных ионообменных мембран.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Larchet C., Zabolotsky V.I., Plisetskaya N., Nikonenko V.V., Tskhay A., Tastanov K. et al. // *Desalination*. 2008. V. 222. P. 489.
2. Strathmann H. // *Desalination*. 2010. V. 264. P. 268.
3. Apel P.Y., Bobreshova O.V., Volkov A.V., Volkov V.V., Nikonenko V.V., Stenina I.A., Filippov A.N., Yampolskii Y.P., Yaroslavtsev A.B. // *Membr. Membr. Technol.* 2019. V. 1. P. 45.
4. Bergner D. // *Chem. Ing. Tech.* 1994. V. 66. P. 1026.
5. Esmaeili N., Gray E.M., Webb C.J. // *Chem. Phys. Chem.* 2019. V. 20. P. 2016.
6. Ramaswamy N., Mukerjee S. // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. P. 11945.
7. Kalathil A., Raghavan A., Kandasubramanian B. // *Polym. Technol. Mater.* 2019. V. 58. P. 465.
8. De Groot S., Mazur P. // *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Amsterdam: North-Holland, 1962.
9. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. // *Перенос ионов в мембранах*. М.: Наука, 1996.
10. Nikonenko V.V., Yaroslavtsev A.B., Pourcelly G. // *Ion Transfer in and Through Charged Membranes: Structure, Properties, and Theory*. In *Ionic Interactions in Natural and Synthetic Macromolecules*; John Wiley & Sons Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2012. P. 267–335.
11. Koter S. // *J. Membr. Sci.* 2002. V. 206. P. 201.
12. Garcia-Morales V., Cervera J., Manzanares J.A. // *J. Electroanal. Chem.* 2007. V. 599. P. 203.
13. Filippov A.N., Starov V.M., Kononenko N.A., Berezina N.P. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 139. № 1–2. P. 29.
14. Filippov A.N., Iksanov R.Kh., Kononenko N.A., Berezina N.P., Falina I.V. // *Colloid J.* 2010. V. 72. P. 243.
15. Gnasin N.P., Zabolotsky V.I., Meshechkov A.I. // *Russ. J. Phys. Chem.* 1980. V. 54. P. 1518.
16. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V. // *J. Membr. Sci.* 1993. V. 79. P. 181.

17. *Pourcelly G., Oikonomou An., Gavach C., Hurwitz H.D.* // J. Electroanal. Chem. 1990. V. 287. P. 43.
18. *Devanathan R., Venkatnathan A., Rousseau R., Dupuis M., Frigato T., Gu W., Helms V.* // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 13681.
19. *Pourcelly G., Oikonomou An., Gavach C., Hurwitz H.D.* // J. Electroanal. Chem. 1990. V. 287. P. 43.
20. *Nichka V.S., Mareev S.A., Porozhnyy M.V., Shkirskaya S.A., Safronova E.Y., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V.* // Membr. Membr. Technol. 2019. V. 1. P. 190.
21. *Kozmai A.A., Pismenskaya N.N., Nikonenko V.V.* // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. P. 2238.
22. *Филиппов А.Н.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 745.
23. *Филиппов А.Н.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 758.
24. *Filippov A.N., Philippova T.S.* // Colloids Interfaces. 2022. V. 6. P. 34.
25. *Peters P.B., van Roij R., Bazant M.Z., Biesheuvel P.M.* // Phys. Rev. 2016. E 93. P. 053108
26. *Ryzhkov I.I., Vyatkin A.S., Minakov A.V.* // J. Siberian Federal University. Mathematics & Physics 2018. V. 11. № 2. P. 494.
27. *Balanneca B., Ghoufib A., Szymczyk A.* // J. Membrane Sci. 2018. V. 552. № 15. P. 336.
28. *Falina I., Loza N., Loza E., Titskaya E., Romanyuk N.* // Membranes. 2021. V. 11. P. 227.
29. *Andreeva M.A., Loza N.V., Pismenskaya N.D., Dammak L., Larchet C.* // Membranes. 2020. V. 10. № 7. P. 145.
30. *Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B.* // J. Membr. Sci. 2021. V. 635. 119466.
31. *Gil V.V., Andreeva M.A., Jansezian L., Han J., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Larchet C., Dammak L.* // Electrochim. Acta 2018. V. 281. P. 472.
32. *Zhao, J. Sun L., Chen Q., Lu H., Wang J.* // J. Membr. Sci. 2019. V. 582. P. 211.
33. *Afsar N.U., Shehzad M.A., Irfan M., Emmanuel K., Sheng F., Xu T., Ren X., Ge L., Xu T.* // Desalination. 2019. V. 458. P. 25.
34. *Matthew Sheorn, Humayun Ahmad, Santanu Kundu* // American Chemical Society. 2023. V. 1. № 2. P. 832.
35. *Filippov A.N.* // Colloid J. 2016. V. 78. № 3. P. 397.
36. *Ugrozov V.V., Filippov A.N.* // Colloid J. 2022. V. 84. № 6. P. 761.
37. *Березина Н.П., Кононенко Н.А., Филиппов А.Н., Шкирская С.А., Фалина И.В., Сычева А.А.* // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 515.
38. *Długołęcki P., Ogonowski P., Metz S.J., Saakes M., Nijmeijera K., Wessling M.* // J. Membrane Science. 2010. V. 349. P. 369.
39. *Galama A.H., Hoog N.A., Yntema D.R.* // Desalination. 2016. V. 380. P. 1.

Kinetic Transport Coefficients Through a Bilayer Ion Exchange Membrane during Electrodiffusion

V. V. Ugrozov^{1, *} and A. N. Filippov²

¹Financial University under the Government of the Russian Federation, Leningradsky Prospect, 49, Moscow, 125993 Russia

²Gubkin University, Leninsky Prospect, 65, building 1, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: vugr@rambler.ru

Analytical expressions for the specific coefficients of electrical conductivity and electrodiffusion through a bilayer ion exchange membrane during the electrodiffusion process are obtained within the framework of thermodynamics of irreversible processes and a homogeneous model of a fine-porous membrane. The influence of physicochemical characteristics of the modifying layer and electrolyte concentration on the values of the obtained coefficients at fixed physicochemical characteristics of the substrate has been investigated by the method of mathematical modelling. It is shown that electrical conductivity and electrodiffusion of the modified membrane at coincidence of signs of volume charges of the membrane layers increase with an increase of density of volume charge of the modifying layer and decrease at their difference or an increase of thickness of the modifying layer. With increasing electrolyte concentration, the abovementioned characteristics of the modified membrane increase regardless of the sign of the charges of the membrane layers. The obtained analytical expressions can be used in modelling electromembrane processes and predicting the parameters of new surface modified ion exchange membranes.

Keywords: electrical conductivity, electrodiffusion coefficient, bilayer ion exchange membrane, modifying layer, electromembrane cell, Nernst–Planck equations

УДК 541.6:66.071.6

ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

© 2023 г. А. Ю. Алентьев^а, *, Р. Ю. Никифоров^а, И. С. Левин^а, Д. А. Царев^а,
В. Е. Рыжих^а, Д. А. Сырцова^а, Н. А. Белов^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки

Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 14.07.2023 г.

После доработки 27.07.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

В работе изучено влияние содержания групп тетрафторэтилена (ТФЭ) на газотранспортные свойства сополимеров винилиденфторида и тетрафторэтилена. Получены экспериментальные значения коэффициентов проницаемости P и диффузии D для газов H_2 , He, N_2 , O_2 , CO_2 , а также низших углеводородов CH_4 , C_2H_4 и C_2H_6 и рассчитаны их коэффициенты растворимости S . Найдено, что значения коэффициентов растворимости CO_2 и C_2H_4 отклоняются от корреляционной прямой зависимости $\lg S$ от потенциала Леннарда-Джонса и предложено объяснение этого эффекта на основе моделей облегченного транспорта. Установлено, что повышение содержания групп ТФЭ приводит к существенному увеличению коэффициентов проницаемости исследуемых пенетрантов преимущественно за счет возрастания их коэффициентов диффузии. Так, для He и H_2 коэффициент проницаемости увеличивается приблизительно в 2.5 раза, для CO_2 – в 3 раза, для аргона, кислорода, метана и этилена – в 3.5 раз, а для азота и этана – в 4.4 раза соответственно, что в сочетании с хорошими пленкообразующими свойствами и коммерческой доступностью позволяет рассматривать исследованные сополимеры как перспективные материалы для получения композиционных газоразделительных мембран.

Ключевые слова: мембранное газоразделение, поливинилиденфторид, проницаемость, селективность, диффузия, облегченный транспорт

DOI: 10.31857/S2218117223060020, EDN: HXWIQG

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилиденфторид (ПВДФ) является частично-кристаллическим термопластичным промышленным полимером, широко используемым для производства труб, пленок, изоляционных покрытий, волокон и медицинских изделий [1]. Температура стеклования ПВДФ составляет $-40^\circ C$ [2], при комнатной температуре ПВДФ является частично-кристаллическим каучуком с многочисленными полиморфными модификациями кристаллической фазы, при этом степень кристалличности и наличие различных модификаций существенно зависят от степени разветвления основной цепи. ПВДФ растворим в амидных апротонных растворителях [3], что позволяет его использовать в мембранной технологии для получения микрофильтрационных и обратноосмотических мембран [4]. Однако, оценивая возможности применения этого полимера в газоразделительных процессах, следует учитывать, что ПВДФ является низкопроницаемым и низкоселектив-

ным полимером. Так, по данным [5] коэффициент проницаемости кислорода при комнатной температуре не превышает 0.03 Баррер, селективность, например, для пары CO_2/N_2 не превышает 3.3, а селективность для пары O_2/N_2 , вообще меньше 1, что сомнительно, и, скорее всего, вызвано ошибкой при измерении газопроницаемости низкопроницаемого азота. Соплимеры винилиденфторида и тетрафторэтилена с различным содержанием звеньев тетрафторэтилена также хорошо известны, выпускаются в РФ [6] и вследствие повышенной растворимости по сравнению с ПВДФ широко применяются на практике для получения волокон, покрытий и формованных изделий [1]. Так один из таких сополимеров, фторопласт-42, растворим не только в амидных апротонных растворителях, но и в кетонах, например, в ацетоне, и в сложных эфирах [6], соответственно, легко образует пленки и пленочные покрытия. Однако данные по газотранспортным свойствам таких сополимеров практически не

публиковались в открытой печати. Показатели, которые можно получить из сетевых ресурсов (например, https://www.ftorpolymer.ru/gaz_pron.html), весьма ненадежны и ограничены. При этом, данные по тройному сополимеру винилиденфторида, тетрафторэтилена и гексафторпропилена Dupont™ THV™ [5] показывают, что коэффициент проницаемости кислорода для этого полимера по сравнению с ПВДФ возрастает в 36 раз, азота – в 7.5 раз, а углекислого газа – в 21 раз. Следовательно, и для сополимеров винилиденфторида и тетрафторэтилена можно предположить существенное улучшение газопроницаемости по сравнению с ПВДФ. Таким образом, задачей настоящей работы стало исследование газотранспортных характеристик двух отечественных растворимых сополимеров винилиденфторида (ВДФ) и тетрафторэтилена (ТФЭ) с разным содержанием мономерных звеньев.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление полимерных пленок

В работе использованы два типа коммерчески доступных сополимера ВДФ и ТФЭ (рис. 1), производимых АО “ГалоПолимер” (Кирово-Чепецк, Россия) [7]. Сополимер первого типа – Фторопласт-2М марки “В” (ТУ 6-05-1781-84) [8] содержит около 5% ТФЭ звеньев (ПВДФ-5% ТФЭ). Сополимер второго типа – Фторопласт-42 марки “Л” (ГОСТ 25428-82) [9] содержит около 15% ТФЭ звеньев (ПВДФ-15% ТФЭ). Порошки сополимеров ПВДФ-5% ТФЭ и ПВДФ-15% ТФЭ были предоставлены для исследования Томским политехническим университетом.

Пленки ПВДФ-5% ТФЭ толщиной ~40 мкм формировали из 5%-ного раствора в диметилформамиде ХЧ на подогреваемом силиконизированном стекле с помощью ступенчатого нагрева (30°C – 1 ч, 40°C – 1 ч, 50°C – 2 ч, 60°C – 1 ч) с последующим доведением в вакууме при остаточном давлении 1 мм рт. ст. до постоянной массы. Пленки ПВДФ-15% ТФЭ толщиной ~40 мкм формировали из 5%-ного раствора в ацетоне ХЧ на целлофановой подложке и высушивали при комнатной температуре в течение 2–3 сут с последующим доведением в вакууме при остаточном давлении 1 мм рт. ст. до постоянной массы. По данным ИК-спектроскопии остаточный растворитель в пленках отсутствовал.

Исследования пленок методом РСА

Исследования методом РСА пленок сополимеров проводили на дифрактометре Rigaku, Япония. Экспериментальные дифрактограммы были получены с помощью рентгеновского источника с вращающимся медным анодом Rotaflex RU-200 (режим работы источника 50 кВ–100 мА) и гори-

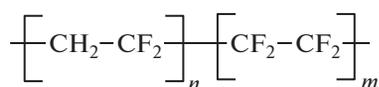


Рис. 1. Химическая структура сополимеров ПВДФ: $m = 0.05$ (ПВДФ-5% ТФЭ); $m = 0.15$ (ПВДФ-15% ТФЭ).

зонтального широкоугольного гониометра Rigaku D/Max-RC, оснащенного вторичным графитовым монохроматором (длина волны λ монохроматизированного излучения 1.542 ангстрем). Диапазон измерения углов дифракции – 10–50 град по 2θ , измерение велось в режиме непрерывного сканирования со скоростью 2 град/мин и шагом 0.04 град. θ – 2θ сканирование производили по схеме Брэгга–Брентано. Полученные дифрактограммы обрабатывали с помощью программы Fituk [10]: вычитали фон, затем дифрактограмму методом деконволюции аппроксимировали суммой нескольких гауссовских пиков. Степень кристалличности C_I образцов рассчитывали согласно методу Руланда [11] по формуле

$$C_I = \frac{A_{cr}}{A_{sum}}, \quad (1)$$

где A_{cr} – сумма интегральных интенсивностей (площадей) пиков, соответствующих кристаллической фазе, A_{sum} – суммарная площадь всех пиков, которыми аппроксимировали дифрактограмму. Ошибка определения C_I составляла 3%.

Измерения параметров газопроницаемости

Коэффициенты проницаемости и диффузии газов H_2 , He, N_2 , O_2 , CO_2 , а также низших углеводородов CH_4 , C_2H_4 и C_2H_6 для полученных пленок получены интегральным барометрическим методом на термостатированной установке с датчиком давления MKS Baratron и воздушным термостатом при температуре мембранной ячейки 35°C. Эксперименты проводили при температуре 35°C и давлении над мембраной в интервале 0.7–0.9 атм. Давление в подмембранном пространстве поддерживали на уровне $\sim 10^{-6}$ атм, поэтому в условиях проведения эксперимента обратной диффузией проникающего газа пренебрегали. По кривой натекания газа через пленки исследуемых сополимеров в калиброванный объем определяли коэффициенты проницаемости P (по тангенсу угла наклона линейной зависимости потока через пленку по достижении стационарного режима массопереноса) и коэффициенты диффузии D (по методу Дейнеса–Баррера с учетом времени запаздывания θ):

$$D = h^2/6\theta, \quad (2)$$

Таблица 1. Коэффициенты проницаемости газов и селективность для сополимеров ПВДФ с различным содержанием звеньев ТФЭ ($t^0 = 35^\circ\text{C}$)

Газ	P , Баррер*			Пары газов	α		
	ПВДФ [5]	ПВДФ-5% ТФЭ	ПВДФ-15% ТФЭ		ПВДФ [5]	ПВДФ-5% ТФЭ	ПВДФ-15% ТФЭ
He	0.9	2.5 ± 0.1	6.0 ± 0.3	O ₂ /N ₂	0.7	4.0 ± 0.4	3.4 ± 0.3
H ₂	0.3	0.81 ± 0.04	1.9 ± 0.1	CO ₂ /CH ₄	–	25 ± 3	21 ± 2
O ₂	0.03	0.14 ± 0.01	0.47 ± 0.02	CO ₂ /N ₂	3.3	24 ± 2	18 ± 2
Ar	–	0.090 ± 0.005	0.30 ± 0.02	CO ₂ /H ₂	0.46	1.0 ± 0.1	1.3 ± 0.1
N ₂	0.04	0.035 ± 0.002	0.14 ± 0.01	H ₂ /N ₂	7.2	23 ± 2	14 ± 1
CO ₂	0.15	0.85 ± 0.04	2.5 ± 0.1	H ₂ /CH ₄	–	24 ± 2	16 ± 2
CH ₄	–	0.034 ± 0.002	0.12 ± 0.01	He/N ₂	20	71 ± 7	43 ± 4
C ₂ H ₆	–	0.016 ± 0.001	0.071 ± 0.004	He/CH ₄	–	74 ± 7	50 ± 5
C ₂ H ₄	–	0.057 ± 0.003	0.20 ± 0.01	N ₂ /CH ₄	–	1.0 ± 0.1	1.3 ± 0.1
				He/Ar	–	28 ± 3	20 ± 2
				O ₂ /Ar	–	1.6 ± 0.2	1.6 ± 0.2
				CH ₄ /C ₂ H ₆	–	2.1 ± 0.2	1.7 ± 0.2
				C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	–	3.6 ± 0.4	2.8 ± 0.3
				C ₂ H ₄ /CH ₄	–	1.7 ± 0.2	1.7 ± 0.2

* 1 Баррер = 1×10^{-10} см³ (н. у.) см/см² с см рт. ст.

где h – толщина пленки. Значения для коэффициентов диффузии H₂ и He не определялись из-за малых времен запаздывания (менее 3 с). Коэффициенты растворимости S рассчитывали из экспериментальных значений P и D по формуле

$$S = P/D. \quad (3)$$

Идеальные селективности разделения α , диффузии α^D и растворимости α^S для газов i и j рассчитывались как:

$$\alpha = P_i/P_j, \quad (4a)$$

$$\alpha^D = D_i/D_j, \quad (4b)$$

$$\alpha^S = S_i/S_j. \quad (4c)$$

Экспериментальная ошибка измерения P составляла 5%, D – 10% и, соответственно, при расчете ошибка определения S составляла 15%, α – 10%, α^D – 20%, α^S – 30%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Газотранспортные свойства сополимеров ПВДФ

В работе получены экспериментальные значения коэффициентов проницаемости и селективности исследуемых газов для сополимеров ПВДФ при 35°C. Результаты представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, по сравнению с данными [5] сополимеры ВДФ и ТФЭ существенно более

проницаемы, чем гомополимер ПВДФ, что дает возможность корректного измерения газоразделительных характеристик и для более “тяжелых” газов, чем азот и CO₂. Установлено, что с увеличением содержания ТФЭ-звеньев в материале, т.е. с уменьшением содержания ВДФ-звеньев, растет и газопроницаемость материала. Причем для He и H₂ P увеличивается приблизительно в 2.5 раза, для CO₂ – в 3 раза, для аргона, кислорода, метана и этилена – в 3.5 раз, а для азота и этана – в 4.4 раза, соответственно. Селективность газоразделения, с увеличением газопроницаемости, т.е. с уменьшением содержания ВДФ-звеньев, в целом, уменьшается. Однако если для пар газов, содержащих водород и гелий, уменьшение селективности с увеличением содержания ТФЭ-звеньев значимо, то для пар газов CO₂/CH₄ и C₂H₄/C₂H₆ наблюдается лишь незначительное снижение селективности, а для таких пар газов, как O₂/N₂, CO₂/CH₄, O₂/Ar, CH₄/C₂H₆, и C₂H₄/CH₄ значимого изменения селективности в пределах ошибки измерения не наблюдается. Для пары газов N₂/CH₄ селективность обоих сополимеров близка к 1 в случае малого (5%) содержания звеньев ТФЭ и превышает это значение с ростом содержания ТФЭ-звеньев, что характерно для аморфных фторированных и перфторированных полимеров [12–14]. Наиболее интересный результат наблюдается для пары газов CO₂/H₂: для ПВДФ проницаемость водорода больше, чем углекисло-

Таблица 2. Коэффициенты диффузии и селективность диффузии газов для пленок сополимеров ПВДФ с различным содержанием звеньев ТФЭ ($t^0 = 35^\circ\text{C}$)

Газ	$D \times 10^8, \text{cm}^2/\text{c}$		Пары газов	α^D	
	ПВДФ-5% ТФЭ	ПВДФ-15% ТФЭ		ПВДФ-5% ТФЭ	ПВДФ-15% ТФЭ
O ₂	2.5 ± 0.3	8.6 ± 0.9	O ₂ /N ₂	2.3 ± 0.5	2.5 ± 0.5
Ar	1.6 ± 0.2	4.7 ± 0.5	CO ₂ /CH ₄	1.5 ± 0.3	1.8 ± 0.4
N ₂	1.1 ± 0.1	3.5 ± 0.4	CO ₂ /N ₂	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1
CO ₂	0.8 ± 0.1	2.4 ± 0.2	O ₂ /Ar	1.6 ± 0.3	1.8 ± 0.4
CH ₄	0.54 ± 0.05	1.3 ± 0.1	CH ₄ /C ₂ H ₆	8.4 ± 2.0	5.4 ± 1.0
C ₂ H ₆	0.064 ± 0.006	0.24 ± 0.02	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	2.5 ± 0.5	2.3 ± 0.5
C ₂ H ₄	0.16 ± 0.02	0.55 ± 0.05	C ₂ H ₄ /CH ₄	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.1

Таблица 3. Коэффициенты растворимости и селективность растворимости газов для пленок сополимеров ПВДФ с различным содержанием звеньев ТФЭ ($t^0 = 35^\circ\text{C}$)

Газ	$S \times 10^3, \text{cm}^3(\text{н. у.})/(\text{cm}^3 \text{ см рт. ст.})$		Пары газов	α^S	
	ПВДФ-5% ТФЭ	ПВДФ-15% ТФЭ		ПВДФ-5% ТФЭ	ПВДФ-15% ТФЭ
O ₂	0.56 ± 0.08	0.55 ± 0.08	O ₂ /N ₂	1.8 ± 0.5	1.4 ± 0.4
Ar	0.56 ± 0.08	0.64 ± 0.10	CO ₂ /CH ₄	17 ± 5	11 ± 3
N ₂	0.32 ± 0.05	0.40 ± 0.06	CO ₂ /N ₂	33 ± 10	26 ± 8
CO ₂	11 ± 2	10 ± 2	O ₂ /Ar	1.0 ± 0.3	0.9 ± 0.3
CH ₄	0.63 ± 0.09	0.92 ± 0.10	C ₂ H ₆ /CH ₄	4.0 ± 1.0	3.2 ± 1.0
C ₂ H ₆	2.5 ± 0.4	3.0 ± 0.5	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	1.4 ± 0.4	1.2 ± 0.4
C ₂ H ₄	3.6 ± 0.5	3.6 ± 0.5	C ₂ H ₄ /CH ₄	5.7 ± 2.0	3.9 ± 1.0

го газа, как для обычных низкопроницаемых полимеров, для ПВДФ-5% ТФЭ коэффициенты проницаемости N₂ и CO₂ оказываются практически равны, а для ПВДФ-15% ТФЭ селективность CO₂/N₂ уже значимо больше 1. Такое поведение может быть связано как с высокоэластическим состоянием аморфной части полимерной матрицы, так и с повышенной растворимостью углекислого газа. Анализ соотношения коэффициентов диффузии и растворимости газов может продемонстрировать, какая из возможных причин является основной. Для проведения такого анализа в работе получены экспериментальные значения коэффициентов диффузии и по уравнению 2 рассчитаны коэффициенты растворимости исследуемых газов, а также селективность диффузии и растворимости. Полученные значения приведены в табл. 2 и 3.

Судя по данным табл. 2, увеличение газопроницаемости с увеличением содержания ТФЭ звеньев связано со значительным увеличением коэффициентов диффузии. Однако селективность диффузии для всех пар газов практически не изменяется, за исключением пары CH₄/C₂H₆, для которой селективность для ПВДФ-5% ТФЭ

все же незначительно превышает данные для ПВДФ-15% ТФЭ.

На основании данных, представленных в табл. 3, можно сделать вывод о том, что содержание звеньев ТФЭ не оказывает существенного влияния как на коэффициенты растворимости, так и на селективность растворимости для всех газов в пределах ошибки эксперимента.

АНАЛИЗ ЛИНЕЙНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ И РАСТВОРИМОСТИ

Для определения причин, приводящих к изменениям кинетической составляющей коэффициентов газопроницаемости при неизменной термодинамической составляющей в работе рассмотрен корреляционный подход, на основании которого [15, 16], коэффициенты диффузии газов должны быть связаны линейной корреляционной зависимостью с квадратом эффективного кинетического диаметра d и параметрами K_1 и K_2 , характерными для каждого полимера:

$$\lg D = K_1 - K_2 d^2, \quad (5)$$

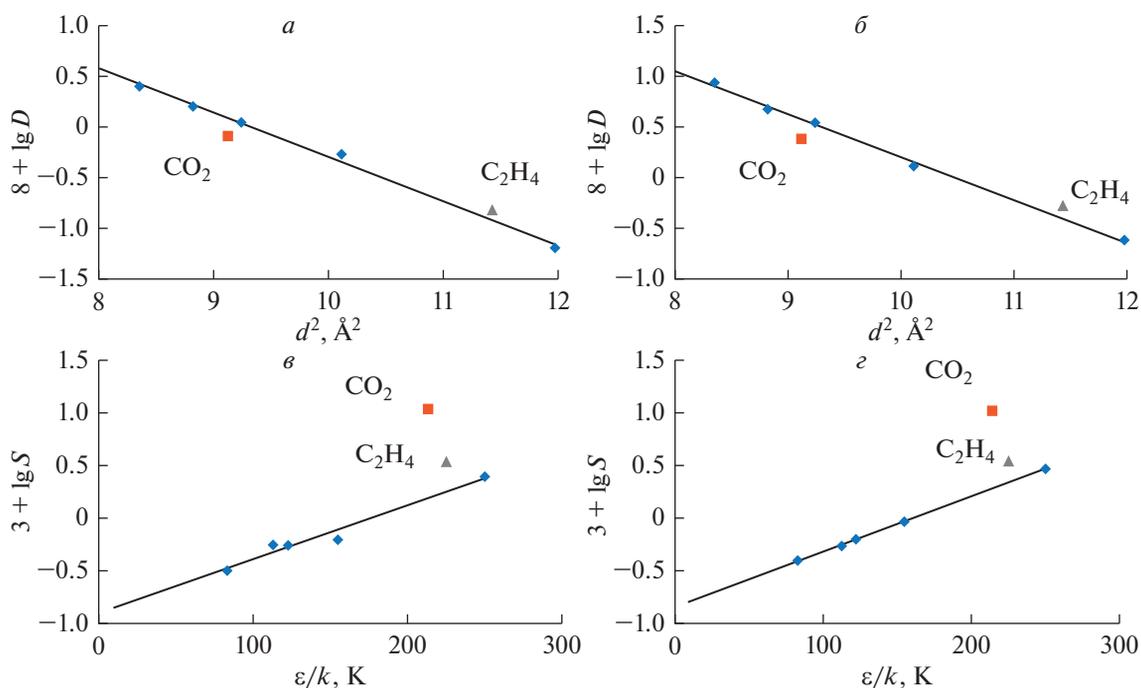


Рис. 2. Корреляции коэффициента диффузии (табл. 2) с квадратом эффективного кинетического диаметра молекулы газа ($d^2, \text{Å}^2$) в рамках уравнения (1) для ПВДФ-5% ТФЭ (а) и ПВДФ-15% ТФЭ (б), а также коэффициента растворимости (табл. 3) с параметром Леннарда-Джонса для газов ($\epsilon/k, \text{К}$) в рамках уравнения (2) для ПВДФ-5% ТФЭ (в) и ПВДФ-15% ТФЭ (г). Ромбы – данные для “невозмущающих” газов ($\text{O}_2, \text{N}_2, \text{Ar}, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6$), квадраты – данные для CO_2 , треугольники – данные для C_2H_4 .

а коэффициенты растворимости газов – с эффективным параметром Леннарда-Джонса для взаимодействия газ–газ ϵ/k и параметрами K_3 и K_4 , характерными для каждого полимера:

$$\lg S = K_3 + K_4 (\epsilon/k). \quad (6)$$

На основании уравнений (5) и (6) и данных, представленных в табл. 2 и 3 для обоих сополимеров построены зависимости, представленные на рис. 2.

Как видно из рис. 2, зависимость коэффициентов диффузии от эффективного кинетического диаметра молекулы для всех газов, включая CO_2 и C_2H_4 , оказываются линейной. Однако в случае зависимости коэффициентов растворимости полученные данные для CO_2 и C_2H_4 значительно отклоняются от линейной зависимости в сторону больших значений для обоих сополимеров. Аналогичная картина наблюдалась и ранее, например, для гибридных материалов с ионными жидкостями [17, 18] и полинорборненов с эфирными группами в боковой цепи [19]. В указанных случаях подобные отклонения объяснялись специфическими взаимодействиями молекул CO_2 и C_2H_4 с центрами связывания в полимерной матрице. При этом в работе [19] были приведены и квантово-химические расчеты, подтверждающие формирование комплексов квадрупольной молекулы CO_2 с дипольным фрагментом боковой цепи

– $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_3$. Во всех указанных работах [17–19] на основе применения метода газопроницаемости были определены параметры комплексобразования взаимодействующих газов с центрами связывания.

При анализе отклонений значений коэффициентов растворимости от линейных зависимостей в работах [17–19] используемые газы разделяли на две группы: специфически взаимодействующие и неспецифически взаимодействующие. В этих работах такое разделение было эмпирическим, хотя в работе [19] к нему было добавлено и обоснование на основе проведенных квантово-химических расчетов. Тем не менее, для определения возможности проявления специфических взаимодействий газа с полимерной матрицей может быть использован подход аналогичный расчетам растворимости газов в жидкостях с помощью параметров Абрахама. Так, например, в работе [20] приведено общее выражение для расчета свойств системы при переходе растворимого вещества из газовой фазы в раствор:

$$\lg F = c + eE + gG + aA + bB + lL, \quad (7)$$

где F – свойство системы, c, e, g, a, b, l – параметры Абрахама, относящиеся к жидкости, E, G, A, B, L – параметры Абрахама [20] для растворенного вещества, например, газа. Традиционно парамет-

ры Абрахама связывают с определенными типами взаимодействия в системе растворитель–растворенное вещество. Так, параметр G связывают с диполь–дипольным взаимодействием и частью взаимодействия диполь–наведенный диполь, связанной с атомной и ориентационной составляющей поляризуемости, L с дисперсионным взаимодействием, E с частью взаимодействия диполь–наведенный диполь, связанной с электронной составляющей поляризуемости, A и B с взаимодействиями, связанными с образованием водородных связей [21]. Причем сами параметры характеризуют только возможность проявления указанных выше типов взаимодействия, а то, насколько эти возможности реализуются в действительности, зависит от параметров растворителя ϵ , e , g , a , b , l , которые могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. Параметры E , G , A , B для алканов по определению равны нулю [22]. Эти же параметры принимают нулевые значения для инертных газов, а также H_2 , N_2 , O_2 . Поэтому инертные газы, H_2 , N_2 , O_2 и низшие алканы могут быть охарактеризованы как “невзаимодействующие”, т.е. газы, которые не могут взаимодействовать с конденсированной фазой (жидкостью или полимерной матрицей) по механизмам специфических взаимодействий, и для которых характерны только дисперсионные взаимодействия. Для CO_2 параметры Абрахама G , A , B газов [20, 22–25] больше нуля, а для C_2H_4 параметры E , G , и B больше нуля [20, 22–25]. Следовательно, эти газы можно отнести к взаимодействующим, т.е. имеющим возможность специфически взаимодействовать с полимерной матрицей. Параметр Абрахама L коррелирует с эффективным параметром Леннарда–Джонса [15, 16] для взаимодействия газ–газ ϵ/k (рис. 3), поэтому наличие отклонений в корреляциях, приведенных на рис. 2в, 2г следует считать проявлением специфических взаимодействий газов с полимерной матрицей.

Учитывая, что мономерное звено ПВДФ обладает сильным дипольным моментом [26], что влияет на свойства полимерных модификаций кристаллической фазы [26] вплоть до формирования пьезоэлектрического эффекта [1, 26, 27], возможно, что в случае сополимеров ПВДФ возможны диполь–квадрольные специфические взаимодействия как и в случае диполь–квадрольных взаимодействий эфирных групп с CO_2 [14, 19, 28, 29]. Анализ отклонений от линейных зависимостей, представленных на рис. 2, был проведен в соответствии с методикой, представленной в работах [17–19]. Как и в работах [17–19], в данной работе был проведен анализ параметров специфических взаимодействий в рамках формализма облегченного транспорта газов в полимерных мембранах, включающего перенос посредством пассивного транспорта [30]. Количественно параметры пассивного и облегченного транспорта можно рас-

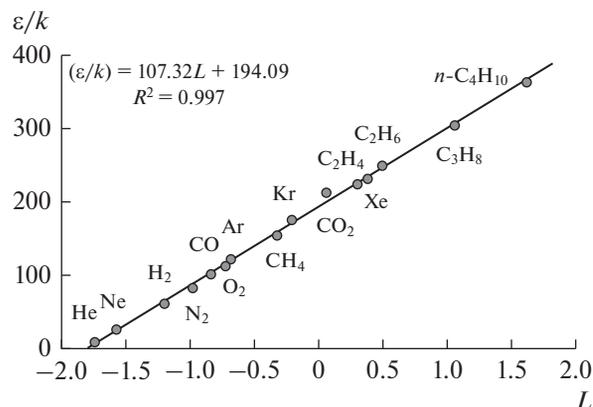


Рис. 3. Корреляция параметра L и эффективного параметра потенциала Леннарда–Джонса для взаимодействия газ–газ ϵ/k для 15 наиболее часто используемых газов.

считать на основе различных моделей [31], простейшей из которых является формальное применение модели двойной сорбции, основанной на предположении линейной комбинации вкладов неспецифической сорбции газа в полимере (пассивный транспорт) и сорбции с насыщением на специфических сорбционных центрах (облегченный транспорт).

В рамках этой модели для коэффициентов проницаемости P при низких давлениях ($p \rightarrow 0$) можно воспользоваться формулой, аналогичной используемой в модели двойной сорбции в стеклообразных полимерах [32]:

$$P = P_D + P_C = k_D D_D + k_C D_C, \tag{8}$$

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 между сорбционными центрами со специфическим связыванием, D_C – эффективный коэффициент диффузии между центрами связывания, k_C – коэффициент растворимости при сорбции с насыщением на специфических сорбционных центрах. При этом

$$k_C = C_C' K, \tag{9}$$

где C_C' – предельная концентрация газа, обратимо связанного с центрами связывания, K – константа равновесия взаимодействия газа с центрами связывания.

Экспериментально измеряемый эффективный коэффициент диффузии D_{eff} в материале определяется выражением [30, 31]:

$$D_{\text{eff}} = D_D(1 + k_C D_C / k_D D_D) / (1 + k_C / k_D), \tag{10}$$

а коэффициент растворимости S_{eff} газа при $p \rightarrow 0$:

$$S_{\text{eff}} = k_D + k_C. \quad (11)$$

Таким образом, определяя P и D в одном эксперименте при $p \rightarrow 0$, и по выражению (2) определяя растворимость газа, можно, воспользовавшись данными для “невзаимодействующих” газов, т.е. для H_2 , He , O_2 , N_2 , Ar , CH_4 , C_2H_6 и др., определить параметры линейной корреляционной зависимости коэффициента растворимости от параметра Леннарда-Джонса для газов ϵ/k по уравнению (11), откуда можно вычислить соответствующее значение неспецифического коэффициента растворимости для “взаимодействующих” газов, т.е. константы Генри k_D . Если это значение существенно меньше величины S_{eff} , значит, специфическое взаимодействие есть, и можно вычислить величину k_C по выражению (9). Коэффициент неспецифической диффузии для газа в полимере также можно оценить по известным из литературы линейным корреляциям коэффициента диффузии от квадрата эффективного кинетического диаметра d для невзаимодействующих газов по уравнению (5). Определив параметры этой корреляции, можно вычислить значение коэффициента неспецифической диффузии для взаимодействующих газов D_D . Экспериментально определяемое значение эффективного коэффициента диффузии D_{eff} по уравнению (10) должно быть меньше D_D . При выполнении этого неравенства по уравнению (10) можно оценить и эффективный коэффициент диффузии между “активными” переносчиками D_C .

В случае гибридных материалов с ионными жидкостями [17, 18] для “взаимодействующих” с материалом мембраны газов (например, CO_2 и C_2H_4) выполнялись оба неравенства $S_{\text{eff}} > k_D$ и $D_{\text{eff}} < D_D$. Однако для полинорборненов с эфирными группами в боковой цепи [19] наблюдалось только выполнение неравенства $S_{\text{eff}} > k_D$, в то время существенных отличий в коэффициентах диффузии D_D и D_C для взаимодействующего с полимером CO_2 не наблюдалось.

Для гибридных материалов, содержащих ионные жидкости [17, 18], предполагали, что предельная концентрация газа, обратимо связанного с комплексообразователем S'_C , пропорциональна объемной доли ионной жидкости в материале [17, 18], что позволило оценить константу равновесия K взаимодействия газа с переносчиком. В работе [19] считали, что предельная концентрация газа, обратимо связанного с центром комплексообразования S'_C , пропорциональна мольной доли активных центров комплексообразования (оксиэтильных групп) в мономерном звене. Это также позволило оценить константу равновесия K взаимодействия углекислого газа с актив-

ными центрами в полимере, что было подтверждено и квантово-химическими расчетами [19].

Как видно из рис. 2в, 2г, корреляции для коэффициентов растворимости с параметром Леннарда-Джонса с высокой точностью аппроксимируются линейной зависимостью в рамках уравнения (6) для “невзаимодействующих” газов, т.е. для O_2 , N_2 , Ar , CH_4 и C_2H_6 . Параметры этих линейных зависимостей, приведенных в единицах, использованных в работе [15], в целях сравнения с соответствующими параметрами из этой работы для других полимеров, представлены в табл. 4. Для “взаимодействующих” газов, т.е. для CO_2 и C_2H_4 наблюдаются существенные отклонения от этих линейных зависимостей. Поэтому для определения параметров K_1 – K_4 корреляционных уравнений (5), (6) для сополимеров ПВДФ использовали только данные для “невзаимодействующих” газов.

Величины K_1 – K_4 для обоих сополимеров ПВДФ близки между собой (табл. 4). Однако их сравнение с данными работы [15] показывает, что по величине K_1 эти сополимеры близки к ПДМС (табл. 4), что не удивительно, поскольку аморфная часть полимерной матрицы сополимеров ПВДФ также находится в высокоэластическом состоянии. По общей селективности диффузии (величина K_2) сополимеры ПВДФ располагаются между низкопроницаемыми стеклообразным аморфным поликарбонатом, частично-кристаллическим полиамидом-11 и низкопроницаемым ПВА в высокоэластическом состоянии. При этом величина K_1 для ПВА ($T > T_c$) даже меньше, чем у сополимеров ПВДФ. По величине K_3 сополимеры ПВДФ располагаются также близко к высокоэластическим полимерам полиизопрену и ПВА ($T > T_c$). Однако K_3 для стеклообразного поликарбоната и высокоэластического ПДМС по модулю меньше, чем у сополимеров ПВДФ. Наиболее существенны различия сополимеров ПВДФ с данными работы [15] по величине K_4 , наклона зависимости коэффициента растворимости от потенциала Леннарда-Джонса, т.е. общей селективности растворимости. Этот наклон для сополимеров ПВДФ существенно меньше, чем для других полимеров (табл. 4), в том числе для высокоэластических ПДМС, полиизопрена и ПВА ($T > T_c$), а также для минимального по данным работы [15] поливинилметилкетона (ПВМК). По величине K_4 сополимеры ПВДФ, несмотря на свою низкую газопроницаемость оказываются сравнимы только с высокопроницаемыми перфторированными стеклообразными аморфными полимерами, такими как AF 2400 и PPFEMD (табл. 4). При этом все остальные исследованные перфторированные полимеры по величине общей селективности растворимости K_4 также занимают положение

Таблица 4. Параметры линейных корреляций по уравнениям (5) и (6) для сополимеров ПВДФ в сравнении с другими полимерами

Полимер	K_1	$K_2, \text{Å}^{-2}$	R^2	K_3	$K_4 \times 10^2, \text{K}^{-1}$	R^2	Ссылка	
ПВДФ-5% ТФ	-3.92	-0.438	0.995	-3.90	0.51	0.966	Данная работа [15]	
ПВДФ-15% ТФ	-3.67	-0.426	0.997	-3.84	0.52	0.999		
ПДМС	-3.85	-0.100	0.996	-3.23	0.77	0.998		
Поликарбонат	-4.24	-0.423	0.964	-3.67	1.31	0.960		
Полиамид-11	-4.16	-0.427	0.992	-4.40	1.02	0.992		
Полиизопрен	-4.03	-0.205	0.994	-3.84	0.99	0.998		
ПВА ($T > T_c$)	-3.40	-0.451	0.992	-3.94	0.77	0.994		
ПВМК	-3.49	-0.603	0.996	-4.13	0.74	0.984		
AF 2400*	-2.34	-0.318	0.984	-2.51	0.52	0.952		[33, 34]
AF 2400**	-2.68	-0.300	0.998	-2.65	0.62	0.972		[33, 34]
AF 1600*	-3.05	-0.344	0.904	-2.68	0.70	0.895	[33]	
PPFEMD*	-2.50	-0.337	0.981	-2.46	0.57	0.940	[35]	
PHFP*	-1.22	-0.583	0.946	-2.59	0.65	0.938	[36]	
CoHT95*	-1.54	-0.545	0.952	-2.60	0.62	0.910	[37]	
CoHT92*	-2.38	-0.466	0.966	-2.58	0.65	0.935	[37]	

* Рассчитано в данной работе по данным работ [33–37].

** Рассчитано с учетом данных по углеводородам [33].

около “нижней границы” значений K_4 . При этом высокая величина K_3 указывает на высокие значения растворимости всех газов в перфторированных полимерах. Объяснение подобным закономерностям, по-видимому, следует искать в особенностях взаимодействия газов с перфторированными полимерами, или частично-фторированными (ПВДФ и сополимеры ПВДФ), т.е. пониженной селективности сорбции газов K_4 (табл. 4) в элементах свободного объема, как термофлуктуационного происхождения, так и “замороженных”. Поскольку из рис. 2в, 2г следует, что для коэффициентов растворимости CO_2 и C_2H_4 наблюдаются существенные отклонения от линейных зависимостей, можно провести анализ параметров специфического взаимодействия по методике для пассивного и облегченного транспорта, представленной выше и в работах [17–19]. Величины k_D (значения неспецифических коэффициентов растворимости) для этих газов определяется из корреляционного уравнения (6), а величины k_C (значения специфических коэффициентов растворимости) — из уравнения (11). Данные расчета k_D и k_C для сополимеров ПВДФ представлены в табл. 5. Однако из рис. 2а, 2б следует, что коэффициенты диффузии для “взаимодействующих” газов CO_2 и C_2H_4 практически не отклоняются от линейной зависимости для “невзаимодействующих” газов. Следовательно, из предположения о применимости представленного методического подхода следует, что коэффициенты неспецифи-

ческой и специфической диффузии для CO_2 и C_2H_4 в сополимерах ПВДФ близки. Поскольку аморфная часть полимерной матрицы ПВДФ находится в высокоэластическом состоянии, возможно, что эти коэффициенты, действительно, отличаются мало, в пределах ошибки эксперимента. Тем не менее, неравенство $D_{\text{эф}} < D_D$, в целом, для CO_2 и обоих сополимеров ПВДФ выполняется. Следовательно, несмотря на близость величин коэффициентов неспецифической и специфической диффузии, корректно рассчитать величины D_D и D_C возможно только для CO_2 . Эти значения также представлены в табл. 5.

Как видно из табл. 5, коэффициент специфической диффузии CO_2 для ПВДФ-5% ТФЭ меньше чем неспецифической на 42%, а для ПВДФ-15% ТФЭ — на 45%, что, в целом, немного. Тем не менее, для CO_2 это соотношение больше, чем для гибридных материалов с ионными жидкостями на основе сульфокатионитных мембран [17] (24–34%) и меньше, чем для гибридных материалов с ионными жидкостями на основе сшитых полиэтиленгликолей [18] (50–73%). При этом значение специфического коэффициента растворимости CO_2 для ПВДФ-5% ТФЭ превышает значение неспецифического в 6 раз, а для ПВДФ-15% ТФЭ — в 4.5 раза. Эти отличия весьма существенны и превышают таковые как для гибридных материалов с ионными жидкостями на основе сульфокатионитных мембран [17] (2–4 раза), так и для гибридных материалов с ионными жидкостями

Таблица 5. Параметры специфического и неспецифического транспорта для сополимеров ПВДФ различным содержанием звеньев ТФЭ

Полимер	Газ	$D_D \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	$D_C \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	k_D	k_C	φ	$k_C^* \varphi^*$
ПВДФ-5% ТФЭ	CO ₂	1.2	0.7	1.5	9.1	0.75	12.1
	C ₂ H ₄	—	—	1.8	1.8	0.75	2.4
ПВДФ-15% ТФЭ	CO ₂	3.8	2.1	1.9	8.5	0.66	12.9
	C ₂ H ₄	—	—	2.2	1.5	0.66	2.2

* $k_D, k_C [10^3 \text{см}^3 (\text{н. у.})/(\text{см}^3 \text{см рт. ст.})]$.

на основе сшитых полиэтиленгликолей [18] (15–45%), и, тем более, для полинорборненов с оксиэтиленовыми группами в боковой цепи [19], для которых $k_D \geq k_C$. Отсюда следует, что, несмотря на близость величин коэффициентов неспецифической и специфической диффузии CO₂ для сополимеров ПВДФ, взаимодействие фрагментов цепей с сильным дипольным моментом в аморфной высокоэластической части полимерной матрицы с молекулами CO₂ оказывается весьма существенным, большим, чем для гибридных материалов с ионными жидкостями. Для C₂H₄ эти отличия значительно меньше. Поскольку в рамках высказанных выше предположений значения коэффициентов неспецифической и специфической диффузии C₂H₄ в пределах ошибки эксперимента не отличаются, для сополимеров ПВДФ можно рассчитать только k_D и k_C (табл. 5). Значения специфического и неспецифического коэффициента растворимости C₂H₄ для ПВДФ-5% ТФЭ одинаковы, а для ПВДФ-15% ТФЭ k_D примерно в 1.5 раза больше, чем k_C . Тем не менее, для обоих сополимеров ПВДФ специфическое взаимодействие фрагментов цепей с сильным диполь-

ным моментом в аморфной высокоэластической части полимерной матрицы с молекулами C₂H₄ также вносит существенный вклад в конечную величину коэффициента проницаемости, что сказывается и на селективности разделения олефин/парафин (табл. 1), большей, чем в случае гибридных материалов с ионными жидкостями на основе сульфокатионитных мембран [17].

Чтобы вычислить величину констант равновесия взаимодействия газов с центрами комплексообразования (предположительно, фрагментов цепей с сильным дипольным моментом в аморфной высокоэластической части полимерной матрицы), необходимо оценить их концентрацию по уравнению (9). Для проведения такой оценки были проведены эксперименты по определению степени кристалличности сополимеров ПВДФ методом РСА. Типичная дифрактограмма для образца пленки из ПВДФ приведена на рис. 4.

По данным РСА для сополимеров ПВДФ значения степени кристалличности оказываются близки между собой: для ПВДФ-5% ТФЭ – 21%, для ПВДФ-15% ТФЭ – 22%.

Считая, что кристаллическая фаза образована только ВДФ-звеньями, можно с учетом содержания звеньев ТФЭ в аморфной фазе оценить долю φ дипольных ВДФ звеньев в аморфной фазе (табл. 5). Если считать ее пропорциональной концентрации центров связывания C'_C , то произведение величин k_C и доли ВДФ-звеньев должно быть пропорционально константе равновесия K по уравнению (4). Эти величины также представлены в табл. 5. Для ПВДФ-5% ТФЭ и ПВДФ-15% ТФЭ эти величины практически совпадают, что косвенно доказывает специфическое взаимодействие квадрупольных молекул CO₂ и C₂H₄ только с дипольными ВДФ-звеньями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые получены значения коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости для широкого ряда газов и некоторых низших углеводородов для сополимеров винилиденфторида и тетрафторэтилена с содержанием

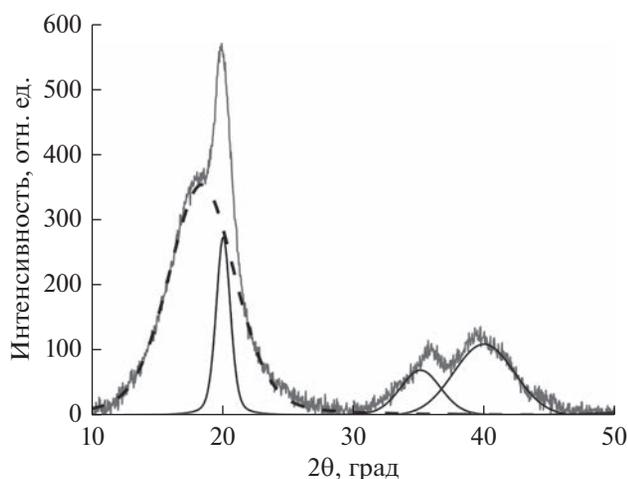


Рис. 4. Деконволюция типичной экспериментальной дифрактограммы ПВДФ набором гауссовских пиков. Пунктиром показано аморфное гало.

звеньев ТФЭ 5 и 15%. Показано, что коэффициенты проницаемости газов исследуемых сополимеров оказываются существенно выше достигнутых ранее показателей для ПТФЭ, причем наблюдается заметное увеличение проницаемости газов с ростом содержания звеньев ТФЭ, в частности, для He и H_2 коэффициент проницаемости увеличивается приблизительно в 2.5 раза, для CO_2 — в 3 раза, для аргона, кислорода, метана и этилена — в 3.5 раза, а для азота и этана — в 4.4 раза. Установлено, что возрастание коэффициентов проницаемости вызвано существенным увеличением коэффициентов диффузии пенетрантов при сохранении уровня коэффициентов растворимости. При этом, для значений коэффициентов растворимости CO_2 и C_2H_4 обнаружено отклонение от корреляционной прямой зависимости $\lg S$ и предложено объяснение этого эффекта на основе моделей облегченного транспорта. Обнаруженное специфическое взаимодействие квадрупольных молекул CO_2 и C_2H_4 с дипольными ВДФ-звеньями показывает, что такие элементы дизайна полимерной цепи могут быть весьма перспективны для синтеза новых мембранообразующих полимеров, рассматриваемых для решения задач выделения CO_2 из смесей газов, а также для разделения олефин/парафиновых смесей.

Достигнутые показатели соотношения проницаемости и селективности исследуемых гомогенных пленок сополимеров не столь велики относительно существующих на рынке коммерческих полимерных мембран, однако учитывая хорошие пленкообразующие свойства, позволяющие получать тонкие слои, а также коммерческую доступность данных сополимеров, в том числе и в России, исследованные полимерные материалы могут представлять интерес для разработки новых композиционных газоразделительных мембран на их основе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по Госзаданию ИНХС РАН. Авторы благодарят Е.Н. Большасова (Томский политехнический университет) и академика В.М. Бузника (Томский государственный университет) за предоставленные порошки исследуемых сополимеров и данные по их составу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлин Ю.А. // Термоустойчивые Полимеры и Полимерные Материалы; Профессия: Санкт-Петербург, 2006.
2. Каргин В.А., Кабанов В.А. // Энциклопедия полимеров; Энциклопедии. Словари. Справочники; Советская энциклопедия: Москва, 1972. V. 1.

3. Каргин В.А., Кабанов В.А. // Энциклопедия полимеров; Энциклопедии. Словари. Справочники; Советская энциклопедия: Москва, 1977. V. 3.
4. Мулдер М. // Введение в мембранную технологию. Мир: Москва, 1999.
5. McKeen L. // Permeability Properties of Plastics and Elastomers, Fourth Edition.; Elsevier William Andrew: Amsterdam; Boston, 2017.
6. Логинов Б.А., Виллемсон А.Л., Бузник В.М. // Российские фторполимеры: история, технологии, перспективы; [б. и.]: Москва, 2013.
7. ГалоПолимер <https://halopolymer.ru/> (accessed 2023-06-30).
8. Фторопласт-2М <https://halopolymer.ru/upload/iblock/0b7/kmxumyfdld8b5cckokp0hn02jh3igpd8f.pdf> (accessed 2023-06-30).
9. Фторопласт-42 <https://halopolymer.ru/upload/iblock/874/jknjk53syfhehg9i28lgnsprvbip4f.pdf> (accessed 2023-06-30).
10. Wojdyr M. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. № 5. P. 1126–1128.
11. Ruland W. // Acta Cryst. 1961. V. 14. № 11. P. 1180–1185.
12. Yampolskii Yu., Belov N., Alentiev A. // J. Membrane Science. 2020. V. 598. P. 117779.
13. Wu A.X., Drayton J.A., Smith Z.P. // AIChE J. 2019. V. 65. № 12. P. e16700.
14. Alentiev A.Y., Ryzhikh V.E., Syrtsova D.A., Belov N.A. // Uspekhi Khimii. 2023. V. 92. № 6. P. RCR5083.
15. Teplyakov V.V., Durgaryan S.G. // Vysokomolekularnye Soedineniya A. 1984. V. 26. № 7. P. 1498–1505.
16. Teplyakov V., Meares P. // Gas Separation & Purification. 1990. V. 4. № 2. P. 66–74.
17. Erdni-Goryaev E.M., Alentiev A.Yu., Bondarenko G.N., Yaroslavtsev A.B., Safronova E.Yu., Yampolskii Yu.P. // Pet. Chem. 2015. V. 55. № 9. P. 693–702.
18. Алентьев А.Ю. // Бутлеров. сооб. 2016. Т. 48. № 12. С. 60–64.
19. Alentiev D.A., Nikiforov R.Yu., Rudakova M.A., Zarezin D.P., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Alentiev A.Yu., Bolshchikov B.D., Belov N.A., Finkelshtein E.Sh., Bermeshev M.V. // J. Membrane Science. 2022. V. 648. P. 120340.
20. Abraham M.H., Gola J.M.R., Cometto-Muniz J.E., Cain W.S. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2000. V. 2. № 10. P. 2067–2070.
21. Grate J.W., Abraham M.H. // Sensors and Actuators B: Chemical. 1991. V. 3. № 2. P. 85–111.
22. Abraham M.H., Whiting G.S., Doherty R.M., Shuely W.J. // J. Chromatography A. 1991. V. 587. № 2. P. 213–228.
23. Strickland S., Ocon L., Zhang A., Wang S., Eddula S., Liu G., Tirumala P., Huang J., Dai J., Jiang C., Acree W.E., Abraham M.H. // Physics and Chemistry of Liquids. 2021. V. 59. № 2. P. 181–195.
24. Wilson A., Tian A., Dabadge N., Acree W.E., Varfolomeev M.A., Rakipov I.T., Arkhipova S.M., Abraham M.H. // Struct Chem. 2013. V. 24. № 6. P. 1841–1853.
25. ACD/Percepta ABSOLV Database.
26. Kochervinskii V.V. // Polym. Sci. Ser. C. 2008. V. 50. № 1. P. 93–121.

27. Ruan L., Yao X., Chang Y., Zhou L., Qin G., Zhang X. // *Polymers*. 2018. V. 10. № 3. P. 228.
28. Han Y., Ho W.S.W. // *J. Membrane Science*. 2021. V. 628. P. 119244.
29. Liu J., Zhang S., Jiang D., Doherty C.M., Hill A.J., Cheng C., Park H.B., Lin H. // *Joule*. 2019. V. 3. № 8. P. 1881–1894.
30. Kang Y.S., Kim J.H., Won J., Kim H.S. // *Solid-State Facilitated Transport Membranes for Separation of Olefins/Paraffins and Oxygen/Nitrogen*. In *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*; Yampolskii Y., Pinnau I., Freeman B., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006. P. 391–410.
31. Rea R., De Angelis M., Baschetti M. // *Membranes*. 2019. V. 9. № 2. P. 26.
32. Petropoulos J.H. // *Mechanisms and Theories For Sorption and Diffusion of Gases in Polymers*. In *Polymeric Gas Separation Membranes*; Paul D.R., Yampolskii Yu.P., Eds.; CRC Press: Boca Raton, 1994. P. 17–82.
33. Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P., Nemser S.M., Platé N.A. // *J. Membrane Science*. 1997. V. 126. № 1. P. 123–132.
34. Bondar V.I., Freeman B.D., Yampolskii Yu.P. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 19. P. 6163–6171.
35. Belov N., Nikiforov R., Polunin E., Pogodina Yu., Zavarzin I., Shantarovich V., Yampolskii Yu. // *J. Membrane Science*. 2018. V. 565. P. 112–118.
36. Belov N.A., Zharov A.A., Shashkin A.V., Shaikh M.Q., Raetzke K., Yampolskii Yu.P. // *J. Membrane Science*. 2011. V. 383. № 1–2. P. 70–77.
37. Nikiforov R., Belov N., Zharov A., Konovalova I., Shklyaruk B., Yampolskii Yu. // *J. Membrane Science*. 2017. V. 540. P. 129–135.

Gas Transport Properties of Vinylidene Fluoride-Tetrafluoroethylene Copolymers

A. Yu. Alentiev¹, *, R. Yu. Nikiforov¹, I. S. Levin¹, D. A. Tsarev¹, V. E. Ryzhikh¹,
D. A. Syrtsova¹, and N. A. Belov¹

¹*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of Russian Academy of Sciences,
Leninskii Prospect, 29, Moscow, 119991 Russia*

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

The influence of the content of tetrafluoroethylene (TFE) groups on the gas transport properties of vinylidene fluoride (VDF) and tetrafluoroethylene copolymers has been studied. Experimental values of the permeability coefficients P and diffusion coefficients D for gases H_2 , He, N_2 , O_2 , CO_2 , as well as lower hydrocarbons CH_4 , C_2H_4 and C_2H_6 were measured and their solubility coefficients S were calculated. The values of the solubility coefficients of CO_2 and C_2H_4 were found to deviate from the linear correlation of $\lg S$ on the Lennard-Jones potential. An explanation of this effect was proposed based on facilitated transport models. It was demonstrated that an increase in the content of TFE groups leads to a significant increase in the permeability coefficients of the penetrants studied mainly due to an increase in their diffusion coefficients. So, the permeability coefficient of helium and hydrogen increases approximately in 2.5 times, for carbon dioxide in 3 times, for argon, oxygen, methane and ethylene in 3.5 times, and for nitrogen and ethane in 4.4 times, respectively. These gas separation parameters in combination with good film-forming properties and commercial availability allows us to consider the studied VDF-TFE copolymers as promising materials for the fabrication of composite gas separation membranes.

Keywords: membrane gas separation, polyvinylidene fluoride, permeability, selectivity, diffusion, facilitated transport

УДК 544.478.01:544.478.02:544.421

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА НА ТРАДИЦИОННОМ И МЕМБРАННОМ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2023 г. Н. Н. Гаврилова^а, С. А. Губин^а, М. А. Мячина^а, В. Н. Сапунов^а, В. В. Скудин^{а, *}

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

*e-mail: skudin.v.v@muctr.ru

Поступила в редакцию 18.05.2023 г.

После доработки 20.07.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

В статье представлен анализ результатов кинетического исследования углекислотной конверсии метана (УКМ) в реакторах с традиционным (ТК) и мембранным катализаторами (МК). Кинетический эксперимент в реакторах с мембранным и традиционным катализаторами выполнен в интервале температур 820–900°C и соотношении $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$. В эксперименте установлена интенсификация процесса реакции крекинга метана, константа скорости которого, возрастает на порядок. Такая разница в результатах УКМ на исследуемых катализаторах обусловлена интенсификацией массопереноса на МК, в основе которой лежит явление теплового скольжения. Предложено математическое описание, соответствующее кинетической схеме процесса, и найдены константы скоростей прямых и обратных реакции в обоих реакторах. В процессе УКМ на ТК образуется водяной газ, а на МК – синтез-газ. На ТК процесс УКМ сопровождается накоплением углеродных отложений (УО), а на МК это накопление отсутствует. Процесс УКМ на традиционном катализаторе характеризуется тремя основными реакциями (крекингом метана, газификацией УО диоксидом углерода и/или водяным паром, обратной реакцией сдвига водяного газа), которые предполагались обратимыми в условиях эксперимента. Оказалось, что на ТК газификация УО происходит в обратной реакции крекинга метана, а на МК – в реакциях газификации УО водяным паром (в основном) и углекислым газом. Процесс на МК характеризуется необратимыми реакциями крекинга метана, газификации УО водяным паром и диоксидом углерода. Обратная реакция сдвига водяного газа на МК остается обратимой, а значения констант прямой и обратной реакций оказались на порядок ниже аналогичных констант на ТК.

Ключевые слова: интенсификация, углекислотная конверсия метана, тепловое скольжение, активированный массоперенос, кинетический эксперимент, константы скорости

DOI: 10.31857/S2218117223060044, **EDN:** HYJWXX

1. ВВЕДЕНИЕ

Основной принцип представления мембранных реакторов. По расположению катализатора и мембраны в мембранных реакторах последние можно разделить на две группы – реакторы с традиционным каталитическим слоем и селективной мембраной и реакторы с мембранным катализатором [1]. В обоих типах реакторов мембрана делит реакционное пространство на две части. Принципиальное различие между мембранными реакторами заключается в функциях, которые выполняет мембрана. В реакторах с традиционным каталитическим слоем (или слоями) роль селективной мембраны заключается в изменении равновесных условий обратной реакции в объеме, занимаемом традиционным катализатором [2]. В реакторе с мембранным катализатором, в котором каталитически активное вещество раз-

мещается непосредственно на мембране появляется возможность воздействовать на транспорт веществ внутри поровой структуры катализатора. Долгое время предпочтение исследователей отдавалось реактору с традиционным катализатором и селективной мембраной, однако, из-за низкой проницаемости селективных мембран, как для режима экстрактора, так и дистрибьютора, такой мембранный реактор не получил широкого применения на практике.

Одной из ключевых проблем мембранного катализа является кинетическая совместимость расхода смеси реагентов в традиционном каталитическом реакторе и проницаемости селективной мембраны. В книге А. Зайдель-Моргенштерна [3] приведен диапазон оценок кинетической совместимости, выраженный как отношение потока реагентов или продуктов, образующихся в тради-

ционном каталитическом реакторе с объемом (V_k), к потоку тех же веществ, которые могут проходить через мембрану с поверхностью ($A_{\text{мем}}$). На момент написания упомянутой выше монографии более перспективным считался реактор с традиционным каталитическим слоем и селективной мембраной. Такой реактор может вместить большую массу катализатора, чем масса, которая может быть размещена на мембране. Для такого реактора соотношение $V_k/A_{\text{мем}}$ может варьироваться от 1 до 10. Поток реагентов, подаваемый в традиционный каталитический реактор, превышал на порядок поток, который мог практически проходить через мембрану. Увеличение на порядок величины $V_k/A_{\text{мем}}$, путем изменения поровой структуры мембраны, без потери ее эксплуатационных свойств, казалось неразрешимой задачей. Кинетическая совместимость для мембранного катализатора формально равна единице, но количество активного вещества на мембране ограничено. Производительность реактора с мембранным катализатором также будет определяться и ограничиваться проницаемостью продуктов реакции через поровую структуру мембранного катализатора. При этом, время контакта реакционной смеси с мембранным катализатором некоторыми исследователями оценивалось как недостаточное для достижения высокой конверсии. Таким образом, преимущества реактора с мембранным катализатором также долгое время не были очевидными.

В начале девяностых годов был опубликован термодинамический анализ [4] массопереноса в различных типах мембран. Из этого анализа следовало, что проницаемость мембран может быть на порядки выше, если будут созданы условия для активированного массопереноса. Такое явление может возникать, например при нарушении изотермических условий, при этом кинетические коэффициенты в этих условиях могут изменяться на порядки.

Современная теория, объясняющая преимущества мембранного катализа, предполагает, что основным механизмом воздействия мембраны на обратимую реакцию является селективный перенос (удаление) через пористую структуру мембраны одного или нескольких продуктов реакционной смеси [1–3, 5, 7]. Это положение было сформулировано академиком В.М. Грязновым и основывалось на экспериментах по проницаемости водорода через палладиевую фольгу. Однако, перенести этот принцип на другие мембраны в полной мере не удавалось. Например, Хааг с соавторами [7], использовали пористые мембраны с селективными слоями оксидов кремния и никеля в реакторе с традиционным катализатором ($\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$). Они сравнили мембранный реактор с традиционным в условиях углекислотной конверсии метана (УКМ). Результаты, полученные в обоих реакторах, срав-

нивались с результатами термодинамических расчетов. И хотя в реакторе с Ni-мембраной результаты были лучше, чем в традиционном реакторе с тем же катализатором, но они не позволяли полностью компенсировать снижение температуры. Увеличение равновесных концентраций достигалось только при значительном снижении объемного расхода смеси реагентов, поступающих на селективную мембрану. Возможно, положительный результат на Ni-мембране был обусловлен ее непосредственным участием в самой реакции в качестве катализатора, а не только ее селективными свойствами.

Однако существует и другой подход к реализации преимуществ мембранного катализа. Этот подход заключается в возможности интенсификации процессов (ИП) на мембранном катализаторе, в так называемых проточных (flow-through и forced flow-through) реакторах [8]. Установлено, что принудительный перенос реагентов (forced flow-through) через пористую структуру мембранного катализатора приводит к значительному увеличению скорости химической реакции [9–11]. Однако до недавнего времени не было ясно, какое физическое явление лежит в основе такой интенсификации процесса.

Сравнивая реакторы с мембранными и традиционными катализаторами в наших предыдущих публикациях [12], мы обнаружили, что процесс углекислотной конверсии метана в реакторе с мембранным катализатором происходит более интенсивно, чем в реакторе с традиционным катализатором. Константа скорости реакции крекинга метана на углерод и водород в реакторе с мембранным катализатором оказалась на порядок (в 20–40 раз) выше, чем в реакторе с традиционным катализатором. В этих экспериментах фиксировались температуры по обе стороны мембранного катализатора, что позволило экспериментально установить существенную разность температур от 10° до 60° в реакционном пространстве реактора (детали этих экспериментов представлены в [13, 14]). Разность температур по обеим сторонам мембранного катализатора возникает из-за теплового эффекта химической реакции. Этот факт указывает на существование градиента температур в поровых каналах мембранного катализатора. Известно [15], что в поровых каналах, диаметр которых соответствует длине свободного пробега молекул, *тангенциальный градиент температуры* индуцирует специфический массоперенос, который имеет несколько названий, – тепловое скольжение, (в зарубежной литературе – тепловая транспирация, тепловая крип и т.д.). Специфичность этого транспорта проявляется в том, что он наблюдается в пристеночном слое газа вблизи стенок порового канала, диаметр которого равен или меньше длины свободного пробега молекул газа. При этом, молекулы газа движутся

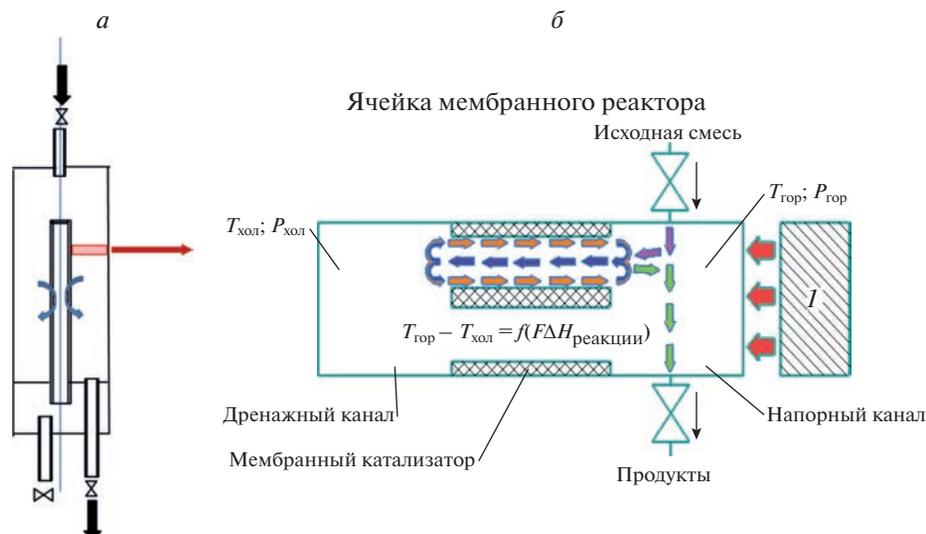


Рис. 1. Иллюстрация структуры массовых потоков в поровых каналах мембранного катализатора в установившихся условиях: (а) поперечное сечение реактора и траектория реакционной смеси в режиме “диффузионного транспорта”; (б) фрагмент поперечного сечения реактора и мембранного катализатора с предполагаемой структурой потоков реакционной смеси (внутреннее пространство МК – замкнутое пространство внутри мембранного катализатора; кольцевое пространство в реакторе – между поверхностью МК и корпусом реактора; *I* – внешний нагреватель; красные стрелки – тепловой поток от нагревателя; розовые стрелки – смесь реагентов; зеленые – продукты реакции; оранжевые – массовый поток теплового скольжения; синий – вязкий массовый поток).

из объема газа, температура и давление, в котором ниже, чем эти параметры в объеме, в который они направляются. То есть молекулы движутся в направлении обратном направлению градиента температур. Выше, на рис. 1, иллюстрируются особенности этого массопереноса, который, по нашему мнению, определяет интенсификацию каталитического (УКМ) процесса, происходящего на мембранном катализаторе.

На рис. 1а показана упрощенная принципиальная схема мембранного реактора, в режиме контактора, в котором реагенты проникают в поры катализатора за счет диффузии. (Стрелки на эскизе указывают траекторию движения реагентов в реакторе) На рис. 1б представлен фрагмент поперечного сечения реактора и стенки цилиндрического мембранного катализатора. Поровая структура стенки катализатора для простоты представлена двумя прямыми открытыми поровыми каналами, длина которых соответствует толщине стенки мембранного катализатора. Справа от корпуса реактора на этом рисунке также показан нагреватель (поз. 1). Слева от стенки цилиндрического мембранного катализатора показана часть реакционного объема внутри него. Температура и давление реакционной смеси в процессе УКМ внутри мембранного катализатора ($T_{хол}$, $P_{хол}$ – на рис. 1б слева) устанавливается ниже, чем температура в кольцевом пространстве реактора ($T_{гор}$, $P_{гор}$ – на рис. 1б справа). Разность температур по обе стороны катализатора создает в поровых каналах тангенциальный (продольный)

температурный градиент, направление которого зависит от знака теплового эффекта (экзо- или эндо-) процесса. При этом, температуры в условиях эндотермической реакции на внутренней и внешней поверхностях мембранного катализатора будут ниже, чем температуры соприкасающихся с ними газовых потоков [16].

Микропотоки на рис. 1, возникающие в поровой структуре МК, представлены с учетом современных взглядов о тепловом скольжении [15] и структурной аналогии внутренней поровой структуры мембранного катализатора и диафрагмы в компрессоре Кнудсена, который мы рассматриваем [13], как прототип устройства с аналогичным массопереносом.

В результате переноса молекул газа потоком теплового скольжения (на рис. 1б розовые стрелки) во внутреннем объеме МК устанавливается разрежение, а в кольцевом объеме реактора (со стороны корпуса реактора) – избыточное давление реакционной смеси ($P_{хол} < P_{гор}$). Из-за разности давлений в единичном поровом канале, в котором уже существует поток теплового скольжения, вдоль оси канала возникает обратный поток газа (рис. 1б): синие стрелки – вязкий массовый поток). В конце переходного периода генерации теплового скольжения устанавливаются некоторые постоянные перепады давления и температуры между объемами реакционного пространства, прилегающими к мембранному катализатору. Оба потока (тепловое скольжение и вязкостный поток) одновре-

менно сосуществуют в единичном поровом канале и образуют *циркуляционный контур*.

Формирование потоков микроциркуляции в пористых диафрагмах учитывали при моделировании теплового скольжения в работе Варго [17], в которой были сформулированы основные принципы конструирования компрессора Кнудсена. Эти принципы создания микрокомпрессора, изложенные в этой работе, были успешно подтверждены в работах [18, 19].

Массовый поток газа, движущегося вблизи стенок канала, подчиняется *законам разреженных газов* (закон Больцмана), а вязкий поток, движущийся по оси канала, подчиняется *законам сплошных сред* (закон Дарси). Благодаря высоким скоростям молекул в разреженном потоке теплового скольжения, возникает интенсивный (активированный) массоперенос молекул между частями реакционного пространства, прилегающими к мембранному катализатору. Если на мембранном катализаторе происходит химическая реакция, сопровождающаяся поглощением или выделением тепловой энергии, а поровая структура мембранного катализатора обеспечивает разреженное состояние газов в нем, то в его поровых каналах будут соблюдены условия, необходимые для возникновения активированного массопереноса. Высокая средняя скорость молекул в потоке теплового скольжения обеспечивает больший приток реагентов к внутренней поверхности мембранного катализатора, чем в традиционном катализаторе. Очевидно, что это явление следует учитывать, как при организации режимов в реакторах с мембранными катализаторами, так и при анализе кинетики гомогенных и гетерогенных реакций в них.

В последнее время углекислотная конверсия метана на традиционном катализаторе рассматривается как многоступенчатый процесс, который сопровождается кинетическими и термодинамическими ограничениями [19, 20]. Ранее уже отмечалось, что при использовании мембранного катализатора кинетические ограничения не обнаруживаются [21]. Напротив, в мембранном реакторе с мембранным катализатором наблюдается повышение его производительности.

Многие исследователи считают крекинг метана лимитирующей стадией процесса УКМ, но по-прежнему остается неизвестным, как изменяются константы скорости других параллельно-последовательных реакций этого процесса. Также остается неясным, как именно активированный массоперенос может изменить ход промежуточных стадий сложной химической реакции. Разумное объяснение можно получить, только проанализировав скорость реакций на всех стадиях процесса УКМ. Эта задача может быть решена только пу-

тем применения кинетического анализа к полученным экспериментальным результатам.

Целью данной статьи является создание математического описания кинетической схемы углекислотной конверсии метана для реакторов с традиционным и мембранным катализаторами, определение констант скоростей всех промежуточных стадий и кинетический анализ причин интенсификации этого процесса на мембранном катализаторе.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Экспериментальные результаты, которые ранее были опубликованы в [13, 14], были использованы в этой работе для создания и проверки математического описания кинетической схемы углекислотной конверсии метана. Также были подробно представлены методы, относящиеся к кинетическому эксперименту в традиционных и мембранных реакторах.

2.1. Общая характеристика мембранных и традиционных катализаторов

Мембранный катализатор $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ готовили в два этапа: первый, слой предшественника — диоксида молибдена формировали на пористой подложке путем химического осаждения из паровой фазы (CVD), который затем превращали в карбид молибдена. В качестве подложки использовались трубчатые микрофильтрационные мембраны из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ длиной 20 см, наружным диаметром 10 мм и толщиной стенки около 1 мм. Слой наносили на внешнюю сторону микрофильтрационной мембраны. Осаждение оксида молибдена проводили в CVD-реакторе с “холодными” стенками при атмосферном давлении. В качестве исходных летучих молибденовых соединений использовался гексакарбонил $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (химически чистый). CVD — осаждение проводили в инертной атмосфере (азот “особо чистый”) при 250°C. Процесс температурно-программируемого карбидирования (ТПК) заключается в обработке осажденного диоксида молибдена карбидирующей смесью при определенных температурных условиях. В качестве карбидирующей смеси использовалась смесь $\text{CH}_4 : \text{H}_2$ (20 : 80 по объему), которая подавалась в реактор со скоростью потока 50 см^3 (н. у.)/мин. Процедура получения мембранного катализатора подробно описана в [22]. Мембранный катализатор имел следующие характеристики: фазовый состав ($\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, $\eta\text{-MoC}$), основные пористые характеристики ($S_{\text{уд}} = 0.8 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} = 0.053 \text{ см}^3/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 4 \text{ нм}$, геометрия пор — щелевые).

Порошковый катализатор Mo_2C ($S_{\text{уд}} = 3.2 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} = 0.010 \text{ см}^3/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 4 \text{ нм}$, геометрия пор — щелевые) был получен путем температурного разло-

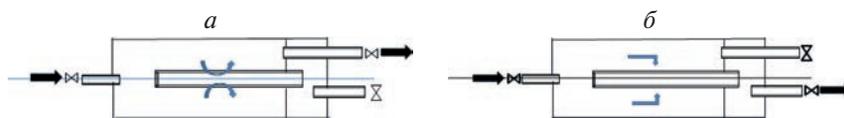


Рис. 2. Транспорт смеси реагентов к внешней поверхности мембранного катализатора: (а) “диффузионный” транспорт; (б) “принудительный” транспорт.

жения ксерогелей молибденовых синей в инертной атмосфере при 900°C [23]. Золь–гель-метод позволяет варьировать фазовый состав катализатора в широком диапазоне, включая возможность получения образцов с тем же фазовым составом ($\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, $\eta\text{-MoC}$), что и метод CVD, упомянутый выше. Применимость этих способов для получения идентичных образцов использовалась ранее в [24].

Основная идея, которая была использована в этой работе, заключалась в том, что слой катализатора на каталитически инертной мембране можно рассматривать, как массивный слой катализатора, идентичный по свойствам традиционному порошкообразному катализатору. Традиционный (порошкообразный) катализатор относится к массивному типу. Идентичность фазового и химического составов мембранных и традиционных катализаторов позволяет исключить при анализе влияние этих характеристик на каталитическую активность образцов. Определяющими, в таком случае, станут особенности массопереноса в поровых каналах.

2.2. *Кинетический эксперимент* проводили в разных реакторах в одинаковом температурном диапазоне ($820\text{--}900^{\circ}\text{C}$), при одинаковом соотношении смеси реагентов ($\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$) и при одинаковых объемных расходах смеси реагентов на входе в реакторы ($40\text{--}320\text{ см}^3/\text{мин}$).

Из двух вариантов режима контактора в мембранном реакторе (рис. 2), которые экспериментально исследовались в работе [14], для математического моделирования, были выбраны данные для режима “диффузионного” транспорта реагентов к внешней поверхности мембранного катализатора (рис. 2а). В отличие от режима принудительного переноса (рис. 2б), смесь реагента проходила только над наружной поверхностью мембранного катализатора. Избыточное давление реакционной смеси на входе в реактор с мембранным катализатором соответствовало гидравлическому сопротивлению кольцевого пространства и было близким к атмосферному. В этом режиме реагенты достигали внутренней поверхности каталитического слоя мембранного катализатора только за счет теплового скольжения. Во время кинетического эксперимента в реакторе с мембранным катализатором температуру регистрировали в обеих частях реактора (во внутрен-

нем пространстве мембранного катализатора и в кольцевом пространстве реактора). Наличие разности температур указывало на возникновение теплового скольжения в порах мембранного катализатора.

Все компоненты реакционной смеси регистрировались с помощью хроматографа, за исключением водяного пара, который определялся расчетным способом из материального баланса реакции углекислотной конверсии метана. Поскольку образование продуктов реакции УКМ сопровождается увеличением объема реакционной смеси, при составлении материального баланса процесса учитывали это “разбавление”. В предварительных экспериментах было подтверждено, что при эквимолярном соотношении реагентов ($\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$) углерод не накапливается на поверхности мембранного катализатора.

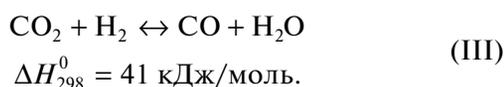
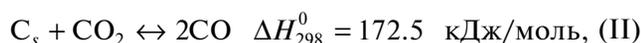
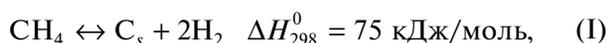
2.3. *Математическое описание* углекислотной конверсии метана была основано на предположении, что данный процесс представляет собой последовательность промежуточных и обратимых реакций (см. уравнения реакций (I)–(IV) ниже). Этой последовательности соответствовала система дифференциальных уравнений, выражающих скорость расходования или образования каждого компонента реакционной среды, которую решали методом конечных разностей. Используя математическое описание, были установлены константы скоростей прямых и обратных реакций для уравнения каждой стадии процесса УКМ. При этом предполагая, что все реакции обратимы и соответствуют первому порядку.

Для обоих катализаторов использовалась одна и та же система дифференциальных уравнений, основанная на предположении, что химические превращения определяются составом катализатора. Концентрации компонентов, обнаруженных на каждом этапе расчетов, проверялись с помощью элементного баланса атомов углерода, кислорода и водорода на входе и выходе из реактора. Наименьшая сходимость расчетных и экспериментальных результатов наблюдалась для концентрации водяного пара в традиционном реакторе. Во всех остальных случаях результаты расчетов концентраций компонентов удовлетворительно совпадали с экспериментом.

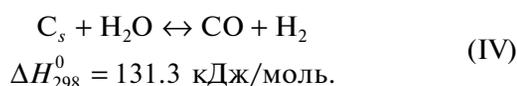
3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Углекислотная конверсия метана в большей степени, чем паровая конверсия, является удобным объектом для кинетических исследований. И пока, несмотря на ее экологическую и экономическую привлекательность она не получила практической реализации. Большинство компонентов реакционной смеси представляют собой простые газы и легко регистрируются современными хроматографами. Вместе с тем, она, как любая другая конверсия, сопровождается термодинамическими и кинетическими ограничениями. Способность мембранных катализаторов “преодолевать” кинетические ограничения давно отмечена некоторыми исследователями. Однако причины такой способности мембранных катализаторов были неясны из-за отсутствия систематических кинетических исследований мембранных катализаторов.

В [25] была представлена кинетическая схема, в которой авторы рассматривают УКМ, как сумму уравнений промежуточных параллельно-последовательных реакций:



Эта схема была признана в различных публикациях [26, 27]. Углекислотная конверсия метана часто рассматривается как одновременное образование углеродных отложений на поверхности катализатора в реакции (I) и их последующая газификация в реакции (II). Обратная реакция сдвига водяного газа (III) при высоких температурах считается гомогенной и может протекать в газовой фазе по некаталитическому механизму. В кинетической схеме, представленной выше, реакция газификации углеродных отложений является вторичной по отношению к крекингу метана. Обратная реакция сдвига водяного газа (реакция (III)) является источником водяного пара, который может взаимодействовать с углеродными отложениями. Для традиционных катализаторов реакция (II) – газификация углекислым газом – считается наиболее вероятной, по сравнению с паровой газификацией (IV).



В принципе, реакции (II) и (IV) при определенных условиях могут конкурировать друг с другом в процессе газификации углеродных отложений водяным паром в кинетическую схему УКМ, мы исходили из особенностей массопереноса в поровой структуре мембранного катализатора, которые мы представили на рис. 1 во Введении. В частности, в стационарных условиях процесса УКМ в поровых каналах активного слоя мембранного катализатора все эндотермические гетерогенные реакции (I, II, IV) будут локализованы в потоке теплового скольжения (т.е. они будут происходить в условиях разрежения). Как уже показано выше, именно поток теплового скольжения находится непосредственно в контакте со стенками каналов поровой структуры в мембранном катализаторе. При этом, возникающая в условиях УКМ циркуляция реакционной смеси газов создает благоприятные условия для взаимодействия водяных паров с образующимися в этом процессе углеродными отложениями на внутренней поверхности мембранного катализатора.

Обратная реакция сдвига водяного газа (реакция (III)) является некаталитической и гомогенной, и может происходить самопроизвольно только в условиях сплошности (или континуальности). В основном, эта реакция в реакторе будет локализована в его кольцевом пространстве и во внутреннем объеме мембранного катализатора (рис. 1). Разреженное состояние реакционной смеси в мембранном реакторе, будет локализовано только в тех каналах поровой структуры мембранного катализатора, которые соответствуют условиям диффузии Кнудсена.

Основной особенностью массопереноса в мембранном катализаторе является структурирование потоков в поровых каналах с образованием циркуляционных контуров, в которых массовые потоки (теплового скольжения и вязкостный) оказываются энергетически сопряженными и регулируются законами разреженного и вязкостного состояния газов, соответственно. Особенность заключается также в том, что в реакторе с мембранным катализатором реакционная смесь, циркулирующая в реакционном объеме, будет последовательно менять свое состояние, переходя из разреженного состояния в состояние неразрывности. При этом, устанавливается определенная последовательность промежуточных стадий процесса УКМ. То есть взаимодействие водорода и CO_2 будет преимущественно происходить вне поровой структуры мембранного катализатора. В определенном смысле можно говорить о различной локализации гетерогенных и гомогенных реакций в реакторе с мембранным катализатором в процессе УКМ.

Для гетерогенных реакций, происходящих в потоке теплового скольжения, следует учитывать особенность, характерную для диффузии Кнудсена. А именно то, что все молекулы в этом потоке будут перераспределяться в соответствии со скоростями обратно пропорциональными их молярным массам. Это означает, что все молекулы будут сталкиваться с каталитической поверхностью с разной частотой и вероятностью при полном отсутствии межмолекулярных взаимодействий между ними в этом потоке. Как было термодинамически обосновано в работах [26, 27], крекинг (диссоциация) метана будет иметь наибольшую вероятность осуществления из всех термодинамически возможных промежуточных реакций УКМ. Поэтому мы можем рассматривать реакцию (I) как определяющую начало процесса. Молекулярный водород, образующийся на каталитической поверхности порового канала в реакции (I), будет транспортироваться в поровых каналах потоком теплового скольжения в кольцевую часть реакционного объема реактора, где он будет реагировать с диоксидом углерода. В этом случае концентрация CO_2 в кольцевом объеме уменьшится, и в реакционной смеси появится водяной пар. Реакционная смесь, образующаяся в кольцевом объеме, будет транспортироваться вязкостным потоком к внутреннему объему трубчатого мембранного катализатора. Из этого объема реакционная смесь возвращается в каналы поровой структуры и в потоке теплового скольжения ее компоненты перераспределяются по скоростям в соответствии с молекулярными массами. А именно, из-за разреженного состояния газов в потоке теплового скольжения вероятность реакции паровой газификации будет повышена. Очевидно, что при высокой конверсии метана реакционная смесь будет содержать большое количество водорода, который останется в реакционной смеси даже после реакции с CO_2 . Также можно предположить, что водород, который чаще других молекул сталкивается с каталитической поверхностью, является “доставщиком” тепловой энергии для компенсации эндотермического эффекта.

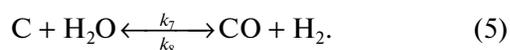
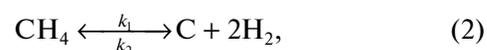
Из представленной выше схемы промежуточных стадий УКМ следует, что в начальный момент на поверхности катализатора происходит диссоциативная адсорбция CH_4 и CO_2 . Оба газа, возможно, конкурируют за одни и те же активные центры на поверхности катализатора. В этом случае метан с большей вероятностью выиграет в конкурентной борьбе, так как диффузия Кнудсена должна преобладать в мезопорах. Метан, который имеет более низкую молярную массу, будет двигаться через поры с более высокой средней скоростью, чем углекислый газ. В этих условиях реакция (I) будет предпочтительной, что было

подтверждено результатами, полученными авторами работы [26]. Это подтверждают и термодинамические расчеты [27], результаты которых свидетельствуют о том, что при температурах выше 640°C в этих условиях предпочтительным становится крекинг метана на углерод и водород.

В дополнение к промежуточным реакциям, представленным выше, отметим, что некоторые исследователи УКМ включают образование углерода в реакции Будуара, для которой обратной реакцией является реакция газификации углекислого газа углеродных отложений (II). Термодинамические расчеты показывают, что реакция Будуара ограничена максимальной температурой. Выше 700°C ее осуществление является маловероятным. Поэтому реакция (I), как первая стадия процесса УКМ, рассматриваются авторами другой работы [24]. Температура, при которой начинается диссоциация метана, зависит от соотношения $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$. Чем выше это соотношение, тем выше температура, при которой начинается образование углеродных отложений на катализаторе.

Из приведенного выше обоснования следует, что водяной пар будет присутствовать в продуктах реакции вместе с водородом и оксидом углерода. Кроме того, возможно, что при увеличении количества CO_2 , участвующего в двух реакциях (реакция газификации диоксида углерода (II) и (III)). Таким образом, можно предположить, что водяной пар может также, при определенных условиях взаимодействовать с углеродными отложениями по реакции паровой газификации углеродных отложений (IV).

Таким образом, учитывая вышеуказанные допущения для математического описания УКМ (реакция (1)), была принята следующая кинетическая схема промежуточных реакций (2)–(5):



В расчетах с использованием этой модели порядок для метана и углекислого газа при вычислении констант был принят равным единице. Таким образом, математическое описание кинетической схемы углекислотной конверсии метана для традиционного и мембранного катализаторов

включало следующие дифференциальные уравнения:

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{d\tau} = -k_1[\text{CH}_4] + k_2[\text{C}][\text{H}_2], \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{d\tau} = -k_5[\text{CO}_2][\text{H}_2] - k_3[\text{C}][\text{CO}_2] + k_6[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}] + 2k_4[\text{CO}], \quad (7)$$

$$\frac{d[\text{CO}]}{d\tau} = k_5[\text{CO}_2][\text{H}_2] + 2k_3[\text{C}][\text{CO}_2] + k_7[\text{C}][\text{H}_2\text{O}] - k_6[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}] - 2k_4[\text{CO}] - k_8[\text{CO}][\text{H}_2], \quad (8)$$

$$\frac{d[\text{H}_2]}{d\tau} = 2k_1[\text{CH}_4] - k_3[\text{CO}_2][\text{H}_2] + k_7[\text{C}][\text{H}_2\text{O}] - 2k_2[\text{C}][\text{H}_2] - k_6[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}] - k_8[\text{CO}][\text{H}_2], \quad (9)$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{d\tau} = k_5[\text{CO}_2][\text{H}_2] - k_7[\text{C}][\text{H}_2\text{O}] - k_6[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}] - k_8[\text{CO}][\text{H}_2], \quad (10)$$

$$\frac{d[\text{C}]}{d\tau} = k_1[\text{CH}_4] - k_3[\text{C}][\text{CO}_2] - k_7[\text{C}][\text{H}_2\text{O}] - k_2[\text{C}][\text{H}_2] + 2k_4[\text{CO}] + k_8[\text{CO}][\text{H}_2]. \quad (11)$$

Значения констант ($k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_7$ и k_8) определялись методом Ньютона–Котса. Он основан на аппроксимации интегральной кривой кусочно-линейной функцией, которая достаточно точно описывает экспериментальные зависимости. Константы скоростей определялись численным методом.

3.1. Кинетический эксперимент на традиционном катализаторе

В подавляющем большинстве кинетических исследований авторы ограничиваются определением константы скорости реакции для лимитирующей (самой медленной) стадии. Определение констант скорости реакции на промежуточных стадиях позволит подтвердить или опровергнуть правильность принятых предположений в кинетической схеме процесса. Температурный диапазон (850–900°C) был выбран нами для сравнения в одинаковых условиях УКМ традиционных и мембранных катализаторов, имеющих одинаковый химический и фазовый состав активного компонента. При этом для обоих катализаторов мольные соотношения реагентов на входе в реактор оставались одинаковыми. Предполагалось, что одинаковые химические и фазовые составы обоих катализаторов и одинаковые условия осуществления углекислотной конверсии позволят выявить роль массопереноса в этих катализаторах.

Как видно на рис. 3, при повышении температуры концентрация монооксида углерода увеличивается наиболее быстрыми темпами. Если оценивать значения концентраций продуктов, то вторым по темпам возрастания является водяной пар. Помимо монооксида и водяного пара, реакционная смесь содержит реагенты (CH_4 и CO_2). Водород и углерод при всех температурах присутствуют в низких концентрациях.

Состав получающихся продуктов меняется в зависимости от температуры процесса только количественно. Качественного изменения состава смеси продуктов реакции на традиционном катализаторе в исследуемом диапазоне температур не происходит. В ней, помимо начальных реагентов в значительных концентрациях содержатся CO , H_2O и в незначительных количествах водород. Фактически, традиционный катализатор в данных условиях производит “водяной газ”, который содержит также непрореагировавшие реагенты – CH_4 и CO_2 .

Как видно из табл. 1, константы скорости обратных реакций (I)–(IV) на каждой промежуточной стадии больше в абсолютных значениях, чем константы скорости прямых реакций.

Это означает, что на традиционном катализаторе равновесие в процессе УКМ смещено в сторону образования исходных веществ для каждой промежуточной стадии. Константа скорости прямой реакции (IV) равна нулю во всем температурном диапазоне. Вместо прямой реакции газификации углеродных отложений водяным паром происходит образование отложений углерода и образование водяного пара. В реакциях (II) и (IV) преобладает накопление углеродных отложений, которые могут расходоваться только в обратной реакции (I). Обратная реакция сдвига водяного газа (III), как упоминалось выше, действительно происходит вблизи равновесия, но константа скорости обратной реакции также выше константы скорости прямой реакции (крекинга метана) по абсолютной величине. Следовательно, в этой реакции равновесие также смещается в сторону образования исходных веществ этой стадии. То есть в ней образуется диоксид углерода и водород. Для реакций (I) и (II) константы прямой скорости увеличиваются с температурой, но абсолютное значение константы скорости обратной реакции (I) на порядок выше константы прямой скорости. В исследуемом температурном диапазоне на традиционном катализаторе все константы обратных скоростей уменьшаются с повышением температуры, но остаются выше констант скорости прямых реакций на всех стадиях процесса УКМ.

Очевидно, что на традиционном катализаторе реакция газификации отложений углерода с водяным паром не вносит существенного вклада в

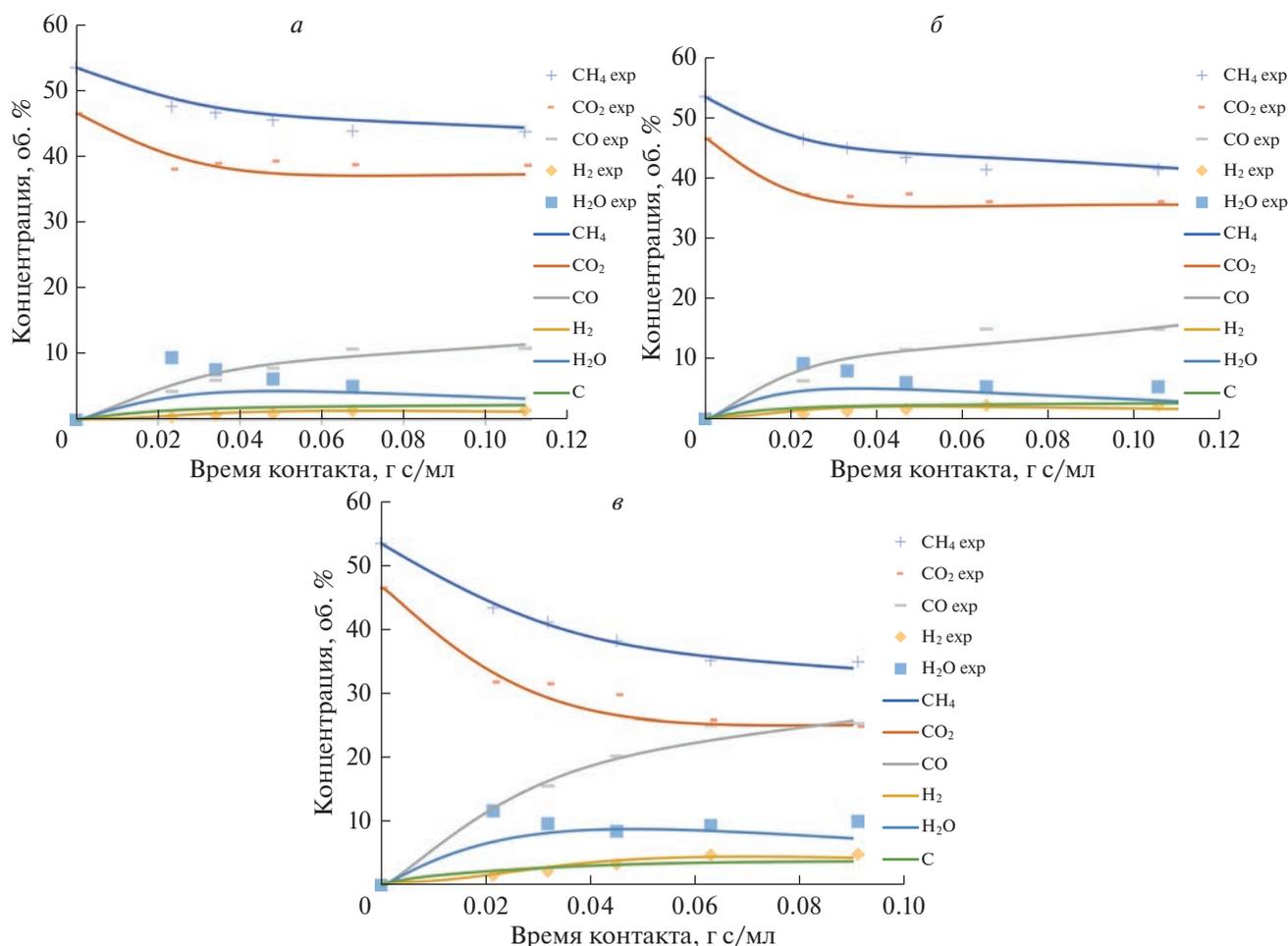


Рис. 3. Сопоставление расчета концентраций и времени контакта в модели и УКМ с экспериментальными результатами на традиционном катализаторе при: (а) 850, (б) 870 и (в) 900°С.

процесс и может не включаться в кинетическую схему. В целом представленные выше результаты не противоречат выводам из термодинамических расчетов, сделанных в работе [27], о том, что наи-

более благоприятными температурами для полного превращения метана и углекислого газа в углекислотной конверсии являются температуры выше 1000°С.

Таблица 1. Значения констант скорости для прямых и обратных реакций для системы уравнений (I)–(IV) на традиционном катализаторе

Реакция	Константы скорости [см ³ (ст. усл.)/(г с)]	Температура, °С		
		850	870	900
CH ₄ ↔ C _s + 2H ₂	K ₁ →	2	3.5	4.5
	K ₂ ←	30	30	8
C _s + CO ₂ ↔ 2CO	K ₃ →	1.5	2.5	3
	K ₄ ←	5	6	5
CO ₂ + H ₂ ↔ CO + H ₂ O	K ₅ →	30	25	25
	K ₆ ←	40	35	15
C _s + H ₂ O ↔ CO + H ₂	K ₇ →	0.0	0.0	0.0
	K ₈ ←	3	4	1

* Примечание. Константы скоростей в табл. 1 и 2 были получены при использовании системы дифференциальных уравнений (6)–(11).

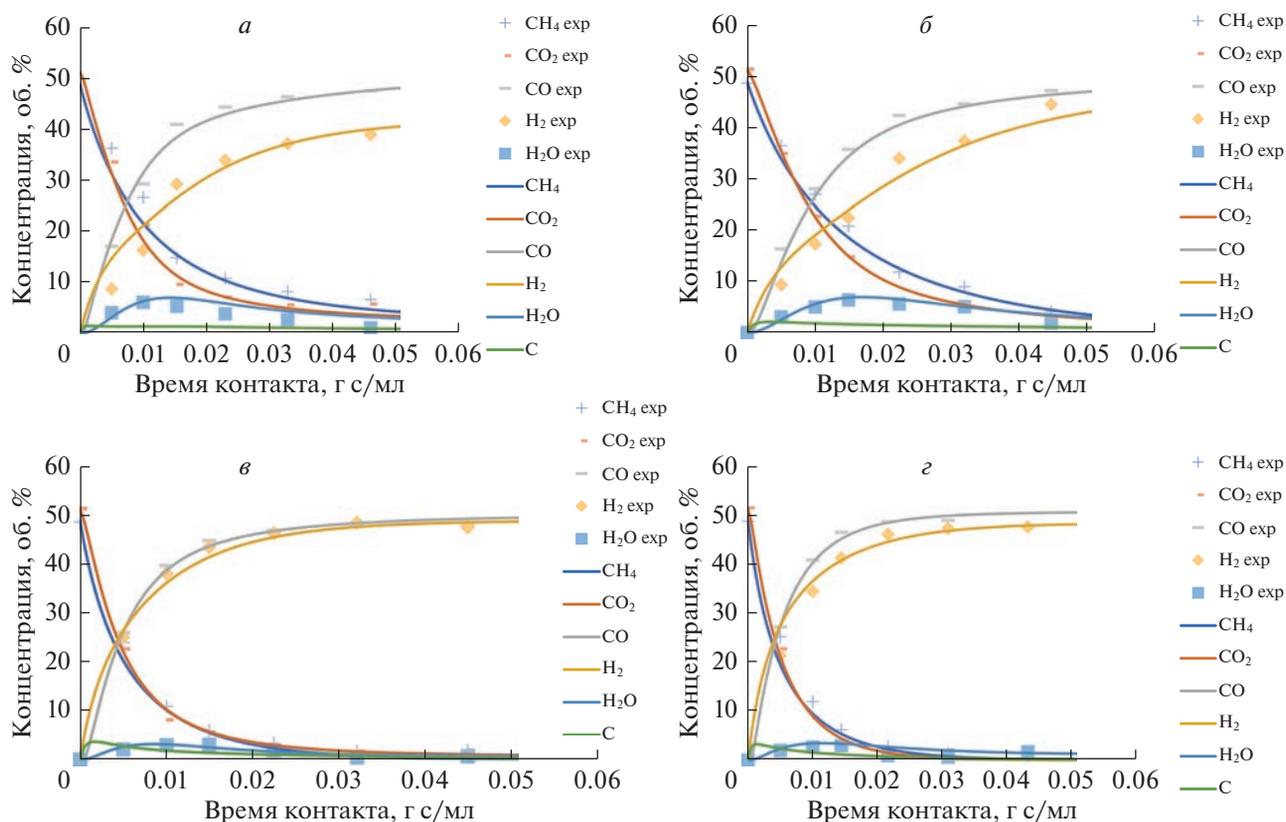
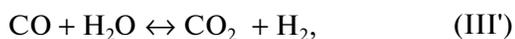
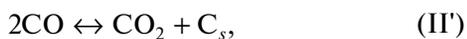


Рис. 4. Сравнение результатов расчета концентраций от времени контакта в процессе УКМ по модели с экспериментальными результатами на мембранном катализаторе при: (а) 820, (б) 850, (в) 870 и (г) 890°C.

Таким образом, из приведенного выше анализа следует, что на традиционном катализаторе в условиях нашего эксперимента образуется смесь продуктов, которая не является синтез-газом и больше соответствует названию “водяной газ”. Если исходить из того, что константы скорости реакции, показанные в табл. 1, соответствуют стационарному процессу, то кинетическая схема уравнений на традиционном катализаторе исследованном температурном интервале может быть представлена в следующем виде:



Примечание. Прямые реакции на всех стадиях обозначены римской цифрой в скобках – (). Для обратных реакций использованы скобки со штрихом – (').

В условиях данного эксперимента на традиционном катализаторе основным продуктом является водяной газ. Помимо водяного газа, при взаимодействии образуется небольшое количество отложений углерода и водород. Образование по-

следнего представлено уравнением (III)', прямой реакции которого соответствует одна из наиболее значимых констант скорости реакции. А газификация углеродных отложений происходит в обратной реакции крекинга метана.

3.2. Кинетическая модель УКМ в мембранном катализаторе

На рис. 4 показано изменение концентраций реагентов (CH₄, CO₂), целевых продуктов (CO, H₂) и промежуточных продуктов (H₂O, C) от времени контакта, в процессе УКМ на мембранном катализаторе.

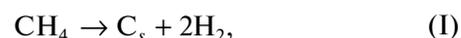
Отметим, что в эксперименте на мембранном катализаторе состав продуктов полностью соответствует термину “синтез-газ”. Водяной пар в продуктах реакции присутствует в относительно низких концентрациях. Сравнение результатов на мембранном катализаторе с результатами традиционного катализатора показывает, что в мембранном реакторе процесс УКМ протекает гораздо интенсивнее. Реагенты почти полностью расходуются во всем температурном диапазоне и исследованных временах контакта. Селективность процесса для целевых продуктов возросла,

Таблица 2. Значения констант расхода для прямых и обратных реакций для системы уравнений (I)–(IV) на мембранном катализаторе

Реакция	Константа скорости, [см ³ (ст. усл)/(г с)]	Температура, °С			
		820	850	870	890
CH ₄ ↔ C _s + 2H ₂	K ₁ →	50	40	105	110
	K ₂ ←	2	0	0	0
C _s + CO ₂ ↔ 2CO	K ₃ →	30	15	15	15
	K ₄ ←	1	0.0	0.0	0
CO ₂ + H ₂ ↔ CO + H ₂ O	K ₅ →	2	1.8	1.5	1.2
	K ₆ ←	2	1.5	2	0
C _s + H ₂ O ↔ CO + H ₂	K ₇ →	5	15	60	60
	K ₈ ←	0	0	0	0

а концентрация водяного пара осталась на низком уровне. Экспериментальные и расчетные данные хорошо коррелируют друг с другом. Хорошо видно, что при повышении температуры с 820 до 870°С, как экспериментальные значения концентраций целевых продуктов (СО и водорода), так и значения, полученные расчетным методом, приближаются к полному совпадению. При температуре 890°С концентрация монооксида снова начинает превышать концентрацию водорода. И если при температуре 820°С концентрация водяного пара почти достигает 10% по объему, то при 870°С их концентрация снижается почти на порядок. Если сравнить результаты, полученные в данном температурном диапазоне на традиционных и мембранных катализаторах, то можно сделать вывод, что на мембранном катализаторе отчетливо видны все тенденции, не противоречащие термодинамическим расчетам Никоо [27]. Результаты расчета, полученные с использованием математического описания кинетической схемы, хорошо подтверждают допущения, сделанные нами при построении кинетической схемы. При всех температурах графики зависимостей показывают, что на начальных участках кинетических кривых концентрации метана ниже концентрации СО₂, а образование водорода превышает образование монооксида. То есть, крекинг метана на начальном участке времен контакта опережает конверсию диоксида углерода. Однако, по мере увеличения времени контакта эти зависимости меняют свое положение на противоположное. В диапазоне температур от 820 до 870°С эти зависимости, практически, совпадают в исследованном диапазоне времен контакта. Этот подтверждает предположение о перераспределении массовых скоростей молекул всех компонентов обратно пропорционально молярным массам. Напомним еще раз, что на мембранном катализаторе в потоке теплового скольжения (т.е.

в условиях разрежения) осуществляются все гетерогенные реакции углекислотной конверсии метана. Представленному выше эксперименту соответствует следующая кинетическая схема:



Синтез-газ образуется во всем температурном диапазоне и при всех временах контакта. Водяной пар образуется, но в низких концентрациях. Это также подтверждает более раннее предположение о том, что интенсификация УКМ связана с интенсификацией массопереноса (активированный массоперенос), который индуцируется тепловым скольжением.

Результаты, представленные в табл. 2, демонстрируют довольно неожиданный факт: Все реакции, представленные в кинетической схеме процесса на мембранном катализаторе, за исключением обратной реакции сдвига водяного газа – необратимы. По абсолютным значениям константы скорости для всех реакций на мембранном катализаторе, примерно, на порядок выше, чем на традиционном катализаторе. Можно сделать вывод, что для каждой реакции на мембранном катализаторе возникают более благоприятные условия, чем на традиционном образце. При этом предполагаемая конкуренция реакций газификации углеродных отложений представлена в таблице очень четко и ясно. Константа скорости газификации углекислым газом (II) уменьшается с повышением температуры УКМ-процесса, а константа скорости газификации водяным паром (IV) увеличивается.

И если при температуре 850°С константы скорости обеих реакций становятся равными, то при

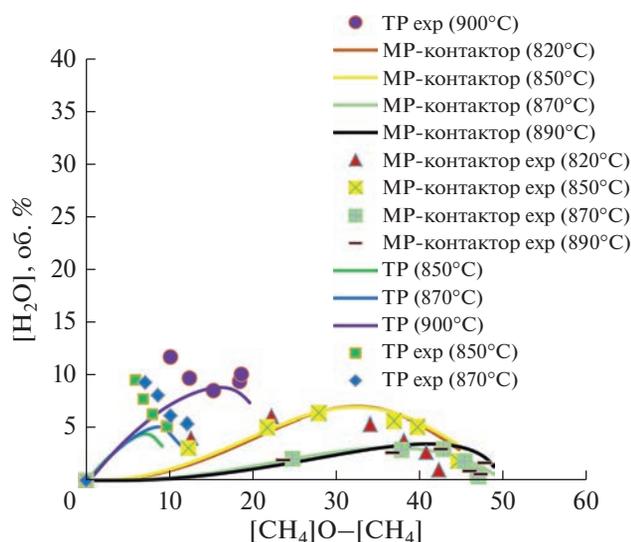


Рис. 5. Зависимость концентрации водяного пара реакционной смеси от количества прореагировавшего метана на традиционных (850–900°C) и мембранных (820–890°C) катализаторах при объемных потоках (20–340 см³ (при ст. усл.)/мин и 70–340 см³ (при ст. усл.)/мин соответственно).

870–890°C константа скорости газификации водяным паром становится в несколько раз выше константы скорости реакции (II). Значения констант скорости прямой и обратной реакции сдвига водяного газа (III) были самыми низкими по сравнению со значениями всех констант промежуточных стадий. И этот факт свидетельствует о снижении вклада реакции (III) и увеличении вклада реакций газификации углеродных отложений (реакции (II) и (IV)) в процессе УКМ на мембранном катализаторе в отличие от традиционного катализатора.

Образование водяного пара на традиционных и мембранных катализаторах. Образование водяного пара и его последующее расходование является ключевым фактором, так как в этих процессах формируется конечный состав продуктов. Образование водяного пара наблюдалось на обоих катализаторах (традиционном и мембранном), но при прочих равных условиях в реакторах, как показано выше, в исследуемом температурном диапазоне образовывались два разных газовых продукта. На традиционном катализаторе образовывался водяной газ (CO и H₂O), а на мембране — синтез-газ (CO и H₂). На рис. 5 показана зависимость изменений концентрации водяного пара от количества реагирующего метана для традиционных и мембранных катализаторов.

Эта форма представления экспериментальных результатов может быть интерпретирована, как математическое выражение некоторой функции, характеризующей химическую закономерность,

которая связывает потребление одного из реагентов и образование одного из продуктов.

Поскольку составы катализаторов и условия в обоих реакторах были одинаковыми, можно было бы ожидать совпадения или сходства этих зависимостей. Отсутствие совпадений (зависимости расположены в разных частях графика) — очевидно. Сходство наблюдается только в том, что эти зависимости представлены кривыми с экстремумами.

Математическое описание кинетической схемы для традиционного катализатора не вполне удовлетворительно описывает экспериментальные зависимости изменения концентраций реагентов от времени контакта, представленного на рис. 5, в отличие от результатов на мембранном катализаторе. Видно, что величины значений концентраций на кривых для каждого из катализаторов расположены на графике близко друг к другу, но охватывают разные интервалы по оси абсциссы. Для мембранного катализатора экспериментальные концентрации водяного пара регистрировались, как на восходящей, так и на нисходящей частях кривых во всем диапазоне изученных значений реагирующего метана. Для традиционного катализатора экспериментальные концентрации водяного пара регистрировались только на нисходящей части этой зависимости и в диапазоне малых значений прореагировавшего метана. На рис. 5 показано, что положение каждой серии измерений экспериментальных значений определяется температурой процесса. Положение экспериментальных концентраций водяного пара для традиционного катализатора смещено в область более высоких значений реагирующего метана с повышением температуры, приближаясь к значениям для мембранного катализатора. Кроме того, этот эксперимент проводился в неблагоприятных для традиционного катализатора условиях получения синтез-газа. Как показано выше, взаимодействие метана и углекислого газа на традиционном катализаторе происходило в условиях накопления (осаждения) углерода. На мембранном катализаторе осаждение углерода в этих условиях не происходило, и концентрация водяного пара регистрировалась с меньшей погрешностью. Наконец, зависимость концентрации водяного пара на традиционном катализаторе не изменяет основного вывода из наших предыдущих публикаций о том, что интенсивность химических превращений на мембранном катализаторе на порядок выше, чем на традиционном катализаторе. Однако использование математического описания кинетической схемы УКМ при анализе результатов на традиционном катализаторе позволило оценить результаты с другой позиции.

На традиционном катализаторе все реакции, включенные в кинетическую схему, обратимы.

На мембранном катализаторе эти же реакции не-обратимы. При этом, если на мембранном катализаторе реакции (II и IV) представлены только константами скорости прямых реакций, то на традиционном катализаторе для тех же реакций константы обратной скорости превышают значения для константы прямой скорости. На мембранном катализаторе вода образуется в реакции (III), но на традиционном катализаторе она образуется в реакции гидрирования монооксида (IV), которая представляет собой обратную реакцию газификации водяным паром. Водяной пар расходуется на мембранном катализаторе в реакции газификации углеродных отложений с образованием синтез-газа, а на традиционном – в прямой реакции водяного газа с образованием углекислого газа и водорода.

Таким образом, приведенный выше результат можно рассматривать как свидетельство того, что причиной интенсификации УКМ на мембранном катализаторе действительно является теплового скольжения, которое не только усиливает массоперенос, но и может изменять кинетическую схему процесса.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Объективную оценку интенсификации можно получить, сравнив константы только одной основной стадии процесса (или лимитирующей стадии), определяющей его скорость в целом [28]. Такая оценка интенсификации, однако, не позволяет оценить вклад промежуточных стадий процесса. В случае сложной реакции, такой как углекислотная конверсия метана, объяснить механизм интенсификации процесса в целом, используя только константу скорости крекинга метана, невозможно.

При анализе результатов в традиционных и мембранных реакторах следует учитывать, что экспериментальные результаты обычно получают в стационарных условиях, когда все параметры пришли в равновесное состояние. Более того, все значения концентраций в кинетических экспериментах фиксируют уже после окончания переходного периода условий процесса УКМ. Отметим, что сравнение традиционных и мембранных катализаторов проводилось на образцах с активным компонентом катализатора, имеющим одинаковый химический и фазовый состав. Предполагалось, что механизм реакций останется неизменным на обоих катализаторах. Мы также предполагали, что процесс УКМ начинается со стадии адсорбции CH_4 и CO_2 , а крекинг метана (реакция (I)) является термодинамически наиболее вероятной начальной реакцией, с которой начинаются химические превращения на обоих катализаторах. Предполагалось, что на всех промежуточных стадиях процесса УКМ все промежуточные реакции

будут обратимыми. Исходя из этих предположений, можно было бы считать, что константы скорости реакций в процессе УКМ на обычных и мембранных катализаторах будут определяться только массопереносом реагентов из газовой фазы на каталитическую поверхность.

Как показано выше, в диапазоне температур 850–900°C на традиционном катализаторе все промежуточные реакции УКМ действительно были обратимыми. Это означает, что на переходной стадии (при изменяющихся условиях) процесса УКМ и в стационарных условиях (при постоянных условиях) уравнения кинетической схемы этого процесса могут отличаться в зависимости от соотношения констант скорости прямой и обратной реакций. Как оказалось, основными продуктами, которые образуются на традиционном катализаторе, являются монооксид углерода и водяной пар, а вместо синтез-газа образуется, так называемый, “водяной газ”.

Наибольшие значения констант скорости на традиционном катализаторе наблюдаются для обратного крекинга метана (реакция (I)) и обратной реакции сдвига водяного газа, которые были сопоставимы по величине при всех температурах. Константы скоростей реакций газификации (II) и (IV), примерно на порядок ниже, чем у константы скорости обратного крекинга метана (I), но того же порядка, что и константа скорости реакции прямого крекинга. Для газификации углеродных отложений углекислым газом равновесие сместилось в сторону обратной реакции (к накоплению углеродных отложений). А для газификации водяным паром (IV) прямой реакции не было вообще. Вопреки ожиданиям, на традиционных катализаторах углеродные отложения накапливались в реакциях (II) и (IV) в исследуемых стационарных условиях.

В реакторе с мембранным катализатором все промежуточные гетерогенные реакции в процессе УКМ происходят только в прямых реакциях образования целевых и промежуточных продуктов. Только одна реакция (III) осталась обратимой. Значения прямой и обратной констант скорости этой реакции на мембранном катализаторе оказались на порядок меньше, чем на традиционном катализаторе. В реакторе с мембранным катализатором реакция (III) также оставалась гомогенной и происходила в объеме газовой фазы в реакционном пространстве без участия катализатора. Константы скорости прямой и обратной реакции (III) также оставались близкими друг к другу. То есть, эта реакция на мембранном катализаторе также происходила вблизи термодинамического равновесия. В отличие от процесса УКМ на традиционном катализаторе, основным продуктом этого процесса на мембранном катализаторе был синтез-газ. На мембранном катали-

заторе процесс углекислотной конверсии протекает более полно и с минимальным содержанием примесей в продуктах реакции. К аналогичному выводу пришли авторы работы [29], сравнивая селективное окисление пропана в акролеин в реакторах с мембранными и традиционными катализаторами. Во время окисления в мембранном реакторе побочные продукты присутствовали в следовых концентрациях.

Основной причиной образования различных продуктов на традиционных и мембранных катализаторах является различие процессов массопереноса в этих катализаторах. Наиболее благоприятные условия возникают на мембранном катализаторе, благодаря активированному массопереносу в поровой структуре мембранного катализатора вследствие теплового эффекта реакции и индуцирования в поровых каналах явления теплового скольжения.

Перечислим причины привлечения этого явления для объяснения механизма интенсификации каталитического процесса:

1. *Структурная аналогия мембранного каталитического реактора и микрокомпрессора Кнудсена.* Как пористая диафрагма в микрокомпрессоре, мембранный катализатор делит рабочий объем реактора на две части, что позволяет воздействовать на массоперенос в поровой структуре этих устройств. Структурная аналогия компрессора Кнудсена и реактора с мембранным катализатором позволяет опираться в анализе химических превращений на закономерности массопереноса, полученные для компрессора.

2. *Разность температур.* Так же, как и в микрокомпрессоре, в мембранном реакторе существует разность температур в объемах реакционного пространства по обе стороны от мембранного катализатора. Эта разность температур, которая является следствием теплового эффекта процесса УКМ и создает тангенциальный градиент температуры в каналах поровой структуры. Именно тангенциальный градиент температуры вызывает явление теплового скольжения. Это явление, — один из видов массопереноса, который наблюдается в разреженных газах в узких каналах вызывается градиентом температур должно воспроизводиться в реакторе с мембранным катализатором.

3. *Циркуляционные контуры в единичных поровых каналах.* Особенностью циркуляционных контуров является одновременное сосуществование в микро каналах двух потоков газов, подчиняющихся разным физическим законам. Оба потока энергетически сопряжены. Интенсификация массопереноса в потоке теплового скольжения оказывает существенное влияние на сопряженный с ним вязкостный поток, и — наоборот. Ин-

тенсификация массопереноса и массообмен между объемами реакционного пространства через поровую структуру мембранного катализатора должны воспроизводиться в мембранных реакторах.

4. *Интенсификация массопереноса в гетерогенном катализе.* Экспериментальные результаты, полученные на различных мембранных катализаторах не только нами, но и другими исследователями, подтверждают интенсификацию каталитических реакций. Физическая причина интенсификации массопереноса обусловлена увеличением скорости молекул в потоке теплового скольжения (в условиях разрежения) в поровых каналах мембранного катализатора и генерацией в них микроциркуляционных контуров.

5. *Характеристика поровой структуры традиционных и мембранных катализаторов, используемых в данной работе.* Поровая структура обоих катализаторов соответствовала условиям возникновения диффузии Кнудсена в поровых средах. Можно предполагать, что особенности транспорта газов в диафрагмах компрессора Кнудсена будут воспроизводиться в мембранных реакторах, так как в этих устройствах поровые характеристики близки.

ВЫВОДЫ

Полученные в кинетических экспериментах результаты, позволяют по-новому взглянуть на преимущества мембранного реактора. Принцип селективного массопереноса, определяющий сущность мембранного катализа и сформулированный академиком В.М. Грязновым получил новое подтверждение. Это подтверждение основано на новом для пористых мембранных катализаторов физическом явлении, называемом тепловым скольжением, которое было обнаружено в реакторе с мембранным катализатором. Это явление стало ключевым в обосновании интенсификации УКМ при использовании мембранного катализатора и в построении кинетической схемы процесса и ее математического описания в мембранном реакторе.

Результаты, полученные в данной работе по углекислотной конверсии метана, имеют большое значение для мембранного катализа. Они позволяют по-новому подойти к проблеме кинетической совместимости мембранного модуля и каталитического реактора в одном устройстве. Индуцирование теплового скольжения позволяет повысить проницаемость мембраны без изменения пористости мембраны и снижения ее механических свойств. Повышение проницаемости мембраны или мембранного катализатора достигается в результате создания тангенциально-

го градиента температуры (искусственно или самопроизвольно), индуцирующего активированный массоперенос в поровых каналах по механизму теплового скольжения.

Математическое описание кинетической схемы УКМ, основанное на уравнениях реакций промежуточных стадий, выбранных для кинетической схемы с учетом особенностей теплового скольжения, оказалось принципиально применимым, как для мембранных, так и для традиционных катализаторов. Результаты, полученные с использованием этого описания УКМ на традиционном катализаторе, согласуются с известными термодинамическими расчетами и позволяют оценить константы скорости промежуточных реакций для обоих типов катализаторов. Оказалось, что интенсификация массопереноса в сложной каталитической реакции углекислотной конверсии метана, вызванная градиентом температуры, может сопровождаться не только ускорением самого процесса, но и изменять реакции на промежуточных стадиях.

Можно ожидать, что интенсификация высокотемпературных каталитических реакций с участием мембранных катализаторов вновь привлечет внимание не только исследователей, но и конструкторов мембранных реакторов. Это позволит создавать компактные малогабаритные мембранные реакторы и компактные установки на их основе, спрос на которые давно существует в различных отраслях химической промышленности.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Miachon S., Dalmon J.-A.* // Topics in Catalysis. 2004. V. 29. № 1–2. P. 59–65.
2. *Algieri C., Coppola G., Mukherjee D., Shammas M.I., Calabro V., Curcio S., Chakraborty S.* // Catalytic Membrane Reactors: The Industrial Applications Perspective. Catalysts. 2021. № 11. P. 691.
3. Membrane Reactors: Distributing Reactants to Improve Selectivity and Yield. Edited by Andreas Seidel-Morgenstern Copyright © 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-32039-4.
4. *Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г.* // Мембранное разделение газов М.: Химия, 1991. С. 334.
5. *Sirkar K.K., Shanbhag P.V., Kovvali A.S.* // Membrane in a Reactor: A Functional Perspective. Ind. Eng. Chem. Res. 1999. V. 38. P. 3715.
6. *Li K.* Ceramic Membranes for Separation and Reaction // John Wiley & Sons Ltd.: Hoboken, NJ, USA. 2007. P. 290.
7. *Haag S., Burgard M., Ernst B.* // Catal. 2007. V. 252. P. 190–204.
8. *Westermann T., Melin T.* // Chem. Eng. Proc. 2009. V. 48. P. 17–28.
9. *Pina M.P., Menhdez M., Santamaria J.* // Appl. Catal. B Environ. 1996. V. 2. P. 19–27.
10. *Подикова М.В., Тепляков В.В., Федотов А.С., Козицына Н.Ю., Бычков В.Ю., Корчак В.Н., Мусеева И.И.* // Известия Академии наук. Серия химическая. 2011. № 1. С. 54–61.
11. *Bucharkina T.V., Gavrilova N.N., Kryzhanovskiy A.S., Skudin V.V., Shulmin D.A.* // Petr. Chem. 2015. V. 55. № 10. P. 932–939.
12. *Gavrilova N.N., Sapunov V.N., Skudin V.V.* // Chem. Eng. 2019. V. 374. P. 983–991.
13. *Gavrilova N.N., Gubin S.A., Myachina M.A., Skudin V.V.* // Membranes. 2021. V. 11. P. 497.
14. *Gavrilova N., Gubin S., Myachina M., Sapunov V., Skudin V.* // Membranes. 2022. V. 12. P. 136.
15. *Karniadakis G., Beskok A., Aluru N.* Microflows and Nanoflows: Fundamentals and Simulation; Springer Science & Business Media: Berlin, Germany, 2005. P. 817.
16. Levenspiel Chemical Reaction Engineering, 3rd Ed. // John Wiley & Sons, 1999. P. 392.
17. *Vargo S.E., Muntz E.P., Shiflett G.R., Tang W.C.* // Vac. Sci. Technol. A. 1999. V. 17. № 4. P. 2308–2313.
18. *Gupta N.K., Gianchandani Y.B.* // Micromech. Microeng. 2011. V. 21. P. 095029.
19. *Gupta N.K., Gianchandani Y.B.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 193511.
20. *Song-Bai T., Fa-Li Q., Shao-Jie L.* // Nat. Gas Reform. 1997. № 6. P. 51–59.
21. *Lavoie J.-M.* // Frontiers in Chem. 2014. № 2. P. 1–17.
22. *Pina P., Mallada R.* // Int. J. Eng. 2004. V. 20. № 6. P. 1074–1084.
23. *Скудин В.В., Шамкина Н.А., Шульмин Д.А.* // Хим. пром. сегодня. 2011. № 9. С. 6–17.
24. *Gavrilova N., Dyakonov V., Myachina M., Nazarov V., Skudin V.* // Nanomaterials. 2020. № 10. P. 2053.
25. *Mark M.F., Mark F., Maier W.F.* // Chem. Eng. Technol. 1997. № 20. P. 361–370.
26. *Abreu C.A.M., Santos D.A., Pacifico J.A., Lima N.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 4617–4622.
27. *Barroso Quiroga M.M., Castro Luna A.E.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. № 46. P. 5265–5270.
28. *Khoshtinat Nikoo M., Amin N.A.S.* // Fuel Proc. Technol. 2011. № 92. P. 678–691.
29. *Fan M.S., Abdullah A.Z., Bhatia S.* // Chem. Cat. Chem. 2009. № 1. P. 192–208.
30. *Satterfield C.N.* Mass transfer in heterogeneous catalysis // M.I.T. Press. 1970. P. 267.
31. *Zhu B., Li H., Yang W.* // Cat. Tod. 2003. № 82. P. 91–98.

Kinetic Analysis of Dry Reforming of Methane on Traditional and Membrane Catalysts

N. N. Gavrilova¹, S. A. Gubin¹, M. A. Myachina¹, V. N. Sapunov¹, and V. V. Skudin¹, *

¹*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya Square, 9, Moscow, 125047 Russia*

**e-mail: skudin.v.v@muctr.ru*

The article presents an analysis of the results of a kinetic study of dry reforming of methane (UCM) in reactors with traditional (TC) and membrane catalysts (MC). The kinetic experiment in reactors with MC and TC was performed in the temperature range of 820–900°C and the ratio $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$. In the experiment, an intensification of the process of the methane cracking reaction was established, the rate constant of which increases by an order of magnitude. Such a difference in the results of the DRM on the studied catalysts are due to the intensification of mass transfer on the MC, which is based on the phenomenon of thermal slip. A mathematical description corresponding to the kinetic scheme of DRM process is proposed, and the rates constants of direct and reverse reactions in both reactors are found. In the DRM process, water gas is formed on the TC, and synthesis gas is formed on the MC. At TC, the DRM process is accompanied by the accumulation of carbon deposits (CD), and at MC this accumulation is absent. The DRM process on both catalysts is characterized by three main reactions (methane cracking, gasification of the CD with carbon dioxide and/or water vapor and the reverse water gas shift), which were assumed to be reversible under experimental conditions. It turned out that on TC the gasification of the CD occurs in the reverse reaction of methane cracking, and on the MC—in the reactions of gasification by water vapor (mainly) and carbon dioxide. The process on the MC is characterized by irreversible reactions of methane cracking, gasification of the CD with water vapor and carbon dioxide. The reverse water gas shift reaction on the MC remains reversible, and its rate constants of the direct and inverse reactions turned out to be an order of magnitude lower than similar constants on the TC.

Keywords: intensification, dry methane reforming, thermal creep, activated mass transfer, kinetic experiment, reaction rate constants

УДК 66.081.63

ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИЯ НЕФТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПАН МЕМБРАН

© 2023 г. А. А. Юшкин^а, *, А. В. Балынин^а, А. П. Небеская^а, М. Н. Ефимов^а,
Д. Г. Муратов^а, Г. П. Карпачева^а

^аИнститут нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 19.07.2023 г.

После доработки 04.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

По мере разработки месторождений нефти в составе добываемого сырья повышается доля наиболее высокомолекулярных компонентов — асфальтенов. Склонность асфальтенов к агрегированию вызывает ряд проблем, что делает актуальной задачу деасфальтизации нефти. В данной работе были проведены исследования по выделению асфальтеновой фракции из нефти с использованием ПАН мембран. С целью снижения размера пор мембран, получаемых по методу инверсии фаз, в формовочный раствор вводили дополнительный компонент — ацетон. Проницаемость полученных мембран по воде составляла 37.6 ± 1.7 л/(м² ч атм), а по толуолу — 25.3 ± 1.8 л/(м² ч атм), а размер пор — 4.6 ± 0.5 нм. При фильтрации разбавленных толуолом растворов нефти (1 г/л) задерживающая способность мембран по асфальтенам составила $73 \pm 4\%$ и более 95%, если содержание нефти в растворе было более 10 г/л. Проведено исследование параметров засорения мембран при фильтрации растворов нефти в толуоле. Отмечается, что при переходе от толуола к растворам нефти проницаемость мембран снижается в 10 раз. В то же время, снижение проницаемости носит обратимый характер, и при замене раствора нефти чистым растворителем мембрана восстанавливала до 99% от исходной проницаемости.

Ключевые слова: асфальтены, ПАН, нефть, деасфальтизация, ультрафильтрация, размер пор

DOI: 10.31857/S2218117223060093, **EDN:** GKDYDLV

ВВЕДЕНИЕ

Сырая нефть является комплексной субстанцией, в состав которой входит большое количество компонентов. При этом состав нефти варьируется не только в зависимости от месторождения, но и изменяется по мере выработки месторождения. Нефть, добываемая на III и IV стадиях разработки месторождений, содержит повышенную долю наиболее тяжелой фракции — смол и асфальтенов, что приводит к увеличению вязкости добываемой нефти [1]. На смолисто-асфальтеновую фракцию приходится значительная часть содержащихся в нефти атомов серы, железа и других тяжелых металлов, присутствие которых усложняет условия последующей переработки.

Молекулы асфальтенов представляют собой структуры из большого количества полициклических ароматических или нафтеновых ядер, из-за чего они хорошо растворяются в ароматических углеводородах, но практически не растворимы в алканах [2]. При этом молекулы асфальтенов неоднородны с точки зрения их химической структуры [3]. Молекулы с высокой степенью арома-

тичности содержат в своей структуре гетероатомы (N, O, S) и металлы (V, Fe, Ni и др.) [4]. Комплексы данных металлов, в частности порфирины, в избытке встречаются в асфальтеновых отложениях, вносят существенный вклад в формирование отложений на трубопроводах [5].

Считается, что асфальтены ответственны за возникновение целого ряда проблем при транспортировке и других технологических процессах, которые приводят к огромным финансовым потерям для нефтяной промышленности [5]. Одним из примеров ущерба, связанного с асфальтенами, является закрытие скважин в Мексиканском заливе для проведения работ по очистке из-за отложений асфальтенов, где стоимость работ оценивается примерно в 70 миллионов долларов США [6].

В зависимости от состава сырой нефти и пластовых условий самоассоциация асфальтенов в образцах пластовой нефти вызывает образование агрегатов асфальтенов размером 5–20 нм [5].

Традиционно процесс деасфальтизации применялся для переработки вакуумного остатка, сопряженного с получением ценного сырья для произ-

водства моторных, авиационных, цилиндрических, компрессорных, трансмиссионных и других масел. [7]. Применение сольвентной деасфальтизации повышает качество нефтяных коксов, получаемых на установках замедленного коксования для алюминиевой и электродной промышленности, за счет снижения содержания серы, металлов и золы в исходном сырье [7, 8]. В настоящее время сольвентная деасфальтизация используется также и при очистке тяжелых нефтей и нефтяных остатков путем удаления нежелательных компонентов или примесей для облегчения и/или обеспечения последующей транспортировки и/или переработки путем процессов термического и каталитического крекинга [8].

При добыче нефти неизбежно происходят изменения температуры, давления и состава. Это приводит к дестабилизации асфальтеновых агрегатов с образованием частиц размером 6–300 нм [3, 4, 9]. Развитие процесса роста агрегатов приводит к дальнейшему увеличению кластеров и образованию хлопьев размером 500–1000 нм, которые запускают процесс осаждения асфальтенов [5, 10]. Такая дестабилизация приводит к закупорке крупных трубопроводов и колюматации поровых каналов призабойной зоны пласта скважин [11], образованию стабильных эмульсий, адсорбции на технологическом оборудовании [12], закупорке, загрязнению и коррозии производственного оборудования, дезактивации катализатора [13], и коксообразованию [5, 14]. В связи с этим процессу удаления асфальтенов уделяется большое внимание.

Существующие методы для удаления асфальтенов (деасфальтизации) условно можно разделить на 4 группы: сольвентные, адсорбционные, термокatalитические и химические. Сольвентная деасфальтизация является наиболее распространенным промышленным методом, который подразумевает проведение осадительной экстракции [3, 13] либо осаждение легкими *n*-алканами или легкой бензиновой фракцией (Добен процесс) [15]. Адсорбционный способ заключается в использовании адсорбентов в процессе деасфальтизации. При термокatalитической деасфальтизации смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) осаждаются под высоким давлением при повышенной температуре в присутствии катализатора и водорода. Химический способ основан на обработке нефти кислотами.

В научной литературе также приводятся методы, основанные на использовании поверхностно-активных веществ [16], полимерных ингибиторов [17] и различных адсорбентов, включая поверхности минералов [18], металлические поверхности [19] и наночастицы [20].

Помимо указанных методов интерес представляют мембранные методы выделения, благодаря

своей простоте, масштабируемости, экологичности и энергетической эффективности. Для задачи выделения асфальтенов из сырой нефти использовали широкий спектр мембран, как керамических, так и полимерных. Впервые мембраны были использованы для выделения асфальтенов из нефти в 1983 г. В настоящее время можно выделить два подхода к использованию мембран при выделении асфальтенов. Первый подход основан на фильтрации нефти при температурах 80–190°C через керамические мембраны. Повышение температуры позволяет снизить вязкость разделяемой нефти, а увеличение размеров асфальтеновых агрегатов в результате повышения температуры позволяет использовать микрофильтрационные мембраны. При использовании керамических мембран с размером пор от 20 нм до 1.4 мкм для выделения асфальтенов из тяжелой нефти с месторождения Холодного озера (Cold Lake heavy oil) задерживание асфальтенов достигало 80% [21]. Для увеличения производительности процесс проводили при температуре до 190°C. При этом отмечается сильное загрязнение мембран, приводившее к снижению потока. В работе [22] также исследовали процесс фильтрации тяжелой нефти с месторождения Холодного озера через керамические мембраны с размером пор 20–100 нм при температуре 80–160°C. При температуре 120°C задерживание мембраной с размером пор 100 нм составило 80%, однако проницаемость мембраны снижалась в 11 раз за 6 ч фильтрации.

Схожий результат был получен при фильтрации иранской сырой нефти с содержанием асфальтенов 1–10% через керамические мембраны с размером пор 50 и 200 нм при температуре процесса 75–190°C [23, 24]. Задерживание асфальтенов составляло 60–87%. Отмечается, что увеличение температуры приводит к тому, что изначально наноразмерные агрегаты асфальтенов в результате нагревания слипаются в частицы микронного размера [21]. В процессе фильтрации это приводит к образованию на поверхности мембраны гель-слоя, который снижает производительность.

Недостатком данного подхода являются характерные для керамических мембран дороговизна, хрупкость и сложность создания мембранных модулей. Альтернативный вариант – использование полимерных ультра- и микрофильтрационных мембран. При использовании полимерных мембран повышение температуры ограничено термической устойчивостью полимера. В этом случае для снижения вязкости часто используется толуол, что применимо при необходимости выделения и исследования отдельных фракций.

Так как удаление асфальтенов позволяет снизить содержание тяжелых металлов [7], то использование мембранной фильтрации актуально и при переработке легкой нефти, как это было по-

казано в работе [25]. Использование мембран с различной величиной молекулярного веса отсе-чения (Molecular weight cut-off – MWCO) позво-ляет выделять различные фракции нефти с целью получения сырья высокого качества.

В частности, для фракционирования различ-ных по размерам асфальтенов были использованы мембраны из полиэфирсульфона производства NADIR (Франция) с величиной MWCO 20000 г/моль [26]. В работе проводили разделение асфальте-нов, полученных осаждением н-гептаном из вакуумного остатка арабской тяжелой нефти (Safaniya vacuum residue). Асфальтены растворяли в толуоле, после чего фильтровали. В результате были получены две отдельные фракции асфальтенов. В другой работе той же группы авторов, наряду с указанной выше ультрафильтрационной мембра-ной, использовали нанофильтрационные мем-браны Starmem 240 из полиимида с величиной MWCO 400 г/моль [27]. Исследование показало, что в результате фильтрации через ультрафиль-трационные мембраны происходило существен-ное снижение концентрации асфальтенов до уровня 1.7–7.8% от исходного уровня. При этом происходит существенное снижение доли компо-нентов с молекулярной массой более 1000 г/моль, то есть отделяются компоненты существенно меньше номинального размера пор. В растворе после фильтрации через нанофильтрационную мембрану оставались только компоненты с моле-кулярной массой 200–300 г/моль или ниже [27].

Полимерные мембраны могут быть использо-ваны и для выделения асфальтенов из нефти. В работе [28] была сделана попытка отделения ас-фальтенов из различной нефти с содержанием ас-фальтенов 0–7.6% с помощью мембран из поли-тетрафторэтилена (Gore-Tex) с размером пор 30 нм при температуре 80°C. Было показано, что в результате фильтрации не происходит изменение концентрации асфальтенов, из чего авторы сде-лали вывод, что размер агрегатов асфальтенов в исследованных нефтях менее 30 нм. С другой сто-роны, в работе [25] нанофильтрационные мем-браны из политриазола использовались для уда-ления высокомолекулярной фракции из араб-ской легкой нефти, а также из растворов данной нефти в толуоле в пропорции 1 : 40 и 1 : 1 при тем-пературе 30–150°C [25]. Мембраны задерживали большую часть компонентов выше C_{20} , причем увеличение температуры процесса с 80 до 150°C приводило к увеличению задерживающей спо-собности, в результате чего получался пермеат на 90% состоящий из углеводов ниже C_{10} . Пока-зано, что разбавление толуолом позволяет регули-ровать степень задерживания различных фракций нефти. Так, при фильтрации растворов в толуоле задерживающая способность по керосиновой фракции (C_{17} – C_{25}) была ниже, при этом мембра-

на полностью задерживала асфальтены. Отмеча-ется также, что при фильтрации снижалось со-держание ароматических углеводородов по срав-нению с парафинами.

В работе [29] показана возможность примене-ния мембран из полиакрилонитрила (ПАН) для селективного отделения склонных к агрегирова-нию асфальтенов типа “континент” от молекул типа “архипелаг”. В работе проводили фильтра-цию модельных растворов асфальтенов в толуоле, а также растворов мазута в толуоле через ПАН мембраны с размером пор 10 и 17 нм. При общей сравнительно не высокой величине задерживаю-щей способности на уровне 35–67%, задержива-ются не отдельные молекулы, а их агломераты с эффективностью 90%, что позволяет отделять наиболее склонные к агломерации молекулы [29]. В то же время, в работе [30] были получены ПАН мембраны с величиной MWCO 1800 г/моль. При этом авторам не удалось найти научных работ, в которых бы использовались мембраны с такой ве-личины MWCO, хотя мембраны с такой величи-ной MWCO потенциально могут обеспечить более полное отделение асфальтенов от низкомолеку-лярных компонентов по сравнению с мембранами с более крупным размером пор и, в то же время, более проницаемы по сравнению с нанофиль-трационными мембранам. В отличие от частичного задерживания асфальтенов типа “континент”, актуального в случае прямой деасфальтизации нефти, полное задерживание асфальтенов может быть актуально для удаления остаточного содер-жания асфальтенов либо для их концентрирова-ния с целью последующей переработки.

В связи с вышесказанным, целью данной ра-боты было исследование процесса разделения нефти с использованием плотных ультрафиль-трационных ПАН мембран.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1.1. Получение ПАН мембран

Синтез ПАН проводили в водной среде в при-сутствии окислительно-восстановительной систе-мы из пероксодисульфата аммония $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ и дитионита натрия $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4)$ в качестве иници-аторов. Для этого в колбу Эрленмейера, содер-жащую 300 мл бидистиллированной воды после-довательно добавляли серную кислоту и моно-мер (акрилонитрил, Fluka, Швейцария): $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.9 \times 10^{-2}$ моль/л, [акрилонитрил] = 1.27 моль/л. Инициаторы добавляли одновременно в кон-центрациях: $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5.8 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 2.52 \times 10^{-3}$ моль/л. Подробно методи-ка синтеза ПАН представлена в работе [31]. Сред-няя молекулярная масса синтезированного ПАН $M_w = 118800$ г/моль. Молекулярно-массовые ха-рактеристики получены методом ГПХ на хрома-

тографе GPC-120 фирмы “PolymerLabs”. Анализ проводили при 50°C в ДМФА.

Для приготовления формовочного раствора в колбу с предварительно помещенным в нее магнитным перемешивающим элементом наливали ДМСО (ХЧ, Химмед, Россия) и ацетон (ХЧ, Химмед, Россия), после чего насыпали порошок ПАН. Были приготовлены 3 варианта растворов: 15% ПАН в ДМСО, 20% ПАН в ДМСПО и ПАН/ДМСО/ацетон с соотношением компонентов 20/40/40. Выбор составов формовочного раствора базируется на результатах, полученных в работе [30], где было показано, что формовочная композиция с ацетоном позволяет получать мембраны с величиной MWCO 1800 г/моль. Колбу герметично запечатывали для предотвращения испарения ацетона. Смесь обрабатывали в ультразвуковой ванне Сапфир ТТЦ (РМД) в течение 30 мин. Далее колбу перемешивали на магнитной мешалке (КА С-МАГ HS 10) в течение 7 дней со скоростью 50 об./мин при температуре 45°C. Указанного времени было достаточно для получения гомогенного раствора полимера. Для дегазации готового раствора его дополнительно помещали в ультразвуковую ванну на 30 мин. Полученный таким образом раствор хранился в герметично закрытой колбе при комнатной температуре и влажности не более 25%.

Полимерный раствор с помощью ракля наносили на полированное предварительно очищенное ацетоном стекло слоем толщиной 200 мкм при температуре 20°C и влажности 20%. Стекло с нанесенным раствором погружали в дистиллированную воду (температура воды составляла 20°C). Полученную мембрану выдерживали в осадительной ванне в течение 5 мин после чего переносили в отмывочную ванну, заполненную дистиллированной водой, и оставляли на 24 ч. После этого мембрану помещали в этанол не менее чем на 24 ч, после которого мембрану еще на 24 ч помещали в изобутанол. Вымоченный в изобутаноле образец сушили в вытяжном шкафу при комнатной температуре и влажности 20%. Синтез и характеристика полученных таким образом ПАН мембран была проведена в работе [30]. Толщина полученных мембран составила 100–130 мкм. Измерения проводились на микрометре Mitutoyo 273 Quick Step с точностью ± 3 мкм. Для каждого состава формовочного раствора было получено не менее трех идентичных мембран для каждой из которых проводился весь далее представленный спектр экспериментов. Из каждой мембраны вырезались отдельные образцы для следующих экспериментов: определение размера пор методом жидкостной порометрии, анализ структуры методом сканирующей электронной микроскопии, определение проницаемости по воде, фильтрация растворов нефти в толуоле 1, 10 и 100 г/л, и нефти.

1.2. Определение размера пор мембран

Размер пор в мембранах определяли на приборе POROLIQ 1000 ML по методике, детально описанной в работе [31]. Методика основана на постепенном вытеснении смачивающей жидкости несмешивающейся с ней вытесняющей жидкостью из пор мембраны при постепенном увеличении трансмембранного давления с постоянным измерением потока через мембрану. Смачивающая и вытесняющая жидкости представляли собой насыщенные растворы воды в изобутаноле (смачивающая фаза) и изобутанола в воде (водная фаза) соответственно, полученные путем расслаивания смеси воды и изобутанола в соотношении 1 : 4 при температуре проведения измерений (20°C). Основным параметром, используемым в работе, являлся средний размер пор по потоку (Mean flow pore size – MFP). Величина MFP рассчитывается для давления, при котором величина проницаемости достигает 50% от максимального значения, полученного для данного измерения [31]. Помимо MFP определяли размер наибольшей поры (d_{max}), который рассчитывался для давления, при котором поток через мембрану превышал 5 мкл/мин, что чуть выше погрешности измерения, но существенно ниже потока, наблюдавшегося через полностью смоченные мембраны [31].

1.3. Методика проведения исследований по задержанию асфальтенов

Для исследования разделительных характеристик мембран были приготовлены растворы с содержанием 1, 10 и 100 г/л нефти в толуоле. Используемая нефть содержит 7.3% смол и 4.35% асфальтенов. Для приготовления растворов в флакон из темного стекла наливали требуемое количество нефти, после чего доливали толуол для получения требуемой концентрации. Приготовленные растворы оставляли перемешиваться на несколько часов на магнитной мешалке.

Разделительные характеристики мембран исследовали в тупиковом режиме фильтрации. Для снижения эффекта концентрационной поляризации осуществлялось постоянное перемешивание раствора над мембраной с помощью системы перемешивания с магнитным приводом при скорости 600 об./мин. В качестве привода использовали магнитные мешалки (Heidolph MR Hei-Mix S). Активная площадь мембраны составляла 7.9 см². После установки мембраны в ячейку заливали 900 мл жидкости, после чего в ячейке создавали давление 5 атм. Фильтрация проводилась до тех пор, пока не достигалось постоянное во времени значение проницаемости. Для первичной характеристики из каждой мембраны вырезали образец, для которого определяли проницаемость по

воде. Проницаемость мембраны (P) рассчитывали по следующей формуле:

$$P = \frac{m}{\rho S \Delta t \Delta p}, \quad (1)$$

где m – масса пермеата (г), прошедшего через мембрану с площадью S (м²) в течение времени Δt (ч), ρ – плотность жидкости (г/см³), Δp – трансмембранное давление.

В качестве значений проницаемости мембраны брали среднее из значений проницаемости, измеренных после завершения периода начальной релаксации мембраны. Разброс значений проницаемости, полученных для разных образцов, не превышал 10%.

Через каждый образец мембраны измеряли проницаемость толуола. Далее толуол сливали и заливали 500 мл нефти или раствора нефти в толуоле. Через 5 мин после залива раствора, в течение которых осуществлялось постоянное перемешивание, из ячейки брали пробу жидкости для последующего анализа, после чего в ячейке создавали трансмембранное давление 5 атм. В процессе фильтрации растворов нефти производили отбор 10 проб пермеата объемом 10 мл каждая. После сбора необходимого объема пермеата остаток жидкости из ячейки сливали, и ячейку три раза промывали 50 мл толуола, после чего повторно заливали 900 мл толуола и повторно измеряли проницаемость мембраны при трансмембранном давлении 5 атм.

Задерживающую способность мембран в случае растворов нефти в толуоле определяли по методике, подробно описанной в работе [32]. Оптическую плотность (A) измеряли с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ. Для расчета задерживающей способности использовались значения оптической плотности растворов до и после мембраны на длине волны 420 нм в случае исходной концентрации нефти 1 г/л, 550 нм в случае исходной концентрации нефти 10 г/л, и 930 нм для растворов с исходной концентрацией нефти 100 г/л. В случае нефти использовалась длина волны 1000 нм. Так как исходная нефть была непрозрачна, что выражается в том, что величина оптической плотности пробы превышала 3 (предел измерения прибора), то пробу разбавляли толуолом до тех пор, пока величина оптической плотности разбавленного образца не оказывалась в пределах интервала 1–2. После чего исходя из соотношения объемов пробы и добавленного толуола рассчитывали величину оптической плотности исходной пробы. В случае пермеата при фильтрации нефти разбавление не применялось, т.к. данные пробы имели низкую оптическую плотность.

Задерживающая способность мембраны (R) определяли исходя из оптической плотности жидкости в ячейке (A_p) и пермеате (A_f):

$$R = \left(1 - \frac{A_p}{A_f}\right) \times 100\%. \quad (2)$$

Определяемые на основе изменения оптической плотности значения задерживающей способности можно условно отнести к задерживанию асфальтеновой фракции, хотя мембрана задерживает не только асфальтены, но также и другие компоненты с меньшими размерами, которые также вносят (существенно меньший) вклад в величину оптической плотности [32].

Для более точного определения состава использовали метод газовой хроматографии – масс-спектрометрии (ГХ-МС). Так как для фильтрации растворов нефти ее количественно разбавляли толуолом, для анализа ГХ-МС дополнительной пробоподготовки не проводилось. Использовали газовый хроматограф Shimadzu GC-2010 Plus с масс-спектральным детектором (MDGC/GCMS-2010). Колонка SP-Sil 5 CB (100% полидиметилсилоксан), длина 30 м, внутренний диаметр 0.32 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм. Программа термостата колонки: 50°C (2 мин), нагрев со скоростью 4°C/мин до 310°C (40 мин). Масс-спектрометр работал в диапазоне масс 16–600 г/моль в режиме полного ионного тока. Энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ.

1.4. Расчет параметров засорения мембран

Наряду с фильтрационными характеристиками в работе также оценивали засорение мембран. Использовали следующие связанные между собой параметры: Коэффициент общего загрязнения (Total fouling ratio – TFR), коэффициент обратимого загрязнения (reversible fouling ratio – RFR), коэффициент необратимого загрязнения (irreversible fouling ratio – IFR) и коэффициент восстановления потока (Flux recovery ratio – FRR). TFR отражает влияние таких факторов как образование геля-слоя, концентрационная поляризация, блокировка пор и других. Величину TFR рассчитывали следующим образом:

$$TFR = \left(\frac{J_1 - J_S}{J_1}\right) \times 100\%, \quad (3)$$

где J_1 – поток толуола через исходную мембрану, J_S – поток раствора нефти или нефти.

RFR отвечает за обратимую часть падения потока показывая, насколько поток чистого растворителя через загрязненную в результате фильтрации мембрану больше потока раствора. Данная величина учитывает вклад в общее засорение обратимых факторов, таких как концентрационная

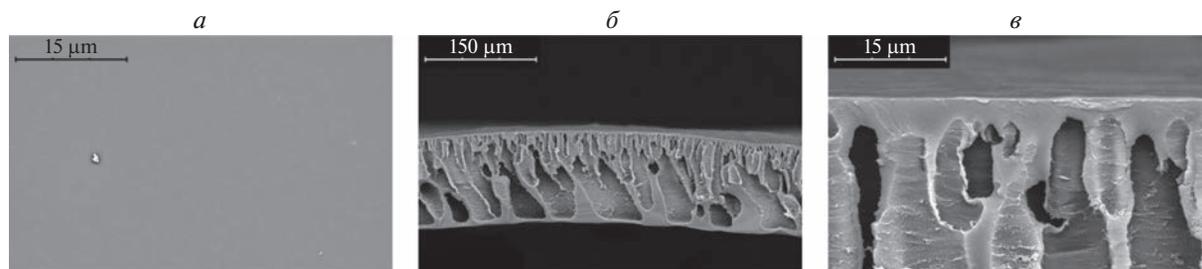


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности (а) и бокового скола (б, в) ПАН мембран, полученных из растворов ПАН/ДМСО/ацетон.

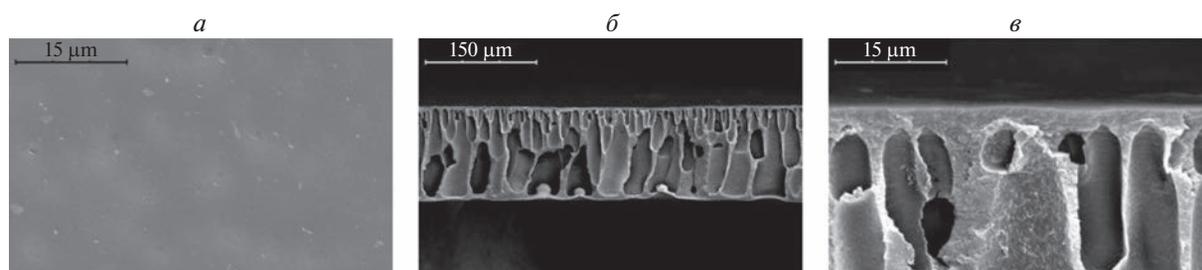


Рис. 2. СЭМ изображения поверхности (а) и бокового скола (б, в) ПАН мембран, полученных из растворов 20% ПАН в ДМСО.

поляризации и образование гель-слоя. Величину RFR рассчитывали следующим образом:

$$RFR = \left(\frac{J_2 - J_s}{J_1} \right) \times 100\%, \quad (4)$$

где J_2 – поток толуола через загрязненную мембрану.

IFR соответствует необратимой компоненте засорения связанной с забиванием пор и образованием на поверхности мембраны осадка, который не растворяется при замене раствора нефти на чистый толуол. Величину IFR рассчитывали следующим образом:

$$IFR = \left(\frac{J_1 - J_2}{J_1} \right) \times 100\%. \quad (5)$$

FRR определяется как отношение потока толуола через мембрану после фильтрации раствора нефти к потоку толуола через исходную мембрану. Данная величина так же, как и IFR показывает степень необратимого засорения мембраны. Величину FRR рассчитывали следующим образом:

$$FRR = \frac{J_2}{J_1} \times 100\%. \quad (6)$$

1.5. Сканирующая электронная микроскопия

Для характеристики структуры и морфологии мембран был использован метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ прово-

дилась на установке “Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM” (США). Сколы мембран получали путем предварительной пропитки мембран в изопропанол с их последующим разламыванием в среде жидкого азота. С помощью настольного магнетронного напылителя “Cressington 108 auto Sputter Coater” (Великобритания) на подготовленные образцы в вакуумной камере (~ 0.01 мбар) наносился тонкий (5–10 нм) слой золота. Ускоряющее напряжение при съемке микрофотографий составляло 15 кэВ. Определение средней толщины селективного слоя по полученным микрофотографиям проводилось с помощью программного обеспечения Gwyddion (ver. 2.53) [31].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Структура мембран

Для исследования разделения нефти в работе были получены 3 типа мембран из растворов различного состава. Все мембраны имели асимметричную структуру с большим количеством пальцевидных макропустот и плотным слоем на поверхности (рис. 1–3). Толщина плотного слоя на поверхности мембран составила 1.4–2 мкм для мембран из 20% растворов ПАН в ДМСО и ДМСО/ацетон и 0.8 мкм для 15% ПАН. СЭМ изображения поверхности показали отсутствие существенных дефектов, при этом размер пор мембран был существенно ниже разрешающей способности используемого метода.

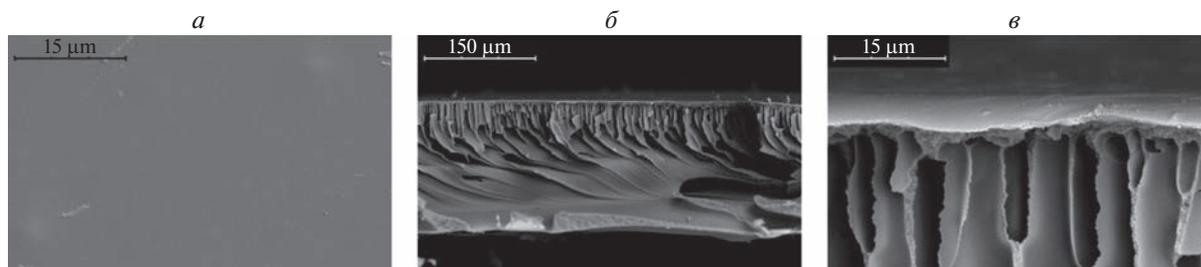


Рис. 3. СЭМ изображения поверхности (а) и бокового склоа (б, в) ПАН мембран, полученных из растворов 15% ПАН в ДМСО.

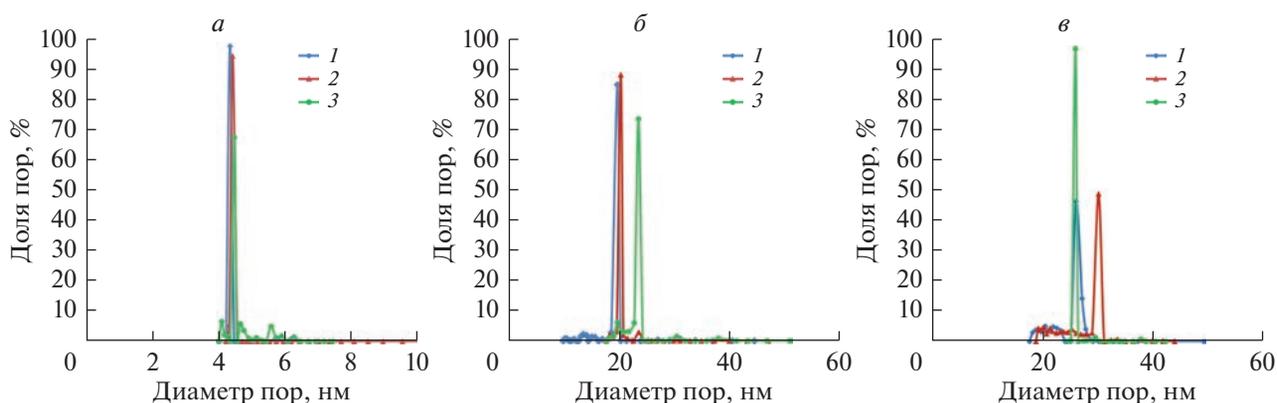


Рис. 4. Примеры распределения пор по размерам для полученных мембран М-1 (а), М-2 (б), М-3 (в).

Согласно данным жидкостной порометрии наименьший средний размер пор имели мембраны, полученные из растворов с ацетоном (мембрана М-1, табл. 1) – 4.6 нм. Размер пор мембран, полученных из растворов в ДМСО, был существенно больше – 21 нм для 20% ПАН (мембрана М-2) и 27 нм в случае 15% ПАН (мембрана М-3). При этом мембраны имели узкое одномодальное распределение пор по размерам (рис. 4). Размер наибольшей поры в образцах составлял 5.9 ± 0.9 , 36 ± 4 , 41 ± 3 нм, для М-1, М-2 и М-3 соответственно. Таким образом, для всех мембран размер наибольшей поры был в полтора раза выше среднего размера пор, что говорит о бездефектности полученных мембран.

2.2. Фильтрация растворов нефти в толуоле

В процессе фильтрации в начальный момент времени наблюдалось снижение проницаемости мембран с последующим выходом на стационарный режим течения, характеризующийся постоянной во времени проницаемостью. Выход на постоянные значения проницаемости происходил через 0.5–3 ч с момента начала фильтрации и в дальнейшем не изменялся в течение как минимум 2 ч. Данная тенденция наблюдалась как в случае фильтрации воды, так и в случае толуола, причем проницаемость толуола была ниже, чем проницаемость воды (табл. 1), хотя вязкость толуола ниже.

Таблица 1. Характеристики полученных в работе мембран

Мембрана	Формовочный раствор	Диаметр пор, нм		Проницаемость, л/(м ² ч атм)	
		MFP	d_{\max}	вода	толуол
М-1	ПАН/ДМСО/Ацетон	4.6 ± 0.5	5.9 ± 0.9	37.6 ± 1.7	25.3 ± 1.8
М-2	20% ПАН в ДМСО	21 ± 2	36 ± 4	103 ± 7	45 ± 4
М-3	15% ПАН в ДМСО	27 ± 3	41 ± 3	198 ± 15	66 ± 11

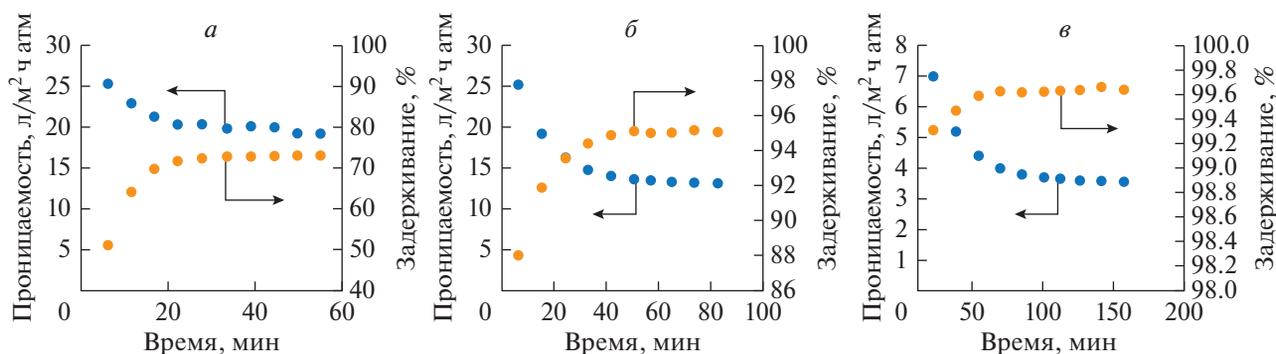


Рис. 5. Зависимости проницаемости и задерживающей способности при фильтрации растворов нефти в толуоле с содержанием нефти 1 г/л (а), 10 г/л (б) и 100 г/л (в) от времени через мембрану М-1.

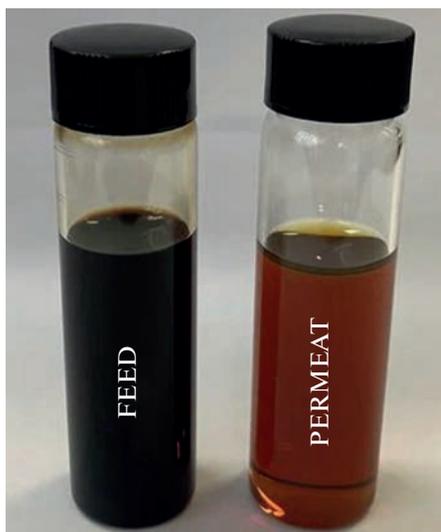


Рис. 6. Фотография исходной смеси и пермеата после фильтрации растворов нефти в толуоле с содержанием нефти 100 г/л через мембрану М-1.

При переходе от толуола к растворам нефти также наблюдалось снижение проницаемости в начальный момент времени, одновременно с чем происходило увеличение задерживающей способности (рис. 5). При этом пермеат был существенно светлее по сравнению с исходным раствором (рис. 6). Для корректного сравнения мембран фильтрацию проводили до тех пор, пока объем пермеата не достигал 100 мл, что соответствует набору 10 проб жидкости по 10 мл каждая.

В качестве значения задерживающей способности мембраны брали среднее значение из 5 последних полученных значений, а в качестве значения проницаемости по раствору нефти для расчета параметров засорения брали среднее по трем последним полученным значениям данного параметра.

Все три типа мембран (М-1, М-2 и М-3) демонстрировали аналогичную тенденцию, при этом проницаемость мембран М-2 и М-3 была закономерно выше при меньшей величине задерживающей способности. Хотя при фильтрации чистых растворителей проницаемость мембран М-2 и М-3 была в 2–5 раз выше по сравнению с мембраной М-1, при переходе к растворам нефти разница в проницаемости была существенно меньше (табл. 2). Таким образом, для более проницаемых мембран проницаемость снижалась сильнее, что, по всей видимости, связано с усилением концентрационной поляризации. В случае растворов 100 г/л проницаемость оказывалась в 10 раз ниже по сравнению с чистым растворителем.

Увеличение содержания нефти в растворе приводило к росту величины задерживающей способности при меньшей величине проницаемости, что является следствием увеличения размера частиц асфальтенов с увеличением их концентрации в растворе. Данный результат согласуется с предыдущими работами, где также наблюдалось увеличение задерживающей способности с увеличением содержания асфальтенов [31, 32].

Для поиска органических соединений различных классов в нефти оценивали наличие фрагментных ионов, характерных для определенных

Таблица 2. Характеристики мембран в процессе разделения растворов нефти в толуоле

Мембрана	Проницаемость, $\text{л/м}^2 \text{ ч атм}$			Задерживание, %		
	1 г/л	10 г/л	100 г/л	1 г/л	10 г/л	100 г/л
М-1	19.5 ± 0.5	13.2 ± 0.7	2.6 ± 0.3	73 ± 4	94.0 ± 0.5	99.6 ± 0.2
М-2	32 ± 3	19.2 ± 1.3	3.9 ± 0.4	35 ± 5	63 ± 2	94.2 ± 1.4
М-3	46 ± 4	27 ± 3	5.4 ± 0.6	26 ± 4	58 ± 3	88.8 ± 1.3

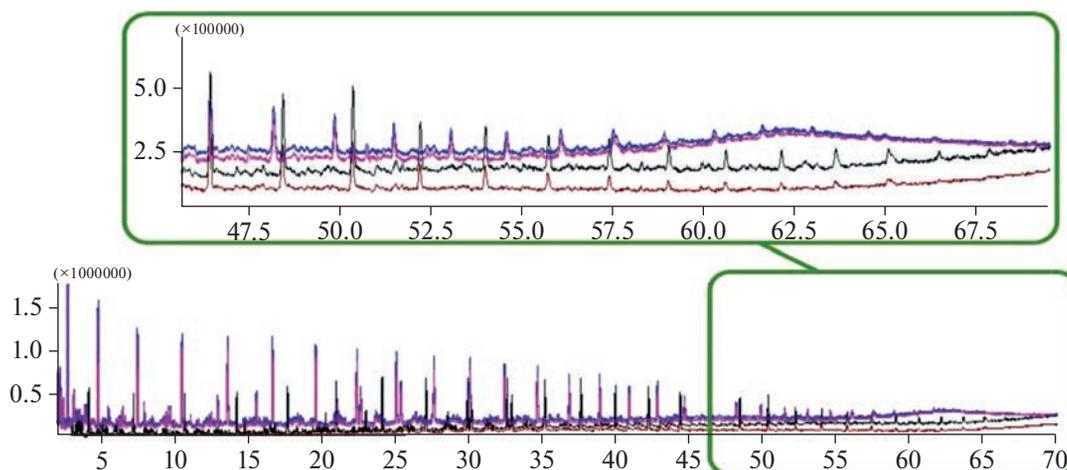


Рис. 7. Сравнение хроматограмм раствора нефти 100 г/л при фильтрации через мембрану М-1 для исходной смеси (черная), пермеата (розовая, синяя) и ретентата (коричневая) методом отпечатка пальцев.

классов, в сочетании с данными об удерживании веществ. В образцах исследуемой нефти ожидаемо обнаруживаются нормальные и изопреноидные алканы с числом атомов углерода до 41, что подтверждено присутствием фрагментов с m/z 55, 57, 71, 85 и 99, причем ион с m/z 57 свидетельствует о содержании в нефти изоалканов (рис. 7). Также установлено наличие в образцах нефти характеристических ионов монозамещенных циклоалканов (m/z 56, 69, 70, 82, 83). Фрагменты с m/z 55, 69 и 73 также могут указывать на наличие олефинов, а фрагменты с m/z 67, 85, 95 — на присутствие алкинов или бициклических соединений. Определены в составе нефти наонадиены (m/z 54, 68, 82). В результате анализа фрагментов, соответствующих ароматическим соединениям (m/z 77, 91, 92, 105, 106, 119), установлено содержание алкилбензолов, в том числе триметилбензола и метилэтилбензола.

Сопоставление относительных содержаний n -алканов и изопреноидов в исходном растворе, пермеате и ретентате позволило провести оценку изменения состава в процессе фильтрации. Состав образцов пермеата, отобранных в середине (пермеат № 1) и конце фильтрации (пермеат № 2), незначительно отличается от составов исходного раствора и ретентата содержанием n -алканов тетраконтана и гентетраконтана (табл. 3 и рис. 7). Таким образом, данные ГХ-МС подтверждают предположение о том, что в процессе фильтрации основной задерживаемой фракцией являются асфальтены, в то время как более легкие фракции проходят без изменений.

2.3. Фильтрация нефти

В отличие от растворов нефти в толуоле в случае чистой нефти проницаемость мембран падала практически до 0. В результате даже при повышении трансмембранного давления до 30 атм при

фильтрации нефти через мембрану М-1 за 24 ч не удалось собрать достаточно пермеата для анализа. При последующей фильтрации толуола через такую мембрану поток жидкости также не наблюдался.

В то же время, при фильтрации нефти через мембрану М-2 проницаемость мембраны составила 0.38 л/(м² ч атм), а в случае М-3 — 0.84 л/(м² ч атм). По данным полученным исходя из оптической плотности исходной нефти и пермеата задержание составило 99.93% для мембраны М-2 и 99.87% для мембраны М-3. Оптическая плотность образцов пермеата на длине волны 1000 нм не превышала 0.013, при этом пермеат имел характерный красноватый оттенок, в то время как исходная нефть представляла собой черную непрозрачную жидкость (рис. 8).



Рис. 8. Фотография исходной нефти и пермеата после фильтрации через мембрану М-2.

Таблица 3. Условные содержания *n*-алканов и изопреноидов в образцах после фильтрации раствора нефти 100 г/л через мембрану М-1

Углеводород	Массовая доля углеводорода*, %			
	исходный раствор	пермеат № 1	пермеат № 2	ретентат
C ₁₇ H ₃₆	8.71 ± 0.32	9.00 ± 0.14	8.93 ± 0.10	9.03 ± 0.15
Пристан	5.53 ± 0.24	5.32 ± 0.07	5.29 ± 0.09	5.58 ± 0.16
C ₁₈ H ₃₈	8.34 ± 0.22	8.65 ± 0.11	8.45 ± 0.05	8.42 ± 0.13
Фитан	6.74 ± 0.23	6.81 ± 0.16	6.66 ± 0.12	6.92 ± 0.32
C ₁₉ H ₄₀	9.03 ± 0.12	9.53 ± 0.22	9.39 ± 0.16	9.16 ± 0.62
C ₂₀ H ₄₂	8.12 ± 0.22	8.15 ± 0.05	8.11 ± 0.07	8.00 ± 0.32
C ₂₁ H ₄₄	6.63 ± 0.18	6.78 ± 0.03	6.72 ± 0.03	6.68 ± 0.21
C ₂₂ H ₄₆	6.85 ± 0.39	6.89 ± 0.21	6.85 ± 0.14	6.68 ± 0.13
C ₂₃ H ₄₈	5.58 ± 0.13	5.60 ± 0.04	5.70 ± 0.10	5.66 ± 0.17
C ₂₄ H ₅₀	5.93 ± 0.20	5.80 ± 0.10	6.08 ± 0.11	5.74 ± 0.12
C ₂₅ H ₅₂	4.56 ± 0.10	4.63 ± 0.12	4.58 ± 0.13	4.53 ± 0.11
C ₂₆ H ₅₄	5.04 ± 0.13	4.98 ± 0.12	5.09 ± 0.08	4.96 ± 0.21
C ₂₇ H ₅₆	2.64 ± 0.04	2.55 ± 0.01	2.54 ± 0.07	2.52 ± 0.10
C ₂₈ H ₅₈	2.47 ± 0.05	2.44 ± 0.10	2.46 ± 0.05	2.54 ± 0.07
C ₂₉ H ₆₀	2.29 ± 0.09	2.27 ± 0.11	2.38 ± 0.02	2.23 ± 0.20
C ₃₀ H ₆₂	1.79 ± 0.14	1.68 ± 0.05	1.82 ± 0.06	1.79 ± 0.17
C ₃₁ H ₆₄	1.28 ± 0.10	1.28 ± 0.02	1.19 ± 0.04	1.32 ± 0.13
C ₃₂ H ₆₆	1.16 ± 0.17	1.18 ± 0.07	1.12 ± 0.02	1.09 ± 0.12
C ₃₃ H ₆₈	1.24 ± 0.06	1.18 ± 0.05	1.16 ± 0.12	1.14 ± 0.21
C ₃₄ H ₇₀	1.54 ± 0.18	1.29 ± 0.16	1.28 ± 0.03	1.33 ± 0.14
C ₃₅ H ₇₂	1.85 ± 0.05	1.63 ± 0.13	1.71 ± 0.19	1.76 ± 0.18
C ₃₆ H ₇₄	0.59 ± 0.09	0.65 ± 0.12	0.66 ± 0.05	0.66 ± 0.19
C ₃₇ H ₇₆	0.63 ± 0.08	0.68 ± 0.03	0.62 ± 0.08	0.65 ± 0.09
C ₃₈ H ₇₈	0.54 ± 0.16	0.58 ± 0.13	0.45 ± 0.03	0.68 ± 0.26
C ₃₉ H ₈₀	0.55 ± 0.24	0.45 ± 0.02	0.37 ± 0.07	0.59 ± 0.16
C ₄₀ H ₈₂	0.55 ± 0.34	—	0.36 ± 0.03	0.45 ± 0.21
C ₄₁ H ₈₄	0.56 ± 0.37	—	—	0.47 ± 0.28

* Условное содержание среди идентифицированных соединений в данных ГХ-МС.

При проведении газохроматографического анализа исходной смеси и пермеата после фильтрации нефти пробы предварительно разбавляли в толуоле до концентрации 100 г/л. В результате ультрафильтрационного разделения происходит обеднение пермеата линейными углеводородами от C₃₉H₈₀ (молекулярная масса 548 г/моль) до C₄₂H₈₆ (молекулярная масса 590 г/моль). Однако ретентат (табл. 4) не отличается от исходного раствора как по составу идентифицированных *n*-алканов, так и по их относительным содержаниям в пределах погрешностей. Оценка условных содержаний парафинов пермеата с исходным сырьем и ретентатом показывает, что усредненные значе-

ния массовых долей *n*-алканов от гептадекана (молекулярная масса 240 г/моль) до трикозана (молекулярная масса 324 г/моль) в пермеате выше, чем в исходном растворе и ретентате, а условные содержания *n*-алканов от пентакозана (молекулярная масса 352 г/моль) до октатриаконтан (молекулярная масса 534 г/моль) выше у исходного раствора и ретентата. Таким образом, при фильтрации нефти через мембрану М-2 произошло обеднение пермеата по компонентам выше 350 г/моль, что довольно примечательно с учетом того, что размер пор полученной мембраны 21 нм, много больше размеров соответствующих молекул.

Таблица 4. Условные содержания *n*-алканов и изопреноидов в образцах после фильтрации нефти через мембрану М-2

Углеводород	Массовая доля углеводорода*, %			
	исходный раствор	пермеат № 1	пермеат № 2	ретентат
C ₁₇ H ₃₆ Пристан	9.23 ± 0.12	10.88 ± 0.21	8.71 ± 0.03	C ₁₇ H ₃₆ Пристан
C ₁₈ H ₃₈ Фитан	4.85 ± 0.07	4.77 ± 0.04	4.77 ± 0.03	C ₁₈ H ₃₈ Фитан
C ₁₉ H ₄₀	7.78 ± 0.03	9.01 ± 0.10	7.56 ± 0.14	C ₁₉ H ₄₀
C ₂₀ H ₄₂	6.96 ± 0.10	6.90 ± 0.01	7.05 ± 0.01	C ₂₀ H ₄₂
C ₂₁ H ₄₄	9.08 ± 0.07	10.15 ± 0.02	9.07 ± 0.03	C ₂₁ H ₄₄
C ₂₂ H ₄₆	7.44 ± 0.04	8.47 ± 0.03	7.57 ± 0.03	C ₂₂ H ₄₆
C ₂₃ H ₄₈	6.06 ± 0.03	6.65 ± 0.21	6.02 ± 0.08	C ₂₃ H ₄₈
C ₂₄ H ₅₀	5.63 ± 0.11	5.96 ± 0.04	5.76 ± 0.11	C ₂₄ H ₅₀
C ₂₅ H ₅₂	5.14 ± 0.02	5.34 ± 0.07	5.20 ± 0.03	C ₂₅ H ₅₂
C ₂₆ H ₅₄	4.83 ± 0.01	4.83 ± 0.03	4.87 ± 0.05	C ₂₆ H ₅₄
C ₂₇ H ₅₆	4.74 ± 0.03	4.45 ± 0.01	4.71 ± 0.19	C ₂₇ H ₅₆
C ₂₈ H ₅₈	4.32 ± 0.04	4.13 ± 0.05	4.34 ± 0.03	C ₂₈ H ₅₈
C ₂₉ H ₆₀	3.68 ± 0.04	3.43 ± 0.05	3.67 ± 0.10	C ₂₉ H ₆₀
C ₃₀ H ₆₂	3.72 ± 0.08	3.22 ± 0.04	3.72 ± 0.01	C ₃₀ H ₆₂
C ₃₁ H ₆₄	3.00 ± 0.01	2.50 ± 0.08	2.96 ± 0.07	C ₃₁ H ₆₄
C ₃₂ H ₆₆	2.53 ± 0.10	2.11 ± 0.03	2.57 ± 0.07	C ₃₂ H ₆₆
C ₃₃ H ₆₈	1.81 ± 0.07	1.58 ± 0.01	1.86 ± 0.05	C ₃₃ H ₆₈
C ₃₄ H ₇₀	1.69 ± 0.08	1.28 ± 0.01	1.64 ± 0.09	C ₃₄ H ₇₀
C ₃₅ H ₇₂	1.44 ± 0.04	1.03 ± 0.03	1.44 ± 0.02	C ₃₅ H ₇₂
C ₃₆ H ₇₄	1.39 ± 0.02	1.00 ± 0.01	1.40 ± 0.07	C ₃₆ H ₇₄
C ₃₇ H ₇₆	1.19 ± 0.04	0.95 ± 0.18	1.44 ± 0.01	C ₃₇ H ₇₆
C ₃₈ H ₇₈	0.60 ± 0.06	0.51 ± 0.06	0.70 ± 0.10	C ₃₈ H ₇₈
C ₃₉ H ₈₀	0.83 ± 0.02	0.58 ± 0.07	0.78 ± 0.12	C ₃₉ H ₈₀
C ₄₀ H ₈₂	0.56 ± 0.03	0.26 ± 0.02	0.64 ± 0.03	C ₄₀ H ₈₂
C ₄₁ H ₈₄	0.44 ± 0.01	—	0.49 ± 0.08	C ₄₁ H ₈₄
C ₄₂ H ₈₆	0.51 ± 0.11	—	0.49 ± 0.10	C ₄₂ H ₈₆
	0.28 ± 0.05	—	0.32 ± 0.01	
	0.25 ± 0.02	—	0.25 ± 0.03	

* Условное содержание среди идентифицированных соединений в данных ГХ-МС.

Сравнивая полученные данные с результатом, представленным в работе [25], нетрудно заметить, что полученные в данной работе мембраны отделяют более высокомолекулярную фракцию, в меньшей степени влияя на содержание смолистых соединений, что логично с учетом того, что использовались ультрафильтрационные мембраны, а не нанофильтрационные. Более низкая проницаемость, наблюдаемая в данной работе связана с тем, что в данной работе использовалась нефть Олимпийского месторождения Оренбург-

ской области, которая имеет более высокую вязкость. В то же время, при фильтрации чистой нефти через мембраны с размером пор 21–27 нм задержание асфальтенов составляло около 99.9% что демонстрирует высокую эффективность таких мембран для выделения асфальтенов из чистой нефти в отличие от результата, полученного в работе [28], где при фильтрации нефти со схожим содержанием асфальтенов через мембрану с размером пор 30 нм разделение не наблюдалось.

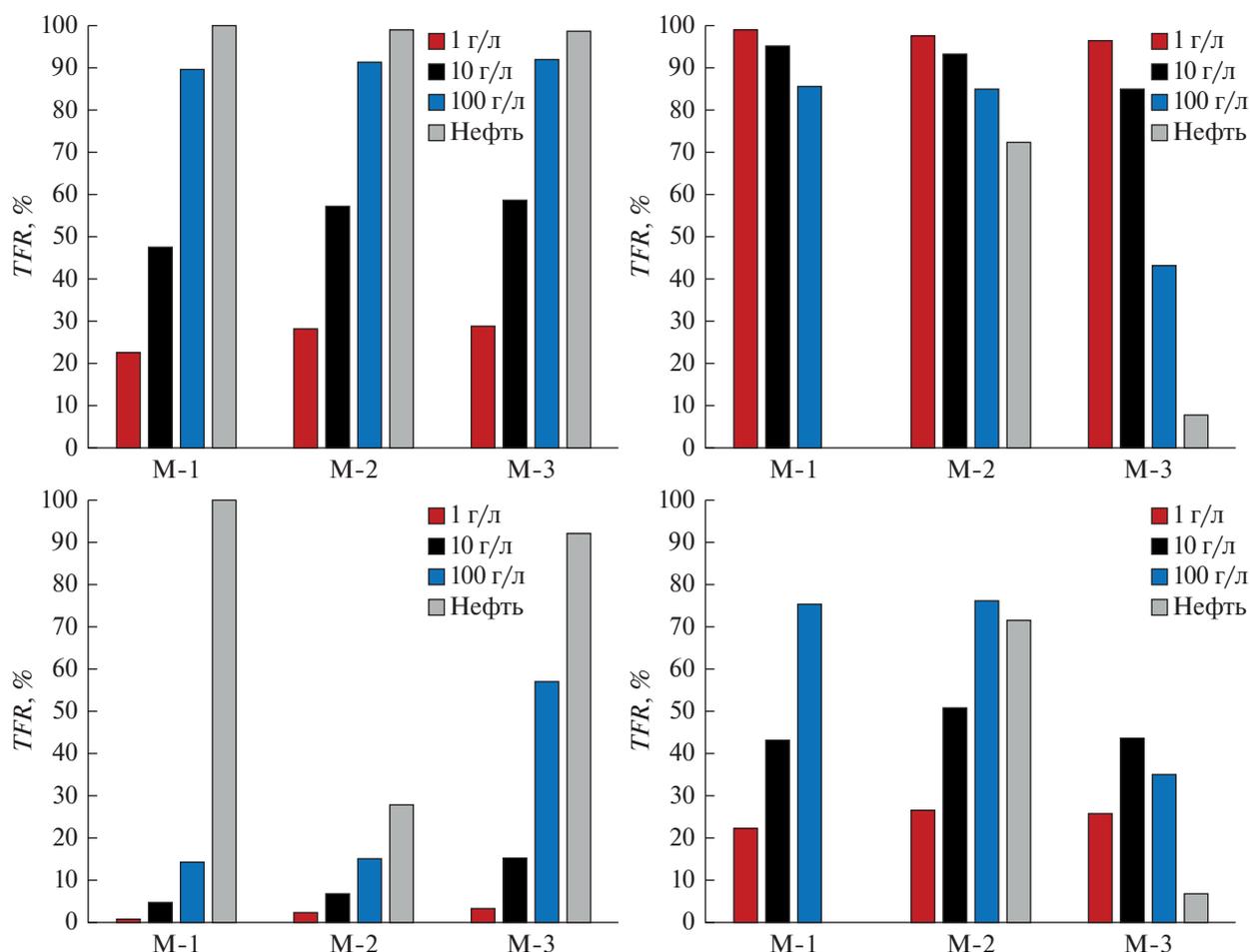


Рис. 9. Параметры засорения мембран при фильтрации нефти и растворов нефти в толуоле.

2.4. Засорение мембран

Для всех мембран с увеличением содержания нефти поток пермеата уменьшался, что отражается в увеличении параметра TFR (рис. 9). При этом параметр TFR несколько увеличивался при переходе от мембраны М-1 к М-2 и далее к М-3, что, по всей видимости, связано с усилением эффекта концентрационной поляризации при увеличении проницаемости мембраны. В то же время, разница между мембранами оказалась существенно меньше, чем влияние состава фильтруемой жидкости. С другой стороны, необратимое засорение при фильтрации растворов нефти в толуоле (параметр IFR) было наименьшим в случае мембран М-1 с наименьшим размером пор. В то же время, мембрана М-1 не позволяла отфильтровать чистую нефть, и наибольшую эффективность при фильтрации нефти продемонстрировала мембрана М-2, которая после фильтрации нефти при фильтрации толуола восстанавливала 72% от исходной проницаемости (параметр FRR).

Что касается обратимой компоненты засорения (RFR), то при содержании нефти 1 г/л данный параметр был сопоставим. Для мембран М-1 и М-2 RFR сохранял аналогичную тенденцию при увеличении содержания нефти, причем для М-2 величина RFR была несколько выше, что по всей видимости отражает влияние концентрационной поляризации. В то же время, для мембраны М-3 увеличение содержания нефти выше 10 г/л приводило к снижению величины RFR . Аналогичный эффект наблюдался для мембраны М-2 при фильтрации нефти. Данный эффект сопряжен со снижением коэффициента восстановления потока FRR и увеличением необратимого засорения (IFR). Это связано с тем, что в указанных системах усиление концентрационной поляризации приводит к формированию на поверхности и в порах мембраны асфальтеновых отложений, которые в дальнейшем не смываются при фильтрации толуола. В результате проницаемость толуола через такие мембраны существенно снижается.

Таким образом, мембрана М-1 с размером пор менее 5 нм продемонстрировала высокую эффек-

тивность и задерживающую способность при фильтрации растворов нефти в толуоле. При этом мембрана восстанавливала до 99% от исходного потока толуола, что говорит о высокой устойчивости мембраны к засорению. Данная мембрана может быть использована для отделения асфальтенов при их низкой концентрации. В то же время, при фильтрации чистой нефти мембраны с размером пор 21–27 нм (М-2 и М-3) задерживали 99.9% асфальтенов, что говорит о возможности их применения для выделения асфальтенов из нефти. Важно отметить, что согласно данным газовой хроматографии при фильтрации через мембраны при высокой эффективности удаления асфальтенов не происходило существенных изменений содержания более низкомолекулярных компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследован процесс выделения асфальтенов из нефти и растворов нефти в толуоле с использованием ПАН мембран с размером пор 4.6–27 нм. ПАН мембраны с размером пор 4.6 нм имели проницаемость по толуолу – 25.3 ± 1.8 л/(м² ч атм). При фильтрации разбавленных толуолом растворов нефти (1 г/л) задерживающая способность таких мембран по асфальтенам составила $73 \pm 4\%$ и более 95% если содержание нефти в растворе было 10 г/л или более. Показано, что после разделения растворов нефти при фильтрации толуола мембрана восстанавливала до 99% от исходной проницаемости, что говорит о высокой устойчивости мембраны к засорению.

В то же время, показано, что для разделения нефти могут быть использованы ПАН мембраны с размером пор 21–27 нм. Такие мембраны задерживали 99.9% асфальтенов, свободно пропуская компоненты с молекулярной массой менее 324 г/моль и частично задерживая компоненты с молекулярной массой 324–590 г/моль. Таким образом, в данной работе показано, что ПАН мембраны могут быть использованы не только для отделения асфальтенов от легких углеводородов в растворах нефти в толуоле, но и для непосредственного выделения асфальтенов из нефти путем фильтрации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта 18-79-10260. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 1034.
2. Rogel E., Roye M., Vien J., Miao T. // Energy & Fuels. 2015. V. 29. № 4. P. 2143.
3. Zuo P., Qu S., Shen W. // J. Energy Chemistry. 2019. V. 34. P. 186.
4. Dechaine G.P., Gray M.R. // Energy & Fuels. 2010. V. 24. № 5. P. 2795.
5. Farooq U., Patil A., Panjwani B., Simonsen G. // Energy & Fuels. 2021. V. 35. № 23. P. 19191.
6. Alimohammadi S., Zendehboudi S., James L.A. // Fuel. 2019. V. 252. P. 753.
7. Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Maryutina T.A., Shamsullin A.I., Ainullov T.S. // Russian J. Applied Chemistry. 2019. V. 92. P. 1634.
8. Хайрудинов И.Р., Ахметов М.М., Теляшев Э.Г. // Российский химический журн. 2006. Т. 50. № 1. С. 25.
9. Mullins O.C., Seifert D.J., Zuo J.Y., Zeybek M. // Energy Fuels. 2012. V. 27. P. 1752.
10. Maqbool T., Srikiratiwong P., Fogler H.S. // Energy & fuels. 2011. V. 25. № 2. P. 694.
11. Jarrell T.M., Jin C., Riedeman J.S., Owen B.C., Tan X., Scherer A., Tykwinski R.R., Gray M.R., Slater P., Kenttamaa H.I. // Fuel. 2014. V. 133. P. 106.
12. Tanaka R., Hunt J.E., Winans R.E., Thiyagarajan P., Sato S., Takanohashi T. // Energy & fuels. 2003. V. 17. № 1. P. 127.
13. Rueda-Velasquez R.I., Freund H., Qian K., Olmstead W.N., Gray M.R. // Energy & fuels. 2013. V. 27. № 4. P. 1817.
14. Han L., Zhang R., Bi J., Cheng L. // J. Analytical and Applied Pyrolysis. 2011. V. 91. № 2. P. 281.
15. Султанов Ф.М., Хайрудинов И.Р. // Мир нефтепродуктов. 2006. № 2. С. 15.
16. Karambeigi M.A., Kharrat R. // Petroleum science and technology. 2014. V. 32. P. 1213.
17. Behbahani T.J., Miranbeigi A.A., Sharifi K. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 5. С. 551.
18. Marczewski A.W., Szymula M. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2002. V. 208. P. 259.
19. Abdallah W.A., Taylor S.D. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. 2007. V. 258. P. 213.
20. Franco C., Patiño E., Benjumea P., Ruiz M.A., Cortés F.B. // Fuel. 2013. V. 105. P. 408.
21. Ramirez-Corredores M.M. The science and technology of unconventional oils: finding refining opportunities. Academic press, 2017. P. 41.
22. Duong A., Chattopadhyaya G., Kwok W., Smith K. // Fuel. 1997. V. 76. № 9. P. 821.
23. Ashtari M., Ashrafizadeh S.N., Bayat M. // J. Petroleum Science and Engineering. 2012. V. 82. P. 44.
24. Ashtari M., Bayat M., Sattarin M. // Energy Fuels. 2011. V. 25. № 1. P. 300.
25. Chisca S. Musteata V.E., Zhang W., Vasylevskiy S., Falca G., Abou-Hamad E., Emwas A.-H., Altunkaya M., Nunes S.P. // Science. 2022. V. 376. № 6597. P. 1105.

26. Barbier J., Marques J., Caumette G., Merdrignac I., Bouyssiere B., Lobinski R., Lienemann C.P. // Fuel Processing Technology. 2014. V. 119. P. 185.
27. Marques J., Merdrignac I., Baudot A., Barré L., Guillaume D., Espinat D., Brunet S. // Oil & Gas Science and Technology-*Revue de l'IFP*. 2008. V. 63. № 1. P. 139.
28. Ching M.J.T.M., Pomerantz A.E., Andrews A.B., Dryden P., Schroeder R., Mullins O.C., Harrison C. // Energy & Fuels. 2010. V. 24. № 9. P. 5028.
29. Юшкин А.А., Балынин А.В., Нехаев А.И., Волков А.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 2. С. 155.
30. Yushkin A., Basko A., Balynin A., Efimov M., Lebedeva T., Plyasova A., Pochivalov K., Volkov A. // Polymers. 2022. V. 14. P. 4603.
31. Юшкин А.А., Балынин А.В., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П., Волков А.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 4. С. 286.
32. Юшкин А.А., Балынин А.В., Небеская А.П., Ефимов М.Н., Бахтин Д.С., Баскаков С.А., Канатьева А.Ю. // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 4. С. 331.

Oil Deasphalting Using PAN Membranes with Small Pore Size

A. A. Yushkin^{1,*}, A. V. Balynin¹, A. P. Nebesskaya¹, M. N. Efimov¹,
D. G. Muratov¹, and G. P. Karpacheva¹

¹*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS (TIPS RAS), Moscow, Russia*

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

With the development of oil fields, the proportion of the highest molecular weight component, asphaltenes, increases in the composition of the extracted raw materials. The tendency of asphaltenes to aggregate causes a number of problems, which makes the problem of oil deasphalting relevant. In this work, studies were carried out on the separation of the asphaltene fraction from oil using PAN membranes. In order to reduce the pore size of membranes obtained by the phase inversion method, an additional component, acetone, was introduced into the spinning solution. The permeability of the resulting membranes for water is 37.6 ± 1.7 L/(m² h atm), and for toluene, 25.3 ± 1.8 L/(m² h atm), and the pore size is 4.6 ± 0.5 nm. When filtering oil solutions diluted with toluene (1 g/L), the retention capacity of membranes for asphaltenes was $73 \pm 4\%$ and more than 95% if the oil content in the solution was more than 10 g/L. A study was made of the parameters of membrane clogging during the filtration of oil solutions in toluene. It is noted that when passing from toluene to oil solutions, the permeability of membranes decreases by 10 times. At the same time, the decrease in permeability is reversible, and when the oil solution was replaced with a pure solvent, the membrane restored up to 99% of its permeability.

Keywords: asphaltenes, PAN, oil, deasphalting, ultrafiltration, pore size