

На правах рукописи



ВОЛКОВ АЛЕКСЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫЕ СТЕКЛООБРАЗНЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД
И РЕГЕНЕРАЦИИ АБСОРБЕНТОВ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

02.00.13 – Нефтехимия

05.17.18 – Мембраны и мембранная технология

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в лаборатории №18 «Полимерных мембран» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Официальные оппоненты:

Академик РАН,
доктор химических наук, профессор
Синяшин Олег Герольдович
ФГБУН Институт органической и
физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра РАН

доктор технических наук, профессор
Каграманов Георгий Гайкович
ФГБОУ ВО «Российский химико-
технологический университет имени
Д.И. Менделеева»

доктор химических наук, профессор
Воротынцев Владимир Михайлович
ФГБОУ ВО «Нижегородский
государственный технический
университет им. Р.Е. Алексеева»

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Российский
государственный университет нефти и
газа (национальный исследовательский
университет) имени И.М. Губкина»

Защита состоится «16» декабря 2016 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.97 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте Химического факультета <http://www.chem.msu.ru>

Автореферат диссертации размещён на сайте ВАК Министерства образования и науки РФ: vak.ed.gov.ru

Автореферат разослан «14» ноября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.97,
кандидат химических наук



Синикова Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Стадия разделения реакционной смеси и дальнейшей очистки целевого компонента является одной из наиболее энергозатратных стадий большинства промышленных процессов нефтехимии и может достигать до 70% всех операционных затрат. Так как применение дистилляции имеет ряд ограничений, включая высокие энергетические затраты, связанные с фазовым переходом, это делает перспективным поиск новых подходов для решения задач разделения, в том числе на базе мембранных технологий, которые находят все большее практическое применение в нефтехимической промышленности. Так, ярким примером является применение баромембранной технологии нанофильтрации органических сред в холодном контуре низкотемпературной депарафинизации растворителем нефтяных моторных масел (процесс MAX-DEWAX), что позволило увеличить производительности процесса депарафинизации на 25% и снизить энергозатраты на 20%. К сожалению, достаточно узкий ассортимент производимых в промышленности и доступных на рынке нанофильтрационных мембран не позволяет эффективно решать более широкий круг задач разделения.

Перспективными мембранными материалами для решения задач нанофильтрационного разделения органических жидких сред являются высокопроницаемые стеклообразные полимеры благодаря тому, что нанопористая структура селективного разделительного слоя формируется в этих полимерах самопроизвольно при формовании тонких пленок из оптимального растворителя. Еще одной новой, перспективной и исследованной в работе областью применения мембран на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров являются мембранные абсорберы/десорберы высокого давления для очистки газовых потоков нефтехимии от диоксида углерода. Данная интегрированная система представляет собой мембранный контактор газ-жидкость, в котором осуществляется селективный перенос компонентов из газовой фазы в жидкую фазу, разделенных между собой мембраной.

Важно подчеркнуть, что наряду со схожими требованиями, которые предъявляются к мембранам (например, химическая устойчивость в разделяемых средах), для успешной реализации каждого из указанных выше процессов (нанофильтрация или мембранная абсорбция/десорбция) мембрана должна обеспечивать прямо противоположные транспортные свойства при контакте с жидкой средой (наличие или отсутствие потока жидкости).

В этой связи актуальным является разработка высокопроницаемых и селективных мембран на основе перспективного класса полимеров, высокопроницаемых полимерных стекол, и способов разделения на их основе для решения задач нанофильтрационного выделения растворенных соединений из органических растворителей применительно к задачам нефтехимии, а также регенерации абсорбентов диоксида углерода в нефте- и газохимических процессах при повышенных давлениях и температурах.

Цель работы. Проведение систематических исследований для разработки научных основ и критериальных принципов применения мембранных материалов на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров в разделительных процессах нефтехимии, требующих от мембраны либо наличия, либо отсутствия селективного транспорта жидкостей.

Задачи работы:

- Выбор объектов для проведения систематического исследования: представительного ряда высокопроницаемых стеклообразных полимеров в качестве мембранных материалов; гомологических рядов органических растворителей (спиртов, альдегидов и олефинов) и модельных растворенных веществ (маркеров), релевантных разделительным задачам исследуемых процессов гомогенного катализа в нефтехимии; представительного ряда промышленных физических и химических абсорбентов для процессов очистки газовых смесей, в том числе синтез-газа, от диоксида углерода;
- Изучение закономерностей сорбции, набухания и транспорта жидкостей с варьируемой в широких пределах смачивающей способностью исследуемых гидрофобных мембранных материалов на основе стеклообразных полимеров с высокой долей неотрелаксированного свободного объема (микропор);
- Выявление взаимосвязи между структурными особенностями мембранного материала и его транспортными свойствами;
- Формулирование критериев наличия или отсутствия проницаемости жидкости через мембрану;
- Исследование наночистотного разделения органических сред, моделирующих разделительные задачи гомогенного катализа (гидроформилирование);
- Исследование процесса регенерации промышленных абсорбентов диоксида углерода при повышенных давлениях и температурах.

Научная новизна. Впервые применительно к задачам наночистотного разделения органических сред и регенерации абсорбентов диоксида углерода в мембранных контакторах высокого давления проведены систематические исследования свободного объема и проницаемости жидкостей через мембраны на основе представительного ряда гидрофобных высокопроницаемых стеклообразных полимеров - 17 полимеров, сополимеров и их смесей, свободный объем которых варьируется в диапазоне 4-30%.

Впервые показано, что уникальная микропористая природа высокопроницаемых стеклообразных полимеров обеспечивает рекордные значения коэффициентов проницаемости растворителей в условиях наночистотации по сравнению с другими описанными в литературе полимерными материалами, а непроницаемость этих полимеров для типичных промышленных химических абсорбентов на основе водных растворов алканолamines позволяет их использование в мембранных контакторах для очистки газовых смесей от диоксида углерода.

Впервые предложен метод исследования структуры неотрелаксированного свободного объема, доступного для молекул органических растворителей, и определены величины доли общего доступного свободного объема при наличии объемного набухания и доли доступного свободного объема в отсутствие объемного набухания, причем последняя величина составляет более 60% от общей доли свободного объема в исследованных полимерах и именно она ответственна за высокие транспортные характеристики этих мембранных материалов.

Выявлены закономерности поведения селективности нанофильтрационного разделения, характеризуемой коэффициентом задержания растворенного вещества, моделирующего размеры гомогенного катализатора, и показано, что в зависимости от природы растворенного вещества и разделяемой органической среды коэффициент задержания может быть как положительным, так и отрицательным. При этом отрицательные значения коэффициента задержания обусловлены высокими значениями коэффициента распределения соответствующего растворенного вещества между мембраной и разделяемой органической средой и сопряженностью потоков растворителя и растворенного вещества.

Впервые обнаружен эффект асимметрии проницаемости и селективности разделения в процессе нанофильтрационного разделения органических веществ, реализующийся для односторонне модифицированной в плазме мембраны. При этом транспорт органического растворителя со стороны мембраны, обработанной в плазме, снижается до двух раз по сравнению с потоком с немодифицированной стороны мембраны. Показано, что плазменная обработка сопровождается увеличением поверхностной энергии модифицированной стороны мембраны и что важнейшим фактором, определяющим величину потока, является сродство жидкой среды к той поверхности мембраны, с которой она контактирует.

Продемонстрировано, что мембранные материалы на основе исследованных высокопроницаемых стеклообразных полимеров химически устойчивы в промышленных абсорбентах диоксида углерода при температурах до 100°C и трансмембранном давлении 40 атм.

Впервые показано, что заполнение элементов неравновесного свободного объема жидкостью в процессе ее сорбции и набухания полимера не является достаточным условием для появления потока жидкости через мембрану из высокопроницаемого стеклообразного полимера. Найдено, что имеются пороговые значения сорбции и набухания, ниже которых перенос жидкости через мембрану отсутствует, что очень важно для использования мембраны в контакторе высокого давления. Выше пороговых значений наблюдается поток жидкости через мембрану и его величина возрастает при увеличении сродства жидкости к материалу мембраны, что важно для реализации высокопроизводительных процессов нанофильтрационного разделения органических сред.

Практическая значимость. Повышенная стабильность мембран ТФПС-со-ТМСП с содержанием ТФПС звеньев 41 и 46 мол.% в углеводородных средах (олефины, альдегиды и др.) делает перспективным их использование для выделения гомогенных катализаторов в процессе гидроформилирования.

Реализован процесс регенерации абсорбентов углекислого газа в мембранном контакторе высокого давления с использованием мембран на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров, позволяющий выделять диоксид углерода при одновременном снижении потерь паров абсорбента по сравнению с традиционными пористыми мембранами. Это позволит снизить энергозатраты стадии выделения диоксида углерода из газовых смесей.

На основании эффекта отрицательного значения коэффициента задерживания предложен одностадийный способ фракционирования растворенных веществ, а на основании найденных рекордных значений коэффициента распределения нейтрального растворенного вещества для РИМ-1 (на два порядка выше, чем для ПТМСП, ПТМГП и ПМП) предложен интегрированный способ разделения сорбция/наночистка, где РИМ-1 применяется в качестве селективного сорбента.

Личный вклад автора. Определение цели, задач, постановка эксперимента, теоретическое обоснование, формулировка основных положений и выводов, и написание публикаций выполнены лично автором.

Апробация работы. Основные положения диссертации представлены и обсуждены на конференциях и симпозиумах, в том числе: «16th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes» (Ворцлоу, Польша, 2015), «XI Международная конференция молодых ученых по нефтехимии Памяти академика В.М. Грязнова» (Звенигород, Россия, 2014), «Российская конференция актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, Россия, 2012), Всероссийская научная конференция «Мембраны-2010» и «Мембраны-2013» (Москва, Россия, 2007, 2010 и 2013), «Permea-2013» (Варшава, Польша, 2013), «Permea-2016» (Прага, Чехия, 2016), «8th International Membrane Science & Technology Conference» (Мельбурн, Австралия, 2013), «Euromembrane-2009» (Монпелье, Франция, 2009), «Euromembrane-2012» (Лондон, Великобритания, 2012), «Euromembrane-2015» (Аахен, Германия, 2015), «3rd International Organic Solvent Nanofiltration Conference» (Лондон, Великобритания, 2010), «4th International Organic Solvent Nanofiltration Conference» (Аахен, Германия, 2013), «5th International Organic Solvent Nanofiltration Conference» (Антверпен, Бельгия, 2015), "International Congress on Membranes and Membrane Processes" (ICOM 2014) (Суджоу, Китай, 2011), Nemopur Workshop "Progresses in Organic Solvent Nanofiltration" (Четрапа, Италия, 2012), «5th Trondheim Conference on CO₂ Capture, Transport and Storage (Трондхейм, Норвегия, 2009), «XXV Summer School of the European Membrane Society "Solvent Resistant Membranes"» (Лёйвен, Бельгия, 2008), 34-я, 36-я и 37-я Российская конференция с международным участием «Ионный

перенос в органических и неорганических мембранах» (Краснодар-Туапсе, Россия, 2008, 2010 и 2011), «2015 China-Europe Conference on the Research and Application of Membrane» (ВейХай, Китай, 2015), «International conference Membrane based separations «MEMSEP 2015» (Ваходара, Индия, 2015).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 34 научных трудах, в том числе: 29 статей (в изданиях Перечня ВАК — 29); 5 свидетельствах об официальной регистрации изобретений Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам (в соответствии с п. 3 ст. 7 Закона РФ «Об авторском праве и смежных правах» отнесены к объектам авторского права и приравнены к научным сборникам).

Основная часть работы выполнена с 2007 по 2016 годы в соответствии с планами научных исследований ИНХС РАН, по программам фундаментальных исследований Президиума РАН, поддержана грантом №08-08-00677-а «Новый мембранный материал для нанофильтрации органических сред» (РФФИ), грантом №09-08-00975-а «Сорбция и проницаемость смачивающих/несмачивающих жидкостей в нанопористых полимерных мембранах при повышенных давлениях» (РФФИ), грантом №12-08-33077 «Экспериментальное и теоретическое исследование селективности полимерных мембран с высокой долей свободного объема в процессе нанофильтрации органических сред» (РФФИ), проектом №14.607.21.0083 «Разработка технологии получения фильтрационных мембран на основе нанопористых полимерных материалов для выделения и рециркуляции гомогенных катализаторов в процессах гидроформирования для нефтехимии и органического синтеза» (Минобрнауки РФ), проектом №02.740.11.0818 «Мембранные контакторы высокого давления для очистки и разделения газов в процессах нефтехимии» (Минобрнауки РФ), проектом ДЕКАРБит «Удаление CO₂ с помощью аминных процессов: международное сотрудничество и обмен» (7-я Рамочная программа ЕС)..

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, 3 глав основного текста, выводов, списка литературы, включающего 434 наименования; изложена на 277 страницах, содержит 92 рисунка и 44 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения диссертационного исследования, выносимые на защиту.

В литературном обзоре проведен анализ и обобщение научной и патентной литературы в областях нанофильтрации органических сред, процесса удаления диоксида углерода и структурных особенностей высокопроницаемых стеклообразных полимеров. Рассмотрена актуальность

выделения диоксида углерода, основные методы очистки газовых смесей, а также перспективность использования мембранных контакторов газ-жидкость на основе пористых и непористых мембран. Из обзора следует, что регенерация абсорбентов при повышенных давлениях с использованием мембранных десорберов может быть реализована только на основе высокопроизводительных мембран со сплошным селективным слоем, что делает актуальным поиск новых мембранных материалов и изучение процесса мембранной газовой десорбции при повышенных давлениях.

Нанофильтрация органических сред является перспективной малоэнергоёмкой технологией и наибольшее применение она сегодня приобретает в нефтехимической, химической и пищевой промышленности, в том числе для рециркулирования гомогенных катализаторов. Ограниченный ассортимент промышленных мембран делает актуальным поиск новых мембранных материалов и создание на их основе перспективных процессов нанофильтрационного разделения органических сред.

Объекты и методы исследования

В качестве мембранных материалов был выбран ряд высокопроницаемых стеклообразных полимеров (17 полимеров, сополимеров и их смесей), некоторые характеристик которых представлены в [Таблице 1](#).

Образцы ПТМСП, ПТМГП, ПМП и сополимеров ТФПС-со-ТМСП были предоставлены лабораторией синтеза селективно-проницаемых полимеров ИНХС РАН (зав. лабораторией, к.х.н. В.С.Хотимский). Образцы PIM-1 (Polymer of intrinsic microporosity) были предоставлены Манчестерским университетом (Великобритания, группа проф. P.Budd).

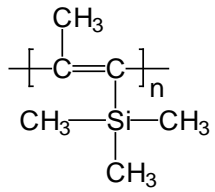
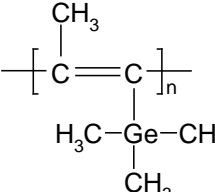
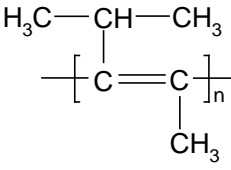
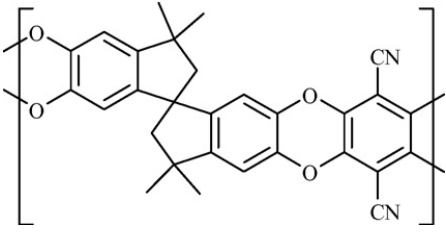
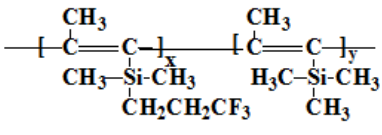
Приготовление сплошных мембран. Образцы плоских сплошных мембран (пленок) на основе ПТМСП, ПТМГП, ПМП или PIM-1 были получены методом полива раствора соответствующего полимера с концентрацией 0,5-1,0 масс.% в циклогексане или хлороформе на целлофановую пленку, натянутую на металлический цилиндр.

Модификация поверхности ПТМСП мембран. Модификация пленок на основе ПТМСП проводилась в тлеющем разряде постоянного тока по методике, описанной в [378], в атмосфере очищенного атмосферного воздуха (давление 13 Па), при токе разряда 50 мА и времени экспозиции 30 сек. Модификация образцов выполнена в ИСПМ РАН к.х.н. А.Б.Гильман.

Композиционные ПТМСП мембраны. Композиционные мембраны с селективным ПТМСП-слоем получали путем нанесения раствора полимера в циклогексане на пористую подложку из полиакрилонитрила (ПАН) (Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Германия). Ракельный нож имел зазор 0,2 мм, скорость движения ножа – 950 мм/мин (мембраны получены в ИНХС РАН совместно с В.В.Паращуком). Композиционные мембраны для контакторов высокого давления получали методом двухслойного нанесения растворов ПТМСП на гибкую пористую металлокерамическую подложку (ООО

«Нанопор», Россия) с последующим отжигом в течение 350 часов при 100°C (мембраны получены в ИНХС РАН Г.А.Дибровым).

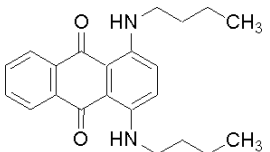
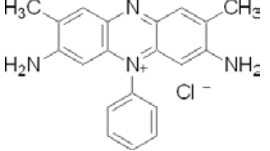
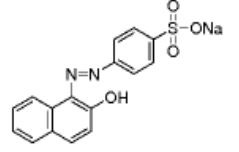
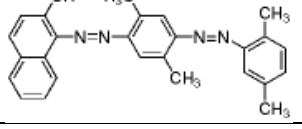
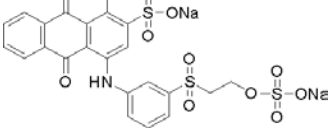
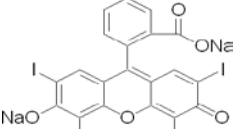
Таблица 1. Некоторые свойства исследованных полимеров.

Полимер	Структурная формула	$T_{ст.}, ^\circ C$	$M_w, \text{Г/МОЛЬ}$ M_w/M_n
Поли[1-(триметилсилил)-1-пропин] (ПТМСП)		> 250	$1,6 \cdot 10^6$ 2,9
Поли[1-(триметилгермил)-1-пропин] (ПТМГП)		> 250	$6,6 \cdot 10^5$ 2,5
Поли[4-метил-2-пентин] (ПМП)		> 250	$1,2 \cdot 10^6$ 2,1
Полимер, полученный по реакции конденсации 5,5',6,6'-тетрагидрокси-3,3,3',3'-тетраметил-1,1'-спиробисиндана и тетрафтортерефталонитрила (PIM-1)		> 350	$1,4 \cdot 10^5$ 10,5
Сополимер ТФПС-со-ТМСП (мольное соотношение от 0:100 до 40:60)		>250	$7,0-28 \cdot 10^5$ 2,3-3,5

Растворители и растворенные вещества (маркеры). В исследованиях по нанофильтрации использовались растворители: гомологический ряд нормальных алифатических спиртов от метанола до пентанола, гомологический ряд альдегидов C_4-C_{10} и ацетон, гомологический ряд α -олефинов C_6-C_{10} , а также водные растворы этанола, пропанола и изопропанола. Разделительные свойства мембран были изучены с использованием шести промышленных маркеров, некоторые их свойства представлены в [Таблице 2](#).

В исследованиях по мембранной десорбции диоксида углерода использовались промышленно доступные абсорбенты химического и физического типа: Genosorb 300 и Genosorb 1753 («Clariant Produkte GmbH»), представляющие собой смесь диметилловых эфиров полиэтиленгликоля, пропиленкарбонат (ПК), моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), N-метилдиэтаноламин (МДЭА), 2-амино-2-метил-1-пропанол (АМП), 2-диэтиламиноэтанол (ДЭАЭ) и пиперазин (ПП) («Sigma Aldrich Chemie GmbH», чистота не менее 99%). Абсорбент 2-(2-аминоэтиламино)этанол (АЭАЭ) был синтезирован в центральной лаборатории ОАО «Казаньоргсинтез» (Республика Татарстан).

Таблица 2. Исследованные маркеры.

Маркер	ММ, г/моль	λ_{\max} , нм	Структурная формула
Solvent Blue 35	350	652	
Safranin O	350	530	
Orange II	350	483	
Oil Red	408	359	
Remazol Brilliant Blue R	626	582	
Erythrosine B	879	525	

Измерение сорбции и набухания. Для определения равновесных значений сорбции и набухания полимеров в исследуемых жидких средах использовались гомогенные сплошные мембраны толщиной 80-100 мкм. Изменялись изменение массы образца и его геометрических размеров; парциальные значения сорбции маркера и растворителя определялись по изменению состава двухкомпонентного раствора до и после сорбционного эксперимента с помощью спектрофотометра. Коэффициент распределения K

маркера между мембраной и окружающим раствором определялся по следующей формуле:

$$K = \frac{C_{\text{мембр}}}{C_{p-p}} \quad (1)$$

где $C_{\text{мембр}}$ – равновесная концентрация маркера в мембране (г/г), C_{p-p} – равновесная концентрация маркера в окружающем растворе (г/г). Эксперименты проводились в ИНХС РАН С.Е.Царьковым, А.А.Юшкиным и А.Н.Трусовым.

Гидростатическое взвешивание. Исследование плотности, микрогетерогенности и доли свободного объема мембранных материалов проводилось методом гидростатического взвешивания, принцип которого заключается в сопоставлении веса мембраны на воздухе и в ряде смачивающих и несмачивающих жидкостей. Вес образца (w_1) массой m_0 , помещенного в несмачивающую жидкость (сорбцией жидкости материалом можно пренебречь), представлен следующей формулой:

$$w_1 = m_0 \cdot g - V_0 \cdot \rho_1 \cdot g \quad (2)$$

где g – гравитационное ускорение, V_0 – объем сухого образца, ρ_1 – плотность жидкости. Вторая часть уравнения представляет собой выталкивающую силу жидкости, которая равна весу вытесненной жидкости (закон Архимеда). Вес образца (w_2) массой m_0 в сухом состоянии, помещенного в смачивающую жидкость, может быть описан следующей формулой:

$$w_2 = \left[m_0 - (V_0 + \Delta V - V_2) \cdot \rho_2 + (\rho_2^* - \rho_2) \cdot V_2 \right] \cdot g \quad (3)$$

где ΔV представляет собой изменение объема образца при набухании, V_2 – объем смачивающей жидкости, сорбированной образцом, или объем образца, занятый смачивающей жидкостью, ρ_2^* – плотность смачивающей жидкости в образце, ρ_2 – объемная плотность смачивающей жидкости. Таким образом, удельное содержание доступного свободного объема (FAV , Fractional Available Volume) сухого полимера определяется как разница между значениями объема образца V_0 и недоступного (исключенного) объема V_p , нормированная на V_0 :

$$FAV = \frac{V_2 - \Delta V}{V_0} = 1 - \frac{\Delta m_2 \cdot \rho_1}{\Delta m_1 \cdot \rho_2} \quad (4)$$

а доля объема жидкости (FLV , Fractional Liquid Volume):

$$FLV = \frac{V_2}{V_0 + \Delta V} = 1 - \frac{\rho_1 \cdot \Delta m_2}{\rho_2 \cdot \Delta m_1 \cdot (1 + SD)} = \frac{FAV + SD}{1 + SD} \quad (5)$$

где $SD = \Delta V / V_0$ – степень набухания образца в смачивающей жидкости. Иными словами, удельный объем жидкости представляет собой долю жидкости, сорбированной набухшим образцом. В качестве зонда

использовали воду (несмачивающая жидкость), этанол (смачивающая жидкость) и их бинарные растворы; для исследования материала на основе ПТМСП также использовались водные растворы пропанола и изопропанола. Эксперименты проводились в ИНХС РАН А.А.Юшкиным.

Газопроницаемость мембран. Измерение проницаемости мембран по индивидуальным газам (азот, кислород и углекислый газ) осуществлялось объемным методом при давлениях до 40 атм. и температурах до 100°C. Величины коэффициентов проницаемости рассчитывались в Баррерах (1 Баррер = 10^{-10} см³(н.у.)·см/см²·с·см.рт.ст.). Эксперименты проводились в ИНХС РАН А.Н.Трусовым.

Химическая устойчивость мембран в абсорбционных жидкостях. Образцы пленок толщиной 20-30 мкм выдерживались в среде абсорбента при температуре 100°C в течение 150-300 часов, далее они отмывались, высушивались и исследовались методом ИК-спектроскопии. Эксперименты проводились в ИНХС РАН А.Н.Трусовым.

Наночелювтрация органических сред. Изучение наночелювтраторных характеристик мембран проводилось в ячейках тупикового типа при перепаде давления до 30 атм. Активная площадь мембраны в каждой ячейке составляла $3,3 \cdot 10^{-3}$ м². Каждый эксперимент проводился до достижения стационарных значений при отклонении между тремя последними измерениями не более 5%. Поток J пермеата [кг/м²·ч] определялся как:

$$J = \frac{m}{S \cdot \Delta t} = \frac{\rho \cdot V}{S \cdot \Delta t} \quad (6)$$

где ρ – плотность растворителя или смеси, (кг/м³), V - объем пермеата (м³), прошедшего через мембрану с площадью S (м²) за промежуток времени Δt (ч) при перепаде давления Δp (атм). Концентрации маркера в исходной смеси и пермеате определялись спектрофотометрическим методом. Коэффициент задержания R [%] рассчитывался по формуле:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_0}\right) \cdot 100\% \quad (7)$$

где C_p – концентрация маркера в пермеате, C_0 – концентрация маркера в исходной смеси. Эксперименты проводились в ИНХС РАН С.Е.Царьковым и А.А.Юшкиным.

Проницаемость абсорбентов через мембрану. Проницаемость абсорбционных жидкостей через мембранные материалы при температуре 100°C исследовалась в ячейке тупикового типа; рабочее давление до 40 атм. создавалось нагнетанием диоксида углерода из баллона. Эксперименты проводились в ИНХС РАН А.Н.Трусовым.

Мембранная десорбция диоксида углерода при повышенных давлениях. Регенерация абсорбентов диоксида углерода исследовалась на установке, основными компонентами которой являлись мембранный абсорбционный и мембранный десорбционный модули. Стадия абсорбции осуществлялась при температуре 30°C и давлении CO₂ 10 атм. Далее

насыщенный раствор подавался в жидкостную часть мембранного десорбера, где происходила термическая регенерация абсорбента при температуре 100°C. Количество CO₂, прошедшего через мембрану в газовую часть десорбера, измерялось объемным расходомером. Давление в газовой части мембранного десорбера было атмосферным, а потери абсорбента за счет испарения через мембрану определялись по весу собранного в специальном приемнике конденсата. Эксперименты проводились в ИНХС РАН А.Н.Трусовым и А.А.Шутовой (Лысенко).

ИК-Фурье спектроскопия. Исследование образцов мембран методом ИК-Фурье спектроскопии осуществлялось в группе д.х.н. Г.Н.Бондаренко, лаборатории металлоорганического катализа ИНХС РАН. Регистрация спектров проводилась на вакуумном ИК-Фурье спектрометре IFS-Bruker 66/Vs в режиме пропускания (50 сканов, разрешение 2 см⁻¹).

Низкотемпературная адсорбция азота. Измерения изотерм адсорбции азота при 77 К проводилось на анализаторе ASAP 2020 фирмы Micromeritics (США) к.х.н. Ю.А.Кукушкиной (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН). Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ в интервале относительных давлений 0.05÷0.20, а объём пор вычисляли при относительном давлении P/P₀→1.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Химический состав поверхностного слоя мембраны был охарактеризован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью прибора LAS – 3000 фирмы “Riber”, оснащенного полусферическим анализатором с задерживающим потенциалом OPX-150 (результаты предоставлены к.х.н. А.Б.Гильман, ИСПМ РАН).

Краевые углы смачивания. Краевые углы смачивания θ пленок определялись гониометрическим методом в ИСПМ РАН (к.х.н. А.Б.Гильман). Контактный угол рабочей жидкости (вода или глицерин) измерялся по касательной к границе раздела трех фаз.

Гелиевая пикнометрия. Плотность образцов сплошных мембран определялась с использованием газового пикнометра Micro-Ultracyc 1200e (Quantachrome Instruments, США). В качестве рабочего газа применялся гелий. Для определения веса образца использовались весы KERN ABT 220-4M, точность 0.1 мг (KERN & SOHN GmbH, ФРГ). Измерения проводились в НИЯУ «МИФИ» к.ф.-н. А.А.Белогорловым.

Сканирующая электронная микроскопия. Образцы исследовались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения (Supra 50 VP LEO с системой микроанализа INCA Energy+ Oxford, производства LEO Carl Zeiss SMT Ltd, Германия) на факультете науки о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, и на микроскопе «Jeol JSM-5600LV» при напряжении 15 кВ в Университете Твенте (Нидерланды). Сколы образцов делались в жидком азоте и далее покрывались слоем золота в вакууме.

Результаты и обсуждение

Влияние доступного свободного объема мембран на транспортные характеристики. Одним из наиболее важных и перспективных направлений наночистоты органических сред в нефтехимии являются процессы выделения и рециркуляции гомогенных катализаторов. В рамках настоящей работы развиваются научные основы использования высокопроницаемых стеклообразных полимеров с высокой долей свободного объема в качестве материалов наночистоты мембран для разделения органических сред. Для понимания и прогнозирования наночистоты поведения таких полимеров необходимо иметь количественные характеристики величины и структуры свободного объема в этих мембранных материалах. В рассматриваемых полимерах отсутствуют реально существующие границы раздела «газ-твердое тело»; «поры» не имеют ярко выраженной поверхности в традиционном понимании, а просто представляют собой «пустоты» (элементы свободного объема) между рыхло упакованными полимерными цепями.

При разработке мембран для разделительных задач нефтехимии необходимо также принимать во внимание различие в структуре свободного объема сухой мембраны, для которой определяется величина свободного объема (например, методом аннигиляции позитронов), и мембраны, находящейся в разделяемой смеси, где она проявляет свои функциональные (транспортные и разделительные) свойства. Так, в случае набухания мембран в среде растворителя возможны значительные изменения полимерной матрицы и структуры свободного объема. Транспорт жидкости через наночистоты мембрану осуществляется через систему взаимосвязанных элементов свободного объема, размеры которых сравнимы или превышают размеры молекулы растворителя. Поэтому в настоящей работе в качестве молекул-зондов использованы молекулы растворителей, которые являются рабочими средами наночистоты разделения, а в качестве метода исследования величины и структуры свободного объема высокопроницаемых стеклообразных полимеров использован метод гидростатического взвешивания (сравнение значений плотности полимера ρ при измерении в смачивающих и несмачивающих жидкостях).

На [рисунке 1](#) представлены экспериментальные данные по изменению веса образца w/w_0 в жидкости (w_0 - вес образца на воздухе, w - вес образца в жидкости) и объема образца $\Delta V/V_0$ как функции состава смеси вода-этанол. Для исследуемых полимеров вода и этанол являются несмачивающей и смачивающей жидкостями, соответственно.

Для всех полимеров, за исключением РИМ-1, ПВТМС и ПТМСП/ПВТМС (40/60), установлено наличие двух областей. Для простоты и наглядности на [рисунке 1](#) эти две области I и II схематически изображены только для ПТМСП. В начальной области I (низкое содержание этанола в растворе) вес полимерного образца резко возрастает, и такое поведение описывается характерной S-образной кривой ([рисунк 1, верх.](#)), в то

время как степень набухания мембраны остается практически неизменной (рисунок 1, ниж.), несмотря на увеличение веса образца в начальной области I (рисунок 1). Наличие сорбции жидкости в отсутствие набухания полимера ясно указывает на то, что выбранные полимерные материалы содержат изначально существующие элементы свободного объема (микроструктуры или микропоры), которые доступны для проникновения выбранных молекул жидкости. Во-вторых, этот факт указывает на то, что изначально существующие элементы свободного объема являются взаимосвязанными в пределах заданной полимерной матрицы. При дальнейшем увеличении концентрации этанола (область II) происходит сорбционное набухание образца; в области II наблюдается постепенное увеличение веса полимерного образца и степени его набухания (рисунок 1).

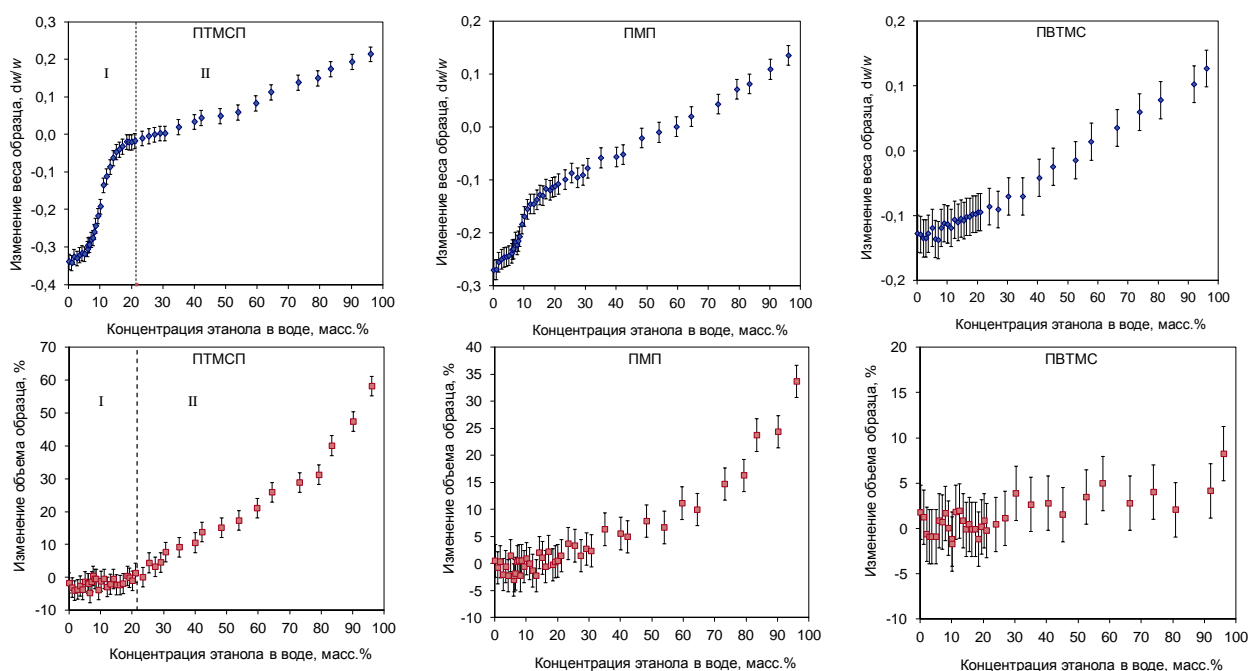


Рисунок 1. Изменение веса (сверху) и объема (снизу) полимерной пленки в жидкости в зависимости от состава водно-этанольной смеси (в качестве примера представлены данные для ПТМСР, ПМП и ПВТМС).

На рисунке 2 представлен график, иллюстрирующий долю доступного для зонда свободного объема FAV (*Free Available Volume*), рассчитанного по уравнению (4) для исследованных полимеров, в зависимости от содержания этанола в водном растворе. Для дальнейшего анализа были расчетным путем определены две дополнительные характеристики: максимальное удельное содержание доступного для зонда свободного объема FAV_t в этаноле, и доля доступного для зонда свободного объема FAV_{bs} полимера без объемного набухания (величина, оцениваемая из рисунков 1 и 2).

В таблице 3 представлены результаты, полученные использованным в работе расширенным методом гидростатического взвешивания. Видно, что величина FAV_t изменяется в следующем порядке: ПТМСР (30%) > ПТМСР/ПВТМС (90/10) (27%) > ПТМСР/ПВТМС (80/20) (25%) >

ПБТМСТ (24%) > ПТМСТ (23%) > ПТМГП (22%) > ПТМСП/ПВТМС (70/30) (21%) > РИМ-1 (17%) > ПМП (16%) > ПТМСП/ПВТМС (40/60) (11%) > ПВТМС (4%).

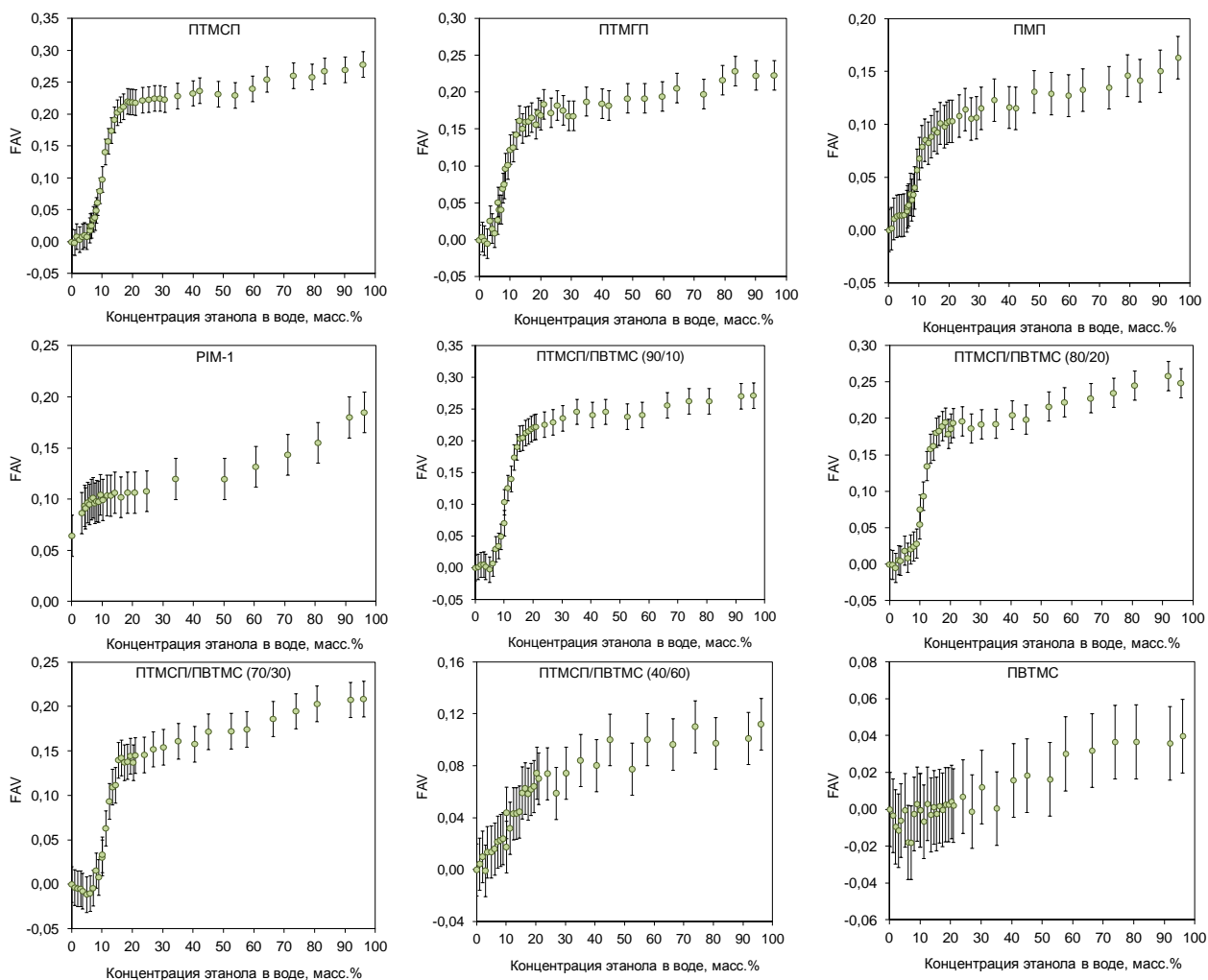


Рисунок 2. Доля доступного свободного объема (FAV) для исследуемых стеклообразных полимеров в зависимости от состава смеси вода-этанол.

Для всех полимеров, за исключением РИМ-1, соотношение FAV_{bs} и FAV_t лежит в диапазоне 0,62-0,85 (таблица 3). Это означает, что в указанных стеклообразных полимерах более 60% неравновесного свободного объема изначально является доступным для молекул жидкостей-зондов при отсутствии набухания полимера. Следовательно, более 60% - это свободный объем мембранного материала на основе высокопроницаемого стеклообразного полимера в виде взаимосвязанных элементов неотрелаксированного свободного объема (микроструктуры или микропоры), размер которых соизмерим или превышает размер молекулы этанола. Это и является причиной высоких коэффициентов проницаемости жидкостей для данной группы полимеров. Минимальные значения соотношения FAV_{bs} и FAV_t для РИМ-1 (0,35) служат еще одним доказательством наличия в данном полимере большого количества изолированных пустот (закрытых микропор). В рамках существующих представлений стеклообразные полимер с высоким

свободным объемом рассматриваются как микрогетерогенные среды, в которых присутствуют области более высокой плотности и рыхло упакованные области с элементами свободного объема на уровне 1 нм.

На [рисунке 3](#) схематично изображены этапы заполнения свободного объема жидкостью по мере увеличения содержания этанола в ходе измерений расширенным методом гидростатического взвешивания. В водной среде весь свободный объем остается незаполненным молекулами воды, поскольку вода является несмачивающей жидкостью, которая не способна проникать в нанопористую структуру гидрофобного материала (Стадия I на [рисунке 3](#)). Дальнейшее увеличение аффинности жидкости по отношению к полимеру при постепенном увеличении концентрации этанола в смеси этанол-вода приводит к постепенному заполнению взаимосвязанных элементов свободного объема, которые в основном расположены в рыхло упакованных областях полимерной матрицы (Стадия II). Как только заполнение изначально существующего свободного объема молекулами выбранной жидкости завершено, постепенно создаются дополнительные доступные центры сорбции в результате начала набухания (Стадия III). При максимально достижимой степени набухания (в нашем случае в присутствии этанола) можно определить значение общей доли доступного для зонда свободного объема FAV_t (Стадия IV).

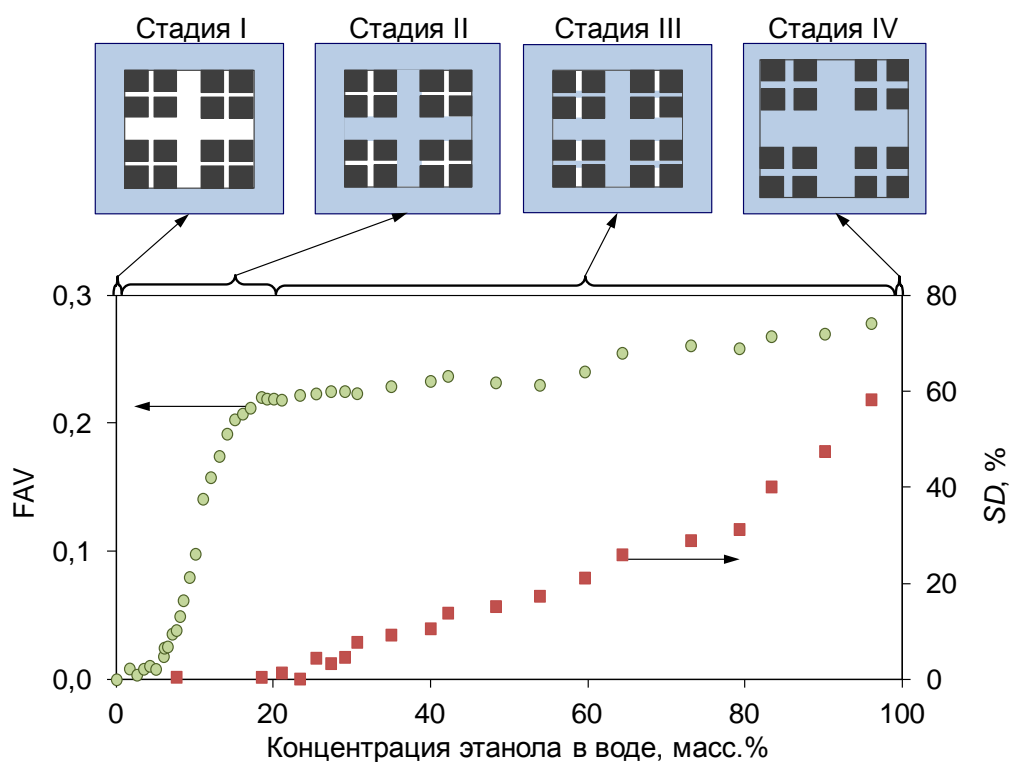


Рисунок 3. Схематическое представление основных стадий, иллюстрирующих заполнение доступного для молекул зонда объема.

Таблица 3. Результаты измерений, полученные расширенным методом гидростатического взвешивания: плотность полимера ρ , степень набухания в этаноле, объемная доля жидкости в полимере (FLV), доля доступного для зонда свободного объема (FAV), а также коэффициент проницаемости этанола (P_{EtOH}).

Полимерный материал	Плотность полимера ρ , г/см ³		SD_{EtOH} , %	FLV для EtOH, %	FAV , %		Соотношение FAV_{bs}/FAV_t	FFV , %	P_{EtOH} , 10 ⁻⁶ кг·м/ м ² ·ч·атм
	H ₂ O	EtOH			До набухания (FAV_{bs})	Общая* (FAV_t)			
ПТМСП	0,72	1,04	58	56	24	30	0,80	32-34 ^{1,2}	3,1
ПТМГП	1,04	1,34	36	43	18	22	0,82	23-32 ³	2,6
ПМП	0,79	0,94	34	37	10	16	0,62	22-281 ^{1,4}	0,8
РiМ-1	1,08	1,32	49	42	6	17	0,35	15 ^{1,5}	0,9
ПВТМС	0,88	0,92	8	11	-	4	-	2 ^{2,6}	0,0
ПТМСП/ПВТМС (90/10)	0,72	0,99	40	48	23	27	0,85	-	3,0
ПТМСП/ПВТМС (80/20)	0,74	0,99	38	45	21	25	0,84	-	2,7
ПТМСП/ПВТМС (70/30)	0,78	0,99	33	41	15	21	0,71	-	1,9
ПТМСП/ПВТМС (40/60)	0,85	0,95	19	26	8	11	0,73	-	0,0

*Измерено по этанолу

¹ Staiger C.L., Pas S.J., Hill A.J., Cornelius C.J. // Chem. Mater. - 2008. - V. 20. - P. 2606–2608

² Hofmann D., Entrialgo-Castano M., Lerbret A., Heuchel M., Yampolskii Yu. // Macromolecules. - 2003. - V. 36. - P. 8528–8538.

³ Matson S.M., Rätzke K., Shaikh M.Q., Litvinova E.G., Shishatskiy S.M., Peinemann K.V., Khotimskiy V.S. Polymer Science Series A. - 2012. - V. 54. - P. 671–677.

⁴ Merkel T.C., Freeman B.D., Spontak R.J., He Z., Pinnau I., Meakin P., Hill A.J. Chem. Mater. - 2013. - V. 15. - P. 109–123.

⁵ Budd P.M., McKeown N.B., B.S.Ghanem B.S., Msayib K.J., Detlev Fritsch, L.Starannikova, N.Belov, O.Sanfirova, Yu.Yampolskii, V.Shantarovich. // J. Membr. Sci. - 2008. - V. 325. - P. 851–860.

⁶ Alentiev A.Yu., Shantarovich V.P., Merkel T.C., Bondar V.I., Freeman B.D., Yampolskii Yu.P. // Macromolecules. - 2002. - V. 35. - P. 9513–9522.

Как следует из [рисунка 4](#), наблюдается линейная корреляция между долей доступного для зонда свободного объема FAV и проницаемостью этанола для исследованных полимеров. Отрезок, отсекаемый линейной зависимостью на оси X , дает пороговое значение FAV , ниже которого отсутствует проницаемость данной жидкости (этанола) через мембрану. Эта величина составляет приблизительно 12%. Следовательно, значения FAV_t для ПВТМС (4%) и ПТМСП/ПВТМС (40/60) (11%) не являются достаточными для формирования в системе перколяционных кластеров данного растворителя, а, следовательно, и его транспорт через мембрану, несмотря на присутствие значительного количества сорбированного растворителя и наличие набухания этих материалов ([таблица 3](#)). Важно подчеркнуть, что транспорт растворителя в набухшей полимерной матрице в основном определяется долей изначально существующих элементов свободного объема.

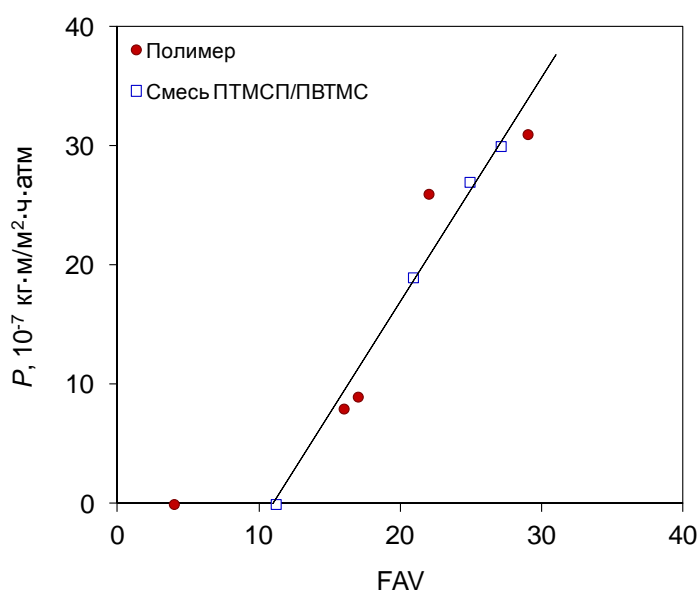


Рисунок 4. Коэффициент проницаемости этанола P как функция доли общего доступного для зонда свободного объема полимера FAV . Прямая линия представлена для наглядности и не относится к непроницаемым полимерным материалам – ПВТМС и смеси ПТМСП/ПВТМС (40/60).

Исследование закономерностей проницаемости/непроницаемости жидкостей через высокопроницаемые стеклообразные полимеры. В настоящей работе высокопроницаемые стеклообразные полимеры исследованы в качестве материалов мембран применительно к двум разделительным технологиям: нанофильтрация органических сред и мембранные контакторы газ-жидкость для регенерации абсорбентов (десорбция диоксида углерода). Для успешной реализации каждого из указанных выше процессов мембрана должна обеспечивать прямо противоположные транспортные свойства при контакте с жидкой средой – наличие (нанофильтрация) или отсутствие (мембранный контактор) трансмембранного транспорта жидкости. В настоящем разделе представлены

результаты исследования проницаемости через сплошные мембраны из высокопроницаемых стеклообразных полимеров растворов вода-этанол и различных абсорбционных жидкостей и формулируются критериальные признаки наличия или отсутствия потока жидкости через мембраны.

На рисунке 5 представлены зависимости коэффициента проницаемости жидкости P от состава исходной смеси вода-этанол для сплошных мембран из ПМП и PIM-1 (аналогичные зависимости получены для ПТМСП и ПТМГП). Видно, что имеются пороговые значения концентрации этанола, ниже которых транспорт жидкости практически отсутствует. Дальнейшее послепороговое увеличение концентрации этанола приводит к росту коэффициента проницаемости жидкости через мембраны.

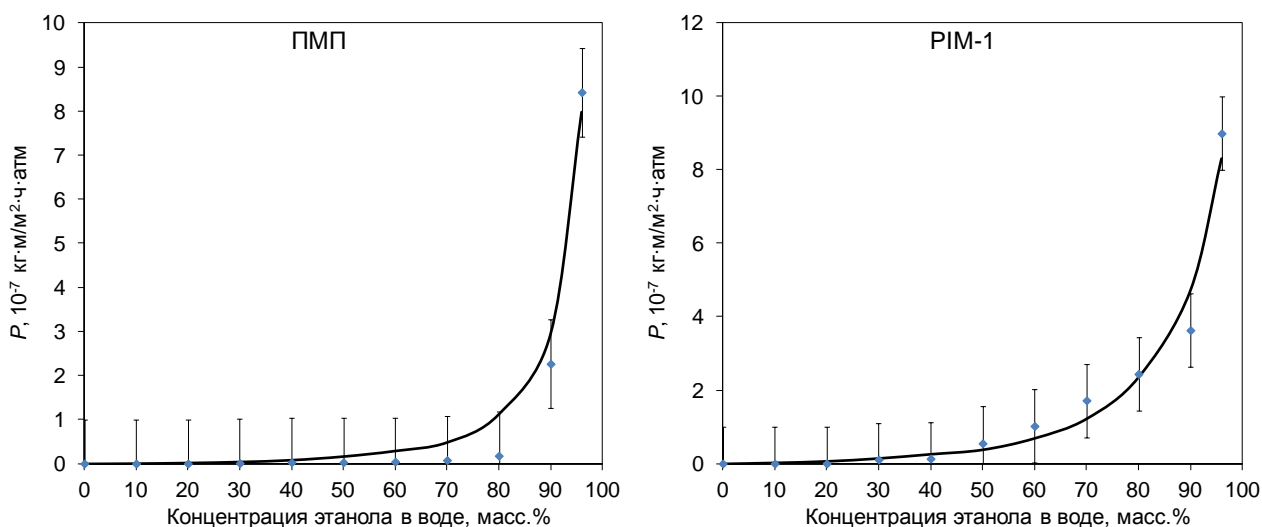


Рисунок 5. Зависимость коэффициента проницаемости жидкости P от состава исходной смеси вода-этанол для сплошных мембран из ПМП и PIM-1 ($\Delta p=20$ атм).

Проницаемость абсорбционных жидкостей. Исследование проницаемости промышленных абсорбентов при трансмембранном давлении 40 атм. и температуре 100°C показали, что ПТМСП, ПТМГП и ПМП непроницаемы для дистиллированной воды и водных растворов алканолamines (химабсорбенты), но проницаемы для физических абсорбентов Genosorb 300, Genosorb 1753 и пропиленкарбоната. Ключевым условием для отсутствия протекания абсорбента через мембрану является наличие низкого сродства абсорбционной жидкости к материалу мембраны, что следует из сопоставления данных по сорбции, набуханию и проницаемости абсорбентов.

Влияние факторов на разделительные характеристики высокопроницаемых мембранных материалов в нанофильтрации органических сред. Влияние свойств органического растворителя на нанофильтрационные характеристики мембран исследовалось с использованием сплошных мембран ПТМСП и бинарных растворов нейтрального маркера Solvent Blue 35 ($M=350$ г/моль) в пяти спиртах

метанол-пентанол и ацетоне. Как видно из [рисунка 6](#), полученные значения потоков с учетом полярности растворителя хорошо соотносятся между собой ($R^2=0,9929$), что позволяет заключить о сопряженности потоков растворителя и нейтрального маркера при переносе через мембраны ПТМСП.

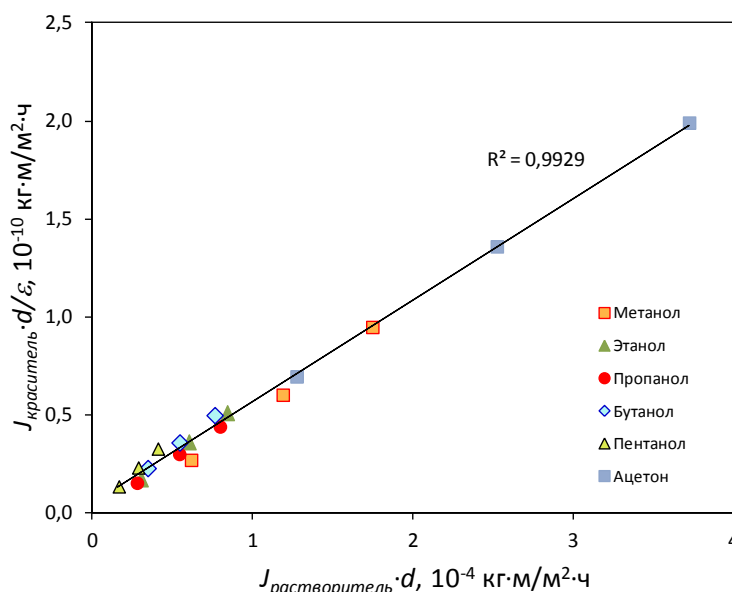


Рисунок 6. Соотношение потока растворителя и маркера Solvent Blue 35 в мембране ПТМСП при давлениях 10, 20 и 30 атм. с учетом полярности растворителя (диэлектрическая постоянная ε).

Влияние природы растворенного вещества (маркера, т.е. задерживаемого компонента смеси) на разделительные характеристики мембран исследовалось с использованием сплошных мембран ПТМСП и бинарных растворов в этаноле шести маркеров различной природы, молекулярной массы и, соответственно, размера ([таблица 4](#)). Для интерпретации полученных результатов по коэффициентам задержания R , был рассчитан коэффициент распределения выбранных маркеров в системе вода-октанол $\log K_{ow}$ (оценка гидрофобности/гидрофильности маркера), экспериментально измерен коэффициент распределения K , а также оценены линейные размеры молекул маркеров в трех плоскостях. Как и ожидалось, максимальное сродство к гидрофобному материалу ПТМСП наблюдается для нейтральных маркеров Solvent Blue 35 и Oil Red.

Видно, что заряд вносит существенный вклад в селективный транспорт при нанофильтрации. Так, для 3-х маркеров с одинаковой массой Solvent Blue 35, Safranin O и Orange II величины R равны, соответственно, -17, 59 и 86%. Наблюдаемый рост значения R хорошо согласуется с уменьшением значения коэффициента распределения K – эмпирический параметр, отражающий сродство маркера к полимеру мембраны в данном растворителе. С увеличением молекулярной массы растворенного вещества, все больший вклад в общую селективность процесса нанофильтрационного разделения вносят стерические затруднения в ходе транспорта через мембрану.

Таблица 4. Молекулярная масса и размер растворенных веществ и их сорбционное и наночелювчатое поведение для ПТМСП (растворитель – этанол).

Растворенное вещество	Тип	ММ, г/моль	logK _{ow} ^{a)}	K	R, % (30 атм)	Оценка размера молекулы, Å ^{b)}		
						X	Y	Z
Solvent Blue 35	нейтральный	350	7,20	11,3	-17,1	16,0	9,3	4,6
Safranine O	катионный	350	-1,35	4,1	59,0	11,4	9,5	5,1
Orange II	анионный	350	0,56	0,5	88,0	14,4	7,1	2,9
Oil Red	нейтральный	408	9,81	12,7	-2,5	15,6	7,4	7,1
Remazol Brilliant Blue R	анионный	626	-1,85	<0,1	94,5	13,5	11,5	8,1
Erythrosin B	анионный	879	-0,05	<0,1	93,7	10,7	8,9	6,0

Расчеты выполнены с помощью: ^{a)} KOWWIN v.1.68 (<http://www.epa.gov/opptintr/exposure/pubs/episuite.htm>), ^{b)} квантохимический полуэмпирический метод AM1 в программном пакете MOPAC (www.openmopac.net).

Исследование влияния структуры свободного объема на разделительные характеристики высокопроницаемых стеклообразных полимеров проводилось на примере сплошных мембран ПТМСП, ПМП и РИМ-1 с использованием бинарных растворов в этаноле четырех маркеров: Solvent Blue 35, Safranin O, Orange II и Remazol Brilliant Blue R. Все три полимера являются гидрофобными материалами ($\sigma=17-19,5 \text{ МПа}^{0,5}$) с высокой долей неотрелаксированного свободного объема, значение которой уменьшается в следующем ряду ПТМСП > ПМП > РИМ-1. В таблице 5 представлены результаты нанофильтрационных и сорбционных измерений.

Таблица 5. Коэффициенты задержания, коэффициенты распределения и степени набухания для сплошных мембран ПТМСП, ПМП и РИМ-1 при нанофильтрации и сорбции бинарных растворов четырех маркеров в этаноле.

Маркер/полимерная мембрана		SD, %	K	R, %		
				10 атм	20 атм	30 атм
Solvent Blue 35	ПТМСП	55	11,3	-11,5	-16,2	-17,1
	ПМП	28	11,7	-9,0	-9,8	-11,0
	РИМ-1	63	1107	-3,6	-3,7	-4,2
Safranin O	ПТМСП	55	4,1	58,5	58,6	59,0
	ПМП	28	0,5	83,0	84,9	85,8
	РИМ-1	63	47,0	71,5	74,8	75,4
Orange II	ПТМСП	55	0,5	86,0	86,0	88,0
	ПМП	28	<0,2	95,4	95,5	94,5
	РИМ-1	63	3,3	91,2	93,5	93,5
Remazol Brilliant Blue R	ПТМСП	55	<0,1	93,7	94,5	94,5
	ПМП	28	<0,1	97,9	97,9	97,1
	РИМ-1	63	5,1	97,8	97,8	97,8

Все изученные полимеры продемонстрировали схожие тенденции в нанофильтрационном поведении при разделении этанольных растворов трех соединений различной природы и одинаковой молекулярной массой (350 г/моль) – отрицательные коэффициенты задержания нейтрального Solvent Blue 35 и максимальные коэффициенты задержания анионного Orange II. При этом для всех трех полимеров наблюдалась линейная зависимость значений коэффициента задержания R от соответствующего коэффициента распределения K : ПТМСП ($R^2=0,9955$), ПМП ($R^2=0,9939$) и РИМ-1 ($R^2=0,9692$).

Таким образом, можно заключить, что селективные свойства гидрофобных стеклообразных полимеров с высокой долей неотрелаксированного свободного объема в процессе нанофильтрационного

разделения во многом определяются их сорбционным поведением по отношению к задерживаемому компоненту разделяемой органической среды.

Это качественное согласие имеет и существенные количественные различия. Так, неожиданный результат был получен для PIM-1, для которого наблюдалось повышенное сродство ко всем изученным соединениям по сравнению с ПТМСП и ПМП, что особенно ярко проявилось в случае нейтрального маркера Solvent Blue 35, для которого коэффициент распределения K оказался равных 1107, что на два порядка больше, чем для ПТМСП и ПМП. Кроме того, коэффициент распределения K нейтрального маркера Solvent Blue 35 в PIM-1 превышает на два порядка аналогичные показатели для анионного и катионного соединений (таблица 5), что позволило впервые предложить полимерный материал PIM-1 в качестве селективного сорбента нейтральных по своей природе веществ на фоне присутствия других соединений.

Односторонняя плазменная обработка ПТМСП приводит к существенной гидрофилизации модифицированной поверхности мембраны: угол смачивания по воде уменьшается с 80 до 20 град., поверхностная энергия γ увеличивается, как минимум, в 3 раза, возникает поверхностный заряд σ на уровне -5.2 нКл/см². Эти эффекты сохраняются в процессе наночистратационных экспериментов и при хранении на воздухе в течение длительного времени. Согласно данным РФЭС, воздействие плазмы приводит к появлению на поверхности кислородсодержащих групп.

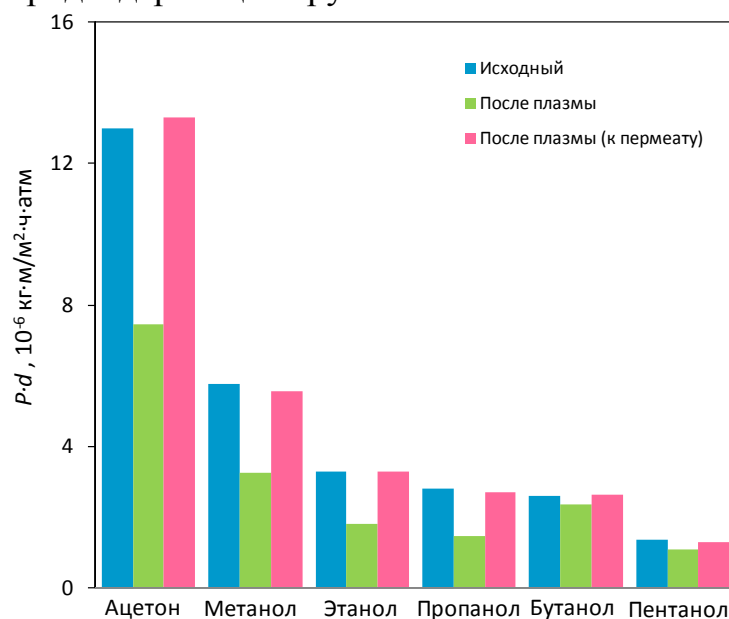


Рисунок 7. Коэффициент проницаемости для исходных и для двух положений односторонне модифицированных ПТМСП мембран: модифицированная сторона обращена либо к исходной смеси, либо к пермеату.

Результаты наночистратационных экспериментов показали наличие значительного эффекта асимметрии транспорта (рисунок 7). Видно, что до двух раз снижается проницаемость растворителя по сравнению с

немодифицированной мембраной, когда модифицированная поверхность мембраны обращена к исходному раствору, при этом изменение ориентации модифицированного слоя к пермеату приводит к восстановлению транспортных характеристик мембраны до исходных значений. Асимметрия транспорта наблюдается и для величин коэффициента задержания Solvent Blue 35. Можно предположить, что плазменная обработка поверхности ПТМСП приводит к изменению сродства органического растворителя к поверхности мембраны, а возможные структурные изменения практически не оказывают влияния на наночистотные свойства сплошных мембран.

Мембраны на основе высокопроницаемых полимерных стекол, устойчивые в условиях процесса гидроформилирования. Самым крупномасштабным применением гомогенного металлоорганического катализа является гидроформилирование олефинового сырья (оксосинтез) - процесс, позволяющий получать свыше 50 наименований товарной продукции. При этом коммерческая значимость оксосинтеза основана, главным образом, на спиртах C_3-C_{19} , которые являются сырьем для производства пластификаторов для ПВХ, моющих средств, синтетических смазочных масел, фармацевтических препаратов и другой продукции. Суммарная общемировая мощность по производству альдегидов и спиртов превышает 7 млн. тонн/год. При этом отделение катализатора от конечных продуктов предполагает отгонку и часто сопровождается его частичной или полной дезактивацией. Мембранные методы разделения жидких сред обладают существенными достоинствами по сравнению с традиционными методами (дистилляция и др.) за счет отсутствия фазовых переходов, меньших массогабаритных характеристик, простоты оборудования и варьирования масштабов производства.

В работе были изучены физико-химические и мембранные свойства систематического ряда сополимеров 1-триметилсилил-1-пропина (ТМСП) и 1-(3,3,3-трифторпропилдиметилсилил)-1-пропина (ТФПС) с различным содержанием фторсодержащих звеньев (9 сополимеров с содержанием ТФПС до 46 мол.%). Показано, что доля доступного свободного объема снижается с 30,4 до 19,1 % по мере возрастания доли ТФПС звеньев в сополимере.

Для эффективной интеграции блока мембранного разделения с реактором, мембранный материал должен быть стабилен в присутствии как конечного продукта (альдегид), так и субстрата (олефин). Так, после завершения реакции, гомогенный катализатор, растворенный в конечном продукте (альдегид), задерживается наночистотной мембраной и, следовательно, остается в растворе над мембраной (ретентат). Для разбавления концентрата и количественного переноса дорогостоящего гомогенного катализатора на основе переходного металла из блока разделения в реакторный блок целесообразно использование в качестве разбавителя субстрат (олефин). Применение инертных разбавителей (например, спиртов), в которых мембранный материал стабилен, сопряжено со снижением эффективности протекания реакции гидроформилирования и увеличением удельных массогабаритных характеристик на единицу конечной продукции.

Показано, что стабильность сополимеров ТМСП-со-ТФПС в гомологических рядах альдегидов C₄-C₁₀ и α-олефинов C₆-C₁₀ возрастает при увеличении содержания фторсодержащих звеньев ТФПС в сополимере. При этом наибольшую проблему представляют α-олефинов C₆-C₁₀, устойчивость в которых, наряду с устойчивостью в альдегидах C₄-C₁₀, наблюдалась только при содержании ТФПС звеньев 41 и 46 мол.% в сополимере ТМСП-со-ТФПС. При этом достаточно высокая величина доступного свободного объема этих материалов на уровне 20 об.% обеспечивает высокие коэффициенты проницаемости растворителя при значении коэффициента задержания модельного маркера Orange II с молекулярной массой 350 г/моль R≈94 %. Высокие константы массопереноса и стабильность сополимеров ТМСП-со-ТФПС с содержанием ТФПС звеньев 41 и 46 мол.% как в присутствии альдегидов, так и в среде олефинов делает перспективным использование данных мембранных материалов для нанофильтрационного выделения гомогенных катализаторов в процессе гидроформилирования.

Практическое применение отрицательных значений коэффициента задержания для фракционирования растворенных соединений. В работе предложено практическое применение отрицательных значений коэффициента задержания с целью одностадийного фракционирования растворенных соединений. Так, если первое растворенное соединение селективно задерживается мембраной, то в случае реализации отрицательного значения коэффициента задержания второго растворенного соединения, можно осуществить фракционирование раствора этих веществ в одну стадию фильтрацией 3-х компонентной смеси через нанофильтрационную мембрану.

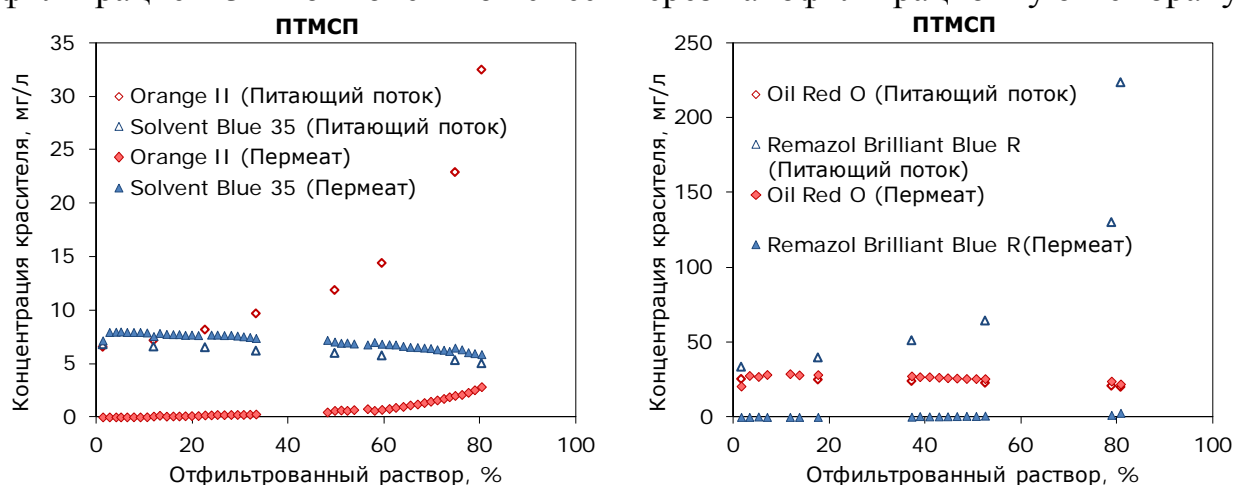


Рисунок 8. Зависимость концентраций маркеров в питающем растворе и пермеате от доли проникшего через мембрану пермеата (в качестве примера приведены данные для ПТМСП мембран, растворитель - этанол).

Для демонстрации данного принципа были выбраны две пары нейтрального и анионного маркеров: 1) Solvent Blue 35 (350 г/моль) и Orange II (350 г/моль), и 2) Oil Red O (408 г/моль) и Remazol Brilliant Blue R (626 г/моль). На **рисунке 8** представлено изменение концентрации соответствующих пар маркеров в исходной смеси и пермеате в зависимости от доли

отфильтрованного раствора. Как можно видеть, в процессе фильтрации наблюдается концентрирование анионного маркера Orange II и Remazol Brilliant Blue R, соответственно. Контроль степени отбора исходного раствора позволяет варьировать соотношения анионного и нейтрального маркеров в пермеате от 1:12 до 1:350 и получать один из компонентов требуемой чистоты. Регенерация абсорбентов углекислого газа в мембранном контакторе газ-жидкость высокого давления. Для изучения процесса регенерации абсорбентов диоксида углерода в мембранном контакторе высокого давления использовались сплошные мембраны на основе ПТМСП, ПТМГП и ПМП и 11 промышленных абсорбентов. Композиционные мембраны с тонким слоем ПТМСП будут рассмотрены в следующем разделе.

Были изучены газотранспортные характеристики ПТМСП, ПТМГП и ПМП при температуре 100°C, типичной для стадии регенерации абсорбентов. Наблюдалось снижение в 2-3 раза газопроницаемости полимеров с выходом на стационарные значения (для ПТМСП проницаемость CO₂ находится на уровне 10000 Баррер, [рисунок 9](#)).

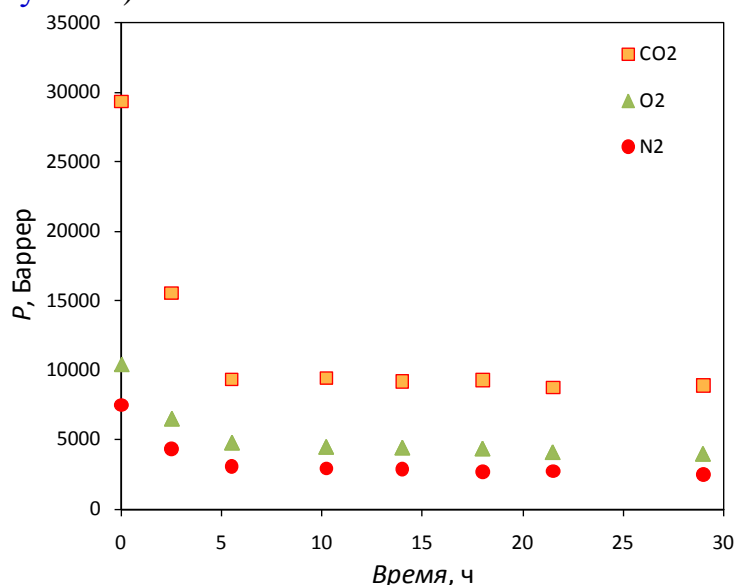


Рисунок 9. Зависимость коэффициентов газопроницаемости ПТМСП от времени при 100°C.

Были сняты ИК-спектры ПТМСП, ПТМГП и ПМП в процессе выдерживания в атмосфере воздуха при 150°C, что заведомо превышает типичные температурные режимы проведения процесса регенерации абсорбентов (100-120°C), и после экспозиции в среде 11 изученных абсорбентов при 100°C в течение 150-350 часов. Анализ ИК спектров свидетельствует о химической стабильности ПТМСП, ПТМГП и ПМП в средах физических и химических абсорбентов диоксида углерода при высоких температурах.

Для исследования процесса мембранной газовой десорбции (регенерации абсорбента) в качестве абсорбента был выбран 30% водный раствор ДЭА. Максимальный поток десорбированного диоксида углерода $J_{CO_2}(теор)$, который возможно достичь при регенерации абсорбционной жидкости в данных

условиях процессов абсорбции и десорбции, рассчитывался по приведенной ниже формуле:

$$J_{CO_2} (теор) = \frac{V_{абсорбента} \cdot (x_{CO_2}^{abc} - x_{CO_2}^{dec})}{S} \quad (8)$$

где $V_{абсорбента}$ – объемная скорость потока абсорбента [л/ч], $x_{CO_2}^{abc}$ и $x_{CO_2}^{dec}$ – значения растворимости углекислого газа в абсорбционной жидкости в условиях процессов абсорбции и десорбции, соответственно, [$M^3(CO_2)/л(абсорбента)$], S – площадь мембраны [M^2]. На рисунке 10 в качестве примера приведена зависимость потока десорбированного диоксида углерода от линейной скорости потока нагруженного абсорбента при перепаде давления на мембране 10 атм. и температуре 100°C.

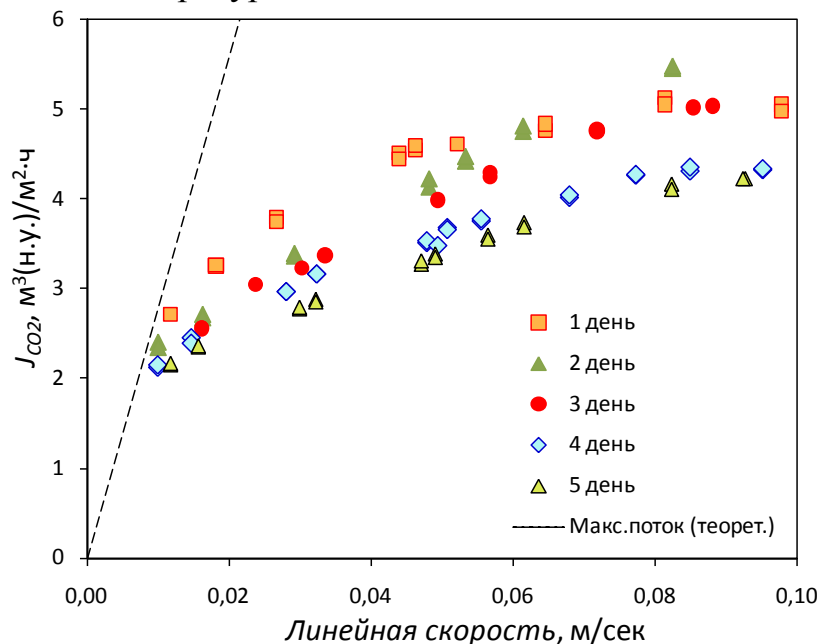


Рисунок 10. Зависимости потока десорбированного диоксида углерода от линейной скорости потока нагруженного абсорбента (30 масс.% водного раствора ДЭА + CO_2) через ПТМСП (29 мкм); сплошная линия – максимально возможный поток диоксида углерода в данных условиях.

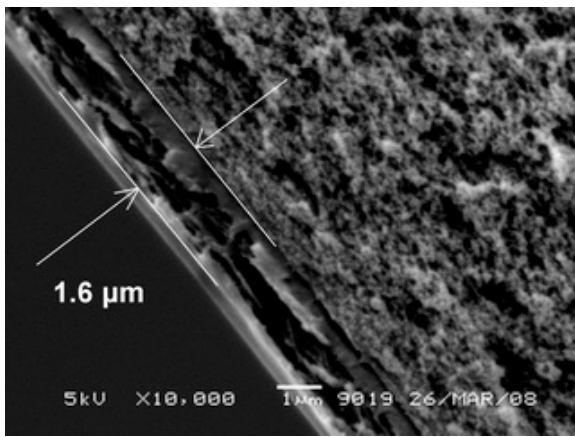
Как видно, полученные зависимости потока десорбированного диоксида углерода для ПТМСП (также и для ПТМГП и ПМП) имеют тенденцию к запределиванию при увеличении линейной скорости подачи абсорбционной жидкости в мембранный десорбер. Это может быть объяснено конечной величиной скорости обратимых химических реакций с ДЭА, а также диффузионными затруднениями при переноса молекул газа к поверхности жидкость-мембрана и при последующем транспорте через мембрану. При малых значениях линейной скорости потока абсорбента, менее 0,01 м/с, возможно осуществление полной регенерации ДЭА при температуре 100°C за единичный проход через мембранный контактор на основе сплошных мембран ПТМСП с толщиной порядка 30 мкм.

Композиционные мембраны ПТМСП для нанофильтрации органических сред и мембранных контакторов высокого давления. Нанофильтрационные композиционные мембраны были получены нанесением растворов ПТМСП на пористую подложку из ПАН. В [таблице 6](#) представлены данные по коэффициенту задержания маркера Remazol Brilliant Blue R (15 мг/л) из его растворов в этаноле. Толщину слоя ПТМСП в композиционных мембранах определяли по микрофотографиям поперечного сечения мембран, полученным методом СЭМ ([рисунок 11](#)). Для образцов ПТМСП-8, ПТМСП-9 и ПТМСП-10 средняя величина коэффициента задержания маркера Remazol Brilliant Blue R при 5 атм составляет 94, 92 и 90%, соответственно, что сравнимо с данными, полученными для сплошных мембран ПТМСП (~94%). При уменьшении концентрации полимера в поливочном растворе до 0,3 г/л (ПТМСП-11) наблюдается снижение коэффициента задержания ($R = 79\%$), что возможно связано с появлением дефектов в нанесенном слое ПТМСП.

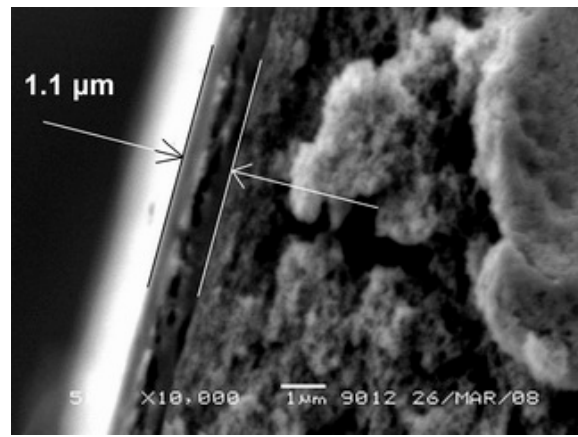
Таблица 6. Композиционные мембраны ПТМСП/ПАН.

Образец мембраны	Условия получения и толщина селективного слоя ПТМСП на пористой подложке ПАН		
	$S_{\text{ПТМСП}}$, масс.%	Высота ракельного ножа, мм	Толщина ПТМСП
ПТМСП-8	1,0	0,20	1,6
ПТМСП-9	0,7	0,20	1,1
ПТМСП-10	0,5	0,20	0,9
ПТМСП-11	0,3	0,20	0,7

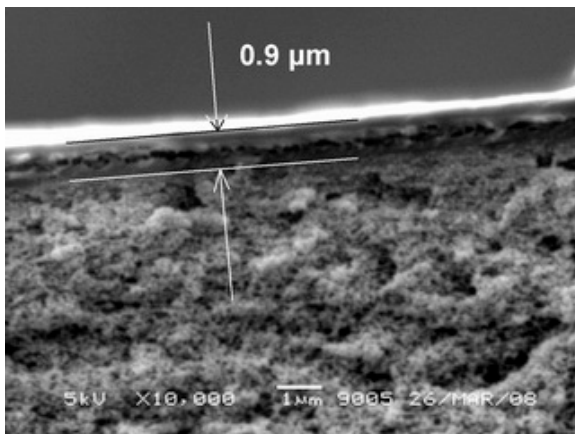
Композиционные мембраны для контакторов высокого давления получали нанесением растворов ПТМСП на гибкую пористую металлокерамическую (МС) подложку. По данным СЭМ толщина нанесенного слоя ПТМСП составляет 1,2 мкм. Результаты испытаний композиционной мембраны ПТМСП/МС с использованием лабораторного стендового оборудования представлены на [рисунке 12](#). В качестве абсорбента использован 50%-ный водный раствор МДЭА, температура регенерации нагруженного диоксидом углерода абсорбента составляет 100°C, а давление абсорбента в мембранном контакторе до 30 атм. Видно, что композиционная мембрана на основе ПТМСП характеризуется стабильной производительностью в течение 100 часов при температуре 100°C, 30 атм и при $pH \geq 11$. Кроме того, применение композиционной мембраны вместо сплошной позволяет увеличить поток десорбированного диоксида углерода, однако не пропорционально уменьшению толщины ПТМСП в 30 раз. Следовательно, помимо сопротивления массопереносу со стороны композиционной мембраны в системе газожидкостного мембранного контактора важную роль при регенерации аминных химических абсорбентов играют также иные факторы такие, как скорость обратимых реакций в среде жидкого абсорбента.



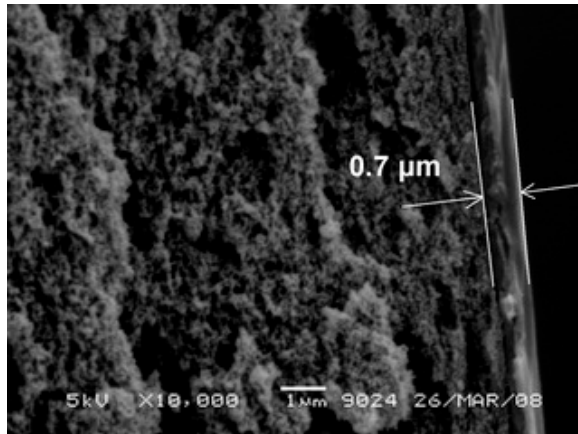
а – ПТМСП-8



б – ПТМСП-9



в – ПТМСП-10



г – ПТМСП-11

Рисунок 11. Сканирующие электронные микрофотографии поперечного сечения композиционных мембран ПТМСП на пористой подложке ПАН.

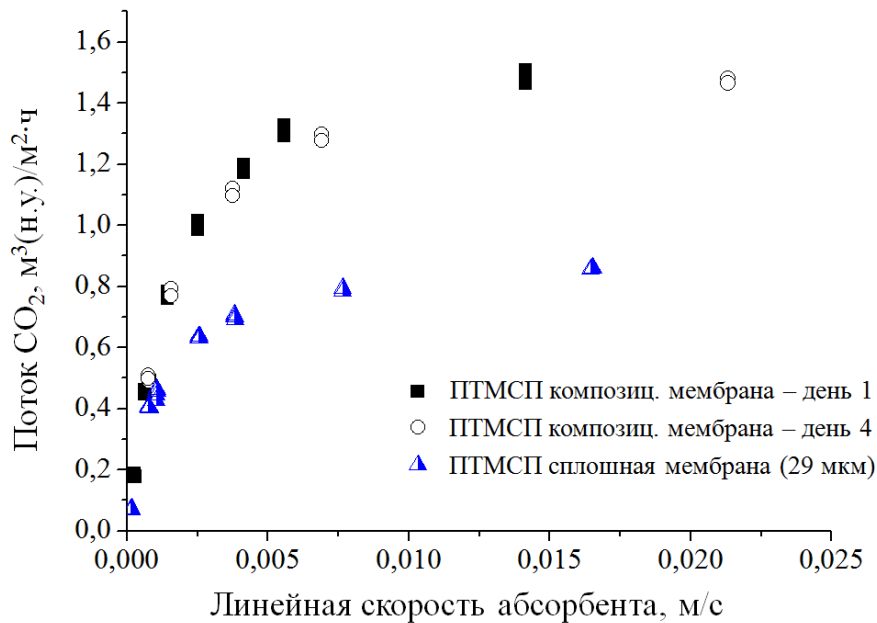


Рисунок 12. Зависимость потока CO₂ от линейной скорости подачи химабсорбента (50%-ный водный раствор МДЭА) при его регенерации с использованием композиционной мембраны ПТМСП/МС и сплошной мембраны ПТМСП в мембранном контакторе высокого давления при 100°C.

Использование PIM-1 в качестве селективного сорбента для фракционирования растворенных веществ в интегрированном процессе сорбция-наночелчтрация. В работе проведена оценка материала PIM-1 как микропористого сорбента и материала наночелчтрационной мембраны для фракционирования растворенных веществ и рекуперации растворителей в интегрированном процессе сорбция-наночелчтрация. В качестве растворенных веществ в экспериментах по фракционированию выбраны анионный маркер Remazol Brilliant Blue R (626 г/моль) и нейтральный маркер Oil Red O (408 г/моль). Коэффициент распределения K для маркеров Oil Red O и Remazol Brilliant Blue R существенно различаются и равны, соответственно, 1107 и 5 для их растворов в этаноле (таблица 5). Из рисунка 13 следует, что существует очевидная взаимосвязь между коэффициентом распределения K маркера Oil Red O и параметром растворимости δ растворителя, то есть правильный подбор растворителя и последующего экстрагента играет важную роль.

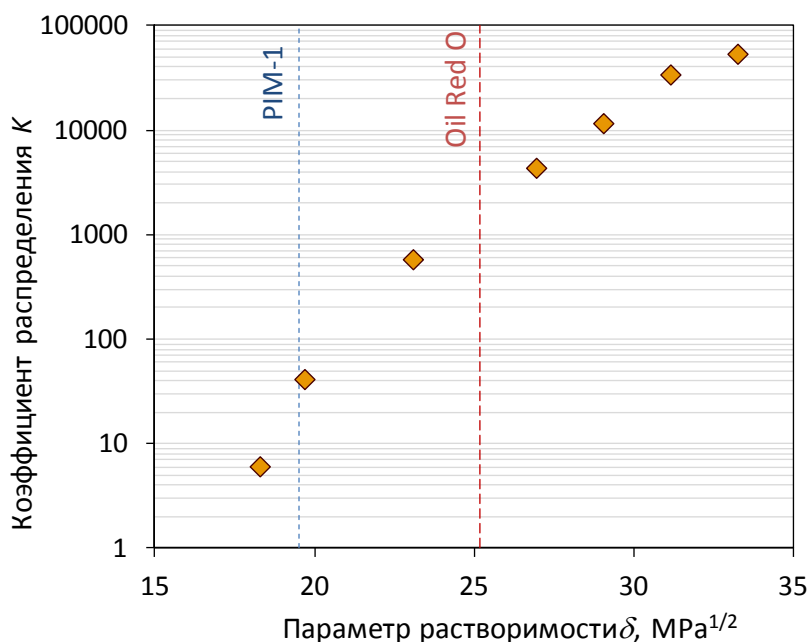


Рисунок 13. Коэффициент распределения K маркера Oil Red O в зависимости от параметра растворимости δ растворителя (параметры растворимости для PIM-1 и маркера Oil Red O показаны вертикальными пунктирными линиями).

Фракционирование нейтрального маркера Oil Red O и анионного маркера Remazol Brilliant Blue R проводили с использованием в качестве растворителя бинарной смеси вода-этанол (30/70) (рисунки 14). В течение первых 30 минут отмывания PIM-1 толуолом экстрагируется почти 85% Oil Red O, а во втором цикле регенерации происходит экстрагирование оставшихся 15% растворенного вещества. Анионный маркер Remazol Brilliant Blue R концентрируется в исходном растворе и его потери не превышают 1-2%.

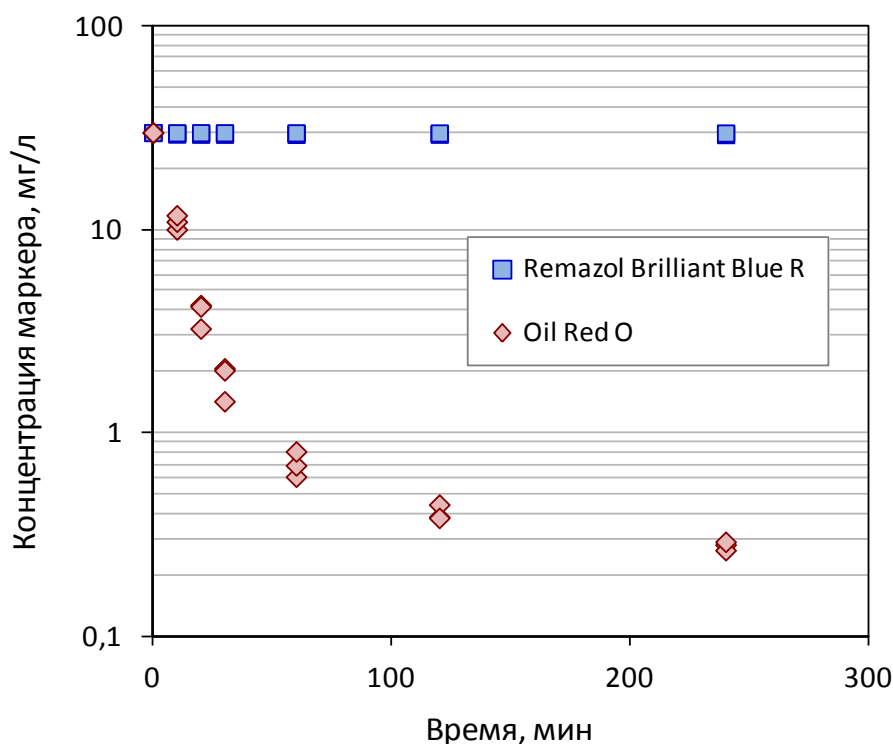


Рисунок 14. Кинетика фракционирования маркеров Remazol Brilliant Blue R и Oil Red O из водного раствора этанола (результаты трех циклов); растворитель - смесь вода /этанол (30/70).

Оценена возможность использования мембран из сшитого PIM-1 в качестве мембранного материала для рекуперации растворителей методом нанофильтрации и предложена схема интегрированного способа сорбция/нанофильтрация, в которой PIM-1 используется как в качестве селективного сорбента для фракционирования растворенных веществ, так и в качестве материала нанофильтрационных мембран для рекуперации растворителей.

Основные результаты и выводы

1. Впервые применительно к задачам разделения в нефтехимии, нанофильтрационного выделения растворенных соединений из органических растворителей и регенерации абсорбентов диоксида углерода в мембранных контакторах высокого давления, проведены систематические исследования доступного свободного объема и транспортных характеристик мембранных материалов на основе представительного ряда высокопроницаемых стеклообразных полимеров (17 полимеров, сополимеров и их смесей). Показано, что общий доступный для молекул растворителей свободный объем исследованных полимеров варьируется в широких пределах от 4 до 30%. При этом значение доступного свободного объема и сродство жидкой фазы к мембранному материалу, экспериментально оцениваемого по данным сорбции и набухания, определяют транспортные характеристики мембранных материалов, что делает возможным реализацию на их основе двух разделительных процессов в нефтехимии, принцип которых основан на

наличии (нанофильтрация) или отсутствии (мембранный контактор) переноса жидкой фазы через мембрану.

2. Показано, что уникальная микропористая природа исследованных стеклообразных полимеров обеспечивает рекордные значения коэффициентов проницаемости растворителей в условиях нанофильтрации, при этом перенос органических жидкостей осуществляется преимущественно по конвективному механизму. Повышенная стабильность мембран ТФПС-со-ТМСП с содержанием ТФПС звеньев 41 и 46 мол.% в углеводородных средах (олефины, альдегиды и др.) делает перспективным их использование для выделения гомогенных катализаторов в процессе гидроформилирования.

3. Впервые показано, что стеклообразные полимеры ПТМСП, ПТМГП и ПМП химически устойчивы в промышленных абсорбентах при температурах до 100°C, высокопроницаемы для диоксида углерода и непроницаемы для воды и промышленных хемосорбентов (водные растворы алканоламинов) при температуре 100°C и трансмембранном давлении 40 атм, что определяет перспективность их использования в мембранных контакторах высокого давления для очистки газовых смесей нефтехимии и энергетики от диоксида углерода и регенерации химабсорбентов при повышенных давлениях и температуре.

4. Впервые исследован процесс мембранной десорбции диоксида углерода при повышенных давлениях и температурах с использованием сплошных мембран на основе высокопроницаемых полимерных стекол и лабораторных образцов композиционных мембран на их основе. Показана возможность регенерации водных растворов диэтанолamina и метилдиэтанолamina (химические абсорбенты) и воды (физический абсорбент) в мембранном контакторе высокого давления.

5. Сопоставление данных по доступному свободному объему со значениями набухания мембранных материалов позволило заключить, что доля доступного свободного объема в отсутствие объемного набухания лежит в диапазоне 62-85% (за исключением материала РИМ-1). Таким образом, более 60% неравновесного свободного объема исследованных высокопроницаемых стеклообразных полимеров является доступным для молекул органических растворителей при отсутствии объемного набухания полимера и эта высокая доля свободного объема представляет собой взаимосвязанные элементы неотрелаксированного свободного объема (микростоты или микропоры), размер которых соизмерим или превышает размер молекулы, например, этанола.

6. На примере полимерных мембранных материалов ПТМСП, ПТМГП, ПМП и РИМ-1 выявлены закономерности поведения селективности нанофильтрационного разделения, характеризуемой коэффициентом задержания растворенного вещества (маркера) и показано, что в зависимости от природы растворенного вещества коэффициент задержания может быть как

положительным, так и отрицательным. При этом отрицательные значения коэффициента задержания обусловлены высокими значениями коэффициента распределения соответствующего растворенного вещества и сопряженностью потоков растворителя и растворенного вещества.

7. Впервые предложен одностадийный способ фракционирования растворенных веществ в органических растворителях на основании эффекта отрицательного значения коэффициента задержания в процессе наночистоты. На основании найденных рекордных значений коэффициента распределения нейтрального растворенного вещества для PIM-1 (на два порядка выше, чем для ПТМСП, ПТМГП и ПМП) предложен интегрированный способ сорбция/наночистота, где PIM-1 применяется в качестве селективного сорбента по отношению к нейтральным растворенным компонентам разделяемой органической среды.

8. Впервые обнаружен эффект асимметрии проницаемости и селективности разделения в процессе наночистоты жидких органических веществ через односторонне модифицированные в плазме мембраны ПТМСП. Показано, что плазменная обработка сопровождается увеличением поверхностной энергии модифицированной стороны мембраны и что важнейшим фактором, определяющим величину потока, является сродство жидкой среды к поверхности мембраны, с которой она контактирует.

9. На примере ПТМСП исследована проницаемость бинарных смесей смачивающей и несмачивающей жидкости во всем диапазоне составов. Впервые показано, что заполнение элементов неравновесного свободного объема жидкостью в процессе ее сорбции и набухания полимера не является достаточным условием для появления потока жидкости через мембрану. Найдено, что имеются пороговые значения сорбции и набухания, ниже которых перенос жидкости через мембрану отсутствует, что очень важно для использования мембраны в контакторе высокого давления. Выше пороговых значений наблюдается поток жидкости через мембрану, и его величина возрастает при увеличении сродства жидкости к материалу мембраны по мере увеличения содержания смачивающей жидкости в смеси.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи в квалификационных журналах

1. Горбунов Д.Н., Волков А.В., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидроформирование в нефтехимии и органическом синтезе: реализация процесса и решение проблемы рециркуляции гомогенных катализаторов (обзор). // Нефтехимия. – 2015 – Т. 55, №6 – С. 443-459.
2. Kossov A.A., Yushkin A.A., Khotimskiy V.S., Volkov A.V. Study of accessible free volume and transport properties of TFPS-co-TMSP copolymer. Petroleum Chemistry. V.55, №10, (2015), 783–790.
3. Anokhina T.S., Yushkin A.A., Budd P.M., Volkov A.V. Application of PIM-1 for solvent swing adsorption and solvent recovery by nanofiltration. Separation and Purification Technology. 156, (2015), 683-690.

4. Malakhov A., **Volkov A.** Application of Coupled Solution-Diffusion Model in Organic Solvent Nanofiltration: Positive and Negative Rejection of Solutes. *Separation Science and Technology*, 50 (2015) 2198–2210.
5. **Volkov A.V.**, Tsarkov S.E., Gilman A.B., Khotimsky V.S., Roldughin V.I., Volkov V.V. Surface modification of PTMSP membranes by plasma treatment: Asymmetry of transport in organic solvent nanofiltration. *Advances in Colloid and Interface Science* 222 (2015) 716-727.
6. **Volkov A.**, Yushkin A., Kachula Yu., Khotimsky V., Volkov V. Application of negative retention in organic solvent nanofiltration for solutes fractionation. *Separation and Purification Technology*, 124 (2014), 43–48.
7. **Volkov A.V.**, Tsarkov S.E., Goetheer E.L.V., Volkov V.V. Amine-based solvents regeneration in gas-liquid membrane contactor based on asymmetric PVTMS. *Petroleum Chemistry*. V.55, №9, (2015), 716–723.
8. Yushkin A., Grekhov A., Matson S., Bermeshev M., Khotimsky V., Finkelstein E., Budd P.M., Volkov V., Vlugt T.J.H., **Volkov A.** Study of glassy polymers fractional accessible volume (FAV) by extended method of hydrostatic weighing: Effect of porous structure on liquid transport. *Reactive and Functional Polymers*, 86 (2015) 269-281.
9. Shutova A.A., Trusov A.N., Bermeshev M.V., Legkov S.A., Gringolts M.L., Finkelstein E.Sh., Bondarenko G.N., **Volkov A.V.** Regeneration of Alkanolamine Solutions in Membrane Contactor Based on Novel Polynorborene. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*, V. 69, №6 (2014), 1059-1068.
10. Roldugin V.I., Shutova A.A., **Volkov A.V.**, Goetheer E.L.V., Volkov V.V. Kinetics of Carbon Dioxide Removal from Water in Flat Membrane Contactor. *Petroleum Chemistry*. V.54, №7 (2014), 507–514.
11. Dibrov G.A., Volkov V.V., Vasilevsky V.P., Shutova A.A., Bazhenov S.D., Khotimsky V.S., **Volkov A.V.** Robust high-permeance PTMSP composite membranes for CO₂ membrane gas desorption at elevated temperatures and pressures. *Journal of Membrane Science*. 470 (2014), 439-450.
12. Малахов А.О., Царьков С.Е., **Волков А.В.** Моделирование удерживания органических веществ набухшими полимерными мембранами. *Мембраны и мембранные технологии*. Т. 3, № 2, (2013), 151–160.
13. Tsar'kov S.E., Malakhov A.O., Litvinova E.G., **Volkov A.V.** Nanofiltration of Dye Solutions through Membranes Based on Poly(trimethylsilylpropyne). *Petroleum Chemistry*, V. 53, № 7, (2013), 537–545.
14. **Volkov A.**, Yushkin A., Grekhov A., Shutova A., Bazhenov S., Tsarkov S., Khotimsky V., Vlugt T.J.H., Volkov V. Liquid permeation through PTMSP: One polymer for two different membrane applications. *Journal of Membrane Science*. 440 (2013), 98-107.
15. Царьков С.Е., Юшкин А.А., **Волков А.В.** Наночистота органических сред. : Мембраны и мембранные технологии [Отв. ред. А.Б. Ярославцев]. М.: Научный мир, 2013. – 539-579.
16. **Volkov A.**, Yushkin A., Grekhov A., Shutova A., Bazhenov S., Tsarkov S., Khotimsky V., Vlugt T.J.H., Volkov V. Liquid permeation through PTMSP: One polymer for two different membrane applications// *Journal of Membrane Science*. – 2013 – V. 440 – P. 98-107.
17. **Volkov A.V.**, Tsarkov S.E., Gokzhaev M.B., Bondarenko G.N., Legkov S.A., Kukushkina Yu.A., Volkov V.V. Nanofiltration and Sorption of Organic Solvents in Poly(1-Trimethylsilyl-1-Propyne) Samples of Different Microstructures. *Petroleum Chemistry*, 52 (2012), 598-608.
18. Tsarkov S., Khotimskiy V., Budd P.M., Volkov V., Kukushkina Ju., **Volkov A.** Solvent nanofiltration through high permeability glassy polymers: effect of polymer and solute nature // *Journal of Membrane Science*. – 2012 – V. 423-424 – P. 65-72.
19. Лысенко А.А., Баженов С.Д., Василевский В.П., Новицкий Э.Г., **Волков А.В.** Мембранная регенерация водного раствора моноэтаноламина // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2012 – Т. 2, №4 – С. 253.

20. **Volkov A.**, Vasilevsky V., Lysenko A., Runstraat A., Matson S., Khotimskiy V. High pressure/temperature membrane contactors for CO₂ capture processes // *Procedia Engineering* – 2012 – V. 44 – P. 332-334.
21. **Volkov A.**, Tsarkov S., Khotimskiy V., Budd P.M. High permeability glassy polymers for OSN: effect of solvent, solute and polymer structure // *Procedia Engineering* – 2012 V. 44 – P. 1619-1621.
22. Bazhenov S., Lysenko A., Dibrov G., Vasilevsky V., Khotimsky V., **Volkov A.** High pressure regeneration of MDEA in membrane gas-liquid contactor // *Procedia Engineering* – 2012 V. 44 – P. 1185-1187.
23. Belogorlov A.A., Grekhov A.M., Eremin Y.S., Pastukhova E.V., Yushkin A.A., **Volkov A.V.** Critical parameters of hydrodynamic flow of alcohols through the dense PTMSP/PVTMS membranes // *Procedia Engineering* – 2012 V. 44 – P. 1196.
24. Grekhov A., Belogorlov A., Yushkin A., **Volkov A.** New express dynamic technique for liquid permeation measurements in a wide range of trans-membrane pressures // *Journal of Membrane Science.* – 2012 – V. 390-391 – P. 160–163.
25. Trusov A., Legkov S., van den Broeke L.J.P., Goetheer E., Khotimsky V., **Volkov A.** Gas/liquid membrane contactors based on disubstituted polyacetylene for CO₂ absorption liquid regeneration at high pressure and temperature // *Journal of Membrane Science.* – 20114 V. 383 – P. 241-249.
26. Костина Ю.В., Гильман А.Б., **Волков А.В.**, Пискарев М.С., Легков С.А., Литвинова Е.Г., Хотимский В.С., Бондаренко Г.Н. Воздействие разряда постоянного тока на свойства поверхности мембраны из поли-(1-триметилсилил-1-пропин)а // *Химия высоких энергий* – 2009 – Т. 43, № 6 – С. 566–568.
27. **Volkov A.V.**, Parashchuk V.V., Stamatialis D.F., Khotimsky V.S., Volkov V.V., Wessling M. High permeable PTMSP/PAN composite membranes for solvent nanofiltration // *Journal of Membrane Science.* – 2009 – V. 333 – P. 88–93.
28. **Волков А.В.**, Волков В.В., Хотимский В.С. Мембраны на основе поли-1-триметилсилил-1-пропина для разделения жидкостей // *Высокомолекулярные соединения.* – 2009 – Т. 51, №11 – С. 2113–2128.
29. **Волков А.В.**, Корнеева Г.А., Терещенко Г.Ф. Нанофильтрация органических сред: перспективы и области применения // *Успехи химии* – 2008 – Т. 77 – С. 1053-1064.

Патенты

30. Борисов И.Л., Василевский В.П., Волков В.В., **Волков А.В.** Способ выделения и концентрирования органических веществ из жидких смесей и устройство для его осуществления, Патент РФ № 2532518 от 10.11.2014.
31. Новицкий Э.Г., Дибров Г.А., Василевский В.П., **Волков А.В.**, Лысенко А.А., Хотимский В.С., Волков В.В. Композиционная мембрана на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров, Патент РФ № 2491983 от 10.09.2013.
32. Волков В.В., Борисов И.Л., Хотимский В.С., **Волков А.В.** Способ выделения и концентрирования органических веществ из водных сред, Патент РФ № 2432984 от 10.11.2011.
33. Борман В.Д., Грехов А.М., Белогорлов А.А., Волков В.В., **Волков А.В.** Способ измерения проницаемости материалов/Патент РФ № 2434223 от 20.11.2011.
34. Царьков С.Е., **Волков А.В.**, Хотимский В.С., Гильман А.Б., Костина Ю.В. Способ нанофильтрационного разделения жидких органических смесей/Патент РФ № 2428243 от 23.10.2009.