

Наночильтрация органических сред: перспективы и области применения

А.В.Волков, Г.А.Корнеева, Г.Ф.Терещенко

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский просп., 29, факс (495) 633–8520

ООО «Объединенный Центр исследований и разработок»

119333 Москва, Ленинский просп., 55/1, стр. 2, факс (495) 730–6102

Представлены основные направления исследований в новой области мембранной науки и технологии — наночильтрации органических (неводных) сред. Рассмотрены перспективы ее использования в химической, нефтехимической и пищевой промышленности. Особое внимание уделено мембранам, разработанным для этого метода.

Библиография — 123 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1053
II. Мембраны для наночильтрации органических сред	1054
III. Применение наночильтрации в нефтехимической промышленности	1055
IV. Применение наночильтрации в гомогенном катализе	1056
V. Применение наночильтрации при выделении ионных жидкостей	1060
VI. Наночильтрация как способ замены растворителя в многостадийных органических синтезах	1061
VII. Применение наночильтрации в пищевой промышленности	1061
VIII. Заключение	1062

I. Введение

В последние годы мембранные методы разделения получили широкое распространение в различных отраслях промышленности и медицине, причем круг решаемых с их помощью задач постоянно увеличивается. Один из этих методов —

наночильтрация[†] — позволяет выделять из многокомпонентных растворов целевые компоненты с молекулярными массами от сотен до нескольких тысяч дальтон.^{1,2} Если до недавнего времени наночильтрация использовалась главным образом для разделения водных сред (например, умягчение воды), то в последние полтора десятилетия значительный прогресс был достигнут в разделении компонентов и концентрировании неводных растворов. Наночильтрация неводных (органических) сред применяется для выделения растворенных в этих средах веществ с молекулярными массами в диапазоне от 200 до 1400 Да с одновременным прохождением органического растворителя через мембрану. В мировой литературе для обозначения данного процесса используется два основных термина — «organic solvent nanofiltration» (OSN) и «solvent resistant nanofiltration» (SRNF). При этом к наночильтрации относят выделение целевых компонентов с помощью как пористых мембран с электрическим зарядом на поверхности (как в случае наночильтрации водных сред²), так и электронейтральных и даже сплошных мембран.

Отсутствие фазовых переходов при выделении веществ обеспечивает низкую энергоемкость этой технологии по сравнению с традиционными методами разделения. Иногда

А.В.Волков. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории полимерных мембран ИНХС РАН. Телефон: (495) 955–4293, e-mail: avolkov@ips.ac.ru
Область научных интересов: мембраны и мембранная технология, формирование мембран, наночильтрация органических (неводных) сред, перапарация, мембранная газовая абсорбция.
Г.А.Корнеева. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник того же института, заведующая лабораторией карбонилирования ООО «Объединенный Центр исследований и разработок». Телефон: (495) 730–6101, e-mail: korneevaGA@yrd.ru
Область научных интересов: гомогенно-каталитические процессы карбонилирования; изучение механизмов гомогенных реакций, катализируемых комплексами металлов; создание новых процессов и катализаторов для получения органических веществ.
Г.Ф.Терещенко. Академик, заведующий лабораторией исследования каталитических процессов на мембранах ИНХС РАН. Телефон: (495) 955–4378, e-mail: tereshchenko@ips.ac.ru
Область научных интересов: механизмы реакций, катализ, мембраны, наноглеродные материалы, водородная энергетика, химическая безопасность.

Дата поступления 2 апреля 2008 г.

[†] Согласно номенклатуре ИЮПАК по мембранам и мембранной технологии, наночильтрация — это баромембранный процесс разделения, в котором мембраны не пропускают частицы и растворенные молекулы размером больше 2 нм.¹

нанофильтрацию применяют в сочетании с другими процессами разделения (дистилляцией, экстракцией, перапарацией и др.) как предварительную стадию концентрирования целевого продукта.^{3–7} В некоторых случаях нанофильтрация органических сред является единственным возможным способом разделения термически нестабильных систем (примером может служить выделение интермедиатов при замене органических растворителей в ходе многостадийного органического синтеза^{8–11}).

Одним из примеров использования нанофильтрации в промышленности является процесс депарафинизации моторных масел (MAX-DEWAX-процесс, разработанный корпорацией «Еххон Мобил») с суточной производительностью по исходной смеси 11 500 м³ (см.^{3–7}).

В настоящее время исследуется возможность использования нанофильтрации органических сред в гомогенном катализе,^{12–30} в нефтехимической, химической и пищевой промышленности.^{3–7, 31–43} В данном обзоре рассмотрены основные направления применения нанофильтрации органических сред, а также охарактеризованы основные виды мембран, разработанных для этого метода.

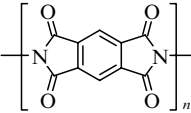
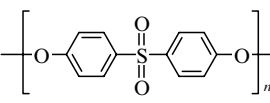
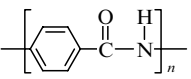
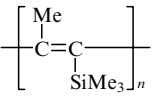
II. Мембраны для нанофильтрации органических сред

Для успешной и эффективной реализации процесса нанофильтрации органических сред используемые в этом процессе мембраны должны удовлетворять ряду требований. Они должны обладать механической и химической стойкостью в органических средах, демонстрировать высокую задерживающую способность целевого продукта и хорошо пропускать органический растворитель. Для нанофильтрации органических сред используют либо полимерные, либо неорганические мембраны.

Современные полимерные материалы, на базе которых производятся нанофильтрационные мембраны для неводных сред, можно разделить на три класса (табл. 1). К первому классу относятся высокопроницаемые каучуки — прежде всего, сшитые силиконовые каучуки. Из таких полимеров изготавливают мембраны композиционного типа, в которых селективный слой наносится на пористую подложку.^{44–46} Второй класс — низкопроницаемые полимерные стекла. Это, прежде всего, полиамиды, полиимиды и полисульфоны. На их основе производят мембраны асимметричного типа, в которых селективный и подложечный слои изготавливают из одного и того же полимерного материала.⁴⁷ К третьему классу полимерных материалов, используемых при производстве нанофильтрационных мембран, относятся высокопроницаемые полимерные стекла, например поли(1-триметилсилилпроп-1-ин) (ПТМСП). На их основе производят мембраны и композиционного, и асимметричного типов.^{48–51}

Высокопроницаемые силиконовые каучуки, или полисилоксаны (см. табл. 1), обладают хорошей термической и химической стабильностью. Они используются при изготовлении композиционных мембран с тонким сплошным селективным слоем из силиконового каучука, нанесенного на пористую полимерную подложку. Толщина селективного слоя коммерческих мембран MPF-50 (производство компании «Koch Membrane Systems», Германия) составляет ~100 нм.⁴⁴ При малых степенях набухания перенос жидкостей через селективный слой осуществляется преимущественно по принципу растворения — диффузии.⁵²

Таблица 1. Полимерные материалы, используемые для изготовления нанофильтрационных мембран для органических сред.

Полимер	Представитель	Формула
Высокопроницаемые каучуки	Силиконовые каучуки	$\left[\begin{array}{c} R^1 \\ \\ -Si- \\ \\ R^2 \end{array} \right]_n$ R¹, R² = Alk.
Низкопроницаемые полимерные стекла	Полиимиды	
	Полисульфоны	
	Полиамиды	
Высокопроницаемые полимерные стекла	ПТМСП	

Большие значения степени набухания каучуков в органических средах обеспечивают высокие транспортные характеристики мембран, но отрицательно сказываются на механических свойствах и селективности разделения. С помощью химической сшивки полимера селективного слоя можно оптимизировать значения проницаемости и селективности нанофильтрационных мембран на основе высокопроницаемых силиконовых каучуков.^{45, 46}

Высокая химическая и термическая стойкость, а также хорошие механические свойства низкопроницаемых полимерных стекол (полиамидов, полиимидов, полисульфонов; см. табл. 1) позволяют производить на их основе нанофильтрационные мембраны с асимметричной пористой структурой по методу инверсии фаз. Разделение органических веществ на таких мембранах осуществляется по размерному принципу. Молекулы, размер которых больше сечения нанопоры селективного слоя, не проходят через мембрану, т.е. «отсекаются» ей. (Для характеристики таких мембран используется параметр, называемый «отсечением», — это молекулярная масса растворенного или диспергированного вещества, 90% которого не пропускается мембраной.¹) Недостатком является то, что при контакте с различными органическими растворителями могут происходить необратимые изменения в морфологии и структуре селективного слоя мембран, что сказывается на их транспортных и разделительных характеристиках.^{53–56}

Для нанофильтрации органических сред могут быть созданы также мембраны на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров, например поли(1-триметилсилилпроп-1-ина) (см. табл. 1).^{48–51} Наличие объемного заместителя и двойной связи в основной цепи ПТМСП обеспечивает уникально высокую долю неотрелаксированного свободного объема (до 25%). Нанопористая (на уровне 1 нм) структура селективного слоя самопроизвольно формируется уже при

отливке сплошных мембран, поэтому для его создания не требуется подбирать условия и соотношение компонентов в системе полимер – растворитель – осадитель, как при изготовлении мембран на основе низкопроницаемых стеклообразных полимеров. Такая уникальная нанопористая структура ПТМСП обеспечивает как минимум 10-кратное увеличение проницаемости этанола через мембраны на основе этого полимера по сравнению с проницаемостью этанола через мембраны на основе силиконовых каучуков.^{49, 50} Более подробно полимерные материалы и мембраны, использующиеся для нанофильтрации органических сред, рассмотрены в недавно вышедшем обзоре⁵⁷.

Неорганические нанофильтрационные мембраны, несмотря на превосходные механические свойства и отсутствие набухания при контакте с растворителями, получили меньшее распространение, чем относительно дешевые мембраны на основе полимерных материалов. Имеются лишь описания лабораторных испытаний неорганических мембран.^{58–63} Так, авторы работ^{58–61} получали кремнециркониевые неорганические мембраны золь–гель-методом. Варьируемая в диапазоне 0.8–5.0 нм нанопористая структура селективного слоя позволяла достигать значений отсека 200–2000 Да в органических растворителях. С использованием таких мембран удалось частично выделить высшие спирты (C_6 , C_8 и C_{10}) и углеводороды (C_6 , C_{10} и C_{15}) из раствора в этаноле при температурах до 60°C и давлениях до 30 атм.

Другим подходом к созданию неорганических мембран для нанофильтрации неводных сред является модификация гидрофильных мембран на основе γ - Al_2O_3/TiO_2 (анатаз) путем прививки силильных групп, содержащих углеводородные заместители различной длины (C_1 и C_8).^{62, 63} С использованием таких мембран удалось достичь значений отсека 410 и 650 Да и проницаемости гексана 3 и 5 л·м⁻²·ч⁻¹·атм⁻¹ для мембран с C_8 - и C_1 -алкильными группами соответственно.

К сожалению, приходится констатировать, что ассортимент имеющихся на рынке нанофильтрационных мембран пока неширок, и не всегда удается подобрать необходимые сочетания параметров проницаемости и селективности, что существенно ограничивает возможность использования этой перспективной технологии разделения.

III. Применение нанофильтрации в нефтехимической промышленности

Как известно, присутствие длинноцепочечных предельных углеводородов (парафинов) существенно повышает температуру застывания моторных масел. Одним из способов извлечения парафинов из машинного масла является депарафинизация растворителем (solvent dewaxing). Данный подход основан на том, что раствор машинного масла в органическом растворителе (или смеси растворителей) охлаждается (до –20°C) до выпадения кристаллических парафинов в осадок с последующей фильтрацией на барабанном фильтре. Присутствие органического растворителя способствует снижению вязкости системы при столь низкой температуре. После фильтрации растворитель традиционно регенерируется путем дистилляции. С целью снижения энергозатрат было предложено применить нанофильтрацию на этапе концентрирования машинного масла, перед процессом дистилляции (рис. 1).^{3–7}

В середине 1980-х гг. компанией «Exxon Research and Engineering» (США) был запатентован ряд мембран на основе ацетата целлюлозы,^{64, 65} полиимидов (обратноосмо-

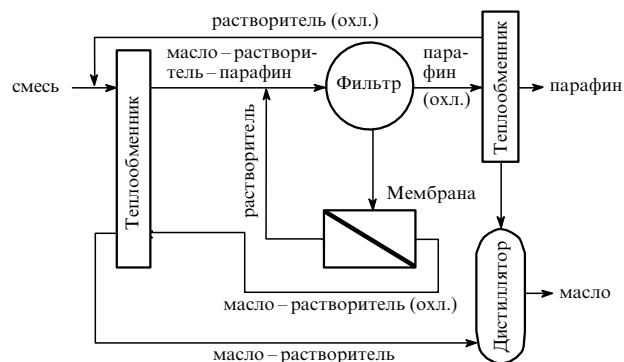


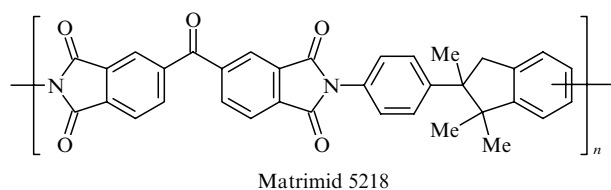
Рис. 1. Схема нанофильтрационного выделения органических растворителей при депарафинизации машинных масел.⁴

тические асимметричные мембраны)⁶⁶ и поликарбонатов,⁶⁷ которые могут быть использованы для выделения широкого круга растворителей, применяемых при депарафинизации масел.

Несколькими крупными компаниями был реализован способ нанофильтрационной регенерации органических растворителей в процессе депарафинизации машинного масла как на пилотном уровне, так и в промышленном масштабе. На заводе компании «Shell Oil» была построена пилотная установка по разделению смеси масла с широко используемыми в данном процессе органическими растворителями — метилэтилкетон и толуолом.⁶⁸ В качестве мембранного материала было предложено использовать ограниченно набухающие в этих средах галогензамещенные полисилоксаны. Расход высоковязкого масла составлял 300 т·сут⁻¹, а смеси растворителей (в соотношении 1:1) — на уровне 1720 т·сут⁻¹. Рабочая площадь применяемых композиционных мембран на основе поли(3,3,3-трифторпропилметилсилоксана) составила 1400 м², что обеспечило регенерацию смеси растворителей объемом 1270 т·сут⁻¹ с содержанием масла в них < 1%. Таким образом, из дистилляционного цикла было выведено 3/4 суточного расхода растворителей.

Запатентованный компанией «Техасо Инс.» (США) процесс разделения масла и смеси тех же растворителей на мембранах из шитых полиимидов⁶⁹ и шитых полисилоксанов^{70, 71} характеризовался меньшей эффективностью: в пермеате (профильтрованном растворе) содержалось до 13 мас.% масла.^{70, 71}

В совместном пилотном проекте компании «W.R. Grace» и корпорации «Mobil Oil» аналогичный процесс был осуществлен с использованием асимметричных мембран из полиимида Matrimid 5218.^{72–77} По сравнению с описанными ранее способами разделения^{64–71} извлечение растворителей и их регенерация проводятся при низкой температуре, что позволяет существенно снизить энергозатраты.



Matrimid 5218

Пилотная установка, включающая 36 спиральных мембранных модуля, проработала 16 месяцев с суточной производительностью 600 м³·сут⁻¹ по исходной смеси, содержащей

20 мас.% масла.^{3–6} Содержание масла в пермеате не превышало 1 мас.%. Процесс разделения проводился при давлении 41 атм и температуре -10°C , при этом производительность мембранного блока за время эксплуатации снизилась с $6-8 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ до $2.7-4 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ (в зависимости от фракции) (см.^{3,6}).

После проведения пилотных испытаний компанией «Mobil Beaumont Refinery» (Техас, США) в 1998 г. было открыто промышленное производство по получению депарафинизированного машинного масла с рециркуляцией смеси органических растворителей при низкой температуре.^{3–6} Мощность по загрузке исходной смеси составила $11\,500 \text{ м}^3 \cdot \text{сут}^{-1}$. За первые 14 месяцев эксплуатации производительность мембран уменьшилась вдвое (с 80 до $40 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$) при сохранении качества очистки растворителей (остаточное содержание масла в пермеате составляло 0.2–0.8 мас.% в зависимости от типа масла). Таким образом удалось рециркулировать до 25–50% растворителя.

Оптимизация условий промышленной депарафинизации машинного масла с применением наночистотационного разделения (MAX-DEWAX-процесс) позволила компаниям «Exxon Mobil» и «W.R.Grace» увеличить производительность масла на 25% при одновременном уменьшении содержания парафинов в конечной продукции на 3–5 мас.%. Снижение энергозатрат на единицу выпускаемой продукции составило 20% по сравнению с традиционной схемой производства. В результате годовая прибыль компаний увеличилась на 6.1 млн долл. США, покрыв капитальные вложения (5.5 млн долл.) на оптимизацию процесса менее чем за 1 год. За разработку этой мембранной технологии компании была присуждена одна из самых престижных мировых наград в области промышленности — премия «The Kirkpatrick Chemical Engineering Honor Award».

IV. Применение наночистотации в гомогенном катализе

Комплексы переходных металлов (Pt, Pd, Ru, Rh и др.) с органическими лигандами используются в качестве гомогенных катализаторов во многих каталитических процессах основного органического, нефтехимического и тонкого органического синтеза. К таким процессам относится значительная часть превращений, протекающих с участием монооксида углерода (гидроформилирование, гидрокарбокислирование, гидрокарбалкокислирование, карбонилирование), реакции гидрирования, алкохолиза, позиционной изомеризации ненасыщенной связи углерод–углерод, гидроцианирования, гидросилилирования и др. Технология осуществления таких процессов требует стадии отделения продуктов от дорогостоящего катализатора, а для непрерывных режимов — его рециркуляции, что нередко связано с высокими капиталовложениями и энергозатратами. Например, при оксосинтезе бутиловых спиртов с использованием гомогенного кобальтового катализатора ($120-160^{\circ}\text{C}$, 270–300 атм) стоимость стадии рециркуляции катализатора составляет существенную долю всех капитальных и эксплуатационных затрат.⁷⁸

Это обстоятельство зачастую является фактором, сдерживающим коммерциализацию новых разработок. В частности, это относится к процессам оксосинтеза высших жирных спиртов ($> \text{C}_6$) и их функциональных производных в условиях гомогенного катализа с использованием катализаторов на основе комплексов родия.^{79–82} Обладая высокими показателями активности и селективности и

обеспечивая протекание процесса в мягких условиях ($90-100^{\circ}\text{C}$, 15–17 атм), родиевые каталитические системы на стадии регенерации частично или полностью дезактивируются.^{83,84} Эффективное отделение катализатора от продуктов реакции и возвращение его в активной форме в реакционный цикл — единственный способ организации технологии гомогенного каталитического процесса и увеличения срока эксплуатации металлокомплексного катализатора.

В литературе^{12–14,85} описано несколько путей решения проблемы рециркуляции гомогенных катализаторов. Все они предполагают создание систем «каталитически активный комплекс — реакционная среда», специально адаптированных к методу отделения катализатора от продукта — дистилляции, экстракции или декантации. Методы создания таких систем можно подразделить на несколько типов.

1. Проведение реакции в двух(мульти)фазных системах. Если катализатор растворим в одной фазе, а продукт реакции — в другой, то они могут быть легко отделены друг от друга с помощью декантации. Данный подход реализован в ряде промышленных процессов, таких как гидроформилирование пропилена (процесс Ruhrchemie/Rhône-Poulenc⁸⁶) и гидроформилирование аллилового спирта (процесс Kuga-gau⁸⁷) в водно-органических средах, а также получение олефинов с использованием неводных двухфазных систем (SHOP-процесс⁸⁸). Основным недостатком такого подхода является то, что в большинстве случаев субстрат и продукты реакции ограниченно или плохо растворяются в фазе, содержащей гомогенный катализатор, что резко замедляет скорость превращения. Для ускорения процесса иногда осуществляют иммобилизацию катализаторов в водной фазе. Такой процесс получил название SAPS (Supported Aqueous Phase Catalysts).⁸⁹ Металлоорганические комплексы растворяют в тонкой пленке воды, которая нанесена на гидрофильную подложку с большой площадью поверхности (например, SiO_2). Это позволяет осуществлять каталитическую реакцию на поверхности раздела вода–органическая фаза, причем растворимость субстратов в воде не влияет на активность каталитической системы.⁹⁰

2. Химическая сшивка каталитически активного комплекса с нерастворимой подложкой. Суть подхода — обеспечение легкости последующего выделения катализатора методами фильтрации.^{91,92} В качестве такой подложки могут выступать нерастворимые частицы малых размеров на основе неорганических или полимерных материалов. Недостатком данного метода является снижение активности каталитической системы в результате разрыва химической связи с подложкой и растворения фрагментов катализатора в реакционной смеси (так называемый «личигин»).

3. Сшивка каталитически активного комплекса с растворимой в реакционной смеси подложкой (линейными полимерами или дендримерами).^{93–96} В этом случае эффективность катализа по сравнению с предыдущим подходом увеличивается, поскольку каталитические центры практически равномерно распределяются во всей системе. Растворимые каталитические комплексы могут быть выделены с помощью ультра- или наночистотации. Однако коммерческого применения этот метод пока не нашел.

4. Наночистотация реакционных органических сред, которая позволяет эффективно задерживать гомогенные катализаторы, в том числе и металлоорганические комплексы с молекулярными массами порядка 300–1200 Да, при одновременном удалении продуктов реакции и растворителя. Преимущество данного подхода заключается в том,

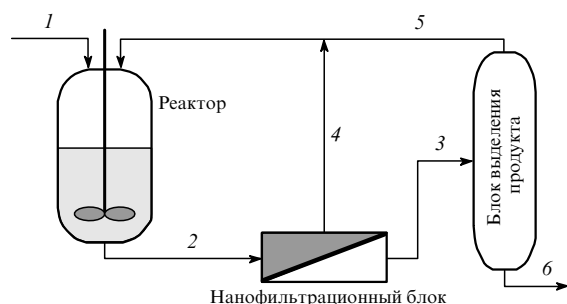


Рис. 2. Схема интеграции химического реактора с блоком нанофильтрационного концентрирования гомогенного катализатора и блоком выделения целевого продукта реакции.

1 — субстрат, 2 — реакционная смесь, 3 — пермеат, обогащенный по целевому продукту, 4 — ретентат, обогащенный по катализатору, 5 — смесь субстрата и растворителя, 6 — целевой продукт.

что оптимизированный каталитический комплекс на основе переходных металлов может использоваться напрямую без дополнительных модификаций, перечисленных выше.

Эффективным решением проблемы рециркуляции гомогенных катализаторов без их дезактивации является мембранный химический реактор, комбинированный с блоком нанофильтрационного разделения (рис. 2). Процесс разделения может осуществляться либо в непрерывном режиме одновременно с протеканием химической реакции в реакторе, либо в периодическом режиме. В последнем случае реакционная смесь поступает в нанофильтрационный блок после завершения химической реакции, и выделенный катализатор заново загружается в реактор.

Следует отметить, что проведение процесса в непрерывном режиме имеет ряд ограничений. Во-первых, скорость реакции и, следовательно, степень конверсии субстрата должны быть максимально высокими, так как молекулы субстрата и продуктов реакции одновременно выводятся из реакционного объема через мембрану в результате незначительного различия в размерах. Во-вторых, необходимость сочетания параметров протекания химического превращения и нанофильтрационного разделения реакционной смеси (температуры, давления и др.) сужает круг возможных реакций из-за ограниченного интервала условий эксплуатации существующих нанофильтрационных мембран.

В патентной литературе можно найти ряд примеров баромембранных способов выделения гомогенных катализаторов из неводных сред с использованием различных полимерных мембран. Первые работы по выделению гомогенных катализаторов из реакционной смеси с помощью баромембранных процессов начались еще полвека назад. Например, в 1959 г. компания «American Oil» запатентовала способ мембранного выделения (обратный осмос) кислотных катализаторов, применяемых в процессах конверсии углеводородов, с использованием гидрофобных сплошных мембран на основе полиэтилена.¹⁵

В 1971 г. компанией «British Petroleum» был запатентован способ ультрафильтрационного разделения комплексов переходных металлов (родия, никеля, ванадия и др.) и продуктов реакций димеризации олефинов и гидроформилирования пропилена с помощью мембран на основе ацетата

целлюлозы.¹⁶ Та же компания в 1974 г. получила патент на способ выделения металлоорганических соединений (металлов V, VI и VIII групп Периодической таблицы) с концентрацией от 1 млн^{-1} до 10 мас.% из неводных сред (в том числе из реакционной смеси после завершения реакции гидроформилирования алкенов). Процесс осуществляли с помощью мембран на основе силиконового каучука при температурах от 0 до 200°C и давлении до 277 атм.¹⁷

Использование асимметричных мембран на основе ароматических полиамидов и полиимидов в обратноосмотическом выделении металлоорганических катализаторов из органических сред, содержащих соединения с нитрильной группой, было запатентовано компанией «E.I. du Pont de Nemours» в 1974 г.¹⁸ В 1992 г. немецкая компания «Hoechst Aktiengesellschaft» с помощью мембран из ароматических полиамидов осуществила процесс концентрирования из органических сред широкого круга металлоорганических соединений и карбонилы металлов, которые могут быть использованы в качестве катализаторов.¹⁹

В 1993 г. компанией «Membrane Products Kiryat Weitzman Ltd» были получены патенты на устойчивые в органических растворителях нанофильтрационные мембраны серии MPF на основе силиконовых каучуков (например, из полидиметилсилоксана (ПДМС)) для выделения из органических сред различных растворенных компонентов — катализаторов, металлоорганических соединений, красителей, масел и др.^{20,21} Одним из первых практических применений таких мембран стало выделение гомогенного катализатора на основе комплексов родия и несвязанных фосфорорганических лигандов из реакционной смеси, содержащей энантиомерные альдегиды (патент корпорации «Union Carbide Chemicals and Plastics Technology»²²). После проведения реакции гидроформилирования за три этапа последовательного разделения на мембранах MPF-50 авторам удалось снизить содержание катализатора в смеси альдегидов (30%) и ацетона как растворителя (70%) с 389.3 до 5.6 млн^{-1} .

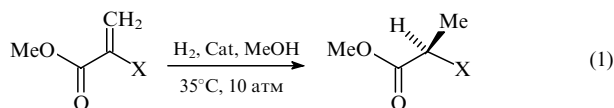
В результате изучения той же каталитической системы на основе родиевых комплексов и аналогичной по составу разделяемой смеси (смесь альдегидов в растворе ацетона или масляного альдегида) в 1997 г. был оформлен патент²³ на способ мембранного выделения гомогенных катализаторов. В приведенных в патенте примерах указаны данные по удерживанию[‡] родиевого катализатора на уровне 92.8% с использованием полидиметилсилоксановых мембран MPF-50 в виде спирального модуля (рабочая площадь модуля — 0.25 м^2) при давлении порядка 27.5 атм.

В работе²⁴ впервые была представлена модель интеграции химического реактора с блоком нанофильтрационного разделения неводных сред. В нее были заложены характеристики устойчивой в растворителях гидрофобной мембраны MPF-60 с отсечением по молекулярной массе 400 Да. Показано, что в ряде традиционных для тонкого органического синтеза реакций параллельное использование нанофильтрационного разделения в непрерывном режиме позволяет увеличить выход целевого компонента, уменьшить время реакции, а также повысить селективность про-

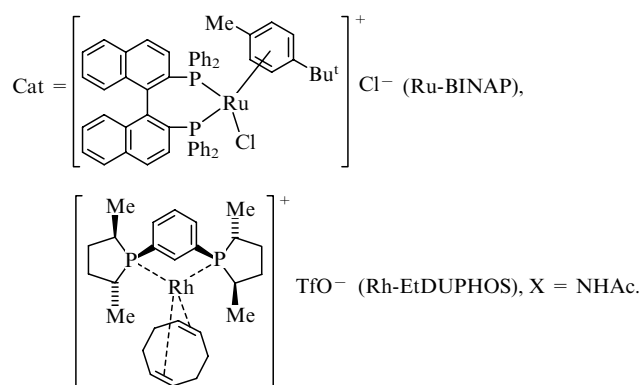
[‡] Коэффициент удерживания — это разница концентраций целевого продукта в исходном и профильтрованном растворе, отнесенная к его концентрации в исходном растворе.

песса вплоть до полного исключения побочных превращений.

Первое экспериментальное подтверждение эффективности комбинирования нанофильтрационного разделения с химическим реактором в непрерывном режиме было получено в 2001 г. группой профессора Ванкелекома.²⁵ Энантиоселективное гидрирование диметилитаконата и метил-2-ацетидакрилата (MeOH, 35–37°C, 10 атм) — проводили в присутствии гомогенных катализаторов Ru-BINAP (929 Да) и Rh-EtDUPHOS (723 Да) соответственно.

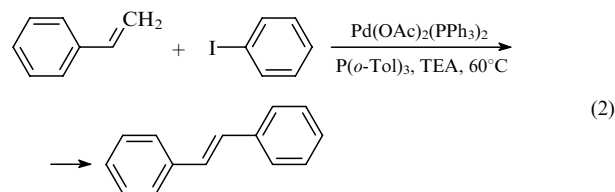


X = CH₂CO₂Me;



В данном исследовании трансмембранное давление (10 атм) создавалось водородом, который одновременно являлся исходным реагентом в химической реакции. Для разделения реакционных смесей использовали мембраны MPF-60 («Koch International B.V.»; отсечение 400 Да). Достигнутые значения удерживания данных катализаторов составляли 97–98%. Авторами было показано, что в процессе нанофильтрации удается рециркулировать металло-органический катализатор в активной форме, так как даже после 10 последовательных циклов реакция–разделение выход целевого энантиомера был стабильно высоким. Незначительное уменьшение степени конверсии эфиров во времени авторы объяснили частичным прохождением катализатора через мембрану. Числа оборотов катализаторов[§] Ru-BINAP и Rh-EtDUPHOS в комбинированном химическом реакторе с нанофильтрационным блоком составили 1950 и 930 соответственно.

Позднее Нейр с соавт.²⁶ продемонстрировал возможность периодического режима нанофильтрационного выделения гомогенного катализатора на примере реакции Хека (2). Реакцию проводили с использованием трех различных растворителей: системы этилацетат–ацетон (1:1), метил-*трет*-бутилового эфира и тетрагидрофурана. После завершения арилирования гомогенный катализатор выделяли из реакционной смеси и рециркулировали с помощью стабильных в органических растворителях асимметричных мембран производства фирмы «W.R.Grace» на основе полиимида (давление 30 атм). В зависимости от растворителя были получены следующие величины потоков (*J*) течения



o-Tol — *o*-толил, TEA — триэтиламин.

жидкости через мембрану и значения удерживания (*R*) катализатора:

Растворитель	<i>J</i> , л·м ⁻² ·ч ⁻¹	<i>R</i> , %
Этилацетат–ацетон (1:1)	32.3	90
Метил- <i>трет</i> -бутиловый эфир	11.3	96
Тetraгидрофуран	45.8	96

Авторы отметили, что минимальное время, необходимое для полного завершения реакции (25 ч), наблюдалось при использовании в качестве растворителя смеси этилацетата и ацетона. После 5 рециклов число оборотов катализатора было практически одинаковым для всех растворителей и составляло порядка 1200.

В работе²⁷ описано нанофильтрационное выделение катализаторов межфазного переноса. В качестве модельной реакции было выбрано превращение гептилбромида (179 Да) в гептилиодид (226 Да). Процесс проводили в двухфазной системе вода–толуол в присутствии катализатора — бромида тетрабутиламмония (ТВАВг, 322 Да, растворимость в толуоле 1.6 г·л⁻¹) или тетраоктиламмония (ТОАВг, 546 Да, растворимость в толуоле 380 г·л⁻¹). Авторы впервые исследовали процесс нанофильтрации неводных сред с использованием большого ряда промышленных нанофильтрационных мембран, которые сравнивали с мембранами на основе силиконовой резины и тройного сополимера этилена, пропилена и диена (EPDM-резины) толщиной 0.6 мм каждая. Полученные характеристики мембран представлены в табл. 2. Следует отметить, что за исключением асимметричной мембраны Desal-5 все изученные мембраны — гидрофобные по своей природе.

По результатам исследования авторами был сделан ряд выводов. Во-первых, во всех случаях (за исключением мембран на основе резин) наблюдалось первоначальное снижение проницаемости в чистом толуоле, что может быть связано с частичным уплотнением мембран при высоком давлении (membrane compaction). Во-вторых, при введении катализатора (0.05 М раствора соли) в разделяемую смесь общий поток через мембрану снижался на 20–65% в результате «засорения» (fouling) поверхности мембраны гомогенным катализатором. В-третьих, паспортные данные производителя по отсеку молекулярных масс не всегда соответствовали значениям, полученным при использовании других систем растворитель–модельное соединение.

Наиболее высокие значения производительности и удерживания обоих катализаторов в толуоле продемонстрировали асимметричные мембраны серии STARMEM.²⁷ При использовании мембран STARMEM 122 в течение трех рециклов реакция–разделение достигалась одинаковая степень превращения субстрата, причем за фиксированное время без добавления дополнительного количества катализатора (удерживание >99%). В то же время малое удерживание мембраной продукта реакции (22%) способствовало его

§ Число оборотов катализатора — число молей субстрата, превращенных одним молем катализатора в целевой продукт за все время испытания катализатора.

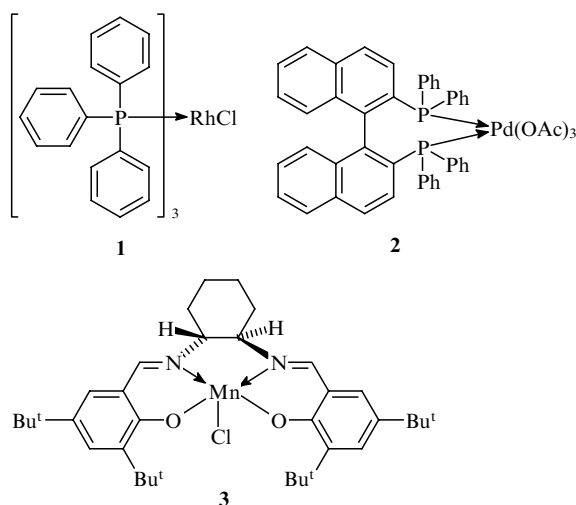
Таблица 2. Наночильтрационные характеристики мембран: отсечение (данные производителей), поток (J , л·м⁻²·ч⁻¹) и удерживание катализатора (R , %) при трансмембранном давлении 30 атм.²⁷

Мембрана название	тип ^a	Отсечение, Да	Фирма- производитель	Чистый толуол J	0.05 М ТВАВг в толуоле		0.05 М ТОАВг в толуоле	
					J	R	J	R
MPF-50	К	700	Koch	21	19	61	19	48
MPF-60	К	400	Koch	5	5	89	2	86
Desal-5	А	350	Osmonics ^b	6	3	55	4	62
STARMEM 122	А	220	W.R.Grace	39	23	> 99	26	> 99
STARMEM 120	А	200	W.R.Grace	34	20	> 99	24	> 99
STARMEM 240	А	400	W.R.Grace	38	28	80	16	> 99
Силиконовая резина	С	—	Silex	0.8	0.3	> 99	0.2	> 99
EPDM-Резина	С	—	William Warne	0.3	0.2	> 99	0.3	> 99

^a Приняты обозначения: К — композиционная мембрана, А — асимметричная мембрана, С — сплошная мембрана; ^b в настоящее время это компания «General Electrics».

выделению из реакционной смеси в приемлемо чистом виде, с минимальным содержанием катализатора.

Скарпелло с соавт.²⁸ использовал аналогичный ряд промышленных наночильтрационных мембран (MPF-50, Desal-5 и STARMEM 120, 122 и 240) для выделения трех катализаторов — комплексов рутения (1), марганца (2) и палладия (3) — из ряда растворителей, часто используемых в органическом синтезе: дихлорметана, тетрагидрофурана и этилацетата.



Соединение	M , Да	Название	Реакции
1	925	Катализатор Уилкинсона	Гидрирование, восстановление
2	849	Pd-BINAP	Асимметрическое C—C-присоединение
3	622	Катализатор Якобсена	Хиральное эпоксирирование

Как и в работе²⁷, в этом исследовании мембраны серии STARMEM оказались наиболее предпочтительными при наночильтрации раствора в этилацетате (самые высокие потоки и удерживание катализаторов > 95%). К сожалению, в дихлорметане и тетрагидрофуране полиимидные мембраны STARMEM 240 неустойчивы, а мембраны STARMEM 120 и 122 обладают низкой проницаемостью. Гораздо лучшие транспортные характеристики в CH₂Cl₂ продемонстрировали мембраны Desal-5, а в ТГФ — MPF-50

(при сопоставимых значениях удерживания катализаторов для каждого типа растворителя).

Авторы работы²⁹ изучили эффективность наночильтрационного выделения на мембране STARMEM 122 катализаторов межфазного переноса (TOABr, 546 Да, система этилацетат — ацетон, 1 : 1) и реакции Хека (Pd(OAc)₂(PPh₃)₂ + Pd(*o*-Tol)₃, 749 Да, толуол). В первом случае была достигнута высокая степень удерживания соли (> 99%), а число оборотов катализатора составило 28 после двух рециклов. Во втором случае после четырех рециркуляций катализатора (число оборотов составило 1220) скорость химической реакции уменьшилась в 4 раза. Причиной замедления реакции стало разрушение катализатора в ходе процесса, при котором образовывались фрагменты с меньшей молекулярной массой вплоть до палладиевой черни.

При синтезе *транс*-стильбена по реакции Хека (см. реакцию (2)) в системе ТГФ — вода при 60°C в присутствии описанной выше каталитической системы также наблюдалось 5-кратное снижение скорости реакции и осаждение палладиевой черни.³⁰ Использование мембран STARMEM 122 (20°C, 30 атм) позволило провести всего 6 рециклов катализатора (число оборотов составило 689 за 120 ч). Наиболее эффективная рециркуляция катализатора была достигнута при катализе реакции (2) комплексом Pd(OAc)₂·PPh₄Br. Замена растворителя (системы ТГФ — вода на ацетонитрил) позволила увеличить термическую стабильность катализатора (реакцию проводили при 160°C), а также предотвратить выпадение палладия в осадок и снижение скорости химической реакции в последующих рециклах. Авторы показали,³⁰ что при использовании в качестве растворителя ацетонитрила и устойчивой в нем мембраны MPF-60 можно достичь высоких значений числа оборотов катализатора Хека (1062 после 10 рециклов за 46 ч). Относительно низкая скорость химической реакции в течение первого цикла, по мнению авторов, является результатом медленного образования в реакционной среде каталитического комплекса Pd(OAc)₂·PPh₄Br из ацетата палладия и тетрафенилфосфоний-бромид.

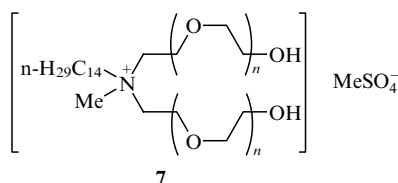
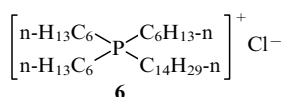
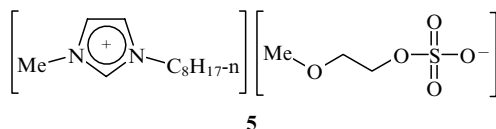
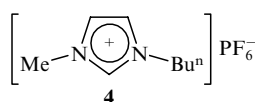
Ряд исследований^{97–103} посвящен использованию наночильтрационных мембран для выделения из органических сред более крупных по размеру гомогенных катализаторов. Среди них — катализаторы класса дендримеров;^{97–100} катализаторы, сшитые с растворимой полимерной подложкой;¹⁰¹ «сэндвичевые» органические соли на основе оксидов металлов¹⁰² и золи золота.¹⁰³ В большинстве случаев предпочти-

тельность нанофильтрационного разделения по сравнению с ультрафильтрацией обусловлена необходимостью высокой эффективности выделения (>99.5%) и рециркулирования катализатора в реальных химических процессах, так как даже при значении удерживания, равном 99.8%, потеря гомогенного катализатора (без учета дезактивации) в результате его частичного прохождения через мембрану после 50 рециклов будет составлять 10%.

В заключение раздела следует отметить, что комбинирование химического реактора с нанофильтрационным разделением является одним из активно развивающихся направлений мембранной технологии.^{12–30, 97–103} Эффективное рециркулирование гомогенного катализатора позволяет снизить его расход, а следовательно, уменьшить себестоимость конечного продукта. Кроме того, существенное снижение содержания катализатора в пост-реакционной смеси является важным с точки зрения дальнейшей очистки конечного продукта от его примесей, например, в фармацевтической промышленности.

V. Применение нанофильтрации при выделении ионных жидкостей

Ионные жидкости (ionic liquids) — новое поколение экологически безопасных растворителей.^{104–106} Данные соединения представляют собой нелетучие органические соли (например, 4–7¹⁰⁷), которые при комнатной температуре обычно находятся в жидком состоянии.



Соединение	Коммерческое название	M, Да
4	[BMIM]PF ₆	284
5	CYPHOS IL 101	519
6	ECOENG 48M	395
7	ECOENG 500	868

Ионные жидкости не смешиваются с водой и большинством органических растворителей, а хорошая растворимость в них многих катализаторов на основе металлоорганических комплексов обуславливает перспективность их использования в органическом синтезе. Кроме того, в таких органических солях ионы чаще всего не полностью координированы, поэтому ионные жидкости являются очень полярными некоординирующими растворителями. То обстоятельство, что активный центр катализатора в ионных

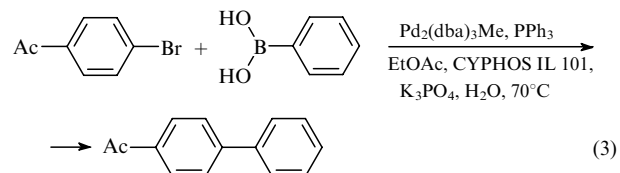
жидкостях практически не сольватируется, приводит к существенному увеличению стабильности, эффективности и селективности каталитической системы, особенно при оптимально подобранной ионной жидкости. В этом случае можно использовать органический растворитель в качестве несмешивающей фазы. В результате такая среда имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционной водно-органической системой:

— продукты реакции экстрагируются в органическую фазу, тогда как катализатор преимущественно остается в ионной жидкости;

— гомогенный катализатор не требует дополнительного модифицирования, обеспечивающего его растворимость, например, в водной среде.

Однако частичное растворение ионной жидкости и катализатора в органической фазе делает актуальной задачу их отделения от продуктов реакции и растворителя для последующего рециркулирования. Это осуществляется, в частности, с помощью нанофильтрации органических сред.^{107–109} Так, в работе¹⁰⁷ для выделения ионных жидкостей 4–7 из метанола, толуола и этилацетата при температуре 30°C и давлениях 30 и 50 атм предложено использовать нанофильтрационные мембраны серии STARMEM с отсечением по молекулярной массе в диапазоне 200–400 Да. Показано, что мембраны STARMEM 120 и STARMEM 122 обеспечивают удерживание ионных жидкостей CYPHOS IL 101 (5) и ECOENG 500 (7) в метаноле и этилацетате >95% (в проточном режиме), а в толуоле — порядка 80–90%.

Авторы работы¹⁰⁸ изучали нанофильтрационное выделение конечного продукта реакции Сузуки — 4-ацетилбифенила — и органического растворителя с помощью мембран STARMEM 122.



dba — дибензилиденацетон.

Проведение реакции (3) в однофазной системе (смесь этилацетата и ионной жидкости, 1:1) позволило, с одной стороны, увеличить скорость реакции и массоперенос вследствие уменьшения вязкости системы, а с другой — уменьшить разрушение каталитического комплекса на основе палладия по сравнению с реакцией в чистом органическом растворителе. В результате суммарная потеря катализатора после всех рециклов снизилась с 73.4 до 15.9%. Минимальные потери катализатора и стабильно высокие выходы (>60%) конечного продукта в течение 12 рециклов реакции (3) были получены в случае ионной жидкости CYPHOS IL 101 (5), причем максимальное значение числа оборотов катализатора для этой системы превысило 5000.

При гидрировании¹⁰⁹ диметилитаконата (см. реакцию (1), X = CH₂CO₂Me) в однофазной системе CYPHOS IL 101 (5) — метанол в каждом рецикле также были получены хорошие выходы целевого продукта (~80%) с высокой энантиоселективностью (>95%). При этом удерживание катализатора Ru-BINAP на мембране STARMEM 122 составляло ≥95%, а ионной жидкости CYPHOS IL 101 (5) — ≥92%.

Таким образом, одновременное эффективное нанофильтрационное рециркулирование ионных жидкостей и

гомогенных катализаторов расширяет возможности практического применения этих сред в органическом синтезе.

VI. Наночелчтрация как способ замены растворителя в многостадийных органических синтезах

Как известно, в фармацевтической промышленности значительная часть лекарственных препаратов получается в ходе многостадийного химического синтеза, поэтому существует проблема замены одного растворителя на другой при переходе к следующей стадии. Данная проблема традиционно решается с помощью вакуумной дистилляции — отгоняется большая часть первого растворителя, добавляется второй растворитель и проводится повторная отгонка с последующим разбавлением вторым растворителем. Такой подход имеет ряд существенных ограничений и не может быть применен в следующих случаях:

— второй растворитель имеет более низкую температуру кипения, чем первый;

— растворители образуют азеотропную смесь;

— продукт реакции термически нестабилен.

Альтернативным подходом является использование для таких целей наночелчтрации органических сред. В этом случае молекулы растворителя проходят через мембрану, а интермедиат, имеющий большую молекулярную массу, задерживается на ней (рис. 3). Процесс замены одного растворителя на другой проводят следующим образом: с помощью наночелчтрации удаляется 70–90% исходного растворителя, после чего добавляется второй растворитель. При необходимости процесс повторяют. Варьированием количества циклов наночелчтрация–разбавление концентрацию первого растворителя в смеси можно снизить до необходимого уровня.

Ливингстон с сотр.^{8,9,11} экспериментально показал применимость наночелчтрации для замены широкого круга органических растворителей. В качестве примера приведена замена толуола на метанол и метанола на этилацетат при использовании мембран STARMEM 122 и MPF-50, задерживающих растворенный катализатор (ТВАВг или ТОАВг). После 5 циклов фильтрации на мембранах STARMEM 122 с заявленным отсечением 220 Да содержание толуола в метаноле снизилось до 0.3%, а метанола в этилацетате — до 0.4%. Одновременно сохранялись высокие значения удерживания TVAВг и TOAВг — >99.5 и 99.9% соответственно. При использовании мембран MPF-50 (значение отсечения 700 Да) удалось снизить содержание метанола в этилацетате до 0.9% за более короткий промежуток времени, но с большими потерями катализатора TVAВг (для каждого цикла фильтрации значение удерживания поэтапно снижалось с 94.1 до 79.4%). Во всех экспериментах процесс наночелчтра-

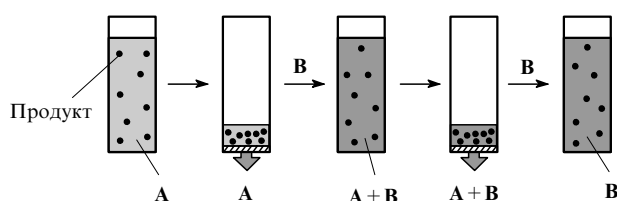


Рис. 3. Принципиальная схема замены растворителя А на растворитель В без существенной потери промежуточного продукта с использованием метода наночелчтрации органических сред.

ции заканчивали, когда объем пермеата составлял 90% от первоначального.

В работе¹⁰ исследовали возможность применения мембран MPF-50 и MPF-60 для замены этилацетата на метанол в модельной смеси, типичной для фармацевтической промышленности. В качестве растворенного вещества использовали антибиотик эритромицин (734 Да). Конечное содержание этилацетата в потоке, который не проходит через мембрану, после 3 циклов разделения при давлении 30 атм составило 4% (каждый раз объем ретентата составлял 40% от исходного). Оба типа мембран продемонстрировали относительно высокое удерживание эритромицина: 87 и 96% для мембран MPF-50 и MPF-60 соответственно.

VII. Применение наночелчтрации в пищевой промышленности

В пищевой промышленности растительное масло традиционно получают двумя способами: прессованием семян или экстракцией растворителем (чаще всего гексаном). Так как при содержании масел в семенах выше 25% экстракционный способ выделения экономически целесообразен, то он в основном применяется при получении подсолнечного и соевого масел. Одной из самых энергоемких стадий (до 50% от общего количества энергозатрат) процесса получения растительного масла является дистилляционное отделение органического растворителя (гексана). Для частичного удаления растворителя и концентрирования раствора масла перед окончательной дистилляцией предложено использовать наночелчтрацию.

В исследованиях^{110,111} были продемонстрированы энергоэффективность и перспективность применения мембранных способов выделения органических растворителей при производстве растительных масел (по оценкам американских исследователей, экономия затрачиваемой энергии может составлять $\sim 2.1 \cdot 10^{12}$ Дж в год). Однако отмечена небольшая химическая стойкость имевшихся на тот момент мембран.¹¹¹

В 1996 г. немецкой фирмой «GKSS» был запатентован способ получения мембран с селективным слоем на основе радиационно сшитого ПДМС для наночелчтрации 10%-ного раствора кукурузного масла в гексане.³¹ В результате радиационной сшивки селективного слоя мембран удалось увеличить удерживание масла с 66 до 90% с одновременным снижением проницаемости мембран на 20%.

Позднее Стафи с соавт.³² исследовала наночелчтрационное выделение гексана из его смесей с подсолнечным маслом с помощью лабораторных образцов композиционных наночелчтрационных мембран на основе сшитого ПДМС (эффективная толщина селективного слоя составляла ~ 2 мкм). Данные мембраны продемонстрировали устойчивые разделительные характеристики при фильтрации 8%-ного раствора подсолнечного масла в гексане (общий поток составлял $\sim 12 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, а удерживание — >90%) при давлении 7 атм и температуре 20°C в течение 4 дней (по 6 ч в день). Показано, что при концентрации растительного масла, равном 30%, осмотическое давление раствора при комнатной температуре составляет уже 4.3 атм. Следовательно, наночелчтрацию органических сред целесообразно применять только на этапе предварительного концентрирования растворов масел, перед стадией дистилляционного разделения. Увеличение значений удерживания масла при повышении давления авторы объясняют тем, что транспорт растворителя через мембрану увеличивается в большей степени

по сравнению с транспортом объемных молекул масла. Это приводит к увеличению доли гексана в пермеате с ростом давления.

Поскольку основным компонентом растительных масел являются различные триглицериды, эти соединения часто используют в качестве моделей масел. Например, в работе³³ исследовали удерживание ряда триглицеридов из их растворов в гексане (концентрация $500 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) при различных давлениях и температуре. Наночислительную осуществляли через промышленные мембраны на основе силиконового каучука (Membrane D, производство компании «Osmonics»). Как видно из табл. 3, удерживание триглицеридов увеличивается с ростом их молекулярной массы, а их отсечение мембраной Membrane D в гексане оценивается авторами величиной 900 Да.³⁴

Известно, что спирты, в частности этанол, могут использоваться для экстракции из растительного сырья масел и других ценных компонентов.^{35, 112–117} Ферментативное получение спиртов (биоэтанола и биобутанола) из биомассы, включающее переработочное выделение спиртов с помощью мембран на основе ПТМСП, описано в работах^{118–122}. В условиях истощения запасов ископаемого сырья и неизбежного роста цен на углеводороды очевидна перспективность этого класса экстрагентов. Кроме того, замена гексана на спирты позволяет применять более широкий круг полимерных мембран,^{47–51, 111, 115} в том числе промышленные мембраны для наночислительной водных сред. Например, в работе³⁵ с помощью полиамидных мембран (Desal DK, TFC-SR1 и TFC-SR2) удалось повысить концентрацию кукурузного масла в этаноле с 5 до $100 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$.

Еще одной важной и активно изучаемой проблемой наночислительной очистки растительных масел является удаление из них свободных жирных кислот.^{36–43} Существует несколько основных подходов к решению данной задачи с помощью мембранной технологии. Один из методов подразумевает частичное удаление жирных кислот уже в процессе наночислительного концентрирования растительного масла.³⁶ Второй метод заключается в добавлении в масло органического растворителя (например, ацетона). Этот растворитель способствует увеличению общего потока через мембрану, причем улучшается главным образом транспорт свободных жирных кислот, а транспорт триглицеридов изменяется незначительно.^{37, 38} Третий способ основан на экстракционном выделении жирных кислот с помощью спиртов (например, метанола), последующем наночислительном разделении и рециркуляции растворителя.^{39, 40} Четвертый метод — непосредственное наночислительное разделение триглицеридов и свободных жирных кислот без добавления органического растворителя.^{38, 42}

По оценке Эберта и Куперуса,⁴³ при производстве только рапсового и соевого масел в масштабах Европейского Союза в окружающую среду выделяется до 20 000 т органических растворителей в год. Использование наночислительной на

различных этапах очистки растительных масел может сократить эти выбросы на 95%. Таким образом, применение мембранной технологии позволяет улучшить экономику и экологию процесса получения растительных масел.

VIII. Заключение

Среди известных мембранных методов разделения наночислительная органических сред является относительно молодой, но весьма перспективной малоэнергоемкой технологией. К настоящему времени наибольшее практическое значение наночислительная приобрела в нефтехимической, химической и пищевой промышленности.

В промышленных масштабах наночислительная применяется при депарафинизации машинного масла. Использование данного метода разделения на стадии концентрирования перед дистилляцией позволило увеличить производительность процесса на 25%, снизить энергозатраты на единицу выпускаемой продукции на 20% со сроком окупаемости капитальных затрат менее 1 года.

Наночислительная позволяет радикально изменить ситуацию при решении сложной проблемы химической технологии — оптимизации стадий синтез–разделение. Так, подбором компонентов системы катализатор–растворитель–наночислительная мембрана удается достичь приемлемых результатов по отделению и рециркуляции катализатора и тем самым значительно снизить ограничительные барьеры в коммерческом использовании гомогенных катализаторов. Особо следует подчеркнуть перспективность этого подхода при использовании новых для химической технологии растворителей — ионных жидкостей.

Показано, что процессы дистилляции и ректификации, традиционно используемые при смене растворителей в многостадийных процессах, успешно могут быть заменены менее энергоемкими наночислительными технологиями, особенно в тех случаях, когда промежуточные продукты термолабильны.

Широкое промышленное использование наночислительной пока сдерживается небольшим ассортиментом коммерчески доступных мембран. Очевидно, что многообразие химических процессов потребует расширения ассортимента мембран, что вызовет интенсификацию исследований в этой области. Во время подготовки данной статьи к публикации появился критический обзор¹²³, в котором наночислительная органических сред представлена с точки зрения процесса разделения на молекулярном уровне.

Авторы выражают благодарность А.А.Свитцову за плодотворное обсуждение материалов статьи. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках государственного контракта № 02.513.11.3358. А.В.Волков выражает благодарность за финансовую поддержку Фонду содействия отечественной науке.

Литература

1. М.Мулдер. В кн. *Введение в мембранную технологию*. Мир, Москва, 1999. С. 489
2. А.А.Свитцов. В кн. *Введение в мембранные технологии*. ДеЛи-принт, Москва, 2007. С. 32
3. N.A.Bhore, R.M.Gould, S.M.Jacob, P.O.Staffeld, D.Mcnally, P.H.Smiley, C.R.Wildemuth. *Oil Gas J.*, **97** (46), 67 (1999)
4. L.S.White, A.R.Nitsch. *J. Membr. Sci.*, **179**, 267 (2000)
5. R.M.Gould, L.S.White, C.R.Wildemuth. *Environ. Prog.*, **20**, 12 (2001)

Таблица 3. Удерживание триглицеридов при наночислительной их растворов в гексане через мембрану Membrane D (45°C , 41 атм).³³

Триглицерид	<i>M</i> , Да	<i>R</i> , %
Трикаприн	554	72
Трилаурин	639	81
Тримиритин	723	83
Трипалмитин	807	92
Тристearин	890	90

6. N.A.Bhore, R.M.Gould, T.L.Hilbert, M.P.McGuiness, D.McNally, P.H.Smiley, C.R.Wildemuth. In *1999 Lubricants and Waxes Meeting*. Houston, 1999. TX LW-99-128
7. L.S.White. *J. Membr. Sci.*, **286**, 26 (2006)
8. WO PCT 02076588 (2002)
9. A.G.Livingston, L.Peeva, S.Han, D.Nair, S.S.Luthra, L.S.White, L.M.Freitas dos Santos. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **984**, 123 (2003)
10. J.P.Sheth, Y.Qin, K.K.Sirkar, B.C.Baltzis. *J. Membr. Sci.*, **211**, 251 (2003)
11. J.C.-T.Lin, A.G.Livingston. *Chem. Eng. Sci.*, **62**, 2728 (2007)
12. D.J.Cole-Hamilton. *Science*, **299**, 1702 (2003)
13. I.F.J.Vankelecom. *Chem. Rev.*, **102**, 3779 (2002)
14. Q.-H.Fan, Y.-M.Li, A.S.C.Chan. *Chem. Rev.*, **102**, 3385 (2002)
15. Пат. 2913507 США (1959)
16. Пат. 3617553 США (1971)
17. Пат. 3645891 США (1972)
18. Пат. 3853754 США (1974)
19. Пат. 5174899 США (1992)
20. Пат. 5205934 США (1993)
21. Пат. 5265734 США (1993)
22. Пат. 5430194 США (1995)
23. Пат. 5681473 США (1997)
24. J.A.Whu, B.C.Baltzis, K.K.Sirkar. *J. Membr. Sci.*, **163**, 319 (1999)
25. K.De Smet, S.Aerts, E.Ceulemans, I.F.J.Vankelecom, P.A.Jacobs. *Chem. Commun.*, 597 (2001)
26. D.Nair, J.T.Scarpello, L.S.White, L.M.Freitas dos Santos, I.F.J.Vankelecom, A.G.Livingston. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 8219 (2001)
27. S.S.Luthra, X.Yang, L.M.Freitas dos Santos, L.S.White, A.G.Livingston. *J. Membr. Sci.*, **201**, 65 (2002)
28. J.T.Scarpello, D.Nair, L.M.Freitas dos Santos, L.S.White, A.G.Livingston. *J. Membr. Sci.*, **203**, 71 (2002)
29. D.Nair, S.S.Luthra, J.T.Scarpello, L.S.White, L.M.Freitas dos Santos, A.G.Livingston. *Desalination*, **147**, 301 (2002)
30. D.Nair, J.T.Scarpello, I.F.J.Vankelecom, L.M.Freitas dos Santos, L.S.White, R.J.Kloetzing, T.Welton, A.G.Livingston. *Green Chem.*, **4**, 319 (2002)
31. Пат. 19507584 Германия (1996)
32. N.Stafie, D.F.Stamatialis, M.Wessling. *J. Membr. Sci.*, **228**, 103 (2004)
33. D.Bhanushali, S.Kloos, D.Bhattacharyya. *J. Membr. Sci.*, **208**, 343 (2002)
34. D.S.Bhanushali. Ph.D. Thesis. University of Kentucky, Kentucky, 2002
35. J.R.Kwiatkowski, M.Cheryan. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **82**, 221 (2005)
36. L.P.Raman, M.Cheryan, N.Rajagopalan. *Lipid/Fett*, **98**, 10 (1996)
37. H.J.Zwijnenberg, A.M.Krosse, K.Ebert, K.-V.Peinemann, F.P.Cuperus. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **76**, 83 (1999)
38. B.M.Bhosle, R.Subramanian, K.Ebert. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **107**, 746 (2005)
39. L.P.Raman, M.Cheryan, N.Rajagopalan. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **73**, 219 (1996)
40. N.S.Krishna Kumar, D.N.Bhowmick. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **73**, 399 (1996)
41. V.Kale, S.P.R.Katikaneni, M.Cheryan. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **76**, 723 (1999)
42. R.Subramanian, K.S.M.S.Raghavarao, H.Nabetani, M.Nakajima, T.Kimura, T.Maekawa. *J. Membr. Sci.*, **187**, 57 (2001)
43. K.Ebert, F.P.Cuperus. *Membr. Technol.*, (107), 5 (1999)
44. I.F.J.Vankelecom, K.De Smet, L.E.M.Gevers, A.Livingston, D.Nair, S.Aerts, S.Kuypers, P.A.Jacobs. *J. Membr. Sci.*, **231**, 99 (2004)
45. J.P.Robinson, E.S.Tarleton, K.Ebert, C.R.Millington, A.Nijmeijer. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 3238 (2005)
46. N.Stafie, D.F.Stamatialis, M.Wessling. *Sep. Purif. Technol.*, **45**, 220 (2005)
47. A.В.Волков, В.В.Парашук, Ю.П.Кузнецов, С.В.Кононова, Д.В.Дмитриев, Л.И.Трусов, В.В.Волков. *Крым. технол. Мембраны*, **31**, 14 (2006)
48. A.V.Volkov, V.S.Khotimsky, V.V.Volkov, N.A.Plate, I.F.J.Vankelecom, L.E.M.Gevers, K.De Smet, P.A.Jacobs. In *Euromembrane 2004*. Hamburg, 2004. P. 131
49. A.V.Volkov, D.F.Stamatialis, V.S.Khotimsky, V.V.Volkov, M.Wessling, N.A.Plate. *J. Membr. Sci.*, **281**, 351 (2006)
50. A.V.Volkov, D.F.Stamatialis, V.S.Khotimsky, V.V.Volkov, M.Wessling, N.A.Plate. *Desalination*, **199**, 251 (2006)
51. Пат. 2297975 РФ (2007)
52. J.G.Wijmans, R.W.Baker. *J. Membr. Sci.*, **107**, 1 (1995)
53. B.Van der Bruggen, J.Geens, C.Vandecasteele. *Sep. Sci. Technol.*, **37**, 783 (2002)
54. B.Van der Bruggen, J.Geens, C.Vandecasteele. *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 2511 (2002)
55. J.Geens, B.Van der Bruggen, C.Vandecasteele. *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 1161 (2004)
56. Y.Zhao, Q.Yuan. *J. Membr. Sci.*, **280**, 195 (2006)
57. В.В.Парашук, А.В.Волков. *Крым. технол. Мембраны*, **37**, 25 (2008)
58. T.Tsuru, T.Sudou, S.-i.Kawahara, T.Yoshioka, M.Asaeda. *J. Colloid Interface Sci.*, **228**, 292 (2000)
59. T.Tsuru, S.Izumi, T.Yoshioka, M.Asaeda. *AIChE J.*, **46**, 565 (2000)
60. T.Tsuru, M.Miyawaki, H.Kondo, T.Yoshioka, M.Asaeda. *Sep. Purif. Technol.*, **32**, 105 (2003)
61. T.Tsuru, M.Miyawaki, T.Yoshioka, M.Asaeda. *AIChE J.*, **52**, 522 (2006)
62. T.Van Gestel, B.Van der Bruggen, A.Buekenhoudt, C.Dotremont, J.Luyten, C.Vandecasteele, G.Maes. *J. Membr. Sci.*, **224**, 3 (2003)
63. B.Verrecht, R.Leysen, A.Buekenhoudt, C.Vandecasteele, B.Van der Bruggen. *Desalination*, **200**, 385 (2006)
64. Пат. 4541972 США (1985)
65. Пат. 4678555 США (1987)
66. Пат. 4532041 США (1985)
67. Пат. 4715960 США (1987)
68. Пат. 4748288 США (1988)
69. Пат. 4985138 США (1991)
70. Пат. 5093002 США (1992)
71. Пат. 5102551 США (1992)
72. Пат. 5264166 США (1993)
73. Пат. 5358625 США (1994)
74. Пат. 5360530 США (1994)
75. Пат. 5429748 США (1995)
76. Пат. 5494566 США (1996)
77. Пат. 5651877 США (1997)
78. В.Ю.Ганкин, Г.С.Гуревич. В кн. *Технология оксосинтеза. Химия*, Ленинград, 1981. С. 272
79. B.Cornils. In *New Syntheses with Carbon-Monoxide*. (Ed. J.Falbe). Springer-Verlag, Berlin, 1980. P. 465
80. H.Bahrman, H.Bach. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. (6th Ed.). Wiley-VCH, Weinheim, 2002
81. R.Tudor, M.Ashley. *Platinum Met. Rev.*, **51**, 116 (2007)
82. R.Tudor, M.Ashley. *Platinum Met. Rev.*, **51**, 164 (2007)
83. M.Beller, B.Cornils, C.Frohning, C.Kohlpaintner. *J. Mol. Catal., A*, **104**, 17 (1995)
84. P.W.N.M.van Leewen. In *Rhodium Catalyzed Hydroformylation. (Ser. Catalysis by Metal Complexes. Vol. 22)*. (Eds P.W.N.M.van Leewen, C.Claver). Kluwer Academic Publ., Dordrecht; Boston; London, 2000. P. 233
85. B.Tooze, D.L.Cole-Hamilton. In *Recovery and Recycling in Homogeneous Catalysis*. Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 2005. P. 73

86. J.Herwig, R.Fischer. In *Rhodium Catalyzed Hydroformylation. (Ser. Catalysis by Metal Complexes. Vol. 22).* (Eds P.W.N.M.van Leewen, C.Claver). Kluwer Academic Publ., Dordrecht; Boston; London, 2000. P. 189
87. P.Arnoldy. In *Rhodium Catalyzed Hydroformylation. (Ser. Catalysis by Metal Complexes. Vol. 22).* (Eds P.W.N.M.van Leewen, C.Claver). Kluwer Academic Publ., Dordrecht; Boston; London, 2000. P. 203
88. *Higher olefins. (Encyclopedia of Chemical Technology KIRK-OTHEMER. Vol. 17.).* (4th Ed.). (Ed. A.Watcher). Wiley-Interscience, New York, 2003. P. 435
89. J.P.Arhancet, M.E.Davis, J.S.Mero, B.E.Hanson. *Nature (London)*, **339**, 454 (1989)
90. I.T.Horváth. *Catal. Lett.*, **6**, 43 (1990)
91. A.Behr. *Chem. Ing. Tech.*, **70**, 685 (1998)
92. S.J.Connon, S.Blechert. In *Ruthenium Catalysts and Fine Chemistry. (Topics in Organometallic Chemistry. Vol. 11).* (Eds C.Bruneau, P.H.Dixneuf). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg; New York, 2004. P. 93
93. *Multiphase Homogeneous Catalysis.* (Eds B.Cornils, W.A.Herrmann, I.T.Horvath, W.Leitner, S.Mecking, H.Olivier-Bourbigou, D.Vogt). Wiley-VCH, Weinheim, 2005
94. M.T.Reetz, G.Lohmer, R.Schwickardi. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1526 (1997)
95. N.Brinkman, D.Giebel, G.Lohmer, M.T.Reetz, U.Kragl. *J. Catal.*, **183**, 163 (1999)
96. D.de Groot, E.B.Eggeling, J.C.de Wilde, H.Kooijman, R.J.van Haaren, A.W.van der Made, A.L.Spek, D.Vogt, J.N.H.Reek, P.C.J.Kamer, P.W.N.M.van Leeuwen. *Chem. Commun.*, 1623 (1999)
97. H.P.Dijkstra, N.Ronde, G.P.M.van Klink, D.Vogt, G.van Koten. *Adv. Synth. Catal.*, **345**, 364 (2003)
98. G.P.M.van Klink, H.P.Dijkstra, G.van Koten. *C.R. Chimie*, **3**, 1079 (2003)
99. H.P.Dijkstra, C.A.Kruihof, N.Ronde, R.van de Coevering, D.J.Ramon, D.Vogt, G.P.M.van Klink, G.van Koten. *J. Org. Chem.*, **68**, 675 (2003)
100. S.A.Chavan, W.Maes, L.E.M.Gevers, J.Wahlen, I.F.J.Vankelecom, P.A.Jacobs, W.Dehaen, D.E.De Vos. *Chem. – Eur. J.*, **11**, 6754 (2005)
101. A.Datta, K.Ebert, H.Plenio. *Organometallics*, **22**, 4685 (2003)
102. P.T.Witte, S.R.Chowdhury, J.E.Elshof, D.Sloboda-Rozner, R.Neumann, P.L.Alsters. *Chem. Commun.*, 1206 (2005)
103. P.G.N.Mertens, M.Bulut, L.E.M.Gevers, I.F.J.Vankelecom, P.A.Jacobs, D.E.De Vos. *Catal. Lett.*, **102**, 57 (2005)
104. T.Welton. *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999)
105. M.J.Earle, K.R.Seddon. *Pure Appl. Chem.*, **72**, 1391 (2000)
106. D.Zhao, M.Wu, Y.Kou, E.Min. *Catal. Today*, **74**, 157 (2002)
107. S.Han, H.-T.Wong, A.G.Livingston. *Chem. Eng. Res. Des.*, **83**, 309 (2005)
108. H.-T.Wong, C.J.Pink, F.C.Ferreira, A.G.Livingston. *Green Chem.*, **8**, 373 (2006)
109. H.-T.Wong, Y.H.See-Toh, F.C.Ferreira, R.Crook, A.G.Livingston. *Chem. Commun.*, 2063 (2006)
110. S.S.Köseoglu, E.D.Engelgau. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **67**, 239 (1990)
111. S.S.Köseoglu, J.T.Lawhon, E.W.Lusas. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **67**, 315 (1990)
112. R.J.Hron, G.Abraham, M.S.Kuk, G.S.Fisher. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**, 951 (1992)
113. R.J.Hron, M.S.Kuk, G.Abraham, P.J.Wan. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **71**, 417 (1994)
114. N.Cao, Q.Xu, J.Ni, L.-F.Chen. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **57**, 39 (1996)
115. Пат. 6433146 США (2002)
116. J.R.Kwiatkowski, M.Cheryan. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **79**, 825 (2002)
117. N.T.Dunford, M.Zhang. *Food Res. Int.*, **36**, 905 (2003)
118. L.R.Lynd. *Ann. Rev. Energy Environ.*, **21**, 403 (1996)
119. H.S.Kheshgi, R.C.Prince, G.Marland. *Ann. Rev. Energy Environ.*, **25**, 199 (2000)
120. L.M.Vane. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **80**, 603 (2005)
121. В.В.Волков, А.Г.Фадеев, В.С.Хотимский, О.И.Бузин, М.В.Цодиков, Ф.А.Яндиева, И.И.Моисеев. *Рос. хим. журн.*, **47**, 71 (2003)
122. V.V.Volkov, A.G.Fadeev, V.S.Khotimsky, E.G.Litvinova, Ya.A.Selinskaya, J.D.McMillan, S.S.Kelley. *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 2271 (2004)
123. P.Vandezande, L.E.M.Gevers, I.F.J.Vankelecom. *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 365 (2008)

ORGANIC SOLVENT NANOFILTRATION: PROSPECTS AND APPLICATIONS

A.V.Volkov, G.A.Korneeva, G.F.Tereshchenko

A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

29, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)633–8520

United Research and Development Centre

55/1, b. 2, Leninsky prosp., 119333 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)730–6102

The key lines of research in a new field of the membrane science and technology, nanofiltration of organic (nonaqueous) media, are considered. The prospects for its use in chemical, petrochemical and food industries are discussed. The attention is focused on membranes developed for this method.

Bibliography — 123 references.

Received 2nd April 2008