

УДК 544.43:544.47

РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ АММИАКСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН (ОБЗОР)

© 2024 г. В. Е. Рыжих¹, Н. А. Белов¹, Э. Г. Новицкий¹,
Т. С. Анохина¹, S. Banerjee², С. Д. Баженов^{1, *}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 119991, Россия

²Indian Institute of Technology, Kharagpur, West Bengal 721302, India

*E-mail: sbazhenov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 26 ноября 2024 г.

После доработки 18 декабря 2024 г.

Принята к публикации 26 декабря 2024 г.

Развитие аммиачной промышленности и направления применения аммиака как перспективного носителя водорода невозможно без исследований технологий разделения аммиак-содержащих газовых смесей ($\text{NH}_3\text{--H}_2\text{--N}_2$). Мембранное газоразделение — перспективное направление для решения данной задачи. В настоящем обзоре представлена информация по существующим разработкам в области водород- и аммиак-селективных газоразделительных мембран, с фокусом на синтетических полимерных материалах. Рассмотрен широкий спектр материалов различных типов (иономерные материалы, полиолефины, поликонденсационные материалы, фторсодержащие полимеры, силоксановые полимеры, гибридные мембраны), представлены сведения по коэффициентам проницаемости NH_3 , H_2 , N_2 , а также по идеальным селективностям пар этих газов. Продемонстрировано, что наиболее удовлетворительными транспортными и разделительными характеристиками обладают иономерные материалы, а также мембраны на основе новых типов полиимидов.

Ключевые слова: аммиак, водородная энергетика, мембранное газоразделение

DOI: 10.31857/S0028242124060032, **EDN:** MFPVHK

Аммиак, бесспорно, является одним из самых востребованных химических веществ, в первую очередь благодаря тому, что на его основе производят азотные удобрения, необходимые для обеспечения мирового населения растительной пищей [1]. Однако сегодня аммиак также рассматривают в качестве перспективного носителя водорода для его долгосрочного хранения и транспортировки в рамках построения низкоуглеродной энергетики на базе водородной инфраструктуры [2].

В связи с вышесказанным в настоящее время востребованы процессы разделения двух основных газовых смесей, содержащих аммиак: (i) — смеси, возвращаемой в реактор для синтеза аммиака из азота и водорода в процессе Габера–Боша, (ii) — смеси, получаемой при ка-

талитическом разложении аммиака на водород и азот. В первом случае предпочтительным является селективное удаление из смеси аммиака как продукта реакции. Во втором случае целевым продуктом является чистый водород. В обоих случаях перспективно применение мембранного газоразделения вследствие отсутствия фазовых переходов при разделении, а также модульности разделительного оборудования и простоты его масштабирования и эксплуатации. При этом в первом случае требуются аммиак-селективные мембраны, а во втором реализуемы два варианта разделения: первый предполагает выделение водорода с использованием водород-селективных мембран; второй представляет собой двухстадийный процесс — на первой стадии с помощью аммиак-селективной мембраны удаляется непрореагировавший аммиак, а на второй про-

исходит разделение смеси водород–азот с применением водород-селективных мембран.

Интенсификация процесса Габера–Боша — актуальная задача, и ее рассматривают в контексте различных вариантов смягчения условий реакции и повышения энергоэффективности [3]. Интенсификацию ведут в таких областях, как применение новых катализаторов для снижения температуры реакции, более эффективное удаление аммиака из зоны реакции, в том числе с использованием мембран, адсорбентов и абсорбентов, а также с применением мембранных катализаторов. С другой стороны, возобновляемые источники энергии играют все более важную роль в решении таких проблем, как энергетическая безопасность и изменения климата. Очевидно, что применение возобновляемых и экологически нейтральных источников энергии будет расти, как и других эффективных и доступных методов хранения энергии. Единственный эффективный прием длительного хранения больших объемов энергии — развитие технологии химического хранения энергии [4–6]. С другой стороны, в настоящее время стало уже неоспоримым фактом то обстоятельство, что самым энергетически эффективным, экологически чистым и не оставляющим углеродного следа химическим энергоносителем является водород [7–11].

В рамках настоящего обзора далее будут рассмотрены аспекты разработки и применения аммиак-селективных мембран различной природы, которые могут быть применены в том числе для интенсификации процесса Габера–Боша, а также применения мембран для задачи получения водорода из его носителя — аммиака, с фокусом на полимерных газоразделительных мембранах.

Низкоуглеродная водородная инфраструктура

Водород — безуглеродный энергетический ресурс, который в долгосрочной перспективе и при должных усилиях в глобальном энергопереходе может заменить все виды ископаемых топлив. В современной литературе водород рассматривается как альтернативное топливо, поскольку он может быть получен из экологически чистых источников, не содержащих углерод, что гарантирует отсутствие углеродного следа в продуктах горения [8, 9, 11–14].

По сравнению с другими видами топлив (дизельное топливо, керосин, бензин) водород обладает более высокой энергоэффективностью (калорийностью). Кроме того, водород в сравнении с другими видами топлива считается более ценным из-за того, что продукты его сгорания (пары воды) легко удаляются и хранятся, а также могут быть применены в качестве чистого тепло- или хладагента [15–19], что является фундаментальным преимуществом водорода как экологически нейтрального топлива [20]. Наконец, водород обладает высокой удельной энергоемкостью, нетоксичен, не имеет ни запаха, ни цвета. По данным доклада Международного энергетического агентства [6], мировое производство водорода в 2022 г. составило 95 млн т, в том числе: 62% из природного газа, 21% — угольная генерация и 16% — из побочных продуктов нефтехимических производств. В то же время объем производства с низким выбросом углекислого газа (электролиз воды) составил менее 1 млн т, что объясняется высокой дороговизной этой технологии.

Аммиак как компонент водородной инфраструктуры

Преимущество аммиака (как энергоносителя) перед сжиженным водородом заключается в более низкой стоимости единицы вырабатываемой энергии, поскольку жидкий аммиак содержит 17–18% водорода по массе. Вследствие этого хранение аммиака в течение 182 дней обходится в \$0.54/кг H_2 по сравнению с \$14.95/кг H_2 при хранении чистого водорода [21–23]. Аммиак, полученный из возобновляемых источников сырья, обладает следующими свойствами [19, 24, 25]:

- не содержит углерода, не оказывает прямого воздействия на парниковый эффект и может быть синтезирован с применением безуглеродного сырья (электролиз воды) и возобновляемых источников энергии;

- его энергетическая ценность составляет 22.5 МДж/кг, что сопоставимо с данными ископаемых топлив (низкосортные угли — около 20 МДж/кг; природный газ — около 55 МДж/кг, сжиженный природный газ — 54 МДж/кг, водород — 142 МДж/кг);

- аммиак переходит в жидкое состояние уже при давлении 0.8 МПа и температуре 20°C, тогда как температура кипения водорода составляет –252.9°C при давлении 101.3 кПа.

Таблица 1. Плотность мощности на кг различных энергоносителей в жидкой форме (в скобках указана температура кипения) [9, 29]

Топливо, $T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Плотность энергии (массовая), кВт ч кг ⁻¹	Плотность энергии (объемная), кВт ч л ⁻¹	Плотность энергоносителей, г л ⁻¹
H ₂ (–253)	33.3	2.4	71
Метанол	5.6	4.4	791
Этанол	7.6	5.9	780
Аммиак (–33)	5.2	3.5	674
Дизель	12.4	9.3	745
Пропан (–42)	14.8	8.3	560
Метан (–160)	12.5–14	5.6–6.3	450

Для транспортировки и хранения аммиака уже существует развитая и надежная инфраструктура: наземный транспорт (авто- и железнодорожные цистерны), трубопроводный и водный (танкеры) транспорт. В настоящее время ежегодно в мире производится и транспортируется около 180 млн т/год аммиака (2024 г.).

Таким образом, аммиак — отличное средство для хранения и транспортировки водорода в жидком виде при его более высокой объемной плотности энергии в сравнении с жидким водородом [26] (см. табл. 1). Поскольку аммиак находится в жидком состоянии при более низком давлении и более высокой температуре, чем водород, его транспортировка значительно экономичней и безопасней. Однако аммиак не может быть использован в качестве топлива напрямую в связи с возможной генерацией газов общей формулы (NO_x), являющихся экологическими ядами, вследствие чего его необходимо предварительно разложить на смесь (N₂+H₂) с последующим выделением чистого водорода.

При повышенных температурах (>200°C) аммиак может быть разложен в соответствии со следующей реакцией:



При температурах около 425–450°C степень разложения составляет 98–99% [18, 27]; катализаторами разложения являются соединения рутения, никеля и др. [28]. Разделение полученной таким образом смеси газов проводится по мере необходимости, обеспечивая генерацию водорода.

Таким образом, технологическая задача состоит в разработке оптимальной техноло-

гии разделения смеси, получаемой при разложении аммиака. В этом заключается главное преимущество технологии переработки аммиака относительно других способов, связанных с присутствием в разделяемой смеси кислород- и углеродсодержащих компонентов.

Очистка водорода

Поставляемый в промышленность жидкий аммиак содержит не менее 99.96% по массе NH₃. При этом для транспортировки по трубопроводу в аммиак добавляют до 0.2–0.4% H₂O с целью ингибирования коррозии стали. Разложение аммиака, как было указано ранее, проводят при повышенных температурах. Таким образом, продуктом является смесь сложного состава, содержащая преимущественно азот и водород, а также газообразный аммиак и пары воды. Согласно ISO 14687:2019 [30], относящемуся к спецификации водородных топлив, содержание аммиака в водороде, используемом в топливных элементах, не должно превышать 100 ppb. Содержание азота может достигать 50% для стационарных энергоустановок и до 300 ppm для дорожного транспорта. Выделение водорода и его очистку можно проводить рядом способов: абсорбцией аммиака [31, 32], криогенной дистилляцией [33], короткоцикловой адсорбцией [34–36] или мембранным газоразделением.

Абсорбция является эффективным процессом удаления аммиака из газообразных продуктов реакции его разложения. Это обусловлено высокой растворимостью аммиака в ряде абсорбентов, как жидких [37], так и твердых [32, 38]. Преимущество данного процесса состоит также в возможности регенерации абсорбентов с выделением аммиака. Тем не менее невозможность удаления данным способом азота, содержание которого ве-

лико, а также других возможных примесей, помимо аммиака, является значительным недостатком данного метода.

С помощью *криогенной дистилляции* можно получать водород чистотой до 99% [33]. Однако этот процесс является сложным в плане конструкционного оформления и энергозатратным, так как проводится при низкой температуре и включает энергетические затраты на фазовый переход. Такой процесс эффективен при крупнотоннажном производстве водорода, но крайне сложен в реализации при получении водорода в условиях водородных автозаправок или небольших распределенных генерирующих водород станций.

Короткоцикловая адсорбция позволяет достигать высокой степени очистки водорода (>99.999%); в данном процессе возможно применение различных адсорбентов, которые хорошо изучены и доступны [34, 36]; кроме того, адсорбированные компоненты можно извлекать, регенерируя адсорбент. Тем не менее значительные капитальные затраты и периодичность

процесса ограничивают его применимость для небольших систем малой производительности по водороду, указанных выше.

Мембранные процессы в целом обладают рядом преимуществ: модульность, удобство эксплуатации, экономичность, отсутствие фазовых переходов в процессе разделения и другие. Поэтому мембранная технология стабильно развивается и находит все большее применение даже в химических процессах, которые давно известны и являются установившимися.

Далее рассмотрим ряд решений, применимых для очистки водорода, получаемого в процессе разложения аммиака.

МЕМБРАНЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДОРОДА ОТ ПРИМЕСЕЙ АММИАКА И АЗОТА

Для задач очистки водорода мембраны применяются в ряде технологических процессов [39, 40]. В табл. 2 представлены общие характеристики газоразделительных мембран из различных материалов.

Таблица 2. Свойства мембран из различных материалов для разделения смесей с водородом [41]

Характеристика	Мембраны					
	полимерные	протон-проводящие	неорганические			
			металлические	керамические	неуглеродные молекулярные сита	цеолитные
Рабочий диапазон температур (°C)	<100	650–1000	300–600	200–600	25–150	25–450
Механизм транспорта	Растворение–диффузия	С переносчиком / механизм Гротгуса	Растворение–диффузия	Вязкое течение / кнудсеновская диффузия / молекулярно-ситовый / поверхностная диффузия	Растворение–диффузия / молекулярно-ситовый	Молекулярно-ситовый / растворение–диффузия
Порядок проницаемости H ₂ (GPU)	~10 ¹ –10 ²	~10 ⁰ –10 ¹	~10 ³ –10 ⁴	~10 ¹ –10 ²	~10 ¹ –10 ²	~10 ¹ –10 ²
Химическая стабильность	Чувствительны к кислотным и основным газам	Стабильны	Чувствительны к кислотным газам	Деградируют в парах воды	Чувствительны к окислению и органическим парам	Стабильны
Механическая стабильность	Набухание и старение	Стабильны	Стабильны	Хрупкие	Очень хрупкие	Хрупкие
Стоимость	Низкая	Умеренная	Высокая	Низкая	Умеренная	Умеренная

Водород-селективные мембраны на основе благородных металлов

Привлекательным является применение водород-селективных мембран, в частности, мембран на основе палладия и его сплавов. Это связано с тем, что данные материалы обладают удовлетворительной производительностью и чрезвычайно высокой селективностью в отношении водорода, а также относительно устойчивы к аммиаку [42]. В табл. 3 приведены характеристики некоторых из мембранных элементов на основе палладия.

Данные табл. 3 свидетельствуют о широком спектре технологических возможностей мембран на основе палладия и его сплавов. Металлические и керамические мембраны с тонкими металлическими слоями применяются для разделения или очистки водородсодержащих смесей благодаря также высокой термической стабильности таких мембран [44–46]. Следует отметить, что мембраны из сплавов палладия могут применяться для получения сверхчистого водорода, поскольку палладий обладает каталитически активной поверхностью для диссоциации водорода и, следовательно, обеспечивает высокую селективность проницаемости водорода. Однако стоимость палладия является существенным фактором, ограничивающим его применение. По этой

причине были исследованы другие материалы для формирования мембран из сплавов: такие как Ni [47], сплавы Ni–Nb–Zr [48], керамика [49], пористая нержавеющая сталь [50], а также V, Nb и Ta с покрытием Pd [51].

Такие металлы, как V, Nb и Ta, обладают хорошей проницаемостью по водороду, но должны быть покрыты слоем палладия, чтобы исключить образование стабильных поверхностных оксидных пленок, которые препятствуют диссоциации водорода и его переносу через мембрану [52]. Исследования Pd-мембран [46] и работы авторов по материалам V с Pd-покрытием показали, что азот и аммиак не препятствуют потоку водорода, кроме случаев со снижением парциального давления водорода.

Водород-селективные мембраны применяют, в частности, в процессах мембранного катализа. Данный процесс привлекателен по причине одновременного осуществления реакции разложения аммиака и селективного выделения водорода. Так как продукт реакции (водород) отводится из зоны реакции, процесс разложения аммиака интенсифицируется: степень конверсии сохраняется или даже повышается, тогда как температуру реакции удастся снизить. Подробно тематика мембранного катализа с применением водород-селективных мембран была рассмотре-

Таблица 3. Сравнительные характеристики параметров разделительных элементов на основе палладия и его сплавов [43]

Характеристики	Разработчик		
	Ida Tech (USA)	Johnson Matthew (GB)	ИНХС РАН (СССР/РФ)
Площадь элемента, м ²	—	0.14–1.0	0.3
Материал	PdCu	PdAg	PdInRu, Pd Y, PdCu, PdRu
Форма мембран	Фольга	Трубка	Фольга
Толщина мембран, мкм	15	7.5–100	5–10
Рабочая T, °C	300–400	300–600	150–800
Давление P, МПа на входе на выходе	1–4 0.1–0.15	1–2 0.1	1–20 0.1–10
Производительность по H ₂ , м ³ мм/м ² ч кПа	0.9	3.4	1.1–6.2
Удельный расход Pd, г/м ³ /м ² ч кПа	0.9	0.6–0.28	0.55–0.14

на в обзоре [42]. В работе рассмотрены особенности различных селективных слоев, подложек, конструкций мембранного реактора, а также влияние условий проведения процесса на конверсию аммиака, степень извлечения водорода и его чистоту.

В частности, в указанном обзоре помимо металлических мембран рассмотрены мембраны из диоксида кремния [53], цеолитов [54], углеродных молекулярных сит [54] и материалов на основе палладия [54]. Мембраны из диоксида кремния низкоселективны по водороду, поэтому требуется применение второй ступени для удаления из пермеата азота и остаточного аммиака. Цеолитные мембраны обладают низкой селективностью H_2/N_2 и относительно невысокой производительностью по водороду. Тем не менее проницаемость аммиака через такие мембраны ниже, чем через мембраны из углеродных молекулярных сит, что делает их более привлекательными для рассматриваемых задач, так как контроль содержания аммиака в получаемом водороде должен быть более строг, чем в случае азота. Мембраны на основе палладия остаются наиболее эффективными для получения чистого водорода из смеси, получаемой в результате разложения аммиака. Такие технологические параметры, как степень извлечения и чистота водорода, а также степень конверсии аммиака в процессе мембранного катализа с применением палладийсодержащих мембран, достигают высоких значений. Кроме того, условия эксплуатации палладиевых мембран способствуют интенсификации процесса. Однако, несмотря на все приведенные выше преимущества, эффективность таких мембран чувствительна к присутствию в селективном слое дефектов. Для достижения необходимой селективности и, соответственно, целевой чистоты продукта требуется использование слоя палладия (или палладиевого сплава) относительно большой толщины (порядка 6–8 мкм), что, в свою очередь, снижает проницаемость газа и увеличивает стоимость селективного слоя [55].

Стоит отметить, что в качестве водородселективных мембран для мембранных реакторов в процессе разложения аммиака рассматривают только неорганические мембраны, так как полимерные мембраны при разделении смеси $H_2-N_2-NH_3$ в подавляющем большинстве являются аммиак-селективными. Тем не менее стоимость полимеров на порядки ниже в сравнении

с палладием и его сплавами, что приводит к необходимости поиска альтернативных процессов, в которых получение чистого водорода можно провести с использованием аммиак-селективных мембран.

Аммиак-селективные мембранные материалы и мембраны

Аммиак-селективные мембранные материалы имеют различную природу, поэтому имеет смысл условно разделить эти материалы на группы и рассмотреть каждую группу отдельно. Авторами было принято решение разделить материалы литературных данных на следующие группы: иономерные материалы, полиолефины, поликонденсационные материалы, фторсодержащие полимеры, силоксановые полимеры, неорганические материалы. Отдельно будет уделено внимание гибридным мембранным материалам (Mixed Matrix Membranes). На рис. 1 представлены диаграммы “коэффициент проницаемости–селективность” (диаграммы Робсона) для пар NH_3-H_2 (а) и NH_3-N_2 (б). В мембранной технологии для обозначения коэффициентов проницаемости газов (обозначается как P — от термина permeability coefficient) общепринятой единицей измерения является баррер ($1 \text{ баррер} = 10^{-10} \text{ см}^3 (\text{н.у.}) \text{ см см}^{-2} \text{ с}^{-1} (\text{см рт. ст.})^{-1}$), названной так в честь английского исследователя диффузии в полимерах Р.М. Баррера. Идеальная селективность по паре газов представляет собой отношение их коэффициентов проницаемости и обозначается α . На рис. 2 и 3 представлены также соответственно парные корреляции коэффициентов проницаемости аммиака и водорода, аммиака и азота для различных типов мембранных материалов.

Далее рассмотрим каждую из предложенных групп материалов по отдельности.

Полимерные мембраны

Полимерные мембраны широко распространены в научных исследованиях. Подавляющее большинство промышленных газоразделительных процессов построены на синтетических полимерных мембранах. Подобные мембраны обладают удовлетворительным сочетанием транспортных, разделительных и эксплуатационных характеристик. Технологии их производства просты и могут быть реализованы с применением широко распространенных и доступных

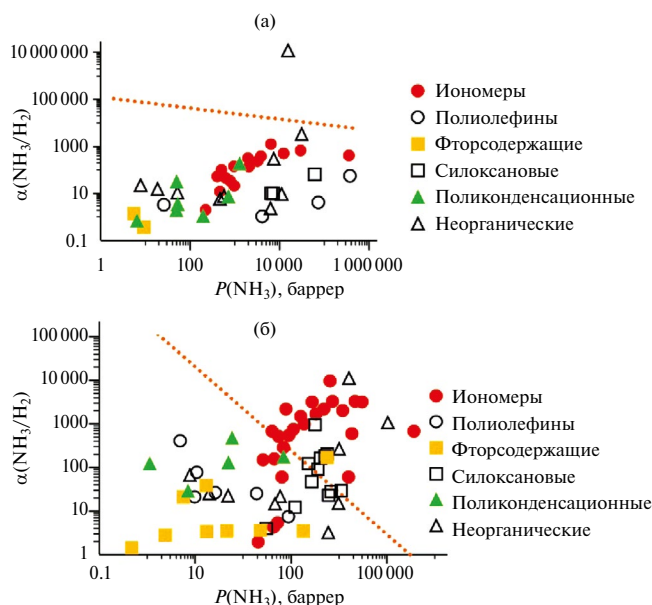


Рис. 1. Диаграммы “коэффициент проницаемости–селективность” для пар $\text{NH}_3\text{--H}_2$ (а) и $\text{NH}_3\text{--N}_2$ (б). Верхние границы (пунктирные линии) теоретические и были построены в соответствии с работами [56, 57].

полимеров [74, 75]. Первые промышленные мембранные модули с полуволоконными мембранами были реализованы в 80-х гг. прошлого столетия. Разделительные установки на их основе были применены для регенерации водорода из продувочных газов производства аммиака (табл. 4) [76].

За последние 25 лет был достигнут значительный прогресс в разработке полимерных мембран для разделения водородсодержащих газов. Например, семейство ароматических полиамидов фирмы DuPont значительно превосходит другие полимеры, используемые в настоящее время. Из этих полиамидов могут быть легко получены асимметричные полуволоконные мембраны. Благодаря высокой температуре стеклования, модулю упругости и пределу текучести по сравнению с другими коммерческими аналогами мембраны из полиамида демонстрируют устойчивость при высоких давлениях, а также могут работать при высоких температурах. Например, на нефтеперерабатывающем заводе Ponca City компании Copoco коммерческие разделительные полуволоконные модули длиной 2 м работали более года при испытаниях извлечения водорода из продувочных газов синтеза аммиака. Установка обеспечивает получение 94% водорода со сте-

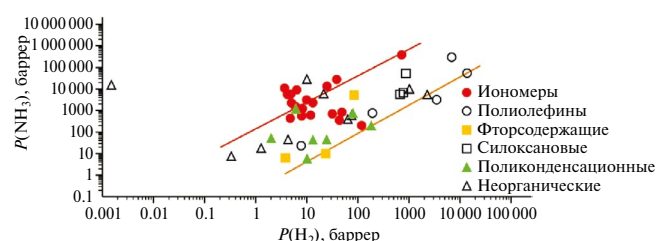


Рис. 2. Парная корреляция коэффициентов проницаемости аммиака и водорода ($P(\text{NH}_3)\text{--}P(\text{H}_2)$) для различных мембранных материалов. Верхняя граница была построена по следующим точкам: Nexar-20[Im][NTf2] [58]; Aquivion C87-05 (80% влажность) [57]; POI [59]; Nexar/[Im][NTf2]-30 [60]; Nafion-117 [61]. Нижняя граница была построена по следующим точкам: тетрабромполикарбонат [62]; полисульфон [63]; политриметилсилилпропин [64]; гексафторполисульфон [62]; цеолит MFI на керамической трубке (МСТ0.5) [65].

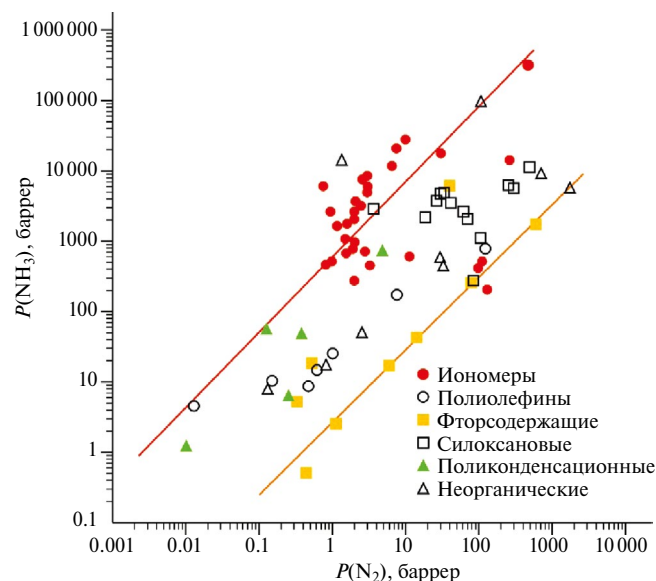


Рис. 3. Парная корреляция коэффициентов проницаемости аммиака и азота ($P(\text{NH}_3)\text{--}P(\text{N}_2)$) для различных мембранных материалов. Верхняя граница была построена по следующим точкам: поливинилхлорид [66, 67]; нитроцеллюлоза [68, 69]; поли(метилоктилсилоксан) [70]; иммобилизованный расплав ZnCl_2 [71, 72]; Nafion-117 [61]. Нижняя граница была построена по следующим точкам: фторэтиленпропилен (FEP) [73]; Hyflon AD40X [73]; Hyflon AD60X [73]; Teflon AF2400 [73]; цеолит MFI на керамической трубке (МСТ0.5) [65].

Таблица 4. Мембраны для разделения водородсодержащих смесей [76]

Мембраны (разработчик)	Селективность			Производительность по водороду [10 ⁻⁶ см ³ (н.у.)/см ² с см рт. ст.]
	H ₂ /CO	H ₂ /CH ₄	H ₂ /N ₂	
Полиарамид (Medal)	100	>200	>200	—
Полисультфоны (Permea)	40	80	80	100
Ацетат целлюлозы (Separex)	30–40	60–80	60–80	200
Полиимиды (Ube)	50	100–200	100–200	80–200

пению извлечения 97% (при исходной концентрации водорода в смеси ~55%) [77].

Тем не менее современные исследования ведутся не только в данном направлении, но и в направлении получения и определения транспортных свойств новых полимерных материалов и мембран на их основе, о которых будет представлена информация далее.

Полиолефины и полиацетилены (карбоцепные полимеры)

Полиолефины и полиацетилены с различными боковыми заместителями широко использовали и используют в качестве материалов для изготовления аммиак-селективных мембран. Как видно из табл. 5, коэффициенты проницаемости полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП) без полярных заместителей не отличаются повышенными значениями по аммиаку и варьируются в интервале 10–30 баррер. Закономерно, что ПЭ низкой плотности обладает в 2–3 раза большими коэффициентами проницаемости аммиака по сравнению с ПЭ высокой плотности (табл. 5), поскольку для первого характерна меньшая степень кристалличности образцов. Добавление в мономерное звено $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ объемных заместителей приводит к несовершенству упаковки макромолекул и к увеличению проницаемости полимерной матрицы как для полиметилпентена ($P(\text{NH}_3) = 188.4$ баррер), так и для поливинилтриметилсилана ($P(\text{NH}_3) = 830$ баррер). При этом селективность для пары NH_3/H_2 остается невысокой и составляет 1.2–4.2 (табл. 5). Аналогичное поведение селективности наблюдается для пары газов NH_3/N_2 , изменяясь от 7.5 до 75.

В случае поливинилхлорида снижение проницаемости NH_3 до ~5 баррер сопровождается значительным увеличением селективности NH_3/N_2 до 400.

Увеличение жесткости основной цепи для политриметилсилилпропина (ПТМСП) приводит к значительному увеличению газопроницаемости (по сравнению с ПВТМС) до $(68-300) \times 10^3$ баррер. Однако селективность для пары NH_3/H_2 остается относительно невысокой¹.

В целом полиолефины отличаются широким варьированием коэффициентов проницаемости NH_3 , H_2 , N_2 , пониженными селективностями по целевому компоненту, и точки по проницаемости и селективности для них располагаются в общем облаке данных (рис. 2, 3).

Существенным образом улучшить газоразделительные характеристики полиолефинов можно путем использования их в качестве полимерных матриц для введения ионогенных групп, способных к специфическим взаимодействиям с молекулами аммиака. Эти варианты модификации будут рассмотрены ниже в разделе 2.2.2.

Перфторированные и фторсодержащие полимеры

Перфторированные полимеры отличаются повышенной термической и химической стойкостью. Зачастую они обладают уникальным соотношением проницаемости и селективности для водород- и метансодержащих пар газов [81]. Известно, что перфторированные полимеры имеют коэффициенты проницаемости газов, изменяющиеся в широком интервале значений. Представленные в табл. 6 данные подтверждают

¹ Несмотря на то что в табл. 5 приведено значение селективности 51 [62], в работе [64] для ПТМСП приведены данные практически в 10 раз меньше. Авторы не обсуждают корректность данных в каждом случае, так как измерение проницаемости NH_3 в высокопроницаемом ПТМСП сопряжено с рядом сложностей (измерение проницаемости паров NH_3 при различных давлениях и влияние предыстории получения образцов ПТМСП).

Таблица 5. Параметры газопереноса для аммиака, водорода и азота в полиолефинах и полиацетиленях

Материал	Температура, °C	Коэффициент проницаемости NH ₃ , баррер	Селективность NH ₃ /H ₂	Селективность NH ₃ /N ₂	Ссылка
Полиметилпентен	—	188.4	—	26	[73]
Полиметилпентен	—	4100	1.2	—	[64]
Поливинилтриметилсилан	—	830	4.2	7.5	[62]
Полипропилен	—	9.2	—	21	[66, 78]
Полиэтилен (ПЭ)	25	26	3.3	27	[79]
Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)	—	15	—	25	[73]
ПЭНП	—	28	—	29	[66, 80]
Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)	—	10.7	—	75	[66, 80]
Поливинилхлорид	—	4.91	—	400	[66, 67]
Политриметилсилпропин (ПТМСП)	—	360000	51	—	[62]
ПТМСП	—	68000	4.5	—	[64]

этот тезис. Фторзамещенные полиэтилены характеризуются невысокими коэффициентами проницаемости аммиака от 0.5 баррер для политетрафторэтилена до 17.3 баррер для этилен-тетрафторэтилена и низкими селективностями как по паре NH₃/N₂ (1.3–35), так и для пары NH₃/H₂ (1.3). Внедрение в структуру макромолекулярной цепи замещенных перфтордиоксолов существенно увеличивает газопроницаемость материалов по аммиаку до 17–41 баррер для Hуflon AD и до 230–1635 баррер для аморфных тефлонов AF (табл. 6). Однако, селективности остаются невысокими: $\alpha(\text{NH}_3/\text{N}_2) \approx 3.0$.

Замена пропилиденовой группы в полисульфоне на гексафторпропилиденовую незначительно увеличивает коэффициент проницаемости аммиака с 6.4 [63] до 10 баррер. Селективности для пары NH₃/H₂ представляют только фундаментальный интерес и составляют 0.4–0.6 ([63], табл. 6).

Из представленных диаграмм $P(\text{NH}_3)$ - $P(\text{H}_2)$, $P(\text{NH}_3)$ - $P(\text{N}_2)$ видно, что они образуют нижнюю границу облака данных (рис. 1 и 2). Вероятно, что причиной такого поведения являются пониженные коэффициенты растворимости аммиака, по аналогии с пониженными коэффициентами растворимости углеводородов в перфторированных полимерных матрицах [82].

Отличное поведение от рассматриваемых перфторированных полимеров демонстрирует полифосфазен с полярными трифторэтоксигруппами [83], имеющий коэффициент проницаемости аммиака 5300 баррер и приближающийся к верхней границе (рис. 2).

Силоксановые полимеры

Силоксановые полимеры широко используются для изготовления селективных слоев композиционных газо- и пароразделительных мембран. Они нашли применение в различных разделительных процессах (разделение компонентов воздуха, разделение смесей углеводородов и др.) [76].

Полидиметилсилоксан (ПДМС) отличается высокими коэффициентами проницаемости как легких газов ($P(\text{N}_2) = 200$ –440 баррер), так и паров аммиака ($P(\text{N}_2) = 5900$ –12000 баррер) и относится к высокопроницаемым высокоэластическим полимерам. При этом селективности для пары NH₃/N₂ остаются невысокими и попадают в диапазон 20–30 (табл. 7). Близкие значения селективности ($\alpha(\text{NH}_3/\text{H}_2) = 12$, $\alpha(\text{NH}_3/\text{N}_2) = 35$) также были получены для композиционных мембран из полисилоксана на подложке из полисульфона с проницаемостью 186 GPU [84] (1 GPU — Gas Permeance Unit = $10^{-6} \text{ см}^3 (\text{н.у.}) \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1} (\text{см рт. ст.})^{-1}$).

Таблица 6. Параметры газопереноса для аммиака, водорода и азота в перфторированных и фторсодержащих полимерах

Материал	Температура, °C	Коэффициент проницаемости NH ₃ , баррер	Селективность NH ₃ /H ₂	Селективность NH ₃ /N ₂	Ссылка
Этилентетрафторэтилен	21	17.3	—	35	[73]
Политетрафторэтилен	21	0.5	—	1.25	[73]
Фторэтиленпропилен	21	2.5	—	2.5	[73]
Политрифторхлорэтилен	25	5.4	1.3	18	[79]
Гексафторполисульфон	—	10	0.4	—	[62]
Huflon AD40X	21	17.2		3.0	[73]
Huflon AD60X	21	41		3.0	[73]
Teflon AF1600	21	228.8		3.0	[73]
Teflon AF2400	21	1635.4		3.0	[73]
Поли(бис(трифторэтокс) фос-фазен) (PTFEP)	21	5300	59	135	[83]

Химическая структура полисилоксанов и методы химической модификации позволяют изменять природу боковых заместителей и исследовать их влияние на параметры газопереноса. Как видно из табл. 7, замена метильных групп на объемистые алкильные заместители приводит к уменьшению газопроницаемости в 1.5–3 раза и одновременному увеличению селективности с 20–30 до 150–820. Замена метильной группы на трифторметильную в поли(метилпропилсилоксане) приводит к уменьшению как проницаемости аммиака с 4805 до 3480, так и селективности по паре NH₃/N₂ со 170 до 86 (табл. 7). Аналогичный эффект наблюдается при замене метильной группы на фенильную, который, по-видимому, связан с упорядочением ароматических колец, приводящим к уплотнению полимерной матрицы.

Замена в основной цепи силоксановых Si–O звеньев на силалкиленовые Si–C_xH_{2x} и силфениленовые фрагменты уменьшает в 1.5–3 раза проницаемость аммиака с сохранением или возрастанием селективности до 120–170 (табл. 7).

В целом силоксановые полимеры занимают на обобщенных диаграммах NH₃–H₂ (рис. 2) и NH₃–N₂ (рис. 3) промежуточное положение между верхней и нижней границами. Отметим, что наиболее выгодные разделительные характеристики были получены для поли(октилметилсилоксана) (табл. 7, рис. 3).

Поликонденсационные полимеры

Поликонденсационные полимерные материалы в целом принадлежат к крупнотоннажным полимерам и представляют интерес для изучения газоразделительных характеристик по аммиак-содержащим парам газов. Из рассмотрения представленных в табл. 8 данных видно, что азотсодержащие полигетероарилены характеризуются как низкими коэффициентами проницаемости аммиака ($P(\text{NH}_3) = 1.2$ баррер для полиамида 6), так и высокими значениями ($P(\text{NH}_3) = 1185$ баррер для поли-4,4'-дифенилен сульфотерефталамида). Из полисульфонамида были получены мембраны с проницаемостью по аммиаку 118 GPU и селективностями 12.5 для пары NH₃/H₂ и 450 для NH₃/N₂ [87]. Полисульфон имеет умеренную проницаемость по аммиаку и средние характеристики по селективности. Интерес для получения мембран со средними характеристиками могут представлять замещенные целлюлозы: этилцеллюлоза с $P(\text{NH}_3) = 705$ баррер и селективностями $\alpha(\text{NH}_3/\text{H}_2) = 8.1$ и $\alpha(\text{NH}_3/\text{N}_2) = 160$. На порядок меньшую проницаемость, но более селективные свойства имеют мембраны на основе нитроцеллюлозы: $\alpha(\text{NH}_3/\text{H}_2) = 29$ и $\alpha(\text{NH}_3/\text{N}_2) = 490$ (табл. 8). Близкие значения селективности с этилцеллюлозой были получены для мембран из ацетата целлюлозы (степень ацетилирования 39.8%). Мембраны имели проницаемость по аммиаку 293 GPU и селективности 9.3 для пары NH₃/H₂ и 111 для NH₃/N₂ [88].

Таблица 7. Параметры газопереноса для аммиака, водорода и азота для силоксановых полимеров

Материал	Температура, °C		Селективность NH_3/H_2	Селективность NH_3/N_2	Ссылка
Лестосил	—	7000	9	—	[64]
Полидиметилсилоксан	—	57000	64	—	[62]
Полидиметилсилоксан	—	6550	—	28	[73]
Полидиметилсилоксан	35	12000	—	27	[70]
Полидиметилсилоксан	—	5900	9	21	[85]
Поли(метилэтилсилоксан)	—	3780	—	150	[70, 86]
Поли(метилпропилсилоксан)	—	4805	—	170	[70, 86]
Поли(метилоктилсилоксан)	—	2950	—	820	[70]
Поли(трифторпропилметилсилоксан)	—	3483	—	86	[70, 86]
Поли(фенилметилсилоксан)	—	1103	—	11	[70, 86]
Поли(диметилсилметилен)	—	2607	—	43	[70, 86]
Поли(силэтиленсилоксан)	—	5322	—	170	[70, 86]
Поли(силгексиленсилоксан)	—	2191	—	120	[70, 86]
Поли(<i>мета</i> -силфениленсилоксан)	—	2092	—	32	[70, 86]
Поли(<i>пара</i> -силфениленсилоксан)	—	298	—	3.7	[70]

Было оценено влияние содержания простого полиэфира (полиэтиленгликоль, ПЭГ) с молекулярной массой, равной 400–600 г/моль) в смеси с силоксановым каучуком. Было показано, что мембраны с композитным селективным слоем (25 мас.% ПЭГ) на пористой подложке из полисульфона существенно увеличивали газоразделительные характеристики по NH_3/H_2 с 12 (силоксановый селективный слой) до 80, по NH_3/N_2 — с 35 (силоксановый селективный слой) до 1270 [84]. С использованием пористой полисульфоновой подложки, выдержанной перед нанесением селективного слоя в 15%-ном растворе глицерина, были получены еще более высокие селективности: $\alpha(\text{NH}_3/\text{H}_2) = 510$, $\alpha(\text{NH}_3/\text{N}_2) = 7200$ — при проницаемости по аммиаку 289 GPU [84].

С другой стороны, мембрана на основе смеси с ПЭГ не отличалась высокой селективностью NH_3/N_2 ($\alpha = 5$) [89]. Однако добавление в композицию 5–10 мас.% многостенных углеродных нанотрубок с концевыми $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ -группами приводило не только к возрастанию проницаемости мембран по аммиаку с 204 до 2100–2400 GPU, но и к возрастанию селективности NH_3/N_2 с 5 до 71–96 [89]. Дальнейшее добавление нанотрубок до 30 мас.%, по-видимому,

вызывало образование микродефектов в мембранах, что отражалось в увеличении проницаемости и резком уменьшении селективности вплоть до $\alpha(\text{NH}_3/\text{N}_2) = 1.1$.

Иономерные материалы

Как видно на рис. 1, на диаграмме “коэффициент проницаемости–селективность” иономерные материалы локализуются ближе к верхнему правому углу для пары $\text{NH}_3\text{—N}_2$ и занимают середину облака точек в случае пары $\text{NH}_3\text{—H}_2$ (и некоторые точки близки к теоретической верхней границе), то есть демонстрируют наилучшее сочетание транспортных и разделительных характеристик. При этом стоит отметить, что полиолефины тиоцианат и хлорид поливиниламмония ведут себя схожим образом (рис. 4). На рис. 2 и 3 видно, что условно ближе всего к верхнему левому углу на парных корреляциях (наибольшее значение коэффициента проницаемости аммиака и наименьшее значение коэффициента проницаемости водорода или азота) находятся как раз иономеры, а также некоторые неорганические материалы.

Аммиак — основание, поэтому наличие в матрице полимера кислотных групп является выгодным для переноса этого газа через полимерную

Таблица 8. Параметры газопереноса для аммиака, водорода и азота в поликонденсационных полимерах

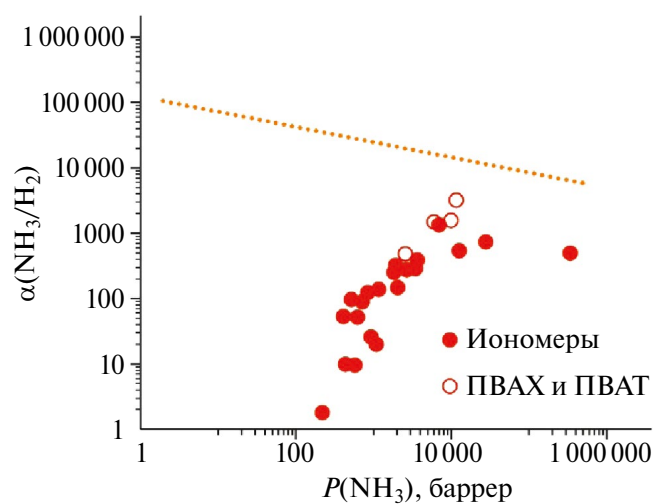
Материал	Температура, °C	Коэффициент проницаемости NH_3 , баррер	Селективность NH_3/H_2	Селективность NH_3/N_2	Ссылка
Тетрабромполикарбонат	—	200	1.0	—	[62]
Полиамид 6	—	1.17	—	120	[66, 90]
Этилцеллюлоза	25	705	8.1	160	[68, 69]
Нитроцеллюлоза	25	57.1	29	490	[68, 69]
Полиэфиримид	—	48.4	1.9	130	[91]
Полисulfон	—	6.4	0.6	27	[63]
Полисulfон	Комн. т.	53	4.1	—	[69]
Поли-4,4'-дифенилен-сульфонтерeftаламид	—	1185	180	—	[69]

мембрану. Механизм облегченного транспорта предположительно реализуется за счет образования солей аммония с повышенной растворимостью аммиака [92, 93], что приводит к появлению в мембране участков, схожих с жидкими мембранами (аналогично расплавам солей). Для проверки данной теории в работе [93] проводили дополнительный эксперимент с гибридной мембраной (жидкой мембраной), полученной вымачиванием полипропилена в растворе аммония тиоцианата в аммиаке ($\text{NH}_4\text{SCN}-\text{NH}_3$). Авторы отметили схожие селективности для полученной жидкой мембраны и тиоцианата поливиниламмония. Подобный гибридный материал, представляющий собой пористый нейлон, вымоченный в насыщенном растворе $\text{NH}_4\text{SCN}-\text{NH}_3$, получали в работе [72]. При комнатной температуре наблюдали высокие значения проницаемости аммиака 1900 GPU и селективности $\text{NH}_3/\text{N}_2 = 8700$. Однако такая жидкая мембрана неустойчива при высоких перепадах давления через мембрану из-за эффекта выдавливания жидкости из пор.

Несмотря на то что химия взаимодействия перфторсульфокислот (Nafion и Aquivion) и поливиниламмонийных солей может различаться, в обоих случаях основной вклад в проницаемость аммиака через эти материалы вносит растворимость [57, 92]. Это приводит к тому, что кажущиеся энергии активации проницаемости имеют отрицательные значения [57, 94], и проницаемость аммиака через иономеры снижается с повышением температуры. При этом кажущиеся энергии активации для H_2 и N_2 положительны [94], а следовательно, коэффициенты проницаемости этих газов ниже при пониженной

температуре, что приводит к увеличению селективностей NH_3/H_2 и NH_3/N_2 . Таким образом, для процессов разделения смесей с аммиаком при помощи иономерных мембран предпочтительным является понижение температуры разделяемой смеси.

Эффект введения сульфокислотных групп также демонстрируется на примере получения композитных мембран полисульфон-сульфированный полисульфон [95]. Проницаемость таких мембран составила 133 GPU по аммиаку с селективностями 33 для NH_3/H_2 и 1000 для NH_3/N_2 [95], тогда как для исходного полисульфона реализуются селективности 0.6–4 и 27 (табл. 8) соответственно.

**Рис. 4.** Положение иономеров, хлорида поливиниламмония (ПВАХ) и тиоцианата поливиниламмония (ПВАТ) на диаграмме “коэффициент проницаемости-селективность” для пары NH_3-H_2 .

В табл. 9 приведены данные из литературы, касающиеся иономеров и поливиниламмонийных солей.

Коммерческие иономеры Nafion и Aquivion существуют в различных формах: с различными катионами и различной влажностью. Исследования различных катионных форм [94, 96] показывают, что как Nafion, так и Aquivion в протонной форме обладают наилучшим сочетанием коэффициента проницаемости NH_3 и селективностей NH_3/H_2 и NH_3/N_2 . При этом оценка влияния влажности показывает, что у сухой формы перфторсульфокислоты Aquivion значительно выше селективности NH_3/H_2 и NH_3/N_2 , однако коэффициент проницаемости аммиака несколько ниже [57]. Тем не менее исследование влажности иономерного блок-сополимера SBI-26 показало, что селективность влажного образца возрастает независимо от растворителя, из которого получали образец [98].

Кроме того, в некоторых работах рассмотрен иономер Nexar и гибридные мембраны на его основе с добавлением ионных жидкостей [58]. В целом добавление в матрицу блок-сополимера Nexar ионных жидкостей [Eim][NTf2], [2-Mim][NTf2] или [Im][NTf2] оказывает схожее влияние как на коэффициент проницаемости NH_3 , так и на селективность NH_3/H_2 и NH_3/N_2 : возрастают как проницаемость аммиака, так и селективности. Однако результаты исследований [58, 60] показывают, что оптимальное содержание всех трех исследованных ионных жидкостей в полимерной матрице составляет 25 мас. %.

Нанопористые амфифильные блок-сополимеры, сшитые октаглицидил силсесквиоксаном, исследованные в работе [59] в сравнении с другими рассмотренными в данном разделе материалами, имеют невысокие газотранспортные характеристики, однако они все же выше многих других материалов, для которых проницаемость

Таблица 9. Параметры газопереноса аммиака, водорода и азота для иономерных материалов

Материал*	Температура, °C	Коэффициент проницаемости NH_3 , баррер	Селективность NH_3/H_2	Селективность NH_3/N_2	Ссылка
Nafion-117	25	12000	500	>2000	[92]
Aquivion C87-05, сухой	35	6500	1250	9140	[57]
Aquivion C87-05, 80% влажность	35	27000	685	2940	[57]
Nafion-117	50	403	49,6	647	[94]
Aquivion-H+	50	809	119	2086	[94]
Aquivion-Li+	50	561	44,7	466	[94]
Nexar	Комн. т.	500	89	570	[58, 60]
Nexar-10[Eim][NTf2]	Комн. т.	1100	140	780	[58]
Nexar-15[Eim][NTf2]	Комн. т.	1800	230	1200	[58]
Nexar-20[Eim][NTf2]	Комн. т.	2400	260	1300	[58]
Nexar-25[Eim][NTf2]	Комн. т.	2700	260	1400	[58]
Nexar-30[Eim][NTf2]	Комн. т.	1900	150	1000	[58]
Nexar/[2-Mim][NTf2]-10	Комн. т.	1570	259	1430	[60]
Nexar/[2-Mim][NTf2]-25	Комн. т.	3280	329	1580	[60]
Nexar/[2-Mim][NTf2]-30	Комн. т.	3080	245	1380	[60]
Nexar/[Im][NTf2]-10	Комн. т.	1770	315	1560	[60]
Nexar/[Im][NTf2]-25	Комн. т.	3620	369	1940	[60]
Nexar/[Im][NTf2]-30	Комн. т.	3250	290	1390	[60]
Nafion-117		323000	450	700	[61]
H ⁺ -Nafion	21	29200	—	3000	[96]
Na ⁺ -Nafion	21	20900	—	3000	[96]

Таблица 9. Окончание

Материал*	Температура, °C	Коэффициент проницаемости NH ₃ , баррер	Селективность NH ₃ /H ₂	Селективность NH ₃ /N ₂	Ссылка
Ag ⁺ -Nafion	21	17500	—	600	[96]
NH ₄ ⁺ -Nafion	21	14600	—	60	[96]
Zn ²⁺ -Nafion	21	8340	—	3000	[96]
Li ⁺ -Nafion	21	7930	—	3000	[96]
Cu ²⁺ -Nafion	21	7300	—	3000	[96]
K ⁺ -Nafion	21	2710	—	3000	[96]
Гидролизованная перфторсульфокислота	25	7800	100–1000		[97]
SBI-26* (растворитель — циклогексан (CH)), сухой	Комн. т.	282		150	[98]
SBI-26 (растворитель — CH), влажный	Комн. т.	740		280	[98]
SBI-26 (растворитель — ТГФ), сухой	Комн. т.	479		610	[98]
SBI-26 (растворитель — ТГФ), влажный	Комн. т.	5090		1850	[98]
POI	Комн. т.	489	104	158	[59]
POI-GI-POSS (0.1 мас.%)	Комн. т.	716	88.4	477	[59]
POI-GI-POSS (0.5 мас.%)	Комн. т.	841	25.8	467	[59]
POI-GI-POSS (1.0 мас.%)	Комн. т.	1030	21.3	543	[59]
POI-GI-POSS (2.0 мас.%)	Комн. т.	434	10.3	4.6	[59]
POI-GI-POSS (5.0 мас.%)	Комн. т.	528	9.9	5.2	[59]
POI-GI-POSS (8.0 мас.%)	Комн. т.	210	1.8	1.7	[59]
Блок-сополимер PCOE-PSS	—	612	51	56	[61]
Поливиниламмоний тиоцианат	25	9600	1500		[92]
Поливиниламмоний тиоцианат	21	10700	3000		[93]
Поливиниламмоний хлорид	25	5900	1400	2100	[99]
ПТМСР/поли(виниламмоний тиоцианат)/ПТМСР	24	2420	480		[100]

аммиака, водорода и азота изучена. Как отмечено в данной работе, такие свойства данного материала могут быть обусловлены формированием наноразмерных элементов свободного объема, в которых происходит растворение NH₃.

Неорганические материалы

Несмотря на экономические преимущества полимерных мембран, у них существует заметный недостаток, а именно ограниченная термическая и химическая устойчивость. Так как аммиак является достаточно химически активным

веществом, вопрос химической устойчивости мембран для разделения аммиаксодержащих смесей стоит сравнительно остро. Поэтому наряду с полимерными мембранами активно исследуются неорганические аммиак-селективные мембраны, обладающие высокой стабильностью в среде аммиака в широком диапазоне температур. В табл. 10 представлены неорганические аммиак-селективные мембранные материалы и их газотранспортные свойства.

В случае неорганических материалов часто рассматриваются асимметричные или компози-

ционные мембраны: материал селективного слоя наносят на пористую подложку. Так, например, в работе [101] рассматривали различные конфигурации мембран (трубки и полые волокна) из цеолита MFI и метилированного диоксида кремния на керамической подложке. Было отмечено, что в целом для процессов высокой производительности предпочтительнее применение трубчатых мембран, тогда как полотоволоконные мембраны из цеолита MFI применимы для процессов с меньшими газовыми потоками. Также мембраны из нанолистов цеолита MFI исследовали в работе [102]. Дисперсию нанолистов наносили на пористую подложку из кремния диоксида. Были отмечены высокие коэффициенты проницаемости аммиака и факторы разделения для бинарных смесей $\text{NH}_3\text{--N}_2$ и $\text{NH}_3\text{--H}_2$. Достоинством цеолитных мембран является то, что они выдерживают высокие давления, что актуально для разделения газовых потоков. В частности, в работе [103] оценивали применение в жестких условиях наноканалов из цеолита NaA для разделения смесей с аммиаком, близких к реальным. Исследование газоразделительных свойств проводили на трехкомпонентной смеси $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{H}_2$. Авторы указали на то, что полученный ими материал обладает рекордным на данный момент сочетанием свойств: проницаемость по $\text{NH}_3 = 250$ GPU, фактор разделения $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 4280$, а фактор разделения $\text{NH}_3/\text{N}_2 > 10000$. Кроме того, было отмечено, что мембрана показала вы-

сокую стабильность в течение 100 ч работы при 250°C и давлении до 35 бар.

В работе [104] исследовали газотранспортные свойства мембраны, полученной нанесением ZIF-21 на керамическую подложку. Данная металлоорганическая каркасная структура была выбрана, так как диаметр апертуры в структуре наночастиц ZIF-21 (2.8 Å) находится в промежутке между кинетическим диаметром молекулы аммиака (2.6 Å) и молекул водорода (2.9 Å) и азота (3.6 Å). Тем не менее было отмечено, что, несмотря на то, что сорбция аммиака значительно выше, чем сорбция азота или водорода, за счет каналов с полярными линкерами в ZIF-21 кинетическая составляющая проницаемости в случае пары NH_3/H_2 работает против термодинамической составляющей: диффузия аммиака и водорода за счет близости кинетических диаметров является высоко конкурентной. Поэтому для пары NH_3/H_2 фактор разделения (~1.5) в реальной смеси значительно ниже идеальной селективности (12), наблюдаемой для данного материала.

Интересный эффект зависимости селективности разделения бинарной смеси аммиак–водород от температуры и размера пор наблюдали для пористого диоксида кремния в работе [105]. В данной работе было показано, что в целом для исследованного материала на-

Таблица 10. Параметры газопереноса для аммиака, водорода и азота в неорганических материалах

Материал*	Температура, °C	Коэффициент проницаемости NH_3 , баррер	Селективность NH_3/H_2	Селективность NH_3/N_2	Ссылка
Цеолит MFI (трубки)	80	9600	9.13	14.09	[101]
Цеолит MFI (волокно)	80	580	7.14	20.66	[101]
Диоксид кремния (трубки)	80	450	6.60	14.48	[101]
Наноллисты из цеолита MFI	25	6700	307	—	[102]
Цеолит MFI (трубки, МСТ 0.5)	25	5850	2.3	3.5	[65]
Цеолит MFI (трубки, МСТ 0.2)	25	50	10.8	21.3	[65]
Иммобилизованный расплав LiNO_3	279	9900	—	245	[71, 72]
Иммобилизованный расплав ZnCl_2	311	30000	3000	—	[71, 72]
Иммобилизованный расплав ZnCl_2	250	100000	—	1000	[71, 72]
Иммобилизованный расплав ZnCl_2	300	14600	10000000	11375	[107]
PB/Au/AAO	25	8	23	62	[108]
MXene		19	14.5	25	[64]

* PB/Au/AAO — электроосажденный слой прусского синего на слое золота на мембране из анодного оксида алюминия; MXene — двумерный наноматериал общей формулы $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$, в данном случае $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, где T_x — концевые ОН группы.

блюдалась селективность, обусловленная ситовым механизмом, и водород являлся более проникающим газом. Однако при температуре 50°C и небольшом размере пор осуществлялась их блокировка сорбируемым аммиаком, вследствие чего проницаемость водорода снижалась. При этом при разделении бинарной смеси при 50°C максимальная селективность NH_3/H_2 достигала ~30 при проницаемости ~300 GPU.

Стоит отметить и то, что гидрофильный диоксид кремния (а также цеолиты гидрофильной природы) чувствителен к присутствию паров воды в газовых потоках, поэтому производительность мембран из диоксида кремния снижается со временем, если не проводить предварительную осушку газа [106].

Еще один тип неорганических материалов для получения мембран с целью разделения газовых смесей с аммиаком — расплавы солей, вносимые на подложки [71, 72, 107]. В качестве подложки используют сита из нержавеющей стали. Соли, которые используют для разделения, должны обратимо вступать в реакцию с аммиаком, чтобы реализовался процесс переноса. Наиболее часто используемой для данных целей солью является хлорид цинка (ZnCl_2) [71, 72, 107], но рассматривали также нитрат лития (LiNO_3) [71]. Перенос аммиака через расплав соли осуществляется по механизму облегченного транспорта, и в случае ZnCl_2 было высказано предположение, что за транспорт NH_3 через мембрану отвечают комплексы $\text{Zn}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ [71]. Плюсами иммобилизованных расплавов солей являются высокотемпературные рабочие режимы, максимальные концентрации переносчика целевого компонента (NH_3) при обеспечении барьерных свойств в отношении неполярных и неакционноспособных газов, таких как N_2 и H_2 . Однако среди минусов следует отметить сложность реализации производства коммерческих модулей с подобными материалами. Кроме того, в работе [107], где исследовали в том числе двух- и трехкомпонентные смеси с аммиаком, было отмечено, что при том, что обеспечивается высокая селективность разделения, стабильность мембран с иммобилизованными расплавами солей низкая, вероятно, из-за потерь солей в процессе работы. Возможными методами решения этой проблемы могут быть повторное импрегнирование либо использование сэндвич-конфигураций мембраны, однако возможность реализации таких решений пока не была исследована.

Было показано, что механизм облегченного транспорта также реализуется в селективных слоях из берлинской лазури, которую в работе Комковой с соавт. [108] наносили на подложку из анодно-окисленного алюминия методом электроосаждения. Авторы предположили, что в качестве носителя выступает протон, а обратным носителем протона выступают пары воды, что делает исследованные мембраны зависимыми от степени влажности.

Среди неорганических материалов в мембранном разделении отдельную нишу занимают так называемые 2D-материалы. Петухов с соавт. [64] исследовали применимость материала MXene для разделения NH_3 -содержащих смесей. Нанолиты из MXene с концевыми ОН-группами на поверхности осаждали на пористую подложку из анодного оксида алюминия. Концевые группы обладают сильно кислотными свойствами, следовательно, легко взаимодействуют с водой и веществами, проявляющими основные свойства, например аммиаком. Таким образом, в мембранах из MXene реализуется сорбционный механизм разделения. Диффузионная составляющая транспорта также разнится для постоянных и конденсируемых газов: для первых реализуется кнудсеновская диффузия, тогда как для вторых — механизм лабиринтообразной диффузии. С повышением давления коэффициент диффузии сорбируемых газов увеличивается, так как в процессе насыщения расстояния между слоями MXene парами, снижается активационный барьер скачковой диффузии. Следовательно, повышение давления оказывает положительное влияние на транспорт аммиака через мембрану из MXene.

Так или иначе, большинство аммиак-селективных мембран позволяют разделять смесь $\text{NH}_3\text{—N}_2\text{—H}_2$ на поток пермеата, обогащенный NH_3 , и поток ретентата, содержащий преимущественно смесь H_2 и N_2 .

Водород-селективные мембранные материалы и мембраны для разделения H_2/N_2

Как было сказано ранее в данном обзоре, согласно ISO 14687:2019 [30], для задач получения водорода с целью его использования в топливных элементах не требуется разделение смеси водорода и азота, если азота менее 50 об.%. Однако в случаях, когда азота более 50 об.%, или же для

топливных элементов в сфере транспорта требуется снижение содержания азота или же удаление азота до следовых содержаний соответственно. В таких случаях требуется включение в технологическую схему дополнительного этапа разделения потока ретентата (H_2-N_2).

Как было показано выше в разделе 2.2, для сравнения различных мембранных материалов с позиций сочетания проницаемости и селективности применяют диаграмму “коэффициент проницаемости–селективность” (диаграмма Робсона), на которой представлена условная верхняя граница, определяющая наилучшие существующие материалы для разделения конкретной пары компонентов [81, 109].

Среди мембранных материалов, пригодных для задачи разделения смеси H_2/N_2 , наиболее распространены стеклообразные полимеры, такие как полисульфон, ацетат целлюлозы, полиимиды, поликарбонат, полифениленоксид и поливинилтриметилсилан, благодаря удовлетворительному сочетанию проницаемости и селективности, а также глубокой проработке технологий их промышленного производства [109–111]. Несмотря на наличие различных исследований по извлечению водорода с помощью разнообразных коммерческих мембран, таких как PRISM® (полисульфон), MEDAL® (полиамид), SEPAREX® (ацетат целлюлозы) или UBE® (полиимид), в настоящее время усилия исследователей сосредоточены на поиске более проницаемых и селективных по водороду мембранных материалов [112].

В последнее время основное внимание исследователей сосредоточено на полиимиде, которые в большинстве своем определяют верхнюю границу диаграммы Робсона для смеси H_2/N_2 [109]. Благодаря наличию межмолекулярных донорно-акцепторных и π – π -взаимодействий полиимиды обладают повышенной химической и термической устойчивостью, что особенно важно в контексте применения в процессах синтеза и разложения аммиака. Кроме того, высокая жесткость макроцепей полиимидов позволяет получать мембраны с высокой селективностью при сохранении приемлемой проницаемости [113].

Полиимидные мембраны на основе PMDA (пиромеллитового диангидрида), 6FDA (4,4'-(гексафторизопропилиден)дифталевого

ангидрида) и Matrimid® (5(6)-амино-1-(4'-аминофенил)-1,3-триметилиндана) представляют собой одни из наиболее широко изученных в данном контексте полимеров. Среди этих полимерных материалов Matrimid® выделяется своей коммерческой доступностью, хорошей химической стойкостью и термическими свойствами (температура стеклования ≈ 305 – 315°C), высокой растворимостью в ряде распространенных органических растворителей (дихлорметане, тетрагидрофуране и N-метилпирролидоне), а также удовлетворительными транспортными и разделительными характеристиками [112]. Matrimid® и полиимиды в целом как стеклообразные полимерные материалы характеризуются большим свободным объемом, который вносит основной вклад в газотранспортные свойства.

Ранее было показано, что мембраны на основе Matrimid 5218® (высокоселективный фторированный полиимид) при одинаковой производительности в сравнении с другими коммерчески доступными газоразделительными мембранами позволяют извлекать более 95% водорода из газовых смесей при его концентрации в пермеате более 90 об.% в одноступенчатом разделительном процессе [114]. Однако, несмотря на удовлетворительные свойства Matrimid®, для практического применения необходимо новое поколение полиимидов с улучшенными свойствами проницаемости, селективности, а также стабильности транспортных характеристик во времени. Для этого полимеры на основе полиимидов могут быть модифицированы различными способами [112]. Так, полимеры могут быть подвергнуты химической сшивке [115], а также термической [116] или УФ-сшивке [117]. Помимо этого, могут быть получены гибридные мембраны, содержащие наночастицы различной природы в объеме полиимидного материала. Тем не менее данные стратегии могут приводить к потере селективности мембран, а также их старению, то есть ухудшению транспортных и разделительных характеристик во времени, несмотря на высокие начальные значения [118, 119]. Более перспективным подходом получения новых полиимидов (и мембран на их основе) может стать изменение свободного объема в полимерном материале за счет изменения структуры исходных мономеров. Для увеличения доли свободного объема в полимере может быть использована стратегия введения достаточно объемных функциональных групп в полимерные цепи, показывающая перспективные с точки зрения

улучшения транспортных характеристик мембран результаты [120–122].

Так, введение в полиимидную цепь звеньев фосафенантрена приводит к хорошей растворимости полученного полимерного материала в органических растворителях, высоким значениям молекулярной массы, термической стабильности и удовлетворительным пленкообразующим свойствам, что является важным с точки зрения возможности формирования мембран на их основе [123, 124]. Гомогенные пленки, полученные из растворов синтезированных полимеров, обладают высокими оптической прозрачностью и температурой стеклования (до 274°C), низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \sim 2,4$), высокой прочностью при разрыве (до 87 МПа) [123]. В свою очередь, лабораторные образцы плоских мембран, полученные на основе разработанных полимеров, продемонстрировали улучшение транспортных характеристик по сравнению с коммерческими полиимидными мембранами (на основе Matrimid®, Ultem®).

Полученные результаты могут быть объяснены снижением плотности упаковки полимерной цепи, что приводит к увеличению доли свободного объема и одновременно — увеличению жесткости цепи, тем самым изменяя как газопроницаемость, так и селективность мембран [123, 124]. Более подробно вопрос разделения смеси $H_2 + N_2$ рассматривается в обзоре [39].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аммиак является важнейшим полупродуктом для различных отраслей химической промышленности и, как следствие, производится в крупнотоннажных объемах. Помимо востребованности в традиционных сферах (производство удобрений, пластмасс и др.), в последнее время аммиак рассматривается как перспективный легко сжижаемый носитель водорода для хранения и транспортировки водородного топлива к местам его потребления и построения инфраструктуры водородной энергетики. Развитие данного направления повышает актуальность исследований в области технологий разделения аммиаксодержащих газовых смесей ($NH_3-H_2-N_2$). Значительной перспективой обладает мембранное газоразделение, поскольку мембранные устройства отличаются модульностью и компактностью за счет высокой плотности упаковки мембран в аппаратах, а также простотой мон-

тажа, обслуживания и масштабирования производительности мембранных разделительных систем. Показано, что в зависимости от разделяемой пары газов / выбранной схемы разделения необходимы либо водород-селективные, либо аммиак-селективные мембраны. Представлены различные типы материалов для создания водород-селективных мембран (благородные металлы, полиимиды — в частности Matrimid®), а также указаны их основные достоинства и недостатки. Основной фокус уделен аммиак-селективным полимерным газоразделительным мембранам. Рассмотрены различные типы полимерных материалов, демонстрирующих повышенную селективность по аммиаку в сравнении с водородом и азотом: иономерные материалы, полиолефины, поликонденсационные материалы, фторсодержащие полимеры, силоксановые полимеры, неорганические материалы, а также гибридные мембраны. Представлен обзор литературных данных по коэффициентам проницаемости аммиака через указанные материалы, а также по величинам идеальной селективности по парам NH_3/H_2 и NH_3/N_2 . Показано, что наиболее удовлетворительными транспортными и разделительными характеристиками (нахождение в верхнем левом углу на парных корреляциях, т.е. наибольшее значение коэффициента проницаемости аммиака и наименьшее значение коэффициента проницаемости водорода или азота) обладают иономерные материалы за счет специфического взаимодействия с молекулами аммиака (облегченный транспорт). Так, показано, что коэффициенты проницаемости аммиака и идеальные селективности по парам NH_3/H_2 и NH_3/N_2 для перфторсульфокислоты Aquivion C87–05 в зависимости от влажности материала варьируются в диапазоне 6500–27000, 658–1250, 2940–9140 Баррер соответственно, что является рекордным результатом на текущем этапе развития направления. Стоит отметить, что в целом в мире реализуется большое количество исследований по усовершенствованию мембранных материалов, поскольку материаловедение является критически важным аспектом. Вместе с тем внимание исследователей должно быть уделено разработке и получению механически прочных мембран, отвечающих ключевым критериям надежности и долговечности для промышленного использования. Дальнейшее развитие данного направления связано с разработкой композиционных мембран с тонкими слоями из высокоселективных полимеров либо с применением полволоконных мембран на основе новых типов

полиимидов. Проведение опытных испытаний новых мембран и мембранных систем, демонстрационные проекты, подобные тем, которые осуществляются в настоящее время, могут ускорить это развитие.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена на базе ИНХС РАН при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 24-49-02058, <https://rscf.ru/en/project/24-49-02058/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Рыжих Виктория Евгеньевна, н.с., к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1338-1231>

Белов Николай Александрович, с.н.с., к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5118-3909>

Новицкий Эдуард Григорьевич, в. н. с., к. х. н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9009-2073>

Анохина Татьяна Сергеевна, и.о. зав.лаб., к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-6154-3709>

Susanta Banerjee, Professor (HAG) & Institute Chair Professor, PhD, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0358-3198>

Баженов Степан Дмитриевич, зав.лаб., к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2010-5294>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ibarrola Rivas M.J.* Estimating Future Global Needs for Nitrogen Based on Regional Changes of Food Demand // *Agricultural Research & Technology: Open Access J.* 2017. V. 8. № 2. ID555635. <https://doi.org/10.19080/ARTOAJ.2017.08.555735>
2. *Wan Z., Tao Y., Shao J., Zhang Y., You H.* Ammonia as an effective hydrogen carrier and a clean fuel for solid oxide fuel cells // *Energy Conversion and Management.* 2021. V. 228. ID113729. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113729>
3. *Lin B., Nowrin F.H., Rosenthal J.J., Bhowan A.S., Malmali M.* Perspective on Intensification of haber-bosch to enable ammonia production under milder

conditions // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* 2023. V. 11. № 27. P. 9880–9899. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c06711>

4. *Chen H., Cong T.N., Yang W., Tan C., Li Y., Ding Y.* Progress in electrical energy storage system: A critical review // *Progress in Natural Science.* 2009. V. 19. № 3. P. 291–312. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.07.014>
5. *Wilkinson I.* Green Ammonia // Siemens AG. 2017. URL: https://warwick.ac.uk/fac/sci/eng/research/grouplist/electricalpower/images/newsnevents/hies2017/presentations/hies2017_siemens_ianwilkinson.pdf (дата обращения 18.09.2024).
6. International energy agency Global Hydrogen Review. 2023. URL: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/8d434960-a85c-4c02-ad96-77794aaa175d/GlobalHydrogenReview2023.pdf> (дата обращения 18.09.2024).
7. *Якубсон К.И.* Перспективы производства и использования водорода как одно из направлений развития низкоуглеродной экономики в Российской Федерации (обзор) // *Журн. прикладной химии.* 2020. Т. 93. № 12. С. 1675–1695. <https://doi.org/10.31857/S0044461820120014>
[*Yakubson K.I.* Prospects for production and use of hydrogen as one of directions of the development of low-carbon economy in the Russian Federation // *Russ. J. of Appl. Chemistry.* 2020. V. 93. № 12. P. 1775–1795. <https://doi.org/10.31857/S0044461820120014>]
8. *Singla S., Shetti N.P., Basu S., Mondal K., Aminabhavi T.M.* Hydrogen production technologies — Membrane based separation, storage and challenges // *J. of Environmental Management.* 2022. V. 302. ID113963. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113963>
9. *Teichmann D., Arlt W., Wasserscheid P.* Liquid organic hydrogen carriers as an efficient vector for the transport and storage of renewable energy // *Int. J. of Hydrogen Energy.* 2012. V. 37. № 23. P. 18118–18132. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.066>
10. *Wijayanta A.T., Oda T., Purnomo C.W., Kashiwagi T., Aziz M.* Liquid hydrogen, methylcyclohexane, and ammonia as potential hydrogen storage: Comparison review // *Int. J. of Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. № 29. P. 15026–15044. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.112>
11. *Алдошин С.М., Максимов А.Л., Арутюнов В.С., Семенов И.В.* Получение, хранение и применение водорода. Новые идеи и перспективные разработки. М.: РАН. 2023. 384 с.
12. *Sartbaeva A., Kuznetsov V.L., Wells S.A., Edwards P.P.* Hydrogen nexus in a sustainable energy future // *Energy & Environmental Science.* 2008. V. 1. № 1. P. 79–85. <https://doi.org/10.1039/b810104n>

13. Pradhan A.U., Shukla A., Pande J.V., Karmarkar S., Biniwale R.B. A feasibility analysis of hydrogen delivery system using liquid organic hydrides // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. № 1. P. 680–688. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.054>
14. Valera-Medina A., Xiao H., Owen-Jones M., David W.I.F., Bowen P.J. Ammonia for power // *Progress in energy and combustion science*. 2018. V. 69. P. 63–102. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.07.001>
15. Aziz M., Oda T., Morihara A., Kashiwagi T. Combined nitrogen production, ammonia synthesis, and power generation for efficient hydrogen storage // *Energy Procedia*. 2017. V. 143. P. 674–679. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.745>
16. Bellamkonda S., Thangavel N., Hafeez H. Y., Neppolian B., Ranga Rao G. Highly active and stable multi-walled carbon nanotubes-graphene-TiO₂ nanohybrid: An efficient non-noble metal photocatalyst for water splitting // *Catalysis Today*. 2019. V. 321–322. P. 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.023>
17. Giddey S., Badwal S.P.S., Munnings C., Dolan M. Ammonia as a renewable energy transportation media // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017. V. 5. № 11. P. 10231–10239. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02219>
18. Klerke A., Christensen C.H., Nørskov J.K., Vegge T. Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities // *J. of Materials Chemistry*. 2008. V. 18. № 20. P. 2304–2310. <https://doi.org/10.1039/b720020j>
19. Zamfirescu C., Dincer I. Using ammonia as a sustainable fuel // *J. of Power Sources*. 2008. V. 185. № 1. P. 459–465. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.097>
20. Rouwenhorst K.H.R., Van Der Ham A.G.J., Mul G., Kersten S.R.A. Islanded ammonia power systems: Technology review & conceptual process design // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019. V. 114. ID109339. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109339>
21. Kojima Y. A green ammonia a green ammonia economy. Proceedings of the 10th Annual NH. 2013. URL: <https://www.ammoniaenergy.org/wp-content/uploads/2019/12/nh3fcx-yoshitsugu-kojima.pdf> (дата обращения 18.09.2024).
22. Yin S.F., Xu B.Q., Zhou X.P., Au C.T. A mini-review on ammonia decomposition catalysts for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications // *Applied Catalysis A: General*. 2004. V. 277. № 1–2. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.020>
23. Mukherjee S., Devaguptapu S.V., Sviripa A., Lund C.R.F., Wu G. Low-temperature ammonia decomposition catalysts for hydrogen generation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. V. 226. P. 162–181. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.039>
24. Morgan E., Manwell J., McGowan J. Wind-powered ammonia fuel production for remote islands: A case study // *Renewable Energy*. 2014. V. 72. P. 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.06.034>
25. Zamfirescu C., Dincer I. Ammonia as a green fuel and hydrogen source for vehicular applications // *Fuel Processing Technology*. 2009. V. 90. № 5. P. 729–737. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.02.004>
26. Lamb K.E., Dolan M.D., Kennedy D.F. Ammonia for hydrogen storage; A review of catalytic ammonia decomposition and hydrogen separation and purification // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. № 7. P. 3580–3593. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.024>
27. Zheng W., Cotter T.P., Kaghazchi P., Jacob T., Frank B., Schlichte K., Zhang W., Su D.S., Schüth F., Schlögl R. Experimental and theoretical investigation of molybdenum carbide and nitride as catalysts for ammonia decomposition // *J. of Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 9. P. 3458–3464. <https://doi.org/10.1021/ja309734u>
28. Li X., Ji W., Zhao J., Wang S., Au C. Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysts supported on fumed SiO₂, MCM-41, and SBA-15 // *J. of Catalysis*. 2005. V. 236. № 2. P. 181–189. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.09.030>
29. FuelPropertiesComparison. URL: <https://afdc.energy.gov/fuels/properties> (дата обращения 18.09.2024).
30. Hydrogen fuel quality — Product specification. Switzerland: International Organization for Standardization. 2019. URL: <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/69539/4adc159648da4454a4b39d0b87ac348e/ISO-14687-2019.pdf>.
31. Malmali M., Le G., Hendrickson J., Prince J., McCormick A.V., Cussler E.L. Better absorbents for ammonia separation // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018. V. 6. № 5. P. 6536–6546. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04684>
32. Hrtus D.J., Nowrin F.H., Lomas A., Fotsa Y., Malma-li M. Achieving +95% ammonia purity by optimizing the absorption and desorption conditions of supported metal halides // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2022. V. 10. № 1. P. 204–212. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c05668>
33. Bernardo G., Araújo T., Da Silva Lopes T., Sousa J., Mendes A. Recent advances in membrane technologies for hydrogen purification // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. № 12. P. 7313–7338. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.162>

34. *Luberti M., Ahn H.* Review of Polybed pressure swing adsorption for hydrogen purification // *In. J. of Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. № 20. P. 10911–10933. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.147>
35. *Park Y., Kang J.-H., Moon D.-K., Jo Y.S., Lee C.-H.* Parallel and series multi-bed pressure swing adsorption processes for H₂ recovery from a lean hydrogen mixture // *Chem. Engineering J.* 2021. V. 408. ID127299. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127299>
36. *Zhang N., Bénard P., Chahine R., Yang T., Xiao J.* Optimization of pressure swing adsorption for hydrogen purification based on Box-Behnken design method // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. № 7. P. 5403–5417. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.045>
37. *Katz M., Gruver G.A., Russell Kunz H.* Regenerable ammonia scrubber // Patent US № 42593021981
38. *Jones M.O., Royse D.M., Edwards P.P., David W.I.F.* The structure and desorption properties of the amines of the group II halides // *Chem Physics*. 2013. V. 427. P. 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2013.05.006>
39. *Алентьев А.Ю., Рыжих В.Е., Сырцова Д.А., Белов Н.А.* Полимерные материалы для решения актуальных задач мембранного газоразделения // *Успехи химии*. 2023. Т. 92. № 6. С. 1–22. <https://doi.org/10.59761/RCR5083>
[*Alentiev A.Y., Ryzhikh V.E., Syrtsova D.A., Belov N.A.* Polymer materials for solving actual problems of membrane gas separation // *Uspehi himii*. 2023. V. 92. № 6. ID5083. <https://doi.org/10.59761/RCR5083>]
40. *Баженов С.Д., Алентьев А.Ю., Шалыгин М.Г., Борисов И.Л., Анохина Т.С.* Мембранное газоразделение: современное состояние и перспективы // *Научный журнал Российского газового общества*. 2024. Т. 1. № 43. С. 108–121.
41. *Liu C., Zhang X., Zhai J., Li X., Guo X., He G.* Research progress and prospects on hydrogen separation membranes // *Clean Energy*. 2023. V. 7. № 1. P. 217–241. <https://doi.org/10.1093/ce/zkad014>
42. *Cechetto V., Di Felice L., Gallucci F.* Advances and Perspectives of H₂ production from NH₃ decomposition in membrane reactors // *Energy & Fuels*. 2023. V. 37. № 15. P. 10775–10798. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00760>
43. *Словецкий Д.И.* Сверхчистый водород // *Химический журнал*. 2010. Т. 1. № 2. С. 33–35.
44. *Collins J.P., Way J.D.* Catalytic decomposition of ammonia in a membrane reactor // *J. of Membrane Science*. 1994. V. 96. № 3. P. 259–274. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00138-3](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00138-3)
45. *Paglieri S.N., Pal N.K., Dolan M.D., Kim S.-M., Chien W.-M., Lamb J., Chandra D., Hubbard K.M., Moore D.P.* Hydrogen permeability, thermal stability and hydrogen embrittlement of Ni–Nb–Zr and Ni–Nb–Ta–Zr amorphous alloy membranes // *J. of Membrane Science*. 2011. V. 378. № 1–2. P. 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.049>
46. *Lundin S.-T.B., Yamaguchi T., Wolden C.A., Oyama S.T., Way J.D.* The role (or lack thereof) of nitrogen or ammonia adsorption-induced hydrogen flux inhibition on palladium membrane performance // *J. of Membrane Science*. 2016. V. 514. P. 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.048>
47. *Dolan M., Dave N., Morpeth L., Donelson R., Liang D., Kellam M., Song S.* Ni-based amorphous alloy membranes for hydrogen separation at 400°C // *J. of Membrane Science*. 2009. V. 326. № 2. P. 549–555. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.10.030>
48. *Kim S.-M., Chandra D., Pal N.K., Dolan M.D., Chien W.-M., Talekar A., Lamb J., Paglieri S.N., Flanagan T.B.* Hydrogen permeability and crystallization kinetics in amorphous Ni–Nb–Zr alloys // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. № 4. P. 3904–3913. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.220>
49. *Dolan M.D., Dave N.C., Ilyushechkin A.Y., Morpeth L.D., McLennan K.G.* Composition and operation of hydrogen-selective amorphous alloy membranes // *J. of Membrane Science*. 2006. V. 285. № 1–2. P. 30–55. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.09.014>
50. *Nayebossadri S., Fletcher S., Speight J.D., Book D.* Hydrogen permeation through porous stainless steel for palladium-based composite porous membranes // *J. of Membrane Science*. 2016. V. 515. P. 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.036>
51. *Buxbaum R.E., Marker T.L.* Hydrogen transport through non-porous membranes of palladium-coated niobium, tantalum and vanadium // *J. of Membrane Science*. 1993. V. 85. № 1. P. 29–38. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85004-G](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85004-G)
52. *Kolachev B.A.* Hydrogen embrittlement of nonferrous metals. Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations. 1968.
53. *Li G., Kanazashi M., Lee H.R., Maeda M., Yoshioka T., Tsuru T.* Preparation of a novel bimodal catalytic membrane reactor and its application to ammonia decomposition for CO_x-free hydrogen production // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. № 17. P. 12105–12113. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.05.132>
54. *Jiang J., Dong Q., McCullough K., Lauterbach J., Li S., Yu M.* Novel hollow fiber membrane reactor for high purity H₂ generation from thermal catalytic NH₃ decomposition // *J. of Membrane Science*. 2021. V. 629. ID119281. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119281>

55. *Cechetto V., Di Felice L., Gutierrez Martinez R., Arratibel Plazaola A., Gallucci F.* Ultra-pure hydrogen production via ammonia decomposition in a catalytic membrane reactor // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. № 49. P. 21220–21230. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.240>
56. *Freeman B.D.* Basis of Permeability/Selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 2. P. 375–380. <https://doi.org/10.1021/ma9814548>
57. *Signorini V., Askin A., Oldani C., Minelli M., Giacinti Baschetti M.* Study on ammonia transport and separation in Aquivion® perfluoro sulfonated acid membranes // *J. of Membrane Science*. 2024. V. 697. ID122564. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2024.122564>
58. *Yang B., Bai L., Zeng S., Luo S., Liu L., Han J., Nie Y., Zhang X., Zhang S.* NH₃ separation membranes with self-assembled gas highways induced by protic ionic liquids // *Chem. Engineering J.* 2021. V. 421. ID127876. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127876>
59. *Zaripov I., Davletbaeva I., Faizulina Z., Davletbaev R., Gubaidullin A., Atlaskin A., Vorotyntsev I.* Synthesis and characterization of novel nanoporous GI-POSS-Branched polymeric gas separation membranes // *Membranes*. 2020. V. 10. № 5. ID110. <https://doi.org/10.3390/membranes10050110>
60. *Yang B., Bai L., Li T., Deng L., Liu L., Zeng S., Han J., Zhang X.* Super selective ammonia separation through multiple-site interaction with ionic liquid-based hybrid membranes // *J. of Membrane Science*. 2021. V. 628. ID119264. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119264>
61. *Phillip W.A., Martono E., Chen L., Hillmyer M.A., Cussler E.L.* Seeking an ammonia selective membrane based on nanostructured sulfonated block copolymers // *J. of Membrane Science*. 2009. V. 337. № 1–2. P. 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.03.013>
62. *Modigell M., Schumacher M., Teplyakov V.V., Zenkevich V.B.* A membrane contactor for efficient CO₂ removal in biohydrogen production // *Desalination*. 2008. V. 224. № 1–3. P. 186–190. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.092>
63. Udel® PSU Design Guide. URL: https://www.solvay.com/sites/g/files/srpend221/files/2018-08/Udel-PSU-Design-Guide_EN-v5.0_0_0.pdf
64. *Petukhov D.I., Kan A.S., Chumakov A.P., Kononov O.V., Valeev R.G., Eliseev A.A.* MXene-based gas separation membranes with sorption type selectivity // *J. of Membrane Science*. 2021. V. 621. ID118994. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118994>
65. *Pengilley C.* Membranes for gas separation: PhD Thesis. Bath: University of Bath. 2016. 300 p.
66. *Braunisch H., Lenhart H.* Schwefelwasserstoff- und Ammoniakdurchlässigkeit von Kunststoff- und Hydratcellulose-Folien // *Kolloid-Zeitschrift*. 1961. V. 177. № 1. P. 24–29. <https://doi.org/10.1007/bf01521326>
67. *Tikhomirov B.P., Hopfenberg H.B., Stannett V., Williams J.L.* Permeation, Diffusion, and Solution of Gases and Water Vapor in Unplasticized Poly-(Vinylchloride) // *Die Makromolekulare Chemie*. 1968. V. 118. № 1. P. 177–188. <https://doi.org/10.1002/macp.1968.021180112>
68. *Hsieh P.Y.* Diffusibility and solubility of gases in ethylcellulose and nitrocellulose // *Journal of Applied Polymer Science*. 1963. V. 7. № 5. P. 1743–1756. <https://doi.org/10.1002/app.1963.070070515>
69. *Pez G.P., Carlin R.T., Laciak D.V., Sorensen J.C.* Method for gas separation // Patent US № 4761164A. 1988.
70. *Stern S.A., Bhide B.D.* Permeability of silicone polymers to ammonia and hydrogen sulfide // *J. of Applied Polymer Science*. 1989. V. 38. № 11. P. 2131–2147. <https://doi.org/10.1002/app.1989.070381114>
71. *Laciak D.V., Pez G.P., Burban P.M.* Molten salt facilitated transport membranes. Part 2. Separation of ammonia from nitrogen and hydrogen at high temperatures // *J. of Membrane Science*. 1992. V. 65. № 1–2. P. 31–38. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)87049-4](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)87049-4)
72. *Pez G.P., Laciak D.V.* Ammonia separation using semipermeable membranes // Patent US № 4762535A. 1988.
73. *Makhloufi C., Roizard D., Favre E.* Reverse selective NH₃/CO₂ permeation in fluorinated polymers using membrane gas separation // *J. of Membrane Science*. 2013. V. 441. P. 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.048>
74. *Bitter J.H., Asadi Tashvigh A.* Recent advances in polybenzimidazole membranes for hydrogen purification // *Ind. & Engin. Chemistry Research*. 2022. V. 61. № 18. P. 6125–6134. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00645>
75. *Yampolskii Y.* Polymeric gas separation membranes // *Macromolecules*. 2012. V. 45. № 8. P. 3298–3311. <https://doi.org/10.1021/ma300213b>
76. *Baker R.W.* Membrane Technology and Applications. Paperbackshop uk import. 2012. 590 p.
77. *Ekiner O.M., Vassilatos G.* Polyaramide hollow fibers for hydrogen/methane separation — spinning and properties // *J. of Membrane Science*. 1990. V. 53. № 3. P. 259–273. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(90\)80018-H](https://doi.org/10.1016/0376-7388(90)80018-H)

78. Myers A.W., Stannett V., Szwarc M. The permeability of polypropylene to gases and vapors // J. of Polymer Science. 1959. V. 35. № 128. P. 285–288.
<https://doi.org/10.1002/pol.1959.1203512830>
79. Brubaker D.W., Kammermeyer K. Separation of Gases by Plastic Membranes — Permeation Rates and Extent of Separation // Ind. & Engin. Chemistry. 1954. V. 46. № 4. P. 733–739.
<https://doi.org/10.1021/ie50532a037>
80. Michaels A.S., Bixler H.J. Flow of gases through polyethylene // J. of Polymer Science. 1961. V. 50. № 154. P. 413–439.
<https://doi.org/10.1002/pol.1961.1205015412>
81. Robeson L.M. The upper bound revisited // J. of Membrane Science. 2008. V. 320. № 1–2. P. 390–400.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.030>
82. Yampolskii Yu., Belov N., Alentiev A. Perfluorinated polymers as materials of membranes for gas and vapor separation // J. of Membrane Science. 2020. V. 598. ID117779.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117779>
83. Makhloufi C., Belaissaoui B., Roizard D., Favre E. Interest of poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene] membranes for ammonia recovery—potential application in haber process // Procedia Engineering. 2012. V. 44. P. 143–146.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.338>
84. Kulprathipanja S. Mixed matrix membrane development // Membrane Technology. 2002. V. 2002. № 4. P. 9–12.
[https://doi.org/10.1016/S0958-2118\(02\)80132-X](https://doi.org/10.1016/S0958-2118(02)80132-X)
85. Robb W.L. Thin silicone membranes—their permeation properties and some applications // Annals of the New-York Academy of Sciences. 1968. V. 146. № 1. P. 119–137.
<https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1968.tb20277.x>
86. Stern S.A., Shah V.M., Hardy B.J. Structure-permeability relationships in silicone polymers // J. of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 1987. V. 25. № 6. P. 1263–1298.
<https://doi.org/10.1002/polb.1987.090250607>
87. Pan C.Y., Hadfield E.M. Permeation process for separating ammonia from a gas mixture // Patent US № 47938291988.
88. Vorotyntsev I.V., Drozdov P.N., Karyakin N.V. Ammonia permeability of a cellulose acetate membrane // Inorganic Materials. 2006. V. 42. № 3. P. 231–235.
<https://doi.org/10.1134/S0020168506030034>
89. Raza A., Farrukh S., Hussain A. Synthesis, Characterization and NH₃/N₂ gas permeation study of nanocomposite membranes // J. of Polymers and the Environment. 2017. V. 25. № 1. P. 46–55.
<https://doi.org/10.1007/s10924-016-0783-6>
90. Waack R., Alex N.H., Frisch H.L., Stannett V., Szwarc M. Permeability of polymer films to gases and vapors // Ind. & Engin. Chemistry. 1955. V. 47. № 12. P. 2524–2527.
<https://doi.org/10.1021/ie50552a045>
91. Browall W.R. Ultrathin polyetherimide membrane and gas separation process // Patent US № 41565971979
92. Tricoli V., Cussler E.L. Ammonia selective hollow fibers // J. of Membrane Science. 1995. V. 104. № 1–2. P. 19–26.
[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00208-G](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00208-G)
93. Bhowan A., Cussler E.L. Mechanism for selective ammonia transport through poly(vinylammonium thiocyanate) membranes // J. of Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 3. P. 742–749.
<https://doi.org/10.1021/ja00003a002>
94. Wakimoto K., Yan W.-W., Moriyama N., Nagasawa H., Kanezashi M., Tsuru T. Ammonia permeation of fluorinated sulfonic acid polymer/ceramic composite membranes // J. of Membrane Science. 2022. V. 658. ID120718.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120718>
95. Bikson B., Nelson J.K., Perrin J.E. Process for recovery of ammonia from an ammonia-containing gas mixtures. 1991. Patent № US5009678A.
96. He Y., Cussler E.L. Ammonia permeabilities of perfluorosulfonic membranes in various ionic forms // J. of Membrane Science. 1992. V. 68. № 1–2. P. 43–52.
[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)80148-D](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)80148-D)
97. Timashev S.F., Vorobiev A.V., Kirichenko V.I., Popkov Yu.M., Volkov V.I., Shifrina R.R., Lyapunov A.Ya., Bondarenko A.G., Bobrova L.P. Specifics of highly selective ammonia transport through gas-separating membranes based on perfluorinated copolymer in the form of hollow fibers // J. of Membrane Science. 1991. V. 59. № 2. P. 117–131.
[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)81178-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)81178-3)
98. Ansaloni L., Dai Z., Ryan J.J., Mineart K.P., Yu Q., Saud K.T., Hägg M., Spontak R.J., Deng L. Solvent-templated block ionomers for base- and acid-gas separations: effect of humidity on ammonia and carbon dioxide permeation // Adv. Materials Interfaces. 2017. V. 4. № 22. ID1700854.
<https://doi.org/10.1002/admi.201700854>
99. Laciak D.V., Pez G.P. Ammonia separation using ion exchange polymeric membranes and sorbents // Patent US № 4758250A. 1988.
100. Laciak D.V., Quinn R., Pez G.P., Appleby J.B., Puri P.S. Selective permeation of ammonia and carbon dioxide by novel membranes // Separation Science and Technology. 1990. V. 25. № 13–15. P. 1295–1305.
<https://doi.org/10.1080/01496399008050392>
101. Camus O., Perera S., Crittenden B., Van Delft Y.C., Meyer D.F., P.A.C. Pex P., Kumakiri I., Miachon S., Dalmon J., Tennison S., Chanaud P., Groensmit E.,

- Nobel W.* Ceramic membranes for ammonia recovery // *AIChE J.* 2006. V. 52. № 6. P. 2055–2065. <https://doi.org/10.1002/aic.10800>
102. *Duan X., Kim D., Narasimharao K., Al-Thabaiti S., Tsapatsis M.* High-performance ammonia-selective MFI nanosheet membranes // *Chem. Communications.* 2021. V. 57. № 5. P. 580–582. <https://doi.org/10.1039/D0CC07217F>
 103. *Padinjarekutt S., Li H., Ren S., Ramesh P., Zhou F., Li S., Belfort G., Yu M.* Na⁺-gated nanochannel membrane for highly selective ammonia (NH₃) separation in the Haber–Bosch process // *Chem. Engineering J.* 2023. V. 454. ID139998. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139998>
 104. *Wei Q., Lucero J.M., Crawford J.M., Way J.D., Wolden C.A., Carreon M.A.* Ammonia separation from N₂ and H₂ over LTA zeolitic imidazolate framework membranes // *J. of Membrane Science.* 2021. V. 623. ID119078. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119078>
 105. *Kanezashi M., Yamamoto A., Yoshioka T., Tsuru T.* Characteristics of ammonia permeation through porous silica membranes // *AIChE J.* 2010. V. 56. № 5. P. 1204–1212. <https://doi.org/10.1002/aic.12059>
 106. *Fotou G.P., Lin Y.S., Pratsinis S.E.* Hydrothermal stability of pure and modified microporous silica membranes // *J. of Materials Science.* 1995. V. 30. № 11. P. 2803–2808. <https://doi.org/10.1007/BF00349647>
 107. *Adejumo M., Oleksy L., Liguori S.* Innovative NH₃ separation over immobilized molten salt membrane at high temperatures // *Chem. Engineering J.* 2024. V. 479. ID147434. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147434>
 108. *Komkova M.A., Sadilov I.S., Brotsman V.A., Petukhov D.I., Eliseev A.A.* Facilitated transport of ammonia in ultra-thin Prussian Blue membranes with potential-tuned selectivity // *J. of Membrane Science.* 2021. V. 639. ID119714. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119714>
 109. *Yáñez M., Ortiz A., Gorri D., Ortiz I.* Comparative performance of commercial polymeric membranes in the recovery of industrial hydrogen waste gas streams // *Int. J. of Hydrogen Energy.* 2021. V. 46. № 33. P. 17507–17521. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.026>
 110. *Sidhikku Kandath Valappil R., Ghasem N., Al-Marzouqi M.* Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review // *J. of Ind. and Engin. Chemistry.* 2021. V. 98. P. 103–129. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.03.030>
 111. *Новицкий Э.Г., Черняков И.Е., Гдалин С.И.* Способ получения аммиака // Патент РФ № 7841541978.
 112. *Fernández-Castro P., Ortiz A., Gorri D.* Exploring the potential application of Matrimid® and ZIFs-based membranes for hydrogen recovery: a review // *Polymers.* 2021. V. 13. № 8. ID1292. <https://doi.org/10.3390/polym13081292>
 113. *Galizia M., Bye K.P.* Advances in organic solvent nanofiltration rely on physical chemistry and polymer chemistry // *Frontiers in Chemistry.* 2018. V. 6. ID511. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00511>
 114. *Shalygin M.G., Abramov S.M., Netrusov A.I., Teplyakov V.V.* Membrane recovery of hydrogen from gaseous mixtures of biogenic and technogenic origin // *Int. J. of Hydrogen Energy.* 2015. V. 40. № 8. P. 3438–3451. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.078>
 115. *Shao L., Chung T., Goh S., Pramoda K.* Polyimide modification by a linear aliphatic diamine to enhance transport performance and plasticization resistance // *J. of Membrane Science.* 2005. ID S0376738805001432. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.02.030>
 116. *Zhang C., Cao B., Li P.* Thermal oxidative crosslinking of phenolphthalein-based cardo polyimides with enhanced gas permeability and selectivity // *J. of Membrane Science.* 2018. V. 546. P. 90–99. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.10.015>
 117. *Matsui S., Nakagawa T.* Effect of ultraviolet light irradiation on gas permeability in polyimide membranes. II. Irradiation of membranes with high-pressure mercury lamp // *J. of Applied Polymer Science.* 1998. V. 67. № 1. P. 49–60. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19980103\)67:1<49::aid-app6>3.0.co;2-o](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19980103)67:1<49::aid-app6>3.0.co;2-o)
 118. *Zhang M., Deng L., Xiang D., Cao B., Hosseini S.S., Li P.* Approaches to suppress CO₂-Induced plasticization of polyimide membranes in gas separation applications // *Processes.* 2019. V. 7. № 1. ID51. <https://doi.org/10.3390/pr7010051>
 119. *Sanaeepur H., Ebadi Amooghin A., Bandehali S., Moghadassi A., Matsuura T., Van der Bruggen B.* Polyimides in membrane gas separation: Monomer's molecular design and structural engineering // *Progress in Polymer Science.* 2019. V. 91. P. 80–125. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.02.001>
 120. *Plaza-Lozano D., Comesaña-Gándara B., de la Viuda M., Seong J.G., Palacio L., Prádanos P., de la Campa J.G., Cuadrado P., Lee Y.M., Hernández A., Alvarez C., Lozano A.E.* New aromatic polyamides and polyimides having an adamantane bulky group // *Materials Today Communications.* 2015. V. 5. P. 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2015.10.001>

121. *Bandyopadhyay P., Banerjee S.* Spiro[fluorene-9,9'-xanthene] containing fluorinated poly(ether amide)s: Synthesis, characterization and gas transport properties // *European Polymer J.* 2015. V. 69. P. 140–155.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.06.001>
122. *Luo S., Wiegand J.R., Kazanowska B., Doherty C.M., Konstas K., Hill A.J., Guo R.* Finely tuning the free volume architecture in ipitycene-containing polyimides for highly selective and fast hydrogen transport // *Macromolecules.* 2016. V. 49. № 9. P. 3395–3405.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00485>
123. *Bisoi S., Mandal A.K., Singh A., Padmanabhan V., Banerjee S.* Soluble, optically transparent polyamides with a phosphaphenanthrene skeleton: synthesis, characterization, gas permeation and molecular dynamics simulations // *Polymer Chemistry.* 2017. V. 8. № 29. P. 4220–4232.
<https://doi.org/10.1039/C7PY00687J>
124. *Chatterjee R., Bisoi S., Kumar A.G., Padmanabhan V., Banerjee S.* Polyimides Containing phosphaphenanthrene skeleton: gas-transport properties and molecular dynamics simulations // *ACS Omega.* 2018. V. 3. № 10. P. 13510–13523.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01364>