

Санкт-Петербургский государственный университет

ЧЕПЕЛЕВА Анастасия Дмитриевна

Выпускная квалификационная работа

Оптимизация процесса перванорации при регенерации этиленгликоля с помощью новых мембран на основе полифениленоксида, модифицированного оксидом графена

Уровень образования: магистратура

Направление 04.04.01 «Химия»

Основная образовательная программа ВМ.5512.2021 «Химия»

Научный руководитель:
доцент кафедры аналитической химии,
Институт Химии СПбГУ, к.х.н.,
Дмитренко Мария Евгеньевна

Рецензент:
старший научный сотрудник,
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Ордена
Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева Российской
академии наук, к.х.н.,
Грушевенко Евгения Александровна

Санкт-Петербург
2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	5
1.1. Мембраны и их классификация	5
1.2. Мембранные методы разделения	6
1.3. Первапорация.....	7
1.4. Первапорационная дегидратация этиленгликоля.....	12
1.5. Мембраны на основе полифениленоксида (ПФО).....	15
1.6. Применение оксида графена как модификатора мембран	18
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	21
2.1. Материалы.....	21
2.2. Приготовление мембран	21
2.3. Методы исследования мембран.....	22
2.3.1. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье	22
2.3.2. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	22
2.3.3. Атомно-силовая микроскопия (АСМ)	22
2.3.4. Измерение краевых углов	23
2.3.5. Эксперименты по набуханию	23
2.3.6. Термогравиметрический анализ (ТГА).....	23
2.3.7. Первапорация	23
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	25
3.1. Исследование мембран на основе ПФО	25
3.1.1. Исследование диффузионных мембран	25
3.1.2. Исследование композиционных мембран	33
3.2. Транспортные свойства мембран на основе ПФО	34
3.3. Сравнение транспортных параметров с литературными данными	38
ВЫВОДЫ	40
БЛАГОДАРНОСТИ	42
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	43

ВВЕДЕНИЕ

В течение последних десятилетий разработки в области мембранных технологий показали высокую эффективность в различных отраслях промышленности. Мембранные технологии относятся к процессам устойчивого развития и обладают рядом преимуществ: экологичность, экономичность, низкое энергопотребление, высокая производительность и селективность, непрерывность процесса разделения, рентабельность. Различные методы мембранного разделения широко применяют для повышения эффективности и производительности технологических схем и решения экологических проблем.

Одним из перспективных мембранных методов разделения является первапорация. Данный метод позволяет эффективно разделять жидкие смеси низкомолекулярных соединений. В сравнении с традиционными методами разделения, такими как дистилляция, перегонка и ректификация [1], процесс первапорации отличается высокой эффективностью при концентрировании, фракционировании и очистки веществ, а также при разделении азеотропных смесей, смесей изомеров, близкипящих и термически неустойчивых веществ. К основным областям применения первапорации относят обезвоживание растворителей, удаление органических соединений из водного раствора, разделение органических смесей и опреснение [2]. Одним из активно развивающихся направлений обезвоживания растворителей является дегидратация этиленгликоля [3]. Этиленгликоль (ЭГ) относится к наиболее важным коммерчески доступным гликолем и имеет множество применений, в том числе в качестве антифриза в системах охлаждения и отопления, в гидравлических тормозных жидкостях, в качестве сырья для производства полиэфирных смол [4]. Стоит отметить, что производство ЭГ обычно осуществляется путем гидролиза окиси этилена в присутствии избытка воды [5], в результате получают 70-80% водный раствор этиленгликоля, требующий дополнительной стадии дегидратации (обезвоживания). Разделение смеси ЭГ и воды путем дистилляции входит в число восьми наиболее энергоемких операций в химической промышленности [6]. Использование первапорации при правильном подборе мембраны с заданными характеристиками позволит экологично и экономично решить проблему регенерации ЭГ от воды [7].

В качестве материалов для приготовления первапорационных мембран при дегидратации ЭГ используют различные полимеры, такие как поливиниловый спирт (ПВС) [8], хитозан и полисульфон (ПС) [6], полиамид (ПА) [9], полимер с внутренней микропористостью (РІМ-1) [10], полифениленоксид (ПФО) [11] и др. В данной работе в качестве основы для приготовления мембран был выбран поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) (ПФО) - ароматический стеклообразный полимер с хорошими механическими и плёнкообразующими свойствами, с высокой термической стабильностью и хорошей химической стойкостью [12], который активно используется для создания мембран для диффузионных мембранных процессов, а именно первапорации [13–15] и газоразделения [16–18]. Полимерные материалы со смешанной матрицей привлекают к себе большое внимание в связи с быстрым развитием нанотехнологий в последние годы [19]. Мембраны со смешанной матрицей (МСМ) способны стать альтернативой для создания высокопроницаемых и высокоселективных первапорационных мембран благодаря высокой производительности, эффекту селективной адсорбции, молекулярному просеиванию и разнице в скоростях диффузии [8] из-за совмещения преимуществ полимерной матрицы и неорганического/органического модификатора. Модификация мембран различными углеродными наноматериалами (углеродные нанотрубки, графен, углеродные нановолокна, и т. д.) является одним из перспективных направлений для разработки МСМ, что позволяет добиваться улучшенных механических свойств и транспортных характеристик при мембранном разделении [20]. В данной работе в качестве модификатора ПФО был использован оксид графена (ОГ) из-за его преимуществ таких как большая удельная поверхность, хорошая механическая прочность, химическая стабильность и наличие функциональных (кислородосодержащих) групп. Модификация ОГ ПФО позволит изменить структуру, свободный объем и физико-химические свойства мембранного материала, приводя к улучшению транспортных характеристик ПФО мембран для первапорационной дегидратации ЭГ [21].

Таким образом, целью выпускной квалификационной работы является оптимизация процесса первапорационной дегидратации этиленгликоля с помощью новых мембран на основе полифениленоксида, модифицированного оксидом графена.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Мембраны и их классификация

Мембрана – это барьер для разделения двух фаз, способный избирательно ограничивать перенос различных компонентов системы [22]. Существует несколько критериев для классификации мембран, но выделяют два основных типа [23].

Все существующие мембраны делятся на два больших класса:

1) Природные (биологические):

- мембраны живых организмов,
- мембраны, функционирующие вне организмов;

2) Синтетические:

- органические (полимерные или жидкие),
- неорганические.

Биологические мембраны являются очень сложными структурами для осуществления специфических функций. Характерной чертой таких мембран является их бислойная липидная структура. Они играют важную роль не только в качестве эффективного структурного барьера, отделяющего и защищающего внутреннюю среду от внешней, но и контролируют молекулярный обмен в водной клеточной среде [24].

Синтетические мембраны радикально отличаются по строению и назначению, главная задача таких мембран – разделение смесей в лабораторных и производственных условиях. Для получения таких мембран могут быть использованы как органические (полимеры), так и неорганические материалы (стекла, металлы, керамика) [23].

Также, мембраны разделяют по строению (морфологии) на пористые, непористые и ассиметричные. Данный тип классификации довольно наглядный, так как он определяется механизмом разделения и, соответственно, применением [23].

Пористые – мембраны с системой сквозных пор, обеспечивающей проницаемость компонентов разделяемой смеси. Благодаря высокой удельной поверхности, большому количеству реакционных центров, возможности регулировать размеры пор и разделять молекулы в соответствии с формой и размером молекул, такие мембраны активно изучаются и являются перспективными для применения в мембранных процессах разделения [25].

Непористые – мембраны, состоящие из гомогенного (монолитного) слоя. Разделение фаз примерно одинакового размера происходит за счет различия коэффициентов диффузии. Селективность и проницаемость в таком случае зависит от специфических свойств мембранного материала [26].

Ассиметричные – мембраны, в целом являющиеся монолитными, но состоящие из тонкого активного поверхностного слоя и пористого поддерживающего подслоя. Такие мембраны изготавливают из одного или смеси нескольких полимеров, добиваясь необходимой структуры. Главную роль в определении характеристик определяет поверхностный селективный слой [23].

В наши дни особое место в исследованиях и промышленности занимают композиционные мембраны [27]. Морфологически композиционная мембрана схожа с ассиметричной, однако, главное отличие в том, что композиционная мембрана может состоять из двух слоев различных материалов, а ассиметричная из одного полимерного материала. Более того, каждый из слоев может быть модифицирован различными способами для повышения производительности или селективности [23].

1.2. Мембранные методы разделения

Процесс мембранного разделения – это метод разделения компонентов раствора или газообразной смеси для пропускания целевых веществ через мембрану с заданными характеристиками [28]. Мембраны имеют способность избирательно пропускать один компонент быстрее, чем другой. Это возможно благодаря физическим и (или) химическим особенностям мембран и разделяемых газообразных или жидких смесей. В таком случае в процессе необходимым условием для любого мембранного процесса является существование градиента потенциала действия (возникновение движущей силы) [23]. Фазовое состояние компонентов до и после мембран может как изменяться, так и оставаться прежним в зависимости от вида процесса (Рис. 1.1).

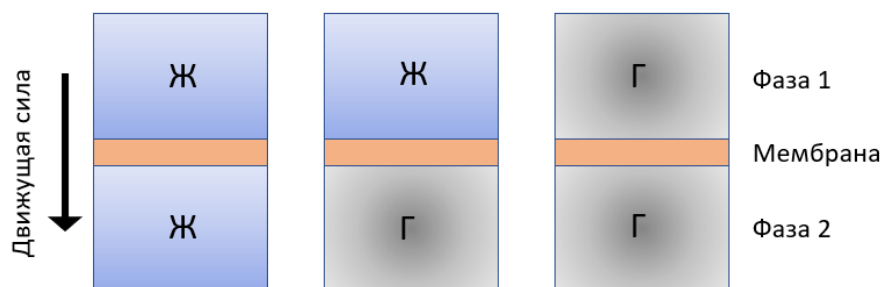


Рисунок 1.1. Схема фаз, разделяемых мембраной (Ж – жидкость, Г – газ) [23]

Существует четыре типа мембранных процессов (Табл. 1.1), принцип которых зависит от преобладающего градиента (ΔP – разность давлений, ΔT – разность температур, ΔC – разность концентраций, ΔE – разность электрических потенциалов).

Таблица 1.1. Движущие силы и некоторые мембранные процессы

Движущая сила	Тип процесса	Мембранный процесс	Фаза 1	Фаза 2
ΔP	Баромембранный	Микрофльтрация	Жидкость	Жидкость
		Ультрафльтрация	Жидкость	Жидкость
		Обратный осмос	Жидкость	Жидкость
ΔT	Термомембранный	Мембранная дистилляция	Жидкость	Жидкость
ΔC	Диффузионный	Газоразделение	Газ	Газ
		Первапорация	Жидкость	Газ
ΔE	Электромембранный	Электродиализ	Жидкость	Жидкость

Задачей любого мембранного процесса разделения заключается в [29]:

- концентрировании (целевой продукт присутствует в низкой концентрации и растворитель должен быть отделен);
- фракционировании (смесь должна быть разделена на два или более целевых компонента);
- очистке (нежелательная примесь должна быть отделена).

1.3. Первапорация

Первапорацию относят к одному из наиболее перспективных методов мембранного разделения жидких смесей низкомолекулярных веществ, благодаря таким преимуществам, как низкое энергопотребление, безопасность для окружающей среды и простота эксплуатации (в сравнении с традиционными методами разделения) [30]. Способность процесса к высокой селективности при разделении низкомолекулярных веществ предлагает хорошую альтернативу многим традиционным методам разделения, которые требуют значительных энергетических затрат [31] и добавления дополнительных токсичных реагентов при разделении [32].

Первапарация – это мембранный процесс, основанный на разделении растворимых жидких соединений с последующей диффузией через непористую мембрану в вакууме или с потоком газа-носителя [33]. Движущей силой в таком случае является градиент парциальных давлений ($\Delta p_{\text{парц}}$) переносимого вещества с двух сторон мембраны. Поддержание градиента происходит различными способами, из которых выделяют три [34]:

- термопервапарация,
- первапарация с газом-носителем,
- вакуумная первапарация.

В процессе термопервапарации (ТПВ) создается градиент температуры, который поддерживает разность парциальных давлений (Рис. 1.2). Температура разделяемой смеси значительно превышает температуру пермеата. Следует отметить, что термопервапарация является наименее исследованным режимом первапарационного процесса, когда пермеат конденсируется на охлаждающей поверхности внутри мембранного модуля при атмосферном давлении [35]. Впервые этот подход был предложен в работе [36], где авторы изучали разделение жидкой азеотропной системы. Были использованы мембраны на основе гидрофильного политетрафторэтилена (ПТФЭ) с модифицированной N-винилпирролидоном поверхностью. Для разделения азеотропа диоксан/вода (18,4 масс.% воды) при температуре 25 °С было показано, что процесс ТПВ характеризуется следующими параметрами: поток пермеата был выше 100 кг/м² в сутки, а фактор разделения превышал 10.



Рисунок 1.2. Схема процесса термопервапарации [34]

Первапарация с газом-носителем (Рис. 1.3) является наиболее сложной для реализации из-за большого количества оборудования. В процессе разность парциальных давлений происходит за счет удаления пермеата от поверхности

мембраны, обращенной к дренажу при помощи потока инертного газа-носителя. Возможность подвода тепла для испарения пермеата появляется за счет нагрева газа-носителя. При объединении первапорационной установки, хроматографа и компьютера возможна автоматизация исследований [34].

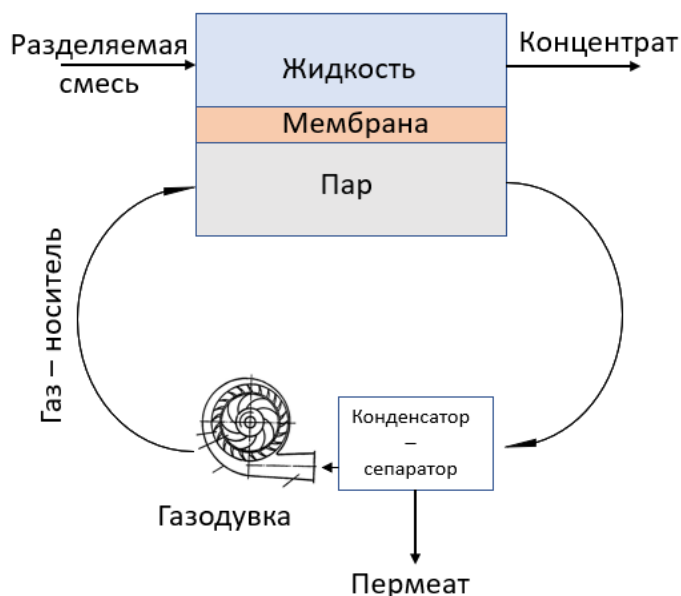


Рисунок 1.3. Схема процесса первапорации с газом-носителем [34]

Вакуумная первапорация – это процесс мембранного разделения жидких смесей, движущей силой которого является градиент парциальных давлений переносимого вещества с разных сторон мембраны. Поддержания градиента достигается вакуумированием подмембранного пространства (Рис. 1.4).

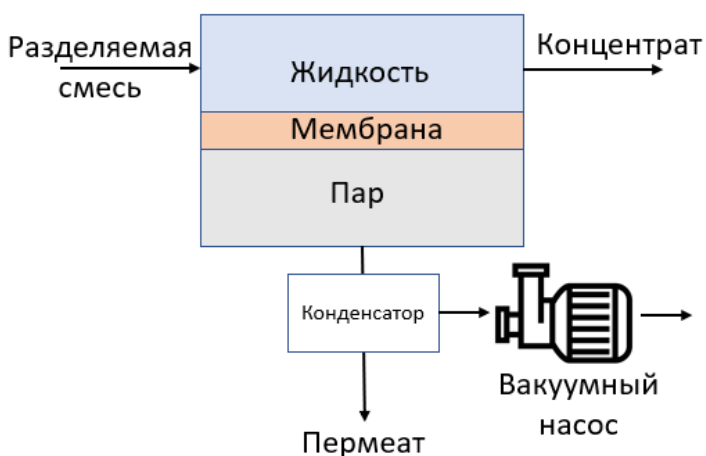


Рисунок 1.4. Схема процесса вакуумной первапорации [34]

Использование вакуума также необходимо для предотвращения попадания воздуха в систему. Наличие воздуха существенно снижает интенсивность конденсации

паров пермеата, так как скорость конденсации начинает зависеть от скорости диффузии паров к поверхности конденсации через дополнительных слой воздуха [34].

подавляющее большинство исследований в сфере первапорационных методов разделения направлены на разработку и изучение новых мембранных материалов и их модификацию [34]. Общие принципы комплексной разработки первапорационного метода представлены в работе [37]:

- 1) Определение проблемы разделения. В первую очередь необходимо убедиться, что первапорация является подходящим процессом для обработки данного потока сырья.
- 2) Первичный мембранный скрининг. Чтобы решить имеются ли подходящие мембранные материалы для решения поставленной задачи, необходимо сравнить различные полимеры (основываясь либо на литературных данных, либо на экспериментальных).
- 3) Анализ селективности и проницаемости с использованием модификаций полимерного материала, например, путем включения различных функциональных групп. Кроме того, свойства мембраны на основе полимерного материала могут быть оптимизированы путем изменения структуры (например, пористости) или толщины селективного слоя.
- 4) После того, как полимеры протестированы и модифицированы, с использованием данных, собранных как в результате экспериментов, так и моделирования, может быть создана начальная схема процесса и проведен первичный экономический анализ.
- 5) Чтобы гарантировать, что результаты лабораторной установки могут быть перенесены на крупномасштабное производство, используется пилотная установка. Если результаты, полученные в лаборатории и на экспериментальной установке, схожи, можно предположить, что они могут быть использованы для процесса расширения масштабов.
- 6) Моделирование и экономический анализ предлагаемой системы. Следуя предыдущим шагам, можно смоделировать полномасштабную установку, а затем детально проанализировать ее экономические показатели.
- 7) Внедрение разработанной схемы и её оптимизация.

Таким образом, видно, что помимо изучения мембранных материалов и их модификации, важной составляющей является подбор оптимальных параметров для первапорационного процесса и изучение его механизма.

Процесс первапорации происходит по механизму «растворение – диффузия», который включает в себя три этапа (Рис. 1.5) [38,39]:

- селективная сорбция одного из компонентов смеси на поверхности мембраны;
- селективная диффузия компонента через мембрану;
- десорбция компонента в газообразной фазе с обратной стороны мембраны.

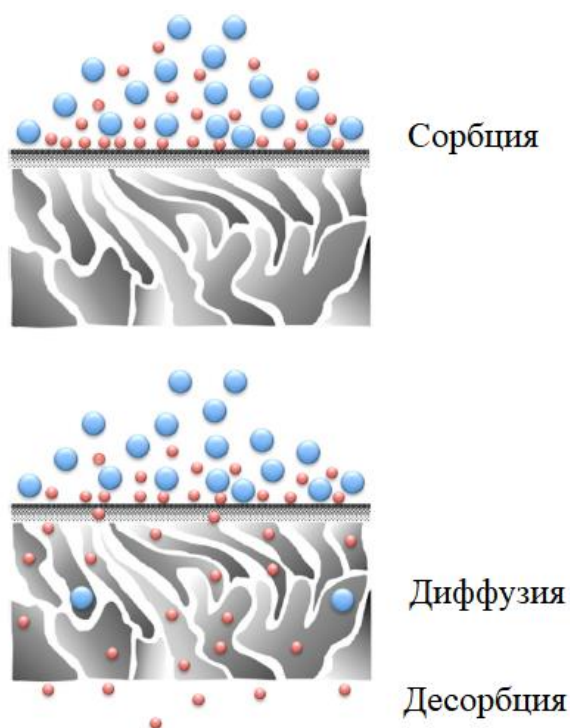


Рисунок 1.5. Иллюстрация механизма «растворение-диффузия» [39]

Удельная производительность и фактор разделения являются основными транспортными характеристиками для первапорационной мембраны.

Удельная производительность (J) – масса вещества, прошедшего через единицу площади мембраны в единицу времени [40]:

$$J = \frac{m}{A \times t}$$

где m – масса пермеата (кг), t – время сбора пермеата (ч), A – площадь мембраны (м^2).

Фактор разделения β представляет собой отношение концентраций компонентов в исходной смеси и пермеате и рассчитывается по формуле [41]:

$$\beta = \frac{C_{il}/C_{jl}}{C_{i0}/C_{j0}}$$

где C_{il} и C_{jl} – концентрация компонентов i и j в пермеате, C_{i0} и C_{j0} – соответствующие концентрации компонентов в исходной смеси.

1.4. Первапорационная дегидратация этиленгликоля

Этиленгликоль (ЭГ) широко используется в химической, текстильной, автомобильной и электротехнической промышленности [42]. В частности, области применения включают: синтез полиэфирных волокон, полиэтиленгликоля, полиэтилентерефталата, полиэфира, целлофана, полиуретана и других продуктов; использование в антифризе, тормозных жидкостях и противообледенительных жидкостях [43]. Этиленгликоль высокой степени чистоты представляет собой ценное органическое вещество, поэтому его извлечение и регенерация является актуальным вопросом. Стоит отметить, что обычно производство этиленгликоля осуществляется гидролизом окиси этилена в присутствии избытка воды [5]. Результат дистилляции представляет собой обогащенный 70-80 % водный раствор этиленгликоля, требующий дополнительной стадии очистки от воды. Дальнейшее концентрирование ЭГ путем дистилляции становится экономически нецелесообразным, трудоемким и энергоемким из-за более низкого содержания воды в паровой фазе и очень высокой температуры кипения (197,3 °С) этиленгликоля [5]. Использование первапорации при правильном выборе мембраны с заданными характеристиками позволяет легко, экологично и энергоэффективно решить проблему извлечения ЭГ из воды [7].

Гидрофильная первапорация является наиболее исследованной и развитой в прикладном отношении, она используется для решения таких задач, как дегидратация органических растворителей (например, изопропилового спирта [44], уксусной кислоты [45], ацетона [46]) и выделение воды из различных водно-органических, в том числе азеотропных, смесей (например, из смеси этанол-вода [47–49]). В настоящее время большинство исследований по обезвоживанию этиленгликоля первапорацией сосредоточено на использовании полимерных мембран на основе хитозана и полисульфона (ПС) [6], поливинилового спирта (ПВС) [8], полимера с внутренней

микропористостью (PIM-1) [10], полиэлектролитных комплексов [50], поливиниламина (ПВА)-ПВС [51], полибензимидазол/полиэфиримида [52], др.

В работе [6] разработанная композиционная мембрана на основе хитозана на ПС подложке. Хитозан был выбран как материал для изготовления мембран из-за высокой проницаемости, стабильности, а также хороших пленкообразующих свойств. Для увеличения удельной производительности на ПС подложку был нанесен тонкий селективный слой из хитозана. Данная композиционная мембрана продемонстрировала удельную производительность 0,3 кг/(м²ч) и фактор разделения 109 (92,4 масс.% воды в пермеате) при дегидратации ЭГ (10 масс.% воды) при 35 °С.

Транспортные свойства ПВС мембраны для первапорационной дегидратации ЭГ были улучшены за счет модификации цеолитом 4А (5 масс.%) и разработки композиционной мембраны на полипропиленовой микрофилтратационной мембране (подложке) [8]. Было показано, что добавление цеолита 4А привело к увеличению фактора разделения (1972) и удельной производительности (2,65 кг/(м²ч)) при первапорационной дегидратации ЭГ (20 масс.% воды) при 70 °С по сравнению с исходной ПВС мембраной.

В исследовании [10] была разработана PIM-1 мембрана и применена для очистки ЭГ от воды и метанола путем первапорации. Мембрана продемонстрировала высокую удельную производительность, но умеренный фактор разделения: удельная производительность 50 г/(м²ч) и фактор разделения 39,11 при первапорационной дегидратации ЭГ (10,33 масс.% воды) при 30 °С; удельная производительность 211 г/(м²ч) и фактор разделения 12,67 при первапорационном разделении смеси ЭГ/метанол (11,45 масс.% метанола) при 30 °С.

В работе [50] были изучены полиэлектролитные мембраны, полученные путем послойного нанесения (7 бислоев) полиэтиленimina (ПЭИ) и полиакриловой кислоты (ПАК) на полиамидную (ПА) мембрану. ПА мембрана была получена путем межфазной полимеризации м-фенилендиамина и тримезоилхлорида на микропористой ПС подложке. Полученная мембрана была использована для первапорационной дегидратации ЭГ, этанола и изопропанола. Первапорационные эксперименты проводились только при содержании воды в исходной до 20 масс.%. Композиционная полиэлектролитная мембрана ПА/(ПЭИ/ПАК)₇ продемонстрировала удельную

производительность $\approx 5-15$ г/(м²ч) и фактор разделения $\approx 570-410$ при дегидратации ЭГ (2-20 масс.% воды) при 22 °С.

Композиционные мембраны с тонким селективным слоем на основе смеси ПВА-ПВС на микропористой ПС подложке были улучшены путем модификации углеродными нанотрубками (УНТ) [51]. Добавление УНТ в матрицу значительно улучшило производительность мембраны только при низких концентрациях воды в исходной смеси. Мембрана ПВА-ПВС/УНТ (2 масс.%) обладала оптимальными транспортными свойствами: удельная производительность 146 г/(м²ч) и фактор разделения 1156 при дегидратации ЭГ (1 масс.% воды в исходной смеси) при 70 °С.

Двухслойные мембраны из полых волокон полибензимидазол (ПБИ)/полиэфиримид были исследованы в первапорационной дегидратации ЭГ при различной рабочей температуре (50-80 °С) [52]. Разработанная мембрана продемонстрировала фактор разделения 1763 и удельную производительность 115 г/(м²ч) при первапорационной дегидратации ЭГ (20 масс.% воды) при оптимальной рабочей температуре 60 °С. Кроме того, изученная мембрана из полых волокон обладают хорошей долговременной стабильностью (до 33 дней для первапорационного разделения 80 масс.% водного раствора ЭГ при 60 °С).

Для разделения смеси ЭГ/вода улучшение ПФО мембран было достигнуто за счет модификации гибридными звездообразными макромолекулами (ГЗМ), состоящими из центрального фуллерена C₆₀, шести плеч неполярного полистирола и шести плеч полярного поли-трет-бутилметакрилата (ТБМА). Диффузионная ПФО/ГЗМ (5 масс.%) мембрана толщиной ≈ 40 мкм была протестирована при первапорационной дегидратации ЭГ (5-12 масс.% воды) при 50 °С и продемонстрировала оптимальные транспортные свойства: удельная производительность $\approx 0,003-0,013$ кг/(м²ч) и фактор разделения 32500-10000 ($\approx 99,9$ масс.% воды в пермеате)[11].

Транспортные характеристики полимерных мембран (удельная производительность и фактор разделения) при первапорационной дегидратации ЭГ представлены в Табл. 1.2.

Таблица 1.2. Транспортные свойства полимерных мембран при первапорационной дегидратации этиленгликоля (10 масс.% воды)

Мембрана	Температура ^{°С}	Удельная производительность г/(м ² ч)	Фактор разделения β	Ссылка
Диффузионные мембраны				
Р1М-1	30	51	4491	[10]
ПБИ/полиэфиримид	60	115	1763	[52]
Композиционные мембраны				
Хитозан/ПС	35	300	104	[6]
ПА/(ПЭИ/ПАК) ₇	22	12	415	[50]
ПВС/ПС	60	360	987	[53]

Несмотря на то, что было разработано и изучено множество полимерных мембран для обезвоживания ЭГ, все еще требуется дальнейшая оптимизация первапорации для регенерации ЭГ с высоким содержанием воды в сырье (более 20 масс.%) путем разработки новых полимерных материалов и более эффективных мембран на основе их с сохранением компромисса между высокой удельной производительностью и высокой селективностью (фактором разделения), а также высокой стабильностью.

1.5. Мембраны на основе полифениленоксида (ПФО)

Поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) (ПФО) хорошо известный ароматический стеклообразный полимер (Рис. 1.6) с высокой механической и термической стабильностью, устойчивостью к химическим агентам и высокой проницаемостью для газов [12]. Среди многих ароматических полимеров с высокой температурой стеклования ПФО демонстрирует одну из самых высоких проницаемостей для газов, что объясняется отсутствием полярных групп в полимерной цепи [54]. ПФО также является гидрофобным материалом и, следовательно, не растворяется в обычных дипольных растворителях [55]. Благодаря легкости перемещения фенильных колец и большому свободному объему между полимерными цепями этот полимер активно

используется в качестве мембранного материала для диффузионных мембранных процессов - разделения газов [16–18] и первапорации [13–15,56].

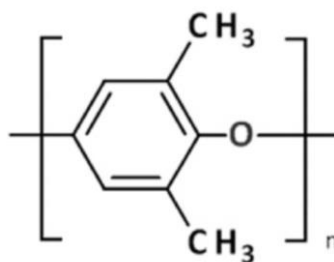


Рисунок 1.6. Химическая структура ПФО [57]

В работе [16] разработанные диффузионные (гомогенные, плотные) ПФО мембраны, содержащие до 2 масс.% фуллерена C_{60} , использовались для оценки свойств газоразделения путем измерения проницаемости отдельных газов H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 и CO_2 . Была установлена корреляция между газопроницаемостью и свободным объемом. Мембраны ПФО/ C_{60} продемонстрировали снижение коэффициентов проницаемости для всех газов с увеличением содержания C_{60} в образцах. Селективность модифицированных мембран была выше, чем у ПФО мембраны.

Газотранспортные свойства ПФО мембран, модифицированных привитым сополиимидом с боковыми поли(метилметакрилатными) цепями, были оценены для проницаемости газов H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 и CO_2 [17]. Изменения структуры мембран при введении модификатора до 15 масс.% оценивали с помощью атомно-силовой микроскопии и измерений плотности. Введение привитого сополиимида приводит к увеличению плотности модифицированных пленок. Введение модификатора до 10 масс.% не приводит к заметному изменению проницаемости модифицированных мембран для всех газов, но повышает селективность при разделении газов.

В мембраны на основе ПФО вводили небольшими количествами (1, 3 и 5 масс.%) гибридные звездообразные макромолекулы (ГЗМ) с фуллереновым ядром C_{60} и полимерными плечами различной природы (шесть неполярных плеч полистирола и шесть полярных плеч диблок-сополимера поли(2-винилпиридин)-блок-поли(трет-бутилметакрилат) [18]. Транспортные свойства изучали путем измерения проницаемости газов H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 через пленки, содержащие 0, 1, 3 и 5 масс.% ГЗМ. Увеличение содержания модификатора в композите приводит к снижению

коэффициентов проницаемости для всех газов, но к увеличению селективности при разделении газовых пар O_2/N_2 и H_2/CH_4 .

В исследовании [13] диффузионные ПФО мембраны, содержащие до 2 масс.% C_{60} , изучали при первапорационном разделении четырехкомпонентной смеси этанол/уксусная кислота/вода/этилацетат. В пермеате преимущественно содержался этилацетат, этанол проникал частично, уксусная кислота почти полностью осталась в исходной смеси, вода проникала в незначительной степени. Результаты показали, что селективность мембраны зависит не только от бинарных взаимодействий между компонентами и мембранным полимером, но и от более сложного конкурентного взаимодействия между всеми видами реагирующей системы в процессе первапорации.

Мембраны на основе ПФО были изучены при первапорационной дегидратации жидких пропеллентов монометилгидразина (ММГ) и диметилгидразина (ДМГ) [15]. Мембраны продемонстрировали фактор разделения 35-70 и удельную производительность 100-200 г/(м²ч) при разделении водных азеотропов ММГ (35 масс.%) и ДМГ (20 масс.%) с дальнейшей очисткой до >90 %.

В работе [56] ПФО мембраны, модифицированные ГЗМ $C_{60}(ПС)_6(П2ВП)_6$ (состоит из центра фуллерена (C_{60}), шести лучей полистирола (ПС) и шести лучей из поли-2-винилпиридина (П2ВП)) использовались для первапорационной дегидратации смеси уксусной кислоты и воды. Мембрана ПФО-ГЗМ (5 масс.%) продемонстрировала следующие транспортные характеристики при разделении смеси, содержащей 30 масс.% воды при 50 °С: фактор разделения 400 и удельная производительность 16 г/(м²ч).

Но, несмотря на свой потенциал, ПФО был изучен лишь в нескольких исследованиях, посвященных первапорационной регенерации ЭГ от метанола [19,58] и воды [11].

В работах [19,58] транспортные свойства ПФО мембран, модифицированных ГЗМ $C_{60}ПС_6(П2ВП-ПТБМА)_6$ (состоит из центра ветвления фуллерена (C_{60}), шести лучей полистирола (ПС) и шести лучей сополимера поли-2-винилпиридин-блок-поли-трет-бутилметакрилата (П2ВП-ПТБМА)), были исследованы в процессе первапорационного разделения смеси метанол-ЭГ в широком диапазоне концентраций исходных компонентов (5-30 масс.% метанола в смеси). Оптимальные транспортные характеристики продемонстрировала мембрана, содержащая 5 масс.% ГЗМ, при

разделении смеси метанол–ЭГ (5 масс.% метанола): удельная производительность 79 г/(м²ч), 930 фактор разделения.

Для разделения смеси ЭГ/вода улучшение ПФО мембран было достигнуто за счет модификации ГЗМ C₆₀(ПС)₆(ПТБМА)₆ (состоит из центра фуллерена (C₆₀), шести лучей полистирола (ПС) и шести лучей поли-трет-бутилметакрилата (ПТБМА)). Диффузионная ПФО/ГЗМ (5 масс.%) мембрана толщиной ≈40 мкм была протестирована при первапорационной дегидратации ЭГ (5-12 масс.% воды) при 50 °С и продемонстрировала оптимальные транспортные свойства: удельная производительность ≈0,003-0,013 кг/(м²ч) и фактор разделения 32500-10000 (≈99,9 масс.% воды в пермеате)[11].

ПФО является перспективным полимером для применения в процессе регенерации ЭГ за счет уникального механизма массопереноса [59]. Механизм массопереноса смеси ЭГ/вода через ПФО мембраны может быть описан следующим образом: ЭГ взаимодействует с ПФО через водородные связи из-за его более высокой растворимости и создает транспортные каналы, затем вода проникает в каналы, размер которых соизмерим с кинетическим диаметром молекулы воды [59]. Вода является более проницаемым компонентом смеси из-за меньшего размера, чем у ЭГ.

1.6. Применение оксида графена как модификатора мембран

Оксид графена (ОГ) обладает уникальными структурными свойствами (Рис. 1.7), хорошей дисперсностью в полимерных матрицах и функциональными кислородсодержащими группами. ОГ получают окислением графита, возможно получение различных структур в зависимости от применяемого метода [60]. Но в настоящее время ОГ все еще имеет ограниченное применение в качестве наноматериала из-за низкой адсорбционной способности и слабого межфазного взаимодействия [61].

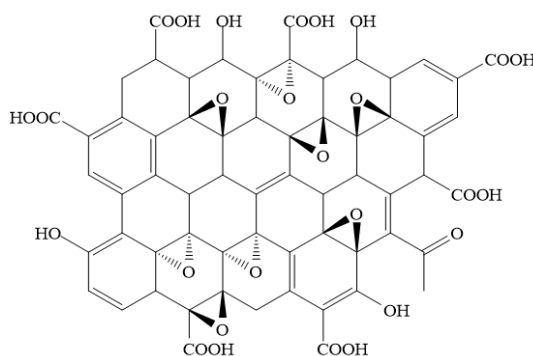


Рисунок 1.7. Химическая формула оксида графена

В обзоре [62] представлены данные по применению ОГ в процессе первапорации и описаны основные характеристики современных мембран для применения в различных процессах. Разнообразие мембран с ОГ дает возможность применять их в различных первапорационных процессах: для обезвоживания растворов, разделения органических веществ и для опреснения. Модифицированные оксидом графена мембраны привлекают особое внимание из-за их улучшенной стабильности и эффективности. Одним из наиболее перспективных способов является использование ОГ в качестве модификатора полимеров и создание мембран со смешанной матрицей на основе композитов полимер-ОГ с целью улучшения их свойств и повышения устойчивости при первапорационной дегидратации водно-органических смесей [9,63–65]. Для разделения органических веществ методом первапорации ОГ используют в качестве наполнителей для изменения микроструктуры мембран из-за особенностей свойств двумерной структуры [62].

Мембрана на основе полиэлектролитного комплекса (ПЭК), модифицированного ОГ, на подложке ПС была исследована при первапорационной дегидратации ЭГ [9]. Лучшая мембрана ПЭК/ОГ(3 масс.%) /ПС имела уменьшенную в 1,5 раза удельную производительность (961 г/(м²ч)) и увеличенный в 2,5 раза фактор разделения (1191) по сравнению с исходной мембраной при дегидратации смесей 10,0 масс.% воды/ЭГ при 60 °С. Однако, данные мембраны были исследованы при дегидратации только до 20 масс.% воды в исходной смеси.

В работе [63] модифицированные ОГ (1 масс.%) мембраны из ПВС были изучены при первапорационной дегидратации растворов изопропанола. Присутствие кислородных функциональных групп ОГ привело к увеличению фактора разделения на 248,7 % по сравнению с исходной ПВС мембраной за счет увеличения гидрофильности поверхности модифицированной мембраны. При этом удельная производительность уменьшилась из-за изменения кристалличности и морфологии полимерной матрицы, которые замедляли массоперенос через мембрану.

Мембраны со смешанной матрицей на основе сшитого ПВС с добавлением высокогидрофильного ОГ (1 масс.%) были получены и использованы для дегидратации смеси этанол/вода (90 масс.% этанола) методом первапорации [64]. Мембраны продемонстрировали следующие транспортные свойства: фактор разделения 263 и удельную производительность 137 г/(м²ч) при 40 °С.

В работе [65] были получены наноллисты чистого и восстановленного ОГ с различными физическими и химическими структурами, которые были добавлены в полимерную матрицу альгината натрия (АН) для изготовления композиционных мембран на пористой подложке из полиактрилонитрила (ПАН). Первапорационная дегидратация была проведена с использованием смеси этанол/вода. Мембраны, модифицированные восстановленным ОГ, продемонстрировали улучшенные характеристики с повышенным фактором разделения. При содержании модификатора 1,6 масс.%, были достигнуты оптимальные характеристики разделения смеси этанол/вода (90 масс.% этанола) при температуре 76 °С с фактором разделения 1566 и удельной производительностью 1699 г/(м²ч). Механизм транспорта был исследован на основе сравнения транспортных свойств двух типов мембран. Было показано, что с помощью изменения структуры оксида графена можно получить большее количество водных каналов с более высокой селективностью. Кроме того, композиционная мембрана показала улучшенную стабильность при длительной эксплуатации.

Таким образом, на основании литературного обзора было показано, что ОГ является перспективным углеродным наномодификатором для мембран из-за его преимуществ: большая удельная поверхность, хорошая механическая прочность, химическая стабильность и наличие функциональных (кислородосодержащих) групп. Введение углеродного наномодификатора, такого как ОГ, в мембрану ПФО значительно повлияет на гидрофильно-гидрофобный баланс поверхности, морфологию полимерной матрицы, а также свободный объем между полимерными цепями, что приведет к значительному улучшению транспортных свойств мембран для оптимизации процесса первапорации при регенерации этиленгликоля [66].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы

В качестве мембранной матрицы использовали поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) (ПФО, 1,06 г/мл при 25 °С, “Sigma-Aldrich”, Санкт-Петербург, Россия). В качестве модификатора мембран ПФО использовался оксид графена (ОГ, “Фуллереновые технологии”, Санкт-Петербург, Россия), синтезированный из графита реакцией окисления с использованием модифицированного метода Хаммерса и Оффемана [67]. Коммерческая пористая гидрофобная мембрана МФФК (“Владипор”, Владимир, Россия) на основе фторопласта F42L использовалась в качестве подложки для приготовления композиционных мембран на основе ПФО. Хлороформ (CHCl_3 , чистота $\geq 99,1$ масс.%), этиленгликоль (ЭГ, чистота $\geq 99,9$ масс.%) и метанол (MeOH, чистота $\geq 99,5$ масс.%) были приобретены в компании “Вектон” (Санкт-Петербург, Россия) и использованы без дополнительной обработки.

2.2. Приготовление мембран

Получение композитов ПФО/ОГ осуществлялось методом твердофазного синтеза [68]. Предварительно определенное количество полимерного порошка перетирали с рассчитанным количеством ОГ (0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9 масс.% по отношению к массе полимера). Полученный композит растворяли в хлороформе при постоянном перемешивании в течение 3 ч при комнатной температуре до получения 8 масс.% раствора ПФО с последующей ультразвуковой обработкой в течение 30 мин при комнатной температуре для дегазации раствора полимера [69].

Диффузионные мембраны ПФО и ПФО/ОГ были сформированы методом испарения растворителя: заливка ПФО раствора или композита на поверхность целлофана, закрепленного на полой стальной кольце, с последующей сушкой при 40 °С в течение 12 ч для испарения растворителя. Мембраны были отделены от целлофана и использованы для исследования [70]. Толщина диффузионных мембран на основе ПФО, измеренная микрометром, была равной 35 ± 5 мкм.

Композиционные мембраны были получены методом физической адсорбции путем нанесения приготовленного полимерного раствора (4 масс.%) и ПФО/ОГ (0,7 %) композита на коммерческую пористую МФФК мембрану (подложку). Подложку МФФК закрепляли на полой стальной кольце; ПФО раствор или композита заливали на подложку и оставляли при комнатной температуре в течение 24 часов для испарения

растворителя. Схема приготовления диффузионных и композиционных мембран представлена на Рис. 2.1.

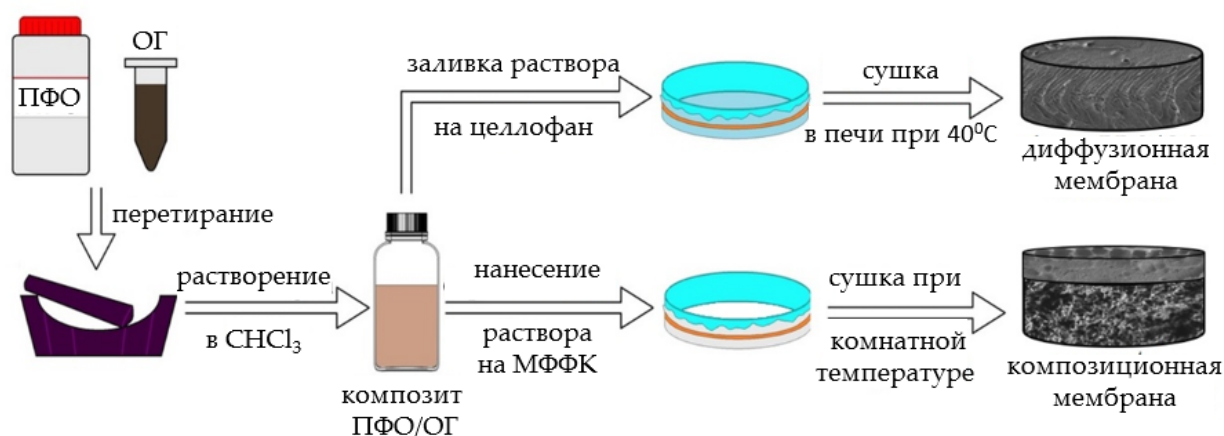


Рисунок 2.1. Схема приготовления мембран на основе ПФО [71]

2.3. Методы исследования мембран

2.3.1. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье

Структурные изменения при модификации ПФО ОГ были изучены методом ИК-Фурье-спектроскопии с использованием спектрометра IRAffinity-1S (“Shimadzu”, Санкт-Петербург, Россия) и приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) (“PIKE Technologies”, Санкт-Петербург, Россия) в диапазоне $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ при 25°C .

2.3.2. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Морфология внутренней и поверхностной структуры мембран на основе ПФО была исследована методом СЭМ с использованием SEM Zeiss Merlin (“Carl Zeiss SMT”, Оберкохен, Германия) при низком ускоряющем напряжении (1 кВ) и низком токе электронного пучка (100 пА), предотвращающем модификацию поверхности и зарядку.

2.3.3. Атомно-силовая микроскопия (АСМ)

Поверхность разработанных мембран была исследована методом АСМ с помощью атомно-силового микроскопа NT-MDT NTegra Maximus (“NT-MDT Spectrum Instruments”, Москва, Россия) со стандартными кремниевыми кантилеверами (жесткость $15\text{ Н}\cdot\text{м}^{-1}$) в режиме отталкивания.

2.3.4. Измерение краевых углов

Для оценки гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности мембран измеряли краевые углы по воде методом сидячей капли с помощью прибора Goniometer LK-1 (ООО НПК «Открытая наука», Красногорск, Россия). Для анализа результатов измерения краевых углов использовалось программное обеспечение “DropShape”.

2.3.5. Эксперименты по набуханию

Степень набухания диффузионных мембран в воде и ЭГ измеряли гравиметрическим методом при 22 °С. Взвешенные мембраны погружали в соответствующие жидкости и ежедневно взвешивали до получения постоянной массы набухания. Степень набухания (S) мембран рассчитывали следующим образом:

$$S = \frac{m_s - m_0}{m_0}$$

где m_0 - начальный вес мембраны (г), m_s - вес набухшей мембраны (г).

2.3.6. Термогравиметрический анализ (ТГА)

Термохимические свойства мембран была исследована методом ТГА с использованием Thermobalance TG 209 F1 Libra (“Netzsch”, Лойна, Германия) в атмосфере аргона и в диапазоне температур 30-950 °С со скоростью нагрева 10 К/мин.

2.3.7. Первапорация

Транспортные характеристики мембран на основе ПФО и ПФО/ОГ композитов оценивали при первапорационном разделении смеси ЭГ/вода (10-90 масс.% воды) в стационарной ячейке при 22 °С с площадью мембраны 9,61 см² и давлением <10⁻¹ мм. рт. ст. [37,38]. Схема первапорационной установки показана на Рис. 2.2.

Пермеат анализировали методом газовой хроматографии с помощью хроматографа Chromatek Crystal 5000.2 (“Хроматэк”, Нижний Новгород, Россия), оснащенного колонкой “Hayesep R”. Эксперименты по первапорации проводились не менее трех раз для каждого типа мембран, а затем вычислялись средние значения параметров и брались для анализа. Средняя точность параметров мембран составляла ±0,5% для содержания воды в пермеате, ±10% и ±15% для удельной производительности диффузионных и композиционных мембран, соответственно.

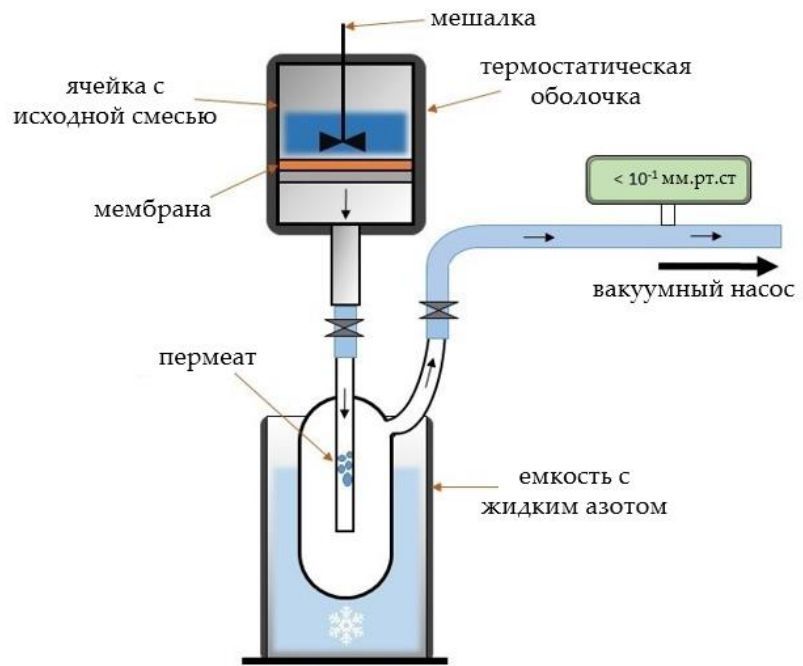


Рисунок 2.2. Схема установки для первапорации [71]

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Было изучено влияние введения ОГ в полимерную матрицу ПФО на структурные, физико-химические свойства и транспортные характеристики мембран в процессе первапорационной дегидратации ЭГ. Было разработано два типа мембран: диффузионные и композиционные на коммерческой МФФК подложке.

3.1. Исследование мембран на основе ПФО

Данный раздел посвящен изучению структуры и физико-химических свойств разработанных мембран на основе ПФО для объяснения транспортных характеристик и массопереноса компонентов через мембраны в процессе первапорации.

3.1.1. Исследование диффузионных мембран

Для изучения эффекта модификации ОГ структурные характеристики разработанных мембран на основе ПФО были исследованы методами ИК-Фурье, СЭМ и АСМ. Спектры ИК-Фурье ПФО и ПФО/ОГ (0,7%) мембран с оптимальными транспортными свойствами представлены на Рис. 3.1.

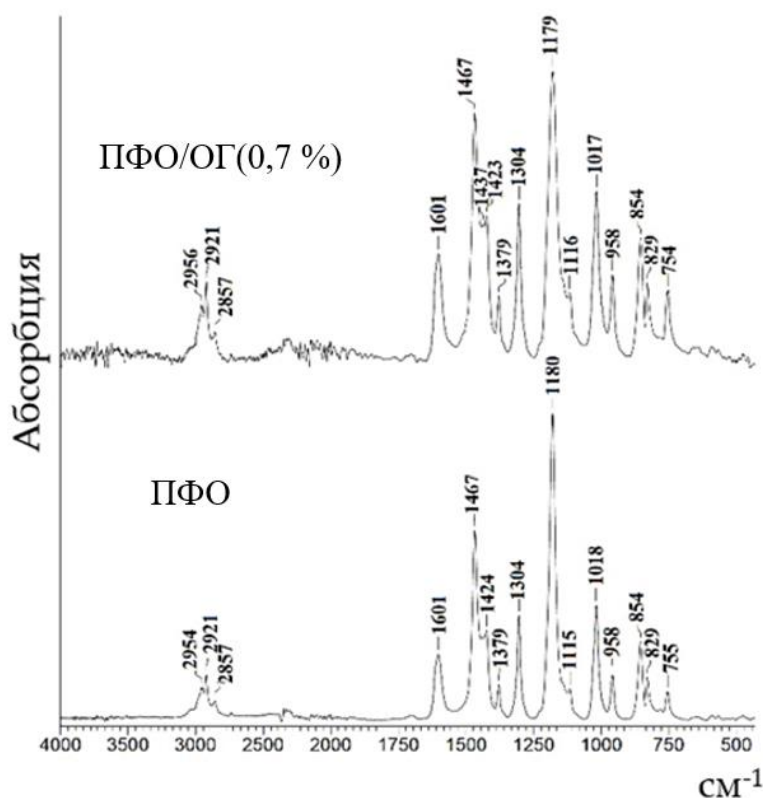
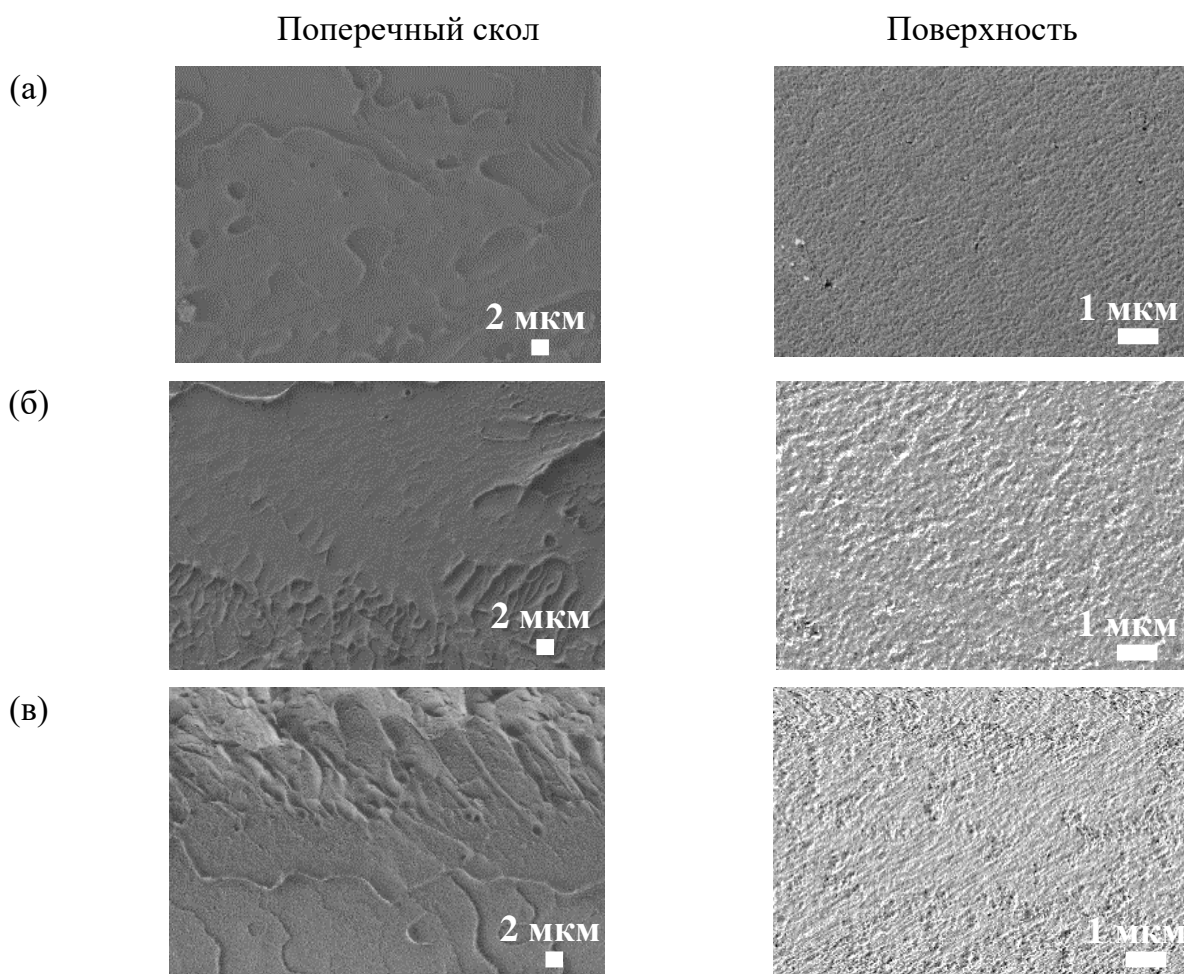


Рисунок 3.1. ИК-Фурье спектр для ПФО и ПФО/ОГ (0,7%) мембран

Спектр ИК-Фурье немодифицированной ПФО мембраны демонстрирует характерные полосы поглощения. Пик при 2956 см^{-1} соответствует колебаниям

ароматических С–Н связей. Пики при 2921 и 2857 см^{-1} принадлежат асимметричным и симметричным колебаниям групп $-\text{CH}_2$. Пики при 1601 и 1467 см^{-1} соответствуют колебаниям $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ бензольного кольца, соответственно, а пики при 1179 и 1304 см^{-1} относятся к симметричным и асимметричным колебаниям связи $\text{C}-\text{O}$ [72]. Следует отметить, что введение 0,7 масс.% ОГ в ПФО матрицу существенно не изменило положение и интенсивность полос. В спектре модифицированной мембраны (ПФО/ОГ (0,7%)) характерные пики ОГ не наблюдались: широкий пик около 3440 см^{-1} , связанный с растяжением $-\text{OH}$ карбоксильной группы, пик при 1718 см^{-1} , относящийся к растяжению $\text{C}=\text{O}$ карбоксильной группы и т.д. [73,74]. Данные полосы могут отсутствовать из-за низкого содержания ОГ в ПФО матрице и указывать на слабые взаимодействия между полимером и частицами модификатора.

Морфология диффузионных мембран на основе ПФО была изучена методом СЭМ; значительные изменения наблюдались даже при низких концентрациях ОГ в матрице мембраны (Рис. 3.2).



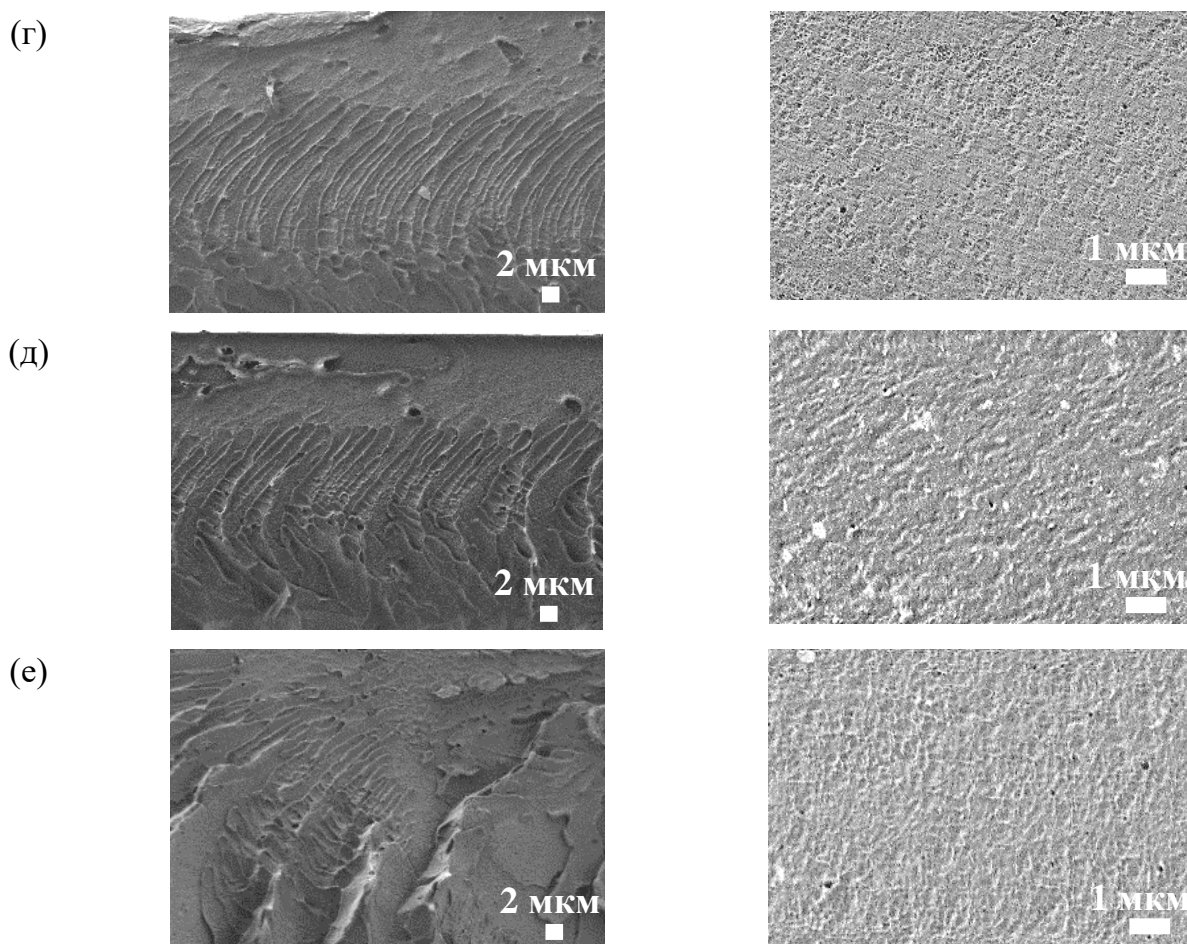


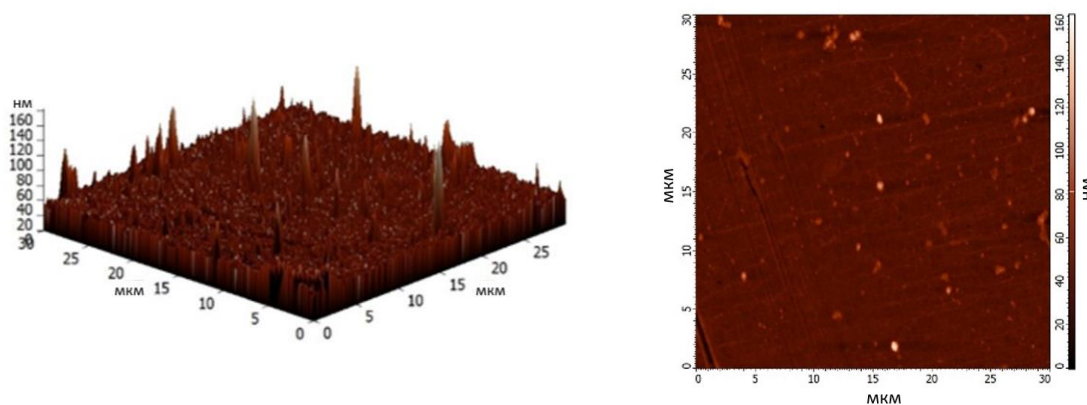
Рисунок 3.2. СЭМ микрофотографии поперечного скола и поверхности диффузионных (а) ПФО, (б) ПФО/ОГ (0,1%), (в) ПФО/ОГ (0,3%), (г) ПФО/ОГ (0,5%), (д) ПФО/ОГ (0,7%) и (е) ПФО/ОГ (0,9%) мембран

Представленные СЭМ микрофотографии немодифицированной ПФО мембраны демонстрируют однородную структуру поверхности с закругленными краями полостей и поперечного скола с равномерными пластическими деформациями (Рис. 3.2(а)). Введение ОГ в полимерную матрицу изменило эти деформации, которые стали более значительными и выраженными с увеличением содержания модификатора. Модификация с наименьшим содержанием ОГ (0,1 масс.%) незначительно изменила структуру поперечного скола, но привела к поверхности с более грубой морфологией и увеличению количество округлых полостей (Рис. 3.2(б)). Образование большего количества крупных полостей может быть связано с агрегацией частиц модификатора [75]. С увеличением содержания ОГ (от 0,3 до 0,9 масс.%) значительно увеличились пластические деформации на поперечном сколе и шероховатость поверхности с закругленными углублениями (Рис. 3.2(в-е)). Максимальные шероховатость структуры поперечного скола, количество полостей и частиц ОГ на поверхности наблюдались для

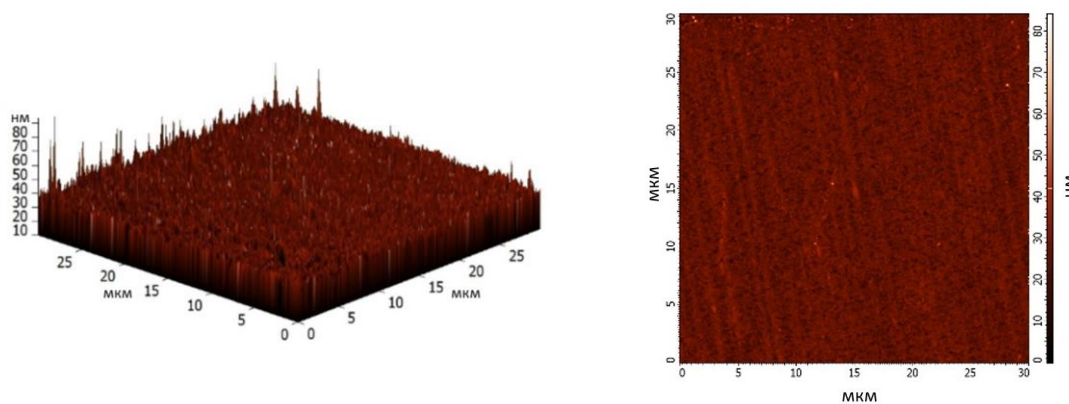
ПФО/ОГ (0,9%) мембраны, что соответствовало максимальным значениям шероховатости поверхности (подтверждено данными метода АСМ, Табл. 3.1). Стоит отметить, что частицы ОГ не были видны в структуре поперечного скола всех модифицированных мембран, что указывает на их равномерное распределение в полимерной матрице [76,77].

Топография поверхности разработанных мембран на основе ПФО была дополнительно изучена методом АСМ для подтверждения данных СЭМ микрофотографий поверхности мембран (Рис. 3.3).

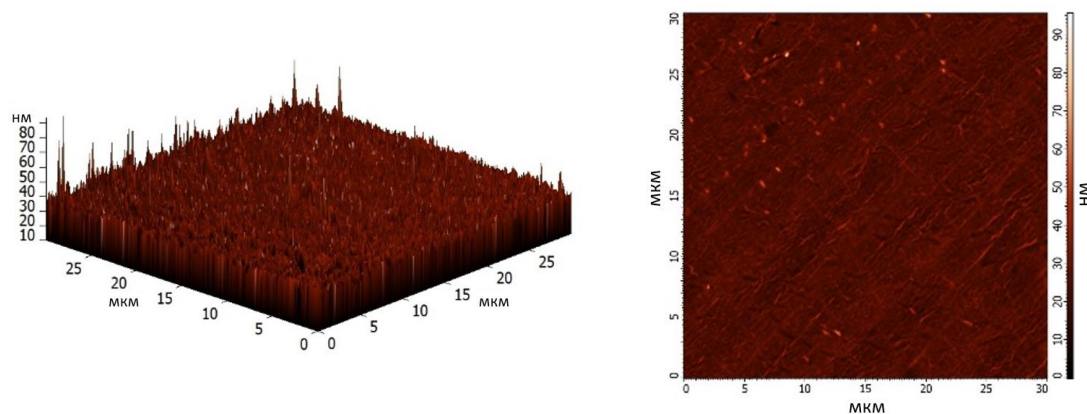
(а)



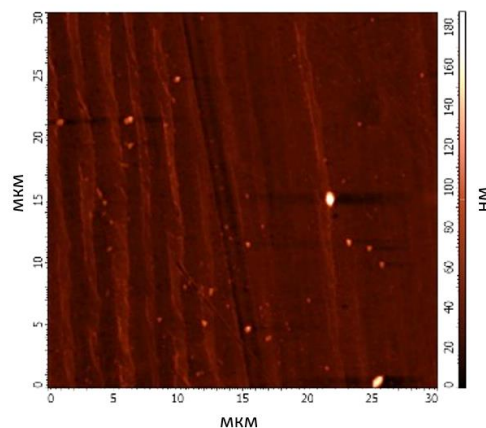
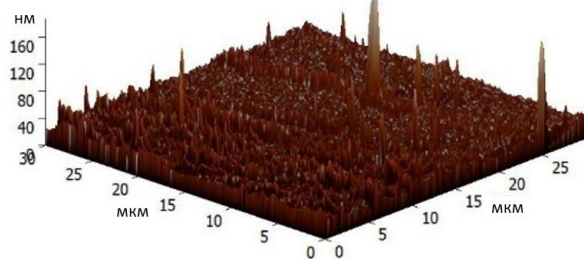
(б)



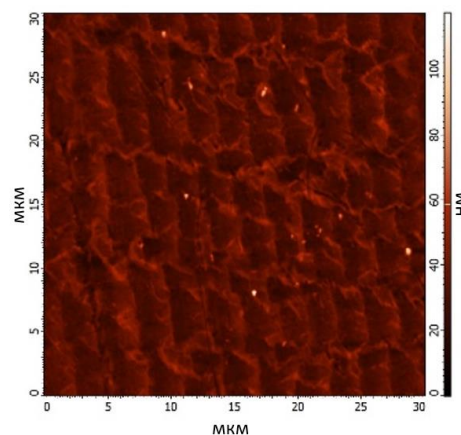
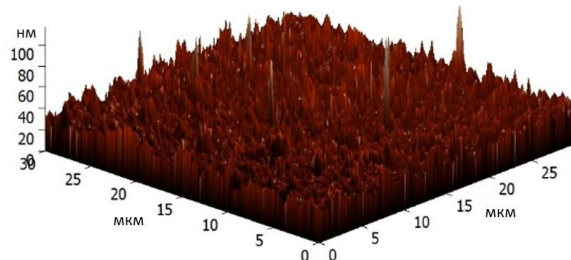
(в)



(Г)



(Д)



(е)

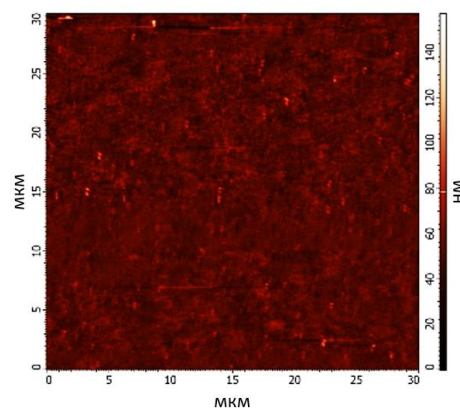
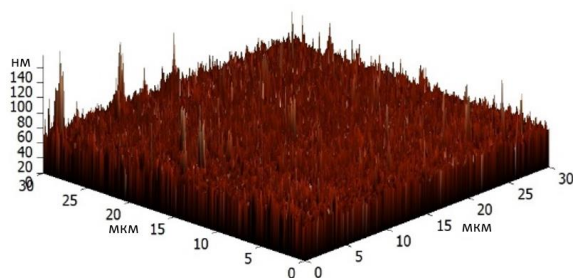


Рисунок 3.3. АСМ изображения диффузионных (а) ПФО, (б) ПФО/ОГ (0,1%), (в) ПФО/ОГ (0,3%), (г) ПФО/ОГ (0,5%), (д) ПФО/ОГ (0,7%), (е) ПФО/ОГ (0,9%) мембран

Данные АСМ подтвердили, что введение частиц ОГ в ПФО матрицу привело к увеличению шероховатости поверхности мембран, что согласуется с СЭМ данными. Частицы ОГ наблюдались на поверхности модифицированных мембран, и их количество увеличивалось с увеличением концентрации модификатора по отношению к массе ПФО. На основе АСМ была рассчитана средняя шероховатость (R_a) поверхности мембран (Табл. 3.1).

Таблица 3.1. Средняя шероховатость поверхности диффузионных мембран на основе ПФО и ПФО/ОГ

Мембрана	Средняя шероховатость (Ra) нм
ПФО	3,8 ± 0,2
ПФО/ОГ (0,1%)	3,3 ± 0,5
ПФО/ОГ (0,3%)	3,5 ± 0,5
ПФО/ОГ (0,5%)	5,2 ± 0,5
ПФО/ОГ (0,7%)	5,5 ± 0,5
ПФО/ОГ (0,9%)	5,7 ± 0,5

Данные в Табл. 3.1 показывают, что ПФО/ОГ (0,1%) и ПФО/ОГ (0,3%) мембраны имеют сравнительно одинаковые значения шероховатости поверхности в пределах погрешности по сравнению с немодифицированной ПФО мембраной из-за низкого содержания ОГ в полимерной матрице. Мембрана ПФО/ОГ (0,9%) имеет самую высокую среднюю шероховатость ($Ra=5,7$ нм) по сравнению с другими мембранами (также подтверждено данными метода СЭМ, Рис. 3.2(е)), что указывает на наибольшее количество скоплений частиц ОГ на поверхности мембраны. Увеличение шероховатости поверхности обеспечивает большую эффективную площадь поверхности для контакта с компонентами исходной смеси, что является одним из факторов, приводящих к облегченной сорбции и более быстрому проникновению веществ. Это приводит к улучшению удельной производительности модифицированных мембран, что согласуется с данными по первапорации [76].

Массоперенос через мембрану при первапорации описывается механизмом "растворение-диффузия", где основными стадиями являются селективная сорбция компонентов на мембране и их диффузия через мембрану (стадия определения скорости). В связи с этим были исследованы такие параметры, как степень набухания в воде и ЭГ, а также краевые углы по воде, чтобы оценить перенос компонентов через мембраны и изменения гидрофильно-гидрофобных свойств [78] поверхности при модификации ПФО мембраны (Табл. 3.2).

Таблица 3.2. Данные краевых углов по воде и степени набухания диффузионных мембран на основе ПФО и ПФО/ОГ

Мембрана	Краевой угол по воде, °	Степень набухания, %	
		вода	этиленгликоль
ПФО	89 ± 2	1,4	3,4
ПФО/ОГ (0,1%)	89 ± 2	1,8	3,5
ПФО/ОГ (0,3%)	87 ± 2	2,7	3,5
ПФО/ОГ (0,5%)	86 ± 2	3,5	4,4
ПФО/ОГ (0,7%)	85 ± 2	6,4	7,1
ПФО/ОГ (0,9%)	83 ± 2	6,6	7,7

ПФО представляет собой гидрофобный полимер с высоким краевым углом по воде. Краевой угол по воде для немодифицированной ПФО мембраны был равен 89 °. Близкие значения были получены в исследованиях [11,59,79]. Значение краевого угла для ПФО/ОГ (0,1%) мембраны было равно (89 ± 2 °), что сходится с результатами немодифицированной мембраны. Для ПФО/ОГ (0,3%) мембраны краевой угол по воде немного уменьшался до 87 °, а разница с ПФО мембраной в значении краевого угла по воде не превышала 2 °, что было связано с низким содержанием модификатора в мембране. Также стоит отметить, что данные концентрации существенно не изменили морфологию и параметры шероховатости поверхности ПФО мембраны (подтверждено данными методов СЭМ и АСМ, Рис. 3.2 и 3.3). Краевой угол по воде для модифицированных мембран с содержанием ОГ более 0,5 масс.% значительно уменьшался с увеличением содержания модификатора в матрице ПФО, что указывает на гидрофилизацию поверхности. Значения краевых углов по воде согласуются с данными средней шероховатости поверхности (Табл. 3.1) [80,81]. Введение ОГ в матрицу ПФО усилило набухание мембран в обоих компонентах (воде и ЭГ). Кроме того, набухание увеличивалось с увеличением содержания модификатора (Табл. 3.2). Этот эффект может быть связан со структурой ОГ, содержащей кислородосодержащие группы, что обеспечивает более высокую чувствительность модифицированных мембран к полярным соединениям по сравнению с ПФО матрицей [19]. Также стоит отметить, что набухание в ЭГ для мембран на основе ПФО было несколько выше, чем

в воде (Табл. 3.2), что указывает на усиленное взаимодействие мембраны с ЭГ, а не с водой, и образование транспортных каналов для проникновения воды [59].

Термическая стабильность мембран на основе ПФО была также исследована с помощью метода ТГА. На Рис. 3.4 показаны термогравиметрические (ТГ) кривые (потеря веса) образцов при нагревании от 30 до 950 °С.

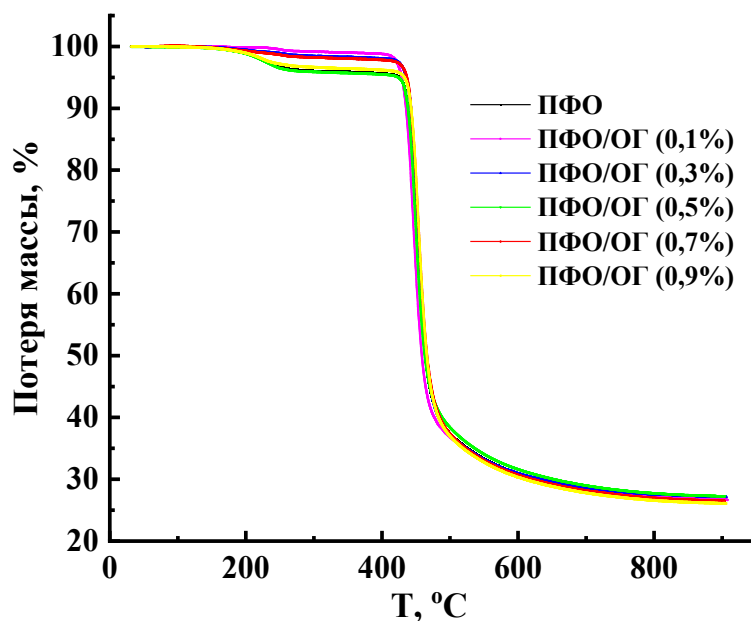


Рисунок 3.4. Кривые ТГ для диффузионных ПФО и ПФО/ОГ мембран

Было показано, что все мембраны на основе ПФО являются термостойкими в широком диапазоне температур [75]. Кривые ТГ для мембран на основе ПФО и композитов с ОГ схожи и демонстрируют две стадии потери массы. На первой стадии до 400 °С наблюдается относительно небольшая потеря до 4 масс.% для всех мембран. Это связано с испарением растворителя и низкомолекулярных примесей [75]. Второй диапазон относится к области от 400 °С. Потеря массы до 70 масс.% связана с разложением полимерных цепей. Остаточная масса всех образцов составляла ~27 масс.%. Следует также отметить, что ОГ обладает высокой термостойкостью с температурой горения в диапазоне 550-616 °С в зависимости от размера частиц [82]. Основываясь на данных анализа, никаких изменений в кривых ТГ для модифицированных мембран не наблюдалось. Это может быть связано с низкой концентрацией ОГ в мембранной матрице. Модификация не оказала существенного влияния на термическую стабильность мембран на основе ПФО.

3.1.2. Исследование композиционных мембран

Разработанные композиционные мембраны (ПФО/МФФК и ПФО/ОГ (0,7%)/МФФК) были исследованы с помощью методов СЭМ, АСМ и измерения краевых углов по воде. СЭМ микрофотографии и АСМ изображения ПФО/МФФК и ПФО/ОГ (0,7%)/МФФК мембран представлены на Рис. 3.5.

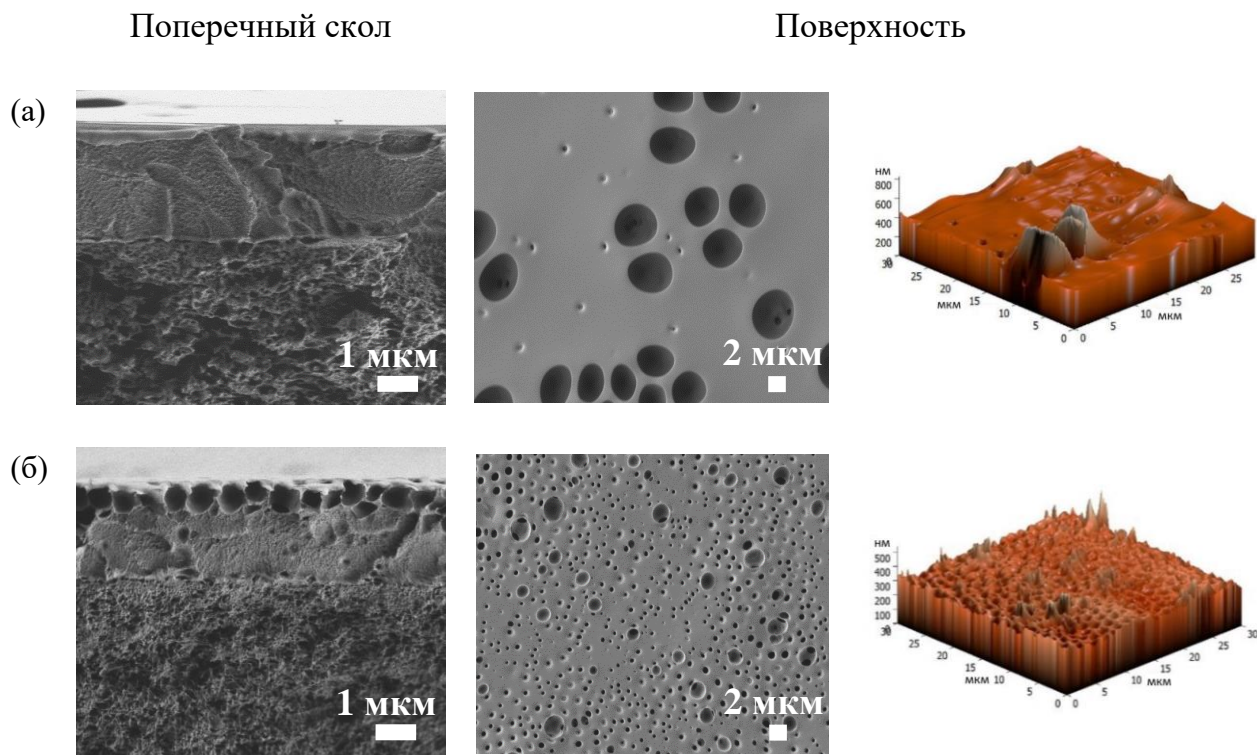


Рисунок 3.5. СЭМ микрофотографии поверхности и поперечного скола и АСМ изображения композиционных (а) ПФО/МФФК и (б) ПФО/ОГ (0,7%)/МФФК мембран

СЭМ микрофотографии поперечного скола композиционных мембран четко демонстрируют две области: (1) пористую подложку МФФК, (2) тонкий диффузионный (плотный) селективный слой на основе ПФО и ПФО/ОГ (0,7%) композита, толщина которого ($3 \pm 0,2$) мкм. Также, наблюдается непрерывная и однородная адгезия тонких плотных слоев к поверхности пористой МФФК подложки. Затекания полимерного раствора и композита в поры подложки не наблюдалось. Значения краевых углов по воде для ПФО/МФФК и ПФО/ОГ (0,7%)/МФФК мембран (Табл. 3.3) были равны значениям углов для диффузионных мембран (Табл. 3.2), что подтвердило однородность и целостность тонкого селективного слоя на пористой

МФФК подложке. Композиционные мембраны имели полости на поверхности тонкого селективного слоя, как и диффузионные мембраны (Рис. 3.2).

Данные полости несквозные (подтверждено СЭМ микрофотографиями поперечного скола). Такой же эффект образования поверхностных полостей наблюдался при модификации ПФО ГЗМ [58]. На основе АСМ изображений были рассчитаны значения средней шероховатости (R_a) поверхности композиционных мембран (Табл. 3.3).

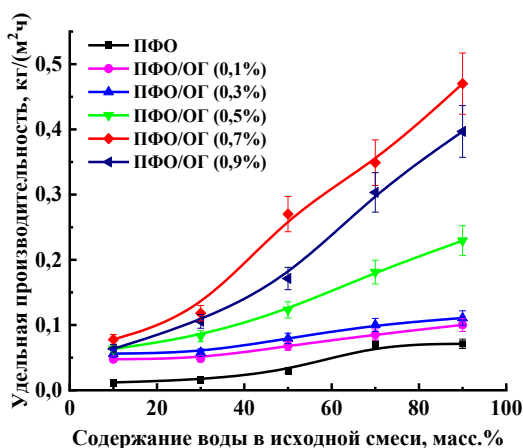
Таблица 3.3. Средняя шероховатость поверхности и краевые углы по воде композиционных мембран.

Мембрана	Средняя шероховатость (R_a), нм	Краевой угол по воде, °
ПФО/МФФК	33,5	89 ± 2
ПФО/ОГ (0,7%)/МФФК	54,6	85 ± 2

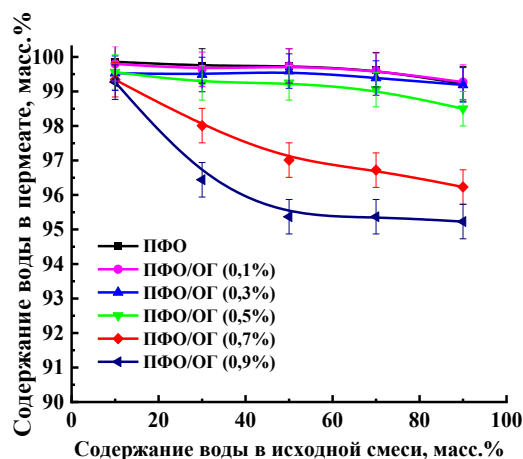
Нанесение тонких ПФО и ПФО/ОГ (0,7%) слоев на пористую МФФК подложку привело к значительному увеличению шероховатости поверхности по сравнению с диффузионными мембранами (Табл. 3.1). Однако, параметры поверхности ПФО/ОГ (0,7%)/МФФК мембраны значительно выше по сравнению с ПФО/МФФК мембраной из-за присутствия наночастиц ОГ в тонком селективном слое. Увеличенная средняя шероховатость поверхности модифицированной мембраны также может быть объяснена образованием большего количества полостей на поверхности, что приводит к повышению удельной производительности модифицированной мембраны.

3.2. Транспортные свойства мембран на основе ПФО

Для изучения эффекта модификации ОГ мембраны ПФО с различным содержанием модификатора (0,1, 0,3, 0,5, 0,7 и 0,9 масс.%) были протестированы при первапорационной дегидратации ЭГ в широком диапазоне концентраций (10-90 масс.% воды). Транспортные характеристики разработанных ПФО и ПФО/ОГ мембран представлены на Рис. 3.6.



(а)



(б)

Рисунок 3.6. Зависимость (а) удельной производительности и (б) содержания воды в пермеате от содержания воды в исходной смеси при первапорационном разделении смеси ЭГ/вода (10-90 масс.% воды) для диффузионных ПФО и ПФО/ОГ мембран

Все разработанные мембраны на основе ПФО обладали высокой селективностью по отношению к воде (Рис. 3.6(б)). Механизм массопереноса смеси ЭГ/вода через ПФО мембраны может быть описан следующим образом: ЭГ первоначально взаимодействует с ПФО, образуя водородные связи, из-за его более высокой растворимости в материале мембраны, и создает транспортные каналы. Затем вода проникает в каналы, размер которых соизмерим с кинетическим диаметром молекулы воды [59].

Удельная производительность и содержание воды в пермеате как исходной ПФО мембраны, так и модифицированных ПФО/ОГ мембран зависят от содержания воды в исходной смеси: с увеличением количества воды в исходной смеси содержание воды в пермеате немного уменьшается, а удельная производительность всех мембран увеличивается [79]. Введение ОГ в ПФО матрицу привело к улучшению удельной производительности при незначительном снижении селективности по отношению к воде по сравнению с немодифицированной ПФО мембраной (Рис. 3.6(а), (б)). Также стоит отметить, что изменения наблюдались с увеличением концентрации ОГ до 0,7 масс.% в мембране, за исключением мембраны с 0,9 масс.% ОГ. Мембрана ПФО/ОГ (0,9%) имела более низкую удельную производительность и содержание воды в пермеате по сравнению с ПФО/ОГ (0,7%) мембраной. Это может быть связано с агрегацией ОГ частиц в ПФО матрице, что приводит к затрудненному

массопереносу компонентов через мембрану, снижая проницаемость мембраны. Кроме того, агломерация ОГ частиц привела к образованию дефектов в мембране [19], что инициировало дополнительные транспортные каналы как для воды, так и для ЭГ, снижая селективность мембраны [75]. Улучшение проницаемости мембран, модифицированных ОГ, связано с изменением внутренней и поверхностной структуры: увеличением шероховатости поверхности и ее гидрофилизации в процессе модификации, что подтверждено данными методов СЭМ, АСМ и измерений краевых углов (Рис. 3.2 и 3.3, Табл. 3.1 и 3.2). Однако, с увеличением содержания воды в исходной смеси мембраны набухали сильнее, что приводило к пластификации мембраны и увеличению свободного объема между полимерными цепями. Это способствовало одновременному проникновению ЭГ и воды и снижению селективных свойств (Рис. 3.6(б)). Оптимальные транспортные характеристики были продемонстрированы ПФО/ОГ (0,7%) мембраной: самая высокая удельная производительность (в ≥ 5 раз выше по сравнению с исходной ПФО мембраной) при незначительном снижении селективности (99,3-96,2 масс.% воды в пермеате), в то время как 99,9-99,2 масс.% воды в пермеате для ПФО мембраны.

Для перспективного промышленного применения ПФО/ОГ (0,7%) мембраны с оптимальными транспортными свойствами была разработана композиционная мембрана путем нанесения тонкого селективного слоя на основе ПФО и ПФО/ОГ (0,7%) композита на пористую МФФК подложку. Все коммерческие промышленные мембраны – композиционные, что обеспечивает улучшенную механическую прочность (за счет подложки) и проницаемость (за счет уменьшения толщины селективного слоя). Также, было продемонстрировано, что энергозатраты на обезвоживание ЭГ с использованием мембранной технологии – первапорации могут быть значительно снижены, если концентрация ЭГ в смеси превышает 70 масс.% [5,42,83]. Таким образом, транспортные свойства полученных композиционных мембран (ПФО/МФФК и ПФО/ОГ (0,7%)/МФФК) были протестированы при первапорационной дегидратации ЭГ (10-30 масс.% воды). Транспортные параметры для диффузионных ПФО и ПФО/ОГ (0,7%) мембран были также представлены на Рис. 3.7 для сравнения.

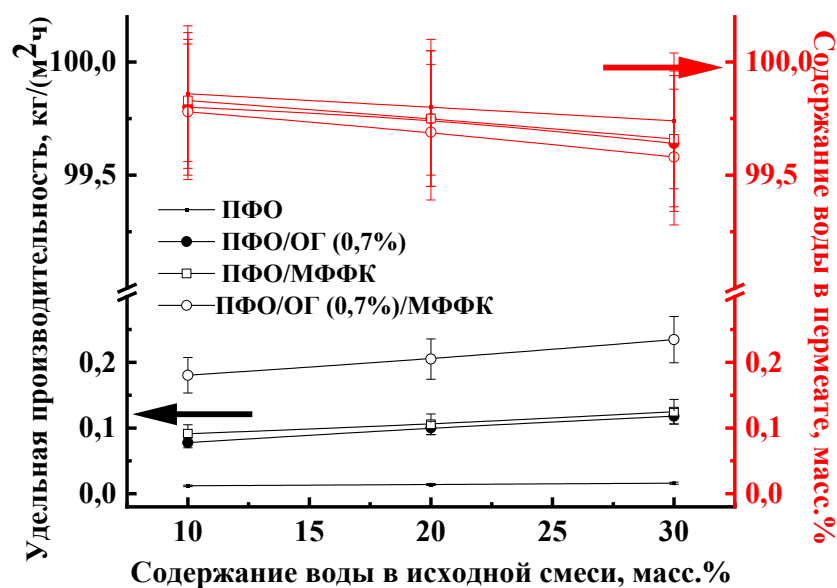


Рисунок 3.7. Зависимость удельной производительности и содержания воды в пермеате от содержания воды в исходной смеси при первапорационном разделении смеси ЭГ/вода (10-30 масс.% воды) для диффузионных и композиционных мембран на основе ПФО и ПФО/ОГ (0,7%) композита

Разработка композиционных мембран привела к увеличению удельной производительности в 8 и 2 раза для мембран на основе ПФО и ПФО/ОГ (0,7%) композита, соответственно. Кроме того, сохранялась высокая селективность по отношению к воде (99,8-99,7 масс.% и 99,8-99,6 масс.% воды в пермеате, соответственно). Причина увеличения удельной производительности связана со значительным уменьшением толщины диффузионного (плотного) селективного слоя мембраны, что подтверждено данными СЭМ (Рис. 3.2 и 3.5). Меньшая степень увеличения удельной производительности для модифицированной композиционной мембраны может быть связана с присутствием наночастиц ОГ в тонком селективном слое, что может препятствовать массопереносу компонентов через мембрану [68]. Разработанная ПФО/ОГ (0,7%)/МФФК мембрана обладала наилучшими транспортными свойствами: самая высокая удельная производительность (которая в ~15 раз выше по сравнению с немодифицированной диффузионной ПФО мембраной) с сохранением высокого уровня селективности для первапорационной дегидратации ЭГ (10-30 масс.% воды). Данная мембрана может быть перспективной для промышленного применения для регенерации ЭГ от воды.

3.3. Сравнение транспортных параметров с литературными данными

Транспортные характеристики разработанных диффузионной и композиционной мембран на основе ПФО/ОГ (0,7%) композита сравнивались с параметрами полимерных мембран, описанных в литературе, для обезвоживания ЭГ (10 масс.% воды) путем первапорационного разделения (Табл. 3.4).

Таблица 3.4. Сравнение транспортных свойств мембран при первапорационной дегидратации этиленгликоля (10 масс.% воды)

Мембрана	Температура °С	Удельная производительность г/(м ² ч)	Фактор разделения β	Ссылка
<i>Диффузионные мембраны</i>				
ПФО/ОГ (0,7%)	22	78	4491	Эта работа
Р1М-1	30	51	39	[10]
ПФО/ГЗМ С ₆₀ (ПС) ₆ (ПТБМА) ₆ (5%)	50	21	11,240	[11]
ПБИ/полиэфиримид	60	115	1763	[52]
<i>Композиционные мембраны</i>				
ПФО/ОГ (0,7%)/МФФК	22	180	4082	Эта работа
ПА/(ПЭИ/ПАК) ₇	22	12	415	[50]
ПВС/поддерживающая бумага	30	26	802	[84]
1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат-ПВС (70/30)/поддерживающая бумага	30	102	1014	[84]
Хитозан/ПС	35	300	104	[6]
ПВС/ПС	60	360	987	[53]
ПЭК/ОГ (3 масс.%)/ПС	60	961	1191	[9]
GFT1001 (ПВС/ПАН)	75	244	1116	[85]
GFT1000 (ПВС/ПАН)	75	56	141	
GFT1510 (ПВС/ПАН)	75	1700	591	
DEG167 (ПВС/ПАН)	75	500	991	

Диффузионная ПФО/ОГ (0,7%) мембрана продемонстрировала более высокую удельную производительность при первапорационной дегидратации ЭГ (10 масс.% воды) при разделении при комнатной температуре по сравнению с представленными в литературе мембранами [10,11]. Однако фактор разделения (4491) был ниже по сравнению с ПФО/ГЗМ $C_{60}(ПС)_6(ПТБМА)_6$ (5%) мембраной [11]. Двухслойная полуволокнистая ПБИ/полиэфиримид мембрана показала увеличенную удельную производительность и уменьшенный фактор разделения по сравнению с диффузионной ПФО/ОГ (0,7%) мембраной, но ее транспортные свойства были измерены при гораздо более высокой экспериментальной температуре (60 °С) [52]. Разработанная композиционная ПФО/ОГ (0,7%)/МФФК мембрана обладала высоким фактором разделения (4082) по сравнению со всеми представленными мембранами, включая коммерческие [85]. Также следует отметить, что удельная производительность для ПФО/ОГ (0,7%)/МФФК мембраны ниже по сравнению с мембранами, описанными в работах [6,9,53,85], что связано с разницей в температуре эксперимента. Удельная производительность разработанной мембраны может быть значительно увеличена за счет использования более высоких температур, так как высокая термостойкость мембраны была подтверждена ТГА (Рис. 3.4). Таким образом, было продемонстрировано, что мембрана композиционная ПФО/ОГ (0,7%)/МФФК мембрана обладает оптимальными транспортными характеристиками при дегидратации ЭГ по сравнению с описанными в литературе полимерными мембранами и перспективна для применения в промышленных процессах регенерации ЭГ.

ВЫВОДЫ

Были разработаны новые диффузионные и композиционные мембраны со смешанной матрицей на основе поли (2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (ПФО), модифицированного наночастицами оксида графена (ОГ), для первапорационной дегидратации этиленгликоля.

Транспортные свойства разработанных мембран на основе ПФО и композита ПФО/ОГ были изучены в первапорационной дегидратации ЭГ в широком концентрационном диапазоне (10-90 масс.% воды). Было показано, что все разработанные мембраны являлись высокоселективными по отношению к воде. Введение оксида графена (0,1-0,9 масс.%) в матрицу ПФО привело к улучшению удельной производительности диффузионных мембран с небольшим снижением селективности по отношению к воде по сравнению с немодифицированной ПФО мембраной. Изменения транспортных свойств были связаны с изменениями в структуре и физико-химических свойствах ПФО мембраны: формирование более шероховатой внутренней и поверхностной морфологии и гидрофилизация поверхности, что было изучено различными методами анализа (ИК-Фурье, СЭМ, АСМ, измерение краевых углов по воде и степени набухания). Диффузионная ПФО мембрана с содержанием ОГ 0,7% обладала оптимальными транспортными характеристиками: самая высокая удельная производительность 78-470 г/(м²ч) и 99,3-96,2 масс.% воды в пермеате при первапорационной дегидратации ЭГ (10-90 масс.% воды).

С целью увеличения производительности диффузионной мембраны для перспективного промышленного применения, была разработана композиционная мембрана путем нанесения тонкого селективного слоя на основе ПФО/ОГ (0,7%) композита на коммерческую МФФК подложку. ПФО/ОГ (0,7%)/МФФК мембрана продемонстрировала увеличенную удельную производительность (в 15 раз) с сохранением высокой селективности к воде (99,8-99,6 масс.% воды в пермеате) по сравнению с диффузионной ПФО мембраной при первапорационной дегидратации ЭГ (10-30 масс.% воды).

Таким образом, благодаря разработке новой высокоэффективной и высокоселективной мембраны на основе ПФО, модифицированного ОГ, была проведена оптимизация процесса первапорационного разделения смеси вода/ЭГ. Мембрана ПФО/ОГ (0,7%)/МФФК является перспективной для промышленного

применения при дегидратации ЭГ благодаря высокой производительности с сохранением высокой селективности по отношению к воде и механической и термической стабильности мембраны.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает искреннюю благодарность научной группе мембранных материалов и мембранных методов разделения, в особенности научному руководителю Дмитренко М.Е. Также автор выражает благодарность рецензенту данной работы, Грушевенко Е.А., за рекомендации, вопросы и замечания.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 21-73-00043). Экспериментальная часть проводилась при участии ресурсных центров: Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Криогенный отдел», «Геомодель», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Вычислительный центр СПбГУ», «Физические методы исследования поверхности», «Наноконструирование фотоактивных материалов Санкт-Петербургского Государственного Университета».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu Q. et al. Economy, Exergy, energy consumption and environmental human toxicity potential assessment of vacuum extractive distillation coupled pervaporation process for separating Acetone/Isopropanol/Water Multi-azeotropes system // *Sep. Purif. Technol.* 2022. Vol. 300, № 121834.
2. Zeng H. et al. Emerging nanomaterial incorporated membranes for gas separation and pervaporation towards energetic-efficient applications // *Advanced Membranes.* Elsevier B.V., 2022. Vol. 2, № 100015.
3. Chen M. et al. Toward improved hydrophilicity of polymers of intrinsic microporosity for pervaporation dehydration of ethylene glycol // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier B.V., 2017. Vol. 174. P. 166–173.
4. Dogan H., Durmaz Hilmioglu N. Chitosan coated zeolite filled regenerated cellulose membrane for dehydration of ethylene glycol/water mixtures by pervaporation // *Desalination.* 2010. Vol. 258, № 1–3. P. 120–127.
5. Huang R.Y.M. et al. Separation of ethylene glycol-water mixtures using sulfonated poly(ether ether ketone) pervaporation membranes: Membrane relaxation and separation performance analysis // *Ind. Eng. Chem. Res.* American Chemical Society, 2002. Vol. 41, № 12. P. 2957–2965.
6. Feng X., Huang R.Y.M. Pervaporation with chitosan membranes. I. Separation of water from ethylene glycol by a chitosan/polysulfone composite membrane // *J. Membr. Sci.* 1996. Vol. 116. P. 67–76.
7. Halakoo E., Feng X. Self-assembled membranes from polyethylenimine and graphene oxide for pervaporation dehydration of ethylene glycol // *J. Membr. Sci.* Elsevier B.V., 2020. Vol. 616, № 118583.
8. Shahverdi M. et al. Pervaporation study of ethylene glycol dehydration through synthesized (PVA-4A)/polypropylene mixed matrix composite membranes // *Polym. Eng. Sci.* 2013. Vol. 53, № 7. P. 1487–1493.
9. Wu J.K. et al. Construction of well-arranged graphene oxide/polyelectrolyte complex nanoparticles membranes for pervaporation ethylene glycol dehydration // *J. Membr.Sci.* Elsevier B.V., 2019. Vol. 577. P. 104–112.

10. Wu X.M. et al. Pervaporation Purification of Ethylene Glycol Using the Highly Permeable PIM-1 Membrane // *J. Chem. Eng. Data*. American Chemical Society, 2016. Vol. 61, № 1. P. 579–586.
11. Rostovtseva V. et al. Strongly selective polymer membranes modified with heteroarm stars for the ethylene glycol dehydration by pervaporation // *Membranes (Basel)*. MDPI AG, 2020. Vol. 10, № 5.
12. Villaluenga J.P.G. et al. Pervaporation of Alcohols and Methyl tert-Butyl Ether through a Dense Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) Membrane // *Ind. Eng. Chem. Res.* American Chemical Society, 2004. Vol. 43, № 10. P. 2548–2555.
13. Polotskaya G.A., Penkova A. V., Toikka A.M. Fullerene-containing polyphenylene oxide membranes for pervaporation // *Desalination*. 2006. Vol. 200, № 1–3. P. 400–402.
14. Penkova A., Polotskaya G., Toikka A. Pervaporation composite membranes for ethyl acetate production // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. Elsevier, 2015. Vol. 87. P. 81–87.
15. Moulik S. et al. Pervaporation performance of PPO membranes in dehydration of highly hazardous mmh and udmh liquid propellants // *J. Hazard. Mater.* Elsevier, 2015. Vol. 288. P. 69–79.
16. Polotskaya G. et al. Transport properties of fullerene-polyphenylene oxide homogeneous membranes // *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. Taylor and Francis Inc., 2005. Vol. 12, № 1–2. P. 365–369.
17. Tyan N.S. et al. Influence of the Molecular Polyimide Brush on the Gas Separation Properties of Polyphenylene Oxide // *Russian Journal of Applied Chemistry*. Pleiades Publishing, 2019. Vol. 92, № 3. P. 360–366.
18. Pulyalina A. et al. Hybrid macromolecular stars incorporated poly(phenylene oxide) membranes: Organization, physical, and gas separation properties // *Polymer (Guildf)*. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 172. P. 355–364.
19. Polotskaya G.A. et al. Mixed matrix membranes with hybrid star-shaped macromolecules for mono- and dihydric alcohols pervaporation // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier, 2015. Vol. 143. P. 192–200.

20. Zheng Z. et al. Incorporation of biomass-based carbon nanoparticles into polysulfone ultrafiltration membranes for enhanced separation and anti-fouling performance // *Nanomaterials*. MDPI, 2021. Vol. 11, № 9.
21. Sappani Muthu M. et al. Preparation and characterization studies of nano graphene oxide // *Mater.Today Proc.* 2022. Vol. 66, № 1.
22. Fane A.G., Wang R., Jia Y. *Membrane Technology: Past, Present and Future* // *Membrane and Desalination Technologies*. Humana Press, 2011. Vol. 13. P. 1–45.
23. Mulder M. *Basic Principles of Membrane Technology*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1996. 1–575 p.
24. Stadtländer C.T.K.H. Biomembrane simulations: Computational studies of biological membranes // *Inform Med Unlocked*. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 26, № 100744.
25. Xu Z. et al. Porous composite membrane based on organic substrate for molecular sieving: Current status, opportunities and challenges // *Advanced Membranes*. Elsevier B.V., 2022. Vol. 2. P. 100027.
26. Al-Mufachi N.A., Rees N. V., Steinberger-Wilkens R. Hydrogen selective membranes: A review of palladium-based dense metal membranes // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd, 2015. Vol. 47. P. 540–551.
27. Kawasaki M. et al. Open-air plasma deposition of polymer-supported silica-based membranes for gas separation // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier B.V., 2022. Vol. 291, № 120908.
28. Saleh T.A., Gupta V.K. *An Overview of Membrane Science and Technology* // *Nanomaterial and Polymer Membranes*. Elsevier, 2016. P. 1–23.
29. Тверской В.А. Мембранные процессы разделения. Полимерные мембраны; Учебное пособие. Москва: МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 2008. 1–59 с.
30. Lipnizki F. Membrane process opportunities and challenges in the bioethanol industry // *Desalination*. 2010. Vol. 250, № 3. P. 1067–1069.
31. Qin F. et al. A PDMS membrane with high pervaporation performance for the separation of furfural and its potential in industrial application // *Green Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 16, № 3. P. 1262–1273.
32. Kanse N.G., Dawande S.D. A review of pervaporation membrane system for the separation of ethanol/water (azeotropic mixture) // *Int. J. Eng. Sci. & Res.Technol.* 2015. Vol. 4, № 12. P. 472–479.

33. Tabilo E.J., Moraga N.O. Unsteady conjugate model of fluid mechanics and mass transfer for butanol pervaporation process by non-porous membrane // *International Communications in Heat and Mass Transfer*. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 127, № 105539.
34. Поляков А.М. Некоторые аспекты первапорационного разделения жидких смесей. Часть 1 // Серия. Критические технологии. Мембраны. 2004. Vol. 4, № 24. 29–44 с.
35. Borisov I.L., Volkov V. V. Thermopervaporation concept for biobutanol recovery: The effect of process parameters // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier, 2015. Vol. 146. P. 33–41.
36. Aptel P. et al. Application of the pervaporation process to separate azeotropic mixtures // *J. Membr. Sci.* 1976. Vol. 1. P. 271–287.
37. Lipnizki F. et al. Organophilic pervaporation: prospects and performance // *Chem. Eng. J.* 1999. Vol. 73. P. 113–129.
38. Binning R.C. et al. Separation of Liquid Mixtures by Permeation // *Ind. Eng. Chem.* 1961. Vol. 53, № 1. P. 45–50.
39. Ong Y.K. et al. Recent membrane development for pervaporation processes // *Progress in Polymer Science*. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 57. P. 1–31.
40. Baker R.W. *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons, 2012. 1–583 p.
41. Baker R.W., Wijmans J.G., Huang Y. Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data // *J. Membr. Sci.* 2010. Vol. 348. P. 346–352.
42. Guo R. et al. Pervaporation separation of ethylene glycol/water mixtures through surface crosslinked PVA membranes: Coupling effect and separation performance analysis // *J. Membr. Sci.* 2007. Vol. 289. P. 191–198.
43. Qian H. et al. The comparative life-cycle environmental effects of chemical feedstock change driven by energy system transition: A case study from China's ethylene glycol industry // *J. Clean. Prod.* Elsevier Ltd, 2022. Vol. 355, № 131764.
44. Yeo S.J. et al. Robust and water-selective natural-cellulose-nanofiber-reinforced polyvinyl alcohol composite membranes for pervaporation of isopropanol/water mixtures // *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. 2022. Vol. 179, № 109046.

45. Raza W. et al. HCl modification and pervaporation performance of BTESE membrane for the dehydration of acetic acid/water mixture // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier B.V., 2020. Vol. 235, № 116102.
46. Malekpour A., Mostajeran B., Koohmareh G.A. Pervaporation dehydration of binary and ternary mixtures of acetone, isopropanol and water using polyvinyl alcohol/zeolite membranes // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.* Elsevier B.V., 2017. Vol. 118. P. 47–53.
47. Mali M. et al. Fabrication of ternary polyvinyl alcohol/tetraethyl orthosilicate/silicotungstic acid hybrid membranes for pervaporation dehydration of alcohol // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2022. Vol. 652, № 129741.
48. Sunitha K., Satyanarayana S. V., Sridhar S. Phosphorylated chitosan membranes for the separation of ethanol-water mixtures by pervaporation // *Carbohydr. Polym.* 2012. Vol. 87. P. 1569–1574.
49. Magalad V.T. et al. Preyssler type heteropolyacid-incorporated highly water-selective sodium alginate-based inorganic-organic hybrid membranes for pervaporation dehydration of ethanol // *Chem. Eng. J.* 2010. Vol. 159, № 1–3. P. 75–83.
50. Zhang Y., Rhim J.W., Feng X. Improving the stability of layer-by-layer self-assembled membranes for dehydration of alcohol and diol // *J. Membr. Sci.* 2013. Vol. 444. P. 22–31.
51. Hu S.Y. et al. Composite membranes comprising of polyvinylamine-poly(vinyl alcohol) incorporated with carbon nanotubes for dehydration of ethylene glycol by pervaporation // *J. Membr. Sci.* 2012. Vol. 417–418. P. 34–44.
52. Wang Y. et al. Processing and engineering of pervaporation dehydration of ethylene glycol via dual-layer polybenzimidazole (PBI)/polyetherimide (PEI) membranes // *J. Membr. Sci.* 2011. Vol. 378. P. 339–350.
53. Favre E., Bounaceur R., Roizard D. Biogas, membranes and carbon dioxide capture // *J. Membr. Sci.* Elsevier B.V., 2009. Vol. 328. P. 11–14.
54. Aguilar-Vega M., Paul D.R. Gas Transport Properties of Polyphenylene Ethers // *J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics.* 1993. Vol. 31. P. 1577–1589.
55. Kruczek B., Matsuura T. Development and characterization of homogeneous membranes de from high molecular weight sulfonated polyphenylene oxide // *J. Membr. Sci.* 1998. Vol. 146. P. 263–275.

56. Polotskaya G. et al. Novel view at hybrid membranes containing star macromolecules using neutron scattering and pervaporation dehydration of acetic acid // *Mater. Des.* Elsevier Ltd, 2020. Vol. 186, № 108352.
57. Ohkame T. et al. Thin-film composite hollow-fiber nanofiltration membranes prepared from benzonitrile containing disulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymers coated onto polyphenylene oxide support membranes // *J. Membr. Sci.* Elsevier B.V., 2021. Vol. 631, № 119336.
58. Polotskaya G.A. et al. Structure and transport properties of pervaporation membranes based on polyphenylene oxide and heteroarm star polymers // *Petroleum Chemistry.* Maik Nauka-Interperiodica Publishing, 2016. Vol. 56, № 10. P. 920–930.
59. Polotskaya G.A. et al. Transport of small molecules through polyphenylene oxide membranes modified by fullerene // *Sep. Sci. Technol.* 2007. Vol. 42, № 2. P. 333–347.
60. Dreyer D.R. et al. The chemistry of graphene oxide // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39. P. 228–240.
61. Ashtiani S. et al. $\text{Co}_0.5\text{Ni}_0.5\text{FeCrO}_4$ spinel nanoparticles decorated with UiO-66-based metal-organic frameworks grafted onto GO and O-SWCNT for gas adsorption and water purification // *Chemosphere.* Elsevier Ltd, 2020. Vol. 255, № 126966.
62. Guan K. et al. Graphene-based membranes for pervaporation processes // *Chinese Journal of Chemical Engineering.* Chemical Industry Press, 2020. Vol. 28, № 7. P. 1755–1766.
63. Sadeghi M.H. et al. Dehydration of isopropanol by poly(vinyl alcohol) hybrid membrane containing oxygen-plasma treated graphene oxide in pervaporation process // *Chemical Engineering Research and Design.* Institution of Chemical Engineers, 2022. Vol. 183. P. 318–330.
64. Castro-Muñoz R. et al. Towards the dehydration of ethanol using pervaporation cross-linked poly(vinyl alcohol)/graphene oxide membranes // *J Membr Sci.* Elsevier B.V., 2019. Vol. 582. P. 423–434.
65. Cao K. et al. Enhanced water permeation through sodium alginate membranes by incorporating graphene oxides // *J. Membr. Sci.* Elsevier, 2014. Vol. 469. P. 272–283.
66. Penkova A. V et al. Fullerene derivatives as nano-additives in polymer composites // *Russ. Chem. Rev.* Turpion-Moscow Limited, 2017. Vol. 86, № 6. P. 530–566.

67. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80. P. 1339–1339.
68. Dmitrenko M. et al. Mixed matrix membranes based on sodium alginate modified by fullerene derivatives with L-amino acids for pervaporation isopropanol dehydration // *J. Mater. Sci.* Springer, 2021. Vol. 56, № 12. P. 7765–7787.
69. Kuzminova A. et al. Novel Mixed Matrix Membranes Based on Polymer of Intrinsic Microporosity PIM-1 Modified with Metal-Organic Frameworks for Removal of Heavy Metal Ions and Food Dyes by Nanofiltration // *Membranes (Basel)*. MDPI, 2022. Vol. 12, № 14.
70. Mural P.K.S., Madras G., Bose S. Polymeric membranes derived from immiscible blends with hierarchical porous structures, tailored bio-interfaces and enhanced flux: Potential and key challenges // *Nano-Structures and Nano-Objects*. Elsevier B.V., 2018. Vol. 14. P. 149–165.
71. Dmitrenko M. et al. Novel Mixed Matrix Membranes Based on Polyphenylene Oxide Modified with Graphene Oxide for Enhanced Pervaporation Dehydration of Ethylene Glycol // *Polymers (Basel)*. MDPI, 2022. Vol. 14, № 691.
72. Rostovtseva V. et al. Enhancing pervaporation membrane selectivity by incorporating star macromolecules modified with ionic liquid for intensification of lactic acid dehydration // *Polymers (Basel)*. MDPI AG, 2021. Vol. 13, № 1811.
73. Abdelhalim A.O.E. et al. Synthesis, characterisation and biocompatibility of graphene–L-methionine nanomaterial // *J. Mol. Liq.* Elsevier B.V., 2020. Vol. 314, № 113605.
74. Abdelhalim A.O.E. et al. Reduction and functionalization of graphene oxide with L-cysteine: Synthesis, characterization and biocompatibility // *Nanomedicine*. Elsevier Inc., 2020. Vol. 29, № 102284.
75. Faykov I.I. et al. A Deep Eutectic Solvent as a Modifier of Polyphenylene Oxide Membranes for Acetic Acid Dehydration // *Membranes and Membrane Technologies*. Pleiades journals, 2021. Vol. 3, № 2. P. 124–130.
76. Shukla A.K. et al. Thin-Film Nanocomposite Membrane Incorporated with Porous Zn-Based Metal-Organic Frameworks: Toward Enhancement of Desalination Performance and Chlorine Resistance // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. American Chemical Society, 2021. Vol. 13. P. 28818–28831.

77. Shukla A.K. et al. Selective ion removal and antibacterial activity of silver-doped multi-walled carbon nanotube / polyphenylsulfone nanocomposite membranes // *Mater. Chem. Phys.* Elsevier Ltd, 2019. Vol. 233. P. 102–112.
78. Polotskaya G.A. et al. Polymer membranes modified by fullerene C60 for pervaporation of organic mixtures // *Desalination Water Treat.* Taylor and Francis Inc., 2010. Vol. 14, № 1–3. P. 83–88.
79. Khayet M. et al. Filled poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) dense membranes by silica and silane modified silica nanoparticles: Characterization and application in pervaporation // *Polymer (Guildf).* Elsevier BV, 2005. Vol. 46. P. 9881–9891.
80. Huang A., Feng B. Synthesis of novel graphene oxide-polyimide hollow fiber membranes for seawater desalination // *J. Membr. Sci.* Elsevier B.V., 2018. Vol. 548. P. 59–65.
81. Mokhtarzadeh S., Agbolaghi S., Mansourpanah Y. Novel Branched Polyamide/Poly(acrylonitrile)/Graphene Oxide Membranes for Separation of Chlorinated Volatile Organic Compounds from Water via Pervaporation // *Macromol. Res.* Polymer Society of Korea, 2020. Vol. 28, № 9. P. 797–804.
82. Farivar F. et al. Thermogravimetric Analysis (TGA) of Graphene Materials: Effect of Particle Size of Graphene, Graphene Oxide and Graphite on Thermal Parameters // *C (Basel).* MDPI AG, 2021. Vol. 7, № 41.
83. Jehle W., Staneff T., Steinwandel J. Separation of glycol and water from coolant liquids by evaporation, reverse osmosis and pervaporation // *J. Membr. Sci.* 1995. Vol. 102. P. 9–19.
84. Ong Y.T., Tan S.H. Synthesis of the novel symmetric buckypaper supported ionic liquid membrane for the dehydration of ethylene glycol by pervaporation // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier, 2015. Vol. 143. P. 135–145.
85. Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E. *The properties of gases & liquids: 4th Edition* // McGraw-Hill Book Company, New York, NY. 1987. 1–753 p.