



(51) МПК
B01D 69/06 (2006.01)
B01D 71/06 (2006.01)
B01D 71/28 (2006.01)
B01D 71/56 (2006.01)
B01D 71/80 (2006.01)
C08F 297/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01D 69/06 (2023.02); *B01D 71/06* (2023.02); *B01D 71/28* (2023.02); *B01D 71/56* (2023.02); *B01D 71/80* (2023.02); *C08F 297/00* (2023.02)

(21)(22) Заявка: 2022106997, 15.03.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.03.2022

Дата регистрации:
28.06.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.03.2022

(45) Опубликовано: 28.06.2023 Бюл. № 19

Адрес для переписки:

199034, Санкт-Петербург, Университетская
наб., 7/9, Университет, Главное Управление
защиты и использования интеллектуальной
собственности, Матвееву А.А., Матвеевой Т.И.

(72) Автор(ы):

Пулялина Александра Юрьевна (RU),
Ростовцева Валерия Алексеевна (RU),
Файков Илья Ильич (RU),
Полоцкая Галина Андреевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский
государственный университет" (СПбГУ)
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2547751 C1, 10.04.2015. RU
2623776 C1, 29.06.2017. RU 138018 U1, 27.02.2014.
RU 2211725 C2, 10.09.2003. RU 2543203 C2,
27.02.2015.

(54) Мембрана для разделения метанолсодержащих смесей

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химии высокомолекулярных соединений, конкретно к мембранам из композиционных полимерных функциональных материалов, предназначенных для селективного выделения метанола методом вакуумной первапорации из органических смесей с гептаном, бензолом и толуолом. Мембрана характеризуется тем, что в качестве материала мембраны используют композиции, состоящие из поли-м-фенилен-изо-фталамида и комплексного модификатора, который представляет собой смесь в массовом соотношении 1:1 звездообразного полимера с центром ветвления фуллерен C₆₀ с двенадцатью

лучами из неполярного полимера полистирола и полярного диблок-сополимера поли-2-винилпиридин-блок-поли-трет-бутилметакрилата и ионной жидкости [BMIM][Tf2N] в количестве 2 и 5 мас.%, где указанная гибридная полимерная мембрана выполнена в виде непористой гомогенной пленки с толщиной 40-50 мкм. Техническим результатом изобретения является создание мембраны с усовершенствованными разделительными характеристиками для выделения метанола из смесей с ароматическими и алифатическими углеводородами методом вакуумной первапорации. 1 табл., 4 пр.



(51) Int. Cl.

B01D 69/06 (2006.01)*B01D 71/06* (2006.01)*B01D 71/28* (2006.01)*B01D 71/56* (2006.01)*B01D 71/80* (2006.01)*C08F 297/00* (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

B01D 69/06 (2023.02); *B01D 71/06* (2023.02); *B01D 71/28* (2023.02); *B01D 71/56* (2023.02); *B01D 71/80* (2023.02); *C08F 297/00* (2023.02)

(21)(22) Application: 2022106997, 15.03.2022

(24) Effective date for property rights:
15.03.2022Registration date:
28.06.2023

Priority:

(22) Date of filing: 15.03.2022

(45) Date of publication: 28.06.2023 Bull. № 19

Mail address:

199034, Sankt-Peterburg, Universitetskaya nab., 7/
9, Universitet, Glavnoe Upravlenie zashchity i
ispolzovaniya intellektualnoj sobstvennosti,
Matveevu A.A., Matveevoj T.I.

(72) Inventor(s):

Pulyalina Aleksandra Yurevna (RU),
Rostovtseva Valeriya Alekseevna (RU),
Fajkov Ilya Ilich (RU),
Polotskaya Galina Andreevna (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij
gosudarstvennyj universitet" (SPbGU) (RU)

(54) MEMBRANE FOR SEPARATING METHANOL CONTAINING MIXTURES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry of macromolecular compounds.

SUBSTANCE: invention is related to membranes made of composite polymeric functional materials intended for selective extraction of methanol by vacuum pervaporation from organic mixtures with heptane, benzene and toluene. The membrane is characterized by the fact that compositions consisting of poly-m-phenylene-iso-phthalamide and a complex modifier are used as the membrane material, which is a mixture in a 1:1 mass ratio of a star-shaped polymer with a fullerene C₆₀ branching centre with twelve rays from

a non-polar polystyrene polymer and a polar diblock copolymer of poly-2-vinylpyridine-block-poly-tert-butyl methacrylate and ionic liquid [BMIM][Tf2N] in an amount of 2 and 5 wt.%, where the specified hybrid polymer membrane is made in the form of a non-porous homogeneous film with 40-50 microns thick.

EFFECT: creation of a membrane with improved separating characteristics for separating methanol from mixtures with aromatic and aliphatic hydrocarbons by vacuum pervaporation.

1 cl, 1 tbl, 4 ex

Изобретение относится к области химии высокомолекулярных соединений, точнее к созданию новой мембраны, предназначенной для выделения метанола из смесей методом вакуумной первапорации. Полученные мембраны могут быть использованы в химической, нефтехимической, фармацевтической и косметической промышленности для внедрения более экологичных и экономичных стадий производства. Конкретно, изобретение позволяет выделять метанол из жидких смесей, образующих азеотропы (например, толуол, гептан, бензол) без применения высокоэнергоемких и ресурсозатратных процессов. Одним из наиболее актуальных направлений мембранной технологии, позволяющим расширить область практического применения мембранных материалов, является возможность создания мембран для широкого диапазона задач без потерь в селективности процессов очистки и концентрирования целевых компонентов. В таком случае универсальная мембрана для разделения метанолсодержащих смесей будет полезна для разделения смесей метанол/гептан, метанол/толуол, метанол/бензол, образующихся на разных этапах фармацевтического и химического производства.

Анализ источников патентной информации и научной литературы выявил следующие аналоги представленного изобретения [1-3]. Аналогом, близким по составу, является мембрана [1] на основе поли(м-фениленизофталамид)а (ПА), содержащий 1÷3 мас.% наноалмазов (НА). Известная мембрана, выполненная в виде непористой пленки толщиной 15-40 мкм, получена твердофазным синтезом ПА и НА и протестирована для разделения смеси метанол/метилацетат. За счет особенностей способа приготовления происходит удорожание известной мембраны ввиду использования дополнительного оборудования. Еще одним недостатком мембраны является низкая селективность разделения, которая достигает 12 для мембраны ПА/НА(3%) для азеотропной смеси метанол/метилацетат. Кроме того, отсутствуют сведения о выделении метанола из смесей с другими органическими веществами, например гептаном.

Известна мембрана [2] на основе ПА с добавлением полиимидной щетки (ПИ-прив-ПММА), которая представляет собой регулярно привитой полиимид с боковыми цепями полиметилметакрилата количестве 5-20 мас.%. Однако известная мембрана требует дорогостоящих реагентов и трудоемкого синтеза добавки - полиимидной щетки - который состоит из нескольких стадий с использованием токсичных реагентов, что относит процесс формования аналога к неэкологичным технологиям. Кроме того, отсутствуют сведения об эффективности применения аналога при первапорационном разделении других метанолсодержащих смесей, включая метанол/толуол.

Анализ патентной и научной литературы выявил одну наиболее близкую по достигаемому техническому результату и принятую в качестве прототипа первапорационную мембрану [3] для выделения метанола из смеси с этиленгликолем, состоящую из матрицы поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида), модифицированного добавками гибридного звездообразного полимера с фуллерен(C₆₀)-центром ветвления и с лучами из неполярного полимера полистирола и полярного диблок-сополимера (поли-2-винилпиридин-блок-поли-трет-бутилметакрилат) в количестве 1-5 мас.%. Прототип выполнен в виде плотной пленки толщиной 25÷30 мкм с селективностью по отношению к метанолу в композиции, содержащей 5 мас.% гибридного звездообразного полимера, равной 930, при разделении смеси метанол-этиленгликоль.

Существенным недостатком прототипа является сравнительно низкая производительность, не превышающая 0,15 кг/м²ч, а также представленная возможность разделения только одной метанол-содержащей смеси. Кроме того, используемая полимерная матрица обладает довольно низкими эксплуатационными характеристиками

(термомеханическая стабильность, химическая стойкость) и высокой стоимостью. По результатам анализа известных аналогов для выделения метанола из органических смесей можно сделать вывод, что задача по поиску мембран, сочетающих высокую селективность и проницаемость и эффективных для решения широкого круга задач, не выполнена и остается актуальной на сегодняшний день. Таким образом, можно заключить, что универсальных мембран для разделения метанолсодержащих смесей методом вакуумной первапорации, обладающих высокими транспортными и эксплуатационными характеристиками, в настоящее время не представлено.

Техническим результатом предлагаемого изобретения является создание мембраны с усовершенствованными разделительными характеристиками для выделения метанола из смесей с ароматическими и алифатическими углеводородами методом вакуумной первапорации. Разработанная мембрана позволяет разделять азеотропные смеси, содержащие разные количества метанола, без дополнительных реагентов и стадий процесса, что значительно снизит экономические затраты производства. Очистка растворителей от примесей метанола и регенерация веществ после использования исключает стадию утилизации продуктов, что существенно снижает нагрузку на экологию.

Решение технической задачи достигается созданием мембраны для разделения метанолсодержащих смесей методом первапорации. В качестве материала мембраны использован композиционный материал, состоящий из матрицы поли(м-фенилен-изофталамид)а с включением различных количеств (2 и 5 мас.%), комплексного модификатора из гибридных звездообразных макромолекул (ГЗМ) и ионной жидкости [BMIM][Tf₂N] (ИЖ) в соотношении ГЗМ:ИЖ=1:1. ГЗМ состоит из центра ветвления фуллерен C₆₀ и двенадцати полимерных лучей (шесть лучей полистирола и шесть лучей сополимера (поли-2-винилпиридин-блок-поли-трет-бутилметакрилата)). ГЗМ получают известным синтезом [4].

Мембрана характеризуется тем, что представляет собой бездефектную гомогенную пленку толщиной 40-50 мкм, состоящую из композиции ПА (95 или 98 мас.%) и комплексного модификатора ГЗМ:ИЖ (2 или 5 мас.%). Эффективность разделения метанолсодержащих смесей была подтверждена в процессе вакуумной первапорации при использовании ячейки с эффективной площадью мембраны 14,8 см² при остаточном давлении под мембраной 0,2 мбар и температуре 25°C. Для оценки каждого типа мембран использовали следующие составы смесей: 1) 72 мас.% метанол и 28 мас.% толуол - состав, близкий к азеотропной точке; 2) 40 мас.% метанол и 60 мас.% бензол - состав, близкий к азеотропной точке; 3) 2 мас.% метанол и 98 мас.% гептан; 4) 5 мас.% метанол и 95 мас.% гептан; 5) 46 мас.% метанол и 54 мас.% гептан - состав, близкий к гетероазеотропной точке. Состав исходной смеси и пермеата определяли методом газовой хроматографии с использованием хроматографа "Кристалл 5000.2" (Хроматек, Россия), оснащенного детектором по теплопроводности и колонкой Porapak Q 80/100 mesh.

Эффективность мембраны оценивали по таким эксплуатационным характеристикам, как фактор разделения смеси и производительность мембраны. Фактор разделения двухкомпонентной смеси рассчитывали по формуле:

$$\alpha = (X_{\text{метанол}} / (1 - X_{\text{метанол}})) / (Y_{\text{метанол}} / (1 - Y_{\text{метанол}})),$$

где X и Y - массовые доли метанола в пермеате и в исходной смеси, соответственно. Производительность мембраны определялась количеством пермеата, прошедшего через единицу площади мембраны за единицу времени, и нормировалась на толщину

20 мкм для сравнения с прототипом.

Полученные характеристики мембран из ПА, модифицированного ГЗМ:ИЖ, измеренные в разных условиях, приведены в примерах конкретного выполнения.

5 Гибридный звездообразный модификатор (ГЗМ) получали многостадийным синтезом [4].

Пример 1

Комплексный модификатор был получен смешением 1 г ГЗМ, 1 г ИЖ и 46 г диметилацетамида с последующей обработкой в ультразвуковой ванне.

10 Композиция ПА/ГЗМ:ИЖ(2%) получена при смешении 8 г 8% раствора ПА в диметилацетамиде и 0,32 г 4% раствора ГЗМ:ИЖ в диметилацетамиде с использованием механической мешалки.

15 Мембрана получена поливом 8% раствора ПА/ГЗМ:ИЖ(2%) в диметилацетамиде, на поверхность стеклянной подложки, расположенной на уравновешенном столике в термостате. Растворитель удаляли путем испарения при 60°C, затем мембрану отделяли от подложки и сушили в вакуумном шкафу при 60°C до постоянного веса. Толщина мембраны составляла ~ 45 мкм.

20 Характеризацию транспортных свойств мембраны, состоящей из ПА/ГЗМ:ИЖ(2%), осуществляли в процессе первапорационного разделения смеси 40 мас.% метанола и 60 мас.% бензола. Производительность мембраны при температуре 20°C составляла 0,12 кг/м²·ч, преимущественное выделение метанола протекало с фактором разделения 50.

Пример 2

25 Композиция ПА/ГЗМ:ИЖ(5%) получена при смешении 8 г 8% раствора ПА в диметилацетамиде и 0,32 г 4% раствора ГЗМ:ИЖ в диметилацетамиде с использованием механической мешалки.

30 Гибридная мембрана ПА/ГЗМ:ИЖ(5%) получена аналогично описанию примера 1. Характеризацию транспортных свойств мембраны, состоящей из ПА/ГЗМ:ИЖ(5%), осуществляли в процессе первапорационного разделения смеси 40 мас.% метанола и 60 мас.% бензола. Производительность мембраны при температуре 20°C составляла 0,14 кг/м²·ч, преимущественное выделение метанола протекало с фактором разделения 26.

Пример 3

35 Композиция ПА/ГЗМ:ИЖ(2%) и гибридная мембрана ПА/ГЗМ:ИЖ(2%) получены аналогично описанию примера 1. Характеризацию транспортных свойств мембраны, состоящей из ПА/ГЗМ:ИЖ(2%), осуществляли в процессе первапорационного разделения смеси 46 мас.% метанола и 54 мас.% гептана. Производительность мембраны при температуре 20°C составляла 0,28 кг/м²·ч, преимущественное выделение метанола протекало с фактором разделения 651.

40 Пример 4

Композиция ПА/ГЗМ:ИЖ(5%) и гибридная мембрана ПА/ГЗМ:ИЖ(5%) получены аналогично описанию примеров 1 и 2, соответственно. Характеризацию транспортных свойств мембраны, состоящей из ПА/ГЗМ:ИЖ(5%), осуществляли в процессе первапорационного разделения смеси 72 мас.% метанола и 28 мас.% толуола. 45 Производительность мембраны при температуре 20°C составляла 0,3 кг/м²·ч, преимущественное выделение метанола протекало с фактором разделения 82.

Примеры, демонстрирующие количественное влияние добавок ГЗМ:ИЖ на транспортные свойства мембран в зависимости от качественного и количественного

состава исходной смеси компонентов, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Транспортные свойства мембран при первапарации метанолсодержащих смесей, 25°C.

№	Мембрана	Смесь: метанол/толуол (72 %, азеотроп)		
		Метанол в пермеате, масс. %	Производительность, кг/м ² ч	Фактор разделения
1А	ПА/ГЗМ:ИЖ(2%)	97,26	0,15	91
1Б	ПА/ГЗМ:ИЖ(5%)	96,96	0,30	82
		Смесь: метанол/бензол (40 %, азеотроп)		
2А	ПА/ГЗМ:ИЖ(2%)	97,1	0,12	50
2Б	ПА/ГЗМ:ИЖ(5%)	94,51	0,14	26
		Смесь: метанол/гептан (2%)		
3А	ПА/ГЗМ:ИЖ(2%)	99,28	0,20	6757
3Б	ПА/ГЗМ:ИЖ(5%)	99,63	0,22	13194
		Смесь: метанол/гептан (5%)		
4А	ПА/ГЗМ:ИЖ(2%)	99,54	0,27	4111
4Б	ПА/ГЗМ:ИЖ(5%)	99,75	0,29	7581
		Смесь: метанол/гептан (46%, азеотроп)		
5А	ПА/ГЗМ:ИЖ(2%)	99,82	0,28	651
5Б	ПА/ГЗМ:ИЖ(5%)	99,73	0,31	434

Реализация заявляемого изобретения не исчерпывается приведенными примерами. Выход за рамки заявленных интервальных параметров приводит к ухудшению реализации заявляемого изобретения, что подтверждает правильность выбранных операций, режимов и параметров, которые являются оптимальными. Новая гибридная мембрана характеризуется высокой разделительной способностью при вакуумной первапарации метанолсодержащих смесей, длительным временем эксплуатации, а также устойчивостью по отношению к разделяемым смесям в широком диапазоне концентраций. Уникальность мембраны заключается в возможности эффективного выделения метанола из смесей органических веществ, регенерации указанных реагентов после проведения различных синтезов и процессов в промышленности, что делает их более экологичными и экономичными, избавив от необходимой стадии утилизации отработанных растворов.

Использование разработанного прототипа приводит к усовершенствованию процесса первапарационного выделения метанола, в частности, значительному повышению индекса первапарационного разделения гетероазеотропной смеси метанол/гептан, содержащей 46 мас. % метанола, который достигает 182 кг/м²ч, при использовании мембраны ПА/ГЗМ:ИЖ(2%).

Список источников:

1. RU Патент 2547751, 2014.

2. RU Патент 2623776, 2016.

3. RU Патент 2543203, 2013.

4. Лебедев В.Т., Török Gy., Виноградова Л.В. Структура и надмолекулярные образования звездообразных фуллеренсодержащих гетеролучевых полимеров в дейтеротолуоле. // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2011. Т. 53. №1. С. 15-26.

(57) Формула изобретения

Гибридная полимерная мембрана для разделения метанолсодержащих смесей методом вакуумной первапорации, характеризующаяся тем, что в качестве материала мембраны используют композиции, состоящие из поли-м-фенилен-изо-фталамида и комплексного модификатора, который представляет собой смесь в массовом соотношении 1:1 звездообразного полимера с центром ветвления фуллерен C₆₀ с двенадцатью лучами из неполярного полимера полистирола и полярного диблок-сополимера поли-2-винилпиридин-блок-поли-трет-бутилметакрилата и ионной жидкости [BMIM][Tf2N] в количестве 2 и 5 мас.%, где указанная гибридная полимерная мембрана выполнена в виде непористой гомогенной пленки с толщиной 40-50 мкм и обладает селективностью по отношению к метанолу при выделении метанола из смесей с гептаном, бензолом и толуолом.

15

20

25

30

35

40

45