

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 276 168

(11) Číslo dokumentu :

(21) Číslo přihlášky : 5761-89.S

(22) Přihlášeno : 11 10 89

(30) Prioritní data :

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :

B 01 D 71/64
// B 01 D 53/22

(40) Zveřejněno : 15 01 92

(47) Uděleno : 21 02 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 15 04 92

(73) Majitel patentu : ÚSTAV MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE ČSAV, PRAHA

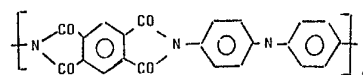
(72) Původce vynálezu : BLEHA MIROSLAV ing. CSc.,
SCHAUER JAN ing. CSc., PRAHA (CS)
POLOCKAJA GALINA ANDREJEVNA CSc.,
KUZNĚCOV JURIJ PETROVIČ CSc.,
KRUČININA ELENA VLADIMÍROVNA, LENINGRAD (SU)

(54) Název vynálezu : Kompozitní polymerní membrány pro dělení směsí plynů
a způsob jejich přípravy

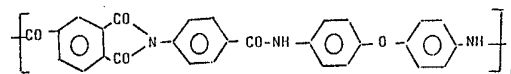
(57) Anotace :

Kompozitní polymerní membrány pro dělení plynových směsí, sestávající z mikroporézní podložky na bázi aromatických polyimidů vzorce II, případně polyamidoimidů vzorce IV a polymerní selektivní vrstvy tvořené deriváty poly-2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu obecného vzorce I. Způsob přípravy těchto membrán spočívá v tom, že na předem připravené a vysušené mikroporézní polymerní podložce, tvořené aromatickým polyimidem vzorce II, popřípadě polyamidoimidem vzorce IV se vytvoří tenká polymerní selektivní vrstva na bázi derivátů poly-2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu vzorce I.

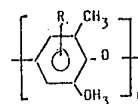
Obecný vzorec II



Obecný vzorec IV



Obecný vzorec I



Vynález se týká kompozitních polymerních membrán, zejména pro dělení plynových směsí a způsobu jejich přípravy.

Základní požadavky na membrány, používané při dělení plynů na membránách jsou vysoká permeabilita a selektivní dělení (Kesting R.B. "Synthetic Polymeric Membranes", New York, "A Wiley-Interscience publication", 1985, p. 22). K dělení různých par plynů je třeba volit specifické membrány. Pro dosažení vysoké permeability plynů při zachování selektivity musí být minimální tloušťka membrán 2 μm , přičemž však fyzikálně-technické parametry se stanou neuspokojivými: objeví se mikrotřhliny, pory, membrána nevydrží zatížení.

Tyto nedostatky odstraňují kompozitní membrány, které jsou tvořeny tenkou neporézní vrstvou na dělení plynů vytvořenou na mikroporézní polymerní podložce. Podložka zajišťuje požadované mechanické a užité vlastnosti a zároveň prakticky neovlivňuje permeabilitu a selektivitu. Naopak selektivní dělicí vrstva může tvořit její velmi tenký až molekulární povlak.

Existují různé způsoby přípravy kompozitních membrán na dělení plynů, zejména je znám způsob přípravy selektivně permeabilních membrán (Jap. zveřejněná přihláška č. 58-180206, pat. tř. B 01 D 53/22, datum publikování 21. 10. 1983), který se uskutečňuje tak, že porézní polymerní podložka o průměru porů 0,001 až 5 μm se ponoří do lázně se srážedlem, které zlepší pory podložky a vytváří na povrchu tenkou vrstvu. Na podložce připravené tímto způsobem se vytváří film nanášením roztoku polymeru v organickém rozpouštědle a získaný výrobek se pak suší. Jako polymerů se používá polysiloxanů, vinylových polymerů a jejich kopolymerů, polykarbonátů, polyesterů, derivátů celulozy rozpuštěných v organických rozpouštědlech (halogenovaných uhlovodanech, alifatických a cyklických uhlovodících, esterech, ketonech, aldehydech, aminech). Jako porézní podložka se používá zformovaný film na bázi polypropylenu, polysulfonu, polyvinylchloridu, polytetrafluorethylenu, acetátu celulózy. Jako srážedla vyplňující póry se užívá vody, alkoholů, eterů nebo jejich směsí. Membrána připravená tímto způsobem byla hodnocena na základě permeability směsí kyslík, dusík, koeficient selektivity $\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2} = 1,7 - 2,3$.

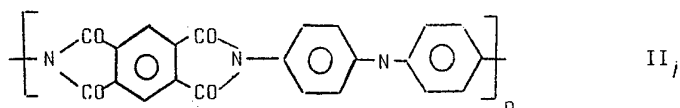
Základní nedostatek známého způsobu spočívá v nízké selektivitě připravených membrán, která byla určena pouze z rozdělení směsi plynů kyslík/dusík.

Zvýšenou selektivitu směsí plynů helium/dusík, ale zejména kyslík/dusík, mají kompozitní membrány obdobné konstrukce se selektivní vrstvou na bázi aromatických polyimidů, případně polymerů s imidickou strukturou v řetězci.

Tyto membrány mají vysokou selektivitu pro vybrané skupiny plynů. Jejich struktura a chemické složení neumožňují rozšířit selektivitu dělení na další plyny chemickou modifikací. Problematické je také jejich využití v alespoň částečně univerzálních modulech pro separace nebo čištění plynových směsí.

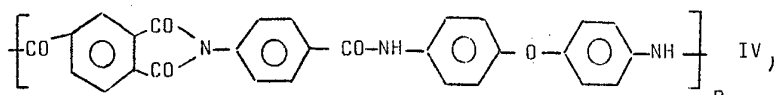
Nyní se zjistilo, že zvýšení univerzálnosti lze dosáhnout pomocí kompozitních membrán podle předmětného vynálezu.

Předmětem vynálezu jsou kompozitní polymerní membrány pro dělení směsí plynů, jejichž podstata spočívá v tom, že sestávají z mikroporézní polymerní podložky a tenké polymerní selektivní vrstvy, přičemž mikroporézní polymerní podložka je tvořena aromatickým polyimidem obecného vzorce II



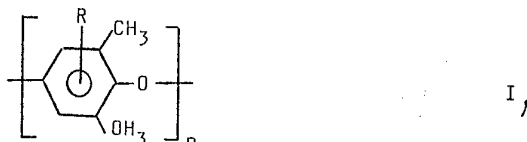
kde $n = 150$ až 240 ,

popřípadě polyamidoimidem obecného vzorce IV



kde $n = 140$ až 220 ,

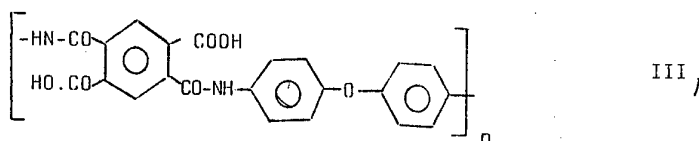
a tenká polymerní selektivní vrstva je tvořena poly-2,6-dimethyl-1,4-fenyloxidem, popřípadě jeho deriváty obecného vzorce I



kde $n = 500$ - 1000 , $R = \text{SO}_3\text{H}_1\text{Br}$.

Způsob přípravy kompozitních polymerních membrán spočívá v tom, že na suché mikroporézní polymerní podložce, tvořené aromatickým polyimidem obecného vzorce II, popřípadě polyamidoimidem obecného vzorce IV, se vytvoří tenká selektivní vrstva z 1 až 6 % hmot. roztoku poly-2,6-dimethyl-1,4-fenylenuoxidu, případně jeho derivátů obecného vzorce I.

Kompozitní polymerní membrány lze připravit také tak, že se mikroporézní polymerní podložka vytvoří na bázi polyimidu obecného vzorce II z 10 až 15 % hmot. roztoku kyseliny obecného vzorce III

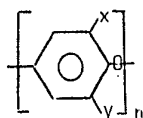


kde $n = 150$ až 240

v polárním rozpouštědle s následující chemickou imidizací a poté, po odstranění rozpouštědla a vysušení, se na této podložce vytvoří selektivní polymerní vrstva na bázi poly-2,6-dimethyl-1,4-fenylenuoxidu, případně jeho derivátů obecného vzorce I.

Dále lze kompozitní polymerní membrány připravit tak, že se mikroporézní polymerní podložka vytvoří z 10 až 15 % hmot. roztoku polyamidoimidu v roztoku polárního aprotického rozpouštědla a poté, po odstranění rozpouštědla a vysušení, se vytvoří selektivní polymerní vrstva na bázi poly-2,6-dimethyl-1,4-fenylenuoxidu, případně jeho derivátů obecného vzorce I.

Z analýzy stavu vědy a techniky je známa možnost formování membrán pro dělení plynů z polyarylenoxidů obecného vzorce V



V ,

kde X, Y, jsou H, CH₃ až C₄H₉, Cl, Br, F, CH₃-O- až C₅H₁₁-O-, n = 100-800, ve formě folií nebo asymetrických membrán tloušťky 0,75-25 μm (US pat. No. 3,350.844). Selektivita takových membrán připravených podle vynálezu a jejich podstatně větší tloušťka má za následek i menší permeabilitu (propustnost). Příprava nových typů kompozitních membrán umožňuje dosáhnout membrán s vysokou propustností za současného dosažení dobrých mechanických vlastností a díky použitým materiálům také chemické i tepelné odolnosti. Také koeficienty selektivity jsou u kompozitních membrán vyšší než u srovnatelných membrán z jednoho druhu polymeru.

V dalším je vynález objasněn na příkladech provedení, aniž se na ně omezuje

Příklad 1

Z 15 % roztoku polymerní kyseliny typu III v dimethylformamidu byla zhotovena vrstva tloušťky 400 μm na skleněné desce o rozměru 12 x 12 cm. Při laboratorní teplotě byla ponořena na 2 hodiny do lázně etanolu a potom na 3 hodiny do směsi pyridin-anhydrid kyseliny octové (1 : 1 obj.). Po této imidizační úpravě byla připravená membrána promyta benzenem a ethanolom, vysušena při laboratorní teplotě a nakonec 30 min při teplotě menší než 300 °C. Tloušťka mikroporézní podložky je 140 μm. Na tuto podložku byl nalit 2% roztok poly-2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu v chloroformu a po odstranění jeho přebytku a vysušení při 40 °C ve vakuu byla získána membrána s tloušťkou aktivní vrstvy 0,8 μm. Membrána byla charakterizována hodnotami permeability a selektivity

$$\begin{aligned} P_{\text{He}} &= 4,95 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg} \\ P_{\text{N}_2} &= 0,061 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg} \\ P_{\text{O}_2} &= 0,31 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg} \\ \alpha_{\text{He/N}_2} &= 81, \alpha_{\text{He/N}_2} = 16, \alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2} = 5,1 \end{aligned}$$

Příklad 2

12% roztok polymerní kyseliny typu III ve směsi dimethylformamidu s etylenglykolem (9 : 1 hmot.) byl nalit na skleněnou podložku rozměru 12 x 12 cm v tloušťce 400 μm a ponořen při laboratorní teplotě do srážecí lázně s etanolem na 2 h. Poté byla provedena následná chemická úprava ve směsi pyridin + anhydrid kyseliny octové (1 : 1 obj.) po dobu 3 h. Mikroporézní membrána byla vysušena na vzduchu a potom zahřívána 30 min. na 200 °C. Na tuto membránu byl nalit 3% roztok polyfenyleneoxidu v chloroformu a po odstranění přebytku postavením do svislé polohy byla membrána sušena ve vakuu při teplotě 40 °C. Membrána byla charakterizována permeabilitou a koeficienty selektivity.

$$\begin{aligned} P_{\text{He}} &= 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg} \\ P_{\text{N}_2} &= 0,062 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg} \\ P_{\text{CO}_2} &= 1,63 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg} \\ \alpha_{\text{He/N}_2} &= 74, \alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 26 \\ \text{Membrána byla testována na propustnost } \text{O}_2 \text{ a } \text{N}_2 \text{ ze vzduchu.} \\ P_{\text{O}_2} &= 0,286 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg} \\ P_{\text{N}_2} &= 0,058 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg} \\ \alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2} &= 4,9 \end{aligned}$$

Příklad 3

10% roztok polyamidoimidu v N-methylpyrrolidonu byl použit k přípravě mikroporézní fólie. Z vrstvy o tloušťce 350 um nanesením na skleněnou desku byla ze srážecí vodní lázně po sušení při 40 °C získána podložka pro nalití 4% roztoku polyfenylenoxidu v chloroformu. Po odstranění přebytku a vysušení při 40 °C byla získaná membrána charakterizována následujícími permeabilitami a selektivitou:

$$\begin{aligned} P_{\text{He}} &= 9,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg} \\ P_{\text{N}_2} &= 0,11 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg} \\ P_{\text{O}_2} &= 0,59 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg} \\ P_{\text{CO}_2} &= 3,31 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg} \\ \alpha_{\text{He/O}_2} &= 86, \alpha_{\text{He/O}_2} = 16, \alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2} = 5,4, \alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 30 \end{aligned}$$

Příklad 4

Na mikroporézní podložku připravenou podle příkladu 3 byla nalita vrstva 5% roztoku sulfonovaného polyfenylenoxidu (obsah S = 7 %) v metanolu a po odstranění přebytečného množství a vysušení byla získána membrána následujících vlastností:

$$\begin{aligned} P_{\text{He}} &= 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg} \\ P_{\text{N}_2} &= 0,092 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg} \\ P_{\text{O}_2} &= 0,029 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg} \\ \alpha_{\text{He/N}_2} &= 26, \alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2} = 3,15 \end{aligned}$$

Příklad 5

Podle způsobu popsaného v příkladu 1 byla připravena mikroporézní podložka, na kterou byla nalita a vysušena vrstva bromderivátu polyfenylenoxidu z 30% roztoku v chloroformu. Vlastnosti membrán připravených tímto způsobem i některých dalších jsou uvedeny v tabulce.

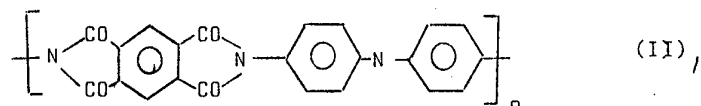
Tabulka

Membrána			Charakteristika									
polymer	podložka rozp.	konc. %	polymer	aktivní vrstva rozp.	konc. %	He	propustnost	CO ₂	He/N ₂	selektivita O ₂ /N ₂	He/O ₂	CO ₂ /N ₂
						cm ³ /cm ² ·s·cmHg.10 ⁶	N ₂	cm ³ /cm ² ·s·cmHg.10 ⁶				
PAI	MP	10	PP0	CHCl ₃	3	7,5	0,13	0,70	-	58	5,4	11
PI	DMFA:EG (9:1)	12	PP0	CHCl ₃	1	13,6	0,18	0,90	-	76	5,0	15
PI	DMFA	15	PP0	CHCl ₃	2,5	6,3	0,074	0,37	-	85	5,0	17
PAI	MP	10	PP0	CHCl ₃	6	2,4	0,028	0,15	-	86	5,3	16
PAI	MP	10	SPP0	MeOH	5	9,0	0,27	0,73	-	36	2,7	
PI	DMFA	15	BPP0-1	CHCl ₃	30	1,17	0,04	0,12	-	28	2,9	
PI	DMFA	15	BPP0-2	DMFA	30	2,75	0,047	0,13	-	58	2,8	

PAI	= polyamidoimid	CHCl ₃	= chloroform
PI	= polyimid	MeOH	= methanol
MP	= N-methylpyrrolidon	PP0	= polyfenylenoxid
EG	= ethylenglykol	SPP0	= sulfonovaný PP0
DMFA	= dimethylformamid	BPP0	= bromovaný PP0

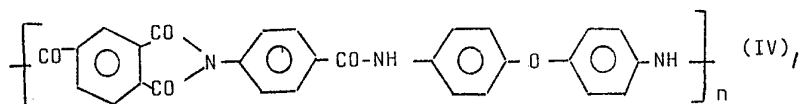
PATENTOVÉ NÁROKY

1. Kompozitní polymerní membrány pro dělení směsí plynů, vyznačené tím, že sestávají z mikroporézní polymerní podložky a tenké polymerní selektivní vrstvy, přičemž mikroporézní polymerní podložka je tvořena aromatickým polyimidem obecného vzorce II



kde $n = 150-240$,

popřípadě polyamidoimidem obecného vzorce IV



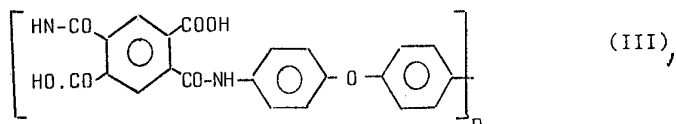
kde $n = 140-220$,

a tenká polymerní selektivní vrstva je tvořena poly-2,6-dimethyl-1,4-fenyloxidem, popřípadě jeho deriváty obecného vzorce I



kde $n = 500-1000$, $R = \text{SO}_3\text{H}$, Br .

2. Způsob přípravy kompozitních polymerních membrán podle bodu 1, vyznačený tím, že na suché mikroporézní polymerní podložce, tvořené aromatickým polyimidem obecného vzorce II, popřípadě polyamidoimidem obecného vzorce IV, vytvoří tenká selektivní vrstva z 1 až 6 % hmot. roztoku poly-2,6-dimethyl-1,4-fenylenoxidu, případně jeho derivátů obecného vzorce I.
3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se nejdříve vytvoří mikroporézní polymerní podložka na bázi polyimidu obecného vzorce II z 10 až 15 % hmot. roztoku kyseliny obecného vzorce III



kde $n = 150-240$

v polárním rozpouštědle s následující chemickou imidizací a poté, po odstranění rozpouštědla a vysušení, se na této podložce vytvoří selektivní polymerní vrstva na bázi poly-2,6-dimethyl-1,4-fenylenoxidu, případně jeho derivátů obecného vzorce I.

4. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se nejdříve vytvoří mikroporézní polymerní podložka z 10 až 15 % hmot. roztoku polyamidoimidu v roztoku polárního aprotického rozpouštědla a poté, po odstranění rozpouštědla a vysušení, se vytvoří selektivní polymerní vrstva na bázi poly-2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu, případně jeho derivátů obecného vzorce I.