



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

B01D 67/00 (2006.01)*B01D 71/34* (2006.01)*B01D 71/36* (2006.01)*B01D 61/36* (2006.01)*C08J 5/22* (2006.01)*C01B 31/00* (2006.01)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**(21)(22) Заявка: **2009127219/04**, **14.07.2009**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.07.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **14.07.2009**(45) Опубликовано: **27.03.2011** Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **RU 2129910 C1**, **05.03.1997**. **RU 2166984 C2**,
15.06.1998. **RU 2126291 C1**, **26.11.1996**. **RU**
2119817 C1, **23.10.1995**. **JP 2009132640 A**,
18.06.2009. **CN 101219347 A**, **16.07.2008**. **DE**
3939867 A1, **06.06.1991**. **US 2008015268 A1**,
17.01.2008. **CA 2020533 A1**, **03.07.1991**. **US**
2007193946 A1, **23.08.2007**.

Адрес для переписки:

**199004, Санкт-Петербург, В.О., Большой пр-
кт, 31, ИВС РАН, Патентный отдел**

(72) Автор(ы):

Полоцкая Галина Андреевна (RU),**Пенькова Анастасия Владимировна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК ИНСТИТУТ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ РАН (RU)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН С ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИМ ПОЛИМЕРНЫМ СЕЛЕКТИВНЫМ СЛОЕМ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения композитных мембран с фуллеренсодержащим полимерным селективным слоем для выделения эфиров в гибридном процессе получения алкилацетатов. Способ заключается в формировании селективного диффузионного полимерного слоя на микропористой подложке. Микропористой подложкой является микрофльтрационная мембрана из сополимера винилиденфторида с

тетрафторэтиленом на лавсановой основе. Селективный слой представляет собой смесь полифениленоксида и фуллерена C₆₀. Селективный слой формируют путем нанесения 2 мас.%-ного раствора указанной смеси на поверхность микропористой подложки с последующей сушкой. Технический результат - получение композитной мембраны с улучшенными транспортными свойствами для выделения эфиров в гибридном процессе получения алкилацетатов. 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 414 953** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 71/34 (2006.01)

B01D 71/36 (2006.01)

B01D 61/36 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

C01B 31/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009127219/04, 14.07.2009**

(24) Effective date for property rights:
14.07.2009

Priority:

(22) Date of filing: **14.07.2009**

(45) Date of publication: **27.03.2011 Bull. 9**

Mail address:

**199004, Sankt-Peterburg, V.O., Bol'shoj pr-kt,
31, IVS RAN, Patentnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Polotskaja Galina Andreevna (RU),
Pen'kova Anastasija Vladimirovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**UChREZhDENIE ROSSIJSKOJ AKADEMII
NAUK INSTITUT
VYSOKOMOLEKULJARNYKh SOEDINENIJ
RAN (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING COMPOSITE MEMBRANES WITH FULLERENE-CONTAINING POLYMER SELECTIVE LAYER

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention relates to method of producing composite membranes with fullerene-containing polymer selective layer to extract ethers in alkyl acetate hybrid process. Proposed method consists in forming selective diffusion polymer layer on microporous substrate. Microporous substrate is represented by microfiltration membrane from

copolymer of vinylidene fluoride with lavsan-based tetrafluoroethylene. Selective layer is the mix of poly(phenylene oxide) and fullerene C₆₀. Selective layer is formed by applying 2%-solution of aforesaid mix onto surface of said microporous substrate and drying it.

EFFECT: composite membrane with improved transfer properties for extracting ethers.

1 tbl, 3 ex

RU 2 414 953 C1

RU 2 414 953 C1

Изобретение относится к химии высокомолекулярных соединений и предназначено для получения композитных полимерных первапорационных мембран, представляющих собой многослойное, содержащее по крайней мере два слоя изделие. Такие мембраны могут быть использованы в химической, нефтехимической, фармацевтической и других отраслях промышленности, где необходимо разделять смеси органических жидкостей, содержащие алифатические спирты, простые и сложные эфиры, углеводороды (алифатические, олефины, ароматические, циклоалифатические и другие) [М.Мулдер. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999, 513 с.]. Одним из способов повышения эффективности полимерных материалов является их модификация наночастицами (цеолит, графит, активированный уголь и т.д.). Фуллерены открывают широкие возможности для совершенствования мембранных свойств полимерных материалов.

Среди первых композитов, исследованных в качестве мембран был фуллеренсодержащий полистирол [Г.А.Полоцкая и др. Исследование твердофазных композиций полистирол-фуллерен. Ж. Техн. Физики. 2002. Т.72. Вып.1. С.105-109]. Диспергирование в матрице полистирола до 2 мас.% фуллерена C_{60} увеличивает селективность разделения смеси кислород/азот при некотором уменьшении проницаемости мембран по сравнению с немодифицированным полимером. Асимметричные пористые мембраны из полифениленоксида, содержащего до 10% фуллерена C_{60} , оказались эффективными в процессах ультрафильтрационной очистки воды от эстрогенных примесей [X. Jin, J.Y. Ni, M.L. Tint, S.L. Ong, Y. Biryulin and G. Polotskaya. Estrogenic compounds removal by fullerene-containing membranes. Desalination. 2007. V.214 (1-3). P. 83-90]. Добавки фуллерена ускоряли адсорбцию эстрогенов и обеспечивали их высокое задержание мембраной при фильтрации.

В литературе имеется сравнительно большое число публикаций, касающихся получения и использования композитных мембран. В патенте [US 5723639; 03.03.1998] "Esterification of fermentation-derived acids via pervaporation" для первапорационного разделения продуктов этерификации ферментативно полученных кислот используются два типа мембран на основе гидрофильных и гидрофобных полимеров. В качестве гидрофильных используются промышленные мембраны GFT PerVap 1001 or 1005, GFT PerVap 2001, состоящие из селективного слоя поливинилового спирта на пористой подложке из полиэфира или полиакрилонитрила, а также мембрана TexSep 1B, состоящая из непористого слоя поливинилового спирта на пористой подложке, устойчивой к органическим кислотам. В качестве гидрофобных используется мембрана GFT PerVap 1170, состоящая из селективного слоя на основе кремнийорганического каучука, нанесенного на микропористую целлюлозную подложку. Другие примеры гидрофобных соединений, используемых в качестве селективных слоев, включают сополимеры стирола и производные стирола, полиэфирамиды и политриметилсилилпропин. Лучшие результаты в процессе выделения сложных эфиров из четырехкомпонентных равновесных смесей реакции этерификации показала мембрана GFT PerVap 1170.

Существенным недостатком этой композитной мембраны, согласно приведенным примерам, является низкая производительность, что не позволяет данному процессу конкурировать с уже известными методами получения сложных эфиров. Необходимо отметить, что среди полимерных материалов, использованных в композитных мембранах для данного процесса, не был приведен полифениленоксид.

Наиболее близким является способ получения композитных полимерных первапорационных мембран [RU 2129910, 05.03.1997], включающий приготовление

асимметричной микропористой подложки с последующим формованием на скин-слое подложки селективного диффузионного полимерного слоя. При этом асимметричную микропористую подложку получают методом мокрого формования при нанесении раствора полиамида в апротонном полярном растворителе слоем на гладкую поверхность инертного материала с последующим погружением в осадительную ванну. На поверхности скин-слоя полученной подложки формируют диффузионный слой из поли-Н- N,N,N -триметилметакрилоилоксиэтил аммониевой соли при нанесении водного раствора полимера на скин-слой микропористой подложки с последующей сушкой.

Существенным недостатком этого способа является необходимость дополнительной стадии, включающей приготовление микропористой подложки, что увеличивает временные и энергетические затраты, а также создает дополнительные экологические проблемы, в связи с использованием вредных химических реагентов при получении подложки. Полученная этим способом мембрана не может быть использована для выделения сложных эфиров, так как является гидрофильной, как и большинство известных композитных мембран.

Технической задачей и технологическим результатом предлагаемого способа является создание композитной мембраны с улучшенными транспортными свойствами (селективность и проницаемость) для выделения эфиров в гибридном процессе получения алкилацетатов. Разработанный способ получения композитной мембраны позволит сделать более технологичной процедуру получения мембран, исключая использование вредных химических реагентов для приготовления подложки, а также получить мембраны, которые характеризуются высокой проницаемостью и хорошей селективностью выделения сложных эфиров в процессе первапорации. Кроме того, использование в качестве подложки промышленно выпускаемой мембраны из сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом на лавсановой основе значительно снизит себестоимость композитной мембраны.

Это достигается разработкой способа получения композитных мембран с фуллеренсодержащим полимерным селективным слоем для выделения эфиров в гибридном процессе получения алкилацетатов, включающим формование селективного диффузионного полимерного слоя на микропористой подложке, причем в качестве микропористой подложки используют микрофильтрационную мембрану из сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом на лавсановой основе, селективный слой толщиной 6-8 мкм из смеси полифениленоксида и фуллерена C_{60} формируют путем нанесения 2 мас. %-ного раствора этой смеси в хлороформе на поверхность микропористой подложки с последующей сушкой.

Способ характеризуется тем, что используют смесь полифениленоксида и фуллерена C_{60} , содержащую 0,5-2 мас. % C_{60} , полученную при смешении растворов полифениленоксида в хлороформе и фуллерена C_{60} в толуоле с последующей ультразвуковой обработкой.

Способ поясняется примерами его осуществления.

Пример 1. Композитную мембрану с поверхностным слоем толщиной 6-8 мкм получали поливом 2 мас. % смеси поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (98 мас. %) и фуллерена (2 мас. %) в растворе хлороформа и толуола на пористую фторпластовую подложку, закрепленную в металлической форме. Избыток раствора сливали, мембрану сушили при 40°C до постоянного веса. Смесь поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида и фуллерена C_{60} получена при смешении 5% раствора поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида в хлороформе и 0.1% раствора фуллерена C_{60} в толуоле с

последующей ультразвуковой обработкой. Характеризацию транспортных свойств композитной мембраны, состоящей из селективного слоя смеси поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (98 мас.%) и фуллерена (2 мас.%) на фторпластовой подложке осуществляли в процессе первапорационного разделения равновесной смеси реакции этерификации: 16,2 мас.% этанола 7,8 мас.% воды, 57,1 мас.% этилацетата, 18,8 мас.%уксусной кислоты. Проницаемость мембраны при температуре 20°C составляла 0,84 кг/м²·час, содержание этилацетата в исходной смеси и пермеате (продукт, прошедший через мембрану) составляло 57,1 мас.% и 85,1 мас.%, соответственно (табл., обр.2).

Пример 2. Способ получения и характеристика транспортных свойств аналогичен описанному в примере 1. В качестве селективного слоя использовали смесь поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (99,5 мас.%) и фуллерена (0.5 мас.%).

Мембрана характеризуется проницаемостью 0,62 кг/м²·час, содержание этилацетата в пермеате составило 83 мас.%. (табл., обр.1).

Пример 3. Способ получения и характеристики транспортных свойств аналогичен описанному в примере 1. В качестве селективного слоя использовали смесь поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (97 мас.%) и фуллерена (3 мас.%).

Мембрана характеризуется проницаемостью 0,90 кг/м²·час, содержание этилацетата в пермеате составило 71,9 мас.%. (табл., обр. 3).

Таблица					
Транспортные свойства композитных мембран при первапарации равновесной смеси реакции этерификации: 16,2 мас.% этанола, 7,8 мас.% воды, 57,1 мас.% этилацетата, 18,8 мас.% уксусной кислоты; 20°C					
Состав селективного слоя мембраны	Q, кг/м ² ·час	Состав пермеата, мас.%			
		вода	этанол	этилацетат	уксусная кислота
ПФО (0,5%С ₆₀)	0,62	5,3	10,2	83,0	1,5
ПФО (2%С ₆₀)	0,84	5,5	6,9	85,1	2,5
ПФО (3%С ₆₀)	0,9	14,1	11,0	71,9	3,0

Выход за рамки заявленных интервальных параметров (примеры 1, 2) приводит к ухудшению реализации заявляемого изобретения, что подтверждает правильность выбранных операций, режимов и параметров. Новый способ получения композитной мембраны позволяет сделать более технологичной процедуру получения мембран, исключаящую использование вредных химических реагентов для приготовления подложки. Использованный подход позволяет получить мембраны, которые характеризуются высокой проницаемостью и хорошей селективностью выделения сложных эфиров в процессе первапарации. Кроме того, использование в качестве подложки промышленно выпускаемой мембраны, состоящей из сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом на лавсановой основе, значительно снизит себестоимость композитной мембраны.

Таким образом, разработанный способ получения композитной мембраны позволяет получить новый тип мембраны с селективным слоем из нанокompозита фуллерен-полифениленоксид на фторпластовой подложке, обладающий хорошими транспортными (мембранными) характеристиками.

Формула изобретения

Способ получения композитных мембран с фуллеренсодержащим полимерным селективным слоем для выделения эфиров в гибридном процессе получения алкилацетатов, включающий формирование селективного диффузионного полимерного

слоя на микропористой подложке, отличающийся тем, что в качестве микропористой подложки используют микрофльтрационную мембрану из сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом на лавсановой основе, селективный слой толщиной 6-8 мкм из смеси полифениленоксида и фуллерена C_{60} формируют путем нанесения 2%-ного раствора этой смеси на поверхность микропористой подложки с последующей сушкой, при этом используют смесь полифениленоксида и фуллерена C_{60} , содержащую 0,5-2 мас.% C_{60} , полученную при смешении растворов полифениленоксида в хлороформе и фуллерена C_{60} в толуоле с последующей ультразвуковой обработкой.