

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 243023 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **437638**

(22) Data zgłoszenia: **2021.04.19**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.10.24 BUP 43/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.06.05 WUP 23/2023**

(51) MKP:

**B01D 69/12** (2006.01)

**B01D 69/02** (2006.01)

**B01D 71/02** (2006.01)

**B01D 71/08** (2006.01)

**B01D 71/38** (2006.01)

**B01D 67/00** (2006.01)

**B01D 61/36** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**GABRIELA DUDEK, Rybnik, PL**

**PAWEŁ GRZYBEK, Łączka, PL**

**ROMAN TURCZYN, Gliwice, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Katarzyna Borkowy, Gliwice, PL**

(54) Tytuł:

**Kompozytowy materiał membranowy do odwadniania związków organicznych,  
sposób jego otrzymywania i zastosowanie**

**PL 243023 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozytowy materiał membranowy do separacji cieczy, odwadniania związków organicznych, sposób jego otrzymywania i zastosowanie, w szczególności do odwadniania niskocząsteczkowych alkoholi takich jak etanol, izopropanol, czy butanol.

Techniki separacji membranowej stanowią szybko rozwijającą się gałąź przemysłu chemicznego ze względu na wysoką czystość rozdzielonych składników oraz niskie koszty procesu, w porównaniu z konwencjonalnymi metodami rozdzielania. Ponadto możliwość zastosowania ich jako membrany materiałów nietoksycznych i biodegradowalnych oraz o wysokiej wytrzymałości mechanicznej i termicznej, co znacznie poszerza zakres możliwości stosowania tych materiałów.

Jedną z istotnych technik membranowych rozdzielania mieszanin ciekłych jest perwaporacją, której kluczowe zastosowania obejmują usuwanie pozostałości wody z ciekłych mieszanin organicznych, rozdzielanie ciekłych układów organiczno-organicznych nieznacznie różniących się wartością temperatury wrzenia składników mieszaniny i głębokie odwadnianie mieszanin jednorodnych przedstawione w F. Lipnizki, R.-W. Field, P.-K. Ten, Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics, *J. Membr. Sci.* 153 (1999) 183–210. Membrany wykorzystywane w tej technice powinny wykazywać wysoką selektywność w sorpcji i rozpuszczalności cząsteczek rozdzielanych substancji. Decydują o tym przede wszystkim: materiał matrycy polimerowej i właściwości wypełnienia. Jako wypełnienia matryc polimerowych dotychczas stosowane były m.in. zeolity przedstawione w S.-L. Wee, C.-T. Tye, S. Bhatia, Membrane separation proces– Pervaporation through zeolite membrane, *Sep. Purif. Technol.* 63 (2008) 500–516, krzemionki ukazane w H. Nagasawa, T. Tsuru, Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes. Chapter 9 – Silica Membrane Application for Pervaporation Process, *Silica Membranes: Preparation, Modelling, Application, and Commercialization* (2017) 217–241, nanorurki węglowe w M.A. Tofighy, T. Mohammadi, Polymer Nanocomposite Membranes for Pervaporation. 5 – Carbon nanotubes-polymer nanocomposite membranes for pervaporation, *Micro and Nano Technologies* (2020) 105–133, metale i ich tlenki:  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Ag_2O$ ,  $Cr_2O_3$  w S.K. Ray, A. Banerjee, S. Choudhury, D. Pyne, Polymer Nanocomposite Membranes for Pervaporation. 10 – Nanometal and metal oxide-based polymer nanocomposite membranes for pervaporation, *Micro and Nano Technologies* (2020) 231–262 i G. Dudek, R. Turczyn, M. Gnus, K. Konieczny, Pervaporative dehydration of ethanol/water mixture through hybrid alginate membranes with ferroferic oxide nanoparticles, *Sep. Purif. Technol.* 193 (2018) 398–407, grafen przedstawiony w M. B. S. Lakshmi, B. Francis, Polymer Nanocomposite Membranes for Pervaporation. 6 – Graphene-based polymer nanocomposite membranes for pervaporation, *Micro and Nano Technologies* (2020) 135–152, struktury metaloorganiczne (MOF) w P. Qin, Z. Si, H. Shan, D. Cai, Polymer Nanocomposite Membranes for Pervaporation. 13 – Polymer/metal-organic frameworks membranes and pervaporation, *Micro and Nano Technologies* (2020) 329–354, nanoceluloza w J. Joy, N. George, C.J. Chirayil, R. Wilson, Polymer Nanocomposite Membranes for Pervaporation. 2 – Nanocellulose/polymer nanocomposite membranes for pervaporation application, *Micro and Nano Technologies* (2020) 17–34, fullereny i nanodiamenty w J. Neetha, Polymer Nanocomposite Membranes for Pervaporation. 7 – Fullerene and nanodiamond-based polymer nanocomposite membranes and their pervaporation performances, *Micro and Nano Technologies* (2020) 153–173 oraz wypełnienia organiczne w postaci sub-mikrocząstek polimerowych, np. chitozanu i jego pochodnych w G. Dudek, R. Turczyn, K. Konieczny, Robust poly(vinyl alcohol) membranes containing chitosan/chitosan derivatives microparticles for pervaporative dehydration of ethanol. *Sep. Purif. Technol.* 234 (2020) 116094.

Wypełnienia te dzięki swoim właściwościom zwiększają efektywność rozdzielania składników separowanej mieszaniny. Jako wypełnienie membran polimerowych stosuje się również cząstki magnetyczne o różnych właściwościach magnetycznych.

Dotychczas w procesie perwaporacji, jako wypełnienia magnetyczne zastosowano m.in. tlenek żelaza  $Fe_3O_4$ , proszki składające się z metalicznego żelaza przedstawione w S. Chen, R. Liou, C. Lai, M. Hung, M. Tsai, S. Huang, Embedded nano-iron polysulfone membrane for dehydration of the ethanol/water mixtures by pervaporation. *Desalination*, 234 (2008) 221–231, kompleksy kobaltu w R. Vee-rapur, K. Gudasi, M. Sairam, R. Shenoy, M. Netaji, K. Raju, B. Shreedhar, T. Aminabhavi, Novel sodium alginate composite membranes prepared by incorporating cobalt(III) complex particles used in pervaporation separation of water-acetic acid mixtures at different temperatures. *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 4406–4417 oraz nanocząstki azotku żelaza ukazane w E. Haye, C.S. Chang, G. Dudek, T. Hauet, J. Ghanbaja, Y. Busby, N. Job, L. Houssiau, J. Pireaux, Tuning the Magnetism of Plasma-Synthesized

Iron Nitride Nanoparticles: Application in Pervaporative Membranes, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2 (2019) 2484–2493.

W literaturze został opisany wpływ dodatku różnych ilości tlenku żelaza (II, III) – magnetytu do usieciowanej matrycy alginianowej na rozdział mieszaniny etanol-woda przedstawiony w G. Dudek, R. Turczyn, M. Gnus, K. Konieczny, Pervaporative dehydration of ethanol/water mixture through hybrid alginate membranes with ferromagnetic oxide nanoparticles, *Sep. Purif. Technol.* 193 (2018) 398–407. Ze względu na odmienny sposób oddziaływania wody i etanolu z substancjami posiadającymi właściwości magnetyczne możliwe było uzyskanie wysokiego stopnia rozdziału, o czym świadczy wartość współczynnika separacji  $\alpha = 133.24$  dla membrany alginianowej sieciowanej aldehydem glutarowym zawierającej 15%<sub>wag</sub> magnetytu. Materiał ten wykazywał również wysoką wytrzymałość mechaniczną.

Shih-Hsiung Chen R. Liou, C. Lai, M. Hung, M. Tsai, S. Huang, Embedded nano-iron polysulfone membrane for dehydration of the ethanol/water mixtures by pervaporation. *Desalination*, 234 (2008) 221–231 przebadali wpływ dodatku nanocząstek metalicznego żelaza do matrycy polisulfonowej na efektywność procesu odwadniania mieszaniny etanol-woda i stwierdzili, że dodatek nanocząstek nieznacznie zwiększa strumień permeatu oraz silnie wpływa na wzrost współczynnika separacji dzięki interakcji pomiędzy nanocząstkami żelaza, a matrycą polimerową. Dzięki temu, że struktura polimeru ulega uporządkowaniu, zwiększa się hydrofilowość polisulfonowej membrany zawierającej nanocząstki żelaza. Uzyskane wyniki separacyjne jednoznacznie wskazują na wysoką efektywność procesu przy zastosowaniu takiego materiału np.  $\alpha = 50\ 000$  oraz strumień permeatu  $J = 350\text{ g/m}^2\text{h}$ .

W pracy naukowej R. Veerapur, K. Gudasi, M. Sairam, R. Shenoy, M. Netaji, K. Raju, B. Shreedhar, T. Aminabhavi, Novel sodium alginate composite membranes prepared by incorporating cobalt(III) complex particles used in pervaporation separation of water-acetic acid mixtures at different temperatures. *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 4406–4417 został opisany wpływ dodatku kompleksów kobaltu do matrycy alginianowej na proces rozdziału mieszaniny woda/kwas octowy przy zastosowaniu procesu perwaporacji. Wyniki badań wskazują na zwiększenie wydajności odwadniania kwasu octowego na membranach z wypełnieniem ze względu na tworzące się kanały wodne w sieci krystalicznej kompleksu Co(III). Najlepszą wydajność w procesie usuwania wody z roztworu kwasu octowego wykazała membrana NaAlg/Co(III)-5, dla której selektywność wyniosła  $\beta = 174$  a strumień  $J = 0.123\text{ kg/m}^2\text{h}$ .

Rozwiązaniem technicznym wymagającym rozwiązania jest opracowanie nowego, innowacyjnego i wysokoefektywnego materiału kompozytowego w postaci nieporowatej membrany polimerowej na bazie hydrofilowych polimerów naturalnych i syntetycznych o zmodyfikowanej strukturze zawierającego jeden z szeregu komercyjnych proszków neodymowych o właściwościach magnetycznych, z rodziny MQFP, MQA, MQP, MQU (na przykład MQFP-14-12). Hydrofilową matrycę polimerową membrany stanowi chitozan, alginian sodu, polialkohol winylowy lub wodorozpuszczalne pochodne celulozy. W zależności od stosowanego polimeru do jego usieciowania używano różnych środków sieciujących, między innymi: kwas siarkowy(VI), epichlorohydrynę, czy jony wapnia, co jest szeroko opisane w literaturze Z. Cui, Y. Xiang, J. Si, M. Yang, Q. Zhang, T. Zhang, Ionic interactions between sulfuric acid and chitosan membranes, *Carbohydr. Polym.* 73 (2008) 111–116 oraz F. Marrakchi, B. H. Hameed, E. H. Hummadi, Mesoporous biohybrid epichlorohydrin crosslinked chitosan/carbon-clay adsorbent for effective cationic and anionic dyes adsorption, *Int. J. Biol. Macromol.* 163 (2020) 1079–1086.

Kompozytowy materiał membranowy do odwadniania związków organicznych, szczególnie niskocząsteczkowych alkoholi C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub> charakteryzuje się tym, że składa się z usieciowanej matrycy polimerowej, która stanowi co najmniej 75%<sub>wag</sub>. membrany oraz magnetycznego wypełnienia neodymowego, które stanowi do 25%<sub>wag</sub>. membrany.

Korzystnie w kompozytowym materiale membranowym według wynalazku jako matrycę polimerową stosuje się chitozan, alginian sodu, poli(alkohol winylowy), wodorozpuszczalne pochodne celulozy, tj. hydroksyetyloceluloza, metylohydroksyetyloceluloza, karboksymetyloceluloza, hydroksypropyloceluloza i ich blendy o różnych masach cząsteczkowych od 2 do 800 kDa.

Korzystnie w kompozytowym materiale membranowym według wynalazku jako środki sieciujące stosuje się kwas siarkowy (VI), epichlorohydrynę, bezwodnik maleinowy, jony wapnia, kwas fosforowy (V), aldehyd glutarowy, glicydol, kwas cytrynowy, kwas ferulowy.

Korzystnie w kompozytowym materiale membranowym według wynalazku jako magnetyczne wypełnienie stosuje się proszki neodymowe typu MQFP, MQFP– B+, MQA, MQP, MQU o różnych wielkościach uziarnienia od 0.05 do 100  $\mu\text{m}$ .

Korzystnie w kompozytowym materiale membranowym według wynalazku jako niskocząsteczkowy alkohol stosuje się etanol, izopropanol lub butanol.

Sposób otrzymywania materiału membranowego do odwadniania związków organicznych polega na tym, że przygotowuje się jednorodną mieszaninę polimeru z magnetycznym wypełnieniem neodymowym poprzez sporządzenie roztworu wodnego polimeru o stężeniu 0.5–15%<sub>wag.</sub>, którego pH w zakresie 5.5–7.5 reguluje kwasem octowym, a całość miesza się mieszadłem magnetycznym z intensywnością mieszania 300–1500 obr./min w czasie od 2 do 72 godzin, po czym do tak otrzymanego roztworu dodaje się 0.001–3.000 g wypełnienie magnetyczne, które stanowi do 25%<sub>wag.</sub> membrany, kontynuuje się mieszanie przez 0.5 do 3 godzin i poddaje się końcowej homogenizacji ultradźwiękami w czasie od 20 do 90 minut, otrzymany homogeniczny roztwór polimeru z wypełnieniem magnetycznym suszy się w temperaturze 20–50°C, korzystnie 30°C w czasie 24–60 godzin; sieciuje 30–120 ml środkiem sieciującym w czasie od 10 minut do 42 godzin, usuwa środek sieciujący, a membranę przemywa się kilkakrotnie wodą dejonizowaną.

Korzystnie w sposobie otrzymywania materiału membranowego według wynalazku jako środek sieciujący stosuje się roztwór kwasu siarkowego (VI) lub epichlorohydryny lub kwasu fosforowego (V), lub kwasu cytrynowego lub aldehydu glutarowego lub bezwodnika maleinowego lub dobrze rozpuszczalnej soli wapnia lub kwasu ferulowego.

Kompozytowy materiał membranowy do odwadniania związków organicznych określony zastrz. 1 i otrzymany sposobem określonym zastrz. 6 znajduje zastosowanie w procesie perwaporacji, w szczególności do odwadniania niskocząsteczkowych alkoholi, gdzie membrana wykazuje bardzo wysoką selektywność.

Kompozytowy materiał według wynalazku znajduje zastosowanie w procesach odwadniania metodą perwaporacji. Szczególnie istotne jest odwadnianie niskocząsteczkowych alkoholi, w procesie którym membrana wykazuje bardzo wysoką selektywność.

Z przeprowadzonych badań laboratoryjnych jednoznacznie wynika, iż dodatek proszków neodymowych z rodziny MQFP, MQA, MQP lub MQU do wybranych matryc polimerowych korzystnie wpływa na właściwości separacyjne membran. Świadczy o tym znaczący wzrost współczynnika separacji ( $\alpha$ ) tych membran z 25, dla niemodyfikowanej membrany z alginianu sodu do nawet 1100 w przypadku membrany zawierającej wypełnienie w postaci proszku MQFP w ilości 1%<sub>wag.</sub>. Strumień substancji dyfundującej – permeatu (J) wynosił w tym przypadku pomiędzy 8 000, a 15 000 g/m<sup>2</sup>h, w zależności od ilości użytego wypełnienia. Dla opisywanego materiału wartość tzw. perwaporacyjnego indeksu separacji *PSI* wynosiła od 650 do około 7 000 kg/m<sup>2</sup>h. Obserwowany wzrost efektywności membran ma związek z odmiennym zachowaniem się cząstek rozdzielanych substancji w polu magnetycznym, które jest generowane przez magnetyczne wypełnienie zawarte w wypełnieniu matrycy polimerowej. Rozdzielane cząsteczki wody i etanolu charakteryzują się różnymi momentami magnetycznymi wynikającymi z wewnętrznej właściwości każdej z nich, tzw. spinu, które zostały przedstawione w A. T. Bakalinsky, M. H. Penner, ALCOHOL Properties and Determination, EFSN, (2003) 107–111.

Dodatkowo sama matryca polimerowa wykazuje określone powinowactwo do poszczególnych substancji, które, ze względu na jej hydrofilowy charakter, często jest większe względem wody, a mniejsze do etanolu ukazanych w P. Schaetzel, R. Bouallouche, H. A. Amar, Q. T. Nguyen, B. Riffault, S. Marais, Mass transfer in pervaporation: The key component approximation for the solution-diffusion model, Desalination 251 (2010) 161–166 oraz W. J. Criddle, J. A. Kozieł, J. van Leeuwen, W. S. Jenks, Ethanol, Encyclopedia of Analytical Science (2019) 39–46.

Sposób otrzymywania membran według wynalazku przedstawiono w poniższych przykładach wykonania.

#### Przykład 1

Do kolby stożkowej o objętości 50 ml wprowadzono 0.5 g alginianu sodu, uzupełniono wodą destylowaną do kreski i szczelnie zakryto folią aluminiową. Dla uzyskania klarownego roztworu, proces mieszania przeprowadzono w temperaturze otoczenia (25°C) za pomocą mieszadła magnetycznego z szybkością 700 obr./min w czasie 40 godzin. Po tym czasie otrzymano lepki roztwór o jednolitej konsystencji i biało-szarym zabarwieniu. Do tak otrzymanego roztworu dodano 0.0075 g proszku MQFP-14-12 i umieszczono kolbę stożkową w łaźni ultradźwiękowej na 30 minut, po czym przez kolejne 45 minut kontynuowano mieszanie na mieszadło magnetycznym przy intensywności mieszania 700 obr./min w temperaturze otoczenia 25°C. Tak przygotowany roztwór wylano na szalkę Petriego o średnicy 17 cm i umieszczono na 24 godziny na wypoziomowanej półce w suszarce ustawionej na temperaturę 30°C. Wysuszoną membranę zalano 50 ml 2.5%<sub>wag.</sub> roztworu chlorku wapnia i sieciowano 2 godziny. Środek sieciujący usunięto przez zlanie a membranę przemywano kilkakrotnie wodą dejonizowaną. Otrzymany materiał membranowy miał grubość 30 ± 2 μm.

#### Przykład 2

Przygotowano 70 ml 1%<sub>wag.</sub> wodnego roztworu poli(alkoholu winylowego) o masie cząsteczkowej 72 kDa i stopniu hydrolizy 98%. Proces rozpuszczania prowadzono w temperaturze 95°C w kolbie stożkowej umieszczonej na mieszadło magnetycznym z intensywnością mieszania 500 obr./min. Po całkowitym rozpuszczeniu polimeru, do roztworu dodano proszek MQA w ilości stanowiącej 2%<sub>wag.</sub> suchej masy polimeru (1.4 g). Całość poddano działaniu ultradźwięków przez 20 minut, po czym mieszano na mieszadło magnetycznym przez kolejne 30 minut w temperaturze otoczenia z intensywnością mieszania 300 obr./min. w kolbie szczelnie zakrytej folią aluminiową. Przygotowany roztwór wylano na szalkę Petriego o średnicy 17 cm i suszono w temperaturze 40°C w czasie 60 godzin. Chcąc przeciwdziałać rozprowadzaniu się membrany w kontakcie z wodą, do jej usieciowania jako środek sieciujący zastosowano mieszaninę 0.75 ml aldehydu glutarowego, 0.1 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25 ml acetonu oraz 25 ml wody destylowanej. Sieciowanie prowadzono w czasie 15 minut, po czym środek sieciujący usunięto przez zlanie, a membranę przemywano kilkakrotnie wodą dejonizowaną. Otrzymany materiał miał grubość 40 ± 2 μm.

#### Przykład 3

Magnetyczne wypełnienie neodymowe w postaci proszku MQU zmieszano z roztworem chitozanu. W tym celu odważono 1.5 g chitozanu o masie cząsteczkowej 600–800 kDa, następnie rozpuszczono w 48.5g 1%<sub>wag.</sub> roztworu kwasu octowego. Proces rozpuszczania prowadzono w czasie 24 godzin mieszając zawiesinę mieszadłem magnetycznym z szybkością 900 obr./min., w zamkniętym folią aluminiową naczyniu w temperaturze 25°C. Do tak otrzymanego roztworu dodano 0.1 g proszku MQU, który zdyspergowano, kontynuując mieszanie przy niezmiennych parametrach. Otrzymaną zawiesinę wylano na szalkę Petriego o średnicy 17 cm i suszono w temperaturze 40°C przez 24 godziny. Wysuszoną membranę sieciowano przez 1 godzinę 50 ml 0.1 molowego roztworu kwasu siarkowego(VI), po czym odczynnik sieciujący usunięto, a membranę przemywano kilka razy wodą dejonizowaną. Otrzymany materiał miał grubość 70 ± 3 μm.

#### Przykład 4

W szklanym naczyniu sporządzono 50 ml 2%<sub>wag.</sub> jednorodnego roztworu wodnego dwóch polimerów: hydroksyetylocelulozy o masie cząsteczkowej 20 kDa i hydroksypropylocelulozy o masie cząsteczkowej 30 kDa zmieszanych w stosunku masowym 1:1 przy użyciu mieszadła magnetycznego. Intensywność mieszania wynosiła 500 obr./min a temperatura prowadzenia procesu 25°C, przy czym szklane naczynie było szczelnie zakryte folią aluminiową. Następnie odważono 0.5 g neodymowego proszku magnetycznego MQFP-B+ i zdyspergowano w roztworze polimerów poprzez kontynuowanie mieszania na mieszadło magnetycznym (intensywność mieszania 500 obr./min i temperatura równa 25°C). Tak przygotowany roztwór wylano w całości na szalkę Petriego o średnicy 17 cm i umieszczono w suszarce ustawionej na 50°C na 20 godzin. Wysuszoną membranę zanurzano na 2 godziny w 3%<sub>wag.</sub> roztworze kwasu cytrynowego, a po tym czasie przemywano kilkakrotnie wodą dejonizowaną. Otrzymany materiał miał grubość 65 ± 2 μm.

#### Przykład 5

W celu wytworzenia selektywnej membrany, przygotowano 65 ml 2%<sub>wag.</sub> roztworu wodnego blendy polimerowej. Zmieszano ze sobą karboksymetylocelulozę i metylohydroksycelulozę w stosunku masowym 1:1 przy użyciu mieszadła magnetycznego. Intensywność mieszania wynosiła 700 obr./min, a temperatura procesu 40°C. Do jednorodnego roztworu polimerów dosypano 1 g neodymowego proszku magnetycznego MQA i wznowiono proces mieszania z intensywnością 1000 obr./min oraz w temperaturze 25°C, przy czym aby przeciwdziałać parowaniu roztworu, naczynie szklane zostało szczelnie zakryte folią aluminiową. Po całkowitym zdyspergowaniu proszku zawiesinę wylano na szalkę Petriego o średnicy 17 cm i umieszczono w suszarce ustawionej na 30°C aż do całkowitego wyschnięcia, korzystnie na 48 godzin. Następnie zanurzano membranę w 1.25%<sub>wag.</sub> roztworze aldehydu glutarowego na czas 10 minut i przepłukano kilkakrotnie wodą dejonizowaną. Otrzymany materiał miał grubość 90 ± 3 μm.

#### Przykład 6

W celu sporządzenia membrany z wypełnieniem magnetycznym przeznaczonej do odwadniania związków organicznych metodą perwaporacji przygotowuje się 30–70 ml, korzystnie 50 ml, roztworu wodnego polimeru o stężeniu 0.5–5%<sub>wag.</sub>; wyjątek stanowi chitozan, dla którego przygotowuje się 0.5–5%<sub>wag.</sub> roztwór, stosując jako rozpuszczalnik 1–2%<sub>wag.</sub> roztwór kwasu octowego lub mlekowego. Potrzebną ilość polimeru odważa się na wadze przenosi ilościowo do naczynia szklanego, np. kolby

Erlenmeyera, a następnie uzupełnia wodą lub roztworem odpowiedniego kwasu, celem uzyskania żądanej objętości. Całość miesza się na mieszadle, zaleca się użycie mieszadła magnetycznego, z intensywnością mieszania 300–1500 obr./min przez 2–72 godzin aż do uzyskania jednorodnego roztworu. Następnie do roztworu wprowadza się proszek MQFP, MQFP-B+, MQA, MQP lub MQU w ilości stanowiącej 0.1–25%<sub>wag.</sub> suchej masy użytego polimeru i kontynuuje proces mieszania przy użyciu mieszadła magnetycznego (intensywność mieszania 300–1500 obr./min) przez 0.5–24 godzin. W celu poprawy zdyspersgowania proszku magnetycznego można zastosować dodatkowo rozdrabnianie ultradźwiękami bezpośrednio przed wylaniem na szkło. Następnie zawiesinę proszku magnetycznego w polimerze wylewa się na szalkę Petriego (szklaną) o średnicy 17 cm. W razie potrzeby można rozprowadzić zawiesinę łyżką lub bagietką laboratoryjną w taki sposób, by pokryła ona całą powierzchnię szalki. Szalki z roztworem umieszcza się w suszarce na wypoziomowanej półce i suszy w temperaturze 20–50°C przez 24–60 godzin aż do momentu całkowitego odparowania rozpuszczalnika. Suchą membranę poddaje się procesowi sieciowania, by przeciwdziałać solwatacji i rozpuszczaniu się membrany w kontakcie z wodą. Dla poszczególnych matryc polimerowych stosuje się następujące roztwory sieciujące:

- 1) Membrana chitozanowa – 30–120 ml 0.01–1 molowego roztworu kwasu siarkowego (VI) lub 0.01–1.5 molowego roztworu epichlorohydryny w 2%<sub>wag.</sub> zasadzie sodowej, lub 0.5–15%<sub>wag.</sub> roztworu kwasu fosforowego(V), lub 0.3–25%<sub>wag.</sub> roztworu kwasu cytrynowego, lub 0.01–2 molowego roztworu aldehydu glutarowego, lub 0.3–5%<sub>wag.</sub> roztworu bezwodnika maleinowego.
- 2) Membrana alginianowa – 30–120 ml 0.5–15%<sub>wag.</sub> roztworu kwasu fosforowego(V) lub 0.2–40%<sub>wag.</sub> roztworu dobrze rozpuszczalnej soli wapnia, zaleca się użycie chlorku wapnia, lub 0.3–25%<sub>wag.</sub> roztworu kwasu cytrynowego, lub 0.01–2 molowego roztworu aldehydu glutarowego.
- 3) Membrana z poli(alkoholu winylowego) – 30–120 ml 0.01–2 molowego roztworu aldehydu glutarowego lub 0.1–60%<sub>wag.</sub> roztworu kwasu ferulowego, lub 0.3–25%<sub>wag.</sub> roztworu kwasu cytrynowego.
- 4) Membrana z wodorozpuszczalnych pochodnych celulozy – 30–120 ml 0.1–15%<sub>wag.</sub> roztworu aldehydu glutarowego lub 0.3–25%<sub>wag.</sub> roztworu kwasu cytrynowego. Wybrany odczynnik sieciujący wylewa się w ilości 30–70 ml na wyschniętą membranę.

Czas sieciowania wynosi od 15 minut do 24 godzin w zależności od polimeru i użytego środka sieciującego. Po procesie sieciowania usuwa się środek sieciujący poprzez zlanie z szalki, a membranę kilkakrotnie przemywa się wodą dejonizowaną, po czym delikatnie odkleja się membranę od szkła.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozytowy materiał membranowy do odwadniania związków organicznych, szczególnie niskocząsteczkowych alkoholi C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> **znamienny tym**, że składa się z usieciowanej matrycy polimerowej, która stanowi co najmniej 75%<sub>wag.</sub> membrany oraz magnetycznego wypełnienia neodymowego, które stanowi do 25%<sub>wag.</sub> membrany.
2. Kompozytowy materiał membranowy według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako matrycę polimerową stosuje się chitozan, alginian sodu, poli(alkohol winylowy), wodorozpuszczalne pochodne celulozy, tj. hydroksyetyloceluloza, metylohydroksyetyloceluloza, karboksymetyloceluloza, hydroksypropyloceluloza i ich blendy o różnych masach cząsteczkowych od 2 do 800 kDa.
3. Kompozytowy materiał membranowy według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako środki sieciujące stosuje się kwas siarkowy (VI), epichlorohydrynę, bezwodnik maleinowy, jony wapnia, kwas fosforowy (V), aldehyd glutarowy, glicydol, kwas cytrynowy, kwas ferulowy.
4. Kompozytowy materiał membranowy według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako magnetyczne wypełnienie stosuje się proszki neodymowe typu MQFP, MQFP – B+, MQA, MQP, MQU o różnych wielkościach uziarnienia od 0.05 do 100 μm.
5. Kompozytowy materiał membranowy według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako niskocząsteczkowy alkohol stosuje się etanol, izopropanol lub butanol.
6. Sposób otrzymywania materiału membranowego do odwadniania związków organicznych **znamienny tym**, że przygotowuje się jednorodną mieszaninę polimeru z magnetycznym wypełnieniem neodymowym poprzez sporządzenie roztworu wodnego polimeru o stężeniu

- 0.5–15%<sub>wag.</sub>, którego pH w zakresie 5.5–7.5 reguluje kwasem octowym, a całość miesza się mieszadłem magnetycznym z intensywnością mieszania 300–1500 obr./min w czasie od 2 do 72 godzin, po czym do tak otrzymanego roztworu dodaje się 0.001–3.000 g wypełnienie magnetyczne, które stanowi do 25%<sub>wag.</sub> membrany, kontynuuje się mieszanie przez 0.5 do 3 godzin i poddaje się końcowej homogenizacji ultradźwiękami w czasie od 20 do 90 minut, otrzymany homogeniczny roztwór polimeru z wypełnieniem magnetycznym suszy się w temperaturze 20–50°C, korzystnie 30°C w czasie 24–60 godzin; sieciuje 30–120 ml środkiem sieciującym w czasie od 10 minut do 42 godzin, usuwa środek sieciujący, a membranę przemywa się kilkukrotnie wodą dejonizowaną.
7. Sposób otrzymywania materiału membranowego do odwadniania związków organicznych **znamienny tym**, że jako środek sieciujący stosuje się roztwór kwasu siarkowego (VI) lub epichlorohydryny lub kwasu fosforowego (V), lub kwasu cytrynowego lub aldehydu glutarowego lub bezwodnika maleinowego lub dobrze rozpuszczalnej soli wapnia lub kwasu ferulowego.
  8. Zastosowanie kompozytowego materiału membranowego do odwadniania związków organicznych określonego zastrz. 1 i otrzymanego sposobem określonym zastrz. 6 znajduje zastosowanie w procesie perwaporacji, w szczególności do odwadniania niskocząsteczkowych alkoholi, gdzie membrana wykazuje bardzo wysoką selektywność.