

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **240645**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **434018**

(22) Data zgłoszenia: **20.05.2020**

(51) Int.Cl.

B01D 71/02 (2006.01)

B01D 71/08 (2006.01)

B01D 71/38 (2006.01)

C08L 5/04 (2006.01)

C08L 5/08 (2006.01)

C08L 29/04 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

(54) **Materiał membranowy magnetyczno-organiczny do odwadniania etanolu,
sposób otrzymywania i zastosowanie**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
22.11.2021 BUP 34/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
16.05.2022 WUP 20/22

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
GABRIELA DUDEK, Rybnik, PL
ŁUKASZ JAKUBSKI, Żory, PL
ROMAN TURCZYN, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Katarzyna Borkowy

PL 240645 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest materiał membranowy magnetyczno-organiczny do odwadniania etanolu, sposób otrzymywania i zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym, głównie do zredukowania emisji spalin, poprzez połączenie paliw kopalnych z etanolem, tworząc biopaliwa. Ponadto materiał membranowy według wynalazku przeznaczony jest do produkcji środków dezynfekujących i materiału embolizującego stosowanego przy przeprowadzaniu różnego typu zabiegów chirurgicznych. Używany jako substrat w przemyśle farmaceutycznym i chemicznym do produkcji leków i substancji chemicznych.

Rozdział mieszanin ciekłych należy do jednej z najbardziej rozpowszechnionych metod separacji, stosowanej w różnych gałęziach przemysłu. Najprostszą metodą rozdziału mieszanin ciekłych jest destylacja, która polega na doprowadzeniu cieczy do wrzenia i skropleniu powstałej pary w chłodnicy. Innymi, powszechnie stosowanymi metodami są także adsorpcja i ekstrakcja. Pomimo tego, że metody te są szeroko stosowane, nie zawsze pozwalają na pełny rozdział składników mieszaniny ciekłej i nie jest możliwe, przy ich zastosowaniu, otrzymanie alkoholu absolutnego [1]. Podstawowym procesem, w którym otrzymywany jest etanol to fermentacja alkoholowa. W jego wyniku powstaje wodny roztwór etanolu. Etanol tworzy z wodą mieszaninę azeotropową, którą nie można rozdzielić przez destylację. Jedną z metod pozwalających na korzystnie ekonomicznie uzyskanie etanolu absolutnego, o wysokiej czystości jest perwaporacja. Jest to technika membranowa polegająca na rozdzieleniu lotnej mieszaniny ciekłej doprowadzonej do półprzepuszczalnej membrany, dzięki właściwościom separacyjnym materiału membranowego. Dużą rolę w tym procesie odgrywa dobór i zastosowanie odpowiedniej membrany, pozwalającej na uzyskanie wystarczająco czystego alkoholu etylowego, przy zminimalizowaniu związanych z tym kosztów. Bardzo wysoka czystość tak otrzymanego etanolu daje możliwość zastosowania go w przygotowywaniu mieszanek paliwowych, co stanowi obecnie jego główne zastosowanie przemysłowe w skali światowej. Bezwodny etanol jest bowiem dodawany do benzyny i/lub oleju napędowego jako komponent tzw. biopaliw. Co prawda koszt produkcji biopaliw jest wyższy od ceny paliw kopalnych, jednak ze względu na liczne korzyści ekologiczne, ich wykorzystanie w gospodarce stale rośnie [2].

W przypadku odwadniania mieszanin wodno/organicznych, takich jak etanol-woda najlepiej sprawdzają się membrany o charakterze hydrofilowym. W ostatnich latach badania związane z procesem perwaporacji skupiają się na opracowaniu nowych membran poprzez modyfikację matrycy polimerowej, np. poprzez dodatek wypełniaczy. W ten sposób otrzymuje się membrany hybrydowe o wyraźnie lepszych właściwościach separacyjnych. W literaturze opisano zastosowanie jako wypełnienia szeregu różnych związków i substancji, m.in. metale i ich tlenki: Fe_2O_4 , Fe_2O_3 , TiO_2 , AgO , Cr_2O_3 itp. [3], zeolity [4], krzemionki [5], nanorurki węglowe [6], grafen [7] oraz wypełnienia organiczne w postaci sub-mikrocząstek polimerowych, np. chitozanu i jego pochodnych [8–9]. Ciekawą grupę wypełnień stanowią substancje o silnych właściwościach magnetycznych typu Fe_3O_4 proszki metaliczne żelaza, stopy neodymu, itp. [10–11].

Dobry materiał membranowy charakteryzuje się wysoką specyficzną – powinowactwem do jednego ze składników mieszaniny. W przypadku odwadniania etanolu jest to o tyle trudne, ponieważ pomiędzy cząsteczkami wody i etanolu występują bardzo małe różnice we właściwościach fizyko-chemicznych.

Celem wynalazku jest zastosowanie jako wypełnienia magnetyków molekularnych w postaci kompleksów heteronuklearnych żelaza, manganu, kobaltu, chromu, miedzi, dysprozu czy niklu [12] samistnie lub w mieszaninie z tlenkiem żelaza(II,III), przykładowo magnetyków zawierających w kompleksie jako atomy centralne atomy żelaza, szczególnie kompleks o wzorze $[\text{Fe}_4(\text{acac})_6(\text{Br-mp})_2]$, gdzie: acac – acetyloacetonian, a Br-mp jest anionem 2-(bromometylo)-2-(hydroksymetylo)-1,3-propanodiolu. Tego typu substancje o właściwościach magnetycznych badane są pod kątem zastosowań w spintronice [12], natomiast nie były do tej pory opisane i stosowane jako wypełnienia membran do procesów separacji, w tym odwadniania etanolu. Cząsteczki elementarne, oprócz powszechnie znanych cech, takich jak masa lub ładunek posiadają również wewnętrzny moment pędu zwany spinem. Spin ten, wynika z obrotu cząstki wokół własnej osi. W mechanice kwantowej odpowiada mu tzw. spinowa liczba kwantowa s . Cząstki o niezerowym spinie mają również niezerowy moment magnetyczny. Polepszenie właściwości separacyjnych membrany uzyskuje się poprzez wykorzystanie różnic we właściwościach fizycznych i chemicznych cząsteczek wody i etanolu – polarności i momentu dipolowego. Zwróciliśmy uwagę na różnicę w oddziaływaniu wody i etanolu z polem magnetycznym. Woda jest dipolem, więc mocno oddziałuje z substancjami magnetycznymi, natomiast na etanol pole magnetyczne oddziałuje słabiej z powodu jego mniejszej polarności. Aby móc wykorzystać tę różnicę we właściwościach rozdzielanych sub-

stancji dodaliśmy do matrycy polimerowej wypełnienia w postaci magnetytu oraz magnetyku molekularnego, które wykazują właściwości paramagnetyczne. Dotychczas w literaturze opisywano membrany, w których wypełnienie stanowił sam magnetyt [13–14]. Membrany z wypełnieniem w postaci magnetyku molekularnego, jak również w połączeniu z tlenkiem żelaza Fe_3O_4 nie były nigdy rozważane jako wypełnienia membran hybrydowych. Dodanie magnetytu do membran pozwalało zatężyć permeat z 4%_{obj} wody jaka znajdowała się w nadawie do około 35%_{obj} oraz uzyskać wartość współczynnika *PSI* rzędu

$$230 \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \mu} \right]$$

. Dzięki zastosowaniu w membranie wypełnienia w postaci magnetyku molekularnego, stężenie wody w permeacie zwiększyło się do 60%_{obj}, a współczynnik *PSI* wyniósł 350–400 $\left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \mu} \right]$, natomiast obecność mieszaniny magnetyku molekularnego z magnetytem pozwoliła uzyskać materiał mem-

branowy, którego *PSI* przekracza 10000 $\left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \mu} \right]$, co oznacza, że po stronie permeatu otrzymuje się czystą wodę. Materiał membranowy, będący przedmiotem wynalazku, pozwala zatem na skuteczne i efektywne uzyskanie czystego, bezwodnego etanolu.

Materiał membranowy magnetyczno-organiczny do odwadniania związków organicznych charakteryzuje się tym, że zawiera, 1–20%_{wag} magnetyku molekularnego lub 1–20%_{wag} mieszaninę magnetyku molekularnego z tlenkiem żelaza(II,III) magnetytem, Fe_3O_4 zawierającą 1–99%_{wag} Fe_3O_4 w stosunku do magnetyku molekularnego; zdyspergowane w matrycy polimerowej, otrzymanej z wodnego roztworu silnie hydrofilowego, wodorozpuszczalnego polimeru o stężeniu 0.5–5%_{wag} z grupy naturalnych polisacharydów lub polimerów syntetycznych zawierających grupy hydrofilowe: hydroksylowe, kwasowe, amidowe.

Korzystnie w materiale polimerowym według wynalazku jako magnetyk molekularny stosuje się kompleksy heteronuklearne żelaza, manganu, kobaltu, chromu, miedzi, dysprozu czy niklu.

Korzystnie w materiale polimerowym według wynalazku jako wodorozpuszczalny polimer stosuje się alginian sodu, poli(alkohol winylowy), chitozan, lub wodorozpuszczalne pochodne celulozy.

Sposób otrzymywania materiału membranowego magnetyczno-organicznego do odwadniania alkoholi polega na tym, że do 20–100 ml wody destylowanej dodaje się 0.125–5 g wodorozpuszczalnego polimeru tak, aby otrzymać jego 0.5–5%_{wag} roztwór, następnie po rozpuszczeniu polimeru dodaje się wypełnienie 1 w postaci magnetyku molekularnego w ilości 1–20%_{wag} w stosunku do suchej masy polimeru lub wypełnienie 2, które stanowi mieszanina substancji magnetycznych w ilości 1–20%_{wag} zawierająca od 1 do 99%_{wag} tlenku żelaza(II,III) magnetytu, Fe_3O_4 w stosunku do magnetyku molekularnego, tak otrzymany roztwór miesza się na mieszadle magnetycznym przez 10–60 minut z prędkością 600–800 obr./min., a następnie w łaźni ultradźwiękowej przez 40–60 minut, po czym suszy w temperaturze 30–50°C w czasie 24–48 godzin, następnie zalewa się 30–80 ml środkiem sieciującym zależnym od zastosowanej matrycy polimerowej, zakończonym procesie sieciowania, środek sieciujący wylewa się z nad membrany, którą pięciokrotnie przemywa się wodą destylowaną.

Korzystnie w sposobie otrzymywania według wynalazku jako wypełnienie 1 stosuje się magnetyki molekularne w postaci kompleksów heteronuklearnych żelaza, manganu, kobaltu, chromu, miedzi, dysprozu czy niklu.

Korzystnie w sposobie otrzymywania według wynalazku jako wypełnienie 2 stosuje się mieszaninę magnetyku molekularnego żelaza, manganu, kobaltu, chromu, miedzi, dysprozu czy niklu z tlenkiem żelaza(II,III) (magnetytem, Fe_3O_4) o zawartości tego drogiego w mieszaninie w ilości od 1 do 99%_{wag}.

Korzystnie w sposobie otrzymywania według wynalazku jako środek sieciujący stosuje się kwas siarkowy(VI), chlorek wapnia, aldehyd glutarowy, bezwodnik maleinowy, kwas ortofosforowy, kwas cytrynowy, epichlorohydryna, kwas chlorosulfonowy, glicydol lub genipina.

Zastosowanie materiału membranowego magnetyczno-organicznego według wynalazku do separacji mieszanin azeotropowych w procesie odwadniania, związków organicznych, do odwadniania roztworów alkoholi, szczególnie etanolu metodą perwaporacji.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest duży wpływ na ochronę środowiska wynikający ze zredukowania kosztów związanych z produkcją biopaliw, co umożliwia zwiększenie popytu na ekologiczne źródło energii jak również zmniejszenie kosztów związanych z produkcją środków dezynfekujących czy materiału embolizującego.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w poniższych przykładach wykonania.

Przykład 1

Przygotowano roztwór zawierający 1,5%_{wag} alginianu sodu, a następnie dodano rozdrobniony magnetyk molekularny o wzorze {[Mn(III)₆(μ₃-O)₂(etanol)₆(monoanion estru etylowego kwasu naftaleno-1,8-dikarboksylowego)₂(μ₃-oksym aldehydu 2-hydroksy-1-naftalenowego)₆]dimetanol} w ilości odpowiadającej 10%_{wag} suchej masy polimeru. Tak otrzymaną mieszaninę mieszano na mieszadle magnetycznym przez 30 minut, a następnie umieszczono w łaźni ultradźwiękowej na 40–60 minut w celu równomiernego rozprowadzenia wypełnienia. Po tym czasie 50 ml roztworu wylano na wcześniej pokryte woskiem pszczelim szalki Petriego o średnicy 16.5 cm i włożono na wypoziomowaną półkę do suszarki na co najmniej 24 godziny, utrzymując temperaturę 50°C. Otrzymaną membranę sieciowano przez 2 godziny 50 ml 2.5% roztworem chlorku wapnia. Po wysuszeniu uzyskano materiał membranowy o grubości 20–40 μm.

Przykład 2

Przygotowano roztwór zawierający 1.5%_{wag} alginianu sodu, a następnie dodano rozdrobnione związki: magnetyk molekularny o wzorze [Fe₄(acac)₆(Br-mp)₂] oraz tlenek żelaza Fe₃O₄ w ilości odpowiadającej 5%_{wag} suchej masy polimeru, w granicach od 10 do 90% magnetytu w stosunku do magnetyku molekularnego. Otrzymaną mieszaninę mieszano na mieszadle magnetycznym w celu równomiernego zdyspergowania wypełnienia, po czym wstawiono do łaźni ultradźwiękowej na 40–60 minut. Uzyskany jednolity roztwór wylano na wcześniej pokryte woskiem pszczelim szalki Petriego, które umieszczono w suszarce na wypoziomowanej półce na co najmniej 24 godziny, utrzymując temperaturę 40°C. Wysuszoną membranę sieciowano przez 2 godziny 50 ml 2.5% roztworu chlorku wapnia otrzymując materiał membranowy o grubości 20–40 μm.

Przykład 3

Przygotowano roztwór zawierający 3%_{wag} chitozanu, a następnie dodano rozdrobnione związki: magnetyk molekularny o wzorze {[Mn(III)₆(μ₃-O)₂(etanol)₆(monoanion estru etylowego kwasu naftaleno-1,8-dikarboksylowego)₂(μ₃-oksym aldehydu 2-hydroksy-1-naftalenowego)₆]dimetanol} oraz tlenek żelaza Fe₃O₄ w ilości odpowiadającej 5%_{wag} suchej masy polimeru, w granicach od 10 do 90% magnetytu w stosunku do magnetyku molekularnego. Otrzymaną mieszaninę mieszano na mieszadle magnetycznym w celu równomiernego zdyspergowania wypełnienia, po czym wstawiono do łaźni ultradźwiękowej na 40–60 minut. Uzyskany jednolity roztwór wylano na szalki Petriego, które umieszczono w suszarce na wypoziomowanej półce na co najmniej 24 godziny, utrzymując temperaturę 50°C. Po wysuszeniu membranę zalano na jedną godzinę 50 ml mieszaniny sieciującej, którą stanowił 0.8 M roztwór kwasu siarkowego(VI). Po zakończeniu sieciowania odlano nadmiar kwasu i pięciokrotnie przepłukano membranę 50 ml porcjami wody destylowanej. Na koniec membranę zalano 50 ml 2%_{wag} roztworu wodorotlenku sodu na 5 min. i ponownie przepłukano wodą destylowaną. Otrzymano elastyczną i wytrzymałą mechanicznie membranę o grubości 70 μm.

Przykład 4

Przygotowano roztwór zawierający 1%_{wag} poli(alkoholu winylowego), a następnie dodano rozdrobniony magnetyk molekularny o wzorze [Fe₄(acac)₆(Br-mp)₂] w ilości odpowiadającej 5%_{wag} suchej masy polimeru. Otrzymaną mieszaninę mieszano na mieszadle magnetycznym w celu równomiernego zdyspergowania wypełnienia, po czym wstawiono do łaźni ultradźwiękowej na 40–60 minut. Uzyskany jednolity roztwór wylano na szalki Petriego, które umieszczono w suszarce na wypoziomowanej półce na co najmniej 32 godziny, utrzymując temperaturę 40°C. Po wysuszeniu membranę zalano na 15 minut 50 ml 2,5%_{wag} roztworu aldehydu glutarowego. Otrzymano elastyczną i wytrzymałą mechanicznie membranę o grubości 40 μm.

Literatura

- [1] T. Mahdi, A. Ahmad, MM. Nasef, A. Ripin (2015) State-of-the-Art Technologies for Separation of Azeotropic Mixtures. Separation & Purification Reviews 44, 308–330.
- [2] W.E. Goldstein, The Science of Ethanol, CRC Press, 1st Edition, Boca Raton, 2017.
- [3] G. Dudek, M. Krasowska, R. Turczyn, A. Strzelewicz, D. Djurado, S. Pouget, Clustering analysis for pervaporation performance assessment of alginate hybrid membranes in dehydration of ethanol. Chemical Engineering Research and Design, 144 (2019) 483–493.
- [4] S-LWee, Ch-TTye, S. Bhalia, Membrane separation proces–Pervaporation through zeolite membrane. Separation and Purification Technology 63(3) (2008) 500–516.

- [5] T. Rocca, E. Carretier, D. Dhaler, E. Louradour, T. Truong, P. Moulin, Purification of Pharmaceutical Solvents by Pervaporation through Hybrid Silica Membranes. *Membranes*. 9(7) (2019) 1–17.
- [6] Q.W. Yeang, S.H.S. Zein, A.B. Sulong, S.H. Tan, Comparison of the pervaporation performance of various types of carbon nanotube-based nanocomposites in the dehydration of acetone. *Separation and Purification Technology* 107 (2013) 252–263.
- [7] R. Castro-Muñoz, J. Buera-González, Ó. Iglesia, F. Galiano, V. Fila M. Malankowska, C. Rubio, A. Figoli, C. Téllez, J. Coronas, Towards the dehydration of ethanol using pervaporation cross-linked poly(vinyl alcohol)/graphene oxide membranes. *Journal of Membrane Science* 582 (2019) 423–434.
- [8] G. Dudek, R. Turczyn, New type of alginate/chitosan microparticle membranes for highly efficient pervaporative dehydration of ethanol, *RSC Advances*, 8 (2018) 39567–39578.
- [9] G. Dudek, R. Turczyn, K. Konieczny, Robust poly(vinyl alcohol) membranes containing chitosan/chitosan derivatives microparticles for pervaporative dehydration of ethanol. *Separation and Purification Technology* 234 (2020) 116094.
- [10] 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.
- [11] G. Dudek, R. Turczyn, M. Gnus, K. Konieczny, Pervaporative dehydration of ethanol/water mixture through hybrid alginate membranes with ferromagnetic oxide nanoparticles. *Separation and Purification Technology*, 193 (2018) 398–407.
- [12] M. Yamashita, K. Katoh, Single Molecule Magnets. *Molecular Magnetic Materials* (2016) 79–101.
- [13] K. Tsukada, Y. Matsunaga, R. Isshiki, Y. Nakamura, K. Sakai, T. Kiwa, Magnetic characteristics measurements of ethanol-water mixtures using a hybrid-type, high-temperature superconducting quantum-interference device magnetometer. *AIP Advances* 7 (2017) 056707.
- [14] G. Dudek, M. Gnus, R. Turczyn, A. Strzelewicz, M. Krasowska, Pervaporation with chitosan membranes containing iron oxide nanoparticles. *Separation and Purification Technology*, 133 (2014) 8–15.

Zastrzeżenia patentowe

1. Materiał membranowy magnetyczno-organiczny do odwadniania związków organicznych, **znamienny tym**, że zawiera 1–20%_{wag} magnetyku molekularnego lub 1–20%_{wag} mieszaninę magnetyku molekularnego z tlenkiem żelaza(II,III) magnetytem, Fe₃O₄ zawierającą 1–99%_{wag} Fe₃O₄ w stosunku do magnetyku molekularnego; zdyspergowane w matrycy polimerowej, otrzymanej z wodnego roztworu silnie hydrofilowego, wodorozpuszczalnego polimeru o stężeniu 0,5–5%_{wag} z grupy naturalnych polisacharydów lub polimerów syntetycznych zawierających grupy hydrofilowe: hydroksylowe, kwasowe, amidowe.
2. Materiał polimerowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako magnetyk molekularny stosuje się kompleksy heteronuklearne żelaza, manganu, kobaltu, chromu, miedzi, dysprozu czy niklu.
3. Materiał polimerowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako wodorozpuszczalny polimer stosuje się alginian sodu, poli(alkohol, winylowy), chitozan, lub wodorozpuszczalne pochodne celulozy.
4. Sposób otrzymywania materiału membranowego magnetyczno-organicznego do odwadniania alkoholi, **znamienny tym**, że do 20–100 ml wody destylowanej dodaje się 0.125–5 g wodorozpuszczalnego polimeru tak, aby otrzymać jego 0.5–5%_{wag} roztwór, następnie po rozpuszczeniu polimeru dodaje się wypełnienie 1 w postaci magnetyku molekularnego w ilości 1–20%_{wag} w stosunku do suchej masy polimeru lub wypełnienie 2, które stanowi mieszanina substancji magnetycznych w ilości 1–20%_{wag} zawierająca od 1 do 99%_{wag} tlenku żelaza(II,III) magnetytu, Fe₃O₄ w stosunku do magnetyku molekularnego, tak otrzymany roztwór miesza

się na mieszadle magnetycznym przez 10–60 minut z prędkością 600–800 obr./min., a następnie w łaźni ultradźwiękowej przez 40–60 minut, po czym suszy w temperaturze 30–50°C w czasie 24–48 godzin, następnie zalewa się 30–80 ml środkiem sieciującym zależnym od zastosowanej matrycy polimerowej, zakończonym procesie sieciowania, środek sieciujący wylewa się z nad membrany, którą pięciokrotnie przemywa się wodą destylowaną.

5. Sposób otrzymywania według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako wypełnienie 1 stosuje się magnetyki molekularne w postaci kompleksów heteronuklearnych żelaza, manganu, kobaltu, chromu, miedzi, dysprozu czy niklu.
6. Sposób otrzymywania według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako wypełnienie 2 stosuje się mieszaninę magnetyku molekularnego żelaza, manganu, kobaltu, chromu, miedzi, dysprozu czy niklu z tlenkiem żelaza(II,III) (magnetytem, Fe_3O_4) o zawartości tego drugiego w mieszaninie w ilości od 1 do 99%_{wag.}
7. Sposób otrzymywania według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako środek sieciujący stosuje się kwas siarkowy(VI), chlorek wapnia, aldehyd glutarowy, bezwodnik maleinowy, kwas ortofosforowy, kwas cytrynowy, epichlorohydryna, kwas chlorosulfonowy, glicydol lub genipina.
8. Zastosowanie materiału membranowego magnetyczno-organicznego według zastrz. 1 i 4 do separacji mieszanin azeotropowych w procesie odwadniania związków organicznych, do odwadniania roztworów alkoholi, szczególnie etanolu metodą perwaporacji.