



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012143012/05, 10.10.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.10.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.10.2012

(45) Опубликовано: 10.04.2014 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: . **ТУРКОВА Л.Д.** и др. "Прогнозирование разделительных свойств первапорационных мембран с помощью обращенной газовой хроматографии", Журнал прикладной химии, 2008, т.81, N4, 585-592. **КОНОНОВА С.В.** и др. "Взаимосвязь структуры и транспортных свойств первапорационных мембран с диффузионными свойствами", Кристаллография, 2011, т.56, N3, с.385-390. **КОНОНОВА** (см. прод.)

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

Кремнёв Роман Владимирович (RU),
Кононова Светлана Викторовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт
высокомолекулярных соединений
Российской Федерации (RU)

(54) СПОСОБ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПРЕИМУЩЕСТВЕННО ПРОНИКАЮЩЕГО ЧЕРЕЗ ПЕРВАПОРАЦИОННУЮ МЕМБРАНУ КОМПОНЕНТА РАЗДЕЛЯЕМОЙ СМЕСИ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области мембранных технологий. Способ прогнозирования основан на корреляции газохроматографических характеристик веществ, полученных на колонке с неподвижной жидкой фазой, с транспортными свойствами исследуемой мембраны. Сущность прогнозирования основана на следующем. Процессы разделение жидкостей первапорацией и газохроматографически описываются взаимосвязанными характеристиками в случае физико-химической идентичности полимеров разделительных диффузионных слоев. Для прогнозирования разделительных свойств первапорационной мембраны измеряют времена удерживания исследуемых компонентов на

хроматографической колонке, которая имеет неподвижную жидкую фазу, идентичную мембранообразующему полимеру. Рассчитывают значения параметров ϵ , при этом ϵ рассчитывают как отношение логарифма времени удерживания к логарифму температуры кипения. По величине полученного параметра судят об возможной эффективности разделения потенциальных смесей органических жидкостей на данном полимерном материале. После приготовления из мембранообразующего полимера неподвижной жидкой фазы газохроматографической колонки проводят изучение соответствующих характеристик заданных пар органических жидкостей. По результатам проведенного

эксперимента оценивают целесообразность использования данного полимерного материала для разделения заданных пар жидкостей. Изобретение позволяет прогнозировать селективность растворимых полимеров и их композиций, оптимизировать состав полимерной

смеси композиционной мембраны, оценить перспективность использования конкретного мембранообразующего полимерного материала для разделения определенной смеси органических жидкостей. 2 з.п. ф-лы, 2 табл.

(56) (продолжение):

С.В. и др. "Ароматические полисульфономиды и мембраны на их основе", Журнал прикладной химии, 2009, т.82, N6, стр.976-983. STILL J., WHITE D., "Review of overall integrity and material performance tests for selection of chemical protective clothing", American industrial hygiene association J., 2003, v. 53, Iss. 7 p.455-462. ПОЛЯКОВ А.М. "Некоторые аспекты первапорационного разделения жидких смесей", Критические технологии, Мембраны, 2004, N 4 (24), стр.29-44. WO 2009/054506 A1, 30.04.2009

R U 2 5 1 1 3 7 1 C 1

R U 2 5 1 1 3 7 1 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 511 371** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

B01D 71/06 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012143012/05, 10.10.2012

(24) Effective date for property rights:
10.10.2012

Priority:

(22) Date of filing: 10.10.2012

(45) Date of publication: 10.04.2014 Bull. № 10

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Kremnev Roman Vladimirovich (RU),
Kononova Svetlana Viktorovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut
vysokomolekuljarnykh soedinenij Rossijskoj
Federatsii (RU)**

(54) **METHOD OF FORECASTING MIX COMPONENT PENETRATING MAINLY THROUGH
PERVAPORATION MEMBRANE WITH THE HELP OF INVERTED GAS CHROMATOGRAPHY**

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention relates to membrane technologies.. Method of forecasting works on the principle of correlation of gas chromatography properties of substances obtained in column with stationary liquid phase with analysed membrane transport properties. Separation of fluids by pervaporation and gas chromatography is described by interrelated characteristics in case polymers of separation diffusion layers are identical in terms of physic and chemistry. For forecasting of separation properties pervaporation membrane analysed component times of residence at chromatographic column are measured, said column having stationary fluid phase identical to that membrane-forming polymer. Magnitudes of parameters ε

are calculated, said ε is calculated at relationship between residence time logarithm and boiling point logarithm. Obtained parameter is used to decide on possible efficient separation of potential organic fluids at given polymer material. After preparation of said gas chromatography column stationary fluid phase from membrane-forming polymer appropriate characteristics of preset pairs of organic fluids are analysed. Experiment made allows estimation of expediency of given polymer for separation purposes.

EFFECT: possibility to forecast selectivity of soluble polymers and to optimise the composition of polymer mix of composite membrane.

3 cl, 2 tbl

R U 2 5 1 1 3 7 1 C 1

R U 2 5 1 1 3 7 1 C 1

Изобретение относится к области мембранных технологий, в частности к разделению смесей органических жидкостей методом первапорации. Предложенный способ оценки разделительных свойств первапорационных мембран может быть рекомендован широкому кругу исследователей для прогнозирования селективности любых растворимых полимеров и их композиций.

Для решения аналогичных задач используются известные методы, в частности, в статье [Roberts S.L., Koval C.A., Noble R.D., Strategy for Selection Composite Membrane Materials // Ind.Eng.Chem.Res. 2000. 39. p.1673-1682] впервые были обобщены литературные газохроматографические данные по удерживаемым объемам, индексам Ковача и константам МакРейнольдса для нескольких сотен стационарных фаз. Это привело к предложению об использовании обращенной газовой хроматографии (ОГХ) для направленного выбора полимеров при получении первапорационных мембран.

В практических целях, для решения задачи отделения углеводов от спиртов и кетонов, в [Roberts S.L., Koval C.A., Noble R.D., Strategy for Selection Composite Membrane Materials // Ind.Eng.Chem.Res. 2000. 39. p.1673-1682] были выбраны стационарные фазы с наибольшими различиями констант МакРейнольдса для полярных и неполярных жидкостей и синтезирован полимер, аналогичный этим фазам по химическому составу. Приготовленная мембрана позволила отделить циклогексан от циклогексанона и циклогесанола с высокой степенью очистки.

Идею привлечь метод ОГХ для прогнозирования результатов первапорации четко сформулировали Л. Д. Туркова и Ю. П. Кузнецов в работе [Кузнецов Ю.П., Хрипунов А.К., Кручинина Е.В., Кузнецов В.М., Туркова Л.Д., Пенькова А.В., Транспортные свойства мембран на основе сложных эфиров целлюлозы при разделении смесей газов или жидкостей // ЖПХ. 2004. Т.77. Вып.11.]. Авторами с привлечением метода ОГХ изучены транспортные свойства мембран из миристана целлюлозы и других сложных смешанных эфиров целлюлозы различного состава при разделении водно-органических и органических смесей жидкостей. Для органических жидкостей показана возможность прогнозирования эффективности их селективного массопереноса через мембрану из миристана целлюлозы с помощью метода ОГХ.

В статье [Л.Д.Туркова, С.В.Кононова, Р.В.Кремнев, Е.В.Кручинина и др. Прогнозирование разделительных свойств первапорационных мембран с помощью обращенной газовой хроматографии. ЖПХ, 2008, Т.81, №4, с.585-592.] показана возможность прогнозирования разделительных свойств первапорационных мембран на основе полимерной смеси поливинилового спирта и полиакриловой кислоты с помощью метода обращенной хроматографии при выделении толуола из его смеси с метанолом и этанола из его смеси с этилацетатом. Данный способ является наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату. Существенным и очевидным недостатком указанного прототипа является отсутствие общего параметра, позволяющего оценить селективность полимера первапорационной мембраны, а также использование графических зависимостей вида $\lg(t_{уд})-\lg(T_{кип})$ для гомологических рядов.

В настоящий момент существует необходимость в методике, позволяющей, с одной стороны, оценить потенциальные возможности полимерных материалов (с учетом их модификации) для разделения смесей органических жидкостей, с другой стороны, дать прогноз селективных характеристик в системе материал мембраны - пенетрант, не прибегая к условному разделению первапорационного процесса на составляющие (в частности, сорбционную и диффузионную).

Технической задачей и результатом заявленного способа является прогнозирование

преимущественно проникающего компонента разделяемой смеси жидкостей через полимерную мембрану при первапорации, т.е. возможность, не прибегая к приготовлению серии мембран и изучению их транспортных свойств при разделении заданных смесей органических жидкостей, определить, будут ли данные смеси

5 разделяться на мембране из исследуемого полимера.

Указанная задача и результат достигаются в способе прогнозирования преимущественно проникающего через первапорационную мембрану компонента разделяемой смеси с помощью метода обращенной газовой хроматографии за счет того, что два процесса - разделение жидкостей первапорацией и газохроматографически

10 - представляются взаимосвязанными характеристиками в случае физико-химической идентичности полимеров разделительных диффузионных слоев, т.к. оба процесса описываются в рамках механизма диффузии - сорбции. Из теории газо-жидкостной хроматографии известно: время удерживания зависит от дисперсионной и сорбционной (взаимодействие элюента с неподвижной фазой) составляющих разделения; разделение

15 органических жидкостей каждого гомологического ряда происходит в соответствии с дисперсионной составляющей, которую учитывают путем построения линеаризованных графиков времени (объема) удерживания от температуры кипения.

Таким образом, были построены в сравнении линеаризованные графики зависимостей времени удерживания от температуры кипения компонентов нескольких (перспективных

20 для разделения) гомологических рядов. Актуальным являлся поиск корреляции между фактором разделения первапорационной мембраны и соотношением хроматографических времен удерживания разделяемых компонентов. Для прогнозирования методом ОГХ разделительных свойств первапорационной мембраны, формируемой из любого растворимого мембранообразующего полимерного материала,

25 достаточно измерить времена удерживания для двух или более интересующих исследователей компонентов и рассчитать значения параметров ϵ , где

$$\epsilon = \lg(t_{уд}) / \lg(T_{кип}),$$

и по их величинам получить ответ о возможности разделения смеси на данном полимерном материале.

Зависимости вида $\lg(t_{15уд})$ от $\lg(T_{кип})$ позволяют также провести сравнительные количественные оценки селективности выбранных мембранообразующих полимерных материалов при варьировании разделяемых компонентов. Для этого удобно сравнивать эмпирические параметры, отражающие селективность исследуемого полимерного

35 материала к разделяемым веществам (i), обозначенные нами как параметры ϵ_i , и в качестве которых служат отношения вида $\lg(t_{15уд}) / \lg(T_{кип})$. Ключевым является соотношение: чем больше параметр ϵ , тем выше селективность полимерного материала к данному веществу, и тем лучше оно будет проходить через мембрану.

Таким образом, по результатам сравнения величин параметров ϵ , судят о преимущественном прохождении определенного вещества через мембрану, то есть о ее селективности. Использование обращенной газовой хроматографии для прогнозирования преимущественно проникающего компонента разделяемой смеси жидкостей через мембрану дает возможность оптимизировать состав полимерной смеси, использованной для приготовления композиционной мембраны, для определенного первапорационного разделения. Оптимальным составом полимерной смеси для

45 формирования композиционной мембраны считается такое соотношение компонентов, при котором для разделяемых органических жидкостей разница в значениях параметров ϵ будет максимальна. Основываясь на описанном выше принципе, возможна не только оптимизация состава полимерной смеси композиционной мембраны, но и оценка

перспективности использования мембранообразующего полимерного материала для разделения определенной смеси органических жидкостей.

Далее способ поясняется на примерах его осуществления. Исследования возможности прогнозирования преимущественно проникающего через первапорационную мембрану компонента разделяемой смеси с помощью метода обращенной газовой хроматографии проводились на композиционной пленочной мембране на основе полимерной смеси. Для этого были приготовлены неподвижная жидкая фаза (НЖФ) для насадочной газохроматографической колонки и непористые пленки из композиции на основе полимерной смеси поливинилового спирта (ПВС) и полиакриловой кислоты (ПАК) в соотношении ПВС/ПАК 80/20 масс.%. С помощью метода обращенной газовой хроматографии были получены параметры s для следующих пар компонентов: метанол-толуол (пример 1), этанол-этилацетат (пример 2), толуол-н-гептан (пример 3). Полученные результаты приведены в табл.1:

15

Пример	1		2		3	
Компонент	метанол	толуол	этанол	этилацетат	н-гептан	толуол
ϵ	90,83	22,86	51,40	46,85	20,05	22,86

20 Таким образом, при первапорационном разделении смесей из исследуемых компонентов на мембране из смеси ПВС/ПАК 80/20 масс.%, возможно прогнозирование преимущественного выделения следующих органических жидкостей:

25

Пример	Разделяемая смесь	Преимущественно проникающий компонент
1	метанол/толуол	метанол
2	этанол/этилацетат	этанол
3	толуол/н-гептан	толуол

30 Для подтверждения сделанного прогноза были исследованы транспортные свойства композиционных мембран с диффузионными слоями на основе смеси ПВС/ПАК 80/20 масс.% при разделении перечисленных выше смесей. Результаты первапорационного исследования приведены в табл.2:

35

При- мер	Разделяемая смесь	Компонент	Состав исходной смеси (масс.%)	Состав пермеата (масс.%)	F (фактор разделения)
1	метанол/толуол	метанол	71	97,72	12,95
		толуол	29	2,28	
2	этанол/этилацетат	этанол	74	83,25	2,03
		этилацетат	26	16,75	
3	толуол/н-гептан	толуол	50	70,85	2,43
		н-гептан	50	29,15	

40 Сравнение результатов, приведенных в табл.1 и табл.2, показывает, что для всех примеров 1-3 компонент, который должен быть преимущественно проникающим по результатам ОГХ эксперимента, в реальном первапорационном процессе также обладает наибольшей скоростью транспорта через мембрану.

45 Таким образом, приготовив из мембранообразующего полимера неподвижную жидкую фазу газохроматографической колонки, можно провести ряд исследований различных потенциально перспективных пар органических жидкостей (промышленно значимые смеси, азеотропные, а также модельные смеси), и на основании проведенного эксперимента определить, при разделении каких пар жидкостей применение данного

полимерного материала может быть эффективно. Также возможно сравнение уровня селективности различных полимерных материалов при разделении одной и той же модельной смеси пенетрантов.

Формула изобретения

5

1. Способ прогнозирования преимущественно проникающего через первапорационную мембрану компонента разделяемой смеси с помощью метода обращенной газовой хроматографии, включающий поиск корреляции между газохроматографическими характеристиками, полученными на колонке с неподвижной жидкой фазой, приготовленной из полимера, идентичного мембранообразующему, с транспортными свойствами исследуемой полимерной мембраны, отличающийся тем, что определяют эмпирические параметры, отражающие селективность исследуемого полимерного материала к разделяемым веществам, позволяющие установить, какой из компонентов разделяемой на мембране смеси органических жидкостей будет преимущественно проникающим; причем для прогнозирования методом обращенной газовой хроматографии разделительных свойств первапорационной мембраны, формируемой из любого растворимого мембранообразующего полимерного материала, достаточно измерить времена удерживания для двух или более интересующих исследователей компонентов, при этом корреляция между фактором разделения первапорационной мембраны и соотношением хроматографических времен удерживания разделяемых компонентов выражается с помощью параметра ϵ , который можно рассчитать из отношения логарифма времени удерживания к логарифму температуры кипения компонента, причем ключевым является соотношение: чем больше параметр ϵ , тем выше селективность полимерного материала к данному веществу, и тем быстрее оно будет проходить через мембрану, по результатам сравнения величин параметров ϵ судят о преимущественном прохождении определенного вещества через мембрану, то есть о ее селективности.

10

15

20

25

30

35

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что дает возможность оптимизировать состав полимерной смеси, использованной для приготовления композиционной мембраны, для определенного первапорационного разделения, причем оптимальным составом полимерной смеси для формирования композиционной мембраны считается такое соотношение компонентов, при котором для разделяемых органических жидкостей разница в значениях параметров ϵ будет максимальна.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что проводится оценка перспективности использования мембранообразующего полимерного материала для разделения определенной смеси органических жидкостей.

40

45