

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038148**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.07.13

(21) Номер заявки
201792230

(22) Дата подачи заявки
2016.04.28

(51) Int. Cl. **B01D 53/22** (2006.01)
B01D 71/32 (2006.01)
B01D 71/34 (2006.01)
B01D 71/36 (2006.01)
B01D 71/44 (2006.01)
B01D 71/76 (2006.01)

(54) МЕМБРАНЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ И ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

(31) **62/154,408**

(32) **2015.04.29**

(33) **US**

(43) **2018.05.31**

(86) **PCT/US2016/029817**

(87) **WO 2016/176468 2016.11.03**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**МЕМБРЭЙН ТЕКНОЛОДЖИ
ЭНД РИСЕЧ, ИНК; НЬЮ-ЙОРК
ЮНИВЕРСИТИ (US)**

(72) Изобретатель:
**Меркель Тимоти С., Чжанг Хао, Хе
Чженьджи, Окамото Ёсиюки (US)**

(74) Представитель:
Белков В.М. (RU)

(56) JP-B2-4032738
US-A-3307330
WO-A1-2010080753
US-B1-6361583

(57) Изобретение относится к способам разделения газов с использованием мембран. В настоящем изобретении раскрыт способ разделения компонентов смеси газов с использованием сополимерных мембран для разделения газов, содержащих селективный слой, выполненный из сополимеров аморфных перфторированных диоксолановых и фторвиниловых мономеров, при этом указанный сополимер имеет температуру стеклования $T_g(c)$, которая по меньшей мере на 5°C , предпочтительно на 10°C выше или ниже, чем температура стеклования гомополимера из диоксоланового мономера $T_g(h)$. Полученные мембраны имеют отличные свойства селективности для интересующих пар газов, обладающие при этом быстрой проницаемостью газов в сравнении с мембранами, изготовленными с использованием традиционных перфторполимеров, таких как Teflon® AF, Hyflon® AD и Cytop®.

B1**038148****038148****B1**

Область техники настоящего изобретения

Настоящее изобретение относится к способам разделения газов с использованием мембран. В частности, настоящее изобретение относится к способам разделения газов с использованием сополимерных мембран, содержащих селективный слой, включающий перфторированный диоксолановый мономер и фторвиниловый мономер.

Предшествующий уровень техники настоящего изобретения

Информация, представленная ниже, описывает предшествующий уровень техники в некоторых аспектах настоящего изобретения, которые могут иметь отношение к техническим признакам, упоминаемым в разделе "Подробное описание", но не обязательно описанным подробно. Дискуссия, приведенная ниже, не должна истолковываться как признание того, что указанная информация имеет непосредственное отношение к заявленному изобретению, или того, что приведенный текст является результатом или следствием указанного предшествующего уровня техники.

Поиск мембран для применения в приложениях для разделения газов, в которых сочетаются высокая селективность и высокая интенсивность потока, продолжается. Используемые в настоящее время перфторполимерные мембраны, такие как мембраны производства Hyflon® AD (Solvay), Teflon® AF (Du Pont), Cytop® (Asahi Glass) и их варианты, имеют отличную химическую устойчивость и стабильность. Ранее мы описывали в патенте США № 6361583 мембраны, изготовленные из стеклообразных полимеров или сополимеров, включающих Hyflon® AD, и характеризующиеся наличием повторяющихся блоков фторированных, циклических структур. В общем, кольцевые структуры в этих материалах не позволяют осуществить упаковку полимерных цепей, приводя к получению аморфных полимеров с относительно высокой газовой проницаемостью. Эти ранее разработанные мембраны также являются более устойчивыми к пластической деформации углеводородами, чем мембраны из предшествующего уровня техники, и способны выдерживать случайный контакт с жидкими углеводородами.

Известно, что сополимеризация фторированных циклических мономеров с тетрафторэтиленом (ТФЭ) увеличивает химическую устойчивость и физическую прочность мембраны. Также известно, что ТФЭ улучшает пригодность для обработки и обладает эффектом снижения газовой проницаемости и повышения селективности по размеру в мембранах Hyflon® AD и Teflon® AF. Поэтому комбинации ТФЭ с другими мономерными блоками, в частности с перфторированными диоксолами, такими как в Teflon® AF и Hyflon® AD, которые приводят к получению в целом аморфных, но тем не менее прочных, высокофторированных сополимеров, являются полезными для промышленных применений мембран. Однако недостатком этих мембран является то, что их селективности являются относительно низкими для ряда пар газов, представляющих интерес, включая пары H_2/CH_4 , He/CH_4 , CO_2/CH_4 и N_2/CH_4 .

В отличие от коммерчески доступных перфторполимеров для полностью фторированных полимеров доступно очень ограниченное количество данных по транспорту газов. Paul и Chio, "Gas permeation in a dry Nafion membrane," Industrial & Engineering Chemistry Research, 27, 2161-2164 (1988), изучали транспорт газов в сухом Nafion® (ионный сополимер ТФЭ и сульфонированного перфторвинилового эфира) и обнаружили относительно высокие проницаемости и селективности для нескольких пар газов (He/CH_4 , He/H_2 и N_2/CH_4) по сравнению с традиционными полимерами на основе углеводородов, применяющимися в качестве мембран. Nafion® и близкие ионные материалы используют для производства ионообменных мембран для электрохимических ячеек и подобных приложений. Ввиду их высокой стоимости и необходимости тщательного контроля условий функционирования, таких как поддержание относительной влажности подаваемого газа для предотвращения разбухания полимера и потери его свойств, эти ионные мембраны являются непригодными для промышленного разделения газов.

В патенте США № 5051114 на имя DuPont раскрывается исследование поли-[перфтор-2-метил-4-метил-1,3-диоксолана] в качестве мембраны для разделения газов. Результаты показали, что этот материал демонстрирует проницаемость газов в от 2,5 до 40 раз меньшую по сравнению с биполимерными мембранами из перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксола и ТФЭ, но имеет более высокую селективность. Также описаны сополимеры из перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксола и либо тетрафторэтилена, перфторметилвинилового эфира, винилиденфторида, либо хлортрифторэтилена.

Недавно сообщалось о новых неионных аморфных перфторполимерах. В патентах США №№ 7582714, 7635780, 7754901 и 8168808, все на имя Yoshiyuki Okamoto, описаны композиции и способы производства производных диоксоланов.

Yang и др., "Novel Amorphous Perfluorocopolymeric System: Copolymers of Perfluoro-2-methylene-1,3-dioxolane Derivatives," Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 44, 1613-1618 (2006), и Okamoto и др., "Synthesis and properties of amorphous perfluorinated polymers", Chemistry Today, vol. 27, n. 4, pp. 46-48 (июль-август 2009) описывают сополимеризацию двух производных диоксоланов, перфтортетрагидро-2-метил-4-метил-фура[3,4-d][1,3]диоксолана и перфтор-2-метил-4-метоксиметил-1,3-диоксолана. Было обнаружено, что указанные сополимеры являются термически стабильными, имеют низкие рефракционные индексы и высокую оптическую прозрачность в области от УФ до близкой к инфракрасной области, что делает их идеальными кандидатами для применения в качестве оптических и электрических материалов.

Liu и др., "Free-Radical Polymerization of Dioxolane and Dioxane Derivatives: Effect of Fluorine Substituents on the Ring Opening Polymerization," *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 42, 5180-5188 (2004), описывает синтез частично и полностью фторированных мономеров диоксолана и диоксана, которые могут быть использованы в материалах для применения в оптических волокнах.

Mikes и др., "Synthesis and Characterization of Perfluoro-3-methylen-2,4-dioxabicyclo[3,3,0]octane: Homo- and Copolymerization with Fluorovinyl Monomers", *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem*, 47: 6571-6578 (2009), описывает сополимеры перфтор-3-метилен-2,3-диоксабидицикло[3,3,0]октана с хлортрифторэтиленом (ХТФЭ), перфторпропилвиниловым эфиром, перфторметилвиниловым эфиром и винилиденфторидом для применения в различных приложениях.

Boshet и Ameduri, "(Co)polymers of Chlorotrifluoroethylene: Synthesis, Properties, and Applications," *Chem. Rev.* 2014, 114, 927-980, описывают сополимеры хлортрифторэтилена и перфтор-3-метилен-2,3-диоксабидицикло-[3,3,0]октана для применения в оптических волокнах.

Paul и Yampol'ski, "Polymeric Gas Separation Membranes", CRC Press, pp. 416-419 (1994), описывают полимерные мембраны, разработанные компанией Asahi Glass Co., которые содержат сополимеры тетрафторэтилена и перфтор-2-метилен-4-метил-1,3-диоксолана. Однако данные по разделению газов не приведены.

В патенте США № 9079138 на имя Nemser и др. описан способ изготовления фторированных полимерных мембран, содержащих, например, сополимеры перфтор-2-метилен-4-метил-1,3-диоксолана и фторвинилового мономера, которые могут быть использованы для разделения жидких компонентов в условиях функционирования типа нанофильтрации. Эти мембраны обладают высоким трансмембранным потоком, который является непригодным для разделения газов.

Ezhov, "Investigation of Permeability of Fluorine and Certain Gases through Nonporous Fluorine-Resistant Polymers", *Petroleum Chemistry*, 2014, Vol. 54, No. 8, pp. 608-611, и "Permeability of Fluorine and Some Other Fluorine-Containing Gases Through Nonporous Fluorine-stable Copolymers", *Atomic Energy*, 2011, Vol. 110, No. 3, pp. 173-175 описывает разделение определённых фторированных газов с использованием толстых плёнок (30-100 мкм), изготовленных из сополимеров винилиденфторида и перфтор-2-метилен-4-метил-1,3-диоксолана и перфтор-2-метилен-1,3-диоксолана.

В опубликованной предварительной заявке США № 2012/0190091 на имя Huang и др. описан способ дегидратирования органических/водных растворов с использованием мембраны, имеющей селективный слой, выполненный из высокофторированных мономеров, включающих сополимеры диоксоланов и фторированных эфиров и этилена. Однако конкретные диоксоланы не раскрыты.

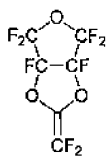
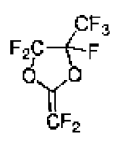
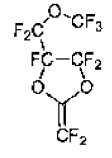
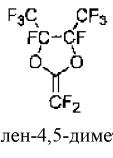
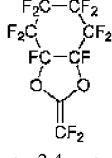
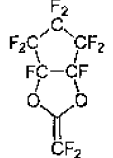
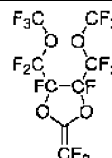
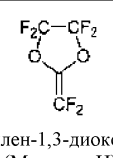
Однако в настоящее время нам не известны какие-либо опубликованные данные, описывающие характеристики разделения газов мембранами, изготовленными сополимеризацией перфтордиоксолановых мономеров с фторвиниловыми мономерами, раскрытыми в настоящем описании.

Краткое описание настоящего изобретения

Настоящее изобретение относится к способу разделения компонентов газовой смеси, в котором смесь газов пропускают вдоль мембраны с улучшенными характеристиками разделения, имеющей селективный слой, выполненный из сополимеров, включающих по меньшей мере один диоксолановый мономер и фторвиниловый мономер.

Как описано выше, мембраны, разработанные ранее для процессов разделения газов, не обладают достаточной селективностью для процессов разделения определённых газов, таких как обработка природного газа. Для изучения вопросов характеристики этих мембран в патенте США № 8828121 с нашим соавторством мы ранее изучали свойства определённых специфических диоксолановых сополимеров, включающих по меньшей мере два перфторированных диоксолановых мономера различной степени кристалличности. В частности, мы обнаружили, что сополимеры перфтордиоксолановых мономеров, перечисленные в табл. 1, приведённой ниже, могут быть использованы в качестве селективного слоя в композитных мембранах, имеющих улучшенные свойства разделения газов.

Таблица 1

Перфтордиоксолановые мономеры	
 Перфтортетрагидро-2-метилен-фуро[3,4-d][1,3]-диоксолан (Мономер А)	 Перфтор-2-метилен-4-метил-1,3-диоксолан (Мономер В)
 Перфтор-2-метилен-4-метоксиметил-1,3-диоксолан (Мономер С)	 Перфтор-2-метилен-4,5-диметил-1,3-диоксолан (Мономер D)
 Перфтор-3-метилен-2,4-диоксацикло [4,3,0]нонан (Мономер Е)	 Перфтор-3-метилен-2,4-диоксацикло [3,3,0]октан (Мономер F)
 Перфтор-2-метилен-4,5-диметоксиметил-1,3-диоксолан (Мономер G)	 Перфтор-2-метилен-1,3-диоксолан (Мономер H)

Последующее рассмотрение и изучение этих материалов выявило, что полимеры, которые содержат даже один перфтордиоксолановый мономер, могут обладать особенными свойствами, включая свойства полезного и стабильного разделения газов. В некоторых случаях перфтордиоксолановый мономер имеет определённые свойства, такие как будучи полимеризованным в виде гомополимера, указанный гомополимер, по существу, не имеет кристалличности в нём. То есть указанный гомополимер перфтордиоксолана является аморфным.

Важным признаком настоящего изобретения является баланс между кристаллическими и аморфными фазами сополимерных материалов. Если указанные сополимеры являются слишком кристаллическими или плотно упакованными, указанная мембрана селективного слоя может иметь нежелательно низкую проницаемость. В противоположность этому неплотная, открытая или более гибкая структура может приводить к получению мембраны с высоким потоком, но низкой селективностью. Поэтому указанный фторвиниловый мономер должен быть таким, чтобы уравновешивать характеристики указанного диоксоланового мономера.

В некоторых аспектах, указанный фторвиниловый мономер выбран из известных мономеров, таких как мономеры, описанные в Mikes и др., "Synthesis and Characterization of Perfluoro-3-methylene-2,4-dioxabicyclo[3,3,0]octane: Homo- and Copolymerization with Fluorovinyl Monomers", J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 47: 6571-6578 (2009) или Teng, "Overview of the Development of the Fluoropolymer Industry", Appl. Sci. 2012, 2, 496-512, каждый из которых включён в настоящее описание посредством ссылки. Эти фторвиниловые мономеры включают трифторэтилен, тетрафторэтилен (ТФЭ), хлортрифторэтилен (ХТФЭ), перфторметилвиниловый эфир (ПФМВЭ), перфторэтилвиниловый эфир (ПФЭВЭ), перфторпропилвиниловый эфир (ПФПВЭ), винилфторид (ВФ), винилиденфторид (ВДФ) и перфторметоксвиниловый эфир (ПФМОВЭ), но не ограничиваются ими.

В некоторых аспектах указанный фторвиниловый мономер выбран из структуры, имеющей одну из следующих формул:

$F_2C=CFR$, где R - это H, Cl, C_1-C_6 -перфторалкил, или OX, где X - это C_1-C_6 -перфторалкил или C_{12} -перфтороксилалкил, имеющий одну или более эфирных групп, или

$H_2C=CR_1R_2$, где R_1 - это F, H, C_1-C_6 -перфторалкил, или OX, или где X - это C_1-C_6 -перфторалкил или

C₁-C₁₂-перфтороксиалкил, имеющий одну или более эфирных групп, и R₂ -это F, C₁-C₆-перфторалкил, или ОХ, или где Х - это C₁-C₆-перфторалкил или C₁-C₁₂-перфтороксиалкил, имеющий одну или более эфирных групп.

В зависимости от конкретных свойств используемого диоксоланового мономера и сомономера, с которым он полимеризуется, образующийся сополимер может иметь температуру стеклования Tg(c), которая выше или ниже, чем температура стеклования гомополимера Tg(h) из диоксоланового мономера. Для того чтобы этот эффект имел достаточную функциональность, Tg(c) должна быть по меньшей мере на 5°C, предпочтительно на 10°C ниже или выше, чем Tg(h).

Мы используем уравнение Флори-Фокс для расчёта Tg(c) на основе Tg(h) гомополимеров двух мономеров. Указанное уравнение следующее:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}}$$

где w₁ и w₂ - это вес фракций компонентов 1 и 2 соответственно.

Важным преимуществом настоящего изобретения является то, что сополимеризация перфторированных диоксолановых мономеров с фторвиниловым мономером, описанная выше, может приводить к получению мембраны с повышенной селективностью в отношении желаемых газов по сравнению с селективностью, которая может быть получена с использованием мембран из предшествующего уровня техники.

Ввиду таких улучшенных свойств, мембраны и способы согласно настоящему изобретению оказываются пригодными для использования во множестве приложений для разделения газов. Конкретные примеры включают отделение различных нефторированных газов, например азота, гелия, диоксида углерода и водорода, от метана, но не ограничиваются ими. Такие разделения являются важными, например, при обработке природного газа.

Смесь газов может содержать по меньшей мере два компонента, обозначенные как компонент А и компонент В, которые предполагается отделить друг от друга и, необязательно, другой компонент или компоненты в потоке. Желаемым проникающим газом может быть как ценный газ, который предполагается выделить в виде обогащенного продукта, так и примесь, от которой желательно избавиться. Таким образом, как проникающий поток, так и остаточный поток или оба из них могут быть полезными продуктами указанного способа.

В определённых аспектах настоящим изобретением является способ разделения двух компонентов, А и В, смеси газов, где компонентом А является водород, а компонентом В является метан. Такая смесь может использоваться в способе реформинга потока. Например, указанный способ согласно настоящему изобретению может быть использован для выделения водорода из синтез-газа, для выделения диоксида углерода из синтез-газ или для регулирования соотношения водорода и монооксида углерода в синтез-газе.

В определённых аспектах настоящим изобретением является способ разделения двух компонентов, А и В, смеси газов, где компонентом А является диоксид углерода, а компонентом В является метан. Указанный способ может быть использован при захвате и хранении углерода или при отделении CO₂ от природного газа.

В других аспектах настоящим изобретением является способ разделения двух компонентов, А и В, смеси газов, где компонентом А является азот, а компонентом В является метан. Этот способ может быть использован при выделении азота из природного газа, загрязнённого азотом.

Ещё в одном аспекте настоящим изобретением является способ разделения двух компонентов, А и В, смеси газов, где компонентом А является гелий, а компонентом В является метан. Этот способ может быть использован для получения гелия посредством экстракции из природного газа и последующей очистки.

Краткое описание чертежей

Нет.

Подробное описание настоящего изобретения

Термин "газ", используемый в настоящем описании, означает газ или вещество в газообразном состоянии.

Термин "полимер", используемый в настоящем описании, в общем случае включает гомополимеры, сополимеры, такие как, например, блок-, графт-, случайные сополимеры и сополимеры переменного состава, терполимеры и т.д. и их смеси и модификации, но не ограничиваются ими. Более того, если особо не указано иное, термин "полимер" включает все возможные геометрические конфигурации указанного материала. Такие конфигурации включают изотактические и атактические симметрии, но не ограничиваются ими.

Термин "сополимер", используемый в настоящем описании для простоты, относится ко всем полимерам, имеющим по меньшей мере два различных мономерных блока, и включает таким образом терполимеры и любые другие полимеры, имеющие более двух различных мономерных блоков.

Термины "полностью фторированный" и "перфторированный", используемые в настоящем опи-

сании, являются взаимозаменяемыми и относятся к соединению, в котором весь доступный водород, связанный с углеродом, замещён фтором.

Термин "мембрана", используемый в настоящем описании, относится к тонкому селективному слою, размещённому на цельной или дискретной подложке, такой как цельная асимметричная мембрана или композитная мембрана. Указанная мембрана в общем случае имеет селективный слой толщиной менее 10 мкм, более конкретно менее 5 мкм.

Настоящее изобретение относится к способу разделения двух компонентов, А и В, смеси газов. Указанное разделение осуществляют посредством пропускания потока смеси газов вдоль мембраны, которая является селективной по отношению к компоненту, который желательнее отделить от других компонентов. Компонентом, который желательнее отделить в виде пермеата, может быть компонент А или компонент В. Таким образом, в результате использования указанного способа получают поток пермеата, обогащенного желательным компонентом, и остаточный поток, обеднённый этим компонентом.

По меньшей мере, указанный селективный слой, ответственный за свойства мембраны по разделению газов, выполнен из стеклообразных сополимеров. Указанные сополимеры должны быть, по существу, аморфными. Кристаллические полимеры обычно, по существу, не растворимы и поэтому из них трудно изготовить мембраны, а также они демонстрируют в общем случае очень низкую проницаемость для газов. Поэтому кристаллические полимеры обычно не подходят для получения указанного селективного слоя.

Указанный селективный слой сополимеров должен быть фторированным, и в общем случае степень фторирования должна быть высокой, чтобы повысить химическую инертность и устойчивость материала. Под высокой мы подразумеваем степень фторирования атомов в полимере по меньшей мере 1:1. Наиболее предпочтительно указанный полимер является перфторированным, даже если перфторированная структура имеет степень фторирования менее 1:1.

Для того чтобы удовлетворять характеристическим требованиям, в качестве указанного сополимерного селективного слоя могут быть использованы различные материалы, они включают сополимеры, содержащие диоксолановый мономер и фторвиниловый мономер.

Указанные диоксолановые мономеры, описанные в настоящем описании, характеризуются 1,3-диоксолановым кольцом, имеющим общую формулу



В некоторых вариантах осуществления предпочтительные диоксолановые мономеры могут быть выбраны из перфтор-2-метилен-1,3-диоксолановых производных, содержащих различные группы заместителей в четвёртом и пятом положениях диоксоланового кольца. Эти мономеры представлены, например, структурами, указанными в мономерах А-Г в табл. 1, приведённой выше.

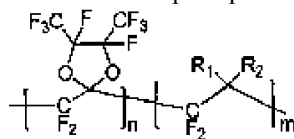
Гомополимер перфтор-2-метилен-1,3-диоксолана (мономер Н) по своей природе является кристаллическим, что было подтверждено Mikes и др., "Characterization and Properties of Semicrystalline and Amorphous Perfluoropolymer: poly(perfluoro-2-methylen-1,3-dioxalane)", *Polymers for Advanced Technologies*, v. 22, pp. 1272-1277 (2011). Эта кристалличность отражает способность повторяющихся блоков мономера Н в гомополимере образовывать плотную упаковку с формированием упорядоченных структур. В результате, гомополимер мономера Н не растворяется в фторированных растворителях. Однако, как раскрыто в настоящем описании, сополимеризация перфторированного диоксоланового мономера с фторвиниловым мономером, например, в подходящем количестве может приводить к образованию в целом аморфных структур, которые являются желательными для материалов для разделения газов на мембранах.

Таким образом, в некоторых вариантах осуществления указанный фторвиниловый мономер может быть выбран из группы, включающей трифторэтилен, тетрафторэтилен (ТФЭ), хлортрифторэтилен (ХТФЭ), перфторметилвиниловый эфир (ПФМВЭ), перфторэтилвиниловый эфир (ПФЭВЭ), перфторпропилвиниловый эфир (ПФПВЭ), винилфторид (ВФ), винилиденфторид (ВДФ) и перфторметоксivinиловый эфир (ПФМОВЭ).

В общем случае диоксоланы могут быть получены путём ацеталирования альдегидов и кетализации кетонов с этиленгликолем. Композиции, охватывающие такие композиции, которые являются пригодными в настоящем изобретении, описаны в патентах США №№ 3308107; 5051114; 7754901; 7635780 и 8168808, включённых в настоящее описание посредством ссылки. Сополимеризация аморфных мономеров из табл. 1 с фторвиниловым мономером может осуществляться в массе или в растворе с использованием 0,1-1,0% инициатора свободных радикалов, таких как перфтордибензоилпероксид или трет-бутилпероксиивалат. Полученный полимер очищают осаждением из раствора путём добавления соединения, в котором он не растворяется, такого как дихлорметан. Выделенный полимер высушивают и его состав определяют с помощью ЯМР-спектроскопии.

Что касается фторполимеров, описанных в настоящем описании, связывание мономеров происходит вне основного диоксоланового кольца. Указанный способ отличается от полимеризации диоксолов, которые полимеризуются с раскрытием двойной связи внутри пятичленного кольца.

В определённых вариантах осуществления сополимеризация аморфных перфтордиоксоланов с фторвиниловым мономером представлена в качестве примера следующей формулой:



где R_1 - это F, Cl, H, OCF_3 или OC_3H_7 , и R_2 - это F, а m и n являются положительными целыми числами.

В определённых вариантах осуществления указанные сополимеры могут содержать более одного перфторированного диоксоланового мономера или более одного фторвинилового мономера.

Когда используют любую пару мономеров, один из них будет иметь более плотную упаковку и возможно более кристаллические свойства, чем другой, и соответствующие пропорции двух мономеров будут влиять на свойства мембраны. Будучи сополимерными с фторвиниловыми мономерами, перфтордиоксоланы будут препятствовать такой упаковке цепи полимера с образованием селективного слоя с большим свободным объёмом и более высокой проницаемостью газов. Образующиеся сополимеры являются не такими кристаллическими, как гомополимеры фторвинилового мономера, и имеют более высокую температуру стеклования. Таким образом, указанные сополимеры имеют температуру стеклования $T_g(c)$, которая выше, по меньшей мере на 5°C выше, предпочтительно по меньшей мере на 10°C выше, чем гомополимер, изготовленный из фторвинилового мономера, имеющего температуру стеклования гомополимера $T_g(h)$.

В кругу аморфных сополимеров существует баланс между проницаемостью и селективностью. Сравнительно большое количество вторых мономеров снижают проницаемость в пользу селективности, и сравнительно большое количество первых диоксолановых мономеров снижают селективность в пользу проницаемости.

В предпочтительном варианте осуществления указанный сополимер является идеальным сополимером со случайным распределением.

Указанные сополимеры, выбранные для селективного слоя, могут применяться для получения мембраны с использованием любых традиционных методов, известных из уровня техники, и могут иметь различные формы. Поскольку указанные полимеры являются стеклообразными и прочными, неармированные плёнки, трубки или нити указанного полимера могут в принципе использоваться в виде однослойной мембраны. Однако такие однослойные плёнки обычно будут слишком толстыми для того, чтобы иметь приемлемый трансмембранный поток, и на практике указанная мембрана для разделения обычно содержит очень тонкий селективный слой, который образует часть более толстой структуры. Это может быть, например, цельная асимметричная мембрана, содержащая плотную поверхностную часть, которая образует селективный слой, и микропористую часть средства поддержки. Такие мембраны изначально были разработаны Loeb и Sourirajan, и их получение в виде плоского листа или полый нити в настоящее время является традиционным в уровне техники и описано, например, в патентах США №№ 3133132 на имя Loeb и 4230463 на имя Henis и Tripodi.

В качестве дальнейшей и предпочтительной альтернативы указанной мембраной может быть композитная мембрана, а именно мембрана, имеющая несколько слоев. Современные композитные мембраны обычно содержат высокопроницаемые, но относительно неселективные несущие подложки мембраны, которые обеспечивают механическую прочность, покрытые тонким селективным слоем другого материала, а именно главным образом ответственных за свойства разделения. Обычно, но не обязательно, такую композитную мембрану изготавливают отливкой из раствора подложки мембраны, а затем покрытием из раствора указанного селективного слоя. Обычные методики получения композитных мембран такого типа хорошо известны и описаны, например, в патенте США № 4243701 на имя Riley и др., включённом в настоящее описание посредством ссылки.

Указанная мембрана может иметь форму плоского листа, трубки или полый нити. Наиболее предпочтительной несущей подложкой мембраны являются подложки с асимметричной структурой, которые обеспечивают гладкую, относительно прочную поверхность, на которую наносят указанный селективный слой. Несущие подложки мембраны сами по себе обычно часто отливают на несущую сеть из бумаги или ткани. В качестве альтернативы нанесению покрытия на несущую подложку мембраны возможно изготовить композитную мембрану посредством отливки из раствора указанного полимера непосредственно на несъёмную несущую сеть, как указано выше. В случае формы полых нитей многослойная композитная мембрана может быть изготовлена посредством процедуры покрытия, как описано, например, в патентах США №№ 4863761; 5242636 и 5156888, или с использованием прядильного механизма с двумя капиллярами такого типа, который описан в патентах США №№ 5141642 и 5318417.

Может, необязательно, быть использован слой с канавками между несущей подложкой мембраны и указанным селективным слоем, например, для придания гладкости поверхности несущей подложки и для отвода потока в поры указанной несущей подложки мембраны. В этом случае указанную несущую подложку мембраны сначала покрывают указанным слоем с канавками, а затем перфторированным селек-

тивным слоем, описанным в настоящей заявке.

Также могут быть использованы множественные селективные слои.

Толщина мембраны, как это определяется в предшествующем уровне техники, обычно относится к толщине селективного слоя или наружного слоя указанной мембраны. Указанная толщина может быть выбрана в соответствии с предполагаемым применением, но в общем случае должна быть не тоньше 10 или 5 мкм и обычно не тоньше 1 мкм. Предпочтительно, чтобы указанный селективный слой был бы достаточно тонким, чтобы указанная мембрана обеспечивала нормализованный по давлению поток водорода, измеряемый с помощью газа чистого водорода при 25°C, по меньшей мере примерно 100 GPU (где $1 \text{ GPU} = 1 \times 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ (STP)/см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см Hg}$), более предпочтительно по меньшей мере примерно 200 GPU и наиболее предпочтительно по меньшей мере примерно 400 GPU. В предпочтительном варианте осуществления толщина указанного селективного слоя составляет не более примерно 0,5 мкм.

Будучи сформированной, указанные мембраны демонстрируют сочетание хороших механических свойств, термической стабильности и высокой химической устойчивости. Указанные фторуглеродные полимеры, которые образуют селективный слой, обычно являются нерастворимыми, за исключением перфторированных растворителей, и устойчивыми к кислотам, щелочам, маслам, низкомолекулярным простым и сложным эфирам и кетонам, алифатическим и ароматическим углеводородам и окисляющим агентам, что делает их пригодными для применения не только в присутствии C_{3+} углеводородов, но и во множестве других агрессивных сред.

Указанные мембраны согласно настоящему изобретению могут быть изготовлены в любой из известных для мембран форм и размещены в любых подходящих типах корпусах и блоках разделения. Мы предпочитаем изготавливать мембраны в форме плоских листов и размещать их в спирально-навитых газоразделительных модулях. Однако мембраны в виде плоских листов также могут быть размещены в рамных пластинчатых модулях или любым другим способом. Если указанные мембраны изготовлены в форме полых нитей или трубок, они могут быть вмонтированы в цилиндрические корпуса или иным способом.

Указанный блок с разделением на мембранах содержит один или более мембранных модулей. Количество требующихся мембранных модулей может варьировать в соответствии с объемами газа, которые предполагается обрабатывать, с составом подаваемого газа, с желаемыми составами потока пермеата и остаточного потока, рабочего давления в системе и доступной площадью мембраны в модуле. Системы могут содержать как минимум один мембранный модуль или как максимум несколько сотен модулей или более. Указанные модули могут быть размещены в ёмкостях под давлением индивидуально, или множество элементов могут быть смонтированы вместе в замкнутом корпусе подходящего диаметра и длины.

Особо важным является то, что указанные мембраны и способы согласно настоящему изобретению являются пригодными в установках и способах для производства водорода или химических соединений из углеводородного сырья, таких как способы реформинга или газификации с последующим разделением или химическим синтезом. Реформинг потока является хорошо известным в уровне техники, относящегося к химической обработке, и включает образование различных смесей газов, широко известных как синтез-газ или сингаз из сырья с лёгкими углеводородами, пара и, необязательно, других газов, таких как воздух, кислород или азот. Синтез-газ обычно содержит, по меньшей мере, водород, диоксид углерода, монооксид углерода и метан, но точный состав может варьировать в зависимости от предполагаемого использования.

Конструкция установки и условия рабочего способа могут отличаться в деталях, но указанный способ реформинга потока всегда включает стадию реформинга основного потока/углеводорода, осуществляемого при высокой температуре и повышенном давлении, и одну или более последующих обработок исходного синтез-газа для удаления диоксида углерода или осуществления других изменений состава газа. Предполагается, что указанные способы согласно настоящему изобретению будут особенно полезными при осуществлении таких обработок.

В другом аспекте настоящее изобретение является способом отделения диоксида углерода от метана, в особенности когда смесь также содержит C_{3+} углеводородные вещества в газообразном состоянии. Такой тип смеси может встречаться в ходе обработки природного газа, сопутствующего газа из нефтяных скважин или, например, в некоторых нефтехимических потоках. Предполагается, что указанные способы согласно настоящему изобретению будут полезными как часть процесса обработки газов, например, как в местах добычи, так и в установках переработки газа.

В другом аспекте настоящее изобретение является способом выделения гелия из природного газа. Гелий является редким газом на Земле. Практически все коммерческие потребности в гелии удовлетворяются его экстракцией из гелий-содержащего природного газа посредством низкотемпературного способа фракционной перегонки. Затем получающиеся газы, обогащенные гелием, очищают или рафинируют с использованием дополнительных стадий криогенной очистки или посредством способа адсорбции с перепадом давления (PSA), в которых селективно удаляют другие газы. Такие окончательные стадии очистки приводят к получению коммерческой степени чистоты гелия выше 99,9%. Предполагается, что указанные способы согласно настоящему изобретению будут полезными при замещении или оснащении

одного или более операционных блоков в установке выделения гелия.

В ещё одном аспекте настоящее изобретение является способом отделения азота от природного газа. Часто целью является снижение содержания азота в природном газе до содержания не выше примерно 4% азота, что является приемлемым значением содержания инертных составляющих для газа, перекачиваемого в трубопроводах. В других условиях может потребоваться более высокое или низкое целевое значение содержания азота. Ещё раз, предполагается, что указанные способы согласно настоящему изобретению будут полезными в местах добычи или в оборудовании установки в качестве единственного блока или дополнительных блоков для достижения желаемой целевой концентрации азота.

Дополнительно в другом аспекте настоящее изобретение является способом отделения кислорода от азота. Кислород используют для улучшения сгорания всех видов топлива, осуществления улучшенного контроля за зоной горения и снижения выбросов. Предполагается, что настоящее изобретение позволит получать обогащенный кислородом продукт, который может быть использован преимущественно в способах сжигания, таких как способы сжигания в печах для обжига или при использовании низкокачественного топлива, где снижение содержания балластного азота является предпочтительным. Предпочтительно такое разделение также может быть полезным для получения азота, где отделенный азот может быть использован в приложениях, где требуется инертный, стабильный газ, таких как химические и нефтехимические установки, производство полупроводников, автомобильных шин или топливных системах.

В ещё одном аспекте настоящее изобретение является способом отделения воды от спиртов, таких как этанол, в частности биоэтанол, полученный из природных источников. Основным недостатком для более экономически выгодного использования биоэтанола в качестве топлива является использование энергии, необходимой для выращивания исходного сырья, для его ферментирования и для отделения чистого продукта этанола из ферментационной среды. Предполагается, что способы согласно настоящему изобретению будут полезными в снижении затрат энергии, необходимой для отделения этанола (обезвоживания).

Далее настоящее изобретение подробно проиллюстрировано со ссылкой на конкретные примеры. Указанные примеры предназначены для дальнейшего разъяснения настоящего изобретения и не предназначены для ограничения объема настоящего изобретения каким-либо способом.

Пример 1. Изготовление мембраны.

Композитные мембраны изготавливали с использованием растворов сополимеров, полученных из мономеров А-Г, приведенных в табл. 1, и сополимеризованных с использованием методов, описанных в настоящей заявке.

Мембраны изготавливали с использованием различных фторвинилов и различных концентраций фторвиниловых мономеров в диапазоне примерно 20-55 мол.%. В ходе экспериментов было установлено, что сополимеры и композитные мембраны, имеющие селективный слой, включающий указанные сополимеры, могут быть получены из материалов, указанных в табл. 1.

Указанные перфторированные селективные слои наносили на несущую подложку мембраны либо с помощью небольшого устройства для нанесения, либо вручную, и указанные мембраны подвергали окончательной обработке высушиванием в печи. Образцы каждой готовой композитной мембраны затем разрезали на прямоугольники площадью 12,6 см².

Пример 2. Исследование перфторированных композитных мембран с чистыми газами.

Избранные мембраны из примера 1 подвергали исследованиям на проницаемость газов. Указанные мембраны исследовали в аппарате с камерой для тестов на проницаемость с чистыми газами при комнатной температуре и избыточном давлении нагнетания 344,75 кПа (50 фунт/кв.дюйм). Измеряли потоки газов на мембране и рассчитывали проницаемости и селективности.

Для целей сравнения также проводили исследование с мембранами, имеющими селективный слой, выполненный из нескольких следующих составов **Nyflon® AD**, **Cytop®** и **Teflon® AF**.

Результаты для репрезентативных сополимеров, имеющих различные пропорции фторвиниловых мономеров, приведены в табл. 2-4 ниже.

Таблица 2

Результаты селективности в отношении чистых газов

Образец	Тип и процентный состав фторвинилового мономера	Селективность в отношении чистых газов	
		H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄
Полимер 1	30 мол.% ХТФЭ	200	50
Полимер 2	55 мол.% ХТФЭ	90	30
Полимер 3	53 мол.% ПФРВЭ	10	10
Полимер 4	53 мол.%	6,0	7,0

	3,3,3-трифтор-2-(трифторметил)-1-пропен		
Полимер 5	23 мол.% ВДФ	80	30
Hyflon® AD60		20	20
Hyflon® AD40		40	20
Супор®		50	30
Teflon® AF2400		5,0	6,0

Пример 3. Исследования воспроизводимости.

Таблица 3

Результаты проницаемости чистых газов для сополимеров 70 мол.% D/30 мол.% ХТФЭ

Образцы прямоуголь- ников	Проницаемость, гри			Селективность				
	H ₂	He	CO ₂	N ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	He/CH ₄	CO ₂ /CH ₄
1	360	820	90	6,0	5,0	190	440	50
2	340	770	80	6,0	5,0	210	480	50
3	26	710	60	6,0		200	540	50
4	300	760	70	5,0		160	410	40
Гомополимер D	1800	2530	1070	3,0		34	48	20
Hyflon® AD60	1700	2600	1300	2,0		20	30	20
Hyflon® AD40	450	1120	270	3,0		40	90	20
Супор®	290	790	150	3,0		50	130	30
Teflon® AF2400	10000	10000	13000	1,0		5,0	5,0	6,0

Образцы 1-4 исследовали для проверки воспроизводимости данных об их свойствах. Указанные результаты для образцов 1-4 также сравнивали с данными для гомополимера мономера D.

Пример 4. Исследование воспроизводимости.

Таблица 4

Результаты проницаемости для чистых газов для сополимера 45 мол.% D/55 мол.% ХТФЭ

Образцы прямоуголь- ников	Проницаемость, гри			Селективность			
	H ₂	He	CO ₂	N ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄	He/CH ₄	CO ₂ /CH ₄
1	210	520	70	3,0	80	200	30
2	230	590	90	3,0	60	160	20
3	160	410	50	3,0	90	240	30
Гомополимер D	1800	2530	1070	3,0	34	48	20
Hyflon® AD60	1700	2600	1300	2,0	20	30	20
Hyflon® AD40	450	1100	270	3,0	40	90	20
Супор®	290	790	150	3,0	50	130	30
Teflon® AF2400	10000	10000	13000	1,0	5,0	5,0	6,0

Образцы 1-3 исследовали для проверки воспроизводимости данных об их свойствах. Указанные ре-

зультаты для образцов 1-3 также сравнивали с данными для гомополимера мономера D.

Как видно из табл. 2-4, в большинстве случаев сополимеры с ХТФЭ имели лучшие характеристики селективности для чистых газов, чем Teflon®, Hyflon® или Cytop®.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ разделения двух компонентов, А и В, смеси газов, имеющей соотношение (Rf) А:В, включающий:

(а) пропускание указанной смеси газов вдоль мембраны для разделения, имеющей сторону подачи и сторону пермеата, при этом мембрана для разделения содержит селективный слой, содержащий сополимер, содержащий перфторированный диоксолановый мономер и фторвиниловый мономер, выбранный из одной из следующих формул:

$F_2C=CFR$, где R - это H, Cl, C₁-C₆-перфторалкил или OX, где X - это C₁-C₆-перфторалкил или C₁-C₁₂-перфтороксиалкил, имеющий одну или более группу простого эфира, или

$H_2C=CR_1R_2$, где R₁ - это F, H, C₁-C₆-перфторалкил или OX, где X - это C₁-C₆-перфторалкил или C₁-C₁₂-перфтороксиалкил, имеющий одну или более группу простого эфира, и R₂ - это F, C₁-C₆-перфторалкил или OX, где X - это C₁-C₆-перфторалкил или C₁-C₁₂-перфтороксиалкил, имеющий одну или более группу простого эфира,

при этом указанный сополимер имеет температуру стеклования Tg(c), которая по меньшей мере на 5°C выше, чем температура стеклования гомополимера Tg(h) из диоксоланового мономера, или

указанный сополимер имеет температуру стеклования Tg(c), которая по меньшей мере на 5°C ниже, чем температура стеклования гомополимера Tg(h) из диоксоланового мономера;

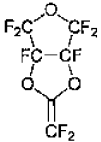
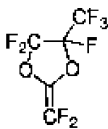
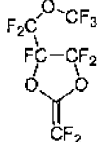
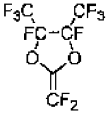
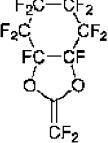
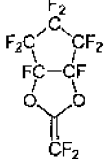
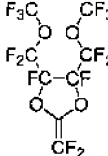
(b) обеспечение движущей силы для проницаемости через мембрану;

(c) отвод от стороны пермеата потока пермеата, имеющего соотношение (Rp) А:В, где Rp>Rf; и

(d) отвод со стороны подачи остаточного потока, имеющего соотношение (Rr) А:В, где Rr<Rf.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный фторвиниловый мономер выбран из группы, включающей трифторэтилен, хлортрифторэтилен (ХТФЭ), перфторметилвиниловый эфир (ПФМВЭ), перфторэтилвиниловый эфир (ПФЭВЭ), перфторпропилвиниловый эфир (ПФПВЭ), винилфторид (ВФ), винилиденфторид (ВДФ) и перфторметоксвиниловый эфир (ПФМОВЭ).

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный перфторированный диоксолановый мономер выбран из группы, включающей

 Перфтортетрагидро-2-метилен-фуоро[3,4-d] [1,3]-диоксолан (Мономер А)	 Перфтор-2-метилен-4-метил-1,3-диоксолан (Мономер В)
 Перфтор-2-метилен-4-метоксиметил-1,3-диоксолан (Мономер С)	 Перфтор-2-метилен-4,5-диметил-1,3-диоксолан (Мономер D)
 Перфтор-3-метилен-2,4-диоксабицикло [4,3,0] нонан (Мономер Е)	 Перфтор-3-метилен-2,4-диоксабицикло [3,3,0] октан (Мономер F)
 Перфтор-2-метилен-4,5-диметоксиметил-1,3-диоксолан (Мономер G)	

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанная смесь газов содержит по меньшей мере один газ, выбранный из группы, включающей гелий, водород, кислород, азот, метан и диоксид углерода.
5. Способ по п.1, отличающийся тем, что компонентом А является водород.
6. Способ по п.1, отличающийся тем, что компонентом А является диоксид углерода.
7. Способ по п.1, отличающийся тем, что компонентом А является азот.
8. Способ по п.1, отличающийся тем, что компонентом А является гелий.
9. Способ по п.1, отличающийся тем, что компонентом В является метан.
10. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанная смесь газов дополнительно содержит метан и C₃₊ углеводородное вещество в газообразном состоянии.
11. Способ по п.1, отличающийся тем, что компонентом А является азот и компонентом В является метан.
12. Способ по п.1, отличающийся тем, что компонентом А является диоксид углерода и компонентом В является метан.
13. Способ по п.1, отличающийся тем, что компонентом А является водород и компонентом В является метан.
14. Способ по п.1, отличающийся тем, что компонентом А является гелий и компонентом В является метан.
15. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанная мембрана для разделения имеет селективный слой толщиной менее 10 мкм.
16. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный сополимер имеет температуру стеклования Tg(c), которая по меньшей мере на 10°C выше, чем температура стеклования гомополимера Tg(h).
17. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный сополимер имеет температуру стеклования Tg(c), которая по меньшей мере на 10°C ниже, чем температура стеклования гомополимера Tg(h).



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2