

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **042840**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2023.03.29**

(51) Int. Cl. **C02F 1/44 (2006.01)**  
**C08K 5/17 (2006.01)**

(21) Номер заявки  
**201990577**

(22) Дата подачи заявки  
**2017.10.04**

---

(54) **ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ РАСТВОР И СПОСОБ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ**

---

(31) **62/404,009**

(32) **2016.10.04**

(33) **US**

(43) **2019.09.30**

(86) **PCT/NZ2017/050127**

(87) **WO 2018/067019 2018.04.12**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**АКВАФОРТУС ТЕКНОЛОДЖИС  
ЛИМИТЕД (NZ)**

(72) Изобретатель:  
**Бриггс Дэрил Джозеф (NZ)**

(74) Представитель:  
**Нилова М.И. (RU)**

(56) **US-A-20140158621**  
**US-A1-20160175777**  
**US-A1-20130240444**

(57) Изобретение относится к термочувствительному раствору и, в частности, к раствору для применения в процессе осмоса, который пригоден для выделения или очистки растворенных веществ и/или воды из водного раствора в большом масштабе и в энергосберегающих условиях.

**B1**

**042840**

**042840**

**B1**

### Область техники

Данное описание относится к термочувствительному раствору и, в частности, к раствору, пригодному для применения в процессе осмоса, который пригоден для выделения или очистки растворенных веществ и/или воды из водного раствора в большом масштабе и в энергосберегающих условиях.

### Уровень техники

Патент США 3130156 автора Neff относится к способу обессоливания прямым осмосом, и в нем описано применение 2-молярного раствора бикарбоната аммония для переноса воды из морской воды через полупроницаемую мембрану. В соответствии с описанием Neff, получаемый разбавленный раствор, который содержит смесь воды и бикарбоната аммония, затем нагревают для превращения растворенного бикарбоната аммония в его составные газы, аммиак и диоксид углерода. Затем газы удаляют из раствора, в результате чего остается очищенная вода. Следует понимать, что для испарения газов необходимо значительное количество энергии. Кроме того, из большого объема морской воды получают лишь относительно небольшое количество очищенной воды, что означает, что отношение подводимой энергии, необходимой для осуществления процесса, к выходу очищенной воды является низким. Это означает, что такой процесс не пригоден для крупномасштабного применения.

Концепция Neff была дополнительно развита и улучшена автором McGinnis, как показано в патенте США 7560029, где описан более энергосберегающий способ обессоливания, который можно масштабировать. В патенте McGinnis использован принцип добавления смеси аммиака и диоксида углерода с образованием водных частиц карбоната аммония, бикарбоната аммония и карбамата аммония для регулирования осмотического равновесия в процессе прямого осмоса. Затем полученную выделенную воду очищают нагреванием для удаления аммиака и диоксида углерода. Вода, выделенная в указанном способе, все еще содержит небольшое количество примесей аммиака, и его присутствие означает наличие заметного запаха.

Авторами Jessop et al. в публикации US 2014/0076810 описана вода или водный раствор с переменной ионной силой (англ. switchable water) и их применение. Воду или водный раствор с переменной ионной силой получают добавлением ионизируемой добавки, содержащей ионизируемую функциональную группу, которая содержит по меньшей мере один атом азота. Указанная добавка дополнительно описана как моноамин, диамин, триамин, тетрамин или полиамин, такой как полимер или биополимер. Ионную силу воды или водного раствора с переменной ионной силой можно обратимо изменять с первоначального значения до повышенной ионной силы с помощью инициатора, например, посредством пропускания  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$  или  $\text{COS}$ , или посредством обработки кислотами Бренстеда. Способность воды или водного раствора к изменению ионной силы обеспечивает возможность регулирования растворимости или нерастворимости различных гидрофобных жидкостей или растворителей в воде или водном растворе. Это обеспечивает средство для выделения умеренно гидрофобных растворителей из воды с переменной ионной силой. Одной из трудностей, связанных с работой Jessop, является проблема диссоциации  $\text{CO}_2$  из амина для получения воды с переменной ионной силой. Следовые количества  $\text{CO}_2$  и амина могут оставаться сольбализованными в вытягивающем растворе (англ. draw solution) растворе, а нагревание и отгонка, а также кинетика выделения являются медленными - порядка от нескольких часов до нескольких минут.

В публикации US 2013/0240444 Jung et al. описано применение термочувствительного олигомера, который содержит повторяющееся звено  $-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R})_2$  (т.е. амидную функциональную группу), где каждый R может быть линейным или разветвленным, или вместе они могут образовывать азотсодержащий гетероцикл, для применения в качестве вытягивающего раствора. Олигомер можно использовать в осмотическом вытягивающем растворе для выделения вещества, растворенного в водной среде. Растворенное вещество в вытягивающем растворе можно выделять посредством разделения фаз при температуре, которая выше или равна нижней критической температуре растворения. Нижняя критическая температура растворения (НКТР) представляет собой критическую температуру, ниже которой компоненты смеси являются смешиваемыми. Термин "нижняя" означает, что НКТР является нижней границей температурного диапазона частичной смешиваемости или смешиваемости лишь определенных составов. Другими словами, термочувствительная природа олигомера обуславливает резкое снижение растворимости в воде в ответ на небольшое повышение температуры, что приводит к образованию осадка. При температуре ниже НКТР олигомер или его полимеры могут легко растворяться в воде, но при температурах, которые выше или равны НКТР, гидрофильность олигомера или его полимеров может снижаться, и преобладают гидрофобные взаимодействия. Одной из проблем, связанных с применением олигомеров и полимеров, является то, что они представляют собой относительно крупные молекулы, а крупные молекулы создают поляризацию диффузионной концентрации, что снижает эффективный осмотический потенциал системы прямого осмоса вследствие снижения вытягивающей способности вытягивающего раствора. Кроме того, выделение вещества, растворенного в вытягивающем растворе, основано на механизме осаждения относительно крупных молекул и полимеров, а не на механизме эмульгирования, что приводит к необходимости применения вторичного механизма фильтрации, обуславливая удорожание и усложнение системы в целом.

В публикации US 2014/0158621 Lee et al. также описано термочувствительное вещество, растворен-

ное в вытягивающем растворе, на основе соединения или материала, содержащего по меньшей мере одну амидную функциональную группу или функциональную группу карбоновой кислоты, которое можно применять для обессоливания и очистки воды на основе прямого осмоса. Как и в описанном выше способе Jung, Lee также описывает использование и применимость функциональной группы амидного типа в термочувствительном вытягивающем растворе, а также использование принципа НКТР для достижения фазового выделения растворенного вещества из вытягивающего раствора в процессе прямого осмоса. Одной из проблем, связанных с применением олигомеров и полимеров, является то, что они представляют собой относительно крупные молекулы, а крупные молекулы создают поляризацию диффузионной концентрации, что снижает эффективный осмотический потенциал системы прямого осмоса вследствие снижения вытягивающей способности вытягивающего раствора. Кроме того, выделение вещества, растворенного в вытягивающем растворе, основано на механизме осаждения относительно крупных молекул и полимеров, а не на механизме эмульгирования, что приводит к необходимости применения второго механизма фильтрации, обуславливая удорожание и усложнение системы в целом.

В патенте США 6858694 авторов Onishi et al. описано полимерное производное, чувствительное к стимулирующему воздействию, которое имеет и нижнюю критическую температуру растворения, и верхнюю критическую температуру растворения (ВКТР), что обуславливает его обратимое растворение и осаждение в зависимости от концентрации ионов водорода. Полимеры, описанные в документе '694, также имеют в своей основе функциональную группу амидного типа и описаны как демонстрирующие keto-енольную таутомеризацию. Одной из проблем, связанных с применением полимеров, является то, что они представляют собой относительно крупные молекулы, а крупные молекулы создают поляризацию диффузионной концентрации, что снижает эффективный осмотический потенциал системы прямого осмоса вследствие снижения вытягивающей способности вытягивающего раствора.

В публикации US 2016/0175777 Ikeda et al. описано улучшенное устройство прямого осмоса, в котором используют вытягивающий раствор, содержащий источник анионов и катионов. В частности, анионы образуются из  $\text{CO}_2$ , т.е. вещества, которое при растворении в воде образует анионы, такие как анионы угольной кислоты и/или гидрокарбонат-анионы. Источником катионов является аминное соединение, которое при растворении в воде образует катионы. Вытягивающий раствор обобщенно описан как раствор, содержащий источник катионов и источник анионов. Физическое выделение  $\text{CO}_2$  основано на газообразном разделении, которое является относительно сложным и энергетически неэффективным процессом. Предпочтительные амины являются полностью смешиваемыми и имеют молекулярную массу менее 74.

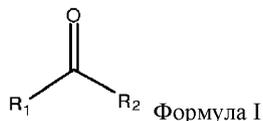
Несмотря на предпринятые усилия, описанные выше, предложенные вытягивающие растворы остаются по большей части неудовлетворительными, они либо содержат дорогостоящие компоненты, либо требуют существенных энергетических затрат для восстановления вытягивающего раствора, либо содержат крупные молекулы, которые неэффективны с точки зрения вытягивающего раствора. Задача данного изобретения заключается в обеспечении раствора, преодолевающего указанные трудности, или по меньшей мере в обеспечении приемлемой альтернативы.

### Сущность изобретения

Данное изобретение относится к термочувствительному раствору и его применению в процессе осмоса.

В одном аспекте данного изобретения предложен термочувствительный осмотический раствор, имеющий нижнюю критическую температуру растворения в растворителе, содержащий:

- a) по меньшей мере один третичный амин; и
- b) по меньшей мере один енолизуемый карбонил формулы I



где c)  $\text{R}_1$  и  $\text{R}_2$  независимо выбраны из  $-\text{C}_1-\text{C}_7$ -алкила или  $-\text{C}_3-\text{C}_7$  моноциклической группы или фенила; или

- d) один из  $\text{R}_1$  или  $\text{R}_2$  выбран из  $-\text{O}-(\text{C}_1-\text{C}_7)$ -алкила, а другой выбран из  $-\text{C}_1-\text{C}_7$ -алкила, или
- e)  $\text{R}_1$  и  $\text{R}_2$  вместе с карбонилем формулы I образуют
  - 1) 3-15-членный моноциклический кетон, или
  - 2) 3-15-членный моноциклический гетероциклический кетон; или
  - 3) ацетофенон; и

причем указанный по меньшей мере один третичный амин или по меньшей мере один указанный енолизуемый карбонил не смешивается с водой при температуре, равной или превышающей  $20^\circ\text{C}$ , и при давлении 1 атм, и причем молярное отношение по меньшей мере одного указанного третичного амина к по меньшей мере одному указанному енолизуемому карбонилу формулы I составляет от 1:99 до 99:1.

В изложенной выше краткой сущности изобретения обобщенно описаны признаки и технические преимущества некоторых вариантов реализации данного изобретения. Дополнительные технические

преимущества описаны в подробном описании изобретения и приведенных ниже примерах.

Новые признаки, которые предположительно являются отличительными для данного изобретения, станут лучше понятны из подробного описания изобретения, рассматриваемого в сочетании с любыми сопроводительными фигурами и примерами. Однако фигуры и примеры, приведенные в данном документе, предназначены для облегчения иллюстрации данного изобретения или для облегчения разработки и понимания данного изобретения, и они не предназначены для ограничения объема изобретения.

#### **Краткое описание графических материалов**

На фиг. 1 схематически изображен процесс осмотического разделения.

На фиг. 2 представлен анализ дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) раствора триэтиламина и ацетона в воде, демонстрирующий изменение энтальпии при 32,25°C, что соответствует наблюдаемому изменению растворимости/полярности.

На фиг. 3 представлен анализ дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) раствора триэтиламина и 2-бутанона в воде, демонстрирующий изменение энтальпии при 24,42°C, что соответствует наблюдаемому изменению растворимости/полярности.

На фиг. 4 представлена группа фотографий 4(a), 4(b) и 4(c), демонстрирующих видимое различие раствора триэтиламина и 2-бутанона в воде, свидетельствующее об изменении физических свойств раствора в диапазоне температур. На фиг. 4(a) можно видеть, что при 26,65°C смесь основания, кетона и воды является смешиваемой. При 26,89°C смесь основания, кетона и воды становится мутной (см. фиг. 4(b)) в результате образования эмульсии смеси основания и кетона с водой, и при 27,05°C смесь основания и кетона не смешивается с водой.

На фиг. 5 представлена группа фотографий, демонстрирующих видимое различие раствора триэтиламина и циклогексана в воде, свидетельствующее об изменении физических свойств раствора в диапазоне температур. На фиг. 5(a) можно видеть, что при 15,21°C смесь основания, кетона и воды является смешиваемой. При 15,38°C смесь основания, кетона и воды становится мутной (см. фиг. 5(b)) в результате образования эмульсии смеси основания и кетона с водой, и при 18,33 °C смесь основания и кетона не смешивается с водой.

На фиг. 6 представлены диаграммы зависимости пропускания от температуры для различных вытягивающих растворов, которые демонстрируют заметное изменение пропускания при НКТР соответствующих вытягивающих растворов.

На фиг. 7(a) представлена диаграмма зависимости пропускания в % от температуры вытягивающего раствора из ТЭА: МЭК: воды (0,5:1,0:5,0, соответственно). На фиг. 7(a) и 7(b) представлены графики первой и второй производных от кривой пропускания, представленной на фиг. 7(a).

На фиг. 8 представлена диаграмма видимой НКТР вытягивающего раствора при различных молярных соотношениях ТЭА в вытягивающем растворе, в зависимости от молярной доли ТЭА.

На фиг. 9 представлена диаграмма видимой НКТР вытягивающего раствора при различных молярных соотношениях МЭК в вытягивающем растворе, в зависимости от молярной доли МЭК.

На фиг. 10 схематически изображена экспериментальная установка для определения потока, описанная в следующих примерах.

На фиг. 11 представлена диаграмма среднего потока воды через мембрану с применением вытягивающего раствора ТЭА - МЭК.

На фиг. 12 представлена диаграмма среднего потока воды через мембрану с применением вытягивающего раствора ТЭА - циклопентанон.

На фиг. 13 представлен ИК спектр ТЭА с преобразованием Фурье (Фурье-ИК).

На фиг. 14 представлен Фурье-ИК спектр МЭК.

На фиг. 15 представлен Фурье-ИК спектр смеси ТЭА/МЭК в молярном соотношении 1:1.

На фиг. 16 представлен Фурье-ИК спектр смеси ТЭА/МЭК/вода в молярном соотношении 1:1:5.

#### **Подробное описание изобретения**

В следующем описании изложены многочисленные иллюстративные конфигурации, параметры и т.п. Однако следует понимать, что изложенное описание не предназначено в качестве ограничения объема данного изобретения, и представлено для описания иллюстративных вариантов реализации.

**Определения.**

В каждом случае данного контекста, в описаниях, вариантах реализации и примерах данного изобретения термины "содержащий", "включающий" и т.д. следует понимать расширительно, без ограничения. Таким образом, если из контекста очевидно не следует иное, в тексте данного описания и формуле изобретения термины "содержит", "содержащий" и т.п. следует понимать во включительном смысле, в отличие от исключительного смысла, то есть в смысле "содержащий, но не ограничиваясь этим".

Термин "осмос" следует понимать как процесс разделения с применением мембраны, основанный на свойстве полупроницаемости полупроницаемой мембраны, для удаления растворенных веществ или для достижения отделения растворителя от растворенных веществ, в котором движущей силой разделения является осмотическое давление. Термин "осмотический раствор" означает раствор, который создает осмотическое давление через полупроницаемую мембрану.

Термин "около" или "приблизительно" обычно означает в пределах 20%, более предпочтительно в пределах 10%, и наиболее предпочтительно в пределах 5% от указанного значения или диапазона. Альтернативно, термин "около" означает в пределах log (т.е. в пределах одного порядка), предпочтительно в пределах двух крат от данного значения.

В данном контексте термин " $C_1$ - $C_7$ -алкил" означает полностью насыщенный разветвленный или неразветвленный углеводородный фрагмент, который может иметь прямую или разветвленную цепь из определенного количества 1-7 атомов углерода. Предпочтительно, алкил содержит от 1 до 7 атомов углерода или от 1 до 4 атомов углерода. Иллюстративные примеры  $C_1$ - $C_7$ -алкила включают, но не ограничиваются этим, метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, втор-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, изопентил, неопентил, н-гексил, 3-метилгексил, 2,2-диметилпентил, 2,3-диметилпентил, н-гептил и т.п. Например, выражение  $C_1$ - $C_4$ -алкил включает, но не ограничивается этим, метил, этил, пропил, бутил, изопропил, трет-бутил и изобутил. В одном варианте реализации  $C_1$ - $C_7$ -алкильная группа может быть замещена одной или более из следующих групп: -галоген, -ОН, -CN, -NO<sub>2</sub>, -C≡CH, -SH, - $C_1$ - $C_7$ -алкил, -( $C_1$ - $C_7$ -алкил)-ОН, -NH<sub>2</sub>, -NH( $C_1$ - $C_7$ -алкил), -N( $C_1$ - $C_7$ -алкил)<sub>2</sub>, -O( $C_1$ - $C_7$ -алкил), -C(O)-O( $C_1$ - $C_7$ -алкил), -C(O)ОН; -C(O)-Н или -C(O)-( $C_1$ - $C_7$ -алкил).

Термин " $C_3$ - $C_7$  моноциклическая группа" в данном контексте представляет собой 3-, 4-, 5-, 6- или 7-членное насыщенное или ненасыщенное моноциклическое кольцо.

Иллюстративные  $C_3$ - $C_7$  моноциклические группы включают, но не ограничиваются этим, циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, фенил и циклогептил. В одном варианте реализации  $C_3$ - $C_7$  моноциклическая циклоалкильная группа может быть замещена одной или более из следующих групп: -галоген, -ОН, -CN, -NO<sub>2</sub>, -C≡CH, -SH, - $C_1$ - $C_7$ -алкил, -( $C_1$ - $C_7$ -алкил)-ОН, -NH<sub>2</sub>, -NH( $C_1$ - $C_7$ -алкил), -N( $C_1$ - $C_7$ -алкил)<sub>2</sub>, -O( $C_1$ - $C_7$ -алкил), -C(O)-O( $C_1$ - $C_7$ -алкил), -C(O)ОН; -C(O)-Н или -C(O)-( $C_1$ - $C_7$ -алкил).

Термин "3-15-членный моноциклический кетон" относится к 3-15-членной неароматической моноциклической кольцевой системе, содержащей кетонную функциональную группу. Иллюстративные примеры 3-15-членного моноциклического кетона включают, но не ограничиваются этим, циклопропанон, циклобутанон, циклопентанон, циклогексанон, циклогептанон, циклооктанон, циклонанон, циклодеканон, циклоундеканон, циклододеканон, циклотридеканон, циклотетрадеканон и циклопентадеканон.

В одном варианте реализации 3-15-членный моноциклический кетон может быть замещен одной или более из следующих групп: -галоген, -ОН, -CN, -NO<sub>2</sub>, -C≡CH, -SH, - $C_1$ - $C_7$ -алкил, -( $C_1$ - $C_7$ -алкил)-ОН, -NH<sub>2</sub>, -NH( $C_1$ - $C_7$ -алкил), -N( $C_1$ - $C_7$ -алкил)<sub>2</sub>, -O( $C_1$ - $C_7$ -алкил), -C(O)-O( $C_1$ - $C_7$ -алкил), -C(O)ОН; -C(O)-Н или -C(O)-( $C_1$ - $C_7$ -алкил).

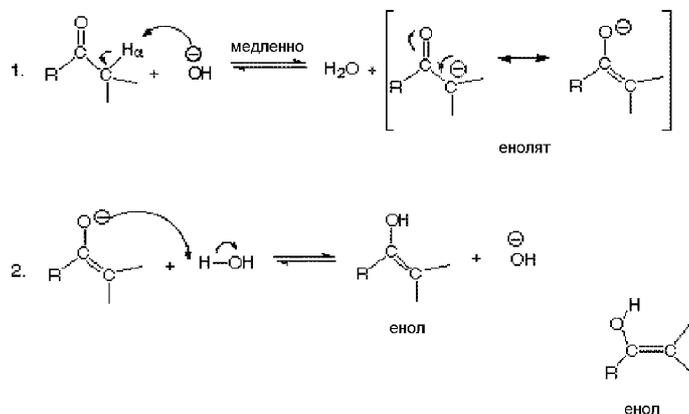
Термин "3-15-членный моноциклический гетероциклический кетон" относится к: (i) 3-или 4-членному неароматическому моноциклическому циклоалкилу, в котором 1 из кольцевых атомов азота заменен на атом N, O или S; или (ii) 5-15-членному неароматическому моноциклическому циклоалкилу, в котором 1-4 кольцевых атомов углерода независимо заменены на атом N, O или S. Иллюстративные примеры 3-15-членного моноциклического гетероциклического кетона, содержащего один атом N, O или S, включают, но не ограничиваются этим, оксиран-2-он, тиран-2-он, оксетан-2-он, оксетан-3-он, азетидин-3-он, тиетан-2-он, тиетан-3-он, дигидрофуран-2(3H)-он, дигидрофуран-3(2H)-он, пирролидин-3-он, дигидротиофен-3(2H)-он, дигидротиофен-2(3H)-он, тетрагидро-2H-пиран-2-он, дигидро-2H-пиран-3(4H)-он, дигидро-2H-пиран-4(3H)-он, пиперидин-3-он, пиперидин-4-он, тетрагидро-2H-тиопиран-2-он, дигидро-2H-тиопиран-3(4H)-он, дигидро-2H-тиопиран-4(3H)-он, оксепан-2-он, оксепан-3-он, оксепан-4-он, тиепан-2-он, тиепан-3-он, тиепан-4-он, азапан-3-он, азапан-4-он, оксокан-2-он, оксокан-3-он, оксокан-4-он, оксокан-5-он, тиокан-2-он, тиокан-3-он, тиокан-4-он, тиокан-5-он, азокан-3-он, азокан-3-он, азокан-4-он, азокан-5-он, азонан-3-он, азонан-4-он, азонан-5-он, оксонан-2-он, оксонан-3-он, оксонан-4-он, оксонан-5-он, тионан-2-он, тионан-3-он, тионан-4-он, тионан-5-он, оксациклоундекан-2-он, оксациклоундекан-3-он, оксациклоундекан-4-он, оксациклоундекан-5-он, оксациклоундекан-6-он, азацклоундекан-3-он, азацклоундекан-4-он, азацклоундекан-5-он, азацклоундекан-6-он, тиациклоундекан-2-он, тиациклоундекан-3-он, тиациклоундекан-4-он, тиациклоундекан-5-он, тиациклоундекан-6-он, оксациклододекан-2-он, оксациклододекан-3-он, оксациклододекан-4-он, оксациклододекан-5-он, оксациклододекан-6-он, оксациклододекан-7-он, азацклододекан-3-он, азацклододекан-4-он, азацклододекан-5-он, азацклододекан-6-он, азацклододекан-7-он, тиациклододекан-2-он, тиациклододекан-3-он, тиациклододекан-4-он, тиациклододекан-5-он, тиациклододекан-6-он, тиациклододекан-7-он, оксацикл отридекан-2-он, оксациклотридекан-3-он, оксациклотридекан-4-он, оксациклотридекан-5-он, оксациклотридекан-6-он, оксациклотридекан-7-он, азацклотридекан-3-он, азацклотридекан-4-он, азацклотридекан-5-он, азацклотридекан-6-он, азацклотридекан-7-он, тиациклотридекан-2-он, тиациклотридекан-3-он, тиациклотридекан-4-он, тиациклотридекан-5-он, тиациклотридекан-6-он, тиациклотридекан-7-он, оксациклотетрадекан-2-он, оксациклотетрадекан-3-он, оксациклотетрадекан-4-он, оксациклотетрадекан-5-он, оксациклотетрадекан-6-он, оксациклотетрадекан-7-он, оксациклотетрадекан-8-он, азацклотетрадекан-3-он, азацклотетрадекан-4-он, азацклотетрадекан-5-он, азацклотетрадекан-6-он, азацклотетрадекан-7-он, азацклотетрадекан-8-он, тиациклотетрадекан-2-он, тиациклотетрадекан-3-он, тиациклотетрадекан-4-он, тиациклотетрадекан-5-он, тиациклотетрадекан-6-он, тиациклотетрадекан-7-он, тиациклотетрадекан-8-он,

оксациклопентадекан-2-он, оксациклопентадекан-3-он, оксациклопентадекан-4-он, оксациклопентадекан-5-он, оксациклопентадекан-6-он, оксациклопентадекан-7-он, оксациклопентадекан-8-он, азациклопентадекан-3-он, азациклопентадекан-4-он, азациклопентадекан-5-он, азациклопентадекан-6-он, азациклопентадекан-7-он, азациклопентадекан-8-он, тиациклопентадекан-2-он, тиациклопентадекан-3-он, тиациклопентадекан-4-он, тиациклопентадекан-5-он, тиациклопентадекан-6-он, тиациклопентадекан-7-он, тиациклопентадекан-8-он. В одном варианте реализации 3-15-членная моноциклическая гетероциклическая кетонная группа может быть замещена одной или более из следующих групп: -галоген, -ОН, -СN, -NO<sub>2</sub>, -C≡CH, -SH, -C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> низший алкил, -(C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-алкил)-ОН, -NH<sub>2</sub>, -NH(C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-алкил), -N(C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-алкил)<sub>2</sub>, -O(C<sub>1</sub>-O<sub>7</sub>-алкил), -C(O)-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-алкил), -C(O)ОН; -C(O)-Н или -C(O)-(C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-алкил). Во избежание сомнения, 3-5-членный моноциклический гетероциклический кетон не содержит никаких амидных групп, в которых енолизируемая карбонильная группа кетона расположена рядом с атомом N в циклической структуре.

Термин "галоген" в данном контексте относится к -F, -Cl, -Br или -I.

Термин "не смешиваемый" в данном контексте означает не вполне смешиваемый или не способный образовывать одну сплошную фазу с фазой растворителя.

Термин "енолизируемый карбонил" означает соединение, которое содержит одну или более карбонильных функциональных групп и в котором по меньшей мере одна из карбонильных функциональных групп содержит альфа-атомы водорода (H<sub>α</sub>), которые могут быть вытеснены основанием с образованием енолята, а затем енола, как показано на следующей схеме реакции.

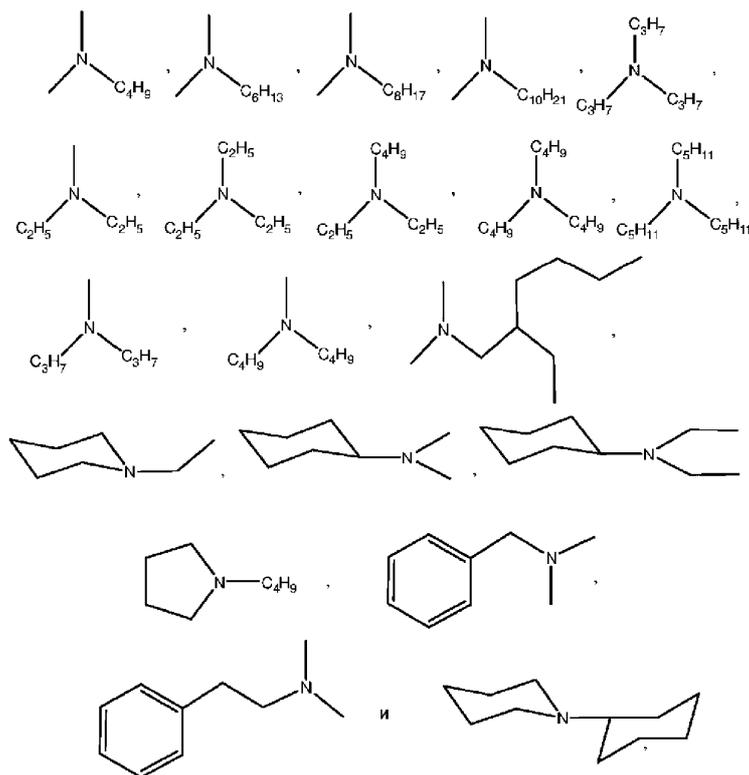


Следует понимать, что термин "енолизируемый карбонил" в контексте данного описания не включает соединение, содержащее только альдегидную функциональную группу, соединение, содержащее только функциональную группу карбоновой кислоты, соединение, содержащее только амидную функциональную группу, соединение, содержащее только ацилгалогенидную функциональную группу, или ацетилацетон.

Термин "енолизируемый карбонил" включает, без ограничения, одно или более из следующих: ацетон, ацетофенон, метилэтилкетон (2-бутанон), циклогексанон, цикlopentanон, 2-пропанон, 2-пентанон, 3-пентанон, 4-метил-2-пентанон, 2-октанон и 3-метил-2-бутанон. В предпочтительном варианте реализации термин "енолизируемый карбонил" включает одно или более из следующих: ацетон, ацетофенон, циклогексанон, цикlopentanон, 2-пропанон, 2-пентанон, 3-пентанон, 4-метил-2-пентанон, 2-октанон и 3-метил-2-бутанон.

Термин "соединение, содержащее третичный амин" предпочтительно представляет собой основание Льюиса. Если основание представляет собой основание Льюиса, то предусмотрена, что может образовываться аддукт Льюиса с енолизируемым карбонилем. В одном варианте реализации предпочтительно, что соединение, содержащее третичный амин, не смешивается с водой при температуре, равной или превышающей 20°C, при стандартном давлении в одну атмосферу. Раствор может содержать комбинацию более чем одного соединения, содержащего третичный амин. Соединение, содержащее третичный амин, может быть алифатическим, сопряженным, асимметричным или циклическим.

Примеры пригодных третичных аминов включают следующие:



В одном варианте реализации основание выбрано из  $-N(C_1-C_7\text{-алкила})_3$ . В другом варианте реализации основание выбрано из  $-N(C_1-C_4\text{-алкила})_3$ . В дополнительном варианте реализации основание представляет собой  $-N(C_2\text{-алкил})_3$  (триэтиламин).

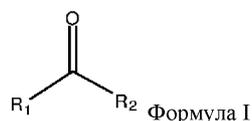
Следует понимать, что вышеперечисленные амины являются достаточно простыми для получения в промышленном масштабе.

Термин "термочувствительный раствор" означает раствор, который демонстрирует резкое и скачкообразное изменение растворимости при изменении температуры.

Термин "нижняя критическая температура растворения" (НКТР) означает критическую температуру, ниже которой свойства (оптические, проводимость и/или pH) раствора начинают изменяться в континууме, и компоненты раствора становятся смешиваемыми.

Данное изобретение относится к термочувствительному осмотическому раствору и его применению в процессе осмоса. Автором данного изобретения проведено исследование по поиску альтернативных термочувствительных растворов, которые можно легко получать в промышленном масштабе, одновременно обеспечивая свойства высокоэффективной диффузии и осмотического потенциала при экономии затрат и энергии. Автором данного изобретения установлено, что пригодный термочувствительный осмотический раствор, имеющий нижнюю критическую температуру растворения в растворителе, пригодный для применения в осмосе, содержит:

- a) по меньшей мере одно соединение, содержащее третичный амин; и
- b) по меньшей мере один енолизуемый карбонил формулы I



где c)  $R_1$  и  $R_2$  независимо выбраны из  $-C_1-C_7\text{-алкила}$  или  $-C_3-C_7$  моноциклической группы или фенила; или

- d) один из  $R_1$  или  $R_2$  выбран из  $-O-(C_1-C_7\text{-алкила})$ , а другой выбран из  $-C_1-C_7\text{-алкила}$ , или
- e)  $R_1$  и  $R_2$  вместе с карбонилем формулы I образуют
  - 1) 3-15-членный моноциклический кетон, или
  - 2) 3-15-членный моноциклический гетероциклический кетон; или
  - 3) ацетофенон; и

причем используемое по меньшей мере одно указанное основание или по меньшей мере один указанный енолизуемый карбонил не смешивается с водой при температуре  $20^\circ\text{C}$  и при давлении 1 атм.

В одном варианте реализации  $R_1$  и  $R_2$  в формуле I независимо выбраны из  $-C_1-C_7\text{-алкила}$ . В другом варианте реализации  $R_1$  и  $R_2$  независимо выбраны из метила и этила. В одном варианте реализации енолизуемый карбонил выбран из 2-бутанона, ацетона, изобутилкетона. В одном варианте реализации

указанный раствор содержит комбинацию более чем одного енолизируемого карбонила формулы I. В одном варианте реализации комбинация енолизируемых карбониллов формулы I включает следующие комбинации:

- A) 2-бутанон и 2-пропанон;
- B) 2-пропанон и циклогексанон;
- C) 2-бутанон и циклогексанон;
- D) 2-пропанон, 2-бутанон и циклогексанон;
- E) 2-пропанон и 2-пентанон;
- F) циклопентанон и ацетофенон;
- G) циклопентанон и 2-октанон;
- H) циклопентанон и 4-метил-2-пентанон;
- I) 2-бутанон, циклопентанон и 2-пропанон; и
- J) 2-пропанон, 3-пентанон и 3-метил-2-бутанон.

В одном варианте реализации указанный раствор содержит комбинацию более чем одного соединения, содержащего третичный амин. В одном варианте реализации комбинация соединений, содержащих третичный амин, включает следующие комбинации:

- A) триэтиламин и 1-этилпиперидин;
- B) триэтиламин и диэтилметиламин;
- C) триэтиламин, диэтилметиламин и 1-этилпиперидин; и
- D) триэтиламин, диэтилметиламин и диметилбензиламин.

В одном варианте реализации  $R_1$  в формуле I выбран из  $-C_1-C_7$ -алкила, и  $R_2$  выбран из  $-O-(C_1-C_7)$ -алкила). В дополнительном варианте реализации енолизируемый карбонил выбран из этилформиата или метилформиата.

В дополнительном варианте реализации  $R_1$  и  $R_2$  в формуле I вместе образуют циклическую систему, выбранную из 3-15-членного моноциклического кетона или

моноциклического сложного эфира. В одном варианте реализации енолизируемый карбонил выбран из циклогексанона или тетрагидро-2H-пиран-2-она.

Следует понимать, что если  $R_1$  и  $R_2$  вместе образуют циклическую систему, то указанная циклическая система может быть дополнительно замещена одним или более заместителями, выбранными из -галогена, -ОН, -CN,  $-NO_2$ ,  $-C\equiv CH$ , -SH,  $-C_1-C_7$ -алкила,  $-(C_1-C_7)$ -алкил)-ОН,  $-NH_2$ ,  $-NH(C_1-C_7)$ -алкила),  $-N(C_1-C_7)$ -алкила) $_2$ , -O ( $C_1-C_7$ -алкила),  $-C(O)-O-(C_1-C_7)$ -алкила),  $-C(O)OH$ ;  $-C(O)-H$  или  $-C(O)-(C_1-C_7)$ -алкила) или т.п.

Следует понимать, что молярное отношение основания к енолизируемому карбонилу формулы I может варьироваться в широких пределах и может составлять от около 1:99 или 99:1; или от около 1:50 или 50:1, или от около 1:10 или 10:1, или от около 1:5 или 5:1, или от около 1:3, или от около 3:1, или от около 1:2, или от около 2:1. В предпочтительном варианте реализации указанное молярное соотношение составляет около 1:1. Специалисты в области химии могут без труда определить наиболее пригодное молярное соотношение в зависимости от предполагаемого применения термочувствительного раствора. Диапазон молярных соотношений для различных термочувствительных растворов представлен на фиг. 7-9.

В одном варианте реализации растворителем является вода.

В дополнительном аспекте предложен осмотический процесс или способ разделения первого раствора, содержащего один или более растворителей, с применением термочувствительного раствора, описанного выше. Указанный способ включает:

- 1) приведение в контакт первого раствора с полупроницаемой мембраной;
- 2) обеспечение возможности прохождения одного или более растворителей в первом растворе через полупроницаемую мембрану из первого раствора в термочувствительный раствор посредством осмоса с получением второго раствора, причем термочувствительный раствор имеет более высокую осмотическую концентрацию, чем первый раствор;
- 3) повышение температуры второго раствора до температуры, равной или превышающей нижнюю критическую температуру растворения термочувствительного раствора, в результате чего термочувствительный раствор становится несмешиваемым с одним или более растворителями из первого раствора, прошедшими через полупроницаемую мембрану; и 4) выделение одного или более растворителей, прошедших через полупроницаемую мембрану, из несмешиваемого термочувствительного раствора.

В другом аспекте данного изобретения предложен способ разделения первого раствора, содержащего один или более растворителей, с применением термочувствительного раствора, описанного выше, включающий:

- 1) приведение в контакт первого раствора с полупроницаемой мембраной;
- 2) обеспечение возможности прохождения одного или более растворителей в первом растворе через полупроницаемую мембрану из первого раствора в термочувствительный раствор посредством осмоса с получением второго раствора, причем термочувствительный раствор имеет более высокую осмотическую концентрацию, чем первый раствор;

3) изменение нижней критической температуры растворения термочувствительного раствора, в результате чего термочувствительный раствор становится несмешиваемым с одним или более растворителями из первого раствора, прошедшими через полупроницаемую мембрану; и

4) выделение одного или более растворителей, прошедших через полупроницаемую мембрану, из несмешиваемого термочувствительного раствора.

В одном варианте реализации нижнюю критическую температуру растворения термочувствительного раствора изменяют добавлением одного или более соединений, содержащих третичный амин, описанных выше, или добавлением одного или более енолизируемых карбониллов, описанных выше, или добавлением комбинаций одного или более соединений, содержащих третичный амин, с одним или более енолизируемыми соединениями.

Следует понимать, что первый раствор в описанных выше аспектах может содержать одно или более растворенных веществ. В дополнительном варианте реализации первый раствор выбран из морской воды, солончаковой воды, промышленных водных стоков, неудовлетворительных источников воды, канализационных вод, сточных вод, дигестатов, технологических стоков предприятий по производству пищевых продуктов и напитков, дождевых стоков, фруктовых соков, овощных соков, молока, пластовой воды, продуктов выщелачивания, стоков из газоочистителей дымовых газов или т.п.

### Примеры

Примеры, описанные в данном документе, приведены для иллюстрации конкретных вариантов реализации данного изобретения и никоим образом не предназначены для ограничения данного изобретения. Специалисты в данной области техники могут использовать описание и идею данного документа для получения других вариантов реализации и модификаций без лишних экспериментов. Все такие варианты реализации и модификации являются частью данного изобретения.

#### Пример 1.

В первом примере автор данного изобретения брал равные молярные доли ацетона в качестве енолизируемого карбонила и триэтиламина в качестве основания в определенном объеме воды в экспериментальной пробирке. Диаграмма ДСК полученного раствора демонстрировала термочувствительную точку при 32,25°C, при которой была достигнута нижняя критическая температура растворения - см. Фиг. 2. Наблюдали, что вблизи указанной точки раствор переходит из смешиваемой смеси ацетона/третичного амина в воде, через эмульсию, в несмешиваемую смесь ацетона/третичного амина в воде.

#### Пример 2.

Во втором примере автор данного изобретения брал равные молярные доли 2-бутанона в качестве енолизируемого карбонила и триэтиламина в качестве основания в определенном объеме воды в экспериментальной пробирке. Диаграмма ДСК полученного раствора демонстрировала термочувствительную точку при 24,42°C, при которой была достигнута нижняя критическая температура растворения - см. фиг. 3. Наблюдали, что вблизи указанной точки раствор переходит из смешиваемой смеси 2-бутанона/третичного амина в воде в несмешиваемую смесь 2-бутанона/третичного амина в воде. Серия фотографий, представленных как фиг. 4(a)-4(c), демонстрирует наблюдаемые изменения, происходящие со смесью в растворе. На фиг. 4(a) можно видеть, что при 26,65°C смесь основания и 2-бутанона является смешиваемой. При 26,89 °C смесь основания и кетона становится мутной (см. фиг. 4(b)) вследствие образования эмульсии основания и кетона с водой. При дальнейшем повышении температуры на фиг. 4(c) можно видеть, что при 27,05°C основание и 2-бутанон не смешиваются с водой.

Автором данного изобретения установлено, что эффект, наблюдаемый в растворах, является воспроизводимым. С помощью анализа ДСК дополнительно установлено, что изменение растворимости/полярности является эндотермическим явлением, что позволяет предположить некую форму энтальпии плавления, а также экзотермический характер смешивания компонентов в их растворимом состоянии с водой. Следует понимать, что температура, при которой наблюдают изменение растворимости/полярности, варьируется в зависимости от природы состава термочувствительного раствора. Следует понимать, что при температуре выше той температуры, при которой наблюдают изменение растворимости или полярности, смесь кетона и основания переходит из смешиваемой смеси, через эмульсию, в смесь кетона и основания, которая не смешивается с водой.

#### Пример 3.

В третьем примере автор данного изобретения брал равные молярные доли циклогексанона в качестве енолизируемого карбонила и триэтиламина в качестве основания в определенном объеме воды в экспериментальных пробирках и медленно увеличивал температуру смеси. Серия фотографий, представленных как фиг. 5(a) - 5(c), демонстрирует наблюдаемые изменения, происходящие со смесью в растворе. На представленной серии фотографий видны заметные различия раствора триэтиламина и циклогексанона в воде, свидетельствующие об изменении физических свойств раствора в диапазоне температур. На фиг. 5(a) можно видеть, что при 15,21°C смесь основания и кетона смешивается с водой. При 15,38°C смесь основания и кетона становится мутной (см. фиг. 5(b)) в результате образования эмульсии основания и кетона с водой, и при 18,33 °C основание и кетон не смешиваются с водой.

## Пример 4.

Следует понимать, что НКТР, измеренная выше в примерах 1-3, подтверждена визуальными изменениями с точки зрения видимых или иных признаков несмешиваемых и смешиваемых слоев. Точный момент оптического изменения трудно определить визуально. Было обнаружено, что проще измерить оптические свойства различных экспериментальных растворов для определения перехода НКТР с помощью спектрометра, работающего в УФ, видимом и ближнем инфракрасном диапазоне (UV-Vis-NIR). Пропускание экспериментальных растворов при различных температурах записывали с помощью оптоволоконного спектрометра SILVER-Nova компании StellarNet, работающего в широком диапазоне длины волны 190-1110 нм. Источником света были галогенные лампы с вольфрамовой нитью SL1, эффективные для измерения отражения, пропускания и поглощения. Погружаемый зонд подключали к источнику света и использовали спектрометр для измерения характеристик вытягивающего раствора.

## Материалы и методы.

Получали различные экспериментальные вытягивающие растворы, используя триэтиламин (ТЭА), метилэтилкетон (МЭК), N-этилпиперидин, диэтилметиламин, циклогексанон и диэтилметиламин и воду в различных молярных соотношениях и комбинациях, в стеклянной пробирке объемом 25 мл. Пропускание записывали каждые 2 секунды при длине волны 850 нм при различных температурах. Резистивный температурный датчик (RTD) устанавливали вместе с погружаемым зондом для записи температуры одновременно со вспышками каждые 2 секунды. Основная задача заключалась в записи изменения пропускания при НКТР, где раствор превращается из прозрачного раствора (100% пропускание) ниже НКТР в мутный раствор при более высокой температуре. Для повышения температуры со скоростью 2°C/мин. использовали контроллер Qrod-2e, который был оснащен держателем кювет Пельтье с магнитной мешалкой. Для одного экспериментального раствора, полученного из ТЭА, МЭК и воды в молярном соотношении 0,5:1:5 (соответственно), получали также кривые первой и второй производной.

## Результаты.

Данные из проведенного эксперимента использовали для построения кривых зависимости пропускания, %, от температуры при 850 нм, как показано на фиг. 6. На фиг. 6 представлена кривая пропускания вытягивающих растворов, измеренного при различных температурах при 850 нм. Для всех вытягивающих растворов наблюдали резкое снижение % пропускания при НКТР. Для одного экспериментального раствора, полученного из ТЭА, МЭК и воды в молярном соотношении 0,5:1:5 (соответственно), строили кривую пропускания, представленную на фиг. 7(a), а затем строили также кривые первой и второй производной, представленные на фиг. 7(b) и 7(c), соответственно. Авторы данного изобретения полагают, что точку пересечения кривой второй производной с осью x при температуре чуть ниже 28°C следует принимать как НКТР для данного конкретного экспериментального раствора.

## Пример 5. Молярное соотношение.

В четвертом примере измеряли молярные соотношения различных термочувствительных растворов, содержащих триэтиламин и кетон в воде, при различных температурах, и записывали характеристику смешиваемости полученных растворов с водой. Результаты представлены ниже в табл. 1-4.

Таблица 1

Компоненты	вода	вода; триэтиламин; пропанон	вода; триэтиламин; 2-бутанон	вода; триэтиламин; циклогексанон
Молярное соотношение	144 : 0	144 : 6 : 6	144 : 6 : 6	144 : 6 : 6
5 °C	смешивается	смешивается	смешивается	смешивается
20 °C	смешивается	смешивается	смешивается	не смешивается
50 °C	смешивается	не смешивается	не смешивается	не смешивается

В табл. 2 представлен диапазон молярных отношений триметиламина к 2-бутанону в 500 мкл воды и наблюдаемое изменение водной фазы при 5 и 50°C.

Таблица 2

Молярное соотношение		триэтиламин н (моль.л <sup>-1</sup> )	2-бутанон (моль.л <sup>-1</sup> )	вода (мкл)	триэтиламин н (мкл)	2-бутанон (мкл)	Водная фаза (наблюдаемая)	
триэтиламин :	2-бутанон						5 °C **	50 °C **
1	99	0,059	5,797	500,0	8,17	491,83	прозрачная	мутная
2	98	0,116	5,702	500,0	16,23	483,77	прозрачная	мутная
3	97	0,173	5,609	500,0	24,19	475,81	прозрачная	мутная
4	96	0,230	5,516	500,0	32,06	467,94	прозрачная	мутная

5	95	0,285	5,424	500,0	39,82	460,18	прозрачная	мутная
10	90	0,554	4,983	500,0	77,23	422,77	прозрачная	мутная
20	80	1,044	4,177	500,0	145,65	354,35	прозрачная	мутная
30	70	1,482	3,458	500,0	206,68	293,32	прозрачная	мутная
40	60	1,875	2,812	500,0	261,46	238,54	прозрачная	мутная
50	50	2,229	2,229	500,0	310,90	189,10	прозрачная	мутная
60	40	2,551	1,700	500,0	355,75	144,25	прозрачная	мутная
70	30	2,844	1,219	500,0	396,61	103,39	прозрачная	мутная
80	20	3,112	0,778	500,0	434,00	66,00	прозрачная	мутная
90	10	3,358	0,373	500,0	468,35	31,65	прозрачная	мутная
95	5	3,474	0,183	500,0	484,49	15,51	прозрачная	мутная
96	4	3,496	0,146	500,0	487,64	12,36	прозрачная	мутная
97	3	3,519	0,109	500,0	490,77	9,23	прозрачная	мутная
98	2	3,541	0,072	500,0	493,87	6,13	прозрачная	мутная
99	1	3,563	0,036	500,0	496,95	3,05	прозрачная	мутная
** стабилизация при 5 °С в течение 30 минут, погружение при 50 °С на 10 секунд, наблюдение								

В табл. 3 представлен диапазон молярных отношений триметиламина к пропанону в 500 мкл воды и наблюдаемое изменение водной фазы при 5 и 50°С.

Таблица 3

Молярное соотношение триэтиламин : пропанон		триэтиламин н (моль.л <sup>-1</sup> )	пропанон (моль.л <sup>-1</sup> )	вода (мкл)	триэтиламин н (мкл)	пропанон (мкл)	Водная фаза (наблюдаемая)	
							50 °С**	50 °С**
1	99	0,061	6,084	500,0	8,57	491,43	прозрачная	мутная
2	98	0,122	5,979	500,0	17,02	482,98	прозрачная	мутная
3	97	0,182	5,876	500,0	25,35	474,65	прозрачная	мутная
4	96	0,241	5,774	500,0	33,56	466,44	прозрачная	мутная
5	95	0,299	5,674	500,0	41,65	458,35	прозрачная	мутная
10	90	0,577	5,193	500,0	80,48	419,52	прозрачная	мутная
							я	
20	80	1,081	4,323	500,0	150,76	349,24	прозрачная	мутная
30	70	1,525	3,557	500,0	212,64	287,36	прозрачная	мутная
40	60	1,918	2,877	500,0	267,56	232,44	прозрачная	мутная
50	50	2,270	2,270	500,0	316,62	183,38	прозрачная	мутная
60	40	2,586	1,724	500,0	360,72	139,28	прозрачная	мутная
70	30	2,872	1,231	500,0	400,57	99,43	прозрачная	мутная
80	20	3,131	0,783	500,0	436,76	63,24	прозрачная	мутная

90	10	3,368	0,374	500,0	469,77	30,23	прозрачная	мутная
95	5	3,479	0,183	500,0	485,21	14,79	прозрачная	мутная
96	4	3,500	0,146	500,0	488,22	11,78	прозрачная	мутная
97	3	3,522	0,109	500,0	491,20	8,80	прозрачная	мутная
98	2	3,543	0,072	500,0	494,16	5,84	прозрачная	мутная
99	1	3,564	0,036	500,0	497,09	2,91	прозрачная	мутная
** стабилизация при 5 °С в течение 30 минут, погружение при 50 °С на 10 секунд, наблюдение								

В табл. 4 представлен диапазон молярных отношений триметиламина к циклогексанону в 500 мкл воды и наблюдаемое изменение водной фазы при 5 и 50°С.

Таблица 4

Молярное соотношение триэтиламин : циклогексанон		триэтиламин (моль.л <sup>-1</sup> )	циклогексанон (моль.л <sup>-1</sup> )	вода (мкл)	триэтиламин (мкл)	циклогексанон (мкл)	Водная фаза (наблюдаемая)	
							50 °С**	50 °С**
1	99	0,048	4,764	500,0	6,71	493,29	прозрачная	мутная
							я	
2	98	0,096	4,699	500,0	13,38	486,62	прозрачная	мутная
3	97	0,143	4,635	500,0	20,00	480,00	прозрачная	мутная
4	96	0,190	4,572	500,0	26,57	473,43	прозрачная	мутная
5	95	0,237	4,509	500,0	33,10	466,90	прозрачная	мутная
10	90	0,467	4,200	500,0	65,09	434,91	прозрачная	мутная
20	80	0,903	3,612	500,0	125,95	374,05	прозрачная	мутная
30	70	1,312	3,061	500,0	182,99	317,01	прозрачная	мутная
40	60	1,696	2,544	500,0	236,55	263,45	прозрачная	мутная
50	50	2,057	2,057	500,0	286,95	213,05	прозрачная	мутная
60	40	2,398	1,599	500,0	334,45	165,55	прозрачная	мутная
70	30	2,720	1,166	500,0	379,31	120,69	прозрачная	мутная
80	20	3,024	0,756	500,0	421,72	78,28	прозрачная	мутная
90	10	3,312	0,368	500,0	461,90	38,10	прозрачная	мутная
95	5	3,450	0,182	500,0	481,20	18,80	прозрачная	мутная
96	4	3,477	0,145	500,0	485,00	15,00	прозрачная	мутная
97	3	3,504	0,108	500,0	488,78	11,22	прозрачная	мутная
98	2	3,531	0,072	500,0	492,54	7,46	прозрачная	мутная
99	1	3,558	0,036	500,0	496,28	3,72	прозрачная	мутная
** стабилизация при 5 °С в течение 30 минут, погружение при 50 °С на 10 секунд, наблюдение								

Пример 6. Комбинации кетона и амина.

В пятом примере измеряли молярные соотношения различных термочувствительных растворов, содержащих триэтиламин и смесь кетонов в воде, при различных температурах, и записывали характеристику смешиваемости полученных растворов с водой. Результаты представлены ниже в табл. 5.

Таблица 5

Компоненты	вода;	вода;	вода;	вода; триэтиламин;
	триэтиламин; пропанон 2- бутанон	триэтиламин; пропанон; циклогексанон	триэтиламин; 2-бутанон; циклогексанон	пропанон; 2- бутанон; циклогексанон
Молярное соотношение	144 : 6 : 3 : 3	144 : 6 : 3 : 3	144 : 6 : 3 : 3	144 : 6 : 2 : 2 : 2
5 °С	смешивается	смешивается	смешивается	смешивается
20 °С	смешивается	смешивается	не смешивается	смешивается
50 °С	не смешивается	не смешивается	не смешивается	не смешивается

На основании приведенных в таблице результатов видно, что комбинации смесей кетонов столь же эффективны, как один кетон. Также можно отметить, что температуры, при которых наблюдается отсутствие смешиваемости, можно регулировать посредством выбора компонентов смеси кетонов.

Минимальные доли амина, кетонов и воды.

Следующие эксперименты проводили для определения минимальной доли амина, кетона и воды, соответственно, в вытягивающем растворе, необходимые для получения полярного вытягивающего раствора с переменной ионной силой. Основная задача данного эксперимента заключалась в определении возможного изменения содержания компонентов раствора наиболее экономичным образом. Модельным вытягивающим раствором, использованным для данного испытания, была комбинация триэтиламина (ТЭА), метилэтилкетона (МЭК) и воды.

Минимальная молярная доля амина.

Получали вытягивающий раствор из ТЭА, МЭК и воды с молярной долей ТЭА от 0,1 до 1 в стеклянных пробирках объемом 25 мл. Масса и количество моль ТЭА относительно молярной доли обобщено в таблице (см. табл. 6). Сохраняли постоянное молярное отношение 1:10 для МЭК (4,0061 г) и воды (10 г). Для всех экспериментальных образцов записывали визуальную НКТР, используя резистивный температурный датчик (RTD).

Таблица 6

Данные визуальной НКТР вытягивающего раствора, содержащего ТЭА, МЭК и воду, с различными соотношениями ТЭА

Триэтиламин (ТЭА)			НКТР (в °С)
Масса	Количество моль	Молярное соотношение	
0,5621	0,0050	0,1	23,7–24,3
1,1243	0,0100	0,2	24,2–24,5
1,68655	0,0150	0,3	26,6–26,8
2,2487	0,0200	0,4	27,3–27,5
2,8109	0,0250	0,5	27,6–27,7
3,3731	0,0300	0,6	27,6–27,8
3,93528	0,0350	0,7	27,6–27,8
4,497467	0,0400	0,8	27,2–27,4
5,05965	0,0450	0,9	27,2–27,5
5,6218	0,0500	1	27,5–27,8

На фиг. 8 показано, что НКТР увеличивается с увеличением молярной доли ТЭА с 0,1 до 0,4 в вытягивающем растворе. Для молярных долей более 0,4 НКТР остается одинаковой. На основании полученных результатов, необходима минимальная молярная доля ТЭА 0,5 для того, чтобы вытягивающий раствор сохранял свойства полярного раствора с переменной ионной силой без изменения НКТР.

Минимальная молярная доля кетона.

Получали вытягивающий раствор из ТЭА, МЭК и воды с молярной долей МЭК от 0,1 до 1 в стеклянных пробирках объемом 25 мл. Масса и количество моль МЭК относительно молярной доли обобщено в таблице (см. табл. 7). Сохраняли постоянное молярное отношение 1: 10 для ТЭА (5,6218 г) и воды (10 г). Для всех образцов записывали визуальную НКТР, используя резистивный температурный датчик (RTD).

Таблица 7

Данные визуальной НКТР вытягивающего раствора, содержащего ТЭА, МЭК и воду, с различными соотношениями МЭК

МЭК			НКТР
Доля	Масса (г)	Количество моль	(в °С)
0,1	0,4006	0,0050	19,6–19,8
0,2	0,8012	0,0100	21,2–21,3
0,3	1,2018	0,0150	22,4–22,6
0,4	1,6024	0,0200	23,7–23,8
0,5	2,0031	0,0250	24,5–24,7
0,6	2,4037	0,0300	25,3–25,6
0,7	2,8043	0,0350	25,9–26,02
0,8	3,2049	0,0400	26,4
0,9	3,6055	0,0450	27,1

Как показано на фиг. 9, визуальные значения НКТР увеличиваются с увеличением молярной доли МЭК, и точка, при которой она стабилизируется или становится постоянной, отсутствует. Таким образом, для всех композиций вытягивающего раствора молярную долю кетона сохраняли равной 1.

Пример 7. Объемные соотношения.

В шестом примере исследовали объемные соотношения различных компонентов термочувствительных растворов в воде при 20°C и записывали соответствующие характеристики смешиваемости с водой. Результаты представлены ниже в табл. 8.

Таблица 8

Компоненты	вода	вода; пропанон	вода; 2-бутанон	вода; циклогексанон	вода; триэтиламин
Об. соотношение	50 : 50	50 : 50	50 : 50	50 : 50	50 : 50
20 °С	смешивается	смешивается	не смешивается	не смешивается	не смешивается

Пример 8. Контрольные испытания.

В седьмом примере исследовали различные компоненты термочувствительных растворов в воде при 20, 30 и 50°C и записывали соответствующие характеристики смешиваемости с водой. Результаты представлены ниже в табл. 9 и 10.

Таблица 9

Компоненты	вода	вода; триэтиламин	вода; 2-бутанон	вода; триэтиламин; 2-бутанон	триэтиламин; 2-бутанон
20 °С	смешивается	не смешивается	не смешивается	смешивается	смешивается
30 °С	смешивается	не смешивается	не смешивается	не смешивается	смешивается
50 °С	смешивается	не смешивается	не смешивается	не смешивается	смешивается

Таблица 10

Компоненты	вода	вода; триэтиламин	вода; пропанон	вода; триэтиламин; пропанон	триэтиламин; пропанон
20 °С	смешивается	не смешивается	смешивается	смешивается	смешивается
30 °С	смешивается	не смешивается	смешивается	смешивается	смешивается
50 °С	смешивается	не смешивается	смешивается	не смешивается	смешивается

В табл. 9 и 10 показано, что свойства смешиваемости компонентов могут существенно варьироваться в зависимости от температуры и компонентов смеси. Например, в табл. 4 показано, что при 20°C и триэтиламин, и 2-бутанон не смешиваются с водой. Однако при той же температуре смесь триэтиламина и 2-бутанона в воде является смешиваемой, а при 30°C данная смесь становится не смешиваемой. Это является примером термочувствительного раствора.

Подобные результаты представлены в табл. 10, за исключением того, что в данном примере кетон пропанон смешивается с водой, тогда как в табл. 9, напротив, 2-бутанон не смешивается с водой.

Несколько аминов и один кетон.

Соединения, используемые для получения полярных вытягивающих растворов с переменной ионной силой для различных областей применения, представляют собой основания и енолизируемые карбонилы. Третичные амины, которые являются основными по своей природе, объединяли с кетонами, которые представляют собой органические соединения с карбонильной группой, и измеряли нижнюю критическую температуру разведения (НКТР) полученных комбинаций. Наблюдали влияние сопряжения, замещения и добавления функциональных групп на температуру перехода, и использовали полученные

данные для дальнейшей работы при будущем применении. Кетоны выбирали так, что они являются линейными (например, 2-пропанон, 2-бутанон и т.д.), изомерными (например, 2-пентанон и 3-пентанон), циклическими (например, циклопентанон) и сопряженными (например, ацетофенон) по своей природе.

Составляли вытягивающие растворы, состоящие из нескольких аминов и кетонов и демонстрирующие термочувствительные свойства. Кетоны объединяли с несколькими выбранными аминами в различных молярных соотношениях и записывали НКТР при добавлении воды. В следующем эксперименте описаны несколько комбинаций. Соответственно, наблюдали влияние различных комбинаций кетона/амин на осмотическое давление.

#### Приборы.

Для определения НКТР температуру изменяли с помощью контроллера Qrod-2e, который представляет собой держатель кювет Пельтье с постоянным перемешиванием. Визуальную температуру НКТР записывали с помощью резистивного температурного датчика (RTD). Осмолярность вытягивающего раствора при концентрации в воде 10% по массе определяли с помощью осмометра, работающего на основе метода определения осмотического давления по точке замерзания, Osmomat 3000.

#### Методика.

Вытягивающие растворы получали из амина(ов), кетона(ов) и воды в определенных молярных соотношениях и определяли визуальную НКТР вытягивающего раствора. Визуальная НКТР относится к температуре, при которой раствор становится мутным непосредственно перед его разделением на две фазы, и НКТР записывали с помощью резистивного температурного датчика (RTD).

Осмотическое давление вытягивающего раствора измеряли для вытягивающего раствора, содержащего 10% чистого вытягивающего агента (по массе) в 90% воды (по массе). 50 мкл экспериментального образца (охлажденного вытягивающего раствора в одной фазе) помещали пипеткой в измерительную емкость и подключали к термисторному датчику осмометра. Измерение образца экспериментального вытягивающего раствора проводили автоматически, и осмолярность растворенного вещества (чистого вытягивающего агента) выводили на экран. Для каждого образца проводили по меньшей мере 3 замера и записывали среднее значение.

#### Типы комбинаций.

Объединяли различные типы аминов и кетонов в различных комбинациях, так чтобы они имели свойства полярного вытягивающего раствора с переменной ионной силой. Выбирали несколько комбинаций вытягивающего раствора:

Один амин, объединенный с кетоном(ами).

Несколько аминов, объединенных с одним кетоном.

Несколько аминов, объединенных с несколькими кетонами.

В табл. 11-14 использованы следующие сокращения:

K1 = кетон 1, K2 = кетон 2, K3 = кетон 3; A1 = амин 1, A2 = амин 2, A3 = амин 3, ТЭА = триэтиламин, 2-Р = 2-пропанон, 2-РЕНТ = 2-пентанон, 3-Р = 3-пентанон, 2-В = 2-бутанон, СН = циклогексанон, СР = циклопентанон, 1ЕР = 1-этилпиперидин, ДЕМА = диэтилметиламин, АСЕТ = ацетофенон, 2-О = 2-октанон, 4М2Р = 4-метил-2-пентанон, 3М2В = 3-метил-2-бутанон, ДМВА = диметилбензиламин

В следующей табл. 11 приведены значения НКТР и осмотического давления различных комбинаций вытягивающих растворов, содержащих один амин с одним или более кетонами: Примечание: осмотическое давление измеряли при концентрации чистого вытягивающего агента 10% по массе.

Таблица 11

A1	K1	K2	K3	Молярное соотношение амин: кетон: вода	Визуальная НКТР (°C)	Осмотическое давление (мОсмоль/кг)
ТЭА	2-Р	-	-	6: 6: 144	45	923,67
ТЭА	2-В	-	-	6: 6: 144	27	1350
ТЭА	СН	-	-	6: 6: 144	11,5	905,33
ТЭА	2-В	2-Р	-	6: 3: 3: 144	28,3	1251,000
ТЭА	2-Р	СН	-	6: 3: 3: 144	22,8	710,000
ТЭА	2-В	СН	-	6: 3: 3: 144	20,5	1020,333
ТЭА	2-Р	2-В	СН	6: 2: 2: 2: 144	25,3	1097,333

Комбинация нескольких аминов и одного кетона.

В следующей табл. 12 представлены значения НКТР и осмотического давления комбинаций вытягивающих растворов, содержащих несколько аминов с одним кетоном: Примечание: осмотическое давление измеряли при концентрации чистого вытягивающего агента 10% по массе.

Таблица 12

A1	A2	A3	K1	Молярное соотношение амины:кетон:вода	Визуальная НКТР (°C)	Осмотическое давление (мОсмоль/кг)
ТЭА	1-EP	-	2-B	0,5: 1: 10	22,7	1114
ТЭА	DEMA	-	2-B	0,5: 1: 10	35,8	1150,3
ТЭА	1-EP	DEMA	2-B	0,5: 1: 10	31,3	1258,3
ТЭА	1-EP	-	CP	0,5: 1: 10	22,7	1098,67
ТЭА	DEMA	-	CP	0,5: 1: 10	32	1054
ТЭА	1-EP	DEMA	CP	0,5: 1: 10	41,6	1180,3

Комбинация амина(ов) и двух кетонов.

В следующей табл. 13 представлены значения НКТР и осмотического давления комбинаций вытягивающих растворов, содержащих один или более аминов с двумя кетонами: Примечание: осмотическое давление измеряли при концентрации чистого вытягивающего агента 10% по массе.

Таблица 13

A1	A2	K1	K2	Молярное соотношение амин(-ы):кетон(-ы): вода	Визуальная НКТР (°C)	Осмотическое давление (мОсмоль/кг)
ТЭА	-	2-P	2-PENT	0,5: 1: 10	35,7	1323,3
1-EP	-	2-P	2-PENT	0,5: 1: 10	22,5	1284,3
ТЭА	1-EP	2-P	2-PENT	0,5: 1: 10	31,9	1181
ТЭА	-	CP	АСЕТ	0,5: 1: 10	15,6	1017
1-EP	-	CP	АСЕТ	0,5: 1: 10	6,5	995
ТЭА	1-EP	CP	АСЕТ	0,5: 1: 10	10,5	993,67
ТЭА	-	CP	2-O	0,5: 1: 10	6,7	1006,6
1-EP	-	CP	2-O	0,5: 1: 10	0	840,6
ТЭА	1-EP	CP	2-O	0,5: 1: 10	1,5	868
ТЭА	-	CP	4M2P	0,5: 1: 10	13,1	1141
1-EP	-	CP	4M2P	0,5: 1: 10	9,5	1013,3
ТЭА	1-EP	CP	4M2P	0,5: 1: 10	12,3	1059,3

Комбинация амина(ов) и нескольких кетонов

В следующей табл. 14 представлены значения НКТР и осмотического давления комбинаций вытягивающих растворов, содержащих комбинацию одного или более аминов с несколькими кетонами:

Таблица 14

A1	A2	A3	K1	K2	K3	Молярное соотношение амин(-ы):кетон(-ы): вода	Визуальная НКТР (°C)	Осмотическое давление при концентрации чистого вытягивающего агента 10% по массе (мОсмоль/кг)
ТЭА	-	-	2-B	CP	2-P	0,5: 1: 10	30,5	1096,33
1-EP	-	-	2-B	CP	2-P	0,5: 1: 10	29,3	1172,67
ТЭА	1-EP	DMBA	2-B	CP	2-P	0,5: 1: 10	24	993,67
ТЭА	-	-	2-P	3-P	3M2B	0,5: 1: 10	15,2	1107
1-EP	-	-	2-P	3-P	3M2B	0,5: 1: 10	5,6	972
ТЭА	1-EP	DMBA	2-P	3-P	3M2B	0,5: 1: 10	-1	983

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что вытягивающие растворы с эффективной НКТР можно получать из многих аминов и кетонов в различных сочетаниях и соотношениях. Полученные результаты также демонстрируют, что можно получить широкое разнообразие вытягивающих растворов с различными НКТР, и что требуемая температура НКТР вытягивающего раствора может быть достигнута при использовании различных аминов и кетонов. Также следует понимать, что если НКТР данного вытягивающего раствора слишком высока или слишком низка, то НКТР можно изменить посредством

добавления кетона или амина. На основании полученных результатов также можно видеть, что для многих из указанных вытягивающих растворов получены существенные значения осмотического давления.

Пример 9. Эксперимент с потоком.

Исследовали поток воды через полупроницаемую мембрану с применением вытягивающих растворов по данному изобретению (подробная информация приведена в табл. 15), используя экспериментальную систему, изображенную на фиг. 10. Экспериментальная система содержит шестеренный насос (1), который использовали для подачи сырья из рабочего бака (3) в мембранную ячейку (4). Использовали датчик (2) проводимости для измерения проводимости в рабочем баке (3). Использовали трехходовой клапан (5) со стороны питания мембранной ячейки (4) и трехходовой клапан (6) со стороны вытягивания мембранной ячейки (4) для изоляции мембранной ячейки при очистке или замене мембраны. Использовали другой клапан (7) для изоляции вытягивающей стороны при необходимости технического обслуживания. Указанный клапан (7) также можно использовать при очистке или замене мембраны. Использовали шестеренный насос (8) для подачи вытягивающего раствора в мембранную ячейку. Использовали резистивный температурный датчик (9) для контролирования температуры после холодильника (10), который представляет собой теплообменник, используемый для охлаждения вытягивающего раствора перед подачей в мембранную ячейку (4). Изображен фильтр (11), который обеспечивает возможность проведения эксперимента с потоком при атмосферном давлении без воздействия паров или дыма на человека, проводящего испытание. Использовали коалесцирующий фильтр (12) для сбора вытягивающего раствора и воды после мембранной ячейки (4). Использовали вытягивающий бак и коагулятор (13) для отделения вытягивающего раствора от воды. В нижней части вытягивающего бака и коагулятора (13) расположен клапан (1), который использовали для слива из бака/коагулятора. Использовали резистивный температурный датчик (15) для контролирования температуры после нагревателя (16), который представляет собой теплообменник, используемый для нагревания вытягивающего раствора перед возвратом в вытягивающий бак и коагулятор (13). Использовали двухходовой клапан (17) для изоляции вытягивающей стороны при очистке или замене мембраны. Использовали трехходовой клапан (18) со стороны вытягивания мембранной ячейки (4) и трехходовой клапан (19) со стороны вытягивания мембранной ячейки (4) для изоляции мембранной ячейки при очистке или замене мембраны. Использовали двухходовой клапан (20) для изоляции стороны питания при очистке или замене мембраны. Экспериментальную систему промывали деионизированной водой (три раза) с каждой стороны полупроницаемой мембраны в мембранной ячейке (4). Полупроницаемая мембрана представляла собой мембрану для прямого осмоса. Сторону питания мембранной ячейки наполняли деионизированной водой, а сторону вытягивания мембранной ячейки наполняли выбранным вытягивающим раствором, подлежащим испытанию. Затем одновременно включали насос (1) сырьевого раствора и насос (8) вытягивающего раствора и оставляли экспериментальную систему для уравнивания на 2-3 мин. Записывали уровень воды в вытягивающем баке (13) и затем осуществляли работу системы в течение 10 мин. Затем опустошали вытягивающий бак (13), опуская уровень воды до первоначально отмеченного уровня в вытягивающем баке, и взвешивали воду для определения количества воды, прошедшей через мембрану за 10 мин. Последние два этапа повторяли в течение всего испытания. Соотношения, концентрации вытягивающего агента и продолжительность проведенных экспериментов представлены ниже в табл. 15.

Таблица 15

Вытягивающий агент	Сырье	Соотношение (амин-кетон)	Концентрация вытягивающих агентов	Продолжительность	Частота отбора проб	Средний поток (л/ч/м <sup>2</sup> )
ТЭА - МЭК	Деионизированная вода	0,5-1,0	10 и 20%	1 ч. 40 мин.	10 минут	См. Фиг. 11
	150 мМ водн. NaCl					См. Фиг. 11
ТЭА - СР	Деионизированная вода	0,5-1,0	10 и 20%	1 ч. 40 мин.	10 минут	См. Фиг. 12
	150 мМ водн. NaCl					См. Фиг. 12
ТЭА - СР	Деионизированная вода	0,5-1,0	5%	1 ч.	10 минут	1,63
ТЭА - МЭК	Деионизированная вода	1,0:1,0	100%	1 ч. 40 мин.	10 минут	3,733

СР = циклопентанон.

В табл. 15 и на фиг. 11 и 12 показано, что средний поток воды зависит от температуры и concentra-

ции вытягивающего раствора. Наибольший поток воды наблюдали при отношении ТЭА к МЭК 1,0:1,0. В случае ТЭА и МЭК повышение температуры приводило к увеличению потока воды. При удвоении концентрации вытягивающего раствора наблюдали небольшое уменьшение потока воды. Напротив, для вытягивающего раствора с ТЭА и циклопентаном наблюдали увеличение потока воды при удвоении концентрации вытягивающего раствора.

Испытания Фурье-ИК.

Вытягивающие растворы анализировали с помощью Фурье-ИК спектрометра. С помощью Фурье-ИК измеряли различные соотношения МЭК и ТЭА с водой. Затем анализировали полученные спектры анализом главных компонентов. Исследованные образцы маркировали как ТЭА, МЭК, ТЭА: МЭК и ТЭА: МЭК: H<sub>2</sub>O.

Образцы помещали в чашу для образцов на подставке термостата и проводили анализ. Фурье-ИК спектроскопию проводили на Фурье-ИК спектрометре Bruker Vertex 70. Анализ образцов включал запись 16 сканов с получением каждого спектра со спектральным разрешением 0,4 см<sup>-1</sup>.

Полученные спектры представлены на фиг. 13-16. Можно видеть, что пика карбонила при около 1712-1719 см<sup>-1</sup> в присутствии воды превращается в енол. Один карбонильный пик при 1712-1719 см<sup>-1</sup> (см. на фиг. 14 и 15) расщепляется на двойной пик при 1645-1701 см<sup>-1</sup>, характерный для енольной формы.

Следует понимать, что предложенные растворы, демонстрирующие термочувствительность, можно применять в качестве вытягивающих растворов в осмотических процессах. Следует понимать, что термочувствительный раствор по данному изобретению можно использовать в качестве вытягивающего раствора в осмотических процессах, как показано на фиг. 1 и 6. Вытягивающий раствор можно использовать, например, для переноса воды, требующей очистки, через полупроницаемую мембрану в вытягивающий раствор. Когда вытягивающий раствор достигает своего осмотического потенциала, смесь вытягивающего раствора можно нагревать до его нижней критической температуры растворения, при которой смесь кетона и амина становится не смешиваемой в водном растворе, а очищенный/обработанный водный раствор можно легко отделять от вытягивающего раствора (физическим или механическим разделением с высокой степенью энергосбережения). Вытягивающий раствор можно возвращать в цикл и снова использовать в следующем осмотическом цикле. Следует понимать, что нижняя критическая температура растворения может варьироваться в зависимости от смеси кетона/амина и от количества (одного или более) используемых кетонов или аминов. С точки зрения энергосбережения, желательно иметь такую нижнюю критическую температуру растворения, которая не намного выше комнатной температуры.

Данное изобретение и варианты его реализации подробно описаны выше. Однако объем данного изобретения не ограничен конкретными вариантами реализации любых процессов, способов получения, композиций веществ, соединений, средств, способов и/или стадий, описанных в данном документе. В отношении описанного материала могут быть сделаны различные модификации, замены и вариации без отступления от сущности и/или существенных признаков данного изобретения. Соответственно, на основании данного описания специалисты в данной области техники могут без труда понять, что выполненные впоследствии модификации, замены и/или вариации, выполняющие по существу такую же функцию или обеспечивающие достижение по существу такого же результата, как варианты реализации, описанные в данном документе, можно использовать в соответствии с такими родственными вариантами реализации данного изобретения. Таким образом, следующая формула изобретения предназначена для охвата всех модификаций, замен и вариаций в отношении комбинаций, наборов, соединений, средств, способов и/или стадий, описанных в данном документе.

Соответственно, на основании данного описания специалисты в данной области техники могут без труда понять, что выполненные впоследствии модификации, замены и/или вариации, выполняющие по существу такую же функцию или обеспечивающие достижение по существу такого же результата, как варианты реализации, описанные в данном документе, можно использовать в соответствии с такими родственными вариантами реализации данного изобретения. Таким образом, в объем данного изобретения входят все модификации, замены и вариации процессов, способов получения, композиций веществ, соединений, средств, способов и/или стадий, описанных в данном документе.



$C_7$ -алкила)<sub>3</sub>, предпочтительно -N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкила)<sub>3</sub>, более предпочтительно -N(C<sub>2</sub>-алкила)<sub>3</sub>.

9. Раствор по любому из пп.4-8, отличающийся тем, что по меньшей мере один третичный амин представляет собой основание Льюиса и образует аддукт Льюиса с енолизируемым карбонилем.

10. Раствор по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> формулы I независимо выбраны из -C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-алкила, предпочтительно метила и этила.

11. Раствор по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> вместе с карбонилем формулы I образуют циклическую систему, выбранную из 4-8-членного моноциклического кетона или моноциклического сложного эфира.

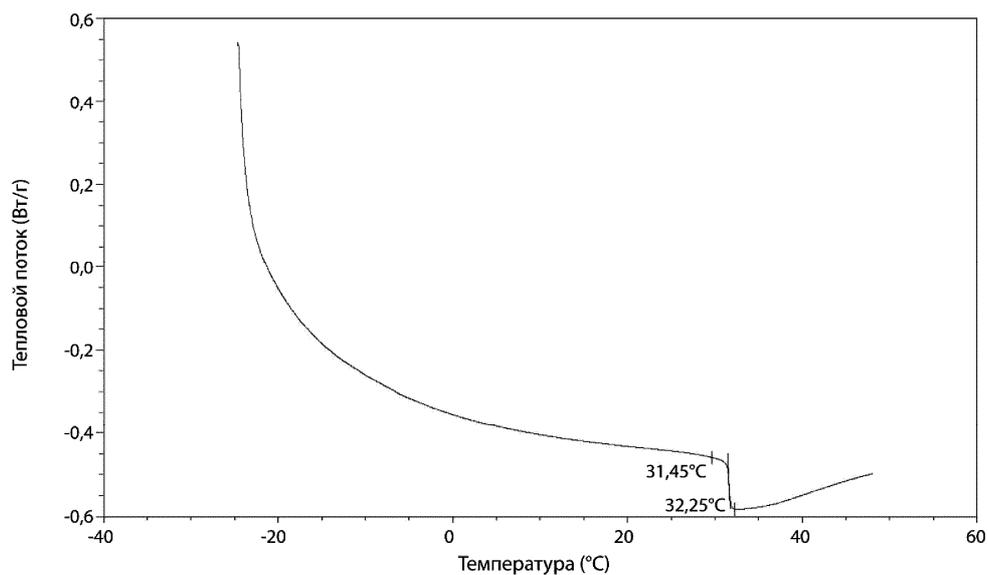
12. Раствор по п.1 или 2, отличающийся тем, что один или более енолизируемых карбонилей формулы I выбран из ацетона, ацетофенона, метилэтилкетона, (2-бутанона), циклогексанона, циклопентанона, 2-пропанона, 2-пентанона, 3-пентанона, 4-метил-2-пентанона, 2-октанона и 3-метил-2-бутанона.

13. Раствор по любому из пп.1-12, отличающийся тем, что молярное отношение по меньшей мере одного третичного амина к по меньшей мере одному енолизируемому карбонилу формулы I составляет от 1:50 до 50:1, от 1:10 до 10:1, от 1:5 до 5:1, от 1:3 до 3:1, от 1:2 до 2:1 или 1:1.



Фиг. 1

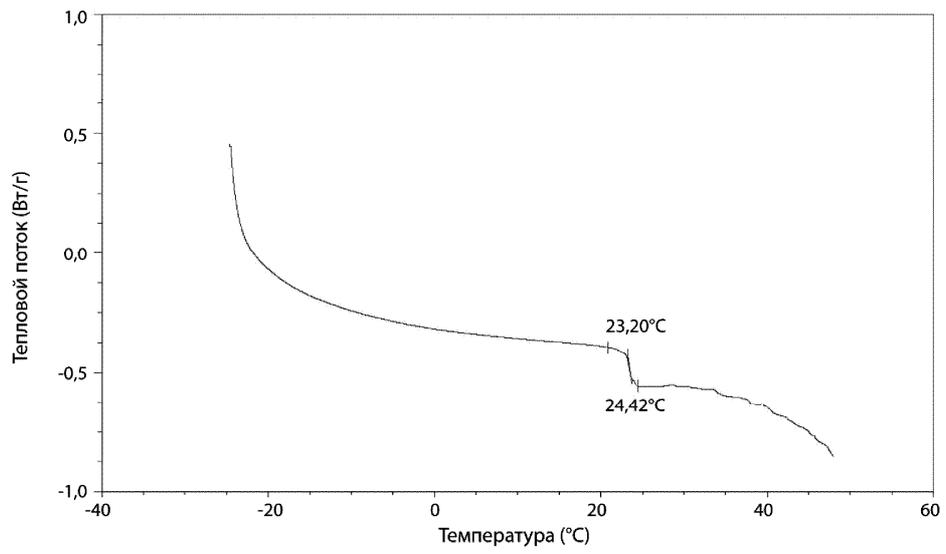
ДСК



Фиг. 2

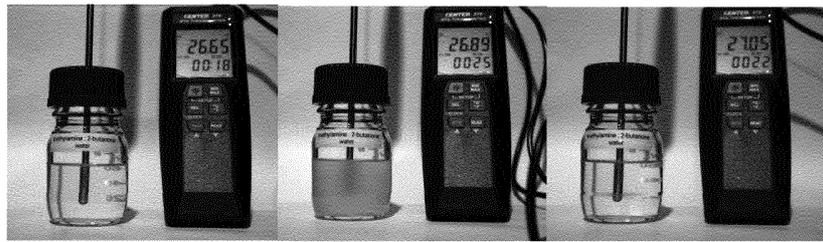
042840

ДСК



Фиг. 3

**2-бутанон**



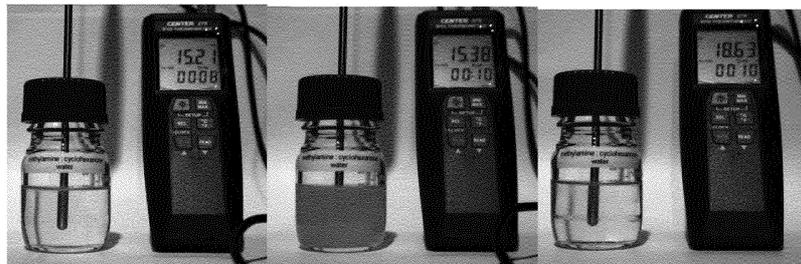
(a)

(b)

(c)

Фиг. 4

**Циклогексанон**

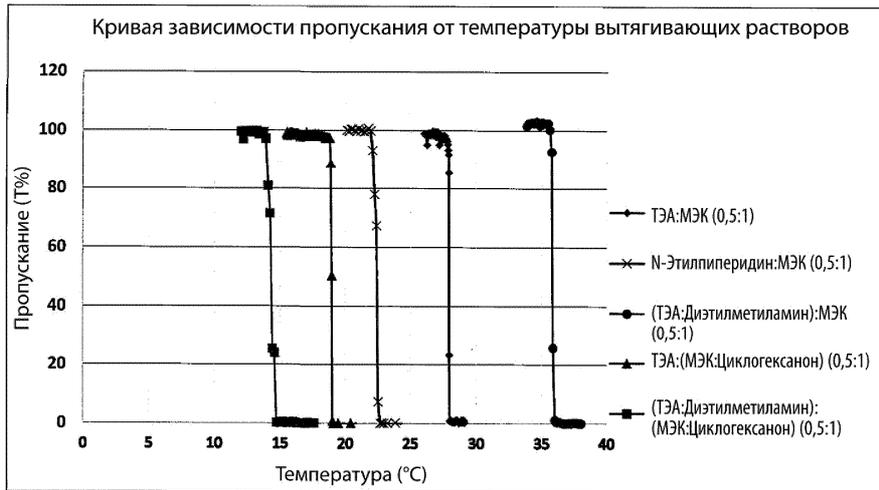


(a)

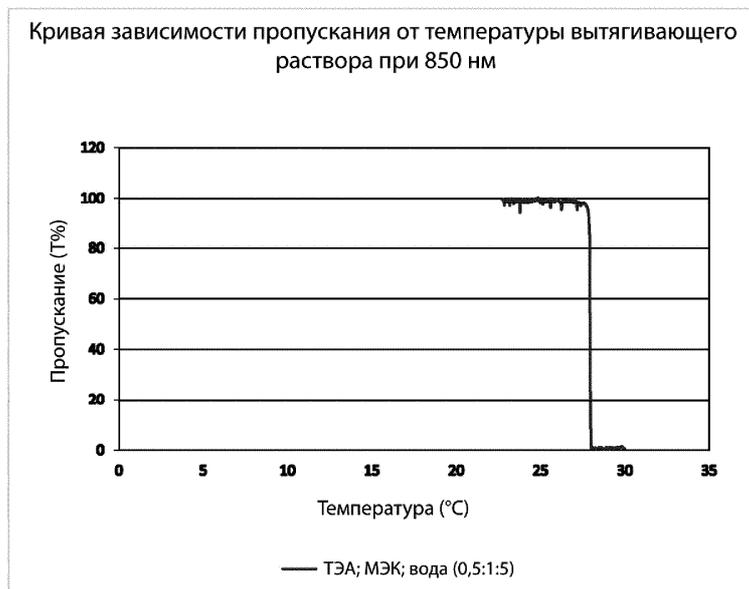
(b)

(c)

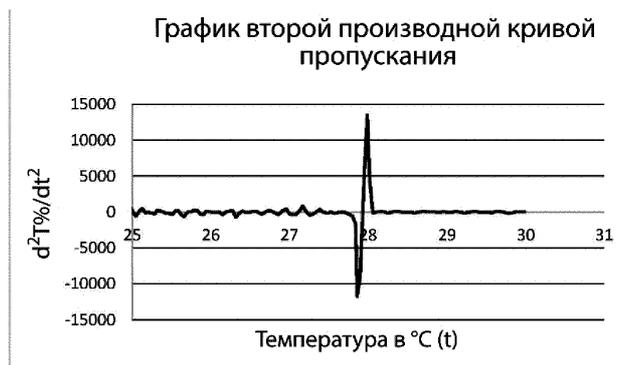
Фиг. 5



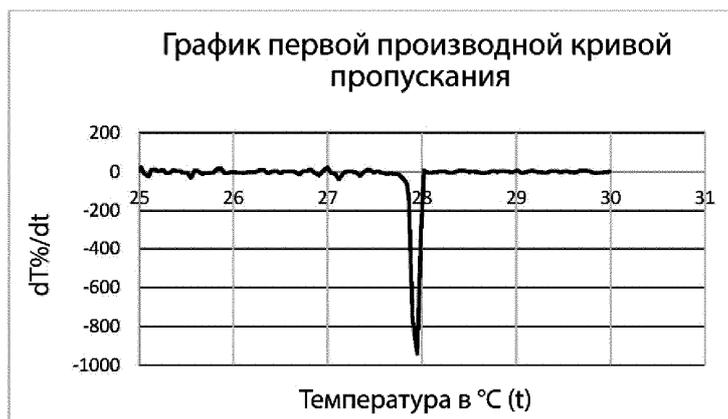
Фиг. 6



Фиг. 7(а)



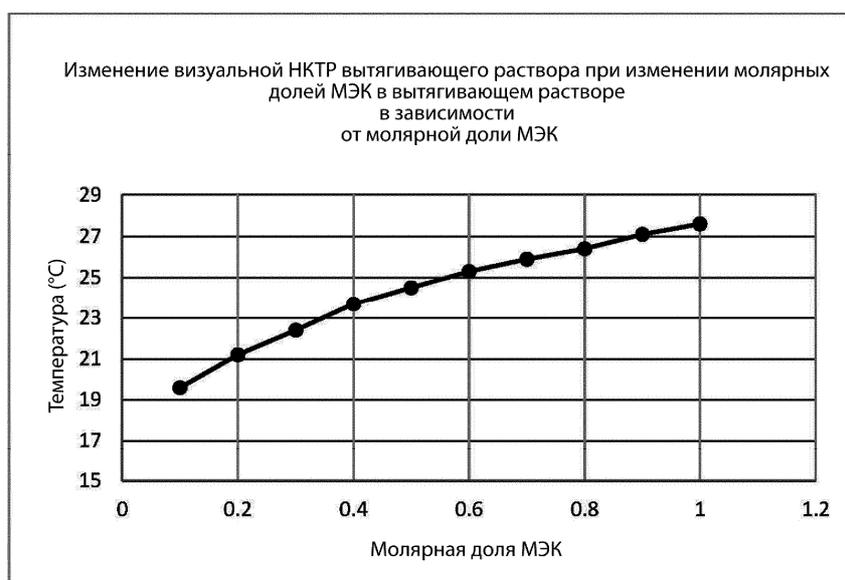
Фиг. 7(б)



Фиг. 7(с)

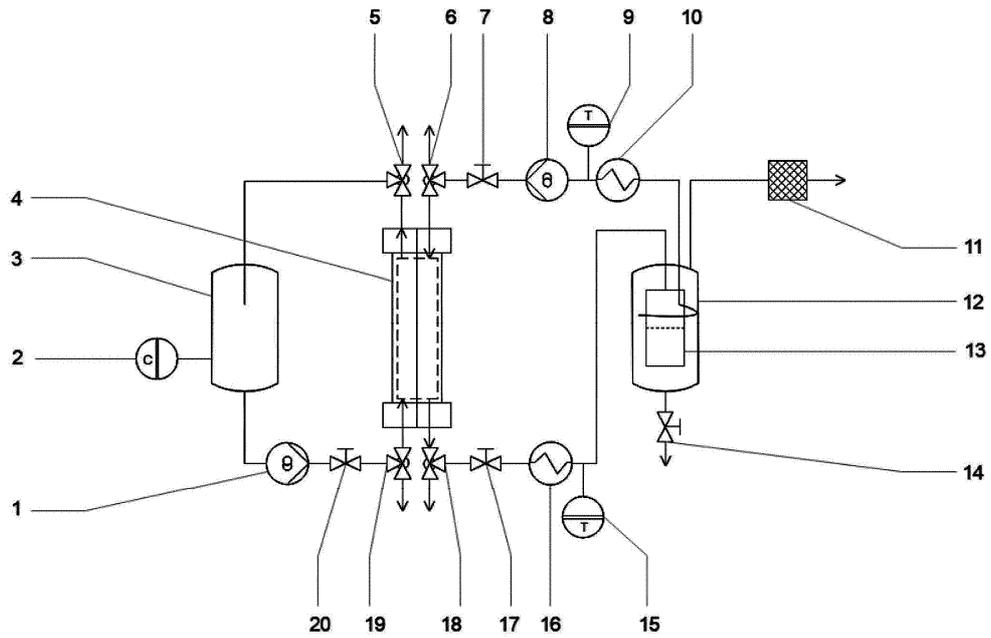


Фиг. 8

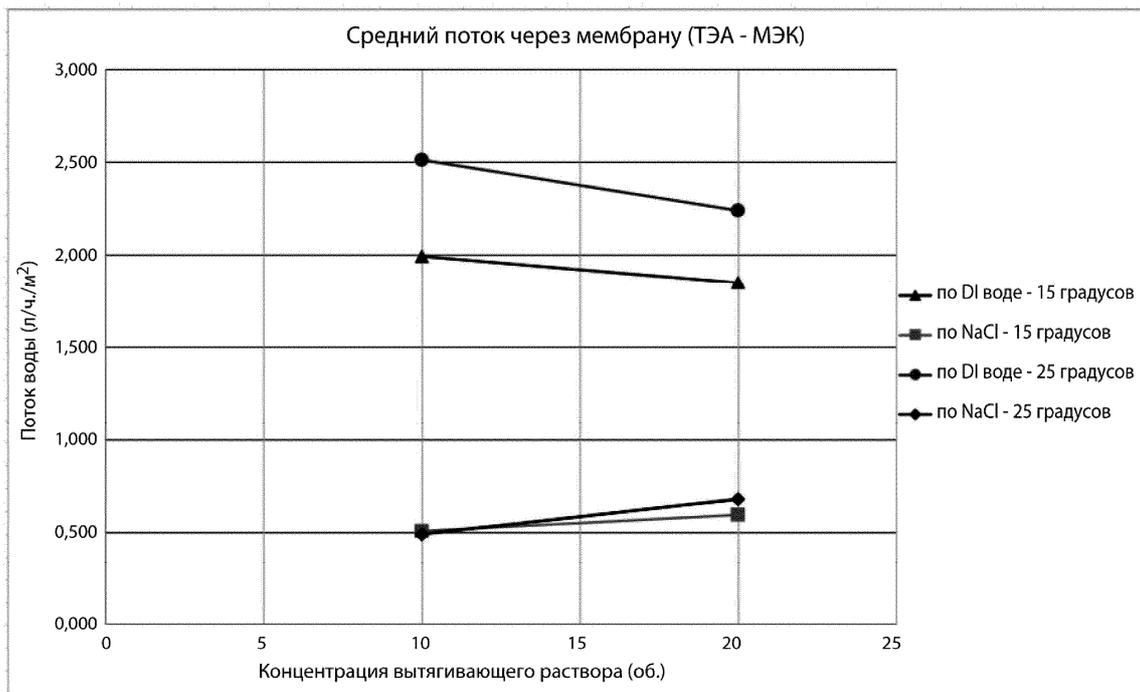


Фиг. 9

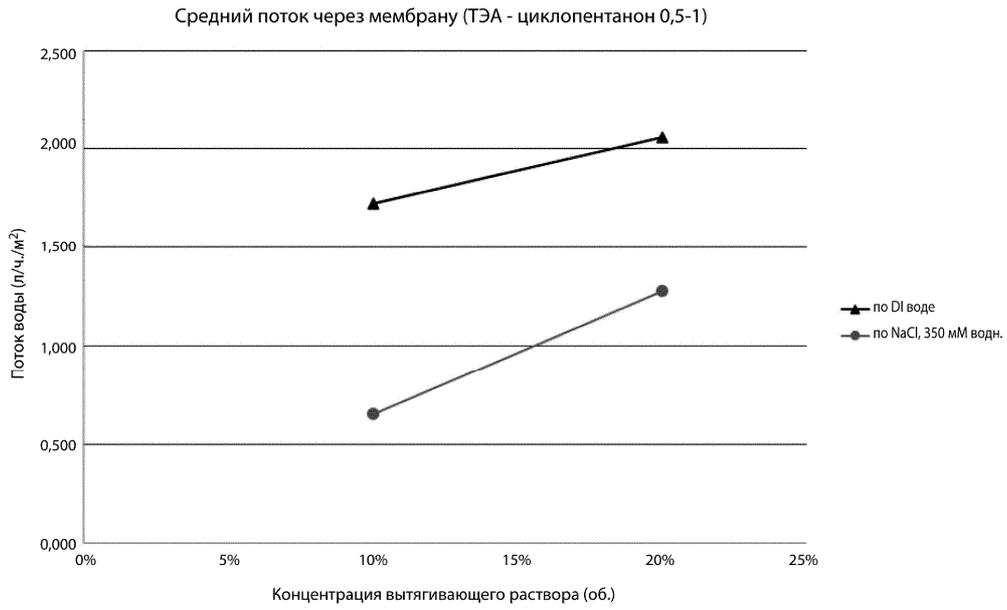
Схема эксперимента с потоком



Фиг. 10

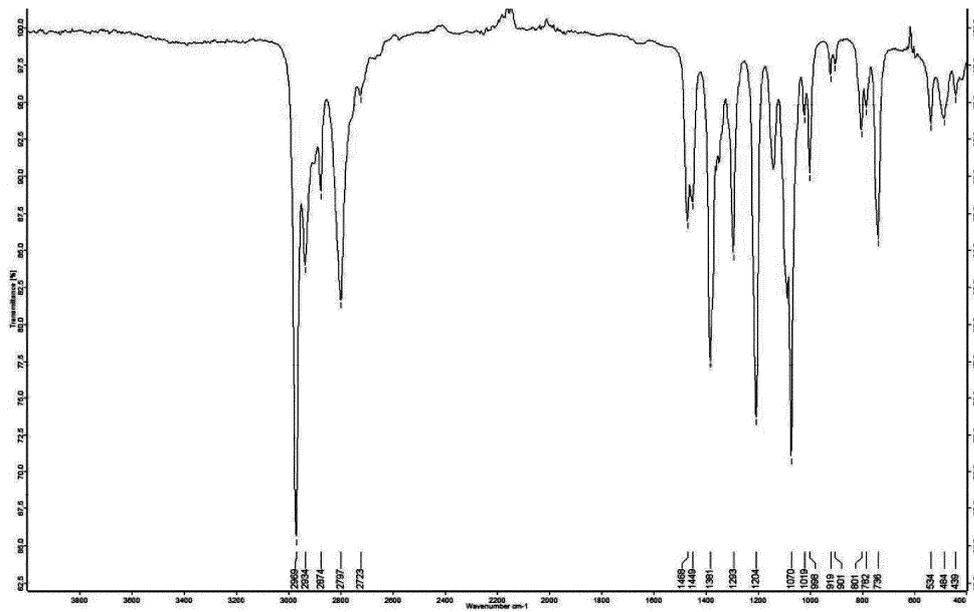


Фиг. 11



Фиг. 12

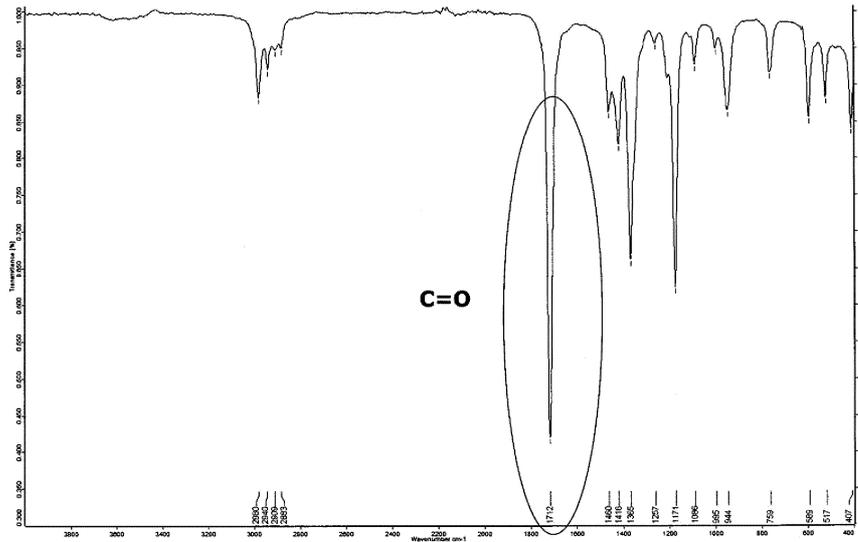
ТЭА



Фиг. 13

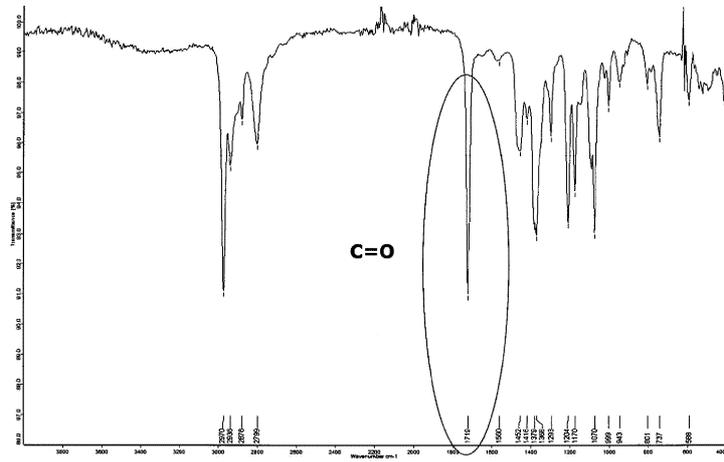
042840

МЭК



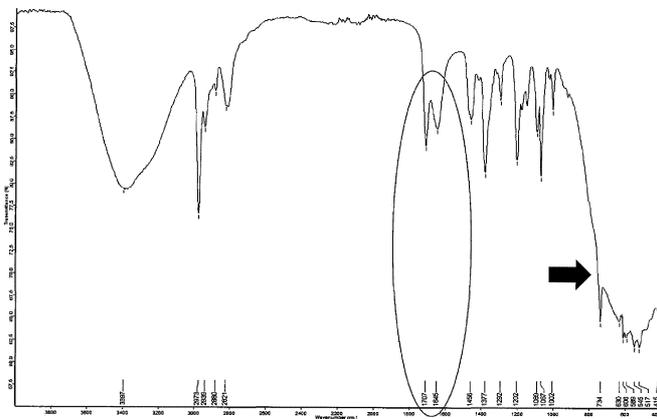
Фиг. 14

ТЭА/МЭК 1:1



Фиг. 15

ТЭА/МЭК/Н<sub>2</sub>O 1:1:5



Фиг. 16



Евразийская патентная организация, ЕАПВ  
Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2