

Wojciech KUJAWSKI¹, Anna FALKOWSKA¹, Sebastian R. KRAJEWSKI¹

ODWADNIANIE ROZPUSZCZALNIKÓW ORGANICZNYCH TECHNIKĄ PERWAPORACJI Z GAZEM NOŚNYM, Z WYKORZYSTANIEM KAPILARNYCH MEMBRAN JONOWYMIENNYCH

Streszczenie. Określono właściwości transportowe i selektywne anionowej membrany kapilarnej Pervasiv w kontakcie z mieszaninami wodno-organicznymi. Jako rozpuszczalniki organiczne wybrano alkohole (C2-C4) oraz estry (octan metylu i octan etylu). Stwierdzono, że membrana Pervasiv w sposób selektywny transportuje wodę, a wyznaczone współczynniki selektywności są rzędu 15-800 i zależą od zawartości wody w nadawie oraz polarności składnika organicznego.

DEHYDRATION OF ORGANIC SOLVENT BY SWEEPING GAS PERVAPORATION WITH ION-EXCHANGE CAPILLARY MEMBRANES

Summary. Selective and transport properties of anion-exchange Pervasiv capillary membrane were determined for the set of water-organic mixtures. C2-C4 alcohols and two esters (methyl acetate and ethyl acetate) were chosen as organic solvents. It was found that Pervasiv membrane transported water selectively. Separation factor was in the range 15-800 and it depended both on the amount of water in the feed mixture and the polarity of the organic component.

1. Wstęp

Rozdzielanie mieszanin jest najważniejszym etapem w procesie wydobywania, oczyszczania, produkcji i rafinacji substancji. Wśród wielu znanych technik rozdzielania membranowe procesy separacyjne wykazują wiele specyficznych i korzystnych cech, umożliwiających ich

¹ Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, e-mail: kujawski@chem.uni.torun.pl

szerokie stosowanie. Separacja mieszanin ciekłych może być prowadzona nie tylko poprzez destylację czy wymrażanie, ale także przy wykorzystaniu technik membranowych: odwróconej osmozy lub perwaporacji.

Perwaporacja jest membranową techniką separacji mieszanin ciekłych, w której zachodzi przemiana fazowa pierwszego rodzaju połączona z transportem masy przez gęste nieporowate membrany liofilowe [2]. Permeat odbierany jest w postaci pary, zazwyczaj do próżni (perwaporacja próżniowa) lub obojętnego gazu (perwaporacja z gazem nośnym). Siłą napędową procesu jest różnica potencjałów chemicznych składników po obu stronach membrany [2]. Selektywność rozdziału w perwaporacji wynika z różnicy rozpuszczalności składników mieszaniny w materiale membrany oraz z różnic szybkości ich dyfuzji przez membranę. Rozdział mieszaniny w tym procesie nie zależy więc od równowagi ciecz-para, przez co proces ten można stosować efektywnie do rozdziału mieszanin cieczy tworzących azeotropy i bliskorzających. Perwaporacja często jest najbardziej efektywna w tym zakresie stężeń, gdzie destylacja jest mało efektywna lub praktycznie niemożliwa [2].

Efektywność rozdziału określana jest zawsze w stosunku do składnika mieszaniny przenoszonego preferencyjnie, na podstawie następujących wskaźników [3]:

współczynnika separacji α

$$\alpha = \frac{w_A^P w_B^N}{w_B^P w_A^N} \quad (1)$$

współczynnika wzbogacenia β

$$\beta = \frac{w_A^P}{w_A^N} \quad (2)$$

W powyższych wyrażeniach w oznacza ułamek masowy, indeks dolny A odnosi się do składnika przenoszonego preferencyjnie przez membranę, indeks dolny B oznacza drugi składnik mieszaniny, natomiast indeksy górne N oraz P oznaczają odpowiednio nadawę i permeat.

Proces perwaporacji wykorzystywany jest głównie do [4]:

- rozdzielania mieszanin tworzących azeotropy i odwadniania rozpuszczalników organicznych,
- usuwania lotnych związków organicznych z wody,
- rozdziału mieszanin dwóch lub więcej ciekłych związków organicznych.

W perwaporacji stosuje się nieporowate polimerowe membrany liofilowe, wśród których można wyróżnić [1,3,5,6]:

- membrany obojętne o charakterze hydrofilowym, np. z poli(alkoholu winylowego), poli(akryloamidu), octanu celulozy,

- membrany obojętne o charakterze hydrofobowym, np. z poli(chloroku winylu), poli(etylenu), poli(propylenu), poli(dimetylosiloksanu),
- hydrofilowe membrany jonowymienne,
- membrany z polimerów przewodzących.

Rozpoczęto także badania nad wykorzystaniem w perwaporacji membran ceramicznych [7].

Membrany jonowe wykorzystywane są w perwaporacji głównie do odwadniania alkoholi, ketonów, estrów, rozpuszczalników aprotycznych oraz rozdziału ciekłych składników organicznych znacznie różniących się polarnością (np. metanol/MTBE), jak również do odsalania wody [8,10-14]. Stwierdzono, że właściwości transportowe i selektywne membran jonowych zależą od rodzaju grupy jonowymiennej oraz charakteru przeciwjonu [8-11].

W niniejszej pracy określono wpływ rodzaju rozpuszczalnika organicznego w mieszaninach wodno-organicznych na właściwości transportowo selektywne membrany anionowej Pervasis w procesie perwaporacji z gazem nośnym.

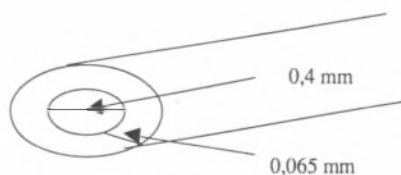
2. Część doświadczalna

2.1. Zestaw pomiarowy do perwaporacji z gazem nośnym

Badania odwadniania wybranych rozpuszczalników organicznych techniką perwaporacji z gazem nośnym przeprowadzono z wykorzystaniem anionowych membran kapilarnych firmy Pervasis (Izrael). Membrana Pervasis formowana była z polietylenu, na którym szczepiono grupy anionowe. Pojemność jonowymienna membrany Pervasis wynosiła 1.2 [mmol grup jonowych/g suchej membrany]. Moduł membranowy (rys. 1) składał się ze 150 kapilar o średnicy wewnętrznej 0.4 mm. Grubość membran wynosiła 65 μm (rys. 2), a powierzchnia całkowita membran w module 0.21 m^2 .

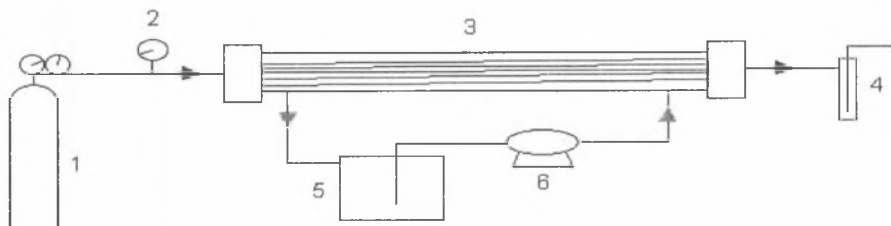


Rys. 1. Moduł membranowy z kapilarnymi membranami anionowymi PERVASIV
Fig. 1. Membrane module with anion-exchange capillary membranes PERVASIV



Rys. 2. Morfologia anionowej membrany kapilarnej PERVASIV
Fig. 2. Morphology of anion-exchange capillary membrane PERVASIV

W badaniach wykorzystano zestaw doświadczalny, którego schemat przedstawia rysunek 3. Roztwór nadawy za pomocą pompy cyrkulacyjnej (6) przepompowywany był z termostowanego zbiornika (5) do modułu membranowego (3). Pary substancji, które przeniknęły przez membranę, były usuwane przez gaz nośny (1), tłoczony do wnętrza kapilar pod ciśnieniem 0.02-0.03 MPa. Pary permeatu wymrażane były poza modulem za pomocą ciekłego azotu (4). Skład nadawy i permeatu analizowano za pomocą chromatografu gazowego VARIAN 3300. Strumień permeatu określany był metodą wagową. Badania przeprowadzono w temperaturze 308K (35°C).



Rys. 3. Schemat zestawu doświadczalnego do perwaporacji z gazem nośnym: 1-butla ciśnieniowa z azotem; 2-manometr; 3-moduł membranowy; 4-odbieralnik chłodzony ciekłym azotem; 5-termostatowany zbiornik nadawy; 6-pompa cyrkulacyjna

Fig. 3. Scheme of experimental setup for sweeping gas pervaporation: 1- nitrogen, 2-manometer, 3-membrane module, 4-cold trap, 5-thermostated feed tank, 6-circulation pump

2.2. Badane układy

Przeprowadzono badania właściwości selektywnych i transportowych membrany PERVASIV w kontakcie z wybranymi mieszaninami wodno-organicznymi. W badaniach wykorzystano rozpuszczalniki organiczne o różnej polarności (tab. 1) [15].

Tabela 1

Wybrane właściwości fizykochemiczne stosowanych rozpuszczalników

Rozpuszczalnik	Masa molowa [g/mol]	Objętość molowa [cm ³ /mol]	Gęstość [g/cm ³]	Stała dielektryczna [-]
woda (H ₂ O)	18,02	18,05	0,998	80,36
etanol (EtOH)	46,06	58,28	0,789	24,25
n-propanol (n-PrOH)	60,08	74,68	0,804	21,10
Izo-propanol (i-PrOH)	60,08	76,35	0,789	18,30
n-butanol (n-BuOH)	74,12	91,46	0,810	17,10
octan metylu (MeAc)	74,08	79,7	0,932	8,02
octan etylu (EtAc)	87,21	96,75	0,901	6,02

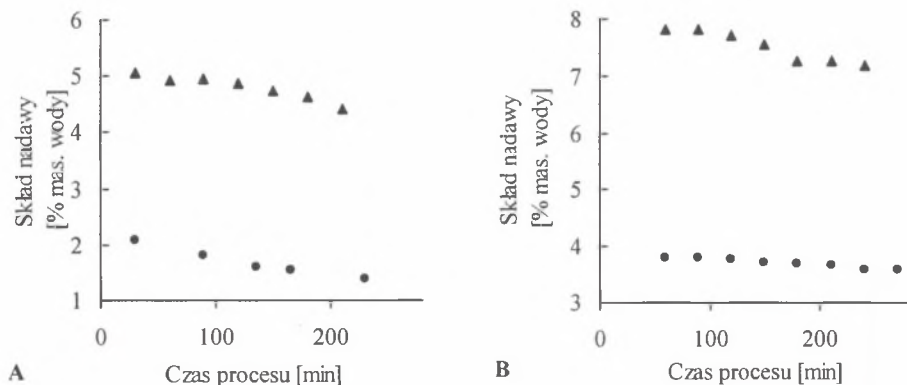
Początkowa zawartość wody w badanych mieszaninach mieściła się w zakresie 1–8 % mas. H₂O.

3. Wyniki

Rysunki 4 A i B przedstawiają typową zależność zawartości wody w odwadnianej mieszaninie, w funkcji czasu prowadzenia procesu dla układów EtOH-H₂O (rys. 4A) oraz i-PrOH-H₂O (rys. 4B).

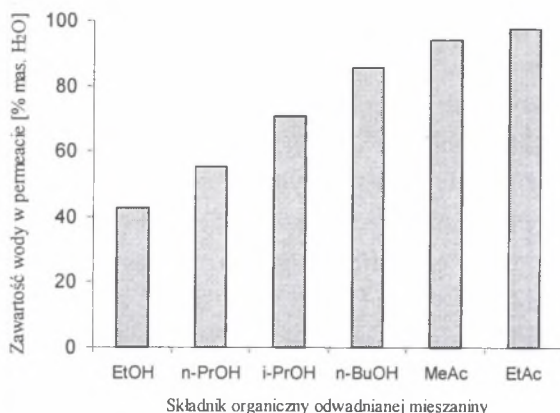
Z danych przedstawionych na rysunkach 4A i B wynika, że w wyniku preferencyjnego transportu wody przez membranę anionową Pervasiv, zawartość wody w nadawie maleje, przy czym szybkość odwadniania zależała od początkowej zawartości wody oraz rodzaju składnika organicznego.

Rys. 5 przedstawia porównanie zawartości wody w permeacie w procesie odwadniania badanych rozpuszczalników organicznych, dla badanych mieszanin wodno-organicznych zawierających w nadawie 4%mas. wody. Przy takiej samej początkowej zawartości wody w nadawie, zawartość wody w permeacie zależała od rodzaju składnika organicznego i wynosiła od 42% mas. w przypadku układu woda–EtOH do 97% mas. w przypadku układu woda–EtAc. Świadczy to o zróżnicowanej selektywności membrany PERVASIV w kontakcie z badanymi rozpuszczalnikami (rys. 6).



Rys. 4. Skład odwadnianej mieszaniny w funkcji czasu prowadzenia procesu perwaporacji: A - układ woda-etanol; B - układ woda-izopropanol

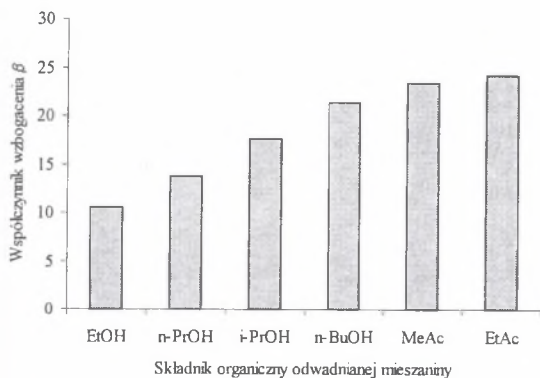
Fig. 4. Composition of the dehydrated mixture vs. duration of pervaporation process: A - water-ethanol system; B - water-isopropanol mixture



Rys. 5. Zawartość wody w permeacie dla badanych mieszanin wodno-organicznych (zawartość wody w nadawie 4% mas.)

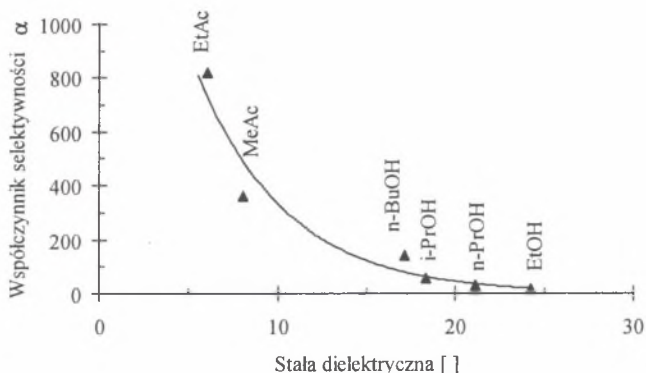
Fig. 5. Water content in permeate for investigated water-organics mixtures (water content is feed mixture 4 wt.%)

W przypadku alkoholi o różnej długości łańcucha węglowodorowego (C₂–C₄) współczynnik wzbogacenia β wzrastał zgodnie z szeregiem $\beta_{\text{EtOH}} < \beta_{\text{n-PrOH}} < \beta_{\text{n-BuOH}}$. Właściwości selektywne membrany anionowej Pervasis można powiązać z polarnością składnika organicznego. Z zależności przedstawionej na rys. 7 wynika, że selektywność membrany maleje wykładniczo ze wzrostem stałej dielektrycznej składnika organicznego, a więc ze wzrostem polarności tego składnika.



Rys. 6. Współczynnik wzbogacenia β dla badanych mieszanin wodno-organicznych (zawartość wody w nadawie 4% mas.)

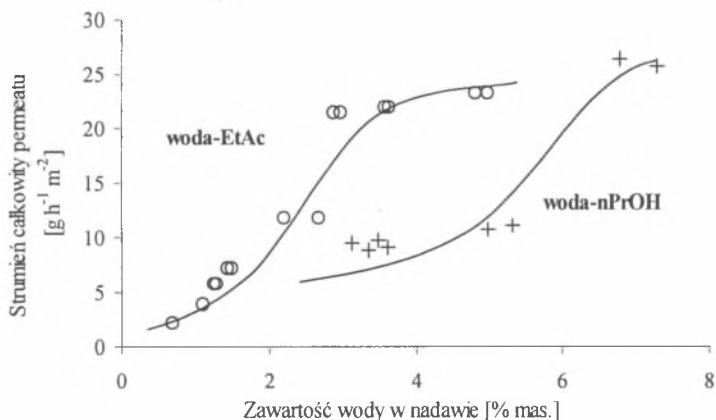
Fig. 6. Enrichment factor β for investigated water-organics mixtures (water content in feed mixture 4 wt.%)



Rys. 7. Zależność współczynnika selektywności α membrany Pervasis w funkcji stałej dielektrycznej składnika organicznego mieszaniny wodno-organicznej (zawartość wody w nadawie 4 % mas.)

Fig. 7. Separation factor α of Pervasis membrane vs. dielectric constant of organic component (feed water content equal 4 wt.%)

Właściwości transportowe membrany Pervasis przedstawiono na rysunkach 8–10. Porównując strumienie permeatu można także zauważyć zróżnicowanie we właściwościach transportowych membrany Pervasis, wynikające z różnej polarności transportowanego składnika organicznego.

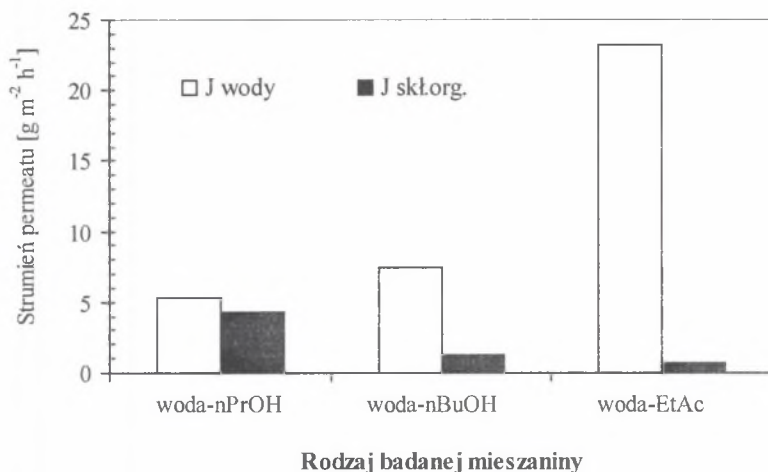


Rys. 8. Strumienie całkowite permeatu przez membranę anionową Pervasis w funkcji zawartości wody w nadawie

Fig. 8. Total flux of permeate through anionic Pervasis membrane vs. water content in feed mixture

Rys. 8 przedstawia porównanie strumienia permeatu przez membranę Pervasis w kontakcie z mieszaniną woda-nPrOH i woda-EtAc. Wyraźnie widać, że dla układu woda-ester strumień permeatu przyjmował większe wartości niż dla układu woda-n-propanol. Ten związek

szony strumień permeatu spowodowany jest przede wszystkim przez znaczny wzrost strumienia wody (rys. 9).

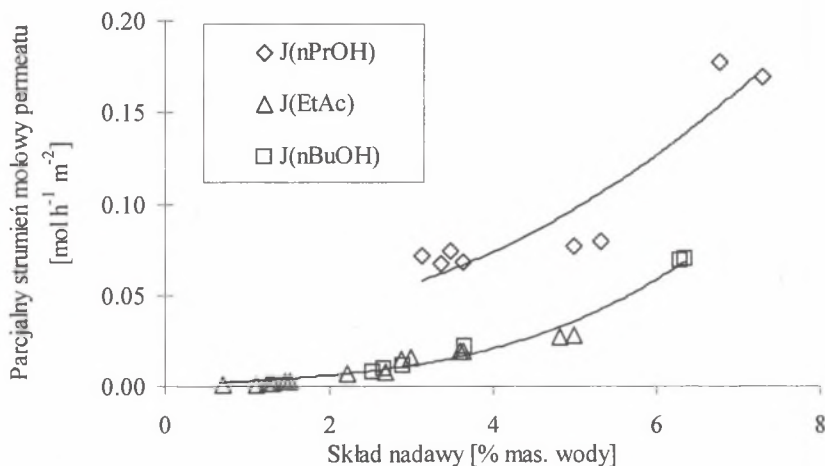


Rys. 9. Strumienie cząstkowe wody i składnika organicznego przez membranę anionową Pervasiv w procesie perwaporacji z gazem nośnym (zawartość wody w nadawie 4 % mas.)

Fig. 9. Partial fluxes of water and organic components through anion-exchange Pervasiv membrane during sweeping gas pervaporation (feed water content 4 wt.%)

Porównanie cząstkowych strumieni permeatu pozwala wyjaśnić także charakter zmian współczynników selektywności ze zmianą polarności składnika organicznego. W przypadku gdy składnik organiczny wykazuje większą hydrofobowość, z jednej strony maleje strumień tego składnika przez membranę anionową, a z drugiej - znacznie wzrasta strumień wody. W efekcie zwiększa się selektywność membrany w procesie odwadniania (rys. 7).

Zmiany strumieni i selektywności w zależności od charakteru składnika organicznego sugerują także, że transport przez membranę anionową Pervasiv odbywa się wyłącznie przez obszary wokół grup jonowych [7-10]. Potwierdza to stężeniowa zależność strumieni składnika organicznego. Molowy strumień butanolu i octanu etylu praktycznie zanika, gdy zawartość wody w nadawie jest mniejsza niż 2%mas., natomiast molowy strumień n-propanolu, a więc składnika o większej polarności, jest ok. 3-krotnie większy (rys. 10).



Rys. 10. Strumienie molowe wybranych substancji organicznych przez membranę anionową Pervasis w funkcji składu nadawy

Fig. 10. Molar fluxes of organic components through anion-exchange Pervasis membrane vs. feed composition

4. Wnioski

Przeprowadzone badania perwaporacji z gazem nośnym mieszanin wodno-organicznych, z wykorzystaniem anionowej membrany kapilarnej Pervasis, pozwalają na następujące stwierdzenia.

Kapilarna membrana anionowa Pervasis preferencyjnie transportuje wodę we wszystkich badanych układach, a selektywność membrany zależy od polarności związku organicznego znajdującego się w rozdzielanej mieszaninie. Selektywność rozdzielenia rośnie wraz ze zmniejszaniem się polarności składnika organicznego.

Strumień parcjalny wody zależy także od polarności składnika organicznego badanej mieszaniny: wzrost polarności składnika organicznego powoduje spadek strumienia parcjального wody.

Parcjalne strumienie molowe składnika organicznego o małej polarności są bliskie zeru, gdy zawartość wody w odwadnianej mieszaninie jest mniejsza niż 2 % mas.

Anionowa membrana kapilarna Pervasis może znaleźć szerokie zastosowanie w odwadnianiu i osuszaniu różnych rozpuszczalników organicznych w skali przemysłowej.

Autorzy dziękują firmie Pervasisv Ltd. (Izrael), a w szczególności p. Reuvenowi WACHS i dr. Emanuelowi KORNGOLD, za nieodpłatne przekazanie kapilarnych membran anionowych do badań.

Literatura

1. Mulder M.: Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1992.
2. Neel J.: Introduction to Pervaporation. Pervaporation Membrane Separation Processes; R.Y.M.Huang Elsevier Science Publishers B V; Amsterdam, 1991, rozdz.1, s.1-81.
3. Bøddeker K.: Terminology in Pervaporation. J. Membr. Sci., 1990, z.51, s.259.
4. Nareńska A. (Red): Membrany i membranowe techniki rozdzielu. Wyd.UMK, Toruń 1997.
5. Zhou M., Persin M., Kujawski W., Sarrazin J.: J. Membr. Sci., 1995, z.108, s.193-204.
6. Koops G.H., Smolders C.A.: Estimation and Evaluation Of Polymeric Materials For Pervaporation Membranes. Pervaporation Membrane Separation Processes, R.Y.M.Huang Elsevier Science Publishers B V, Amsterdam 1991.
7. van Gemert R.W., Cuperus F.P.: Newly developed ceramic membranes for dehydration and separation of organic mixtures by pervaporation, J. Membr. Sci., 1995, z. 105, s. 287-291.
8. Cabasso I., Zhong-Zhou Liu, Makenzie T.: The permselectivity of ion-exchange membranes for non-electrolyte liquid mixtures part 2. J. Membr. Sci., 1986, z.28, s.109-122.
9. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C.: The morphology in Nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle X-ray studies. J. Polymer Sci., 1981, z.19, s.1687.
10. Cabasso I., Zhong-Zhou Liu: The permselectivity of ion-exchange membranes for non-electrolyte liquid mixtures part 1., J. Membr. Sci., 1985, z.24, s.101-119.
11. Cabasso I., Korngold E.: On the separation of alcohol/water mixtures by polyethylene ion-exchange membranes. J. Polymer Sci., 1985, z.23, s.577-581.
12. Tsuyumoto M., Teramoto A., Meares P.: Dehydration of ethanol on a pilot-plant scale, using a new type of hollow-fiber membrane. J. Membr. Sci., 1997, z.133, s.83-94.
13. Korin E., Ladizhensky I., Korngold E.: Hydrophilic hollow fiber membranes for water desalination by the pervaporation method. Chemical Engineering & Processing, 1996, 35, s.451-457.
14. Korngold E., Korin E., Ladizhensky I.: Water desalination by pervaporation with hollow fiber membranes. Desalination, 1996, z.107, s.121-129.

15. Lide D.R. (Red.): CRC Handbook of Chemistry & Physics 74th Ed., CRC Press Inc., Boca Raton, 1994, rozdz.6, s.148-155.

Abstract

Pervaporation is a membrane separation process applied to the dehydration of organic mixtures, removal of volatile organic compounds from water and separation of organic-organic mixtures. Ion-exchange membranes are used in pervaporation because their properties can be changed by changing the type of counterion and because of their chemical stability.

Selective and transport properties of an anion-exchange capillary membrane (Pervasiv Ltd., Israel) were determined in the sweeping gas pervaporation process used for the dehydration of different organic solvents. C2-C4 alcohols and two esters (i.e. methyl acetate and ethyl acetate) were chosen for investigations. The polarity of organic components of the separated mixtures was characterized by the dielectric constant (Tab. 1).

Pervasiv membrane was prepared by grafting strong anion-exchange groups on the polyethylene (Fig. 2). Experiments were performed in the laboratory pervaporation set-up presented in Fig. 3. The membrane module contained 0.21 m² of Pervasiv capillary membranes. All experiments were performed at 35° C, with the sweeping gas (nitrogen) applied into the interior of the membrane under the pressure 0.02-0.03 MPa. The water content in the feed mixture was in the range 1-8 wt. %.

The obtained results showed that for all investigated systems, Pervasiv membrane transported water selectively (Fig. 4-5). For the C2-C4 alcohols the enrichment factor β increased following the order (Fig. 6):

$$\beta_{\text{ethanol}} < \beta_{\text{npropanol}} < \beta_{\text{i-propanol}} < \beta_{\text{n-butanol}}$$

It was also found that separation factor α of Pervasiv membrane in contact with water-organic mixtures can be correlated with the dielectric constant of the organic solvent. The separation factor increased exponentially with the decrease of the dielectric constant of organic solvent (Fig. 7). Such behaviour was caused not only by the decrease of the flux of organic component through the membrane but also by the substantial increase of the water flux (Fig. 9).

The concentration dependence of the permeate fluxes shown that the total flux increased when the amount of water in the feed increased (Fig. 8). The molar partial fluxes of organic solvents were much higher for high polar alcohols (e.g. n-propanol) when comparing with lower polar solvents (e.g. n-butanol or esters) - Fig. 10.