

УДК 541.64.536.7

## ПЕРВАПОРАЦИЯ – ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВЫБОР ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ МЕМБРАН

© 1994 г. К. Штадт-Бикель, Р. Н. Лихтенштейнер

Физико-химический институт, Гейдельбергский университет,  
Нейенхаймер фелд 253, 69 120 Гейдельберг, Германия

Поступила в редакцию 06.07.94 г.

С точки зрения промышленного использования первапорация пока еще не рассматривается как стандартный функциональный блок. В основном это связано с тем, что для большинства разделительных задач отсутствуют подходящие мембранны. Поэтому разработка мембран является наиболее важным моментом, хотя нельзя совсем пренебречь и разработкой конструкции модуля. Так как практически все первапорационные мембранны являются непористыми, разработка мембран означает создание и модификацию соответствующих полимеров. Обсуждаются многочисленные методы и методики, а также их ограничения, которые используются для приготовления первапорационных мембранны, максимально пригодных для определенных разделительных процессов.

### ВВЕДЕНИЕ

За последние двадцать пять лет мембранные процессы стали на промышленные рельсы, приобретая непрерывно возрастающую технологическую и экономическую значимость. Практическое их использование исключительно многообразно и, как следствие, спектр мембранных и реализованных мембранных процессов очень широк. В общем случае мембранны представляют собой тонкие слои, которые в действительности могут иметь различное сопротивление для массопереноса разных веществ. Следовательно, с помощью мембранны индивидуальные компоненты могут быть отделены от многокомпонентной жидкой смеси. Мембранны могут быть гомогенными или гетерогенными, симметричными или асимметричными, пористыми или непористыми. Они могут быть приготовлены из органических, неорганических, жидких и твердых материалов. В зависимости от типа мембранны массоперенос через нее определяют различные движущие силы. Соответственно мембранные процессы также отличаются один от другого в зависимости от области применения и используемого типа мембранны.

В табл. 1 суммированы технически оправданые мембранные процессы, указаны типы мембранны и возможные области применения. Для некоторых разделительных задач не только разработка мембранны, но и технологическое оформление процесса настолько развиты, что принципиальных новшеств уже не приходится ожидать. Безусловно, существующие системы всегда могут быть улучшены, но обычно это касается только вопроса оптимизации процесса для специфических областей применения. Такими процессами являются микро- и ультрафильтрация, обратный осмос, диялиз и электродиализ. Нанофильтрация, перва-

порация, газоразделение, контролированное выделение и разделительные технологии с применением жидкокристаллических мембранны уже нашли некоторое практическое использование. Тем не менее все еще существует большой потенциал для совершенно новых разработок, особенно в области конструирования мембранных модулей. Предстоит еще сделать принципиальные шаги в развитии электрохимических систем, сенсоров и мембранных реакторов, хотя некоторое техническое применение их уже реализовано.

В настоящей работе, в частности, обсуждено развитие и современное состояние первапорации. Это важно потому, что в некоторых областях первапорация уже реализована в промышленном масштабе (например, дегидратация органических растворителей), тогда как в других областях необходимо проводить дальнейшие научно-исследовательские работы (например, разделение органических растворителей). В этом отношении разработка новых мембранны является наиболее важной задачей, что тесно связано с получением и модификацией полимеров, так как практически все первапорационные мембранны являются полимерными. Показано, каким образом макроскопические и микроскопические свойства полимера мембранны влияют на его разделительные характеристики. Обсуждены методы и оборудование для приготовления наиболее подходящих для данной разделительной задачи мембранны.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ БАЗА

#### Первапорационный процесс

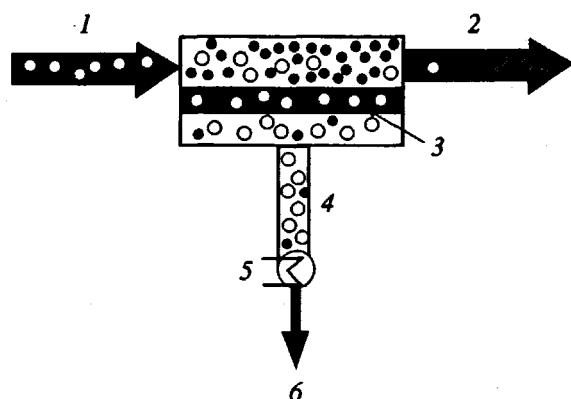
Первапорация означает массоперенос через непористую полимерную мембрану из жидкой фазы в паровую фазу [1]. На рис. 1 показаны принципы и общая схема течения в таком мемб-

ранном разделительном элементе. Разделяемая жидкость питающая (исходная) смесь (массовый поток  $J^F$ ) омыает одну сторону мембранны, в то время как компоненты исходной смеси с различными скоростями проникают в мембрану и через нее. Поэтому жидкий ретентат (массовый поток  $J^R$ ), покидая элемент с той же стороны мембранны, с которой входит питающая смесь, обедняется по более быстро проникающим компонентам. В результате парообразный пермеат (массовый поток  $J^P$ ), собираемый с другой стороны мембранны, обогащается по этим предпочтительно проникающим компонентам.

Движущая сила массопереноса каждого компонента  $i$  через непористую мембрану равна разности химического потенциала между питающей смесью и пермеатом  $\Delta\mu_i$  ( $T, p, x_i$ , где  $i = 1, \dots, n$ ). При этом  $\Delta\mu_i$  зависит от температуры  $T$ , давления  $p$  и мольных долей  $x_i$  всех  $n$  компонентов, присутствующих в смеси. В первапорации  $\Delta\mu_i$  в основном достигается путем поддержания давления пермеата  $p^P$  много ниже, чем давление питающей смеси  $p^F$  и давление ретентата  $p^R$ . Различие скоростей проникновения различных компонентов возникают не только из-за различия их движущих сил, но также из-за различия в растворимости и диффузии в материале мембранны.

#### Массоперенос и термодинамические свойства

Как схематически представлено на рис. 2, внутри мембранныного модуля молекулы, конденсиру-

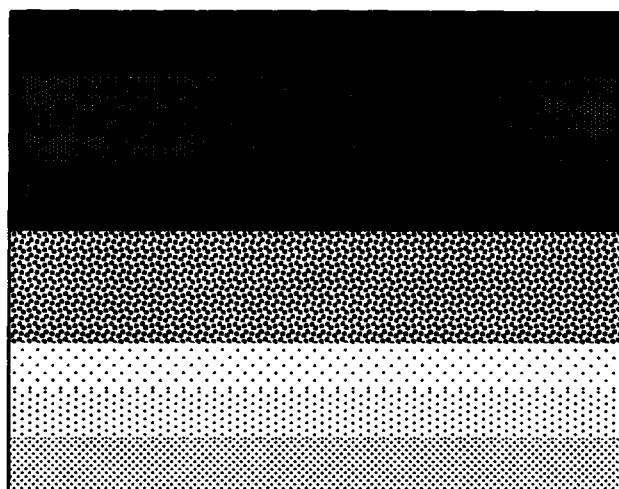


**Рис. 1. Принципы первапорации:** 1 – жидкий питающий раствор, 2 – жидкий ретентат, 3 – непористая мембрана, 4 – парообразный пермеат, 5 – теплообменник (холодильник), 6 – жидкий пермеат. Мембранны – композиционные/асимметричные мембранны. Мембранные материалы – эластомеры/стеклообразные полимеры. Толщина >0.1 мкм (верхний сплошной слой). Движущая сила  $\Delta\mu_i^F = \mu_i^F - \mu_i^P$  (химический потенциал). Принцип разделения – различие в диффузии/растворимости.

емые в конечном итоге в качестве пермеата, должны проходить различные граничные слои. В процессе диффузии через селективный непористый слой мембранны происходит фазовый переход из жидкого состояния (питающая смесь) в парообразное (пермеат, находящийся при низком

Таблица 1. Технически оправданные мембранные процессы

Процессы	Тип мембран	Применение
Микрофильтрация	Пористые	Отделение взвешенных частиц
Ультрафильтрация	Микропористые	Концентрирование, фракционная дистилляция и очистка макромолекулярных растворов
Нанофильтрация	Микропористые	Концентрирование, фракционная дистилляция и очистка растворов со средним молекулярным весом
Дистилляция	Микропористые	Обессоливание, концентрирование растворов
Диализ	Микропористые и непористые	Удаление веществ с низкими молекулярными весами из макромолекулярных растворов и суспензий
Электродиализ	Непористые ионообменные	Обессоливание и понижение кислотности растворов с нейтральными веществами низкой молекулярной массы
Обратный осмос	Непористые	Удаление веществ с низкой молекулярной массой
Газопроницаемость	Пористые и непористые	Разделение газов
Паропроницаемость	Непористые	Разделение паров
Первапорация	Непористые	Разделение жидких смесей
Пертракция	Непористые	Разделение жидких смесей
Технология жидких мембранны	Непористые	Выделение ионов и газов из жидких смесей, разделение газов, разделение жидких смесей
Контролируемое выделение	Микропористые и непористые	Контролируемое выделение веществ
Электрохимические системы	Микропористые и непористые	Сохранение энергии, электролиз хлоридов щелочных металлов



**Рис. 2.** Массоперенос в различных фазах и слоях композиционной мембрани: 1 – объем жидкой питающей смеси, 2 – граничный слой, 3 – селективный непористый слой, 4 – пористая подложка, 5 – парообразный пермеат, 6 – сконденсированный пермеат.

давлении). Необходимая теплота испарения обычно берется из жидкой питающей смеси, которая вследствие этого охлаждается, что приводит к тому, что температура ретентата  $T^R$  оказы-

**Таблица 2.** Термодинамические и транспортные свойства, имеющие отношение к первапорации

**Жидкая питающая смесь**

равновесие жидкость–пар и/или равновесие жидкость–жидкость  
теплосодержание  
коэффициент диффузии  
вязкость

коэффициенты тепло- и массопереноса граничного слоя  
**Селективный непористый слой**

коэффициент массопереноса границы набухшей фазы  
коэффициент диффузии  
растворимость, зависящая от состава окружающей среды

коэффициент массопереноса границы “сухой” фазы  
температура границы фазы

давление пара  
теплота испарения

**Парообразный пермеат**

давление, температура и коэффициент массопереноса граничного слоя

давление насыщенных паров

размер пор пористой подложки (капиллярная конденсация, падение давления)

коэффициент диффузии

поведение идеального газа

**Конденсированный пермеат**

равновесие жидкость–пар и/или равновесие жидкость–жидкость

вается на несколько градусов ниже, чем температура питающей смеси  $T^F$ . Следовательно, имеет место не только массо-, но и теплоперенос.

В табл. 2 суммированы различные термодинамические и транспортные свойства, которые могут быть необходимы для описания поведения разделяемых компонентов в объеме жидкой питающей смеси, в селективном непористом слое, а также в парообразном и сконденсированном пермеате. Фазовое поведение жидкой питающей смеси и сконденсированного пермеата известно, если известна избыточная энергия Гиббса  $G^E$  ( $T, p, x_i$ , где  $i = 1, \dots, n$ ) в данном состоянии. Парообразный пермеат может рассматриваться как смесь идеальных газов, так как обычно давление меньше 1 атм. Диффузия важна для массопереноса на всех этапах. При низком содержании проникающих компонентов в питающей смеси диффузия в приграничном со стороны питающей смеси слое может быть процессом, определяющим скорость проницаемости. Для высококипящих компонентов особенно важен хороший массоперенос в пористой подложке, находящейся со стороны пермеата, т.е. следует принимать особые предосторожности, чтобы обеспечивать насколько возможно низкое значение давления пермеата непосредственно в области так называемой сухой стороны непористого слоя, например путем использования высокопористой подложки с большим размером пор, которая также позволяет избежать капиллярной конденсации. Однако наиболее важным моментом обычно является массоперенос в селективном непористом слое, т.е. растворимость и диффузия различных компонентов в этом слое определяют скорости проницаемости и разделительные характеристики мембранны.

**Модель растворения-диффузии**

Основные характерные черты так называемой модели растворения-диффузии, широко используемой для описания массопереноса в селективном непористом слое, представлены на рис. 3. Эта модель справедлива не только для первапорации, но также и для паро- и газопроницаемости. Основными допущениями этой модели являются существование термодинамического фазового равновесия на обеих граничных поверхностях селективного слоя, находящихся в контакте с верхним потоком питающей смеси и нижним потоком смеси пермеата. Диффузионный процесс внутри селективного слоя описывается законами Фика, которые предполагаются выполнимыми для каждого компонента  $i = 1, \dots, n$ :

$$J_i = -D_i(w_1, \dots, w_n) \rho_M \frac{dw_i}{dz}, \quad (1)$$

где  $J_i$  – массовый поток,  $D_i$  – коэффициент диффузии,  $z$  – координата, перпендикулярная поверх-

ности мембранны и  $\rho_M$  – плотность селективного слоя полимера. Концентрация каждого компонента в этом полимерном слое задается его весовой долей  $w_i$ , определяемой как

$$w_i = \frac{m_i}{m_M + \sum_{j=1}^n m_j} \quad (2)$$

( $m_i$  и  $m_j$  – массы различных растворенных компонентов и  $m_M$  – масса полимера). В "стационарных" условиях интегрирование уравнения (1) приводит

$$J_i = \frac{\rho_M}{\delta_M} \int_{w_i^P}^{w_i^F} D_i(w_i, \dots, w_n) dw_i. \quad (3)$$

Здесь  $\delta_M$  – толщина селективного слоя,  $w_i^F$  и  $w_i^P$  – весовые доли компонента  $i$  в селективном слое на его границе со стороны питающей раствора и пермеата соответственно. Они зависят от состава соответствующей смеси, контактирующей с границей. В общем случае  $D_i$  зависит от весовой доли каждого проникающего компонента и, следовательно, массовые потоки оказываются взаимозависимы.

С помощью уравнения (3) могут быть рассчитаны величины  $J_i$  любого проникающего компонента для данной мольной доли его в питающей смеси  $x_i^F$ , если известны величины растворимости  $w_i^F$  и  $w_i^P$ , зависимость коэффициента диффузии  $D_i$  от состава, толщина  $\delta_M$  и плотность  $\rho_M$ . Мольная доля  $x_i^P$  любого компонента  $i$  в пермеате задается отношением парциального мольного потока  $J_i^{mol}$  к общему мольному потоку  $J_{total}^{mol}$ :

$$x_i^P = \frac{J_i^{mol}}{J_{total}^{mol}} = \frac{J_i^{mol}}{\sum_{j=1}^n J_j^{mol}}. \quad (4)$$

Селективность мембранны обычно выражается фактором разделения  $\alpha$ . Для бинарной смеси  $\alpha$  определяется, как [1]

$$\alpha = \frac{(x_i/x_j)^P}{(x_i/x_j)^F}, \quad (5)$$

где  $i$  – предпочтительно проникающий компонент в пермеате и питающей смеси. Таким путем на основе модели растворения-диффузии могут быть вычислены разделительные характеристики селективного непористого слоя и для этих целей данная модель уже успешно использовалась [2, 3].

Ясно, что знание величин растворимости и диффузии проникающих компонентов в селек-

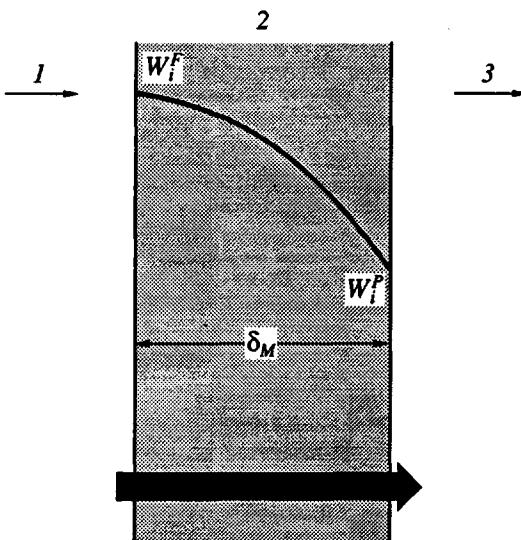


Рис. 3. Модель растворения-диффузии, описывающая массоперенос в непористых мембранах: 1 – питающая смесь, 2 – селективный непористый слой, 3 – пермеат.

тивном слое наиболее важно для модельных расчетов. Для определения этих параметров были разработаны экспериментальные методы, которые детально обсуждаются в работе [4]. Как правило, задача сводится к измерению сорбционного равновесия для чистых компонентов и смесей. Состав границы со стороны питающего потока  $w_i^F$  может быть оценен из данных по сорбции в жидкой фазе, состав границы со стороны пермеата – по сорбции паров. Масса, абсорбированная мембраной при данной температуре, измеряется с помощью микровесов как функция давления паров растворителя, т.е. получаются изотермы сорбции. В ходе выполнения таких экспериментов определяются как величины равновесной растворимости, так и величины коэффициентов диффузии (из кинетик сорбции).

Изотермы сорбции представляют в виде зависимости количества паров растворителя, абсорбированных полимером мембранны (весовая доля), от активности паров растворителя  $a_i$ , определяемой как

$$a_i = (p_i/p_i^0) \exp [(B_i - V'_i)(p_i - p_i^0)/RT_M]. \quad (6)$$

Здесь  $a_i$  приблизительно равно отношению давления пара растворителя  $p_i$ , растворенного в мембрани при температуре  $T_M$ , к давлению паров чистого растворителя  $p_i^0$  при температуре  $T_M$ . Экспоненциальный член в уравнении (6) учитывает поправку на неидеальность поведения пара и обычно его значение близко к единице ( $B_i$  – второй вириальный коэффициент и  $V'_i$  – мольный

объем жидкого растворителя при  $T_M$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная).

Хотя в большинстве случаев массоперенос и селективность непористого слоя доминируют в общем разделительном поведении первапорационной мембранны, другие эффекты (например, концентрационная поляризация со стороны питающего потока и влияние пористой подложки со стороны пермеата) следует также принимать во внимание при разработке всего первапорационного процесса. Недавно была предложена обобщенная модель растворения-диффузии [5], учитывающая все эффекты. С помощью этой модели первапорация различных водно-органических смесей через композиционную мембрану на основе поливинилового спирта/полиакрилонитрила может быть описана почти количественно даже при повышенных давлениях пермеата. Модель, по-видимому, применима для конструирования первапорационного процесса вообще.

### ВЫБОР И МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ МЕМБРАН

На ранних этапах исследователи, работающие в области первапорации, просто пытались делать мембранны из всех доступных полимеров. Мембранны испытывались для любого типа смесей, т.е. выбор в основном осуществлялся методом проб и ошибок. Было найдено, что гидрофильные полимеры оказались наиболее подходящими для обезвоживания органических жидкостей, а для удаления органических веществ из водных растворов преимущество имеют гидрофобные эластомеры. В настоящее время выбор мембранны обычно делается на основе данных по растворимости и диффузии различных компонентов в полимере мембранны.

Для любого растворенного вещества молекулярные взаимодействия с полимерами разного

Таблица 3. Факторы, определяющие общий массоперенос

<b>Межмолекулярные взаимодействия</b>
размер и форма молекулы
полярность и поляризуемость
водородные связи
донорно-акцепторное взаимодействие
<b>Состояние агрегации полимера мембранны</b>
температура стеклования
соотношение аморфных и кристаллических доменов
<b>Физические свойства</b>
состав питающей смеси
толщины граничных слоев
толщина селективного непористого слоя
пористость подложки
давление пермеата

химического состава могут существенно различаться и на них обычно оказывают влияние концентрация всех других присутствующих растворенных веществ. Поэтому для определенного растворенного вещества предпочтительное растворение получается в случае полимера для мембранны, имеющего предпочтительные взаимодействия полимер–растворенное вещество. Диффузия зависит не только от молекулярных взаимодействий, но и от размера растворенного вещества и состояния агрегации полимера мембранны; она существенно отличается для высокоэластичных и стеклообразных полимеров. Чтобы иметь хорошие потоки, следует выбирать полимер для мембранны с физическими свойствами, наиболее предпочтительными для диффузии. Однако улучшение диффузионных характеристик обычно приводит к уменьшению селективности. Поэтому для того, чтобы получить хорошую первапорационную мембрану для определенной разделительной задачи, необходима химическая и физическая модификация доступных полимеров. В табл. 3 суммированы некоторые ключевые факторы, которые важны для общего массопереноса через первапорационную мембрану. Все эти факторы должны приниматься во внимание при разработке мембранны, потому что варьирование любого из них может существенно изменить разделительное поведение. Рассмотрим основные принципы и различные пути улучшения общих разделительных характеристик. Успех этих модификаций демонстрируется с помощью экспериментальных результатов для выбранных смесей и мембранны.

### Нелетучие добавки

Большое число исследований было выполнено с целью увеличения селективности и/или потока через мембрану введением в полимер мембранны нелетучих добавок.

**Цеолиты.** Известно, что композиционные мембранны с силоксановым каучуком в качестве разделительного слоя пригодны для удаления органических растворителей из водных смесей с помощью первапорации из-за высокой растворимости органических веществ и низкой растворимости воды в полисилоксане [6]. Однако во многих случаях разделительные характеристики таких мембранны оказываются недостаточными, особенно если соответствующий растворитель должен быть удален до низких значений по отношению к первоначальному содержанию. Селективность таких мембранны может быть существенно улучшена введением в силоксановый слой органофильных наполняющих материалов.

В ряде статей, посвященных проблеме наполненных цеолитами эластомерных мембранны, были изучены различные аспекты этих композиционных мембранны [6 - 10]. В случае первапорации

водно-спиртовых смесей как селективность, так и проницаемость силоксановых эластомерных мембран увеличивали введением силиката-1, который является селективным по спирту цеолитом [6]. Селективность по спирту возрастает от метанола к пропанолу с увеличением содержания силиката (рис. 4).

Количество воды в мембране мало и относится только к каучуковой фазе. Так как вода практически не присутствует в силикалите, добавки цеолита способствуют сорбции спирта.

Как показано на рис. 5, с увеличением содержания силикалита величина потока метанола возрастает быстрее потоков других спиртов. Объяснением этому может служить тот факт, что коэффициент диффузии метанола в порах силикалита много больше, чем для других спиртов. Подвижность 1-пропанола, по-видимому, очень низкая, так как поток 1-пропанола слабо меняется, несмотря на увеличение концентрации спирта с возрастанием содержания силикалита.

Влияние содержания силикалита на свойства мембранны было также изучено для различных ПДМС-мембран [11]. Гомогенные и композиционные ПДМС/ПАН-мембранны без наполнителя, но с различными толщинами селективного слоя демонстрируют практически одинаковые разделительные характеристики для смесей этанол-вода (рис. 6). С увеличением содержания цеолита (ZSM5) в слое ПДМС наблюдается повышение селективности. Мембрана, наполненная 60 мас. % цеолита, имеет более высокую селективность по этанолу, чем мембрана, наполненная 50 мас. % цеолита. Чтобы быть уверенным, что разделительный слой мембранны является непористым, необходимо использовать более толстый слой ПДМС в случае добавления частиц ZSM5. Поэтому, как следует из рис. 7, общий поток через наполненные цеолитом мембранны ниже по сравнению с ненаполненными мембранными. С практической точки зрения более низкие потоки могут быть достаточными ввиду улучшенной селективности.

Аналогичные водно-спиртовым смесям результаты были получены для удаления анилина из водных растворов, что является очень важной разделительной задачей в промышленном производстве изоцианатов. Наполненные цеолитом ПДМС-мембранны показывают более высокую селективность, но более низкие потоки по сравнению со стандартной ПДМС-мембраной [12]. Ранее обсуждалось, что уменьшение потока возможно также и из-за более плотной структуры мембранны в результате добавки частиц наполнителя в полимерную матрицу [13, 14]. Допиривание силоксановых мембранны цеолитами с различным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  свидетельствует о том, что чем выше это отношение, тем больше поток и лучше селективность для смесей этанол-вода [15].

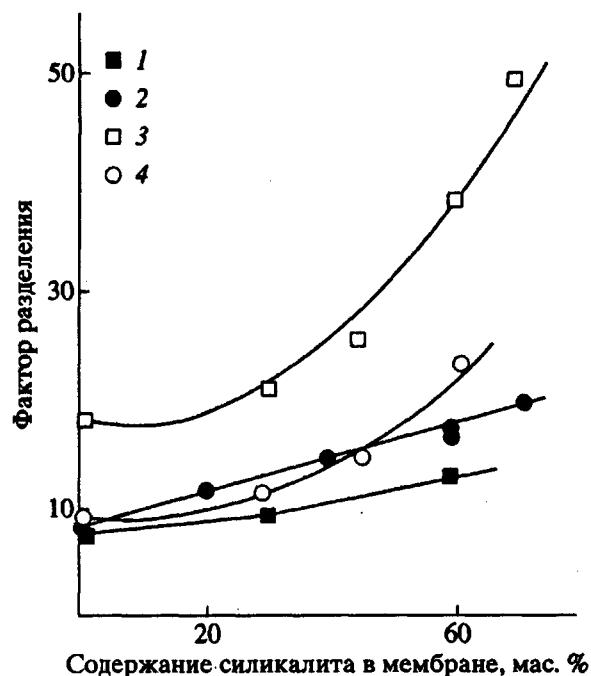


Рис. 4. Зависимость первапорационной селективности от содержания силикалита в мембране из силоксанового каучука для различных спиртов при 295,6 К и концентрациях питающей смеси около 5 мас. % спирта ( $\rho^P < 100$  Па) [6]: 1 – метанол, 2 – этанол, 3 – 1-пропанол, 4 – 2-пропанол.

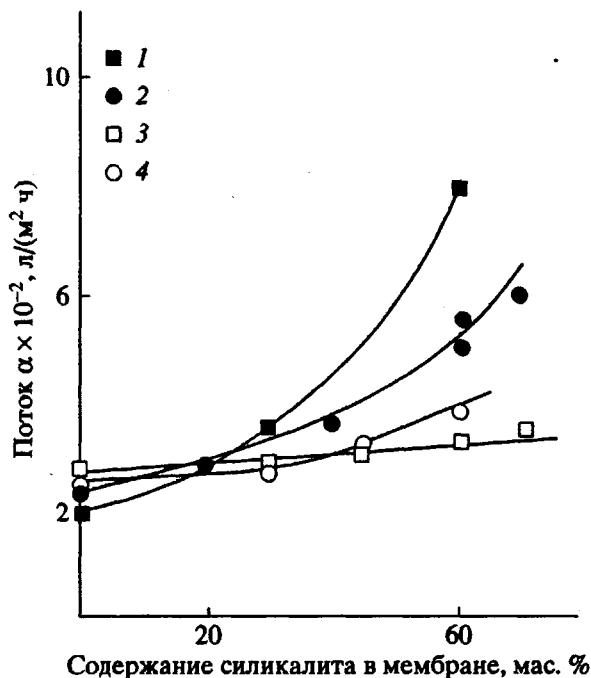
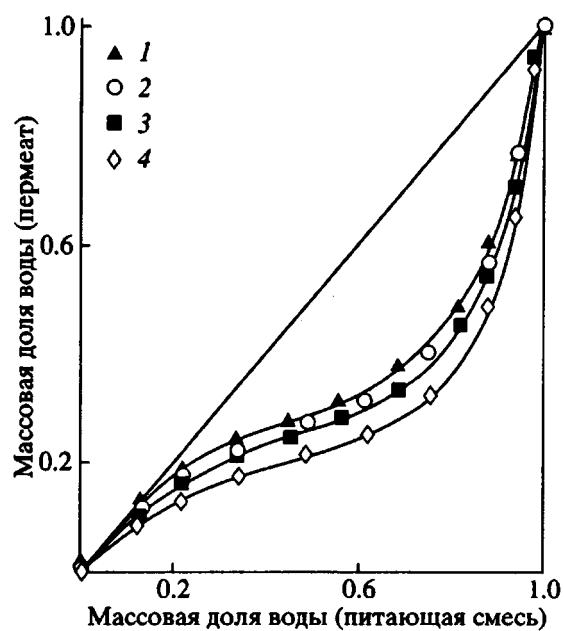
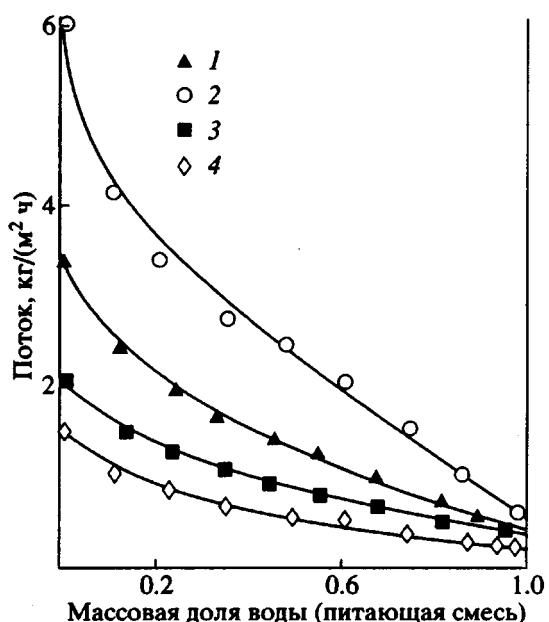


Рис. 5. Зависимость первапорационного потока от содержания силикалита в мембране из силоксанового каучука для различных спиртов при 295,6 К и концентрациях питающей смеси около 5 мас. % спирта ( $\rho^P < 100$  Па) [6]: 1 – метанол, 2 – этанол, 3 – 1-пропанол, 4 – 2-пропанол.



**Рис. 6.** Влияние содержания цеолита на селективность первапорационных мембран для смеси этанол–вода при 333 К и  $p^P = 10^4$  Па [11]: 1 — ПДМС (гомогенная)  $\delta_M = 25$  мкм, 2 — ПДМС/ПАН (композиционная)  $\delta_M = 12$  мкм, 3 — ПДМС + ZSM5 (50 мас. % ZSM5)/ПАН (композиционная)  $\delta_M = 36$  мкм, 4 — ПДМС + ZSM5 (60 мас. %)/ПАН (композиционная)  $\delta_M = 45$  мкм.



**Рис. 7.** Влияние содержания цеолита на общий поток через первапорационные мембранны для смеси этанол–вода при 333 К и  $p^P = 10^4$  Па [11]: 1 — ПДМС (гомогенная)  $\delta_M = 25$  мкм, 2 — ПДМС/ПАН (композиционная)  $\delta_M = 12$  мкм, 3 — ПДМС + ZSM5 (50 мас. % ZSM5)/ПАН (композиционная)  $\delta_M = 36$  мкм, 4 — ПДМС + ZSM5 (60 мас. %)/ПАН (композиционная)  $\delta_M = 45$  мкм.

Первапорационные данные по разделению смеси метанол–толуол свидетельствуют, что введение гидрофильного цеолита в мембрану Вайтон (метанол-селективную) увеличивает селективность метанола с 4 (чистый полимер) до 12 для Вайтона, содержащего 45 об. % цеолита. Общий поток возрастает с 22 до 27 г/(м<sup>2</sup> ч), что является следствием увеличения сорбции метанола в мембране благодаря введенному цеолиту. Так как коэффициент проницаемости является произведением коэффициентов растворимости и диффузии, более низкий коэффициент диффузии в цеолите должен быть компенсирован увеличением сорбции [16].

**Соли.** Неорганические соли также использовали в качестве наполнителей. Таким путем были модифицированы гомогенные целлюлозные пленки, для которых характерны высокие селективности, но низкие потоки в процессах обезвоживания смесей спирт–вода методом паропроницаемости [17]. Как показано на рис. 8, импрегнированием таких пленок неорганическими солями могут быть существенно увеличены потоки, хотя селективность уменьшается. Другой пример представлен на рис. 9 для дегидратации смеси этанол–вода с помощью неимпрегнированной (стандартной) и импрегнированной CsF композиционной ПВС-мембраны. Потоки существенно увеличиваются, а селективности уменьшаются, хотя и до все еще приемлемых значений.

Этот импрегнационный эффект скорее всего связан с повышенной сорбцией воды (и в меньшей степени этанола) из-за специфических взаимодействий с солями. Импрегнирование является одной из возможностей направленного создания мембран для специальных задач. Однако добавление солей в полимерную матрицу является разумным только для мембран, используемых в паропроницаемости и газоразделении. В этих разделительных процессах жидкость не контактирует с мембраной, поэтому добавки не могут выщелачиваться.

### Сшивание

Другим способом модификации полимеров для мембран является сшивание. Это может быть осуществлено добавлением подходящих сивающих агентов, а также путем отверждения мембран при высоких температурах или радиационно. В любом случае молекулы полимера должны иметь реакционноспособные группы, пригодные для сшивки. Недостатком химической сшивки является то, что обычно полимер должен быть растворен вместе со сивающим агентом в растворителе. Следы этого растворителя и непрореагировавшего агента могут оставаться в полимерном материале, оказывая влияние на свойства материала. Этой проблемы не существует при физическом сшивании.

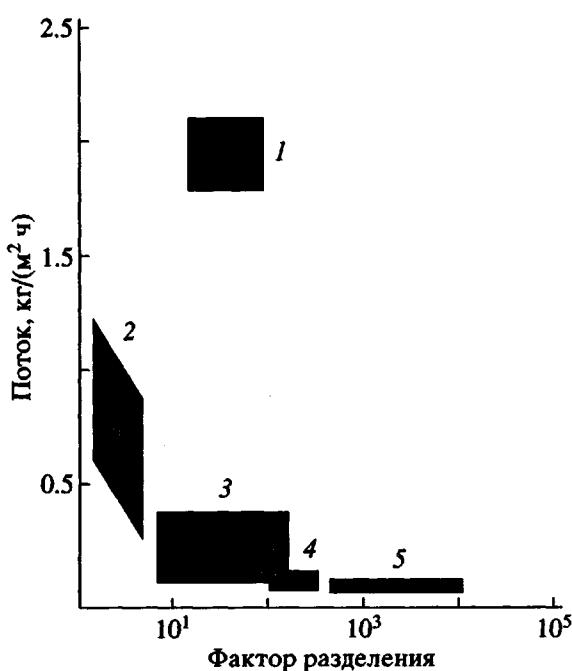


Рис. 8. Влияние импрегнирования целлюлозной мембраны различными солями на поток и селективность для паров пермеата азеотропной смеси 2-пропанол-вода [17]: 1 – CsF, 2 – LiBr, 3 – LiF, 4 – CsI, 5 – целлюлоза.

Разделительные характеристики полимерной мембранны строго зависят от степени ее сшивания. С увеличением степени сшивания плотность мембранны возрастает и подвижность полимерных цепей падает, т.е. растворимость и диффузия малых молекул уменьшаются. В качестве примера на рис. 10 представлены изотермы сорбции воды и метанола в гомогенных пленках ПВС с разной степенью сшивания. Так как сшивка происходит между реакционноспособными гидроксильными группами, с увеличением плотности сшивки полимерный каркас становится все больше гидрофобным и менее гибким. Поэтому количество абсорбированной воды для ПВС-пленки с ~30% сшитых гидроксильных групп оказывается существенно ниже, чем для ПВС-пленки с 5% сшивки. Сорбция метанола не подвержена столь сильному влиянию в этой области степеней сшивания.

На рис. 11 приведено сравнение результатов первапорационных экспериментов для смесей вода-анилин и композиционной ПДМС-мембраны. Видно, что мембрана, выпускаемая фирмой "GKSS GmbH" ( $\delta_m = 1$  мкм, химически сшитая) существенно менее селективна, чем мембрана, выпускаемая фирмой "DC-GFT GmbH" ( $\delta_m = 1$  мкм, радиационно-химическая сшивка). Остается неясным, является ли различие селективности

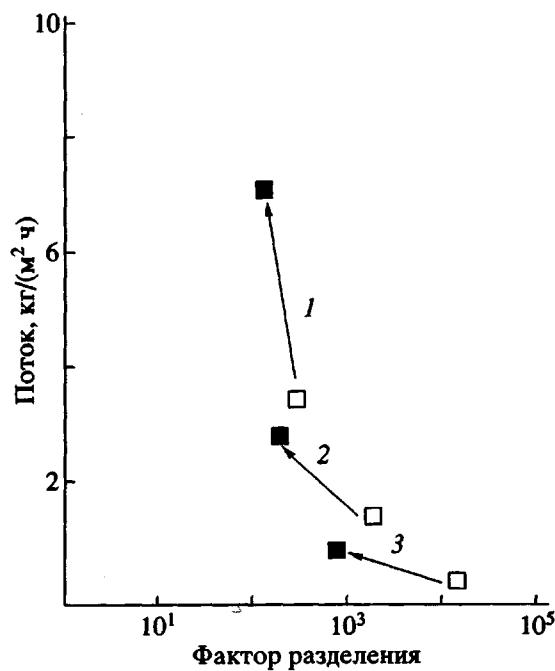


Рис. 9. Влияние импрегнирования солью CsF композиционной мембранны на основе ПВС на поток и селективность для разделения паров смеси этанол–вода при различных значениях давления питающей смеси (95 мас. % этанола в питающей смеси) [17]: 1 – 5 атм, 2 – 3 атм, 3 – 1.15 атм.

следствием разных путей формирования сетки или оно наблюдается из-за различия в толщине мембранны. Было обнаружено, что селективность ПДМС-мембран уменьшается, если толщина селективного слоя становится слишком маленькой, хотя слой является все еще непористым и без всяких тонких сквозных поровых дефектов [13]. Как и следовало ожидать, потоки больше для мембранны с более тонким слоем ПДМС.

Селективное выделение низших спиртов из их водных растворов с использованием первапорации было изучено с помощью мембранны на основе линейного и сшитого ПБ [19]. В качестве сшивящего агента использовали бис-(1-метил-1-фенилэтил)пероксид. Сшитые ПБ-мембранны предпочтительнее пропускают низшие спирты, чем воду, тогда как несшитые мембранны из ПБ оказываются неселективными. В качестве примера на рис. 12 приведены результаты, полученные для смесей 2-пропанол–вода. Сшитая мембрана не только более селективна, но также имеет большие потоки. Тем не менее для практического использования эти потоки все еще слишком низки.

#### Смеси полимеров

Много усилий предпринималось для улучшения разделительного поведения мембранны путем

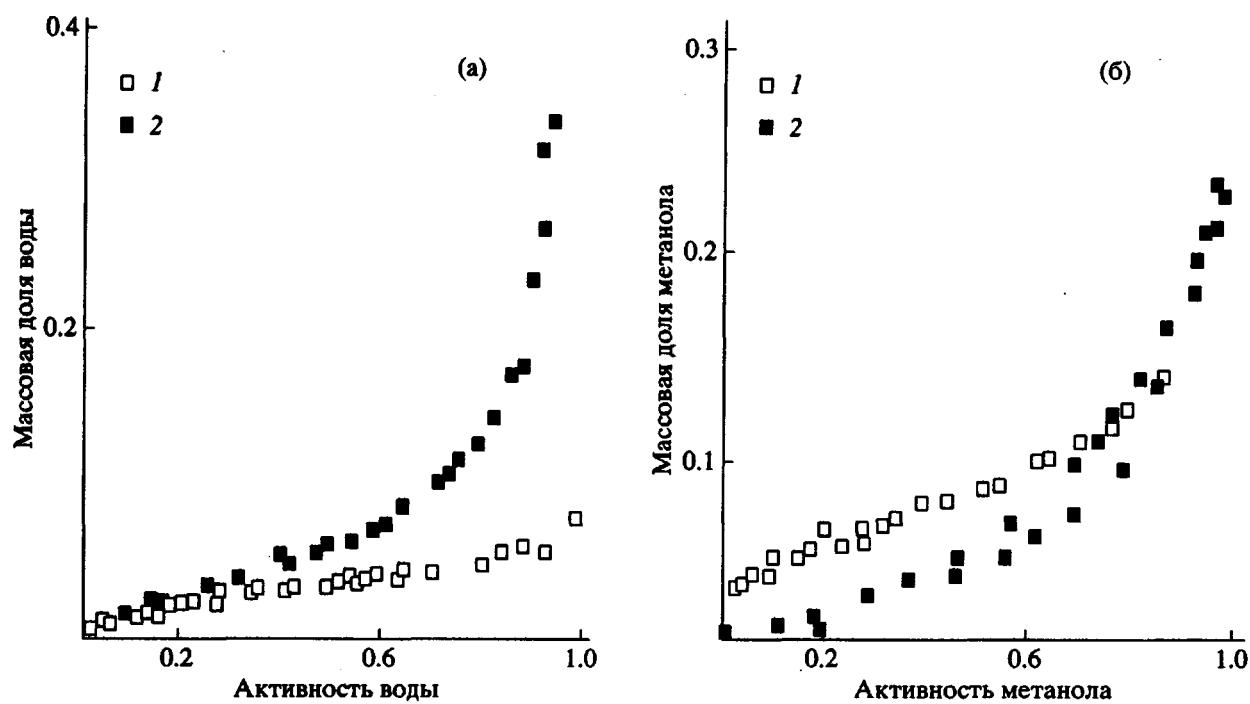


Рис. 10. Изотермы сорбции при 353 К паров воды (а) и метанола (б) в ПВА-мембранах со степенью сшивки 30 (1) и 5% (2) [18].

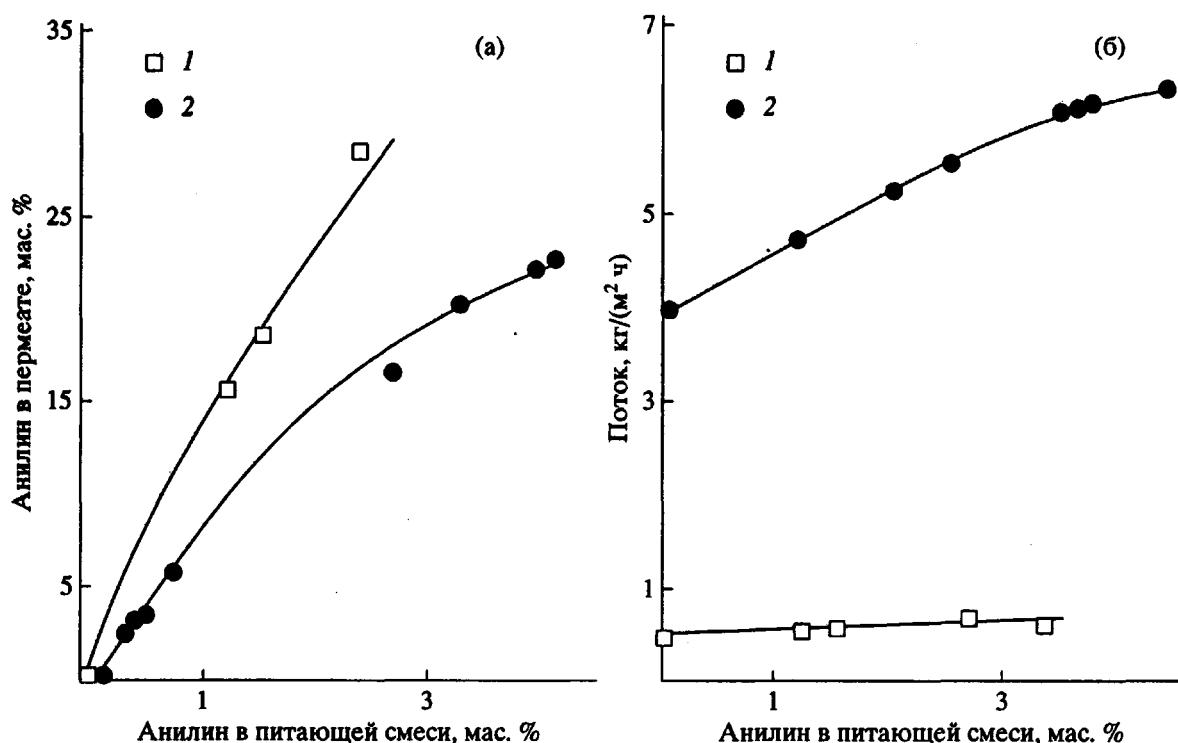


Рис. 11. Зависимости состава пермеата (а) и потока (б) от состава питающей смеси для первапорационного разделения смесей анилин–вода при 333 К с помощью различных мембран на основе сшитого ПДМС ( $p^P = 2000$  Па) [12].

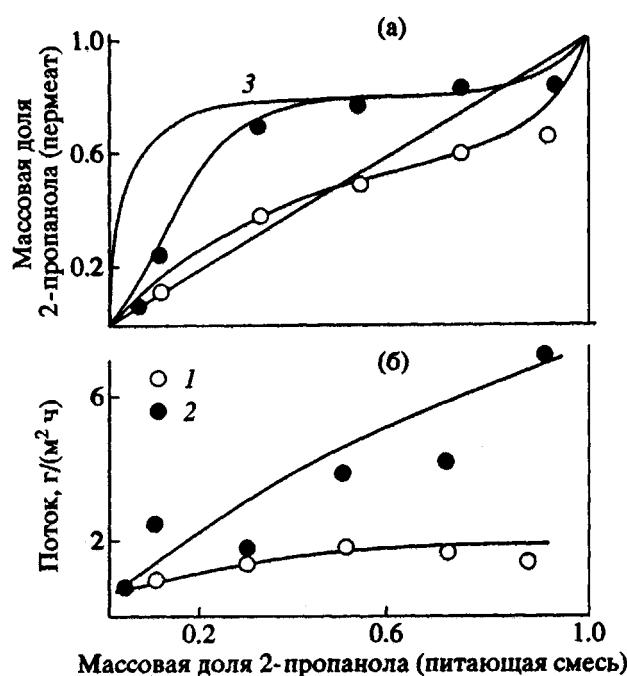


Рис. 12. Влияние состава питающей смеси на состав пермеата (а) и поток (б) при первапорации смесей 2-пропанол–вода через мембранны из несшитого ПБ (1) и сшитого ПБ (2); 3 – кривая равновесия жидкость–пар.

смещения полимеров. Смеси можно разбить на два типа: гомогенные смеси, в которых различные полимеры совместимы в полном диапазоне составов, и гетерогенные, в которых различные полимеры не полностью совместимы. В последнем случае могут наблюдаться доменные структуры одного полимера в матрице других полимеров. Поэтому только гомогенные смеси рассматриваются как потенциальные материалы мембран, так как гетерогенные смеси в качестве тонких мембран, по-видимому, не будут иметь достаточной механической прочности.

Смесевые мембранны были использованы для разделения смесей вода–этанол [20]. Было обнаружено, что смесь двух сополимеров – сополимера акрилонитрила с акриловой кислотой (ПАН-АК) и сополимера акрилонитрила с винилпиридином (ПАН-ВП) – образует более селективные мембранны, чем любой из сополимеров в отдельности. Ионное взаимодействие между карбоксильной группой и пиридинильной группой придает смесевой мемbrane ионный характер. Общий поток и селективность этих мембран возрастает с увеличением ионного характера смеси полимеров. На рис. 13 представлено влияние состава полимерной смеси на первапорационные характеристики. Поток имеет максимальное значение при содержании ПАН-ВП 50 мас. %. Это может быть объяснено на основании результатов сорбционного эксперимента.

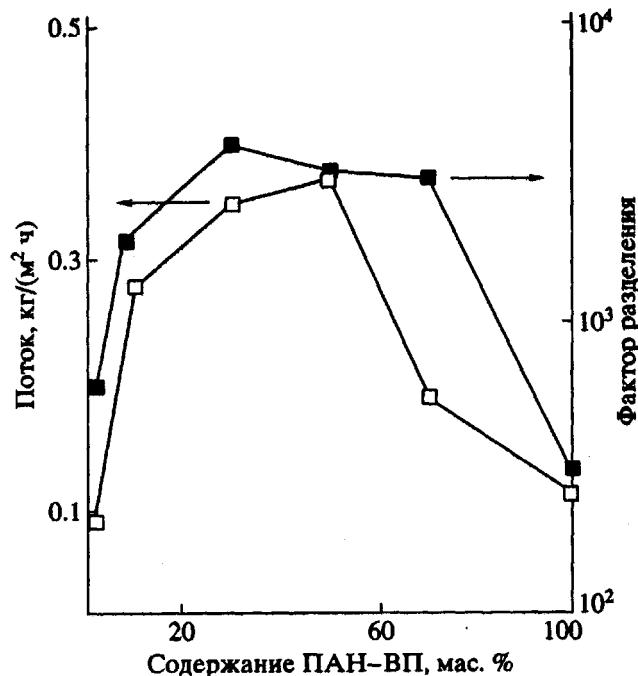


Рис. 13. Влияние состава смеси полимеров на поток и селективность первапорационного разделения смеси этанол–вода с содержанием этанола 90 мас. % при 303 К и  $p^P < 300$  Па [20].

Предполагая, что одна пиридинильная группа стехиометрически вступает в комплекс в смеси с одной карбоксильной группой, можно заключить, что смесевая мембра, имеющая эквимолярное соотношение карбоксильных и пиридинильных групп, имеет максимально ионный характер; таким образом, смесевая мембра состава 50 : 50 абсорбирует большее количество питающей смеси и легче набухает и в результате этого пермеат легче переносится через мембрану. Селективность демонстрирует такое же поведение, как и поток. Для состава, которому отвечает максимальный поток, характерна и максимальная селективность. Исходя из позиций, что селективный транспорт через мембрану определяется селективной сорбцией и диффузии проникающих молекул, можно предположить, что одновременно имеет место предпочтительная сорбция на поверхности мембраны и преимущественная диффузия через мембрану. Таким образом, на поверхности мембраны в основном абсорбируется вода, которая с большей скоростью диффундирует через мембрану.

На основе ПВС и хитозана была приготовлена смесевая композиционная мембра для обезвоживания спиртов [21]. Мембра имеет высокую селективность и многообещающий поток, особенно при разделении смесей этанол–вода вблизи области азеотропного состава. Результаты сравнимы с результатами промышленно выпускае-

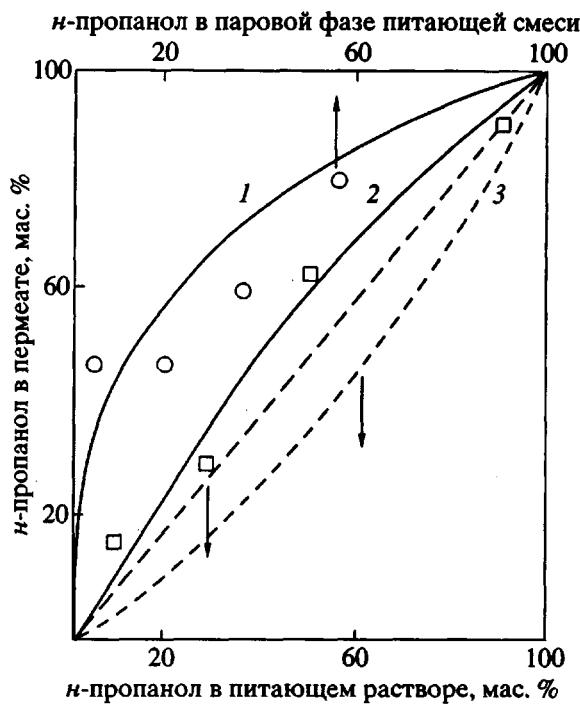


Рис. 14. Влияние состава питающего раствора на концентрацию *n*-пропанола в пермеате в процессе паропроницаемости (1) и первапорации (2) через смесевую мембрану из ПВС, содержащую 40 мас. % циклодекстрина при 313 К и  $p^P < 100$  Па [22].

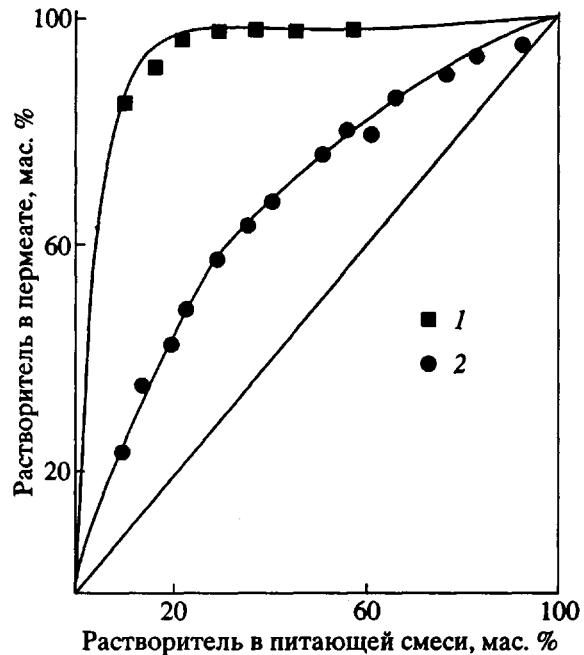


Рис. 15. Доля бензола (1) или циклогексана (2) в пермеате в зависимости от состава питающего раствора бинарных смесей, бензол-циклогексан или циклогексен-циклогексан при разделении через сшитую мембрану АЦ-ПФН-1 ( $\delta_M = 20$  мкм) [26].

мой ПВС композиционной мембранны фирмы "DC-GFT GmbH", но механическая прочность и стабильность в воде лучше для смесевой мембранны. С увеличением содержания хитозана в смеси потоки пермеата возрастают, однако селективность резко падает до очень низких значений при содержании хитозана 60 мас. %. Пока еще не ясно, компенсирует ли улучшенная стабильность мембранны потерю в ее селективности.

С помощью мембранны из ПВС, смешанного с циклодекстрином, (ПВС-ЦД) было изучено разделение изомеров пропанола. Хорошо известно, что ЦД селективно образует комплексы включения с большим числом органических и неорганических молекул [23] и может чувствовать слабое различие в химической структуре изомеров. Поэтому можно ожидать хорошую селективность ПВС-ЦД смесевых мембранны. На рис. 14 представлены данные по разделению изомеров пропанола, полученные методами первапорации и паропроницаемости, с использованием мембранны, содержащей 40 мас. % ЦД. Видно, что изомеры с трудом могут быть разделены первапорацией, однако в случае паропроницаемости *n*-пропанол проникает предпочтительнее. Используя ПВС-мембранны, удается получить только слабое разделение изомеров методом паропроницаемости. Добавление ЦД улучшает селективность и поток пермеата. Этот эффект увеличивается с увеличением содержания ЦД. Тот факт, что результаты много лучше в случае паропроницаемости, чем первапорации, можно объяснить следующим: в случае первапорации отдельным молекулам пропанола трудно специфически взаимодействовать с ПВС-ЦД-мембранны, так как изомеры пропанола ассоциированы в жидким питающим растворе. Однако в случае паропроницаемости *n*-пропанол может преимущественно сорбироваться в ПВС-ЦД-мембранны, так как молекулы не ассоциированы в питающей паровой смеси. С помощью паропроницаемости получается не только более хорошая селективность, но и более хорошая стабильность, так как мембранны не контактирует с жидким раствором, который может выщелачивать ЦД.

Другим способом избежать в первапорации растворения какого-либо полимера смеси питающим раствором является фиксирование полимеров путем сшивания. В действительности это было сделано с ПВС-ЦД-мембранны, использованной в первапорационном разделении смесей вода-этанол [24].

Заметное разделение исходных смесей ароматический углеводород-алифатический углеводород (например, бензол-циклогексан) было получено с помощью смесевых мембранны на основе ацетата целлюлозы и различных типов полифосфонатов (АЦ-ПФН) [25, 26]. Мембранны, которые содержат растворимый в бензole полистиролдиэтилфосфонат (ПФН-1), дают самые высо-

кие потоки, при этом разделение является наилучшим для тех типов мембран, которые содержат наибольшее количество полифосфонатов. На рис. 15 и 16 показаны соответственно селективность и потоки таких мембран в зависимости от состава питающей смеси.

### Сополимеры

Были использованы различные эластомерные полиуретановые полимеры для мембран, разрабатываемых для разделения ароматических и алифатических углеводородов, например смесей толуол-циклогексан [27]. Обычно в синтезе ПУ диол (сложный полизефир, простой полизефир) и дизоцианат реагируют с ростом цепи до форполимера, который далее полимеризуется до полиуретана, содержащего жесткий и гибкий сегменты. Как видно из рис. 17, варьирование состава путем увеличения количества жестких сегментов приводит к значительному снижению потока, в то время как на селективность мембранны это не оказывает влияния. При сохранении количества жестких сегментов постоянным, варьирование природы дизоцианата (алифатический/ароматический) не влияет ни на поток, ни на селективность (рис. 18). Варьирование эластичного сегмента путем введения в цепь ароматических колец слегка увеличивает селективность по отношению к ароматическим компонентам питающей смеси, однако вызывает существенное снижение потока. Химическая сшивка в доменах жесткого сегмента не оказывает влияния на свойства мембранны. Введение сшивок в домены гибкого сегмента снижает на один или два порядка поток, в то время как селективность возрастает несущественно. Все эти результаты приводят к выводу, что эластомерные ПУ-мембранны вполне пригодны для промышленного использования в первапорации при разделении азеотропных составов смесей ароматических алифатических углеводородов, таких как смесь бензол-циклогексан. Однако для удаления небольших количеств летучих ароматических соединений из алифатических смесей селективность представляется слишком низкой.

Как показано на рис. 19, мембранны, приготовленные из сополимеров N-винилпирролидона и акрилонитрила (ПВПД-АН), селективно отделяют циклогексанон и циклогексанол от смесей этих двух компонентов с циклогексаном. Селективная проницаемость циклогексанола определяется образованием водородных связей между гидроксильной группой циклогексанола и карбоксильной группой звена N-винилпирролидона в полимере мембранны. Селективная проницаемость циклогексанона происходит в результате полярного взаимодействия между циклогексаноном и звеном N-винилпирролидона. ПНВП-АН-мембрана демонстрирует высокую селективность при отделении циклогексанона и циклогек-

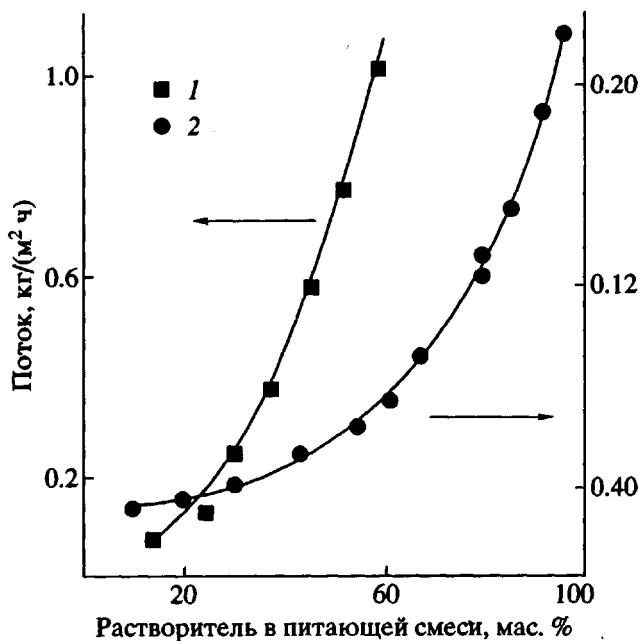


Рис. 16. Поток бензола (1) или циклогексана (2) в зависимости от состава питающего раствора бинарных смесей бензол-циклогексан или циклогексан-циклогексан при разделении через мембрану АЦ-ПФН-1 ( $\delta_M = 20$  мкм) [26].

санола от смесей, содержащих большой избыток циклогексана [28].

На рис. 20 представлены изотермы сорбции трех различных ПДМС-мембранны, которые пригодны для селективного удаления анилина из водных растворов [17]. Растворимость анилина в блок-сополимере диметилсиликсана с этиленгликолем (ПДМС-ПЭГ) много больше, чем в гомополимере ПДМС благодаря специфическим взаимодействиям между анилином и блоком этиленгликоля в сополимере. На растворимость в ПДМС, по-видимому, оказывают лишь очень слабое влияние различные методы сшивания, хотя, как уже обсуждалось ранее (ср. рис. 11), эти мембранны демонстрируют различные первапорационные свойства.

### Прививочная полимеризация

Для осуществления таких процессов часто применяют радиационнохимическую 30, 31, или плазмохимическую полимеризацию 32. Последний метод будет обсужден ниже.

Химическая прививка является превосходным методом модификации полимеров мембранны. Облучение может быть использовано для модификации готовой мембранны, если исходная полимерная матрица является частично кристаллической. В этом случае сильно взаимодействующие группы в привитом полимере будут состоять из кристаллитов полимера-матрицы и аморфных

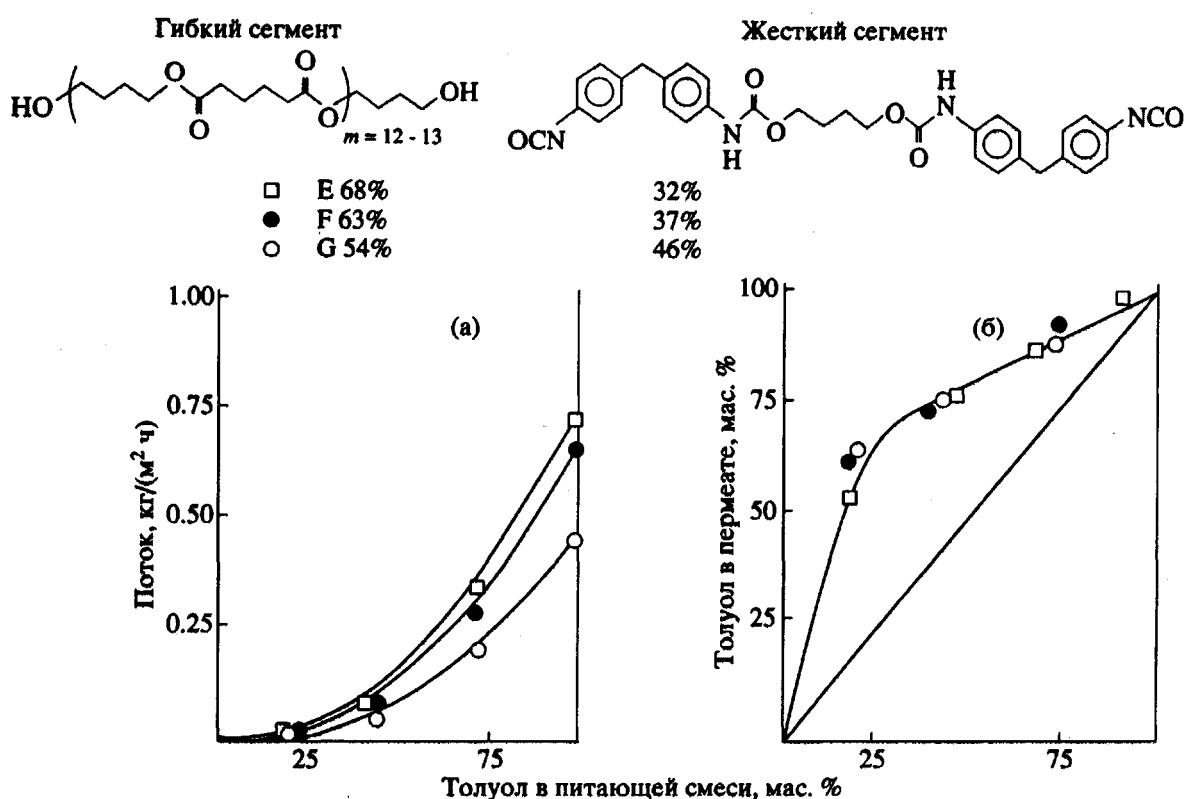


Рис. 17. Влияние соотношения гибкого и жесткого сегментов в полиуретане на поток (а) и разделение (б) смесей толуол–циклогексан при 303 К и  $p^P = 1100$  Па (толщина активного слоя 90 мкм) [27].

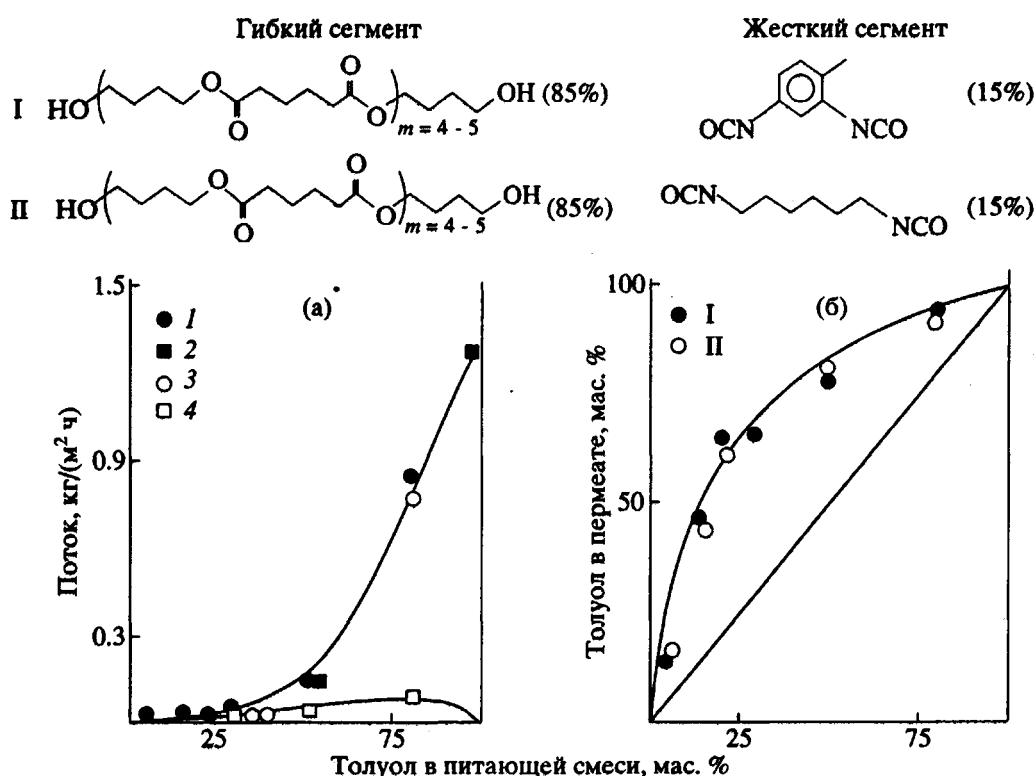


Рис. 18. Влияние типа гибкого и жесткого сегментов в полиуретане на поток (а) и разделение (б) смесей толуол–циклогексан при 303 К и  $p^P = 1100$  Па (толщина активного слоя 90 мкм) [27]: I – полный поток для I, 2 – полный поток для II, 3 – поток толуола для I, 4 – поток циклогексана для II.

областей привитого сополимера. Привитые боковые группы аморфной части ответственны за селективную сорбцию и диффузию, в то время как кристаллиты матрицы препятствуют избыточному набуханию мембранны, что могло бы привести к потере селективности. Существенным требованием получения селективных мембран является осуществление прививки по всей толщине пленки полимера-матрицы. Исходный полимер может быть совершенно не селективен, другими словами, только привитой полимер определяет характеристики мембраны.

Схематическое изображение радиационной прививки представлено на рис. 21 для процесса прививки 4-винилпиридина (ВПИ) и акриловой кислоты к поливинилфторидной (ПВФ) пленке [30]. Видно, что дальнейшая обработка привитого сополимера подходящими химическими агентами позволяет вводить ионные группы, т.е. таким путем могут быть также приготовлены ионообменные мембранны.

Разделительное поведение привитых мембран для процесса дегидратации смесей этанол–вода было изучено в работе [30]. На рис. 22 и 23 представлены соответственно селективности и потоки, полученные с помощью четырех привитых мембран: поливинилметилацетамид (ПВМА) и ПВДФ, привитые N-винилпирролидоном (ВПД), являются нейтральными мембранными, в то время как ПВДФ с привитой АК и затем переведенный в калиевую соль и ПВДФ с привитым N-винилимидазолом (ВИА) и затем кватернизованный  $\text{CH}_3\text{I}$  являются ионообменными мембранными. Хотя ионообменные мембранны обсуждаются отдельно в следующем разделе, для сравнения два примера включены и в этот раздел. С увеличением степени прививки селективность уменьшается для нейтральных мембран и либо остается постоянной, либо возрастает для ионообменных мембран. Поток возрастает для всех привитых мембран с увеличением того же параметра. Благодаря специфическим взаимодействиям молекул воды с ионными группами, ионообменные мембранны обладают много большей селективностью по воде при величинах потоков все еще достаточно приемлемых для практического использования. Как показано на рис. 24, привитые мембранны являются водоселективными во всей области составов смеси этанол–вода, причем наилучшие результаты вновь наблюдаются для ионообменных мембранны. Аналогичные результаты опубликованы для мембран ПВДФ, модифицированных прививкой ВИА [33].

#### Ионообменные полимеры

В мембранных, приготовленных из таких полимеров, заряд иммобилизованных ионных групп нейтрализуется противоионом. В зависимости от знака заряда противоиона такие мембранны назы-

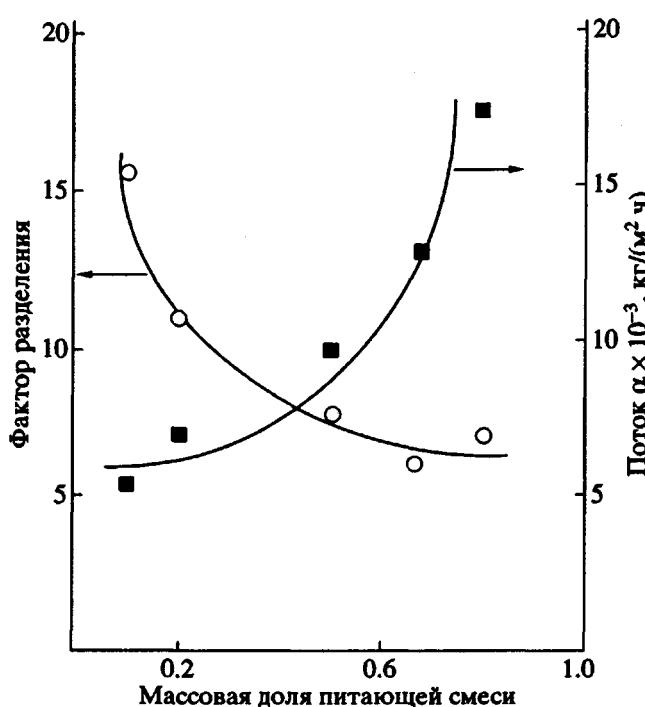


Рис. 19. Влияние состава питающей смеси на фактор разделения и поток в процессе отделения смеси циклогексанон-циклогексанол от циклогексана в тройной смеси с использованием мембраны ПНВП-спл-АН, содержащей 22.8 мол. % НВП, при 323 К и  $p^P = 10$  Па [28].

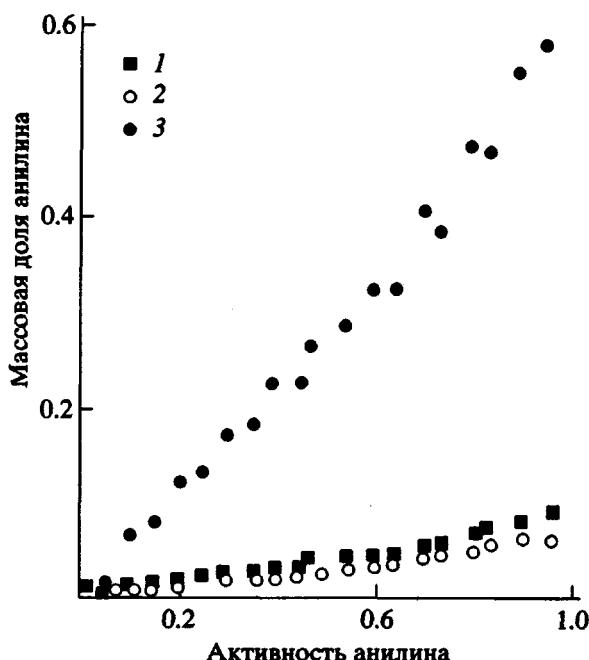


Рис. 20. Изотермы сорбции паров анилина при 333 К в образцах ПДМС, сшитого различными способами (1 – ПДМС (GFT 1160); радиационно индуцированная сшивка, 2 – ПДМС (GKSS); добавка сшивающего агента), 3 – ПДМС-б ПЭГ [29].

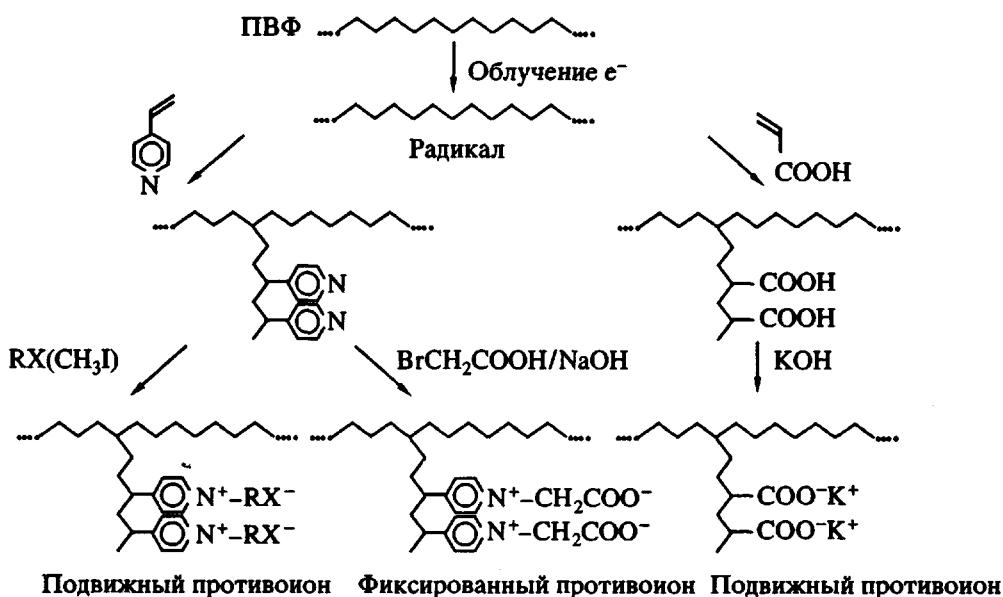


Рис. 21. Схематическое описание процесса радиационно индуцированной прививки и получаемых продуктов [30].

ваются либо катионообменными, либо анионообменными.

Ионообменные мембранны наиболее эффективны для дегидратации органических жидкостей

благодаря тому, что они гидрофильны. Очень важным моментом является выбор противоиона, потому что он влияет на взаимодействие между ионными группами и молекулами воды. Чем сильнее взаимодействие иона с молекулами воды, тем более селективно вода будет поглощаться полимером и диффундировать в нем по сравнению с другими (менее полярными) компонентами. Ионы, имеющие  $\text{H}^+$  в качестве противоиона, обладают относительно высокими потоками и низкой селективностью. Тот же полимер, имеющий  $\text{Na}^+$  в качестве противоиона, будет иметь относительно низкие потоки и высокую селективность. Это видно из первапорационных данных для ионообменной мембранны, представленных в табл. 4.

Недостатком подвижного противоиона является то, что в процессе первапорации эти ионы вымываются в первую очередь, если концентрация воды в питающем растворе высока. Как было показано на рис. 21, проблема может быть решена введением иммобилизованных противоионов, так называемых бетаиновых групп, путем радиационно-химической привитой сополимеризации. Ионообменная мембрана ПВДФ-г-ВИА/ $\text{CH}_3\text{I}$  (рис. 22 и 23) является такой мембранный с хорошими разделительными характеристиками для смесей этанол-вода.

Рассмотрим, как сильно на селективность оказывает влияние введение в полимерную матрицу ионных групп. На рис. 25 представлены сорбционные изотермы воды и этанола в трех различных мембранных: ПАН, ПАН с привитой акриловой кислотой и последующим переводом в калиевую соль (ПАН-г-АК/ $\text{K}^+$ ) и ПВДФ-г-ВИА/ $\text{CH}_3\text{I}$ .

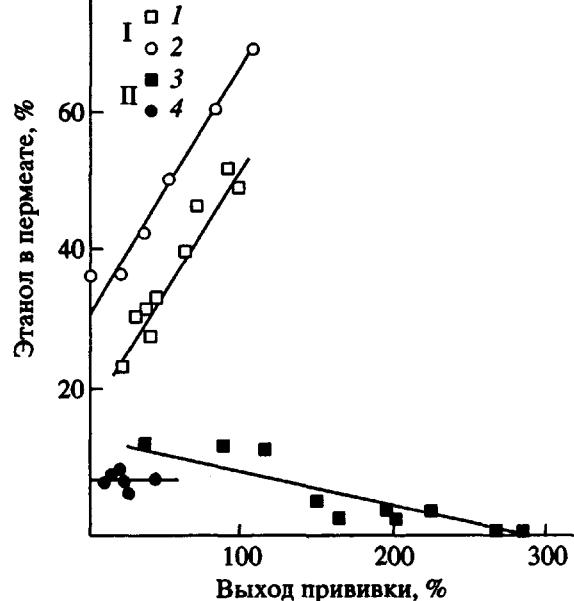


Рис. 22. Зависимость концентрации пермеата при 343 К и  $p^P = 500$  Па для исходной смеси этанол-вода, содержащей 80 мас. % этанола, от выхода прививки. Данные для привитых нейтральных мембранны (I) (1 – ПВМА-г-НВП, 2 – ПВДФ-г-НВП) и ионообменных мембранны (II) (3 – ПВФ-г-АК/ $\text{K}^+$ , 4 – ПВДФ-г-ВИА/ $\text{CH}_3\text{I}$ ) [30].

[39]. Вода абсорбируется в значительно большем количестве, чем спирт. Это особенно справедливо для модифицированной мембранны ПАН-г-АК/ $K^+$ , в которой вода действительно много больше растворима, чем в основном материале ПАН. Мембрана ПВДФ-г-ВИА/CH<sub>3</sub>I поглощает воду лучше, чем ПАН и для этанола она имеет самую высокую растворимость. Если предположить, что растворимости каждого компонента не оказывают слишком сильного влияния друг на друга при абсорбции смеси, то из сорбционных данных следует, что мембрана ПАН-г-АК/ $K^+$  является одной из самых подходящих для отделения воды от этанола. Однако, принимая во внимание, что противоион  $K^+$  будет вымыт, мембрана ПВДФ-г-ВИА/CH<sub>3</sub>I с иммобилизованным противоионом оказывается много более стабильной и, следовательно, более предпочтительной с точки зрения практического использования.

Половолоконные мембранны из полионных комплексов для разделения смесей вода-этанол были получены частичным гидролизом ПАН для образования карбоксильных групп, которые затем переводились в полионные комплексы [40]. Мембранны ПАН помещались в водный раствор NaOH для превращения нитрильных групп в карбоксильные. После удаления избытка щелочи водой мембрана погружалась в водный раствор поликатиона, где образовывался полионный комплекс и происходила ионная сшивка. Как показано на рис. 26, селективность может быть оптимизирована в отношении времени гидролиза и концентрации NaOH. В области оптимума достигаются хорошие селективности и потоки, что делает очень привлекательным с практической точки зрения использование половолоконных модулей, оснащенных такими мембранными.

#### Полимеры, получаемые плазмохимическим путем

Плазмохимическая полимеризация является вариантом методики химического осаждения паров, использующим органические компоненты в качестве мономеров или их предшественников. Она хорошо известна как типичный метод для приготовления ультратонких пленок сшитой структуры из различных мономеров [41, 42]. Полимеризация индуцируется низкотемпературной плазмой, которая создается в вакуумном реакторе электрическим разрядом свечения при пониженном давлении с использованием высокочастотного электрического поля. Среди различных эффектов воздействия плазмы на полимерный субстрат (например, деструкция, сшивка, функционализация или образование плотного слоя) только те из них, которые обеспечивают создание плотных (непористых) полимерных слоев,

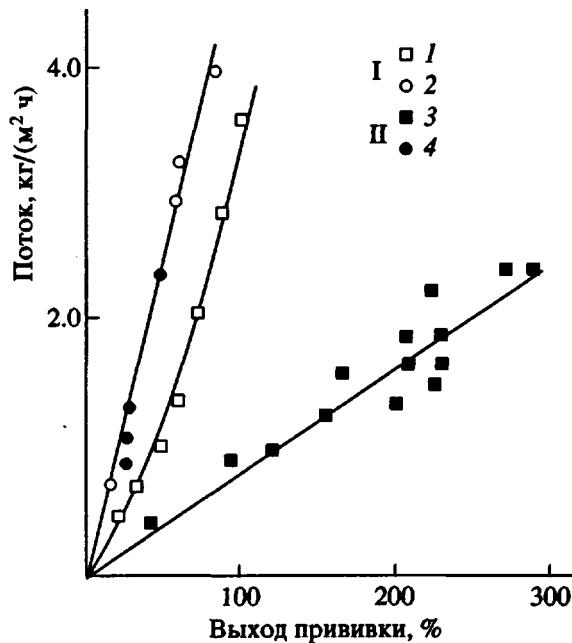


Рис. 23. Зависимость общего первапорационного потока при 343 К и  $p^P = 500$  Па для исходной смеси этанол–вода, содержащей 80 мас. % этанола, от выхода прививки. Данные для привитых нейтральных мембранны (I) (1 – ПВМА-г-НВП, 2 – ПВДФ-г-НВП) и ионообменных мембранны (II) (3 – ПВФ-г-АК/ $K^+$ , 4 – ПВДФ-г-ВИА/CH<sub>3</sub>I) [30].

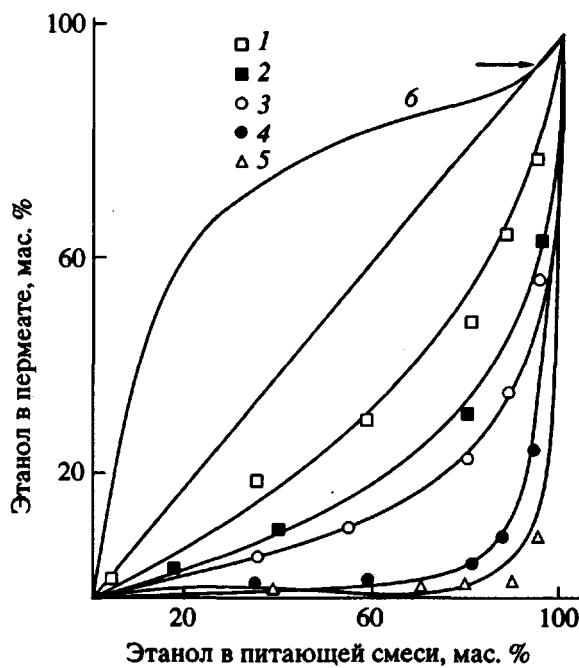


Рис. 24. Зависимость состава пермеата от состава питающей смеси для первапорационного обезвоживания смесей этанол–вода через привитые мембранны ПВДФ-г-НВП (1), ПВФ-г-АК (2), ПВДФ-г-ВИА (3), ПВДФ-г-ВИА/CH<sub>3</sub>I (4), ПВФ-г-АК/ $K^+$  (5) при 340 К и  $p^P < 500$  Па [30]; 6 – кривая равновесия жидкость–пар.

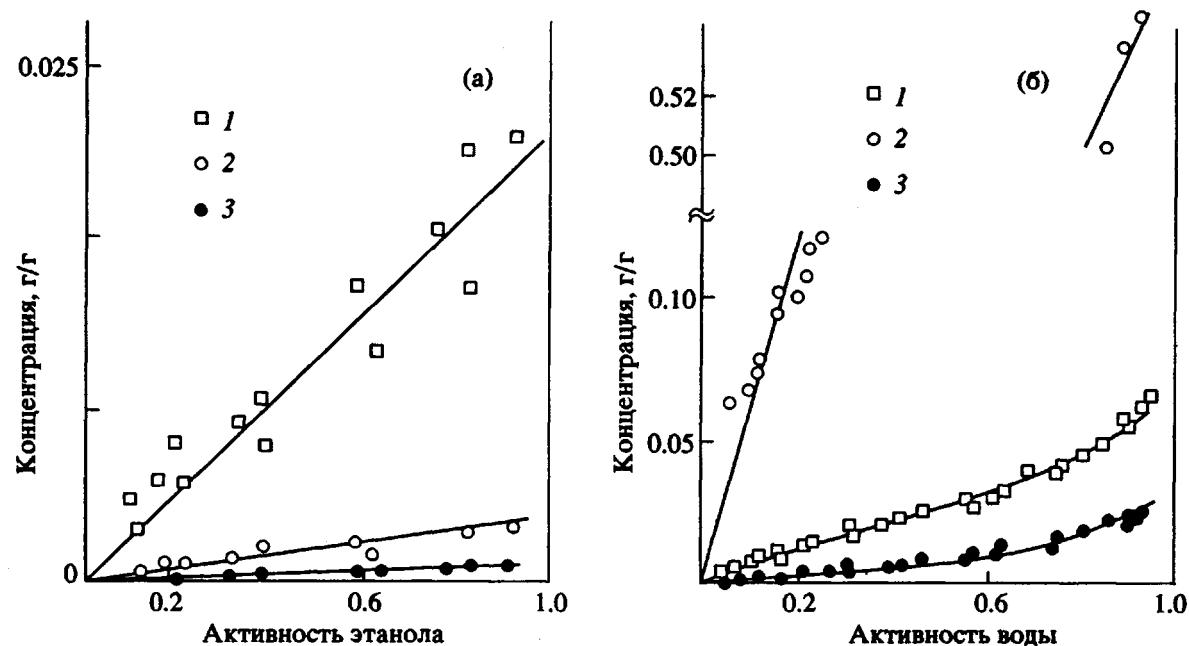


Рис. 25. Изотермы сорбции этанола (а) и воды (б) в трех различных мембранах ПВДФ-г-ВИА/CH<sub>3</sub>I (1), ПАН-г-АК/K<sup>+</sup> (2) и ПАН (3) при 333 К [39].

являются пригодными для приготовления первапорационных мембран [30].

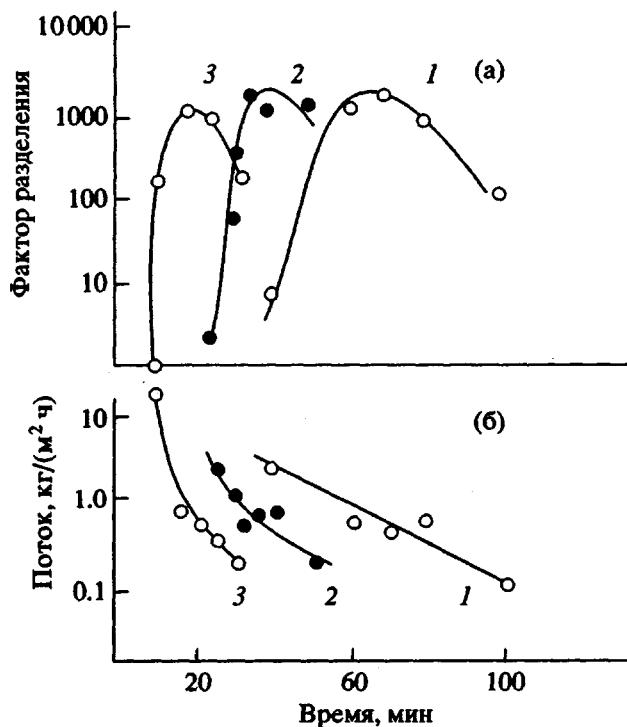
Плазменно полимеризованные пленки на основе перфторированных мономеров были нанесены на пористую подложку из полисульфона [43]. При этом получаются гидрофобные мембра-

ны с пригодными для разделения смесей этанол–вода характеристиками, представленными на рис. 27 в зависимости от времени плазменной полимеризации. До тех пор пока пористая подложка полностью не покроется плазменно осажденной пленкой, селективность слегка возрастает при

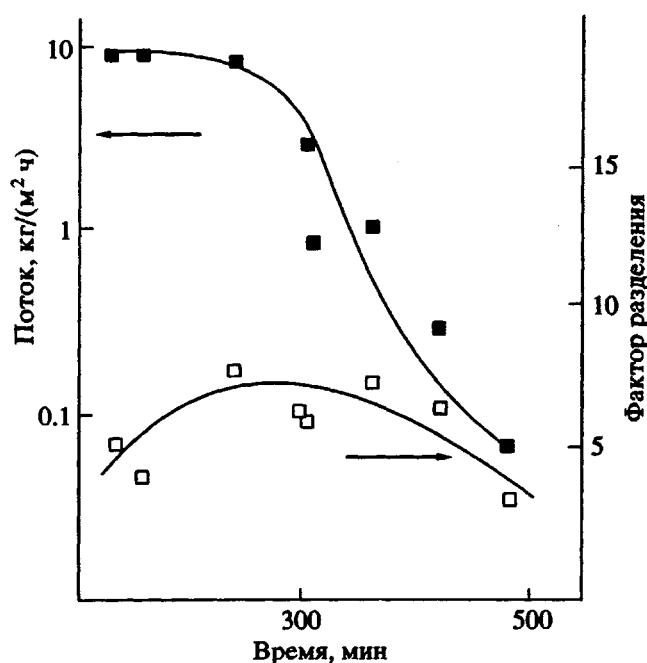
Таблица 4. Селективность и поток ионообменных мембран для обезвоживания органических жидкостей [34]

Ионообменная мембрана	Органическая жидкость	Питающая смесь, мас. % H <sub>2</sub> O	$\alpha$ , (H <sub>2</sub> O/органика)	Поток, кг/(м <sup>2</sup> ч)	$\delta_M$ , мкм	T, °C	Литература
AMV-SCN <sup>-</sup>	Этанол	15	38	0.470	140	60	[35]
PE(SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )–H <sup>+</sup>	»	16	2.6	1.364	40.3	26	[37]
PE(SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )–Na <sup>+</sup>	»	15.6	671	0.080	40.3	26	[37]
Nafion 811–Li <sup>+</sup>	Изопропанол	12	10.2	0.742	90	29	[36]
Nafion 811–Al <sup>3+</sup>	»	12	7.3	0.232	90	29	[36]
Nafion 811–K <sup>+</sup>	»	12	46.7	0.124	90	29	[36]
PE(SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )–H <sup>+</sup>	»	11.2	5.5	1.041	40.3	26	[37]
PE(SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )–Cs <sup>+</sup>	»	10.4	>28709	0.200	40.3	26	[37]
CMV–H <sup>+</sup>	Уксусная кислота	20	4	0.330	150	80	[35]
AMV–CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	То же	20	4.3	0.830	140	80	[35]
PSF(SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )–H <sup>+</sup>	»	10	5.1	0.016	—	—	[38]
AMV–HCOO <sup>-</sup>	Муравьиная кислота	20	0.94	2.600	140	80	[35]

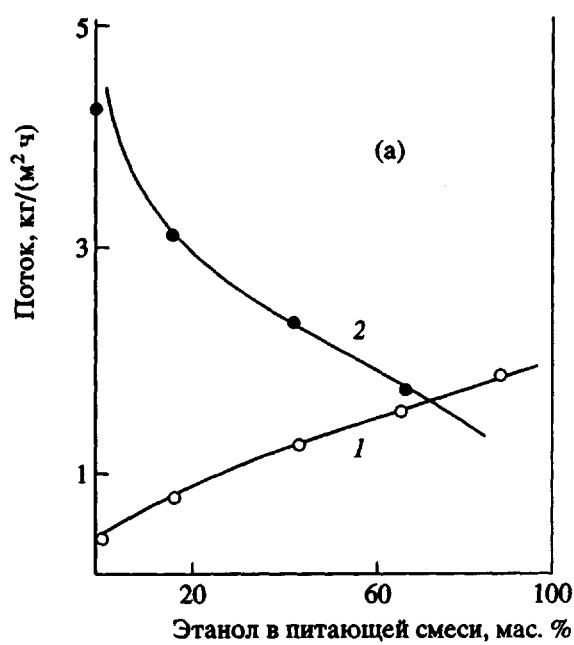
Примечание. AMV, CMV – сшитый сополимер стирола и бутадиена, механически укрепленный подложкой из поливинилхлорида и содержащий, соответственно, четвертичный аммоний и сульфокислоту moieties; Nafion 811 – сульфонированный политетрафторэтилен; PSF(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) – сульфированный полисульфон; PE(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) – сульфированный полиэтилен.



**Рис. 26.** Влияние времени гидролиза и концентрации NaOH (0.5 (1); 1.0 (2) и 2.0 N (3)) на первапорационные потоки (а) и факторы разделения (б) мембран из полионных комплексов при 333 К и содержании этанола в питающем водном растворе 95 мас. % [40].



**Рис. 27.** Зависимость потока и фактора разделения от времени плазменной полимеризации перфторуглеводорода для первапорационного разделения при 313 К и  $p^0 < 100$  Па смеси этанол–вода, содержащей 4.8 мас. % этанола [43].



**Рис. 28.** Зависимость потока (а) и концентрации этанола в пермеате (б) от состава питающей смеси для разделения при 313 К смеси вода–этанол через мембранны, полученные плазменной прививкой ДМАЭМА на Celgard 2400 (прививка составила 0.55 мг/см<sup>2</sup>) с последующей кationизацией диметилсульфонатом [32].

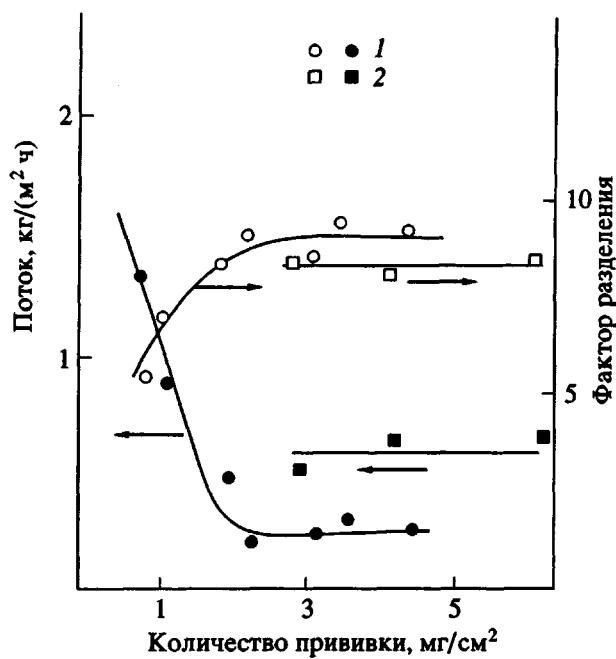


Рис. 29. Зависимость потока и фактора разделения от количества привитого полимера при первапорации смеси бензол-циклогексан через привитые мембранны ПЭВП-1-ПМА (1) и ПЭВП-2-ПМА (2) (температура питающей смеси – 323 К; содержание в ней бензола – 50 мас. %;  $p^P < 100$  Па) [45].

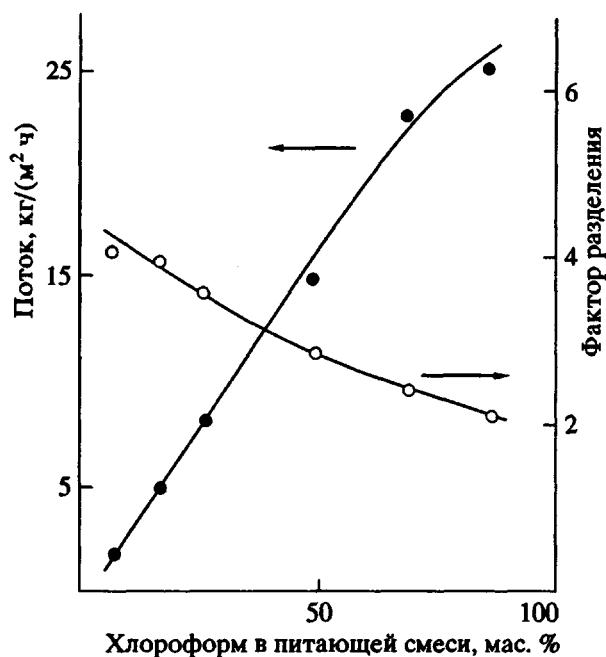


Рис. 30. Зависимость потока и фактора разделения при первапорации смесей хлороформ-четыреххлористый углерод через ПЭВП-г-ПМА-мембранны (количество прививки – 2.3 мг/см<sup>2</sup>; температура питающей смеси – 298 К;  $p^P < 200$  Па) [47].

неизменном значении общего потока. Поток начинает резко падать в области, где приблизительно достигается полное покрытие. Он продолжает уменьшаться с увеличением толщины пленки, тогда как селективность также уменьшается. Хотя предполагается, что плазменно полимеризованные слои очень тонкие, тем не менее потоки оказываются низки, что может объясняться наличием сильно сшитой трехмерной сетки, образующей этот слой.

Метанол-селективные плазменно полимеризованные мембранны были успешно использованы для удаления метанола из различных органических смесей [44]. Эти мембранны демонстрируют более высокую селективность, более высокие потоки и лучшую стабильность в условиях повышенных температур, чем все другие исследованные до настоящего времени мембранны для удаления метанола из жидких смесей методом первапорации.

Плазмохимическая полимеризация также использовалась для приготовления плазменно привитых мембранны [32]. Так как действие плазмы ограничено поверхностью подложек, то в основном образуются поверхностно привитые полимеры и основное химическое строение подложки и, следовательно, ее свойства сохраняются. В этом смысле плазмохимическая привитая полимеризация отличается от уже обсужденной ранее радиационно-химической полимеризации. За плазменной обработкой подложки следует прививочная полимеризация дегазированного раствора мономера.

Таким путем были получены катионные мембранны плазменной прививкой N,N-диметиламиноэтилметакрилата (DMAЭМА) на пористый полипропилен (Celgard 2400) с последующей катионизацией диметилсульфонатом. Диметиламиногруппы в привитом полимере легко взаимодействуют с кислотами и образуют диметиламмониевые ионы. Как показано на рис. 28, привитая мембрана является водоселективной для водно-этанольных смесей. Селективность и поток улучшаются для ионной формы мембранны.

Если привитой слой образуется в основном не на поверхности подложки, а в порах, то метод часто называется плазменно прививочным полимеризационным заполнением [45]. Таким образом были получены первапорационные мембранны для разделения смесей органических жидкостей [46, 47]. Пористая подложка должна быть инертна к органическим жидкостям, а заполняющий поры полимер должен преимущественно абсорбировать и пропускать компонент, который отделяется от питающей смеси. В этом случае заполняющий полимер отвечает за селективные свойства переноса, в то время как матрица подложки ограничивает набухание заполняющего полимера. Это дает преимущества для получения хороших мембранных характеристик, так как

необходимо иметь не только хороший полимер мембранны с высоким сродством к одному из компонентов, но также важно ограничить набухание его в результате сорбции, затрудняя таким путем доступ в мембрану других компонентов питающего раствора.

Именно такого типа заполненная мембрана была разработана для разделения смесей бензол–циклогексан [45]. Полиметилакрилат (ПМА) был привит к двум типам пористого ПЭВП с различной пористостью и размером пор. Как показано на рис. 29, в соответствии с растворимостью привитого полимера мембранны являются селективными по бензолу. До тех пор пока поры полностью не заполнены, селективность и поток зависят от степени прививки в области степени прививки ниже  $2 \text{ mg/cm}^3$ . Выше этого значения селективность и поток остаются постоянными, хотя привитой полимер продолжает образовывать на поверхности мембранны. Видимо, привитой слой на поверхности не оказывает сопротивления проницаемости (может быть, из-за сильного набухания), т.е. разделение осуществляется введенным в поры ПМА, набухание которого ограничено матрицей ПЭВП. Из рис. 30 следует, что с помощью тех же мембранны можно также разделить смесь хлороформ–четыреххлористый углерод. Мембранны является селективной по хлороформу с большими потоками, но низкой селективностью.

Другой пример разделения, осуществленного с помощью мембранны на основе плазменно привитого полимера, представлен на рис. 31 для смеси метанол–2-пропанол [47]. Использованная мембранны приготовлена на основе ПЭВД в качестве пористой подложки, причем поры заполнялись полученным плазмохимическим сополимером метилакрилата и акриламида (ПЭВД–г–МА/ААМ). Мембранны является селективной по метанолу с оптимумом селективности и потока в области содержания ААМ в сополимере ~17 мас. %, при этом селективность имеет очень хорошее значение, но потоки относительно низки. Тем не менее плазмохимическое прививочное полимеризационное заполнение, по-видимому, является методом, особенно пригодным для получения первапорационных мембранны для разделения органических смесей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Первапорация считается мембранным процессом, наиболее пригодным для отделения таких летучих компонентов, которые присутствуют в небольших концентрациях. Для дегидратации органических веществ первапорация уже используется в промышленном масштабе. Для отделения летучих органических компонентов от водных растворов она тоже нашла уже некоторое техническое применение. Разделение органических смесей на промышленном уровне станет возмож-

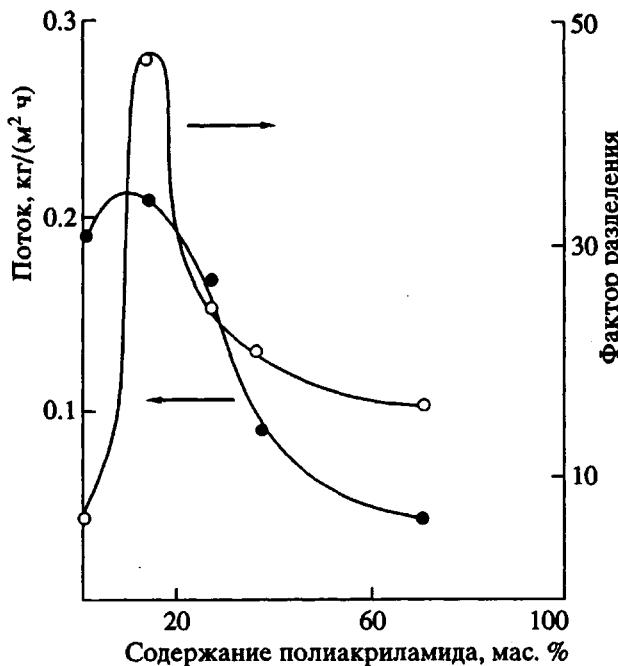


Рис. 31. Зависимость потока и фактора разделения от содержания полиакриламида в привитом сополимере ПЭВД–г–МА/ААМ для первапорационного разделения смеси метанол–2-пропанол (температура питающей смеси 298 К; содержание в ней метанола – 48.5 мас. %;  $p^P < 200 \text{ Па}$ ) [45].

ным, только если будет достигнуто значительное улучшение селективности и проницаемости мембранны. Кроме того, мембранны должны иметь длительную стабильность в рабочих условиях их химического окружения при эксплуатации. Создание и разработка подходящих мембранных полимеров является весьма актуальной задачей для химиков, работающих в области полимеров. Представляется вполне вероятным добиться успеха в этом направлении, используя обсужденные в настоящей статье методы и методики наряду с новыми концепциями и идеями создания мембранных процессов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boddeker K.W. // J. Membr. Sci. 1990. V. 51. P. 259.
2. Rautenbach R., Albrecht R. // J. Membr. Sci. 1985. V. 25. P. 1.
3. Wesslein M., Heintz A., Reinhardt G., Lichtenhaller R.N. // Proc. 3rd Int. Conf. on Pervaporation Processes in the Chemical Industry. Nancy, France, 1988. P. 172.
4. Heintz A., Funke H., Lichtenhaller R.N. // Pervaporation membrane separation processes. Elsevier Sci. Publ. B. V. 1991. P. 279.
5. Heintz A., Stephan W. // J. Membr. Sci. 1994. V. 89. P. 143, 153.
6. Te Hennepel H.J.C., Bargeman D., Mulder M.H.V., Smolders C.A. // J. Membr. Sci. 1987. V. 35. P. 39.

7. *Te Hennepe H.J.C., Boswerger W.B.F., Bargeman D., Mulder M.H.V., Smolders C.A.* // *J. Membr. Sci.* 1994. V. 89. P. 185.
8. *Jia M., Peinemann K.V., Behling R.D.* // *J. Membr. Sci.* 1991. V. 57. P. 289.
9. *Duval J.-M., Folkers B., Mulder M.H.V., Desgand-champs G., Smolders C.A.* // *J. Membr. Sci.* 1993. V. 80. P. 189.
10. *Bartels-Caspers C., Tusel-Langer E., Lichtenhaler R.N.* // *J. Membr. Sci.* 1992. V. 70. P. 75.
11. *Cen Y., Lichtenhaler R.N.* // Proc. 6th Int. Conf. on Pervaporation Processes in the Chemical Industry. Ottawa, Canada, 1992. P. 90.
12. *Vier J.* // Ph. D. Thesis, in preparation. RWTH Aachen.
13. *Bruschke H.E.A., Schneider W.* // Proc. 5th Int. Conf. on Pervaporation Processes in the Chemical Industry. Heidelberg, Germany, 1991. P. 54.
14. *Camera-Roda G., Bottino A., Gapannelli G., Costa G., Sarti G.C.* // Proc. 6th Int. Conf. on Pervaporation Processes in the Chemical Industry. Ottawa, Canada, 1992. P. 90.
15. *Ping Z.H., Long Y.C., Chen X., Chen X.H., Nguyen T.Q., Neel J.* // Recents Progres en Genie des Procedes. 1992. V. 6. № 21. P. 413.
16. *Boom J.P., Punt I.G.M., De Boer R., Bargeman D., Strathmann H., Smolders C.A.* // ICOM 1993. Heidelberg, Germany Postersession V/4.
17. *Jansen A.E., Versteeg W.F., van Engelenburg B., Hane-maaijer J.H.* // Gas Separation Technology. Elsevier Sci. Publ. B. V. 1990. P. 413.
18. *Meckl K.* // Ph. D. Thesis, Universität Heidelberg. 1994.
19. *Yoshikawa M., Wano T., Kitao T.* // *J. Membr. Sci.* 1994. V. 89. P. 23.
20. *Jo W.H., Kang Y.S., Kim H.J.* // *J. Membr. Sci.* 1993. V. 85. P. 81.
21. *Wu L.-G., Zhu C.-L., Liu M.* // Proc. 6th Int. Conf. on Pervaporation Processes in the Chemical Industry. Ottawa, Canada, 1992. P. 438.
22. *Miyata T., Iwamoto T., Uragami T.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1994. V. 51. P. 2007.
23. *Bender M.L., Komijama M.* // Cyclodextrin chemistry. Berlin: Springer-Verlag, 1978.
24. *Yamasaki A., Iwatubo T., Masuoka T., Mizoguchi K.* // *J. Membr. Sci.* 1994. V. 89. P. 111.
25. *Cabasso I., Jagur-Grodinski J., Vofsi D.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1974. V. 18. P. 2137.
26. *Cabasso I.* // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1983. V. 22. P. 313.
27. *Ohst H., Hildenbrand K., Dhein R.* // Proc. 5th Int. Conf. on Pervaporation Process in the Chemical Industry. Heidelberg, Germany, 1991. P. 7.
28. *Chimidzu T., Okushita H.* // *J. Membr. Sci.* 1988. V. 39. P. 113.
29. *Cen Y.* // Ph. D. Thesis. Universität Heidelberg. 1993.
30. *Ellinghorst G., Niemoller A., Scholz H., Steinhauser H.* // Proc. 2nd Int. Conf. on Pervaporation Processes in the Chemical Industry. 1987. P. 79.
31. *Aptel P., Cuny J., Josefowicz J., Morel G., Neel J.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1972. V. 16. P. 1061.
32. *Hirotsu T.* // Pervaporation Membrane Separation Processes. 1991. Ch. 11. P. 461.
33. *Cen Y., Heinz A., Keller M., Lichtenhaler R.N.* // *Chem. Ing. Tech.* 1992. V. 64. P. 1120.
34. *Koops G.H., Smolders C.A.* // Pervaporation Membrane Separation Processes. 1991. Ch. 5. P. 253.
35. *Boddeker K.W.* // Pervaporation durch Membranen und ihre Anwendung zur Trennung von Flüssiggemischen. VDI-Verlag GmbH. Düsseldorf. VDI Reihe 3. Nr. 129. 1986. S. 53.
36. *Cabasso I., Liu Z.Z.* // *J. Membr. Sci.* 1985. V. 24. P. 101.
37. *Cabasso I., Korngold E., Liu Z.Z.* // *J. Polym. Sci.* 1985. V. 23. P. 577.
38. *Nguyen T.Q., Essamri A., Clement R., Neel J.* // *Makromol. Chem.* 1987. V. 188. P. 1973.
39. *Schmittecker B., Lichtenhaler R.N.* // Proc. 1st Int. Conf. on Pervaporation Processes in the Chemical Industry. Atlanta, 1986. P. 76.
40. *Tsuyumoto M., Karakane H., Maeda Y., Tsuzaya H.* // Proc. 4th Int. Conf. on Pervaporation Processes in the Chemical Industry. Florida, 1989. P. 157.
41. Techniques and Application of Plasma Chemistry / Ed. by Hollahan J.R., Bell A.T. New York: Wiley, 1974.
42. *Yasuda H.* // Plasma Polymerization. Florida: Acad. Press, 1985.
43. *Masuoka T., Mizoguchi K., Hirasa O., Yamauchi A.* // Proc. 3rd Int. Conf. on Pervaporation Processes in the Chemical Industry. Nency, France, 1988. P. 143.
44. *Bruschke H.E.A., Schneider W.H., Scholz H., Steinhausser H.* // Proc. 6th Int. Conf. on Pervaporation Processes in the Chemical Industry. Ottawa, Canada, 1992. P. 423; *Bruschke H.E.A.* // Proc. Aachener Membran Kolloquium GVC. VDI-Verlag. Düsseldorf, 1993. P. 263.
45. *Yamaguchi T., Nakao S., Kimura S.* // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 5522.
46. *Yamaguchi T., Nakao S., Kimura S.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1991. V. 31. P. 1914.
47. *Yamaguchi T., Nakao S., Kimura S.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. V. 32. P. 848.

# Pervaporation – Thermodynamic Properties and Selection of Membrane Polymers

C. Staudt-Bickel and R. N. Lichtenhaller

*Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg  
Im Neuenheimer Feld 253, 69120 Heidelberg, Germany*

**Abstract** – With respect to industrial application pervaporation is not yet regarded as a standard unit operation. This is mainly because suitable membranes are not available for many separation problems. Therefore membrane development is most important although module design cannot be neglected at all. As practically all pervaporation membranes are nonporous polymeric membranes, membrane development means design and modification of polymers. Numerous methods and techniques and their limitations are discussed which are used to prepare pervaporation membranes most suitable for particular separation problems.