

УДК 541.64:532.72

## ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ И ПРОНИЦАЕМОСТЬ СУЛЬФОНАТСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАМИДНОГО ДИФФУЗИОННОГО СЛОЯ ПЕРВАПОРАЦИОННОЙ МЕМБРАНЫ В РАЗДЕЛЕНИИ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

© 1996 г. Ю. Э. Кирш\*, П. А. Вдовин\*\*, Ю. А. Федотов\*\*,  
С. И. Семенова\*\*, К. Н. Платонов\*\*, С. Ф. Тимашев\*

\* Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова  
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

\*\* Акционерное общество "Полимерсинтез"  
600016 Владимир, ул. Фрунзе, 77

Поступила в редакцию 31.01.95 г.

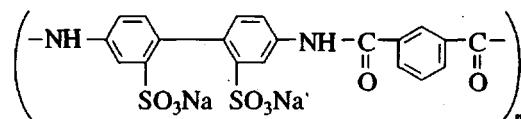
Исследованы избирательность и проницаемость композитной мембраны с тонким диффузионным слоем из сульфонатсодержащего ароматического полиамида в первапорационном процессе выделения воды из ее смесей с органическим растворителем. Используемая мембрана характеризуется высокими значениями избирательности ( $>10^3$ ) в переносе воды в сравнении с молекулами ацетона, этилацетата, пропанола, изопропанола или *трет*-бутанола. Зависимость параметра избирательности от содержания  $\text{H}_2\text{O}$  в смеси в интервале 0.03 - 0.5 мол. долей остается практически неизменной. Поток проницаемости растет нелинейно с повышением содержания воды в смесях с органическими растворителями, достигая значений 1.0 - 1.5 кг/м<sup>2</sup> ч при содержании воды 0.4 - 0.6 мол. долей. Рассмотрены факторы, контролирующие процесс разделения воды и органических растворителей в каналах диффузионных слоев первапорационных мембран из жесткоцепного (ПА) и гибкоцепного (ПВС) полимеров.

Мембранный процесс первапорации в последние несколько лет стал основой ряда промышленных химических технологий разделения азеотропных смесей, очистки и осушки органических растворителей с близкими температурами кипения. Он также используется в органическом катализе с дозированной подачей исходных реагентов или с селективным выделением образующегося целевого продукта [1 - 3].

В первапорационных процессах обычно применяются композитные мембранны, состоящие из селективного полимерного слоя, сформированного на пористой подложке. В качестве материала селективного слоя мембран предложены ПВС, сшитый малеиновой кислотой [1], полиакриловая кислота в  $\text{Cs}^+$ -форме [4] или полиэлектролитные комплексы из сульфата целлюлозы и поли- $N,N$ -диметил- $N,N$ -диаллиламмоний хлорида [5]. Эффективность предложенных мембран обусловлена наличием в составе полимера ионогенных и функциональных групп, способных к взаимодействию с молекулами воды.

Из предыдущих исследований [6 - 8], касающихся изучения особенностей гидратации, сорбции и диффузии воды в ароматических полиамидах с ионогенными группами, было сделано предположение, что высокоэффективное выделение молекул  $\text{H}_2\text{O}$  из водно-органических смесей мо-

жет быть осуществлено в тонких слоях из полiamida следующего строения:



ПА-2

В настоящей работе проведено детальное изучение влияния химического строения органического растворителя и содержания  $\text{H}_2\text{O}$  в смеси с ним на первапорационные свойства (избирательность и проницаемость) новой мембраны (Полар-2П) с барьерным слоем из ПА-2. Сделана попытка на примере диффузионного слоя из жесткоцепного полимера, широкого набора органических растворителей различного строения и их смесей с водой в широком интервале концентраций выяснить физико-химические принципы, контролирующие процесс первапорационного разделения молекул  $\text{H}_2\text{O}$  от органических молекул.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ПА-2 осуществляли реакцией поликонденсации натриевой соли 4,4'-диаминодифенил-2,3'-дисульфокислоты с хлорангидридом изофталевой кислоты в водно-органической среде

$(\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O})$  в присутствии соединений основного характера при комнатной температуре [9]. Полученный полимер осаждали ацетоном и затем обрабатывали водным раствором щелочи. Водный раствор полимера очищали от низкомолекулярных примесей диализом в целлофановых пакетах до отсутствия в воде хлорид-ионов. Приведенная вязкость ПА-2 в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.5%) составляла 1.23 дL/g.

Изготовление мембраны Полар-2П проводили на установке "Dixon" путем полива водного раствора полимера на ультрафильтр марки УФФК с последующей сушкой слоя. Поливочный раствор содержал 3% ПА-2 с органическим амином в катионной форме в качестве противоиона. Толщина диффузионного слоя составляла 4 мкм.

Первапорационные свойства мембраны Полар-2П и образца мембранны из ПВС (фирма G. F. T., Германия) изучали на лабораторной первапорационной установке, в которой осуществляли термостатирование питающей смеси и ячейки, а испарение проводили под вакуумом (температура 60°C и давление в зоне пермеата 10 мм рт. ст.). Прошедшие через мембрану пары конденсировали в ловушке, погруженной в жидкий азот. Состав конденсата определяли методом ГЖХ на приборе "Цвет-500".

В качестве органических растворителей использовали метанол, этанол, пропанол, изопропанол, ацетон, этилацетат и *трет*-бутиловый спирт. Производительность мембранны  $Q$  оценивали как массовое количество жидкости, прошедшее через единицу поверхности в единицу времени. Для расчета коэффициента избирательности  $S$  переноса  $\text{H}_2\text{O}$  через диффузионный слой в сравнении с переносом молекул органического растворителя использовали выражение

$$S = Q_{\text{H}_2\text{O}}'' / Q_{\text{орг. р.}}'' = c_{\text{H}_2\text{O}}'' / c_{\text{орг. р.}}'',$$

где  $Q_{\text{H}_2\text{O}}''$  и  $Q_{\text{орг. р.}}''$  – соответственно мольные потоки воды и органического растворителя,  $c_{\text{H}_2\text{O}}''$  и  $c_{\text{орг. р.}}''$  – мольные доли этих компонентов в пермеате (конденсате).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость величин проходящего через исследуемую мембрану суммарного потока паровых компонентов от содержания воды в исходных водно-органических смесях. Видно, что наиболее высокая проницаемость  $\text{H}_2\text{O}$  через мембрану наблюдается для смеси  $\text{H}_2\text{O}$  с этилацетатом в интервале от 0.03 до 0.25 мольных долей  $\text{H}_2\text{O}$  (точка 1). Значения потока проходящей жидкости для смесей  $\text{H}_2\text{O}$  с ацетоном, пропанолом, изопропанолом и *трет*-бутиловым спиртом

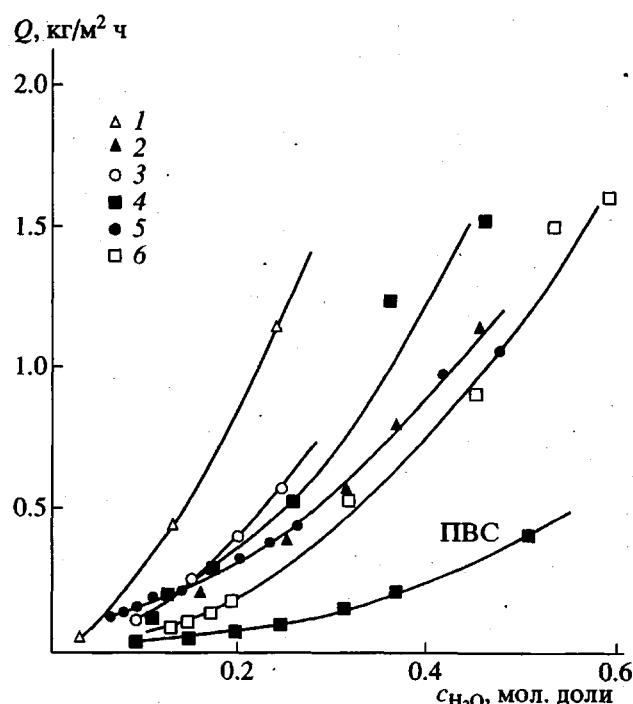


Рис. 1. Зависимость потока жидкости через мембрану Полар-2П от содержания  $\text{H}_2\text{O}$  в смеси с этилацетатом (1), этанолом (2), ацетоном (3), изопропанолом (4) или *трет*-бутиловым спиртом (5), пропанолом (6), а также через мембрану из ПВС (G. F. T.) для смеси  $\text{H}_2\text{O} +$  изопропанол.

же достаточно большие по абсолютной величине, превосходя в несколько раз по паропроницаемости мембрану фирмы G. F. T., сформированную на основе ПВС [1]. Для сопоставления (рис. 1) представлена зависимость  $Q$  от  $c_{\text{H}_2\text{O}}$  при разделении смеси изопропанол +  $\text{H}_2\text{O}$  через мембрану из ПВС (G. F. T.). Видно, что полученные значения  $Q$  для потока жидкости через мембрану Полар-2П заметно превосходят таковые через мембрану фирмы G. F. T. в одинаковых условиях измерения (5–10 раз). Для всех зависимостей (рис. 1) характерна слабая нелинейность, которая может быть обусловлена некоторой перестройкой ("расширением") транспортных каналов в слое при увеличении степени гидратации функциональных групп.

При рассмотрении данных на рис. 2 прежде всего следует отметить, что диффузионный слой из ПА-2 характеризуется высокой избирательностью переноса молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в сравнении с молекулами органического растворителя, объемный размер которых превышает объемный размер этанола и метанола. Видно, что отношение мольных долей  $\text{H}_2\text{O}$  и органического растворителя  $S$  в конденсате является весьма высоким ( $10^3$  и более раз) для смесей  $\text{H}_2\text{O}$  с этилацетатом, ацетоном, пропанолом, изопропанолом и *трет*-бутиловым спиртом.

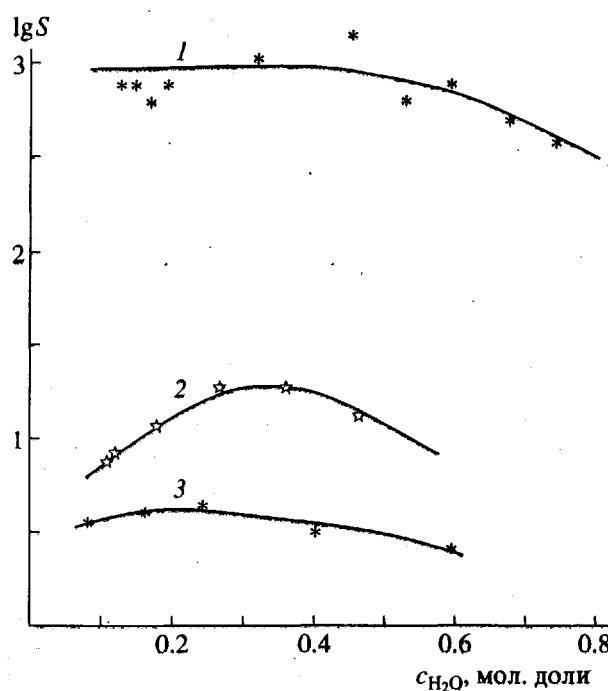


Рис. 2. Зависимость коэффициента избирательности для мембраны Полар-2П от содержания  $H_2O$  в смеси с пропанолом (1), этианолом (2) и метанолом (3).

Важным обстоятельством является то, что при первапорационном процессе разделения через этот слой сохраняются практически одинаковые значения  $\lg S$  в широком интервале изменений состава водно-органических смесей до 0.3 - 0.4 мольных долей  $H_2O$  (рис. 2 и 3). Такая закономерность может реализоваться лишь в том случае, когда существует "водозависимый" перенос молекул спирта, этилацетата или ацетона через одни и те же каналы мембранны. Фактически молекулы спирта переносятся под действием потока  $Q_{H_2O}$  ("молекулярном ветре") молекул воды. Поток молекул спирта  $Q_c$  может быть представлен в виде

$$Q_c = \gamma Q_{H_2O}$$

$\gamma = \sim 10^{-3}$  (для этилацетата, ацетона, пропанола),  $\sim 8 \times 10^{-4}$  (для изопропанола, бутанола) и  $\sim 5 \times 10^{-4}$  (для *трет*-бутанола). Столь высокая избирательная проницаемость молекул  $H_2O$  относительно исследуемых органических компонентов, а не этианола и метанола (рис. 2), обусловлена формированием транспортных путей (каналов) жесткой конструкции с определенным размером сечения в слое из ароматического полиамида. Размер входного канала, по которому переносятся молекулы  $H_2O$  через слой, является определяющим фактором для селективного проникновения молекул  $H_2O$  по сравнению с более объемными органическими молекулами. Эти размеры можно оценить из зависимости  $\lg S$  от стоксовского радиуса мо-

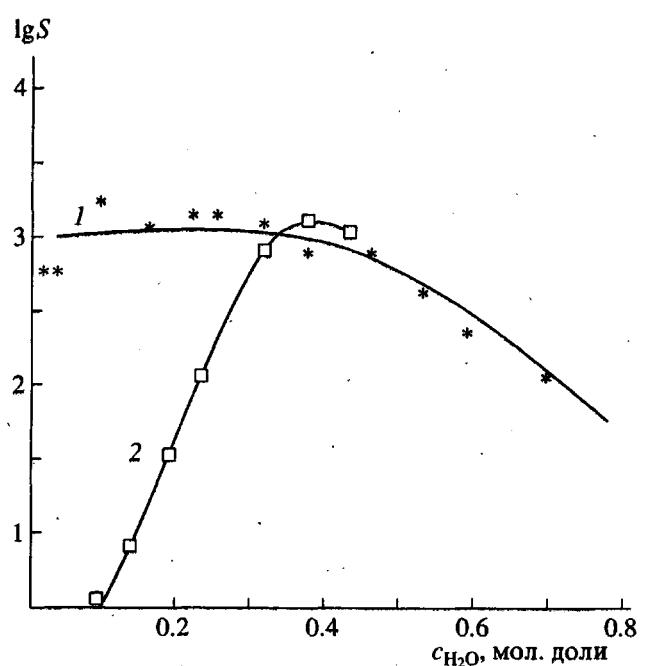


Рис. 3. Зависимость коэффициента избирательности для мембраны Полар-2П (1) и мембраны из ПВС (Г. Ф. Т.) (2) от содержания  $H_2O$  в смеси с изопропанолом.

лекул спирта в ряду метанол, этианол и пропанол [10] (рис. 4). Можно утверждать, что средний радиус сечения канала, в который практически не проникают молекулы пропанола, изопропанола и *трет*-бутанола, составляет  $\sim 3.0 \text{ \AA}$  (средний диаметр  $\sim 6 \text{ \AA}$ ). Существенно, что размеры канала остаются практически неизменными как при увеличении содержания воды (от 0.03 до 0.4 мол. долей), так и при варьировании природы растворителей (спирты, кетон и эфир).

Полимерный материал диффузионного слоя мембраны, представляющей собой сплошной слой ПВС, является чувствительным к составу жидкой смеси изопропанол +  $H_2O$  (рис. 3, кривая 2). При малом содержании воды через ПВС слой проникают как молекулы  $H_2O$ , так и изопропанола. В этом слое из-за гибкости цепей ПВС формируются каналы, проницаемые для спирта, и для  $H_2O$ . По-видимому, стенки каналов первого типа состоят в основном из углеводородных участков цепей и в меньшей степени из групп OH. Каналы второго типа содержат в основном группы OH и  $H_2O$ . Потоки молекул воды и спирта через такие каналы оказываются пропорциональными соответственно парциальным концентрациям воды и спирта. При увеличении концентрации  $H_2O$  каналы первого типа перестраиваются в каналы второго типа, которые начинают эффективно пропускать воду и задерживать спирт.

Полиамидный материал в отличие от сшитого ПВС создает устойчивые к среде каналы с высокой избирательностью переноса  $H_2O$  в сравнении с изопропанолом в широком интервале концентрации  $H_2O$  в смеси. Заметный поток воды ( $Q_{H_2O}$ ) при весьма малых ее концентрациях в смеси (0.03 - 0.1 мол. долей) обусловлен тем, что матрица удерживает определенное число молекул  $H_2O$  на среднее звено полимера даже при таком малом содержании воды в смеси. Так, весовым методом было оценено содержание  $H_2O$  на среднее звено полимера при сорбции полиамидным слоем из смеси изопропанола с 0.1 мол. долей  $H_2O$ . Полимерный материал связывает ~2 молекулы  $H_2O$  на звено, которые не могут быть удалены в условиях, когда осуществляют первапорационный процесс. При  $c_{H_2O} = 0.4$  мол. доли в смеси изопропанолом материал поглощает некоторое количество воды; среднее звено полимера содержит ~3 молекулы воды. Вероятно, перегиб на зависимости  $\lg S$  от концентрации  $H_2O$  для смеси изопропанол +  $H_2O$  (рис. 3) связан с увеличением размеров входного канала из-за роста числа молекул  $H_2O$  в слое. В этом случае несколько увеличенный размер каналов уже в меньшей степени затрудняет проникновение молекул изопропилового спирта. Это же явление объясняет нелинейность зависимости  $Q$  от  $c_{H_2O}$ . По мере нарастания в слое молекул  $H_2O$  происходит увеличение длины путей протекания вследствие разрыва водородных связей между группами  $>C=O$  и  $>NH$  различных макромолекул. При  $c_{H_2O} > 0.2$  мол. долей в смеси каналы практически открыты для прохождения молекул  $H_2O$  (рис. 1).

Другим фактором, контролирующим поток воды через мембранные, является межмолекулярное взаимодействие молекул  $H_2O$  и растворителя в исходном растворе. Отчетливо видно (рис. 1, точка 1), что в случае этилацетата значения  $Q$  существенно выше в сравнении с ацетоном и спиртами. Последние в отличие от этилацетата образуют более сильные водородные связи с  $H_2O$ . В этом случае ацетон и спирты (изопропанол, пропанол и *трет*-бутиловый спирт) задерживают молекулы воды, входящие из смеси в каналы диффузионного слоя.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что тонкий диффузионный слой из полиамидного материала ПА-2 обнаруживает ряд уникальных качеств в первапорационном процессе осушки органических растворителей. Они также позволяют утверждать, что этот материал является весьма перспективным с точки зрения создания высокоеффективных мембран для практического использования. Кроме того, становятся понятными те факторы, кото-

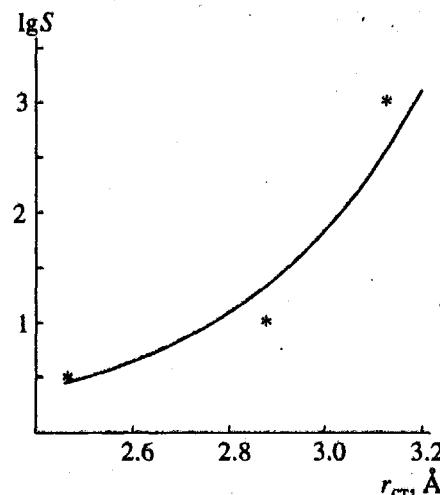


Рис. 4. Зависимость коэффициента избирательности при постоянной  $c_{H_2O}$  (0.1 мол. доля) в метаноле, этиловом спирте и пропаноле от их стоксовского радиуса  $r_{ст}$ .

рые контролируют селективность проникновения молекул  $H_2O$  в сравнении с молекулами большего размера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bruschke H.E.A., Tusel G.F., Rautenbach R. // Reverse Osmosis and Ultrafiltration / Ed. by Sourirajan S., Matsunaga T. ACS Symp. Ser. 281. Washington, 1985. P. 467.
- Neel J. / Proc. 5th World Filtration Congress. Nice, France, 1990. V. 1. P. 420.
- Кириш Ю.Э. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 2. С. 177.
- Naylor de V.T., Zelaya F., Bratton G.J. // Proc. 4th Int. Conf. on Pervaporation Processes in the Chemical Industry / Ed. by Bakish R. Bakish Materials Corporation. Fort Lauderdale, USA, 1989. P. 428.
- Schwarz H.-H., Apostel R., Richau K., Paul D. // Proc. 6th Int. Conf. on Pervaporation Processes in the Chemical Industry / Ed. by Bakish R. Bakish Materials Corporation. Ottawa, Canada, 1992. P. 233.
- Кириш Ю.Э., Малкина И.М., Федотов Ю.А., Януль Н.А., Гитис С.С., Смирнов С.А., Тимашев С.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 320.
- Волков В.И., Корочкина С.А., Нестеров Н.А., Федотов Ю.А., Кириш Ю.Э., Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 4. С. 1310.
- Валуев В.В., Землякова О.Ю., Семина Н.В., Федотов Ю.А., Кириш Ю.Э., Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 9. С. 1667.
- Кириш Ю.Э., Федотов Ю.А., Иудина Н.А., Артемов Д.Ю., Януль Н.А., Некрасова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1127.
- Lloyd D.R., Meluch T.B. // Mater. Sci. of Synthetic Membranes. ACS Symp. Ser. 269. Washington, 1985. P. 47.

## Selectivity and Permeability of Sulfonate-Containing Polyamide Diffusion Layer of a Pervaporation Membrane in Separation of Aqueous Organic Mixtures

Yu. E. Kirsh\*, P. A. Vdovin\*\*, Yu. A. Fedotov\*\*, S. I. Semenova\*\*,  
K. N. Platonov\*\*, and S. F. Timashev\*

\* Karpov Institute of Physical Chemistry  
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

\*\* Polimersintez Research and Production Association  
ul. Frunze 77, Vladimir, 660020 Russia

**Abstract**—Selectivity and permeability of composite membranes containing a thin diffusion layer based on sulfonate-containing aromatic polyamide were studied with respect to water recovery from aqueous organic mixtures by pervaporation. These pervaporation membranes were characterized by high selectivity ( $> 10^3$ ) for permeation of water as compared with acetone, ethyl acetate, propanol, isopropanol, and *tert*-butanol. The separation factor was shown to be almost independent of the water content in aqueous organic mixtures with the water content 0.03 - 0.5 mole fraction. As the water content in binary mixtures with organic components increased, a nonlinear increase in permeability was observed. When mole fraction of water was 0.4 - 0.6, the permeability was as high as 1.0 - 1.5 kg/(m<sup>2</sup> h). The factors responsible for selective transport of water and organic solvents in the canals of diffusion layers of pervaporation membranes based on rigid-chain (PA) and flexible-chain (PVA) polymers were considered.