### APARATURA PRO PERVAPORAČNÍ DĚLENÍ KAPALNÝCH SMĚSÍ PLOCHÝMI POLYMERNÍMI MEMBRÁNAMI

# PAVEL IZÁK, MILAN ŠÍPEK a JIŘÍ HODEK

Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: izakp@vscht.cz

Došlo dne 26. V. 1998

Klíčová slova: pervaporace, polymerní membrány, dělení směsí

#### 1. Uvod

Pervaporace je jedním z membránových separačních procesů, při kterém dochází k dělení kapalných směsí jejich částečným vypařováním přes neporézní polymerní membránu. Pervaporace se rozděluje na vakuovou pervaporaci a na pervaporaci do nosného plynu. Vstupní kapalina je v přímém kontaktu s povrchem membrány, zatímco výsledný pervaporát je v parní fázi odstraňován z opačné strany membrány odsáváním (vakuová pervaporace) nebo proudem nosného plynu (pervaporace do nosného plynu). Hnací silou tohoto procesu je gradient chemických potenciálů na obou stranách membrány. Řídicím krokem pervaporačního procesu je difuze. Výsledné složení pervaporátu je určeno zejména rozpustnostními a difuzními koeficienty vstupních složek v materiálu membrány a může být velmi odlišné od složení parní fáze při rovnováze kapalina-pára. Z těchto důvodů je výhodné používat pervaporaci tehdy, kdy ostatní separační procesy jsou neúčinné.

To je například:

- dělení tepelně nestálých směsí
- dělení azeotropických směsí
- dělení látek s blízkými body varu
- odstranění vody z kapalných organických látek

Pervaporace je jedním z novějších separačních procesů a průmyslově se využívá především pro dehydrataci kapalin nebo jejich směsí.

# 2. Teoretická část

#### 2.1. Popis pervaporačního procesu

Pervaporace je nerovnovážný dynamický proces, při kterém se transportní veličiny mění s časem. Z tohoto důvodu je nutno docílit ustáleného stavu, tj. stavu, kdy jsou jednotlivé transportní veličiny na čase již nezávislé, a až poté začít s jejich měřením. Předpokládá se, že pervaporace probíhá ve třech krocích. Složky směsi jsou adsorbovány na povrch membrány, difundují skrze ni a posléze z ní v parní fázi desorbují na straně pervaporátu. Nejčastěji používaným modelem popisujícím pervaporaci je rozpustnostně-difuzní model<sup>1</sup>. Tento model je vhodný pro vyhodnocení vlivu sorpce a difuze na celkovou rychlost procesu a na separační charakteristiky membrán. Základními charakteristikami pervaporace jsou pervaporační tok a selektivita pervaporace.

# 2.2. Pervaporační tok

Pervaporační tok představuje rychlost separace. Vyjadřuje množství pervaporátu prošlého jednotkovou plochou membrány za jednotku času při dané tloušťce membrány. Obvykle se vyjadřuje v jednotkách  $g.m^{-2}.h^{-1}$ . Celkový pervaporační tok je přímo měřitelnou experimentální veličinou a je součtem parciálních pervaporačních toků jednotlivých složek.

#### 2.3. Selektivita pervaporace

U pervaporace je vstupní část membrány ve styku s kapalnou směsí, čímž dochází k botnání polymeru vlivem rozpouštění molekul permeantů v makromolekulárních řetězcích. Vytváří se vrstva nabotnalého gelu polymerního materiálu<sup>2</sup>. Výstupní strana membrány je pod nízkým tlakem a má tudíž charakter téměř suchého polymeru. Původně homogenní membrána se tedy při pervaporačním procesu jeví jako kompozitní<sup>3</sup> a je složená z vrstvy nabotnalého polymeru na vstupní straně a z vrstvy suchého polymeru na straně výstupní. Právě rozhraní mezi těmito dvěma, co do propustnosti zcela odlišnými polymery je příčinou selektivity celého procesu. Pro vyjádření selektivity pervaporace se používá stupně obohacení nebo separačního faktoru.

Stupeň obohacení na přednostně procházející složku A, (3(A), je nejjednodušším parametrem určujícím transportní selektivitu membrány a je definován:

$$\beta(A) = w''(A) / w'(A)$$
(1)

kde w'(A) - hmotnostní zlomek složky A v retentátu, w''(A) - hmotnostní zlomek složky A v pervaporátu.

Tento parametr je vhodný v chemicko-inženýrských vztazích, avšak z fyzikálně-chemického hlediska nemá tak velký význam. V případě, že membrána je polopropustná (propouští pouze jednu ze složek), stupeň obohacení je koncentračně závislý pouze na vstupním složení ( $\beta(A) = 1/w'(A)$ ) a je-li ve vstupní směsi zanedbatelné množství jedné ze složek, pak stupeň obohacení jde do nekonečna. Parametr, který je z fyzikálně-chemického hlediska vhodnější, je separační faktor<sup>4</sup>. Separační faktor cx(AB)pro binární směs AB je vyjádřen vztahem:

$$\alpha(AB) = \frac{w''(A)/w''(B)}{w'(A)/w'(B)}$$
(2)

V případě pervaporace ovšem fyzikálně-chemický význam separačního faktoru není tak zcela jasný, poněvadž je známo, že obě pronikající složky nejsou nezávisle transportovány v důsledku silných křížových efektů. Navzdory tomu je separační faktor nepochybně reprezentativnější než stupeň obohacení především díky své mnohem větší citlivosti na změnu složení retentátu a pervaporátu. Porovnáním obou parametrů je také na první pohled vidět, že separační faktor vykazuje vždy vyšší hodnoty. Separační faktor pro dokonale polopropustnou membránu dosahuje nekonečné hodnoty.

# 3. Experimentální část

#### 3.1. Popis aparatury pro pervaporační dělení kapalných směsí plochými polymerními membránami se sorpční metodou stanovení toku

Měřenými veličinami jsou pervaporační toky a koncentrace permeantů v retentátu a pervaporátu. Schéma celé aparatury<sup>5</sup> je znázorněno na obr. 1. Membrána 1 je položena na přírubu 2 se šesti závrtnými šrouby a s prstencem vysoustruženým do tvaru tupého ostří. Membrána je chráněna před protržením podložkou ze slinutého skla (zrnitost SO) osazenou v přírubě 2. Stálou teplotu vstupní kapaliny udržuje termostat. Elektrické topení 5 a vodní chlazení 6 je navinuto na plášti válcové nádoby 3, kulička spínacího teploměru 7 ovládajícího relé elektrického topení 5 je prostrčena kónickým hrdlem 8 a je ponořena pod hladinu vstupní kapaliny promíchávané elektrickým míchadlem 9 usazeným v hrdle 10. Nádoba na vstupní kapalinu a příruby jsou vyrobeny z nerezové oceli. Pervaporát odchází kanálem v přírubě 2 přes dilatační spoj 12 a kondenzuje na spodní chlazené stěně vymrazovače 13. Z něho se po vyjmutí jádra kohoutu 22 odebírají injekční stříkačkou vzorky pervaporátu k analýze. Křemenné vážky 14 jsou zavěšeny ve skleněném plášti 16 a na nich je zavěšeno aktivní uhlí 15. Aparatura se evakuuje olejovou rotační vývěvou 17, která je napojena vakuovou hadicí na vymrazovač 18. Uzavírací ventily 20 až 24 mají teflonová jádra.

3.2. Popis aparatury pro pervaporační dělení kapalných směsí plochými polymerními membránami s gravimetrickou metodou stanovení toku

Schéma aparatury je znázorněno na obr. 2. V cele 9, která je opatřena termostatovaným pláštěm 7, je umístěna membrá-

na 8 se vstupní kapalinou. Vstupní kapalná směs je míchána míchadlem 10 a teploměr 11 indikuje její teplotu. Tlak v celé aparatuře je měřen rtuťovým manometrem 13. Pervaporát je kondenzován ve vymrazovačích 3 a 6, které jsou ponořeny v termoskách 4 a 5 s kapalným dusíkem. Olejová rotační vývěva 1 je chráněna před organickými parami vymrazovačem 12.

#### 3.3. Měření pervaporačního toku sorpční metodou

Na rozdíl od přímého gravimetrického stanovení pervaporačního toku na analytických vahách se pervaporační tok u námi zkonstruované aparatury stanovuje *in situ* z protažení křemenných vážek s aktivním uhlím, na kterém se pervaporát sorbuje.

Před vlastním měřením pervaporačního toku se aparatura evakuuje asi 1 hodinu při otevřeném ventilu 24. Ventil 23 je uzavřen. Spustí se vodní chlazení 6, zapne míchadlo 9 a elektrické topení 5 nařízené na příslušnou teplotu. Pervaporát kondenzuje ve vymrazovači 11 do doby než se ustaví ustálený stav. O tom se přesvědčíme při vlastním měření pervaporačního toku tak, že se první hodnota pervaporačního toku  $J_1$ zásadně neliší od hodnot  $J_2$  a  $J_3$ . Každé měření pervaporačního toku se provádí několikrát za sebou. Když je ukončena regenerace aktivního uhlí, o čemž se přesvědčíme tím, že protažení křemenných vážek se nemění, sejme se rourová pec a katetometrem se odečte nulová poloha vážek, která odpovídá regenerovanému absorbentu. Kondenzace pervaporátu ve vymrazovači 13 se zahájí uzavřením ventilu 24 a otevřením ventilů 21, 23 a 22. Doba kondenzace se volí v závislosti na složení vstupní kapaliny. Po uplynutí doby kondenzace se měření pervaporačního toku ukončí uzavřením ventilů 23, 22, 21 a okamžitým otevřením ventilu 24, aby byl zachován ustálený stav. Z vymrazovače 13 se sejme nádoba s kapalným dusíkem a zkondenzovaný pervaporát se nechá roztát. Po-



Obr. 1. Schéma pervaporační aparatury; 1 - membrána, 2 - příruba, 3 - cela, 4 - příruba nádoby, 5 - elektrické topení, 6 - vodní chlazení termostatu, 7 - spínací teploměr, 8 a 10 - kónické hrdlo cely, 11, 13 a 18 - vymrazovače, 12 - dilatační spoj, 14 - křemenné spirální váhy, 15 - adsorbent, 16 - zábrus pláště vah, 17 - olejová rotační vývěva, 19 - vakuometr, 20 - zavzdušňovací ventil, 21 až 24 - uzavírací ventily s teflonovými jádry

malým otevřením ventilu 22 se vypaří pervaporát do pláště s aktivním uhlím zavěšeným na křemenných vážkách. Po naabsorbování pervaporátu na absorbent se odečte katetometrem protažení křemenných vážek.

Pervaporační tok vypočteme ze vztahu:

$$J = m / (t.A) \tag{3}$$

kde

$$m = c.h \tag{4}$$

m - hmotnost pervaporátu prošlého plochou membrány A za čas t, c - citlivost křemenných vážek, h - protažení křemenných vážek.

Parciální pervaporační tok je dán relacemi:

$$7(A) = J.w''(A)$$
 (5)

$$7(B) = 7 - 7(A)$$
 (6)

7(A) - parciální pervaporační tok složky A, 7(B) - parciální pervaporační tok složky B, 7 - celkový pervaporační tok, w''(A) - hmotnostní zlomek složky A v pervaporátu.

# 3.4. Měření pervaporačního toku gravimetrickou metodou

Celá aparatura se začne evakuovat otevřením ventilů 18, 16, 15 a uzavřením ventilů 17, 14. Dosažený tlak v aparatuře se indikuje pomocí rtuťového vakuometru 13, přičemž by tlak v aparatuře neměl překročit 2 torr. Ustálení stacionárního stavu se dosáhne otevřením ventilu 17 při otevřených ventilech 18, 16 a nasazením termosky s kapalným dusíkem na vymrazovač 3. Stacionární stav je dosažen do jedné hodiny.

Vlastní měření pervaporačního toku se zahájí ponořením vymrazovače 6 do termosky s kapalným dusíkem, což je zároveň začátek doby kondenzace pervaporátu. Doba kondenzace se volí v závislosti na složení vstupní směsi. Čím více se pervaporátu nakondenzuje ve vymrazovači, tím přesnější je pak gravimetrické stanovení pervaporačního toku. Po uplynutí doby kondenzace se uzavřou ventily 17 a 16, čímž se oddělí vymrazovač 3 a okamžitě se otevřou ventily 15 a 14 u vymrazovače 6, aby zůstal zachován stacionární stav. Na vymraLaboratorní přístroje a postupy

zovač 6 se nasadí termoska s kapalným dusíkem a začne se opět kondenzovat pervaporát. Vymrazovač 3 se sejme z aparatury a diferenčním vážením se stanoví množství nakondenzovaného peraporátu.

Hmotnost nakondenzovaného pervaporátu *m* dosadíme do vztahu *(3)* a tím stanovíme celkový pervaporační tok.

#### 3.5. Analýza

Analýza pervaporátu i retentátu se provádí diferenciálním refraktometrem.

3.6. Dělení směsi 1-butanol ~ toluen skrze polyethylenovou membránu při 25 °C

### 3.6.1. Použité látky

Kapalné složky, určené k přípravě vstupní kapaliny, byly analyticky čisté. K vysoušení organických látek se osvědčily syntetické zeolity typu A4. Použitými látkami jsou:

- toluen (Lachema, Neratovice), 99,9 %,  $\rho_{25} = (861 \pm 2)$ kg.m<sup>-3</sup>,  $n_{25} = 1,495 \pm 0,001$ ,
- 1-butanol (Lachema, Neratovice), 99,9 %,  $\rho_{25} = (807 \pm 2)$ kg.m<sup>-3</sup>,  $n_{25} = 1,397 \pm 0,001$

polyethylen - Bralen FB2-30 (Slovnaft, Bratislava), tloušťka membrány / = 48,2  $\mu$ m, index tekutosti taveniny ITT = 1,7-2,3/10 min, je antistatický,  $\rho_{25}$  = (919 ± 2) kg.m<sup>3</sup>, teplota skelného přechodu  $t_g$  =

10



**Obr. 2. Schéma pervaporační stanice; 1** - rotační olejová vývěva, 2, 4, 5 - termosky s kapalným dusíkem, 3, 6, 12 – vymrazovače, 7 - termostatický plášť, 8 - plochá membrána, 9 - cela na vstupní kapalinu, 10 - míchadlo, 11 - teploměr, 13 - vakuometr, 14 až 18 - uzavírací ventily

-120 °C, nízkohustotní polyethylen s podílem krystalické fáze 45,5 %.

#### 3.6.2. Výsledky měření

Naměřený celkový pervaporační tok *J*, parciální toky složek /(A), *J*(B), složení pervaporátu w''(A)v závislosti na složení retentátu w'(A), vypočtený stupeň obohacení p(A) a separační faktor  $\alpha(AB)$  jsou uvedeny pro sorpční metodu v tabulce I a pro gravimetrickou metodu v tabulce II. Porovnání obou metod je graficky znázorněno na obr. 3, 4, 5, 6. Chyby stanovení pervaporačních toků jsou vypočteny ze vztahu:



Obr. 3. Závislost složeni pervaporátu na složeni retentátu u systému 1-butanol ~ toluen při 25 °C; w''(A) - hmotnostní zlomek toluenu v pervaporátu, w'(A) - hmotnostní zlomek toluenu v retentátu, A gravimetrická metoda, Osorpční metoda, x rovnováha kapalina-pára



Obr. 5. Závislost stupně obohacení na složení retentátu u systému 1-butanol ~ toluen při 25 °C; P(A) - stupeň obohacení o toluen, w'(A) - hmotnostní zlomek toluenu v retentátu, A gravimetrická metoda,  $\bigcirc$  sorpční metoda

 $8 = \pm [ZA^2 / (n - 1)]^{0,5}$ , A - je rozdíl od aritmetického průměru, *n* - počet měření.

#### 3.6.3. Diskuse výsledků

Hodnoty získané sestrojenou laboratorní aparaturou (obr. 1), která stanovuje pervaporační toky sorpční metodou, jsou srovnatelné s hodnotami naměřenými na laboratorní zkušební stanici z Mikropuru s.r.o., u které se pervaporační toky stanovují přímým vážením zkondenzovaného pervaporátu na analytických vahách (viz tabulky výsledků a obr. 2).



**Obr. 4. Závislost celkového pervaporačního toku na složení reten**tátu u systému 1-butanol - toluen při 25 °C; J - celkový pervaporační tok  $[g.m^2.h^{-1}]$ , w'(A) - hmotnostní zlomek toluenu v retentátu,  $\bigcirc$  sorpční metoda, A gravimetrická metoda



Obr. 6. Závislost separačního faktoru na složení retentátu u systému 1-butanol ~toluen při 25 °C;  $\alpha$ (AB) - separační faktor, w'(A) - hmotnostní zlomek toluenu v retentátu, A gravimetrická metoda, O sorpční metoda

Chem. Listy 93, 254 - 258 (1999)

Tabulka I Dělení směsi 1-butanol (B) - toluen (A) - PE membrána – sorpční metoda

w''(A)	$J [g.m^{-2}h^{-1}]$	/(A)	$J(\mathbf{B})$	α(AB)	β(A)
0.000	1.98±0.06	0.00	1.98	900 - 100	
0,778	$5,13\pm0,09$	4,00	1,13	35	8,7
0,925	$15,9\pm0,28$	14,7	1,20	45	4,3
0,930	$25,0\pm0,64$	23,3	1,70	39	3,6
0,940	$46,3\pm0,74$	43,5	2,80	34	3,0
0,950	$66,0\pm0,76$	62,7	3,30	27	2,3
0,960	99,6±1,7	95,6	4,00	22	1,8
0 975	$183 \pm 2.4$	178	5,00	18	1.4
0.990	$259 \pm 4,9$	256	3,00	9,2	1.1
1,000	296±4,9	296	0,00	_	1,0
	w''(A) 0,000 0,778 0,925 0,930 0,940 0,950 0,960 0,975 0,990 1,000	$w''(A) J [g.m^{-2}h^{-1}]$ 0,000 1,98±0,06 0,778 5,13±0,09 0,925 15,9±0,28 0,930 25,0±0,64 0,940 46,3±0,74 0,950 66,0±0,76 0,960 99,6±1,7 0,975 183±2,4 0,990 259±4,9 1,000 296±4,9	w''(A) $J$ [g.m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]/(A)0,0001,98±0,060,000,7785,13±0,094,000,92515,9±0,2814,70,93025,0±0,6423,30,94046,3±0,7443,50,95066,0±0,7662,70,96099,6±1,795,60,975183±2,41780,990259±4,92561,000296±4,9296	w''(A) $J$ [g.m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]/(A) $J$ (B)0,0001,98±0,060,001,980,7785,13±0,094,001,130,92515,9±0,2814,71,200,93025,0±0,6423,31,700,94046,3±0,7443,52,800,95066,0±0,7662,73,300,96099,6±1,795,64,000,975183±2,41785,900,990259±4,92563,001,000296±4,92960,00	w''(A) $J$ [g.m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]/(A) $J$ (B)α(AB)0,0001,98±0,060,001,98-0,7785,13±0,094,001,13350,92515,9±0,2814,71,20450,93025,0±0,6423,31,70390,94046,3±0,7443,52,80340,95066,0±0,7662,73,30270,96099,6±1,795,64,00220,975183±2,41785,00180,990259±4,92563,009,21,000296±4,92960,00-

Pervaporace systému 1 -butanol ~ toluen skrze nízkohustotní polyethylenovou membránu do vakua je popsána experimentálně zjištěnou závislostí hmotnostních zlomků toluenu v pervaporátu (obr. 3), celkovým pervaporačním tokem (obr. 4), stupněm obohacení (obr. 5) a separačním faktorem (obr. 6) na hmotnostním zlomku toluenu v retentátu. Na rozdíl od rovnováhy kapalina-pára nemá pervaporační děj pro danou směs permazeotrop a složky směsi lze v celém koncentračním rozsahu dělit. Selektivita pervaporace (obr. 3, 5, 6) se vzrůstajícím hmotnostním zlomkem toluenu v retentátu exponenciálně klesá. Naopak z obr. 4 je patrné, že celkový pervaporační tok roste se vzrůstajícím hmotnostním zlomkem toluenu v retentátu. Separace měřeného systému pervaporací skrze nízkohustotní polyethylenovou membránu je nejúčinnější v případě malého množství toluenu ve vstupní směsi.

#### 4. Závěr

Byla sestrojena aparatura pro pervaporační dělení kapalných směsí plochými polymerními membránami. Hlavní výhodou sestrojené aparatury je to, že veškerá měření probíhají *in situ.* Stanovení pervaporačních toků nasorbováním pervaporátu na aktivní uhlí, které je zavěšeno na křemenných vážkách, umožňuje mnohem rychlejší a přesnější měření. U klasické metody stanovení pervaporačního toku pomocí analytických vah je přesnost zásadním způsobem ovlivněna manipulací s kondenzátem a především u malých pervaporačních toků se musí dlouho čekat na dostatečné množství kondenzátu.

Chyba měření u sorpční metody nepřesahuje  $\pm 3 \%$  a u přímé gravimetrické metody chyba nepřesahuje  $\pm 5 \%$ . Na této chybě se u sorpční metody nejvíce podílí přesnost odečtu protažení křemenných vážek katetometrem a u přímé gravimetrické metody naproti tomu přesnost vážení na analytických vahách a manipulace s kondenzátem. Tato aparatura byla rovněž vyLaboratorní přístroje a postupy

Tabulka II Dělení směsi 1-butanol (B) - toluen (A) - PE membrána – gravimetrická metoda

w'(A)	w''(A)	$J[g.m^{-2}h^{-1}]$	7(A)	$J(\mathbf{B})$	α(AB)	P(A)
0,135	0,850	10,4±0,49	8,84	1,56	36	6,3
0,355	0,935	59,7±2,9	55,8	3,90	26	2,6
0,480	0,955	92,0±4,0	87,9	4,10	23	2,0
0,670	0,975	$162 \pm 7,0$	158	4,00	19	1,5
0,765	0,980	212±8,5	208	4,00	15	1,3
0,930	0,990	255±7,7	252	3,00	7,5	1.1
1,000	1,000	283±9,5	283	0,00	-	1,0

užita ke stanovení závislosti pervaporačního toku na tloušťce porycurylenové memorány a ke zjistění pervaporačních charakteristik pro binární směsi alifatických alkoholů s toluenem při 25 °C (cit.<sup>6</sup>).

#### LITERATURA

- Kratochvíl D.: Diplomová práce. VŠCHT, FCHI, Praha 1992.
- 2. Sunková P.: *Písemná práce k aspiranskému minimu*. VŠCHT, Praha 1991.
- Huang R. Y. M.: Pervaporation Membrane Separation Processes. Elsevier, Amsterdam, Oxford, N.Y., Tokio 1992.
- 4. CusslerE. L.: Diffusion-MassTransfer in Fluid Systems. Cambridge University Press, 1984.
- 5. Izák P.: Diplomová práce. VŠCHT, FCHI, Praha 1996.
- Izák P.: Pervaporation of Binary Mixtures of Aliphatic Alcohols with Toluene through Polyethylene Membrane. Int. Conf. Exp. Thermodynamics, Poland 1997.

## P. Izák, M. Šípek, and J. Hodek (Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague): Apparatus for Pervaporation Separation of Liquid Mixtures by Flat Polymer Membranes

An apparatus for pervaporation of liquid mixtures by flat polymer membranes is described. Two different methods for determination of pervaporation fluxes - the classic direct gravimetric method (whereby the pervaporate is condensed and then weighed) and the sorption method (where the pervaporate is adsorbed into the active carbon and the mass is determined from the change in length of the quartz spring balance on which the active carbon is suspended) are described and the results are compared with the system 1-butanol-toluene-1ow density polyethylene membrane at 25 °C. It was found that over shorter periods of time the sorption method gave more accurate results even for very small fluxes than with the direct method.

Clor S. Witching straight obcharged on children presentation are unless 1-functions – talketin prif. 23 °C, (0A) – straight childrens in solven to VA) – humanowark chimade talketin w recentative A growtpermulmentics. Or surgical transfer.