

УДК 532.7; 541.6; 541.12.012.5

## РАЗДЕЛЕНИЕ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ ДИФфуЗИОННЫМ ПРОНИКНОВЕНИЕМ ЧЕРЕЗ НЕПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ

*А. А. Эльберт*

Рассмотрены физико-химические аспекты нового метода разделения жидких органических веществ диффузионным проникновением через непористые полимерные мембраны. Процесс считается состоящим из 5 последовательных стадий: перенос вещества из жидкости к поверхности мембраны, сорбция вещества поверхностным слоем мембраны, диффузия вещества через мембрану, десорбция вещества с противоположной стороны мембраны и испарение десорбированных молекул в газовую (паровую) фазу. Рассмотрено влияние структуры полимера (полиэтилен, полипропилен) на процесс разделения и оценена возможность модификации мембран путем обработки в растворителях, механической одноосной вытяжки, сшивания радиационно-химическим и фотохимическим способами, прививки других полимеров. Рассмотрено также влияние состава исходной смеси, природы разделяемых веществ и температуры жидкости.

Библиография — 85 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2130
II. Рассмотрение пятистадийного механизма проникновения вещества через мембрану	2131
III. Влияние структуры полимера и возможности модификации мембран	2139
IV. Зависимость скорости и селективности разделения от состава исходной смеси	2143
V. Влияние природы разделяемых веществ	2146
VI. Влияние температуры жидкости	2147

### I. ВВЕДЕНИЕ

Процессы разделения имеют большой удельный вес в любом химическом производстве. Постоянно возникают новые все более сложные задачи, касающиеся разделения смесей, которые традиционными методами (ректификация, абсорбция, вымораживание, экстракция) разделяются неэффективно либо совсем не делятся. Это привело к возникновению и развитию таких новых методов разделения, как: противоточная кристаллизация, препаративная хроматография, разделение с помощью ионно-обменных смол, молекулярных сит, гель-хроматография.

В числе этих новых методов — разделение проникновением через мембраны; общим для этой группы методов является то, что они основаны на селективном переносе веществ через полупроницаемые перегородки. Движущей силой процесса может служить градиент температуры, концентрации, давления. Известны процессы с применением полимерных мембран (обратный осмос, ультрафильтрация, диффузионное проникновение), мембран из пористых стекол и металлов, металлической фольги. Природа мембранных процессов весьма различна. Например, выделение водорода с помощью мембран из палладиевых сплавов основано на уникальных свойствах кристаллической решетки палладия; процессы ультрафильтрации — на свойствах и размерах молекул растворенных в

воде веществ; разделение с помощью пористых стекол — практически только на размерах молекул растворенных веществ.

Из опубликованных в последние годы обзоров, посвященных одному или нескольким мембранным методам разделения<sup>1-11</sup>, следует, что для разделения смесей жидких органических соединений наибольшее распространение получил метод диффузионного проникновения через непористые полимерные мембраны. Разделение органических жидкостей ультрафильтрацией под высоким давлением (до  $100 \text{ кг/см}^2$ ) через пористые полимерные мембраны является пока недостаточно эффективным главным образом из-за низкой производительности и необратимых изменений мембраны в процессе работы<sup>12, 13</sup>.

Поэтому в настоящем обзоре рассматривается только разделение смесей органических веществ диффузионным проникновением через непористые полимерные мембраны. В английской литературе этот метод разделения обычно называется «permeation», либо реже — «pervarogation». Сущность метода, его отличие от других методов разделения и возможности промышленного применения были впервые описаны в конце 50 — начале 60 г.<sup>14-18</sup>.

Основная цель настоящего обзора состоит в том, чтобы на основании имеющихся литературных данных выяснить основные закономерности этого метода разделения, оценить влияние различных факторов на скорость проникновения веществ через мембрану и селективность разделения.

## II. РАССМОТРЕНИЕ ПЯТИСТАДИЙНОГО МЕХАНИЗМА ПРОНИКНОВЕНИЯ ВЕЩЕСТВА ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ

Разделение жидкостей проникновением через полимерные мембраны производится следующим образом: исходная жидкая смесь, нагретая до необходимой температуры, приводится в контакт с тонкой полимерной мембраной (толщина мембраны обычно 50—100 мк). Проникшие через мембрану вещества отводятся, например, вакуумированием или потоком инертного газа. Процесс проникновения жидкости через мембрану состоит из следующих 5 стадий: 1) перенос вещества из центра жидкостного потока к поверхности мембраны; 2) сорбция вещества поверхностным слоем мембраны; 3) диффузия вещества через мембрану; 4) десорбция вещества с противоположной стороны мембраны; 5) перенос вещества от слоя десорбированной на поверхности мембраны жидкости в газовую (паровую) фазу.

Следует отметить, что четкое разделение всех 5 стадий не всегда возможно. Отмечается, например,<sup>19, 20</sup> возможность суммирования сопротивлений и совместного рассмотрения 1, 2 и 4 и 5 стадий.

Условимся для облегчения терминологии, что мембрана расположена горизонтально и ее верхняя поверхность контактирует с жидкостью, а нижняя — с паром. Постараемся вначале по возможности подробно рассмотреть влияние на процесс 5 вышеуказанных стадий.

### 1. Перенос вещества из центра жидкостного потока к поверхности мембраны

Основное значение этой стадии состоит в подводе массы и тепла к поверхности мембраны, что имеет решающее значение как при проникновении через мембрану индивидуального вещества, когда не может быть явления концентрационной поляризации\*, так и при разделении

\* Под концентрационной поляризацией понимается увеличение концентрации менее проникающего вещества в пограничном слое жидкости на поверхности мембраны при отсутствии или недостаточно эффективном перемешивании.

многокомпонентных смесей. Поэтому необходимо достаточно интенсивное перемешивание жидкости, что и было ранее показано в работах <sup>21-23</sup>. В более поздней работе <sup>24</sup> установлена возможность значительного повышения скорости проникновения вещества путем увеличения числа оборотов мешалки.

В работах <sup>21-23</sup> установлено, что для сведения к минимуму сопротивления стадии 1 достаточно обеспечить значение числа Рейнольдса жидкости 2300. Возможно, однако, что этот вывод, справедливый при скоростях проникновения менее  $10 \text{ кг/м}^2 \text{ час}$ , потребует экспериментальной проверки при значительном (до  $50-60 \text{ кг/м}^2 \text{ час}$ ) увеличении массового потока через мембрану.

## 2. Сорбция вещества поверхностным слоем мембраны

Сорбция жидкости полимерной мембраной является обязательной стадией процесса, так как вещества, которые в мембране не сорбируются (не растворяются), практически через мембрану не проникают. Растворение

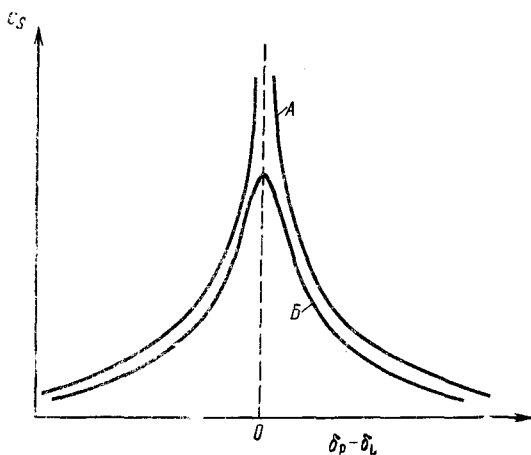


Рис. 1. Влияние параметра растворимости Гильдебранта на растворимость жидкостей в полимере.  $\delta_p$  — параметр растворимости полимера,  $\delta_L$  — параметр растворимости жидкости. А — кривая для линейного аморфного полимера, В — кривая для сшитого или кристаллического полимера

жидкости в полимере в значительной степени определяется параметром растворимости Гильдебранта. Чем меньше разница в параметрах растворимости жидкости и полимера, тем больше растворимость (рис. 1) <sup>10, 23-28</sup>. Например, для полиэтилена параметр растворимости  $\delta$  равен  $7,7-8,4 (\text{кал/см}^3)^{1/2}$ , а для хорошо растворимых в полиэтилене бензола и *n*-гексана — 9,2 и 7,3, соответственно при  $25^\circ$  <sup>27</sup>.

Лонг <sup>29</sup> предположил, что в исследованном им случае проникновения через полипропиленовые мембраны толуола, метилциклогексана и *n*-гептана на границе раздела фаз жидкость — полимер быстро устанавливается равновесие, когда  $c_1 = c_s$ . Здесь  $c_1$  — концентрация проникающего вещества в верхнем слое мембраны, а  $c_s$  — растворимость проникающего вещества в полимере. По данным Лонга, растворимость углеводородов возрастает с температурой и при  $60^\circ$  составляет для *n*-гептана, толуола и метилциклогексана соответственно 0,17, 0,23 и 0,34 г на 1 г сухого полимера. В работе <sup>30</sup>, посвященной определению действительного концентрационного профиля при проникновении через мембраны органических жидкостей, экспериментально найдены равновесные концентрации: диоксана в нитролоне; диоксана, *n*-гексана, бензола в полиэтилене. Установлено, что реальная концентрация проникающего вещества в верхнем слое мембраны действительно приближается к равновесной, но несколько меньше ее.

В работе Микаэlsa и др. <sup>31</sup> определялась растворимость изомеров ксилола в мембранах из полиэтилена высокого и низкого давления: при

25° растворимость в полиэтилене высокого давления *о*-, *т*- и *р*-ксилолов составляет 0,169, 0,136 и 0,118 г/г сухого полимера.

Описана безуспешная попытка прямого экспериментального определения сорбции жидкого бензола полиэтиленовыми мембранами<sup>32</sup>: были получены невоспроизводимые результаты, а в ряде случаев мембрана теряла в весе за счет экстрагирования бензолом материала мембраны.

На трудности прямого экспериментального определения равновесной сорбции обратил внимание Пауль<sup>33</sup>, который предложил косвенный метод определения  $c_s$ , основанный на методике «лаг-периода»<sup>34</sup>. Согласно этому способу, проводятся два эксперимента по проникновению одного и того же вещества через мембрану: один, начиная с момента контакта сухой мембраны с жидкостью и до момента установления равновесия, и другой — в стационарных условиях. Уравнение второго закона Фика было предварительно решено для частного случая, когда коэффициент диффузии не зависит от концентрации проникающего вещества в мембране<sup>35</sup>, и в общем случае, когда коэффициент диффузии является функцией концентрации<sup>33</sup>. На основании математического анализа экспериментальных данных с помощью выведенных уравнений возможно определение  $c_s$  расчетным путем.

Интересный способ определения равновесной сорбции описал Фелс<sup>36</sup>:  $c_s$  паров *n*-гептана и циклогексана при различной активности определялась с достаточно высокой точностью при помощи электробалансных весов. Затем  $c_s$  жидких веществ определяли экстраполяцией. Недостаток этого метода в большом объеме экспериментальной работы.

Как уже отмечалось, вещества, которые в мембране не сорбируются, практически через мембрану не проникают. Принципиально возможно, однако, такое явление: вещества, индивидуально через данную мембрану не проникающие или проникающие с очень маленькой скоростью, приобретают значительно более высокую способность сорбироваться в мембране и проникать через мембрану в составе смеси с другими веществами, которые хорошо сорбируются в мембране и быстро диффундируют через нее<sup>37</sup>. Вероятно, хорошо растворимое в полимере вещество сохраняет способность растворять в себе вещества, индивидуально в полимере не растворимые, и «тянуть» их за собой. Кроме того, легко проникающее и хорошо растворимое вещество расшатывает структуру полимера, пластифицирует ее<sup>3, 10, 25, 26, 37-41</sup>, облегчая таким образом возможность миграции через мембрану другим компонентам смеси. Пластифицирующий эффект сказывается также на проникновении через мембрану смесей, все компоненты которых легко сорбируются в полимере, приводя к увеличению скорости проникновения смеси по сравнению с аддитивной, т. е. такой, которая может быть рассчитана, исходя из состава смеси и скоростей проникновения индивидуальных веществ<sup>36, 41-43</sup>. В работе<sup>42</sup> увеличение скорости проникновения смесей: бензол — *n*-гексан, бензол — циклогексан и *n*-гексан — циклогексан через полиэтиленовую мембрану по сравнению с аддитивной объясняется также и тем, что в результате межмолекулярного взаимодействия компоненты исходного раствора в составе смеси становятся активнее, чем индивидуальные вещества, легче внедряются в структуру полимера и их концентрация в верхнем слое мембраны, соответствующая концентрации жидкости, выше, чем в случае проникновения идеальной смеси. Отмечается также принципиальная возможность уменьшения активности компонентов смеси и уменьшения скорости проникновения по сравнению с аддитивной (идеальной).

В настоящее время изотермы сорбции не поддаются термодинамическому расчету и могут определяться только экспериментально.

Сорбция одного жидкого компонента настолько осложняется присутствием другого компонента, что предсказать сорбцию смеси по данным сорбции индивидуальных веществ, как правило, не представляется возможным. В литературе отсутствуют данные о значениях  $c_1$  при разделении проникновением через мембрану двух- и более компонентных смесей.

### 3. Диффузия вещества через мембрану

Третья стадия проникновения через мембрану представляет собой диффузию под действием разности концентраций в верхнем и нижнем слоях мембраны, или точнее — под действием разности активностей. Активность в полимере может быть определена по уравнению Флори — Хаггинса:

$$\ln a_p = \ln V_p + (1 - V_p) + \chi(1 - V_p)^2 \quad (1)$$

Здесь  $a_p$  — активность растворенного в полимере вещества,  $V_p$  — его объемная доля в полимере,  $\chi$  — параметр взаимодействия. По имеющимся данным  $\chi$  зависит от температуры и концентрации, но для большинства систем изменяется незначительно: в пределах 0,3—0,8. Например, для бензола и сополимера этилена и пропилена  $\chi=0,65$ , а для *n*-гексана и того же полимера — 0,3<sup>44</sup>; для системы бензол — полиэтилен  $\chi=0,68 \div 0,90$ <sup>45</sup>; для системы ксилола и полиэтилена  $\chi = (-0,48 + 318/T) \pm 0,2$ <sup>46</sup>.  $T$  — температура в °K.

При значительном (более 1%) набухании мембраны в проникающих веществах коэффициент диффузии  $D_c$  экспоненциально возрастает с повышением концентрации жидкости в полимере, а энергия активации диффузии  $E_{D_c}$  линейно уменьшается<sup>10, 25, 26, 28–30, 36, 47</sup>:

$$D_c = D_0 \exp(\gamma c) \quad (2)$$

$$E_{D_c} = E_{D_0} - \gamma' c \quad (3)$$

В этих уравнениях  $c$  — концентрация проникающего вещества в мембране,  $\gamma$  и  $\gamma'$  — постоянные. С увеличением концентрации  $E_{D_c}$  может уменьшаться на 10 ккал/моль<sup>10</sup>, а  $D_c$  — в случае диффузии углеводов через полиэтиленовые мембраны — увеличиваться с  $10^{-11}$  до  $10^{-7}$  см<sup>2</sup>/сек<sup>25</sup>.<sup>26, 41</sup>

Лонг<sup>29</sup> экспериментально определил в случае проникновения через мембраны из полипропилена толуола, метилциклогексана и *n*-гептана значения  $D_0$  и  $\gamma$  в уравнении:

$$G = \frac{D_0}{\alpha l} (\theta^{\gamma c_s} - 1) \quad (4)$$

Здесь  $\alpha$  — постоянная,  $l$  — толщина мембраны. Уравнение (4) выведено в предположении, что соблюдается уравнение (2),  $c_1 = c_s$ , а концентрация в нижнем слое мембраны  $c_2 = 0$ . Затем Лонг рассчитал на основании полученных им экспериментальных данных концентрационный профиль в мембране.

Ким и Каммермейер<sup>30</sup>, исходя из уравнения второго закона Фика и экспоненциальной зависимости коэффициента диффузии от концентрации (ур. 2), получили следующие уравнения для расчета концентрационного профиля в мембране и коэффициента диффузии при проникновении через мембрану жидкости и принимая  $c_2 = 0$ :

$$\frac{dc}{dl} = \left( \frac{1}{l} \right)^2 \frac{1 - e^{\gamma c_1}}{(1 - e^{\gamma c_1}) l + e^{\gamma c_1}} \quad (5)$$

$$\frac{dD}{dl} = D_0 (1 - e^{vc_1}) \quad (6)$$

Здесь  $0 \leq l \leq 1$ . Авторы этой работы пришли к выводу, что коэффициент диффузии линейно уменьшается по толщине мембраны, как это следует из уравнения (6). В той же работе средний эффективный коэффициент  $\bar{D}$  представляется как

$$\bar{D} = \frac{D_0}{c_1} \int_0^{c_1} e^{vc} dc \quad (7)$$

Принятое авторами предположение о том, что  $c_2 = 0$ , как правило, справедливо при вакуумировании пространства под мембраной.

Ким и Каммермейер<sup>30</sup> экспериментально определили концентрационный профиль в мембране при проникновении воды и диоксана через мембраны из нейлона и *n*-гексана, бензола и диоксана через полиэтиленовые мембраны (см. рис. 2). Методика проведения эксперимента была основана на применении мембран в виде пакета из 15—25 плотно сжатых тонких слоев; после проведения опыта пакет разбирали и определяли концентрацию проникающего вещества в каждом слое.

Описано экспериментальное определение коэффициента диффузии с последующим граф-аналитическим расчетом по методике «лаг-периода». Эта методика основана на проведении опытов по проникновению жидкости через мембрану, начиная с момента контакта с сухой мембраной<sup>48, 49</sup>. Недостаток этого метода, по утверждению авторов указанных работ, состоит в том, что ошибка в расчете коэффициента диффузии всегда будет в несколько раз больше, чем ошибка в экспериментальном определении скорости проникновения.

Фелс и Хуанг определяли коэффициент диффузии на основании опытов по десорбции предварительно набухших мембран<sup>50</sup>. Преобразуя уравнение второго закона Фика в предположении, что набухание полимера происходит на «аддитивно-объемной» основе, т. е. растворение жидкости в полимере однозначно определяет увеличение объема полимера (что было ранее экспериментально подтверждено для случая растворения в полиэтилене бензола и *n*-гексана<sup>51</sup>), авторы вывели следующее уравнение:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\partial}{\partial l} \left[ \frac{D_c}{(1 - V_p)} \frac{\partial c}{\partial l} \right] \quad (8)$$

Это уравнение было использовано теми же авторами в последующей работе, посвященной теоретической интерпретации влияния исходного состава на разделение смеси бензол — *n*-гексан проникновением через полиэтиленовую мембрану<sup>26</sup> (работа будет рассмотрена ниже).

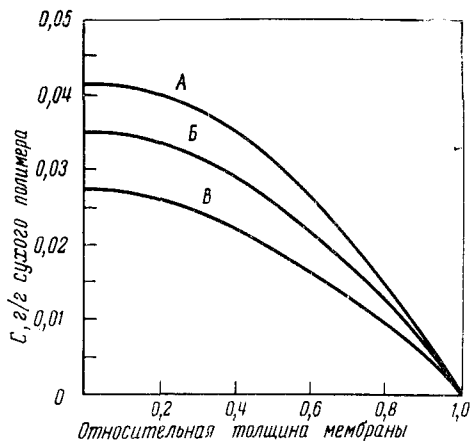


Рис. 2. Действительный концентрационный профиль при проникновении жидкости через мембрану<sup>30</sup>. Мембрана из полиэтилена высокого давления толщиной 0,0432 см. Т. разд. 35°. A — *n*-гексан, B — бензол, B — диоксан.  $c_s$  *n*-гексана 0,043, бензола 0,044, диоксана 0,039 г/г сухого полимера

В основе теоретического подхода Фелса и Хуанга<sup>25, 26, 50</sup> лежит предположение Фуджиты<sup>52</sup> о том, что в полимере имеется свободный объем. Этот термин аналогичен понятию «дырка» при тепловых флуктуациях и означает общую долю свободного объема в полимере. Свободный объем зависит от температуры и концентрации растворенного в полимере вещества и может быть представлен в следующем виде:

$$f(V_p, T) = f(0, T) + \beta(T) V_p \quad (9)$$

Здесь  $f(V_p, T)$  — свободный объем при данных  $T$  и  $V_p$ ,  $f(0, T)$  — свободный объем сухого полимера;  $\beta(T)$  — коэффициент пропорциональности. При  $V_p=0$  получим собственный свободный объем полимера, а при  $V_p=1$  — свободный объем диффундирующего вещества. Согласно Фуджиты:

$$\ln \frac{D_T}{D_c} = \frac{V_p}{[f(0, T)]^2 / [B_d \cdot \beta(T)] + [f(0, T) / B_d] \cdot V_p} \quad (10)$$

Здесь:  $B_d$  — условный параметр, соответствующий минимальной «дырке», требуемой для диффузионного смещения;  $D_T$  — термодинамический коэффициент диффузии:

$$D_T = \frac{D_c}{(1 - V_p)} \frac{\partial \ln V_p}{\partial \ln a_p} \quad (11)$$

В работе Микаэlsa и др.<sup>28</sup> двумя методами определялся коэффициент диффузии в необработанном и обработанном в растворителе при повышенной температуре полипропилене (эффект обработки растворителями будет рассмотрен ниже). Первый метод основан на расчете по уравнению второго закона Фика скорости проникновения через мембрану  $G$ :

$$Q = \bar{D}_{Qc_1} \quad (12)$$

Здесь  $Q = Gl$ . Так как толщина мембраны постоянна, зная экспериментально определенные величины  $G$  и  $c_1$  (в предположении, что  $c_2=0$ ) можно рассчитать значения  $\bar{D}_Q$ . Второй метод — расчет на основании опытов по сорбции и десорбции тех же веществ мембраной:

$$\bar{D}_a = \frac{\bar{D}_{абс.} + \bar{D}_{дес.}}{2} \quad (13)$$

Здесь  $\bar{D}_{абс.}$  — средний коэффициент диффузии, определенный на основании опытов по абсорбции,  $\bar{D}_{дес.}$  — средний коэффициент диффузии, определенный на основании опытов по десорбции.

В табл. 1 приведены значения коэффициентов диффузии. Авторы<sup>28</sup> объясняют значительное расхождение между коэффициентами диффузии при их определении различными методами, тем, что в случае абсорбции и десорбции коэффициент диффузии зависит не только от концентрации, но и от времени.

Фелс<sup>36</sup> описал определение коэффициента диффузии углеводородов в полиэтилене на основании опытов по абсорбции паров с различной активностью.

При диффузионном проникновении через мембрану многокомпонентной смеси, т. е. при ее разделении, нельзя считать, что компоненты смеси

ТАБЛИЦА 1

Сравнение коэффициентов диффузии, полученных на основании опытов по проникновению через мембрану (см. ур. 12) и опытов по сорбции — десорбции (см. ур. 13)<sup>28</sup>.  
Температура 40°

Проникающее вещество	$\bar{D}_Q \cdot 10^7, \text{см}^2/\text{сек}$			$\bar{D}_a \cdot 10^7, \text{см}^2/\text{сек}$		
	полипропиленовая мембрана, необработанная	та же мембрана, обработанная в течение 24 часов в <i>p</i> -ксилоле при температуре		полипропиленовая мембрана необработанная	та же мембрана, обработанная в течение 24 часов в <i>p</i> -ксилоле при температуре	
		80°	100°		80°	100°
Толуол	3,7	9,1	12,6	1,4	3,0	3,3
Метилцикло-гексан	3,1	5,5	8,2	1,1	1,6	2,4
Изооктан	0,5	2,7	5,9	0,6	1,0	1,6

диффундируют через мембрану независимо друг от друга, как бы параллельными потоками. Межмолекулярное взаимодействие, существующее в исходном растворе, несомненно, осложняется взаимодействием компонентов смеси с материалом мембраны, т. е. с полимером<sup>25, 26, 42, 43, 36, 53, 54</sup>. Коэффициенты диффузии будут зависеть не только от концентрации каждого из проникающих через мембрану веществ, но и от физико-химического взаимодействия их между собой и с полимером. Такое взаимодействие несомненно влияет также и на концентрационный профиль проникающих через мембрану веществ<sup>37</sup>.

Фелс и Хуанг<sup>25, 26</sup> считают, что две основные причины приводят к отклонению скорости проникновения смеси бензол — *n*-гексан от аддитивной (идеальной): взаимодействие жидкость — жидкость и пластифицирующее влияние на полимер проникающих веществ (присутствие второго жидкого компонента в полимере изменяет активность первого и его пластифицирующую способность). Аналогичного мнения придерживается Крюингхаус<sup>41</sup>, исследовавший разделение смеси бензол — циклогексан проникновением через модифицированные полиэтиленовые мембраны; автор этой работы считает, что бензол является «более сильным пластификатором», чем циклогексан.

В литературе отсутствуют сведения о значениях коэффициентов диффузии при проникновении через мембрану смесей, состоящих из двух и более компонентов.

#### 4. Десорбция вещества с нижней поверхности мембраны и перенос вещества от слоя десорбированной на поверхности мембраны жидкости в газовую (паровую) фазу

На основании имеющихся в настоящее время опубликованных данных эти две стадии процесса проникновения через мембрану трудно отделить друг от друга, поэтому они рассматриваются совместно.

Проникшие через мембрану вещества десорбируются с нижней поверхности мембраны, образуя слой жидкости. Принципиально возможны, однако, и такие условия проведения процесса разделения, когда на нижней поверхности мембраны не образуется пленка жидкости, а проникшие через мембрану вещества сразу удаляются в виде паров с поверхности мембраны, как например, при достаточно высоком вакууме и нагревании пространства под мембраной. Именно такие условия и были ре-



ализованы в подавляющем большинстве опубликованных работ. Процесс проникновения через мембрану может протекать с достаточно высокой скоростью и в таких условиях, когда испарение с поверхности мембраны затруднено, например, при атмосферном давлении и охлаждении пространства под мембраной, когда десорбированная жидкость просто скапывает с нижней поверхности мембраны<sup>53, 27, 55, 56</sup>.

Для того, чтобы выявить роль 4 и 5 стадий в процессе разделения, рассмотрим уравнение второго закона Фика в следующем виде:

$$G = -D_c \frac{c_2 - c_1}{l} \quad (14)$$

Будем считать, что процессы абсорбции и десорбции протекают с высокой скоростью и  $c_1 = c_s$ , а  $c_2 = c_g$ . Здесь  $c_g$  — равновесная концентрация проникающего вещества в нижнем слое мембраны, соответствующая концентрации этого вещества в паре. Преобразуем теперь уравнение (14):

$$G = D_c \frac{c_s - c_g}{l} \quad (15)$$

В уравнении (15)  $c_s$  и  $c_g$  зависят прежде всего от температуры, состава смеси и физико-химической природы проникающих веществ. Кроме того,  $c_s = f(p)$ , а  $p = f(P, t_n)$ . Здесь  $P$  — общее давление под мембраной,  $t_n$  — температура пара,  $p$  — парциальное давление проникающего вещества под мембраной. Следовательно,  $c_g = f(P, t_n)$ , изменение  $P$  и  $t_n$  приводит к изменению  $p$ , а значит и к изменению  $c_g$ . Увеличение  $p$  приводит к увеличению  $c_g$ , снижению градиента концентраций по толщине мембраны, а,

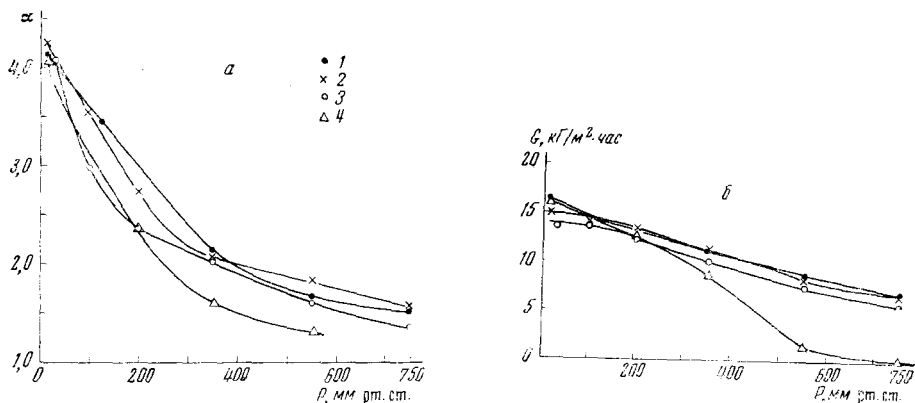


Рис. 3. а — Зависимость скорости проникновения смеси толуол — изобутанол 50 : 50 вес. % от давления пара<sup>37</sup>. Температура теплоносителя в «рубашке» паровой зоны под мембраной  $t_n$ : 1 — 15°, 2 — 30°, 3 — 50°, 4 — 80°. Температура жидкости 79°. б — Зависимость коэффициента разделения смеси толуол — изобутанол 50 : 50 вес. % от давления пара<sup>37</sup>; условия и обозначения те же, что и на рис. 2, а

следовательно, и к уменьшению скорости проникновения через мембрану, что и наблюдалось экспериментально<sup>37, 53, 55, 56</sup>. Изменение  $P$  и  $t_n$  оказывает влияние не только на скорость, но и на селективность разделения. Например, коэффициент разделения смеси

$$\alpha = \frac{Y_A}{Y_B} \bigg/ \frac{X_A}{X_B} \quad (16)$$

[здесь  $Y_A(Y_B)$  — содержание компонента А(Б) в смеси, проникшей через мембрану, а  $X_A(X_B)$  — то же для исходной смеси] в случае двух близко-

кипящих углеводородов *n*-гептана и изооктана (50:50%) изменяется только при изменении *P* и *t<sub>н</sub>* (при постоянной температуре жидкости) от 1,68 до 1,17<sup>53, 56</sup>. Аналогичные данные можно найти в работе<sup>57</sup>.

Рис. 3 иллюстрирует влияние давления пара на скорость проникновения и селективность разделения смеси толуол — изобутанол<sup>37</sup> (особенности разделения смесей углеводородов со спиртами будут рассмотрены ниже).

При *P* = 760 мм рт. ст. путем нагревания пространства под мембраной можно настолько повысить *p*, что скорость проникновения практически будет равна нулю. И наоборот: охлаждая пространство под мембраной также при *P* = 760 мм рт. ст., можно значительно уменьшить величину *p*, а следовательно и *c<sub>г</sub>*; скорость проникновения при этом будет незначительно отличаться от скорости проникновения при достаточно глубоком вакууме (порядка 10 мм рт. ст.)<sup>37, 53, 55</sup>. Экспериментальные исследования подтверждают ярко выраженную зависимость скорости проникновения от давления пара<sup>57</sup>, давления и температуры пара<sup>55, 56, 58</sup>.

В работе<sup>57</sup> показано, что увеличение давления пара от 20 до 160 мм рт. ст. приводит к резкому снижению селективности разделения смесей *n*-гептан — изооктан, бензол — циклогексан, толуол — изооктан, толуол — метилциклогексан, толуол — *n*-гептан, а для последних трех смесей обнаружена инверсия разделения: в разных условиях смесь, проникающая через мембрану, может обогащаться либо одним, либо другим компонентом. Описана также инверсия разделения смеси бензол — *n*-гексан<sup>55, 58</sup>.

Обобщая рассмотрение пятистадийного механизма проникновения жидкости через полимерную мембрану, необходимо особо подчеркнуть обязательность тщательного учета воздействия на разделение всех 5 стадий процесса. Невнимательное отношение к любой из стадий процесса может привести к серьезным ошибкам, получению невоспроизводимых результатов, а также к неправильному проектированию крупномасштабной аппаратуры.

### III. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРА И ВОЗМОЖНОСТИ МОДИФИКАЦИИ МЕМБРАН

Так как для разделения органических жидкостей диффузионным проникновением в настоящее время используются преимущественно полиэтиленовые и полипропиленовые мембраны, другие типы мембран в обзоре не рассматриваются.

В работах ряда авторов<sup>59–63</sup> показано, что в кристаллических полимерах, какими являются полиэтилен и полипропилен, диффузия протекает практически только по аморфным областям. Проницаемость кристаллических участков по отношению к газам (например,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) на 2—3 порядка ниже, чем проницаемость аморфных.

Повышение степени кристалличности ведет к резкому снижению скорости проникновения жидкости через мембрану<sup>37, 53, 64, 65</sup>, поскольку проникновение жидкости происходит только по аморфным участкам. Так как растворение происходит тоже преимущественно в аморфных частях, а коэффициент диффузии экспоненциально зависит от концентрации жидкости в полимере, то снижение аморфной доли полимера приводит к резкому понижению коэффициента диффузии.

В кристаллическом полимере аморфные участки распределены между кристаллическими, что приводит в той или иной степени к снижению доли аморфного полимера, доступного для диффузии проникающего вещества. Диффузия протекает по нерегулярным извилистым каналам.

Возможно наличие закрытых, недоступных для сквозного проникновения участков полимера. В мембране могут быть очень узкие каналы, запирающиеся самим диффундирующим веществом.

Наличие кристаллических участков приводит не только к созданию пространственных затруднений и снижению скорости проникновения, но, что самое главное, эти затруднения неодинаковы для различных веществ, чем и объясняется в значительной степени различие в скоростях проникновения веществ с близкой природой, но различным строением. Например, скорость проникновения нормальных парафинов уменьшается с увеличением длины цепи<sup>1, 43, 53, 55</sup>; изопарафины проникают медленнее, чем нормальные парафины<sup>1, 43, 53</sup>; с различной скоростью проникают изомеры ксилола<sup>28, 31</sup>, бензол и циклогексан<sup>41, 53, 54, 56</sup>.

В работе по разделению изомеров ксилола Микаэлс с сотр.<sup>31</sup> предложили рассматривать полиэтилен как своего рода молекулярное сито, где поры между кристаллами заполнены аморфным полимером. Такой подход позволил им объяснить воздействие на полимер «кондиционирования» — длительной выдержки мембраны в одном из изомеров ксилола при повышенной температуре: 50—60° для полиэтилена высокого давления и 90—100° для полиэтилена высокого давления. Авторы этой работы предположили, что во время термообработки мембраны происходит перегруппировка кристаллов без заметного изменения степени кристалличности (при температуре до 100°). Образуется более упорядоченная структура с большим размером кристаллов, причем в такой перегруппировке молекулы изомера ксилола, используемого в процессе кондиционирования, играют роль «лекал», вокруг которых и происходит перегруппировка кристаллических участков. В результате кондиционирования заметно повышалась скорость проникновения и селективность разделения по отношению к тому изомеру ксилола, в котором производилась термообработка.

Микаэлс и Хаусслейн<sup>46</sup> для объяснения различия в сорбционной способности полиэтиленовых мембран, полученных разными способами, по отношению к *p*-ксилолу, рассматривают аморфную часть полимера, состоящей из эластически эффективных и эластически неэффективных участков. При таком подходе коэффициент активности растворенного в полимере вещества будет определяться не по уравнению Флори — Хаггинса 1, а по уравнению Флори — Реннера:

$$\ln a_p = \ln V_p + (1 - V_p) + \chi(1 - V_p)^2 + \frac{\langle \alpha \rangle_0^2 f \rho V_p (1 - V_p)^{1/3}}{M_c} \quad (17)$$

В этом уравнении:  $\langle \alpha \rangle_0$  — геометрический фактор, принятый в работе<sup>46</sup> равным единице,  $f$  — массовая доля эластически эффективного полимера,  $\rho$  — плотность ненабухшего полимера,  $M_c$  — средний молекулярный вес эластически эффективных участков.

Под эластически эффективными понимают полимерные цепи, оба конца которых жестко закреплены в сшитом полимере или кристаллической части. Неэластическими являются полимерные цепи с одним закрепленным концом, короткие незакрепленные молекулы, клубки и складки из незакрепленных полимерных цепей. Авторы получали полиэтиленовые мембраны с различной степенью кристалличности и различным содержанием эластически эффективного полимера. С этой целью мембраны охлаждались с температуры 160° с различной скоростью: в смеси сухого льда с ацетоном; в течение нескольких минут; в течение 4 часов — до 50°. Некоторые мембраны подвергались механической вытяжке при 40°. Повышение скорости охлаждения приводило к повышению доли эластически

эффективного полимера. При отжиге ранее охлажденных в смеси сухого льда с ацетоном образцов, проводимом при  $130^{\circ}$ , доля эластически эффективного полимера снижалась. Вытяжка при  $40^{\circ}$  приводила к образованию мембран с максимальным значением  $f=0,88$  г/г аморфного полимера.

В процессе растворения и диффузии эластически эффективные и эластически неэффективные участки ведут себя по-разному. Диффундирующая молекула сравнительно легко раздвигает неэффективные, незакрепленные участки полимера и испытывает значительные пространственные затруднения при миграции по закрепленным эластически эффективным участкам. Эти затруднения приводят к уменьшению растворимости проникающего вещества в мембране и снижению коэффициента диффузии. Причем эластически эффективные участки оказывают значительно большее влияние на коэффициент диффузии, чем на растворимость. Это объясняется тем, что коэффициент диффузии экспоненциально зависит от концентрации в полимере проникающего вещества. Например, растворимость паров углеводородов в мембранах, подвергшихся холодной вытяжке, уменьшается в 2—3 раза, в то время как коэффициент диффузии снижается в 10—1000 раз.

В более поздней работе Микаэлс и др.<sup>28</sup> использовали конценцию эластически эффективного полимера для объяснения влияния кондиционирования полипропиленовых мембран в различных растворителях (метилциклогексан, *p*-ксилол, *o*-оксилол, изооктан, толуол) при температуре от  $60$  до  $100^{\circ}$ . В этой работе была пересмотрена предложенная ранее теория, согласно которой в процессе кондиционирования молекулы растворителя играют роль «лекал», вокруг которых происходит перегруппировка кристаллических участков<sup>31, 66</sup>. Экспериментально установлено, например, что резко (в 4 раза) увеличивается скорость проникновения изооктана после обработки мембраны веществом со значительно меньшим размером молекулы — толуолом. Установлено также, что чем меньше разница в параметрах растворимости Гильденбранта для полимера (в данной работе полипропилена) и растворенного вещества, тем при более низкой температуре возможно растворение полимера. Считается, что при обработке растворителями протекают 2 процесса: 1) частичное выплавление кристаллических участков полипропилена и 2) перекристаллизация с образованием более грубых, более крупных кристаллов. В образовавшейся после перекристаллизации структуре аморфные области менее стеснены, менее сжаты кристаллическими участками, меньше доля эластически эффективного полимера и поэтому значительно повышается коэффициент диффузии и скорость проникновения. Однако с увеличением скорости проникновения снижается селективность разделения\*, что противоречит результатам, полученным ранее<sup>31, 66</sup>.

Предварительное сравнение полиэтиленовых и полипропиленовых мембран<sup>28, 67</sup> показывает, что коэффициент диффузии и скорость проникновения через полипропиленовые мембраны несколько выше. Так как растворимость в обоих полимерах практически одинаковая, такое явление объясняется тем, что в полипропилене имеются более «прямые» пути миграции молекул. Более высокая селективность разделения изомеров ксилола с помощью полипропиленовых мембран объясняется большей жесткостью цепей, меньшей мобильностью полимерных сегментов и более высокой чувствительностью к размерам и форме молекул.

\* В работе<sup>28</sup> селективность разделения *p*- и *o*-оксилов характеризовалась отношением скоростей проникновения индивидуальных изомеров.

Следует подчеркнуть, что сравнение полиэтиленовых и полипропиленовых мембран является весьма условным, так как скорость проникновения и селективность разделения резко изменяются при изменении степени кристалличности и других характеристик полимера.

Возможности тепловой модификации мембран описаны также в работе<sup>68</sup>. Кроме того, исследовалась возможность модификации мембран путем их механической обработки (в том числе одноосной холодной вытяжки)<sup>41, 69–71</sup> и обработки растворителями<sup>72, 73</sup>.

Установлено, что одноосное холодное растяжение (при температуре значительно ниже, чем температура плавления) приводит к резкому изменению свойств мембраны<sup>41, 70, 71</sup>. При этом очень мало (практически в пределах точности измерения) меняется степень кристалличности, значительно уменьшается растворимость в полимере проникающих через него веществ, резко уменьшается коэффициент диффузии, резко снижается скорость проникновения через мембрану и повышается селективность разделения. Проведенный после холодного одноосного растяжения отжиг приводит к повышению скорости проникновения практически до скорости проникновения через неориентированную мембрану при некотором снижении селективности разделения (селективность остается, однако, на более высоком уровне, чем у неориентированных мембран).

Этому явлению дается следующее объяснение: при холодном одноосном растяжении полимерные цепи вытягиваются, образуя аморфные сжатые узкие каналы. Снижается «мобильность» полимера. В итоге создаются дополнительные затруднения миграции молекул разделяемых веществ через структуру полимера, что и приводит к резкому снижению скорости проникновения. Одновременно возрастает значение размера и формы молекулы, что приводит к повышению селективности разделения. Например, холодное одноосное растяжение полиэтиленовых мембран при 35° приводит к увеличению коэффициента разделения (см. ур. 16) смеси бензол — циклогексан (50 : 50%) с  $\sim 2$  до 4. При этом скорость проникновения снижается в 30 раз<sup>41</sup>.

В работе Крюингхауса<sup>41</sup> подтверждается экспериментально выдвинутое ранее<sup>46</sup> предположение о том, что одноосное холодное растяжение приводит к резкому увеличению доли эластически эффективного полимера и многократному уменьшению коэффициента диффузии.

Один из путей повышения производительности описываемого способа разделения состоит в повышении температуры разделения, для чего необходимо применение термостойких мембран. Термостойкость мембран может быть повышена, например, сшиванием полиэтилена различными видами ионизирующего облучения<sup>74</sup>. Исследована возможность применения для разделения органических веществ мембран из полиэтилена высокого давления, модифицированного путем УФ-облучения в присутствии  $\text{PCl}_3$ ; применение сшитых таким образом мембран позволило повысить, например, скорость проникновения толуола до 40–60  $\text{кг/м}^2 \text{ час}$ , а скорость проникновения смеси толуола со спиртами (при содержании спирта  $\sim 50\%$ ) до 20–30  $\text{кг/м}^2 \text{ час}$  при сохранении достаточно высокой селективности разделения<sup>81</sup>. Сшитые полиэтиленовые мембраны стабильно работают при температуре до 80–100°, а в некоторых случаях — до 120°, в то время как исходные несшитые мембраны быстро выходят из строя уже при 60–65°.

Сигель и Каулин<sup>75, 76</sup> облучали  $\gamma$ -лучами мембраны из полиэтилена высокого давления, предварительно выдержанные в течение 48 час в растворителе (бензол, толуол, циклогексан). Скорость проникновения через модифицированные таким образом мембраны примерно в 2 раза выше,

чем через исходные. Авторы работы считают, что воздействие растворителя приводит к росту крупных кристаллов за счет мелких, образованию более «открытой» структуры и увеличению числа «аморфных дырок». При последующем облучении в результате взаимодействия образовавшихся свободных радикалов в аморфной части полиэтилена и на границах кристаллов происходит цементирование (фиксация) видоизмененной структуры. Высказано предположение, что такой способ модификации мембран должен обеспечить повышение селективности разделения по отношению к тому растворителю, в котором предварительно набухал полимер. Экспериментально это предположение, однако, пока не проверено.

Роджерс<sup>77</sup> одним из первых исследовал влияние на проникновение паров и газов ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_3Br$ ,  $n$ -гексан, бензол, метанол) модифицирования мембран путем радиационной прививки на полиэтилен предварительно сорбированного из раствора акрилонитрила, стирола, винил-ацетата.

Нуанг и Фелс<sup>78, 79</sup> с помощью  $\gamma$ -облучения прививали стирол из раствора в метаноле на полиэтиленовые мембраны при  $35^\circ$ . Степень прививки составляла 5,16 и 26%. Установлено, что с увеличением степени прививки от 0 до 26%  $D_0$  (см. ур. 2) при  $45^\circ$  уменьшается с 4,49 до  $0,90 \cdot 10^{-8}$   $cm^2/сек$  при проникновении через мембрану  $n$ -гексана и с 6,90 до  $1,00 \cdot 10^{-8}$  при проникновении через мембрану бензола. Растворимость  $n$ -гексана при этом мало изменяется: с 0,228 до 0,245  $cm^3/cm^3$ , а растворимость бензола заметно возрастает: с 0,234 до 0,340  $cm^3/cm^3$  сухого полимера. Одновременно исследовалось изменение свободного объема  $f(V_p, T)$  (см. ур. 9), и было установлено, что для системы полимер —  $n$ -гексан увеличение степени прививки приводит к резкому снижению величины этого параметра: с 55 до 8% при  $45^\circ$  при увеличении степени прививки от 0 до 26%. В аналогичных условиях  $f(V_p, T)$  для системы бензол — полимер уменьшается с 36 до 21%. Были рассчитаны, исходя из зависимостей  $G-T$  энергии активации проникновения через привитые мембраны смесей бензол —  $n$ -гексан и толуол —  $n$ -гептан. Увеличение степени прививки приводит к уменьшению энергии активации и, следовательно, к увеличению скорости проникновения (в 2—3 раза). Отмеченное авторами повышение коэффициента разделения  $\alpha$  смесей бензол —  $n$ -гексан и толуол —  $n$ -гептан объясняется главным образом снижением подвижности цепей полимера в результате прививки и возрастанием роли геометрических размеров молекулы проникающих веществ. Коэффициент разделения увеличивался в зависимости от степени прививки на 10—25%.

#### IV. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ ОТ СОСТАВА ИСХОДНОЙ СМЕСИ

Скорость проникновения через мембрану однозначно определяется расчетом на основании известных скоростей проникновения и состава разделяемой смеси только в исключительных, «идеальных» случаях, например при разделении смесей парафиновых углеводородов<sup>42, 53</sup>. Скорость проникновения смесей углеводородов различных классов выше, чем можно было бы ожидать, исходя из скоростей проникновения индивидуальных углеводородов и состава исходной смеси, и описывается следующим уравнением:

$$G_{AB} = G_A X_A \gamma_A + G_B X_B \gamma_B \quad (18)$$

Здесь  $G_{AB}$  — скорость проникновения смеси;  $\gamma_A$  и  $\gamma_B$  — коэффициенты отклонения от аддитивности (идеальности) для компонентов смеси А и Б.

$$\gamma_A = G_A^n / G_A X_A; \quad \gamma_B = G_B^n / G_B X_B$$

$G_A^n$  — парциальная скорость проникновения компонента А в составе смеси,  $G_B^n$  — то же для вещества Б.

Для «идеальных» смесей парафиновых углеводородов  $\gamma = 1$ . Для смеси бензол — *n*-гексан  $\gamma$  бензола достигает значений 2,3<sup>48</sup> и 1,8<sup>42, 53</sup>.

Как уже отмечалось, нельзя считать, что компоненты смеси проникают через мембрану как бы параллельными потоками. На растворимость разделяемых веществ в мембране оказывает влияние межмолекулярное взаимодействие жидкостей между собой и с материалом мембраны. Коэффициенты диффузии зависят не только от концентрации каждого из проникающих через мембрану веществ, но и от их физико-химического взаимодействия между собой в структуре полимера. Процесс десорбции также будет осложнен межмолекулярным взаимодействием. Поэтому математическое описание процесса проникновения через мембрану смеси из нескольких веществ представляется весьма трудно разрешимой задачей. Такая задача в настоящее время может ставиться только для нескольких наиболее простых и изученных систем.

Фелс и Хуанг<sup>25, 26</sup> предприняли попытку теоретической интерпретации влияния состава смеси на скорость проникновения с учетом взаимодействия жидкость — жидкость и пластифицирующего воздействия проникающих веществ на структуру полимера. Исходя из экспоненциальной зависимости коэффициента диффузии от концентрации и теории свободных объемов Фуджиты<sup>52</sup>, были выведены уравнения, позволяющие рассчитывать скорость проникновения смесей различного состава. Необходимые для расчета значения  $D_c = 0$ ,  $f(0, T)$ ,  $\beta(T)$ ,  $Bd$  (см. ур. 10) были получены экспериментально для системы бензол — *n*-гексан — полиэтилен в опытах по десорбции, которые описаны в другой работе тех же авторов<sup>50</sup>. Отношение экспериментальных значений скоростей проникновения к расчетным составляет при температуре 25° 0,68 ÷ 2,69, а при 45° — 0,93 ÷ 1,35 (в зависимости от исходного состава). Фелс и Хуанг объясняют заметное расхождение расчетных и экспериментальных значений следующими причинами: 1) неточностью понятия «свободный объем», 2) принятием равновесной концентрации в верхнем слое мембраны, т. е.  $c_1 = c_s$ , 3) допущением постоянства отношения концентрации бензола к концентрации *n*-гексана в любой точке мембраны (ввиду отсутствия экспериментальных данных), 4) взаимодействием жидкость — жидкость и тем, что это взаимодействие отличается от взаимодействия жидкость — полимер.

Фелс<sup>36</sup> считает недостатком работ<sup>25, 26</sup> необходимость применения сравнительно громоздкого математического аппарата и длительное время машинного счета на ЭЦВМ. Фелс разработал другой, более простой способ расчета скорости проникновения смеси на основании ее состава, скоростей проникновения индивидуальных веществ, коэффициента диффузии и расчетных значений свободного объема. Коэффициент диффузии определяется на основании опытов по абсорбции паров при различной активности по уравнению, предложенному ранее Кранком<sup>35</sup>:

$$1 - \frac{Q_t}{Q_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \exp \frac{D\pi^2 t}{l^2} \quad (19)$$

ТАБЛИЦА 2

Сравнение расчетных и экспериментальных значений скоростей проникновения циклогексана и *n*-гептана при разделении проникновением через полиэтиленовую мембрану<sup>38</sup>

Температура, °С	Отношение экспериментальной парциальной скорости проникновения к расчетной при содержании циклогексана в исходной смеси, вес. %							
	80		60		40		25	
	циклогексан	<i>n</i> -гептан	циклогексан	<i>n</i> -гептан	циклогексан	<i>n</i> -гептан	циклогексан	<i>n</i> -гептан
25	1,27	1,62	1,15	1,36	0,88	1,32	0,86	0,85
30	1,07	1,65	0,99	1,33	0,80	1,27	0,75	0,80

Здесь  $Q_t$  — количество паров, абсорбированных за время  $t$ ;  $Q_\infty$  — общее количество абсорбированных паров по достижении равновесия.

В табл. 2 приведены отношения экспериментальных и расчетных парциальных скоростей проникновения для смесей циклогексана и *n*-гептана различного состава. На рис. 4 приведена экспериментальная зависимость скорости проникновения смеси циклогексан — *n*-гептан от состава. Поведение этой смеси незначительно отличается от «идеального». («Идеальному» поведению будет соответствовать прямая, соединяющая скорости проникновения индивидуальных веществ). Следовательно, результаты, приведенные в табл. 2, нельзя считать достаточно точными. Тем не менее, экспериментальная и расчетная методика Фелса<sup>36</sup> представляется интересной и весьма перспективной, так как в этой работе развивается предложенный ранее<sup>25, 26</sup> строго научный и аргументированный подход к описанию процесса разделения жидкостей диффузионным проникновением через мембраны.

Попытку оценить совместное пластифицирующее воздействие на полиэтиленовые мембраны бензола и циклогексана предпринял Крюингхаус<sup>41</sup>, который пришел к выводу, что бензол является более «сильным» пластификатором, и вывел эмпирическое уравнение, в котором учитывается влияние на скорость проникновения смеси ее состава и пластифицирующего действия бензола и циклогексана.

В ряде работ приводятся (без обсуждения) данные о зависимости скорости проникновения и селективности разделения от состава для смесей толуол — *n*-бутанол (полипропиленовая мембрана)<sup>21, 23</sup>, бензол — изопропанол и бензол — метанол (полиэтиленовая мембрана)<sup>32</sup>. Следует отметить, что если для смесей углеводородов (например, бензол — *n*-гексан, *n*-гептан — изооктан, бензол — циклогексан, смеси изомерных ксиололов и т. п.) коэффициент разделения  $\alpha$  как правило меньше 2, то для смесей углеводородов с полярными соединениями (спирты, уксусная кислота<sup>23</sup>) коэффициент разделения значительно выше и может достигать значений 10—25 и более.

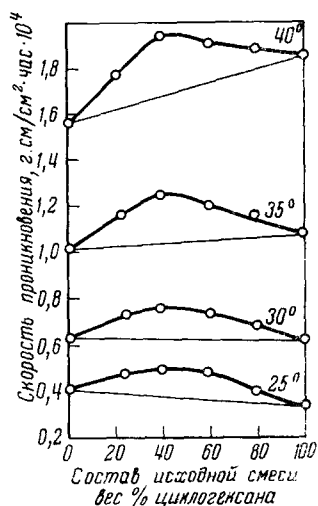


Рис. 4. Зависимость скорости проникновения смеси циклогексан — *n*-гептан от состава исходной смеси<sup>38</sup>



## В. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАЗДЕЛЯЕМЫХ ВЕЩЕСТВ

Несмотря на то, что вопрос о влиянии природы разделяемых веществ постоянно поднимался в предыдущих главах обзора, представляется целесообразным сконцентрированное рассмотрение этого вопроса ввиду его важности. Вероятно, это самый сложный и наименее освещенный в литературе вопрос. Трудность состоит в том, что процесс диффузионного проникновения через мембрану является многостадийным и поэтому необходимо учитывать целый комплекс свойств разделяемых веществ и полимера: температура кипения, растворимость в других компонентах жидкой смеси и полимере, полярность, строение и размер молекулы, теплота парообразования и другие.

Анализ литературных данных, полученных в условиях, когда  $c_2=0$  и сопротивлением 4 и 5 стадий процесса проникновения через мембрану можно пренебречь, позволяет сделать некоторые выводы о направлении разделения: 1) низшие члены гомологического ряда проникают быстрее, чем высшие; 2) при одинаковом молекулярном весе и близкой химической природе молекулы с меньшим поперечным сечением проникают быстрее; 3) в том случае, если компоненты смеси отличаются только степенью ненасыщенности, более ненасыщенные проникают быстрее; 4) быстрее проникают те молекулы, которые имеют меньше возможностей для образования водородных связей с материалом мембраны.

4-й вывод иллюстрируется следующим примером: разделение смеси хлороформ — ацетон с помощью тефлоновых мембран объясняется тем<sup>80</sup>, что хлороформ имеет активный атом водорода, а атомы фтора в тефлоне являются донорными; это приводит к образованию водородной связи и прочному удерживанию хлороформа тефлоном. В результате через мембрану проникает только ацетон, а хлороформ полностью задерживается.

Исследование процесса разделения органических жидкостей диффузионным проникновением через мембраны проводилось, как правило, на примере различных углеводов, скорости проникновения которых через одну и ту же мембрану являются величинами одного порядка. Значительный практический интерес представляет также разделение смесей углеводов с полярными соединениями, в частности спиртами. Основная особенность разделения таких смесей с помощью получивших наибольшее распространение полиэтиленовых и полипропиленовых мембран состоит в том, что скорость проникновения через мембрану углевода обычно на 2 порядка больше, чем скорость проникновения спирта. Исходя из этого можно было ожидать очень высокой эффективности разделения таких смесей. Практически это, однако, не всегда подтверждается экспериментальными данными.

В работе<sup>37</sup> предполагается, что свойства медленно проникающего вещества являются не единственным и, возможно, не основным фактором, определяющим парциальную скорость проникновения медленно проникающего вещества (спирта) в составе смеси с быстро проникающим веществом (углеводородом), а, следовательно, не единственным фактором, определяющим селективность разделения. Растворимость и коэффициент диффузии медленно проникающего через мембрану вещества будут определяться не его свойствами и свойствами полимера, но прежде всего концентрацией в каждой точке мембраны быстро проникающего вещества и его пластифицирующим воздействием на мембрану. Быстро проникающее вещество, будучи растворенным в мембране, вероятно, сохраняет способность растворять в себе медленно проникающее вещество и «тянуть» его за собой.

В работе<sup>37</sup> экспериментально исследовалось разделение смеси толуол — изобутанол проникновением через полиэтиленовые мембраны, мо-

дифицированные путем фотохимического сшивания. Установлено, что при охлаждении пространства под мембраной и увеличении давления от 20 до 760 мм рт. ст. селективность разделения смеси толуол — изобутанол резко снижается. Этому факту дается следующее объяснение: толуол хорошо растворяется в полимере (по данным Лонга, растворимость толуола в полипропилене составляет при 60° 0,23 г/г сухого полимера<sup>29</sup>). Следовательно, верхний слой мембраны, концентрация в котором близка к равновесной, представляет собой, по сути дела, гель с высоким содержанием толуола, и спирт растворяется не в сухой мембране, а в геле. При вакуумировании пространства под мембраной (т. е. при давлении пара 10—20 мм рт. ст.) концентрация толуола резко уменьшается по толщине мембраны и в нижнем слое мембраны практически равна нулю<sup>38</sup>. При диффузии через такую мембрану с «мокрым» верхом и «сухим» низом медленно проникающее вещество должно мигрировать из зоны сильно пластифицированного полимера с высокой концентрацией быстро проникающего вещества в зону, практически не пластифицированную. Пространственные затруднения миграции спирта возрастают по толщине мембраны. Это и приводит к тому, что парциальная скорость проникновения спирта невелика, а коэффициент разделения достаточно велик.

Считается<sup>37</sup>, что, при повышении давления под мембраной до 760 мм рт. ст. и охлаждении пространства под мембраной, концентрационный профиль в мембране резко изменяется и концентрация быстро проникающего вещества (толуола) становится по всей толщине мембраны настолько велика, что медленно проникающее вещество (изобутанол) мигрирует через мембрану, которая по всей своей толщине представляет собой гель с высокой концентрацией пластификатора — толуола. В такой «мокрой» мембране пространственные затруднения для миграции спирта значительно меньше, чем в «сухой» мембране. В результате коэффициент разделения смеси толуол — изобутанол (50:50 вес. %) уменьшается с 4,5 при давлении 15 мм рт. ст. до 1,6 при давлении 760 мм рт. ст.

Пластифицирующее воздействие углеводорода может оказаться настолько сильным, что в определенных условиях смесь углеводорода со спиртом при проникновении через мембрану будет обогащаться спиртом, индивидуальная скорость проникновения которого через мембрану на 2 порядка меньше<sup>32</sup>.

Таким образом, для определения направленности разделения смеси совершенно недостаточно знать физико-химические свойства разделяемых веществ. Необходимо принимать во внимание также изменение взаимодействий жидкость — жидкость и жидкость — полимер при изменении параметров проведения процесса, в первую очередь — температуры жидкости, температуры и давления пара.

## VI. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЖИДКОСТИ

Как правило, с увеличением температуры жидкости скорость проникновения через мембрану возрастает по экспоненциальной зависимости<sup>17, 21, 23, 28, 53, 56</sup>. В работе<sup>28</sup> отмечаются 3 основные причины, приводящие к резкому возрастанию скорости проникновения: 1) активация молекул с ростом температуры; 2) повышение активности в полимере проникающего вещества за счет снижения сжатия, натяжения и т. п. цепей полимера в аморфной фазе. Возможно также и некоторое уменьшение содержания эластически эффективного полимера (такого же мнения придерживается Хаусслейн<sup>83</sup>); 3) с повышением температуры возрастает растворимость в полимере проникающего вещества, а коэффициент диффузии экспоненциально зависит от концентрации.

Энергия активации процесса проникновения через мембрану, как правило, имеет величину порядка 7—10 ккал/моль.

С увеличением температуры жидкости, наряду с резким повышением скорости проникновения, наблюдается значительное снижение селективности разделения<sup>17, 21, 31, 28, 42, 53, 56, 37, 69</sup>. Микаэлс и другие<sup>28</sup> объясняют это тем, что при повышении температуры за счет совместного воздействия на полимер растворителя и температуры уменьшается напряженность аморфной фазы, полимер пластифицируется и фактор пространственных затруднений для миграции молекул через мембрану становится менее действенным.

Дытнерский и Головин<sup>21</sup> показали на примере разделения смеси толуол — *n*-бутанол (azeотропная смесь, содержащая 72 об.% толуола), что обратимая зависимость скорости проникновения от температуры наблюдается только в том случае, когда полипропиленовая мембрана предварительно обработана при максимальной температуре в интересующем исследователя интервале.

Аналогичные результаты получены позднее в работе<sup>28</sup>. Авторы считают, что опыты при повышенной температуре необратимо изменяют структуру полимера, снижают долю эластически эффективного полимера и уменьшают внутренние напряженности в аморфной фазе. Подчеркивается, что повышение скорости проникновения данного вещества через мембрану достигается путем предварительной высокотемпературной обработки не обязательно именно в этом веществе, но также и во многих других растворителях. Например, обработка полипропиленовой мембраны при температуре 60° в изооктане, толуоле, *n*-гексане, *p*-ксилоле и метилциклогексане приводит к повышению скорости проникновения изооктана при температуре 40° соответственно в 2,07; 4,1; 3,58; 2,28 и 5,78 раз. Селективность разделения при такой обработке несколько понижается, в то время, как в работе<sup>21</sup> селективность разделения оставалась неизменной.

Ли и Лонг<sup>84</sup> определили зависимость от температуры жидкости скорости проникновения целого ряда ароматических и неароматических углеводов, уксусной кислоты, метанола, воды, метилэтилкетона,  $\text{CCl}_4$ , пиридина, этанола через полипропиленовые мембраны. Кроме того, определялись такие зависимости в случае проникновения через мембраны из тефлона *n*-гептана, толуола, этанола, воды и в случае проникновения через мембраны из сарана толуола, *n*-гептана и этанола. Экспериментально показано, что в случае проникновения через полипропиленовые мембраны неароматических углеводов, при изменении температуры жидкости от 10 до 70° в координатах  $1/T - \ln G$  имеет место перелом в интервале температур от 20 до 45°, когда резко меняется угол наклона прямой и, следовательно, энергия активации процесса проникновения через мембрану. Такого перелома не обнаружено в случае проникновения через полипропиленовые мембраны ароматических углеводов.

В работе<sup>81</sup> установлено, что увеличение скорости проникновения *o*-ксилола и смеси толуол — изобутанол (50 : 50%) через модифицированные путем фотохимического облучения полиэтиленовые мембраны происходит не по экспоненциальной зависимости. В этой работе зависимость скорости проникновения от температуры определялась в интервале от 60 до 100° (для смеси толуол — изобутанол) и от 60 до 120° (для *o*-ксилола). Отклонение от экспоненциальной зависимости объясняется следующим образом: при фотохимическом сшивании поперечные связи образуются преимущественно в аморфных областях<sup>85</sup>. Однако под воздействием растворителя и высокой температуры возможно частичное растворение кристаллических областей с образованием несшитых аморфных обла-

стей. Так как молекулы диффундируют по аморфным областям полиэтилена, такой процесс аморфизации расширяет фронт проникновения, причем скорость диффузии по сшитым и несшитым областям неодинакова.

Как уже отмечалось, увеличение температуры приводит к повышению скорости проникновения веществ через мембрану и одновременному снижению селективности разделения. Следовательно, оптимальный выбор температуры разделения является чрезвычайно важным с точки зрения уменьшения общей поверхности мембран в промышленном аппарате. Указано<sup>28</sup>, что для достижения необходимой степени обогащения одним из компонентов смеси количество ступеней разделения приблизительно обратно пропорционально логарифму коэффициента разделения (т. е.  $\lg \alpha$ ), а поверхность разделения на каждой ступени обратно пропорциональна скорости проникновения. Поэтому при  $\alpha \gg 1$  увеличение скорости проникновения (при увеличении температуры) и одновременное некоторое снижение селективности разделения может привести к снижению общей рабочей поверхности мембран в промышленном аппарате. Однако, если  $\alpha \cong 1$ , незначительное снижение селективности, даже при большом увеличении скорости проникновения, может привести к резкому увеличению числа ступеней разделения и увеличению общей поверхности мембран.

\* \* \*

Селективность разделения при диффузионном проникновении через полимерные мембраны определяется совершенно другими свойствами веществ, чем в методах ректификации, абсорбции, адсорбции, кристаллизации, которые в настоящее время широко применяются в промышленности. Поэтому этот метод разделения может быть в ближайшее время с успехом внедрен в промышленность для разделения: 1) смесей веществ с близкой природой и близкими температурами кипения (например, бензол — циклогексан); 2) для разделения смесей изомеров (например, изомеры ксилолов, нормальные и изопарафины); 3) для разделения многочисленных азеотропных смесей (например, для разделения смеси толуол — изобутанол, которые образуют азеотроп и кипят при атмосферном давлении очень близко: 110,6 и 108° соответственно).

Предложены многочисленные конструктивные решения и технологические варианты процесса. Например, описаны процессы «испарение через мембрану» и «экстракция через мембрану»<sup>10</sup>, когда проникшие через мембрану вещества отводятся с потоком воздуха (или водяного пара) или с потоком инертного растворителя. Микаэлс и Бикслер<sup>10</sup> подчеркивали, что мембраны, пригодные для использования в химической и нефтехимической промышленности, уже есть. Основная сложность промышленного внедрения описываемого метода разделения заключается в том, что технологическое оформление и конструктивные решения резко отличаются от технологии и конструкции традиционных методов разделения и требуют специальных разработок.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. J. Cho o, Adv. in Petrol. Chem. Refining, **6**, 73 (1962).
2. N. N. Li, R. B. Long, C. J. Henlev, Ind. Eng. Chem., **57**, № 3, 18 (1965).
3. R. N. Rickles, Там же, **58**, № 6, 18 (1966).
4. R. N. Rickles, H. Z. Friedlander, Chem. Eng., **73**, 163 (1966).
5. Ю. И. Дытнерский, В. Н. Головин и др., Теор. основы хим. технол., **2**, 651 (1968).
6. J. W. Carter, British Chem. Eng., **13**, 674 (1968).
7. B. Jaganadhaswamy, Chem. Age India, **19**, 678 (1968).
8. A. S. Michaels, Chem. Eng. Progr., **64**, № 12, 31 (1968).
9. S. Sourirajan, J. P. Agrawal, Ind. Eng. Chem., **61**, № 11, 62, (1969).

10. A. S. Michaels, H. J. Bixler, *Progress in Separation and Purification*, **1**, 143 (1968).
11. V. H. Edwards, *Chem. Technol.*, **1971**, июль, 425.
12. S. Sourirajan, *Nature*, **203**, 1348 (1964).
13. J. Kopeček, S. Sourirajan, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **9**, № 1, 5 (1970).
14. R. C. Binning, F. E. James, *Petrol. Refin.*, **37**, 214 (1958).
15. R. C. Binning, F. E. James, *Oil and Gas J.*, **56**, 104 (1958).
16. R. C. Binning, F. E. James, *Refin. Eng.*, **30**, C14, (1958).
17. R. C. Binning, R. J. Lee и др., *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 45 (1961).
18. *Chem. Eng. News*, **39**, № 14, 69 (1961).
19. Sun-Tak Hwang, T. E. S. Tang, K. Kammermeyer, *Am. Chem. Soc. Polymer Preprints*, **10**, 978 (1969).
20. Sun-Tak Hwang, T. E. S. Tang, K. Kammermeyer, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B5**, 1 (1971).
21. Ю. И. Дытнерский, В. Н. Головин, *Chem. Technik*, **18**, 334 (1966).
22. Ю. И. Дытнерский, В. Н. Головин и др., *Тр. МХТИ им. В. И. Менделеева*, **51**, 39 (1966).
23. В. Н. Головин, Кандид. диссерт., МХТИ им. Д. И. Менделеева, Москва, 1966.
24. Sam Juan, H. G. Schwartzberg, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **68**, 41 (1972).
25. M. Fels, R. J. M. Huang, *Am. Chem. Soc., Polymer. Preprints*, **10**, 1095 (1969).
26. M. Fels, R. J. M. Huang, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B5**, 89 (1971).
27. J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, Wiley-Intersc., N. Y., 1966.
28. A. S. Michaels, W. Vieth, A. S. Hoffman, H. A. Alcalay, *J. Appl. Polymer Sci.*, **13**, 577 (1969).
29. R. B. Long, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **4**, 445 (1965).
30. Sang Nim Kim, K. Kammermeyer, *Separation Science*, **5**, 679 (1970).
31. A. S. Michaels, R. F. Baddour и др., *Ind. Eng. Chem. Process*, **1**, 14 (1962).
32. J. W. Carter, B. Jaganadhaswamy, *British Chem. Eng.*, **9**, 523 (1964).
33. D. R. Paul, *J. Polymer Sci. A-1*, **7**, 2031 (1969).
34. H. Daynes, *Proc. Roy. Soc.*, **A97**, 286 (1920).
35. J. Crank, *Mathematics of Diffusion*, Oxford Univ. Press, Oxford, England, 1964.
36. M. Fels, *Am. Inst. Chem. Eng. J. Symp. Ser.*, **68**, № 120, 49 (1972).
37. А. А. Эльберт, Э. М. Чартов, Н. Ф. Кононов, *Теор. основы хим. технол.*, **7**, 676 (1973).
38. C. E. Rogers, *Sorption and Diffusion in Polyolefins*, A. C. S. Div. Polymer Chem., Detroit, April, 1965.
39. C. E. Rogers, V. Stannett, M. Szwarc, *J. Polymer Chem.*, **63**, 1406 (1959).
40. Kwei T. K., *J. Polymer Sci., A*, **1**, 2977 (1963).
41. W. B. Krewinghaus, Ph. D. Thesis, Massachusetts Inst. Technol., Cambridge, Mass., 1966.
42. А. А. Эльберт, Ю. И. Дытнерский, Н. Ф. Кононов, *ЖПХ*, **41**, 1790 (1968).
43. R. J. M. Huang, V. J. C. Lin, *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 2615 (1968).
44. H. K. Frensdorff, *J. Polymer Sci. A*, **2**, 333 (1964).
45. R. M. Barrer, R. R. Ferguson, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 989 (1959).
46. A. S. Michaels, R. W. Hausslein, *J. Polymer Sci. C*, **1965**, № 10, 61.
47. D. W. McCall, *J. Polymer Sci.*, **26**, 151 (1957).
48. R. D. Siegel, R. W. Coughlin, *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 3145 (1970).
49. R. D. Siegel, R. W. Coughlin, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **68**, № 120, 58 (1972).
50. M. Fels, R. J. M. Huang, *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 523 (1970).
51. D. W. McCall, W. P. Slichter, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1861 (1958).
52. H. Fujita, *Adv. Polymer Sci.*, **3**, 1 (1961).
53. А. А. Эльберт, Кандид. диссерт., МХТИ им. Д. И. Менделеева, Москва, 1967.
54. A. S. Tombalakian, G. K. Markarian, *Canad. J. Chem. Eng.*, **50**, 131 (1972).
55. Ю. И. Дытнерский, А. А. Эльберт, *Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева*, **51**, 48 (1966).
56. А. А. Эльберт, Ю. И. Дытнерский, Н. Ф. Кононов, *ЖПХ*, **41**, 2240 (1968).
57. S. K. Ghosh, B. C. Rawat, *Indian J. Technol.*, **4**, 62 (1966).
58. А. Г. Погорелов, А. А. Эльберт, Ю. И. Дытнерский, Н. Ф. Кононов, *Теор. основы хим. технол.*, **1**, 539 (1967).
59. A. S. Michaels, H. J. Bixler, *J. Polymer Sci.*, **50**, 393 (1961).
60. A. S. Michaels, H. J. Bixler, Там же, **50**, 413 (1961).
61. A. S. Michaels, W. R. Vieth, J. A. Barrie, *J. Appl. Phys.*, **34**, 1 (1963).
62. A. S. Michaels, W. R. Vieth, J. A. Barrie, Там же, **34**, 13 (1963).
63. S. W. Lasoski, W. H. Cobbs, *J. Polymer Sci.*, **36**, 21 (1959).
64. J. L. Eisenman, C. Berger, *Division of Colloid and Surface Chemistry, 141st Meeting ACS, Washington, March, 1962.*

65. J. L. Eisenman, Purification of Organic Compounds by Membrane Permeation, Defence Documentation Center Rep., AD 408670 (1963).
66. C. Y. Choo, Sc. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, 1959.
67. R. P. de Filippi, Sc. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, 1962.
68. A. S. Michaels, H. J. Bixler, H. L. Fein, J. Appl. Phys., **35**, 3145 (1964).
69. A. S. Michaels, W. R. Vieth, H. J. Bixler, J. Appl. Polymer Sci., **8**, 2735 (1964).
70. H. J. Bixler, A. S. Michaels, National Meeting Am. Inst. Chem. Eng., 53rd, Pittsburg, Preprints 32d, 1964.
71. A. S. Michaels, Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, **10**, 1086 (1969).
72. R. F. Baddour, A. S. Michaels, H. J. Bixler, R. P. de Filippi, J. A. Barrie, Division of I Eng. Chem., 143rd Meeting ACS, Los Angeles, March, 1963.
73. R. F. Baddour, A. S. Michaels, R. P. de Filippi, J. A. Barrie, J. Appl. Polymer Sci., **8**, 897 (1964).
74. R. J. Lee, Am. pat. 2984623 (16.05.1961); РЖХимии., **1962**, 19П230.
75. R. D. Siegel, R. W. Coughlin, J. Appl. Polymer Sci., **14**, 2431 (1970).
76. R. D. Siegel, R. W. Coughlin, Nature, **226**, 938 (1970).
77. C. E. Rogers, J. Polymer Sci. C, **1965**, № 10, 93.
78. R. Y. M. Huang, M. Fels, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., **65**, № 91, 52 (1968).
79. M. Fels, R. Y. M. Huang, J. Appl. Polymer Sci., **14**, 537 (1970).
80. R. F. Sweeny, A. Rose, Ind. Eng. Chem. Product Res., Dev., **4**, 248 (1965).
81. Э. М. Чартов, А. А. Эльберт, А. Г. Сирота, М. Д. Пукшанский, Теор. основы хим. технол., **7**, 272 (1973).
82. А. А. Эльберт, Э. М. Чартов, Н. Ф. Кононов, Там же, **7**, 918 (1973).
83. R. W. Hausslein, Ph. D., Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, 1964.
84. N. N. Li, R. B. Long, Am. Inst. Chem. Eng. J., **15**, 73 (1969).
85. В. И. Павлов, В. А. Шверубович, Г. В. Чернявский, А. А. Качан, Высокомолекуляр. соед., **11**, 1760 (1969).

Ин-т органической химии им. Н. Д. Зелинского  
АН СССР, Москва