

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 157735 B



(21) Patentansøgning nr.: 5981/83

(51) Int.Cl.⁵

B 01 D 71/12

(22) Indleveringsdag: 23 dec 1983

B 01 D 71/40

(41) Alm. tilgængelig: 24 jun 1985

B 01 D 71/66

(44) Fremlagt: 12 feb 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: THE *DOW CHEMICAL COMPANY; 2030 Dow Center; Abbott Road; Midland; Michigan 48640, US

(72) Opfinder: Charles Everett *Reineke; US, James Anthony *Jagodzinski; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) **Vand-selektiv gennemtrængningsmembran omfattende et anionisk polysaccharid samt membranens anvendelse til separering af blandinger af vand og en organisk forbindelse**

(56) Fremdragne publikationer

EP off. g. skrift nr. 62494 A2

GB pat. nr. 568726

US pat. nr. 3367787, 3950247

(57) Sammendrag:

5981-83

Separation af vand fra med vand blandbare organiske forbindelser omfattende kontaktering af en blanding af vand og en organisk forbindelse med den ene side af en membran omfattende et salt af et anionisk cellulosederivat eller blandinger deraf med en ikke af cellulose afledt polyanion og fjernelse fra den anden side af membranen af en blanding med en højere vandkoncentration.

DK 157735 B

Den foreliggende opfindelse angår en vand-selektiv gennemtrængningsmembran omfattende et anionisk polysaccharid og membranens anvendelse til separering af blandinger af vand og en organisk forbindelse.

5

Den effektive fjernelse af vand fra organiske væsker er vigtig inden for forureningsbekæmpelse og i talrige industrier, såsom i destillierier, ved fremstilling af vandfri kemikalier og lignende. Selv om sådanne separationer er forholdsvis simple, når
10 den organiske forbindelse er ublandbar med vand, er mange organiske forbindelser helt eller delvis opløselige i vand. Separation af sådanne organiske forbindelser fra vand udføres undertiden ved destillation af blandingen, men denne proces kræver store energimængder. Endvidere kan visse organiske for-
15 bindelser, der har kogepunkter nær ved vands kogepunkt eller danner azeotrope blandinger med vand, ikke let separeres under anvendelse af en destillationsproces.

Det har vist sig, at visse materialer, der formes til tynde
20 membraner, har evnen til selektivt at lade vand passere derigennem, medens de hindrer passage af organiske forbindelser. Således omtaler Binning et al. i USA patentskrifterne nr. 2.953.502 og 3.035.060 separation af ethanol fra vand under anvendelse af membraner af celluloseacetat og hydrolyseret
25 polyvinylacetat. Chiang et al. beskriver i USA patentskrifterne nr. 3.750.735, 3.950.247, 4.035.291 og 4.067.805 separation af formaldehyd fra vand under anvendelse af forskellige membraner.

30 De hidtil kendte separationsmembraner udviser imidlertid ikke en selektivitet, der er så høj som ønskeligt ved mange anvendelser, dvs. at vandet, der trænger derigennem, indeholder væsentlige mængder organiske forbindelser. Det ville således være ønskeligt at udvikle en separationsmembran, der mere ef-
35 fektivt separerer vand fra organiske forbindelser.

Membranen ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at det anioniske polysaccharid er en alkalimetalarboxyalkylcellulose, at nævnte anioniske polysaccharid indeholder flere vedhængende anioniske grupper i saltform, og at de anioniske grupper er
5 til stede i en tilstrækkelig mængde til at gøre det muligt for membranen at lade vand trænge igennem samtidig med at passage af organiske forbindelser derigennem i det væsentlige hindres.

Desuden angår opfindelsen en gennemtrængningsmembran, som er
10 ejendommelig ved, at den yderligere omfatter en polymer, der ikke er et polysaccharid, med flere anioniske grupper i saltform, og at polymeren er til stede i tilstrækkelig mængde til at forøge ladningstætheden i membranen. Membranerne ifølge opfindelsen udviser overraskende god selektivitet for vand, dvs.
15 at de ved kontaktering på den ene side med en flydende blanding af en organisk forbindelse og vand lader vand trænge derigennem, medens de i det væsentlige hindrer passage af de organiske materialer derigennem.

20 Endvidere angår opfindelsen en fremgangsmåde til separering af blandinger af vand og en organisk forbindelse, der er ejendommelig ved, at man

(a) bringer den ene side af den omhandlede membran i kontakt
25 med en fluidumfødeblending indeholdende vand og en organisk forbindelse, og

(b) fra den anden side af membranen fjernes et permeat i dampform, hvilket permeat indeholder en højere vandkoncentration
30 end nævnte fødeblending.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan overraskende effektive separationer af vand og organiske forbindelser foretages, idet permeatet indeholder en højere vandkoncentration end permeater opnået ved anvendelse af konventionelle separationsmembraner.
35

Polysacchariderne, som ifølge opfindelsen hensigtsmæssigt anvendes, er sådanne, som indeholder flere tilknyttede anioniske

grupper.

De anioniske grupper er afledt af stærke eller svage syrer og indbefatter $-SO_3^-$, $-OSO_3^-$, $-COO^-$, AsO_3^- , $-TeO_3^-$, $-TeO_3^-$,
5 $-PO_3^-$, $-HPO_3^-$, og lignende, idet sulfat- sulfonat- og carboxylatgrupper foretrækkes.

Carboxyalkylgrupper kan f.eks. knyttes til cellulose ved omsætning af cellulose med et halogenalkylcarboxylat. Alkylgruppen kan indeholde indtil fem carbonatomer, men på grund af at
10 alkylgruppen har tendens til at bibringe molekylet hydrofobe egenskaber, foretrækkes det, at alkylgruppen er methyl eller ethyl.

15 Foruden ved de ovenfor beskrevne metoder kan hydroxymethylgrupperne i cellulose og lignende polysaccharider direkte omdannes til carboxylatgrupper ved hjælp af oxidation og hydrolyse i overensstemmelse med velkendte fremgangsmåder.

20 Når et cellulosederivat anvendes i membranen, udtrykkes omfanget af anionisk substitution på et cellulosemolekyle som det gennemsnitlige antal anioniske grupper per anhydroglucoseenhed i molekylet (substitutionsgrad (DS)). Eftersom der er tre hydroxylgrupper per anhydroglucoseenhed i et cellulosemo-
25 lekyle, kan DS være fra 0 til 3. Til opfindelsens formål skal den anioniske substitutionsgrad være tilstrækkelig høj til at de deraf fremstillede materialer vil gøre det muligt for vand at trænge derigennem, medens gennemtrængning af organiske forbindelser i alt væsentligt hindres. DS-værdien ligger fordel-
30 agtigt i intervallet fra 0,1 til 3,0, fortrinsvis fra 0,3 til 1,5. Foruden den anioniske substituent kan cellulosederivatet også indeholde anden substitution, dvs. methyl, ethyl, hydroxyalkyl og lignende, i en sådan mængde, at nævnte substitution ikke i væsentlig grad forøger celluloseens permeabilitet
35 overfor organiske forbindelser.

Det anioniske polysaccharid foreligger i saltformen, idet modionen er en alkalimetalion. Det har vist sig, at selektivite-

ten og gennemtrængningshastigheden, dvs. den hastighed, hvor-
med vand trænger gennem membranen, afhænger af valget af mod-
ioner. For alkalimetallers vedkommende falder membranens se-
lektivitet generelt en smule, når modionen ændres fra natrium
5 til kalium til cesium, medens gennemtrængningshastigheden sti-
ger, når modionen ændres i samme rækkefølge. Selektiviteterne
af membranerne ifølge opfindelsen er imidlertid overlegne i
forhold til selektiviteterne af konventionelle separations-
membraner, endog når cesium anvendes som modionen.

10

Det anioniske polysaccharid omdannes fordelagtigt til saltform
ved kontaktering af nævnte derivat med en fortyndet opløsning
af hydroxidet af den ønskede modion. Saltet kan generelt dan-
nes på denne måde ved omgivelsernes betingelser under anven-
15 delse af relativt fortyndede, dvs. 0,02 til 1 molære opløsning-
er af det ønskede hydroxid. Når den kationiske metalart dan-
ner et uopløseligt hydroxid, kontaktes en opløsning af et op-
løseligt salt af nævnte kation med det anioniske polysaccharid
med henblik på omdannelse af nævnte anioniske polysaccharid
20 til den ønskede saltform via en ionbytningsproces.

I en foretrukken udførelsesform for opfindelsen blandes det
anioniske polysaccharid med et salt af en polyanion, der ikke
er et polysaccharid, med flere grupper afledt af stærke eller
25 svage syrer, således som allerede heri beskrevet. Generelt
vælges polyanionen således, at den danner opløsninger, som
er tilstrækkeligt forligelige med opløsninger af det anionis-
ke polysaccharid, så at blandinger kan fremstilles ud fra
disse. Polyanionen anvendes i saltformen, idet modionerne er
30 de ovenfor beskrevne. Polyanionen kan være en homopolymer

indeholdende gentagne anioniske enheder, såsom polyacrylsyre eller poly(natriumvinylsulfonat), eller også kan den være en copolymer med gentagne anioniske enheder og gentagne ikke-ioniske enheder, såsom en styren/natriumvinylsulfonatcopolymer eller natriumacrylat/alkylacrylatcopolymere. 5 Polyanionen har en tilstrækkelig høj molekylvægt, så at der af fremstillede film ikke hurtigt opløses eller bliver deformeret i nærværelse af den vandige/organiske blanding, der skal bringes i kontakt dermed. Polyanionen er fortrinsvis en homopolymer af et ethylenisk umættet sulfonat eller carboxylat, idet natriumpolyacrylat, natriumpoly(vinylsulfonat) 10 og natriumpoly(styrensulfonat) foretrækkes.

Polyanionen anvendes i tilstrækkelige mængder til forøgelse af ladningstætheden på membranen, men i mængder, der er mindre end den mængde, som forårsager væsentlig uforligelighed med 15 det anioniske polysaccharidderivat ved membranens fremstilling. Generelt fremgår en sådan væsentlig uforligelighed ved separation af en opløsning indeholdende disse komponenter i adskilte faser. Hver fase separation gør det vanskeligt at fremstille en film, der er en blanding af polyanionen og polysaccharidet. 20 Generelt vil polyanionen udgøre indtil ca. 70 vægt%, fortrinsvis mindre end 50 vægt% og mere foretrukket mindre end 30 vægt% af membranen.

Membranerne ifølge opfindelsen formes fordelagtigt i den ønskede facon ved støbning af film af membranen på en passende overflade og fjernelse af opløsningsmidlet derfra. Filmene kan f.eks. være flade, konkave eller konvekse eller foreligge i form af hule fibre. Fortrinsvis støbes membranen udfra en vandig opløsning. Opløsningsmidlet fjernes generelt ved hjælp af fordampning ved omgivelsernes betingelser eller ved forhøjede temperaturer, lave tryk eller ved hjælp af andre egnede metoder. Membraner, der er blandinger af et anionisk polysaccharid og en polyanion, 30 formes generelt på den ovenfor beskrevne måde ved støbning af en film udfra opløsningen indeholdende begge materialer. 35

Opløsninger indeholdende både det anioniske polysaccharid og polyanionen fremstilles fordelagtigt ved blanding af opløsninger af det anioniske polysaccharid med en opløsning af polyanionen eller ved blanding af findelte portioner af hvert materiale og opløsning af blandingen i et
5 egnet opløsningsmiddel.

Det anioniske polysaccharid og polyanionen, der er beskrevet ovenfor, er generelt opløselig i vand, og anvendelsen deraf er generelt begrænset til fødeblandinger med relativt lave koncentrationer af vand, dvs. mindre end 50 vægt% vand. Følgelig er det i høj grad foretrukket at tværbinde membranerne for at gøre dem uopløselige i vand. Tværbinding af polysaccharider kendes og kan eksempelvis gennemføres ved omsætning af polysaccharidet med glyoxal eller epihalogenhydrin-
10 ammoniumhydroxid. Når en blanding af et polysaccharid og en polyanion anvendes, kan tværbindinger dannes mellem polysaccharidet og polyanionen, udelukkende mellem polysaccharidet eller udelukkende mellem polyanionen.
15

Tværbindingsmidlet anvendes i en tilstrækkelig mængde til at gøre membranen i alt væsentligt uopløselig i vand. Tværbindingsmidlet udgør fordelagtigt fra 1 til 30 vægt% af membranen. De tværbundne membraner ifølge opfindelsen kan benyttes effektivt under anvendelse af fødesammensætninger med endog meget høje vandkoncentrationer, dvs. 90 vægt% eller
20 mere.
25

Ved fremstillingen af tværbundne membraner sættes tværbindingsmidlet fordelagtigt til en opløsningen af polysaccharidet, og membranen formes til den ønskede facon. Membranen hærdes efter fjernelse af opløsningsmidlet derfra til tværbinding af membranen. De pågældende midler, der anvendes til
30 hærdning af membranen, vil afhænge af en række forskellige faktorer inklusive de pågældende benyttede polymere og tværbindingsmidler. Generelt anvendes fordelagtigt kendte procedurer til hærdning af tværbundne polymere, såsom opvarmning, bestråling og lignende, til tværbinding af membranerne
35

ifølge opfindelsen.

Membranen har en sådan minimumstykkelse at den er i det væsentlige kontinuert, dvs. at der i alt væsentligt ikke findes nogen småhuller eller andre lækagepassager deri. Den hastighed, hvormed vand trænger gennem membranerne ifølge opfindelsen, er imidlertid omvendt proportional med membranens tykkelse. I overensstemmelse hermed foretrækkes det at fremstille en membran så tynd som muligt med henblik på at maksimere gennemtrængningshastigheden, samtidig med at membranens uskadthed sikres. Membranens tykkelse ligger fordelagtigt i intervallet fra ca. 0,1 til 250 μm , fortrinsvis fra ca. 10 til ca. 50 μm . Membranen kan bibringes mekanisk styrke ved fastgørelse af membranen til et porøst, bærende materiale. Tynde membraner kan især dannes ved støbning af membranen direkte på det porøse understøtningsmateriale.

Separation af vand fra organiske forbindelser udføres med membranerne ifølge opfindelsen under anvendelse af generelle procedurer, der er beskrevet i U.S.A patentskrifterne nr. 3.950.247 og nr. 4.035.291. Separationsprocessen omfatter generelt kontaktering af den ene side af membranerne ifølge opfindelsen med fluidumblandingen indeholdende en organisk forbindelse og vand samt fjernelse fra den anden side af membranen af en blanding med en væsentligt højere vandkoncentration. Fødeblandingen kan være en blanding af gasformige og flydende komponenter. Permeatsiden af membranen holdes ved et tryk, der er lavere end vands damptryk og fordelagtigt så lavt som ca. 0,1 mm kviksølv. Overatmosfærisk tryk kan også udøves på fødesiden af membranen. Den temperatur, ved hvilken separationerne udføres, påvirker både selektiviteten og gennemtrængningshastigheden. Når temperaturen stiger, stiger gennemtrængningshastigheden hurtigt, medens selektiviteten falder en smule. Hastighedsforøgelsen kan der imidlertid kompenseres for ved hjælp af den energiforøgelse, der er nødvendig for at holde systemet ved en forøget temperatur. Generelt er temperaturen tilstrækkelig høj til at vandet har et betydeligt damptryk ved de tryk, ved hvilke separationen

udføres, og den er tilstrækkelig lav til at membranen forbliver stabil. Temperaturen er fordelagtigt fra -10°C til 95°C .

Membranerne ifølge opfindelsen er mest anvendelige til separation til vand fra organiske forbindelser, der er blandbare med vand. Eksempler på med vand blandbare forbindelser indbefatter, men er ikke begrænset til alifatiske alkoholer, såsom methanol, ethanol, propanol, hexanol og lignende, ketoner, såsom ethylmethyleketon, acetone, diethyleketon og lignende, aldehyder, såsom formaldehyd, acetaldehyd og lignende, alkylestere af organiske syrer, såsom ethylacetat, methylpropionat og lignende, samt p-dioxan, alkyl- og cycloalkylaminer og andre vand blandbare organiske forbindelser, der ikke reagerer kemisk med eller opløser membranerne ifølge opfindelsen. Endvidere kan den organiske forbindelse være en, hvori vand har en begrænset opløselighed, såsom de chlorerede alkaner, såsom chloroform og carbontetrachlorid. Den organiske forbindelse er fortrinsvis en alifatisk alkohol, en keton eller et aldehyd, idet lavere alkoholer, især ethanol, foretrakkes.

En membrans evne til selektivt at lade en komponent af en flerkomponentblanding trænge igennem udtrykkes som separationsfaktoren α , der defineres som

$$\alpha_{A/B} = \frac{\text{vægt\% A/vægt\% B i permeat}}{\text{vægt\% A/vægt\% B i fødeblanding}}$$

hvor A og B betegner de komponenter, der skal separeres.

Til opfindelsens formål vil A betegne vand.

Separationsfaktoren α afhænger af typen og koncentrationerne af komponenterne i fødeblandingen samt af de relative koncentrationer deraf i fødeblandingen. I overensstemmelse hermed er det også fordelagtigt at udtrykke separationsmembranens effektivitet ved hjælp af permeatsammensætningen. Separationsmembranerne ifølge opfindelsen vil generelt have separationsfaktorer for vand/ethanolblandinger på mindst 50, fortrinsvis mindst 100 og mere foretrukket på mindst 500, og de vil

ofte have separationsfaktorer på 2500 eller mere. Permeaterne opnået ved anvendelse af separationsmembranerne ifølge opfindelsen til separering af ethanol/vand-blandinger vil generelt indeholde mindst 90 vægt%, fortrinsvis mindst 99 vægt% og mere foretrukket mindst 99,5 vægt% vand.

Separationsmembranerne ifølge opfindelsen er særlig anvendelige til fremstilling af vandfri organiske forbindelser, især når forbindelsen danner en azeotrop blanding med vand. I sådanne systemer udgør membranerne ifølge opfindelsen et økonomisk alternativ til azeotropisk destillation. Membranerne ifølge opfindelsen kan også anvendes i forbindelse med destillationsprocesser til frembringelse af hurtig og effektiv fjernelse af vand fra organiske forbindelser.

De følgende eksempler skal illustrere opfindelsen, men ikke begrænse dens rammer. Alle dele og procenter er henholdsvis vægtdele og vægtprocenter, med mindre andet er anført.

Eksempel 1

Membranprøve nr. 1 fremstilles udfra en vandig opløsning indeholdende 4,25% natriumcarboxymethylcellulose. Carboxymethylcellulosen har en carboxymethyl-substitutionsgrad på ca. 0,9. Membranerne fremstilles ved støbning af et overskud af opløsningen på en glasplade og ved at lade vandet fordampe, hvorved der opnås en film med en tykkelse på ca. 19,8 μm .

Det følgende apparat anvendes til bedømmelse af membranprøve nr. 1 og prøverne i alle efterfølgende eksempler. Membranen anbringes en Gelman in-line filterholder af rustfrit stål, der er modificeret således, at en 14,19 cm^2 sektion af membranen er åben for fødeopløsningen. Membranen understøttes med cellulosefiltrerpapir og en porøs metalskive. Permeatsiden af filterholderen er tilsluttet en vakuumpumpe med to i rækkefølge placerede kuldefælder til opsamling af permeatet ved hjælp af kondensation. Membranen og holderen neddykkes derpå i en lukket kolbe indeholdende den til separering bestemte blanding. Kolben er udstyret med et termoelement eller termo-

meter til måling af temperatur samt en tilbagesvaler til hindring af tab af fødeblanding som følge af fordampning.

Separation udføres ved frembringelse af et vakuum på ca. 0,1 mm/Hg på permeatsiden af membranen og opsamling af permeatet i kuldefælderne. Fødeopløsningens temperatur er som anført i de enkelte eksempler. Gennemtrængningshastigheden udregnes ved hjælp af periodisk vejning af det opsamlede permeat. Permeatsammensætningen bestemmes ved hjælp af gaskromatografisk analyse under anvendelse af en Hewlett Packard 5840A gaskromatograf, der er udstyret med en varmeledningsevnedetektor. Kolonnen er en 1,83 m x 0,32 cm Poropak QS kolonne.

Prøve nr. 1 bedømmes i overensstemmelse med ovennævnte procedure ved anvendelse af forskellige ethanol/vand-blandinger som fødemateriale. Hver separation udføres ved 25°C, indtil en ligevægtstilstand er opnået, dvs. indtil gennemtrængningshastigheden og permeatindholdet er næsten konstant over tid. Når først en ligevægtstilstand er nået, bestemmes indholdet af permeatet samt gennemtrængningshastigheden. De respektive koncentrationer af vand i fødeblandingerne, koncentrationer af vand i permeaterne, separationsfaktorer og gennemtrængningshastigheder er anført i den følgende tabel 1.

TABEL 1

	<u>% H₂O i fødeblanding</u>	<u>% H₂O i permeat</u>	<u>Separations- faktor</u>	<u>Gennemtrængnings- hastighed (g·mm/m²·h)</u>
25	5,68	99,36	2578	0,31
	9,93	99,25	1200	0,96
	18,19	99,49	877	3,21
	20,10	99,62	1042	3,25

Det fremgår af den ovenstående tabel 1, at separationsmembranerne fremstillet af natriumcarboxymethylcellulose udviser fortrinlig selektivitet for vand/ethanol-blandinger udtrykt ved hjælp af separationsfaktoren eller udtrykt som permeatets sammensætning.

Eksempel 2

En opløsning med et faststofindhold på 4,25% indeholdende 77 vægt% natriumcarboxymethylcellulose med en substitutionsgrad på 0,85 og 23 vægt% natriumpolyacrylat (regnet i forhold til samlet vægt af faste stoffer) fremstilles ved blanding af separate opløsninger af natriumcarboxymethylcellulosen og natriumpolyacrylatet. Membranprøve nr. 2 med et areal på 14,19 cm² og en tykkelse på 15,2 µm fremstilles som beskrevet i eksempel 1. Denne membran anvendes til separering af flere ethanol/vand-blandinger ved 25°C med de resultater, der er anført i den efterfølgende tabel 2.

Tabel 2

	<u>% H₂O i fødeblanding</u>	<u>% H₂O i permeat</u>	<u>Separations- faktor</u>	<u>Gennemtrængnings- hastighed (g·mm/m²·h)</u>
15	4,4	99,6	3200	0,18
	16,1	99,8	2600	2,61
	19,7	99,7	1355	4,09
	24,1	99,3	447	7,82

For alle fødesammensætninger gælder, at permeatet er i det væsentlige uden indhold af ethanol, når en natriumcarboxymethylcellulose/natriumpolyacrylat-membran anvendes til separering af blandinger af ethanol og vand.

Eksempel 3

Membranprøve nr. 3 indeholdende 78,5% natriumcarboxymethylcellulose med en substitutionsgrad på 0,9 og 21,5 vægt% poly-natriumvinylsulfonat fremstilles i overensstemmelse med de i eksempel 1 beskrevne metoder. Membranen er 12,7 µm tyk og bedømmes ved hjælp af forskellige ethanol/vand-blandinger ved 25°C med de resultater, der er anført i den efterfølgende tabel.

TABEL 3

	<u>% H₂O i fødeblanding</u>	<u>% H₂O i permeat</u>	<u>Separations- faktor</u>	<u>Gennemtrængnings- hastighed (g·mm/m²·h)</u>
	5,6	99,3	2391	0,12
5	14,5	99,9	5891	1,42
	19,1	99,9	4231	2,89

Denne membran udviser meget høje separationsfaktorer for alle bedømte fødesammensætninger, idet permeatet i hvert tilfælde næsten udelukkende omfatter vand.

10 Eksempel 4

Til demonstration af virkningen af modionen på selektivitet og gennemtrængningshastighed fremstilles en membran udfra 80% natriumcarboxymethylcellulose med en substitutionsgrad på 0,9 og 20% natriumpolyacrylat. Denne membran omdannes til hydrogenformen ved neddykning af membranen i en 0,4 M HCl-opløsning i 90% ethanol og 10% vand. Omdannelse til syreformen bekræftes af IR-spektret. Membranen neddykkes derpå i en frisk opløsning af 90% ethanol og 10% vand og bedømmes for separation af en ethanol/vand-opløsning, som beskrevet i eksempel 1. Fødesammensætningen indeholder til at begynde med 10,1% vand. Efter 52 timers drift indeholder permeatet 69,8% vand, hvilket fører til en separationsfaktor på 21. Gennemtrængningshastigheden er 2,36 g x mm/m² x time).

Membranen omdannes derpå til kaliumformen ved neddykning i en 0,5 M kaliumhydroxidopløsning og 90% ethanol, 10% vand i 3,75 timer. Membranen neddykkes derpå i en frisk opløsning af 90% ethanol og 10% vand i 16 timer og tørres. Omdannelsen til kaliumform bekræftes af IR-spektret. Membranen bedømmes derpå ved anvendelse af en ethanol/vand-fødeblanding indeholdende 20% vand. Når fødeblandingens vandindhold formindskes

til 19,2%, er separationsfaktoren 697. Når fødeblandingens vandindhold formindskes til 13,9%, er separationsfaktoren 6188. Ved vandindhold på 10,2% i fødeblandingen er separationsfaktoren 8795. I alle tilfælde indeholder permeatet mere end 99% vand. Foruden den meget forbedrede separationsfaktor stiger gennemtrængningshastigheden, når membranen omdannes til kaliumformen, fra ca. $2,3 \text{ g} \times \text{mm}/\text{m}^2 \times \text{time}$ til så meget som $14,8 \text{ g} \times \text{mm}/\text{m}^2 \times \text{time}$.

Eksempel 5

Membraner med numrene VIIA-VIIF med tykkelser som anført i tabel 4 fremstilles udfra en vandig opløsning med et faststofindhold på 4,25% indeholdende 80% natriumcarboxymethylcellulose og 20% natriumpolyacrylat, idet nævnte procenter er regnet i forhold til vægten af de faste stoffer. Membranen anvendes til ved 25°C at separere blandinger indeholdende 11 vægt% vand og 89 vægt% af de organiske forbindelser, der er anført i den efterfølgende tabel 4. Permeatsammensætningen, selektivitetsfaktoren α og gennemtrængningshastigheder for hver separation er som anført i den efterfølgende tabel 4.

TABEL 4

<u>Membran nummer</u>	<u>Tykkelse μm</u>	<u>Organisk forbindelse</u>	<u>% H₂O i permeat</u>	<u>Separations- faktor</u>	<u>Gennemtrængnings- hastighed (g·mm/m²·h)</u>
VIIA	30	ethanol	99,7	2,700	1,27
VII B	19,3	2-propanol	>99,99 (1)	800,000	3,93
VII C	32	t-butanol	>99,99 (1)	800,000	5,69
VII D	31	1-propanol	99,997	270,000	6,35
VII E	21	1-butanol	98,8	730	10,46
VII F	23	acetone	99,853	5,500	10,76

14

(1) Ingen påviselige organisk forbindelse fundet i permeat.

Som det fremgår af ovennævnte tabel, kan membranerne ifølge opfindelsen anvendes til udførelse af meget effektive separationer af vand fra en række forskellige organiske forbindelser.

5 P a t e n t k r a v .

1. Vand-selektiv gennemtrængningsmembran omfattende et anionisk polysaccharid, k e n d e t e g n e t ved, at det anioniske polysaccharid er en alkalimetancarboxyalkylcellulose, at
10 nævnte anioniske polysaccharid indeholder flere vedhængende anioniske grupper i saltform, og at de anioniske grupper er til stede i en tilstrækkelig mængde til at gøre det muligt for membranen at lade vand trænge igennem samtidig med at passage af organiske forbindelser derigennem i det væsentlige hindres.
- 15 2. Membran ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det anioniske polysaccharid indeholder flere carboxylatgrupper.
3. Membran ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at polysaccharidderivatet indeholder fra 0,1 til 3,0 anioniske grupper per anhydroglucoseenhed i cellulosemolekylet.
- 20 4. Membran ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at cellulosederivatet er carboxymethylcellulose.
5. Membran ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den yderligere omfatter en polymer, der ikke er et polysaccharid, med flere anioniske grupper i saltform, og at polymeren er til
25 stede i en tilstrækkelig mængde til at forøge ladningstætheden i membranen.
6. Membran ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at polymeren, som ikke er et polysaccharid, er en polymer af acrylsyre, vinylsulfonsyre eller styrensulfonsyre.
- 30 7. Membran ifølge krav 1 eller 5, k e n d e t e g n e t ved, at alkalimetalsaltet er et cæsiumsalt.

8. Membran ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at polymeren, som ikke er et polysaccharid, udgør fra 1 til 70 vægt% af membranen.

5 9. Membran ifølge krav 1 eller 5, k e n d e t e g n e t ved, at den er tværbundet i et omfang, der er tilstrækkeligt til at gøre membranen uopløselig i vand.

10. Fremgangsmåde til separering af blandinger af vand og en organisk forbindelse, k e n d e t e g n e t ved, at man

10 (a) bringer den ene side af membranen ifølge ethvert af de foregående krav i kontakt med en fluidumfødeblanding indeholdende vand og en organisk forbindelse, og

(b) fra den anden side af membranen fjerner et permeat i dampform, hvilket permeat har en højere vandkoncentration end fødeblandingen.