



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP



(21) Patentansøgning nr.: 5231/82

(51) Int.Cl.⁵ B 01 D 61/14

(22) Indleveringsdag: 24 nov 1982

(41) Alm. tilgængelig: 31 maj 1983

(44) Fremlagt: 09 jul 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 30 nov 1981 JP 190696/81 19 apr 1982 JP 64026/82 20 apr 1982 JP 64661/82

21 apr 1982 JP 65406/82 22 apr 1982 JP 66397/82 28 apr 1982 JP 70315/82

(71) Ansøger: *ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA; 2-6, Dojimahama 1-chome; Kita-ku; Osaka, JP

(72) Opfinder: Seiichi *Manabe; JP, Hideki *Iijima; JP

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Fremgangsmåde til filtrering ved anvendelse af en ultrafiltreringsmembran

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammen drag:

5231-82

Fra en væskeblanding i en eller to faser frasepareres og kondenseres mindst én udvalgt organisk væske ved ultrafiltrering ved brug af en porøs polymermembran med en gennemsnitlig porestørrelse ($2\bar{r}_a$) på mindst ca. 10^{-6} cm og en porøsitet (Pr) på mindst 50% under sådanne betingelser, at den effektive trykgradient ($\Delta P/d$) over polymermembranen tilfredsstiller følgende ligninger:

$$\Delta P/d < 1000 \quad (1)$$

$$\text{og } \Delta P/d \leq 1 \times 10^{-1} d\eta / [(\bar{r}_a)^2 \cdot \text{Pr}] \quad (2)$$

hvor

ΔP (cmHg) er den effektive trykforskel imellem de to membranoverflader,

d (cm) er membranens tykkelse,

$\bar{r}_a$ (cm) er membranens middelporeradius,

Pr(%) er membranens porøsitet, og

η (cP) er viskositeten af den udvalgte organiske væske.

Herved kan man på én gang opnå en høj gennemtrængningshastighed og en høj separationskoefficient.

Fremgangsmåden er specielt velegnet til at koncentrere vandige ethanolopløsninger til opnåelse af koncentrationer på op til 96% med et meget ringe energiforbrug.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til filtrering ved anvendelse af en ultrafiltreringsmembran. Nærmere bestemt angår opfindelsen en fremgangsmåde til membranfiltrering med stor gennemtrængningshastighed (J) pr. arealenhed i en porøs polymer membran og med en fremragende separationskoefficient (α) under en lav trykforskel (ΔP) påtrykt den porøse polymer membran. Man anvender en porøs polymer membran med en gennemsnitlig porestørrelse [$2\overline{ra}$ ($\overline{ra}$: gennemsnitlig poreradius)] på mindst 10^{-6} cm og en porøsitet (Pr) på mindst 50%.

Som membranfiltreringsteknikker til separation og kondensation af et opløsningsmiddel, et opløst stof eller en uopløselig substans i en opløsning kender man omvendt osmose, pervaporation og ultrafiltrering. Afsaltning af havvand ved hjælp af en membran til omvendt osmose med en gennemsnitlig porestørrelse på almindeligvis højst 50 Å (0,005 μm) er allerede tildels praktiseret. Eftersom en sådan filtrering med en membran til omvendt osmose almindeligvis gennemføres under et højt tryk på 20 - 50 atmosfære ($20 \times 1,013 \times 10^5$ til $50 \times 1,013 \times 10^5$ Pa) og da permeabilitetskoefficienten (Pe) er meget lille, det vil sige $7,5 \times 10^{-18}$ ($\text{cm}^2/\text{sek. Pa}$), er filtreringseffektiviteten imidlertid meget ringe, og det anvendte apparatur skal derfor udføres i en uhensigtsmæssig stor størrelse. Den gennemsnitlige porestørrelse i en porøs membran, som anvendes til pervaporation, er almindeligvis lige så stor som porestørrelsen ved omvendt osmose, det vil sige ikke over 10 nm. Ved denne medtode holder man den ene side af en porøs membran under vakuum, mens man lader et opløsningsmiddel på dampform trænge igennem den porøse membran, hvorefter det afkøles og kondenseres. Man har foretaget et antal studier over pervaporation som en metode til at separere og kondensere et opløsningsmiddel i en opløsning. Ved denne metode er trykforskellen (ΔP) 1 atmosfære ($1,013 \times 10^5$ Pa), og separationskoefficienten (α) er højst 25 under den foreliggende situation.

Eftersom permeabilitetskoefficienten (P_e) er meget lav, det vil sige $7,5 \times 10^{-14}$ ($\text{cm}^2/\text{sek. Pa}$), og en stor mængde energi er nødvendig for at opretholde vakuum-tilstanden og afkøle det gennemtrængte opløsningsmiddel, må det konstateres, at denne teknik endnu er langt fra at kunne udnyttes i praksis.

- 5 En organisk væske i en blanding i en enkelt fase kan ikke frasepareres og kondenseres ved konventionelle operationsbetingelser under tryk i en ultrafiltreringsproces ved anvendelse af en porøs membran med en værdi for $2\bar{r}_a$ på mindst 10^{-6} cm, og en sådan proces er følgelig ikke taget i be-
- 10 tragtning til fraseparering og kondensation af en organisk væske. Man har endvidere erkendt, at en fraseparering og kondensation af en organisk væske i en blanding i en enkelt fase ved anvendelse af en porøs membran med en værdi for $2\bar{r}_a$ på mindst 10^{-6} cm er teoretisk umulig.
- 15 Som nævnt ovenfor er det i den nuværende situation ikke muligt blandt de alment kendte membranfiltreringsteknikker at finde en teknik, der på samme tid udviser en stor P_e -værdi og en stor α -værdi, til separation og kondensation af en organisk væske i en blanding i en enkelt fase.
- 20 Det siges generelt, at man for at forøge gennemtrængningshastigheden (J) pr. arealenhed i en porøs membran enten må forøge porøsiteten (P_r) og den gennemsnitlige poreradius ($\bar{r}_a$) i den porøse membran samt forøge trykforskellen (ΔP), eller man må formindske tykkelsen (d). Ved de konventio-
- 25 nelle operationsbetingelser under tryk eller under reduceret tryk er der imidlertid en negativ korrelation imellem J og α ved $\alpha \geq 1$, mens der er en positiv korrelation imellem J og α ved $\alpha \leq 1$, og når J forøges, nærmer α sig til 1 uden undtagelse. Det har således været anset for umuligt at
- 30 gennemføre en separation med høj effektivitet ved ultrafiltrering under samtidig forøgelse af værdierne for J og α .

På den anden side kender man en metode til at fraseparere og kondensere en udvalgt organisk væske i en blanding i en

fase, idet man udnytter forskellen i opløselighed imellem blandingens flydende komponenter, og denne separationsmetode er kendt som væske-væske-ekstraktion. Nærmere bestemt blander man en specificeret organisk væske til ekstraktion med blandingen i en fase, hvorefter man omrører den resulterende blanding til dannelsen af en dispersion af fine partikler, der i det væsentlige består af blandingen i en fase eller væsken til ekstraktion, hvori den udvalgte organiske væske er opløst. Man lader den således dannede dispersion henstå, hvorved den deler sig i to faser, som derefter opsamles. Ved denne metode er dispersionens henstand af stor betydning, og det er derfor vanskeligt på kontinuerlig vis at foretage separations- og udvindings-trinnene. Når det endvidere er påkrævet, at dispersionen henstår i et længere tidsrum, kræves der et stort apparatur til ekstraktion og henstand, og der bliver en stor mængde ekstraktionsvæske tilbage ved denne procedure. Hvis ekstraktionsvæsken er kostbar, bliver omkostningerne til separation af væsken u hensigtsmæssigt høje. Specielt når forskellen i massefylde imellem en dispergeret fase og et dispergeringsmedium er lille, er det umuligt at separere dispersionen i to faser ved henstand, og som et resultat heraf kan separationsmetoden ved væske-væske-ekstraktion ikke anvendes. Med hensyn til separationen og kondensationen af ethanol fra en vandig opløsning heraf findes der således ikke nogen membranfiltreringsteknik, som kan praktiseres i industriel målestok.

Det er et formål med opfindelsen at tilvejebringe en fremgangsmåde til separation og kondensering af en udvalgt organisk væske fra en fødestrøm bestående af en blanding indeholdende denne væske i en fase med en tilstrækkeligt høj P_e -værdi og samtidig en α -værdi på $\alpha > 10$ eller $1/\alpha > 10$.

Et andet formål med opfindelsen er at tilvejebringe en fremgangsmåde til separation og kondensation af ethanol fra en blanding indeholdende ethanol med en tilstrækkeligt høj P_e -

værdi og samtidig en separationskoefficient (α) for ethanol på mindst 20.

Andre aspekter og fordele ved den foreliggende opfindelse vil fremgå af den efterfølgende beskrivelse, idet de enten vil være indlysende på grundlag af beskrivelsen eller vil fremgå ved den praktiske gennemførelse af opfindelsen.

Til opnåelse af de i det foregående beskrevne formål tilvejebringes med en af udførelsesformerne for opfindelsen (i det følgende benævnt "den første udførelsesform") en fremgangsmåde til at separere og kondensere mindst én udvalgt organisk væske fra en fødestrøm bestående af en blanding indeholdende denne væske, idet blandingen befinder sig i en enkelt fase eller i to faser. I denne udførelsesform gennemfører man en ultrafiltrering ved anvendelse af en porøs polymer membran med en gennemsnitlig porørestørrelse ($2 \overline{ra}$) på mindst 10^{-6} cm og en porøsitet (Pr) på mindst 50% og typisk lige under 99% under sådanne betingelser, at den effektive trykgradient ($\Delta P/d$), som er påtrykt membranen, tilfredsstiller de følgende ligninger:

$$\Delta P/d < 1,33 \times 10^6 \quad (1)$$

og

$$\Delta P/d \leq 1,33 \times 10^5 d\eta / |(\overline{ra})^2 \cdot Pr| \quad (2)$$

hvor

ΔP (Pa) er trykforskellen mellem membranens to overflader,
 d (cm) er membranens tykkelse,
 $\overline{ra}$ (cm) er membranens gennemsnitlige poreradius,
 Pr (%) er membranens porøsitet, og
 η (Pa x sek.) er viskositeten af den valgte organiske væske.

I en anden udførelsesform (i det følgende benævnt "den an-

den udførelsesform") tilvejebringer opfindelsen en fremgangsmåde til at separere og kondensere mindst én udvalgt organisk væske fra en fødestrøm bestående af en blanding indeholdende væsken, idet blandingen befinder sig i en enkelt fase. I denne udførelsesform gennemfører man en ultrafiltrering ved, at man, igennem en porøs polymer membran med en værdi af $2\overline{ra}$ på mindst 10^{-6} cm og en Pr-værdi på mindst 50% og typisk lige under 99%, bringer fødestrømmen i kontakt med den ene overflade af den porøse polymer membran. En væske (der i det følgende betegnes "væske(B)"), som ikke kan opløse den porøse polymere membran, men som er et godt opløsningsmiddel for mindst en af væskerne i fødeblandingen, samtidig med at den er et ringe opløsningsmiddel eller et ikke-opløsningsmiddel for mindst én af væskerne i fødestrømmen, bringes i kontakt med den anden overflade af den porøse polymere membran under sådanne betingelser, at den effektive trykgradient ($\Delta P/d$), som er påtrykt den porøse polymere membran, tilfredsstiller ligningerne (1) og (2) som beskrevet ovenfor. Samtidig skal trykforskellen imellem de to overflader i den porøse polymere membran (ΔP) tilfredsstille den følgende ligning:

$$\Delta P \leq 2,67 \times 10^2 / \overline{ra} \quad (3)$$

hvor ΔP og $\overline{ra}$ har de samme betydninger som defineret ovenfor.

I endnu en udførelsesform (i det følgende benævnt "den tredje udførelsesform") tilvejebringes en fremgangsmåde til separation og kondensation af mindst én udvalgt organisk væske fra en fødestrøm bestående af en blanding indeholdende denne væske, hvilken blanding befinder sig i en enkelt fase. I denne udførelsesform gennemfører man en ultrafiltrering ved, at man, igennem en porøs polymer membran (X) med en værdi for $2\overline{ra}$ på mindst 10^{-6} cm og en Pr-værdi på mindst 50% og typisk lige under 99%, bringer fødestrømmen i kontakt med den ene overflade af den porøse polymere membran (X). En væske (B), som er et

- ikke-opløsningsmiddel for den porøse polymere membran (X) og en anden porøs polymer membran (Y), som har en værdi for $2\overline{ra}$ på mindst 10^{-6} cm og en Pr-værdi på mindst 50%, hvilken væske er et godt opløsningsmiddel for mindst én
- 5 af de organiske væsker i fødestrømmen, men et ikke-opløsningsmiddel for mindst én anden af de organiske væsker i fødestrømmen, og som samtidig er i stand til at skabe faseseparation i fødestrømmen, bringes i kontakt med den anden overflade af den porøse polymere membran (X). Væsken
- 10 (B) bringes endvidere i kontakt med den ene overflade af den porøse polymere membran (Y) under sådanne betingelser, at trykforskellene (ΔP) over de porøse polymere membraner (X) og (Y) tilfredsstillende de ovenfor angivne ligninger (1) - (3).
- 15 I endnu en udførelsesform (i det følgende benævnt "den fjerde udførelsesform") tilvejebringes en fremgangsmåde til separation og kondensation af mindst én udvalgt organisk væske fra en fødestrøm bestående af en blanding i én fase indeholdende den udvalgte væske, hvorved man underkaster
- 20 fødestrømmen en faseseparation og gennemfører en ultrafiltrering af fødestrømmen, enten samtidig eller succesivt, ved at anvende en hydrofil porøs membran og en hydrofob porøs membran, der begge har værdier for $2\overline{ra}$ på mindst 10^{-6} cm og Pr-værdier på mindst 50% og typisk lige
- 25 under 99% under sådanne betingelser, at trykforskellene (ΔP_1 og ΔP_2) over den hydrofile og den hydrofobe membran tilfredsstillende de følgende ligninger:

$$\Delta P_1/d < 1,33 \times 10^6 \quad (1)'$$

$$\Delta P_2/d < 1,33 \times 10^6 \quad (1)''$$

og

$$\Delta P_1/d \leq 1,33 \times 10^5 d\eta / [(\overline{ra}_1) \cdot Pr] \quad (2)'$$

$$\Delta P_2/d \leq 1,33 \times 10^5 d\eta / [(\overline{ra}_2) \cdot Pr] \quad (2)''$$

og samtidig under de følgende trykbetingelser:

$$\Delta P_1 \leq 5,33 \times 10^{-2} / \overline{ra}_1 \quad (4)$$

$$\Delta P_2 \leq 5,33 \times 10^{-2} / \overline{ra}_2 \quad (5)$$

hvor

ΔP_1 og ΔP_2 (Pa) er hydrostatiske trykforskelle
imellem de to overflader i henholdsvis den hydro-
file porøse membran og den hydrofobe porøse mem-
bran, og

r_{a1} og r_{a2} (cm) er de gennemsnitlige poreradier
for henholdsvis den hydrofile porøse membran og
den hydrofobe porøse membran.

- I en anden udførelsesform for opfindelsen (i det følgende
benævnt "den femte udførelsesform") tilvejebringes en frem-
gangsmåde til separation og kondensation af ethanol fra en
vandig opløsning af ethanol, hvorved man fremkalder en fa-
seseparation i den vandige ethanolopløsning ved tilsætning
af mindst én forbindelse valgt blandt (a) fluorider, hy-
droxider, sulfater, carbonater og thiosulfater af et alkali-
metal, (b) sulfater af en metalkation med en ionradius på
mindst 0,13 nm (med undtagelse af jordalkalimetaller) og
med en opløselighed i vand på mindst 10 gram/100 ml
ved 25°C og (c) ammoniumsalte, hvorefter man gennemfører
en ultrafiltrering af den vandige ethanolopløsning ved an-
vendelse af en hydrofil porøs membran og en hydrofob porøs
polymer membran, der begge har værdier for $2\overline{ra}$ på mindst
 10^{-6} cm og Pr-værdier på mindst 50% og typisk lige
under 99%.
- Endelig tilvejebringer opfindelsen (ved en udførelsesform,
der i det følgende benævnes "den sjette udførelsesform")
en fremgangsmåde til at separere og kondensere ethanol fra
en vandig ethanolopløsning, hvorved man underkaster opløs-
ningen en faseadskillelse ved at blande ethanolopløsningen
med et medrivende stof, hvorefter man gennemfører en ultra-
filtrering af den vandige ethanolopløsning ved anvendelse af
mindst ét par membraner bestående af en hydrofil porøs poly-
mer membran og en hydrofob porøs polymer membran, der begge
har værdier for $2\overline{ra}$ på mindst 10^{-6} cm og Pr-værdier på

mindst 50% og typisk lige under 99%, hvorved man separerer den vandige ethanolopløsning i to homogene faser, nemlig en opløsning med et højt vandindhold og en opløsning med et lavere vandindhold.

- 5 En porøs polymer membran er en membran med porer, som går direkte igennem membranen, og som kan bekræftes ved elektronmikroskopi, og sådanne membraner omfatter ikke de porøse membraner, der anvendes til omvendt osmose, eller i dialyseapparater, der virker som kunstige nyrer. Desuden
- 10 har den porøse polymere membran, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, en maksimal porestørrelse, som klart kan bestemmes ved boblepunktsmetoden, og en sådan membran svarer således til et membranfilter af den såkaldte "sigtetype", hvis funktion er at fange de partikler,
- 15 der skal frasepareres, i et plan.

- Fødeblandingen til brug ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen består af mindst to forbindelser og har en molekylvægt på højst ca. 1000, og den indeholder en organisk væske i en termodynamisk fase, hvor forbindelserne er blandet med
- 20 hinanden i en molekylært dispergeret tilstand.

- Ifølge den første udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan man separere og kondensere en udvalgt organisk væske i en fødestrøm bestående af en blanding indeholdende væsken i en enkelt fase med en tilstrækkelig høj permeabilitetskoefficient (P_e), når separationskoefficienten (α) er af størrelsesordenen $\alpha > 10$ eller $1/\alpha > 10$.
- 25

- Når ultrafiltreringen gennemføres ved anvendelse af en porøs polymer membran med en gennemsnitlig porestørrelse ($2\bar{r}_a$) på mindst 10^{-6} cm og en porøsitet (P_r) på mindst 50% og
- 30 typisk lige under 99% under sådanne betingelser, at den effektive trykgradient $[\Delta P/d \text{ (Pa/cm)}]$ på den porøse polymere membran er mindre end $1,33 \times 10^6$, fortrinsvis mindre end $2,67 \times 10^5$, og at forholdet imellem tykkelsen $[d \text{ (cm)}]$ af den porøse po-

lymere membran, den gennemsnitlige poreradius $[\overline{ra}(\text{cm})]$ af den porøse polymere membran, porøsiteten $[\text{Pr}(\%)]$ af den porøse polymere membran og viskositeten $[\eta'(\text{Pa} \times \text{sek.})]$ af en udvalgt organisk væske, der skal frasepareres og kondenseres, tilfredsstiller ligningen $\Delta P/d \leq 1,33 \times 10^5 [(\overline{ra})^2 \cdot \text{Pr}]$, kan den udvalgte organiske væske frasepareres og kondenseres fra en fødestrøm bestående af en blanding i én fase.

Hvis ultrafiltreringen gennemføres under betingelser, der falder uden for de ovenfor angivne grænser, er separationseffektiviteten (α) næsten lig med 1. Når der anvendes gennemsnitlige porestørrelser ($2\overline{ra}$) på mindre end 10^{-6}cm , reduceres gennemtrængningshastigheden (J) betydeligt, og når der anvendes porøsiteter på mindre end 50%, falder såvel separationseffektiviteten (α) som gennemtrængningshastigheden (J).

Ved ultrafiltreringen er affiniteten imellem den polymere substans, som udgør den porøse membran, og den udvalgte væske, som skal frasepareres, en væsentlig faktor. Når den gensidige vekselvirkning repræsenteres af de respektive opløselighedsparametre, foretrækkes det, at forskellen imellem opløseligheden af den polymere substans, som udgør den porøse polymere membran (δ_p), og opløseligheden af den udvalgte organiske væske, som skal separeres fra (δ_s) maksimalt er $30,69 (J/\text{cm}^3)^{1/2}$. Nærmere bestemt foretrækkes det især, at opløselighedsparameteren af den polymere substans, som udgør den porøse polymere membran, maksimalt er $17,39 (J/\text{cm}^3)^{1/2}$ eller mindst $20,46 (J/\text{cm}^3)^{1/2}$.

Separationen og koncentreringen af en udvalgt organisk væske fra en fødestrøm bestående af en blanding indeholdende væsken kan gennemføres ved udnyttelse af vekselvirkningen imellem den polymere substans, som udgør den porøse membran, og den udvalgte organiske væske. De bedste resultater opnås, når den porøse polymere membran kvældes med en væske,

der har en opløselighedsparameter på mellem $\delta_p = 6,14 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ og $\delta_s + 6,14 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ og tilsvarende mindre end ca. $\delta_s - 6,14 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ eller større end $\delta_s + 6,14 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$. Med hensyn til kombinationen af organiske væsker, der skal fra-

5 separeres, i en fødestrøm, som underkastes ultrafiltrering, foretrækkes det, at forskellen imellem opløselighedsparametrene for mindst to væsker, der skal separeres, mindst er $4,09 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$.

Kvældningsbehandlingen ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er effektiv over for alle de polymere materialer, som

10 kan udgøre de porøse polymere membraner, herunder eksempelvis celluloseacetat, ethylcellulose, polymethylmethacrylat, polyethylmethacrylat, poly-n-butylmethacrylat, poly-t-butylmethacrylat, cellulosenitrat, regenereret cellulose, aroma-

15 tisk polyhydrazid, poly-p-phenylentetraphthalamid, polyvinylchlorid, polyacrylonitril, polyvinylalkohol, polymethacrylsyre, polymethylsiloxan, polyvinylidenfluorid, polyester, polyimid, polyoxadiazol, polysulfon, polycarbonat, polyurethan, polypropylenglycol, polyhydroxyether, poly-

20 ethylen, polypropylen, nylon 6, nylon 66, polytetrafluorethylen, polychlortrifluorethylen, polybutadien, polyisopren og acrylonitril/vinylidenchlorid-copolymer. Af disse polymere materialer foretrækker man regenereret cellulose, hvis kvældningsbehandling med vand er bemærkelsesværdigt ef-

25 fektiv.

Som anført ovenfor er det ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen muligt hurtigt at fraseparere en udvalgt organisk væske i en høj koncentration fra en fødestrøm bestående af en blanding indeholdende den udvalgte væske i én fase, idet

30 man opretholder en høj separationskoefficient (α), samtidig med at man holder permeabilitetskoefficienten (Pe) høj ved separeringen og kondensationen af væsken.

Det karakteristiske træk ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen ligger i, at separationen sker med høj effektivitet,

- hvis de specifikke betingelser med hensyn til tykkelsen af den porøse membran (d), trykforskellen (ΔP), porøsiteten (Pr) og den gennemsnitlige poreradius ($\overline{ra}$), som defineret ved ligningerne (1) - (3), er opfyldt, tiltrods for at den
- 5 gennemsnitlige porestørrelse af den porøse polymere membran ($2\overline{ra}$) er stor, dvs. mindst 10^{-6} cm. Desuden kan man forøge effektiviteten af separationen ved at underkaste membranen en behandling med et kvældningsmiddel for det polymere materiale, der udgør den porøse polymere membran.
- 10 Ifølge den anden udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan en udvalgt organisk væske i en flydestrøm bestående af en blanding indeholdende væsken i en fase frasepareres og kondenseres med en tilstrækkeligt høj Pe -værdi ved en α -værdi på $\alpha > 10$ eller $1/\alpha > 10$.
- 15 Som et første karakteristisk træk ved den omhandlede fremgangsmåde har den porøse membran en $2\overline{ra}$ -værdi på mindst 10^{-6} cm. Denne værdi for $2\overline{ra}$ er to gange så stor som værdien for en konventionel membran til omvendt osmose, og værdien af J pr. arealenhed for den porøse membran ifølge opfindelsen er mindst ti gange så stor som værdien for den kon-
- 20 ventionelle porøse membran. Når værdien af $2\overline{ra}$ forøges, sker der også en forøgelse af J , men af praktiske hensyn foretrækker man at gøre trykforskellen ($\Delta P/d$), som påtrykkes membranen, så lille som muligt. En maksimal værdi af
- 25 $2\overline{ra}$ afhænger således af den kemiske struktur af den væske, der skal frasepareres, og af det polymere materiale, som udgør den porøse polymere membran, og denne maksimale værdi er typisk højst 2×10^{-3} cm, fortrinsvis højst 2×10^{-4} cm. Når værdien af $2\overline{ra}$ bliver mindre end omkring 10^{-6} cm,
- 30 sker der en mærkbar reduktion af værdien af J , og overraskende bliver værdien af α omvendt reduceret og tilnærmer sig værdien 1.

Som et andet karakteristisk træk gennemfører man ultrafiltreringen under således specificerede betingelser, at den

effektive trykgradient ($\Delta P/d$), som påtrykkes membranen, tilfredsstiller de grænser, der er defineret af ligningerne (1) og (2). Uden for disse grænser er α næsten lig med nul, og i praksis bliver separationen af en organisk væske umulig under sådanne betingelser.

Når man ifølge opfindelsen gennemfører ultrafiltreringen ved, at man, igennem en porøs polymer membran, bringer en fødestrøm i en fase i kontakt med den ene side af den polymere membran og bringer en væske (B) i kontakt med den anden side af membranen, kan man kontinuerligt fraseparere og kondensere en udvalgt organisk væske i fødestrømmen. Ved at fortsætte tilsætningen af væsken (B) til fødestrømmen, som befinder sig i en fase, opdeles fødestrømmen i to faser. Væsken, som trænger igennem membranen, påvirkes i høj grad af den kemiske struktur af det polymere materiale, som udgør den anvendte porøse polymere membran. Når der for eksempel er tale om en hydrofil porøs polymer membran, såsom en porøs membran af regenereret cellulose, vil en hydrofil væske i fødestrømmen trænge igennem membranen og ind i væsken (B). Når der på den anden side er tale om en hydrofob membran, såsom en porøs membran af polytetrafluorethylen, polyethylen eller polypropylen, vil en hydrofob væske trænge igennem den porøse membran og ind i væsken (B). Når man gennemfører ultrafiltreringen ved anvendelse af en væske (B), som er et godt opløsningsmiddel eller et kvældende opløsningsmiddel for den porøse membran i et filtreringsapparat som vist på fig. 1, vil væsken (B) omvendt strømme ind i fødestrømmen, som skal opdeles i flere faser, hvilket medfører, at det bliver vanskeligt at fraseparere og kondensere den udvalgte organiske væske. Når imidlertid massefylden af væsken (B) er større end massefylden af fødestrømmen, foretrækkes det undertiden, at væsken (B) virker som kvældningsmiddel for den porøse membran, og i dette tilfælde kan ultrafiltreringen eksempelvis foretages ved hjælp af et filtreringsapparat som det på fig. 2 viste.

Når væsken (B) er et godt opløsningsmiddel for alle de væsker, der udgør fødestrømmen, er en separation og kondensation ved ultrafiltrering umulig undtagen i specielle tilfælde. Et eksempel på et sådant specielt tilfælde er separationen af en blanding af acetone og phenol, der tjener som fødestrøm, med vand som væsken (B) ved en temperatur på mindst 60°C.

Det foretrækkes, at den kemiske struktur af en væske (B) i større udstrækning er forskellig fra den kemiske struktur af det polymere materiale, som udgør den porøse polymere membran, og at væsken (B) ikke har nogen forlignelighed med en udvalgt væske, som trænger igennem membranen og ind i væsken (B). Når væsken (B) udviser forlignelighed med den udvalgte væske, som trænger igennem membranen og ind i væsken (B), foretrækkes det ved separationen af den udvalgte væske fra væsken (B), at væsken (B) har et lavere kogepunkt og en lavere fordampningsvarme end den udvalgte væske.

I et filtreringsapparat som illustreret på den medfølgende figur 1, der kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er et kammer 1 for en fødestrøm anbragt parallelt med et kammer 2 for en væske (B) tværs over en porøs polymer membran 3, og kammeret 1 holdes under tryk ved hjælp af en trykkilde 4, såsom en kompressor. Den side af den porøse polymere membran 3, som vender ind imod kammeret 1, betegnes A-overfladen, og den side af membranen, som vender ind imod kammeret 2, betegnes B-overfladen. Fødestrømmen føres fra et indløb 5 til kammeret 1 og opsamles fra et udløb 6 ved hjælp af en hane 9, mens væsken (B) føres fra et indløb 7 til kammeret 2 og opsamles fra et udløb 8 ved hjælp af en hane 10 sammen med et filtrat.

I appaturet som vist på fig. 2, som kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er et kammer 11 for en fødestrøm anbragt oven over et kammer 12 for en væske (B) tværs

- over en porøs polymer membran 13, som er forsynet med en porøs støtte 14. Kammeret 11 holdes under tryk ved hjælp af en trykkilde 15, såsom en kompressor. Den side af den porøse polymere membran 13, som vender ind imod kammeret 11, er A-overfladen, og den side af membranen, som vender ind imod kammeret 12, er B-overfladen. Fødestrømmen føres fra et indløb 16 til kammeret 11, mens væsken (B) føres fra et indløb 17 til kammeret 12 og opsamles fra et udløb 18 ved hjælp af en hane 20 sammen med et filtrat.
- 10 Den hydrofile porøse polymere membran, som anvendes ifølge opfindelsen, er en membran, der består af et polymert materiale med en opløselighedsparameter på mindst $25,58 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$, og den hydrofobe porøse polymere membran er en membran bestående af et polymert materiale med en opløselighedsparameter på højst $20,46 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

- Når de polymere materialer, der udgør de porøse polymere membraner, har en opløselighedsparameter (δ_p) på højst $20,46 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ eller mindst $25,58 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$, foretrækker man at udvide området for udvælgelsen af væsken (B). Man foretrækker især at anvende hydrofobe materialer med en opløselighedsparameter på højst $18,42 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ eller hydrofile polymere materialer med en opløselighedsparameter på mindst $30,39 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$.
- 20

- Passende eksempler på sådanne polymere materialer omfatter polytetrafluorethylen [opløselighedsparameter (δ_p): $12,69 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$, i det følgende forkortet "12,69"], polychlorotrifluorethylen (14,73), polybutadin (17,19), polypropylen (16,41), polyethylen (17,52), polypropylenglycol (18,20), polymethylsiloxan (15,35), polyisopren (16,57), polyethylmethacrylat (18,42), poly-n-butylmethacrylat (17,80), poly-t-butylmethacrylat (16,98), celluloseacetat (25,88; 26,89; 26,56), poly-p-phenylenterephthalamid (32,51), aromatisk polyhydrazid (33,25), polyvinylalkohol (39,0) og regenereret cellulose (49,27). I det tilfælde, hvor man anvender en kombineret membran, er denne opløselighedsparameter (δ_p) lig med para-
- 25
- 30

meteren for den kemiske substans, som udgør overfladen af den porøse polymere membran. Selv hvis en gennemsnitlig opløselighedsparameter beregnet ud fra en gennemsnitlig sammensætning af det polymere materiale, som udgør den
5 porøse polymere membran, ikke falder inden for de ovenfor beskrevne grænser, og når overfladen af den porøse polymere membran modificeres kemisk og opløselighedsparameteren for det polymere materiale, der udgør den modificerede overflade af den porøse polymere membran, falder inden for de
10 ovenfor beskrevne grænser, kan en porøs polymer membran med en sådan opløselighedsparameter også anvendes til separation og kondensation af organiske væsker ved ultrafiltrering ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Når den porøse membran består af et polymert materiale med
15 en opløselighedsparameter på mindst $30,69 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$, og der anvendes en hydrofob væske som væsken (B), kan grænserne for udvælgelse af en organisk væske til separation og kondensation udvides.

De effektive grænser for $\Delta P/d$ og for ΔP i ligningerne (1) -
20 (3) afhænger af poreformen i den porøse polymere membran. Med to porøse polymere membraner, der har næsten lige store værdier for $\bar{r}_a$ og P_r , bliver det effektive område for $\Delta P/d$ og for ΔP forøget, når porerne er næsten runde. Ligningerne (1) - (3) repræsenterer området for en rund poreform, og
25 når poreformen bliver ikke-rund, bliver det effektive område for $\Delta P/d$ og for ΔP mere snævert end området for ligningerne (1) - (3).

Når man desuden tilvejebringer vibrationer i væsken (B) eller i fødestrømmen i nærheden af overfladerne af den porøse
30 membran ved at tilvejebringe en ultrasonisk bølge i en ret vinkel til den porøse membran, kan såvel P_e som α forøges med 10 - 30%. Man må antage, at dette skyldes den bevægende virkning på den porøse membran i fødestrømmen og i væsken (B).

Ifølge den tredje udførelsesform for opfindelsen kan man fraseparere en udvalgt organisk væske i en fødestrøm bestående af en blanding indeholdende væsken i en enkelt fase med en tilstrækkelig stor værdi for Pe svarende til en α -værdi på $\alpha > 10$ eller $1/\alpha > 10$.

Ved den omhandlede fremgangsmåde er den ene side af en porøs polymer membran (X) i kontakt med en fødestrøm i en enkelt fase, som skal opdeles i flere faser, og den anden side af den porøse polymere membran (X) er i kontakt med en væske (B), som virker som ikke-opløsningsmiddel for membranen (X), samtidig med at væsken er et godt opløsningsmiddel for mindst én af de organiske væsker i fødestrømmen og tilsvarende et ringe opløsningsmiddel eller et ikke-opløsningsmiddel for mindst én anden af de organiske væsker i fødestrømmen. Når væsken (B) sættes kontinuerligt til fødestrømmen, tjener væsken (B) til at fremkalde en faseseparation til opdeling af fødestrømmen i to faser. Den organiske væske, som trænger igennem membranen (X), påvirkes kraftigt af den kemiske struktur af det polymere materiale, som udgør membranen (X). Når der anvendes en hydrofil porøs polymer membran, såsom en membran af regenereret cellulose, vil en hydrofil organisk væske trænge igennem membranen (X) og blande sig med væsken (B). Når der derimod anvendes en hydrofob porøs polymer membran, såsom en porøs membran af polytetrafluorethylen, polyethylen eller polypropylen, vil en hydrofob organisk væske passere igennem membranen (X). Hvis væsken (B) er et godt opløsningsmiddel eller et kvældende opløsningsmiddel for membranen (X), vil væsken (B) strømme baglæns ind i fødestrømmen, som skal opdeles i flere faser, og som et resultat heraf er det forbundet med vanskeligheder at separere og koncentrere en udvalgt organisk væske. Der findes imidlertid et tilfælde, hvor væsken (B) fortrinsvis er et kvældningsmiddel for membranen (X), hvis massefylden af væsken (B) er større end massefylden af den fødestrøm, der skal opdeles. Et sådant tilfælde er en ultrafiltrering ved anvendelse af et filtre-

ringsapparaturl som illustreret på fig. 4. Når væsken (B) er et godt opløsningsmiddel for alle de polymere materialesubstanser, som udgør membranen (X), er en separering og koncentration ved ultrafiltreringen umulig, bortset fra
5 specielle tilfælde. Som et eksempel på et sådant specielt tilfælde kan nævnes en blanding af acetone og phenol, som separeres ved anvendelse af vand som væsken (B) ved en temperatur på mindst 60°C.

Når væsken (B) på den anden side er et ikke-opløsningsmiddel for samtlige organiske væsker i fødestrømmen, er en separation og koncentration ved ultrafiltrering umulig.
10

Når der er tale om et filtreringsapparaturl som illustreret på fig. 3, foretrækkes det, at væsken (B) har en kemisk struktur, som i stor udstrækning er forskellig fra den kemiske struktur af det polymere materiale. I filtreringsapparaturl vist på fig. 4 giver ligheden i kemisk struktur imellem væsken (B) og det polymere materiale, der udgør membranen (X), ikke anledning til nogen problemer.
15

Et karakteristisk træk ved den omhandlede fremgangsmåde er, at væsken (B) er i kontakt med en porøs polymer membran (Y) med en værdi af $2\overline{ra}$ på mindst 10^{-6} cm.
20

En maksimal værdi af $2\overline{ra}$ for den porøse membran (Y) afhænger af den kemiske struktur af væsken (B) og af materialet, som udgør den porøse membran, og denne maksimale værdi er typisk omkring 10^{-3} cm, fortrinsvis højst 10^{-4} cm. Når værdien af $2\overline{ra}$ er mindre end 10^{-6} cm, bliver værdien af J bemærkelsesværdigt lille, og også værdien af α reduceres.
25

Den porøse membran (Y) kan i bemærkelsesværdig grad formindske mængden af væske (B) i det slutteligt opnåede filtrat, hvilket resulterer i en forøgelse af koncentrationen af den udvalgte organiske væske, som skal separeres fra og kondenseres, i filtratet. Det materiale, som udgør membra-
30

nen (Y), er ikke nødvendigvis det samme som det materiale, der udgør den porøse membran (X). Det er imidlertid nødvendigt, at væsken (B) er et ikke-opløsningsmiddel for den porøse membran (Y) og ikke et kvældende middel for den porøse membran (Y). Det foretrækkes, at afstanden imellem de porøse membraner (X) og (Y) er temmelig lille, fortrinsvis højst 1 mm. For at kunne opretholde en høj værdi af α er det nødvendigt at tilføre væsken (B) lidt efter lidt fra et sted uden for filtreringssystemet. Væsken (B) kan være indeholdt i et filterpapir ved imprægnering eller i åbningerne imellem fine partikler ved infiltration.

Når opløselighedsparameteren for de porøse polymere substanser, der udgør de porøse membraner (X) og (Y), højst er $20,46 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ eller mindst $25,58 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$, udvider man fortrinsvis området for udvælgelse af væsken (B). Det foretrækkes især at anvende hydrofobe polymere materialer med en opløselighedsparameter på højst $18,42 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ eller hydrofile polymere materialer med en opløselighedsparameter på mindst $30,69 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$.

Passende eksempler på sådanne polymere materialer omfatter polytetrafluorethylen [opløselighedsparameter (δp): $12,69 \text{ (J/cm}^3)$], i det følgende forkortet "12,69"], polychlor-ethylentriflourid (14,73), polybutadin (17,19), polypropylen (16,41), polyethylen (17,52), polypropylenglycol (17,72), polymethylsiloxan (15,35), polyisopren (16,57), polyethylmethacrylat (18,42), poly-n-butylmethacrylat (17,80), poly-t-butylmethacrylat (16,98), celluloseacetat (25,88; 16,89; 26,56), poly-p-phenylenterephthalamid (32,51), aromatisk polyhydrazid (33,25), polyvinylalkohol (39,0) og regenereret cellulose (49,27). I tilfælde, hvor der anvendes en kombineret membran, er dennes opløselighedsparameter (p) lig med parameteren for den kemiske forbindelse, der udgør overfladen af den porøse membran. Selv når en gennemsnitlig opløselighedsparameter beregnet ud fra den gennemsnitlige sammensætning af de polymere substanser, der udgør

den porøse membran, ikke falder inden for de ovenfor beskrevne områder, og når overfladen af den porøse membran modificeres kemisk, og opløselighedsparameteren for den forbindelse, der udgør den modificerede overflade af den porøse membran, falder inden for de ovenfor beskrevne grænser, kan man også anvende en porøs membran med en sådan opløselighedsparameter til separation og kondensation af organiske væsker ved ultrafiltrering ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

10 Når den porøse membran udgøres af et polymert materiale med en opløselighedsparameter på mindst $30,69 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$, og der anvendes en hydrofob væske som væsken (B), kan området for udvælgelse af den organiske væske, der skal frasepareres og kondenseres, udvides.

15 Ultrafiltreringen gennemføres under sådanne betingelser, at trykforskellen (Δp) over de porøse membraner (X) og (Y) tilfredsstillende ovenfor angivne ligninger (1) - (3).

Ved ΔP (Pa) forstås en trykforskel imellem trykket af fødestrømmen og trykket af væsken (B) ved den porøse membran (X) og en forskel imellem trykket af væsken (B) og trykket af et udvundet filtrat. Strømningen af en organisk væske ind i fødestrømmen, der skal separeres og kondenseres, eller af en organisk væske ind i fødestrømmen, der skal separeres og fjernes, er en strømning over den porøse membran (X) $\rightarrow$ væsken (B) $\rightarrow$ den porøse membran (Y). Uden for de ovennævnte grænser vil værdien af α nærme sig til 1, og som et resultat heraf bliver separationen og kondensationen af en udvalgt organisk væske umulig.

30 Det effektive område for ΔP i ligningerne (1) - (3) afhænger af poreformen i den porøse polymere membran. Med to porøse polymere membraner, der har næsten lige store værdier for $2\overline{ra}$ og Pr , vil det effektive område for ΔP blive større, når porestørrelsen tilnærmer sig en rund form. Lig-

ningerne (1) - (3) repræsenterer området for en rund poreform, og når poreformen bliver ikke-rund, er det effektive område for ΔP mere snævert end området for ligningerne (1) - (3).

- 5 Når man endvidere tilvejebringer vibrationer i væsken (B) eller i fødestrømmen i nærheden af de porøse membraners overflade ved at tilvejebringe en ultrasonisk bølge i en ret vinkel til de porøse membraner, kan såvel P_e -værdien som α -værdien forøges med omkring 10 til 30%. Dette må
10 antages at kunne forklares ved den bevægende virkning på de porøse membraner i fødestrømmen og i væsken (B).

Ved den fjerde udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er et første karakteristisk træk, at en fødestrøm i en enkelt fase bringes i en tilstand af faseadskillelse. Eftersom en fødestrøm i en tilstand af faseadskillelse kan separeres i to faser, almindeligvis ved
15 henstand, har man næppe forsøgt at separere en sådan fødestrøm ved anvendelse af en porøs membran. Selv om man forsøger en sådan separation, er den porøse membran af
20 ultrafiltrerings-typen, og teknikken for kontinuerlig membranseparation har ikke været udført. Selv når ultrafiltreringen af en fødestrøm i en fase gennemføres, uden at der foretages en faseadskillelse, ved anvendelse af en kombination af en hydrofil porøs polymer membran og en
25 hydrofob porøs polymer membran, er værdien af α omkring 1, og det er meget vanskeligt at fraseparere og kondensere en udvalgt organisk væske i fødestrømmen i industriel målestok.

Et andet karakteristisk træk er, at den porøse membran,
30 som anvendes ved ultrafiltreringen, har en værdi af $2\overline{ra}$ på mindst 10^{-6} cm. Kun når fødestrømmen, der skal separeres, befinder sig i en tilstand af faseadskillelse, kan man anvende en porøs membran med en så stor porestørrelse. Når værdien af $2\overline{ra}$ er mindre end 10^{-6} cm,

reduceres Pe-værdien kraftigt, hvilket vil sige, at den falder til under $1/2$, mens værdien af α nærmer sig 1. Først når værdien af $2\overline{ra}$ bliver mindst 10^{-6} cm, opnås fordelene ved at foretage en faseadskillelse af fødestrømmen. En maksimal værdi af $2\overline{ra}$ for den porøse membran, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan bestemmes i det væsentlige i afhængighed af forskellen i sammensætning mellem fødestrømmen i en enkelt fase og de to væsker, der opstår ved faseadskillelsen, og i afhængighed af den kemiske sammensætning af den porøse membran, trykforskellen (ΔP) over membranen samt membranens tykkelse (d). En maksimal værdi af $2\overline{ra}$ må formodes at være omkring ti gange så stor som diameteren af de dispersionspartikler, som er til stede i fødestrømmen under faseadskillelsen. Den maksimale værdi af $2\overline{ra}$ er typisk omkring 2×10^{-3} cm. Når $2\overline{ra}$ har en størrelse på over 3×10^{-3} cm, kan en organisk væske ikke frasepareres og kondenseres, medmindre trykket højst er omkring 13,3 Pa. Dette påførte tryk svarer generelt til et tryk, der er mindre end det tryk, som er nødvendigt for at holde fødestrømmen i en fluidiseret tilstand, og i princippet er det muligt at gennemføre en kontinuerlig ultrafiltrering ved anvendelse af en sådan porøs membran.

Som et tredje karakteristisk træk ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen gennemføres ultrafiltreringen samtidigt eller successivt ved anvendelse af en kombination af en porøs hydrofil polymer membran og en porøs hydrofob polymer membran.

Det er muligt kontinuerligt og fuldstændigt at adskille en fødestrøm efter fase separationen i en dispergeret fase og et dispergeringsmedium og at udvinde de to faser ved anvendelse af mindst to porøse polymere membraner bestående af polymere materialer med forskellige opløselighedsparametre. Med en hydrofil porøs polymer membran ale-

ne eller med en hydrofob porøs polymer membran alene er det umuligt kontinuerligt at adskille en fødestrøm efter faseadskillelsen, og gennemtrængningshastigheden (J) aftager med tiden og reduceres undertiden til nul ($\text{cm}^3/\text{sek.}$).

- 5 For at forøge værdien af J foretager man fortrinsvis en forøgelse af trykforskellen (ΔP) over den porøse polymere membran og af den gennemsnitlige porestørrelse $2\bar{r}_a$. Imidlertid reduceres separationskoefficienten (α) ekstremt, hvis ΔP er højere end en specifik værdi defineret som en
- 10 funktion af $2\bar{r}_a$. For samtidigt at kunne forøge J og α er det derfor nødvendigt, at ΔP og $2\bar{r}_a$ tilfredsstiller et specifikt indbyrdes forhold, der empirisk kan angives ved følgende ligning:

$$\Delta P \leq C / \bar{r}_a \quad (9)$$

- 15 hvori C er en konstant, hvis bestemmelse afhænger af det polymere materiale, som udgør den porøse membran, intervallet for porestørrelsesfordelingen, poreformen, forskellen i sammensætning imellem fødestrømmen i en enkelt fase og fødestrømmen efter faseadskillelsen (eksempelvis en dispergeret fase) og temperaturen.

- 20 Hvis poreformen antages at være rund, og hvis området for porestørrelsesfordelingen antages at være $\bar{r}_4/\bar{r}_3 \leq 1,5$, er C omkring $2,67 \times 10^{-2} (\text{Pa} \cdot \text{cm})$. Værdierne af $\bar{r}_4$ og $\bar{r}_3$ defineres ved de følgende ligninger, der gør brug af en frekvensfunktion $[N(r)]$ for porestørrelsesfordelingen:

$$\left. \begin{aligned} \bar{r}_3 &= \frac{\int r^3 N(r) dr}{\int r^2 N(r) dr} \\ \bar{r}_4 &= \frac{\int r^4 N(r) dr}{\int r^3 N(r) dr} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

- 25 Hermed kan ligningen (9) angives ved de følgende to ligninger:

$$\Delta P_1 \leq 5,33 \times 10^{-2} / \bar{r}_{a1} \quad (4)$$

$$\Delta P_2 \leq 5,33 \times 10^{-2} / \bar{r}_{a2} \quad (5)$$

hvor i tallene 1 og 2 i ΔP_1 og ΔP_2 repræsenterer henholdsvis en porøs hydrofil polymer membran og en porøs hydrofob polymer membran.

For at kunne forøge værdien af α foretrækker man, at ΔP_1 og ΔP_2 tilfredsstiller følgende to ligninger:

$$\Delta P_1 \leq 2,67 \times 10^{-2} / \overline{ra_1} \quad (6)$$

$$\Delta P_2 \leq 2,67 \times 10^{-2} / \overline{ra_2} \quad (7)$$

Når værdierne af ΔP_1 og ΔP_2 reduceres inden for de grænser, som tilfredsstiller ligningerne (4) og (5), forøges værdien af α ekstremt og bliver konstant inden for de grænser, der tilfredsstiller ligningerne (6) og (7).

10 Når man anvender en kombination af en porøs hydrofil membran, der i det væsentlige består af et polymert materiale med en opløselighedsparameter (δp), der typisk er mindst $25,58 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$, fortrinsvis mindst $30,69 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$, og en porøs hydrofob membran, der i det væsentlige består af
15 et polymert materiale, hvis opløselighedsparameter (δp) typisk er højst $20,46 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$, fortrinsvis højst $18,42 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$, kan intervallet for sammensætningen af den fødestrøm, der skal separeres, udvides stærkt.

Passende eksempler på sådanne polymere materialer omfatter
20 polytetrafluorethylen [opløselighedsparameter (δp): $12,69 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$, i det følgende forkortet "12,69", polychlortri-
fluorethylen (14,73), polybutadin (17,19), polypropylen (16,41), polyethylen (17,52), polypropylenglycol (17,72), polymethylsiloxan (15,35), polyisopren (16,57), polymethylmethacrylat (17,80), poly-t-butylmethacrylat (16,98), cellulose-
25 acetat (25,88; 26,89; 26,56), poly-p-phenylenterephthalat (32,88; 26,89; 26,56), poly-p-phenylenterephthalat (32,51), aromatisk polyhydrazid (33,25), polyvinylalkohol (39,0) og regenereret cellulose (49,27).

I tilfælde af, at der anvendes en kombineret membran, er

- dennes opløselighedsparameter (δ_p) lig med opløselighedsparameteren for den kemiske forbindelse, der udgør overfladen af den porøse membran. Selv om en gennemsnitlig opløselighedsparameter beregnet ud fra den gennemsnitlige sammensætning af det polymere materiale, som udgør den porøse membran, ikke falder inden for det ovenfor angivne interval, og når overfladen af den porøse membran modificeres kemisk, og opløselighedsparameteren af materialet, som udgør den modificerede overflade af den porøse membran, falder inden for det ovenfor angivne interval, kan man også anvende en porøs membran med en sådan opløselighedsparameter til separation og kondensation af organiske væsker ved ultrafiltrering ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Blandt de hydrofile porøse membraner foretrækker man specielt porøse membraner af regenereret cellulose med en gennemsnitlig porestørrelse ($2\overline{r_a}$) på mellem 5×10^{-6} cm og 5×10^{-4} cm bedømt ud fra gennemtrængningshastigheden (J), separationskoefficienten (α) og sammensætningsområdet for den fødestrøm, der skal separeres.
- Når man gennemfører ultrafiltreringen ved anvendelse af en kombination af en porøs hydrofil membran og en porøs hydrofob membran, foretrækker man, for at opretholde en høj gennemtrængningshastighed, at fødestrømmen under faseadskillelsen omrøres. Også når ultrafiltreringen gennemføres kontinuerligt under betingelser, hvor gennemtrængningshastigheden (J) og separationskoefficienten (α) holdes på høje værdier, foretrækkes det, at begge typer af porøse membraner anvendes på samme tid, og at ultrafiltreringen gennemføres ved anvendelse af begge membrantyper.
- Når mængden af den udvalgte organiske væske i fødestrømmen, som skal frasepareres, er ensidig, dvs. af størrelsesordenen op til omkring 20 vægtprocent eller mere end omkring 80 vægtprocent, er det af betydning, at den side af den porøse polymere membran, som ikke er i kontakt med fødestrømmen, der skal separeres, og hvori en organisk væske

- i en mindre mængde trænger ind (eksempelvis kammeret 202 eller 203 i filtreringsapparatet som vist på fig. 5) holdes under et tryk, der er afpasset efter den hydrostatiske trykforskel (ΔP), således at det ikke bliver muligt for filtratet at trænge igennem den porøse membran. Det er også væsentligt, at ultrafiltreringen gennemføres successivt ved kontinuerlig tilførsel af fødestrømmen, indtil der ikke er nogen stor forskel i væskesammensætningen af den fødestrøm, der skal separeres.
- 10 De porøse polymere membraner, som kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan have form af plane membraner, rørformede membraner eller spiralformede membraner.
- Ifølge den femte udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan ethanol frasepareres og kondenseres fra en vandig ethanolopløsning. Nærmere bestemt sætter man et specifikt metalsalt eller ammoniumsalt til en vandig ethanolopløsning for at bringe denne i en tilstand af faseadskillelse, dvs. for at separere opløsningen i en ethanolfase og en vandig fase, hvorefter man gennemfører ultrafiltreringen ved anvendelse af mindst ét par membraner bestående af en porøs hydrofil polymer membran og en porøs hydrofob polymer membran, der hver har en værdi af $2\bar{r}_a$ på mindst ca. 10^{-6} cm. Den porøse hydrofile polymere membran tillader selektivt den vandige fase at trænge ind, mens den porøse hydrofobe polymere membran selektivt tillader ethanolfasen at trænge ind, og som et resultat heraf kan ethanol let separeres fra og kondenseres fra en fortyndet vandig opløsning heraf, praktisk talt uden forbrug af energi. Ifølge denne fremgangsmåde er Pe tilstrækkelig stor, og ethanolseparationskoefficienten (α) er mindst 20.
- 15
20
25
30

En væske, der har et højt vandindhold, vil selektivt trænge igennem en porøs hydrofil polymer membran, mens en væske, der har et lavere vandindhold, selektivt vil trænge igennem en porøs hydrofob polymer membran. Selv om to væ-

skers fysiske dispersionstilstande er forskellige, dvs. uanset om en væske med et højt vandindhold dispergeres i en væske med et lavt vandindhold, eller en væske med et lavt vandindhold dispergeres i en væske med et højere vandindhold, eller hvis den samlede væskemængde separeres i to faser over kun én grænseflade, vil den selektive permeabilitet ikke ændre sig, men forblive konstant. Det betyder, at en væske med et højere vandindhold altid kan opnås igennem den hydrofile porøse polymere membran, mens en væske med et lavere vandindhold altid kan opnås igennem den hydrofobe porøse polymere membran.

Ifølge den foreliggende opfindelse kan man underkaste en vandig ethanolopløsning en faseseparation ved at tilsætte mindst én forbindelse valgt fra gruppen bestående af (a) fluorider af et alkalimetal, såsom kaliumfluorid, (b) hydroxider af et alkalimetal, såsom kaliumhydroxid og natriumhydroxid, (c) sulfater af et alkalimetal, såsom natriumsulfat, (d) carbonater af et alkalimetal, såsom kaliumcarbonat og natriumcarbonat, (e) thiosulfater af et alkalimetal, såsom natriumthiosulfat, (f) sulfater af et metal med en ionradius på mindst 0,13 nm (med undtagelse af jordalkalimetaller) og med en opløselighed i vand ved 25°C på mindst 10 g/100 ml, såsom mangansulfat, aluminiumsulfat og magnesiumsulfat, og (g) ammoniumsalte, såsom ammoniumfluorid og ammoniumsulfat. Mængden af en sådan forbindelse skal ikke være mindre end den mængde, som fremkalder faseadskillelsen i en vandig ethanolopløsning ved tilsætning til en sådan opløsning.

Med hensyn til fælles egenskaber er disse forbindelser let opløselige i vand, mens de er tungt opløselige i ethanol. I væskeblandinger, der er separeret i to faser, bliver fordelingsforholdet imellem vand, ethanol og en tredje forbindelse, som tilsættes til fremkaldelse af faseadskillelse, i den vandige alkoholopløsning som følger: En stor mængde af denne tredje forbindelse og en lille mængde ethanol op-

løses i en væske, der har et højt vandindhold, mens en lille mængde af den tredje forbindelse og en stor mængde ethanol opløses i en væske, der har et lavere vandindhold. Når en forbindelse valgt blandt de ovennævnte grupper (a),
5 (b), (c), (d), (e), (f) og (g) sættes til den vandige ethanolopløsning i en mængde, der ikke er mindre end den specifikke mængde, der afhænger af koncentrationen af ethanol i den vandige ethanolopløsning, den valgte forbindelse og temperaturen af den vandige ethanolopløsning,
10 separeres den vandige ethanolopløsning i en væske, der indeholder vand, størstedelen af den tilsatte forbindelse og en lille mængde ethanol (i det følgende benævnt "den vandige fase"), og en væske, der indeholder størstedelen af ethanolen, en lille mængde vand og en lille mængde af den
15 tilsatte forbindelse (i det følgende benævnt "ethanolfasen").

Når man eksempelvis blander en 50 vægtprocent vandig kaliumopløsning med en 20 vægtprocent vandig ethanolopløsning ved 25°C, undergår blandingen omgående en faseadskillelse
20 til dannelse af en vandig fase med en sammensætning svarende til et forhold imellem kalium, vand og ethanol på 52,8:46,9:0,3 (efter vægt) og en ethanolfase med en sammensætning svarende til et forhold imellem kalium, vand og ethanol på 0,1:10,5:89,4 (efter vægt). Når man ved fase-
25 adskillelsen opnår to opløsninger med disse sammensætninger, vil den vandige fase selektivt trænge igennem en porøs hydrofil polymer membran, mens ethanolfasen selektivt vil trænge igennem en porøs hydrofob polymer membran.

Ved anvendelse af en porøs polymer membran med en værdi af $\overline{2ra}$ på mindst 10^{-6} cm kan Pe-værdien forøges så meget
30 som muligt inden for et område, hvor selektiviteten af en væske, der er i stand til at trænge igennem hver af de porøse membraner, kan opretholdes, og en sådan høj koncentration, som indtil nu har været ukendt, kan hurtigt tilvejebringes.

Det polymere materiale, som udgør en porøs polymer membran, og som gør det muligt for henholdsvis den vandige fase og for ethanolfasen at trænge selektivt igennem, kan udvælges på basis af sin opløselighedsparameter.

- 5 De polymere materialer, som udgør de porøse hydrofile polymere membraner, der kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, omfatter for eksempel sådanne materialer, der har en opløselighedsparameter på mindst $30,69 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$, såsom regenereret cellulose [$\delta p: 49,27 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$, i det følgende forkortet "49,27"], polyvinylalkohol (39,0), poly-p-phenylenterephthalamid (32,51) og aromatisk polyhydrazid (33,25).

- De polymere materialer, som udgør de porøse hydrofobe polymere membraner, der kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, omfatter for eksempel sådanne materialer, der har en opløselighedsparameter på højst ca. $18,42 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$, såsom polytetrafluorethylen [$\delta p: 12,69 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$, i det følgende forkortet "12,69"], polychlorotrifluorethylen (14,73), polybutadin (17,19), polypropylen (16,41), polyethylen (17,52), polypropylenglycol (17,72), polymethylsiloxan (15,35), polyisopren (16,57), polyethylmethacrylat (18,42), poly-n-butylmethacrylat (17,80) og poly-t-butylmethacrylat (16,98).

- Man kan anvende en hvilken som helst kombination af en porøs hydrofil polymer membran og en porøs hydrofob polymer membran, hvis opløselighedsparameteren for hvert af de polymere materialer, der udgør henholdsvis den hydrofile og den hydrofobe membran, falder inden for de ovenfor angivne intervaller. Med henblik på at forøge selektiviteten af den porøse membran og Pe-værdien på samme tid foretrækker man, at forskellen i opløselighedsparameter imellem de polymere materialer, der udgør henholdsvis den hydrofile og den hydrofobe membran, forøges.

Som porøs hydrofil polymer membran foretrækker man at an-

vende en membran af regenereret cellulose med en opløselighedsparameter, der hører til den største gruppe. Med en membran af regenereret cellulose kan ultrafiltreringen gennemføres uden reduktion af selektiviteten af den
 5 porøse membran for den vandige fase inden for et stort interval af $2\overline{ra}$ fra 5×10^{-6} cm til 1×10^{-3} cm.

Værdien af $2\overline{ra}$ for en porøs polymer membran er nært knyttet til trykforskellen (ΔP) med hensyn til separationseffektiviteten, og det foretrækkes, at såvel den hydrofile
 10 polymere membran som den hydrofobe polymere membran tilfredsstiller følgende ligning:

$$\Delta P \leq 5,33 \times 10^{-2} / \overline{ra} \quad (8)$$

Uanset hvilken tilstand af fysisk dispersion den vandige fase og ethanolfasen antager under faseadskillelsen, er
 15 denne tilstand konstant derved, at den ene af de to faser selektivt trænger igennem enten den hydrofile eller den hydrofobe polymere membran. Nærmere bestemt påvirker tilstanden af den fysiske dispersion af de to faser ikke den selektive permeabilitet af den porøse membran, uanset om
 20 den vandige fase dispergeres i ethanolfasen, eller ethanolfasen dispergeres i den vandige fase, eller den samlede væske separeres i de to faser over kun en enkelt grænseflade. For at opnå en høj Pe-værdi ved en lille trykforskel foretrækkes det imidlertid, at den vandige ethanolopløsning omrøres under faseadskillelsen. Med hensyn til
 25 omrøringsmetoden kan man generelt anvende en hvilken som helst omrøringsanordning, og man kan således eksempelvis foretage omrøringen ved hjælp af en roterende propel eller en ultrasonisk bølgeoscillator, eller man kan blæse en gas
 30 igennem opløsningen under faseseparationen ved hjælp af en pumpe.

Fordelene ved denne fremgangsmåde er følgende:

- (a) Man kan let fraseparere og kondensere ethanol, uden at der forbruges en stor energimængde som ved destillation.
- 5 (b) Eftersom værdien af $2\overline{ra}$ for den porøse polymere membran er så stor som mindst ca. 10^{-6} cm, er J ekstremt stor.
- (c) Eftersom arbejdsstrykket er meget lavt, er det ikke nødvendigt, at det anvendte apparatur har en trykbestandig struktur.
- 10 (d) Strukturen af det anvendte apparatur er simpel.
- (e) Eftersom separationen kan foretages med høj effektivitet (dvs. en høj separationskoefficient og en høj separationshastighed), kan det anvendte apparatur udføres i lille målestok.
- 15 (f) Når den selektive gennemtrængning baseret på affiniteten imellem den porøse membran og den fraseparerede fase gennemføres, kan separationen gennemføres på basis af forskellen i affinitet imellem de to adskilte faser, selv om der ikke
- 20 er nogen forskel imellem deres massefylde.
- (g) Eftersom både ethanol og vand kan fjernes fra en vandig ethanolopløsning, er det muligt kontinuerligt at kondensere den vandige ethanolopløsning.
- 25 Ifølge den sjette udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan man fraseparere og kondensere ethanol fra en vandig ethanolopløsning. Når man nærmere bestemt sætter et middel til den vandige opløsning for at fremkalde en faseadskillelse, dvs. når den vandige opløsning i én
- 30 fase omdannes til en opløsning bestående af to væsker i

én fase, hvorefter ultrafiltreringen af den vandige ethanolopløsning gennemføres ved hjælp af mindst et par membraner bestående af en porøs hydrofil polymer membran og en porøs hydrofob polymer membran, der hver har en værdi af $\overline{2ra}$ på mindst 10^{-6} cm, kan fasen indeholdende det tilsatte middel, hvori forholdet imellem ethanol og vand er stærkt forøget, og den vandige fase hurtigt og fuldstændigt adskilles med en tilstrækkelig stor værdi af J, praktisk talt uden energiforbrug. Når fasen af det tilsatte middel underkastes en destillation, kan man let opnå vandfri ethanol.

Ved den omhandlede fremgangsmåde trænger den vandige fase selektivt igennem en porøs hydrofil polymer membran, mens fasen indeholdende det tilsatte middel selektivt trænger igennem en porøs hydrofob polymer membran. Selv om de to væskers tilstand med hensyn til fysisk dispersion er forskellige ved fase separationen, uanset om den vandige fase dispergeres i fasen bestående af det tilsatte middel, eller det tilsatte middel dispergeres i den vandige fase, eller den samlede væske adskilles i to faser over kun en enkelt grænseflade, er membranens selektive permeabilitet konstant, og den vandige fase trænger selektivt igennem den hydrofile polymere membran, mens fasen bestående af det tilsatte middel trænger selektivt igennem den hydrofobe polymere membran. Med en værdi af $\overline{2ra}$ på under 10^{-6} cm sker der en mærkbar reduktion af J, hvorved man ikke kan gennemføre en separat filtrering af den vandige fase og af fasen bestående af det tilsatte middel.

Midlerne, som kan tilsættes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, omfatter organiske væsker, som har en opløselighed i vand ved 25°C på højst 1 vægtprocent, en opløselighed i ethanol ved 25°C på mindst 50 vægtprocent og et kogepunkt på højst 200°C . Den mængde af tilsætningsmidlet, som kan anvendes ved fremgangsmåden, ligger ikke under den mængde, som fremkalder en faseadskillelse af den vandige

ethanolopløsning, når midlet sættes til en sådan opløsning.

Som eksempler på anvendelige organiske væsker kan anføres benzen, toluen, allylethylether, isobutylchlorid, benzylchlorid, diethyloxaloacetat, 2-octanon, ethyl-o-acetat, oleinsyre, α -chlor-m-xylen, α -chlor-p-xylen, ethylchloracetat, 2-chlorpyridin, geraniol, allylacetat, t-butylacetat, diallylether, cyclopentan, diphenylhydrazin, N,N-butylanilin, dipenten, cis-1,3-dimethylcyclohexan, ethylthiocyanat, tetramethylbly, α -terpinen, β -terpinen, terpinolen, ethyltrichloracetat, o-tolunitril, benzylidennonanoldichlorid, o-xylen- m-xylen, p-xylen, l-phenyl-l-butanon, propiophenon, methylpropionat, α -bromxylen, 2-methylpyrrol, N-methylpyrrol, 6-methyl-5-hepten-2-on, allyliodid, isobutyliodid, l-iodnaphthalen, α -limonen, diallylsulfid, diethylsulfid og tri-m-tolyl-phosphat samt vilkårlige blandinger deraf.

Blandt de fælles egenskaber af disse organiske væsker kan nævnes deres ringe opløselighed i vand og deres ekstremt høje opløselighed i ethanol. Det betyder, at fordelingsforholdet imellem vand, ethanol og det tilsatte middel i den vandige alkoholopløsning under faseadskillelsen bliver som følger: En stor mængde vand, en lille mængde ethanol og en meget lille mængde tilsætningsmiddel opløses i den vandige fase, og en stor mængde tilsætningsmiddel, en lille mængde ethanol og en meget lille mængde vand opløses i fasen bestående af tilsætningsmidlet. Når forholdet imellem ethanol og vand i de to faser sammenlignes, er forholdet imellem ethanol og vand i fasen bestående af tilsætningsmidlet karakteristisk meget højere end forholdet i den vandige fase. Det er således muligt mærkbart at forøge forholdet imellem ethanol og vand i en kort tidsperiode, praktisk talt uden energiforbrug, ved at tilsætte et middel til separation af den vandige ethanolopløsning i de to faser og hurtigt separere den ene fase fra den anden ved hjælp af en porøs polymer membran.

Eftersom fasen bestående af det tilsatte middel er en trekomponent-blanding, kan man let isolere vandfri ethanol ved destillation. Nærmere bestemt destilleres først en trekomponent-azeotrop (med det laveste kogepunkt),
5 hvorefter en azeotrop af ethanol og vand destilleres.

Når en vandig ethanolopløsning bringes i en tilstand af faseadskillelse til opnåelse af en vandig fase og en ethanolfase, er det muligt at tilsætte (I) en azeotrop af ethanol og vand, (II) en azeotrop af ethanol og et tilsætnings-
10 middel eller (III) en azeotrop af ethanol, vand og et tilsætningsmiddel til den vandige ethanolopløsning til fremkaldelse af en faseadskillelse.

Når for eksempel den fraseparerede fase bestående af tilsætningsmidlet hurtigt skilles fra ved hjælp af en porøs
15 membran og derefter udsættes for en destillation til opnåelse af vandfri ethanol, kan de ovennævnte azeotroper (II) og (III) opnås som destillater. Når omvendt den vandige fase underkastes en destillation, kan de ovennævnte azeotroper (I) og (III) opnås som destillater. Ved således
20 at sætte azeotroperne (I), (II) og (III) til den vandige ethanolopløsning kan tilsætningsmidlet effektivt udvindes og genbruges.

De polymere materialer, som udgør de porøse polymere membraner, som selektivt gør det muligt for den vandige fase
25 og tilsætningsmiddel-fasen at trænge igennem, kan hver for sig udvælges på basis af deres opløselighedsparametre.

De polymere materialer, som udgør de porøse hydrofile polymere membraner til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, omfatter eksempelvis materialer med en opløselighedsparameter på mindst $30,69 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$, såsom
30 regenereret cellulose [δ p: $49,27 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$, i det følgende forkortet "49,27"], polyvinylalkohol (39,0), poly-p-phenylen-terephthalamid (32,51) og aromatisk polyhydrazid (33,25).

De polymere materialer, som udgør de porøse hydrofobe polymere membraner, der kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, omfatter eksempelvis materialer med en opløselighedsparameter på højst $18,42 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$, såsom polytetrafluorethylen [δ_p : $12,69 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$, i det følgende forkortet "12,69"], polychlortrifluorethylen (14,75), polybutadien (17,19), polypropylen (16,41), polyethylen (17,52), polypropylenglycol (17,72), polymethylsiloxan (15,35), polyisopren (16,57), polyethylmethacrylat (18,42), poly-n-butylmethacrylat (17,80) og poly-t-butylmethacrylat (16,98).

Enhver kombination af en porøs hydrofil polymer membran og en porøs hydrofob polymer membran kan anvendes, hvis δ_p for de polymere materialer hver for sig falder inden for de ovenfor angivne intervaller. Med henblik på at forøge selektiviteten af den porøse membran og P_e på samme tid foretrækker man, at forskellen i δ_p imellem det polymere materiale, der udgør den hydrofile membran, og det polymere materiale, der udgør den hydrofobe membran, forøges.

Som materiale for den porøse hydrofile polymere membran foretrækker man regenereret cellulose med en opløselighedsparameter, der hører til den største gruppe. Med en porøs membran af regenereret cellulose kan man udføre ultrafiltreringen uden at reducere selektiviteten af membranen for den vandige fase inden for et stort område af $2\overline{r_a}$ på mellem $5 \times 10^{-6} \text{ cm}$ og $5 \times 10^{-4} \text{ cm}$.

Værdien af $2\overline{r_a}$ for en porøs polymer membran er nært knyttet til trykforskellen (ΔP) for separationseffektiviteten, og det foretrækkes, at såvel den porøse hydrofile polymere membran som den porøse hydrofobe polymere membran tilfredsstiller de ovenfor angivne ligninger (1), (2) og (3).

Uanset hvilken tilstand af fysisk dispersion den vandige fase og ethanolfasen i fødestrømmen antager under faseadskillelsen, er denne tilstand konstant derved, at den ene

af de to faser selektivt trænger igennem den ene af de porøse membraner, mens den anden fase trænger igennem den anden porøse membran. Uanset om den vandige fase er dispergeret i ethanolfasen, eller ethanolfasen er dispergeret i den vandige fase, eller hele væskemængden er adskilt i de to faser over kun en enkelt grænseflade, påvirker den fysiske dispersionstilstand ikke den selektive permeabilitet af membranen. For at opnå en høj P_e -værdi ved et lille effektivt tryk foretrækker man imidlertid, at den vandige ethanolopløsning omrøres under faseadskillelsen. Til denne omrøring kan man anvende enhver velkendt omrøringsmetode, eksempelvis en roterende propel eller en ultrasonisk bølgeoscillator, eller man kan blæse en gas igennem opløsningen ved hjælp af en pumpe.

15 Fordelene ved denne fremgangsmåde er følgende:

- (a) Ved tilsætning af et middel til en fortyndet vandig ethanolopløsning til fremkaldelse af faseseparation kan forholdet imellem ethanol og vand forøges uden energiforbrug.
- 20 (b) Eftersom værdien af $2\overline{ra}$ for den anvendte porøse membran er så stor som mindst 10^{-6} cm, er J ekstremt stor.
- (c) Eftersom arbejdsstrykket er meget lavt, er det ikke nødvendigt, at procesapparatet udføres med en trykbestandig struktur.
- 25 (d) Eftersom strukturen af det anvendte apparatur er meget simpel, samtidig med at α er meget stor, kan det anvendte apparatur udføres i bemærkelsesværdig lille størrelse.
- 30 (e) Da den selektive permeabilitet bestemmes ved forskellen i affinitet imellem den porøse membran og den organiske væskefase, der skal skilles fra, kan

adskillelsen let foretages på basis af forskellen i affinitet imellem de to faser, også når der ikke er forskel imellem deres massefylder.

- 5 (f) Ved at destillere fasen, der består af det tilsatte middel, kan man opnå vandfri ethanol.
- (g) Ved at destillere den vandige fase kan man fjerne vandet.
- 10 (h) Ved at tilsætte en vand-ethanol-azeotrop, en vand-ethanol-tilsætningsmiddel-azeotrop og/eller en ethanol-tilsætningsmiddel-azeotrop fremstillet ved at destillere den vandige fase og fasen bestående af tilsætningsmidlet, opnået ved membranfiltreringen, til den vandige ethanolopløsning som en ny fødestrøm til fremkaldelse af faseadskillelse, kan man kontinuer-
- 15 ligt kondensere ethanol fra den vandige ethanolopløsning, samtidig med at man fjerner fasen bestående af tilsætningsmidlet fra den vandige fase ved hjælp af den porøse membran.

Opfindelsen forklares nærmere ved hjælp af de medfølgende
20 tegninger, hvor:

Figur 1 illustrerer en udførelsesform for et filtreringsapparat af horisontal type til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, hvilket apparatur består af et kammer 1 for en fødeblanding, et kammer 2 for en væske (B),
25 en porøs polymer membran 3, en trykkilde 4, et indløb 5 for fødeblandingen, et udløb 6 for fødeblandingen, et indløb 7 for væsken (B), et udløb 8 for væsken (B) og et filtrat, en hane 9 ved udløbet 6 og en hane 10 ved udløbet 8. A er den overflade af den porøse polymere membran 3, der vender ind
30 mod kammeret 1, og B er den overflade, der vender ind imod kammeret 2.

Figur 2 illustrerer en anden udførelsesform for et filteringsapparat af vertikal type til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, hvilket apparatur består af et kammer 11 for en fødeblanding, et kammer 12 for en væske (B), en porøs polymer membran 13, en porøs støtte 14 for membranen 13, en trykkilde 15, et indløb 16 for fødeblandingen, et indløb 17 for væsken (B), et udløb 18 for væsken (B), en hane 19 ved indløbet 17 og en hane 20 ved udløbet 18. A er den overflade af den porøse polymere membran 13, der vender ind mod kammeret 11, og B er den overflade, der vender ind mod kammeret 12.

Figur 3 viser endnu en udførelsesform for et filteringsapparat af horisontal type til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, hvilket apparatur består af en porøs polymer membran 101 (X), et kammer 102 for en væske (B), en porøs polymer membran 103 (Y), et kammer 104 for en fødeblanding, et kammer 105 for et filtrat, et udløb 106 for filtratet, en cylinder 107 for tilførsel af væsken (B), pakninger 108, en afbalanceret vægt 109 til kontrol af trykket, en trykkilde 110, en hane 111 ved udløbet 106, et udløb 112 for fødeblandingen og en hane 113 ved udløbet 112.

Figur 4 illustrerer en anden udførelsesform for et filteringsapparat af vertikal type til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, og i dette apparatur er de nummererede bestanddele 101 - 111 de samme som vist på figur 3.

Figur 5 illustrerer en anden udførelsesform for et filteringsapparat af horisontal type til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, og dette apparatur består af et kammer 201 for en fødeblanding, et kammer 202 for et filtrat, et kammer 203 for et filtrat, en porøs hydrofil polymer membran 204, en hydrofob polymer membran 205, et indløb 206 for en fødeblanding, et indløb 207 for en væske (B), en trykkilde 208, en rotor 209 anbragt i den nederste del af

kammeret 201, et udløb 210 for filtratet i kammeret 202, en hane 211 ved udløbet 210, et udløb 213 for filtratet i kammeret 203, en hane 214 ved udløbet 213 og porøse støtter 215 for membranerne 204 og 205.

- 5 Figur 6 illustrerer endnu en udførelsesform for et filtreringsapparat af horisontal type til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, og dette apparat består af en porøs hydrofil polymer membran 301, en porøs hydrofob polymer membran 302, porøse støtter 303 og 303'
- 10 for membranerne 301 og 302, o-formede siliconeringe 304 og 304', et kammer 305 for en fødeblanding, en rotor 306, en omrører 307 og et indløb 308 for fødeblandingen.

- Figur 7 er et diagram, der illustrerer en udførelsesform for et apparat, der anvendes til fremstilling af vandfri
- 15 ethanol ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, hvilket apparat omfatter et filtreringsapparat 309, en porøs hydrofil polymer membran 310 anbragt i filtreringsapparatet 309, en porøs hydrofob polymer membran 311 anbragt i filtreringsapparatet 309, en første destillationskolonne 312, en
- 20 anden destillationskolonne 313 og en tredje destillationskolonne 314.

De parametre, der benyttes til specifikation af egenskaberne ved den foreliggende opfindelse, kan måles ved følgende metoder:

25 A. Gennemsnitlig porestørrelse ($\overline{2ra}$)

Rent vand filtreres ved 25°C med en porøs membran af polycarbonat med en porestørrelse på 0,2 μm ("NUCLEOPORE", et produkt fra General Electric Co., Ltd.) til opnåelse af rent vand uden indhold af fine partikler. Ved at anvende det således opnåede vand kan man måle en gennemtrængningshastighed [$J(\text{cm}(\text{sek.}))$] pr. arealenhed af en porøs membran ved en konstant trykforskel [$\Delta P(\text{Pa})$]. Den gennemsnitlige porestørrelse [$\overline{2ra}(\text{cm})$] beregnes ud fra den følgende ligning:

$$2\overline{ra} = 5,31 \times 10 \sqrt{\frac{j \cdot d \cdot \eta_w}{Pr \cdot \Delta P}} \quad (11)$$

hvor η_w er viskositeten af rent vand, almindeligvis 10^{-3} (Pa·sek),

d er tykkelsen af membranen og måles med et mikrometer,

5 Pr er porøsiteten af membranen som defineret nedenfor.

B. Porøsitet (Pr)

Den tilsyneladende massefylde (ρ_a) af en porøs membran måles, og porøsiteten [$Pr(\%)$] beregnes ud fra den følgende
10 ligning:

$$Pr (\%) = (1 - \rho_a/\rho_p) \times 100 \quad (12)$$

hvor ρ_p er massefylden af det materiale, der udgør membranen,

ρ_a beregnes ved at måle tykkelsen [$d(\text{cm})$], vægten [$W(\text{g})$] og arealet [$S(\text{cm}^2)$] af membranen i overensstemmelse med ligningen $P_a =$
15 $W/S \cdot d$.

C. Separationskoefficient (α)

Koncentrationen af komponenterne i en fødeblanding eller et filtrat måles ved hjælp af en chromatograf (GC4M-type, fremstillet af Shimadzu Seisakusho Ltd.):
20

$$\alpha \equiv \frac{\text{koncentration af den udvalgte væske (vægt-\%) i filtratet}}{\text{koncentration af i-komponent (vægt-\%) i filtrat}} \cdot \left(\frac{\text{koncentration af den udvalgte væske (vægt-\%) i filtratet}}{\text{koncentration af den udvalgte væske (vægt-\%) i fødestrøm}} \right)$$

$$= \frac{\text{koncentration af den udvalgte væske (vægt-\%) i fødestrøm}}{1 - \left(\frac{\text{koncentration af den udvalgte væske (vægt-\%) i fødestrøm}}{\text{koncentration af den udvalgte væske (vægt-\%) i filtrat}} \right)}$$

hvor i-komponent betyder alle komponenter i fødestrømmen.

D. Permeabilitetskoefficienten (P_e)

- Permeabilitetskoefficienten [P_e ($\text{cm}^2/\text{sek} \cdot \text{Pa}$)] beregnes ved at gennemføre ultrafiltreringen ved anvendelse af et filtreringsapparat som illustreret på fig. 1, og man benytter følgende ligning:

$$P_e = \frac{V \cdot d}{\Delta P \cdot S}$$

- hvor V (cm^3/sek) er filtreringshastigheden,
 d (cm) er tykkelsen af membranen,
 ΔP (Pa) er trykforskellen imellem fødestrømmen og filtratet, og
 S (cm^2) er det effektive filtreringsareal.

Opfindelsen illustreres nærmere ved de følgende eksempler.

EKSEMPEL 1

- Celluloseuld med en variabel gennemsnitlig molekylvægt på $2,4 \times 10^5$ blev opløst i en cuprammoniumopløsning indeholdende 6,8 vægtprocent ammoniak og 3,1 vægtprocent kobber fremstillet på konventionel måde i forskellige koncentrationer på 4 - 12 vægtprocent, og til den opnåede opløsning sattes 13 vægtprocent acetone under omrøring. Derefter blev opløsningen udspreddt på en glasplade ved hjælp af en applikator ved 30°C i en atmosfære, hvor koncentrationen af acetone i dampfasen ved 20°C var 70%, og opløsningen blev efterladt i 60 minutter i denne atmosfære.
- Membranen, som derved dannedes på glaspladen, blev derpå neddyppet i en 2 vægtprocent vandig svovlsyreopløsning ved 20°C i 15 minutter til regenerering af cellulosen, hvorefter membranen blev vasket med vand. Vandet i membranen blev fjernet med et stykke filterpapir, hvorefter mem-

branen blev neddyppet i acetone ved 20°C i 15 minutter til udskiftning af vandet i membran med acetone. Membranen blev tørret ved indføring imellem to lag filterpapir ved 30°C i luft til opnåelse af en porøs membran af regenereret cellulose med en gennemsnitlig porestørrelse ($\overline{2ra}$) på 0,2 μm , en porøsitet (Pr) på 67% og en tykkelse (d) på 30 μm . Yderligere detaljer ved fremstillingen af en sådan porøs membran af regenereret cellulose, som kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan findes i beskrivelsen til dansk patentansøgning nr. 5232/82.

Ethanol med en viskositet (η) ved 25°C på omkring $1,1 \times 10^{-3}$ Pa·sek, som var den væske, der skulle frasepareres, blev blandet med methylcyclohexan i et vilkårligt forhold til termodynamisk dannelse af en væske i en enkelt fase. En 47 m/m trykfilterholder (fremstillet af Millipore Ltd.) blev anvendt som holder for ultrafiltreringsmembranen. I dette tilfælde var det effektive membranareal (S) omkring 10 cm^2 .

Arbejdstrykket udvælges således, at ligningerne (1) og (2) tilfredsstilles ud fra sammenhængen imellem gennemtrængningshastigheden (J) og separationskoefficienten (α). I dette eksempel blev trykket og J indstillet til henholdsvis 400 Pa og $7 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{sek} \cdot \text{cm}^2$). En analyse af filtratet efter separationen blev gennemført ved gaschromatografi under anvendelse af en pakning (PEG-20M) og ved måling af filtratets brydningsindeks.

Den porøse membran af regenereret cellulose, opnået som beskrevet ovenfor, blev kvældet med vand og anbragt i trykfilterholderen, og som fødeblanding til filtrering anbragtes 30 ml af en blanding af ethanol og methylcyclohexan med et indhold af methanol på 20 vægtprocent på den øverste del af den fastgjorte membran. Sammensætningen af det filtrat, der trængte igennem membranen, blev analyseret. Tryk-

ket af fødeblandingen på membranen var omkring 400 Pa.

- De ovenfor beskrevne procedurer blev gentaget, uden at der blev foretaget en kvældende behandling med vand, og den konventionelle trykfiltrering blev udført under et tryk på $5,07 \times 10^4$ Pa ved hjælp af en kompressor. Samtlige operationer blev udført ved 25°C . Resultaterne fremgår af den nedenstående tabel 1.

Tabel 1

Separationsmetode		Fremgangsmåde ifølge opfindelsen [Kvældningsbehandling]		Konventionel proces *1
		Ja	Nej	
10	Trykforskel (ΔP) (Pa)	400	400	$5,07 \times 10^4$
	Separationskoefficient (α)	65,3	0,9	1,0
	Permeabilitetskoefficient (Pe) ($\text{cm}^2/\text{sek} \cdot \text{Pa}$)	15×10^{-10}	$5,78 \times 10^{-10}$	$4,88 \times 10^{-9}$
	Mængde af ethanol i filtratet (vægtprocent)	94,0	18,0	20,0

Note: *1 Sammenligningseksempel

- 15 Som det ses af tabel 1, er α i den konventionelle proces lig med 1, eftersom ligningen (1) ikke er tilfredsstillet. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er alfa større, når kvældningsbehandlingen foretages.

EKSEMPEL 2

- 20 Den samme porøse membran af regenereret cellulose, som blev anvendt i eksempel 1, blev underkastet en kvældningsbehandling med vand. Acetone med en viskositet på omkring 3×10^{-4} Pa·sek

blev separeret og kondenseret fra en blanding af acetone og cyclohexan indeholdende 29,3 vægtprocent ethanol ved anvendelse af membranen på samme måde som beskrevet i eksempel 1.

- 5 Sammensætningen af det opnåede filtrat blev analyseret ved måling af dets brydningsindeks. Resultaterne fremgår af tabel 2.

Tabel 2

Separationsmetode	Fremgangs- måde ifølge opfindelsen	Konventionel proces *1
10 Trykforskel [ΔP (Pa)]	400	$5,07 \times 10^4$
Separationskoefficient (α)	23,2	1,0
Permeabilitetskoefficient (Pe) [$\text{cm}^2/(\text{sek} \cdot \text{Pa})$]	$1,95 \times 10^{-10}$	$4,88 \times 10^{-9}$
Mængde af acetone i filtratet (vægtprocent)	90,6	29,6

Note: *1 Sammenligningseksempel: Der anvendtes samme konventionelle metode som i sammenligningseksemplet i eksempel 1.

15

EKSEMPEL 3

- I et filtreringsapparat som illustreret på fig. 2 anbragtes en porøs celluloseacetatmembran med et acetyldindhold på 60,0 %, fremstillet som beskrevet i eksempel 2, prøve 2, i U.S.A.-patentskrift nr. 3 883 626, og som væsken (B) anvendtes vand. En blanding af methylcyclohexan og ethanol i et vægtforhold på 4:1 blev påfyldt som fødeblanding i kammeret 1, mens der påfyldtes vand i kammeret 2, og højden af væskeoverfladen af fødeblandingen blev gjort lige så stor som højden af vandoverfladen. Derefter blev fødeblandingen bragt under tryk ved hjælp af en kompressor som trykkilde 4, således
- 20
- 25

at der opnåedes samme trykforskel (ΔP) imellem kamrene 1 og 2, og mængden af filtrat, der var trængt igennem membranen 3 og ind i kammeret 2, blev målt som den udstrømmende mængde ved hanen 10. Ud fra sammensætningen af væsken i kammeret 2 beregnedes α . Med forskellige værdier af ΔP beregnedes P_e og α , og resultaterne fremgår af tabel 3.

Tabel 3

Sammenhæng imellem trykforskellen over membranen og α , P_e

10	Forsøg nr.	ΔP (Pa)	α	(cm ² /sek·Pa)
	1	93	8,2	$4,80 \times 10^{-10}$
	2	400	7,8	$4,95 \times 10^{-10}$
	3	1333	7,1	$5,33 \times 10^{-10}$
	4 ^{*1}	5333	1,0	$4,43 \times 10^{-9}$
15	5 ^{*1}	10666	1,0	$4,58 \times 10^{-9}$

Note: *1 Sammenligningseksempler.

Som det fremgår af tabel 3, er α lig med 1,0, når ΔP ikke tilfredsstiller ligningerne (1) - (3). Endvidere ligger P_e i området fra 10^{-10} til 10^{-9} (cm²/sek·Pa), og disse værdier er $10^3 \sim 10^4$ gange så store som de værdier, der opnås ved den konventionelle pervaporationsmetode.

EKSEMPEL 4

På samme måde som beskrevet i eksempel 1 fremstilledes porøse membraner af regenereret cellulose med forskellige værdier af $2\bar{r}_a$, og hver membran blev fastgjort som porøs polymer membran 13 i et filtreringsapparat af vertikal type som vist på fig. 2. Som væsken (B) anvendtes vand,

- og som fødeblanding benyttedes en blanding af methylcyclohexan og ethanol i et vægtforhold på 4:1. Ultrafiltreringen af fødeblandingen blev gennemført ved en trykforskel (ΔP) over membranen på 1333 Pa. Ved denne ultrafiltrering var massefylden af vandet større end massefylden af fødeblandingen, og membranen blev kvældet med vand. Ud fra sammensætningen af det opnåede filtrat og gennemtrængningshastigheden (J) bestemtes α og Pe . Resultaterne og de karakteristiske træk ved membranerne fremgår af tabel 4.
- 10 Som det fremgår af den følgende tabel 4, bliver $\alpha = 1$, når $2\overline{ra}$ ikke overstiger 1×10^{-6} cm eller 4×10^{-4} cm. Afhængigheden hos Pe og α af porestørrelsen er forholdsvis lille og ligger inden for intervallet ifølge opfindelsen. Dette betyder, at princippet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen
- 15 er forskelligt fra dispergeringsmekanismen for molekyler i en membran og fra Poiseuille's lov for kontinuerlig væskestrømning.

Tabel 4

Sammenhæng imellem $\overline{2ra}$ og α , Pe

Forsøg nr.	Porøs membran af regenereret cellulose				Separations- koefficient (α)	Permeabilitets- koefficient [Pe (cm ² /sek·Pa)]
	Gennemsnitlig porestørrelse [$\overline{2ra}$ (cm)]	Tykkelse [d (cm)]	Porøsitet [Pr (%)]			
1 *1	1×10^{-6}	$2,6 \times 10^{-3}$	42	omkring 1,0		$< 7,50 \times 10^{-15}$
2	$1,5 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-3}$	60	8,2		$1,65 \times 10^{-10}$
3	$5,2 \times 10^{-6}$	$3,1 \times 10^{-3}$	65	7,6		$4,13 \times 10^{-10}$
4	$1,7 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-3}$	70	6,8		$1,43 \times 10^{-9}$
5 *1	4×10^{-4}	$3,3 \times 10^{-3}$	75	1,0		$7,35 \times 10^{-9}$

Note: *1 Sammenligningseksempler

EKSEMPEL 5

I et filtreringsapparat som vist på fig. 2 anbragtes, som den polymere polymermembran 13, en porøs membran af regenereret cellulose fremstillet på samme måde som i eksempel 1, en porøs membran af polyvinylchlorid fremstillet på samme måde som i eksempel 2 i japansk patentskrift nr. 7724/1981 og en porøs polypropylenmembran fremstillet på samme måde som beskrevet i britisk patentskrift nr. 2027637. Man gennemførte en ultrafiltrering af en fødeblanding som angivet i den efterfølgende tabel 5 ved 25°C og ved en trykforskel (ΔP) på 1333 Pa. De opnåede værdier af Pe og α fremgår af tabel 5.

Tabel 5 α og Pe med forskellige porøse membraner

15	Polymert materiale, der udgør den porøse membran	Regenereret cellulose (49,27)*1	Polyvinylchlorid (19,64)*1	Polypropylen (16,41) *1
	$2ra$ (cm)	$2,2 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-5}$
	Pr (%)	71	74	69
	d (cm)	$3,4 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-3}$
20	Sammensætning af fødeblanding (vægtforhold)	Acetone Benzen (1/1)	Acetone Benzen (1/1)	Acetone Benzen (1/1)
	Væske (B)	vand	vand	vand
	α *2	5,43 *3	5,02	0,21
	Pe (cm ² /sek·Pa)	458×10^{-9}	390×10^{-9}	593×10^{-9}
25	Bemærkninger	Blanding med vand i fødeblanding	Ingen blanding	Ingen blanding

Noter: *1 Opløselighedsparameter $\delta_p [(J/cm^3)]^{1/2}$.

*2 α blev beregnet med hensyn til acetone som den ønskede væske i filtratet.

30 *3 Straks efter filtrering.

Som det fremgår af tabel 5, kondenseres acetone og filtratet med den porøse polyvinylchloridmembran, mens benzen kondenseres i filtratet med den porøse polypropylenmembran. Med den porøse membran af regenereret cellulose bliver fødeblandingen en trekomponent-opløsning af acetone, benzen og vand på grund af blandingen med vand, og koncentrationen af benzen i fødeblandingen bliver kompliceret.

EKSEMPEL 6

I et filtreringsapparat som illustreret på fig. 2 anbragtes, som porøs polymermembran 13, hver af de kommercielt tilgængelige porøse polytetrafluorethylenmembraner (membranskivefiltre af teflon "FGLP04700", et produkt fra Millipore Corporation), og ultrafiltreringen af en fødeblanding som angivet i tabel 6 blev gennemført ved 25°C og ved en trykforskel (ΔP) på 1333 Pa. De opnåede værdier af P_e og α fremgår af tabel 6.

Tabel 6

	Polymert materiale, der udgør den porøse membran	Polytetrafluorethylen	Polytetrafluorethylen
20	$2ra$ (cm)	$2,1 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-5}$
	Pr(%)	73	75
	d(cm)	$3,0 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-3}$
	Sammensætning af fødeblanding (vægtforhold)	Eddikesyre/Benzen (1/1)	Ethanol/n-Hexan (1/1)
	Væske (B)	Vand	Vand
25	α *1	5,66	6,32
	P_e (cm ² /sek·Pa)	$4,95 \times 10^{-9}$	$4,58 \times 10^{-9}$
	Bemærkninger	Ingen blanding	Ingen blanding

Note: *1 α blev beregnet med hensyn til benzen eller n-hexan som den ønskede væske i filtratet.

Som det fremgår af tabel 6, kondenseres eddikesyre eller ethanol i filtratet.

EKSEMPEL 7

I et filtreringsapparat som illustreret på fig. 3 an-
 5 bragtes, som porøse polymermembraner (X) og (Y), porøse
 membraner af celluloseacetat med en værdi af $\overline{2ra}$ på $1,2 \times 10^{-5}$ cm, en Pr på 68% og en d på $3,1 \times 10^{-3}$ cm, frem-
 stillet på samme måde som i eksempel 3 i U.S.A.-patent-
 skrift nr. 3 883 626. Tykkelsen af et væskelag (B) blev
 10 indstillet til en tykkelse svarende til pakningerne 108.
 Som væske (B) anvendtes vand, og som fødeblanding anvend-
 tes en blanding af methylcyclohexan og ethanol i et vægt-
 forhold på 4:1 til kondensation af ethanol. Fødeblandin-
 gen blev bragt under tryk som angivet ved ΔPt i tabel 7,
 15 og vægten (W) blev kontrolleret til fremkaldelse af et
 tryk af væsken (B) på $\Delta Pt/2$. Mængden af filtrat fra ud-
 løbet 106 blev målt, og sammensætningen af filtratet blev
 analyseret ved gaschromatografi, hvorefter permeabilitets-
 koefficienten (Pe) og separationskoefficienten (α) blev be-
 20 stemt. Resultaterne er vist i tabel 7.

Tabel 7

Sammenhæng imellem trykforskel over membranerne

(ΔPt) og α , Pe

Forsøg nr.	Trykforskel over membranerne (ΔPt) (Pa)	Separations- koefficient (α)	Permeabilitets- koefficient [Pe (cm ² /sek·Pa)]
25	1	36,1	$3,90 \times 10^{-10}$
	2	33,1	$4,35 \times 10^{-10}$
	3	24,1	$4,58 \times 10^{-10}$
	4*	1,0	$4,65 \times 10^{-9}$
	5*	1,0	$4,80 \times 10^{-9}$

Note: * Sammenligningseksempler

Som det fremgår af tabel 7, bliver α lig med 1,0, når $\Delta P (= \Delta P_t / 2)$ ikke tilfredstiller ligningen (3). Under betingelser inden for opfindelsens rammer er α mindst 20, og P_e ligger i området fra 10^{-10} til 10^{-9} ($\text{cm}^2/\text{sek} \cdot \text{Pa}$), og disse værdier er $10^3 - 10^4$ gange så store som de værdier, der opnås ved den konventionelle pervaporationsmetode. Endvidere er vandindholdet i filtraterne mellem 10 vægtprocent og 20 vægtprocent, og mængden af væske (B), der blandes i filtraterne igennem membranen (X), reduceres mærkbart.

EKSEMPEL 8

I et filtreringsapparat som illustreret på fig. 3 anbragtes, som porøse polymer membraner (X) og (Y), porøse polyethylenmembraner med en værdi af $\overline{2ra}$ på $3,1 \times 10^{-5}$ cm, en P_r på 67% og en d på $4,2 \times 10^{-3}$ cm, fremstillet som beskrevet i offentliggjort japansk patentansøgning nr. 131028/1980, på samme måde som i eksempel 7. Som væsken (B) anvendtes vand, og en blanding af methylcyclohexan og ethanol i et vægtforhold på 4:1 blev udsat for ultrafiltrering på samme måde som i eksempel 7. Når trykforskellen (ΔP_t) over membranerne var 1333 Pa, opnåedes værdier for P_e og d på henholdsvis $6,38 \times 10^{-9}$ ($\text{cm}^2/\text{sek} \cdot \text{Pa}$) og 0,12. Koncentrationen af methylcyclohexan i filtratet var omkring 97%, og vandindholdet i filtratet oversteg ikke 0,5%. Væsken (B) blandedes fuldstændigt med filtratet igennem membranen (Y).

EKSEMPEL 9

På samme måde som i eksempel 1 fremstillede man porøse membraner af regenereret cellulose med forskellige værdier af $\overline{2ra}$, og hver af disse membraner blev anvendt som porøse polymer membraner (X). Man fremstillede også porøse polypropylenmembraner med forskellige værdier af $\overline{2ra}$ ved en konventionel metode, og hver af disse membraner blev anvendt

som porøs polymer membran (Y). I filtreringsapparatet som illustreret på fig. 4 blev membranerne (X) og (Y) anbragt på samme måde som i eksempel 7, og som fødeblanding anvendte man en blanding af benzen og ethanol i et vægtforhold på 1:1. Som væsken (B) benyttedes vand indeholdt i et filterpapir. Trykforskellen (ΔP_t) blev indstillet til 2666 Pa, og trykket af væsken (B) var $\Delta P_t/2$. Sammensætningen af filtratet blev analyseret ved gaschromatografi, og derefter blev α og P_e beregnet ud fra sammensætningen af filtratet og gennemtrængningshastigheden (J). Resultaterne fremgår af tabel 8. Af disse resultater ses det, at afhængigheden hos P_e og α af porestørrelsen i de porøse membraner er forholdsvis ringe, og at vandindholdet i filtratet er 5 - 15 vægtprocent, idet der sker en betragtelig koncentration af ethanol.

Tabel 8

Sammenhæng imellem $\overline{2ra}$ og α , $\overline{Pe}$

Forsøg nr.	Porøns membran (X) af regenereret cellulose			Porøns polypropylen membran (Y)			Separations- koefficient (α)	Permeabilitets- koefficient [$Pe (cm^2 / sek \cdot Pa)$]
	Gennemsnitlig porestørrelse [$\overline{2ra} (cm)$]	Tykkelse [$d (\mu m)$]	Porøsitet [$Pr (\%)$]	Gennemsnitlig porestørrelse [$\overline{2ra} (cm)$]	Tykkelse [$d (\mu m)$]	Porøsitet [$Pr (\%)$]		
*1 1	$< 1 \times 10^{-6}$	26	45	$< 1 \times 10^{-6}$	22	15	*2	$< 7,50 \times 10^{-13}$
2	$1,4 \times 10^{-6}$	30	62	$1,5 \times 10^{-6}$	32	62	7,3	$4,20 \times 10^{-10}$
3	$1,6 \times 10^{-5}$	31	71	$1,7 \times 10^{-5}$	34	70	7,2	$1,05 \times 10^{-9}$
*1 4	$4,1 \times 10^{-4}$	34	76	$4,0 \times 10^{-4}$	34	74	1,0	$7,50 \times 10^{-9}$

52

Noter: *1 Sammenligningseksempler

*2 Koncentrationerne af ethanol og benzen var lave og kunne ikke bedømmes.

EKSEMPEL 10

På samme måde som i eksempel 1 fremstilledes porøse cellulosemembraner med forskellige værdier af $\overline{2ra}$ som angivet i tabel 9, og på samme måde som i eksempel 5 fremstilledes

5 porøse polypropylenmembraner med forskellige værdier af $\overline{2ra}$. I filtreringsapparatet vist på fig. 5 anbragtes hver af de ovenfor fremstillede porøse membraner af regenereret cellulose som en porøs hydrofil polymer membran 204, og hver af de ovenfor fremstillede porøse polypropy-

10 lenmembraner blev anbragt som en porøs hydrofob polymer membran 205. En blanding af benzen og ethanol i et vægtforhold på 1:1 anvendtes som fødeblanding i en fase, og denne blanding påfyldtes et kammer 201 med et volumen på 50 ml, idet påfyldningshastigheden var 0,56 g/minut via et

15 indløb 206. Som væske (B) anvendtes vand, som påfyldtes kammeret 201 igennem et indløb 207 for væsken (B), idet der anvendtes et blandingsforhold imellem fødeblandingen og væsken (B) på 1:0,4 ved indløbene 206 og 207. I kammeret 201 var den resulterende sammensætning af fødeblandingen

20 ved faseadskillelsen følgelig den sammensætning, som opnåedes ved at sætte vand til fødeblandingen i et vægtforhold på 0,4:1. Derefter blev fødeblandingen med denne sammensætning omrørt med en rotor 209, og der påførtes et tryk over membranerne 204 og 205 ved hjælp af en kompressor, der tjente

25 som trykkilde 208. Ultrafiltreringen blev gennemført under konstante betingelser på $\Delta P_1 = \Delta P_2 = 1600$ Pa, og filtratet i kammeret 202, som trængte igennem membranen 204, og filtratet i kammeret 203, som trængte igennem membranen 205, blev opsamlet fra henholdsvis udløbet 210 og udløbet

30 213, hvorefter deres sammensætninger blev analyseret ved gaschromatografi. Under ultrafiltreringen ændrede gennemtrængningshastigheden (J) sig ikke med tiden. De opnåede resultater fremgår af tabel 9.

Tabel 9

Forsøg nr.	Porøs membran af Regenereret cellulose		Porøs membran af polypropylen		Sammensætning af filtrater [benzen/ethanol/vand (vægtprocent)]	
	2ra (cm)	Pr (%)	2ra (cm)	Pr (%)	Filtrat i kammer 202	Filtrat i kammer 203
1	$<10^{-6}$	40	$<10^{-6}$	20	--	--
2	2×10^{-6}	63	$2,2 \times 10^{-6}$	71	16/53/31	80/17/3
3	3×10^{-5}	72	$3,1 \times 10^{-5}$	70	17/54/29	79/18/3
4	6×10^{-4}	72	$5,8 \times 10^{-4}$	73	30/50/20	50/40/10

Note: Tykkelse af alle anvendte membraner: Cirka 40 μm

Effektivt membranareal (S): Cirka 10 cm^2

Med en værdi af $\overline{2ra}$ på mindre end 10^{-6} cm var det praktisk talt umuligt at opsamle et filtrat. I dette tilfælde var permeabilitetskoefficienten Pe mindre end $7,50 \times 10^{-12}$ cm²/sek·Pa og temmelig lille sammenlignet med $6,15 \times 10^{-10}$, $1,05 \times 10^{-9}$ og $5,18 \times 10^{-8}$ cm²/sek·Pa ved en $2ra$ på henholdsvis 2×10^{-6} cm, 3×10^{-5} cm og 6×10^{-4} cm. Ved en værdi af $2ra$ på 6×10^{-4} var forskellen imellem sammensætningen af filtraterne i kammeret 202 og 203 lille. Ved anvendelse af methanol som væsken (B) skete der ikke nogen faseadskillelse af fødestrømmen. I dette tilfælde var der ikke nogen forskel imellem filtraterne i kamrene 202 og 203.

Når der anvendtes porøse membraner af regenereret cellulose som membranerne 204 og 205, var sammensætningerne af filtraterne i kamrene 202 og 203 næsten ens, og ved begyndelsen af ultrafiltreringen var vægtforholdet imellem benzen, ethanol og vand i filtraterne 16:53:31. J blev reduceret med tiden, og den begyndende Pe på $6,15 \times 10^{-10}$ cm²/sek·Pa blev hastigt reduceret til $7,50 \times 10^{-11}$ cm²/sek·Pa.

EKSEMPEL 11

En porøs membran af regenereret cellulose, fremstillet på samme måde som i eksempel 1, og en celluloseacetat membran med et acetylindhold på 54,3%, fremstillet på samme måde som i eksempel 4, prøve 7, i U.S.A.-patentskrift nr. 3 883 626, porøse polyvinylchloridmembraner fremstillet som beskrevet i eksempel 4 i japansk patentskrift nr. 7742/1981 og porøse polypropylenmembraner, fremstillet på samme måde som i eksempel 5, blev anbragt som den hydrofile polymere membran 204 og den hydrofobe polymere membran 205 i et filtre-ringsapparat som vist på fig. 5. En blanding af benzen og ethanol i et vægtforhold på 3:7 blev benyttet som fødeblanding i en fase, og som væsken (B) benyttedes vand. Blandingens vægtforhold imellem benzen, ethanol og vand blev indstillet til 3:7:7. Værdien af $\overline{2ra}$ for de anvendte membraner

lå inden for området $(8,2 - 10,2) \times 10^{-6}$ cm og var næsten ens. Ultrafiltreringen blev gennemført ved et konstant tryk på $\Delta P_1 = \Delta P_2 = 1466$ Pa, og resultaterne er vist i tabel 10.

TABEL 10

Polymermateriale i membraner og sammensætning af filtrat

Forsøg nr.	Polymermembran 204			Polymermembran 205			Sammensætning af filtrater [benzen/ethanol/vand] (vægtforhold)	
	Polymer- materiale	2ra (cm)	Pr (%)	Polymer- materiale	2ra (cm)	Pr (%)	Filtrat i kammer 202	Filtrat i kammer 203
1	Regenereret cellulose	$9,2 \times 10^{-6}$	75	Cellulose- acetat	$9,1 \times 10^{-6}$	75	9/50/41	18/50/32
2	Regenereret cellulose	$9,2 \times 10^{-6}$	76	Polyvinyl- chlorid	$8,2 \times 10^{-6}$	69	9/50/41	Tofase- separation 35/48/17
3	Regenereret cellulose	$9,2 \times 10^{-6}$	71	Polypro- pylen	$1,02 \times 10^{-5}$	70	8/49/43	62/30/ 8
4	Cellulose- acetat	$9,1 \times 10^{-6}$	75	Polyvinyl- chlorid	$8,2 \times 10^{-6}$	69	13/53/34	Tofase- separation
5	Cellulose- acetat	$9,1 \times 10^{-6}$	75	Polypro- pylen	$1,02 \times 10^{-5}$	70	12/52/36	60/31/ 9
6	Polyvinyl- chlorid	$8,2 \times 10^{-6}$	69	Polypro- pylen	$1,02 \times 10^{-5}$	70	Tofase- separation (32/48/20)	60/31/ 9

Det fremgår af tabel 10, at filtratet igennem den porøse polyvinylchloridmembran er i en tilstand af to faser, men sammensætningen af filtratet adskiller sig fra fødeblandingen i to faser. Med en kombination af membranen af regenereret cellulose og membranen af celluloseacetat reduceres gennemtrængningshastigheden (J) med tiden, og samtidig sker der en stor ændring af sammensætningen af filtratet i kammeret 203, og derfor er en sådan kombination af porøse polymer membraner ikke favorabel. Også med en kombination af en polyvinylchloridmembran og en polypropylenmembran sker der en reduktion af J med tiden, og samtidig varierer sammensætningen af filtratet i kammeret 202 stærkt. En sådan kombination af porøse polymere materialer foretrækkes således heller ikke. På den anden side gennemførtes en god ultrafiltrering med en kombination af en membran af regenereret cellulose og en membran af polypropylen eller med en kombination af en membran af celluloseacetat og en membran af polypropylen.

EKSEMPEL 12, Forsøg 1

En porøs membran af regenereret cellulose, fremstillet på samme måde som i eksempel 1, og en porøs membran af polypropylen, fremstillet på samme måde som i eksempel 5, blev anbragt i apparaturet vist på fig. 5 som henholdsvis en porøs hydrofil polymer membran 204 og en porøs hydrofob polymer membran 205. Der anvendtes en blanding af benzen og eddikesyre i et vægtforhold på 1:1 som fødeblanding i en fase, og denne blanding blev fyldt på et kammer 201 med et volumen på 50 ml. Som væsken (B) fyldtes vand i kammeret 201 for at bringe fødeblandingen i en tilstand af faseadskillelse, idet der benyttedes et blandingsforhold imellem fødeblandingen og vand på 1:0,4. Den opnåede fødeblanding i en tilstand af faseadskillelse blev omrørt med en rotor 209, og membranerne 204 og 205 blev bragt under tryk ved hjælp af en kompressor som trykkilde 208. Ultrafiltreringen blev gennemført under konstante betingelser, idet $\Delta P_1 = \Delta P_2 = 1733$ Pa,

og filtratet i kammeret 202, der trængte igennem membranen 204, og filtratet i kammeret 203, der trængte igennem membranen 205, blev opsamlet fra udløbene 210 og 213, og deres sammensætninger blev analyseret ved gaschromatografi. Ved ultrafiltreringen ændrede gennemtrængningshastigheden (J) sig ikke med tiden. Resultaterne fremgår af tabel 11.

EKSEMPEL 12, Forsøg 2

På samme måde som i eksempel 10 anvendte man en blanding af ethanol og n-hexan i et vægtforhold på 6:1 som fødeblanding i en fase, og til denne fødeblanding sættes vand, idet der anvendtes et vægtforhold mellem fødeblandingen og vandet på 1:4, for at bringe fødeblandingen i en tilstand af faseadskillelse. Derefter gennemførtes ultrafiltreringen på samme måde som beskrevet i eksempel 10, og sammensætningerne af de opnåede filtrater blev analyseret ved gaschromatografi. Ved ultrafiltreringen ændrede J sig ikke med tiden. Resultaterne fremgår af tabel 11.

Tabel 11

Eks.12 Forsøg nr.	Sammensætning af kammer 201 (vægtforhold %)	Sammensætning af kammer 202 (vægtforhold %)	Sammensætning af kammer 203 (vægtforhold %)
1	eddike- syre /benzen/vand 41,7/41,7/16,7	eddike- syre /benzen/vand 61,4/ 6,1/32,5	eddike- syre /benzen/vand 16,3/82,9/ 0,8
2	ethanol/vand/n-hexan 54,5/36,4/ 9,8	ethanol/vand/n-hexan 56,9/40,2/ 2,9	ethanol/vand/n-hexan 1,8/ 0,5/97,7

Arbejdstemperatur: 25°C.
 Porøs membran af regenereret cellulose:
 (Membran 204) _____
 2ra: 2×10^{-5} cm
 Pr: 69 %
 d: omkring 45 µm

Tabel 11 (forts.)

Porøs membran af polypropylen:
(Membran 205)

5 $\overline{2ra}$: $2,5 \times 10^{-5}$ cm
Pr: 68 %
d: omkring 45 μ m.

Som det fremgår af tabel 11, koncentreres benzen i kammeret 203 i forsøg 1, og n-hexan koncentreres i kammeret 203 i forsøg 2.

10

EKSEMPEL 13

På samme måde som beskrevet i eksempel 1 fremstilledes en membran af regenereret cellulose med en værdi af $\overline{2ra}$ på $1,0 \times 10^{-5}$ cm, en Pr på 67 % og en d på $2,5 \times 10^{-3}$ cm, og på samme måde som i eksempel 5 fremstilledes en polypropylen-
15 membran med en værdi af $\overline{2ra}$ på $1,1 \times 10^{-4}$ cm, en Pr på 75 % og en d på $1,5 \times 10^{-3}$ cm.

I filtreringsapparatet vist på fig. 6 anbragtes den ovenfor fremstillede porøse membran af regenereret cellulose som den porøse hydrofile polymer membran 301 ved hjælp af
20 en perforeret støtte 303 af rustfrit stål og o-formede ringe 304 af silicone. Den ovenfor fremstillede porøse polypropylenmembran blev anbragt som den porøse hydrofobe polymer membran 302 ved hjælp af en perforeret støtte 303' af rustfrit stål og o-formede ringe 304' af silicone.

25 I kammeret 305 imellem membranerne 301 og 302 anbragtes 100 g af en 50 vægtprocent vandig ethanolopløsning (ethanol-
en var et produkt fra Kishida Chemical Co., Ltd.), og der omrørtes med en rotor 306 trukket af en elektromagnetisk omrører 307. Derefter sættes 50 g af et af produkterne kalium-
30 fluorid, ammoniumfluorid eller vandfrit kaliumcarbonat (alle analyserene produkter fra Kishida Chemical Co., Ltd.) til den

vandige ethanolopløsning under omrøring med en rotor 306 med en omdrejningshastighed på 100 omdrejninger pr. minut, med henblik på at fremkalde faseadskillelse i den vandige ethanolopløsning. Under omrøringen af ethanolopløsningen opsamledes et filtrat (I), der var trængt igennem membranen 301, og et filtrat (II), der var trængt igennem membranen 302. Filtraternes sammensætninger blev analyseret. Vandindholdet blev målt ved Karl Fischer's metode ved anvendelse af et analyseapparat (AQUA COUNTER AQ-1 Type, fremstillet af Hiranuma Co., Ltd.), og mængden af ethanol blev målt ved hjælp af en gaschromatograf (GC4M-Type, fremstillet af Shimadzu Seisakusho Ltd.). Endelig blev mængden af saltene bestemt ved inddampning til tørhed. Resultaterne fremgår af tabel 12.

15

Tabel 12

Forsøg nr.	Salt tilsat	Filtrat (I)			Filtrat (II)		
		Vand (vægt-%)	Ethanol (vægt-%)	Salt (vægt-%)	Vand (vægt-%)	Ethanol (vægt-%)	Salt (vægt-%)
1	KF	54,3	0,6	45,1	1,3	92,3	6,4
2	NH ₄ F	58,5	9,6	31,9	13,1	84,6	2,3
3	K ₂ CO ₃ (vand- frit)	44,6	0,2	55,2	9,1	90,8	0,1

Note: Betingelser ved membranfiltreringen:

Effektivt filtreringsareal (S): omkring 9,5 cm²; membranens diameter: 35 mm

Trykforskel (ΔP): omkring 8 gram/cm², målt fra centrum af membranen til væskeoverfladen; ca. 5 cm.

Temperatur: 20°C

Permeabilitetskoefficient (Pe): Membran af regenereret cellulose: 2,25 x 10⁻⁷ (cm²/sek·Pa)

Polypropylenmembran: 3,98 x 10⁻⁷ (cm²/sek·Pa)

30

Som det fremgår af tabel 12, er indholdet af vand og af salt i filtratet (I) højere end i filtratet (II), mens indholdet af ethanol i filtratet (II) er højere end i filtratet (I). Ved denne fremgangsmåde er koncentrationen af ethanol, som oprindeligt var 50 vægtprocent, blevet mærkbart forøget til en koncentration på 84 - 92 vægtprocent. Desuden svarer arbejdsstrykket blot til en forskel imellem væskeoverfladerne, og således kan kondensationen og dehydratiseringen af ethanol let udføres ved anvendelse af porøse polymere membraner, praktisk talt uden at det er nødvendigt at påføre et ekstra tryk.

Værdien af P_e var af størrelsesordenen $2,25 \sim 3,98 \times 10^{-7}$ ($\text{cm}^2/\text{sek} \cdot \text{Pa}$), som var væsentlig højere end ved den konventionelle membranseparation.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan man således let opnå koncentreret ethanol ud fra fortyndet ethanol ved anvendelse af blot en ringe mængde energi. Det er også muligt kontinuerligt at kondensere fortyndet ethanol, efter som en vandig saltopløsning, der kun indeholder en ringe mængde ethanol, kan udvindes fra den porøse hydrofile polymere membran.

EKSEMPEL 14

Man anvendte samme filtreringsapparat som i eksempel 13, og som henholdsvis hydrofil og hydrofob polymer membran anvendtes den samme membran af regenereret cellulose og den samme membran af polypropylen som i eksempel 13, idet disse membraner blev fastgjort på samme måde som i eksempel 13.

Til 100 g af en vandig ethanolopløsning med en koncentration på 20,5 - 55,8 vægtprocent sættes 21,2 - 64,2 g af et af de i tabel 13 angivne salte, og den vandige ethanolopløsning blev bragt i en tilstand af faseadskillelse. Der-

efter blev den vandige ethanolopløsning fyldt i kammeret 305, og under omrøring med en rotor 306 blev filtratet (II), som var trængt igennem den porøse polypropylenmembran, opsamlet.

- 5 Sammensætningen af filtratet (II) blev analyseret ved de samme metoder som beskrevet i eksempel 13. Resultaterne fremgår af tabel 13.

Tabel 13

10 Sammensætning af filtratet, der er trængt igennem den
hydrofobe polymer membran, når der er sat forskellige
salte til den vandige ethanolopløsning

Forsøg nr.	Tilsat salt	Koncentration af ethanol inden tilsæt- ning af salt (vægt-%)	Salt- mængde (g)	Filtrat (II)		
				Vand (vægt-%)	Ethanol (vægt-%)	Salt (vægt-%)
15	1 KF	50,0	52,7	6,4	92,3	1,3
	2 NaOH	33,1	32,7	36,6	45,1	18,3
	3 KOH	46,6	64,2	27,1	49,0	23,9
	4 Na ₂ SO ₄ (vandfrit)	20,5	25,9	66,5	27,3	6,2
	5 K ₂ CO ₃ (vandfrit)	55,8	43,7	9,1	90,8	0,1
	6 Na ₂ CO ₃ (vandfrit)	29,9	32,6	33,2	66,5	0,3
20	7 Na ₂ S ₂ O ₃	40,5	42,9	42,2	56,7	1,1
	8 MnSO ₄ ·4H ₂ O 5H ₂ O	31,7	47,1	56,7	37,9	5,4
	9 MgSO ₄ ·7H ₂ O	50,0	38,9	47,5	52,0	0,5
	10 NH ₄ F	50,0	37,1	13,1	84,6	2,3
25	11 (NH ₄) ₂ SO ₄	34,7	35,3	46,2	50,0	3,8
	12 Al ₂ (SO ₄) ₃ (vandfrit)	35,2	21,2	37,2	60,8	2,0

Noter: Betingelser ved membranfiltreringen:

Effektivt filtreringsareal (S): omkring 9,5 cm²; membranens diameter: 35 mm.

30 Trykforskel (ΔP) : omkring 8 gram/cm², målt fra centrum af membranen til væskeoverfladen; ca. 5 cm.

Temperatur : 20°C

Tabel 13 (forts.)

Permeabilitetskoefficient (Pe):

Regenereret cellulosemembran } omkring $4,13 \times 10^{-7}$ ($\text{cm}^2/\text{sek} \cdot \text{Pa}$)
Polypropylenmembran

- 5 Saltene i forsøg nr. 1 - 11 og ethanol var produkter fra Kishida Chemical Co., Ltd. (analyserene reagenser), og saltet i forsøg nr. 12 var et produkt fra Kanto Chemical Co., Ltd.

10 Saltene anført i tabel 13 er eksempler på salte, der kan bringe en vandig ethanolopløsning i en tilstand af faseadskillelse. Som det fremgår af tabel 13, underkastes en vandig ethanolopløsning en faseadskillelse ved tilsætning af sådanne salte, og når opløsningen filtreres ved hjælp af et par membraner omfattende en regenereret cellulosemembran og en polypropylenmembran, forøges koncentrationen af ethanol i filtratet (II), som passerer igennem polypropylenmembranen, i forhold til koncentrationen inden tilsætning af saltene, og koncentrationsforøgelsen af ethanol kan let gennemføres under et meget lavt arbejdsstryk. Specielt med kaliumfluorid, kaliumcarbonat og ammoniumfluorid kan koncentrationen af ethanol forøges til omkring 90 vægtprocent, og således kan man koncentrere en vandig ethanolopløsning med en høj grad af effektivitet.

EKSEMPEL 15

25 Man anvendte det samme filtreringsapparat som i eksempel 13, og som hydrofil polymer membran og hydrofob polymer membran anvendte man henholdsvis den samme porøse membran af regenereret cellulose og den samme porøse membran af polypropylen som i eksempel 13. Membranerne blev fastgjort på samme måde som beskrevet i eksempel 13.

30 Til 100,0 g af en vandig ethanolopløsning med en koncentration på 9,5 - 73,7 vægtprocent (ethanolen var et produkt

fra Kishida Chemical Co., Ltd., analyserent reagens) sættes 9,5 - 47,1 g kaliumcarbonat (vandfrit, Kishida Chemical Co., Ltd., analyserent reagens), hvorved den vandige ethanolopløsning blev bragt i en tilstand af faseadskillelse.

- 5 Derefter blev den vandige ethanolopløsning under faseadskillelsen overført til kammeret 305, og under omrøring med en rotor 306 blev filtratet (II), som var trængt igennem den porøse polypropylenmembran, opsamlet.

- 10 Sammensætningen af filtratet (II) blev analyseret ved de samme metoder som angivet i eksempel 13. Resultaterne fremgår af tabel 14.

Tabel 14

Forsøg nr.	Koncentration af ethanol inden tilsæt- ning af salt (vægt-%)	Mængde K_2CO_3 (g)	Filtrat (II)		
			Vand (vægt-%)	Ethanol (vægt-%)	Salt (vægt-%)
15	1	9,5	27,2	46,8	51,3
	2	10,6	47,1	11,0	89,0
	3	11,2	24,6	50,9	45,1
	4	13,7	20,6	43,3	55,0
	5	18,3	44,8	10,9	89,1
20	6	26,5	22,6	38,6	60,0
	7	40,8	36,5	10,4	89,6
	8	46,2	15,7	31,8	68,0
	9	55,9	30,4	9,2	90,8
	10	69,3	9,5	19,1	80,9
25	11	73,7	20,6	8,3	91,7

Noter: *1: En yderst ringe mængde af saltet blev påvist.

Betingelser ved membranfiltreringen:

Effektivt filtreringsareal (S): Omkring 9,5 cm²;
membranens diameter: 35 mm.

- 30 Trykforskel (ΔP) : Omkring 8 gram/cm², målt fra centrum af membranen til væskeoverfladen; ca. 5 cm.

Tabel 14 (forts.)

Temperatur: 20°C.

Permeabilitetskoefficient (Pe):

5 Regenereret cellulosemembran } Omkring $4,13 \times 10^{-7} (\text{cm}^2/\text{sek} \cdot \text{Pa})$
 Polypropylenmembran }

Som det fremgår af tabel 14, kan koncentrationen af en vandig ethanolopløsning på helt op til omkring 10 vægtprocent forøges betydeligt (op til omkring 90 vægtprocent) ved at tilsætte kaliumcarbonat, og der er næsten intet kaliumcarbonat opløst i den koncentrerede ethanol. På trods af det
 10 lave arbejdsstryk er Pe ekstremt meget større end den konventionelle Pe på grund af den store værdi af $2\overline{ra}$, og det er således klart, at fremgangsmåden ifølge opfindelsen tilvejebringer en epokegørende fremgangsmåde til membranfiltrering
 15 til hurtig fremstilling af koncentreret ethanol fra fortyndet ethanol under et meget ringe energiforbrug.

EKSEMPEL 16

Man anvendte det samme filtreringsapparat som i eksempel 13, og som hydrofil polymer membran anvendte man en porøs
 20 membran af regenereret cellulose med en værdi af $2\overline{ra}$ på $1,2 \times 10^{-5} \text{ cm}$, en Pr på 68 % og en d på $2,5 \times 10^{-3} \text{ cm}$, fremstillet på samme måde som i eksempel 1. Som hydrofob polymer membran anvendte man en membran af polyvinylidenfluorid med en værdi af $2\overline{ra}$ på $1,1 \times 10^{-4} \text{ cm}$, en Pr på 75 % og en d på
 25 $2,5 \times 10^{-3} \text{ cm}$, fremstillet som beskrevet i japansk offentliggørelsesskrift nr. 99934/1980, og en polypropylenmembran med en værdi af $2\overline{ra}$ på $1,1 \times 10^{-4} \text{ cm}$, en Pr på 75 % og en d på $1,5 \times 10^{-3} \text{ cm}$, fremstillet på samme måde som i eksempel 5. Desuden anvendtes tre kommercielt tilgængelige polytetrafluorethylenmembraner ("FALP04700", et produkt fra Milli-
 30 pore Corporation), der hver havde en værdi af $2\overline{ra}$ på $1,0 \times 10^{-4} \text{ cm}$, en Pr på 63 % og en d på $1,0 \times 10^{-3} \text{ cm}$ eller en værdi af $2\overline{ra}$ på $1,0 \times 10^{-3} \text{ cm}$, en Pr på 63 % og en d på $1,0$

$\times 10^{-2}$ cm. Disse membraner blev fastgjort på samme måde som beskrevet i eksempel 13.

- Til 100,0 g af en vandig ethanolopløsning indeholdende 25 vægtprocent ethanol (et produkt fra Kishida Chemical Co., Ltd., analyserent reagens) sættes vandfrit kaliumcarbonat (et produkt fra Kishida Chemical Co., Ltd., analyserent reagens) til opnåelse af en sammensætning af kaliumcarbonat, ethanol og vand på 33:13:53 (vægtforhold), hvorved den vandige ethanolopløsning blev bragt i en tilstand af faseadskillelse. Derefter blev den vandige ethanolopløsning under faseadskillelsen overført til kammeret 305, og under omrøring med en rotor 306 blev filtratet (II), som var trængt igennem den hydrofobe polymer membran, opsamlet.
- Sammensætningen af filtratet (II) blev analyseret ved de samme metoder som angivet i eksempel 13. Resultaterne fremgår af tabel 15.

Tabel 15

Forsøg nr.	Hydrofob polymer-membran	Gennemsnitlig pore-størrelse $[2\bar{r}_a(\text{cm})]$	Effektiv trykforskel $[\Delta P(\text{Pa})]$	Permeabilitetskoefficient $[P_e(\text{cm}^2/\text{sek} \cdot \text{Pa})]$	Filtrat (II)	
					Ethanol (vægt-%)	Vand (vægt-%)
20	1 Polypropylen	$1,0 \times 10^{-4}$	600	$4,20 \times 10^{-7}$	75,6	24,3
	2 Polyte-trafluor-ethylen	$1,0 \times 10^{-4}$	600	$4,88 \times 10^{-7}$	75,3	24,5
	3 Polyvinyliden-fluorid	$1,1 \times 10^{-4}$	600	$3,90 \times 10^{-7}$	75,7	24,2
	4 Polyte-trafluor-ethylen	$1,0 \times 10^{-4}$	600	$6,38 \times 10^{-7}$	ringe adskillelse	
25	5 Polyte-trafluor-ethylen	$1,0 \times 10^{-4}$	6000	$5,48 \times 10^{-7}$	ringe adskillelse	

Tabel 15 (forts.)

Noter: Effektivt filtreringsareal (S) af alle anvendte
 membraner: Omkring $9,5 \text{ cm}^2$; deres diameter:
 35 mm.
 Arbejdstemperatur: 20°C .

Det fremgår klart af tabel 15, at man på tilfredsstillende måde kan opnå koncentreret ethanol ved anvendelse af enhver af de porøse membraner af polypropylen, polytetrafluorethylen og polyvinylidenfluorid, når ligningerne (1) - (3) er tilfredsstillet. Når på den anden side ligningerne (1) - (3) ikke er tilfredsstillet, bliver adskillelsen af den vandige ethanol ringe.

EKSEMPEL 17

Man gentog eksempel 16, idet man varierede omrøringsanordningerne og anvendte en porøs membran af teflon med en værdi af $2ra$ på $1,0 \times 10^{-4} \text{ cm}$, en Pr på 55% og en d på $1,0 \times 10^{-3} \text{ cm}$ (et produkt fra Millipore Corporation) ved en effektiv trykforskel (ΔP) på 600 Pa. Resultaterne fremgår af tabel 16.

20 Tabel 16

Forsøg nr.	Omrøringsmetode	Permeabilitetskoefficient [$\text{Pe}(\text{cm}^2/\text{sek} \cdot \text{Pa})$]	Adskillelse
1	Elektromagnetisk omrører *1 (100 omdr./min.)	$4,88 \times 10^{-7}$	god
2	Ultrasonisk bølge *2	$4,88 \times 10^{-7}$	god
3	Ingen omrøring	$1,88 \times 10^{-7}$	god

25 Noter: *1 : Den samme som i eksempel 13.

*2 : Ultrasonisk bølgegenerator Type 4240, fremstillet af Kaijo Denki Co., Ltd.

Som det fremgår af tabel 16, kan Pe forbedres betragteligt ved intern omrøring i apparaturet.

EKSEMPEL 18

På samme måde som i eksempel 1 fremstillede man en porøs
5 membran af regenereret cellulose med en værdi af $\overline{2ra}$ på $1,0 \times 10^{-5}$ cm, en Pr på 67% og en d på $2,5 \times 10^{-3}$ cm. På samme måde som i eksempel 5 fremstillede man en porøs polypropylenmembran med en værdi af $\overline{2ra}$ på $1,1 \times 10^{-5}$ cm, en Pr på 70% og en d på $1,5 \times 10^{-3}$ cm. Disse porøse mem-
10 braner blev fastgjort i det samme apparatur som i eksempel 13 og på samme måde som i eksempel 13.

I kammeret 305 blev anbragt en blandet opløsning af ethanol, vand og benzen i et vægtforhold på 30:55:15, hvorefter den blandede opløsning blev bragt i en tilstand af faseadskil-
15 lelse. Diameteren af membranerne 301 og 302 var 47 mm, og dybden af den blandede opløsning i forhold til den øverste ende af membranerne 301 og 302 var 7 cm. Den blandede opløsning blev under faseadskillelsen kraftigt omrørt ved hjælp af rotoren 306 hørende til den elektromagnetiske om-
20 rører 307, og man opsamlede et filtrat (I), der var trængt igennem membranen 301, og et filtrat (II), der var trængt igennem membranen 302. Alle disse operationer blev gennemført ved stuetemperatur (20°C), og trykket på den blandede opløsning blev varieret ved hjælp af en luftpumpe (ikke
25 vist) igennem et indløb 308. Den kvantitative analyse af ethanol og benzen i filtraterne (I) og (II) blev gennemført ved de samme metoder som angivet i eksempel 13. Resultaterne fremgår af tabel 17.

Tabel 17

Sammenhæng imellem sammensætningen af filtrater,
 der har passeret en hydrofil membran, og filtra-
 ter har passeret en hydrofob membran, og trykfor-
 skellen (ΔP)

	Filtrat (membran)	Komponenter	Trykforskel (ΔP) (cmHg)		
			667	1333	7333
10	Filtrat (I) (Regenereret cellulose)	Ethanol	34,2	34,0	30,1
		Vand	64,4	64,3	55,0
		Benzen	1,4	1,6	14,9
	Filtrat (II) (Polypropylen)	Ethanol	5,8	5,8	30,0
		Vand	1,0	1,1	55,0
		Benzen	93,2	93,1	15,0

Som det fremgår af tabel 17, sker der ikke nogen ændring
 af sammensætningen af de filtrater, der trænger igennem
 den hydrofile polymere membran (regenereret cellulose) og
 den hydrofobe polymere membran (polypropylen) ved en vari-
 ation af trykket på op til 1333 Pa, og vandindholdet i
 filtratet (I), der trænger igennem den hydrofile polymer
 membran, er højere end vandindholdet i filtratet (II),
 der trænger igennem den hydrofobe polymer membran. Ved en
 trykforskel (ΔP) på over 1333 Pa bliver sammensætningen
 af såvel filtratet (I) som filtratet (II) imidlertid lig
 med sammensætningen af den blandede opløsning inden ad-
 skillelsen.

EKSEMPEL 19

Som hydrofil polymer membran anvendte man den samme mem-
 bran af regenereret cellulose som i eksempel 1, og som hy-
 drofob polymer membran anvendte man en porøs membran af
 polytetrafluorethylen med en værdi af $2\bar{r}_a$ på $1,0 \times 10^{-5}$ cm,

en Pr på 56 % og en d på $1,5 \times 10^{-3}$ cm, opnået på samme måde som beskrevet i offentliggjort japansk patentansøgning nr. 105866/1980.

I et filtreringsapparat svarende til apparaturet som vist på fig. 6 med seks membranholdere, som svarer til to membranholdere i filtreringsapparatet vist på fig. 6, anbragtes fem lag af den porøse membran af regenereret cellulose og et lag af polytetrafluorethylenmembranen på samme måde som beskrevet i eksempel 13 til samme højde i sidevæggen af en cylinder. Diameteren af samtlige de porøse membraner var 47 mm, og dybden af væsken til den øverste ende af membranerne var omkring 7 cm.

En blandet opløsning af ethanol, vand og benzen i et vægtforhold på 18,5:7,4:74,1 danner en azeotrop. Denne blandede opløsning blev blandet med en 33 vægtprocent vandig ethanolopløsning i et vægtforhold på 27:100, og den således opnåede blandede opløsning blev overført til kammeret 305, hvor membranadskillelsen blev foretaget under de samme betingelser som beskrevet i eksempel 13. Som et resultat heraf blev en vandig fase af ethanol, vand og benzen i et vægtforhold på 34,2:64,4:1,4 opsamlet igennem den porøse membran af regenereret cellulose, mens en benzenfase bestående af ethanol, vand og benzen i et vægtforhold på 5,8:1,0:93,2 blev opsamlet igennem den porøse polytetrafluorethylenmembran.

Når de opsamlede filtrater blev underkastet en destillation, eksempelvis i et apparatur bestående af et filtreringsapparat 309 og tre destillationskolonner 312, 313 og 314 som vist på fig. 7, kunne man opnå 99,5 vægtprocent ethanol. Nærmere bestemt blev benzenfasen bestående af ethanol, vand og benzen i et vægtforhold på 5,8:1,0:93,2, som var trængt igennem membranen af polytetrafluorethylen 311, ført til den første destillationskolonne 312, hvor destillationen blev foretaget ved $64,9^{\circ}\text{C}$. Fra bunden af den

første kolonne 312 opnåede man, som et resultat af denne destillation, 99,5 vægtprocent ethanol, mens en blanding af benzen og vand fra toppen af destillationskolonnen 312 blev returneret til filtreringsapparatet 309 sammen med benzen fra toppen af kolonnen som en blanding af ethanol, vand og benzen i et vægtforhold på 18,5:7,4:74,1. Den vandige fase bestående af ethanol, vand og benzen i et vægtforhold på 34,2:64,4:1,4, som var trængt igennem membranen af regenereret cellulose 310, blev ført til destillationskolonnen 313, hvor destillationen blev foretaget ved 64,9°C. Fra bunden af destillationskolonnen 313 opnåedes, som et resultat af denne destillation, en blanding af ethanol og vand i et vægtforhold på 34,5:65,5, som derefter førtes til destillationskolonnen 314, hvor destillationen blev foretaget ved 78,0°C. Fra bunden af destillationskolonnen 314 fjernedes vand, mens der var toppen af destillationskolonnen blev udtaget en blanding af ethanol og vand i et vægtforhold på 96:4, hvilken blanding blev recirkuleret til destillationskolonnen 312.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til fraskillelse og kondensation af mindst én udvalgt organisk væske fra en blanding indeholdende denne væske i en eller to faser, k e n d e t e g n e t ved, at man foretager en ultrafiltrering ved anvendelse af en porøs polymer membran med en gennemsnitlig porestørrelse ($\overline{ra}$) på mindst 10^{-6} cm og en porøsitet (Pr) på mindst 50% under sådanne betingelser, at den effektive trykgradient ($\Delta P/d$) over den porøse polymer membran tilfredsstiller ligningerne:

$$\Delta P/d < 1,33 \times 10^{-6} \quad (1)$$

og

$$\Delta P/d \leq 1,33 \times 10^{-5} d\eta / |(\overline{ra})^2 \cdot Pr| \quad (2)$$

- hvor: ΔP (Pa) er den effektive trykforskel imellem membranens to overflader,

d (cm) er membranens tykkelse,

$\overline{ra}$ (cm) er membranens middelporeradius,

Pr(%) er membranens porøsitet, og

η (Pa·sek) er viskositeten af den

- valgte organiske væske.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at blandingen består af en enkelt fase.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at forskellen imellem opløselighedsparameteren (δp) af det polymere materiale, der udgør den porøse polymer membran, og opløselighedsparameteren af den organiske væske (δs) højst er $30,69 (J/cm^3)^{1/2}$.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t

ved, at δp højst er $17,39 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ eller mindst er $20,46 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at man kvælder den porøse polymere membran med en væs-
 5 ke, hvis opløselighedsparameter er mellem $\delta_{p-6,14} \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ og $\delta_{p+6,14} \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ og samtidigt mindre end $\delta_{s-6,14} \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ eller større end $\delta_{s+6,14} \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$, inden man udfører ultrafiltreringen.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at forskellen imellem opløselighedsparametrene for
 10 mindst to væsker, som skal separeres i blandingen, er mindst $.4,09 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at det polymere materiale, som udgør den porøse poly-
 15 mer membran, er regenereret cellulose, og at væsken til kvældning af den porøse polymere membran er vand.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at man gennemfører ultrafiltreringen ved, at man, igennem en porøs polymer membran med en værdi af $2\overline{ra}$ på
 20 mindst 10^{-6} cm og Pr-værdi på mindst 50%, bringer blandingen i kontakt med den ene overflade af den porøse polymer membran, mens man bringer en væske, som er et ikke-opløsningsmiddel for den porøse polymere membran, men et godt opløsningsmiddel for mindst én af væskerne i
 25 blandingen, samtidig med at den er et ringe opløsningsmiddel eller et ikke-opløsningsmiddel for mindst én af de øvrige væsker i blandingen, i kontakt med den anden overflade af den porøse polymere membran under sådanne betin-
 30 gelser, at den effektive trykgradient ($\Delta P/d$) over membranen tilfredsstiller ligningerne (1) og (2), mens trykforskellen imellem de to overflader (ΔP) af den porøse polymer membran tilfredsstiller ligningen:

$$\Delta P \leq 2,69 \times 10^{-2} / \overline{ra} \quad (3)$$

hvor ΔP og $\overline{ra}$ har de i det foregående angivne betydninger.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 8, kendt og tegnet ved, at δp højst er $20,46 (J/cm^3)^{1/2}$ eller mindst er $25,58 (J/cm^3)^{1/2}$.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 8, kendt og tegnet ved, at mindst én væskeoverflade, som er i kontakt med den porøse polymere membran, vibreres ved hjælp af en ultrasonisk bølge.

11. Fremgangsmåde ifølge krav 8, kendt og tegnet ved, at δp mindst er $30,69 (J/cm^3)^{1/2}$, og at væsken, som er et ikke-opløsningsmiddel for den porøse polymere materiale, er en hydrofob væske med en opløselighedsparameter på højst $18,42 (J/cm^3)^{1/2}$.

12. Fremgangsmåde ifølge krav 2, kendt og tegnet ved, at man gennemfører ultrafiltreringen ved, at man, igennem en porøs polymer membran (X) med en værdi af $2\overline{ra}$ på mindst 10^{-6} cm og en Pr-værdi på mindst 50%,
 20 bringer blandingen i kontakt med den ene overflade af den porøse polymere membran (X), bringer en væske, som er et ikke-opløsningsmiddel for den porøse polymere membran (X) og en anden porøs polymer membran (Y), hvis værdi af $2\overline{ra}$ er mindst 10^{-6} cm, og hvis Pr-værdi er mindst 50%, hvil-
 25 ken væske er et godt opløsningsmiddel for mindst én af de organiske væsker i blandingen, men et ikke-opløsningsmiddel for mindst én af de øvrige organiske væsker i blandingen, samtidig med at den er i stand til at fremkalde en faseadskillelse i blandingen, i kontakt med den anden
 30 overflade af den porøse polymere membran (X) og med den ene overflade af den porøse polymere membran (Y) under sådanne betingelser, at de effektive trykforskelle (ΔP) over membranerne (X) og (Y) tilfredsstiller de ovenfor angivne

ligninger (1) - (3).

13. Fremgangsmåde ifølge krav 12, kendet og tegnet ved, at begge polymere materialer, som udgør de porøse polymere membraner (X) og (Y), har en opløselighedsparameter på højst $20,46 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ eller mindst $25,58 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$.

14. Fremgangsmåde ifølge krav 12, kendet og tegnet ved, at mindst én væskeoverflade i kontakt med de porøse polymer membraner (X) og (Y) vibreres ved hjælp af en ultrasonisk bølge.

15. Fremgangsmåde ifølge krav 12, kendet og tegnet ved, at polymermaterialerne, som udgør de porøse polymer membraner (X) og (Y), er hydrofile polymaterialer med en opløselighedsparameter på mindst $30,69 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$, og at væsken er en hydrofob væske med en opløselighedsparameter på højst $18,42 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$.

16. Fremgangsmåde ifølge krav 2, kendet og tegnet ved, at man underkaster blandingen en faseseparation og gennemfører en ultrafiltrering af den faseseparerede blanding, enten samtidigt eller successivt, ved anvendelse af en porøs hydrofil membran og en porøs hydrofob membran, der begge har en værdi af $2\overline{ra}$ på mindst 10^{-6} cm og en Pr-værdi på mindst 50% under sådanne betingelser, at trykforskellene (ΔP_1 og ΔP_2) over den hydrofile og den hydrofobe membran tilfredsstiller ligningerne:

$$\begin{aligned} \Delta P_1/d &< 1,33 \times 10^6 & (1)' \\ \Delta P_2/d &< 1,33 \times 10^6 & (1)'' \end{aligned}$$

og

$$\begin{aligned} \Delta P_1/d &\leq 1,33 \times 10^5 \cdot d\eta / [(\overline{ra})^2 \cdot Pr] & (2)' \\ \Delta P_2/d &\leq 1,33 \times 10^5 \cdot d\eta / [(\overline{ra})^2 \cdot Pr] & (2)'' \end{aligned}$$

under de følgende trykbetingelser:

$$\Delta P_1 \leq 5,33 \times 10^{-2} / \overline{ra}_1 \quad (4)$$

$$\text{og } \Delta P_2 = 5,33 \times 10^{-2} / \overline{ra}_2 \quad (5)$$

hvor

5 ΔP_1 og ΔP_2 (Pa) er hydrostatiske trykforskelle imellem de to overflader af henholdsvis den hydrofile membran og den hydrofobe membran, og

$\overline{ra}_1$ og $\overline{ra}_2$ (cm) er de gennemsnitlige poreradier for henholdsvis den hydrofile membran og den hydrofobe membran.

10 17. Fremgangsmåde ifølge krav 16, kendet og tegnet ved, at ΔP_1 og ΔP_2 hver for sig tilfredsstiller ligningerne:

$$\Delta P_1 \leq 2,67 \times 10^{-2} / \overline{ra}_1 \quad (6)$$

$$\Delta P_2 \leq 2,67 \times 10^{-2} / \overline{ra}_2 \quad (7)$$

15 hvori ΔP_1 og ΔP_2 har de ovenfor angivne betydninger.

18. Fremgangsmåde ifølge krav 16, kendet og tegnet ved, at opløselighedsparameteren for polymaterialet, der udgør den porøse hydrofile membran, mindst er $25,58 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$, og at opløselighedsparameteren for polymaterialet, der udgør den porøse hydrofobe membran, samtidig er
20 højst $20,46 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

19. Fremgangsmåde ifølge krav 16, kendet og tegnet ved, at den porøse hydrofile membran er en membran af regenereret cellulose med en værdi af $2\overline{ra}$ på mellem
25 $5 \times 10^{-6} \text{ cm}$ og $5 \times 10^{-4} \text{ cm}$.

20. Fremgangsmåde ifølge krav 16, kendet og tegnet ved, at ultrafiltreringen gennemføres under omrøring ved neddykning af den porøse hydrofile membran og den porøse

hydrofobe membran i væskeblandingen under faseseparationen.

21. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendetegnethet ved, at væskeblandingen er en vandig ethanolopløsning.

- 5 22. Fremgangsmåde ifølge krav 21, kendetegnethet ved, at man underkaster den vandige ethanolopløsning en faseseparation ved tilsætning af mindst én forbindelse valgt fra gruppen bestående af (a) fluorider, hydroxider, sulfater, carbonater og thiosulfater af et alkalimetal,
- 10 (b) sulfater af en metalkation med en ionradius på mindst ca. 0,13 nm med undtagelse af jordalkalimetaller og med en opløselighed i vand ved 25°C på mindst ca. 10 g/100 ml og (c) ammoniumsalte, hvorefter man gennemfører ultrafiltreringen af den vandige ethanolopløsning ved anvendelse af
- 15 en porøs hydrofil polymer membran og en porøs hydrofob polymer membran, der begge har en værdi af $2\overline{r_a}$ på mindst 10^{-6} cm og en Pr-værdi på mindst 50%, hvorved man fraseparerer og kondenserer ethanol.

- 20 23. Fremgangsmåde ifølge krav 22, kendetegnethet ved, at opløselighedsparameteren for det polymere materiale, der udgør den porøse hydrofile polymer membran, er mindst $30,69 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$, og at opløselighedsparameteren for det polymere materiale, der udgør den porøse hydrofobe polymer membran, højst er $18,42 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

- 25 24. Fremgangsmåde ifølge krav 22, kendetegnethet ved, at den porøse hydrofile polymere membran er en membran af regenereret cellulose med en værdi af $2\overline{r_a}$ på mellem 5×10^{-6} cm og 1×10^{-3} cm.

- 30 25. Fremgangsmåde ifølge krav 22, kendetegnethet ved, at trykforskellene (ΔP) over den hydrofile og den hydrofobe porøse polymere membran ved ultrafiltreringen tilfredsstiller ligningen:

$$\Delta P \leq 5,33 \times 10^{-2} / \overline{ra} \quad (8)$$

26. Fremgangsmåde ifølge krav 22, k e n d e t e g n e t ved, at ultrafiltreringen af den vandige ethanolopløsning gennemføres under omrøring.

- 5 27. Fremgangsmåde ifølge krav 21, k e n d e t e g n e t ved, at man underkaster den vandige ethanolopløsning en fase separation ved at blande den vandige ethanolopløsning med et tilsætningsmiddel, hvorefter man gennemfører ultra-
10 filtreringen af den vandige ethanolopløsning ved anvendelse af mindst ét par membraner bestående af en porøs hydrofil polymer membran og en porøs hydrofob polymer membran, der begge har en værdi af $2\overline{ra}$ på mindst 10^{-6} cm og en Pr-værdi på mindst 50%, hvorved man adskiller den vandi-
15 ge ethanolopløsning i to homogene faser, nærmere bestemt en opløsning med et højt vandindhold og en opløsning med et lavere vandindhold.

28. Fremgangsmåde ifølge krav 27, k e n d e t e g n e t ved, at man underkaster den vandige ethanolopløsning en fase separation ved tilsætning af mindst to azeotrope
20 blandinger valgt blandt azeotrope blandinger af ethanol og vand, azeotrope blandinger af ethanol og et tilsætningsmiddel og azeotrope blandinger af ethanol, vand og et tilsætningsmiddel.

29. Fremgangsmåde ifølge krav 28, k e n d e t e g n e t ved, at man foretager ultrafiltreringen af den vandige ethanolopløsning under fase separationen ved tilsætning af
25 mindst én azeotrop blanding valgt blandt azeotrope blandinger af ethanol og vand, azeotrope blandinger af ethanol og et tilsætningsmiddel og azeotrope blandinger af ethanol, vand og et tilsætningsmiddel.
30

30. Fremgangsmåde ifølge krav 27, k e n d e t e g n e t ved, at polymermaterialet, som udgør den porøse hydrofi-

le polymere membran, har en opløselighedsparameter på mindst $30,69 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$, og at polymermaterialer, som udgør den porøse hydrofobe polymere membran, har en opløselighedsparameter på $18,42 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$.

- 5 31. Fremgangsmåde ifølge krav 27, k e n d e t e g n e t ved, at den porøse hydrofile polymere membran er en membran af regenereret cellulose med en værdi af $2\overline{ra}$ på mellem $5 \times 10^{-6} \text{ cm}$ og $5 \times 10^{-4} \text{ cm}$.
- 10 32. Fremgangsmåde ifølge krav 25, k e n d e t e g n e t ved, at trykforskellene (ΔP) over den hydrofile og den hydrofobe porøse polymere membran tilfredstiller den ovenfor angivne ligning (3).
- 15 33. Fremgangsmåde ifølge krav 25, k e n d e t e g n e t ved, at man gennemfører ultrafiltreringen af den fase-separerede vandige ethanolopløsning under omrøring.

FIG. 1

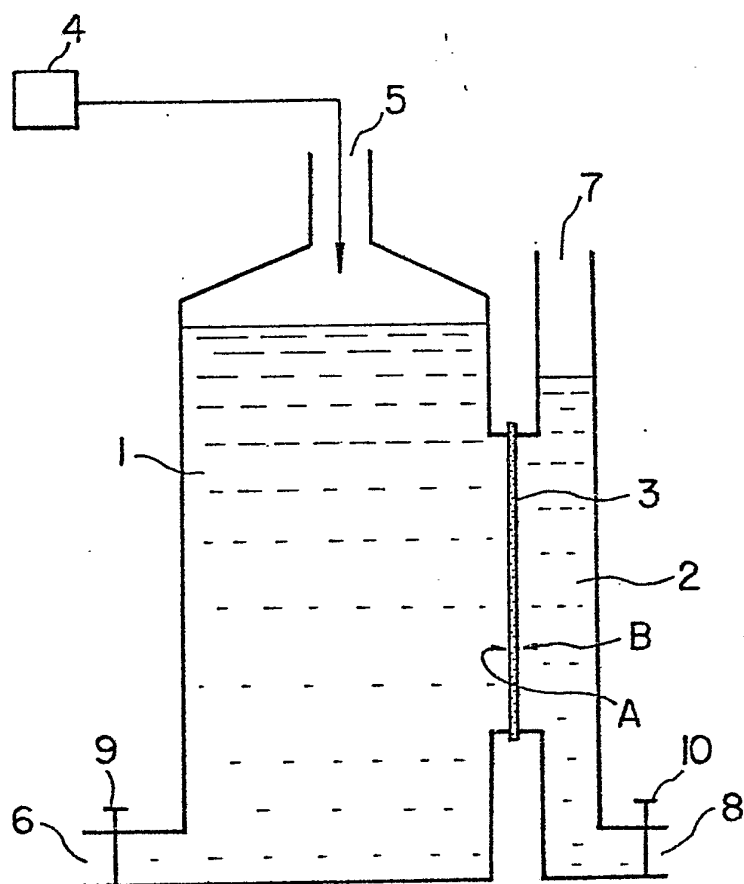


FIG. 2

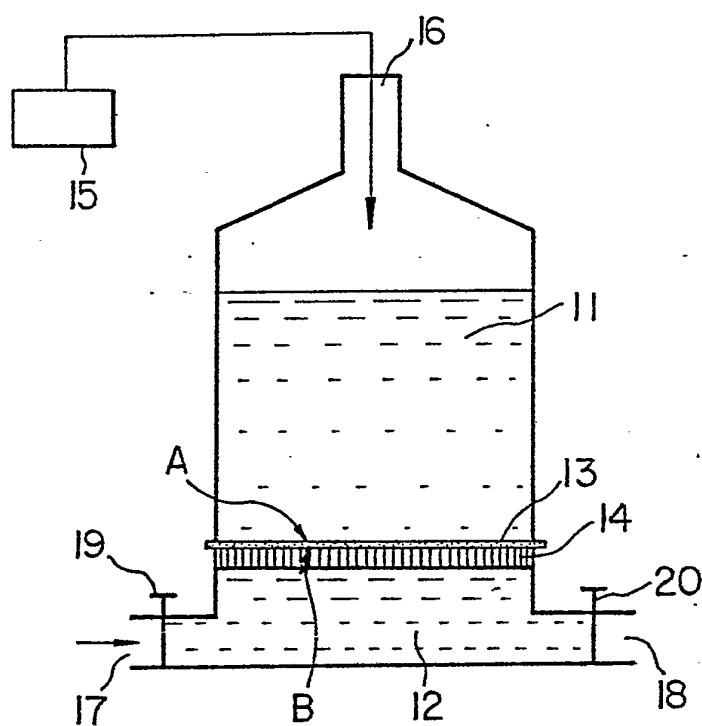


FIG. 3

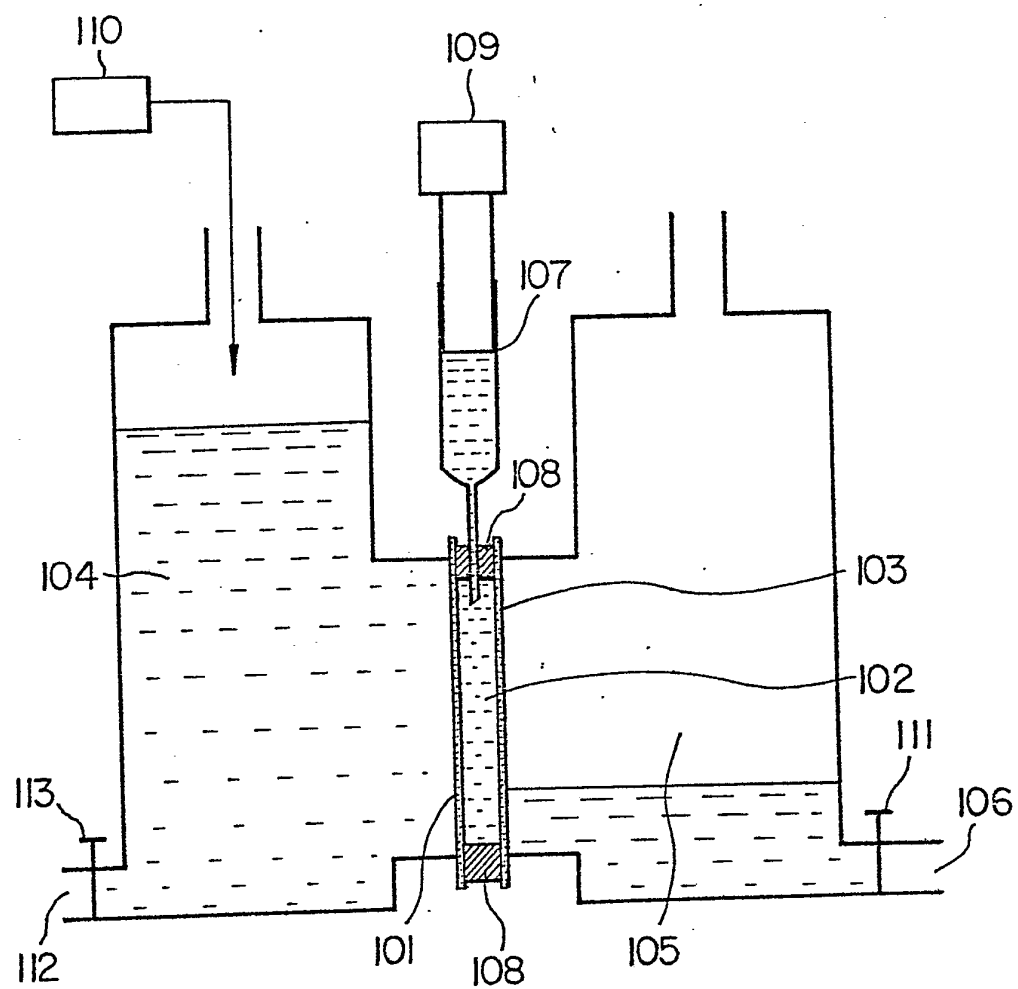


FIG. 4

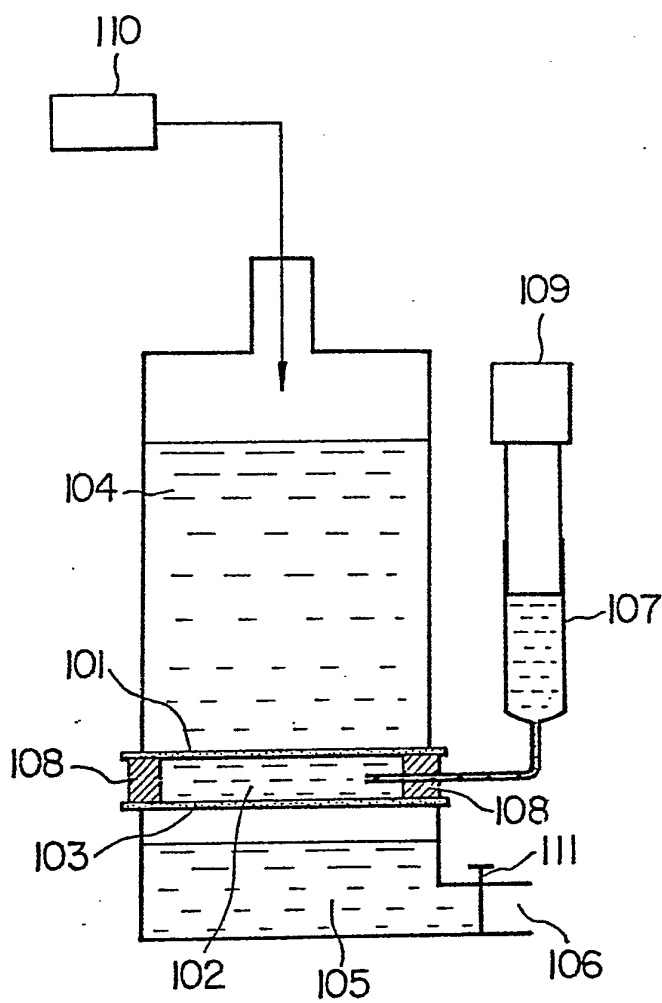


FIG. 5

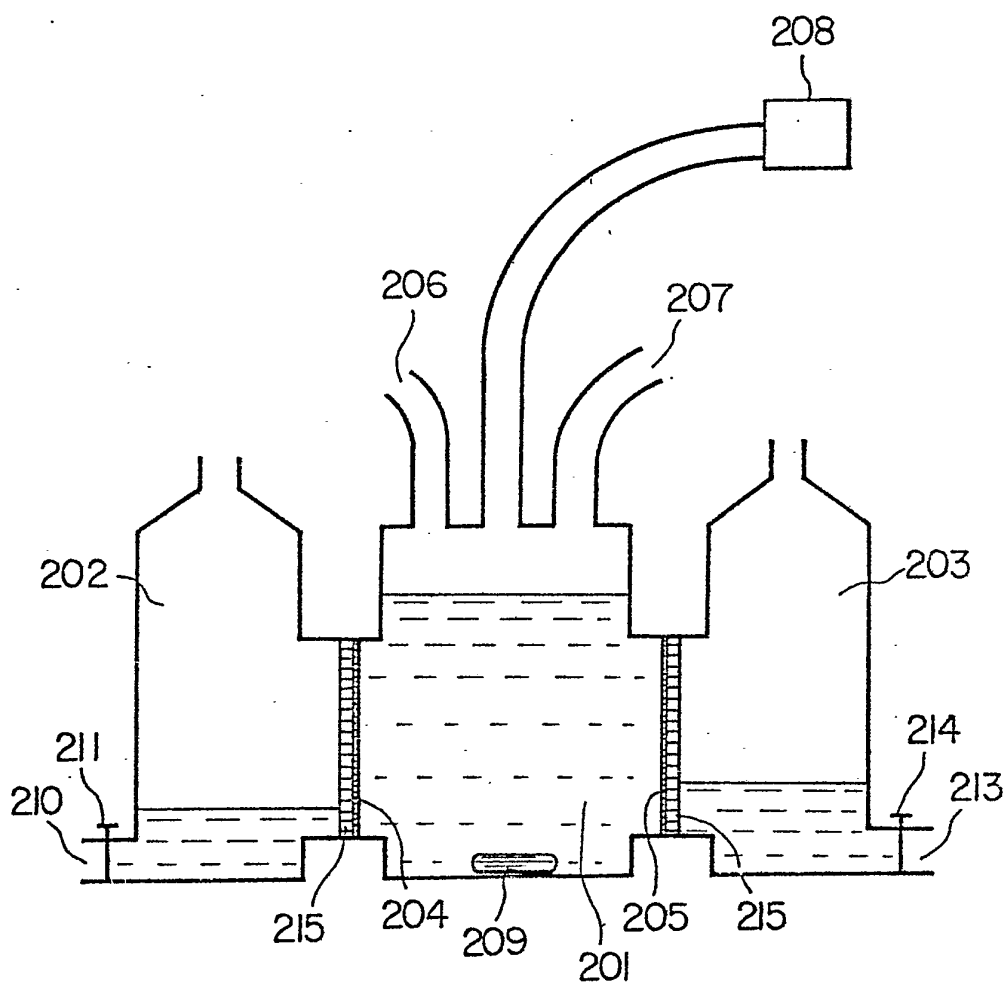


FIG. 6

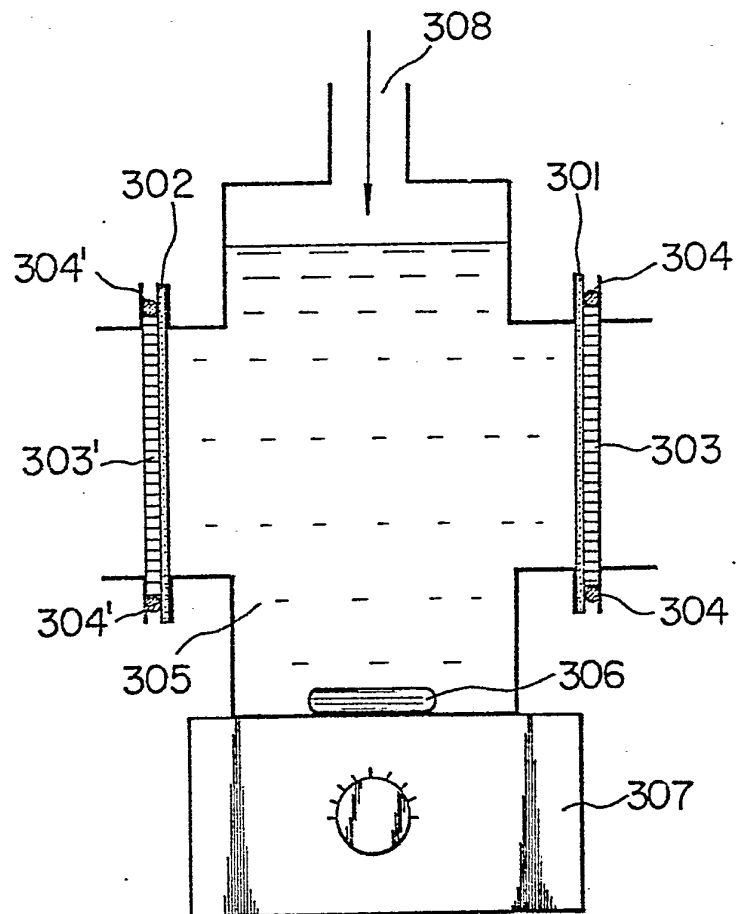


FIG. 7

