

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 268 179 K PATENTU

(21) PV 3345-87.G
(22) Přihlášeno 11 05 87
(30) Právo přednosti od 14 05 86
FI (86 2028)

(40) Zveřejněno 11 04 89
(45) Vydáno 03 10 90

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁴
B 01 D 13/00

(72) Autor vynálezu

AHVENAINEN ANTERO, LAHTI,
SELIN JOHAN-FREDERIK, HELSINKI,
SAVOLAINEN KAARINA, MASALA,
SEPPÄLÄ JUKKA, HELSINKI (FI)

(73) Majitel patentu

NESTE OY ESPOO (FI)

(54)

Způsob zkoncentrovávání vodných roztoků
alkoholů

(57) Postup zkoncentrovávání vodných roztoků alkoholů, při kterém se alkoholový roztok přivádí na jednu stranu polopropustné membrány, která je umístěna v uzavřeném prostoru, přičemž se z opačné strany této membrány odvádí odpařovaný permeát, který prodifundoval membránou a u něhož se změnila koncentrace alkoholu, přičemž jako membrány se použije membrány z karbamátu celulozy.

Vynález se týká způsobu zkoncentrovávání vodných alkoholových roztoků za pomoci polopropustné membrány. Vynález se rovněž týká použití membrány z derivátu celulozy ke zkoncentrovávání alkoholů ve vodných roztocích.

V poslední době se značně rozvíjí obor zahrnující metody a technologii pro oddělování látek pomocí polopropustných membrán, kde se používá syntetických membrán pro oddělování různých látek nebo k jejich čištění. Tyto technologické metody, při nichž se využívá polopropustných membrán, je možno například aplikovat při čištění vody, v chemickém průmyslu, v potravinářském průmyslu a ve zdravotnictví pro nejrůznější druhy oddělování nebo čištění. Běžné průmyslově používané metody podle dosavadního stavu techniky, používané pro oddělování různých látek, jako je například destilace nebo krystalizace, vyžadují mnoho energie, přičemž při použití metod s polopropustnými membránami je možno dosáhnout značně snížené spotřeby energie.

Mezi metody oddělování látek pomocí polopropustných membrán, které byly přizpůsobeny pro použití v průmyslovém měřítku, je možno zařadit dialýzu, inverzní osmozu a elektrodialýzu, přičemž tyto metody byly použity pro výrobu sladké vody, pro odsolování mořské vody a pro čištění proteinů a jiných biologických látek.

Oddělování látek pomocí polopropustné membrány je metoda, při které se směs kapalin zpracovává tak, že se uvádí do kontaktu s polopropustnou membránou. Permeát se rozpouští v membráně a difunduje touto membránou, přičemž se odpařuje z druhé strany membrány, kde se vytvoří vakuum nebo kam se zavádí inertní plyn. Tato polopropustná membrána funguje jako rozpouštědlová extrakce v tenké vrstvě, která se kontinuálně regeneruje současně s tím, jak molekuly prochází touto vrstvou a odpařují se na druhé straně membrány.

K některým speciálním účelům se oddělování látek pomocí polopropustné membrány hodí lépe, než jiné používané metody. Mezi tyto postupy patří metody oddělování a zkoncentrovávání různých látek, při kterých se zpracovávají azeotropické roztoky, nebo při kterých se zpracovávají směsi látek, u nichž body varu jednotlivých složek leží velmi blízko, dále k oddělování směsí izomerů a ke zpracovávání směsí, které jsou citlivé na teplo.

Uvedený vynález se týká zkoncentrovávání alkoholů ve vodných roztocích za pomoci metody, při které se oddělovaná látka odděluje pomocí polopropustné membrány, přičemž se odpařuje z jejího vnějšího povrchu. Při posuzování vhodnosti použití uvedené metody a dané semipermeabilní membrány pro daný účel jsou důležité dva rozhodující faktory, kterými jsou selektivita, neboli stupeň zkoncentrování, kterého se má dosáhnout, a množství permeátu, které prochází membránou, což určuje kapacitu procesu oddělování. Při provádění těchto oddělovacích postupů podle dosavadního stavu techniky, při kterých se používá polopropustných membrán, byly zkoušeny pro zkoncentrovávání alkoholů ve vodných roztocích různé deriváty celulozy, jako jsou například acetát celulozy, triacetát celulozy a regenerovaná celuloza. Ovšem při provádění těchto testů bylo zjištěno, že i když bylo v některých případech dosaženo dobrých hodnot selektivity, hodnoty permeability uvedených membrán byly tak nízké, že z uvedeného důvodu nebylo možno tyto metody a prostředky aplikovat na postup zkoncentrovávání alkoholu.

Uvedený vynález se týká způsobu zkoncentrovávání vodných roztoků alkoholů, při kterém se přivede alkoholový roztok do kontaktu s jednou stranou polopropustné membrány z derivátu celulozy, která je umístěna v uzavřeném prostoru, přičemž z druhé strany této membrány se odpařuje permeát, který difundoval uvedenou membránou a u něhož byla změněna koncentrace alkoholu, a tento permeát se odvádí z tohoto prostoru, přičemž podstata tohoto postupu podle vynálezu spočívá v tom, že jako membrány z derivátu celulozy se použije membrány z karbanátu celulozy.

Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu má karbamát celulozy použitý v membráně z karbamátu celulozy obsah dusíku v rozmezí od 0,2 do 2,1 %.

Tloušťka membrány se výhodně pohybuje v rozmezí od 10 mikrometrů do 50 mikrometrů, přičemž nejvýhodnější je tloušťka v rozmezí od 15 do 40 mikrometrů.

Podle uvedeného vynálezu bylo zcela neočekávatelně zjištěno, že při použití karbamátu celulozy se připraví takové membrány, které jsou zejména vhodné pro zkoncentrování alkoholů ve vodných roztocích, při kterém se použije metody s polopropustnou membránou a s odpařováním oddělené látky z vnějšího povrchu této polopropustné membrány, přičemž se dosáhne výborné selektivity této membrány a kromě toho je vysoká i permeabilita této membrány ve srovnání s běžně používanými membránami z derivátů celulozy.

Karbamát celulozy je látka, která se připraví reakcí celulozy s kyselinou isokyanatou. Tato isokyanatá kyselina se zase připraví například rozkladem močoviny při zvýšené teplotě, takže karbamát celulozy je tedy možno připravit tak, že se společně smíchá celuloza a močovina a tato směs se zahřeje. Příklady postupů výroby karbamátu celulozy je možno najít například ve finských patentech č. 61033, 62318 a 64602.

Polopropustné membrány, které se používají podle uvedeného vynálezu ke zkoncentrování alkoholů, je možno připravit z rozpuštěného karbamátu celulozy, přičemž se tento karbamát celulozy rozpustí ve vodném roztoku hydroxidu sodného a tento roztok, který má konfiguraci membrány, se potom uvede do kontaktu se srážecím roztokem, přičemž se vysráží karbamát celulozy ve formě membrány.

Karbamát celulozy je rozpustný v takových roztocích hydroxidu sodného, které mají obsah hydroxidu sodného přinejmenším 5 % hmotnostních. Vhodná koncentrace hydroxidu sodného se pohybuje například v rozmezí od 8 do 10 % hmotnostních. Množství rozpouštěného karbamátu celulozy se určí tak, aby bylo dosaženo vhodné viskozity roztoku pro další fázi, kdy je vyráběna vlastní membrána. Při praktickém provádění postupu podle vynálezu je při přípravě membrány vhodné množství karbamátu celulozy obvykle v rozmezí od 1 do 10 % hmotnostních, ve výhodném provedení postupu v rozmezí od 5 do 9 % hmotnostních. Se zvyšujícím se obsahem karbamátu celulozy se zvyšuje viskozita roztoku dost značným způsobem a zhotovení membrány se tak stává obtížnější.

Ke srážení karbamátu celulozy z roztoků hydroxidu sodného je možno použít roztoku kyselin. Vhodnými kyselinami jsou pro tyto účely silné kyseliny, jako například kyselina sírová. Vhodná koncentrace kyseliny sírové se obvykle pohybuje okolo 10 % hmotnostních. Kromě toho je třeba uvést, že srážecí roztok může obsahovat pomocné látky, které se běžně používají pro srážení, jako jsou například síran sodný a síran hlinitý. Příklady postupů srážení karbamátu celulozy a složení a přípravy srážecích roztoků, které se používají při těchto srážecích postupech, jsou uvedeny například ve finském patentu č. 64603.

Při postupu výroby uvedených membrám srážecím způsobem se rozprostře roztok karbamátu celulozy v hydroxidu sodném, přičemž se vytvoří vrstva o požadované tloušťce a potom se substrát s vrstvou roztoku karbamátu celulozy vede srážecí lázní, přičemž dojde k vysrážení karbamátu celulozy za vzniku membrány. Tato membrána se potom sejme ze substrátu a promyje se, čímž se získá membrána, která je vhodná k použití jako polopropustná membrána pro oddělovací procesy, při kterých se permeát odpařuje z vnější strany této membrány.

K přípravě těchto polopropustných membrán je výhodné použít karbamát celulozy s obsahem dusíku v rozmezí od 0,2 % do 2,1 %.

Při provádění procesu oddělování pomocí polopropustné membrány nehraje vzhledem k povaze tohoto postupu tloušťka membrány jako taková žádnou roli. Ovšem při praktickém provádění tohoto postupu jsou zde samozřejmě určitá omezení v důsledku určitých faktorů. Při praktickém provádění těchto postupů je spodní limit tloušťky membrány, kromě jiného, určován mechanickou trvanlivostí této membrány. Kromě toho je nutno uvést, že na straně permeátu je třeba vytvořit požadované vakuum a v případě, že tloušťka membrány je neadekvátní, je velmi obtížné toto vakuum vytvořit.

Při praktickém provádění postupu podle vynálezu bylo zjištěno, že vhodná tloušťka membrány se pohybuje v rozmezí od 10 do 50 mikrometrů, výhodně v rozmezí od 15 do 40 mikrometrů.

Postup podle uvedeného vynálezu je možno aplikovat na zkoncentrovávání různých alkoholů z vodných roztoků. Postup podle uvedeného vynálezu se zejména týká oddělování nebo zkoncentrovávání následujících alkoholů: methanolu, ethanolu, butanolu a fenolu.

Postup podle uvedeného vynálezu bude v dalším detailněji objasněn s pomocí příkladů provedení a popisu přiloženého obrázku, přičemž na tomto obrázku je schematicky znázorněno zařízení zkonstruované pro zkoncentrovávání roztoků alkoholů pomocí postupu s polopropustnou membránou a s odstraňováním permeátu z vnějšího povrchu membrány odpařováním podle uvedeného vynálezu.

Na tomto obrázku je znázorněno zařízení 10 ke zkoncentrovávání roztoku alkoholu pomocí polopropustné membrány, jehož součástí je nádrž 12, ve které je obsažena zpracovávaná směs alkoholu a vody, přičemž tato nádrž je umístěna v ohřívací lázni 11. Čerpadlo 13 se používá k čerpání alkoholového roztoku do uzavřeného prostoru membránového článku 14, který je rozdělen na dvě komory 14a a 14b membránou 20 z karbamátu celulozy. Tato membrána 20 je uložena na síťce (tato síťka není znázorněna na obrázku), jako je například kovová síťovina. Z komory 14a se alkoholový roztok zavádí zpět do nádrže 12. Vzhledem k tomu, že obsah alkoholu v permeátu je nižší než obsah alkoholu v přiváděném zpracovávaném roztoku, je proud odváděný z komory 14a obohacen pokud se týče obsahu alkoholu.

Z alkoholového roztoku, který je přítomen v komoře 14a, se rozpouští v membráně 20 permeát, a tento permeát difunduje touto membránou do komory 14b. V této komoře 14b se udržuje vakuum. Permeát, který difundoval membránou 20 se odpařuje z povrchu této membrány 20, přičemž tyto páry se odvádí za pomoci vakuového čerpadla 16 do ochlazovacího zachycovače 15. Permeát, který prodifundoval membránou 20 a byl odpařen z povrchu této membrány, je možno rovněž odvádět z uvedené komory 14b pomocí zaváděného inertního plynu, jako je například dusík, přičemž potom se oddělí tento permeát od tohoto přiváděného inertního plynu. Na uvedeném obrázku je dále znázorněn rtuťový manometr 17, dále ventil 18 pro odebírání vzorků a trojcestný ventil 19 pro usměrnění průtoku vzorku do ochlazovacích zachycovačů 15 a z nich.

Karbamát celulozy, který byl použit při provádění testů podle vynálezu, byl připraven následujícím způsobem.

Smrková sulfitová celuloza (Rauma RF) s hodnotou DP 800 ve formě folie byla ozařována, přičemž ozařovací dávka byla 1,0 Mrad (metoda urychlování elektronů). Bezprostředně po ozařování měla celuloza hodnotu DP 446.

Takto získané folie byly impregnovány roztokem obsahujícím 15 % hmotnosti močoviny a 85 % hmotnosti vodného roztoku čpavku (70 % čpavku a 30 % vody). Impregnace byla prováděna při teplotě -20 °C, přičemž doba impregnování byla 5 minut. Potom byl z folie odstraněn impregnační roztok, přičemž bylo použito tlaku 0,21 MPa. Po tomto zpracování obsahovala celuloza 27,2 % močoviny.

Takto získané impregnované folie byly potom zahřívány mezi horkými deskami v lisu při teplotě 220 °C po dobu 1,5 minuty. Takto bylo dosaženo obsahu dusíku v karbamátu celulozy 2,10 % a hodnoty DP 420.

Separací koeficienty uvedených membrán byly vypočteny z následující rovnice :

$$\alpha_{B,A} = \frac{Y_B/Y_A}{X_B/X_A}$$

kde Y_B a Y_A jsou koncentrace složek A a B v permeátu, a

X_A a X_B jsou koncentrace složek A a B v přiváděném zpracovávaném roztoku.

Například je možno uvést, že jestliže je hodnota $\alpha_{B,A} > 1$, potom koncentrace složky B v permeátu je vyšší než koncentrace této složky v přiváděném zpracovávaném roztoku, a membrána je v tomto případě selektivní na složku B.

Příklad 1

Podle tohoto příkladu byly připraveny membrány A, B a C z karbamátu celulozy, přičemž tyto membrány byly připraveny rozpuštěním 7 % hmotnostních výše uvedeného karbamátu celulozy, 8 % hmotnostních uvedeného karbamátu celulozy a 9 % hmotnostních tohoto karbamátu celulozy v 8 %-ním vodném roztoku hydroxidu sodného (% hmotnostní). Takto získané roztoky měly viskozitu 2,9 Pa.s, 6,2 Pa.s a 13,1 Pa.s. Membrány byly připraveny tak, že se uvedené roztoky karbamátu celulozy rozprostřely na skleněnou desku, přičemž bylo použito k dosažení stejnoměrné vrstvy skleněné tyčinky. Zvláštní pečlivost byla věnována tomu, aby tloušťky membrán byly ve všech případech stejné, což bylo dosaženo použitím adhezivní pásky navrstvené okolo skleněné tyčinky. Potom byly membrány vyráženy, přičemž při tomto kroku byly ponořeny se skleněnou deskou do srážecího roztoku, který obsahoval 10 % hmotnostních kyseliny sírové, 18 % hmotnostních síranu sodného a 7 % hmotnostních síranu hlinitého, přičemž teplota srážecího roztoku byla 23 °C. Doba srážení byla 3 minuty. Po vyrážení byly membrány sejmuty ze skleněné desky a promyty tekoucí teplou vodou (o teplotě v rozmezí od 30 do 40 °C), potom byly ponechány ve vodě po dobu přes noc. Potom byly tyto membrány zpracovávány roztokem 20 %-ního ethanolu po dobu 30 minut, za účelem zlepšení jejich trvanlivosti. Tloušťky uvedených membrán, měřené v suchém stavu, byly 26,1 mikrometru, 19,9 mikrometru a 20,7 mikrometru.

Tyto membrány byly potom použity ke zkoncentrování 94 %-ního roztoku ethanolu, přičemž bylo použito stejného zařízení, které je znázorněno na obr. 1. Teplota přiváděného zpracovávaného roztoku byla udržována na 25 °C, a průtoková rychlost přiváděného roztoku byla 1 800 ml/min. Tlak na straně permeátu byl 100 Pa. Před prováděnými měřeními byl systém ponechán stabilizovat po dobu 2 hodin. Při provádění tohoto testu byl vzorek shromažďován po dobu 15 minut, přičemž permeát získaný z ochlazeného zachycovače byl vážen za účelem zjištění průtokových hodnot, a potom byl analyzován za účelem stanovení separačního faktoru.

V následující tabulce jsou uvedeny zjištěné hodnoty separačních faktorů, týkající se vody, a průtokové hodnoty, které charakterizují permeabilitu membrán.

	Přiváděný zpracovávaný roztok (% hmot. ethanolu)	Permeát (% hmot. ethanolu)	Separací faktor α_{H_2O}	Průtoková hodnota (J) mg/m ² /s
Membrána A	90,2	80,8	2,2	523
Membrána B	92,2	87,3	1,7	554
Membrána C	92,2	79,5	3,0	376

Příklad 2

Podle tohoto příkladu byl opakován postup podle příkladu 1, přičemž bylo použito membrán A a B, s tím rozdílem, že přiváděný zpracováváný roztok byl zředěný roztokem ethanolu. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

	Přiváděný zpracováváný roztok (% hmot. ethanolu)	Permeát (% hmot. ethanolu)	Separační faktor α_{H_2O}	Průtoková hodnota (J) $mg/m^2/s$
Membrána A	19,1	15,1	1,3	368
Membrána B	19,5	16,5	1,2	386

Z uvedených výsledků je patrné, že hodnoty selektivity pokud se týče vody, a rovněž tak i průtokové hodnoty byly v tomto případě nižší než u zpracovávání koncentrovaných alkoholových roztoků.

Příklad 3

V tomto příkladu byly membrány připraveny stejným způsobem jako v příkladu 1, přičemž byly použity ke zkoncentrování methanolu, ethanolu, butanolu a fenolu ve formě vodných roztoků. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

Alkohol	Přiváděný zpracováváný roztok (% hmot.)	Permeát (% hmot.)	Separační faktor H_2O	Průtoková hodnota (J) $mg/m^2/s$
Methanol	18,3	12,8	1,5	268
Ethanol	20,0	9,2	2,5	277
Butanol	48,8	7,4	11,9	319
Fenol	1,0	0,8	1,2	459

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zkoncentrovávání vodných roztoků alkoholů, při kterém se roztok alkoholu přivádí na jednu stranu polopropustné membrány z derivátu celulozy, která je umístěna v uzavřeném prostoru, a z opačné strany uvedené membrány se odpařuje permeát, který prodifundoval uvedenou membránou, a u něhož byla změněna koncentrace alkoholu, vyznačující se tím, že jako membrány z derivátu celulozy se použije membrány z karbamátu celulozy.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že karbamát celulozy použitý v membráně z karbamátu celulozy má obsah dusíku v rozmezí od 0,2 do 2,1 %.
3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že tloušťka membrány z karbamátu celulozy je v rozmezí od 10 mikrometrů do 50 mikrometrů, přičemž ve výhodném provedení je v rozmezí od 15 do 40 mikrometrů.

1 výkres

