

专·论·与·综·述

渗透蒸发研究的现状

让·耐尔

(法国南锡国立高等化工学校高分子化学物理实验室)

平 郑 骅

(复旦大学高分子科学系, 上海, 200433)

提要 本文介绍了近年来渗透蒸发膜分离技术在有机溶剂脱水、从污水中回收有机物、有机溶剂混合物分离以及在促进可逆平衡反应中的应用和发展。文章列举了在上述领域中常用的分离膜的性质及分离过程, 展示了渗透蒸发的作用。

关键词 渗透蒸发, 分离膜, 液体混合物的分离

从德国 GFT 公司 1984 年在巴西建成世界上第一套渗透蒸发的工业装置以来, 这一新兴的膜分离技术已经走过了 10 个年头。该技术被用于乙醇-水共沸物的脱水来制备无水乙醇, 因为用甘蔗的糖浆发酵得到的稀酒精溶液蒸馏后只能浓缩成具有共沸组成的醇水溶液。这套装置是用板框式的渗透池组装起来的, 使用的膜是亲水的聚乙烯醇复合膜^[1]。日生产能力接近 1500 L 无水乙醇(含水量低于 0.5%)。迄今为止, 约有 50 套不同规模的工业装置在欧洲、日本、美国和南非运行。所有这些装置全部用于有机溶剂的脱水。但是在被处理的溶剂中不应含有任何对膜有破坏作用的腐蚀性杂质。

除了这些已经取得的成就外, 为了使这一新的膜分离技术得到更完美的发展, 大量的研究工作正在进行。本文将对近 3 年来已经取得的研究成果作一概述, 主要有: (1) 渗透蒸发用于有机溶剂的脱水; (2) 渗透蒸发用于从污水中脱除有机溶剂; (3) 渗透蒸发用于可逆平衡反应中; (4) 渗透蒸发用于有机混合物的分离。

1 渗透蒸发用于有机溶剂的脱水

渗透蒸发用于有机溶剂的脱水不仅涉及到膜本身的性质, 也同流程的选择有关。迄今为止, 渗透蒸发不仅可用于乙醇或其他醇类的脱水, 也可以用于许多有机溶剂(如酯类、醚类、酮

类及羧酸类)的脱水纯化。胺类和酰胺类试剂也同样可以用它来脱水。但是由于处理对象的性质各不相同, 处理的方法也会有很大的差别。

标准的 GFT 膜是将聚乙烯醇涂布在用聚酯无纺布支撑的聚丙烯腈微孔膜上制成的。这种膜不能用于脂族胺和酰胺的脱水。因此, 需要研制新的亲水膜来处理那些对常用的聚乙烯醇复合膜有破坏作用的溶剂。

流程的优化也至关重要。渗透蒸发常常同蒸馏联用, 而且主要用于破坏共沸平衡。因此必须根据物料的组成来设计流程。

我们还必须看到, 目前在世界各地运行的 50 余套渗透蒸发装置的规模是很不相同的。最大的乙醇脱水装置的生产能力为每天处理 30~120 t 乙醇。而大多数用于化学工业中回收价值比较昂贵的有机溶剂的装置每天仅能处理 2000~10000 L 溶剂。

1.1 亲水膜的改进



让·耐尔(Jean Neel) 法国南锡国立高等化工学校教授。1990 年退休后被授予该校名誉教授, 并获法国科学院名誉研究员称号。1985~1991 年任法国科学院膜研究协作组主席, 1986~1992 年为欧洲膜学会秘书长。主要研究领域为合成膜和膜分离技术(理论、应用和工程)。

合成膜和膜分离技术(理论、应用和工程)。

必须指出,为了优化连续脱水过程,常常需要使用不同性质的渗透蒸发膜。例如 GFT 公司生产的膜包括两种具有不同交联度的聚乙烯醇为基体的复合膜,其牌号分别为 1000 和 1001。前者对水有较高的选择性,后者有较好的渗透性。最新开发的第三种牌号(1510)则是专门用于乙二醇和异丙醇脱水的。

酸性和碱性溶液的分离需要用一些专门的膜。GFT 膜不能同酸性溶液长间接接触,因为聚乙烯醇活性层是用酯链交联起来的,在酸的作用下会断裂。为此 GFT 公司专门设计了一种新型膜,牌号为 1005。这种膜是用醚键和碳-碳键交联起来的^[2,3],可以用于除甲酸以外的其他有机酸混合物的脱水。

碱或非质子溶剂如胺或酰胺的脱水更为困难。因为这些溶剂能同聚丙烯腈微孔膜和聚酯无纺布作用。由于这一原因,研制了一些改良的膜,用更加耐碱性溶剂的材料来制作底膜,如用纤维素、聚砜、聚脲基己内酰胺等来代替聚丙烯腈,用聚苯基硫醚来代替聚酯。

在同 GFT 公司的竞争中,其他公司也开发了一些亲水膜。Texaco 公司同 Zenon Environmental 及 Zeppelin 合作生产了螺旋卷式渗透池和两种不同的亲水型复合膜。第一种是用戊二醛交联的聚乙烯醇膜涂布在用聚酯无纺布支撑的聚砜微孔膜上,专门用于异丙醇和乙二醇的脱水^[4,5]。另一种是用聚乙烯醇-聚丙烯酸混合物制成的分离膜,可用于其他有机溶剂的脱水^[6,7]。CELFA Membratrenntechnik AG 和 German Centre GKSS 公司也同样开发了新的亲水的渗透蒸发膜,它是一种用阴离子和阳离子聚合物制成的具有贯穿网络结构的膜^[8]。这种牌号为 Symplex 的膜对水有很好的选择性和透过性,对有机溶剂的脱水十分有效。不仅如此,这种膜还有很好的稳定性,因为大分子反离子在与流动的料液接触时并不会流失。Symplex 复合膜是用两种带相反电荷的聚电解质在适宜的多孔支撑膜上反应制成的,例如用纤维素硫酸盐同聚二甲基二烯丙基胺反应就可制

得相应的膜。同常用的聚乙烯醇复合膜相比,这种膜的选择性较差,但渗透性却很好。当它们用于乙醇/水共沸物的分离时,其渗透液的通量在 50℃ 时可达 $1 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 。

1.2 流程的优化设计

最佳流程的选择同混合物的共沸组成和溶剂的处理量这两个因素有关。

如果共沸物仅含有少量的水(例如乙醇同水的共沸物),这时渗透池就可以连接在蒸馏塔的出口(图 1)。物料在渗透池中流动时,水就会被亲水膜所萃取。改变物料流动的速度可以控制物料在渗透池中的停留时间,从而保证流出液中残留的水含量在允许的数值范围内。

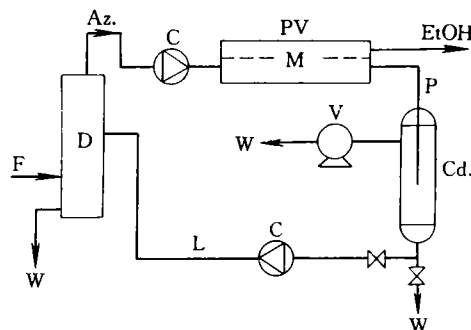


图 1 水-醇共沸混合物用连续式渗透蒸发法通过亲水膜脱水

沸点: W(水) 100℃, EtOH(乙醇) 78.5℃, 共沸物 78.2℃ (组成, $c_{\text{水}} = 4.4\%$); F—溶液(水+醇, $c_{\text{水}} > 4.4\%$); Az—共沸物; L—循环液; P—渗透液(富水); D—蒸馏塔; PV—渗透蒸发器; M—膜; Cd—冷凝器; V—真空泵; C—循环泵

如果水和有机物在共沸物中的含量相当(例如在水和吡啶的共沸物中),水在其中的质量含量为 41.3%,这时渗透池就可以置于两个蒸馏塔之间(图 2)。其作用仅仅是将该共沸物分解成两个非共沸溶液,然后再把它们分别送入两个蒸馏塔中进行分馏,即可得到纯的吡啶。

流程的选择还必须考虑溶剂的处理量。渗透蒸发过程可以采用连续法或间歇法两种不同的方法。

在连续法中,物料同亲水膜接触时不断脱去水分。由于渗透液在膜的真空中侧气化时吸收

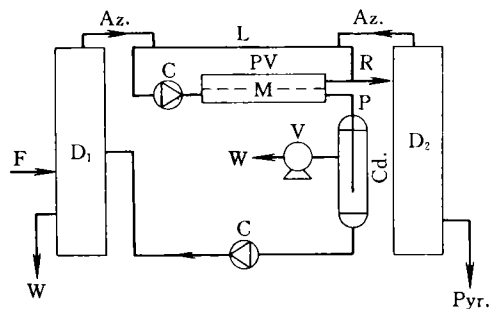


图2 水-吡啶共沸混合物用连续式渗透蒸发法脱水
沸点: W(水)100℃, Pyr(吡啶)115℃, Az(共沸物)92.6℃
(组成: $c_{\text{水}}=4.13\%$); F—溶液(水+吡啶, $c_{\text{水}}>4.13\%$);
L—循环液; P—渗透液(富水); R—产物(富吡啶); M—膜;
Cd—冷凝器; D₁, D₂—蒸馏柱; PV—渗透蒸发器;
V—真空泵; C—循环泵

热量,使得料液的温度不断下降。为了保证膜在最佳的条件下工作,必须使温度下降保持在允许的范围内。因此在实际应用中,一个渗透蒸发器常常要有几级,并在级与级之间加热以减少料液温度的下降(图3)。

在间歇法操作中(图4),渗透池同物料储槽连在一起。料液按图4进行循环。调节循环的速度,使得渗透池出入口的温度差保持在允许的范围内。当储槽中溶液的水含量低于要求值时,操作完成。

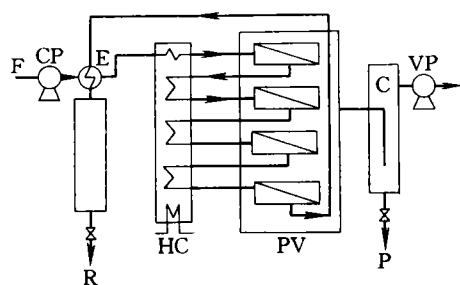


图3 连续式渗透蒸发流程图
F—溶液; R—产物; P—渗透液; PV—渗透蒸发器; CP—循环泵; VP—真空泵; E—热交换器; HC—加热器; C—冷凝器

比较这两种方法,很显然,连续法不如间歇法灵活。连续法常常需要有几级渗透池,因此适

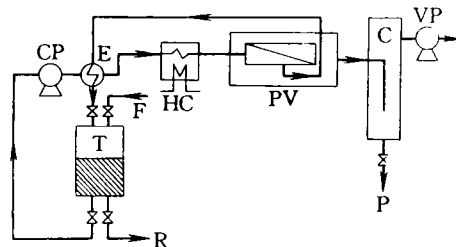


图4 间歇式渗透蒸发流程图
F—溶液; R—产物; P—渗透液; T—储槽; PV—渗透蒸发器; CP—循环泵; VP—真空泵; E—热交换器; HC—加热器; C—冷凝器

用于处理量较大、品种单一的液体混合物的分离。当同一装置用于不同的分离对象时,尽管料液的流速可以调节,但并不总能满足最佳的操作条件。

间歇法可以很容易地用于不同的分离体系,因而常常被称之为“多用途操作法”,其相对的投资较小,因为只需要一个渗透池,而不需要增加中间加热器。它的主要缺点是膜在脱水过程中溶胀度不断改变,因而很容易损坏。与此相反,在连续法操作中由于应用了几级渗透池,因此就有可能在每一级使用最适宜的膜,并使它们在最佳条件下工作。因此间歇法适用于小批量的生产(日产生小于3000 L),而连续法适用于大型的生产装置。

一个典型的例子是在美国 Rutger - Niese 的 BASF 公司采用间歇法回收该公司的一种专用溶剂 Solvenon^[9]。Solvenon 即甲氧基-1-乙醇-2($T_b=120^\circ\text{C}$),是某些树脂和化学反应的溶剂。由于在回收的废液中含有水分,形成水含量为47%的共沸物($T_b=98^\circ\text{C}$),使该溶剂的回收变得十分困难。采用图4的流程,使用标准的聚乙烯醇膜就可以很容易地将水从 Solvenon 中脱除,所得的渗透液是非常纯的水(图5)。

在 Rutger - Niese 厂,从蒸馏塔蒸出的共沸物存放在一个储槽中,用间歇式渗透蒸发过程脱水。每天可处理3 t共沸物,得到含水量低于2%的纯溶剂1650 kg。

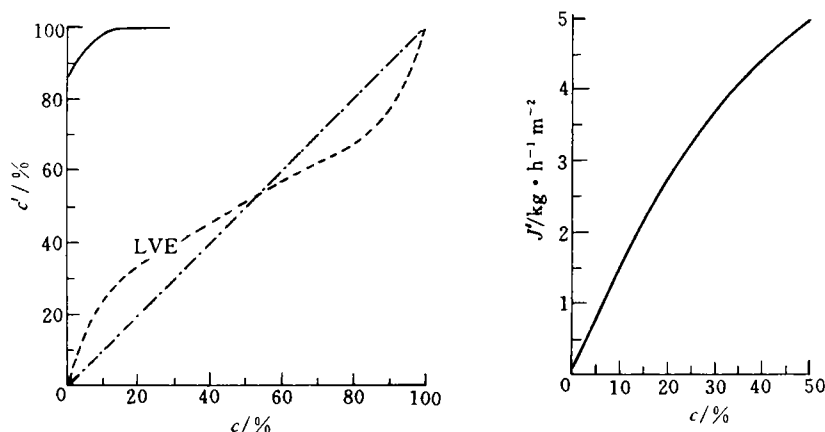


图 5 以聚乙烯醇为主体的 GFT 膜用于 Solvenon 脱水的性能 ($T=95^\circ\text{C}$)

c, c' —水在溶液和在渗透液中的质量浓度; J —渗透液通量; LVE—液-汽平衡

2 渗透蒸发用于从水溶液中回收有机溶剂

根据渗透蒸发在有机溶剂脱水中的效果,如果能找到一种亲有机物的膜,那么就有可能把它用于从污水中提取和回收挥发性的有机溶剂。

2.1 “亲有机膜”的研制

已经发现脱除有机溶剂并不比脱水容易,因为“亲有机”的聚合物比亲水聚合物更不常见。因此绝大多数研究都集中在硅橡胶膜或类似的憎水膜材料上。

用硅橡胶膜处理醇水混合物时,醇在渗透液中能得到富集。但是,醇在渗透液中的含量比在汽液平衡时汽相中乙醇的浓度并不高出很多^[10~14](图 6)。如果在上述膜中掺入一定量的亲有机物的沸石填料(如全硅型沸石 Silicalite^[15~17]),膜的选择性就会有所改善。填充膜对醇有较高的选择性是因为全硅沸石粒子只能使醇透过,而不能让水通过。在膜的真空侧非溶胀层内,这些粒子相互靠扰,水只能通过曲折的路径扩散,而醇能直线行进(图 7)。结果由于选择扩散作用,填充膜的选择性大大提高。

2.2 硅橡胶为基材的膜的生产

虽然以硅橡胶为基材的膜对醇的选择性并

不很高,这类膜也已经商品化,并装备在渗透蒸发器或气化渗透蒸发器中用于从水溶液中或从废气中回收挥发性的有机溶剂。美国的膜技术研究有限公司(M. T. R. 公司)已经以 Pervap 和 Vaporsep 的牌子注册生产了两种装置^[18]。在欧洲,GFT-Deutsch Carbon 也在最近生产了两种不同的硅橡胶复合膜。一种是标准的,牌号为 1170,它是由液体的二甲基硅氧烷齐聚体涂在多孔的聚丙烯腈膜上,然后用电子束固化。另一种膜是在硅橡胶层中加入 60% 的全硅沸石 Silicalite,它比前一种膜的选择性高,但通量略差。这两种膜对醇水混合物的选择性如图 8 所示。很显然,这两种膜的选择性同醇-水的汽液平衡曲线非常接近。

2.3 硅橡胶类膜对其他溶剂的选择性

虽然,硅橡胶膜对于从乙醇-水溶液中分离乙醇没有很好的选择性,但是对其有机溶剂的分离非常有效。

首先,如果在水和可溶性有机分子之间存在很强的斥力,也就是该体系同热力学理想状态之间存在很大的偏差,或者二者的溶解度有很大的差别,那么偏差越大,有机溶剂透过膜的速度就越快。换言之,有机溶剂在水中的溶解度同硅橡胶膜的选择性之间存在一定的关系。Boddeker^[19]研究了 4 种丁醇异构体后发现,有机物在水中的溶解度越大,膜对有机物的选择

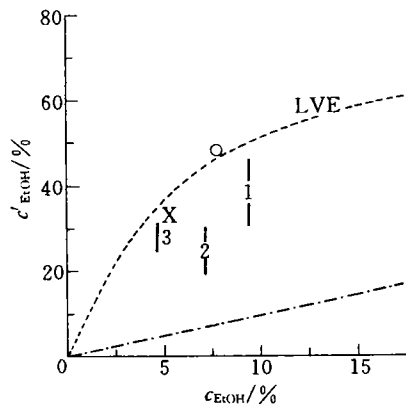


图 6 以硅橡胶为主体的膜用于水醇混合物分离的性能

○—硅橡胶(聚二甲基硅氧烷 PDMS), (30℃)^[14]; ×—PDMS(通用电气公司), (60℃)^[13]; 1—PDMS-聚丙烯酯共聚物, (22℃)^[10]; 2—PDMS-聚丁二烯, PDMS-聚丙烯酸酯共聚物, PDMS-聚碳酸酯共聚物, (30℃)^[11]; 3—PDMS+热处理, (40℃)^[12]; LVE—液-汽平衡线; 括号内为渗透蒸发温度, 余同

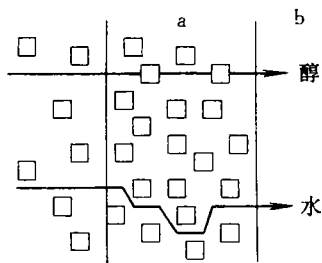


图 7 在硅橡胶填充渗透蒸发膜中附加的扩散选择效应

a—靠近真空侧的非溶胀层; b—渗透液

性就越差(表 1)。

另一个可能的有利因素是有机溶剂同硅橡胶膜之间的亲和力。这就要求溶剂的溶度参数 δ 同膜材料的溶度参数相近。硅橡胶的溶度参数为 $17.4(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$, 大多数氯代烷、醚类、酯类和酮类的溶度参数都与之相近, 可以满足这一条件。实验证明^[20](图 9), 这种聚二甲基硅氧烷膜对丙酮($\delta=20.1$)和二氧杂环己烷($\delta=20.5$)都有很好的选择性。

由于同样的原因, 当溶质同聚合物膜之间

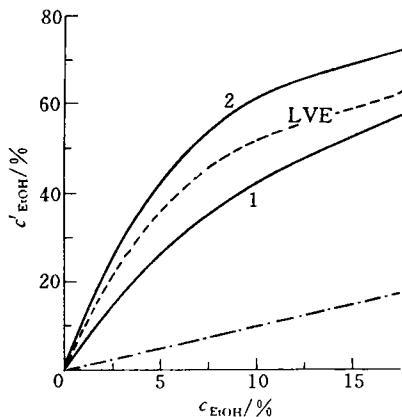


图 8 两种以硅橡胶为主的 GFT 膜对乙醇-水混合物的选择性($T=70^\circ\text{C}$)

LVE—液-汽平衡; 1—硅橡胶膜; 2—全硅沸石填充硅橡胶膜

表 1 4 种丁醇异构物溶液透过聚二甲基硅氧烷膜的渗透蒸发性质的比较^[19]

醇的性质	渗透蒸发性质					
	T_b ℃	$c_{\max}$ %	J' $\text{g}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$	c' %	β	α
n-丁醇	117.7	7.7	44	37	37	58.1
异丁醇	107.9	8.5	52	29	29	40.4
丁醇-2	99.5	12.5	50	22	22	27.9
叔丁醇	82.5	100	52	14	14	16.1
乙醇	78.5	100	190	3	3	3.06

膜厚: $50\mu\text{m}$; $T=50^\circ\text{C}$; 溶液中醇浓度: $c=1\%$ (质量); J' —渗透液通量; c' —醇在渗透液中的含量; $c_{\max}$ —醇在水中的溶解度(20°C)。 $\beta = \frac{c'}{c}$, $\alpha = \frac{c'/(1-c')}{c/(1-c)}$ 。

存在很强的相互作用时, 尽管溶剂的挥发性很低, 仍能很容易地用渗透蒸发的方法把高沸点溶剂从水溶液中脱除。例如用嵌段的聚醚聚酰胺膜(PEBAX 5533, 法国 ATOCHEM 出品)从污水中脱酚($T_b=182^\circ\text{C}$), 当料液中含 0.17% 苯酚时, 渗透液中苯酚的含量可提高到 9%, 冷凝后分成两相^[21]。

2.4 硅橡胶膜的发展趋势

硅橡胶膜的高选择性虽然有利于从水溶液中提取有机溶剂, 但是在实际应用中只有当某些条件得到满足时才变得可行。

如果有机溶剂的溶度参数同硅橡胶膜的溶

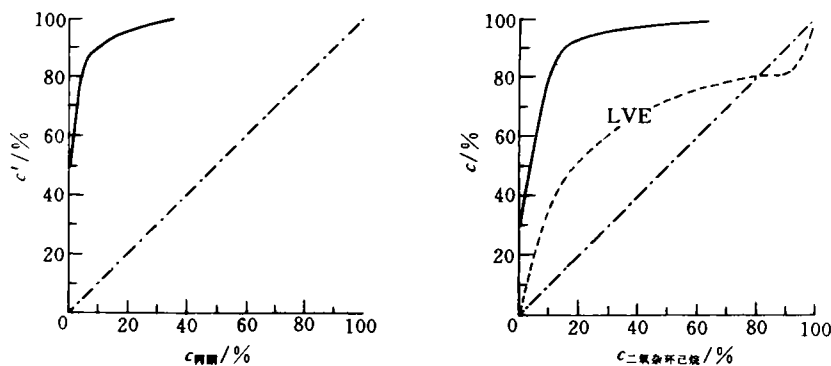


图 9 丙酮-水和二氧杂环己烷-水混合物通过 PDMS 膜的渗透蒸发^[1]

LVE—液-汽平衡; c 和 c' —有机溶剂在溶液和在渗透液中的质量浓度; $T=35^{\circ}\text{C}$

度参数非常接近,有机溶剂的脱除自然会比较容易。但是如果污水中只含有痕量的有机杂质,渗透蒸发不能认为是一种合适的分离技术。在这种情况下,有机物的萃取速度是由界面效应控制的,浓度极化现象只有非常小心地控制料液的流速才能避免^[22,23],这就使得能耗太大而变得无法接受。

但是如果有机溶剂只是部分地溶于水,而且它在溶液中的起始浓度不是太低的话,形势就会变得有利。假如溶质同聚合物有很强的亲和性,通过渗透蒸发就能得到富集的渗透液,它在冷凝后分成两相,富水相可以重新回流到料液中,富油相可以进入第二个装有亲水膜的渗透池脱水。Texaco 研究中心^[24]研制了回收甲乙酮($T_b=79.6^{\circ}\text{C}$)的装置,其流程如图 10 所示。Texaco 所用的亲水膜不是硅橡胶膜,而是平板型的离子交换膜 Nafion 经溴化四烷基铵盐(NR_4Br)处理后制得的(其中烷基为丁、戊、己、庚或辛基)。

最近 GFT 公司采用类似的方法,用硅橡胶膜萃取同水能部分相溶的有机溶剂,如正丁醇、1,2-二氯乙烷等(图 11)。但是该法的成败取决于有机溶剂在水中的溶解度。因为当溶液中存在其他组分时,溶剂在水中的溶解度是会改变的。例如在分离丁醇时,如果体系中有乙醇,由于乙醇同水是完全互溶的,传质和相分离过程都会发生变化。

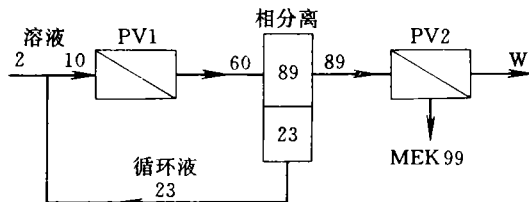


图 10 从水蒸气中萃取和回收甲乙酮(MEK)

PV1—通过亲油膜渗透蒸发; PV2—通过亲水膜渗透蒸发; 数字表示 MEK 的质量百分含量(%); 水-MEK 的饱和溶解度: 水层(下层) 23% MEK; 有机层(上层) 89% MEK

如果有机污染物同膜有很强的亲和力,那么这种弊端就会变得不明显。例如用 PEBAX 膜处理苯酚水溶液^[21,25]。这种由德国 GKSS 开发的技术目前正在日本的一家公司中试验,这套装置的污水处理量为 530 kg/h ,污水中苯酚的含量为 7%,处理后下降到 0.03%。

3 化学反应同渗透蒸发的联用

近年来,在化学工业中人们做了大量的努力,试图用渗透蒸发技术来改善可逆反应的得率。

3.1 渗透蒸发同酯化反应联用

由于高效亲水膜的商品化使连续脱水成为可能,酯化反应是近年来研究的主要目标^[26]。

我们知道,如果这一典型的可逆反应是在一个密闭的容器中进行,起始反应物为等摩尔

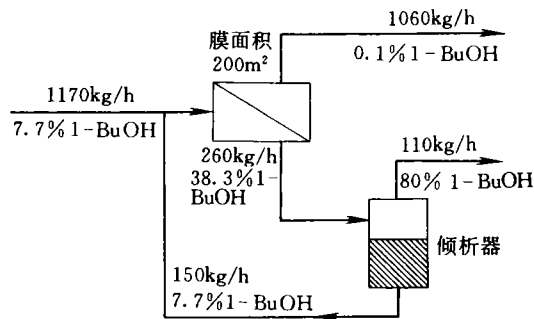


图 11 从水溶液中萃取丁醇-1
溶解度:水在丁醇-1 中 20%,丁醇-1 在水中 7.7%

的醇和酸,那么反应的转化率是不会超过由反应平衡常数所决定的数值。这个数值的大小同两种反应物的性质有关,例如在 55℃时丙酸与丙醇-1 和丙醇-2 反应的转化率分别为 70% 和 65%,因为 I 级醇比 II 级醇的反应活性高。

如果让该反应在装有亲水膜的渗透蒸发器中进行,反应中生成的水就能被蒸发器源源不断地除去,使逆反应酯解反应变慢,正反应酯化反应大大加速,从而使转化率大大提高(图 12)。

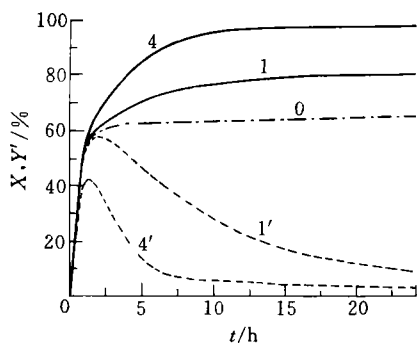


图 12 有渗透蒸发参与的异丙醇同丙酸的酯化反应(等摩尔混合物)

$T = 57^{\circ}\text{C}$, 催化剂:对甲基苯磺酸 8%

膜:标准亲水型 GFT 膜。实线— X 对 t (小时)曲线, X 为在 t 时的转化率;虚线为 Y' 对 t 曲线, Y' 为 t 时水在反应釜中的含量;点划线(参照线)—空白反应转化率对时间曲线;
比面积 (A/V) —1 和 1': 0.91 cm^{-1} , 4 和 4': 11.1 cm^{-1}

图 12 表明在有渗透蒸发参与时,酯化反应的转化率能超过平衡常数所决定的上限值

(65%)。当空白反应在封闭反应器中进行时,这个上限值(曲线 0)是在反应后期很缓慢地达到的。显然,如果增加膜面积对反应混合物体积的比值(以下简称比面积),反应速度也能加快。

在图 12 中,在反应器中的水含量 Y' 对时间 t 的曲线表示在反应器中残留水的含量随时间的变化。如果渗透蒸发从反应器中脱水的速度同酯化反应生成水的速度相比还不够快,那么渗透蒸发的参与并不能完全避免逆反应酯解反应。可以用 $Y'-t$ 曲线同时间轴之间所包含的面积来评估逆反应的相对量。比较图 12 中曲线 1 和曲线 4,可以很明显地看出,提高比面积可以降低反应器中残留水的含量,使酯化反应加速。

上面的实验结果可以用一个相当简单的理论来解释^[27]。该理论包括 3 个方程:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{(R)_0}{\lambda} \left[\frac{(c_{at})}{\lambda} \right]^{\alpha} \times [k(1-X)^2 - (k'XY')]$$

$$\lambda = 1 - 0.107X + 0.102Y'$$

$$'(\text{对丙酸-异丙醇体系}) \quad (2)$$

$$\frac{dY'}{dt} = \frac{dX}{dt} - \frac{P}{\lambda} \left(\frac{A}{V} \right)_0 Y' \quad (3)$$

式中 $(R)_0$ ——在反应混合物中酸和醇的起始摩尔浓度;

(c_{at}) ——催化剂浓度;

α ——同催化剂有关的动力学级数实验值;

k 和 k' ——酯化和酯解反应速度常数;

P ——所用膜的渗透系数(膜只能透水);

$(A/V)_0$ ——反应开始时膜面积同物料体积之比。

方程(1)是常见的酯化动力学方程。该方程包括两个相反的项,分别对应于酯化反应和酯解反应。由于在反应过程中有一部分水被膜脱除,第二项中的 X^2 需用 XY' 来代替。在相关因子 λ 的计算中,已考虑了水的脱除造成的反应混合物体积的下降。在丙酸同丙醇反应的体系

中, λ 同 X 与 Y' 的关系可由式(2)表示。

方程(3)的物理意义是非常明显的。它表示了 X (转化率) 的变化同 Y' (在 t 时, 在反应混合物中残存的水含量) 的变化之差等于水的渗透蒸发速率。

如果从文献或实验中求得 $(R)_0$ 、 $(c_{at})_0$ 、 α 、 k 、 k' 、 P 和 $(A/V)_0$ 等参数, 就可以预测渗透蒸发参与的酯化反应的动力学, 计算结果同实验结果十分相近。利用上述方程还能计算比面积的大小。图 13 是根据上述方程计算所得的丙

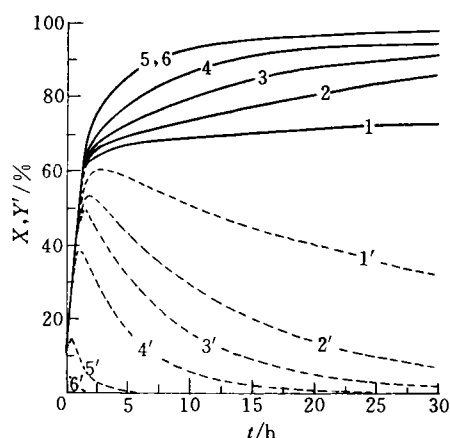


图 13 有渗透蒸发参与的异丙醇同丙酸的酯化反应计算的转化率曲线(比面积 A/V 对动力学的影响)

X —转化率; Y' —水在反应釜中残留量;

$T=57^\circ\text{C}$; 催化剂: 对甲苯磺酸 8%

n°	$\frac{A}{V} / \text{cm}^{-1}$
1, 1'	0.25
2, 2'	0.91
3, 3'	1.67
4, 4'	4.0
5, 5'	32
6, 6'	128

酸-异丙醇酯化反应的曲线。很显然, 计算曲线的形状同实验结果十分相似, 计算所得的比面积对酯化反应的影响同实验结果也是一致的。当比面积大于 32 cm^{-1} 时, 酯化反应生成的水一出现就会立刻被膜脱除, 因而酯解反应就不再存在, 进一步增加比面积并不能加速反应; 所有的转化率曲线都重合在一起, 酯化反应只是

随着时间的推移而变得完全, 这时酯化反应完全由反应速率常数 k 所决定。比面积的最佳值因酸醇体系不同而不同, 是评价这一过程最关键的参数, 因为它决定了为避免逆反应——酯解反应、保证酯化反应有最高的产率所必需的膜面积。

但是把亲水膜装在反应器中直接脱除酯化反应生成的水的研究仅限于实验室。因为在实际应用中聚乙烯类的亲水膜在酸性的反应混合物中不十分稳定。

在工业上, 渗透蒸发是作为一种辅助手段来促进酯化反应的。以间歇法生产异丙酯的过程为例(图 14), 在经典的不带渗透蒸发的流程中, 异丙醇的酯化反应必须加入过量的醇。反应生成的水同过量的醇一起蒸出, 经蒸馏柱蒸馏得到异丙醇-水的共沸物(含 12% 的水), 然后再返回反应器。但是由于回流组分中含有相当量的水分, 因此反应器中残存的水含量一直很高, 使反应速率下降。但是如果回流的组分先用渗透蒸发器脱去水分, 然后再返回反应器, 就能降低反应混合物中残留的水量^[28], 使酯化反应速度加快, 从而提高了反应的得率, 这样就能在不增加反应器的情况下使产量提高 40%。

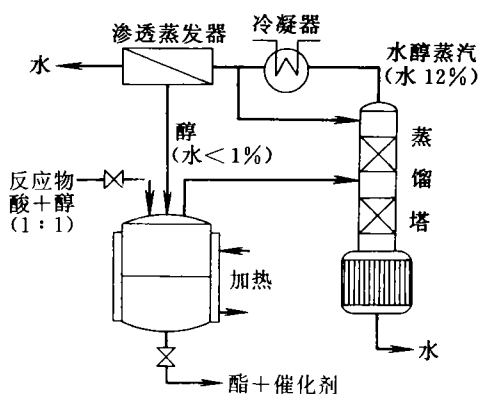


图 14 加有渗透蒸发器的间歇式酯化反应器流程图^[28]

3.2 二甲脲的合成

二甲脲的合成也可以用类似的方法用渗透蒸发来加速^[29, 30]。

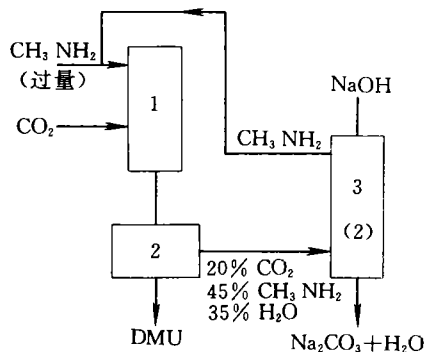


图 15 二乙脲合成流程图
1—反应器;2—分离器;3—再生器

图 15 是常用的二甲脲合成的流程。在反应器 1 中,CO₂ 同过量的二甲胺反应。生成的二甲脲(DMU)在分离器 2 中同气相分开。气相中含有未反应的二甲胺 45%、CO₂ 20%以及反应中生成的水 35%。由于气相中含有大量的水,气相混合物不能直接返回到反应器中。它们先进入吸收塔 3,在那里 CO₂ 和水被苛性钠吸收。分离出二甲胺气体,使它回流到反应器中。这一过程的最大缺点是损失大量的二氧化碳,产生碳酸钠污水。

如图 16 所示,用渗透蒸发可以帮助解决这些问题^[30]。将渗透池 4 加在分离塔 2 和吸收塔 3 之间,即可脱除从分离器 2 逸出的气体混合物中 67%的水分。这样吸收塔只要处理剩下的 33%的水分,CO₂ 的损失和生成的污水量也大大减少。

4 渗透蒸发用于有机混合物的分离

近年来大量的研究集中在发展渗透蒸发膜来分离有机溶液混合物。主要的研究对象有以下两方面。

4.1 芳烃同烷烃混合物的分离

从烷烃中分离出芳烃是化工、石油化工和炼制工业经常遇到的问题。但是这些化合物会生成大量的共沸物,用简单蒸馏的方法常常不能分离。

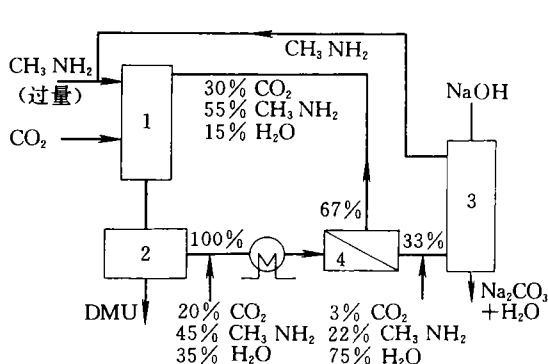


图 16 有渗透蒸发参与的二乙脲合成流程图
1—反应器;2—分离器;3—再生器;4—渗透蒸发器

在炼制工业中由于对苯在汽油中的含量有更严格的控制,芳烃同烷烃的分离在今后几年中将变得更为紧迫。

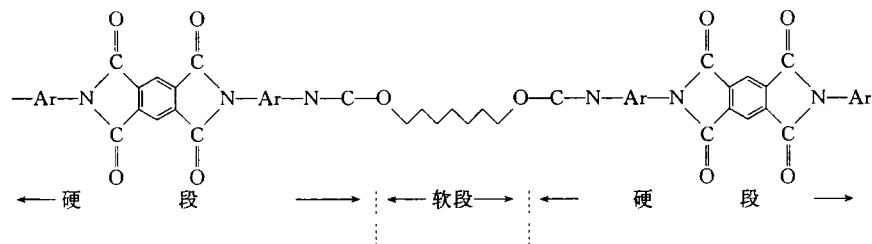
在化学工业中,烷烃同芳烃的分离也涉及到一些很重要的部门。例如,在乙烯工业中从原料中脱除芳烃杂质。因为这些芳烃化合物具有很高的稳定性,它们在热裂解过程中不能转化,但使裂解的产量减少。此外在苯-甲苯-二甲苯工厂中,苯和环己烷的分离也很重要。

美国的 EXXON 研究和工程公司在 1990~1991 年间以专利的形式发表了许多关于烷、芳烃分离的高效渗透蒸发膜(表 2)。以其中的聚酰亚胺聚氨酯为例,该聚合物是一种线型的多嵌段缩聚物,具有交替的软段和硬段结构。

表 2 在 1990~1991 年间,EXXON 研究与工程公司登记专利的对芳烃有选择性的膜

膜 材 料	专利号
交联聚芳酯(1990.12.11)	4 976 868
交联聚丙烯酸酯(1991.4.30)	5 012 036
交联聚碳酸酯(1991.5.28)	5 019 666
交联聚邻苯二甲酸酯-聚碳酸酯(1991.4.30)	5 012 035
卤代聚氨酯(1991.7.2)	5 028 685
聚酰亚胺聚氨酯(1990.5.29)	4 929 358
用异氰脲交联的聚氨酯(1991.1.8.)	4 983 338
聚酰亚胺-聚酯共聚物(1990.7.31)	4 944 880

该缩聚物可以溶解在一些有机溶剂中,并且可以浇注在合适的支撑膜上,待溶剂蒸发后成膜。在此过程中芳烃部分(硬段)互相靠拢,在范德



华力的作用下堆积在一起,形成硬段区。硬段区之间由聚醚相连,得到类似于化学交联的网状结构。网状结构的参数可以通过改变反应物和聚醚的分子量来任意调节。EXXON 将这一类膜用于渗透蒸发分离芳烃和饱和烷烃的混合物,发现其中的一些膜有很好的热稳定性,可以在高温下使用。举例如下。

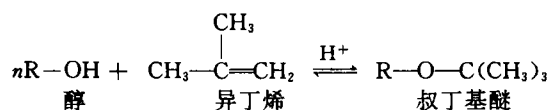
膜的性质:原料为羟基封端的聚乙二酸亚乙基酯、二苯基二异氰酸酯、均苯四甲酸酐;溶剂为二甲基甲酰胺。

渗透蒸发操作条件:温度 140℃,压力 500Pa。

膜性能:溶液为催化裂解的粗汽油,含 51%的芳烃;渗透液为含 84%的芳烃;渗透液通量(膜厚外推到 1μm)为 100 kg/(h·m²)。

4.2 醇-烷烃混合物的分离

在醇-烃的分离中,一个典型的例子是在某些抗爆添加剂的制备中应用渗透蒸发技术。这些添加剂是甲基叔丁基醚(MTBE)和乙基叔丁基醚(ETBE),它们正在逐步代替高级汽油中的四乙基铅,以减少有机铅废气的污染。这些衍生物是由异丁烯同甲醇或乙醇发生烷基化反应制得的。



反应是可逆的,需加入过量的醇来保证异丁烯有高的转化率。所得的产物中不仅含有叔丁基醚,而且有过的醇及少量的饱和及不饱和的 C₄ 馏分。这些 C₄ 馏分是异丁烯的异构体,它们不易发生烷基化反应,常常被称为“无活性”丁烯(表 3)。

表 3 在 MTBE 和 ETBE 的合成中,醇的用量对异丁烯转化率的影响

醇: 异丁烯	异丁烯转化率, %
1	91
1.2	96
1.4	99
1.5	99.5

MTBE ($T_b = 55.1^\circ\text{C}$) 的沸点比甲醇低 ($T_b = 64.6^\circ\text{C}$), 它们能生成正的共沸物 ($T_b = 51.3^\circ\text{C}$)。共沸物中甲醇的含量为 14.3%。由于醇同烷烃及烯烃也能生成共沸物, 因此从烷基化反应器出来的混合物是多种共沸物组成的复杂混合物。通常是采用蒸馏+水洗的方法来分离, 其流程如图 17 所示。

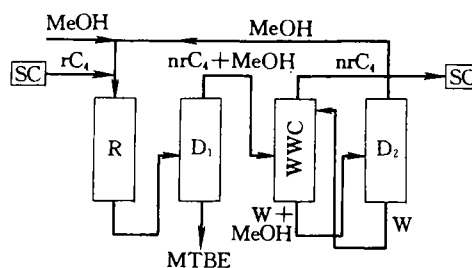


图 17 MTBE 合成流程图

R—反应器; D₁—蒸馏柱(脱丁塔); WWC—水洗塔; D₂—蒸馏柱(水-甲醇分离); rC₄—有反应活性的 C₄(异丁烯); nrC₄—无反应活性的 C₄; SC—蒸汽裂解炉

从反应器出来的混合物在蒸馏塔 D₁ 中(通常称之脱丁塔)分出纯的 MTBE。塔顶馏分中含有无活性的 C₄ 和同甲醇一起蒸出的挥发性多组分共沸物, 内含 3% 左右的甲醇。这种醇烃混合物可以用水洗的方法进行分离, 其中 C₄ 馏分送回裂解炉中再裂解或烧掉, 得到的甲醇水

溶液须脱水后回收。虽然甲醇脱水可以采用蒸馏的方法(因为它们并不会生成共沸物),但是由于醇含量很低,醇同水完全互溶,因此用蒸馏的方法来脱水能耗很大,价格昂贵。如果不用上述流程,而是采用渗透蒸发的方法来分离醇烷烃效果就较好。因为这种二元混合物同热力学的理想状态相差很大,它们之间的相溶性很差。

已经研制出一种适宜的渗透蒸发膜,它在相应的浓度范围内对醇有很高的选择性。将该膜用于含5%甲醇的庚烷溶液脱醇,其分离效果如图18所示。当被处理的溶液中甲醇的含量为3%时,在渗透液中的醇含量可达99%,渗透液的通量超过 $1.5 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ (50°C)。己烷或戊烷溶液脱醇可以得到类似的结果。 C_4 烃的脱醇需在高压容器中进行,也可以得到同样效果。因此在甲基叔丁基醚的生产中可以用渗透蒸发来代替蒸馏和水洗的过程,用以回收在烷基化反应中被沾污的过量甲醇。其流程如图19所示。

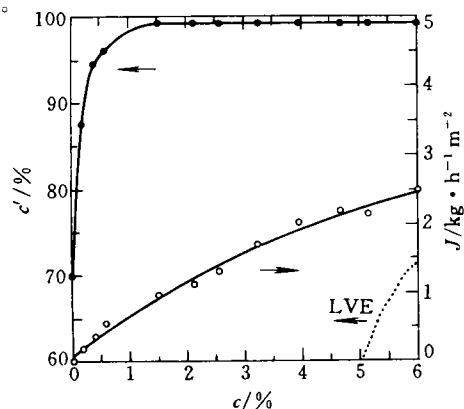


图18 用于从甲醇-己烷混合物脱甲醇的渗透蒸发膜的性能(50°C)
 c 和 c' —甲醇在溶液和在渗透液中的质量浓度; J —渗透液通量; LVE—液-汽平衡线

渗透蒸发的发展历史虽然还不长,但已在液体混合物的分离中显示了很好的效果。可以期待在未来的几十年中,随着高性能膜的出现、膜的分离效率的不断提高以及膜分离装置的不完善、流程的不断优化,该项技术的应用将会越来越广泛。

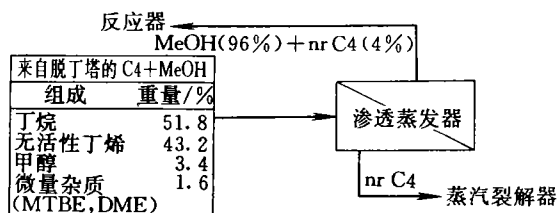


图19 在合成甲基叔丁基醚时,用渗透蒸发回收甲醇的流程图
水洗+蒸馏用渗透蒸发代替

5 参考文献

- 1 Bruschke H. GFT Ingenieurburo. E P, 83105379 - 8, 83. 5. 31
- 2 Neel J, Nguyen Q T and Bruschke H. E P, 90123133 - 2, 90. 12. 3
- 3 Ping Z H. Doctoral thesis, I N P L, Nancy, 94. 2
- 4 Bartels C R and Reale J. Texaco Inc, U S, 4 802 988, 89. 7. 2
- 5 Bartels C R and Reale J. Texaco Inc, U S, 4 961 855, 90. 9. 1
- 6 Bartel C R, Pasternak M, Reale J and Shah V M. Texaco Inc, U S, 4 605 519, 90. 2. 1
- 7 Bartel C R and Pasternak M. Texaco Inc, US, 5 004 861, 91. 2. 4
- 8 Schwarz H H, Apostel R, Richau K and Paul D. Proceedings of the sixth international conference on pervaporation processes in the chemistry industry, Bakish Materials Corp, Englewood, N J, 1992, 233~241
- 9 Krug J. Proceedings of the fourth international conference on pervaporation processes in the chemistry industry, Bakish Materials Corp, Englewood, N J, 1989, 297~303
- 10 Jopski T, Strathmann H and Eyerer P. Proceedings of the fourth international conference on pervaporation processes in the chemistry industry, Bakish Materials Corp, Englewood, N J, 1989, 40~51
- 11 Volkov V V, Khotimskii V S and Plate N. Proceedings of the fourth international conference on pervaporation processes in the chemistry industry, Bakish Materials Corp, Englewood, N J, 1989, 169~176
- 12 Garcia M E F, Habert A C, Nobrega R and Pires L A. Proceedings of the fifth international conference on pervaporation processes in the chemistry industry, Bakish Materials Corp, Englewood, N J, 1991, 319~330
- 13 Hickey P J and Slater C S. Proceedings of the fourth international conference on pervaporation processes in the

- chemistry industry, Bakish Materials Corp, Englewood, N J, 1989, 579~589
- 14 Ishihara K and Matsui K. J Appl Polym Sci, 1987, 34: 437~440
 - 15 Hennepe H J C te, Barhgegan D, Mulder M H V and Smolders. J Memb Sci, 1987, 35: 39~55
 - 16 Jia M D, Peinemann K V and Behling R D. J Memb Sci, 1991, 57: 289~296
 - 17 Jia M D, Peinemann K V and Behling R D. J Memb Sci, 1992, 73: 119~128
 - 18 Kaschemekat J, Wijmans J G, Baker R W and Blume I. Proceedings of the third international conference on pervaporation processes in the chemistry industry, Bakish Materials Corp, Englewood, N J, 1988, 405~412
 - 19 Boddeker K W, Bengtson and Pingel H. J Memb Sci, 1990, 54: 1~12
 - 20 Kimura S and Nomura T. Maku (Membrane Japan), 1983, 8(3): 177~183
 - 21 Boddeker K W. Proceedings of the second international conference on pervaporation processes in the chemistry industry, Bakish Materials Corp, Englewood, N J, 1987, 141~145
 - 22 Psaume R, Aptel P, Aurelle Y, Mora J C and Bersillon J L. J Memb Sci, 1988, 36: 373~384
 - 23 Cote P and Lipski C. Proceedings of the third international conference on pervaporation processes in the chemistry industry, Bakish Materials Corp, Englewood, N J, 1988, 449~462
 - 24 Pasternak M. Texaco research center, Fourth National meeting of the North American Membrane Society, 1991, Poster 13 B
 - 25 Ray R, Wytcherley R W, Newbold D, Cray S Mc and Brose D. J Memb Sci, 1991, 62: 347~369
 - 26 Gref R, David M O, Nguyen Q T and Neel J. Proceedings of the fourth international conference on pervaporation processes in the chemistry industry, Bakish Materials Corp, Englewood, N J, 1989, 344~371
 - 27 David M O, Gref R, Nguyen Q T and Neel J. Trans Inst of Chemical Engineers, 1991, 69A: 335~340
 - 28 Dams A and Krug J. Proceedings of the fifth international conference on pervaporation processes in the chemistry industry, Bakish Materials Corp, Englewood, N J, 1991, 338~348
 - 29 Hefner W, Herion C and Spiske L. Proceedings of the fourth international conference on pervaporation processes in the chemistry industry, Bakish Materials Corp, Englewood, N J, 1989, 455~465
 - 30 Herion C, Spiske L and Hefner W. Proceedings of the fifth international conference on pervaporation processes in the chemistry industry, Bakish Materials Corp, Englewood, N J, 1991, 349~361

Present Trends of Pervaporation

Jean Neel

(LCPM, ENSIC, Nancy(France))

Ping Zhenghua

(Dept. of Macromol. Sci., FUDAN University, Shanghai, 200433)

Summary A review dealing with the recent application and development in liquid mixture separation by pervaporation for dehydration of organic liquids, recovery of organic solutes from waste water, separation of organic mixtures and pervaporation - assisted reversible chemical reactions is made. Some permselective membranes and separation processes are introduced.

Key words Pervaporation, Separation membranes, Separation of liquid mixtures