

综 述

渗透汽化膜分离研究的新进展

夏德万^{1,2}, 张 强^{1,2}, 施艳莽^{2*}, 赵 芸¹, 矫庆泽¹, 陈观文²

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081;

2. 中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要: 渗透汽化膜分离技术是当前分离膜研究领域的前沿课题之一。作为化学分离中的重要组成部分, 近年来受到高度重视。本文按渗透汽化膜分离的三大类混合液体系有机液脱水、从水相中分离有机物和有机混合液的分离, 综述了近几年渗透汽化膜分离技术研究的新进展。其中, 又重点报道了有机混合液分离的最新研究成果, 将其分为: 极性/非极性化合物、芳香烃/脂肪烃体系、芳香烃/脂环烃体系、同分异构体、多元体系和汽油脱硫等六部分进行了详细叙述。文章最后还对渗透汽化膜分离研究进行了展望。

关键词: 渗透汽化; 膜; 分离

渗透汽化(Pervaporation, 简称PV)是在液体混合物中组分蒸汽压差推动下, 利用组分通过膜的溶解与扩散速率的不同来实现分离的过程。自上世纪八十年代渗透汽化实现产业化以来, 在世界范围内, 已有320套渗透汽化工业装置在运行, 成为膜分离技术的前沿领域之一。

渗透汽化特别适于蒸馏法难以分离或不能分离的近沸或共沸混合液的分离; 对有机溶剂中微量水的脱除或废水中少量有机物的分离, 以及水溶液中高价值有机组分的回收, 具有相变质量小、效率高、能耗低、设备简单、工艺放大效应小等优点。与蒸馏法相比, PV用于从工业酒精生产无水乙醇节能75%; 用于从含水15%的异丙醇生产无水异丙醇节能65%; 用于酯化反应生产乙酸乙酯节能58%。PV分离效果突出, 已经显示出可喜的应用前景, 被学术界认为是21世纪化工领域最有前途的高新技术之一。本文基于近几年来报道的最新研究结果, 综述了渗透汽化膜分离技术的研究进展。

1 用于有机液脱水的渗透汽化膜

长期以来渗透汽化的研究工作基本集中在水/醇体系的分离, 特别是水/乙醇体系的分离。原德国GFT公司(现属瑞士Sulzer Chemtech)以聚乙烯醇(PVA)为膜材质, 对水优先透过渗透汽化膜首先进行了系列产业化。至今各国仍然有很多水/乙醇体系分离方面的研究, 研究者们希望获得性能更好的水/乙醇体系分离膜。

水/醇体系的分离中另一重要部分是水/异丙醇的分离。Anjali等^[1]用与2,4-二异氰酸甲苯酯交联的脱乙酰度84%的壳聚糖膜PV分离异丙醇中的水, 并对未交联的和交联的膜进行动态热力学分析, 评价了其热力学稳定性。这种膜能很好地打破共沸平衡, 膜厚为10 μ m时, 水/异丙醇选择分离系数达472, 水渗透通量为0.39kg/(m²h)。Vijaya等^[2]将纳米尺度(30~100nm)的聚苯胺(PANI)粒子分散在PVA中, 制得纳米复合膜, 并用其在30℃下PV分离含水10%~50%的水/异丙醇混合物, 实验发现纳米复合膜的渗透通量低于均质PVA膜, 而选择分离性则大大提高了。Kittur等^[3]在壳聚糖中混入NaY沸石而制得一种有

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2003CB615701);

作者简介: 夏德万(1983-), 男, 湖北省通山县人, 硕士研究生, 主要从事分离膜的研究。

* 通信联系人: 施艳莽, E-mail: gwchen@iccas.ac.cn

机/无机杂化膜,用傅立叶变换红外光谱和广角 X-射线衍射表征了复合膜的结构特性。在 30~50℃ 下 PV 分离水/异丙醇混合物时,复合膜的渗透通量和选择性都随着膜中沸石含量的增加而增大,含沸石 30% 的膜 30℃ 下分离质量浓度为 95% 的异丙醇/水溶液时,分离系数高达 2620,渗透通量为 $11.50 \times 10^{-2} \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$ 。

渗透汽化技术用于有机液脱水的研究不只限于膜的性质,也涉及渗透汽化膜过程的优化与改进。Fontalvo 等^[4]在中空纤维膜横向系统中,采用气-液混合相的料液无级间加热和单一相的料液级间加热两种 PV 方式对异丙醇脱水进行了比较研究,发现同样使异丙醇中水的含量从 13% 降到 1%,后者的加热方式可以节省 45% 的膜面积,而且减少了热损耗。

水/乙酸的分离近年来颇受关注,由于在稀溶液中水和乙酸的挥发性差不多,因而采用传统方法进行分离需要用耗能很高的共沸蒸馏。Kariduraganavar 等^[5]用 PVA 和硅酸乙酯 (TEOS) 通过水解缩合制得的共混物膜通过 PV 法来分离水/乙酸体系。实验发现,由于在膜基质中形成氢键和共价键,随着膜中 TEOS 含量的增加,膜的溶胀度显著下降。PVA 和 TEOS 的质量比为 1:2 的膜在 30℃ 下 PV 分离含水 10% 的料液时,选择分离系数最高为 1116,渗透通量为 $3.33 \times 10^{-2} \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$ 。Alghezawi 等^[6]用聚乙烯醇接枝丙烯腈 (PVA-*g*-AN) 的膜在 25~50℃ 下,对含乙酸 10%~90% 的料液进行 PV 分离,其选择分离系数为 2.3~14,渗透通量为 0.18~1.17 $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$ 。近期文献中以 PVA 为基础的膜分离水/乙酸混合物的 PV 性能比较见表 1。

表 1 PVA 为基础的膜分离水/乙酸混合物的 PV 性能比较

Table 1 Comparison of PV performance of PVA based membranes reported in the literature for water-acetic acid mixtures						
膜	厚度/ μm	温度/ $^{\circ}\text{C}$	料液中水含量/%	渗透通量/ $(\text{kg} \cdot \text{m}^2 \text{ h})$	选择分离系数	参考文献
PVA/TEOS (M-1)	40	30	10	0.1127	36	[5]
PVA/TEOS (M-2)	40	30	10	0.0700	441	
PVA/TEOS (M-3)	40	30	10	0.0481	741	
PVA/TEOS (M-4)	40	30	10	0.0333	1116	
PVA- <i>g</i> -AN (52%) (PVA-2)	NR	30	10	0.090	14.60	[6]
NaAlg, PAN 与 PVA 交联复合膜	NR	50	10	0.094	18.0	
PVA- <i>g</i> -PAAm (48% of PAAm)	NR	25	10	0.008	8.53	[8]
PVA- <i>g</i> -PAAm (93% of PAAm)	NR	25	10	0.042	5.36	

AN: 丙烯腈; NaAlg: 藻酸钠; PAN: 聚丙烯腈; PAAm: 聚丙烯酰胺; NR: 文献中没报道。

还有用藻酸钠膜^[9]、沸石膜^[10]、聚丙烯酸浸涂的非对称聚(4-甲基-1-戊烯)膜^[11]等 PV 分离水/乙酸的报道。

另外两个比较重要的方面是四氢呋喃与肼的脱水。Chapman 等^[12]用 CMC-VP-31 膜对四氢呋喃进行脱水,在 55℃ 下,含水 10% 时的渗透通量为 $4 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$,而含水 0.3% 时为 $0.12 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$,分离性能十分优异。无水肼常用作火箭推进剂,由水合肼脱水而得,肼和水可以形成共沸物。由于肼的强碱性,膜材料聚合物的选择很重要。Satyanarayana 等^[13]研究了一系列聚合物膜 PV 分离水合肼的性能,这些膜包括: PERVAP[®] 2200, 2201 和 2202 (PERVAP[®] 系 Sulzer 公司出产的系列 PV 用膜),乙基纤维素 (EC),共聚物丙烯-丁二烯-苯乙烯 (ABS),聚苯乙烯和改性 EC 等。

在水优先透过膜方面,涉及的分离对象还有丙酮^[14]、丁醇^[15]、丁酸乙酯^[16]、二氧六环^[17]等。

2 用于从水相中分离有机物的渗透汽化膜

从水相中分离有机物的需要普遍存在于工业和环境保护过程中。可分为三种情况:一是废水中有机污染物的去除;二是某些过程中有价值有机物的回收;三是发酵、食品、化妆品等行业中的脱醇、富集以及天然芳香物的提取等。

有别于有机物脱水,有机物/水分离的工艺中必须使用相分离装置使得含有有机物的水相重新进入膜分离装置,使有机相得以作进一步纯化处理。除了疏水性有机物的分离外,亲水性有机物如甲醇、乙醇从水溶液中的分离也具有重要意义,尤其在发酵和溶剂回收领域。

在食品和化妆品工业中,天然芳香物质的有效而经济的提取仍是一项重要课题。Isici 等^[18]用 PERVAP 1070 (PDMS)疏水膜 PV 分离收集草莓芳香物质。在对丁酸甲酯(MTB)水溶液的渗透汽化中,随着料液温度的提高或下游压力的降低,通量和选择性都会提高。而分别对 MTE 和丁酸乙酯(ETB)的二元水溶液渗透汽化时,随料液浓度的提高有机物的渗透通量增高,但选择性降低。PERVAP 1070 对 MTB 的选择性比对 ETB 的高,MTB 的通量会因为料液中 ETB 的存在而受到负面的影响,其它芳香物质的存在也会影响到膜对 MTB 和 ETB 的选择性。

乙酸正丁酯是一种重要的化工溶剂,以前主要用于涂料,现在也用于制药工业和化妆品生产中做人造香料。Liu 等^[19]用聚醚酰胺 PV 分离乙酸正丁酯、正丁醇和乙酸的水溶液等二元体系,再分离乙酸正丁酯、正丁醇、乙酸和水四元体系混合物,而这四种成分是通过蒸馏酯化生产乙酸正丁酯时所涉及的组分。膜的选择性顺序是乙酸正丁酯>正丁醇>乙酸>水,不管是在二元还是四元体系中这种膜都优先透过乙酸正丁酯。在四元体系分离中,渗透液中乙酸正丁醇的浓度很高(甚至超过了它的溶解极限)以至于在渗透过程中发生了相分离。从工业应用的角度,这点具有特殊的价值,因为有机相可以在蒸馏柱里循环而回收,而水相可回收到渗透汽化组件里而做进一步处理。

在大部分研究中,从水溶液中分离的有机物都是分子量小于 170 的挥发性有机溶剂,而大多数内分泌扰乱化合物的分子量都很大,内分泌扰乱化合物会影响人类和动物的生长发育和生殖,成为环境问题的一大部分而引起人们的广泛关注。Higuchi 等^[20]用疏水性聚二甲基硅氧烷(PDMS)膜从水溶液中分离内分泌扰乱化合物。选用在农业中常用作土壤熏剂的 3-氯-1,2-二溴丙烷(DBCP)作为模型内分泌扰乱物。料液温度为 150℃时,用 PDMS 可以很有效地从稀水溶液中 PV 分离出 DBCP。由于内分泌扰乱物浓度极化的影响,选择分离系数主要取决于膜的厚度。他们还从水溶液中有效分离了多氯二噁英和多氯联苯(PCB)等其它几种疏水性内分泌扰乱物,正如所料,这种膜对疏水性有机物的选择分离系数比亲水性的高。

经过广泛研究用于这类目的的膜材料,目前还可以从水中分离醇^[21]、丙酮^[22]、苯酚^[23]、氯仿^[24]、杂醇油^[25]、苯、甲苯、三氯乙烯、四氯乙烯等。随着涂料、颜料将向水溶性转移,有机物/水分离很可能还会找到更多的研究方向和市场机会。

3 用于有机混合液分离的渗透汽化膜

有机混合物的分离大量存在于石油化学工业中,目前文献报道的可用渗透汽化膜分离的有机混合物的体系主要有:极性/非极性化合物、芳香烃/脂肪烃、芳香烃/脂环烃、同分异构体、汽油脱硫等体系。

3.1 极性/非极性化合物的分离

极性/非极性化合物的分离主要包括甲醇/苯、甲醇/甲苯、甲醇/环己烷、乙醇/乙酸乙酯、甲醇/甲基叔丁基醚(MTBE)、乙醇/乙基叔丁基醚(ETBE)、甲醇/碳酸二甲酯(DMC)等体系。

对于极性/非极性混合物体系中醇类/芳烃这一体系,分离既可以基于分子尺寸的不同,也可基于组分对膜作用力的差异。对于甲醇/甲苯体系,Ray 等^[26]用硫/促进剂三种不同比例分别交联天然橡胶(NR)和丁苯橡胶(SBR)而制得六种交联膜(NR-1, NR-2, NR-3 和 SBR-1, SBR-2, SBR-3),并用其 PV 分离含 10%甲苯的甲苯/甲醇混合液。所有这些膜在分离含 0.55%甲苯的料液时,渗透通量和选择分离系数都不错。

Hasanoglu 等^[27]用 PDMS 膜 PV 分离乙酸乙酯/乙醇共沸物。分别在不同温度下对不同浓度的乙酸乙酯/乙醇混合液做了吸附、解吸附和渗透汽化实验,考察了料液浓度、料液温度等对选择性和渗透性的影响。实验表明 PDMS 分离乙酸乙酯/乙醇混合物,具有令人满意的渗透通量和选择分离系数,其对乙酸乙酯的选择性比对乙醇的更高。

MTBE($T_b=55.1^{\circ}\text{C}$)是无铅汽油添加剂,其沸点比甲醇低($T_b=64.6^{\circ}\text{C}$),在其生产过程中,与伴生的甲醇生成共沸物($T_b=51.3^{\circ}\text{C}$),共沸物中甲醇的含量为 14.3%。甲醇/MTBE 或乙醇/ETBE 的 PV 分离是有机混合物分离体系中的一个研究热点。1988 年, Air Products and Chemicals Inc. 提出了醋酸纤维素膜的

两种渗透汽化与蒸馏相结合的工艺,该工艺用于甲醇/MTBE 的分离可以减少 5%~20%的设备投资,同时降低了操作过程中 10%~30%的蒸汽消耗。

Ray 等^[28]合成了三种甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)含量依次递增的丙烯酰胺共聚物 PAMHEMA-1、-2 和 -3,并用这些溶胶共聚物制成交联的共聚物膜来 PV 分离含甲醇 0~10%的 MTBE。这些亲水溶胶共聚物膜选择性优先透过甲醇,甲醇的渗透通量随 PAMHEMA-1 到-3 共聚物膜交联度的增加而减少。PAMHEMA-3 膜的选择性最高,而 PAMHEMA-1 膜的渗透通量最大。Villaluenga 等^[29]分别用醋酸纤维素和聚苯醚(PPO)两种膜分离甲醇/MTBE,两者都优先透过甲醇,他们还研究了膜厚度对 PV 分离性能的影响,结果表明随着膜厚度的增加,两种膜的渗透通量显著降低,而选择分离系数几乎保持不变。

近年来,人们逐渐发现 MTBE 和 ETBE 对环境 and 人体可能有一定的不良影响。碳酸二甲酯(DMC)是环境友好型的化学品,它可完全生物降解。DMC 具有优良的溶解性能,不但能与醇、酮等有机溶剂混合,还具有较高的蒸发温度和蒸发速率快等特点,可以作为低毒溶剂用于涂料溶剂和医药行业用的溶媒,更重要的是 DMC 还可作为取代 MTBE 和 ETBE 的汽油添加剂,以提高汽油的辛烷值并抑制 CO 和烃类的排放。工业生产 DMC 中,传统的精馏或高压回旋蒸馏分离反应产物需要耗费大量的能量,因而用渗透汽化技术进行碳酸二甲酯/甲醇/水混合物体系的分离引起了高度关注。

Won 等^[30,31]用溶液浇铸然后用碱液处理的方法制得壳聚糖膜,并用其 PV 分离 DMC/甲醇, DMC/水和 甲醇/水等二元体系混合物和 DMC/甲醇/水三元体系混合物。膜在 DMC/甲醇分离和 DMC 脱水中表现出很好的性能,也可以用于甲醇脱水,但选择渗透性较低。在三元体系中,渗透组分的相互作用对膜的性能有很大影响。Won 等在之后用稀硫酸交联的壳聚糖膜作了类似的研究,实验结果表明这种膜可以有效地打破 DMC/甲醇共沸平衡。

3.2 芳香烃/脂肪烃体系的分离

芳香烃/脂肪烃体系的分离对象主要有甲苯/辛烷、甲苯/己烷、甲苯/庚烷、苯乙烯/乙苯等。甲苯/辛烷体系是在石油工业中经常遇到的分离体系,在重油裂解时有近 50%的芳烃(甲苯、二甲苯)产生,美国 EXXON 公司在近几年来研究开发出一系列用于甲苯/辛烷体系的渗透汽化分离用膜材料,主要集中在芳香酯类或具有交联结构的脂肪族酯类聚合物。由于甲苯属于尺寸较大的分子,为了使其在膜中能够较容易透过,有较高的扩散系数,所以操作温度大于一般的分离体系($T>80^{\circ}\text{C}$)。此外对甲苯/辛烷体系也有采用 PPO 膜材质进行渗透汽化分离研究的报道,PPO 具有较高的分离性能,其中烷基磷酸酯化 PPO 复合膜的选择分离系数可达 535(90°C)。

Xu 等^[32]用含有 3,5-二氨基苯甲基(DABA)共聚多酰胺膜 PV 分离甲苯/异辛烷混合物,在料液温度为 100°C 时,PV 分离甲苯/异辛烷(50/50%)的渗透通量是 $1\text{kg}^{\ast}\text{m}/(\text{m}^2\text{h})$,选择分离系数为 90;6FDA-DAM 中引入 DABA 改善了链堆砌状况,减少了膜在甲苯/异辛烷混合物中的溶胀,从而提高了膜的选择分离性和机械强度,而膜的选择性的提高主要归功于扩散选择性的提高。实验结果表明这些聚酰亚胺材料有用于芳香烃/烷烃分离的商业价值。

苯乙烯主要由乙苯脱氢而得,为了避免苯乙烯的聚合和热分解,脱氢反应的最高温度受到限制,因此乙苯的转化率只有 75%,在产物中有不少的乙苯需要分离回收,所以分离苯乙烯/乙苯具有重要的工业意义。Cao 等^[33,34]在这方面已经有一系列的研究,其研究结果见表 2。表 2 中还汇总了近年来芳香烃/脂肪烃体系 PV 分离的主要研究成果。

表 2 芳香烃/脂肪烃体系 PV 分离的主要研究成果

Table 2 Separation of aromatic/aliphatic hydrocarbons

分离体系	膜材质	选择分离系数(α)	渗透通量/($\text{kg}^{\ast}\text{m}/(\text{m}^2\text{h})$)	温度/ $^{\circ}\text{C}$	参考文献
苯乙烯(20%~80%)/乙基苯	聚亚胺酯	1.1~5.7	0.3~1.2	60	[33]
	交联的聚 1,6-亚己基癸二酸酯	1.15~1.47	0.04~25	—	[34]
甲苯/ <i>n</i> -庚烷	Faujasite-型沸石膜	45	—	60	[35]
甲苯(5%~100%)/ <i>n</i> -庚烷	PECH ₂ 聚亚胺酯与二异氰酸盐和醚的共聚物	9	10~70	50	[36]
甲苯(50%)/ <i>i</i> -辛烷	AA 与丙烯酸胺离子化交联的丙烯酸甲、乙、 <i>n</i> -丁酯	2.5~13	20~1000	40	[37,38]
苯(10%~70%)/ <i>n</i> -己烷	聚亚胺酯	1.7~9.5	1~39.5	25	[39]

3.3 芳香烃/脂环烃体系的分离

芳香烃/脂环烃体系的分离主要是苯/环己烷、甲苯/环己烷体系的分离,而其中苯/环己烷体系的研究占了绝大部分。苯和环己烷在结构上均为六元非极性化合物,并且两者的许多化学、物理性质非常接近,其沸点就很相近($\Delta T_b=0.6^{\circ}\text{C}$)。在苯含量为 61% 时,两者形成共沸物(共沸温度 77.4°C)。

Schwarz 等^[40]用两种不同类型的聚电解质(一类是溶于水的磺化乙基纤维素和溶于乙醇的特种甲基丙烯酸甲酯共聚物(MMA),另一类是甲基丙烯酸[3-硫代-丙基]钾盐)与带相反电荷的表面活性剂进行表面反应,制得不同的复合膜,后者也可以与 Co^{2+} 离子交联。在 PV 过程中,两者都表现出对芳香烃(甲苯和苯)明显的富集作用(料液中为 20% 时,透过液中达到 55%)。在料液温度 80°C 下,渗透通量都在 $1\text{kg}/(\text{m}^2\text{h})$ 左右,对苯/环己烷的分离在 50°C 下同样可成功进行。相比较而言,苯/环己烷的渗透通量大于甲苯/环己烷体系,同时,在多组分料液中,苯的渗透速度更快。实验表明,用含有 π 电子活性的离子成分与聚电解质交联所形成的膜适合芳香烃/烷烃混合物体系的分离。Garcia 等^[41]在 2000 年发表了一篇关于苯/环己烷 PV 分离的专述,系统、全面地总结了 2000 年之前的研究成果。近几年来苯(Bz)/环己烷(Cx)PV 分离方面的主要研究成果见表 3。

表 3 苯(Bz)/环己烷(Cx)PV 分离方面的主要研究成果

Table 3 Separation of Bz/Cx mixtures					
分离体系	膜材质	选择性 (α)	渗透通量/ $(\text{kg}/\text{m}^2/(\text{m}^2\text{h}))$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	参考文献
Bz (10%)/C _x	PE	2.5	30	35	[42]
Bz (10%)/C _x	Nafion 117	15~19			[43]
Bz/C _x	PERVAP [®] 2200(复合膜)			25	[44]
9/11		64	137		
5/15		71	76.7		
15/5		68	151		
Bz/C _x (5 kPa/5 kPa)	Faujasite-型沸石膜	160	561	160	[45]
Bz (50%)/C _x	CG-PVA-06	100.1	90.7	50	[46]
Bz (10%)/C _x		344.5	40.2	50	
Bz/C _x	PVA-GPTMS-04	46.9	137.1		[47]

3.4 同分异构体的分离

这方面最主要的就是二甲苯异构体体系的分离。传统的蒸馏技术很难分离它们并且能耗太高。早在上世纪七八十年代,就有 PV 法分离的研究尝试。最近,Yang 等^[48]合成了蒙脱土(PGS)/聚丙烯酰胺(PAM)杂化物,并用于 PV 分离间/对二甲苯同分异构体。在料液中间二甲苯的质量分数为 10%~50% 时,这种有机-无机杂化膜优先透过间二甲苯。当杂化膜中含 1.92%PGS 时,最大分离系数为 1.399,且渗透通量随 PGS 含量的增加而变大,选择分离系数和渗透通量对料液中间二甲苯的含量和操作温度很敏感。Kusumocahyo 等^[49]用制得的分别含有 α 、 β 、或 γ -环糊精(CD)的聚丙烯酸(PAA)膜 PV 分离邻二甲苯/对二甲苯混合物。二甲苯同分异构体几乎不能透过 PAA 膜,但在 PAA 膜中如有 CD 的共同作用,膜就有分子识别功能而能选择性地促进二甲苯同分异构体的输送。对于所有类型的 CD 来说,当 CD 的浓度高于一定的极限时发生促进运输作用。随着 CD 含量的增加,膜的渗透通量也增加,而选择性几乎没有变化。膜的选择性受到膜中 CD 类型的强烈影响。

对映异构体的分离是同分异构体分离中的一大部分。Paris 等^[50]在研究开发 β -环糊精复合物的键合和选择性透过聚二甲基硅氧烷渗透汽化膜时,提出了“膜辅助对映体过量百分率”这一原创性的概念。因为沉香醇大量地用于香水、香皂和清洁剂,故选其为外消旋体混合物模型。在实验涉及范围内的最优条件下沉香醇的对映体过量百分率最高达 14%,渗透通量为 $250\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ 。结果表明这一原创性的方法可以分离对映异构体,并且其性能还可以大幅度提高。

3.5 多元体系的分离

3.5.1 多元混合芳香烃/烷烃体系 在文献中有很多用苯或甲苯作为芳香物的二元体系的研究,但在工业应用中,需对芳香/脂肪族多元混合物体系进行分离。Katarzynski 等^[51]用不同交联度的共聚多酰胺膜,

在进料温度 150℃ 下,对芳香/脂肪族多元混合物体系(三甲基苯、萘、菲、正十六烷和十氢萘)PV 分离进行了研究,以期获得一种对单、双、三环芳香化合物多元混合物体系有很好选择渗透性的膜材料,及其相应的分离条件。实验表明,如果超过特定的温度,对双、三环芳香化合物的选择性没有下降,而其它参数如交联剂的链长、渗透压和膜的前处理等的改变则会影响到膜的渗透性。

3.5.2 其它多元体系的分离 香柠檬果皮油具有独特的清新芳香,是一种很有价值的精油,但因为香柠檬油中含有几种光敏的香豆素和补骨脂素,其应用受到了很大限制。Figoli 等^[52]用渗透汽化方法提取得到了香柠檬精油的芳香成分。在 PV 实验过程中,渗透液中并没有检测到佛手内酯(香柠檬精油中的一种感光成分,在 UV 照射下会促进黑色素的产生和引起组织角质层变厚)而料液中的芳香成分透过了商业 Pervap 1070 膜,这证明渗透汽化膜分离可以替代传统的化学后处理方法,用来生产高质量无佛手内酯香精油。

3.6 汽油脱硫

汽车尾气造成日趋严重的大气污染,生产高清洁汽油,降低汽油中的硫含量是一项紧迫的任务。利用 PV 技术脱除汽油中有机硫具有良好的应用前景。汽油中的有机硫以噻吩为代表,Wang 等^[53]用自己制备的聚酰亚胺非对称膜,在 40~77℃ 下,PV 分离正庚烷/噻吩混合物,渗透通量和硫富集率分别为 0.56 和 1.68kg/(m²h),3.12 和 2.24,且渗透通量和硫富集率会随着操作温度的提高而增大,结果表明含超薄皮层的聚酰亚胺非对称膜渗透汽化可以有效脱硫。

Qi 等^[54]用 PDMS/PAN 复合膜 PV 分离正辛烷/噻吩混合物,其中有噻吩和 2-甲基噻吩两种形式,料液温度 30~70℃。实验表明 PDMS 膜对噻吩的选择性高于 2-甲基噻吩,他们认为这是由分子的大小和结构的不同引起的。在 30℃ 下,噻吩/正辛烷和 2-甲基噻吩/正辛烷的总渗透通量和相应的选择分离系数分别是 1.5 和 1.4kg/(m²h),4.9 和 2.5。

White 等^[55,56]使用高分子膜,如 Matrimid(r)5218、聚酰亚胺膜以及以硅氧烷为活性基质的复合膜,通过膜分离一般能够将滞留物中硫含量降到 100μg/g 以下,最好时能降到 30μg/g 以下。在一个具体的过程中,透过物一般占原料液 30%,最好时不到 10%。Barsema 等^[57]用聚酰亚胺 Lenzing P84 制备得到的不对称膜,对炼油厂的粗油进行脱硫实验,77℃ 下对噻吩硫的富集率为 4.69,此时烯烃在滞留液中的收率为 98.6%,通量为 3.25kg/(m²h)。Sweet 等^[58]报道了加氢精制后的流出液可以膜法脱硫,所用的膜为聚酯-酰亚胺膜。

2001 年,Sulzer Chemtech 公司和 Grace Davison 公司合作,将渗透汽化膜技术应用于低、中沸点 FCC 汽油脱硫(称之为 S-Brane 技术)^[59],同样日处理 1 万桶低沸点和 2 万桶中沸点含硫 200ppm 的 FCC 汽油,使其硫含量降至 50μg/g,其一次性投资仅需 600 万美元,年运行费 650 万美元,一次性投资节约 2300 万美元,运行费用减少 150 万美元,且不影响汽油辛烷值,初步显现出 PV 法脱硫的良好经济效益和社会效益。作为一项简单易行的技术,渗透汽化膜脱硫技术在未来超低硫汽油生产中的潜力很大。

4 总结与展望

渗透汽化膜分离的研究不只限于膜,也涉及到新型膜组件的设计与过程的优化,包括将渗透汽化与蒸馏过程集成。近几年来,研究人员在化学工业中进行了大量的工作,试图用渗透汽化技术与可逆反应偶合来改善反应收率。

在渗透汽化膜分离的研究中,越来越多的研究更有针对性,被分离体系、分离条件也更接近工业生产中的实际情况,比如从二元体系的分离发展到多元体系的分离;料液温度更高或更低条件下,膜的 PV 分离特性;开发在一定分离条件范围内,PV 分离性能稳定的膜;研制能够优先透过某一类多组分,而截留另一类多组分或单组分的膜等。这些也是渗透汽化膜分离技术研究今后的发展方向。

参考文献:

©1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

[1] Anjali Devi D, Smitha B, Sridhar S, et al. J Memb Sci, 2005, 262, 91~99.

- [2] Vijaya Kumar Naidu B, Sairam M, Raju K V S N, et al. *J Memb Sci*, 2005, 260, 142~155.
- [3] Kittur A A, Kulkarni S S, Aralaguppi M I, et al. *J Memb Sci*, 2005, 247, 75~86.
- [4] Fontalvo J, Vorstman M A G, Wijers J G, et al. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45, 2002~2007.
- [5] Kariduraganavar M Y, Kulkarni S S, Kittur A A. *J Memb Sci*, 2005, 246, 83~93.
- [6] Alghezawi N, Sanli O, Aras L, et al. *Chem Eng Process*, 2005, 44, 51~58.
- [7] Wang X N. *J Memb Sci*, 2000, 170, 71.
- [8] Aminabhavi T M, Naik H G. *J Appl Polym Sci*, 2002, 83, 244.
- [9] Toti U S, Aminabhavi T M. *J Memb Sci*, 2004, 228, 199~208.
- [10] Li G, Kikuchi E, Matsukata M. *Sep Purif Technol*, 2003, 32, 199~206.
- [11] Wang Y C, Li C L, Chang P F. *J Memb Sci*, 2002, 208, 3~12.
- [12] Chapman P D, Tan X Y, Livingston A G, et al. *J Memb Sci*, 2006, 268, 13~19.
- [13] Satyanarayana S V, Bhattacharya P K. *J Memb Sci*, 2004, 238, 103~115.
- [14] Masuda Takao, Otani Shu-hei, Tsuji Toshiro et al. *Sep Purif Technol*, 2003, 32, 181~189.
- [15] Peters T A, Fontalvo J, Vorstman M A G, et al. *J Memb Sci*, 2005, 248, 73~80.
- [16] Jiratananon R, Sampranpiboon P, Uttapap D, et al. *J Memb Sci*, 2002, 210, 389~409.
- [17] Yang J H, Asaeda M. *Sep Purif Technol*, 2003, 32, 29~36.
- [18] Isci A, Sahin S, Sumnu G. *J Food Eng*, 2006, 75, 36~42.
- [19] Liu K, Tong Z F, Liu L, et al. *J Memb Sci*, 2005, 256, 193~201.
- [20] Higuchi A, Yoon B, Asano T, et al. *J Memb Sci*, 2002, 198, 311~320.
- [21] Wang Y C, Li C L, Lee K R, et al. *J Memb Sci*, 2005, 246, 59~65.
- [22] Li L, Xiao Z Y, Tan S J, et al. *J Memb Sci*, 2004, 243, 177~187.
- [23] Gupta T, Pradhan N C, Adhikari B, et al. *J Memb Sci*, 2003, 217, 43~53.
- [24] Khayet M, Matsuura T. *Desalination*, 2002, 148, 31~37.
- [25] Ferreira L, Kaminski M, Mawson A J, et al. *J Memb Sci*, 2001, 182, 215~226.
- [26] Ray S, Ray S K. *J Memb Sci*, 2006, 270, 132~145.
- [27] Hasanoglu A, Salt Y, Keleser S, et al. *Chem Eng Process*, 2005, 44, 375~381.
- [28] Ray S, Ray S K. *J Memb Sci*, 2006, 278, 279~289.
- [29] Villaluenga J P G, Khayet M, Godino P, et al. *Sep Purif Technol*, 2005, 47, 80~87.
- [30] Won W, Feng X S, Lawless D. *J Memb Sci*, 2002, 209, 493~508.
- [31] Won W, Feng X S. *Sep Purif Technol*, 2003, 31, 129~140.
- [32] Xu W Y, Paul D R. *J Memb Sci*, 2003, 219, 89~102.
- [33] Cao B, Henson M A. *J Memb Sci*, 2002, 197, 117~146.
- [34] Cao B, Hirofumi H, Toshio K. *J Memb Sci*, 1999, 156, 43~47.
- [35] Nikolakis V, George X, Ayome A, et al. *J Memb Sci*, 2001, 184, 209~219.
- [36] Roizard D, Nilly A, Lochon P. *Sep Purif Technol*, 2001, 22-23, 45~52.
- [37] Matsui S, Paul D R. *J Memb Sci*, 2002, 195, 229~245.
- [38] Matsui S, Paul D R. *J Memb Sci*, 2003, 213, 67~83.
- [39] Cunha V S, Paredes M L L, Borges C P, et al. *J Memb Sci*, 2002, 206, 277~290.
- [40] Schwarz H H, Malsch G. *J Memb Sci*, 2005, 247, 143~152.
- [41] Garcia V J P, Tabe-Mohammadi A. *J Memb Sci*, 2000, 169, 159~174.
- [42] Masakazu Y, Hiromasa S, Keisuke T, et al. *J Memb Sci*, 2000, 177, 49~53.
- [43] Kao S T, Wang F J, Lue S J. *Desalination*, 2002, 149, 35~40.
- [44] Sarkhel D, Roy D, Bandyopadhyay M, et al. *Sep Purif Technol*, 2003, 30, 89~96.
- [45] Nikolakis V, George X, Ayome A, et al. *J Memb Sci*, 2001, 184, 209~219.
- [46] Peng F B, Lu L Y, Hu C L, et al. *J Memb Sci*, 2005, 259, 65~73.
- [47] Peng F B, Lu L Y, Sun H L, et al. *J Memb Sci*, 2006, 275, 97~104.
- [48] Yang Y, Qian J W, Xuan L J, et al. *Desalination*, 2006, 193, 193~201.
- [49] Kusumocahyo S P, Kanamori T, Sumaru K, et al. *J Memb Sci*, 2004, 231, 127~132.
- [50] Paris J, Molina-Jouve C, Nuel D, et al. *J Memb Sci*, 2004, 237, 9~14.
- [51] Katarzynski D, Standt-Bickel C. *Desalination*, 2006, 189, 81~86.
- [52] Figoli A, Donato L, Carnevale R, et al. *Desalination*, 2006, 193, 160~165.
- [53] Wang L H, Zhao Z P, Li J D, et al. *Eur Polym J*, 2006, 42, 1266~1272.

- [54] Qi R B, Zhao C W, Li J D, et al. J Memb Sci, 2006, 269:94~100.
- [55] White L S, Wormsbecher R F, Leemann M. USP, 0211706 A1, 2004.
- [56] White L S. USP, 6180008, 2001.
- [57] Barsema J N, Kapantaidakis G C, van der Vegt N F A, et al. J Memb Sci, 2003, 216: 195~205.
- [58] Sweet J S, Chen T J, Darnell C P. USP, 5643442, 1997.
- [59] Schult C, Leemann M. Hydrocarbon Engineering, 2003, 8(3):20~25.

Advances in Separation by Pervaporation

XIA De-wan^{1,2}, ZHANG Qiang^{1,2}, SHI Yan-qiao^{2*}, ZHAO Yun¹, JIAO Qing-ze¹, CHEN Guan-wen²

(1. School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Pervaporation is one of the most active research areas in membrane science. It is an important component for chemical separations and has attached great attentions. In this paper, based on three main mixture systems viz., dehydration of organic solvents, separation of organics from aqueous solution, separation of organic-organic mixtures, the recent development in pervaporation is reviewed, respectively. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation is discussed with emphasis on the following aspects: polar/non-polar mixtures, aromatic/aliphatic mixtures, aromatic/alicyclic mixtures, isomers, multi-mixtures and desulfurization of gasoline. Finally, the advancement of further research and development about pervaporation are prospected.

Key words: Pervaporation; Membrane; Separation