

聚苯醚/聚砜复合膜对乙醇/水混合体系的 渗透汽化分离

纪树兰, 曾小雅, 秦振平, 刘 威
(北京工业大学 环境与能源工程学院, 北京 100124)

摘 要: 以聚砜超滤膜为基膜, 采用溶剂蒸发法制备聚苯醚/聚砜复合膜. 用红外光谱(FT-IR)表征复合膜的制备效果, 通过扫描电镜(SEM)观察其断面形貌; 研究了聚苯醚(PPO)含量、进料液乙醇含量及进料液温度对复合膜渗透汽化分离性能的影响. 结果表明, 随铸膜液中PPO质量分数的增大, 复合膜的分离因子增大, 渗透通量减小; 随进料液中乙醇质量分数的增大, 复合膜的分离因子减小, 而渗透通量增大; 随进料液温度的升高, 复合膜的分离因子及渗透通量均增大. 对铸膜液中PPO质量分数为14%的复合膜, 在进料液乙醇含量10%、进料液温度60℃时, 膜的渗透通量157.2 g/(m²·h), 膜对乙醇的选择系数为15.6.

关键词: 聚苯醚; 聚砜; 复合膜; 渗透汽化

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2011)06-0893-05

渗透汽化是一种利用液体混合物中各组分在致密膜内溶解、扩散性能的不同而使之分离的新型膜过程, 作为膜分离技术的一个新的分支, 因不受气-液平衡限制的特点, 常用于恒沸或近沸混合物的分离. 将优先透醇渗透汽化膜技术与乙醇发酵过程耦合, 可较好地解决传统乙醇发酵生产中无法在发酵同时对产物进行有效分离的问题, 从而实现长期连续发酵, 以促进燃料乙醇工业的发展^[1-5].

渗透汽化优先透醇膜技术分离乙醇的关键是膜的制备, 高通量、高选择性且稳定性好的渗透汽化膜材料一直是人们追求的目标. 优先透醇膜的材料通常具有极性低、表面能小和溶解度小等性质. 从国内外研究文献来看, 优先透醇膜材料主要是含硅、含氟类疏水性聚合物和聚苯醚等. 聚苯醚(聚2,6-二甲苯-1,4-苯醚, 简称PPO)是一种物理、化学性能稳定的热塑性聚合物, 具有优良的机械和热性能^[6], 其成膜性能好, 强度高, 在气体分离方面显示了良好的透过及分离性能^[7-8]. 由于PPO分子链中含有极性的醚键, 通过这一结构可对极性不同的液体混合物实现分离^[9]. Schauer等^[10]曾以三氯甲烷为溶剂, 采用溶胶凝胶法制备聚苯醚渗透汽化优先透醇膜, 对乙醇/水混合体系进行分离, 结果表明, 聚苯醚膜对乙醇的选择性能并不好, 在进料液温度为30℃、进料液乙醇质量分数为10%时, 分离因子最高只能达到6. 为了改善聚苯醚材料对乙醇/水体系的选择性能, 本文以聚砜超滤膜(PSF)为基膜制备聚苯醚/聚砜复合膜, 研究其对乙醇/水混合体系的渗透汽化分离性能, 考察了聚苯醚含量、进料液乙醇含量及进料液温度对膜分离性能的影响, 并对实验结果进行了分析.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

双羟基封端聚苯醚, $[\eta_{sp}/c] = 0.41$, 相对分子量16 000, 无锡昌佑工程塑料有限公司; 三氯甲烷, 分析纯, 北京化工厂; 无水乙醇, 分析纯, 北京化工厂; 聚砜超滤膜, 截留分子量10 000~30 000, 北京时代沃顿科技有限公司.

收稿日期: 2009-12-01.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20876003, 20806001); 北京工业大学研究生科技基金资助项目(ykj-2009-2373); 北京市学术创新团队计划资助项目(PHR200907105).

作者简介: 纪树兰(1953—), 女, 北京人, 教授.

1.2 PPO/PSF 复合膜的制备

1.2.1 基膜的预处理

首先用蒸馏水浸泡聚砜超滤膜 12 h 除去其表面的甘油保护剂,然后将膜放入质量分数为 25%、50%、75%、100% 的酒精-水溶液中分别浸泡 4~6 h.

1.2.2 复合膜的制备

称取一定质量的 PPO 于 250 mL 锥形瓶中,按特定的质量比向瓶中加入溶剂三氯甲烷,搅拌均匀,过滤,静置脱泡,然后将溶液倾倒在聚砜基膜上,用自制刮刀刮膜,于温度 25℃、湿度 40% 下静置,待溶剂挥发完全即成聚苯醚/聚砜复合膜.

1.3 复合膜的渗透汽化(PV)性能表征

渗透汽化实验装置如图 1 所示.有效膜面积为 28.27 cm^2 ,膜下游侧压力维持在 1.5 kPa 左右,透过液用液氮冷凝收集,进料液及透过液组成用 GC-7890 气相色谱仪测定.膜的 PV 性能用通量 $J(\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h}))$ 和分离因子 α 表示,其定义为

$$J = \frac{m}{At}, \alpha = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B}$$

式中 m 为渗透液的质量(g); A 为膜的有效面积(m^2); t 为渗透时间(h); y_A 和 y_B 分别为渗透液中乙醇和水的质量分数(%); x_A 和 x_B 分别为进料液中乙醇和水的质量分数(%).

1.4 PPO/PSF 复合膜材料结构表征

采用 VERTEX 70 型傅里叶红外吸收光谱仪对复合膜的制备效果进行表征;采用 S-4300 型扫描电镜对复合膜断面形貌进行观察.

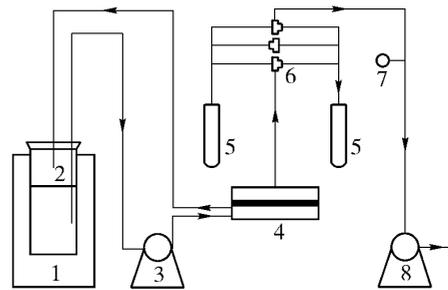
2 结果与讨论

2.1 红外谱图分析

以傅里叶红外光谱仪对聚苯醚/聚砜复合膜及聚砜基膜的化学结构进行红外表征,如图 2 所示.从图中可以看出,涂敷上聚苯醚的复合膜比聚砜基膜增加了几处吸收峰.其中 3601 cm^{-1} 处为芳环上—OH 的伸缩振动吸收峰,此为羟基封端聚苯醚的特征吸收峰; 2922 cm^{-1} 处为—CH₃ 的伸缩振动吸收峰; 1469 cm^{-1} 处为—CH₃ 的面内弯曲振动吸收峰; 959 cm^{-1} 处为 O—H 键的弯曲振动吸收峰.由此可以判断,聚苯醚很好地复合在了聚砜基膜的表面,较好地制备出了聚苯醚/聚砜复合膜.

2.2 PPO/PSF 复合膜形貌表征

将复合膜在液氮中冷冻,取出后迅速打断,经离子溅射仪镀金后,用 S-4300 场发射扫描电子显微镜对复合膜的断面形貌进行观察.扫描图片如图 3 所示,刮制出的复合膜包括 3 个结构层,其中最上面的致



1—恒温水浴; 2—料液罐; 3—蠕动泵; 4—膜组件;
5—冷阱; 6—三通阀; 7—真空表; 8—真空泵

图 1 渗透汽化实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for pervaporation

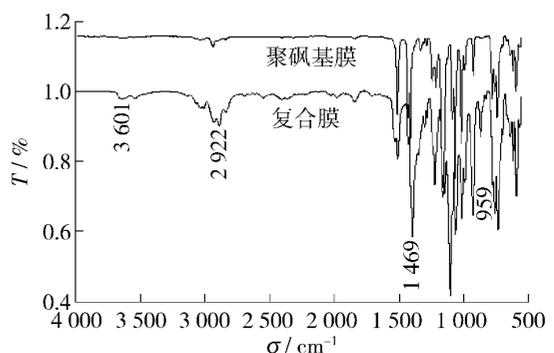


图 2 聚苯醚/聚砜复合膜与聚砜基膜红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of PPO/PSF composite membrane and PSF membrane

密层为聚苯醚层,中间疏松的网络状结构层为聚砜层,最下面的粗糙的纤维状结构层为无纺布层.由图可看出,聚苯醚较好地附着在了聚砜基膜上.

2.3 PPO 含量对复合膜渗透汽化性能的影响

铸膜液的组成直接影响复合膜的结构,因而对膜的渗透汽化性能有着重要的影响.图 4 显示了温度为 60 ℃、进料液中乙醇质量分数为 10% 时铸膜液中 PPO 的含量对复合膜渗透汽化性能的影响.可以看出,随着 PPO 质量分数的增大,复合膜的分离因子逐渐增大,而渗透通量逐渐减小.根据溶解-扩散模型,聚苯醚/聚砜复合膜渗透汽化优先选择分离乙醇的过程包括料液组分在膜表面的吸附、吸收、溶解、向下游侧的扩散等热力学过程,以及透过组分在膜另一侧的解吸汽化.当 PPO 质量分数较低时,膜液中聚苯醚的含量较少,导致复合膜对乙醇的吸附、吸收性能变差,因此膜的分离因子较低.当 PPO 质量分数增大时,虽然复合膜对乙醇的吸附、吸收性能变好,但是此时刮制出的复合膜表面致密性增加,料液组分在膜中的扩散受阻,因而膜的分离因子增大,但是渗透通量减小.

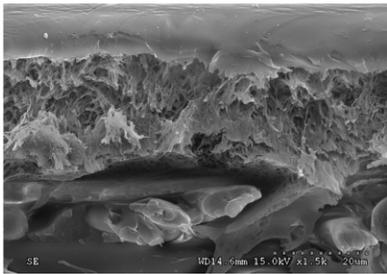


图 3 聚苯醚/聚砜复合膜 SEM 图

Fig. 3 SEM photo of PPO/PSF composite membrane

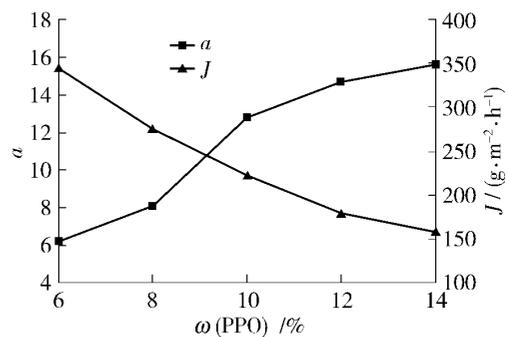


图 4 PPO 含量对复合膜渗透汽化性能的影响

Fig. 4 Effect of PPO concentration on composite membrane pervaporation performance

2.4 乙醇含量对复合膜渗透汽化性能的影响

进料液中乙醇含量影响组分在渗透蒸发膜中的溶解度,是影响膜渗透汽化性能的重要因素.图 5 显示了温度为 60 ℃、铸膜液中 PPO 质量分数为 10% 时进料液浓度对复合膜渗透汽化性能的影响.在不同的进料液浓度下,随进料液中乙醇质量分数的增大,复合膜的分离因子减小,而透通量增大.这是因为随着进料液中乙醇含量的增加,复合膜的活性层有更多的机会接触并溶解乙醇,大量溶解的乙醇导致聚苯醚发生溶胀,减弱了复合膜中链段之间的相互作用力,提高了乙醇分子和水分子通过膜的扩散速度,使得膜的渗透速率增大,因而渗透通量增大;又由于水分子的体积相对于乙醇分子来说较小,因而通过膜的渗透速率相对较快,故导致复合膜的分离因子下降.

2.5 进料液温度对复合膜渗透汽化性能的影响

图 6 显示了铸膜液中 PPO 质量分数为 10%、进料液中乙醇质量分数为 10% 时,料液温度对复合膜渗透汽化性能的影响.从图中可以看出,在实验所考察的温度范围内,复合膜的分离因子及渗透通量均随着温度的升高而增大.这是因为随着进料液温度的升高,聚苯醚分子链段热运动增加,活性提高,有利于料

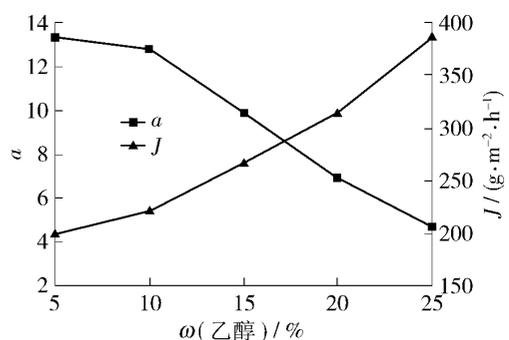


图 5 乙醇含量对复合膜渗透汽化性能的影响

Fig. 5 Effect of ethanol concentration on composite membrane pervaporation performance

液组分在膜中的溶解和扩散,由于乙醇相对于水更易挥发,当温度升高时,有利于乙醇优先透过,因此随着温度的升高,复合膜的分离因子增大;并且随着温度升高,膜上游侧料液中组分的蒸汽压增加,组分通过膜的传质推动力增大,从而导致复合膜的渗透通量增大.一般来说,温度与渗透通量的关系可用 Arrhenius 方程描述:

$$J = J_0 \exp(E_a / RT)$$

式中 J 为渗透通量($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$); J_0 为常数($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$); E_a 为活化能(J/mol); R 为气体常数($\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$); T 为绝对温度(K). 以渗透通量的对数对绝对温度的倒数作图,如图 7 所示,结果表明 $\ln J$ 与 $1/T$ 成线性关系,完全符合 Arrhenius 方程.

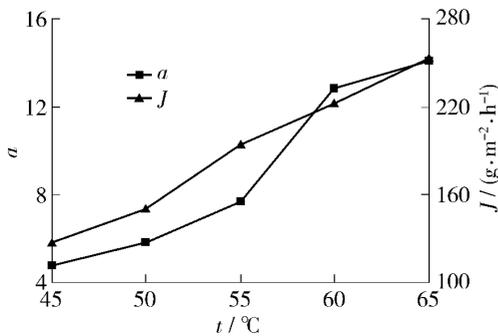


图 6 进料液温度对复合膜渗透汽化性能的影响

Fig. 6 Effect of feed temperature on composite membrane pervaporation performance

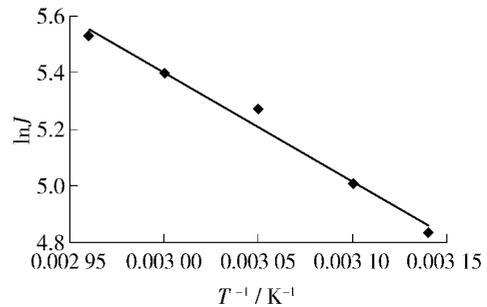


图 7 渗透通量与温度的 Arrhenius 关联

Fig. 7 Arrhenius correlation of permeation flux and feed temperature

3 结论

1) 聚苯醚在聚砜基膜上的复合效果很好,较好地制备了聚苯醚/聚砜复合膜;制备出的复合膜包括 3 层结构:致密的聚苯醚层、网络状的聚砜层以及粗糙纤维状的无纺布层;

2) 聚苯醚/聚砜复合膜表现为对乙醇优先透过,并且对乙醇/水体系有较好的分离性能,复合膜中 PPO 质量分数为 14% 时,在进料液温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、进料液乙醇质量分数为 10% 条件下,复合膜的分离因子高达 15.6,渗透通量 $157.2\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;

3) PPO 含量、进料液乙醇含量以及进料液温度对复合膜的分离性能有较大影响.随铸膜液中聚苯醚含量的增大,复合膜的分离因子增大,渗透通量减小;随进料液乙醇含量的增大,复合膜的分离因子减小,渗透通量增大;随进料液温度的升高,复合膜的分离因子与渗透通量均增大.

参考文献:

- [1] MEHTA G D. Comparison of membrane process with distillation for alcohol/water separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 1982, 12(1): 1-26.
- [2] WU Yong, XIAO Ze-yi, HUANG Wei-xing, et al. Mass transfer in pervaporation of active fermentation broth with a composite PDMS membrane [J]. *Separation and Purification Technology*, 2005, 42(1): 47-53.
- [3] 伍勇,肖泽仪,黄卫星,等.乙醇发酵与渗透汽化在硅橡胶膜生物反应器中的耦合强化 [J]. *高校化学工程学报*, 2004, 18(2): 241-245.
WU Yong, XIAO Ze-yi, HUANG Wei-xing, et al. Enhancements of fermentation and pervaporation in a coupling silicone rubber membrane bioreactor [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2004, 18(2): 241-245. (in Chinese)
- [4] 姜泉,石尔,黄卫星,等.硅橡胶膜生物反应器中乙醇发酵与渗透汽化的耦合 [J]. *精细化工*, 2007, 24(1): 50-54.
JIANG Quan, SHI Er, HUANG Wei-xing, et al. Performances of ethanol fermentation and pervaporation in a silicone rubber membrane bioreactor [J]. *Fine Chemicals*, 2007, 24(1): 50-54. (in Chinese)

- [5] KASENO, MIYAZAWA I, KOKUGAN T. Effect of product removal by a pervaporation on ethanol fermentation [J]. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 1998, 86(5): 488-493.
- [6] 吴青. 聚苯醚及其改性 [J]. *塑料科技*, 2002, (2): 53-55.
WU Qing. Polyphenyl ether and its modification [J]. *Plastics Science and Technology*, 2002, (2): 53-55. (in Chinese)
- [7] ZAMPINI A, MALON R F. Cross-linked polyphenylene oxide: U S, 4468501 [P]. 1984-08-28.
- [8] HAMAD F, KHULBE K C, MATSUURA T. Comparison of gas separation performance and morphology of homogeneous and composite PPO membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 256(1-2): 29-37.
- [9] 蒋晓钧, 施艳莽, 陈观文. 溴代聚苯醚膜对有机液/水混合体系的渗透汽化分离 [J]. *膜科学与技术*, 2000, 20(5): 16-20.
JIANG Xiao-jun, SHI Yan-qiao, CHEN Guan-wen. Pervaporation separation of the organic solvent/water liquid mixtures through BPPO membranes [J]. *Membrane Science and Technology*, 2000, 20(5): 16-20. (in Chinese)
- [10] SCHAUER J, SCHWARZ H H, EISOLD C. Pervaporation and membrane distillation through membranes made of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) [J]. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1993, 206(1): 193-198.

Pervaporation Separation of Ethanol/Water Mixture by PPO/PSF Composite Membrane

JI Shu-lan, ZENG Xiao-ya, QIN Zhen-ping, LIU Wei

(College of Energy and Environmental Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: PPO/PSF composite membrane was prepared by solvent evaporation method, and by taking polysulfone ultrafiltration membrane as the basement membrane. The preparation effect of the composite membrane was investigated by FT-IR and its section morphology was observed by scanning electron microscopy (SEM). Effects of influence of casting solution composition, feed solution concentration and feed solution temperature on separation performance of composite membrane were also studied. The results show that with increasing of PPO concentration in the membrane solution, composite membrane separation factor increases and permeation flux decreases. With increasing of ethanol concentration in the feed solution, the composite membrane separation factor decreases, while permeation flux also increases. With increasing of feed solution temperature, both composite membrane separation factor and permeation flux increase. It is also found that the PPO/PSF composite membrane exhibits high separation performance. The total permeation flux and the separation factor for ethanol can be $157.2 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ and 15.6 respectively, when PPO concentration in casting solution is 14%, the feed concentration is 10% and the feed solution temperature is $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Key words: PPO; PSF; composite membrane; pervaporation

(责任编辑 张 蕾)