

PDMS/PEI 膜渗透汽化分离正丁醇/乙醇/水的性能及渗透通量关联模型研究

韦超广, 戚 律, 周元冲, 徐 荣, 张 琪, 钟 璟*

(常州大学石油化工学院, 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘要:采用聚二甲基硅氧烷/聚醚酰亚胺(PDMS/PEI)膜渗透汽化分离正丁醇/乙醇/水体系,考察进料温度、进料组成等条件对膜渗透汽化分离性能的影响;采用 Arrhenius 型半经验渗透通量关联模型描述 PDMS-PEI 膜分离正丁醇/乙醇/水体系膜通量变化。结果表明,当原料液中正丁醇质量分数分别为 4.0%、4.5% 和 5.0% 时,正丁醇/乙醇/水三元体系中正丁醇渗透通量分别至少提高 14.2%、17.7% 和 23.4%。渗透通量关联模型能较好地描述 PDMS-PEI 膜分离正丁醇/乙醇/水体系膜渗透通量变化。

关键词:渗透汽化;PDMS/PEI 膜;正丁醇/乙醇/水;通量模型

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)12-0088-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.12.021

Performance of PDMS/PEI membrane in separating butanol/ethanol/water system by pervaporation and correlation model of permeation flux

WEI Chao-guang, QI Lv, ZHOU Yuan-chong, XU Rong, ZHANG Qi, ZHONG Jing*

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The butanol/ethanol/water system is separated by pervaporation method via a polydimethylsiloxane/polyetherimide (PDMS/PEI) membrane. The influences of temperature and composition of feedstock and other operation conditions on the membrane pervaporation separation performance are investigated. The membrane permeation flux changes of butanol/ethanol/water system separated by PDMS/PEI membrane are correlated by Arrhenius-type permeation flux model. The results show that the individual pervaporation flux of butanol increases at least by 14.2%, 17.7% and 23.4% when the mass percentages of butanol in the raw ternary system are 4.0%, 4.5% and 5.0% respectively. The permeation flux correlation model describes well the membrane permeation flux changes when using PDMS/PEI membrane to separate the butanol/ethanol/water system.

Key words: pervaporation; PDMS/PEI membrane; butanol/ethanol/water; flux model

随着传统化石燃料的日益短缺,可持续生物质能源开发日益受到人们重视,其中丙酮-丁醇发酵(简称 ABE 发酵)逐步得到研究者关注。其中,气提法^[1]、吸附法^[2]、膜蒸馏法^[3]和渗透汽化法(PV)^[4]等用来分离发酵产品。PV 凭借其低能耗、分离选择性高的特点成为近年来分离工艺研究热点^[5]。

传统分离工艺中先行脱除沸点较低的丙酮^[6-7],因此,剩余丁醇、乙醇和水组成的三元体系成为 PV 研究重点^[8-11]。周浩力等^[12-13]采用全硅沸石/PDMS 杂化膜对三元体系中乙醇对丁醇通量的影响进行了研究,结果发现随着乙醇(质量分数为 0.4%~4.0%)加入,乙醇对丁醇(质量分数为 1.0%)渗透有轻微促进作用。Liu 等^[14]采用

PDMS/陶瓷复合膜进行研究发现,一定范围内乙醇(质量分数为 0.05%~0.15%)对丁醇(质量分数为 1.2%)渗透有促进作用,但促进作用随乙醇质量分数的增加而逐渐减弱消失。基于上述研究,乙醇对丁醇渗透的促进作用受丁醇质量分数的影响,需要提高丁醇质量分数至更高通量水平考察正丁醇通量变化规律,结合正丁醇/水二元体系浓度研究范围,接近溶解极限的高质量分数正丁醇(4.0%~5.0%)范围研究尤为值得关注。

因此,笔者采用 PDMS/PEI 复合膜研究低质量分数乙醇对丁醇 PV 性能的影响,通过 Arrhenius 型半经验渗透通量关联模型计算描述丁醇渗透通量变化规律,以期为生物丁醇回收中 PV 模型研究和工艺优化提供初步的理论依据和实验支撑。

收稿日期:2017-05-08

基金项目:国家自然科学基金(21276029);常州大学校基金(zmf15020101)

作者简介:韦超广(1992-),男,硕士研究生,主要从事膜分离技术研究,cgwei0926@163.com;钟璟(1972-),女,博士,教授,主要从事新型分离技术研究,通讯联系人,zjwy@cczu.edu.cn。

1 实验

1.1 试剂与仪器

无水乙醇(AR,质量分数>99.7%),国药试剂公司生产;正丁醇(AR,>99.5%),国药试剂公司生产;去离子水,自制。气相色谱仪(GC-1690,GDX-103色谱柱),杭州科晓化工仪器设备有限公司生产;PDMS/PEI复合膜(膜活性层厚度约为2 μm),中国科学院大连化学物理研究所生产。

1.2 渗透汽化实验

利用实验室自制装置进行PDMS/PEI膜的PV性能测试。首先将片式膜装入组件,原料液通过蠕动泵推至膜组件中,膜后侧通过真空泵将透过膜的渗透汽抽出,渗透汽流经冷阱冷凝收集,在实验收集1 h后称量渗透液质量。

Aspen Plus中计算得到的正丁醇/乙醇/水平衡相图如图1所示,根据相图中水相中正丁醇的溶解度以及实际发酵液中丙酮、正丁醇、乙醇的质量比^[15],确定正丁醇/乙醇/水三元体系PV实验原料组成和操作温度。即正丁醇/乙醇/水三元体系中水质量分数为94%,正丁醇和乙醇质量比为5.0:1.0~4.0:2.0,实验操作温度为313~343 K。

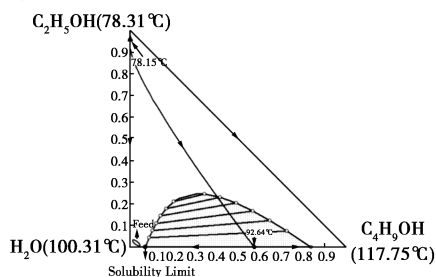


图1 Aspen Plus中常压模拟正丁醇/乙醇/水三元相图

1.3 膜性能分析

利用气相色谱仪并通过外标法分析渗透液组成,由于常温下正丁醇在水中部分溶解,进行色谱分析前需用去离子水稀释渗透液^[16]。膜的性能指标主要通过渗透通量(J)和分离因子(α)评价,为了综合考虑2个指标的影响,引入PV分离指数(PSI)。其中:

$$J = M / (A \cdot t) \quad (1)$$

$$\alpha_{ij} = (Y_i / Y_j) / (X_i / X_j) \quad (2)$$

$$PSI = J \cdot (\alpha - 1) \quad (3)$$

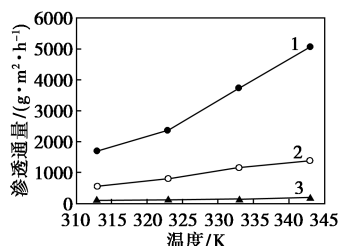
式中: J 为渗透通量, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; M 为渗透液的质量, g ; A 为有效膜面积, m^2 ; t 为操作时间, h ; Y_i 、 Y_j 分别为渗透液中 i 、 j 组分的质量分数; X_i 、 X_j 分别为原

料液中 i 、 j 组分的质量分数。

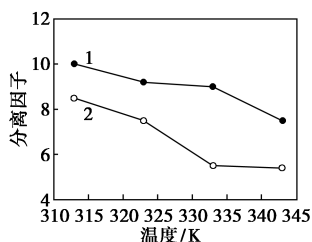
2 结果与讨论

2.1 进料温度对PV性能的影响

进料温度对三元组分PV分离性能的影响(正丁醇/乙醇进料质量比为5.0:1.0)如图2所示。由图2(a)可以看出,随着温度的升高,膜渗透通量均逐渐增大,且正丁醇受温度影响比乙醇更大。因为聚合物链段随温度升高热运动加剧^[17],聚合物中自由体积增加,更多水分子及醇分子渗透过膜,导致膜渗透通量都增大。由图2(b)可以看出,随着温度升高,正丁醇分离因子和乙醇分离因子均逐渐减小。这是因为水分子动力学直径(2.7 Å)比正丁醇分子(5.0 Å)和乙醇分子(4.3 Å)都小^[18],随着温度的升高,水分子更易透过PDMS膜,导致正丁醇和乙醇分离因子减小。



1—总通量;2—正丁醇;3—乙醇
(a)渗透通量

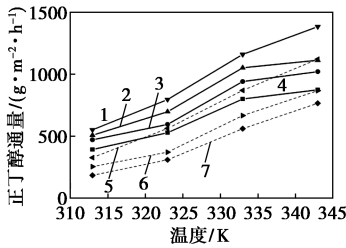


1—正丁醇;2—乙醇
(b)分离因子

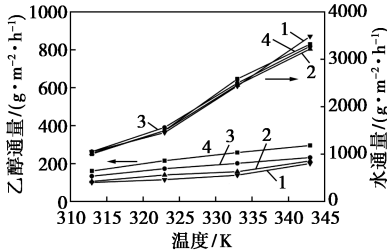
图2 进料温度对PV分离性能的影响

2.2 进料组成对PV性能的影响

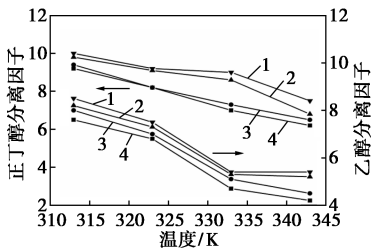
原料液中不同正丁醇、乙醇组成对PDMS-PEI膜的PV分离性能影响如图3所示。为了对比乙醇组成对正丁醇PV的影响,本实验中测定了正丁醇/水二元体系,如图3(a)所示。图3(a)中虚线为4.0%、4.5%和5.0%正丁醇进料质量分数条件下PDMS-PEI膜PV对分离正丁醇/水二元体系性能影响。由图3(a)可以看出,乙醇质量分数为1.0%~1.5%时,三元体系中正丁醇通量在313~333 K条件下大于二元体系中正丁醇通量。当原料液中正丁醇质量分数为4.0%、4.5%和5.0%时,



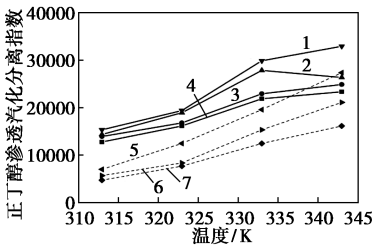
(a) 正丁醇通量



(b) 乙醇通量、水通量



(c) 正丁醇分离因子、乙醇分离因子



(d) 正丁醇 PV 分离指数

- 1— $m(B) : m(E) : m(W) = 5.0 : 1.0 : 94.0$;
- 2— $m(B) : m(E) : m(W) = 4.8 : 1.2 : 94.0$;
- 3— $m(B) : m(E) : m(W) = 4.5 : 1.5 : 94.0$;
- 4— $m(B) : m(E) : m(W) = 4.0 : 2.0 : 94.0$;
- 5— $m(B) : m(W) = 5.0 : 95.0$; 6— $m(B) : m(W) = 4.5 : 95.5$;
- 7— $m(B) : m(W) = 4.0 : 96.0$

图 3 不同进料组成对 PV 性能的影响

三元体系中正丁醇通量均大于二元体系中正丁醇通量,正丁醇通量分别增加至少 14.2%、17.7% 和 23.4%。可见低质量分数乙醇对正丁醇的渗透有一定的促进作用,且随着正丁醇质量分数的增加,乙醇质量分数减少,促进作用增大。为了进一步考察低质量分数乙醇对正丁醇的促进作用,这里从渗透物分子间相互作用的角度来阐述,借助描述液相分子间相互作用的溶解度参数理论进行说明,先将正丁

醇、乙醇、水分子所涉及的色散溶解度参数、极性溶解度参数、氢键溶解度参数列于表 1 中^[12],然后引入 Hasen 溶解度参数 (HSP) 理论表达式,如式 (4) 所示^[11],将计算得到的醇类分子以及醇/水分子之间的相互作用参数同样列于表 1 中。

$$\Delta_{w,i} = \sqrt{4(\delta_{d,w} - \delta_{d,i})^2 + (\delta_{p,w} - \delta_{p,i})^2 + (\delta_{h,w} - \delta_{h,i})^2} \quad (4)$$

式中: $\Delta_{w,i}$ 为有机溶剂(i)和水(w)之间相互作用的 Hasen 溶解度参数; δ_d 、 δ_p 、 δ_h 分别表示色散溶解度参数,极性溶解度参数、氢键溶解度参数。

表 1 乙醇、正丁醇、水溶解度参数及相互作用参数

渗透物	色散溶解度 (δ_d)	极性溶解度 (δ_p)	氢键溶解度 (δ_h)	溶剂-水相互作用 ($\Delta_{w,i}$)	溶剂-乙醇相互作用 ($\Delta_{e,i}$)
丁醇	16.0	5.7	15.8	28.5	4.8
乙醇	15.8	8.8	19.4	24.1	—
水	15.5	16.0	42.4	—	24.1

由表 1 中 $\Delta_{e,i}$ 可以看出,正丁醇与乙醇的亲合力大于水与乙醇的亲合力;同时乙醇的分子动力学直径(4.3 Å)小于正丁醇(5.0 Å)^[19],故乙醇位阻更小,在膜中扩散更快^[20]。随着乙醇质量分数的增加,膜内乙醇溶解量增加,扩散快的乙醇分子对扩散慢的正丁醇分子亲和力逐渐增强,所以在上述条件下,三元体系中正丁醇通量大于二元体系中正丁醇通量。由图 3(b)可以看出,乙醇、水渗透通量随温度升高而增加,同一温度下,乙醇渗透通量的大小与乙醇进料质量分数呈正相关,这是因为原料侧混合液中乙醇质量分数越高,其饱和蒸汽压分压越大,膜两侧压差变大,使乙醇跨膜推动力增大,乙醇通量增加。而在同一温度下水渗透通量基本维持不变,这是因为进料中水质量分数维持不变,膜前侧混合液中饱和蒸汽压的水分压基本不变,使得水的透膜推动力基本不变,从而维持了水的渗透通量值。

由图 3(c)可以看出,三元体系中正丁醇、乙醇分离因子随温度的增加逐渐减小,其中正丁醇分离因子随乙醇质量分数的增加而减小。这是因为随着温度升高,膜内自由体积变大^[17],而水分子动力学直径比正丁醇、乙醇的动力学直径小^[18],水分子位阻最小,在膜中更易扩散,导致分离因子随温度的升高而减小。由表 1 中溶剂与水的相互作用参数 $\Delta_{w,i}$ 可知,乙醇与水的亲和力大于正丁醇与水的亲和力,随着乙醇质量分数的增加,水分子在膜中更易扩散,导致分离因子随乙醇质量分数的增加而减小。

综合考虑正丁醇通量与分离因子,图3(d)对比了正丁醇PV分离指数,当操作温度小于333 K,原料中正丁醇质量分数相同时,三元体系中正丁醇PV分离指数均大于二元体系,提高17.9%以上。

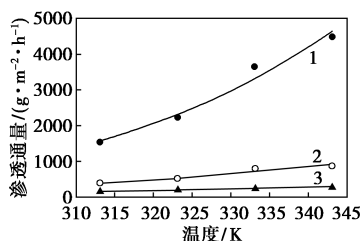
2.3 渗透通量模型关联及验证分析

为了研究渗透通量模型的预测性,基于Franke等^[21]通过PV实验提出的经验模型,膜渗透通量 J_i 可以用以下函数表示:

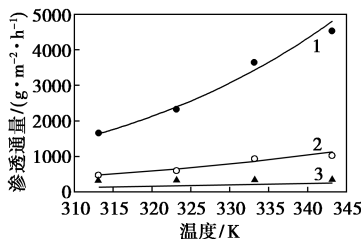
$$J_i = f(x_{F,i}, T_F, p_p) \cdot \exp[-(E_i/R)(1/T_0 - 1/T_F)] \quad (5)$$

式(5)中的活化能 E_i 由相同进料质量分数、膜后侧压力和流体力学状态下不同温度影响的PV实验数据估算。基于本实验中的研究操作条件,将式(5)改写为:

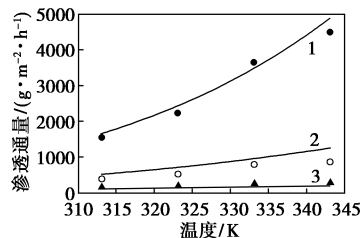
$$J_i = J_{0,i} \cdot x_{F,i}^{A_i} \cdot \exp[-(E_i/R)(1/T_F - 1/T_0)] \quad (6)$$



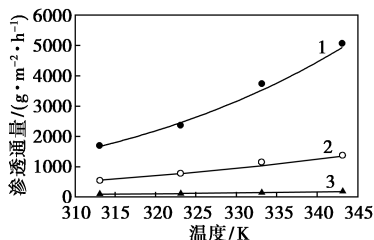
(a) 进料质量比 $m(B):m(E):m(W) = 4.0:2.0:94.0$



(b) 进料质量比 $m(B):m(E):m(W) = 4.5:1.5:94.0$



(c) 进料质量比 $m(B):m(E):m(W) = 4.8:1.2:94.0$



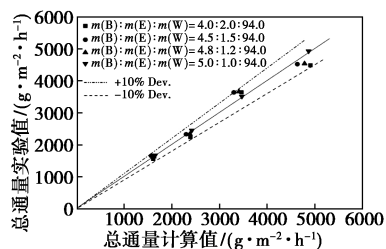
(d) 进料质量比 $m(B):m(E):m(W) = 5.0:1.0:94.0$

1—总通量;2—正丁醇通量;3—乙醇通量

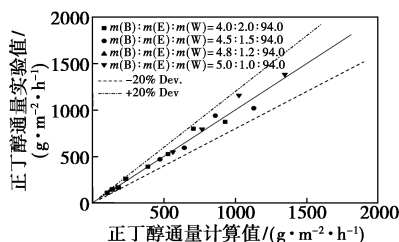
图4 PDMS-PEI膜分离正丁醇/乙醇/水三元体系通量计算与实验值对比

通过最小二乘法原理计算正丁醇/乙醇/水三元体系中各通量最优参考通量 $J_{0,i}$ 、浓度系数 A_i 和活化能 E_i ,其中参考温度 T_0 为303.15 K。PDMS-PEI膜PV分离乙醇/正丁醇/水三元体系通量计算与实验值对比如图4所示。由图4可以看出,在质量比B:E:W=4.0:2.0:94.0、B:E:W=4.5:1.5:94.0、B:E:W=4.8:1.2:94.0和B:E:W=5.0:1.0:94.0进料条件下,渗透通量关联模型计算结果能较好描述PDMS-PEI膜分离正丁醇/乙醇/水三元体系通量变化。通过最小二乘法计算,正丁醇/乙醇/水三元体系中总通量、正丁醇通量和乙醇通量计算值的平均绝对相对误差分别为4.07%、6.01%和4.24%。同样计算正丁醇/水二元体系总通量和正丁醇通量计算值的平均绝对相对误差分别为8.43%和8.54%,其中正丁醇渗透通量计算值的平均绝对相对误差在三元体系与二元体系分别为6.01%和8.54%。由于上述误差仅为绝对相对误差的平均值,所以当相对误差为正负误差时,会影响正丁醇渗透通量大小,对三元体系中正丁醇促进增加通量值造成误差。

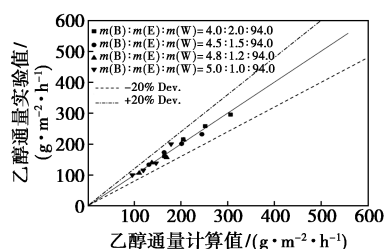
PDMS-PEI膜PV分离乙醇/正丁醇/水三元体系误差分析结果如图5所示。由图5可以看出,



(a) 总渗透通量



(b) 正丁醇渗透通量



(c) 乙醇渗透通量

图5 PDMS-PEI膜分离正丁醇/乙醇/水三元体系误差分析

正丁醇/乙醇/水三元体系中总通量相对误差在 10% 以内,正丁醇通量和乙醇通量相对误差在 20% 以内,总通量计算与实验值最为接近,误差最小。上述误差范围符合通量关联模型计算误差要求,可用于生物丁醇回收中正丁醇/乙醇/水三元体系渗透通量模型计算和研究。

3 结论

研究了 ABE 发酵工艺中低浓度乙醇对 PDMS/PEI 复合膜 PV 分离正丁醇/乙醇/水体系的影响,采用 Arrhenius 型渗透通量关联模型计算描述研究范围浓度内正丁醇通量增加的变化规律,得出如下结论:

(1) 低质量分数乙醇的存在对正丁醇/乙醇/水三元体系中高浓度正丁醇渗透有一定的促进作用,当原料液中正丁醇质量分数增加,乙醇质量分数减小时,乙醇对正丁醇促进作用增强。

(2) 渗透通量关联模型能较好地描述 PDMS-PEI 膜分离正丁醇/乙醇/水体系膜通量变化规律。正丁醇/乙醇/水三元体系中通量实验与计算值误差满足模型计算要求,可用于渗透通量模型关联与研究。

参考文献

- [1] Xue C, Zhao J B, Liu F F, *et al.* Two-stage in situ gas stripping for enhanced butanol fermentation and energy-saving product recovery [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 135: 396-402.
- [2] Abdehagh N, Gurnani P, Tezel F H, *et al.* Adsorptive separation and recovery of biobutanol from ABE model solutions [J]. *Adsorption*, 2015, 21(3): 185-194.
- [3] Banat F A, Al-Shannag M. Recovery of dilute acetone-butanol-ethanol (ABE) solvents from aqueous solutions via membrane distillation [J]. *Bioprocess Engineering*, 2000, 23(6): 643-649.
- [4] Wang X, Chen J, Fang M, *et al.* ZIF-7/PDMS mixed matrix membranes for pervaporation recovery of butanol from aqueous solution [J]. *Separation & Purification Technology*, 2016, 163: 39-47.
- [5] Babalou A A, Rafia N, Ghasemzadeh K. 3-Integrated systems involving pervaporation and applications [J]. *Pervaporation Vapour Permeation & Membrane Distillation*, 2015: 65-86.
- [6] Merwe V D, A. B., Cheng, *et al.* Comparison of energy efficiency and economics of process designs for biobutanol production from sugarcane molasses [J]. *Fuel*, 2013, 105(2): 451-458.
- [7] Sánchez-Ramírez E, Quiroz-Ramírez J J, Segovia-Hernández J G, *et al.* Process alternatives for biobutanol purification: Design and optimization [J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(1): 351-358.
- [8] Liu F F, Liu L, Feng X S. Separation of acetone-butanol-ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by pervaporation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2005, 42(3): 273-282.
- [9] Dong Z Y, Liu G P, Liu S N, *et al.* High performance ceramic hollow fiber supported PDMS composite pervaporation membrane for biobutanol recovery [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 450(2): 38-47.
- [10] Li Y K, Shen J, Guan K C, *et al.* PEBA/ceramic hollow fiber composite membrane for high-efficiency recovery of bio-butanol via pervaporation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 510: 338-347.
- [11] Niemistö J, Kujawski W, Keiski R L. Pervaporation performance of composite poly(dimethyl siloxane) membrane for butanol recovery from model solutions [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 434(434): 55-64.
- [12] Zhou H L, Su Y, Chen X R, *et al.* Separation of acetone, butanol and ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by silicalite-1/PDMS hybrid pervaporation membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 79(3): 375-384.
- [13] 周浩力, 苏仪, 伊守亮, 等. 丙酮、乙醇对丁醇渗透汽化性能的影响 [J]. *化工学报*, 2010, 61(5): 1143-1149.
- [14] Liu G P, Gan L, Liu S N, *et al.* PDMS/ceramic composite membrane for pervaporation separation of acetone-butanol-ethanol (ABE) aqueous solutions and its application in intensification of ABE fermentation process [J]. *Chemical Engineering & Processing Process Intensification*, 2014, 86: 162-172.
- [15] Huang J C, Meagher M M. Pervaporative recovery of *n*-butanol from aqueous solutions and ABE fermentation broth using thin-film silicalite-filled silicone composite membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 192(1): 231-242.
- [16] Liu G P, Hou D, Wei W, *et al.* Pervaporation Separation of butanol-water mixtures using polydimethylsiloxane/ceramic composite membrane [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2011, 19(1): 40-44.
- [17] Zhu T R, Luo Y B, Lin Y W, *et al.* Study of pervaporation for dehydration of caprolactam through blend NaAlg-poly(vinyl pyrrolidone) membranes on PAN supports [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 74(2): 242-252.
- [18] 刘铁勇. 渗透汽化法水中脱醇及传质过程的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2007.
- [19] Rozička A, Niemistö J, Keiski R L, *et al.* Apparent and intrinsic properties of commercial PDMS based membranes in pervaporative removal of acetone, butanol and ethanol from binary aqueous mixtures [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 453(453): 108-118.
- [20] Yang J Z, Liu Q L, Wang H T. Analyzing adsorption and diffusion behaviors of ethanol/water through silicalite membranes by molecular simulation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 291(1): 1-9.
- [21] Lipnizki F, Trägårdh G. Modelling of pervaporation: Models to analyze and predict the mass transport in pervaporation [J]. *Separation & Purification Reviews*, 2001, 30(1): 49-125. ■