

基于渗透汽化分离的 T 型分子筛 气液分离膜研究

蒙延宗¹, 沈乐宇^{1*}, 朱煦然¹, 张伟¹, 陈川¹, 邓先钦², 彭莉³

(1. 中国电力科学研究院有限公司电力传感研究所, 北京 102209; 2. 国网上海市电力公司, 上海 200000;
3. 南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 南京工业大学化工学院, 江苏 南京 211816)

摘要: 使用 T 型分子筛膜用于正丁醇脱水的渗透汽化分离, 研究了其渗透汽化脱水性能。结果表明, 75℃ 时对于含水量 10 wt.% 的正丁醇/水体系, T 型分子筛膜渗透通量达到 9.1 kg/(m²·h), 分离因子达 10 000。水分子易透过 T 型分子筛膜, 其表观活化能为 13.85 kJ/mol。体系含水量为 3 wt.% 时, T 型分子筛膜仍具有较好的分离性能, 渗透液含水量为 99.5 wt.%。T 型分子筛膜在正丁醇/水体系中具有较好的分离稳定性。在 75℃ 持续渗透汽化脱水条件下, 可将含水量 10 wt.% 的正丁醇/水料液脱水至含水量 0.5 wt.% 以下, 满足正丁醇燃料添加标准。

关键词: T 型分子筛膜; 渗透汽化; 分离; 正丁醇脱水

中图分类号: TQ028.8; O613.72

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S1-0262-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.049

Research on T-type molecular sieve gas-liquid separation membrane based on pervaporation separation

MENG Yan-zong¹, SHEN Le-yu^{1*}, ZHU Xu-ran¹, ZHANG We¹, CHEN Chuan¹,
DENG Xian-qin², PENG Li³

(1. Department of Power Sensing, China Electric Power Research Institute Co., Ltd., Beijing 102209, China;
2. Shanghai Electric Power Company, State Grid Corporation of China, Shanghai 200000, China; 3. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: Water is separated from n-butanol through pervaporation by using T-type molecular sieve membrane, and the pervaporation separation performance of the membrane is studied. Results show that the separation factor and flux of T-type molecular sieve membrane can reach 10 000 and 9.1 kg·m⁻²·h⁻¹, respectively at 75℃ for 10 wt% n-butanol/water system. Water molecular can pass through T-type molecular sieve membrane easily, and the apparent activation energy is 13.85 kJ·mol⁻¹. As for the n-butanol/water system containing 3 wt% of water, T-type molecular sieve membrane still exhibits good separation performance, delivering a permeate with a water content of 99.5 wt%. T-type molecular sieve membrane has a good separation stability in n-butanol/water system, and can decrease water content in n-butanol/water mixture from 10 wt% to less than 0.5 wt%, making n-butanol meet the standard as adding fuel for gasoline.

Key words: T-type molecular sieve membrane; pervaporation; separation; n-butanol dehydration

生物发酵燃料正丁醇作为一种新型可再生的生物能源, 相比传统的汽油、柴油、乙醇等燃料, 具有热值高、挥发性低、易点燃、混溶性好、粘度大、润滑性好等优点^[1-2]。由于近年来全球能源问题及环境问题日趋严重, 生物发酵燃料正丁醇成为了研究热点^[3]。发酵法生产正丁醇主要使用淀粉或纤维类作物通过微生物发酵产生 ABE 溶液^[4], 之后通过分

离过程得到符合燃料要求的正丁醇。传统的分离方法包括精馏^[5-6]、萃取^[7-8]、气提^[9-11]、吸附^[12-14]、反渗透^[15]等, 但这些分离方法常伴随着较高的能耗并产生污染性废物。膜分离技术作为新兴的分离技术, 具有低能耗、环境友好、操作简便等优点, 发展前景广阔。

渗透汽化分离是一种新型高效的膜分离方法,

收稿日期: 2025-01-07; 修回日期: 2025-03-17

基金项目: 国家电网公司科技项目资助(5700-202258442A-2-0-ZN)

作者简介: 蒙延宗(1994-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事油气分离膜、油色谱研究, 18369903886@163.com; 沈乐宇(1996-), 女, 硕士, 工程师, 主要从事分离膜材料制备、油气气体在线监测装置研制、变压器等充油设备状态监测与故障诊断等领域研究, 通讯联系人, ly540253825@163.com。

它利用膜材料两侧组分的分压差为推动力,利用混合物中各组分在膜材料中扩散速率的不同,实现选择性分离。常见的渗透汽化脱水膜材料包括有机膜,如PVA膜、PI膜、氧化石墨烯膜,以及无机膜,如二氧化硅膜、分子筛膜等。宋明宇等^[16]制备的PVA-SA共混复合膜,在45℃条件下对90 wt.%的正丁醇/水体系分离的渗透通量和分离因子分别为0.58 kg/(m²·h)和652。其他几种有机膜材料对于此体系的分离因子从几百到上千不等,渗透通量在0.5 kg/(m²·h)到5 kg/(m²·h)^[17-20]。分子筛膜作为一种无机膜材料,具有均一大小的孔道,有耐腐蚀性、耐高温、不易溶胀、化学稳定性好等优点。利用分子筛孔道的吸附选择性和分子筛分特性,实现分子尺度的筛分,被广泛用于溶剂渗透汽化分离过程。日本三井公司将NaA型分子筛膜^[18]用于90 wt.%正丁醇/水体系分离,其渗透通量和分离因子分别可以达到2.7 kg/(m²·h)和8 000,但NaA型分子筛膜在分离低水含量体系或酸性体系时仍存在分离性能下降的问题。

T型分子筛膜骨架由两种分子筛交互生长而成,具有孔道结构,在酸性条件下及低水含量条件下仍具有较好的分离性能。目前广泛应用的分子筛膜材料以管式和片式为主,装填密度较低。而中空纤维载体具有渗透通量高、装填密度大的优势,更适用于大规模工业化推广和应用^[21]。目前为止,渗透汽化膜分离技术已广泛应用于甲醇、乙醇、异丙醇等体系,但是对于正丁醇体系研究较少。

本研究采用T型中空纤维分子筛膜用于正丁醇/水体系中的渗透汽化分离研究,探讨膜分离性能的影响因素以及膜材料的分离稳定性,为T型分子筛膜在正丁醇渗透汽化脱水的工业应用提供参考。

1 实验

1.1 材料

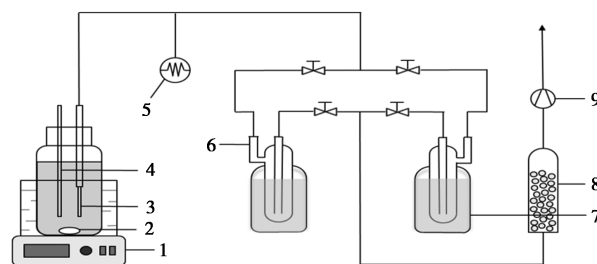
T型分子筛膜、NaA型分子筛膜,由江苏省膜科技产业园提供^[22-23];正丁醇,99.5 wt.%,国药集团化学试剂有限公司生产;去离子水,由实验室自制。

1.2 分析测试仪器

S4800型冷场发射扫描电子显微镜(FE-SEM),Hitachi公司生产;MiniFlex 600型X射线衍射(XRD),Rigaku公司生产;EMAX x-act型能量色散X射线光谱仪(EDX),Horiba公司生产;渗透汽化装置,实验室自制;GC-2014A型气相色谱仪(GC),Shimadzu公司生产。

1.3 分子筛膜对正丁醇/水体系的渗透汽化性能测试

使用T型分子筛膜对正丁醇/水体系进行渗透汽化实验,实验装置如图1所示。通过磁力加热搅拌器控制原料液温度,膜渗透侧压力通过真空泵抽吸至200 Pa以下,渗透液使用液氮冷凝收集。原料液组分与渗透液组分通过气相色谱仪测定。



1—加热搅拌器;2—磁力搅拌子;3—膜材料;4—温度计;
5—真空计;6—冷阱;7—液氮;8—干燥塔;9—真空泵

图1 分子筛膜渗透汽化装置示意图

膜渗透汽化性能主要由渗透通量(J)和分离因子(α)表现,其计算式如下:

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

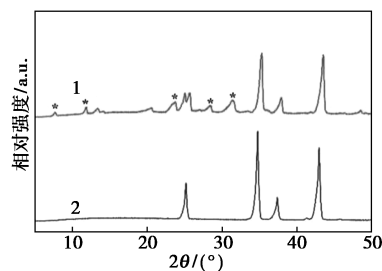
$$\alpha = (y_i / y_j) / (x_i / x_j) \quad (2)$$

式中 w 为渗透液的总质量,kg; A 为分离膜的有效面积,m²; Δt 为操作时间,h; y_i 和 y_j 分别表示渗透液中水和正丁醇的质量分数, x_i 和 x_j 则分别表示原料液中水和正丁醇的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 分子筛膜表征

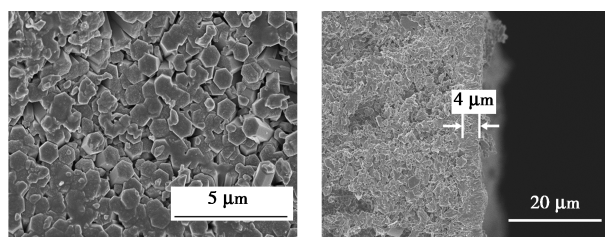
图2为T型分子筛膜及 α -Al₂O₃载体的XRD谱图。在分子筛膜的XRD谱图中,可以观察到归属于 α -Al₂O₃载体的位于25°、35°、37°、43°的较强衍射峰。除此之外的其他衍射峰与T型分子筛的特征衍射峰相匹配,表明T型分子筛膜具有对应的分子筛晶体结构。



1—T型分子筛膜;2— α -Al₂O₃载体

图2 T型分子筛膜及 α -Al₂O₃载体的XRD图谱

图 3 为 T 型分子筛膜表面及横截面的 SEM 图, 可以看到分子筛膜表面晶体呈垂直排列的六棱柱结构, 晶体交互生长良好, 形成了连续致密的膜层, 无明显的缺陷; 膜厚度约为 $4\ \mu\text{m}$, 厚度均匀, 与载体层分界明显, 且无明显的孔渗现象。对 T 型分子筛膜的表面元素含量进行 EDX 分析表征, 根据 Si、Al 元素含量计算得到分子筛膜的硅铝比为 3.5。



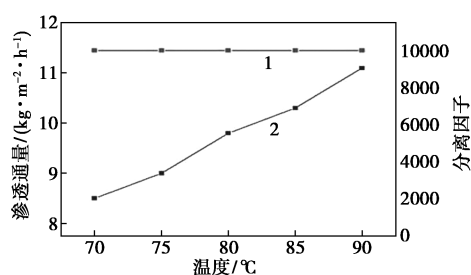
(a) T 型分子筛膜表面 (b) T 型分子筛膜横截面

图 3 T 型分子筛膜 SEM 图

2.2 分子筛膜用于正丁醇/水体系分离性能的研究

2.2.1 温度对分子筛膜分离性能的影响

采用 T 型分子筛膜对 90 wt.% 的正丁醇/水体系进行渗透汽化实验, 考察了温度对膜分离性能的影响, 结果如图 4 所示。T 型分子筛膜在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内通量从 $8.5\ \text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 上升至 $11.1\ \text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 分离因子始终保持在 10 000 以上。随着温度的升高, 渗透通量增加, 这是由于提高温度可以显著地增加水组分的扩散系数, 使得水分子更易透过膜层, 同时原料液中水分子及正丁醇分子的动量增加, 也会使得更多组分透过膜层。而温度变化对 T 型分子筛膜吸附水分子的影响较小, 因此分离因子始终保持了较高的水平。



1—分离因子; 2—渗透通量

图 4 T 型分子筛膜的渗透汽化性能随温度变化关系

根据阿伦尼乌斯方程可以得到水分子渗透通过分子筛膜的表观活化能, 这可以进一步反映温度对分子筛膜渗透汽化通量的影响, 其计算如公式(3)所示:

$$J_i = J_0 \exp(-E_i/RT) \quad (3)$$

其中, J_i 和 J_0 分别为渗透组分 i 的瞬时通量和标准通量, $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$; E_i 为渗透组分 i 通过分子筛膜的表观活化能, kJ/mol ; $R = 8.314\ \text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为温度, K 。

由计算结果可知, 水分子比正丁醇分子透过膜的表观活化能较小, 说明水分子更容易渗透通过膜。根据计算可得到水分子透过膜的表观活化能, 如图 5 所示。水分子透过 T 型分子筛膜的表观活化能为 $13.85\ \text{kJ}/\text{mol}$, 这表明水分子可很好地透过 T 型分子筛膜。此外, 水分子透过 T 型分子筛膜的阿伦尼乌斯曲线反映通量与温度的关系斜率为 -1.67 ± 0.07 , 说明水分子透过 T 型分子筛膜的通量受温度影响较大, 温度的改变使渗透通量也会出现较大变化。

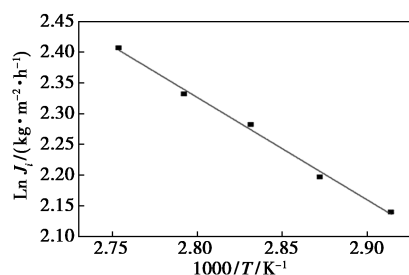
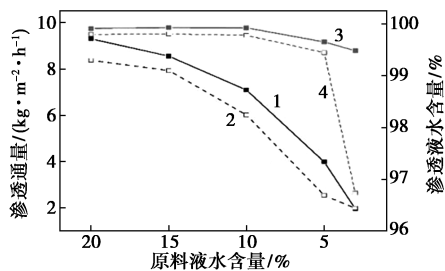


图 5 T 型分子筛膜应用于 90 wt.% 正丁醇/水体系的阿伦尼乌斯曲线反映通量与温度的关系

2.2.2 原料液浓度对分子筛膜分离性能的影响

原料液浓度对膜分离性能也有影响。如图 6 所示, 在 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 随着原料液含水量从 20 wt.% 下降至 3 wt.%, T 型分子筛膜渗透通量从 $11.3\ \text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 下降至 $3.0\ \text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 这主要是由于随着原料液中水组分含量减少, 导致原料液中水组分的分压下降, 进而引起的水通量下降。而当原料液中水含量降低时, 渗透液中水含量下降的原因在于, 随着原料液含水量的下降, 水组分分压减小, 而正丁醇组分分压增大, 导致水通量减小、醇通量增加。将 T 型分子筛膜与 NaA 型分子筛膜进行对比可以看到, 当原料液含水量为 3 wt.% 时, NaA 型分子筛膜渗透液的含水量下降较大, 下降至 96.7 wt.%, T 型分子筛膜渗透液的含水量下降较小, 下降至 99.5 wt.%. NaA 型分子筛膜在低水含量时渗透液的含水量下降幅度较大, 这是由于其骨架在水含量较低时会出现晶胞的收缩现象, 正丁醇分子可以从晶间空隙通过膜层, 从而导致膜的分离选择性减小^[24-25]。而 T 型分子筛膜是具有两种分子筛交互生长的孔道结构, 不存在笼状结构的变化, 因此可以在低水含量时仍保持

较高的分离选择性。

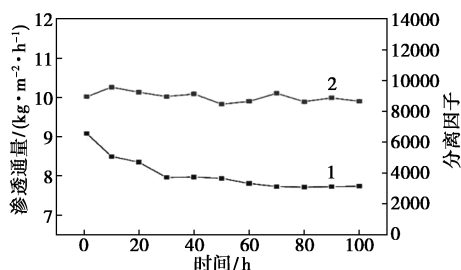


1—T 型分子筛膜渗透通量;2—NaA 型分子筛膜渗透通量;
3—T 型分子筛膜渗透液水含量;
4—NaA 型分子筛膜渗透液水含量

图 6 T 型分子筛膜的渗透汽化性能与原料液浓度的关系

2.2.3 分子筛膜渗透汽化稳定性

对 T 型分子筛膜进行了稳定性测试,其结果如图 7 所示。在 100 h 的持续渗透汽化后,T 型分子筛膜的分离因子在 9 600~8 500 之间波动,渗透通量从 $9.0 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 下降至 $7.7 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。对经过 100 h 的持续渗透汽化实验后的 T 型分子筛膜表面进行 SEM 表征(图 8)。可以看到分子筛膜表面晶体交互生长,无明显缺陷,使用前后膜晶体形貌无明显变化。



1—渗透通量;2—分离因子

图 7 T 型分子筛膜的 100 h 渗透汽化稳定性

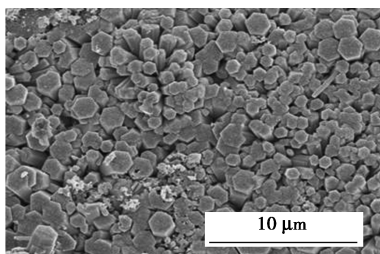
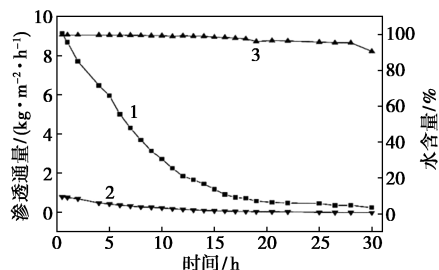


图 8 100 h 渗透汽化后 T 型分子筛膜的 SEM 图

总体而言,经过了 100 h 的渗透汽化,T 型分子筛膜的分离因子变化较小,渗透通量基本保持稳定,膜表面晶体形貌无明显变化,说明膜材料在渗透汽化过程中结构未被破坏,具有较好的分离稳定性。

2.2.4 分子筛膜渗透汽化持续脱水

根据 2021 年 4 月美国材料与试验学会最新发布“用于汽车火花点火式发动机的正丁醇汽油燃料的标准规范”(ASTM D7862-13)中的规定,正丁醇燃料中正丁醇与汽油以 1~12.5 wt.% 的比例混合,其中含水量应在 0.8 wt.% 以下。采用膜面积约为 56.5 cm^2 的单根 T 型分子筛膜,考察了以渗透汽化的方式,在操作温度为 75°C 条件下,将 500 mL 10 wt.% 含水量的正丁醇/水料液脱水至含水量 0.5 wt.% 以下的分离性能,其结果如图 9 所示。可以看出,对于 T 型分子筛膜,随着脱水过程的持续进行,原料液水含量持续降低,而渗透液中水含量变化不大,均在 99.0 wt.% 以上,但当原料液含水量降低至 0.5 wt.% 左右时,T 型分子筛膜渗透液含水量降低至 96.5 wt.%。随着原料液含水量降低,分子筛膜的渗透通量也随之不断下降,这主要是因为原料液中的水不断被脱除,水含量下降,水组分的分压下降,导致了水分子透过膜的推动力变小。受渗透通量影响,膜面积为 56.5 cm^2 的单根分子筛膜在处理 500 mL 料液时,T 型分子筛膜将 10 wt.% 含水量的正丁醇脱水至含水量 0.5 wt.% 以下仅需要 16 h,具有极高的分离效率。



1—渗透通量;2—原料液水含量;3—渗透液水含量

图 9 T 型分子筛膜渗透汽化持续脱水渗透通量及原料液、渗透液水含量随时间的变化

3 结论

使用 T 型分子筛膜渗透汽化分离正丁醇/水体系,并研究了其渗透汽化脱水的性能。结果表明,T 型分子筛膜在 75°C 条件下对 10 wt.% 含水量的正丁醇/水体系进行渗透汽化,分离因子可以达到 10 000 以上,渗透通量达到 $9.1 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以上。根据阿伦尼乌斯曲线分析,水分子透过 T 型分子筛膜的表观活化能较小,为 $13.85 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。在低水含量时 ($<3 \text{ wt.}\%$),NaA 型分子筛膜存在晶胞收缩膨胀现象,渗透液含水量的下降较为明显;而 T 型分子筛膜为孔道结构,在低水含量时仍具有较好的分离性

能。T 型分子筛膜在 75℃、10 wt.% 含水量的正丁醇/水体系持续 100 h 渗透汽化脱水过程中表现出良好的分离稳定性。T 型分子筛膜可将 10 wt.% 含水量的正丁醇/水原料液脱水至含水量 0.5 wt.% 以下, 满足正丁醇燃料的添加标准, 且具有较高的脱水效率。研究结果可为 T 型分子筛膜在正丁醇渗透汽化脱水的工业应用提供参考。

参考文献

- [1] Jiang Y, Liu J, Jiang W, *et al.* Current status and prospects of industrial bio-production of n-butanol in China [J]. *Biotechnology Advances*, 2015, 33(7): 1493-1501.
- [2] Nanda S, Golemi-Kotra D, Mcdermott J C, *et al.* Fermentative production of butanol; Perspectives on synthetic biology [J]. *New Biotechnology*, 2017, 37: 210-221.
- [3] Qureshi N, Ezeji T C. Butanol, 'a superior biofuel' production from agricultural residues (renewable biomass): Recent progress in technology [J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2008, 2(4): 319-330.
- [4] Nurhamieza M H, Md Maniruzzaman A A, Ismail S B, *et al.* Agro-industrial waste to biobutanol production: Eco-friendly biofuels for next generation [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 94: 476-485.
- [5] Chen H, Cai D, Chen C, *et al.* Novel distillation process for effective and stable separation of high-concentration acetone-butanol-ethanol mixture from fermentation-pervaporation integration process [J]. *Biotechnol Biofuels*, 2018, 11(1): 286.
- [6] William L L. Control of the heterogeneous azeotropic n-butanol-water distillation system [J]. *Energy Fuels*, 2008, 22(6): 4249-4258.
- [7] Sung H H, Ngoc L M, Yoon-Mo K. Butanol recovery from aqueous solution into ionic liquids by liquid-liquid extraction [J]. *Process Biochemistry*, 2010, 45(12): 1899-1903.
- [8] Cockrem M C M, Meyer R A, Lightfoot E N. Recovery of n-butanol from dilute solution by extraction [J]. *Separation Science and Technology*, 1986, 21(10): 1059-1074.
- [9] Qureshi N, Blaschek H P. Recovery of butanol from fermentation broth by gas stripping [J]. *Renewable Energy*, 2001, 22(4): 557-564.
- [10] Ezeji T C, Qureshi N, Blaschek H P. Production of acetone, butanol and ethanol by *Clostridium beijerinckii* BA101 and in situ recovery by gas stripping [J]. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 2003, 19(6): 596-603.
- [11] Setlhaku M, Heitmann S, Górák A, *et al.* Investigation of gas stripping and pervaporation for improved feasibility of two-stage butanol production process [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 136: 102-108.
- [12] Lin X Q, Wu J L, Fan J S, *et al.* Adsorption of butanol from aqueous solution onto a new type of macroporous adsorption resin: Studies of adsorption isotherms and kinetics simulation [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2012, 87(7): 924-931.
- [13] Qureshi N, Hughes S, Maddox I S, *et al.* Energy-efficient recovery of butanol from model solutions and fermentation broth by adsorption [J]. *Bioprocess Biosyst Eng*, 2005, 27(4): 215-222.
- [14] Oudshoorn A, Wielen L A M, Straathof A J J. Adsorption equilibria of bio-based butanol solutions using zeolite [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2009, 48(1): 99-103.
- [15] Garcia A, Lannotti E L, Fischer J L. Butanol fermentation liquor production and separation by reverse osmosis [J]. *Biotechnol Bioeng*, 1986, (28): 785-791.
- [16] 宋明宇. 有机物渗透汽化脱水用共混复合膜的制备与研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [17] Chen X F, Liu G P, Zhang H Y, *et al.* Fabrication of graphene oxide composite membranes and their application for pervaporation dehydration of butanol [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, 23(7): 1102-1109.
- [18] Sommer S, Melin T. Influence of operation parameters on the separation of mixtures by pervaporation and vapor permeation with inorganic membranes. Part 1: Dehydration of solvents [J]. *Chemical Engineering Science*, 2005, 60(16): 4509-4523.
- [19] Castricum H L, Kreiter R, Veen H M, *et al.* High-performance hybrid pervaporation membranes with superior hydrothermal and acid stability [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 324(1): 111-118.
- [20] Guo W F, Chung T S. Study and characterization of the hysteresis behavior of polyimide membranes in the thermal cycle process of pervaporation separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 253(1): 13-22.
- [21] Shi Z Z, Zhang Y T, Cai C, *et al.* Preparation and characterization of α -Al₂O₃ hollow fiber membranes with four-channel configuration [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(1): 1333-1339.
- [22] Liu Y M, Wang X R, Zhang Y T, *et al.* Scale-up of NaA zeolite membranes on α -Al₂O₃ hollow fibers by a secondary growth method with vacuum seeding [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, 23(7): 1114-1122.
- [23] Ji M M, Gao X C, Wang X R, *et al.* An ensemble synthesis strategy for fabrication of hollow fiber T-type zeolite membrane modules [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 563: 460-469.
- [24] Sorenson S G, Payzant E A, Noble R D, *et al.* Influence of crystal expansion/contraction on zeolite membrane permeation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 357(1): 98-104.
- [25] Sorenson S G, Payzant E A, Gibbons W T, *et al.* Influence of zeolite crystal expansion/contraction on NaA zeolite membrane separations [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 366(1): 413-420. ■