

渗透汽化法汽油脱硫用乙基纤维素膜 制备工艺的优化

侯影飞¹, 刘敏¹, 刘振学², 王金凤¹, 孔璞¹, 姚刚²

(1. 中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 山东青岛266580;

2. 黄河三角洲京博化工研究院有限公司, 山东滨州256500)

摘要: 为了进一步提高乙基纤维素(EC)膜的脱硫性能, 利用光引发交联反应将丙烯酸酯单体和EC聚合物合成交联EC膜, 用红外光谱仪、扫描电镜对该膜的膜结构进行了表征。采用模拟汽油评价了EC膜的脱硫性能, 研究了EC质量分数、交联剂质量分数、成膜温度、脱硫温度对EC膜渗透汽化性能的影响。结果表明, 随着EC质量分数和交联剂质量分数的增加, 硫富集因子和通量均先增大后减小, 存在极大值; 随着成膜温度和脱硫温度的升高, 硫富集因子逐渐降低, 通量一直增加。综合考虑两者对汽油脱硫的贡献, 选取EC质量分数为18%, 交联剂质量分数为21%~22%, 成膜温度为50℃, 脱硫温度为80℃为最佳脱硫条件。

关键词: 渗透汽化; 交联EC膜; 汽油脱硫

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)05-0086-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.05.022

Preparation process optimization of crosslinked EC pervaporation membrane for gasoline desulfurization

HOU Ying-fei¹, LIU Min¹, LIU Zhen-xue², WANG Jin-feng¹, KONG Ying¹, YAO Gang²

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China; 2. Chambroad Chemical Industry Research Institute Co., Ltd., Binzhou 256500, China)

Abstract: In order to further improve the desulfurization performance of ethyl cellulose (EC) membrane, acrylate monomer and EC polymer are used to synthesize crosslinked EC membrane. The membrane structure is characterized by IR spectroscopy and scanning electron microscopy. The model gasoline is used to evaluate the desulfurization performance. The effects of solid content, crosslinking agent content and temperature on the permeation flux and enrichment factor of the membrane are investigated. The results show that higher content of EC and crosslinking agent can make both the permeation flux and enrichment factor first increased and then decreased. There is a maximum value. Increasing the membrane-forming temperature and desulfurization temperature results in the increase of the permeation flux and the gradual decrease of the enrichment factor. On the basis of the results, the optimum conditions of desulfurization are suggested as follows: 18% mass fraction of the solid content, 21% - 22% mass fraction of the crosslinking agent content, 50℃ of the membrane-forming temperature and 80℃ of the desulfurization temperature.

Key words: pervaporation; crosslinked EC membrane; desulfurization of gasoline

汽油中硫化物燃烧生成的SO₂不仅污染环境, 还会对人类的健康造成很大的危害。随着环保法规的日益严格, 世界各国对清洁汽油硫的质量分数均作出了严格的规定, 汽油的低硫化甚至无硫化已经成为一种必然趋势。汽油的深度脱硫技术已经成为各石油公司和相关研究者的研究热点^[1-2]。近年来渗透汽化膜脱硫以其独特的经济和环保优势备受关注^[3-5]。一些脱硫用膜被报道, 如聚酰亚胺膜^[6]、聚二甲基硅氧烷膜^[7-8]、聚乙二醇膜^[9-10], 但这些膜的分离性能还不能满足工业化需求。乙基纤维素(EC)来源丰富, 生物可降解, 具有良好的成膜性能和对汽油中硫化物的亲和性能, 因此, 笔者选择EC作膜材料, 考察了EC质量分数、交联剂质量分

数、成膜温度和脱硫温度对EC膜脱硫性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料及设备

乙基纤维素(EC), 上海昌为医药辅料技术有限公司生产; PVDF底膜, 自制; 1,6-己二醇双丙烯酸酯(HDDA), 南京金石科技开发公司生产; 苯、乙醇, 西陇化工股份有限公司生产; 二苯甲酮, 北京化学试剂公司生产; 模拟汽油, 为正己烷/环己烷/环己烯/甲苯/噻吩的混合物, 硫质量分数为300 μg/g。

渗透汽化装置, 自制; 紫外辐照装置, 自制; TEA-600S型荧光硫测定仪, 泰州市升拓精密仪器有限公司生产; 傅里叶变换红外光谱仪, 美国尼高力

收稿日期: 2015-10-08

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(R1504059A); 山东省自然科学基金项目(ZR2012BL15); 黄河三角洲京博化工研究院有限公司资助(2014040001)

作者简介: 侯影飞(1977-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为膜分离, houyf@upc.edu.cn。

(Thermo Nicolet)公司生产;扫描电子显微镜,日本光学电子公司生产。

1.2 交联 EC 膜的制备

采用溶液浇铸法制备汽油脱硫用交联 EC 渗透汽化膜。将 EC、交联剂(HDDA)和引发剂(二苯甲酮)溶于固定体积比的苯和乙醇中,用磁力搅拌器搅拌,配制成一定固含量的均相溶液。过滤、真空脱泡后,将铸膜液浇铸在覆有 PVDF 底膜的无纺布上,涂刮成膜,然后再溶剂挥发、紫外交联一定时间,浸入去离子水中进行溶剂交换备用。

1.3 交联 EC 渗透汽化膜性能测定

以模拟汽油为料液,采用渗透通量(J)和硫富集因子(α)2个参数评定 EC 渗透汽化膜的渗透汽化性能。将 EC 渗透汽化膜放入渗透池中,分离层向着料液。料液在膜的进料侧不断循环,透过膜的蒸气经真空抽出后用液氮冷凝,膜后侧压力维持在 100~300 Pa。利用 TEA-600S 型荧光硫测定仪测定料液和透过液的硫质量分数^[6]。

渗透通量(J)是单位时间、单位膜面积上透过的料液的质量,kg/(m²·h),其计算式为:

$$J = Q/At \quad (1)$$

式中, Q 为一定时间内透过液的质量,kg; A 为有效膜面积,m²; t 为接液时间,h。

硫富集因子(α)表示膜分离效率的高低,其计算式为:

$$\alpha = C_F/C_P \quad (2)$$

式中, C_F 表示料液中硫的质量分数,μg/g; C_P 为透过液的硫的质量分数,μg/g。

1.4 EC 渗透汽化膜的红外表征

用 Nicolet Avatar 370RCT basic 型傅里叶变换红外光谱仪测定 EC 渗透汽化膜交联前后的红外

谱图。

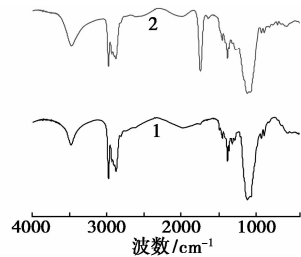
1.5 EC 渗透汽化膜的扫描电镜表征

用 JEOL JSM-6300F 型扫描电子显微镜表征复合膜交联前后的形态变化。

2 结果和讨论

2.1 EC 渗透汽化膜的红外谱图分析

EC 渗透汽化膜交联前后的红外谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在交联后,1 个新的吸收峰(饱和脂肪族羰基碳)在 1 740 cm⁻¹出现,1 050 cm⁻¹处醚键的吸收峰增强,1 650 cm⁻¹处并未出现碳碳双键的吸收峰,说明 EC 和交联剂中的碳碳双键发生交联反应形成醚交联化合物。通过红外谱图证实的交联反应如图 2 所示。交联反应在引发剂的驱动下,交联剂中的双键首先断裂形成自由基,然后和



1—EC 膜;2—EC 交联膜

图 1 纯 EC 膜和交联膜的红外光谱图

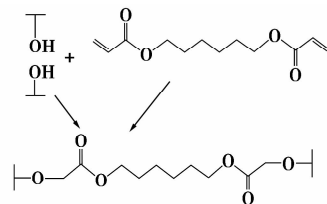


图 2 交联反应

(上接第 85 页)

- [9] Masler, William F, Amjad, et al. Scale inhibition in water systems: US, 4566973 [P]. 1986-01-28.
- [10] 陈健. 冀东高尚堡油田储层伤害机理研究[D]. 陕西: 长江大学, 2010.
- [11] Goyal K L. Improvement in oil recovery by caustic flooding[D]. Dhanbad: Indian School of Mines, 1982.
- [12] 赵长久, 赵群, 么世椿. 弱碱三元复合驱与强碱三元复合驱的对比[J]. 新疆石油地质, 2006, 27(6): 728-730.
- [13] 国家环境保护局. GB 7477-87, 水质钙和镁总量的测定——EDTA 法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1987-08-01.
- [14] 陈仕宇, 刘安芳, 孙雪娜, 等. 弱碱三元复合驱结垢分析及除垢技术研究[J]. 大庆石油地质与开发, 2006, 25: 97-99.
- [15] 徐智艳. 采油四厂三元复合驱结垢机理研究[D]. 大庆: 东北石

油大学, 2013.

- [16] 聂小斌, 姜清香, 吐尔逊·买尔当, 等. 砾岩油藏驱油聚合物相对分子质量的选择方法——以七东 1 区下克拉玛依亚组油藏为例[J]. 新疆石油地质, 2010, 31(1): 100-101.
- [17] 雷炜. 致密砂岩气藏地层水回注悬浮物粒径的确定及工艺配套[J]. 钻采工艺, 2014, 37(6): 88-91.
- [18] 胡淑琼. 强碱三元体系与喇嘛甸油田二类储层溶蚀作用研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2014.
- [19] 胡淑琼, 李雪, 卢祥国, 等. 三元复合驱对储层伤害及其作用机理研究[J]. 油田化学, 2013, 30(4): 575-580.
- [20] 韩志勇, 郑西来, 陈继红. 不同黏土矿物水敏性特征[J]. 水文地质工程地质, 2008, 35(1): 80-82.
- [21] 傅骥, 李新功. 碱的类型和浓度变化使黏土膨胀产生差异的机理[J]. 油田化学, 1996, 13(4): 373-375. ■

EC 上的羟基发生交联反应,生成 C—O—C 的交联结构。同时,交联剂上的不饱和脂肪族羰基变成饱和脂肪族羰基^[11]。

2.2 扫描电镜分析

EC 复合膜表面结构的扫描电镜照片如图 3 所示。由图 3(a)可以看出,膜的表面致密,而且经过放大后膜的表面仍然是光滑、平坦、无缺陷。由图 3(b)可以看出,交联后膜的表面形态发生了很大的变化,呈规则的指环形态,从而使膜的自由体积增大,为膜的性能优化奠定了一定的基础。

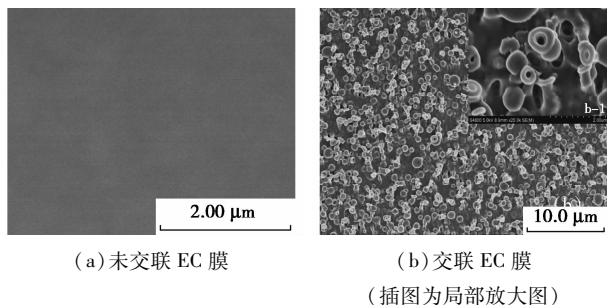


图 3 EC 复合膜表面 SEM 照片

2.3 EC 质量分数对 EC 渗透汽化膜性能的影响

在实验中,固定交联剂质量分数、脱硫温度等实验条件,研究 EC 质量分数对复合膜渗透汽化脱硫性能的影响,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,随着 EC 质量分数的增大,硫富集因子和通量均先增大后减小,并且当 EC 质量分数增大到 19% 以上时,硫富集因子和通量的变化变得平缓。这是因为当 EC 质量分数较小时,铸膜液中的高聚物浓度过低,分子链的封端羟基与交联剂的反应基团相遇的机会较小,交联速度较慢,交联密度较低,表现为硫富集因子较小,而此时交联剂处于过量状态,导致膜表面比较致密,膜的通量也较小;随着 EC 质量分数的增大,膜的交联点数目增多,自由体积增大,硫富集因子和通量均增大,但是当高聚物的浓度增大到一定程度,使得有些高聚物无法与交联剂发生交联反应,从而不能彻底的形成立体形结构,其表现表现就是硫富集因子和通量均减小。

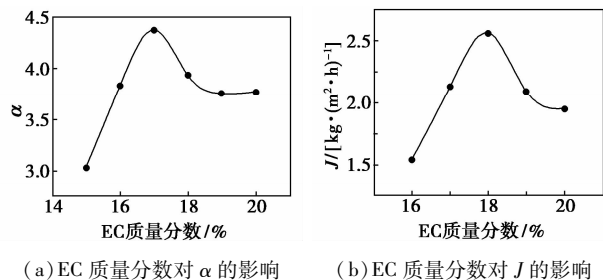


图 4 EC 质量分数对 EC 膜脱硫性能的影响

综合考虑膜的通量和硫富集因子,复合膜的最佳质量分数为 18% 时,通量为 2.56 kg/(m²·h),硫富集因子为 3.933。

2.4 交联剂质量分数对 EC 渗透汽化膜性能的影响

在实验中固定 EC 质量分数、脱硫温度等实验条件,研究交联剂质量分数对复合膜渗透汽化脱硫性能的影响,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,随着交联剂质量分数的增大,硫富集因子和通量均先增大后减小,其原因是:当交联剂质量分数较低时,膜的交联点数目较少,交联密度较低,膜的自由体积较小,导致膜的选择性较差,此时膜中高聚物的质量分数较大,导致膜表面比较密实(与 2.2 扫描电镜分析结果相呼应),通量较小;随着交联剂质量分数的增加,交联速度增大,交联度增大,形成的网络结构更加完善,膜内的自由体积增大,导致通量和硫富集因子均增大。但是当交联剂质量分数增大到一定程度再继续增大时,就会导致膜的过交联反应,膜的过交联反应的表现表现就是通量非常小,但是选择性也不高^[12]。

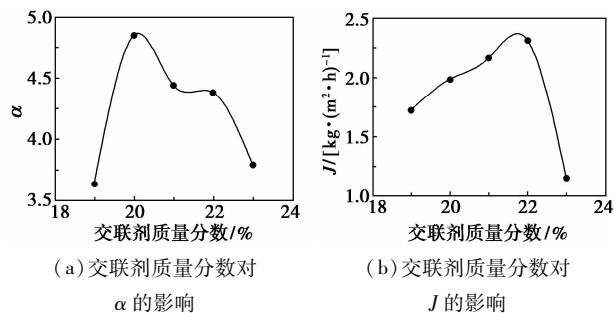


图 5 交联剂质量分数对 EC 膜脱硫性能的影响

综合考虑膜的通量和硫富集因子,复合膜的最佳交联剂质量分数为 21% ~ 22% 之间,当交联剂质量分数为 22% 时,通量为 2.313 kg/(m²·h),硫富集因子为 4.38。

2.5 成膜温度对 EC 渗透汽化膜性能的影响

在膜的制备过程中,成膜温度是影响膜渗透汽化性能的重要因素。在实验中,固定 EC 质量分数、交联剂质量分数等实验条件,研究脱硫温度对复合膜渗透汽化脱硫性能的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,成膜温度对渗透通量和硫富集因子的影响与脱硫温度对其的影响相似,随着成膜温度的升高,通量逐渐增大,而硫富集因子逐渐减小。这是因为在膜的制备过程中,成膜温度直接影响溶剂挥发速率,温度过低,溶剂挥发不完全,膜结构不能完全形成;温度过高,溶剂挥发速率过快,表面溶剂

被瞬间抽离出膜,容易造成膜表面发干、发皱,降低膜的渗透汽化脱硫性能。综合考虑,最佳成膜温度选为 50°C ,此时,通量为 $2.434\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,硫富集因子为 4.367 。

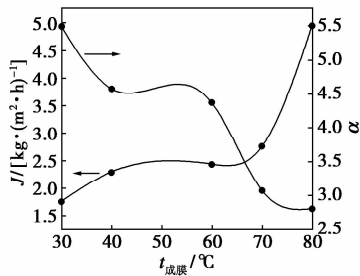


图6 成膜温度对EC膜脱硫性能的影响

2.6 脱硫温度对EC渗透汽化膜性能的影响

在实验中,固定EC质量分数、交联剂质量分数、成膜温度等实验条件,研究脱硫温度对复合膜渗透汽化脱硫性能的影响,结果如图7所示。从图7可以看出,随着温度的升高,通量逐渐增大,而硫富集因子逐渐减小,这是因为温度升高会导致聚合物分子的自由体积增加,渗透物分子在膜中的活动度和跨膜压差增大,所以各组分在膜中的传质阻力降低,渗透通量增加;EC膜对硫化物有优先选择性,但是温度的增加削弱了硫化物和烃类溶解扩散的差异,因此硫富集因子减小。综合考虑,最佳脱硫温度选为 80°C 。

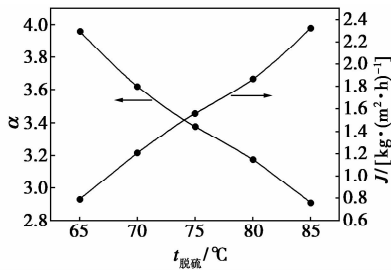


图7 脱硫温度对EC膜脱硫性能的影响

3 结论

制备了EC/PVDF复合膜,并用于5组分模拟汽油的渗透汽化脱硫,考察了EC质量分数、交联剂质量分数、成膜温度、脱硫温度对膜渗透汽化性能的影响,得到了最佳的制膜条件:

(1)随着EC质量分数的增大,硫富集因子和通量均先增大后减小,铸膜液中EC最佳质量分数为18%。

(2)随着交联剂质量分数的增大,硫富集因子和通量均先增大后减小,铸膜液中交联剂最佳质量

分数为21%~22%。

(3)随着成膜温度的升高,硫富集因子逐渐增大,通量逐渐减小。所制备的膜的最佳成膜温度为 50°C 。

(4)随着脱硫温度的增加,硫富集因子逐渐增大,通量逐渐减小。所制备的膜最佳脱硫温度为 80°C 。

此外,在最佳条件下制备出的膜脱硫性能优异,在脱硫过程中比较稳定,未发生明显的溶胀及其脱落现象。

参考文献

- [1] 张晶华,梁晓乐,张宝军. 清洁汽油生产技术进展[J]. 精细石油化工进展,2004,5(11):50-52.
- [2] 孙楚桥,庞博,刘凌轩. 国内外清洁汽油质量分析及发展趋势[J]. 广东化工,2012,39(13):60-79.
- [3] Yang Z J, Zhang W Y, Li J D, et al. Polyphosphazene membrane for desulfurization: Selecting poly[bis(trifluoroethoxy) phosphazene] for pervaporative removal of thiophene[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 93:15-24.
- [4] Yang Z J, Wang Z Q, Li J D, et al. Enhancing FCC gasoline desulfurization performance in a polyphosphazene pervaporative membrane[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 109:48-54.
- [5] 陈镇,秦培勇,陈翠仙. 渗透汽化和蒸汽渗透技术的研究、应用现状及发展[J]. 膜科学与技术,2003,(23)4:103-109.
- [6] 王丽华,赵之平,李继定,等. 一种可溶性聚酰亚胺的合成及其渗透汽化脱有机硫化物性能测试[J]. 高分子学报,2006,1(3):496-499.
- [7] Qi R, Wang Y, Li J, et al. Pervaporation separation of alkane/thiophene mixtures with PDMS membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 280(1):545-552.
- [8] Li B, Liu WP, Wu H, et al. Desulfurization of model gasoline by bioinspired oleophilic nanocomposite membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 415(416):278-287.
- [9] Lin L, Kong Y, Wang G, et al. Selection and crosslinking modification of membrane material for FCC gasoline desulfurization[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 285(1):144-151.
- [10] Lin L, Wang G, Qu H, et al. Pervaporation performance of crosslinked polyethylene glycol membranes for deep desulfurization of FCC gasoline[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 280(1):651-658.
- [11] 渠慧敏,孔瑛,张玉忠,等. 渗透汽化法汽油脱硫用丙烯酸酯交联羟乙基纤维素膜的性能评价[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2009,33(2):139-143.
- [12] 陈剑,陈金勋,李继定,等. PDMS/PEI复合膜对FCC汽油的脱硫性能(I)制膜条件影响[J]. 膜科学与技术,2009,29(2):81-86. ■