

聚丙烯酸-聚乙烯醇共混膜分离甲醇-碳酸二甲酯共沸体系

李萍^{1,2}, 王璐莹², 丑树人², 李继定²

(1. 河北工程大学理学院, 河北 邯郸 056038; 2. 清华大学化工系, 北京 100084)

摘要: 采用涂敷法制备了聚丙烯酸(PAA)-聚乙烯醇(PVA)共混膜, 将其用于渗透汽化法分离甲醇(MeOH)-碳酸二甲酯(DMC)共沸物, 考察了共混比例、热处理条件对甲醇分离性能的影响. 渗透汽化实验结果表明, 随着热处理时间延长或热处理温度提高, 分离因子先升高后降低, 而渗透通量则逐渐减小; 随着共混膜中 PAA/PVA 比例增加, 分离因子先升高后降低, 而渗透通量先减小后增大; 当 PAA/PVA 质量比为 7/3、热处理时间为 60 min、热处理温度为 150 °C 时, 选择性最佳, 在料液组成为 70%(w) MeOH-30%(w) DMC 及 70 °C 的操作温度下, 甲醇的分离因子为 9.5(透过侧 MeOH 浓度为 95.5%, w), 渗透通量为 360 g/(m²·h).

关键词: 聚丙烯酸-聚乙烯醇共混膜; 甲醇-碳酸二甲酯共沸物; 渗透汽化

中图分类号: TQ021.8

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2008)04-0736-05

1 前言

碳酸二甲酯(Dimethyl Carbonate, DMC)是一种绿色新型化工原料^[1], 可代替光气、氯甲酸甲酯等剧毒性物质进行羰基化、羰基甲氧基化和甲基化反应, 并作为有机合成中间体在农药、医药、高分子合成中得到广泛应用^[2].

目前, DMC 的工业生产方法主要有甲醇(MeOH)氧化羰基化法^[3]、酯交换法^[4]等. 但由于反应后得到的 MeOH-DMC 混合物存在共沸组成^[5], 需进行分离. 常规分离方法有低温结晶法、萃取精馏法^[6]、共沸物精馏法、加压精馏法等. 这些传统方法普遍存在能耗大、操作困难、流程复杂等缺点. 渗透汽化(Pervaporation, PV)是用于液体混合物分离的一种新型膜技术, 可用于恒沸体系的高效分离, 能打破共沸组成, 同时还具有低能耗、无污染、条件要求较低等优点^[7,8]. 渗透汽化法分离 MeOH-DMC 混合物常采用的膜材料是聚乙烯醇 [Poly(vinyl alcohol), PVA]^[9]、聚丙烯腈(Polyacrylonitrile, PAN)^[10]、聚砜(Polysulphone, PS)^[10]等聚合物. 聚丙烯酸 [Poly(acrylic acid), PAA]是一种具有极性羧基的亲水性聚合物, 将 PAA 与 PVA 共混, 在高温下二者发生酯化反应^[11], 从而形成大分子交联(图 1), 不仅可以增加膜的强度及稳定性, 还可以使膜更致密以提高选择性. PAA 与 PVA 共混膜用于分离 MeOH-DMC 混合物少见报道, Wang 等^[12,13]制备了 PAA-PVA 共混膜并用于渗透汽化法分离 MeOH-DMC 混合物, 主要分析了膜的溶胀

度、体系操作温度、料液浓度对共混膜分离性能的影响.

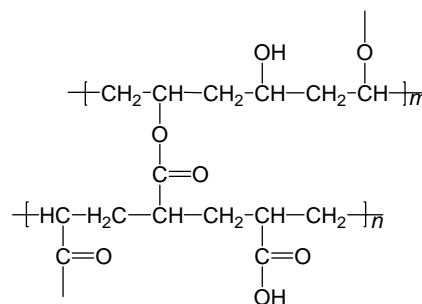


图 1 酯化交联后 PAA-PVA 共混结构

Fig.1 Chemical structure of PAA-PVA blend membrane

而用于渗透的汽化膜的制备及其性能直接影响分离效果^[14,15]. 本工作研究了热处理时间、热处理温度、聚合物共混比例等制膜条件对 PAA-PVA 共混膜的结构及 MeOH-DMC 混合物体系分离性能的影响.

2 实验

2.1 实验材料

聚乙烯醇, 工业品, 由北京有机化工厂提供; 聚丙烯酸, 35%(w)水溶液, Aldrich 公司产品; 碳酸二甲酯, 优级品, 由河北新朝阳股份有限公司提供; 无水甲醇, 分析纯, 北京北化精细化学品有限责任公司.

2.2 PAA-PVA 共混膜的制备

将 PVA 溶于 95~100 °C 的去离子水中, 搅拌 4 h 以上, 配成 7%(w)的水溶液后冷却至室温. 将 PAA 水溶液与 PVA 水溶液按 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1 质量比混合并搅拌

收稿日期: 2008-03-31, 修回日期: 2008-05-07

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)基金资助项目(编号: 2003CB615701); 国家自然科学基金资助项目(编号: 20676067; 20736003); 国家高技术研究发展计划(863)基金资助项目(编号: 2007AA06Z317); 教育部博士点基金资助项目(编号: 20070003130); 中国石油化工集团公司科技开发研究基金资助项目(编号: X505002)

作者简介: 李萍(1968-), 女, 河北省广平县人, 硕士, 副教授, 主要从事化工教学与膜分离技术研究; 李继定, 通讯联系人, Tel: 010-62782432, E-mail: lijiding@mail.tsinghua.edu.cn.

均匀后, 加压过滤除去不溶物或杂质, 经真空脱泡后得到铸膜液. 将铸膜液在光滑洁净的玻璃板上或底膜(PAN)上刮制成一定厚度的湿膜, 待水分挥发成干膜后即可在高温下进行热处理. 制备均质膜时需将干膜从玻璃板上揭下后再进行热处理. 将铸膜液涂在作为底膜的PAN膜上即制得复合膜.

均质膜和复合膜的热处理均在烘箱中进行. 均质膜夹在2块垫有无纺织物的玻璃板之间, 复合膜直接平放在烘箱中即可. 经热处理后均质膜的平均厚度为15 μm , 复合膜分离层厚度约为1 μm .

2.3 PAA-PVA 共混膜的表征

采用傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet, IR560)对PAA-PVA共混均质膜进行表征, 扫描范围为4000~400 cm^{-1} .

采用美国 JEOL JSM-7401F 扫描电子显微镜对PAA-PVA共混复合膜的断面进行观察.

2.4 渗透汽化膜分离性能测试

膜性能在线评测装置如图2所示. DMC-MeOH混合物由料液泵从料液罐打出后进入膜器料液侧(有效膜面积为25.52 cm^2), 膜器透过侧采用惰性气体(N_2)吹扫的方法保持渗透组分低压, 吹扫气携带透过组分通过六通阀直接进入气相色谱(日本岛津, GC-14C)进行分析, 得到膜的瞬时分离性能, 实现了对膜的渗透通量、分离因子的在线测量, 更能反映渗透汽化过程的实质. 但惰性气体吹扫法在减小渗透侧压力的程度上小于抽真空法, 通常料液侧都在常压下, 而膜两侧的压力差(即推动力)越大, 越能加速渗透组分在膜中的扩散, 相应地分离因子、渗透通量也会更高^[13].

评价膜性能的主要参数为料液组分通过膜的渗透通量 J 和甲醇的分离系数 α , 分别定义为

$$J = mV / (Av), \quad (1)$$

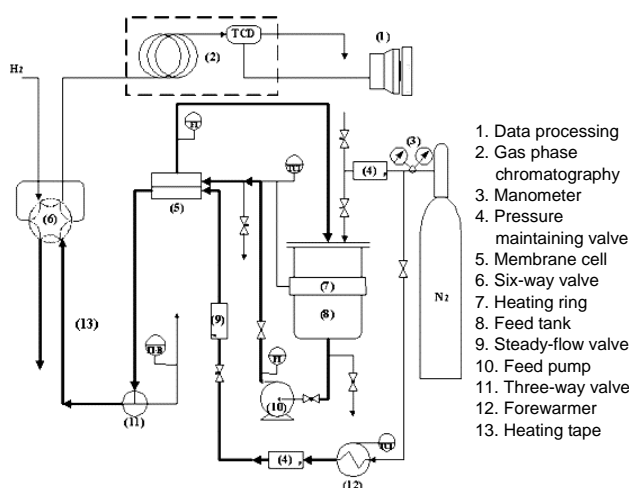
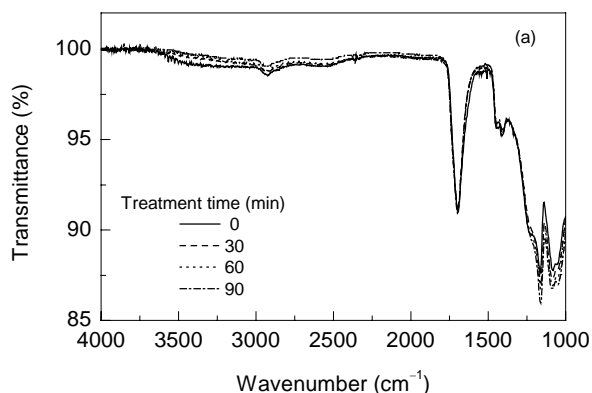


图2 渗透汽化膜分离性能在线评测装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of pervaporation apparatus

$$\alpha = \frac{Y_{\text{MeOH}} / Y_{\text{DMC}}}{X_{\text{MeOH}} / X_{\text{DMC}}}, \quad (2)$$

式中, J 为料液组分通过膜的渗透通量 [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$], m 为透过物的质量 (g), A 为膜有效面积 (m^2), v 为六通阀定量进样管体积 (mL), V 为吹扫氮气流量 (mL/h), Y 为渗透侧料液质量组成, X 为料液初始质量组成.

3 结果与讨论

3.1 PAA-PVA 共混膜的 FT-IR 表征

图3(a)为PAA-PVA共混均质膜在150 $^{\circ}\text{C}$ 下分别热处理不同时间后所得样品的FT-IR谱图. PAA与PVA在高温下发生酯化反应, 即PAA中的 $-\text{COOH}$ 与PVA中的 $-\text{OH}$ 发生脱水反应形成 $-\text{CO}-\text{O}-$ 交联结构. 由图可见, 随着热处理时间增加, 位于3500~2500 cm^{-1} 处的 $\text{O}-\text{H}$ 键伸缩振动特征峰强度逐渐减小. 图3(b)为图3(a)的局部放大图, 可以看出, 位于1250~1000 cm^{-1} 的 $\text{C}-\text{O}$ 键伸缩振动特征峰强度逐渐增加. 这说明PAA-

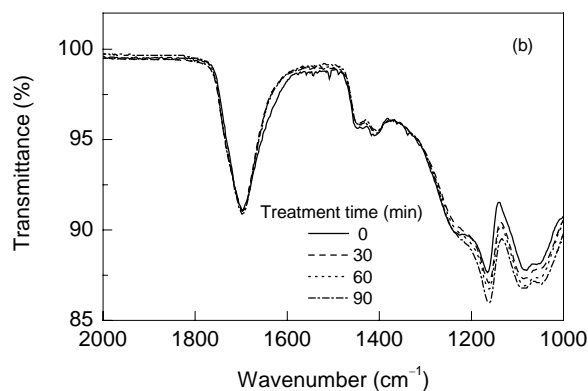


图3 PAA-PVA共混膜不同热处理时间下的红外图谱

Fig.3 FT-IR spectra of PAA-PVA blend membrane with different heat treatment times

PVA 共混膜的交联度随热处理时间逐渐加长而增加。

3.2 PAA-PVA 共混膜的 SEM 表征

图 4 是 PAA-PVA 共混复合膜断面的 SEM 照片，

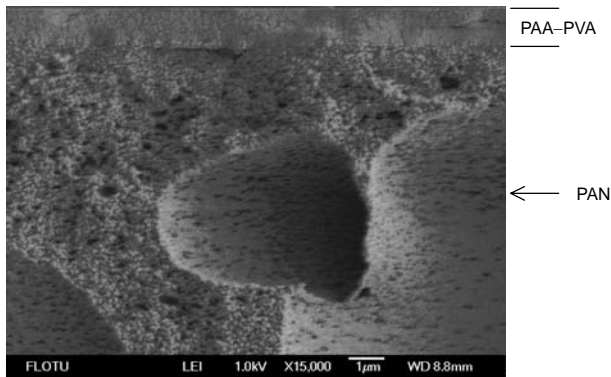
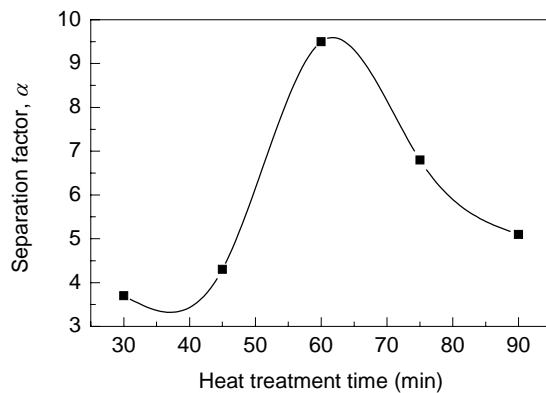


图 4 PAA-PVA 复合膜断面 SEM 图

Fig.4 SEM image of cross section of PAA-PVA composite membrane



可以看出，复合膜的分离层(PAA-PVA)结构致密、表面光滑平整无缺陷，厚度大约 $1\ \mu\text{m}$ ，与 PAN 底膜结合得非常紧密。底膜为疏松的指状孔结构，膜的分离性能取决于分离层。

3.3 热处理时间对分离性能的影响

固定 PAA-PVA 共混复合膜组成及热处理温度，改变热处理时间，得到复合膜，将其用于分离料液组成为 70% (w) MeOH-30% (w) DMC 的共沸体系，操作温度为 $70\ ^\circ\text{C}$ [13]。由图 5 可以发现，随着热处理时间延长，分离因子先升高后降低，而渗透通量则逐渐减小。这是由于热处理时间延长造成共混膜的交联度增加，可以减小自由体积，从而提高膜的选择性。热处理时间长于 60 min 后，较小的自由体积使 MeOH 渗透量减小明显，而 DMC 渗透量减小不明显。因此，分离因子随热处理时间延长，在 60 min 时出现极大值，而渗透通量则减小。

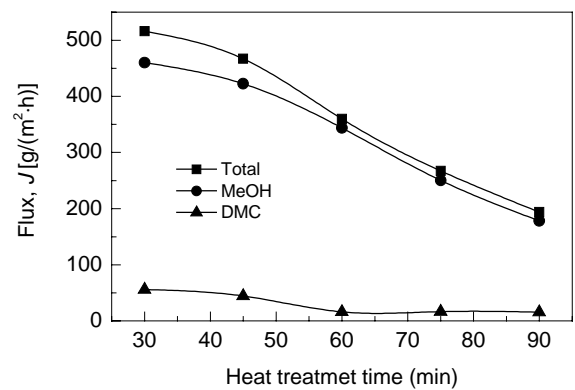


图 5 热处理时间对膜分离性能的影响

Fig.5 Effect of heat treatment time on separation performance

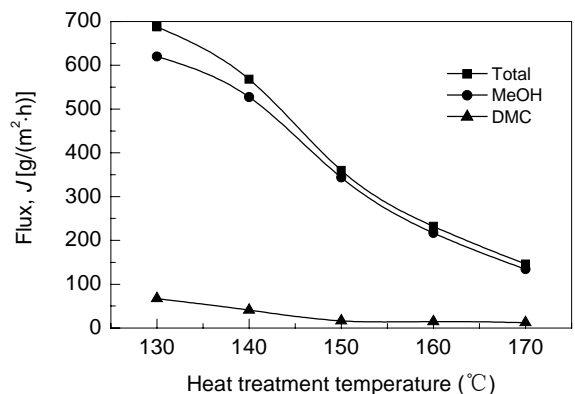
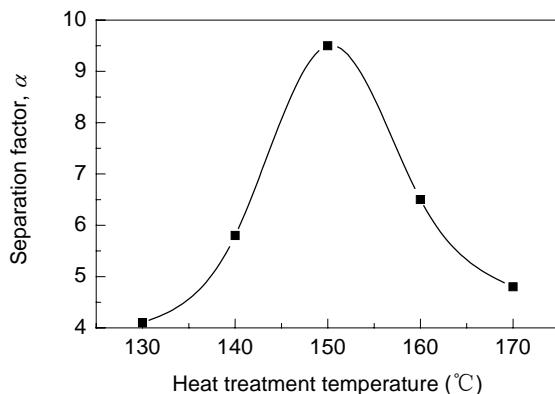


图 6 热处理温度对膜分离性能的影响

Fig.6 Effect of heat treatment temperature on separation performance

3.4 热处理温度对分离性能的影响

PAA-PVA 共混体系反应的主要原理是二者发生酯化反应，经高温热处理后交联程度显著增加 [13]。固定 PAA-PVA 共混复合膜组成及热处理时间，改变热处理

温度，得到不同温度热处理后的复合膜，将其用于分离 MeOH-DMC 共沸体系，操作温度为 $70\ ^\circ\text{C}$ 。如图 6 所示，随着热处理温度的提高，分离因子先升高后降低，而渗透通量则逐渐减小。这是由于热处理温度提高造成共混

膜的交联度增加,可以减小自由体积,从而提高膜的选择性.热处理温度高于 150°C 后,较小的自由体积使MeOH渗透量减小明显,而DMC渗透量减小不明显.因此,分离因子随热处理温度提高,在 150°C 时出现极大值,而渗透通量则减小.

3.5 共混比例对分离性能的影响

热处理时间和温度一定,改变PAA-PVA共混膜组成,得到PAA-PVA复合膜,将其用于分离料液组成为 $70\%(\omega)$ MeOH- $30\%(\omega)$ DMC的共沸体系,操作温度为 70°C .由图7可见,随着共混膜中PAA/PVA比例增加,

分离因子先升高后降低,而渗透通量则相反.这是因为高温热处理中PAA与PVA可发生交联反应,共混膜因交联结构而更加致密,造成分离因子升高而渗透通量减小;另一方面,PAA含有 $-\text{COOH}$ 基团可与MeOH形成氢键,使PAA与MeOH有较高的亲和性,故PAA含量增加使膜的溶胀增大,造成分离因子降低而渗透通量增大.当PAA/PVA为 $7/3$ 时,选择性最佳,此时的分离因子为 9.5 ,透过侧甲醇浓度为 $95.5\%(\omega)$,渗透通量为 $360\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$.

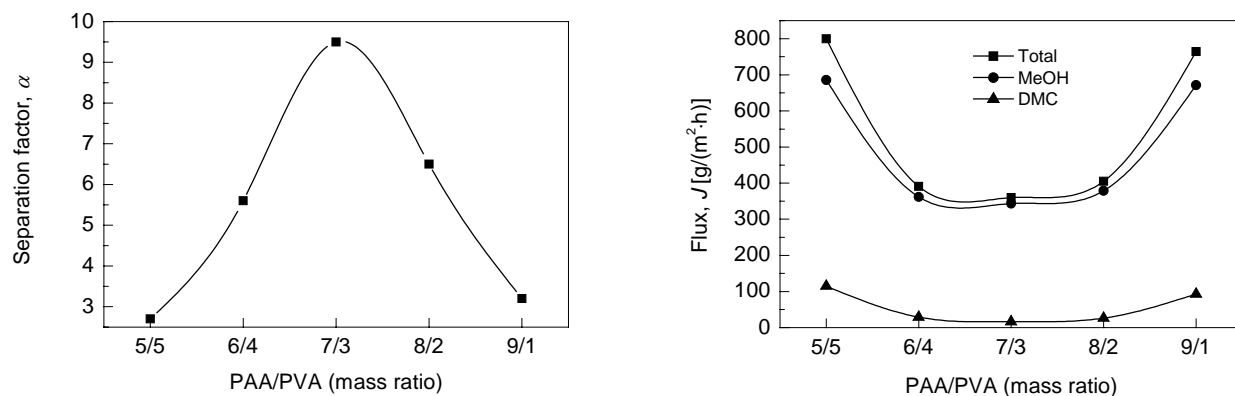


图7 PAA/PVA共混比例对膜分离性能的影响
Fig.7 Effect of PAA/PVA mass ratio on separation performance

4 结论

(1) 采用涂敷法制备了聚丙烯酸(PAA)-聚乙烯醇(PVA)共混膜,将其用于渗透汽化法分离甲醇(MeOH)-碳酸二甲酯(DMC)共沸物.随着共混膜的热处理时间从 30 min 升至 90 min ,共混膜对MeOH的分离因子先升高后降低,而通过共混膜的MeOH-DMC的渗透通量逐渐减小,分离因子在 60 min 出现极大值.

(2) 随着热处理温度从 130°C 升至 170°C ,分离因子先升高后降低,渗透通量逐渐减小,分离因子在 150°C 出现极大值.

(3) 随着共混膜中PAA/PVA共混比例增加,分离因子先升高后降低,而渗透通量则先减小后增大.

(4) 当PAA/PVA比例为 $7/3$ 、热处理时间为 60 min 、热处理温度为 150°C 时,选择性最佳,在料液组成为 $70\%(\omega)$ MeOH- $30\%(\omega)$ DMC及 70°C 的操作温度下,分离因子为 9.5 (透过侧MeOH浓度为 $95.5\%(\omega)$),渗透通量为 $360\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$.

参考文献:

[1] Ono Yoshio. Dimethyl Carbonate for Environmentally Benign Reactions [J]. Catal. Today, 1997, 35(1/2): 15-25.
[2] Romano U, Tesel R, Mauri M M, et al. Synthesis of Dimethyl

Carbonate from Methanol, Carbon Monoxide, and Oxygen Catalyzed by Copper Compounds [J]. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1980, 19: 396-403.
[3] Isaacs Neil S, O'Sullivan Brian, Verhaelen Carla. High-pressure Routes to Dimethyl Carbonate from Supercritical Carbon Dioxide [J]. Tetrahedron, 1999, 55(40): 11949-11956.
[4] Uchiumi S, Ataka K, Matsuzaki T. Review: Oxidative Reactions by a Palladium-Alkyl Nitrite System [J]. J. Organomet. Chem., 1999, 576(1/2): 279-289.
[5] 李文清, 施云海, 肖文德, 等. 甲醇-碳酸二甲酯, 甲醇-氯苯和碳酸二甲酯-氯苯二元系常压气液相平衡的研究 [J]. 石油化工, 1996, 25(12): 839-845.
[6] 潘鹤林, 田恒水, 于水. 萃取精馏分离甲醇/碳酸二甲酯二元恒沸物 [J]. 华东理工大学学报, 1998, 24(4): 389-392
[7] 陈翠仙, 李继定, 潘健, 等. 我国渗透汽化技术的工业化应用 [J]. 膜科学与技术, 2007, 27(5): 1-4.
[8] Shao P, Huang R Y M. Polymeric Membrane Pervaporation [J]. J. Membr. Sci., 2007, 287(2): 162-179.
[9] Pasternak M, Bartels C R, Reale J. Separation of Organic Liquids [P]. US Patent: 4798674A1, 1989-01-17.
[10] Nickel A, Arlt W, Janisch I, et al. Process for Separating off Alkanols, Mixtures of Alkanols and Water or Water Itself from Oxygen-containing Organic Compounds of Higher Carbon Number [P]. US Patent: 5360923A1, 1994-11-01.
[11] Park H C, Ramaker N E, Mulder M H V, et al. Separation of MTBE-Methanol Mixtures by Pervaporation [J]. Sep. Sci. Technol., 1995, 30: 419-433.
[12] 吴洪, 王宇新, 王世昌. 聚乙烯醇-聚丙烯酸共混膜的阻醇及质

- 子导电性能研究 [J]. 膜科学与技术, 2002, 22(6): 1-3.
- [13] Wang L Y, Li J D, Lin Y Z, et al. Separation of Dimethyl Carbonate/Methanol Mixtures by Pervaporation with Poly(acrylic acid)/Poly(vinyl alcohol) Blend Membranes [J]. J. Membr. Sci., 2007, 305(1/2): 238-246.
- [14] Adoor S G, Prathab B, Manjeshwar L S, et al. Mixed Matrix Membranes of Sodium Alginate and Poly(vinyl alcohol) for Pervaporation Dehydration of Isopropanol at Different Temperatures [J]. Polymer, 2007, 48(18): 5417-5430.
- [15] Zhao J, Wang Z, Wang J X, et al. Influence of Heat-treatment on CO₂ Separation Performance of Novel Fixed Carrier Composite Membranes Prepared by Interfacial Polymerization [J]. J. Membr. Sci., 2006, 283(1/2): 346-356.

Pervaporation Performance of Poly(acrylic acid)-Poly(vinyl alcohol) Blend Membrane for Separation of Methanol-Dimethyl Carbonate Azeotrope

LI Ping^{1,2}, WANG Lu-ying², CHOU Shu-ren², LI Ji-ding²

(1. School of Science, Hebei University of Engineering, Handan, Hebei 056038, China;

2. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Poly(acrylic acid)-poly(vinyl alcohol) (PAA-PVA) blend membrane was prepared by coating method for separating methanol-dimethyl carbonate (MeOH-DMC) azeotrope by pervaporation, and the influences of mass ratio of PAA to PVA, and heat treatment conditions on pervaporation performance of the membrane were investigated. The experimented results of pervaporation showed that as the heat treatment time and temperature increased, the separation factor of MeOH increased first and then decreased, but the flux decreased gradually, as PAA/PVA ratio increased, the separation factor increased first and then decreased, but the flux decreased first and then increased. For separating MeOH-DMC azeotrope of 70% (ω) MeOH at 70 °C, the PAA-PVA blend membrane with a mass ratio of PAA to PVA at 7/3 and heated at 150 °C for 60 min had the highest selectivity, the separation factor of MeOH was 9.5 (MeOH in the permeate side of 95.5%, ω), the flux 360 g/(m²·h).

Key words: PAA-PVA blend membrane; DMC-MeOH azeotrope; pervaporation