

ZSM-5 分子筛填充壳聚糖膜的制备与性能研究*

刘兵兵^{1,2} 曹义鸣^{1**} 袁 权¹

(¹中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023) (²中国科学院研究生院 北京 100049)

摘 要 采用液相共混的方法制备了 ZSM-5 分子筛填充壳聚糖膜. 扫描电镜表征表明分子筛在膜中分散均匀, 膜表面没有明显缺陷. 考察了填充膜在碳酸二甲酯/甲醇混合液中的溶胀和吸附行为, 探讨了填充膜中分子筛含量及操作温度对渗透汽化膜分离性能的影响. 结果表明膜优先吸附甲醇, 其分离性能主要由溶解过程控制; 随着膜中分子筛含量的增加, 膜的溶胀度增大, 渗透通量大幅度提高; 渗透通量与操作温度符合 Arrhenius 关系式. 与壳聚糖均质膜相比, ZSM-5 分子筛填充壳聚糖膜对甲醇和碳酸二甲酯混合物具有更好的分离效果.

关键词 ZSM-5 分子筛, 壳聚糖, 渗透汽化, 碳酸二甲酯, 甲醇

碳酸二甲酯(简称 DMC)的生产主要有甲醇氧化羰基化法及酯交换法^[1]等工艺, 但得到的产物是甲醇/DMC 二元恒沸物, 分离难度较大. 传统的分离方法有低温结晶法^[2]、烷烃共沸精馏法^[3]、加压精馏法^[4]以及萃取精馏法^[5,6]等, 存在能耗大, 成本高, 操作困难, 分离效率低的缺点.

渗透汽化膜分离新技术具有过程简单, 能耗低, 无污染等特点. 目前渗透汽化膜材料主要用的是有机高分子膜, 具有成膜性能好, 品种多而能适应多种需要. Feng 等^[7]用壳聚糖均质膜对碳酸二甲酯/甲醇混合物进行了分离, 均质膜的渗透通量只有 $80 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (25°C), 比较低. 向高分子膜中加入无机粒子可以提高膜的分离性能^[8,9], 已有文献报道在有机膜中加入沸石分子筛后可以提高渗透汽化膜的渗透通量^[10~12]. Jonquieres 和 Vankelecom^[13,14]等报道了在聚二甲基硅氧烷(PDMS)膜中加入沸石后, 提高了膜分离醇/水的选择性. Peng 等^[15]将石墨颗粒填充聚乙烯醇膜中进行渗透汽化分离苯/环己烷, Ahmad^[16]用 NH_4Y 分子筛填充壳聚糖膜分离水/异丙醇, 渗透通量和分离系数都得到了较大的提高. ZSM-5 分子筛含有两种相互交叉的孔道体系, 能使分子通过孔道透过膜, 有利于分子的渗透. 文献^[17]报道了向亲水的聚乙烯醇膜中加入 ZSM-5 分子筛进行水/异丙醇混合物分离, 提高了膜的渗透汽化分离性能. 综上所述, 有机高分子膜中添加无机物可以改善渗透汽化膜性能, 但添加物对物料渗透膜的影响

机理需要进一步研究. 本文采用液相共混的方法制备了 ZSM-5 分子筛填充壳聚糖膜, 探讨了填充膜中分子筛对渗透汽化膜分离性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

壳聚糖(CS), 脱乙酰度为 75% ~ 85%, 数均分子量为 2×10^5 , 购自美国 Aldrich Chemical Company. 碳酸二甲酯(DMC)购自美国 Fluka 公司, 纯度 99% (GC); ZSM-5 分子筛由大连化物所提供; 甲醇(MeOH), 沈阳市联邦试剂厂, 纯度 > 99.5%. 其他所用化学试剂均为分析纯.

1.2 ZSM-5 分子筛填充 CS 膜的制备

将一定量的 CS 溶解于 2% 的醋酸水溶液中, 均匀搅拌, 配成质量分数为 1.5% 的 CS 溶液, 过滤, 脱泡. 向铸膜液中加入一定量的 ZSM-5 分子筛, 在室温下均匀搅拌 24 h 左右, 将混合后的溶液放入超声波中超声 30 min, 使其分子筛在溶液中分散均匀, 然后抽真空脱泡, 将该共混液在 50°C 下浇铸到洁净的玻璃板上制膜, 待溶剂挥发后, 将膜从玻璃板上揭下, 最后将膜放入真空干燥器中备用.

本实验中 ZSM-5 分子筛在膜中的含量分别为 CS 质量的 0.5%, 10%, 15%, 依次得到的膜分别记为 M-0, M-1, M-2, M-3. 膜的厚度用电子数显测厚表测量, 其平均厚度为 $(35 \pm 2) \mu\text{m}$.

1.3 膜的电镜表征

膜的微观结构用 Philips 公司的 XL-30 型扫描

* 2006-07-04 收稿, 2006-08-30 修稿. 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 项目号 2003CB615703)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: ymcao@dicp.ac.cn

电镜表征. 将待测膜样品经脱水处理后投入到液氮中冷冻约 2 min, 然后沿截面小心折断. 样品在真空环境下进行喷金处理后, 用导电胶将其固定在电镜样品台上, 观察并拍摄膜形态.

1.4 溶胀和吸附实验

在一定温度下, 将经过常温真空干燥 24 h 的膜样品浸泡于不同组成的甲醇和 DMC 溶液中, 约 48 h 溶胀平衡后取出, 将膜置于两层滤纸间拭去膜表面吸附的液体后称重, 用式(1)计算膜的溶胀度 DS:

$$DS(\%) = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

式中 W_s 和 W_d 分别为湿膜和干膜的质量(g).

对于混合物的吸附实验, 膜样品达到溶胀平衡后取出, 轻轻擦干膜面的液体后, 迅速将膜样品置于脱附装置中真空脱附, 吸附的液体被收集在冷阱中. 利用气相色谱分析该液体的组成, 由式(2)计算得到溶解选择性 α_s :

$$\alpha_s = \frac{C_{MeOH}/C_{DMC}}{X_{MeOH}/X_{DMC}} \quad (2)$$

式中 C_{MeOH} 和 C_{DMC} 分别为溶胀平衡时膜中甲醇和 DMC 的质量分数, X_{MeOH} 和 X_{DMC} 分别为原料中甲醇和 DMC 的质量分数.

根据溶解-扩散机理, 扩散选择性 α_D 由下式计算:

$$\alpha_D = \frac{\alpha}{\alpha_s} \quad (3)$$

式中 α 为膜的渗透选择性.

1.5 膜渗透汽化性能测试

膜性能评价装置如图 1 所示. 使用不锈钢渗透池, 膜支撑在烧结不锈钢多孔板上, 有效膜面积为 13.85 cm^2 . 实验开始时, 一定浓度的甲醇/DMC 料液通过平流泵在料液槽和渗透池之间循环, 开启真空泵, 经渗透 1~4 h 达到稳态后开始测试. 渗透物通过膜, 在膜后侧汽化后, 被真空泵抽出, 渗透物用液氮冷凝并通过冷阱收集, 准确称量收集的渗透液质量. 采用气相色谱仪(上海天美 GC7890II)分析原料及渗透液组成, 与料液相比, 由于渗透量小于 1%, 整个料液浓度变化不大. 膜的渗透通量 J 及渗透选择性 α 由下式得出:

$$J = \frac{W}{A \times t} \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{y_{MeOH}/y_{DMC}}{x_{MeOH}/x_{DMC}} \quad (5)$$

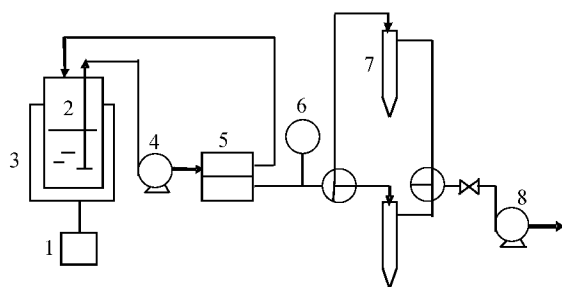


Fig. 1 Schematic diagram of pervaporation setup

1) Thermostat control ;2) Feed tank ;3) Heating device ;4) Feed circulation pump ;5) Pervaporation cell ;6) Pressure gauge ;7) Cold trap ;8) Vacuum pump

式中 W 为渗透侧收集的液体质量(g), t 为渗透时间(h), A 为膜面积(m^2), y_{MeOH} 和 y_{DMC} 分别为渗透侧甲醇和 DMC 的质量分数; x_{MeOH} 和 x_{DMC} 分别为原料侧甲醇和 DMC 的质量分数.

评价膜生产能力的渗透汽化分离指数 (PSI) 值按下式(6)计算:

$$PSI = J \times (\alpha - 1) \quad (6)$$

2 结果与讨论

2.1 ZSM-5 分子筛填充 CS 膜的表征

图 2 是 CS 均质膜及分子筛填充 CS 膜的表面电镜照片, 图 2(a) 显示 CS 均质膜表面是均匀的而且没有明显孔缺陷. 从图 2(b)~2(d) 可以看出 ZSM-5 分子筛的含量是逐渐增大的, 并且分子筛颗粒均匀地分散在膜中, 没有明显的聚集, 表面也没有缺陷.

2.2 ZSM-5 分子筛填充 CS 膜的溶胀性能

图 3 所示为 ZSM-5 分子筛含量为 5% 的填充膜在不同组成的甲醇和 DMC 溶液中的溶胀度. 随着原料液中甲醇含量的增加, 膜的溶胀度增大. 当原料液中甲醇含量从 10% 增大到 90%, 由吸附实验得到膜相中甲醇浓度从 91% 增大到 98.5%, 说明该膜表现出强烈的优先吸附甲醇的性能. 主要是因为 CS 含有大量的羟基, 甲醇的羟基将与 CS 链上的羟基形成较强的氢键, 膜与甲醇有着强的相互作用. 膜中分子筛含量对膜溶胀度的影响如图 4 所示, 从图中可以看出, 膜的溶胀度是随着膜中分子筛含量的增加而增大, 这是因为分子筛的加入破坏了 CS 高分子链间的氢键, 使 CS 高分子链排列更加疏松, 这样膜中分子筛含量越多将会有更多的甲醇和 DMC 溶解在膜里, 使膜溶胀度增大.

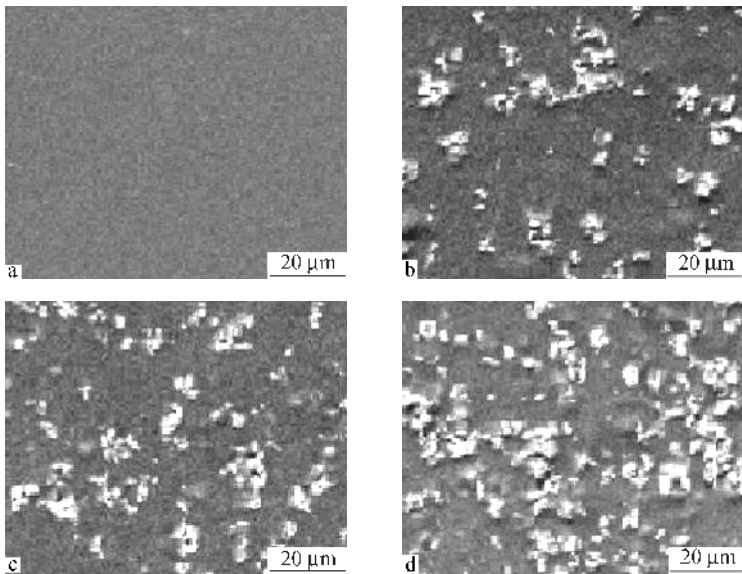


Fig. 2 The SEM micrographs of pure and zeolite-incorporated chitosan membranes
Weight fraction of ZSM-5 zeolite ; a) M-0, 0 ; b) M-1, 5% ; c) M-2, 10% ; d) M-3, 15%

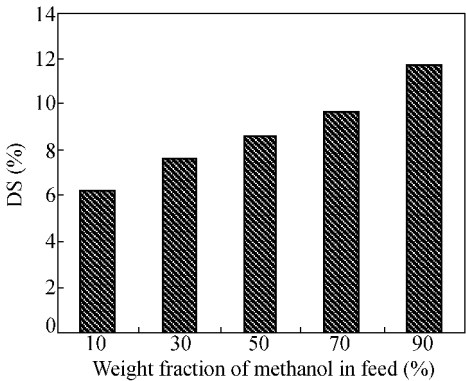


Fig. 3 Variation of degree of swelling with different methanol concentrations in the feed for M-1 membrane

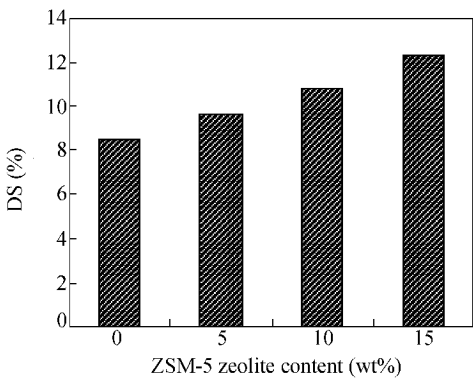


Fig. 4 Variation of degree of swelling with different content of zeolite incorporated chitosan membranes at 70 wt% of methanol in the feed

2.3 ZSM-5 分子筛填充 CS 膜的吸附性能

根据吸附和渗透汽化实验结果,计算得到溶解和扩散选择性如图 5 所示(M-1 膜).不同原料液浓度下,膜的溶解选择性均大于扩散选择性,这预示着渗透汽化分离甲醇/DMC 混合物时,溶解过程占主导作用.从图 5 可以看出,随着原料液中甲醇含量的增大,渗透选择性是减小的,渗透选择性和溶解选择性下降趋势几乎是一致的,而扩散选择性随原料液的组成变化较小(0.31 ~ 0.53),这同样也说明了膜的分离性能主要由溶解选择性决定.表 1 显示了分子筛含量对膜渗透选择性、溶解选择性和扩散选择性的影响.随着分子筛含量的增加,膜的渗透选择性是减小的,这主要是由于膜的溶胀引起溶解选择性减少造成的,扩散选择性

几乎不随分子筛含量改变而变化.

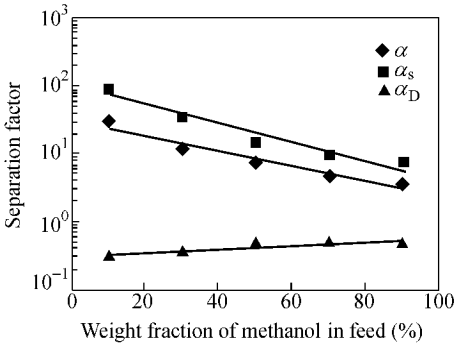


Fig. 5 Effect of feed composition on separation factor, solubility and diffusivity selectivity for M-1 membrane

2.4 ZSM-5 分子筛填充 CS 膜的渗透汽化性能

2.4.1 分子筛含量对渗透汽化性能的影响

表 1 列出了不同 ZSM-5 分子筛含量对填充膜的渗透汽化分离性能的影响.从表中可以看出,随着分子筛含量的增大,膜的渗透通量大幅度增加,而分离系数减小,这与膜的溶胀实验结果是一致的.根据溶解-扩散机理,溶胀度增加使膜渗透性能提高.由膜吸附实验知道,添加分子筛主要是影响膜的溶解选择性,分子筛含量越高,膜的溶胀度越大,溶解选择性越低,相应使分离系数减小.而 PSI 值是先增大后减小的,这是渗透通量和分离系数共同作用的结果.同时可以看到 ZSM-5 分子筛填充 CS 膜的 PSI 值都远远大于 CS 均质膜的,这个表明向 CS 膜中加入 ZSM-5 分子筛后,膜的渗透汽化分离性能是优于 CS 均质膜的.

Table 1 Effect of zeolite content on pervaporation separation performance of the membranes at 70 wt% methanol in the feed

Zeolite content (wt%)	J ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	α	α_s	α_D	PSI [*] ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)
0	103.25	6.06	12.69	0.478	522.95
5	492.06	4.47	8.95	0.499	1707.14
10	623.83	3.63	7.69	0.472	1642.98
15	691.7	2.81	6.07	0.463	1250.51

* PSI Pervaporation separation index calculated from equation (6)

2.4.2 操作温度对渗透汽化性能的影响 操作温度是影响渗透汽化过程的重要因素之一.图 6 显示了操作温度对膜渗透通量和分离系数的影响,从图中可以看出,随着操作温度的升高,膜的渗透通量增大,而分离系数减小.这主要有两方面的原因,一方面温度升高使分子热运动增加,高分子链的活动性增强,膜的自由体积增大,使得各组分在膜内扩散系数增加,相应渗透通量增大.另一方面温度升高使膜内侧料液组分的饱和蒸汽压增大,而渗透侧的压力不变,也就是说提高了过程的传质推动力,增大了渗透通量.

渗透通量与操作温度的关系符合 Arrhenius 关系式,利用 Arrhenius 方程,可以拟合得到总的

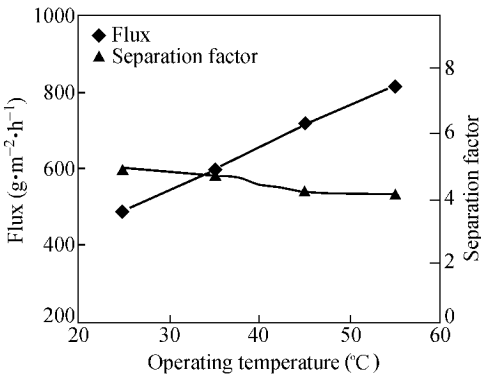


Fig. 6 Effect of operating temperature on pervaporation separation performance at 70 wt% of methanol in the feed for M-1 membrane

Table 2 Arrhenius activation parameters for permeation

Parameters ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M-0	M-1	M-2	M-3
E_p	26.12	13.91	11.22	9.74
$E_{p\text{MeOH}}$	25.37	13.39	10.76	9.10
$E_{p\text{DMC}}$	35.04	18.81	14.79	13.58

表观渗透活化能(E_p)、甲醇和 DMC 的表观渗透活化能($E_{p\text{MeOH}}$ 和 $E_{p\text{DMC}}$),其拟合的相关系数均大于 0.99,计算结果如表 2 所示.

由表 2 可以看出 CS 均质膜的渗透活化能均大于 ZSM-5 分子筛填充 CS 膜的,这表明渗透分子通过 CS 均质膜比填充膜需要克服更高的能垒. ZSM-5 分子筛具有正弦曲线型十元环孔道结构^[17],可以作为分子扩散通道,使填充膜的渗透能垒低.另一方面分子筛也破坏了 CS 链的规整性,使扩散更容易.总的渗透活化能和甲醇的渗透活化能几乎是相等的,这说明膜对甲醇传质的耦合作用影响小^[18],这与图 3 膜的溶胀度与料液中甲醇浓度呈线性的亨利关系是吻合的.

综上所述,ZSM-5 分子筛加入到 CS 膜中进行渗透汽化分离甲醇/DMC 混合物,大大提高了 CS 膜的渗透通量,渗透汽化分离指数远远大于 CS 均质膜的,具有良好的分离效果.

REFERENCES

1 Pan Helin(潘鹤林),Tian Hengshui(田恒水).Shanghai Chemical Industry(上海化工),1998,23(13) 34~36
2 Ingo J,Heinz L,Werner S,Alexander K. CA patent,C07C,2137869.1995-06-16
3 Maisu F,Bagunaa P,Buishiyyu H. JP patent,C07C,6157423.1994-06-03
4 Mei Z D,Yin F X,Yu N Z. CN patent,C07C,1271721.2000-11-01
5 Nishihira K,Yoshida S,Tanaka S. US patent,C07C,5292917.1994-03-08

6 Pan Helin(潘鹤林),Tian Hengshui(田恒水),Yu Shui(于水). Journal of East China University of Science and Technology(华东理工大学学报), 1998,24(4) 389 ~ 392

7 Wan W Y,Feng X S,Lawless D. J Membr Sci,2002,209 493 ~ 508

8 Li Jiansheng(李健生),Liang Yi(梁祎),Wang Huiya(王慧雅),Sun Xiuyun(孙秀云),Wang Lianjun(王连军). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2004,(5) 709 ~ 712

9 Shao Huaqi(邵怀启),Zhong Shunhe(钟顺和). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(4) 513 ~ 518

10 Gao Z,Yue Y,Li W. Zeolites,1996,16 70 ~ 74

11 Okumus E,Gurkan T,Yilmaz L. Sep Sci Technol,1994,29 2451 ~ 2473

12 Okumus E,Gurkan T,Yilmaz L. J Membr Sci,2003,223 23 ~ 38

13 Jonquieres A,Fane A. J Membr Sci,1997,125 245 ~ 255

14 Vankelecom I F J,Scheppers E,Heus R,Uytterhoeven J B. J Phys Chem,1994,98 12390 ~ 12396

15 Peng F B,Lu L Y,Hu C L,Wu H,Jiang Z Y. J Membr Sci,2005,259 65 ~ 73

16 Ahmad A L,Nawawi M G,So K L. Sep Sci Technol,2005,40 3071 ~ 3091

17 Kittur A A,Kariduraganavar M Y,Toti U S,Ramesh K,Aminabhavi T M. J Appl Polym Sci,2003,90 2441 ~ 2448

18 Kittur A A,Kulkarni S S,Aralaguppi M I,Kariduraganavar M Y. J Membr Sci,2005,247 75 ~ 86

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PERVAPORATION MEMBRANES OF ZSM-5 ZEOLITE INCORPORATED CHITOSAN

LIU Bingbing^{1,2}, CAO Yiming¹, YUAN Quan¹

(¹ Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

(² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract ZSM-5 zeolite-incorporated chitosan membranes were prepared by the solution blending method. The membranes were characterized with scanning electron microscopy (SEM) to assess their surface morphology. The results showed that zeolite was uniformly distributed in the membrane matrix and the membranes were free of possible defects. Sorption studies indicated that the degree of swelling increased with the zeolite content, increasing, and the separation selectivity of dimethyl carbonate (DMC)/methanol mixtures was dominated by solubility selectivity rather than diffusivity selectivity. Finally, the effects of zeolite content and operating temperature on pervaporation properties were investigated. With increasing the zeolite content, the permeation flux of the membranes increased significantly. From the temperature-dependent permeation values, the Arrhenius activation parameters were estimated. The pervaporation results indicated that the membranes incorporated with the ZSM-5 zeolite exhibited better separation properties for DMC/methanol mixtures comparing with homogeneous chitosan membranes.

Key words ZSM-5 zeolite, Chitosan, Pervaporation, Dimethyl carbonate, Methanol