

高选择性透过二氧化硫气体分离膜的研究

(IV) 不同烷基乙烯基亚砷接枝聚乙烯醇膜的透过性能*

沈之荃** 张一烽 江东林

(浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 研究了不同烷基乙烯基亚砷接枝聚乙烯醇 (PVA-RVSO, $R = \text{Me}, \text{Et}, t\text{-Bu}, \text{Ph}$) 膜对纯 SO_2 、 N_2 的透过性能以及 SO_2/N_2 混合气体的分离性能。结果表明上述膜对 SO_2 具有高的选择性。对不同烷基乙烯基亚砷接枝膜进行了比较。

关键词 二氧化硫, 乙烯基亚砷, 聚乙烯醇分离膜, 选择透过性

随着工业发展, 大气中二氧化硫及酸雨污染问题越来越受到各国学者的关注。以膜技术分离 SO_2 , 不仅可以减少对大气的污染, 还可以回收 SO_2 , 这对于环境保护和硫资源的充分利用具有重要意义。有关 SO_2 气体分离膜的报道较少^[1-3]。在前文的基础上^[4,5], 本文比较了不同烷基乙烯基亚砷接枝聚乙烯醇膜 (PVA-RVSO, $R = \text{Me}, \text{Et}, t\text{-Bu}, \text{Ph}$) 对 SO_2 、 N_2 纯气体的透过性能及 SO_2/N_2 混合气体的分离性能, 表明乙烯基亚砷接枝聚乙烯醇膜对 SO_2 气体具有高的选择透过性。

1 实验部分

烷基乙烯基亚砷即甲基、乙基、叔丁基及苯基乙烯基亚砷接枝聚乙烯醇(分别用PVA-MVSO、PVA-EVSO、PVA-*t*-BuVSO 及 PVA-PhVSO 表示)的合成及其膜的制备按文献[4,6]进行。

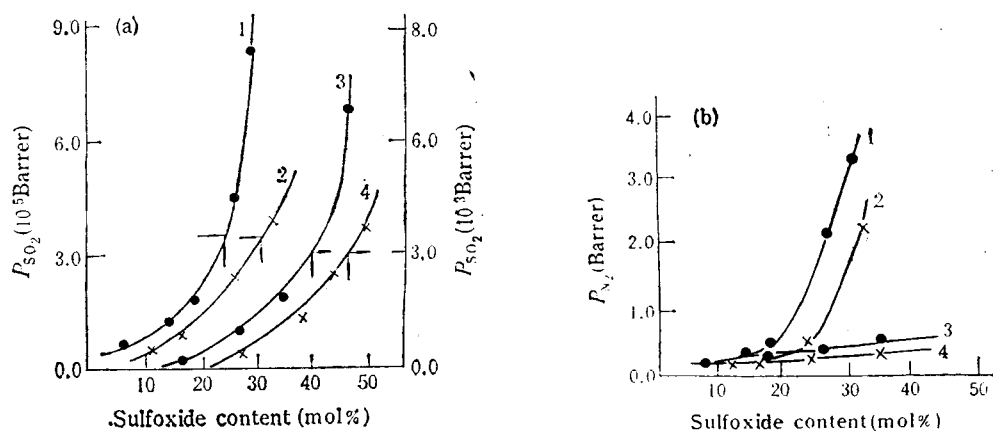
膜的纯气体透过性能及混合气体分离性能测试按文献[7]进行。

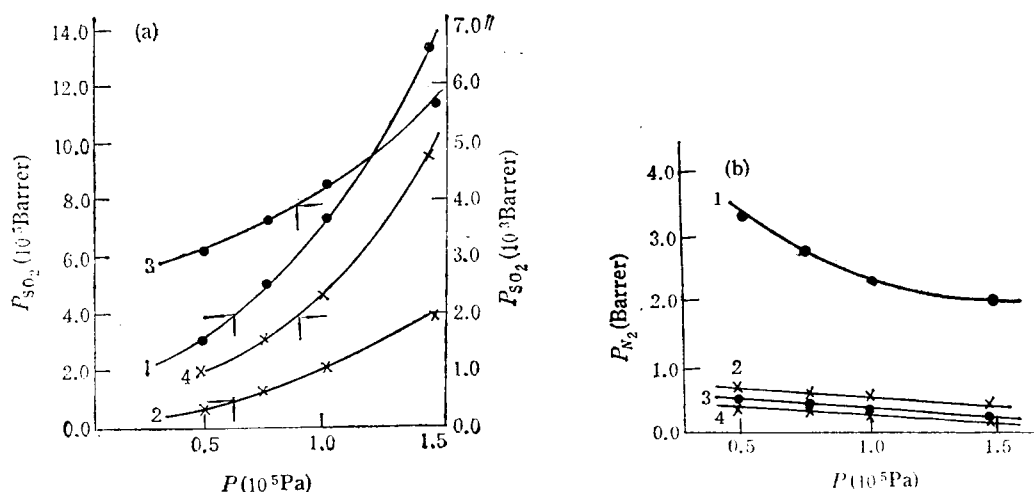
2 结果与讨论

四种烷基乙烯基亚砷接枝聚乙烯醇膜的亚砷基含量与膜的 SO_2 、 N_2 纯气体的透过性能的关系如图1所示。结果表明, 随着亚砷基含量的增加, 四种膜的 SO_2 透过系数 P_{SO_2} 迅速增大而 N_2 透过系数 P_{N_2} 却较慢, 表观分离因子 $\alpha'_{\text{SO}_2/\text{N}_2} (P_{\text{SO}_2}/P_{\text{N}_2})$ 大大增加。比较不同的接枝聚合物, 烷基 R 增大, P_{SO_2} 及 $\alpha'_{\text{SO}_2/\text{N}_2}$ 都增大。对于 PVA-PhVSO 膜, 当亚砷含量为 30.97 mol% 时, P_{SO_2} 为 8.57×10^5 barrer 而此时 P_{N_2} 仅为 3.81 barrer, $\alpha'_{\text{SO}_2/\text{N}_2}$ 高达 2.25×10^5 。较高的 P_{SO_2} 是由于亚砷基团的引入, 增加了 SO_2 在膜中的溶解度^[8]。

随着压力的增加, SO_2 在膜中的溶解度增加, 因此 P_{SO_2} 增大(图2); 而对于 N_2 , 由于较高压力下, 膜发生取向, 使聚合物自由体积减小而导致 P_{N_2} 下降, 这与一般玻璃态高

* 1993-01-21 收稿; 浙江省科学技术委员会基金资助项目; ** 联系人


 Fig. 1 Relationship between sulfoxide content and pure SO_2 , N_2 gas permeabilities (10^5 Pa)

 1. PVA-PhVSO 2. PVA-*t*-BuVSO 3. PVA-EVSO 4. PVA-MVSO

 Fig. 2 Effect of pressure on SO_2 , N_2 pure gas permeabilities

 1. PVA-PhVSO 2. PVA-*t*-BuVSO 3. PVA-EVSO 4. PVA-MVSO

聚物的 N_2 纯气体透过行为相一致^[9]。

用不同烃基乙烯基亚砷接枝聚乙烯醇膜分离 SO_2/N_2 混合气体, 结果如图 3 所示。亚砷基含量增加时, 总透过系数 P_{total} 增大而分离因子 $\alpha_{\text{SO}_2/\text{N}_2}$ 存在极大值。随着烃基 R 的增大, 膜的总透过系数 P_{total} 及分离因子 $\alpha_{\text{SO}_2/\text{N}_2}$ 增大。从表 1 可见, 乙烯基亚砷接枝聚乙烯醇膜能将低浓度的 SO_2/N_2 混合气体经一次分离浓缩到 80mol% 以上。与其他类型的 SO_2 分离膜材料相比, 乙烯基亚砷接枝聚乙烯醇膜具有较大的透过系数 P_{total} 和分离因子 $\alpha_{\text{SO}_2/\text{N}_2}$ 。

膜的混合气体分离性能与压力的关系如图 4 所示。结果表明, 总透过系数 P_{total} 及分离因子 $\alpha_{\text{SO}_2/\text{N}_2}$ 随压力增大而下降。由于混合气体中二氧化硫含量较低, 膜的混合气体

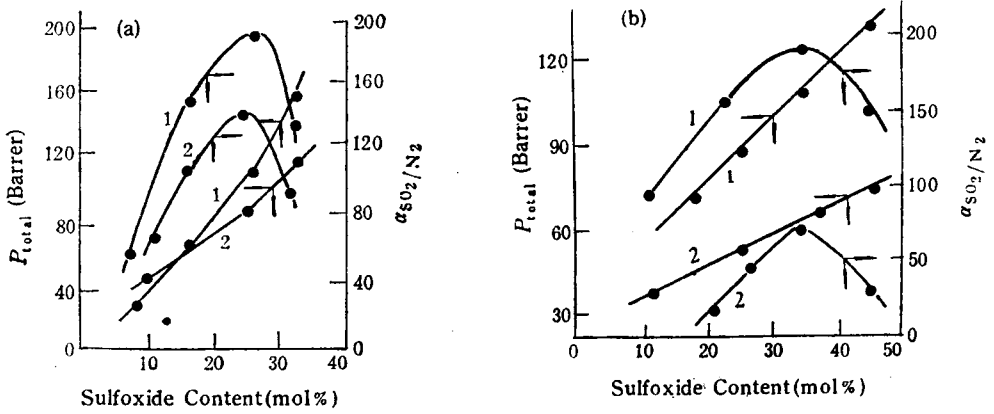


Fig. 3 Effect of sulfoxide content on permselectivity of SO_2/N_2 gas mixture (10^5 Pa)

(a) ① PVA-PhVSO ② PVA-*t*-BuVSO (b) ① PVA-EVSO ② PVA-MVSO

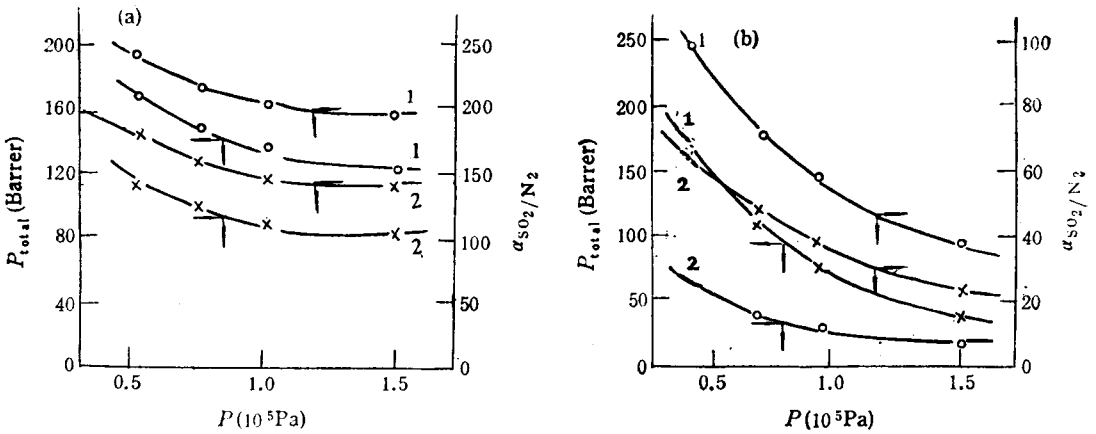


Fig. 4 Effect of pressure on permselectivity of SO_2/N_2 mixture gas

(a) ① PVA-PhVSO ② PVA-*t*-BuVSO; (b) ① PVA-EVSO ② PVA-MVSO

Tab. 1 Comparison of SO_2 ; gas separation membranes

Membrane	Sulfoxide content (mol%)	P_{total} (barrer)	α_{SO_2/N_2}	SO_2 content ^{a)} before separation	SO_2 content ^{a)} after separation
PVA-MVSO	35.1	61.5	58.4	11.95	88.8
PVA-EVSO	35.2	120.5	170.9	3.90	87.4
PVA- <i>t</i> -BuVSO	25	93.2	236	1.54	78.8
PVA- <i>t</i> -BuVSO	23.4	89.7	151.2	7.57	92.1
PVA-PhVSO	25.4	139.0	203.9	7.62	96.5
GA/PA-5	—	0.645	44	1.84	34.1
Porous CA	—	33.7	15.2	1.3	16.7

a) Vol%

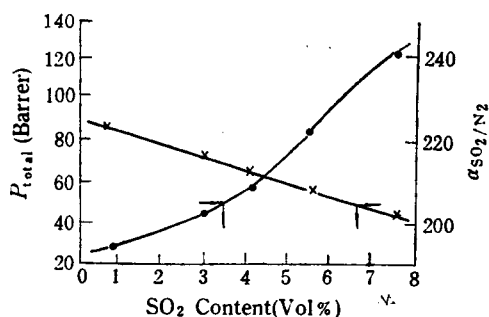


Fig. 5 Relationship between SO_2 content and permselectivity (PVA-PhVSO, Sulfoxide content 25.44mol% (10^5 Pa))

透过行为与纯 N_2 气体的相似。

从图 5 可见,混合气体组成对分离性能有很大的影响。随着混合气体中 SO_2 含量的增大,总透过系数 P_{total} 增大而分离 α_{SO_2/N_2} 却降低。

参 考 文 献

- [1] Seibel D R, McCandless F P. *Ind Eng Chem, Process Des Dev*, 1974, 13:76
- [2] Zavaleta R, McCandless F P. *J Membr Sci*, 1976, 1:333
- [3] Kuehne D L, Friedlander S K. *Ind Eng Chem, Process Des., Dev*, 1980, 19:609
- [4] 张一烽,龚张水,沈之荃. 高分子学报,1992,6: 711;1992,6: 716
- [5] Jiang D L, Zhang Y F, Fu H J, et al. *Chinese Chemical Letters*, 1992, 3:79
- [6] 江东林,张一烽,沈之荃. 高等学校化学学报,1994,1: 150
- [7] 张一烽,龚张水,沈之荃. 第一届全国膜和膜过程学术报告会文集,大连,1991,281
- [8] 李惕川,张敦仪,张有民,等. 环境化学,1987,6(6): 13
- [9] 冯献社,蒋国梁,朱保琳. 化工学报,1989,2: 213

STUDIES ON HIGH PERMSELECTIVE GAS SEPARATION MEMBRANE OF SULFUR DIOXIDE

IV. PERMEABILITY OF VARIOUS ALKYL VINYL SULFOXIDES GRAFTED POLY(VINYL ALCOHOL) MEMBRANES

SHEN Zhiquan, ZHANG Yifeng, JIANG Donglin

(*Department of Polymer Science and Engineering, Hangzhou 310027*)

Abstract Four kinds of alkyl vinyl sulfoxides (RVSO, $R = \text{Me, Et, t-Bu, Ph}$) were synthesized and reacted with poly (vinyl alcohol) in the presence of alkali catalyst by the Michael addition reaction to prepare alkyl vinyl sulfoxide grafted poly(vinyl alcohol) (PVA-RVSO). Permeabilities of various alkyl vinyl sulfoxide grafted poly (vinyl alcohol) membranes for pure SO_2 , N_2 and SO_2 - N_2 mixture gas were studied. The results showed that the membranes exhibited high permeability and selectivity for SO_2 , SO_2 permeability and separation factor of these polymer membranes increased markedly as the size of the alkyl group of vinyl sulfoxide increased. The effects of sulfoxide content of the polymer and the pressure on the SO_2 permselectivity of the membranes also were examined.

Key words Sulfur dioxide, Sulfoxide, Poly (vinyl alcohol), Separation membrane, Selective permeation