

文章编号:1671-6833(2008)04-0028-05

底膜对脱硫用羟乙基纤维素复合膜性能的影响

渠慧敏¹, 孔 瑛^{1,2}, 张玉忠², 杨金荣¹, 卢福伟¹, 史德青¹

(1. 中国石油大学(华东) 重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266555; 2. 天津工业大学 中空纤维膜材料与膜过程教育部重点实验室, 天津 300160)

摘 要:以聚偏氟乙烯为底膜材料,以羟乙基纤维素(HEC)为活性层材料,通过改变底膜铸膜溶液中添加剂的质量浓度,制备出不同的渗透汽化脱硫用 HEC 复合膜;用催化裂化汽油评价了复合膜的脱硫性能,并对汽油组分在底膜内的传质进行了简单分析.结果表明,添加剂的质量浓度增加,底膜平均孔径增加,孔隙率却稍有降低,但汽油组分在底膜内的传质系数增加.添加剂的浓度增加,HEC 复合膜对硫化物的选择性先增加后降低,渗透性则先降低后增加,在添加剂含量 1% 时出现极值.

关键词:渗透汽化;汽油脱硫;底膜;传质;复合膜

中图分类号: TE 063 **文献标识码:** A

0 引言

燃料汽油中的硫化物燃烧后生成 SO_2 ,降低催化转化器的效率,使 NO_x 、HC 及 PM 等有害物质排出量增多,污染环境.同时世界各国对环境保护日益重视,对环保法规的要求也日益严格,因此汽油的低硫和超低硫化成为必然趋势^[1].传统的加氢脱硫技术投资和操作费用高,损失辛烷值,使汽油品质下降^[2].渗透汽化(PV)膜法脱硫技术,是一种新型的非加氢脱硫技术,有过程简单、投资和操作费用低,可深度脱硫,清洁无污染、不损失辛烷值等优点^[3].膜是 PV 膜法脱硫技术的关键.为使分离膜同时具有高选择性、高通量和高机械稳定性,PV 膜法脱硫技术多采用复合膜^[4-6].目前的报道中,仅测试了不同操作条件下复合膜的脱硫性能,没有涉及底膜对复合膜 PV 脱硫性能及传质的影响.

而很多研究表明^[7-11],由于底膜和活性层的物理化学性质以及制膜方法等众多因素的存在使得底膜在一定程度上影响复合膜的分离性能.而 Feng^[12]对硅橡胶均质膜和复合膜的分离性能研究发现,一定的情况下底膜甚至起主导作用并能

够决定复合膜的分离性能.因此,研究底膜对复合膜 PV 分离性能的影响,具有重要的意义.笔者以羟乙基纤维素(HEC)为活性层材料^[13],以聚偏氟乙烯(PVDF)为底膜材料,固定活性层膜液配方,改变底膜铸膜液添加剂的含量,制备出不同的汽油脱硫用 HEC 复合膜.以催化裂化(FCC)汽油为料液,对各种复合膜进行评价,讨论了底膜对 HEC 复合膜 PV 性能和汽油组分传质的影响.

1 实验部分

1.1 实验材料

活性层材料 HEC,湖州展望天明药业有限公司;溶剂二甲基亚砜、引发剂过氧化苯甲酰(BPO)和交联剂丙氧基化-甘油三丙烯酸酯(PO-GLYTA)均由北京化学试剂公司提供.实验中所用聚偏氟乙烯(PVDF)底膜自制,PVDF 材料购自上海三爱富新材料公司;溶剂甲基吡咯烷酮(NMP)和添加剂为聚乙二醇 2000(PEG2000),均由国药上海试剂公司提供;凝胶浴为去离子水.所有试剂均未经过处理而直接使用.催化裂化(FCC)汽油,胜利石油化工总厂提供,总硫含量 $1\ 200\ \mu\text{g/g}$.

收稿日期:2008-09-15;修订日期:2008-10-14

基金项目:教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-06-0605);中国博士后科学基金资助项目(20070420119)

作者简介:渠慧敏(1980-),女,山东郓城人,博士研究生,从事膜法汽油脱硫研究,E-mail:quhuiimin2004@yahoo.com.cn;通讯作者:孔 瑛(1967-),男,教授,博士生导师,从事膜分离及石油化工方面研究.

1.2 膜制备及性能测试

1.2.1 底膜制备及性能测试

把 PVDF 和 PEG2000 加到 NMP 中, 50 °C 下机械搅拌, 至完全溶解. 过滤, 真空脱泡后, 用浸没沉淀法分别在洁净光滑的玻璃板上和无纺布上制膜, 前者供孔径、孔隙率测试用, 后者用来制备复合膜. 凝胶浴为去离子水, 环境和凝胶浴温度控制在 (20 ± 1) °C, 环境相对湿度为 (50 ± 5) %, 湿膜在空气中停留时间约 6 s. 膜凝胶固化后在去离子水中浸泡 7 d, 以除去残余的有机溶剂. 制膜液中, PVDF 浓度为 12.5 %, 添加剂含量分别为 0.498 %, 1.008 %, 1.959 %, 2.989 %, 3.993 % 和 5.000 %.

底膜的孔隙率 ε 和平均孔径 r_m 用滤速法测定. 先采用纯水测定膜的渗透速率, 然后用式(1)和式(2)计算^[15].

$$\varepsilon = \frac{(m_1 - m_2) / \rho_{H_2O}}{(m_1 - m_2) / \rho_{H_2O} + m_2 / \rho_p} \times 100\% \quad (1)$$

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 + 1.75\varepsilon) \times 8\eta l Q}{\varepsilon \cdot \Delta P}} \quad (2)$$

式中: ρ_{H_2O} 和 ρ_p 分别为水、聚合物的密度, g/m³; m_1 和 m_2 分别为湿膜和干膜重量, g; ΔP 为跨膜压差, Pa; Q 为水的渗透速率, m/s; η 为水的黏度, Pa · s; l 为湿膜厚, m. 不同底膜的平均孔径和孔隙率见表 1.

1.2.2 HEC 复合膜制备及性能测试

把 HEC (1 份)、PO - GLYTA (0.13 份) 和 BPO (微量) 溶于 DMSO 中, 配制成均相溶液, 过滤、脱泡后, 在用去离子水润湿的 PVDF 底膜上涂覆成复合膜, 在 72 °C 交联 12 h.

HEC 复合膜的脱硫性能主要通过渗透通量 (J) 和富集因子 (E) 来表示. 渗透通量 (J) 是料液在单位时间内渗透过单位膜面积的物质量, kg/(m² · h). J 的计算方法如下所示

$$J = \frac{M}{At} \quad (3)$$

式中: M 为一定时间内透过膜的组分的质量, kg; A 为膜的有效面积, m²; t 为取样时间, h.

富集因子 (E) 表示用膜分离 2 种物质效率的高低, 通常用下式表示

$$E = \frac{C_p}{C_f} \quad (4)$$

式中: C_f 为料液中硫的质量分数, μg/g; C_p 为渗透样品中硫的质量分数, μg/g.

料液温度为 105 °C, 膜下游压力 250 ~ 330 Pa, 渗透池的有效面积 20.45 × 10⁻⁴ m². 测试

设备和分析方法详见参考文献[6,13].

1.3 铸膜溶液的黏度和相图测定

底膜铸膜溶液的黏度用 NDJ - 1 型旋转黏度计测定, 相图采用浊点滴定法测定.

2 结果和讨论

2.1 理论分析^[15-16]

渗透蒸发过程中汽油组分先从液相主体传递到分离膜上游表面; 在膜上游表面吸附并溶解进入 HEC 活性层中; 在浓度差的推动下由活性层的上游向下游扩散; 然后在下游解吸; 经过底膜致密皮层后向蒸汽相主体扩散. 以上 5 步可以用液相、膜相、气相中的三段串联传递过程表示, 如图 1.

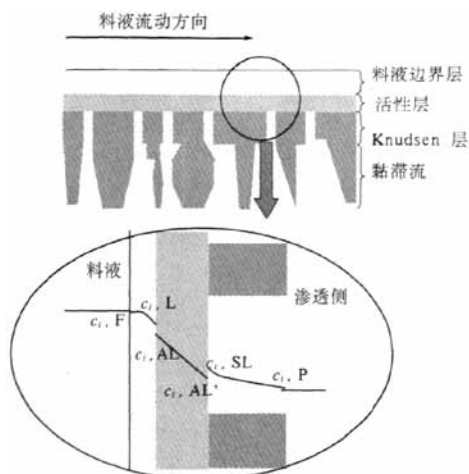


图 1 渗透汽化过程中的浓度分布图

Fig.1 Distribution of concentration in PV

假定渗透蒸发过程达到稳定状态; 渗透物在液相与膜相、膜相与蒸汽相间处于分配平衡状态; 膜下游的绝对压力很低, 膜相与蒸汽相间不存在浓差极化; 渗透物在液相、膜内、气相的传递过程都满足 Fick 定律; 膜器进出口料液浓度变化极小, 其影响忽略不计. 根据以上假定和一般的质量传递关系, PV 过程中的传质方程可表示为

$$J_i = k_{i,ov} (c_{i,f} - c_{i,p}) \quad (5)$$

式中: $k_{i,ov}$ 是总传质系数; $c_{i,f}$ 、 $c_{i,p}$ 分别是料液和渗透样品中组分 i 的浓度.

$$\frac{1}{k_{i,ov}} = \frac{1}{k_{i,L}} + \frac{1}{k_{i,AL}} + \frac{H}{k_{i,SL}} \quad (6)$$

式中: $k_{i,L}$ 、 $k_{i,AL}$ 和 $k_{i,SL}$ 分别是组分 i 在料液边界层、活性层和底膜内的传质系数; H 为组分 i 的亨利常数.

笔者仅考察底膜对渗透汽化膜性能的影响.

从表 1 可以看出,底膜为不对称多孔超滤膜,因此汽油组分在底膜内的传质为 Knudsen 扩散,其传质系数 $k_{i,sl}$ 为

$$k_{i,sl} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon r_m}{RT \tau l_{Kn}} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (7)$$

式中: r_m 和 ε 是底膜的平均孔径和孔隙率; l_{Kn} 为 Knudsen 层的厚度; T 为渗透温度; M_i 为渗透组分的分子量; τ 为弯曲因子,假定膜为毛细管膜,弯

曲因子为 1.

2.2 不同底膜的孔径、孔隙率

表 1 是不同添加剂含量时底膜的平均孔径和孔隙率,图 2 为添加剂的质量浓度对铸膜溶液黏度的影响,图 3 为添加剂的质量浓度对 PVDF/NMP/H₂O 三相图中浊点线的影响.

表 1 不同添加剂质量浓度时底膜的平均孔径和孔隙率

Table 1 Pore radius and porosity additive of support layer with different mass concentration of additive

添加剂的质量浓度/%	0.498	1.008	1.959	2.989	3.993	5.000
平均孔径/ $\times 10^{-7}$ m	0.945	1.350	1.450	1.590	1.530	2.190
孔隙率	0.856	0.854	0.853	0.848	0.840	0.827

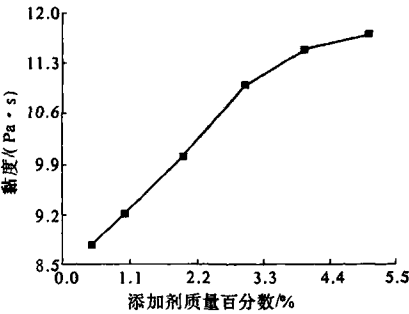


图 2 添加剂质量浓度对铸膜溶液黏度的影响

Fig. 2 Viscosity of casting solutions with differing additive concentration

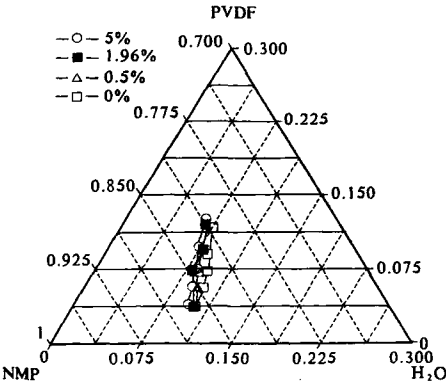


图 3 添加剂质量浓度对 PVDF/NMP/H₂O 三相图中浊点线的影响

Fig. 3 Effect of additive on the cloud point curves in the ternary phase diagram of PVDF/NMP/H₂O systems

由表 1 看出,在实验范围内,随着添加剂质量浓度的增加,平均孔径增大.一方面,添加剂 PEG2000 是大分子,加入添加剂后,铸膜溶液的黏度增大(见图 2),溶剂/非溶剂之间的相互扩散受

到流变阻碍,相分离速率降低.另一方面,添加剂是亲水性聚合物,随着添加剂质量浓度的增加,浊点线逐渐向聚合物-溶剂轴移动,体系均相区变窄,分相区扩大,体系的热力学性质更不稳定,相分离发生需要的非溶剂量减少,相分离速率加快(见图 3).显然,在溶剂/非溶剂的相互扩散中,热力学控制过程占主导地位,因此随着添加剂质量浓度的增加,底膜平均孔径增加.很有意思的是,随着添加剂质量浓度的增加,孔隙率略有下降,但是幅度不大.

2.3 汽油组分在底膜内的传质

FCC 汽油中硫化物以 3-甲基噻吩最多,烃类以烯烃含量最多^[13,17],因此,笔者以 3-甲基噻吩和环己烯为代表解释底膜对汽油组分传质的影响.3-甲基噻吩和环己烯的传质系数见图 4.由图 4 可知,添加剂的质量浓度增加,3-甲基噻吩和环己烯的传质系数增加.

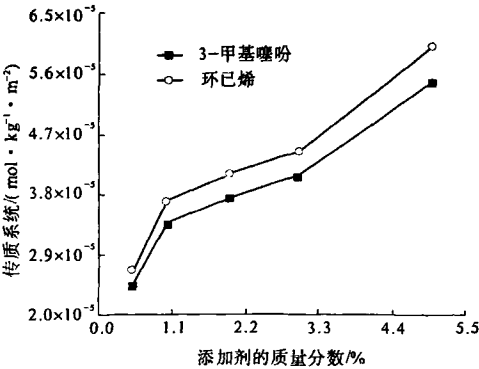


图 4 不同底膜内 3-甲基噻吩和环己烯的传质系数

Fig. 4 Mass transfer coefficient of 3-methylthiophene and cyclohexene in the differing membrane

图5是不同添加剂含量时3-甲基噻吩和环己烯传质系数的比值。如图所示,随着添加剂含量的增加,3-甲基噻吩和环己烯传质系数之比先增加后降低。

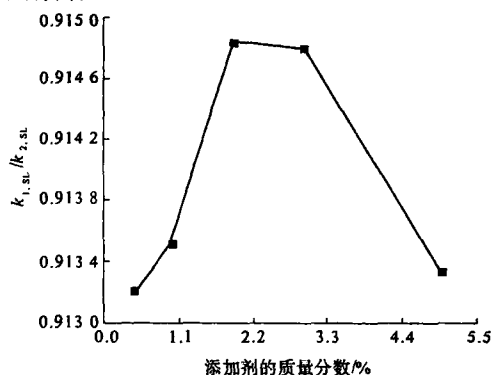


图5 $k_{1,SL}/k_{2,SL}$ vs. 添加剂的质量浓度

Fig.5 $k_{1,SL}/k_{2,SL}$ vs. PEG(2000) concentration
(1 3-methylthiophene, 2 cyclohexene)

2.4 HEC 复合膜的渗透汽化性能

图6展示了添加剂浓度对 HEC 复合膜渗透汽化性能的影响。由图6可知,添加剂含量增加,富集因子先增加后降低,然后趋于稳定;渗透通量相反,当添加剂浓度为 1.096%,有极值出现。随着添加剂含量增加,3-甲基噻吩和环己烯在底膜内的传质系数都增加(见图4),但是3-甲基噻吩的传质系数增加更快(见图5),所以选择性增加。富集因子出现极大值时添加剂的浓度与3-甲基噻吩和环己烯传质系数之比出现极大值的浓度不同。说明复合膜的脱硫性能不仅和底膜的结构有关,还和底膜的表面性质有关,当然这有待于进一步求证。

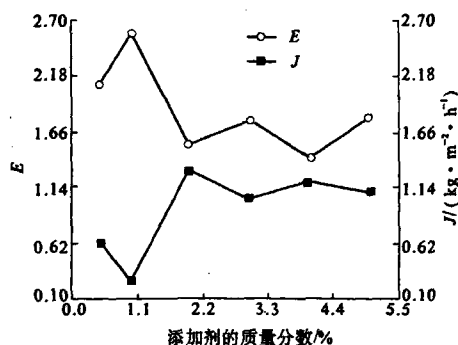


图6 添加剂浓度对 HEC 复合膜渗透汽化性能的影响

Fig.6 Effect of additive concentration on PV performance of composite HEC membrane

3 结论

底膜铸膜溶液中添加剂 PEG2000 的质量浓度增加,导致底膜平均孔径增加,孔隙率降低。虽然孔隙率降低,但由于幅度较小;所以添加剂含量增加,汽油组分在底膜内的传质系数仍然增加。当添加剂浓度小于 2%,3-甲基噻吩相对增加较快,导致复合膜对硫化物的选择性增加,渗透性降低;添加剂浓度大于 2%,环己烯传质系数增加变快,复合膜选择性降低,渗透性增加。

参考文献:

- [1] 蒋庆哲,孙铭勤,宋昭晖. 国内外清洁汽油质量分析及发展趋势[J]. 承德石油高等专科学校学报, 2005,7(3):9-13.
- [2] 杜伟,黄星亮. 催化裂化汽油脱硫技术及其进展[J]. 石油与天然气化工, 2002,31(2):74-77,84.
- [3] ZHAO X J, KRISHNAIAH G, CARTWRIGHT T. S-Brane™ technology brings flexibility to refiners' clean fuel solutions[C]. in: Proceedings of the 2004 NPRA Annual Meeting, San Antonio, TX, 2004.
- [4] WHITE L S, WORMSBECHER R F, LESEMANN M. Membrane separation for Sulfur Reduction [P]. 0211706 A1, United States, 2004.
- [5] QI R B, WANG Y J, LI J D, et al. Pervaporation separation of alkane/thiophene mixtures with PDMS membrane[J]. J. Membr. Sci., 2006,280 (1-2):545-552.
- [6] LIN L G, WANG G, QU H M, et al. Pervaporation performance of crosslinked polyethylene glycol membranes for deep desulfurization of FCC gasoline[J]. J. Membr. Sci., 2006,280(1-2):651-658.
- [7] LIPNIZKI F, OLSSAN J, WU P, et al. Hydrophobic pervaporation: influence of the support layer of composite membranes on the mass transfer [J]. Sep. Sci. Tech., 2002,37(8):1747-1770.
- [8] DEBRUJIN F T, SUN L, OLUJI, et al. Influence of the support layer on the flux limitation in pervaporation [J]. J. Membr. Sci., 2003,223 (1-2):141-156.
- [9] 蔡邦肖. 渗透汽化复合膜的支撑层对分离性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 1999,15(1):96-98.
- [10] 李磊, 谭淑娟, 蒋冬华, 等. 支撑层对硅橡胶复合膜渗透汽化分离性能的影响[J]. 化工学报, 2006, 57(1):61-65.
- [11] 何春红, 刘家祺, 张建平. 基膜热处理对复合膜气体分离性能的影响[J]. 天然气化工, 2006,31(2):29-33.

- [12] FENG X S, HUANG R Y M. Separation of isopropanol from water by pervaporation using silicone - based membranes[J]. J. Membr. Sci., 1992, 74(1-2): 171 - 181.
- [13] 渠慧敏, 孔 瑛, 张玉忠. FCC 汽油脱硫用交联 HEC 渗透汽化膜的性能评价[J]. 石油学报: 石油加工, 2008, 24(2): 232 - 236.
- [14] 李井峰, 许振良, 杨 虎. 溶剂/非溶剂体系对聚醚砜微孔膜性能和结构的影响[J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(1): 20 - 25.
- [15] TRIFUNOVIC O, TRÄGÅRDH G. The influence of support layer on mass transport of homologous series of alcohols and esters through composite pervaporation membranes[J]. J Membr Sci, 2005, 259(1-2): 122 - 134.
- [16] 肖泽仪, 汤 明, 黄卫星, 等. PDMS 复合膜薄层流动膜组件中的渗透蒸发传质动力学[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2005, 37(6): 46 - 51.
- [17] KONG Y, LIN L G, YANG J R. FCC gasoline desulfurization by pervaporation: Effects of gasoline components[J]. J Membr Sci, 2007, 293(1-2): 36 - 43.

Influence of Support Layer on Desulfurization Performance of Composite Hydroxyethyl Cellulose Membrane: Effect of Additive Content

QU Hui - min¹, KONG Ying^{1,2}, ZHANG Yu - zhong², YANG Jin - rong, LU Fu - wei¹, SHI De - qing¹

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266555, China;

2. Key Lab of Hollow Fibre Membrane Materials & Membrane Process, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Abstract: The composite hydroxyethyl cellulose (HEC) membranes for gasoline desulfurization were prepared by using polyvinylidene fluoride (PVDF) as the material of support layer and HEC as the material of active layer. The different composite HEC membranes were obtained by changing the content of additive in the casting solution. The desulfurization performance of these composite membranes was tested with fluid catalytic cracking gasoline; the mass transport of gasoline components in the support layer was simply analyzed. The results show that the average pore radius of support layer increased with the increasing content of additive and porosity slightly decreased. Also, the mass transfer coefficient of gasoline component increased in the support layer. The selectivity of the composite HEC membrane for sulfur - containing compounds first increased and then decreased, but permeation flux first decreased and then increased with the increasing content of additive, and both met polar values at 1%.

Key words: pervaporation; gasoline desulfurization; support layer; mass transport; composite membrane