

# 聚二甲基硅氧烷膜蒸汽渗透分离 乙醇/二氧化碳的研究

石新宇, 谢纹纹, 毛恒, 王涛, 陈欣如, 齐昊, 胡晓雪, 赵之平\*

(北京理工大学 化学与化工学院, 北京 102488)

**摘要:** 生物质发酵制乙醇过程中, 发酵尾气的产生与排放对生态环境有极大影响. 本文以聚偏氟乙烯(PVDF)多孔膜为基底, 聚二甲基硅氧烷(PDMS)为分离层基质, 制备出适用于发酵尾气乙醇/CO<sub>2</sub>分离的PDMS/PVDF复合膜. 通过红外光谱、X射线衍射、扫描电子显微镜等手段对PDMS/PVDF复合膜进行了系统表征, 探究了热交联时间、进料压力、进料乙醇浓度、进料温度、吹扫气流量对PDMS/PVDF复合膜渗透分离性能的影响. 结果表明, 在PVDF基底上成功制备出薄约10.5 μm、致密且均质的PDMS分离层. 热交联时间越长, 膜的选择性越低而渗透性升高; 随着进料压力增加, 膜的渗透性和选择性均升高; 随着进料乙醇浓度升高, 膜的渗透性和选择性均呈先升后降的趋势; 随着进料温度升高, 膜的渗透性和选择性均下降; 随吹扫气流量的增加, 膜的渗透性和选择性先升高后下降. 在进料温度35℃、进料压力0.15 MPa(表压)、乙醇蒸汽体积分数0.1%时, 所制PDMS/PVDF复合膜的乙醇渗透性高达33 052.2 Barrer, 乙醇/CO<sub>2</sub>选择性为17.1. 此外, 在连续测试60 h中, 所制复合膜性能保持稳定, 在生物乙醇发酵尾气处理方面具有应用前景.

**关键词:** 蒸汽渗透; 聚二甲基硅氧烷; 复合膜; 发酵尾气; 乙醇回收

**中图分类号:** TQ028; O634.4+1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)02-0029-08

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.02.004

随着社会不断发展, 对能源的需求急剧增加, 不可再生的化石燃料依然占据能源市场的主体部分. 然而, 化石能源的大量消耗造成严重的碳排放和空气污染, 其中煤炭燃烧产生的二氧化碳(CO<sub>2</sub>)排放量高达82%<sup>[1]</sup>. 因此, 开发绿色、可再生的替代能源以减少对化石能源的依赖迫在眉睫. 燃料乙醇作为一种可再生清洁能源, 已在巴西、美国、中国、加拿大等40多个国家和地区得到了发展和生产<sup>[2-3]</sup>. 在生

物质发酵制备燃料乙醇过程产生的发酵尾气中含有大量的二氧化碳和以微量乙醇为主的有机蒸汽等大气污染物<sup>[4]</sup>, 不能直接排放. 现有的发酵尾气处理主要采用水洗塔和精馏塔进行吸收分离, 成本较高<sup>[5]</sup>. 因此, 探索一种高效、低成本的新型分离技术对于生物乙醇的发展具有重要应用价值.

蒸汽渗透(VP)作为一种新型膜分离技术, 具有操作简单、无相变能耗、无污染等优点, 在有机溶剂

收稿日期: 2023-12-07; 修改稿收到日期: 2024-01-22

基金项目: 国家重点研发计划课题(2021YFC2101203); 国家自然科学基金项目(21736001, 22008008); 北京理工大学青年教师学术启动计划资助

第一作者简介: 石新宇(1999-), 男, 河北邢台人, 硕士研究生, 主要从事气体分离膜与膜组件研究. \* 通讯作者, E-mail: zhaozp@bit.edu.cn

引用本文: 石新宇, 谢纹纹, 毛恒, 等. 聚二甲基硅氧烷膜蒸汽渗透分离乙醇/二氧化碳的研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(2): 29-36.

Citation: Shi X Y, Xie W W, Mao H, et al. Study on vapor permeation separation of ethanol/carbon dioxide by polydimethylsiloxane membrane[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(2): 29-36.

脱水 和 水 中 脱 除 低 浓 度 有 机 物 等 领 域 应 用 广 泛<sup>[6-7]</sup>. Belaisaoui 等<sup>[8]</sup> 提出 了 一 种 VP 膜 分 离 与 冷 凝 耦 合 的 方 法, 用 于 从 氮 气 中 回 收 挥 发 性 有 机 化 合 物 (VOCs), 在 VOCs 浓 度 较 低 时, 该 方 法 优 势 明 显. 发 酵 尾 气 中 乙 醇 蒸 汽 含 量 较 少 (体 积 分 数 约 为 0.1%~2.5%), 采 用 优 先 透 醇 膜 将 乙 醇 富 集 到 渗 透 侧, 可 以 大 幅 增 加 乙 醇 回 收 效 率. Zhao 等<sup>[4]</sup> 将 改 性 偶 氮 连 接 聚 合 物 (ALP) 与 聚 二 甲 基 硅 氧 烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS) 共 混, 制 备 出 对 乙 醇 具 有 较 强 亲 和 力 的 混 合 基 质 膜, 用 于 CO<sub>2</sub> 中 分 离 乙 醇 蒸 汽, 虽 然 分 离 性 能 远 高 于 PDMS 复 合 膜, 但 制 备 工 艺 较 复 杂. 在 生 物 乙 醇 生 产 工 艺 中, 使 用 易 制 备 的 VP 膜 分 离 技 术 可 简 化 处 理 工 艺、提 升 处 理 效 率、节 约 分 离 成 本, 具 有 明 显 的 技 术 和 经 济 优 势<sup>[9-10]</sup>. 因 此, 将 VP 技 术 应 用 到 生 物 乙 醇 的 生 产 过 程 中 是 实 现 其 绿 色 高 效 生 产 的 重 要 研 究 方 向<sup>[11]</sup>.

聚 二 甲 基 硅 氧 烷 具 有 优 异 的 亲 有 机 性、良 好 的 成 膜 性、高 疏 水 性 和 化 学 稳 定 性<sup>[12-13]</sup>, 且 原 料 易 得. 同 时 由 于 其 存 在 Si—O—Si 键, 致 使 分 子 间 相 互 作 用 力 较 弱, 使 得 PDMS 膜 具 有 较 高 的 气 体 渗 透 性<sup>[14]</sup>. 本 研 究 以 实 际 应 用 为 导 向, 将 PDMS 涂 覆 到 PVDF 多 孔 基 底 上, 制 得 了 适 用 于 发 酵 尾 气 乙 醇/CO<sub>2</sub> 分 离 的 系 列 PDMS/PVDF 复 合 膜, 探 究 了 不 同 制 膜 条 件 和 操 作 条 件 对 PDMS/PVDF 复 合 膜 分 离 性 能 的 影 响, 为 膜 分 离 技 术 应 用 于 生 物 乙 醇 发 酵 尾 气 处 理 提 供 了 技 术 支 撑.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

聚 二 甲 基 硅 氧 烷, 黏 度 为 50 000 mPa·s, 山 东

化 工 厂; 正 庚 烷, 分 析 纯, 上 海 阿 拉 丁 试 剂 有 限 公 司; 硅 酸 四 乙 酯 (Tetraeth oxysilane, 简 称 TEOS), 纯 度 ≥99.99%, 上 海 麦 克 林 生 化 科 技 有 限 公 司; 二 月 桂 酸 二 丁 基 锡 (Dibutyltin dilaurate, 简 称 DBTDL), 纯 度 ≥95%, 上 海 麦 克 林 生 化 科 技 有 限 公 司; 无 水 乙 醇, 分 析 纯, 北 京 通 广 精 细 化 工 公 司; 二 氧 化 碳, 纯 度 ≥99.9%, 陕 西 泓 威 气 体 科 技 有 限 公 司; 氩 气, 纯 度 ≥99.999%, 陕 西 泓 威 气 体 科 技 有 限 公 司; 聚 偏 氟 乙 烯 (PVDF) 基 膜 为 北 京 理 工 大 学 先 进 功 能 膜 与 膜 过 程 实 验 室 所 制, 孔 径 大 小 (0.20±0.03) μm.

### 1.2 PDMS 复合膜的制备

室 温 条 件 下, 在 烧 瓶 中 加 入 一 定 质 量 的 PDMS 和 正 庚 烷, 在 常 温 下 搅 拌 30 min 后 加 入 交 联 剂 TEOS 和 催 化 剂 DBTDL, 其 中 PDMS : TEOS : DBTDL 的 质 量 比 为 1 : 0.1 : 0.05. 静 置 脱 泡 后, 将 铸 膜 液 倒 在 PVDF 基 膜 表 面 上, 使 用 刮 刀 进 行 匀 速 刮 膜. 将 所 制 复 合 膜 置 于 鼓 风 干 燥 箱 中 完 成 交 联 反 应.

### 1.3 实验装置与仪器

蒸 汽 渗 透 实 验 装 置 示 意 图 如 图 1 所 示. VOCs 蒸 汽 发 生 器, 型 号 SPG-AT01, 苏 州 阿 洛 斯 环 境 发 生 器 有 限 公 司; 质 量 流 量 控 制 器, 型 号 D07-7, 北 京 七 星 华 创 流 量 计 有 限 公 司; 气 相 色 谱 仪 (GC), 型 号 GC-7900, 上 海 天 美 科 学 仪 器 有 限 公 司.

### 1.4 膜性能测试方法

进 料 气 由 CO<sub>2</sub> 气 体 和 乙 醇 蒸 汽 组 成, 其 中 CO<sub>2</sub> 气 体 流 量 由 质 量 流 量 控 制 器 控 制, 而 乙 醇 进 料 量 由 精 密 注 射 泵 控 制. 在 蒸 汽 发 生 器 中 乙 醇 蒸 发 与 CO<sub>2</sub> 混 合. 混 合 气 进 入 膜 池 后, 需 运 行 1 h 使 得 膜 内 达 到 传 质 平 衡, 即 渗 透 侧 皂 膜 流 量 计 与 气 相 色 谱 检 测 数

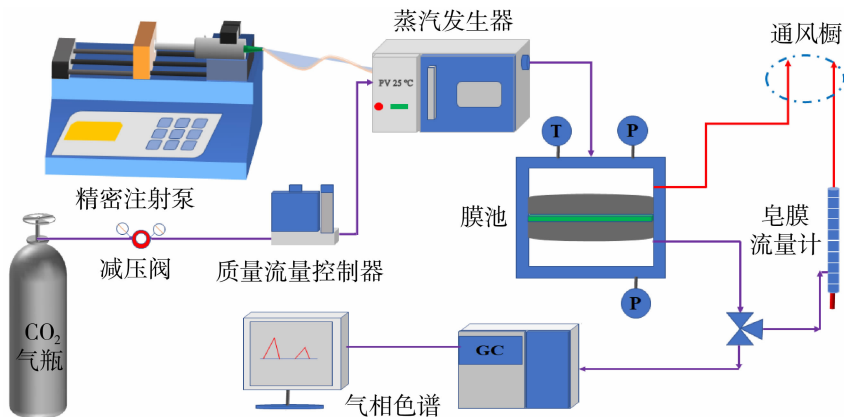


图 1 蒸汽渗透实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of vapor permeation experimental installation

据基本稳定. 对于乙醇蒸汽/ $\text{CO}_2$  分离体系, 蒸汽渗透膜的性能由渗透性  $J$  (单位 Barrer) 和选择性  $\alpha$  来描述, 其计算公式如式(1)~(3):

$$J_i = \frac{Q y_i l}{A t \Delta p_i} \quad (1)$$

$$\Delta p_i = p_1 x_i - p_2 y_i \quad (2)$$

$$\alpha_{\text{乙醇}/\text{CO}_2} = \frac{J_{\text{乙醇}}}{J_{\text{CO}_2}} \quad (3)$$

式中:  $Q$  为渗透侧气体总体积流量,  $\text{m}^3/\text{s}$ ;  $y_i$  表示  $i$  组分在渗透侧的摩尔分数;  $\Delta p_i$  代表  $i$  组分在膜两侧的压力差,  $\text{cmHg}$ ;  $l$  为膜分离层厚度,  $\text{cm}$ ;  $A$  为有效膜面积,  $\text{cm}^2$ ;  $t$  为时间,  $\text{s}$ ;  $x_i$  为  $i$  组分在进料侧的摩尔分数;  $p_1$  与  $p_2$  为进料侧与渗透侧的压力,  $\text{cmHg}$ .

## 1.5 表征手段

### 1.5.1 红外吸收光谱

通过日本岛津公司的傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱仪 (型号: IRAffinity-1S), 测定膜样品红外吸收光谱, 以分析和确定膜表面的化学组成. 扫描范围设置为  $4\,000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ , 扫描 32 次, 分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

### 1.5.2 X 射线衍射

利用德国 Bruker 公司的 X 射线衍射仪 (型号: D8 Advance), 对膜进行扫描检测. 测试条件为电压:  $40 \text{ kV}$ , 电流:  $40 \text{ mA}$ ,  $\lambda = 0.154\,18 \text{ nm}$ ,  $\text{Cu-K}\alpha$  辐射, 扫描角度范围为  $5^\circ \sim 45^\circ$ , 扫描速率为  $5^\circ/\text{min}$ .

### 1.5.3 扫描电子显微镜

利用扫描电子显微镜 (SEM, 德国的 ZEISS, SUPRATM 55 仪器), 对样品进行表面、断面形貌分析. 用于断面形貌分析的膜样品, 需浸泡在液氮中  $30 \text{ s}$  进行淬断. 测试前, 样品需放入自动精细镀膜机 (日本 JEOL, JFC-1600) 中, 在绝对压力  $5 \text{ Pa}$  下溅射喷金  $70 \text{ s}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜的红外吸收光谱

图 2 为 PVDF 基膜与 PDMS/PVDF 复合膜的 FTIR 谱图. 在 PVDF 基膜的 FTIR 谱图中,  $1\,176 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰源于  $\text{F-C-F}$  的伸缩振动<sup>[15]</sup>, 然而, 该吸收峰并没有在 PDMS/PVDF 复合膜的 FTIR 谱图中观察到, 这说明 PDMS 分离层完全覆盖了 PVDF 基膜. 此外, 在 PDMS/PVDF 复合膜的 FTIR 谱图中,  $1\,257 \text{ cm}^{-1}$  和  $2\,963 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别对应于  $-\text{CH}_3$  对称弯曲振动和不对称伸缩振

动<sup>[16]</sup>. PDMS 主链上  $\text{Si-O-Si}$  的不对称伸缩振动则对应于  $1\,076 \text{ cm}^{-1}$  和  $1\,007 \text{ cm}^{-1}$  处的峰值. 上述结果表明, 成功地在 PVDF 基膜上制备了 PDMS 分离层.

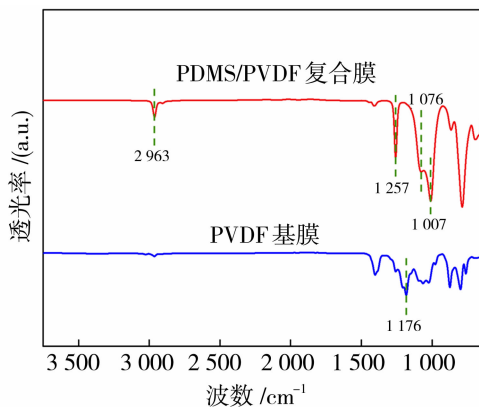


图 2 PDMS/PVDF 复合膜、PVDF 基膜的红外吸收谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PDMS/PVDF composite membrane and PVDF substrate membrane

### 2.2 膜的 X 射线衍射谱图

PVDF 基膜与 PDMS/PVDF 复合膜的 XRD 谱图如图 3 所示. 可以看出, PVDF 基膜在  $2\theta$  为  $18.4^\circ$ 、 $20.1^\circ$ 、 $22.9^\circ$  和  $26.8^\circ$  处有 4 个特征峰, 这与文献保持一致<sup>[17]</sup>. 与 PVDF 基膜的 XRD 谱图对比发现, PDMS/PVDF 复合膜的谱图在  $2\theta$  为  $11.8^\circ$  左右可以观察到 1 个弱且宽的衍射峰<sup>[17]</sup>. 这进一步说明非晶态的 PDMS 分离层被成功制备在 PVDF 基膜上.

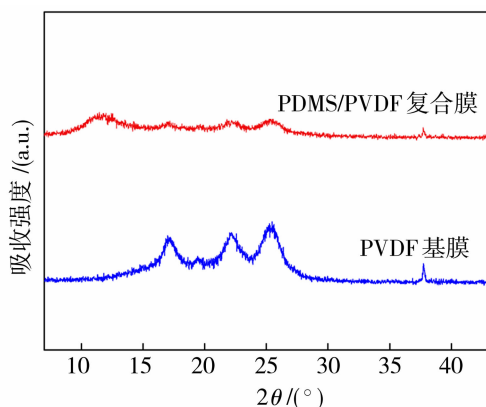


图 3 PDMS/PVDF 复合膜、PVDF 基膜的 X 射线衍射谱图

Fig. 3 XRD spectra of PDMS/PVDF composite membrane and PVDF substrate membrane

### 2.3 膜的形貌

PVDF 基膜、PDMS/PVDF 复合膜的表面及断

面 SEM 图像如图 4 所示。从图 4(a)中可以看到, PVDF 基膜表面平整且有大量均匀的丝状孔。从图 4(b)中可以看出, PDMS/PVDF 复合膜的表面较为致密、质地均匀, 且未观察到缺陷。PDMS/PVDF 复

合膜的横断面 SEM 图像如图 4(c)所示, 在 PDMS 基质与 PVDF 支撑层之间形成了明显的界限, 分离层厚度为 $(10.5 \pm 1) \mu\text{m}$ 。同时, PDMS 在 PVDF 基膜孔道内无明显渗漏, 这有利于组分透过。

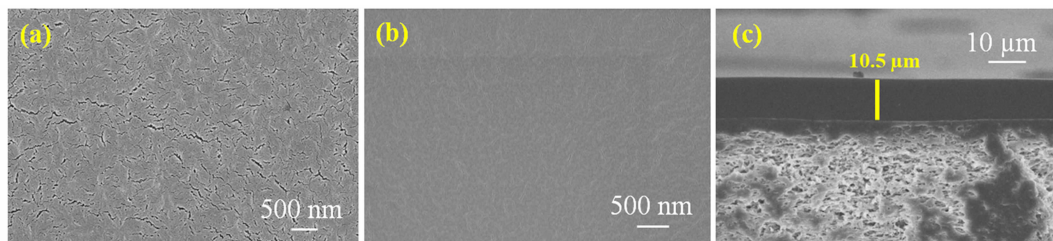


图 4 PVDF 基膜表面(a)、PDMS/PVDF 复合膜表面(b)、PDMS/PVDF 复合膜断面(c)的 SEM 图像  
Fig. 4 SEM image of (a)PVDF substrate surface, (b) PDMS/PVDF composite membrane surface and (c) PDMS/PVDF composite membrane cross section

## 2.4 热交联反应时间对膜分离性能的影响

考察了热交联时间对 PDMS/PVDF 复合膜分离性能的影响, 其中热交联温度为  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 热交联时间分别为 3、6、9、12、15 h。在进料温度为  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、进料压力为  $0.05\text{ MPa}$ (表压)、进料混合气中乙醇蒸汽体积分数  $0.1\%$  的条件下, 对 PDMS/PVDF 复合膜进行测试, 结果如图 5 所示。随着热交联时间从 3 h 增加到 15 h, 乙醇渗透性从  $12\,217.5\text{ Barrer}$  逐渐增加到  $13\,131.9\text{ Barrer}$ , 而乙醇/ $\text{CO}_2$  选择性从  $6.8$  降到了  $5.5$ 。这是由于热交联时间越长聚合物交联度越高, 膜表面疏水性增强, 聚合物自由体积减小从而导致分离层厚度减小<sup>[18]</sup>。聚合物自由体积减小对膜的渗透性起阻碍作用, 而分离层厚度减小对膜内待分离分子的传递起促进作用<sup>[18]</sup>。此外, 疏水性增加有

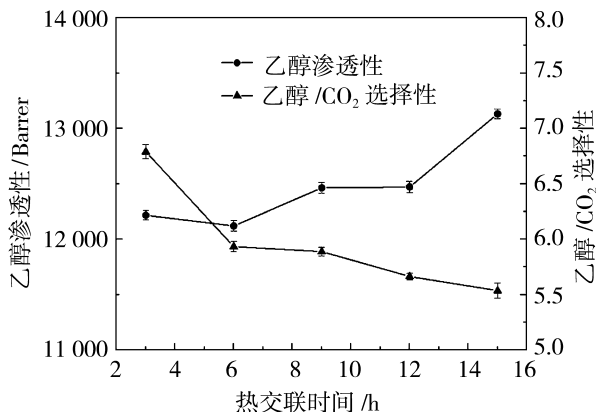


图 5 热交联时间对 PDMS/PVDF 复合膜分离性能的影响  
( $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $0.1\%$ 乙醇/ $\text{CO}_2$ , 表压  $0.05\text{ MPa}$ )

Fig. 5 Effect of thermal crosslinking time on the separation performance of PDMS/PVDF composite membrane (Feed system:  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $0.1\%$  ethanol/  $\text{CO}_2$  mixture,  $0.05\text{ MPa}$ )

利于非极性  $\text{CO}_2$  分子的吸附, 且  $\text{CO}_2$  的分子动力学直径小于乙醇更容易透过膜孔<sup>[4]</sup>。上述影响因素共同作用导致膜性能在小范围内变化。综合考虑膜的分离性能, 选择热交联时间 3 h 的 PDMS/PVDF 复合膜进行后续研究。

## 2.5 进料压力对膜分离性能的影响

图 6 为不同进料压力对 PDMS/PVDF 复合膜分离性能的影响, 其中进料温度为  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、乙醇蒸汽体积分数为  $0.1\%$ , 渗透侧保持常压。当进料侧表压从  $0.02\text{ MPa}$  增加到  $0.15\text{ MPa}$  时, PDMS/PVDF 复合膜的乙醇/ $\text{CO}_2$  选择性从  $4.5$  增加到  $17.1$ , 同时乙醇渗透性由  $8\,765.1\text{ Barrer}$  增加到  $33\,052.2\text{ Barrer}$ 。这是由于随着跨膜压差的增加, 各组分的传质推动力增加<sup>[19]</sup>, 从而使得各组分在膜内的渗透性

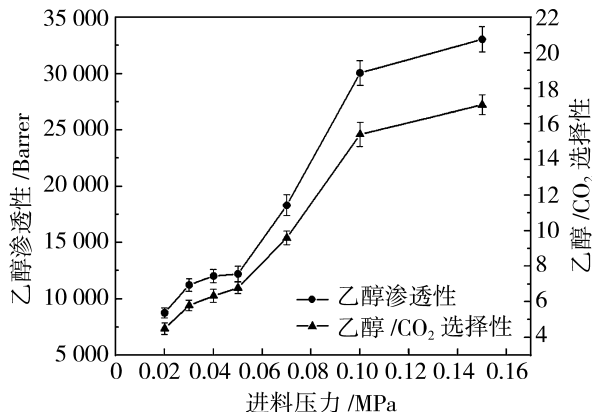


图 6 进料压力对 PDMS/PVDF 复合膜分离性能的影响  
( $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $0.1\%$ 乙醇/ $\text{CO}_2$ )

Fig. 6 Effect of feed pressure on the separation performance of PDMS/PVDF composite membrane (Feed system:  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $0.1\%$  ethanol/  $\text{CO}_2$  mixture)

增加.同时,由于 PDMS/PVDF 复合膜具有亲有机性,渗透压力差的增加更有利于乙醇吸附、传质<sup>[20]</sup>,使得乙醇渗透性的增幅高于 CO<sub>2</sub> 渗透性的增幅,进而导致膜对乙醇/CO<sub>2</sub> 的选择性增加.

2.6 进料乙醇蒸汽浓度对膜分离性能的影响

PDMS/PVDF 复合膜在不同乙醇进料浓度下的分离性能结果如图 7 所示.其中进料温度为 35 ℃,进料压力为 0.05 MPa(表压).随着原料中乙醇蒸汽体积分数从 0.1% 增加到 1.5%,PDMS/PVDF 复合膜的乙醇/CO<sub>2</sub> 选择性和乙醇渗透性均呈现先增加后降低的趋势.当乙醇蒸汽体积分数为 0.6% 时,PDMS/PVDF 复合膜的乙醇渗透性和乙醇/CO<sub>2</sub> 选择性最高,分别为 26 863.3 Barrer 和 15.0.当乙醇蒸汽体积分数在较低的范围(0.1%~0.6%)时,提高进料气中乙醇蒸汽浓度会使其在膜两侧的分压差升高,导致乙醇分子的传质推动力增加,有利于膜对乙醇的溶解、扩散,而 CO<sub>2</sub> 在膜两侧的分压差略微下降,不利于其渗透,使得膜对乙醇蒸汽的渗透性与乙醇/CO<sub>2</sub> 选择性均逐渐增加.而当乙醇蒸汽体积分数高于 0.6% 时,乙醇作为可凝性气体,会吸附、冷凝在膜表面,形成乙醇边界层<sup>[21]</sup>,使得膜对乙醇的渗透性降低,而 CO<sub>2</sub> 的渗透性基本不变.同时,乙醇蒸汽浓度的增加,促使了膜内溶胀现象的发生,从而导致了膜对乙醇/CO<sub>2</sub> 选择性的下降.

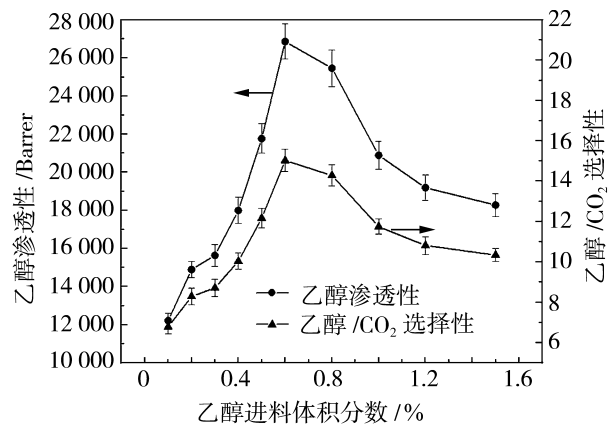


图 7 进料乙醇浓度对 PDMS/PVDF 复合膜分离性能的影响(35 ℃,表压 0.05 MPa)

Fig. 7 Effect of feed ethanol concentration on the separation performance of PDMS/PVDF composite membrane (Feed system: 35 ℃, 0.05 MPa)

2.7 进料温度对膜分离性能的影响

图 8 为进料温度对 PDMS/PVDF 复合膜分离

性能的影响,其中进料压力为 0.05 MPa(表压),乙醇蒸汽体积分数 0.1%.随着温度升高,PDMS/PVDF 复合膜的乙醇渗透性和乙醇/CO<sub>2</sub> 选择性均降低.当温度从 25 ℃增加到 45 ℃时,乙醇渗透性从 24 895.1 Barrer 降低到 9 001.1 Barrer,而乙醇/CO<sub>2</sub> 选择性从 13.7 降低到 5.0.乙醇分子在透过膜时,膜的吸附作用为限速步骤,而吸附过程通常是放热的.因此,较高的进料温度抑制了乙醇分子在膜上的吸附行为,导致乙醇渗透性降低<sup>[22]</sup>.对于含量较高的 CO<sub>2</sub>,吸附过程受限对其渗透性影响较小,这使得 CO<sub>2</sub> 渗透性随温度升高略微下降<sup>[23]</sup>,而乙醇/CO<sub>2</sub> 选择性逐渐降低.

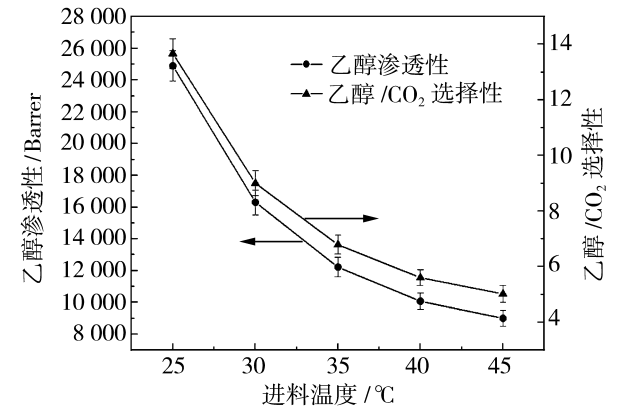


图 8 进料温度对 PDMS/PVDF 复合膜分离性能的影响(0.1%乙醇/CO<sub>2</sub>,表压 0.05 MPa)

Fig. 8 Effect of feed temperature on the separation performance of PDMS/PVDF composite membrane (Feed system: 0.1% ethanol/CO<sub>2</sub> mixture, 0.05 MPa)

2.8 吹扫气流量对膜分离性能的影响

在蒸汽渗透分离过程中,渗透侧引入惰性气体作为吹扫气会对膜的渗透分离性能有重要影响.因此,本工作以氩气为渗透侧吹扫气,在进料温度 35 ℃,乙醇蒸汽体积分数 0.1%,进料压力 0.05 MPa(表压)条件下,探究了吹扫气流量对 PDMS/PVDF 复合膜分离性能的影响,结果如图 9 所示.当无吹扫气时,所制 PDMS/PVDF 复合膜的乙醇渗透性为 12 217.5 Barrer,乙醇/CO<sub>2</sub> 选择性为 6.8.当引入吹扫气后,乙醇渗透性和乙醇/CO<sub>2</sub> 选择性均呈现先升高后下降的趋势.这是因为引入吹扫气改变了各组分在膜两侧的分压差.当吹扫气流量从 0.09 mL/s 增加到 0.11 mL/s 时,乙醇蒸汽渗透性和乙醇/CO<sub>2</sub> 选择性逐渐升高.这是因为吹扫气对渗透侧乙醇浓度进行了稀释,增加了乙醇在膜两侧的分压差,使得乙醇蒸汽的渗透通量增加<sup>[24]</sup>,从而



导致乙醇渗透性升高,而 CO<sub>2</sub> 的分压差变化较小,使得 CO<sub>2</sub> 渗透性变化很小,从而导致选择性增加.当吹扫气流量大于 0.11 mL/s 时,由于吹扫气流量过大,对渗透侧乙醇浓度进行了过度稀释,使得乙醇蒸汽渗透通量的增幅低于其在膜两侧分压差的增幅,从而导致膜分离性能的降低.

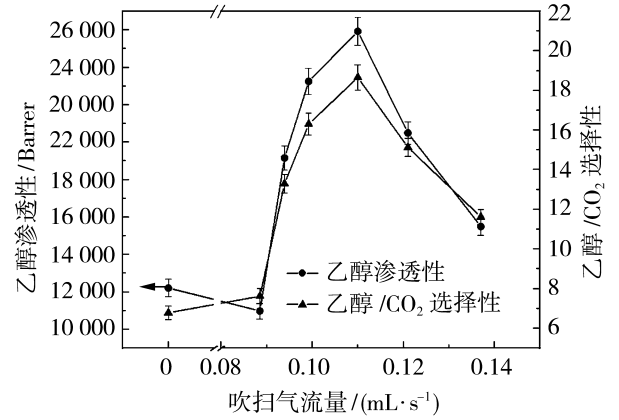


图 9 吹扫气流量对 PDMS/PVDF 复合膜分离性能的影响  
(35 ℃,0.1%乙醇/CO<sub>2</sub>,表压 0.05 MPa)

Fig. 9 Effect of sweep gas flow rate on the separation performance of PDMS/PVDF composite membrane  
(Feed system: 35 ℃, 0.1% ethanol/ CO<sub>2</sub> mixture, 0.05 MPa )

### 2.9 膜的长时稳定性

膜的分离稳定性是评价其工业应用潜力的重要指标.在进料温度 35 ℃,进料压力 0.05 MPa(表压),进料乙醇蒸汽体积分数 0.1%条件下,考察了 PDMS/PVDF 复合膜对乙醇/CO<sub>2</sub> 的长时稳定性,结果如图 10 所示.经过 60 h 连续测试,PDMS/PVDF

复合膜的乙醇渗透性和乙醇/CO<sub>2</sub> 选择性保持相对稳定且无明显下降趋势,表明所制膜具有良好的操作稳定性.

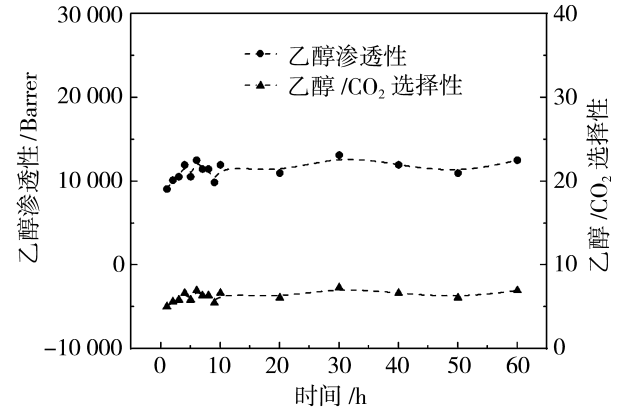


图 10 操作时间对 PDMS/PVDF 复合膜分离性能的影响  
(35 ℃,0.1%乙醇/CO<sub>2</sub>,表压 0.05 MPa)

Fig. 10 Effect of operating time on the separation performance of PDMS/PVDF composite membrane  
(Feed system: 35 ℃, 0.1% ethanol/CO<sub>2</sub> mixture, 0.05 MPa )

### 2.10 文献数据对比

表 1 为文献中用于发酵尾气乙醇/CO<sub>2</sub> 分离的蒸汽渗透膜与本研究所制 PDMS/PVDF 复合膜的性能比较.由表 1 可知,本研究所制 PDMS/PVDF 复合膜在进料乙醇浓度较低、膜两侧总压差较小的情况下,选择性仍具有一定优势.通过改变温度、压力、进料浓度等条件可以显著提升膜的分离性能.说明本研究所制 PDMS/PVDF 复合膜在发酵尾气乙醇/CO<sub>2</sub> 分离方面具有应用前景.

表 1 不同蒸汽渗透膜分离乙醇/CO<sub>2</sub> 体系的性能对比

Table 1 Comparison with literature data for VP performance of PDMS/PVDF membranes prepared in this study in separating ethanol/CO<sub>2</sub> system

膜材料	进料体积分数/%	温度/℃	膜两侧总压差/kPa	乙醇渗透性/Barrer	乙醇/CO <sub>2</sub> 选择性	文献
PDMS/PTFE	0.2	30	100	21 500	7.5	[4]
ALP-1/PDMS MMM	0.2	30	100	30 074	15.8	[4]
ALP-2/PDMS MMM	0.2	30	100	29 800	10.2	[4]
ALP-3/PDMS MMM	0.2	30	100	22 000	9.0	[4]
ALP-4/PDMS MMM	0.2	30	100	22 500	8.3	[4]
PDMS/PVDF	0.1	30	50	16 302	9.0	本工作
PDMS/PVDF	0.6	35	50	26 863	15.0	本工作
PDMS/PVDF	0.1	25	50	24 895	13.7	本工作
PDMS/PVDF	0.1	35	150	33 052	17.1	本工作

### 3 结论

面向生物乙醇发酵尾气处理,以实际应用为导向,制备得到了系列 PDMS/PVDF 复合膜,首次用于蒸汽渗透分离  $\text{CO}_2$  中的乙醇. 对 PDMS/PVDF 复合膜的化学组成、晶体结构、表面及断面形貌进行了表征,系统考察了 PDMS/PVDF 复合膜热交联时间及操作条件对 PDMS/PVDF 复合膜分离性能的影响规律. 结果表明,随着热交联时间的延长,乙醇渗透性会略微升高,而乙醇/ $\text{CO}_2$  选择性会降低;随着进料压力增加,乙醇渗透性和乙醇/ $\text{CO}_2$  选择性均增加;随着进料乙醇浓度增加,乙醇渗透性和乙醇/ $\text{CO}_2$  选择性均呈现先升高后降低趋势;随着进料温度增加,乙醇渗透性和乙醇/ $\text{CO}_2$  选择性均降低;对于分离低浓度乙醇蒸汽与  $\text{CO}_2$  混合气,加入适量的吹扫气会使膜对乙醇的渗透性和乙醇/ $\text{CO}_2$  选择性升高,而过度的吹扫气会使膜的渗透性和乙醇/ $\text{CO}_2$  选择性降低. 在进料温度  $35\text{ }^\circ\text{C}$ , 进料压力  $0.15\text{ MPa}$  (表压),乙醇蒸汽体积分数  $0.1\%$  时,PDMS/PVDF 复合膜的乙醇渗透性最高达  $33\ 052.2\text{ Barrer}$ ,乙醇/ $\text{CO}_2$  选择性为  $17.1$ . 此外,PDMS/PVDF 复合膜具有良好的长时稳定性. 综上所述,所制备的 PDMS/PVDF 膜及测试结果可为蒸汽渗透膜分离技术在生物乙醇发酵尾气处理领域提供重要的理论指导和技术支撑.

### 参考文献:

- [1] Xu G Y, Schwarz P, Yang H L. Adjusting energy consumption structure to achieve China's  $\text{CO}_2$  emissions peak[J]. *Renew Sus Energy Rev*, 2020, 122: 109737.
- [2] Zayed H, Sahu J N, Suely A, *et al.* Bioethanol production from renewable sources: Current perspectives and technological progress [J]. *Renew Sus Energy Rev*, 2017, 71: 475—501.
- [3] Wu B, Wang Y W, Dai Y H, *et al.* Current status and future prospective of bio-ethanol industry in China[J]. *Renew Sus Energy Rev*, 2021, 145: 111079.
- [4] Zhao S, Gao Y, Mao G, *et al.* Synthesis of azo-linked porous polymers as fillers to enhance the performance of mixed-matrix membranes for the separation of bioethanol fermentation tail gas[J]. *Chem Eng J*, 2023, 456: 141141.
- [5] Hegely L, Lang P. Reduction of the energy demand of a second-generation bioethanol plant by heat integration

and vapour recompression between different columns [J]. *Energy*, 2020, 208: 118443.

- [6] Vane L M. Review: Membrane materials for the removal of water from industrial solvents by pervaporation and vapor permeation [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2019, 94(2): 343—365.
- [7] Chen Z, Qin P Y, Chen C X. Research, application situation and development of pervaporation and vapor permeation technology[J]. *Membr Sci Technol*, 2003, 23(4): 103—109.
- [8] Belaissaoui B, Le Moullec Y, Favre E. Energy efficiency of a hybrid membrane/condensation process for VOC (Volatile Organic Compounds) recovery from air: A generic approach[J]. *Energy*, 2016, 95: 291—302.
- [9] Vane L M, Alvarez F R. Effect of membrane and process characteristics on cost and energy usage for separating alcohol-water mixtures using a hybrid vapor stripping-vapor permeation process[J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2015, 90(8): 1380—1390.
- [10] 王艳芳, 毛恒, 蔡玮玮, 等. ZIF-L/PDMS 混合基质膜蒸汽渗透耦合发酵强化乙醇生产效率的研究[J]. *化工学报*, 2021, 72(10): 5226—5236.
- [11] 李洪深, 李十中. 蒸汽渗透技术在燃料乙醇生产中的应用研究进展[J]. *化工进展*, 2020, 39(5): 1620—1631.
- [12] 张芯, 金华峰, 赵振志. 聚二甲基硅氧烷渗透汽化膜的研究进展[J]. *当代化工*, 2020, 49(5): 1001—1004.
- [13] 由涛, 陈龙祥, 张庆文, 等. 聚二甲基硅氧烷膜在渗透汽化技术中的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2009, 37(9): 1—4.
- [14] Qian K, Bruggen B, Dewil R, *et al.* Hybrid operation of the bio-ethanol fermentation[J]. *Sep Purif Technol*, 2015, 149: 322—330.
- [15] Zhang F, Zhang W, Yu Y, *et al.* Sol-gel preparation of PAA-g-PVDF/ $\text{TiO}_2$  nanocomposite hollow fiber membranes with extremely high water flux and improved antifouling property[J]. *J Membr Sci*, 2013, 432: 25—32.
- [16] Cai D, Neyer A, Kuckuk R, *et al.* Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet-visible spectroscopy of PDMS silicone rubber for characterization of polymer optical waveguide materials [J]. *J Molecular Struct*, 2010, 976(1/2/3): 274—281.
- [17] Mao H, Zhen H, Ahmad A, *et al.* In situ fabrication of MOF nanoparticles in PDMS membrane via interfacial synthesis for enhanced ethanol permselective per-

- vaporation[J]. *J Membr Sci*, 2019, 573: 344—358.
- [18] 霍宏达. 聚酰胺反渗透膜交联结构的调控与脱盐性能构效关系的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2023.
- [19] Ma Y N, He X Y, Tang S H, *et al.* Enhanced 2-D MOFs nanosheets/PIM - PMDA - OH mixed matrix membrane for efficient CO<sub>2</sub> separation[J]. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10(2): 107274.
- [20] 唐俏瑜, 王 莉, 展侠等. 高选择性 PDMS/PVDF 复合膜渗透汽化分离乙醇/水混合物[J]. *膜科学与技术*, 2011, 31(6): 1—5.
- [21] Gan G, Fan S, Li X, *et al.* Adsorption and membrane separation for removal and recovery of volatile organic compounds[J]. *J Environ Sci*, 2023, 123(1): 96—115.
- [22] Yang W, Zhou H, Zong C, *et al.* Study on membrane performance in vapor permeation of VOC/N<sub>2</sub> mixtures via modified constant volume/variable pressure method [J]. *Sep Purif Technol*, 2018, 200: 273—283.
- [23] Zong C, Yang X, Chen D, *et al.* Rational tuning of the viscosity of membrane solution for the preparation of sub-micron thick PDMS composite membrane for pervaporation of ethanol-water solution[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 255: 117729.
- [24] Yang W P, Su X, Zheng T C, *et al.* Fabricating a ZIF-8@ Polydimethylsiloxane(PDMS)/PVDF mixed matrix composite membrane for separation of ethanol from aqueous solution via vapor permeation [J]. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chem*, 2022, 648(7): e202100379.

## Study on vapor permeation separation of ethanol/carbon dioxide by polydimethylsiloxane membrane

SHI Xinyu, XIE Wenwen, MAO Heng, WANG Tao,  
CHEN Xinru, QI Hao, HU Xiaoxue, ZHAO Zhiping

(School of chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 102488, China)

**Abstract:** During the production of bioethanol, the generation and emission of fermentation exhaust gas have a significant impact on ecological environment. In this study, the PDMS/PVDF composite membranes suitable for the vapor permeation (VP) separation of ethanol from CO<sub>2</sub> were prepared by casting the polydimethylsiloxane (PDMS) separation layer upon the polyvinylidene fluoride (PVDF) porous substrate. The microstructures of PDMS/PVDF composite membranes were systematically characterized by FTIR, XRD, and SEM. The effects of thermal crosslinking time, feed pressure, ethanol concentration, feed temperature, and sweep gas flow rate on the separation performance of the PDMS/PVDF composite membranes were explored. The results showed that the dense and homogeneous PDMS separation layer about 10.5  $\mu\text{m}$  was successfully prepared. Longer thermal crosslinking time led to lower selectivity and higher ethanol permeability. The higher feed pressure resulted in higher ethanol permeability and membrane selectivity. As the feed ethanol concentration increased, the ethanol permeability and selectivity first increased and then decreased. Higher feed temperature resulted in lower ethanol permeability and selectivity. Higher sweep gas flow rate led to a trend of first increased and then decreased of ethanol permeability and selectivity. The as-prepared PDMS/PVDF composite membrane achieved an ethanol permeability of 33 052.2 Barrer and the selectivity of 17.1 in separating 0.1% ethanol/CO<sub>2</sub> system under 0.15 MPa (gauge pressure) at 35  $^{\circ}\text{C}$ , and remained a stable separation performance after 60 hours of testing. Therefore, the PDMS/PVDF composite membrane exhibits great application potential in the treatment of exhaust gas from bioethanol fermentation.

**Key words:** vapor permeation; PDMS; composite membrane; fermentation exhaust gas; ethanol recovery