

渗透汽化有机混合物分离膜

姜康康, 栾丽萍, 刘新磊*

(天津大学 化工学院 化学工程研究所, 天津市膜科学与海水淡化技术重点实验室,
化学工程联合国家重点实验室(天津大学), 天津 300072)

摘要: 综述了有机混合物渗透汽化膜材料(有机膜、无机膜、有机-无机杂化膜), 膜制备方法及其分离应用(极性/非极性有机物、芳香族/脂环族烃类、芳香族/脂肪族烃类、同分异构体系)。分析了膜材料结构、膜制备方法以及膜性能三者之间的关系, 并指出当前渗透汽化有机混合物分离膜领域面临的挑战与机遇: 低缺陷无机膜分离层的制备仍有挑战, 且无机膜材料亟需扩充; 有机膜的造价较低且易于规模化, 但易溶胀, 可通过提高交联度、引入刚性单体等策略进行改善; 有机-无机杂化膜比如 MOF 膜和混合基质膜, 具有丰富的结构且制备方法多样, 将显著推动渗透汽化有机混合物分离的工业进程。最后展望了渗透汽化有机混合物分离膜的未来发展趋势。

关键词: 渗透汽化; 膜; 分离; 有机混合物

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)01-0172-14

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.01.018

膜分离是一种绿色、低耗能的分离技术, 因其分离效率高, 成本较低, 已经在生物、医药、食品工业、废水处理等领域发挥了重要作用。渗透汽化是膜分离技术中一种较新的工艺。与传统的分离工艺相比, 渗透汽化工艺具有占地面积小、操作弹性大、能耗低、分离效率高等优点。

渗透汽化(PV)一词于 1917 年由 Kober 在一篇关于白蛋白和甲苯水溶液通过硝酸纤维素膜选择性渗透的出版物中首次提出。随后, Binning 和 James 对苯/环己烷二元混合物的分离激发了人们对有机混合物渗透汽化分离的兴趣。虽然 1982 年, GFT 公司(现更名为 Sulzer Chemtech 公司, 德国)开发出的聚乙烯醇/聚丙烯腈(PVA/PAN)复合膜使渗透汽化有机物脱水膜实现了工业应用, 但直到 1988 年

研究者才完成了有机混合物渗透汽化分离膜技术的中试, 即用醋酸纤维素膜从甲基叔丁基醚/异丁烯混合物中分离甲醇^[1]。除了用于脱水的亲水膜和用于提取有机化合物的疏水膜外, 后续研究中出现了有机混合物渗透汽化分离膜。该类膜最初的工业应用目标是提纯乙基叔丁基醚(ETBE), 以取代以前应用的燃料辛烷值增强剂—铅衍生物。当时, 法兰西研究所论证了中试规模渗透汽化提纯乙基叔丁基醚的可行性, 并使第一批用于从有机混合物中分离甲醇或乙醇的膜得以商业化。我国对渗透汽化膜分离技术的研究始于 20 世纪 80 年代^[2]。

渗透汽化分离机理主要包括溶解-扩散与分子筛分。与传统的蒸馏分离不同, 渗透汽化分离是通过膜两侧液体混合物产生的蒸汽之间的压差来实现

收稿日期: 2024-08-12; 修改稿收到日期: 2024-10-24

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFB3801200); 内蒙古自治区揭榜挂帅项目(2022JBGS0027); 天津大学自主创新基金项目(2024XJD-0058)

第一作者简介: 姜康康(1997-), 女, 河南叶县人, 硕士生, 主要从事 BILP 膜制备及其渗透汽化分离研究。* 通讯作者, E-mail: xinlei_liu1@tju.edu.cn

引用本文: 姜康康, 栾丽萍, 刘新磊. 渗透汽化有机混合物分离膜[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(1): 172-184, 196.

Citation: Jiang K K, Luan L P, Liu X L. Separation of organic mixtures by pervaporation[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(1): 172-184, 196.

的,这取决于膜中各组分的溶解和扩散速率,从而达到混合物分离的目的.渗透汽化分离过程与膜材料的物理化学性质、被分离物质的物理化学性质等皆有关联.

有机物脱水膜和水中富集有机物膜对膜的亲疏水性有很强的依赖性,一般情况下有机混合物分离膜也要求对优先透过的组分有优先吸附的作用,如果该组分还有显著的优先扩散特性,则此类膜性能较佳.优先吸附主要源于膜材料与目标组分之间的特定相互作用,如氢键、范德华力、静电相互作用等.例如甲醇/甲基叔丁基醚(MeOH/MTBE)体系,甲醇分子中的羟基($-OH$)与膜材料中的某些官能团之间存在氢键相互作用,使得甲醇分子更容易被吸附在膜孔道内.这种优先吸附作用为甲醇分子的后续扩散提供了有利条件.在渗透汽化过程中,优先扩散特性同样重要,主要是指目标组分在膜孔道中相对于其他组分具有更大的扩散系数.这种优先扩散通常与组分的分子大小、形状、极性以及膜孔道的结构和尺寸密切相关.同样以 MeOH/MTBE 体系为例,甲醇分子因其较小的分子尺寸和较强的极性,在膜孔道中的扩散系数通常会比甲基叔丁基醚分子更大.上述优先吸附和优先扩散特性使得甲醇分子能够更快地通过膜孔道,从而实现甲醇与甲基叔丁基醚的高效分离.

膜本身以及被分离体系的理化性质是影响渗透汽化过程最基本的因素.对于同一分离物系来说,所需目标产物不同,往往选择的分离膜也不同^[3].例如甲醇-甲苯体系,当脱除有机物混合物中少量甲醇时,可采用优先透甲醇的醋酸纤维素复合膜,而当去除有机物中少量甲苯时,可采用优先透甲苯的聚乙烯-聚对苯二甲酸乙酯复合膜.

近年来,有机混合物分离的需求愈加迫切.鉴于渗透汽化在分离近沸、恒沸或同分异构体有机混合物的独特优势,本文对有机混合物渗透汽化膜材料的类型,分离机理,制备方法,以及相关应用进行综述,分析构效关系,提出该领域面临的挑战和机遇.

1 膜材料类型及发展趋势

渗透汽化过程中膜材料对于分离性能的提升起决定性作用,对适用条件和应用范围影响显著.渗透汽化分离膜按照所用材料类型可分为有机膜、无机膜与有机-无机杂化膜^[4].

1.1 有机膜

有机膜具有制造工艺简单、易成膜、制备过程简单、成本较低和易于大规模制造等优势.目前在渗透汽化过程中主要应用的有机膜材料有聚四氟乙烯膜、聚乙烯醇、醋酸纤维素膜、壳聚糖、共价有机框架膜(COF)、聚酰胺膜以及聚二甲基硅氧烷等.

壳聚糖稳定性与亲水性强且易于功能化,因此具有优异的分选性能,并且壳聚糖来源广泛,除此之外壳聚糖还具有生物可降解性,极具发展潜力^[5].但由于壳聚糖在水中易溶胀且选择性较差,在研究中通常对其进行改性以提高其分选性能.

聚乙烯醇(PVA)是渗透汽化中应用最广泛的聚合物膜之一,具有机械强度高、耐垢性强、长期耐温变等优点,同时还具有优异的成膜能力和易于交联的活性羟基官能团.为了提高 PVA 的性能,常与阴离子聚合物如聚丙烯酸(PAAc)共混^[6],通过共混改善 PVA 的亲水性和分选性能.以二元酸为交联剂的聚乙烯醇已经在渗透汽化中实现应用^[7].

COFs 是基于网状化学设计原理,由有机单体通过共价键连接而成的具有周期性网状结构的多孔晶体材料.具有孔隙分布有序、孔径均匀、孔隙率高的特点.2005 年,Cote 等^[8]利用硼酸基团的可逆缩合反应,设计并合成了第一批 COFs. COFs 的化学几何形状取决于单体的物理性质.因此,可通过改变 COFs 的几何形状来控制 COFs 基膜的孔径大小,从而分离不同大小的分子.此外,由于共价键的连接模式,不同的官能团可以被引入 COFs 结构中,具有不同官能团的 COFs 展现出不同的分选性能,如表面电荷和亲水性,可进一步调控分选过程.

1.2 无机膜

无机膜包括沸石膜及其他新型无机膜(如氧化石墨烯膜)等(图 1),与有机膜相比,无机膜机械强度高、化学稳定性强,但强度较低,成本相对较高.沸石是具有均匀孔隙和通道的铝硅酸盐晶体,被广泛用作吸附剂、催化剂和离子交换剂.在渗透汽化分离中,不仅沸石的孔径大小,其表面性质亲疏水特性也起着重要的作用.疏水沸石膜对水-醇混合物的渗透汽化表现出醇优先渗透,A、X/Y、MFI、丝光沸石等多种沸石膜已经在平面、管状、多通道等不同几何形状的多孔支撑体上合成,并应用于渗透汽化分离.据报道,20 世纪 90 年代 NaA 沸石膜的沸石组件首次商业化^[9].沸石膜的制备一般采用原位生长或二次生长的方法.沸石膜的形成受凝胶组成、老化条

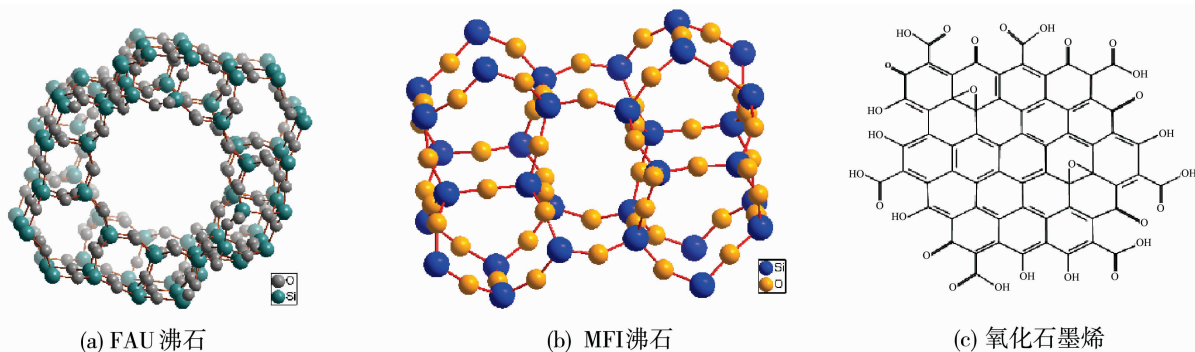


图 1 常见无机膜结构

Fig. 1 Structure of typical inorganic membrane materials

件、水热温度和时间等合成参数的控制^[10]。

2004 年英国曼彻斯特的 Geim 小组^[11]首次成功地观察到单层石墨烯。多年来,二维(2D)材料已成为一类独特的膜材料,具有巨大的膜分离应用潜力。石墨烯具有优异的机械强度和化学稳定性及其原子厚度与延展性上的优势,是目前最薄的二维材料^[12]。这些优点使得石墨烯成为一种很有前途的膜材料,但是大规模制造无缺陷的石墨烯膜仍是一项巨大的挑战。石墨烯及其衍生物[如氧化石墨烯(GO)或还原氧化石墨烯]在目前膜材料研究中热度较高,图 1(c)为氧化石墨烯结构示意图。

1.3 有机-无机杂化膜

有机膜可加工性强,适合大规模工业应用。然而,易膨胀、选择性低、力学性能差是其主要缺点。以沸石、陶瓷等为基材的无机膜具有热稳定性高、化学稳定性好、分离性能优异等优点,但无机膜的高成本和低可加工性阻碍了其应用。为了克服有机膜与无机膜的局限性,现有的方法之一是在聚合物材料中引入填料来制备同时具有有机膜与无机膜优良特性的混合基质膜(MMMs)。引入的无机粒子材料中,常见的有单壁铝硅酸盐纳米管、石墨氮化碳、SiO₂、Al₂O₃ 和 TiO₂ 等,一些具有良好亲和力和柔韧性的新型三维纳米材料,如 MOF、多面体低聚硅氧烷(POSS)等也被用来作为填充材料制备 MMMs(图 2)。当用于渗透汽化时,杂化膜的 4M 特性使得杂化膜的设计与制备具有更大的自由度。有机-无机杂化膜显著提高了膜的选择渗透性,抗压性和抗污染性能等,近年来在渗透汽化分离研究领域占领一席之地。

作为有机-无机杂化膜的另一代表,金属有机框架(Metal-organic frameworks, MOFs)膜具有分

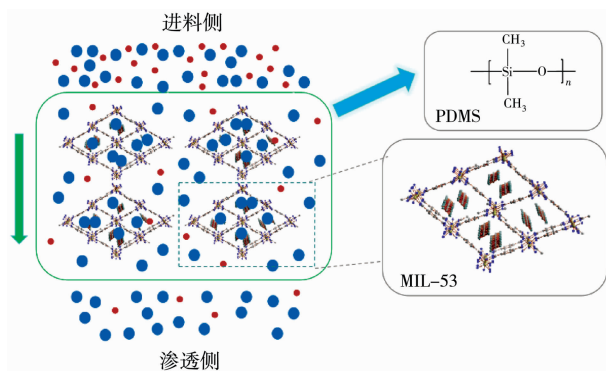


图 2 MIL-53 填充的聚二甲基硅烷(PDMS)混合基质膜中的传质过程示意图^[13]

Fig. 2 Schematic of the mass transfer process through MIL-53 filled PDMS MMMs^[13]

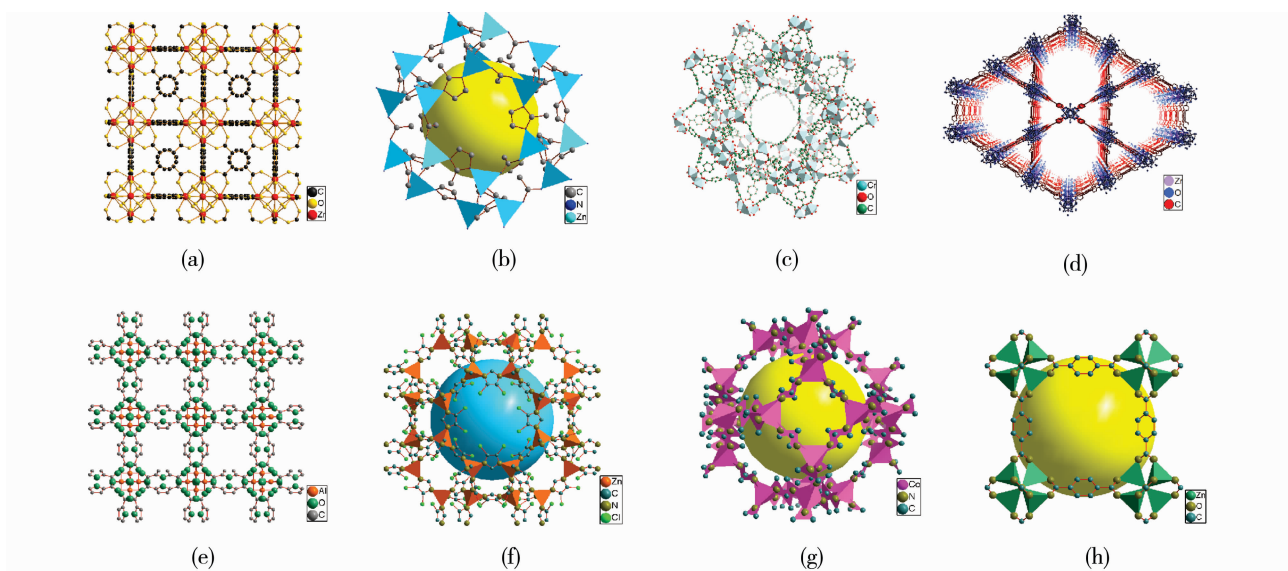
子筛效应、热稳定性和化学稳定性等特点^[14],可以实现对目标分子化合物的优先吸附或筛分,适合直接应用于液体混合物的渗透汽化分离。尽管 MOF 基膜的发展非常迅速,但直到 2011 年 MOFs 基膜才用于渗透汽化^[15]。图 3 给出了部分 MOF 膜材料,如 UiO-66、ZIF-8、MIL-101、Nu-1000、MOF-5 等。

目前渗透汽化研究中,有机-无机杂化膜 MMMs 与 MOF 是研发热点,大量工作者投身于研发新型膜材料,也出现了一些新型渗透汽化分离膜如聚电解质复合膜、石墨烯基膜。与有机膜、无机膜相比,有机-无机杂化膜具有其独特优势,但是在制膜过程中缺陷难以消减等问题仍存在。

2 膜制备方法

2.1 有机膜制备方法

渗透汽化中的有机膜可以分为对称膜和非对称膜两类。致密均质膜是对称膜的一种,一般指膜孔径在 1.5 nm 以下的结构紧密的膜,常见的制备方法



(a) UiO-66^[16]; (b) ZIF-8^[17]; (c) MIL-101; (d) Nu-1000^[18]; (e) MIL-160^[19];
(f) ZIF-71^[20]; (g) ZIF-67^[21]; (h) MOF-5^[22]

图 3 金属有机框架结构图

Fig. 3 Structures of typical MOFs

有溶液浇铸法. 非对称膜的通量一般高于对称膜的通量, 包括复合膜和相转化膜, 常见的制备方法有流延法、相转化法(如中空纤维纺丝法)、界面聚合法、水热/溶剂热法等^[23].

2.1.1 流延法

流延法一般包括溶液浇铸法、刮涂法、浸渍提拉法等.

溶液浇铸法是最常用的渗透汽化制备膜方法, 主要用于各种用途的平板膜的制备. 多层膜可以通过多溶液铸件制备. 这种方法操作简便, 适合于基础实验室研究、商业化前的结构和工艺优化. 溶液浇铸法操作流程见图 4(a).

2.1.2 相转化法

相转化法是指将均相高分子铸膜液中的高分子从溶液中沉析出来, 使溶液分为两相, 高分子富相形成膜, 高分子贫相形成膜孔. 用于渗透汽化制膜过程的相转化法有中空纤维纺丝法等.

中空纤维膜填充密度高, 具有自支撑结构并且自带真空通道, 更适合用于渗透蒸发^[24]. 史宝利等^[25]制备了聚酰亚胺中空纤维膜用于分离甲醇/甲基叔丁基醚混合物. 对以蒸汽渗透和渗透汽化两种方式分离 MeOH/MTBE 混合物的效果进行了对比, 结果显示, 在甲醇质量分数高于 0.05 时, 渗透汽化法较蒸汽渗透法的分离性能优越. 相转化法操作过程见图 4(b).

2.1.3 界面聚合法

界面聚合自 20 世纪 60 年代以来被广泛应用于 RO, 其具有操作简单、条件可控、易于规模化生产等优点. 目前常用的聚合物膜聚酰胺、聚酰亚胺、PBI、PIM 等在气体分离、海水淡化中应用广泛, 然而在渗透汽化中研究较少. 界面聚合法制备的渗透汽化膜具有优异的可调性以及稳定性. 界面聚合工艺是通过胺基单胺和氯化物基单胺之间的快速反应, 在两相界面形成连续的聚酰胺层即膜层^[26]. 如 Alibakhshian 等^[27]通过界面聚合将聚酰胺活性层作为稳定亚层沉积在 PES 膜表面, 制备的 TFC 膜对 MeOH/MTBE 混合物进行了渗透汽化测试, 该膜表现出良好的渗透性. 界面聚合过程见图 4(c).

2.2 无机膜制备方法

无机膜具有更好的化学和热稳定性, 更高的耐溶剂膨胀性和更好的机械性能. 然而, 无机膜成膜性能差, 脆性高, 因此难以制出大型无缺陷膜. 常见的制备方法有水/溶剂热法(原位生长法、二次生长法、三次生长法)、阳极氧化法和薄膜沉积法等.

2.2.1 水热/溶剂热法

水热合成法是常用的无机膜制备方法之一. 该制备方法操作步骤简单, 易于操作, 适于商业生产. 水热法最广泛的应用是合成沸石分子筛材料, 是沸石最早的合成方法. 水热法是一种在水的存在下进行高温高压处理的制膜方法, 当以有机物为溶剂时,

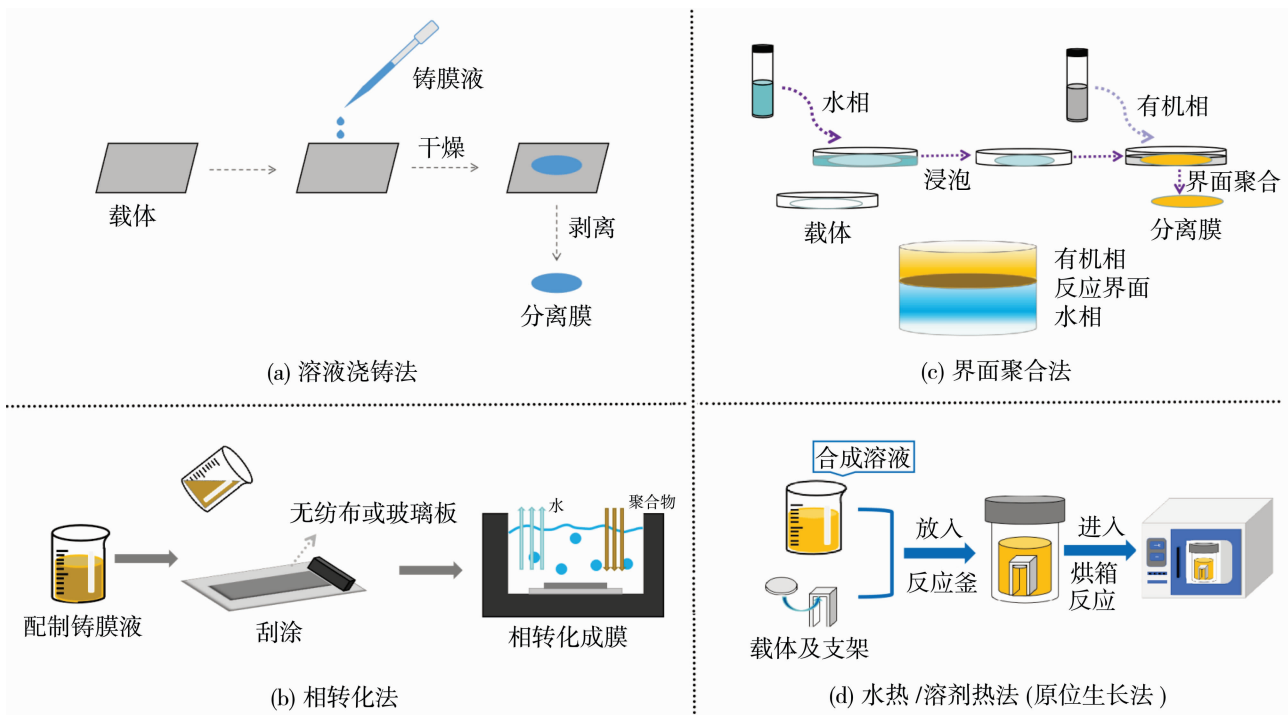


图 4 常见膜制备流程

Fig. 4 Typical membrane preparation process

称为溶剂热法。基本步骤是将多孔载体与合成溶液直接接触,然后在水热条件下使载体表面生长分离膜^[28]。Jusoh 等^[29]通过水热法在 100 ℃下合成了高纯度和高结晶度的沸石 T,将合成时间由 7 d 缩短至 1 d。

原位生长法既可用于制备有机膜与无机膜,也可用于制备有机-无机杂化膜。原位生长是指将表面没有任何附着的载体浸入母液,晶体在载体上的生长与相互生长都是在一个步骤完成^[30]。由于控制成核和晶体生长具有挑战性,很难获得具有特定分离性能的超薄分离膜。二次生长是指当多孔载体浸在母体溶液中,其表面已经附着有需要的晶体。与原位合成相比,二次生长法能很好地平衡多晶膜的成核和生长。三次生长是在二次生长的基础上再次进行晶体生长。如 Wang 等^[31]采用原位生长法制备了致密的 X 型沸石膜。所制得的 X 型沸石膜在渗透通量为 1.3 kg/(m² · h)时,MeOH/MTBE 的分离系数大于 10 000。水热/溶剂热法(原位生长法)操作过程见图 4(d)。

2.2.2 阳极氧化法

20 世纪 20 年代为提高铝制品的性能开发出阳极氧化法。该方法是一种在被阳极氧化的金属或合金表面形成致密氧化膜层的电化学处理方法。1959

年,Hoar 与 Mott^[32]将该方法用于 Al₂O₃ 膜的制备,并对膜结构与阳极氧化过程的关系进行了详细的研究。Young 等^[33]进一步将该制备方法应用于无机膜的制备。氧化铝膜在液体分离领域有一定的应用前景。但是阳极氧化法制备的无机膜缺少合适的载体,膜的机械性能较差,目前多用于实验室制备以及小面积的商品膜。

2.3 有机-无机杂化膜制备方法

有机-无机杂化膜可通过高分子材料与无机/杂化材料相结合,采用有机膜的制备方法制备,如流延法、界面聚合法。如 Han 等^[34]通过溶液浇铸法制备了 MIL-53(Al)-SO₃H,并将其掺入磺化聚芳醚砜作为聚合物基体中形成混合基质膜(MMMs)。制备的 MMMs 对 MeOH/MTBE 混合物具有优异的分性能稳定性和。在质量分数 15% 进料浓度下的分离效果最佳[渗透通量为 0.368 kg/(m² · h),分离因子为 1 990]。

另一类有机无机杂化膜,即 MOF 膜,多数情况下可以采用无机沸石膜的制备方法制备,如水热/溶剂热法。界面聚合法等制备 MOF 膜也有报道。

图 5 对近期渗透汽化研究中的制膜方法进行了统计,无机膜数据样本较少,这里不做统计。有机膜与有机-无机杂化膜制备方法多样且有交叉部分。

流延法(溶液浇铸法、浸渍提拉法)在制膜方法中占比最多,其中以溶液浇铸法为主。流延法因其工艺较简单,工艺流程短等特点已经在工业上广泛采用。流延法也存在几种常见缺陷,如膜片翘曲,条纹等。界面聚合法在有机膜中应用较多,有机-无机杂化膜中也有少量尝试。水热/溶剂热法常用于制备有机膜

与无机膜,现在研究者们也将其用于有机-无机杂化膜研究,制备出许多高性能分离膜如 MOF 膜。实验室研究的目的之一就是向工业化应用靠拢。为了制备更薄选择性更好的分离膜,需要不断研究具有精确调节能力的新型制膜方法或者在经典制膜方法上进行改进。

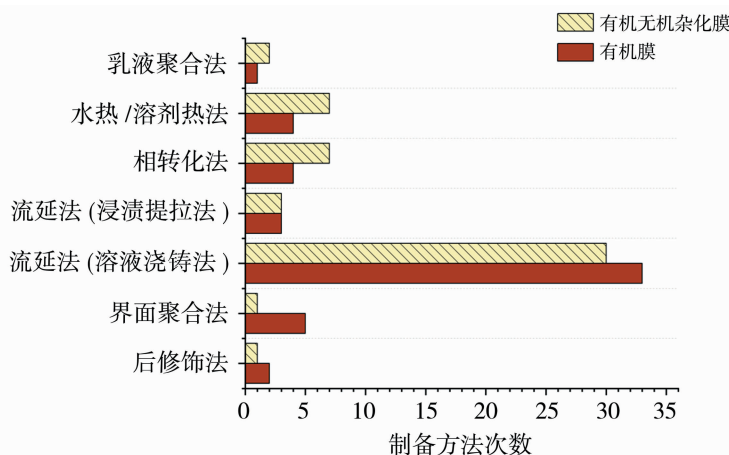


图 5 渗透汽化膜常用制备方法统计^[35-54]

Fig. 5 Statistics of typical membrane preparation methods for pervaporation^[35-54]

3 分离应用现状/存在问题及策略

渗透汽化分离的有机-有机体系可以大致分为以下几类:极性/非极性有机物体系、芳香族/脂环族烃类体系、芳香族/脂肪族烃类体系、同分异构体系^[55]。

3.1 极性/非极性有机物

工业生产中存在的许多共沸物都是极性/非极性共沸混合物(丙酮/己烷、甲醇/甲基叔丁基醚和甲醇/苯等)。通过渗透汽化分离有机物-有机体系可以追溯到 20 世纪 60 年代由 Binning 等^[56]在实验室规模上进行的实验,1976 年, Aptel 等^[57]利用接枝 N-乙基吡咯烷酮的聚四氟乙烯薄膜,将渗透汽化技术应用于分离有机液体混合物,用于分离甲醇/甲苯等极性/非极性混合物,得到了选择性较好的膜。后续研究以不对称聚丙烯腈(PAN)膜为基体,通过非均相光引发接枝共聚原位制备出了亲水性有机分离膜。这些膜能够从极性较低的化合物(如环己烷或 MTBE)中去除甲醇,实现高选择性和高渗透通量^[58]。

甲醇的极性在有机溶剂中是较强的。MTBE 因用作汽油中的高辛烷值增强剂而广泛使用。它是由异丁烯与过量的甲醇反应产生的,未反应的甲醇随

后被蒸馏掉并回收。然而,过量甲醇的使用会导致纯化问题,因为甲醇与 MTBE 在质量分数 14.3% 甲醇的混合物中形成共沸物。美国 Separex 公司已经完成了渗透汽化法合成 MTBE 过程中甲醇的分离^[59]。Luo 等^[60]制备了用于 MeOH/MTBE 分离的高性能多晶金属有机框架膜, UiO-66 的高效孔结构和低膜厚度使其在 40 °C 下的总通量高达 5.680 kg/(m² · h), MeOH/MTBE 的分离系数为 28 000。

图 6(a)、6(b)是极性/非极性共沸混合物中 MeOH/MTBE 与 MeOH/甲苯体系分离膜的渗透汽化性能对比图。对于 MeOH/MTBE 体系,无机膜与有机-无机杂化膜在该领域性能较好,而有机-无机杂化膜中 MOF 膜尤为突出, MOF UiO-66 (0.6 nm) 的孔径大小介于 MeOH (0.36 nm) 和 MTBE (0.63 nm) 的动力学直径之间^[61],此外,它还具有两亲性结构,这使得 UiO-66 膜可以很好地分离 MeOH/MTBE。分离因子达到 28 000,通量高于 5 kg/(m² · h)。ZIF-67 膜由于其孔径和对极性分子的优先吸附作用,该膜能很好的分离 MeOH/MTBE^[62]。相对于有机膜与有机-无机杂化膜,无机膜的研究较少,沸石膜的通量达到 1.3 kg/(m² · h),分离因子可超过 10 000。有机膜中的聚芳醚砜分离性能相对较优。对于甲醇/甲苯体系,有机膜的

研究多于有机-无机杂化膜,而有机膜的渗透性与选择性相互制约。对于有机-无机杂化膜,可设计引入具有多功能的官能团,调整孔径大小,从而降低权衡效应带来的不利影响。

3.2 芳香族/脂环族烃类

芳香族化合物与脂环族化合物和其他芳香族化合物的分离研究始于 20 世纪 60 年代初。苯/环己烷(Bz/Cx)是最常见的混合物之一,也是最难分离的混合物之一。

苯和环己烷是用途广泛的重要化学品,使用中通常需要高纯度产品。环己烷是一种非常重要的大宗化学品,很少在原油中发现,因此主要通过苯加氢生产,未反应的苯存在于产品中,必须除去以获得高纯度的环己烷。但是由于苯/环己烷混合物的沸点非常接近,只相差 0.60 K,且两者分子体积近似相等,Lennard-Jones 碰撞直径相差只有 0.08 nm,因此苯与环己烷的分离在膜分离过程中极具挑战性^[63]。此外,环己烷在质量分数 55% 的苯中形成共沸物。目前主要的分离方法是共沸精馏和萃取精馏,这些过程多是通过在混合物中加入第三种组分来进行的,但萃取和吸附是能源密集型的工艺,需要很高的资本投资,因而采用渗透汽化分离具有很大市场潜力。

图 6(c)是芳香族/脂环族烃类中苯/环己烷体系渗透汽化分离膜的性能对比图。可以看出,对于该体系,有机膜与有机-无机杂化膜的性能比较集中,无机膜在该方面的研究较少。因分离体系的物理性质相差微弱,分离挑战性大,对比其他分离体系,该体系通量与分离因子都不太理想。调研中性能最优的膜为 PVA-poly(AN-co-AA)/NaMMT^[64],该极性膜对芳香苯的优先吸附使其在渗透汽化过程中具有较高的分离率,分离因子为 137,通量为 0.169 kg/(m²·h)。苯/环己烷分离过程中的扩散选择性很低,它的分离很大程度上取决于它能否被膜优先吸附。开发新型膜材料是提高分离性能的关键,选择对烃类亲和力和较低的亲水膜可以有效抑制分离过程中的膜溶胀现象。

3.3 芳香族/脂肪族烃类

芳烃/脂肪烃混合物是有机/有机混合物的一个主要分支。1987 年,在欧洲的研究者们首次对芳烃/脂肪烃混合物的分离进行了研究。随着人们对各种石油产品需求的增加和石油资源的紧缺,石油馏分的高效分离与利用逐渐受到石化行业的广泛关注。

芳烃作为石油化工的基本原料以及工业中重要的中间体,常以混合物的形式存在于原油中^[65]。芳烃在原油中的含量不超过几个百分点,其主要来源是石脑油。有一些常见的芳香族/脂肪族混合物可以通过渗透汽化法分离,如甲苯/正庚烷、苯/异辛烷^[26]和甲苯/异辛烷^[66]。

由于芳香/脂肪族混合物具有相似的物理性质和分子大小,因此分离芳香/脂肪族混合物具有较高的挑战性。与传统的萃取精馏、吸附、液液萃取等分离工艺相比,渗透汽化具有分离效率高、条件较简单的特点^[67]。目前,芳烃/脂肪族的分离主要是通过聚合物膜来实现^[68],其分离性能往往受到权衡效应的严重限制。2007 年 Jin 等设计了 MCOF 纳米片,用于制备甲苯/正庚烷混合物渗透汽化分离的促进输运膜。MCOF 纳米片与 Pebax 基质具有良好的界面相容性,提高了膜的稳定性。在 40 °C 条件下,该膜的甲苯/正庚烷分离系数为 4.70,渗透通量为 937 g/(m²·h)。在 168 h 连续试验中,该膜表现出良好的稳定性。

图 6(d)是芳香族/脂肪族烃类混合物中甲苯/正庚烷体系分离膜的性能对比图。可以看出相对于该体系,多集中于有机膜与有机-无机杂化膜的研究。有机-无机杂化膜的性能普遍高于有机膜。Iravaninia 等^[39]采用德国 PolyAn 公司购买的聚胺芳烃选择性复合膜,通过渗透汽化法对甲苯和正庚烷进行了分离。采用间歇式模式研究了进料温度、进料组成和下游压力对渗透通量和选择性的影响。研究结果显示,当进料中甲苯含量为 10% 时,在 85 °C 的温度和 0.2 kPa 的真空压力下,渗透汽化 PSI 最高值为 18.3 kg/(m²·h)[其中通量为 4.610 kg/(m²·h),甲苯选择性为 4.98]。为了实现芳香族/脂肪族烃类混合物的有效分离,有必要开发高选择性、高通透性和低溶胀性的膜。已经开发了各种物理和化学方法来修饰膜的结构,例如探索具有明确分级结构的填料掺入聚合物基质中来制造混合基质膜,促进膜和芳烃之间的电荷转移以提高膜的溶解度和力学性能。

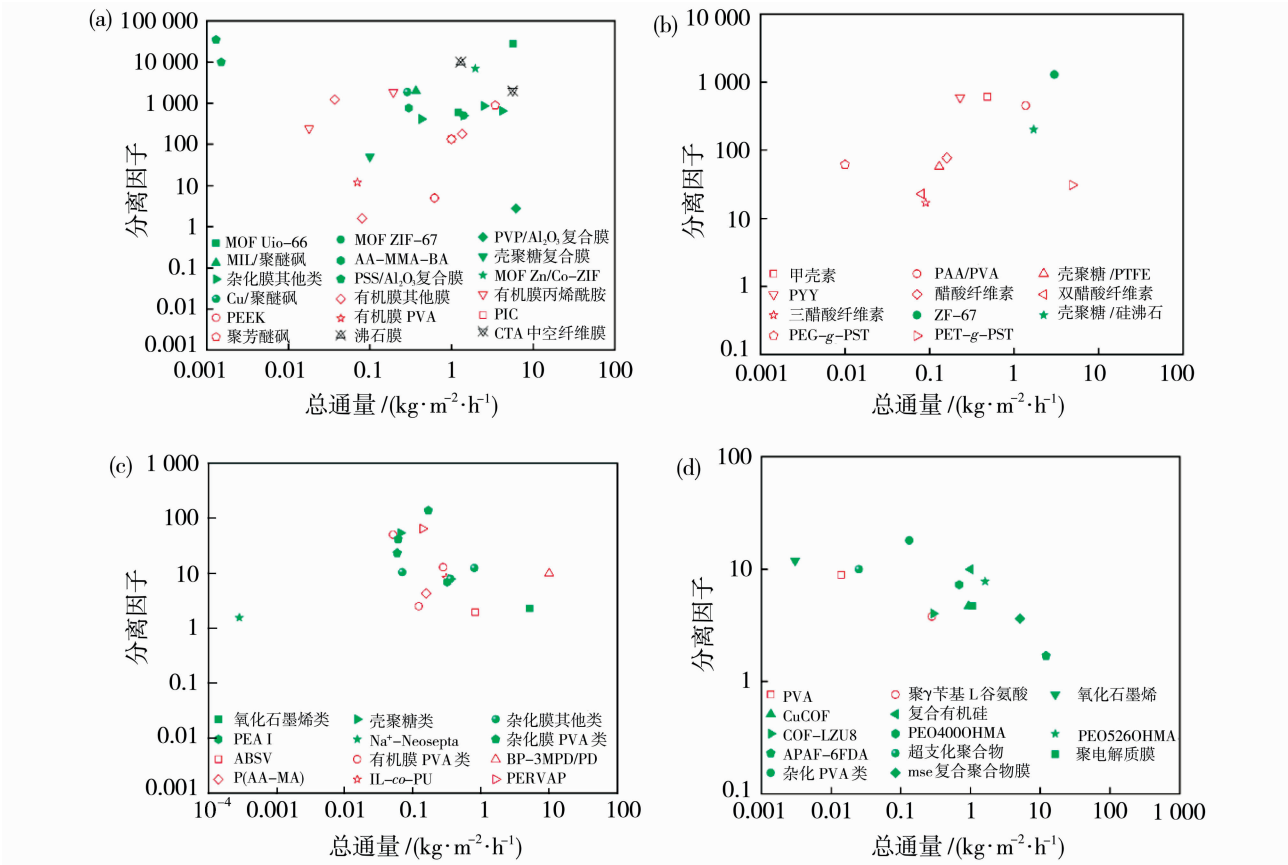
3.4 同分异构体系

由于同分异构体种类繁多,其功能性也较复杂,探索新型材料用于分离异构体在环境科学、化学工业和生命科学中具有重要意义。然而,同分异构体相似的物理化学性质使得它们的分离极具挑战性。低温蒸馏和结晶是分离异构体的传统技术,但它们通

常伴随着高能耗. 使用渗透汽化分离同分异构体的应用较少, 该方面研究目前处于初级阶段.

二甲苯异构体包括对二甲苯、间二甲苯和邻二甲苯, 在化学工业中有不同的应用和价值. 其中, 对二甲苯是制造对苯二甲酸 (PTA) 和二甲基对苯二甲酸 (DMT) 的主要原料, 还可以制造聚对苯二甲酸 (PET) 和聚丁基对苯二甲酸 (PBT) 等多种聚酯产品. 对二甲苯的动力学直径约为 0.58 nm, 而其异构体, 邻二甲苯和间二甲苯约为 0.68 nm, 因此运用常规方法不易将它们分离. 对二甲苯作为 BTX 芳烃 (苯、甲苯和二甲苯异构体) 的一部分, 须通过蒸馏、反应过程和结晶或吸附从乙苯、间二甲苯和邻二甲

苯中分离出来. 然而, 由于间二甲苯和邻二甲苯的分子结构相似, 沸点接近, 分离比较困难^[69], 是目前大部分工业原料中同分异构体分离所面临的挑战. 与蒸馏和吸附相比, 膜分离因其低能耗、易于操作和成本效益而被认为是非常有前途的替代方法. Kusunocahyo 等^[70]通过将醋酸纤维素 (CA) 的羟基转化为二硝基苯 (DNP) 制成膜, 并研究了其对二甲苯异构体混合物的渗透汽化性能. DNP 的两个硝基与二甲苯异构体等有机物表现出不同的相互作用^[71]. 该膜对二甲苯异构体的渗透汽化也表现出良好的选择性, 优先渗透组分顺序为对二甲苯>间二甲苯>邻二甲苯.



(a) 甲醇/甲基叔丁基醚体系^[31,60,72-86]; (b) 甲醇/甲苯体系^[62,87-91]; (c) 苯/环己烷体系^[63-64,92-103]; (d) 甲苯/正庚烷体系^[37-46]. 空心图标为有机膜, 特殊图标为无机膜, 实心图标为有机-无机杂化膜

图 6 不同体系分离膜的渗透汽化性能

Fig. 6 Pervaporation properties of separate membranes of different systems

化学工业中存在许多恒/共沸物分离, 往往成本高、能耗大, 渗透汽化这一新兴技术有望对许多有机混合物体系的高效分离带来曙光. 从膜材料的角度来看, 虽然有机膜研究较多, 无机膜也有涉及, 但近年来有机-无机杂化膜材料得到了蓬勃发展 (图 6).

一些杂化膜 (如 MOF 膜) 在极性/非极性有机物混合物 (如 MeOH/MTBE) 分离中展现出高分离因子 (>10 000) 和高渗透通量 [$>5 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]. 然而, 芳香族/脂环族烃类体系、芳香族/脂肪族烃类体系和同分异构体体系的渗透通量和分离因子仍需同步大

幅提升. 鉴于膜结构与性能之间的构效关系, 基于溶解扩散和尺寸筛分机理, 理性设计膜孔官能团及尺寸, 发展低厚度、低缺陷分离层的制备方法, 仍然是未来研究的重点.

4 总结与展望

近年来, 渗透汽化在有机混合物分离领域的研究愈来愈多. 经济、安全、环保等独特的优势, 使渗透汽化具有可以与经典分离技术竞争的潜力. 本文从膜材料、膜制备方法、应用等方面综述了有机混合物分离渗透汽化膜的最新进展.

从渗透汽化被提出的百年来, 人们对渗透汽化膜材料、传输机理及其应用进行了大量的研究, 取得了较大的进展. 但是, 在有机混合物分离领域, 渗透汽化的应用仍然遇到一些限制. 用于脱水或者脱有机物的膜材料在用于有机混合物分离时性能往往不理想, 一般需要对制备方法进行改进, 例如发展高精度、低成本的膜制备技术, 如精密涂布、溅射沉积等, 以实现大面积均匀、无缺陷的膜制备; 引入膜后处理技术, 如热处理、化学处理等, 以进一步改善膜的性能和稳定性, 延长膜的使用寿命. 在实际工业应用中, 大面积均匀、无缺陷的膜制备技术尚在发展. 对于实际工况条件下有机混合物的分离, 现有膜往往缺乏足够高的渗透汽化性能和长期稳定性. 具体而言, 对于无机膜, 低厚度低缺陷分离层的制备仍有挑战, 且无机膜材料亟需扩充; 有机膜的造价较低且易于规模化, 然而其机械性能不高, 稳定性较差, 易溶胀. 未来需通过提高交联度、引入刚性单体等策略进行改善; 有机-无机杂化膜具有广阔的应用前景. MOF膜和混合基质膜具有丰富的结构且制备方法多样, 将显著推动渗透汽化有机混合物分离的工业进程.

尽管渗透汽化膜在有机混合物分离领域还未取得大规模工业应用, 但新型膜材料和制膜工艺的快速发展, 不会使其离我们太远.

参考文献:

- [1] Noble R D, Stern S A. Membrane separations technology: Principles and applications[M]//Elsevier, 1995.
- [2] 丁建武, 张伟东. 渗透汽化膜分离技术的工业应用进展[J]. 船电技术, 2017, 37(10): 68—72.
- [3] Xu L H, Li S H, Mao H, *et al.* Highly flexible and superhydrophobic MOF nanosheet membrane for ultrafast alcohol-water separation [J]. Science, 2022, 378 (6617): 308—313.
- [4] 邓麦村, 金万勤. 膜技术手册[M]//北京: 化学工业出版社, 2020.
- [5] 刘晓琦, 张延安, 刘燕, 等. 壳聚糖膜在渗透汽化中的研究进展 [J]. 材料导报, 2021, 25(1): 1224—1231.
- [6] Nam S Y, Lee Y M. Pervaporation and properties of chitosan-poly (acrylic acid) complex membranes [J]. J Membr Sci, 1997, 135(2): 161—171.
- [7] Tusel G, Ballweg A. Method and apparatus for dehydrating mixtures of organic liquids and water [P]. JPS5881401A, 1983.
- [8] Cote A P, Benin A I, Ockwig N W, *et al.* Porous, crystalline, covalent organic frameworks [J]. Science, 2005, 310(5751): 1166—1170.
- [9] Morigami Y, Kondo M, Abe J, *et al.* The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane [J]. Sep Purif Technol, 2001, 25(1/2/3): 251—260.
- [10] Noack M, Kölsch P, Dittmar A, *et al.* Proof of the ISS-concept for LTA and FAU membranes and their characterization by extended gas permeation studies [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2007, 102(1/2/3): 1—20.
- [11] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306(5696): 666—669.
- [12] Yoon H W, Cho Y H, Park H B. Graphene-based membranes: Status and prospects [J]. Philos Transact Royal Soc A: Math, Phys Eng Sci, 2016, 374(2060): 20150024.
- [13] Zhang G, Li J, Wang N, *et al.* Enhanced flux of polydimethylsiloxane membrane for ethanol permselective pervaporation via incorporation of MIL-53 particles [J]. J Membr Sci, 2015, 492: 322—330.
- [14] Xu X, Nikolaeva D, Hartanto Y, *et al.* MOF-based membranes for pervaporation [J]. Sep Purif Technol, 2021, 278: 119—233.
- [15] Liu X L, Li Y S, Zhu G Q, *et al.* An organophilic pervaporation membrane derived from metal-organic framework nanoparticles for efficient recovery of bioalcohols [J]. Angew Chem Int Ed, 2011, 45(50): 10636—10639.
- [16] Cavka J H, Jakobsen S, Olsbye U, *et al.* A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability [J]. J Am Chem

- Soc, 2008, 130(42): 13850—13851.
- [17] Morris W, Stevens C J, Taylor R E, *et al.* NMR and X-ray study revealing the rigidity of zeolitic imidazolate frameworks [J]. J Phys Chem C, 2012, 116(24): 13307—13312.
- [18] Wojciech B, David F J, Stephanie K. Vapor-phase metalation by atomic layer deposition in a metal-organic framework[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(28): 10294—10297.
- [19] Wu X, Wei W, Jiang J, *et al.* High-flux high-selectivity metal-organic framework MIL-160 membrane for xylene isomer separation by pervaporation[J]. Angew Chem Int Ed, 2018, 57(47): 15354—15358.
- [20] Banerjee R, Phan A, Wang B, *et al.* High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture [J]. Science, 2008, 319(5865): 939—943.
- [21] Kwon H T, Jeong H K, Lee A S, *et al.* Heteroepitaxially grown zeolitic imidazolate framework membranes with unprecedented propylene/propane separation performances [J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(38): 12304—12311.
- [22] Lock N, Wu Y, Christensen M, *et al.* Elucidating negative thermal expansion in MOF-5[J]. J Phys Chem C, 2010, 114(39): 16181—16186.
- [23] Qiu S, Xue M, Zhu G. Metal-organic framework membranes: From synthesis to separation application [J]. Chem Soc Rev, 2014, 43(16): 6116—6140.
- [24] Peng N, Widjojo N, Sukitpeneit P, *et al.* Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: Past, present, and future[J]. Prog Polym Sci, 2012, 37(10): 1401—1424.
- [25] 史宝利, 吴庸烈, 李国民. 聚酰亚胺中空纤维膜用于甲醇/甲基叔丁基醚的分离[J]. 功能高分子学报, 2002, 2:167—170.
- [26] Mandal M K, Bhattacharya P. Poly(vinyl acetal) membrane for pervaporation of benzene-isooctane solution[J]. Sep Purif Technol, 2008, 61(3): 332—340.
- [27] Alibakhshian F, Pourafshari C M, Asghari M. Thin film composite membranes with desirable support layer for MeOH/MTBE pervaporation [J]. J Appl Polym Sci, 2019, 136(22): 47519.
- [28] Johnson E, Arshad S E. Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review [J]. Applied Clay Science, 2014, 97:215—221.
- [29] Jusoh N, Yeong Y F, Mohamad M, *et al.* Rapid—synthesis of zeolite T via sonochemical-assisted hydro-thermal growth method [J]. Ultrason Sonochem, 2017, 34:273—280.
- [30] Liu X. Metal-organic framework UiO-66 membranes [J]. Front Chem Sci Eng, 2020, 14:216—232.
- [31] Wang W J, Pan W Y, Wei X L, *et al.* Hetero-metal solution to construct high permselective zeolite membranes[J]. J Environ Chem Eng, 2022, 10(6): 108984.
- [32] Hoar T, Mott N. A mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium [J]. J Phys Chem Solids, 1959, 9(2): 97—99.
- [33] Young L, Smith D. Models for ionic conduction in anodic oxide films [J]. J Electrochem Soc, 1979, 126(5): 765.
- [34] Han G L, Chen Z, Cai L F, *et al.* Post-synthetic MIL-53(Al)-SO₃H incorporated sulfonated polyarylethersulfone with cardo (SPES-C) membranes for separating methanol and methyl tert-butyl ether mixture [J]. Sep Purif Technol, 2019, 220: 268—275.
- [35] Chaudhari S, Jo S, Kim S, *et al.* Hydrophobic tuning of PDMS-PVDF hollow fiber membranes for enhanced isopropanol recovery in pentane diol production process via pervaporation[J]. J Taiwan Inst Chem Eng, 2023, 151:105108.
- [36] Yuan C, Liu Q, Chen H, *et al.* Mussel-inspired polydopamine modification of supports for the facile synthesis of zeolite LTA molecular sieve membranes [J]. RSC Adv, 2014, 4(79): 41982—41988.
- [37] Pakizeh M, Karami M, Kooshki S, *et al.* Advanced toluene/*n*-heptane separation by pervaporation: Investigating the potential of graphene oxide (GO)/PVA mixed matrix membrane[J]. J Taiwan Inst Chem Eng, 2023, 150:105025.
- [38] Kononova S V, Kremnev R V, Suvorova E I, *et al.* Pervaporation membranes with poly(γ -benzyl-L-glutamate) selective layers for separation of toluene/*n*-heptane mixtures [J]. J Membr Sci, 2015, 477:14—24.
- [39] Iravaninia M, Mirfendereski M, Mohammadi T. Pervaporation separation of toluene/*n*-heptane mixtures using a MSE-modified membrane: Effects of operating conditions[J]. Chem Eng Res Des, 2012, 90(3): 397—408.
- [40] Dong G, Zhang Y, Pang X, *et al.* Sub-nanometer scale tailoring of the microstructures of composite organosilica membranes for efficient pervaporation of toluene/*n*-heptane mixtures [J]. J Membr Sci, 2023, 672: 121469.

- [41] Zhang L, Wang L, Wang N, *et al.* Covalent organic frameworks hybrid membrane with optimized mass transport nanochannel for aromatic/aliphatic mixture pervaporation[J]. *J Membr Sci*, 2020, 598:117652.
- [42] Frahn J, Malsch G, Matuschewski H, *et al.* Separation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by photo-modified poly (acrylonitrile) membranes[J]. *J Membr Sci*, 2004, 234(1/2): 55—65.
- [43] Li Z, Zhang B, Qu L, *et al.* A novel atmospheric dielectric barrier discharge (DBD) plasma graft-filling technique to fabricate the composite membranes for pervaporation of aromatic/aliphatic hydrocarbons[J]. *J Membr Sci*, 2011, 371(1/2): 163—170.
- [44] Schwarz H H, Malsch G. Polyelectrolyte membranes for aromatic-aliphatic hydrocarbon separation by pervaporation[J]. *J Membr Sci*, 2005, 247(1/2): 143—152.
- [45] Ribeiro C P, Freeman B D, Kalika D S, *et al.* Aromatic polyimide and polybenzoxazole membranes for the fractionation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by pervaporation[J]. *J Membr Sci*, 2012, 390:182—193.
- [46] Wang N, Wang L, Zhang R, *et al.* Highly stable “pore-filling” tubular composite membrane by self-crosslinkable hyperbranched polymers for toluene/*n*-heptane separation[J]. *J Membr Sci*, 2015, 474:263—272.
- [47] Anokhina T S, Ershova T O, Anisimov A A, *et al.* Pervaporation and gas separation properties of high-molecular ladder-like polyphenylsilsesquioxanes [J]. *Polymers*, 2023, 15(15): 3277.
- [48] Aloraini S, Mathias M, Crone J, *et al.* Crosslinking of branched PIM-1 and PIM-Py membranes for recovery of toluene from dimethyl sulfoxide by pervaporation [J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2023, 5(2): 1145—1158.
- [49] Wang Z, Kumakiri I, Tanaka K, *et al.* NaY zeolite membranes with high performance prepared by a variable-temperature synthesis [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2013, 182: 250—258.
- [50] Han X, Sun H, Liu L, *et al.* Improved desulfurization performance of polydimethylsiloxane membrane by incorporating metal organic framework CPO-27-Ni [J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 217:86—94.
- [51] Zhan X, Gao K, Jia Y, *et al.* Enhanced desulfurization performance of ZIF-8/PEG MMMs: Effect of ZIF-8 particle size [J]. *Membranes*, 2023, 13(5): 515.
- [52] Wu F, Cao Y, Liu H, *et al.* High-performance UiO-66-NH₂ tubular membranes by zirconia-induced synthesis for desulfurization of model gasoline via pervaporation[J]. *J Membr Sci*, 2018, 556: 54—65.
- [53] Yu S, Pan F, Yang S, *et al.* Enhanced pervaporation performance of MIL-101 (Cr) filled polysiloxane hybrid membranes in desulfurization of model gasoline [J]. *Chem Eng Sci*, 2015, 135: 479—488.
- [54] Yu S, Jiang Z, Ding H, *et al.* Elevated pervaporation performance of polysiloxane membrane using channels and active sites of metal organic framework CuBTC [J]. *J Membr Sci*, 2015, 481:73—81.
- [55] Smitha B. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation? A review[J]. *J Membr Sci*, 2004, 241(1): 1—21.
- [56] Binning R, Lee R, Jennings J, *et al.* Separation of liquid mixtures by permeation [J]. *Ind Eng Chem*, 1961, 53(1): 45—50.
- [57] Aptel P, Challard N, Cuny J, *et al.* Application of the pervaporation process to separate azeotropic mixtures [J]. *J Membr Sci*, 1976, 1:271—287.
- [58] Schwarz H H, Apostel R, Paul D. Membranes based on polyelectrolyte-surfactant complexes for methanol separation[J]. *J Membr Sci*, 2001, 194(1): 91—102.
- [59] Nam S Y, Lee Y M. Pervaporation separation of methanol/methyl *t*-butyl ether through chitosan composite membrane modified with surfactants [J]. *J Membr Sci*, 1999, 157(1):63—71.
- [60] Luo C, Cong S, Luan L, *et al.* High performance MOF UiO-66 membranes for MeOH/MTBE separation[J]. *J Membr Sci*, 2024, 693:122335.
- [61] Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(5): 1477—1504.
- [62] Sun H, Wang F, Li X, *et al.* Facile fabrication of a continuous ZIF-67 membrane for efficient azeotropic organic solvent mixture separation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(15): e202300262.
- [63] Sun H, Lu L, Peng F, *et al.* Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through CMS-filled poly (vinyl alcohol) membranes[J]. *Sep Purif Technol*, 2006, 52(2): 203—208.
- [64] Banerjee A, Ray S K. Synthesis of novel composite membranes by in-situ intercalative emulsion polymerization for separation of aromatic-aliphatic mixtures by pervaporation[J]. *J Membr Sci*, 2020, 597:117729.
- [65] Qin J, Ye Q, Xiong X, *et al.* Control of benzene—cyclohexane separation system via extractive distillation

- using sulfolane as entrainer[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52(31): 10754—10766.
- [66] Matsui S, Paul D R. Pervaporation separation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by a series of ionically crosslinked poly (*n*-alkyl acrylate) membranes[J]. *J Membr Sci*, 2003, 213(1/2): 67—83.
- [67] Jiang L Y, Wang Y, Chung T S, *et al.* Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation [J]. *Prog Polym Sci*, 2009, 34(11): 1135—1160.
- [68] Liu H X, Wang N, Zhao C, *et al.* Membrane materials in the pervaporation separation of aromatic/aliphatic hydrocarbon mixtures — A review[J]. *Chin J Chem Eng*, 2018, 26(1): 1—16.
- [69] Yang Y, Bai P, Guo X. Separation of xylene isomers; A review of recent advances in materials[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56(50): 14725—14753.
- [70] Kusumocahyo S P, Ichikawa T, Shinbo T, *et al.* Pervaporative separation of organic mixtures using dinitrophenyl group-containing cellulose acetate membrane [J]. *J Membr Sci*, 2005, 253(1/2): 43—48.
- [71] Ishihara K, Matsui K, Fujii H, *et al.* Separation of xylene isomers by pervaporation through a highly permselective polymer membrane having dinitrophenyl group[J]. *Chem Lett*, 1985, 14(11): 1663—1666.
- [72] Han G L, Gong Y, Zhang Q G, *et al.* Polyarylether-sulfone with cardo/poly (vinyl pyrrolidone) blend membrane for pervaporation of methanol/methyl tert-butyl ether mixtures[J]. *J Membr Sci*, 2013, 448: 55—61.
- [73] Li Y, Zhang B. Defects reparation and surface hydrophilic modification of zeolite beta membranes with spherical polyelectrolyte complex nanoparticles via vacuum-wiping deposition technique [J]. *J Membr Sci*, 2020, 602: 117977.
- [74] Zereszki S, Figoli A, Madaeni S S, *et al.* Pervaporation separation of MeOH/MTBE mixtures with modified PEEK membrane; Effect of operating conditions [J]. *J Membr Sci*, 2011, 371(1/2): 1—9.
- [75] Cai B, Zhou Y, Gao C. Modified performance of cellulose triacetate hollow fiber membrane [J]. *Desalination*, 2002, 146(1/2/3): 331—336.
- [76] Yoshida W, Cohen Y. Ceramic-supported polymer membranes for pervaporation of binary organic/organic mixtures[J]. *J Membr Sci*, 2003, 213(1/2): 145—157.
- [77] Han G L, Zhou K, Lai A N, *et al.* $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})_n/\text{SPES-C}$ mixed matrix membranes for separation of methanol/methyl tert-butyl ether mixtures[J]. *J Membr Sci*, 2014, 454: 36—43.
- [78] Zhang L, Chen H L, Pan Z R. Study on swelling behavior and pervaporation properties of AA-MMA-BA copolymers for separation of methanol/MTBE/ C_5 mixtures[J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, 87(14): 2267—2271.
- [79] Kim S G, Kim Y I, Yun H G, *et al.* Preparation of asymmetric PVA membranes using ternary system composed of polymer and cosolvent[J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, 88(13): 2884—2890.
- [80] Gozzelino G, Malucelli G. Permeation of methanol/methyl-*t*-butyl ether mixtures through poly(ethylene-co-vinyl acetate) films [J]. *Colloids Surf A*, 2004, 235(1/2/3): 35—44.
- [81] Ma X, Hu C, Guo R, *et al.* HZSM5-filled cellulose acetate membranes for pervaporation separation of methanol/MTBE mixtures [J]. *Sep Purif Technol*, 2008, 59(1): 34—42.
- [82] Wang Y, Yang L, Luo G, *et al.* Preparation of cellulose acetate membrane filled with metal oxide particles for the pervaporation separation of methanol/methyl tert-butyl ether mixtures[J]. *Chem Eng J*, 2009, 146(1): 6—10.
- [83] Wu H, Fang X, Zhang X, *et al.* Cellulose acetate-poly (*N*-vinyl-2-pyrrolidone) blend membrane for pervaporation separation of methanol/MTBE mixtures[J]. *Sep Purif Technol*, 2008, 64(2): 183—191.
- [84] Knozowska K, Thür R, Kujawa J, *et al.* Fluorinated MOF-808 with various modulators to fabricate high-performance hybrid membranes with enhanced hydrophobicity for organic-organic pervaporation [J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 264: 118315.
- [85] Zhang L, Chen H L, Zhou Z J, *et al.* Pervaporation of methanol/MTBE/ C_5 ternary mixtures through the CA membrane[J]. *Desalination*, 2002, 149(1/2/3): 73—80.
- [86] Kim S G, Lim G T, Jegal J, *et al.* Pervaporation separation of MTBE (methyl tert-butyl ether) and methanol mixtures through polyion complex composite membranes consisting of sodium alginate/chitosan [J]. *J Membr Sci*, 2000, 174(1): 1—15.
- [87] Huang R Y M, Moon G Y, Pal R. *N*-acetylated chitosan membranes for the pervaporation separation of alcohol/toluene mixtures[J]. *J Membr Sci*, 2000, 176(2): 223—231.
- [88] Park H C, Meertens R M, Mulder M H V, *et al.*

- Pervaporation of alcohol-toluene mixtures through polymer blend membranes of poly(acrylic acid) and poly(vinyl alcohol)[J]. *J Membr Sci*, 1994, 90(3): 265—274.
- [89] Moulik S, Bukke V, Sajja S C, *et al.* Chitosan-polytetrafluoroethylene composite membranes for separation of methanol and toluene by pervaporation[J]. *Carbohydr Polym*, 2018, 193:28—38.
- [90] Bhat A A, Pangarkar V G. Methanol-selective membranes for the pervaporative separation of methanol-toluene mixtures[J]. *J Membr Sci*, 2000, 167(2): 187—201.
- [91] Patil M B, Aminabhavi T M. Pervaporation separation of toluene/alcohol mixtures using silicalite zeolite embedded chitosan mixed matrix membranes[J]. *Sep Purif Technol*, 2008, 62(1): 128—136.
- [92] Inui K, Tsukamoto K, Miyata T, *et al.* Permeation and separation of a benzene/cyclohexane mixture through benzoylchitosan membranes[J]. *J Membr Sci*, 1998, 138(1): 67—75.
- [93] Shen J N, Chu Y X, Ruan H M, *et al.* Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through mixed matrix membranes of chitosan and Ag⁺/carbon nanotubes[J]. *J Membr Sci*, 2014, 462:160—169.
- [94] Darkow R, Yoshikawa M, Kitao T, *et al.* Photomodification of a poly(acrylonitrile-*co*-butadiene-*co*-styrene) containing diaryltetrazolyl groups[J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1994, 32(9): 1657—1664.
- [95] Park C K, Oh B K, Choi M J, *et al.* Separation of benzene/cyclohexane by pervaporation through chelate poly(vinyl alcohol)/poly(allyl amine) blend membrane[J]. *Polym Bull*, 1994, 33: 591—598.
- [96] Xu G, Zhu W. Pervaporation for separating benzene/cyclohexane mixture by P(AA-MA) copolymer membranes[J]. *Chin J Polym Sci*, 2011, 29(3): 288—295.
- [97] Xi T, Lu Y, Ai X, *et al.* Ionic liquid copolymerized polyurethane membranes for pervaporation separation of benzene/cyclohexane mixtures[J]. *Polymer*, 2019, 185:121948.
- [98] Maji S, Banerjee S. Preparation of new semifluorinated aromatic poly(ether amide)s and evaluation of pervaporation performance for benzene/cyclohexane 50/50 mixture[J]. *J Membr Sci*, 2010, 349(1/2): 145—155.
- [99] Zahlan H, Saeed W S, Alqahtani S, *et al.* Separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation using poly(ethylene-*co*-vinylalcohol) and carbon nanotube-filled poly(vinyl alcohol-*co*-ethylene) membranes[J]. *Separation*, 2020, 7(4): 68.
- [100] Sarkhel D, Roy D, Bandyopadhyay M, *et al.* Studies on separation characteristics and pseudo-equilibrium relationship in pervaporation of benzene-cyclohexane mixtures through composite PVA membranes on PAN supports[J]. *Sep Purif Technol*, 2003, 30(1): 89—96.
- [101] Wu L, Liao Y, Wang T, *et al.* Synthesis of Co(OH)₂/poly(MMA-St-APEG) mixed matrix membranes by in-situ microemulsion polymerization for pervaporation separation of benzene/cyclohexane mixture[J]. *Colloids Surf A*, 2022, 651: 129712.
- [102] Maji S, Banerjee S. Synthesis and characterization of new meta connecting semifluorinated poly(ether amide)s and their pervaporation properties for benzene/cyclohexane mixtures[J]. *J Membr Sci*, 2010, 360(1/2): 380—388.
- [103] Polotskaya G, Tian N, Faykov I, *et al.* Novel design of *co*-poly(hydrazide imide) and its complex with Cu(II) for membrane separation of methanol/dimethyl carbonate mixture[J]. *Membranes*, 2023, 13(2): 160.

Separation of organic mixtures by pervaporation

JIANG Kangkang, LUAN Liping, LIU Xinlei

(Tianjin University, School of Chemical Engineering and Technology, Chemical Engineering Research Center, Tianjin Key Laboratory of Membrane Science and Desalination Technology, State Key Laboratory of Chemical Engineering (Tianjin University), Tianjin 300072, China)

Abstract: In this paper, for organic / organic separation, the pervaporation membrane materials (organic membranes, inorganic membranes, organic-inorganic hybrid membranes), the preparation methods and

(下转第 196 页)

Research progress of vapor permeation membrane separation in pharmaceutical and chemical industry

LIU Qin¹, WANG Yan¹, WU Siyuan¹,
LI Wancheng¹, WU Bo¹, LI Chuanrun^{1,2}

(1. Pharmaceutical Engineering Technology Research Center, School of Pharmacy, Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230012, China; 2. Anhui Province Key Laboratory of Pharmaceutical Preparation Technology and Application, Hefei 230012, China)

Abstract: Vapor permeation is one of the new membrane separation technologies in recent years. Mixture in the form of vapor feed, by the chemical gradient (pressure, temperature) as the driving force, the use of each component in the membrane dissolution and diffusion properties of the difference between the membrane to achieve the separation of the mixture of membrane technology. Vapor permeation membrane separation process is directly in contact with vapor, pollution is small, not only simplifies the process flow, but also reduces energy consumption. Simple operation can be effectively combined with other separation technologies such as distillation, adsorption, etc. , to form an integrated separation system to improve the overall separation efficiency and selectivity. At present, vapor permeation industrial equipment can realize the dehydration of alcohols, ethers, ketones, esters, hydrocarbons and other systems, with a yield of more than 99%. Vapor permeation coupled with hydrolysis reaction; the conversion rate of ethyl lactate was nearly 100%. Therefore, in the petrochemical industry, traditional Chinese medicine, water treatment and other industrial fields have broad application prospects. In this paper, commonly used vapor permeation membrane materials were discussed. The current status of the application of vapor permeation membrane separation technology was summarized. The value of the vapor permeation membrane coupling process was summarized; the prospects of the vapor permeation membrane separation technology were outlook. To provide reference for the research of steam permeation membrane separation technology, with a view to ultimately realizing the efficient comprehensive utilization of vapor permeation membrane in the field of pharmaceutical and chemical industry.

Key words: membrane; vapor permeation; gas; mixtures; separation

(上接第 184 页)

separation applications (polar/non-polar organic compounds, aromatic/aliphatic hydrocarbons, aromatic/aliphatic hydrocarbons, isomerization systems) were reviewed. The relationship among membrane material structure, membrane preparation method and membrane properties was analyzed, and the challenges and opportunities in the field of pervaporation organic mixture separation membrane were pointed out. The preparation of low-defect inorganic membranes still has challenges, and inorganic membrane materials need to be expanded. The cost of organic membranes is low and they are easy to scale up. But, swelling is always observed, which can be mitigated by increasing crosslinking degree and introducing rigid monomers. Organic-inorganic hybrid membranes, such as MOF membranes and mixed matrix membranes, have a variety of structures and can be prepared by different methods, which will significantly promote the industrial process of pervaporation for organic mixture separation. Finally, the future development trend of pervaporation organic mixture separation membranes was prospected.

Key words: pervaporation; membrane; separation; organic mixtures