

学校编码: 10384

学号: 20620061152035

分类号 _____ 密级 _____

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

乙酸乙酯-乙醇-水共沸物渗透汽化脱水

Pervaporation Dehydration of Ethyl Acetate-Ethanol-Water
Azeotrope

张 秀 华

指导教师姓名: 刘庆林 教授

专业名称: 化学工程

论文提交日期: 2009年5月

论文答辩时间: 2009年5月

学位授予日期: 2009年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文(包括纸质版和电子版)，允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

()1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

()2.不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人(签名)：

年 月 日

摘 要

乙酸乙酯是重要的工业溶剂，直接酯化法制得的乙酸乙酯粗产品中含有乙醇和水，这三者会形成各种两元或三元共沸物。若采用萃取精馏、共沸精馏等方法进行分离，流程复杂，能耗大，成本较高。渗透汽化作为一种新型的分离技术，在共沸物系、近沸物系的分离中具有突出的优势。由于产品中乙酸乙酯含量较高，且具有良好的溶解性能，本论文采用亲水材料进行乙酸乙酯-乙醇-水三元共沸物脱水，分别以阳离子型聚合物壳聚糖(CS)和非离子型聚合物聚乙烯醇(PVA)为膜材料，通过对其进行改性，制备渗透汽化膜。利用红外光谱(FT-IR)，X-射线衍射(XRD)，扫描电镜(ESEM)，热重分析(TG-DTG)，接触角分析，密度检测等手段对膜的物理化学结构进行表征，系统研究膜的溶胀吸附、扩散以及渗透汽化性能。

为了提高膜的亲水性，利用强极性的亲水材料聚乙烯吡咯烷酮(PVP)进行共混，ESEM 测试结果表明 PVP 与 CS、PVA 共混效果良好。实验表明，随着 PVP 含量的提高，膜的亲水性增强，溶胀度增加，渗透通量提高。当进料温度为 25 °C 时，CS/PVP₂₅/GA_{0.33} 膜的通量和分离因子分别为 1033 g·m⁻²·h⁻¹ 和 289；PVA_{2.5}/PVP_{1.5}/GA₁ 膜的通量和分离因子分别为 713 g·m⁻²·h⁻¹ 和 372。

为了提高膜的稳定性，利用戊二醛(GA)进行交联，并对膜进行热处理。实验表明，GA 交联能有效的抑制膜的溶胀，提高膜的分离因子。当进料温度为 25 °C 时，CS/PVP₁₀/GA_{0.47} 膜的通量和分离因子分别为 521 g·m⁻²·h⁻¹ 和 1220；PVA₃/PVP₁/GA_{1.2} 膜的通量和分离因子为 493 g·m⁻²·h⁻¹ 和 812。

本文还研究了料液温度对膜渗透汽化性能的影响，结果表明，随着温度升高，膜的溶胀度增大，渗透通量增加，分离因子减小。当进料温度为 45 °C 时，CS/PVP₁₅/GA_{0.33} 膜的通量和分离因子分别为 1297 g·m⁻²·h⁻¹ 和 481；PVA₃/PVP₁/GA₁ 膜的通量和分离因子分别为 801 g·m⁻²·h⁻¹ 和 292，CS 膜长时间浸泡在较高温度的溶液中，可能会被溶剂塑化。与之相比，PVA 膜体现了较好的耐溶剂性。总体而言，PVA 膜和 CS 膜都具有很好的分离性能，而且成本低廉。

关键字：乙酸乙酯；渗透汽化；脱水

Abstract

Ethyl acetate is an important industrial solvent and can be produced via direct etherification. The resultant crude product containing ethanol and water will form ternary azeotropes. Azeotropic distillation and extractive distillation have been used for the purification of ethyl acetate; however, both of the two processes are suffering from high capital and operating costs because entrainers are required. Pervaporation is an energy efficient process for the separation of organic mixtures, and it is especially attractive for the separation of azeotropic and close-boiling point mixtures. In this thesis, hydrophilic membrane materials were used for the dehydration of ethyl acetate/ethanol/water azeotrope by pervaporation. Chitosan (CS), a kind of cationic polymer, and polyvinyl alcohol (PVA), a kind of nonionic polymer, were selected as the main membrane materials. Both of them were modified to prepare pervaporation membranes. The membranes were characterized by FT-IR, XRD, ESEM, TG-DTG, and contact angle and density measurements. Sorption-desorption, diffusion and pervaporation were also carried out to characterize their performance.

Polyvinyl pyrrolidone (PVP), an idea hydrophilic membrane material, was used to enhance the hydrophilicity of the membranes. ESEM tests showed that PVP had good compatibility with both CS and PVA. Experimental results indicated that the hydrophilicity of the membranes was enhanced, the swelling degree and permeation flux increased. The CS/PVP25/GA0.33 membrane has a good permeation flux of $1033 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ and separation factor of 289 at 25°C ; the PVA2.5/PVP1.5/GA1 membrane has a good permeation flux of $713 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ and separation factor of 372 at 25°C .

In order to improve the stability of the membranes, glutaraldehyde (GA) was used as a cross-linking agent, and the membranes were annealed after preparation. Experimental observation showed that the cross-linking can effectively restrain the excess swelling, and as a result, the separation factors increased. The CS/PVP10/GA0.47 membrane exhibits a good separation factor of 1220 and permeation flux of $521 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$; and the PVA3/PVP1/GA1.2 membrane exhibits a good separation factor of 812 and permeation flux of $493 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.

The influence of feed temperature was also studied. Experimental observations indicated that with increasing temperature, the swelling of the membranes and the permeation flux increased, whereas the separation factor decreased at the same time. The CS/PVP15/GA0.33 membrane exhibits a good permeation flux of $1297 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ and a separation factor of 481, respectively. And the PVA3/PVP1/GA1 membrane exhibits a good permeation flux of $801 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ and a separation factor of 292, respectively. After immersing in the azeotrope for a long time at an elevated temperature, the CS membranes may be solvated. The PVA membranes exhibit a better stability than the CS membranes. In a word, the modified CS and PVA membranes exhibited good separation performance with low cost.

Keywords: Ethyl acetate; Pervaporation; Dehydration

目 录

第一章 文献综述	1
1.1 乙酸乙酯简介	1
1.1.1 乙酸乙酯的性质与用途.....	1
1.1.2 乙酸乙酯的合成.....	1
1.1.3 乙酸乙酯产品的分离.....	3
1.2 渗透汽化	3
1.2.1 膜分离技术.....	3
1.2.2 渗透汽化概述.....	4
1.2.3 渗透汽化的发展.....	5
1.2.4 渗透汽化的传质原理.....	5
1.2.5 渗透汽化性能表征.....	8
1.2.6 渗透汽化膜分离性能的影响因素.....	8
1.2.7 渗透汽化膜材料.....	10
1.2.8 渗透汽化的应用领域.....	14
1.3 研究课题的提出	15
第二章 实验材料与方法	17
2.1 试剂及仪器设备	17
2.1.1 材料与试剂.....	17
2.1.2 常规仪器设备.....	17
2.1.3 表征仪器.....	18
2.2 膜的物理化学结构表征	19
2.2.1 化学结构表征.....	19
2.2.2 物理结构表征.....	19
2.2.3 形貌结构表征.....	19
2.2.4 其它表征.....	19

2.3 膜的溶胀-脱附实验.....	20
2.4 渗透分离性能测试.....	20
2.5 本章小结.....	22
第三章 改性 CS 膜的 PV 性能.....	23
3.1 改性 CS 膜的制备.....	23
3.2 膜的特征.....	23
3.2.1 ESEM.....	23
3.2.2 接触角测定.....	23
3.2.3 密度测定.....	24
3.2.4 FT-IR.....	25
3.2.5 XRD.....	26
3.2.6 TG-DTG.....	26
3.3 溶胀实验.....	27
3.3.1 PVP 含量的影响.....	27
3.3.2 交联度的影响.....	28
3.3.3 温度的影响.....	29
3.4 PV 实验.....	30
3.4.1 PVP 含量的影响.....	30
3.4.2 交联度的影响.....	32
3.4.3 温度的影响.....	33
3.5 本章小结.....	34
第四章 改性 PVA 膜的 PV 性能.....	35
4.1 改性 PVA 膜的制备.....	35
4.2 膜的特征.....	35
4.2.1 ESEM.....	35
4.2.2 接触角测定.....	36
4.2.3 密度测定.....	37
4.2.4 FT-IR.....	37
4.2.5 XRD.....	38

4.3 溶胀实验.....	38
4.3.1 PVP 含量的影响.....	38
4.3.2 交联度的影响.....	39
4.3.3 温度的影响.....	40
4.4 PV 实验.....	41
4.4.1 PVP 含量的影响.....	41
4.4.2 交联度的影响.....	43
4.4.3 温度的影响.....	44
4.5 本章小结.....	45
第五章 结论与展望.....	47
5.1 结论.....	47
5.2 展望.....	47
参考文献.....	48
攻读硕士学位期间发表论文情况.....	53
致谢.....	54

Table of Content

Chapter 1 Literature review	1
1.1 Introduction to ethyl acetate	1
1.1.1 The properties and applications of ethyl acetate.....	1
1.1.2 The synthesis of ethyl acetate.....	1
1.1.3 The separation of crude ethyl acetate product.....	3
1.2 Pervaporation	3
1.2.1 Technology of membrane separation.....	3
1.2.2 Introduction to pervaporation.....	4
1.2.3 History of pervaporation.....	5
1.2.4 Mechanism of mass transfer.....	5
1.2.5 Characterization of membrane pervaporation.....	8
1.2.6 The influence factors in pervaporation process.....	8
1.2.7 Membrane materials for pervaporation.....	10
1.2.8 Applications of pervaporation.....	14
1.3 The objective of this thesis	15
Chapter 2 Materials and methods	17
2.1 Chemicals and equipments	17
2.1.1 Materials and reagents.....	17
2.1.2 Equipments for membrane's testing.....	17
2.1.3 Equipments for membrane's Characterization.....	18
2.2 Characterization of membranes' physical-chemical structures	19
2.2.1 Characterization of chemical structures.....	19
2.2.2 Characterization of physical structures.....	19
2.2.3 Characterization of morphology.....	19

2.2.4 Other characterizations.....	19
2.3 Sorption and desorption experiments.....	20
2.4 Pervaporation testing.....	20
2.5 Conclusions.....	22
Chapter 3 PV performance of the modified CS membranes.....	23
3.1 Preparation of the modified CS membranes.....	23
3.2 Characterizations.....	23
3.2.1 ESEM.....	23
3.2.2 Contact angle measurements.....	23
3.2.3 Determination of membranes' density.....	24
3.2.4 FT-IR.....	25
3.2.5 XRD.....	26
3.2.6 TG-DTG.....	26
3.3. Swelling testing.....	27
3.3.1 The influence of PVP content.....	27
3.3.2 The influence of GA content.....	28
3.3.3 The influence of operation temperature.....	28
3.4 PV testing.....	30
3.4.1 The influence of PVP content.....	30
3.4.2 The influence of GA content.....	32
3.4.3 The influence of operation temperature.....	33
3.5 Conclusions.....	34
Chapter 4 PV performance of the modified PVA membranes.....	35
4.1 Preparation of the modified PVA membranes.....	35
4.2 Characterizations.....	35
4.2.1 ESEM.....	35
4.2.2 Contact angle measurements.....	36
4.2.3 Determination of membranes' density.....	37
4.2.4 FT-IR.....	37

4.2.5 XRD.....	38
4.3. Swelling testing.....	38
4.3.1 The influence of PVP content.....	38
4.3.2 The influence of GA content.....	39
4.3.3 The influence of operation temperature.....	40
4.4 PV testing.....	41
4.4.1 The influence of PVP content.....	41
4.4.2 The influence of GA content.....	43
4.4.3 The influence of operation temperature.....	44
4.5 Conclusions.....	45
Chapter 5 Summary.....	47
5.1 Conclusions.....	47
5.2 Recommendations for the further work.....	47
References.....	48
List of publications.....	53
Acknowledgements.....	54

第一章 文献综述

乙酸乙酯是一种重要的工业溶剂，会与乙醇、水形成共沸物。渗透汽化作为一种新型的分离技术在共沸物分离中具有突出的优势。本章主要介绍乙酸乙酯的用途、合成与分离方法，以及渗透汽化的发展、传质机理、应用和膜材料选择等。

1.1 乙酸乙酯简介

1.1.1 乙酸乙酯的性质与用途

乙酸乙酯(ethyl acetate)分子式为 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ，常温是无色透明液体，具有水果香味^[1]，熔点 $-83.6\text{ }^\circ\text{C}$ ，沸点 $77.06\text{ }^\circ\text{C}$ ，相对密度 0.9003 ；能与醇、醚、氯仿、丙酮、苯等大多数有机溶剂混溶^[2]。乙酸乙酯具有优异的溶解能力，毒性较小，挥发较快，是应用最为广泛的脂肪酸酯之一，是工业上重要的溶剂^[3]。它可在硝酸纤维、乙基纤维、乙酸纤维素酯、乙烯树脂、氯化橡胶和合成橡胶等中作溶剂，也可作复印机用液体硝基纤维墨水的溶剂；可作粘接剂的溶剂、喷漆的稀释剂；在纺织工业中，可用作清洗剂；在食品工业中，可作为特殊改性酒精的香味萃取剂；在香料工业中，是重要的香料添加剂，可作调香剂的组分；乙酸乙酯也是制造染料、药物和香料的原料。在人类日益注重环保的今天，采用高档溶剂用于涂料、油墨生产是大势所趋。作为高档溶剂的乙酸乙酯在国内经济持续稳定增长，建筑、汽车等行业发展迅速的趋势下，会带动对乙酸酯类溶剂的需求^[4]。

1.1.2 乙酸乙酯的合成

1.1.2.1 直接酯化法

直接酯化法是用过量的乙醇和乙酸在硫酸等催化剂催化下直接酯化生成乙酸乙酯和水。该工艺是目前国内广泛采用的生产工艺，生产成本较高，催化剂硫酸对设备腐蚀严重，易炭化，副反应多，对环境有污染。近年来，人们在催化剂方面和生产工艺改进

方面做了大量的工作^[5]，如用酸性阳离子交换树脂、分子筛、杂多酸、固体超强酸、硫酸高铈^[6]、离子液体^[7]等来代替硫酸，以解决设备腐蚀和污染问题。合成反应式：



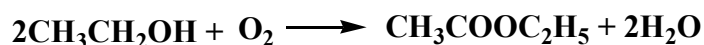
1.1.2.2 乙醛缩合法

乙醛缩合法是由两分子乙醛经季申柯反应缩合成一分子乙酸乙酯^[8-10]，催化剂为乙醇铝、氯化铝及氯化锌等，反应温度 0~10°C。其生产工艺是将乙醛、乙醇铝催化剂及助催化剂连续送入反应器，反应液经蒸发浓缩后，再经三塔精馏，获得高纯度的乙酸乙酯产品。此工艺的优点在于反应是在常压低温下进行，转化率与收率高，工艺条件比较温和，对设备要求不高，生产成本较酯化法低。缺点是受原料来源制约，仅适宜于生产乙醛的厂家，催化剂乙醇铝无法回收，最后通过加水生成氢氧化铝排放，对环境有一定污染。合成反应式：



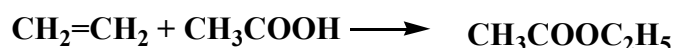
1.1.2.3 乙醇催化脱氢法

乙醇催化脱氢法是不用乙酸，直接用乙醇氧化一步合成乙酸乙酯，能从根本上克服旧工艺的缺点。其催化体系主要用的是 Pd/C、骨架 Ni、Cu/ZnO/Al₂O₃、Cu-Co-Zn-Al 混合氧化物、双功能 Pd-Cu/分子筛催化剂及 Mo-Sb 二元氧化物等催化剂^[11,12]。这些体系对乙醇转化有一定的活性，但其催化性能还有待进一步改进。乙醇脱氢制乙酸乙酯的优点是收率较酯化法高，成本较酯化法低 10%~27%，腐蚀小，易形成规模化生产。缺点是转化率和选择性低，分离系统尚存在一定问题。合成反应式：



1.1.2.4 乙酸和乙烯酯化法

乙酸和乙烯酯化法 是直接利用丰富的乙烯原料，用液体无机酸和有机磺酸类、分子筛类和杂多酸类催化剂来合成乙酸乙酯。生产成本较低，经济效益较好，而且环境友好，但该工艺投资最高，许多跨国公司已开发了该生产工艺^[13]。合成反应式：



虽然目前乙酸乙酯有很多种生产工艺，但是在国内主要还是采用直接酯化法，生产工艺比较成熟，工艺技术和催化剂也正不断得到改进。由于酯化反应得到产物中不仅有乙酸乙酯还有未反应的乙醇和另一产物水^[14]，而且这三组分可形成乙醇-水，乙酸乙酯-水，乙酸乙酯-乙醇等二元共沸物及三元共沸物，见表 1-1，这将给产品提纯带来一定的困难。

表 1-1 乙酸乙酯-乙醇-水体系恒沸组成

Table 1-1 Composition of ethyl acetate-ethanol-water azeotropic system

恒沸元数	乙酸乙酯 wt%	乙醇 wt%	水 wt%	恒沸点 °C
三元	82.60	8.40	9.00	70.23
二元		95.60	4.40	78.15
二元	91.53		8.47	70.38
二元	69.02	30.98		71.81

1.1.3 乙酸乙酯产品的分离

乙酸乙酯的分离可以采用在整个合成工艺中采用传统的酯化塔、脱水塔、精制塔、和回收塔构成的四塔连续工艺过程，此工艺主要利用三元共沸组成与常温下互溶度的差别，但此差别较小，导致回流大，能耗高，对此工艺进行改进，可以采用添加促进剂萃取精馏^[15]，可节省能 40%；加饱和盐水萃取脱水^[16,17]，可节能 30%，但盐回收比较困难，而且对设备有腐蚀性；加有机溶剂萃取分离^[18]，用多元醇作为萃取剂，分离需要一个萃取塔，三个精馏塔；加共沸剂共沸蒸馏^[19]，共沸剂主要是氯代烃，它可与乙醇和水形成三元共沸物，而不与乙酸乙酯形成共沸物；此外还可采用超临界萃取^[20]等方法进行分离。这些分离方法虽然可以达到一定的分离效果，但流程相对复杂，加添加剂给产品进一步提纯带来一定的麻烦。渗透汽化作为一种高效低能耗的混合液体分离方法，在共沸物分离中具有特殊的优势，无需添加剂，条件温和，能耗少，环境友好。

1.2 渗透汽化

1.2.1 膜分离技术

膜分离作为一种新兴的多学科交叉的分离技术，由于具有分离系数高、能耗低、操

作简单、无二次污染，易放大等特点^[21,22]，在人类社会越来越崇尚高效、低耗、环保的生产方式过程中，受到越来越多的重视，被公认为是20世纪末至21世纪中期最有发展前途的高技术之一^[23]。

膜和膜技术的提出开始于 1748 年 Abbe Nelkt 发现水自发地透过猪膀胱的渗透现象。但直到 19 世纪中叶 Thomas Graham 发现透析(Dialysis)现象和气体扩散的 Graham 定律，人们才开始对膜分离现象重视起来并开始研究。Fick 扩散定律开始用于研究透过膜的扩散现象、气体分离、渗析和渗透压力等。直到 1864 年 Traube 才成功地制成人类历史上第一张人造膜，后来 Preffer 用这张膜以蔗糖和其他溶液进行试验^[24]。20 世纪以来，开始 Donnan 电渗析、微孔膜、初期的超滤、反渗透，以及初期的人工肾研究。50 年代以来，合成膜的研究、电渗析、微孔过程和血液渗析等分离技术开始进入工业应用。60 年代，高脱盐率、高透水能力的反渗透膜的研制成功，使反渗透技术进入工业化应用。70 年代超滤技术进入工业化。80 年代开始，膜分离技术用于 H_2/N_2 ， N_2/O_2 等气体分离。80 年代至 90 年代渗透汽化研究有了新进展，如 1988 年由原 GFT 公司在法国建成日产 15 万升无水酒精装置，以及 Air Products 进行 MeOH/MTBE 分离等。膜反应器和膜接触器则是新兴的研究领域。而今后膜技术的研究开发重点是气体膜分离和渗透蒸发^[25]。由于膜分离工艺较简单，经济性好，条件温和，既节省能耗，又特别适用于热敏性物质的处理，在食品工业、水处理^[26]、医药技术、乳制品业等具有其独特的适用性^[27,28]。

1.2.2 渗透汽化概述

渗透汽化(Pervaporation, 简称 PV)是利用膜对液体混合物中某组分有优先选择性透过的特点，在膜两侧推动力作用下，优先透过膜而实现分离的存在相变的一种新型分离技术^[29]。优先透过组分通常跟膜有较大的亲和性，或者扩散速率较大。与传统精馏不同，渗透汽化依据的不是组分间相对挥发度的差异，以组分在膜两侧的蒸汽压差为推动力，但分离作用不受气-液平衡的限制，而主要受组分在膜中的渗透速率控制，因而渗透汽化在一些共沸物、近沸物、同分异构体的分离中具有特殊的适用性。在渗透汽化过程中，只有透过物发生相变，不是所有组分都汽化，与精馏相比，极大的降低了能耗；而且发生相变的物质很快被移走，推动分离过程的持续进行，与吸附分离相比，具有突出的优势^[30-35]。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库