

文章编号:1009-3087(2013)02-0142-07

## 乙醇-水体系渗透汽化分离过程的影响因素

陈 志,陈芳蕾,章鹏兴,赵 奔,李建明\*

(四川大学 化学工程学院,四川 成都 610065)

**摘 要:**为了考察乙醇-水体系渗透汽化实验中影响因素对亲水性 PAA- $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合膜分离性能的影响,采用中心组合旋转设计方法设计实验,以渗透通量和选择性为实验响应,建立了以接枝丙烯酸单体浓度、操作温度和料液浓度为变量的回归模型方程。通过回归模型的分析,发现在乙醇-水渗透汽化脱水实验过程中,对渗透通量影响最明显的是操作温度,其次是料液浓度;对选择性影响最明显的则是操作温度与料液浓度间的交互作用,其次是接枝丙烯酸单体浓度。为了对乙醇-水体系的渗透通量和选择性进行优化,运用满意度函数方法分析了回归模型方程。结果表明,料液浓度为 95% (wt) 的乙醇-水共沸混合物的优化条件为接枝丙烯酸单体浓度为 8% (wt) 和操作温度为 55.9 °C,其总体满意度函数值为 0.50,优化结果是令人满意的。

**关键词:**亲水性复合膜;渗透汽化;曲面响应法;中心组合旋转设计;满意度函数

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

### Effects of Variables on the Pervaporation Performance of Water-ethanol Mixtures

CHEN Zhi, CHEN Fang-lei, ZHANG Peng-xing, ZHAO Ben, LI Jian-ming\*

(College of Chem. Eng., Sichuan Univ., Chengdu 610065, China)

**Abstract:** In order to investigate the effects of the variables on the pervaporation (PV) performance of the hydrophilic PAA- $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite membrane for the ethanol-water mixture, the central composite rotatable design (CCRD) was used, and the permeate flux and selectivity were chosen as the experimental responses. Regression models were developed as the functions of the graft concentration of acrylic acid, the operating temperature, and the inlet ethanol concentration. From the regression analysis of the pervaporation of ethanol-water mixture, the permeate flux was found to be significantly influenced by operating temperature and then ethanol concentration. Meanwhile, the selectivity was significantly influenced by the interaction of temperature and ethanol concentration, followed by the graft concentration of acrylic acid. In order to optimize the flux and selectivity of ethanol-water azeotropic mixtures, the desirability function approach was applied to analyze the regression model equations. For the 95% (wt) ethanol-water azeotropic mixture, the optimum graft concentration of acrylic acid and temperature were found to be 8% (wt) and 55.9 °C, respectively; and the value of overall desirability was 0.50, which indicated that the results of optimization for the separation of ethanol-water azeotropic mixture are acceptable.

**Key words:** hydrophilic composite membrane; PV; response surface methodology; CCRD; desirability function

渗透汽化(PV)作为一个高效能的膜分离过程,在有机物-水混合物的分离领域已经获得了相当充分的关注,尤其适用于共沸混合物的分离。在渗透汽化过程中,膜通量和选择性会受到料液浓度、操作温度等因素的影响。因此,研究在哪一种因素条件组合下能达到分离性能指标的最优值是非常重要的<sup>[1]</sup>。在常压条件下,当温度为 78.15 °C,乙醇浓度

为 95% (wt) 时,乙醇与水能形成共沸混合物体系,这种体系是不能用精馏进行分离的<sup>[2]</sup>。过去的 20 年里,在保持料液流速恒定以及不同操作温度的条件下,不少学者广泛地进行了乙醇-水共沸混合物的渗透汽化脱水实验<sup>[3-5]</sup>。然而,到目前为止,将渗透通量和选择性作为目标函数的优化方程还未见报道。

作者主要目的是使用中心组合旋转设计(CCRD)方法设计渗透汽化实验,根据实验数据分析操作温度、料液浓度和丙烯酸单体接枝浓度等因素对亲水性 PAA- $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合膜在乙醇-水体系的渗透通量和选择性的影响规律,并用最小二乘法得

收稿日期:2012-09-02

作者简介:陈 志(1962—),女,副教授.研究方向:过滤与分离.  
E-mail:chenzhi\_hx@scu.edu.cn

\* 通信联系人 E-mail: lijianming@scu.edu.cn

到实验结果的二次回归方程。为了确定回归模型的准确性,还将回归方程的预测结果与实际结果进行比较。然后,将回归模型得到的渗透通量和选择性的预测值在3维曲面图上直观地显示出来,以确定各因素及其交互作用对2个性能指标的影响程度。最后通过回归模型的分析,确定乙醇-水体系的最优因素条件的组合。

## 1 实验部分

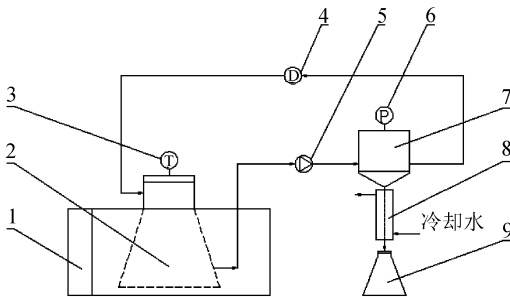
### 1.1 试剂和仪器

无水乙醇,分析纯(AR),成都市科龙化工试剂厂;二次去离子水,四川大学。乙醇-水的混合溶液,自制;PAA- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合膜,自制。

膜分离器,自制;601型恒温浴槽,金坛市正基仪器有限公司;BT-100型蠕动泵,重庆杰恒蠕动泵有限公司;LZB-4型玻璃转子流量计,余姚市银环流量仪表有限公司。

### 1.2 渗透汽化实验

实验采用的渗透汽化系统如图1所示。



1. 恒温浴槽;2. 容量瓶;3. 温度计;4. 带针型流量调节阀的玻璃转子流量计;  
5. 蠕动泵;6. 压力表;7. 膜分离器;8. 冷凝器;9. 透过液收集瓶。

图1 渗透汽化脱水实验流程图

Fig.1 Schematic diagram of a pervaporation experimental rig

在实验中,料液通过蠕动泵5进行循环输送,并以错流过滤的方式进行渗透汽化分离,渗透汽化物包括水蒸气和乙醇蒸气,由于膜有亲水性,使得渗透汽化物中大部分组分是水蒸气;调节玻璃转子流量计4的针型阀保持料液经过膜组件7的流量恒定;膜下游侧设置蛇形管冷凝器8使蒸汽冷凝,冷凝液温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,从而使膜下游侧产生微负压;由收集瓶9收集冷凝的透过液;采用恒温浴槽1使实验中的液体保持所需温度;实验压力略高于大气压。对于每次渗透汽化实验,透过液的收集都在系统运行稳定之后进行的,且稳定后收集透过液的时间为4 h。

### 1.3 实验设计

使用CCRD方法设计渗透汽化实验。CCRD试验设计与正交试验设计有相同的正交性,但前者能在各个方向上提供等精度的估价,更能防止回归模型的偏差。此外,与后者相比在同样多因素和水平下所需要的试验次数更少些。结合文献[6-7]经验和实验装置性能,选择丙烯酸(AA)单体接枝浓度、操作温度和料液中乙醇浓度为影响因素,其中心点分别为 $7.5\%$  (wt)<sup>[6]</sup>、 $50\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[7]</sup>和 $95\%$  (乙醇-水共沸点质量浓度),且变化范围为:丙烯酸单体接枝浓度 $6.7\% \sim 8.3\%$  (wt),渗透汽化操作温度 $33 \sim 67\text{ }^\circ\text{C}$ ,料液乙醇浓度 $93.3\% \sim 96.7\%$  (wt),确定渗透通量和分离因子作为实验响应参数。表1给出的是影响因素水平、编码变量和取值区间的变化范围。这个设计包括 $2^3$ 个正交试验水平(1~8行),星点的6个轴向水平(9~14行),以及中心点的3个重复试验水平(15~17行),见表2。

表1 中心组合旋转设计中渗透汽化实验影响因素水平的实际取值和编码

Tab.1 Variables with actual and coded levels for CCRD experiments of pervaporation

影响因素	$\alpha = 1.682$					变化间隔
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$	
AA 单体浓度/ $\%$ (wt) $v_1$	6.7	7.0	7.5	8.0	8.3	0.5
操作温度/ $^\circ\text{C}$ $v_2$	33	40	50	60	67	10
料液浓度/ $\%$ (wt) $v_3$	93.3	94	95	96	96.7	1

在确定了操作变量的取值范围后,用式(1)将实际变量值( $v_i$ )转化成编码变量值( $X_k$ ):

$$X_k = \frac{v_i - v_0}{\Delta v_i} \quad (1)$$

其中: $k=1,2,3$ ,分别代表丙烯酸单体接枝浓度、操作温度的料液中乙醇浓度; $i=\pm 1,0,\pm \alpha$ 。水平 $\pm 1$ 对应因子点,水平0对应中心点,水平 $\pm \alpha$ 对应星点<sup>[8]</sup>, $\Delta v_i = 0.5$ 。

乙醇-水体系的渗透汽化脱水实验是根据表2给出的中心组合旋转设计(CCRD)矩阵进行的,其中独立变量 $v_i$ 的值被编码成 $X_i$ ,其水平范围为 $\pm 1.682$ 。采用软件Design-Expert对实验数据进行回归处理分析,该软件可以根据实验数据自动生成所有影响因素变量间的3D响应曲面图、影响因素间的交互作用图和实验响应的优化设计。

表2 乙醇-水体系的影响因素编码值对应的渗透汽化实验数据

Tab.2 Coded variables with PV dehydration data for ethanol-water mixtures

试验号	编码变量水平			$J/$ ( $\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ )	分离因子 $\alpha$
	$X_1$	$X_2$	$X_3$		
1	-1	-1	-1	78.34	75.41
2	-1	-1	1	94.96	47.00
3	-1	1	-1	217.59	35.36
4	-1	1	1	137.87	70.86
5	1	-1	-1	68.06	89.47
6	1	-1	1	54.32	77.27
7	1	1	-1	153.39	37.26
8	1	1	1	85.83	94.81
9	-1.682	0	0	115.05	53.52
10	+1.682	0	0	55.70	79.96
11	0	-1.682	0	50.57	60.49
12	0	+1.682	0	204.53	30.61
13	0	0	-1.682	137.42	62.17
14	0	0	+1.682	60.26	87.44
15	0	0	0	90.39	63.16
16	0	0	0	92.67	66.20
17	0	0	0	86.74	62.55

## 2 结果与讨论

### 2.1 乙醇-水体系的响应模型

采用中心组合旋转响应面设计方法进行渗透汽化实验,研究丙烯酸单体接枝浓度、料液的操作温度以及乙醇浓度对乙醇-水体系中渗透通量  $J$  ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ) 和选择性  $\alpha$  大小的影响。

表征膜性能的主要参数渗透通量  $J$  和选择性  $\alpha$  的计算公式为:

$$J = \frac{W}{At} \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (3)$$

式中:  $W$  是渗透物的质量,  $\text{g}$ ;  $A$  是膜的有效面积,  $\text{m}^2$ ;  $t$  是收集一定质量渗透物所需的时间,  $\text{h}$ ;  $y_i$  和  $y_j$  分别为渗透物中组分  $i$  和  $j$  的质量分数;  $x_i$  和  $x_j$  分别为料液中组分  $i$  和  $j$  的质量分数; 下标  $i$  和  $j$  分别代表料液中的水和乙醇。

通过方差分析可以得到影响因素的线性效应和二次项效应以及因素间交互作用的交互效应对响应的影响。方差分析表中,  $p$  表示其对应项的显著性,

当  $p$  小于 0.05, 表示显著。复相关系数  $R^2$  表示拟合的可靠性, 其越接近 1, 表示拟合的可靠性越好。渗透通量  $J$  和选择性  $\alpha$  的方差分析分别见表 3 和 4。

表3 渗透通量响应曲面二次回归模型的变量分析

Tab.3 Analysis of variance for response surface quadratic model of  $J$

方差来源	平方和	自由度	均方	$F$	$p$
$J$ 模型	39 634.97	9	4 403.89	42.37	<0.000 1*
$X_1$	5 219.02	1	5 129.02	50.22	0.000 2
$X_2$	22 793.29	1	22 793.29	219.31	<0.000 1
$X_3$	5 504.02	1	5 504.02	52.96	0.000 2
$X_1X_2$	533.34	1	533.34	5.13	0.057 9
$X_1X_3$	41.40	1	41.40	0.40	0.548 0
$X_2X_3$	2 818.50	1	2 818.50	27.12	0.001 2
$X_{12}$	0.30	1	0.30	$2.885 \times 10^{-3}$	0.958 7
$X_{22}$	2 452.02	1	2 452.20	23.59	0.001 8
$X_{32}$	238.29	1	238.29	2.29	0.173 7
残差	727.51	7	103.93	—	—
失拟	709.61	5	141.92	15.86	0.060 4
纯误差	17.90	2	8.95	—	—
总误差	40 362.48	16	—	—	—

注: \* 模型拟合是极显著的 ( $p = 0.05$ ), 可用于进行响应值的预测。复相关系数  $R^2 = 0.982$ 。

表4 选择性响应曲面二次回归模型的变量分析

Tab.4 Analysis of variance for response surface quadratic model of  $\alpha$

方差来源	平方和	自由度	均方	$F$	$p$
$\alpha$ 模型	5 744.39	9	638.27	54.75	<0.000 1*
$X_1$	962.44	1	962.44	82.56	<0.000 1
$X_2$	748.61	1	748.61	64.22	<0.000 1
$X_3$	659.99	1	659.99	56.52	0.0001
$X_1X_2$	42.69	1	42.69	3.66	0.097 2
$X_1X_3$	182.98	1	182.98	15.70	0.005 4
$X_2X_3$	2 233.12	1	2 233.12	191.57	<0.000 1
$X_1^2$	36.22	1	36.22	3.11	0.121 3
$X_2^2$	366.20	1	366.20	31.41	0.000 8
$X_3^2$	243.11	1	243.11	20.86	0.002 6
残差	81.60	7	11.66	—	—
失拟	73.95	5	14.79	3.84	0.2180
纯误差	7.65	2	3.82	—	—
总误差	5 825.98	16	—	—	—

注: \* 模型拟合是极显著的 ( $p = 0.05$ ), 可用于进行响应值的预测。复相关系数  $R^2 = 0.986$ 。

由表3知,渗透通量响应模型的  $p (< 0.000 1)$  小于0.05,说明该模型十分显著;复相关系数  $R^2$  为0.982 0,说明该中心组合旋转设计模型拟合程度良好。同样地,由表4知,选择性  $\alpha$  响应模型的  $p (< 0.000 1)$  小于0.05,说明该中心组合旋转设计模型也十分显著;复相关系数  $R^2$  为0.986 0,说明该模型拟合程度良好。

表5给出的是渗透通量和选择性的估计系数以及它们的  $p$ 。每个系数的重要性都是  $p$  决定的。 $p$  越小,估计系数越重要。在图2中,用帕雷托图绘制每个影响因素变量的线性、二次项和交互作用的估计系数。所有矩形长度是与其估计系数影响性大小的绝对值成正比,并且用来比较它们的相关重要性。如果相应的矩形超过了  $p = 0.05$  水平的垂直线时,那么因素影响是显著的。

表5 通量和选择性回归模型的估计系数

Tab.5 Estimated coefficients from the regression models of flux and selectivity

	渗透通量		选择性	
	估计系数	$p$	估计系数	$p$
截距	89.51	<0.000 1*	63.73	<0.000 1*
$X_1$	-19.55	0.000 2*	8.39	<0.000 1*
$X_2$	40.85	<0.000 1*	-7.40	<0.000 1*
$X_3$	-20.08	0.000 2*	6.95	0.000 1*
$X_1X_2$	-8.17	0.057 9	-2.31	0.097 2
$X_1X_3$	-2.28	0.548 0	4.78	0.005 4*
$X_2X_3$	-18.77	0.001 2*	16.71	<0.000 1*
$X_1^2$	-0.16	0.958 7	1.79	0.121 3
$X_2^2$	14.75	0.001 8*	-5.70	0.000 8*
$X_3^2$	4.60	0.173 7	4.64	0.002 6*

注: $X_i$  代表方程中与系数有关的变量,\*说明对应的影响是显著的( $p = 0.05$ )。

从图2可以看出,对渗透通量影响最大的是操作温度的线性系数( $\beta_2$ ),其次是料液浓度的线性系数( $\beta_3$ )。对选择性而言,影响最大的是操作温度与料液浓度的交互作用系数( $\beta_{23}$ ),然后是丙烯酸单体接枝浓度的线性系数( $\beta_1$ )。这表明,在乙醇-水体系渗透汽化脱水实验中,考虑影响因素间的交互作用是非常有必要的。另外,由图2可以知道, $\beta_{12}$ 、 $\beta_{13}$ 、 $\beta_{11}$ 和 $\beta_{33}$ 对渗透通量的影响是不显著的;同样, $\beta_{12}$ 和 $\beta_{11}$ 对选择性的影响是不显著的。

2.2 回归模型方程与检验

由不同影响因素组合进行实验得到的渗透通量和选择性已在表2中给出,可以得到以编码形式描

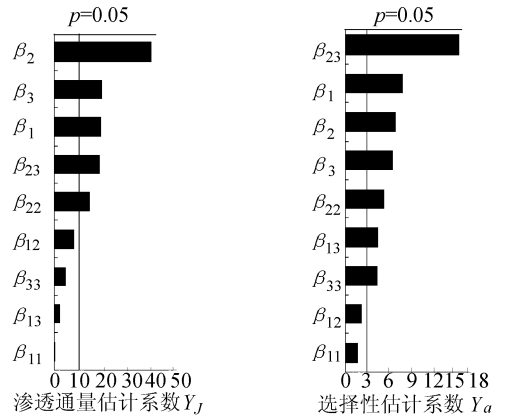


图2 乙醇-水体系的渗透通量和选择性的估计系数的显著性  
Fig.2 Significance of estimated coefficients in flux and selectivity models for ethanol-water system

述的影响因素对二者的二次回归模型方程:

$$\hat{J} = 89.51 - 19.55X_1 + 40.85X_2 - 20.08X_3 - 8.17X_1X_2 - 2.28X_1X_3 - 18.77X_2X_3 - 0.61X_1^2 + 14.75X_2^2 + 4.60X_3^2 \quad (4)$$

$$\hat{\alpha} = 63.73 + 8.39X_1 - 7.40X_2 + 6.95X_3 - 2.31X_1X_2 + 4.78X_1X_3 + 16.73X_2X_3 + 1.79X_1^2 - 5.70X_2^2 + 4.64X_3^2 \quad (5)$$

图3给出的是乙醇-水体系的渗透通量和选择性的实际值(由实验得到)和预测值(通过回归模型方程计算得到)的比较。

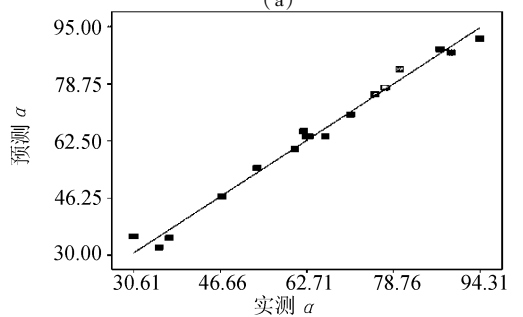
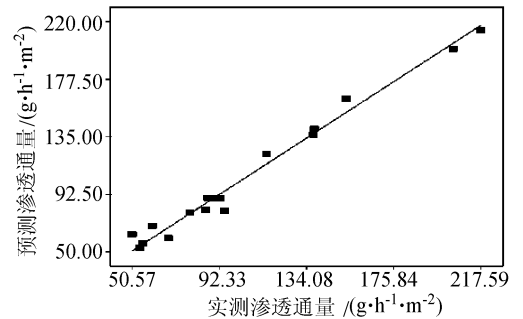


图3 乙醇-水体系的渗透通量J和选择性alpha实际值和预测值  
Fig.3 Actual responses against predicted responses of flux and selectivity for ethanol-water system

由于渗透通量和选择性的复相关系数  $R^2$  值分别为 0.982 和 0.986, 说明了实验值与预测值吻合较好。图 4 描绘的是实际值与预测渗透通量和选择性对应的残差(误差), 不同的渗透通量和选择性下的残差均匀分布在中心线上下, 说明了拟合得到的渗透通量和选择性的模型是相当合理的。

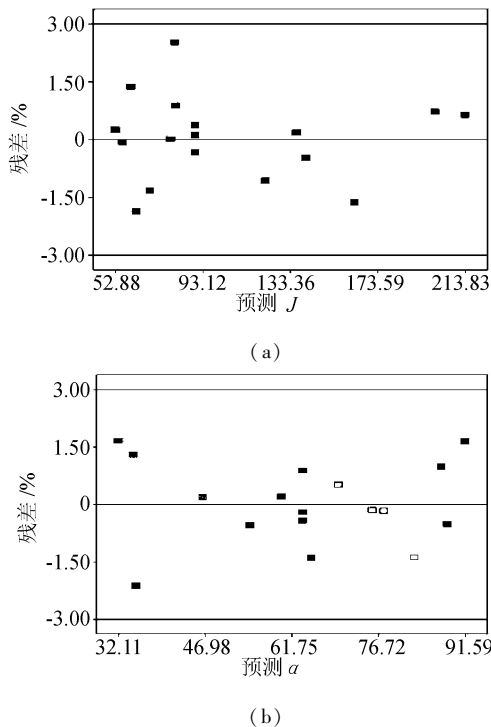


图 4 对应于渗透通量  $J$  和选择性  $\alpha$  与预测值的残差

Fig. 4 Residuals against predicted responses of flux and selectivity for ethanol-water system

### 2.3 模型方程分析

对于乙醇-水体系的渗透通量和选择性, 以式(4)和(5)二次回归模型方程为基础, 可分析出影响因素的影响和因素间交互作用的影响。

从式(4)可以看出, 相对于丙烯酸单体接枝浓度和料液乙醇浓度, 操作温度( $X_2$ )对渗透通量的影响更为显著, 且渗透通量随着温度的升高而增加, 而丙烯酸单体接枝浓度( $X_1$ )对渗透通量的影响呈现一定的线性比例, 渗透通量伴随着单体接枝浓度的增加呈现出下降的趋势。此外, 料液乙醇浓度( $X_3$ )对渗透通量也有一定的影响, 且浓度的增加在一定程度上导致渗透通量降低。由式(4)还可知, 操作温度与料液乙醇浓度间的交互作用( $X_2X_3$ )对渗透通量的影响最为明显, 其次是丙烯酸单体接枝浓度与操作温度间的交互作用( $X_1X_2$ ), 而丙烯酸单体浓度与料液浓度间几乎不存在交互作用。

从式(5)可知, 选择性随着丙烯酸单体浓度( $X_1$ )的增加是逐渐上升的; 操作温度和料液乙醇浓度间的交互作用( $X_2X_3$ )是非常显著的, 二者交互作用的影响使得选择性增大, 在低料液乙醇浓度时, 操作温度升高的结果是选择性降低, 在高料液乙醇浓度时则是相反的。此外, 丙烯酸单体接枝浓度与料液乙醇浓度( $X_1X_3$ )间存在交互作用, 而丙烯酸单体接枝浓度与操作温度间的交互作用( $X_1X_2$ )不是十分明显, 可以忽略。

通过上述分析可知, 操作温度( $X_2$ )的升高会导致复合膜的渗透通量的增加和选择性的降低, 这是因为伴随着实验操作温度的升高, 推动力增大, 并且分离层聚合物分子链段的活动增加, 膜内自由体积变大, 有利于料液中组分的扩散, 这与 Khayet 等<sup>[9]</sup>的发现一致。丙烯酸单体接枝浓度( $X_1$ )和料液乙醇浓度( $X_3$ )的增加, 则会使复合膜渗透通量下降, 而选择性则增加。操作温度和料液乙醇浓度间的交互作用对渗透通量和选择性都是非常显著的。

### 2.4 分离性能优化

乙醇-水体系渗透汽化实验的优化, 其本质是优化复合膜的分离性能, 即优化渗透通量  $J$  和选择性  $\alpha$ 。然而, 在同一实验条件下, 渗透通量与选择性二者大小通常是互为矛盾的。因此有必要在实验条件范围内找出使渗透通量和选择性同时达到最优值的操作条件。采用满意度函数(desirability function, 简称 DF)方法解决这一问题。

#### 2.4.1 乙醇-水体系分离性能的优化

2个实验响应(渗透通量、选择性)的特性都是越大, 即响应的值  $Y_i$  越大越理想, 而得到的满意度函数值将随着响应的变大而变大; 当响应值达到或超过某个特定值  $Y_i^+$ , 满意度函数值为 1。相反地, 如果响应低于最低限值  $Y_i^-$ , 满意度函数值为 0。采用式(6)将响应渗透通量和选择性分别转换成满意度函数  $d_i$ , 确定了单个响应满意度函数后, 通过式(7)建立双实验响应的总体满意度函数方程, 即式(8):

$$d_i(\hat{Y}_i(\mathbf{X})) = \begin{cases} 0, & \hat{Y}_i(\mathbf{X}) \leq Y_i^-; \\ \left(\frac{\hat{Y}_i(\mathbf{X}) - Y_i^-}{Y_i^+ - Y_i^-}\right)^r, & Y_i^- \leq \hat{Y}_i(\mathbf{X}) \leq Y_i^+; \\ 1, & \hat{Y}_i(\mathbf{X}) \geq Y_i^+ \end{cases} \quad (6)$$

$$D(\mathbf{X}) = [d_1(\hat{Y}_1(\mathbf{X})) \times d_2(\hat{Y}_2(\mathbf{X})) \cdots d_n(\hat{Y}_n(\mathbf{X}))]^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

$$D(\mathbf{X}) = \sqrt{d_J(\hat{J}(\mathbf{X})) \times d_\alpha(\hat{\alpha}(\mathbf{X}))} \quad (8)$$

其中: $n$ 为响应个数; $r$ 为权重因子( $r = 0.5^{[10]}$ ); $D(\mathbf{X})$ 为总体满意度函数; $\mathbf{X} = [X_1, X_2, X_3]^T$ 表示实验设计中操作变量的组合,且 $X_1^2 + X_2^2 + X_3^2 \leq 3$ ;  $d_J$ 和 $d_\alpha$ 分别对应于渗透通量 $J$ 和选择性 $\alpha$ 的单个满意度函数; $\hat{J}$ 、 $\hat{\alpha}$ 分别是根据式(4)、(5)得到的渗透通量和选择性的预测值。

对于实验条件下的乙醇-水体系分离过程,经调试选择 $60 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  ( $d_J = 0$ )和 $217 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  ( $d_J = 1$ )作为渗透通量的最低限值和最高限值,选择 $55$  ( $d_\alpha = 0$ )和 $94$  ( $d_\alpha = 1$ )作为选择性的最低限值和最高限值,其中最高限值是实验数据中的最高值,最低限值是能容忍的值,低于此值在工业上没有意义。利用 Design-Expert 软件,通过对总体满意度函数求解,得到的结果如表 6 所示。

表 6 乙醇-水体系的优化结果

Tab. 6 Optimization results for ethanol-water systems

混合物	影响因素优化组合			预测响应		满意度
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	通量/ ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	选择 性	
乙醇-水	-0.4	1.0	1.0	122.83	74.88	0.67
乙醇-水(共沸物)	1.0	0.589	0.0	94.18	66.22	0.50

由表 6 知,当实验影响因素 $\mathbf{X} = [-0.400, 1, 1]^T$ 时,总体满意度函数值为 0.67,对应的是在通过自由基接枝聚合反应的丙烯酸单体接枝浓度为 7.30% ( $wt$ ) 和操作温度为  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  的条件下,当料液中乙醇浓度为 96% ( $wt$ ) 时,得到的最优渗透通量和选择性分别  $122.83 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  和 74.88。

为了在乙醇-水共沸混合物(乙醇浓度为 95% ( $wt$ )) 渗透汽化脱水实验中找出一组能够获得最优渗透通量和选择性的丙烯酸单体接枝浓度( $X_1$ ) 和操作温度( $X_2$ ) 的实验条件组合,将料液乙醇浓度在优化过程中保持不变。

由表 6 可知,当实验影响因素 $\mathbf{X} = [1.000, 0.589, 0]^T$ ,即丙烯酸单体接枝浓度为 8% ( $wt$ ) 和操作温度为  $55.9 \text{ }^\circ\text{C}$  时,得到渗透通量和选择性的最优值分别为  $94.18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  和 66.22,

对应的总体满意度函数值为 0.50。根据文献[11]介绍,总体满意度函数值大于 0.37 时,可认为优化结果是成功的。

#### 2.4.2 实验验证

对于乙醇-水共沸混合物,使用表 6 中的实验影响因素优化组合值进行了验证实验,由该实验得到的渗透通量和选择性分别为  $99.98 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  和 72.35,对应的预测值分别为  $94.18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  和 66.22,相对误差分别为 6.2% ( $wt$ ) 和 9.3% ( $wt$ ),产生误差主要是在实验中渗透物质量和乙醇浓度测量误差造成的。可以看出,用来描述渗透汽化脱水实验中渗透通量和选择性与所选择的操作变量之间变化规律的二次回归模型是合适的。

### 3 结 论

1) 通过方差分析,得到关于实验响应(渗透通量、选择性)的响应模型 $p$ 均小于 0.05,且复相关系数 $R^2$ 分别为 0.982 和 0.986,表明中心组合旋转设计的双响应回归模型是合理的,由二次回归方程得到的预测值和实际值是比较吻合的。

2) 通过分析构建 3 维渗透通量和选择性响应曲面图的实验数据,发现利用中心组合旋转设计的回归模型可以预测渗透通量和选择性,并且有较高的置信度。模型方程分析表明操作变量的交互作用对渗透通量和选择性的影响十分显著。对渗透通量影响最明显的是操作温度,其次是料液乙醇浓度;对选择性影响最明显的则是操作温度与料液乙醇浓度间的交互作用,其次是丙烯酸单体接枝浓度。

3) 采用满意度函数方法对乙醇-水体系的分离进行优化,在丙烯酸单体接枝浓度为 7.30% ( $wt$ ) 和操作温度为  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  的条件下,当料液中乙醇浓度为 96% ( $wt$ ) 时,渗透通量和选择性的最优值分别为  $122.83 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  和 74.88;而对于乙醇-水共沸混合物,当为丙烯酸单体接枝浓度为 8% ( $wt$ ) 和操作温度为  $55.9 \text{ }^\circ\text{C}$  时,渗透通量和选择性的最优值分别为  $94.18 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  和 66.22。

4) 乙醇-水体系的渗透汽化脱水实验表明,中心组合旋转设计能成功应用于渗透汽化脱水实验的模型建立和优化,并且在实验过程中能够节省大量时间和资源。

## 参考文献:

- [1] Smitha B, Suhanya D, Sridhar S, et al. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation—A review[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 241(1): 1–21.
- [2] Oasada Y, Nakagawa T. *Membrane science and technology* [M]. 1st ed. New York: Marcel Dekker Inc, 1992.
- [3] Kang Y S, Lee S W, Kim U Y, et al. Pervaporation of water-ethanol mixtures through crosslinked and surface-modified poly(vinyl alcohol) membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 1990, 51(1): 215–226.
- [4] Yu J, Lee C H, Hong W H. Performances of crosslinked asymmetric poly(vinylalcohol) membranes for isopropanol dehydration by pervaporation[J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2002, 41(8): 693–698.
- [5] Huang R Y M, Rhim J W. Separation characteristics of pervaporation membrane separation processes using modified poly(vinyl alcohol) membranes[J]. *Polymer International*, 1993, 30(1): 123–128.
- [6] Zhang Taozhou, Ping Zhenghua. A novel hydrophilic poly(acrylic acid)-ceramic composite membrane[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, 65(18): 2046–2050. [张桃周, 平郑华. 一种新型的亲水性聚丙烯酸-陶瓷复合膜[J]. *化学学报*, 2007, 65(18): 2046–2050.]
- [7] Hyder M N, Huang R Y M, Chen P. Pervaporation dehydration of alcohol-water mixtures: Optimization for permeate flux and selectivity by central composite rotatable design [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 326(2): 343–353.
- [8] Diniz F M, Martin A M. Use of response surface methodology to describe the combined effects of pH, temperature and E/S ratio on the hydrolysis of dogfish (*Squalus acanthias*) muscle [J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 1996, 31(5): 419–426.
- [9] Khayet M, Cojocar C, Zakrzewska T G. Studies on pervaporation separation of acetone, aceto-nitrile and ethanol from aqueous solutions [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 63(2): 303–310.
- [10] Cojocar C, Khayet M, Zakrzewska T G, et al. Modeling and multiresponse optimization of pervaporation of organic aqueous solutions using desirability function approach [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1): 52–63.
- [11] Lazic Ž R. *Design of experiments in chemical engineering—A practical guide* [M]. Federal Republic of Germany: Wiley-VCH, 2004.

(编辑 黄小川)