

# 膜技术在气体 分离中的研究和应用 (连载)

## 1. 气体分离膜和膜材料

朱长乐 (浙江大学化工系 杭州市310027)

**文 摘** 综合评述了膜技术在气体分离中的研究应用和国际发展动向。重点在于膜和膜材料,主要分离体系的应用情况及其经济性。本文包括膜原理简介,气体分离膜材料及其研究现状。

**关键词** 膜分离,膜和膜过程,气体膜分离

### 1 前 言

膜技术对气体混合物的分离,已成功地用于工业,成为近20年来发展的化工单元操作中最有效的一种新单元,广泛用于空气分离制取富氧、浓氮;天然气分离、二氧化碳回收;炼气、石油化工及以合成氨尾气中氢的回收和酸性气体脱除等领域,成为与石油、冶金、电子、机械、航天、食品等重要工业密切相关的技术,也是环保中的一种重要技术。决定气体膜分离过程的重要因素,除了膜及膜材料的性能外,还决定于膜组件、整个过程装置及其设计和运转的合理性。特别是根据膜分离技术的特点,与其它非膜技术如PSA,低温等联合使用,即hybrid processes (或integrated processes),发挥各自的优势,取长补短,能取得显著的节能和减低投资的好效果。国际上对此技术的研究十分活跃,从最近的国际学术

会议、研究情况和销售信息,可见一斑。下面对气体膜分离技术的研究进展和应用情况作一介绍。

### 2 气体膜分离过程原理简介

气体混合在固体膜中的分离,根据不同的膜、分离物质的不同物理、化学性质和传递属性,有不同的分离模型,最基本的是气体的“微孔扩散模型”(Diffusion Model),和在非多孔膜中的“溶解扩散模型”(Solution-Diffusion Model),实际上多为“双重吸着的迁移模型”(Dual Sorption Mobility Model)。

#### 2.1 微孔扩散模型

当气体通过微孔膜中的毛细管时,常用分子流动Knudsen流动来描述。以自由分子扩散为基础,必须有三个基本条件,即孔径必须小于扩散组分的分子运动平均自由程;温度必须足够高,以避免表面流动;压力必

须足够低,以避免平均自由程接近于孔径,或因在一定压力下产生吸附现象。符合上述基本条件,而气体混合物中各组分流过膜的速度不同,才能达到分离的目的。气体通过微孔流动的渗透流率  $J$  为:

$$J_i = a(P_1 y_{1i} - P_2 y_{2i}) / (M_i T)^{\frac{1}{2}}$$

当  $P_1 \gg P_2$  时,分离系数  $\alpha$  取决于不同组分的分子量。

$$\alpha = J_i / J_j = (M_j / M_i)^{\frac{1}{2}}$$

式中  $a$  为膜结构的几何因素,  $M_i$  为组分  $i$  的分子量,  $P_1, P_2$  为膜上、下游压力(高压、低压),  $y_{1i}, y_{2i}$  为膜上、下游组分  $i$  的浓度(分子分率),  $T$  为绝对温度,  $J$  为渗透流率(或通量),  $\alpha$  为分离系数。

## 2.2 溶解—扩散模型

溶解—扩散模型是一种应用广泛的分离机理。假设溶质和溶剂都能溶解于均质的非多孔膜表面,然后在化学势推动下扩散通过膜,再从膜下游解吸。由于膜的选择性,使气体混合物得以分离。分离能力不仅取决于扩散系数,且决定于物质在膜中的溶解度。按照 Fick's 扩散定律,以及 Henry 的溶解定律,则气体的渗透流率为

$$J_i = \frac{D_i}{L} (H_1 p_{1i} - H_2 p_{2i})$$

在膜上、下游(1, 2)温度相等时,  $H_1 = H_2$ , 则

$$J_i = (p_{1i} - p_{2i}) Q_i / L$$

其中渗透率  $Q_i$  为  $Q_i = D_i H$ , 分离系数  $\alpha = Q_i / Q_j$ , 即决定于各组分在膜中的渗透率,溶解和扩散能力。

式中:  $D_i$  为组分  $i$  的扩散系数,  $H$  为亨利常数,  $L$  为膜厚度,  $p_{1i}, p_{2i}$  为组分  $i$  在膜上游(下游)的分压。

对于玻璃态的高分子膜,气体分子在表面的吸附作用明显,则用“双重吸附迁移模型”更为适宜,即符合吸收和吸附双重原理。则渗透流率  $J$  为:

$$J = -D_D \partial C_P / \partial Z - D_H \partial C_H / \partial Z$$

$$C = C_D + C_H = k_D P + C'_H b P / (1 + b P)$$

式中  $C$  为组分浓度,下标  $D$  为吸收部分,  $H$  为吸附部分,符合 Henry 吸收溶解定律及 Langmuir 吸附定律。这种模型更符合有机膜的实际情况。能解释分子量相近的气体混合物各组分的有效分离。

以上所述均为基本情况。正在进一步研究更为符合实际的溶解和吸附分子的相互渗透过程及其较复杂的交叉过程。

## 3 气体分离膜和膜材料及其研究现状

气体分离膜的三要素即选择性、渗透流率、和使用寿命。常用于气体分离的固体膜按材料分,可分为有机膜和无机膜(包括金属,非金属膜)两类;按膜结构分,可分为均质膜、非对称膜和复合膜,现常用的是复合膜,即有多孔支撑膜(support layer)面上涂一层薄膜  $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$  的活性均质膜(active layer)。前者增加其强度和使用寿命,后者采用选择性好、亲和力强的超薄膜,使膜有好的选择性和渗透能力,故复合膜分离性能良好。固体膜膜的形状可制成片状或拉成中空纤维,做成常用的卷式组件(即螺旋式)和中空纤维组件。除固体膜外还有液膜,但尚未大规模应用。

### 3.1 气体分离有机膜(高分子合成膜)

包括橡胶态聚合膜和玻璃态聚合膜,其分离  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{He}$  等各种气体的主要参数可参看文献<sup>[1]</sup>,其中涉及渗透率、选择性、温度压力、光幅照改性影响等,对非对称型膜、复合膜、改性膜等都有较详细的介绍。但当前进展层出不穷,适合于  $\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2/\text{H}_2$ ,  $\text{CO}/\text{H}_2$  等分离的高分子聚合膜新品种不断推出,举例如下:

3.1.1 聚三甲硅烷基丙炔:是一种玻璃态高分子,具有微孔隙,透气性好,其膜

透氧性比硅氧烷橡胶高出1~2数量级。(渗透率 $P$ 为 $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \text{S} \cdot \text{cmHg}$ )虽然,其对 $\text{O}_2/\text{N}_2$ 分离数为1.5左右,仍是一种有希望的材料。现有各种改性处理,如用UV幅照,分离空气的 $\alpha_{\text{N}_2}^{\text{O}_2}$ 可达12.5<sup>[2,3]</sup>,研究了照射温度和时间对性能的影响,以及化学改性后(加入HFBM-Hexafluorobutyl Methacrylate或MMA-methyl methacrylate.)分离系数和渗透率的提高,例如 $P(\text{O}_2)$ 达 $5.56 \times 10^{-7}$ , $\alpha_{\text{N}_2}^{\text{O}_2}$ 仍大于2<sup>[3]</sup>。其它改性者如Br—PTMSP也有较好的效果。

3.1.2 聚2,6-二甲基氧化苯:这种膜的 $\alpha_{\text{N}_2}^{\text{O}_2}$ 可达4,但渗透率较低,为 $1 \times 10^{-9}$ 左右,经碘化改性后成SPPO,其 $\alpha_{\text{N}_2}^{\text{O}_2}$ 达6,溴化改性后成PPOBr<sup>[4]</sup>,对 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 的渗透系数均有提高, $\alpha_{\text{CH}_4}^{\text{CO}_2}$ 为23,而渗透系数增加近50%。其它改性如VPPO紫外线或电子流照射,使之交联<sup>[4,5]</sup>,均能改善其性能。

3.1.3 二甲基硅烷:Monsanto公司最早实现气体膜分离工业化的PRISM装置是用PDMS在PSF上涂层堵孔而制成的阻力型复合膜。这种膜对 $\text{O}_2/\text{N}_2$ 分离系数为2左右,渗透率为 $6 \times 10^{-8}$ 。但其改性共混膜PDMS+PPOBr,则 $\alpha_{\text{N}_2}^{\text{O}_2}$ 提高到3~5, $P$ 达 $10^{-7}$ <sup>[6]</sup>。其它改性办法有PDMS中掺加3A,4A,5A,13X分子筛,或加入过渡金属盐以增加 $\text{O}_2/\text{N}_2$ , $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 分离能力。硅橡胶聚砒复合膜经氢氟酸或盐酸侵蚀其表面,分离系数可达6,这些研究项目,尚未工业化。

3.1.4 聚酰亚胺,芳香聚酰胺,特别是新推出的含氟聚酰亚胺:如6FDA—ODA,6FDA—MDA等<sup>[2,7]</sup>,具有高玻璃态转化温度( $T_g = 300^\circ\text{C}$ )和很好的物理性质,其膜用于气体分离: $\alpha_{\text{CH}_4}^{\text{CO}_2}$ 达35~60, $P_{\text{CO}_2}$ 达 $6 \times 10^{-9}$ , $\alpha_{\text{CH}_4}^{\text{H}_2} \sim 200$ , $\alpha_{\text{N}_2}^{\text{H}_2}$ 达70, $\alpha_{\text{N}_2}^{\text{CO}_2} \geq 60$ , $\alpha_{\text{CO}_2}^{\text{H}_2}$ 达76。最新报导<sup>[8]</sup>,6FDA—durene(四甲基苯)聚酰亚胺中空纤维分离 $\text{O}_2/\text{N}_2$ ,得 $\alpha_{\text{N}_2}^{\text{O}_2}$ 为4.3—5.1

其渗透率很高 $P_{\text{O}_2}$ 达 $240 \times 10^{-9}$ 而它的PVP复合中空纤维, $\alpha_{\text{N}_2}^{\text{O}_2}$ 达6.9, $P_{\text{O}_2}$ 为 $14.5 \times 10^{-8}$ 。很多研究表明:超薄聚酰亚胺膜,对气体分离有高效,能耐高温。有报导在 $100^\circ\text{C}$ 时, $\alpha_{\text{N}_2}^{\text{O}_2}$ 达7.9~10。世界最大的气体膜公司Mendal生产超纯 $\text{N}_2$ ,即用聚酰亚胺类的膜。以上都是有进一步开发前途的高分子膜。

此外,聚碳酸酯用相转变法制成非对称膜制取富氧, $\alpha_{\text{N}_2}^{\text{O}_2}$ 达6.46, $P_{\text{O}_2}$ 达 $10^{-8}$ 级<sup>[9]</sup>。PVTMS非对称膜对于气体分离He, $\text{H}_2$ , $\text{N}_2$ , $\text{O}_2$ , $\text{CO}_2$ , $\text{CH}_4$ ,等都得到好的渗透率和较好的选择性<sup>[10]</sup>。使聚砒改性,添加过渡金属盐等,也能增加其吸附选择性,提高其分离能力<sup>[11]</sup>。

高分子膜的改性,除了以上所涉及的化学改性(加入添加剂、交联剂或共混,共聚等)和物理改性(如紫外线照射、加热交联等),等离子体聚合,或表面改性将是发展中采用较多的一种方法,如用偏氟化苯(PFB)和四氟甲烷( $\text{CF}_4$ )混合物制成的等离子膜, $\alpha_{\text{N}_2}^{\text{O}_2}$ 达9.15,PFB和 $\text{CF}_4$ 混合制成的等离子膜 $\alpha_{\text{N}_2}^{\text{O}_2}$ 达5.45<sup>[12]</sup>。HMDSO、HMDS和有多孔聚酰亚胺支撑膜上形成的等离子膜,对 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、CO在氮气中的分离均有效<sup>[13]</sup>。

### 3.2 气体分离用的无机膜

无机膜的研究是近年来一种重要动向。无机膜多孔、耐高温、耐化学性能好,作为复合膜的支撑体是一种好材料<sup>[14,15]</sup>例如聚二甲基硅氟烷以石英玻璃为支撑制成复合膜,耐高温 $200^\circ\text{C}$ ,对He, $\text{H}_2$ ,CO, $\text{N}_2$ 等气体都作了试验。近年来,无机膜的用途已不仅如此,各种硅酸盐材料制成气体分离膜正在兴起。法国研制的微孔硅酸盐膜,可耐高温 $850^\circ\text{C}$ ,高压达5MPa,碳复合膜具有耐腐蚀性,包括对HCl 36%和 $\text{H}_2\text{SO}_4$  60~80%,可在 $120^\circ\text{C}$ 时操作;硅—碳在玻璃支撑体制

成微孔复合膜,用于He/N<sub>2</sub>分离,α达2.4~4.4, P达10<sup>-6</sup>~10<sup>-4</sup>[17]。Air Products and Chemicals也以新型无孔碳膜用于气体分离[18]。用溶解—胶凝法制得γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>无机膜具有微孔结构好,气体分离效果好的性能。其它如有机蒸汽沉析于硅酸盐膜内,制成高离性能的复合膜,电化学物质蒸汽沉析于固体氧化物上的膜等都是无机膜研究的新动向。

此外,无机膜在气体分离中还有一种特殊的应用,即80年代初开始研究的电化学生体膜分离技术,用于荷电性气体如CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>的分离。组件中包括熔融盐陶瓷膜和适用电极,以电极上氧化还原反应与熔盐的促进传递原理,可以分离低浓CO<sub>2</sub>,应用于载人宇航系统,对SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S气体的脱除,是烟道气中在高温下脱除硫的新方法,(操作温度550~850℃)[17]。

总之,对无机膜的研究已为国际上近年来的研究热点,并组织大范围协作,如法、德、意大利(Cot, Paterson, Drioli)膜科学家的三个实验室与前苏联五个实验室合作设立专题研究,针对高温硅酸盐催化和气体分离膜。相应的使用和销售形势也好,美国BCC(Business Communication Company)1994年对市场预测,提出无机膜的销售额2003年将为1993年的7倍,美国无机膜销售中69%为硅酸盐膜。并提出到2003年世界上无机膜将占总膜及其组件用量的15%以上。

液膜也是进行气体分离的高效方法,特定液膜可对某些气体发生化学反应,成为“促进传递”(facilitated transport)形式传质,具有高渗透率和高选择性,为另一大类膜,此处略。

## 参 考 文 献

[1] 朱长乐,刘荣娥,朱才铨.化工手册.第十八届

·薄膜过程·(精装本卷4),化工出版社,1989

- [2] W. J. Kores, Gas Separation International 23—24 April 1991 Uni of Texas, Austiu, USA.
- [3] T. Nakagawa, Proceeding of the 1990 International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM'90) P. 824.
- [3 a] 徐纪平,邱雪鹏等.国际膜和膜过程学术会议 ISMMP.94, April 5—10, 1994, 杭州, P.138—P.141.
- [3 b] 陈观文等,同上 P.161.
- [4] Chales R. Morgan et al, ICOM'90 P.827
- [5] 付洪勇等.第一届全国膜和膜过程学术报告会文集.中科院主办,1991.10.大连, P. 248—251.
- [6] 王学林.化学世界.1992(1)
- [7] E. Smit et al. ICOM'90 P. 786.
- [8] Tai-Shung Chung et al. J. Memb Sci. 88(1994) 21—36
- [9] Juin-Yih Lai et al. J. Memb Sci. 86 (1994)103—118
- [10] V. V. Volkov et al. J. Memb. Sci. 64 (1991)191—220
- [11] 陈珊妹等. ICOM'90 P. 813—814, ISMMP'94 P. 162—164
- [12] N. Inagoki, J. Memb. Sci 34(1988)85
- [13] J. Neichant et al. J. Memb. Sci. 86(1994) 87—93
- [14] L. Dong, S-T Hnang, J. Memb Sci 37 (1988)267
- [15] J. Luyten et al. 7thrd International Conference on Inorganic Membranes ICIM<sub>3</sub>'94 July 10—14(1994) Worcester, Massachusetts, USA
- [16] M. B. Rao Ibid
- [17] J. Winnick et al. J. Elertrochem Sco. No. 132(1985)
- [18] 王从厚 膜信息荟萃第一集中科院大连化物所(1992)
- [19] B. S. Minhas Pvoceedungs of ICOM'90 P. 981—982

(收稿日期:1995-01-25)

(待 续)