

致密皮层非对称气体分离膜的制备*

郝继华** 王世昌***

(天津大学化学工程研究所 天津 300072)

摘要 以湿相转化法制备出分离性能优良的致密皮层非对称气体分离膜; 建立了醋酸纤维素-丙酮-甲醇三组分制膜体系, 所制得的致密皮层醋酸纤维素非对称气体分离膜, 在室温、0.5 MPa 进气压力下, 该膜对 CO₂/CH₄ 的分离系数 30, CO₂ 透气速率可达 $1.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$; 扫描电镜图显示该膜表层致密、超薄(约 200nm)、支持层疏松, 为理想结构的非对称气体分离膜。

关键词 致密皮层, 湿相转化, 醋酸纤维素, 气体分离, 非对称膜

表皮层超薄、致密无缺陷、支持层无阻力的非对称膜可以最大限度地实现膜材料的气体分离功能, 到九十年代制备这种理想形态结构气体分离膜的技术获得了突破。Pinna 和 Koros 等(1990)^[1~3]筛选适当的制膜溶剂/非溶剂体系, 通过强化对流传递促进初生膜表皮干相分离, 然后浸入凝固浴湿相转化制得表皮层薄、且基本无缺陷的聚砜非对称膜, 不仅透气速率高, 且基本达到膜材料的特性分离系数; 彭曦等^[4](1994)采用 Pinna 的干/湿相转化法制备了无涂层致密皮层聚芳醚砜非对称气体分离膜; Van't Hof 等^[5](1992)采用双凝固浴法, 初生膜先浸入弱非溶剂少许时间, 使表层浓度提高, 随后转入强非溶剂中使整个膜凝固制得致密皮层聚醚砜非对称气体分离膜。本文以湿相转化法、醋酸纤维素(CA)-丙酮-甲醇三组分制膜体系, 制备 CA 非对称气体分离膜。与传统的 CA 非对称气体分离膜相比^[6, 7], 仅用一步非溶剂交换去除湿态膜中的残留溶剂和凝固介质, 无需额外的热处理和复杂的多级非溶剂交换过程, 大大简化了制膜工艺; 且所制备的膜为表层致密、超薄、支持层疏松的理想结构的非对称气体分离膜。

1 实验部分

1.1 材料和试剂

醋酸纤维素 CA: Eastman 398-3, 使用前 80 ℃下烘干 24h, 干燥器中冷却, 备用; 丙酮、甲醇: 分析纯, 南开大学分校特种试剂实验厂; 正己烷: 分析纯, 天津市化学试剂二厂; 二氧化碳: 天津酒精厂; 甲烷: 北京分析仪器厂, 纯度 99. 99%。

1.2 膜的制备

丙酮或与甲醇混合溶剂中加入 CA, 室温下混合, 待全部溶解后, 经压滤、脱泡, 静置备用。将制膜液在玻璃上刮成膜, 控制厚度约 100 μm, 在环境温度约 25 ℃, 相对湿度 55%

* 1996-04-06 收稿; 1996-12-10 修稿; 国家教委博士点基金资助项目; ** 现清华大学化工系博士后;

*** 通讯联系人

的条件下, 经过一定时间的自然蒸发, 浸入甲醇中凝固, 之后用正己烷交换膜中的甲醇, 最后在空气中自然挥发制成干膜。

1.3 分离性能的测试

在自制的气体渗透仪上测试气体分离性能^[8]。测试前, 对整个系统抽真空, 随后用被测气体吹扫系统, 控制进料压力为 0.5 MPa, 温度约 25℃; 渗透池面积(S) 19.6 cm², 皂膜流量计测定气体透过量 J(ml/s), 混合气体的组成用 GOW-MAC400 型气相色谱检测。

$$\text{纯气体透气速率}(P/L) \text{ 为: } (P/L)_i = J_i / S \cdot \Delta P \quad (1)$$

$$\text{以纯气体透气速率表示的理想分离系数为: } \alpha_{A/B} = (P/L)_A / (P/L)_B \quad (2)$$

$$\text{二元混合气体的实际分离系数为: } S_{A/B} = \frac{Y_A / Y_B}{X_A / X_B} \quad (3)$$

式中 X_A 、 Y_A —— 分别表示进料气、透过气中组分 A 的摩尔分率

X_B 、 Y_B —— 分别表示进料气、透过气中组分 B 的摩尔分率

1.4 膜形态结构的扫描电镜观察

CA 膜浸入液氮中冷冻、断裂, 然后真空镀金, 以 X-650 型扫描电子显微镜观察膜的断面结构; 表面结构直接镀金观察。

2 结果与讨论

2.1 CA-丙酮双组分制膜液

图 1 所示, 随着 CA-丙酮制膜液 CA 浓度的增加, 膜对 CO₂/CH₄ 的分离系数缓慢上升后趋于平稳, 一般低于 10, 膜的透气速率下降较快; 引入蒸发过程(图 2), 在前 20 s, 分离系数急剧上升, 之后呈下降趋势, 且分离系数达较高值 22.1 时, 仍保持极高的气体透过速率。

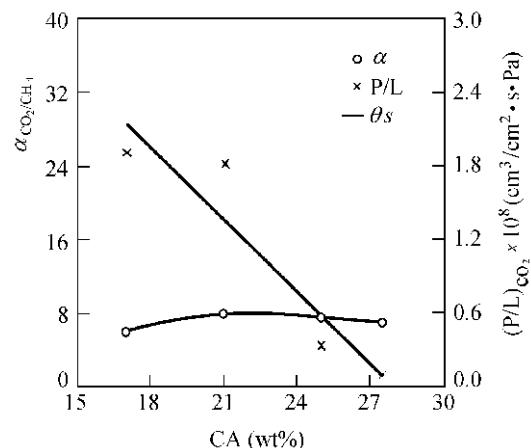


Fig. 1 Effect of polymer concentration on membrane performances (Evaporation time 0 s)

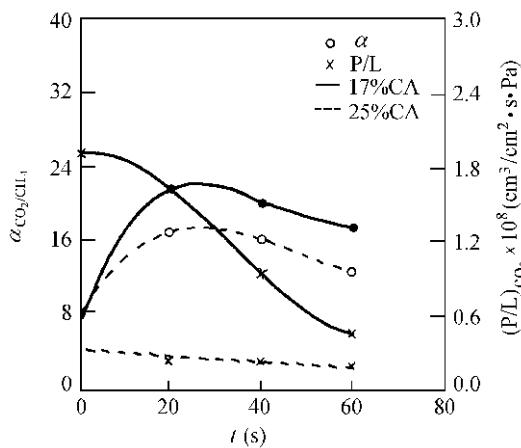


Fig. 2 Effect of evaporation time on membrane performances

2.2 CA-丙酮-甲醇三组分制膜液

CA-丙酮制膜液中加入甲醇, 初生膜不经蒸发直接浸入甲醇凝固液中, 膜的分离性能

并未得到改善。引入蒸发过程后,膜的CO₂/CH₄分离性能大为改观。随着甲醇含量的增加,不仅膜的透气速率增大,且分离系数在甲醇含量小于15%时同样提高,甚至接近CA的CO₂/CH₄特性分离系数(32)。结果如图3、4。

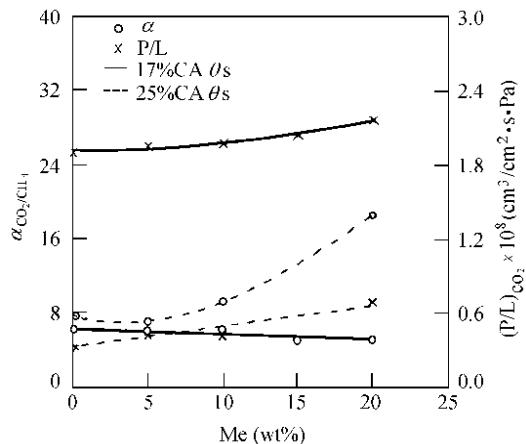


Fig. 3 Effect of methanol content in the solution of CA-Ac-Me on membrane performances (Evaporation time 0 s)

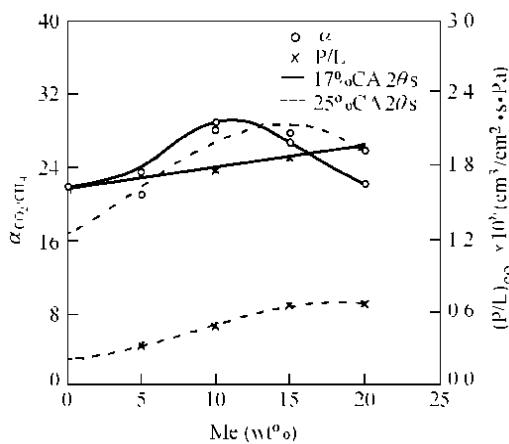


Fig. 4 Effect of methanol content in the solution of CA-Ac-Me on membrane performances (Evaporation time 20 s)

图5、6展示了不同甲醇含量的CA-丙酮-甲醇制膜体系膜的CO₂/CH₄气体分离性能随蒸发时间的变化规律。与改变甲醇含量相比,膜的气体分离性能对蒸发时间的变化更为敏感。

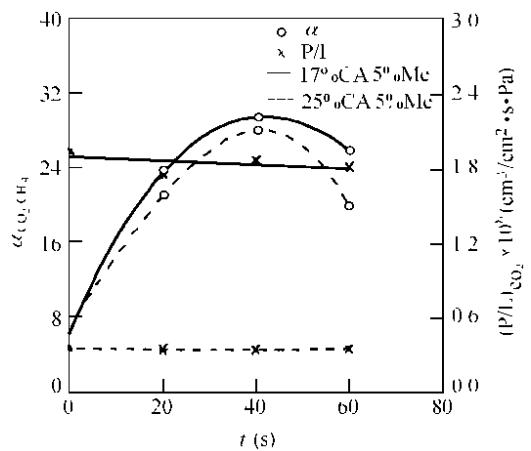


Fig. 5 Effect of evaporation time on membrane performances

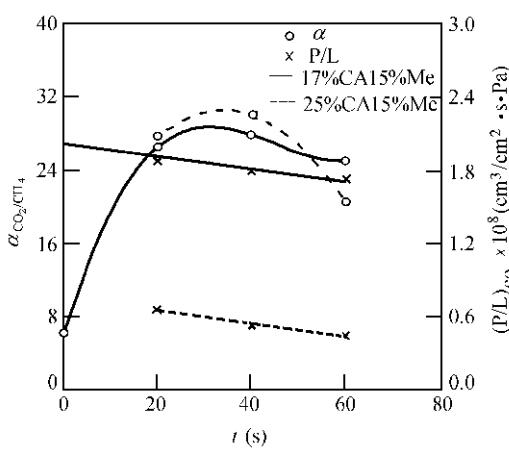


Fig. 6 Effect of evaporation time on membrane performances

一般来讲,非对称膜的分离系数等于在相同测试温度下膜材料特性分离系数的85%,可以认为膜表层无缺陷,且分离机理主要是溶解扩散过程,致密层的表观厚度以式4估计:

$$L = P_i / (P/L)_i \quad (4)$$

P_i 是膜材料以已知厚度的均质膜确定的气体渗透系数($\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)， $(P/L)_i$ 是非对称膜在标准压力下的透气速率($\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)，方程 4 是假设支持层对气体传递阻力可忽略而得^[9]。CA 对 CO_2 的渗透系数为 $4.75 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ^[10]，由此计算得到本文制备的膜致密皮层厚度约 200nm。如果以相同的方法计算 Minhas^[6] 制备的热处理型 CA 非对称气体分离膜，皮层厚度约 700nm，显然已经有了很大的改善。

2.3 CO_2/CH_4 混合气分离性能

图 7、8 表明进料组成对几种致密皮层 CA 非对称膜气体分离性能的影响。总的来说，进料组成对分离系数的影响比较小，只是随 CO_2 组分的增加略有增大；透气速率增加，可能是因为与 CH_4 相比 CO_2 是快气。

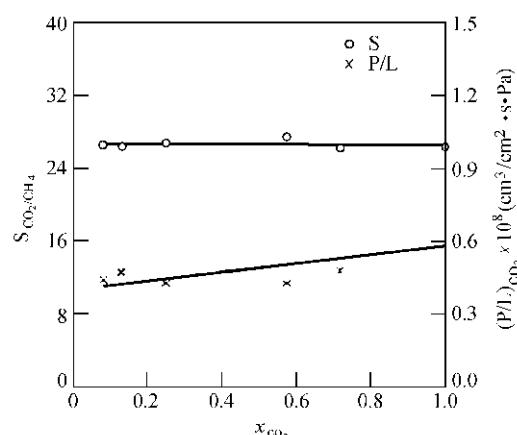


Fig. 7 Effect of CO_2 mole fraction in the feed gas mixture on membrane performances

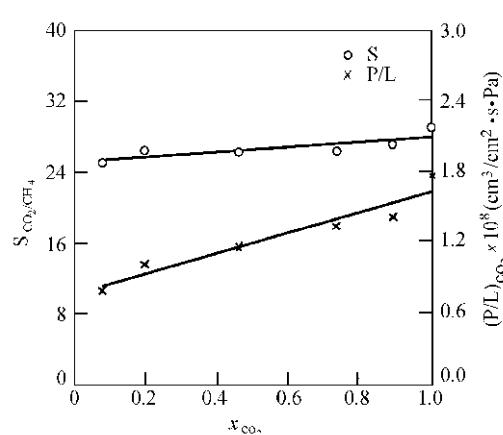


Fig. 8 Effect of CO_2 mole fraction in the feed gas mixture on membrane performances



Fig. 9 Top skin structure of asymmetric CA membranes

- a. Evaporation time 0 s, methanol content 0 wt%, 17 wt% CA
- b. Evaporation time 40 s, methanol content 5 wt%, 17 wt% CA

2.4 膜的形态结构

图 9a, 10a 是 CA-丙酮-甲醇体系在初生膜不经蒸发直接浸入甲醇进行湿相转化制备膜的形态结构。表面结构显示出 Spinodal 液液相分离形成的双连续小瘤和小孔结构^[11],



Fig. 10 Cross-section of asymmetric CA membranes
Casting conditions like Fig. 9

这反映了实测结果(图 1)。当初生膜经 40s 的蒸发(图 9b、10b), 表面的瘤状网络的连接趋于完整, 而断面结构仍类似于无蒸发膜疏松, 致密层很薄, 约 200 nm, 这些结构特点与实测性能和计算结果相吻合。

REFERENCES

- 1 Pinnau I, Koros W J. J Appl Polym Sci, 1991, 43: 1491~ 1502
- 2 Pinnau I, Koros W J. U S pat, 4902422, 1990
- 3 Pinnau I, Koros W J. J Appl Polym Sci, 1992, 46: 1195~ 1204
- 4 Peng Xi(彭曦), Wu Yonglie(吴庸烈). Chinese J Appl Chemistry(应用化学), 1994, 11(1): 84~ 87
- 5 Van't Hof J A, Reuvers A J, Boom R M, et al. J Membrane Sci, 1992, 70: 17~ 30
- 6 Minhas B S, Matsuuura T, Sourirajan S. Ind Eng Chem Res, 1987, 26: 2344~ 2348
- 7 Lui A, Talbol F D F, Matsuura T, et al. J Appl Polym Sci, 1988, 36: 1809~ 1920
- 8 Hao Jihua(郝继华). Ph. D Dissertation of Tianjin University, 1995
- 9 Pinnau I, Wind J, Peinemann K V. Ind Eng Chem Res, 1990, 29: 2028~ 2032
- 10 Puleo A C, Paul D R. J Membrane Science, 1989, 47: 301~ 332
- 11 Strathmann H, Kork K. Desalination, 1977, 21: 241~ 255

THE PREPARATION OF INTEGRALLY-SKINNED ASYMMETRIC MEMBRANE FOR GAS SEPARATION

HAO Jihua, WANG Shichang

(Chemical Engineering Research Center, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Integrally-skinned asymmetric cellulose acetate(CA) membranes made by the wet phase inversion for removal of CO₂ from natural gas were investigated. The membrane-forming system of CA-acetone-methanol proposed in this paper is quite suitable to prepare integrally skinned asymmetric CA membranes for gas separation with good separation factor $\alpha_{CO_2/CH_4} = 30$ and flux coefficient $(P/L)_{CO_2} = 1.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ at the pressure of 0.5MPa. Scanning electron micrographs revealed that optimum membranes consist of an ultrathin, essentially defect-free skin layer ($\sim 200\text{nm}$) and an open-cell, sponge-like substructure.

Key words Integrally-skinned, Wet phase inversion, Cellulose acetate, Gas separation, Asymmetric membrane