

新闻标题：气体分离膜相关知识整理

新闻出处：编辑部

新闻内容：一、按照分离机理，气体膜分离大致可分为3类：1. “单一”溶解-扩散膜这类膜传质过程为：上游气相中气体分子首先溶解于膜，然后扩散过膜，最后在下流气相中解吸。这类膜可进一步分为3种：聚合物溶解-扩散膜、分子筛和表面选择流膜。聚合物溶解-扩散膜是商业应用膜的主要材料，多为玻璃态聚合物与橡胶态聚合物。玻璃态聚合物优先透过小的非可凝性气体，如 H_2 、 N_2 和 CH_4 等；橡胶态聚合物优先渗透透大的可凝性气体，如丙烷和丁烷。聚合物溶解-扩散膜较其他膜材料更具经济性，是气体分离用膜的主要材料，其主要问题是高温、高压及存在高吸附性组分时，稳定性会受到影响。分子筛膜材料是另一种选择，主要借助分子大小差异实现分离。这类膜具有非常小的、可排斥某些分子的超微孔，而允许另一些分子通过。实验室研究表明这类膜的渗透性能极具吸引力。然而，这类膜加工困难，易碎，制造费用昂贵。表面选择流膜有利于较大渗透物透过膜，而截留较小的组分。这类分离可通过表面选择流膜实现。这类膜具有纳米孔隙，在孔隙表面上对吸附能力较强的组分选择吸附，然后吸附组分通过孔表面扩散。由于吸附分子在膜孔中不产生空隙，从而对小的非吸附组分的传递产生阻力。最近，研究人员正在使用表面选择流机理的膜组件进行中间放大试验。

2. “复杂”溶解-扩散膜这类膜类似于“单一”溶解-扩散膜，但分离机理较“单一”溶解-扩散膜复杂。可以进一步分为2类：促进传递膜和氢分离用钯（合金）膜。促进传递膜优点是：在低的浓度推动力下即可实现高的渗透性能，选择性高；缺点是稳定性差，至今尚无工业化应用。钯基膜其对氢具有很高的选择性。氢分子在钯膜表面吸附解离，形成具有部分共价键的钯杂化物；然后原子氢在金属内部扩散过膜，并在膜下游重新结合为氢分子。由于纯钯膜经多个氢吸附和脱附循环后会发氢脆，常用钯合金代替。这类膜的典型用途是作为膜的反应器，结合某些反应在一个单元中完成氢的产生和分离。

3. 离子导体膜由离子导体材料制成，其中最重要的是固体氧化物膜和质子交换膜。固体氧化物膜可分为2类：混合离子电子导体（MIEC）和固体氧化物。MIEC能够传导氧离子和电子，用于需要氧或氧离子的非电化学过程。固体氧化物则仅传导氧离子，不传导电子，这种情况下，电子通过外电路传导，产生电能。氧的传递过程包括2个气-膜表面的电化学反应和氧离子透过固体氧化物膜等3个步骤。与聚合物膜相比，这类膜具有高的选择性和通量，但需要高温（700℃）下操作，大规模应用前需要解决高温密封，以及膜对温度的敏感性等问题。质子交换膜从某种意义上说是固体氧化物的类似物，也是只传导质子，不传导电子。膜材料可以为聚合物或无机物，最常用的为Nafion（噶种磺化聚合物）。这类膜已在燃料电池中获得应用。

二、气体分离膜应用1空气分离在世界上大量生产的化工产品中氧气和氮气很多都采用分离膜气体分离技术获得，主要由空气经深冷精馏的方法来生产。膜分离具有低能耗、低投资、操作简便等优点，在某些应用领域，具有一定竞争力。用分离膜可以经济地生产质量纯度99.5%的氮，在不需超高纯氮的工业和商业应用中，膜分离制氮是一种理想的选择。估计膜分离制氮量约占总生产量的30%。聚合物膜在该领域最具优势。早期聚合物膜的 O_2/N_2 分离系数（选择性）为4，采用这种膜制备质量纯度99%的氮时，压缩空气中75%的氮损失在渗透过程中。现用的聚合物膜， O_2/N_2 分离系数为7~8，甚至达到8-12，在同样渗透速率下，可以大大提高产能。因氮常与氧一起渗透，用聚合物膜分离生产纯氧比较困难，所以主要用于生产富氧空气，而非纯氧。分离过程大致为：维持渗透侧真空情况下，空气中的氧优先透过分离膜。由于该法推动力——压差小于1个大气压，所以需要较大的膜面积。因此这种分离方式需要通量的膜和低价格的膜组件。目前，聚合物膜可用于生产质量纯度为25%~60%富氧空气，用于FCC催化剂的再生，在高温炉或窑中使用甲烷有效燃烧。由于大多数情况下需要纯氧，可在富氧空气生产中加上第2级分离单元。由于送至第2级分离单元的气体体积是进入第1级的 $1/3 \sim 1/4$ ，而且气体中的氧纯度提高，这样第2级分离单元可以比较小，因此成本比单一方法低

。对于生产能力小6000m³/h工厂，第2级分离单元采用变压吸附比较合适，对于生产能力较大的工厂则采用深冷精馏更为合适。目前，Air Products and Chemicals和Caramatee公司正开发1种商标为SEOSIM的氧气发生器。它是1种电力驱动的小规模制氧装置。该装置得益于由陶瓷材料制成的、可在高温下传导氧离子的离子输送膜。

2. 氢回收气体分离膜第一个规模商业应用是从合安氨驰放气（H₂、N₂、CH₄和Ar）中分离氢。膜对这一应用是非常理想的。氢在玻璃态聚合物膜中比其他气体更容易渗透，因此可获得高的选择性和通量。另外，驰放气是高压态的，富氢渗透气可再循环至合成氨原料压缩机直接作用。另外，氯渗透透膜也在炼厂的氯回收中得到应用，现已有向百套氢分离装置。

3. 从天然气中脱除酸性气体世界能源专家认为21世纪是天然气时代。天然气是世界第三大能源，不仅是1种清洁的需求量将从目前的2.1×10¹²m³增加到2020年的40.2×10¹²m³。天然气是1种复杂的气体混合物，含有碳氢化合物和H₂S、CO₂及H₂O等非碳氢化合物。由于H₂S和CO₂的存在会腐蚀输送管道、降低气体热值，因此从低分子量碳氢化合物中脱除H₂S和CO₂是天然气加工处理的1个重要过程。玻璃态聚合物分离膜可与胺吸收法竞争。

4. 蒸汽/气体分离高通量的橡胶态硅橡胶膜优先渗透可凝性气体，非常适宜于从空气或加工排放气中回收可凝性气体。早在20世纪90年代美国就将蒸汽/气体分离用于从冷冻剂制造厂排放的全氯氟烃（CFC）和氢氯氟烃（HCFC）中回收卤代烃。同时期，欧洲也有大量这类装置用于从空气中回收碳氢化合物。近年来这类回收系统用于从石油化工和炼厂排入气中回收高价值的VOCs。典型的应用是回收氯乙烯、丙烯或乙烯单体。大多数蒸汽/气体分离装置中，常带有冷凝或吸收分离等第2个过程。从氮气中分离丙烯的典型过程是：压缩原料气送至冷凝分离器，部分丙烯作为冷凝液除去，截留的未冷凝丙烯用膜分离回收，并和平质量分数99%的氮气。膜分离富集丙烯的渗透透气循环至压缩机的原料气入口。丙烯冷凝液中丙烯的质量分数可大于99.5%。第一套丙烯回收商业装置（VaporSep）由MTR提供，于1996年10月在荷兰Gelean投入运行。由于丙烯单体的回收和氮气消耗的减少，1年可节约成本百万美元，1~2年即可收回投资。蒸汽/气体分离已有10年操作历史，现有200多套装置，应用证实技术经济实用。潜在应用

1. 天然气脱水和露点调节来源：为防止水在管道中冷凝冻结或生成水合物，天然气必进行干燥处理。Permea Marifilou Production是提供这类膜组件主要生产者之一。为提高除湿效率，膜组件中还引入吻扫气。对于中等脱水要求（30℃或除去85%H₂O），估计设备价格低于三乙二醇（TEG）标准干燥过程。第一套商业装置已在北海的Norwegian安装，并投入运行。

2. 控制油田伴生气中的甲烷以天然气作燃料的Otticarbiretor内燃机的平净运行依赖于天然气的甲烷值。（类似于汽油辛烷值）。以纯甲烷值为100，操作Carluretor内燃机的燃料气的甲烷值为50。天然气中碳数目大于1的化合物存在对甲烷值有负面影响。因此，需除去高碳烃以使伴生气甲烷值在50左右。对复合硅橡胶膜组件进行670h的现场试验研究发现，该膜的性能较为稳定。膜基伴生气甲烷值控制系统可使内燃机效率提高，并为其平稳运行提供保障。与低温、吸附等技术相比，膜分离法具有操作简单、维护费用低、投资费用小等优点。

3. 蒸汽/蒸汽分离蒸汽/蒸汽分离特别是烯烃/烷烃分离，是石化学工业中1个重要加工过程。由于这类混合物沸点相近，为达到较好的分离效果，需要高的精馏塔和大的回流比，投资和能耗非常大。最近报道的固体聚合物电解质膜在乙燃/乙烷混合物分离中的应用研究，表明该膜具有较好的选择性和稳定性，乙烯的渗透速率比乙烷快100。

三、新材料和应用来源

1. 陶瓷膜尽管陶瓷膜价格较高，但在各方面应用的潜力巨大，人们正在从事其大规模利用的研究。研究人员正在对MIEC在甲烷生产合成气及甲烷氧化偶联直接生产乙烯和丙烯的应用进行研究。

2. 混合基质膜为了增加气体分离膜的应用，UOPLLC有物理方法改性聚合物膜获得混合基膜（Mixed matrix membrane）。该膜分为两种：1种是含吸附剂的聚合物，如silicalite-CA，其CO₂/H₂的选择性为5.15±2.20（CA膜选择性为0.77）。另1种是含聚乙烯醇的硅橡胶，其对极性气体如SO₂、NH₃、H₂S有高选择性。

3. 碳膜在气体分离中碳膜的选择性比Vycar玻璃高10~20倍，而且渗透离要大一个数量级。