



国家出版基金资助项目
“十三五”国家重点图书
材料研究与应用著作

气体分离膜材料科学

THE SCIENCE OF
MATERIAL ON
GAS SEPARATION
MEMBRANE

藏雨 程伟东 兰天宇 贾宏葛 王雅珍 编著

哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS



国家出版基金资助项目
“十三五”国家重点图书
材料研究与应用著作

气体分离膜材料科学

THE SCIENCE OF
MATERIAL ON
GAS SEPARATION
MEMBRANE

藏雨 程伟东 兰天宇 贾宏葛 王雅珍 编著

哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 简 介

本书主要介绍气体分离膜材料相关基础知识和材料制备方法等内容,详细阐述各类气体分离膜的主要材料、制备方法、分离机理、发展历史及最新研究进展等。本书力求内容的系统性和全面性,着重介绍了几种已成为研究热点的高分子膜、无机膜和有机-无机杂化膜的合成方法以及应用前景。

本书可作为材料工程、化学工程与工艺、环境工程、食品工程等相关专业高年级本科生、研究生的教材或教学参考书,也可供相关专业的工程技术人员参考。

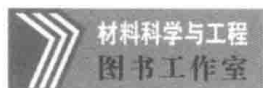
图书在版编目(CIP)数据

气体分离膜材料科学/藏雨等编著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2017.1

ISBN 978-7-5603-5906-9

I. ①气… II. ①藏… III. ①气体分离-扩散膜-材料科学 IV. ①TL25

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 057273 号



策划编辑 张秀华 许雅莹

责任编辑 何波玲 郭 然

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司

开 本 660mm×980mm 1/16 印张 17.25 字数 306 千字

版 次 2017 年 1 月第 1 版 2017 年 1 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-5906-9

定 价 88.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

气体分离是把某些气体的混合物转化成为成分各不相同的两个或多个单一气体组分的过程。气体纯化是从某些气体的混合物中脱出对后续工艺有害和不利的成分,或导致环境污染的气体成分的过程。分离和纯化过程几乎渗入了所有的工业和研究领域,特别是在气体分离、水法冶金、高纯或超纯材料制备、环境保护等领域中,分离过程更是具有举足轻重的地位。近年来,人们认识到了分离和纯化过程在工业生产过程中的重要性。

国内关于气体分离膜的图书较少,大多数气体分离膜的应用偏重于富氧技术及其应用与开发,没有涉及关于膜材料的内容;而国外发行的关于气体分离膜的外文版图书则偏重于材料较多,未涉及气体分离膜的基础知识和膜组件等内容。因此将气体分离膜分离机理、常用膜材料的制备、膜组件、气体分离膜的应用前景和发展现状集中撰写于本书中,以满足材料工程、化学工程与工艺、环境工程、食品工程等相关专业高年级本科生、研究生对此类图书的需求,同时本书也可供相关专业的工程技术人员作为参考用书。

本书共 13 章,第 1 章介绍了几种气体分离方法,其中膜分离方法则作为发展最快的新技术受到广泛关注,并简单介绍了气体分离膜在国内外的的发展状况。第 2~4 章从分离机理、材料制备、膜结构表征和测试等几个方面进行了基础知识的介绍。第 5~11 章从膜材料角度着重介绍了应用前景最广的高分子材料、无机材料、有机-无机杂化材料的制备和国内外研究进展,此部分为本书的特色内容。第 12 章和第 13 章介绍膜组件和膜分离技术的应用及发展趋势。

全书由藏雨统稿,具体分工如下:第 1、5、7、10、11 章由藏雨撰写,第 2、12、13 章由兰天宇撰写,第 3、4、6 章由程伟东撰写,第 8 章由贾宏葛撰写,第 9 章由王雅珍撰写。

由于作者水平有限,本书在内容选择和文字表达上可能存在不妥之处,希望并欢迎广大读者提出宝贵意见。

作 者
2016 年 1 月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 气体分离方法	1
1.2 膜分离技术的发展概况	5
1.3 气体分离膜的发展概况	8
参考文献	12
第2章 气体分离膜分离机理	13
2.1 气体分离膜的定义	13
2.2 气体分离膜的分类	15
2.3 气体在多孔膜中的渗透机理	21
2.4 气体在非多孔膜中的渗透机理	24
2.5 气体在复合膜中的渗透机理	27
2.6 水蒸气在膜中的渗透机理	28
参考文献	30
第3章 气体分离膜材料及膜的制备	32
3.1 气体分离膜材料	32
3.2 气体分离膜的制备	53
参考文献	60
第4章 气体分离膜的结构、性能及测定	63
4.1 气体分离膜的结构	63
4.2 气体分离膜的性能	65
4.3 气体分离膜的测定方法	77
参考文献	80
第5章 聚酰亚胺气体分离膜	82
5.1 引言	82
5.2 气体分离机理与基本参数	83

5.3	聚酰亚胺膜的制备方法	87
5.4	影响传输性质的因素	89
5.5	聚酰亚胺膜结构与性能的关系	91
5.6	聚酰亚胺的改性	95
	参考文献	102
第 6 章	全氟聚合物气体分离膜	104
6.1	引言	104
6.2	无定型全氟聚合物	105
6.3	碳氟/碳氢相互作用的本质	115
6.4	含氟聚酰亚胺	123
	参考文献	127
第 7 章	聚取代乙炔气体分离膜	129
7.1	引言	129
7.2	聚合物合成	131
7.3	气体和蒸汽的分离	143
7.4	渗透汽化	150
	参考文献	154
第 8 章	炭化气体分离膜	159
8.1	引言	159
8.2	炭膜的分类	160
8.3	炭膜的制备	161
8.4	炭膜的应用	165
8.5	炭膜的功能化	166
	参考文献	171
第 9 章	分子筛膜	172
9.1	引言	172
9.2	分子筛膜概述	173
9.3	分离机理	176
9.4	气体分离分子筛膜的分类与研究	177
9.5	分子筛膜合成方法	182
9.6	气体分离分子筛膜的应用	188

参考文献	194
第 10 章 有机-无机杂化膜	196
10.1 引言	196
10.2 有机-无机杂化膜的分类	197
10.3 有机-无机杂化气体分离膜制备方法	201
10.4 有机-无机杂化气体分离膜材料设计	205
10.5 有机-无机杂化膜在气体分离上的研究进展	208
参考文献	213
第 11 章 促进传递膜	216
11.1 引言	216
11.2 支撑液膜内的流动载体促进传递	218
11.3 离子交换膜内的促进传递	224
11.4 固定载体促进传递膜	226
参考文献	231
第 12 章 气体分离膜组件	233
12.1 膜组件的定义	233
12.2 膜组件的分类及制备工艺	233
参考文献	245
第 13 章 气体膜分离技术的应用及发展趋势	246
13.1 气体膜分离技术的应用及市场展望	246
13.2 气体膜分离技术的期盼与展望	253
13.3 气体分离膜市场展望	259
参考文献	264
名词索引	265

第 1 章 绪 论

在繁多的气体产品中,有的要求 99.999 9% 以上的高纯度,有的要求特定的成分配比,有的要求相当大的产量,因此气体分离技术对现代工业发展的影响越来越大。C. J. King 等 13 位科学家在向美国政府提交的报告中指出,分离科学和技术研究的进展对保持和提高美国在一系列领域内的经济竞争力是至关重要的。近十几年来,气体分离技术产生了许多新工艺,如深冷分离技术、变压吸附技术、气体膜分离技术、化学吸附分离技术、混合物热声技术以及多种分离工艺结合的分技术等。

1.1 气体分离方法

1.1.1 深冷分离法

深冷分离法又称低温精馏法,1902 年由林德教授发明,实质就是气体液化技术。通常采用机械方法,如用节流膨胀或绝热膨胀等方法,把气体压缩、冷却后,利用不同气体沸点上的差异进行精馏,使不同气体得到分离。其特点是产品气体纯度高,但压缩、冷却的能耗很大。该法适用于大规模气体分离过程,如空气制氧。目前,我国制氧量的 80% 是采用该法完成的,经过多年的努力,我国在降低能耗上已取得很大的进步。

1.1.2 变压吸附法

变压吸附法是一种新型气体吸附分离技术。Skarstrom 等人于 1960 年发明,最初在工业上主要用于空气干燥和氢气纯化。1970 年后开发用于空气制氧或制氮,1976 年后逐渐开发出用炭分子筛或用沸石分子筛的真空变压吸附法,从空气中制氧或制氮。1980 年实现了用单床变压吸附法制取医用氧。

变压吸附法有如下优点:

- ①产品纯度高。
- ②一般可在室温和不高的压力下工作,床层再生时不用加热,节能、经济。

③设备简单,操作、维护简便。

④连续循环操作,可完全达到自动化。

因此,当这种新技术问世后,就受到各国工业界的关注,各国竞相开发和研究,发展迅速,并日益成熟。

吸附分离是利用吸附剂只对特定气体吸附和解析能力上的差异进行分离的。为了促进这个过程进行,常用的有加压法和真空法等。分子筛变压吸附分离空气制氧的机理为:一是利用分子筛对氮的吸附亲和能力大于对氧的吸附亲和能力以分离氧、氮;二是利用氧在碳分子筛微孔系统狭窄空隙中的扩散速度大于氮的扩散速度,在远离平衡的条件下可分离氧、氮。

变压吸附法制氧、氮在常温下进行,其工艺有加压吸附/常压解析或常压吸附/真空解析两种,通常选用沸石分子筛制氧,炭分子筛制氮。1991年,日本三菱重工制成世界上最大的变压吸附法制氧设备,其氧产量可达 $8\,650\text{ m}^3/\text{h}$,我国的变压吸附制氧设备已初步系列化,产量最高可达 $2\,600\text{ m}^3/\text{h}$,氧纯度 $\geq 90\%$,德国林德公司20世纪80年代以来的单位氧产品能耗最低可达 $0.42\text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 。

1.1.3 膜分离法

膜分离法是20世纪70年代开发成功的新一代“绿色”气体分离技术,其原理是在压力驱动下,借助气体中各组分在高分子膜表面上的吸附能力以及在膜内溶解-扩散上的差异,即渗透速率差来进行分离的。现已成为比较成熟的工艺技术,并广泛用于许多气体的分离、提浓工艺。工业发达国家称之为“资源的创造性技术”,主要有两种工艺流程,即正压法和负压法,前者适用于氧、氮同时应用或对氧浓度要求较高的场合。早在20世纪80年代初,许多发达国家都投入了大量人力和物力来研究膜法富氧技术,特别是日本,其通产省就资助了旭硝子等7家公司和研究所参加“膜法富氧燃烧技术研究组”。由于能源紧张,日本先后有近20家企业推出膜法富氧装置。

膜分离法的主要特点是无相变、能耗低,装置规模根据处理量的要求可大可小,而且设备简单,操作方便、安全,启动快,运行可靠性高,不污染环境,投资少,用途广等。在常温和低压下进行分离与浓缩,因而能耗低,从而使设备的运行费用降低。设备体积小、结构简单,故投资费用低。膜分离过程只是简单的加压输送液体,工艺流程简单,易于操作管理。膜作为过滤介质是由高分子材料制成的均匀连续体,纯物理方法过滤,物质在分离过程中不发生质的变化(即不影响物料分子结构)。

目前已有工业规模的气体分离体系有空气中氧、氮分离,合成氨弛放气中氢的分离,以及天然气中二氧化碳与甲烷的分离等。另外渗透汽化也通常出现在气体分离膜的过程中,是所有膜过程中唯一有相变的过程,在组件和过程设计中均有其特殊的地方。渗透汽化膜技术主要用于蒸汽-气体、有机物-水、有机物-有机物分离,是最有希望取代某些高能耗的精馏技术的膜过程。20 世纪 80 年代初,有机溶剂脱水的渗透汽化膜技术已进入工业规模的应用。

1.1.4 水合物分离法

气体水合物(简称水合物)是小分子气体(氮气、二氧化碳、甲烷、乙烷、丙烷等)和水在一定的温度和压力条件下生成的一种晶体。不同相对分子质量的气体分子在不同的条件下会形成不同结构的水合物。现已发现的气体水合物晶体构型有三种,即结构 I 型、结构 II 型和结构 H 型。水合物分离法的基本原理是根据气体在水合物相和气相中的组分浓度的差异而进行气体分离的。例如,在相同的温度条件下,相对于氢气和氮气,二氧化碳形成水合物的相平衡压力要低很多,二氧化碳相对于氢气或氮气更容易进入水合物相形成气体水合物,从而达到从二氧化碳/氮气混合气或者二氧化碳/氢气混合气中分离二氧化碳的目的。与传统气体分离工艺(吸收法、吸附法、低温分离、膜分离等)相比,水合物分离法具有反应条件温和(0°C 以上可生成水合物)、能耗低、对环境无害、工艺流程简单等优点。目前,水合物分离法主要用于二氧化碳、甲烷、硫化氢、六氟化硫和制冷剂 R-134a 等温室气体,以及氢气、氮气、乙烷气体组分等。

1.1.5 集成分离技术

在诸多气体和液体的分离纯化过程中,由于被分离物质的性质、来源不同,含有各种各样的组分或杂质,并且随制备方法不同,杂质的组成和含量也不尽相同,要求分离和净化程度及纯度不相同。各种分离手段在不同的分离对象和情况条件(如压力、温度、组成及含量等)下有其独特优势。但在一些特定环境下,只靠单一分离手段难以达到最佳分离效果,其能耗及经济性也不尽如人意。例如,对于从低浓度气体中获取高纯度气体,仅用膜分离技术,由于分离原理所限,要达到分离要求,必然造成装置过大,投资费用过高;若仅用变压吸附技术,由于浓度低、组分复杂,不仅装置过大,而且复杂组分对吸附剂本身也有较大的影响。因此,开发多种分离过程的集成技术,达到最佳分离效果和最佳经济性是当前分离技术发展的重

要方向。

一般来说,集成技术视分离对象与条件不同有如下几种形式:

①两种或两种以上分离过程的组合。例如固体脱硫、膜法脱水用于天然气净化,采用膜法、催化反应及变压吸附技术组合从低浓度、复杂组分原料中制取高浓度或高纯物质。

②转化过程与分离过程的耦合。例如生物发酵与膜法分离耦合、无机膜反应分离一体化等。

③同一种技术的多级集成。例如二级膜法提取高浓氢、多级吸附过程以及变压与变温吸附相结合的吸附分离技术等。净化技术的实质是“变有害为无害”,纯化技术的实质是“无杂质”。净化与纯化的集成方式与路线是不同的,集成过程应注意分离净化序列的合理性、系统的可操作性以及能量的综合利用性。由于环境问题日益突出,任何集成过程都必须是“无害”的技术组合,不能产生二次污染。各种气体分离方法比较见表 1.1。

表 1.1 各种气体分离方法比较

特征	深冷分离法	变压吸附法	膜分离法	水合物分离法
分离原理	利用液化后各组分沸点差异进行精馏分离	利用吸附剂只对特定气体吸附和解析能力上的差异进行分离	利用气体渗透速率差进行分离	利用气体在水合物相和气相中的组分浓度的差异进行分离
技术阶段	历史悠久,技术成熟	处于技术革新	处于技术开发和市场开发	处于技术开发和市场开发
装置规模	大规模	中、小规模	小、超小规模	小规模
气体种类	O ₂ , N ₂ , Ar, Kr, Xe 等	O ₂ , N ₂ , H ₂ , CO ₂ , CO 等	O ₂ , N ₂ , H ₂ , CO ₂ , CO 等	H ₂ , N ₂ , C ₂ H ₆ , CO ₂ , CH ₄ , H ₂ S, SF ₆ 等
产品形态	液体、气体	气体	气体	气体
其他特征	适用于大规模生产,具有液体冷却的功能,产品气为干气	产品处于加压状态,塔阀自动切换可无人运行,吸附剂寿命 10 年以上,有噪声,产品气为干气	可间歇或连续式操作,操作简单可无人运行,膜寿命可达数年,无噪声,清洁生产,产品气为干气或湿润气体(在氧的情况下)	反应条件温和(0℃以上可生成水合物)、能耗低、对环境无害、工艺流程简单,产品气为干气或湿润气体

1.2 膜分离技术的发展概况

1.2.1 膜分离技术发展史

膜分离在生物体内广泛存在,而人们对其的认识、利用、模拟以及人工合成的过程却是极其漫长而曲折的。膜科学发展史见表 1.2。膜分离技术发展大致可分为以下 3 个阶段:

表 1.2 膜科学发展史

时间/年	科学家	主要内容
1748	Abbe Nollet	发现渗透现象:水能自发地穿过猪膀胱进入酒精溶液
1827	Dutrochet	引入渗透(Osmosis)概念
1831	J. V. Mitchell	气体透过橡胶膜的研究
1855	Fick	发现扩散定律;制备了早期的人工半渗透膜
1861 ~ 1966	Graham	发现渗析(Dialysis)现象,发现气体通过橡胶有不同的渗透率
1867	Moritz Traube	第一张合成膜制成
1860 ~ 1977	Van't Hoff, Traube, Pfeffer	渗透压定律
1906	Kahlenberg	观察到烃/乙醇溶液选择透过橡胶薄膜
1911	Donnan	Donnan 分布定律
1917	Kober	引入渗透汽化(Pervaporation)概念
1920	Mangold, Michaels, Mobain 等	观察到反渗透现象(膜材料为赛璐珞和硝酸纤维膜)
1922	Zsigmondy, Bachman, Fofiol 等	微孔膜用于分离极细粒子;初期的超滤和反渗透
1930	Teorell, Meyer, Sievers	膜电势的研究为电渗析和膜电极提供基础
1944	William Kolff	初次成功使用人工肾
1950	Juda, Mcrae	合成膜的研究,发明电渗析、微孔过滤和血液透析等分离过程
1960	Loeb-Sourirajan	制备非对称反渗透膜(相转化法)
1968	N. N. Li	制备液膜
1980	Cadotte, Peterson	制备反渗透超薄复合膜(RO-TFC 膜)(界面聚合法)

①20 世纪 50 年代,奠定基础的阶段,主要是对膜分离科学的基础理论研究和膜分离技术的初期工业开发。

②20 世纪 60 ~ 80 年代,发展阶段,主要是使一些膜分离技术实现工业化生产。

③20 世纪 90 年代至今,发展深化阶段,主要是不断提高已实现工业化的膜分离水平,扩大使用范围,一些难度较大的膜分离技术的开发得到突飞猛进的发展,并开拓了新的膜分离技术。

膜分离技术的应用已从早期的脱盐发展到化工、轻工、石油、冶金、电子、纺织、食品、医药等工业废水、废气的处理,原材料及产品的回收与分离和生产高纯水等,是适应当代新产业发展的重要高新技术。膜分离技术不但在工业领域得到广泛应用,同时正在成为解决能源资源和环境污染问题的重要技术和可持续发展的技术基础。

膜分离是借助于膜,在某种推动力的作用下,利用流体中各组分对膜的渗透速率的差别而实现组分分离的过程。目前常见的膜分离过程可分为以下几种:微滤(Micro-Filtration, MF)、电渗析(Electro-Dialysis, ED)、超滤(Ultra-Filtration, UF)、纳滤(Nano-Filtration, NF)、反渗透(Reverse Osmosis, RO)、气体分离(Gas Separation, GS)、渗透汽化(Per Vaporation, PV)等。膜技术具有分离效率高、能耗低、无相变、操作简便、无二次污染、分离产物易于回收、自动化程度高等优点,在水处理领域具有相当强的技术优势,是现代分离技术中一种效率较高的分离手段。在环境工程中,膜分离技术以其独特的作用而被广泛用于水的净化与纯化过程中。几种主要的膜分离过程见表 1.3。

1.2.2 国外发展概况

早在 20 世纪 30 年代,硝酸纤维素微滤膜已商品化,近年来开发出聚四氟乙烯为材料的微滤膜新品种,它使用范围非常广,销售额居于各类膜的首位。从 20 世纪 70 年代,超滤应用于工业领域,现在应用领域非常广泛。20 世纪 80 年代,新型含氟离子膜在氯碱工业应用成功。第三代低压反渗透复合膜,性能大幅度提高,已在药液浓缩、化工废液、超纯水制造等领域得到广泛应用。1979 年, Monsanto 公司成功研制出 H_2/N_2 分离系统。渗透汽化于 20 世纪 80 年代后期进入工业应用,主要用于醇类等恒沸物脱水,该过程节约能源,不使用挟带剂,使用起来比较经济。此外,用渗透汽化分离有机混合物,近年也有中试规模研究的报道。

表 1.3 几种主要的膜分离过程

膜过程	透过组分	传递机理	推动力	透过物	膜类型	时间
微滤	溶液、气体	筛分	压力差	液体或气体	多孔膜	1925 年
电渗析	小离子组分	反离子经离子交换膜的迁移	电位差	液体	离子交换膜	1950 年
反渗透	溶剂, 可被电渗析节流组分	优先吸附、毛细管流动、溶解-扩散	压力差	液体	非对称膜或复合膜	1965 年
超滤	小分子溶液	筛分	压力差	液体	非对称膜	1970 年
气体分离	气体、较小组分或膜中易溶组分	溶解-扩散、分子筛分、努森扩散	压力差、浓度差	气体	均质膜、复合膜、非对称膜、多孔膜	1980 年
渗透汽化	膜中易溶组分或易挥发组分	溶解-扩散	分压差、浓度差	气体	均质膜、复合膜、非对称膜	1990 年
纳滤	溶剂、低价小分子溶质	溶解、扩散、Donnan 效应	压力差	液体	非对称膜或复合膜	20 世纪 90 年代

注 其他膜分离过程还有渗析 (Dialysis, D)、液膜分离 (Liquid Membrane Separation, LM)、膜蒸馏 (Membrane Distillation, MD) 等

1.2.3 国内发展概况

我国膜技术始于 20 世纪 50 年代末,1966 年聚乙烯异相离子交换膜在上海化工厂正式投产。1967 年用膜技术进行海水淡化工作。我国在 20 世纪 70 年代对其他膜技术相继进行研究开发 (如电渗析、反渗透、超滤和微滤膜),20 世纪 80 年代进入应用推广阶段。中国科学院大连化学物理研究所 1985 年首次成功研制中空纤维 H_2/N_2 分离器,现已投入批量生产。我国在 1984 年进行渗透汽化研究,1988 年我国在燕山化工建立第一个千吨级苯脱水示范工程。中国科技部把渗透汽化透水膜、低压复合膜、无机陶瓷膜和天然气脱湿膜等列入“九五”重点科技攻关计划,分别由清华大

学、南京化工大学及中国科学院大连化物所、杭州水处理中心承担,进行重点开发攻关。1998年10月国家发改委在大连投资兴建国家膜工程中心,技术上以中国科学院大连化物所为依托。

1.3 气体分离膜的发展概况

气体分离膜作为发展最快的新技术,用于分离混合气体和气体的净化,其与传统、工艺成熟的深冷分离和变压吸附分离相比,具有分离效率高、无相变、能耗低、污染小、工艺简单、操作简单、设备紧凑、维修保养容易、制作运行成本低和易集约化等优点,受到越来越多的研究者的关注。气体分离膜技术主要应用于富氧、富氮、天然气的分离和除湿、合成氨弛放气和石油炼厂尾气回收氢气、有机蒸汽脱除和回收、净化工业废气以及酸性气体中脱除硫化氢等方面。我国的气体分离膜研究始于20世纪80年代,与国外差距最小的膜分离技术,已成功应用于多处工业领域,但生产的产品相对较为单一,分离性能还有待提高,使用寿命还应加长。2010年,世界气体分离膜市场规模达3.5亿美元,2020年预计可达7.6亿美元,而我国的气体分离膜市场以每年30%的速率在增长,2010年我国气体分离膜市场规模达4.5亿元人民币,由此可以看出,气体分离膜已经进入高速发展、工业化和大型化阶段。

1.3.1 气体分离膜技术的发展史

早在200多年前,人们就开始认识并研究膜有选择地透过物质的现象。但直到1831年,J. V. Mitchell系统地研究了天然橡胶的透气性,用高聚物膜进行了氢气和二氧化碳混合气的渗透实验,发现了不同种类气体分子透过膜的速率不同的现象,首先提出了用膜实现气体分离的可能性。1866年,T. Craham研究了橡胶膜对气体的渗透性能,并提出了现在广为人知的溶解-扩散机理。虽然在100多年前就发现了利用膜实现气体分离的可能性,但由于当时的膜渗透速率很低,膜分离难以与传统的分离技术如深冷分离法、吸附分离法等竞争,未能引起产业界的足够重视。

从20世纪50年代起,科研工作者开始进行气体分离膜的应用研究。1950年,S. Weller和W. A. Steier用厚度为25 μm 的乙基纤维素平板膜进行空气分离,得到氧浓度为32%~36%(体积分数)的富氧空气。1954年,P. Mears进一步研究了玻璃态聚合物的透气性,拓宽了膜材料的选择范围。D. W. Bubaker和K. Kammermeyer发现硅橡胶膜对气体的渗透速率

比乙基纤维素大 500 倍,具有优越的渗透性。1965 年,S. A. Stern 等人为从天然气中分离出氮进行了含氟高分子膜的试验,并进行了工业规模的设计,采用三级膜分离从天然气中浓缩氮气。同年美国杜邦(Du Pont)公司首创了中空纤维膜及其分离装置,申请了从混合气体中分离氢气、氮气的专利。

气体分离膜技术的真正突破是在 20 世纪 70 年代末。1979 年,美国的 Monsanto 公司研制出“Prism”气体膜分离装置,“Prism”装置采用聚砜-硅橡胶复合膜,以聚砜非对称膜中空纤维为底膜,在其中空纤维的外表面真空涂覆一层致密的硅橡胶膜。聚砜底膜起分离作用,底膜的皮层仅有 $0.2\ \mu\text{m}$ 左右,远比均质膜薄,因此其渗透速率大大提高;橡胶涂层起到修补底膜皮层上孔缺陷的作用,以保证气体分离膜的高选择性。“Prism”气体膜分离装置自 1980 年商业应用以来,至今已有上百套装置在运行,用于合成氨弛放气中氢回收和石油炼厂气中氢回收。气体分离膜科学发展史见表 1.4。

表 1.4 气体分离膜科学发展史

时间/年	科学家	主要内容
1831	J. V. Mitchell	气体透过橡胶膜的研究
1866	T. Graham	研究了橡胶膜对气体的渗透能力
1950	S. Weller, W. A. Steier	用乙基纤维素平板膜进行空气分离
1954	P. Mears	研究了玻璃态聚合物的透气性
1954	D. W. Bubaker, K. Kammermeyer	发现硅橡胶膜具有优越的渗透性
1960	Loeb-Sourirajan	制备了第一张整体皮层非对称膜
1965	S. A. Stern	进行了膜分离试验(从天然气中浓缩氮气)
1965	Du Pont 公司	发明中空纤维膜及其分离装置从混合气体中分离氢气、氮气
1979	Monsanto 公司	研制出“Prism”气体膜分离装置

1.3.2 国外发展概况

气体膜分离技术早在 1970 年初就有工业应用,但真正确定在气体分离市场中的地位是在美国 Monsanto 公司于 1979 年推出“Prism”氮氢膜分离装置以后。目前“Prism”装置除在合成氨弛放气中回收氢气外,在石油

化工、天然气提氮、天然气净化、三次采油中甲烷/二氧化碳分离中都有广泛应用。空气富氧装置可用在医疗、燃烧等领域,该技术已经成熟,但目前应用市场尚处于发展阶段。富氮分离技术已在油井、化学装置的保护和蔬菜、果品保鲜中开始应用。美国 Monsanto 公司在原来的“Prism”装置基础上,改进了氢氮分离膜的制膜工艺,开发出梯度密度膜,其富氮装置的透过性能比原来的“Prism”装置提高了 2~3 倍。目前,在所有膜过程应用中,气体膜约占 9.32%,国外主要生产气体膜的公司及其产品性能见表 1.5。

表 1.5 国外主要生产气体膜的公司及其产品性能

国家或地区	公司	主要产品	性能指标	商业目标
美国	Monsanto	合成氨弛放气中氢回收	5 000 m ³ /h	全球市场
		乙烯气中氢分离	6 000 m ³ /h	全球市场
		裂解排放气、二甲苯异构化废气、加氢脱硫排放气中氢回收	3 000 m ³ /h	全球市场
	Air Products	富氮气	500 m ³ /h, $w(\text{氮})=99\%$	全球市场
	Perma Pure	富氮气	10~1 000 m ³ /h, $w(\text{氮})=95\% \sim 99.5\%$	全球市场
	W. R. Grace	二氧化碳	未公开	美国炼油厂
日本	旭硝子	富氮空气	1 000 m ³ /h	储备技术,应付能源危机
	宇部兴产	聚酰亚胺膜氢、氮、二氧化碳分离器	高分离系数,高稳定性,氢/氮分离系数大于 40	长期发展
	帝人	医用富氧器	$w(\text{氧})=35\% \sim 40\%$	全球市场
欧洲	GKSS	氮气分离器	$w(\text{氮})\geq 99\%$	市场开发
	BOC	富氧、富氮分离器	30~50 m ³ /h, $w(\text{氧})=30\% \sim 35\%$	市场开发
	Air Liquide	富氮、富氧	$w(\text{氮})\geq 99\%$	全球市场

注 w 是质量分数,取代旧时的百分浓度