

# 新型膜分离气体技术进展

汪多仁

**摘要** 介绍了用膜分离技术分离气体的生产及发展概况,对几种重要的气体分离用新型膜进行了评述,该技术已在工业生产中得到应用。

**关键词** 膜分离 技术 制备 应用 进展

## 前言

膜分离技术是美国 N. N. Li 博士于 1968 年发明的,它主要依据对不同物质具有选择性渗透的性质来进行组分的分离,具有高效、快速、选择性好,设备简单和能耗少等优点,用天然或人工合成的新型分离膜,可借助于外界能量或化学位差的推动对多组分液体和溶剂进行分离,提纯和富集。这种新型膜的出现和应用,不仅使传统的化工分离的概念及过程发生革命性的变化,而且使催化剂和膜结合对较快和更特殊的反应大有前途。在化工领域内,利用气体膜分离技术能分离分子态气体、氢和一氧化碳,在碳—化学的发展和应用中已显示出独特的作用。

## 1 国外膜分离技术进展

自 1979 年美国孟山都公司的子公司“permea”生产出第一套用气体分离膜装置“prism separator”以后,气体分离膜已成为一门崭新的技术获得快速进展。催化剂膜反应器(CMR)能将均相催化剂选择性渗透膜结合在一起,这种催化膜结构分为:1、多孔膜。这种膜起催化作用,催化剂浸渍在内表面;2、无孔膜。该膜也可作为催化剂,催化剂能浸渍在内外表面;3、无孔或多孔惰性膜管,在此结构中,管内部装置高表面积的催化剂,有时也使催化剂循环通过此膜,在对陶瓷膜进行研究后发现,陶瓷膜具有耐酸碱、耐高温和抗腐

蚀等优良品性,在高温气体分离及化工新型反应器的研制上具有巨大的应用潜力。通过测定所制得的陶瓷膜的最大孔径,孔径分布曲线和最可几孔径等,发现它具有窄孔径分布的优点和具有高温稳定性,用浸渍沉积于固体氧化物上的催化剂也可分散在陶瓷膜上,从而产生高催化剂表面积比。

美国空气产品和化学品公司等 12 家公司已开发出从天然气制取合成气的新工艺,可以降低部分氧化成本的 25%。

混合致密透氧膜是指既具有高的电子导电能力,又具有高的氧离子传导能力的一类膜材料。其透氧机理为:在膜的高氧压侧的氧分子被膜表面吸附后接受电子成为  $O^{2-}$  离子,然后通过膜体扩散到膜的另一端,即低氧压侧,并在表面给出电子,然后进入气相,成为氧分子,这种膜的膜体材料主要是钙钛矿型的复合氧化物。使用致密透氧膜,在 1100 个下,以空气作氧化气(空气中的氧通过陶瓷透氧膜进入反应腔)。用烷氧化制合成气反应的转化率 98%,选择性 90%<sup>[1]</sup>。但至今为止,这种致密陶瓷透氧膜,无论是作为氧气分离膜或是作为催化反应膜,都未能进入实际应用阶段。

美国公司开发制合成气新工艺的关键是使用被称为离子迁移膜(ITMs)的陶瓷膜,用以从空气中取得纯氧以进行用烷的部分氧化反应以制取

合成气。加热空气和天然气输入到陶瓷膜的两端，而氧气借助分压差通过膜被驱除。ITM<sub>s</sub> 可产生 99.99% 以上的氧气。在 1000 ℃ 下操作情况极为良好，适合于转化过程。

美国公司研究小组使用一种称为褐钨镍矿结构为主体的陶瓷。Eltron 公司在实验装置内连续运转一年，生产出了氧气<sup>[2]</sup>。

美国阿莫科、BP 化学品公司、Praxair 公司、Sasol 公司和 Statorl 公司现已建立联盟加速实现合成气的陶瓷膜的技术工业化进程，由阿莫科与 Argonne 国家实验室合作开发技术；BP 化学公司和 Praxair 公司合作开发陶瓷膜技术用于氧气分离和化学品生产；Sasol 公司拥有 Fischer—Trosch 工业化技术，而 Statoil 公司已成功地开发并示范了薄膜燃料电池。五大公司开发的工艺投资少，能效高，可将天然气转化成合成气，应用合成气技术再生产燃料或柴油。新工艺生产的燃料纯净和含硫量低。

另一种膜为沸石膜，也能提供高的选择性，在 Los Alamos 国家实验室，用激光沉淀法制出的新沸石膜，其厚度小于 0.5 μm，孔径大小为 0.8 ~ 12 nm。该实验室与陶仪化学公司合作，开发出此薄膜，更有效的用于气体分离，这种膜的主要应用是用于平衡驱动的反应。应用膜反应器可极大地提高产量。此薄膜的制法是在 -150 ~ 200 毫巴真空容器内，用脉冲激光磨蚀一旋转的沸石体的颗粒而成，此粉末沉积在多孔陶瓷基质上，此基质并不妨碍沸石的分离效率。该实验室已制成 50 mm 直径的膜，用于分离操作。

美国科罗拉多大学研制的沸石膜是在实验室内制备，在一直径为 6.5 mm 的管内放置形成胶体的沸石，复盖两端，加热至结晶温度时，会围绕着微小的八边小孔形成结晶，结构相似，显示出可观察到的内部空心结晶，这种新型沸石与氧化铝膜不相上下，能耐 500 ℃ 以上的高温 and 承受酸性等苛刻条件，本身不发生降解，适用于气体分离。科罗拉多大学与 chevron 研究和技术公司和 Golden 技术公司合作，以此使此专利技术实现工

业化。

使用 CMR(催化剂膜反应器)，较普通产量能高 50%，由于具有高的反应选择性，显示出较传统分离方法无可比拟的优越性，与独立的反应分离装置相比能大大地降低成本和提高产率。近年的催化膜已能通过控制膜上的反应来提高性能，其中包括选择性氧化、氧化脱氢和脱除 NO<sub>x</sub>。

CMR 有多种用途，可用于水净化和异丁烷脱氢制异戊烷等。法国催化研究所开发的 α-氧化铝膜与沸石—陶瓷复合膜组成的微孔膜进行异丁烷脱氢制异丁烯反应。当采用微孔沸石膜时，异丁烯产率能提高 50%。

目前合成 MTBE 是由异丁烯与用醇发生反应制取，1988 年，由 Air products and chemicals Inc 提出了基于醋酸纤维素膜的两种渗透汽化与蒸馏相结合的工艺<sup>[3]</sup>，使用渗透汽化分离膜来分离用醇与碳氢化合物，尤可节约大量的能耗问题。

日本三井轮机与造船公司开发出称为 PV 分离器使用的高性能陶瓷渗透蒸发膜分离系统，采用的是山口大学工程系教授 K·Okamoto 的研究成果制成这种陶瓷膜。此陶瓷 PV 膜组件为管型，其特点为装置紧凑，且重量轻，便于使用，可用于混合蒸气的脱水<sup>[4]</sup>。

## 2 我国膜分离技术进展

中国科学院大连化学物理研究所于 1982 年开始膜分离技术研究，1985 年完成处理量 1500 m<sup>3</sup>/h 的试验装置，之后与四川垫江天然气化工总厂、中国成达化学工程公司合作进行了从天然气合成乙酸、乙醇、乙醛等二碳含氧化物中间工厂试验，于 1996 年在垫江天然气化工厂获圆满成功，于 1996 年 11 月 29 日在北京通过验收和鉴定，H<sub>2</sub>/CO 膜分离技术填补了国内气体膜分离技术史上的空白。

中国科学院大连化学物理研究所研制的 H<sub>2</sub>/CO 分离膜，把从天然气重整制得的高 H<sub>2</sub>/CO 比的合成气中的 H<sub>2</sub> 部分地分离，使 H<sub>2</sub>/CO 体积比由 3.8 降至 1.5。使用的高分子材料膜在分子间存在着空隙，气体通过这些空隙进行溶解和扩散，

并从分压高的一侧向分压低的另一侧渗透。由于渗透率不同,使各种混合气体分离。

目前国内研究最多、应用最广的氧化铝膜,具有耐高温、机械强度高、耐化学和生物侵蚀,使用寿命长等优点,在高温膜反应领域有很大的发展潜力<sup>[5]</sup>。国外已开发出氧化铝超滤膜。完整无缺陷的纳米氧化铝膜能满足高温气体膜反应过程的要求<sup>[6]</sup>。

使用的中空纤维膜分离器可用于物质的分离浓缩与提纯。这种中空纤维膜分离器可分为内压型和外压型。与其它分离装置相比,具有体积小,分离效率高,适应性强的优点,且节省能源,无污染,广泛用于水净化,有机及无机物的分离,能回收氨中弛放的氢和回收天然气和石油炼厂气中的氢和浓缩氧气,气体分离技术的发展和 application 市场潜力巨大。

中国科学院大连物理化学研究所中试使用的气体分离膜为 3 英寸的 H<sub>2</sub>/CO 分离膜。膜前气 H<sub>2</sub> 的体积为 63.6%,尾气中 H<sub>2</sub> 占 88.3%,CO 气由 18.0% 降为 3.6%,使用 H<sub>2</sub>/CO 膜分离技术和变压吸附制氢相结合,为一种经济的由水煤

气制取高纯氢气和 CO 的方法,将富集的尾气处理后脱除 CO,可作为氨的补充气或氢源也具有重要的应用价值和很大的现实意义。

#### 参考文献:

- 1 Balachandran U, Dusrk J T, Matya P S, et al, Development of dense ceramic membrans for methane conversion, Fourth International Natural Gas Conversion Symposium 1985.
- 2 光泽 《南化工信息报》 1997、9、2  
美国公司开发制合成气新工艺
- 3 Chen M S, Eng R M, Glazer J L, et al, Pervaporation process for separationg alcohols from ethors us patent, 4774365, ( 1983)。
- 4 黄汉生 《化工新型材料》“高性能陶瓷渗透蒸发膜分离系统” 1998. 3. 46
- 5 张树钧改性纤维与特种纤维 北京: 中国石化出版社 1995. 23。
- 6 Cot L, Guizard C, Iarbot A, Novel ceramic material for Liquid separation process: present and prospective application in microfiltration and ultrafiltration. Industrial Ceramics 1988, 8(3): 143.

编辑:李秀琴

## Development of New Type Membrane Separation Gas Technology

Wang Duoren

(Jilin chemical Industrial Corporation shijinggou Lianhe chemical plant)

**Abstract:** The paper give introduction of production and general situation of separation by membrane separation process The characteristics of some important membrane for gas separation new tape also have been reviewed in detail This separation technology was applied in industry.

**Key words:** membrane separation technology production application development