

CO₂ 膜分离技术研究进展

张从阳, 李万斌, 苏鹏程, 张国亮
(浙江工业大学 海洋与环境化工研究所, 浙江 杭州 310014)

[摘 要]分离 CO₂ 是当前能源和环境领域的最重要的课题之一。膜分离法在投资、能耗以及环境方面优于传统方法。本文对 CO₂ 膜分离法从传递机制的不同进行了分类, 文章对 CO₂ 膜分离技术的发展现状及其今后的发展方向予以综述。

[关键词]膜分离; 膜吸收; 气体渗透; 支撑液膜

[中图分类号]TQ

[文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2015)12-0073-02

Research Progress on CO₂ Membrane-based Separation Technologies

Zhang Congyang¹, Li Wanbin¹, Su Pengcheng¹, Zhang Guoliang¹

(1. Institute of Oceanic and Environmental Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Separation of CO₂ is currently one of the most important projects in the field of energy and environment. Membrane-based separation technology is superior to the traditional method in terms of investment, energy consumption and environment. In this paper, CO₂ membrane-based separation technologies have been classified from the different delivery mechanism. The development status and the future development directions are reviewed.

Keywords: membrane-based separation; membrane absorption; gas permeation; supported liquid membranes

CO₂ 是最主要的温室气体。随着世界经济的发展, CO₂ 排放量急剧增加, 由此产生的“温室效应”越发明显, 如何在保持经济持续发展和社会需求的条件下, 有效地控制和减少 CO₂ 的排放, 减缓“温室效应”对环境的沉重压力, 实现经济可持续发展和环境保护的“双赢”, 已成为全世界面临的严峻问题。目前, 用于酸性气体 CO₂ 分离的方法主要有物理吸收法、化学吸收法、变温吸附法、变压吸附法、低温精馏法和膜分离法。相比于前面几种分离法而言, 膜分离法具有一次性投资较少、设备紧凑、占地面积小、能耗低、操作简便、维修保养容易等优点。因而, 从实际效果和发展前景看, 膜法具有明显优势。我们根据传递机制的不同将膜分离法分离 CO₂ 技术分为三类^[1]: (1)膜吸收; (2)气体渗透; (3)支撑液膜。

1 膜吸收

膜吸收利用一个非分散的气液膜接触器来达到分离的效果, 相比于传统的吸收塔, 它有很多优点: 膜吸收的利用使得它操作更加具有灵活性, 这是因为接触器中的气液流速、接触表面积都可独立控制, 并且膜组件的规模也可线性变化。同时, 它能耗低, 还能克服传统填料塔中液泛、雾沫夹带、沟流、鼓泡等缺点。

1.1 膜材料的选择

理论上膜孔中全部充满气体要比致密膜或膜孔中完全充满液体要更利于传质, 此时, 传质阻力可以忽略, 因此避免膜的润湿显得非常重要。常见的避免膜润湿问题有以下几种方法^[2]: (1)使用高疏水性、低表面能的膜材料, 如聚丙烯(PP)、聚四氟乙烯(PTFE)等; (2)膜表面的疏水性修饰, 包括表面接枝、孔隙填充接枝、涂层/界面聚合化等; (3)复合膜的使用; (4)选择更致密的中空纤维膜, 其具有更佳的非润湿性、更大的进口气体压力操作弹性, 同时提供较高的传质系数。商业上常用的两种疏水膜是聚丙烯(PP)膜和聚四氟乙烯(PTFE)膜。

1.2 吸收剂的选择

吸收剂的选择决定了气体分离的选择性, 并且提高膜接触器和溶剂之间的兼容性和阻止膜的润湿对它的长期运行时非常重要的。吸收剂的选择有以下几点要求^[2]: (1)不润湿膜或尽量减少膜的润湿; (2)对混合气体中某组分有溶解作用—物理溶剂, 与气体易发生快速反应—化学溶剂; (3)无毒性; (4)热稳定性; (5)易回收, 重复利用; (6)低蒸气压, 以把溶剂的损失降低至最小; (7)成本低; (8)黏性小, 以避免在整个吸收过程中产生高压降; (9)吸收剂的长期使用不会对膜造成物理或化学上的破坏。

Mavroudi 等^[3]研究了中空纤维膜接触器从 CO₂/N₂ 混合气中分离 CO₂, 使用了纯水与二乙醇胺两种吸收剂, 结果表明: 使用纯水和二乙醇胺作吸收剂, CO₂ 的除去效率分别可以达到 75% 和 99%。叶向群等^[4]在膜吸收法脱除空气中 CO₂ 的研究中, 比较了水、碳酸盐和醇胺三种吸收剂, 醇胺吸收剂具有较高的吸收率、较低的反应热、反应速度快及容易再生等优点。

2 气体渗透

在气体渗透过程中, 膜用于气体分离, 它决定了气体的渗透性和选择性。在目前的研究中, 聚合物膜由于它的易加工性和价格优势被广泛地应用。在气体分离膜中, 多孔支撑层对混合气体的分离效果是有限的, 其有效分离主要发生在表皮层的聚合物致密层。透过速度快的组分在渗透侧富集, 透过速度慢的组分被截留在进料侧, 在进料侧富集。

2.1 气体渗透方式膜的传质机理

一般认为气体在聚合物致密层中的传递过程服从溶解-扩散机理^[5], 气体透过膜的过程由下列 3 步组成: (1)气体在膜的进料侧表面吸附溶解; (2)吸附溶解在膜进料侧表面的气体组分在浓度差的推动下扩散透过膜; (3)扩散到膜透过侧表面的气体解吸。

定义渗透系数:

$$P = - \frac{J}{A(dp/dl)} = \frac{J}{A\Delta p/l} \quad (1)$$

式中 P 为渗透系数, J 为单位时间透过面积 A 的膜气体通量, Δp 为压力降, l 为膜厚。通常渗透系数的单位为 barrer 或 GPU。(1 GPU = 10⁻⁶ cm³(STP)·cm/(cm²·s·cmHg) = 104 barrer)。

对于气体对 ij, 理想分离系数定义为:

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (2)$$

膜对不同气体组分的渗透选择性是气体在膜中的溶解选择性和扩散选择性两种因素综合作用的结果。

2.2 膜材料的选择及 Robeson 上限

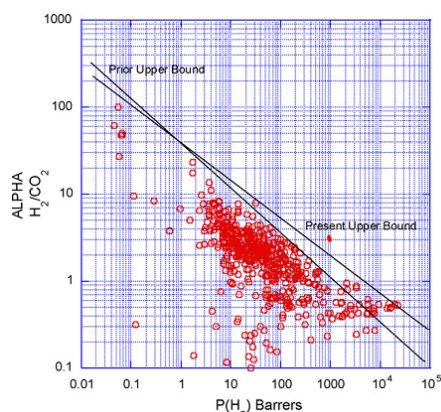
聚合物材料的结构和组成决定了气体组分在材料中的溶解性能 and 扩散性能, 决定了这种材质的膜所能达到的最大气体分离性能。相比于玻璃态的聚合物, 橡胶态的聚合物链段可以移动, 气体组分容易透过, 气体渗透系数很大, 是良好的气体分离膜材料, 比如聚二甲硅氧烷。但是目前聚亚苯基氧化物、芳香族或者杂环族类材料同时具备良好的透气性和选择性, 成为了极具潜力的气体膜材料, 这些材料包括聚酰亚胺、聚炔烃、聚苯并咪唑等等。

用聚合物膜来进行气体分离时, 其重要参数就是气体分离过程中的渗透通量和渗透选择性, 但二者很难达到平衡, 而往往是呈现相反的变化。基于这个普遍的规律, L M. Robeson^[6]总结出了各种气体组合的聚合物膜 Robeson 上限, 比如 H₂/CO₂, 如下图 1。可以以此来初步判断聚合物膜对某种气体组合的分离能力。

[收稿日期] 2015-04-01

[基金项目] 国家自然科学基金(21236008), 国家自然科学基金(21476206)

[作者简介] 张从阳(1990-), 男, 湖北宜昌人, 硕士研究生, 主要研究方向为膜分离技术。

图 1 H₂/CO₂ Robeson 上限图Fig.1 Upper bound correlation for H₂/CO₂ separation

3 支撑液膜

3.1 支撑液膜的概念

20 世纪 70 年代初, Li^[7]等将促进传递的概念引入乳液膜的传递过程中, 与高分子分离膜相比, 乳液膜分离具有传质速率高的优点。支撑液膜(SLM)是将多孔支撑体浸在溶解有载体的膜溶剂中, 在表面张力的作用下, 膜溶剂充满微孔而形成。和乳液膜相比, 支撑液膜在提高液膜稳定性方面具有明显优势。在 CO₂ 分离方面, 支撑液膜的分离选择性主要是由液体对 CO₂ 的亲性和亲脂性来决定。渗透组分透过膜的传质遵从溶解-扩散机理, 支撑膜的选择对渗透效率影响很小, 但是正确地选择支撑膜对确保分离过程的稳定性是非常重要的。然而支撑液膜并没有广泛应用于工业领域, 这主要是因为它的稳定性差, 长期使用膜的选择分离性能下降, 寿命相对较短。引起这些现象的主要原因是使用过程中膜液相的损失。

3.2 离子液体支撑液膜

离子液体(ILs)的独特性质将它与支撑液膜技术完美的结合起来, 并且它不同于以往使用的任何一种膜溶剂^[8]。离子液体作为支撑液膜的液相最突出的优点是它几乎没有蒸气压, 其次是由于黏度大而具有极强的毛细作用, 这些优点可以有效地减少膜溶剂在低压下从膜孔中的转移。离子液体的另一个显著优点是可通过对无机阴离子和有机阳离子的改变和调节, 形成具有不同物理化学特性、独特功能的离子液体。因此可通过适当的设计来改变离子液体的物理化学性质, 从而提高支撑液膜的稳定性。Scovazzo^[9]等将一系列基于[C₂mim]⁺的咪唑盐离子液体支撑在多孔亲水的聚醚醚酮(PES)上, 考察了这种支撑离子液体膜对 CO₂、N₂ 和 CH₄ 的渗透性和选择性以及[TEF₂N]⁻、[CF₃SO₃]⁻、[Cl]⁻和[DCA]⁻ 4 种阴离

子的影响。这些支撑离子液体膜对 CO₂ 的渗透性、CO₂/N₂ 以及 CO₂/CH₄ 的选择性都达到了良好的水平。研究结果表明, 这些离子液体支撑膜的性能可以与现有的其他膜材料相抗衡, 甚至效果更好。

4 结论与展望

分离 CO₂ 的膜技术和其他传统分离技术相比有独特的优势, 是当今国内外科研机构的一个研究热点。目前, 很多研究团队都在针对膜在 CO₂ 的分离方面进行深入研究, 并且也取得了一些较好的成果。但与实际工业应用还存在一定的差距。这主要体现在以下几个方面: 首先, 目前膜材料的开发仍然难以摆脱价格的限制, 仍然很少出现能够商业化的膜材料及其组件; 其次, 目前 CO₂ 膜分离技术大多数停留在实验室规模, 缺乏膜在长期的实际工业应用的条件下的一些性能参数与信息, 另外, 一些常见的其他气体成分对膜材料及分离过程的影响缺乏研究, 这也是限制 CO₂ 分离膜技术实际应用的重要方面。综上所述, 今后主要的发展方向主要集中在: (1)开发新型分离膜材料来满足价格低廉、稳定性高等特点; (2)重点研究膜材料及分离过程在实际应用条件下的性能, 获得更多可靠的基础数据; (3)研究其他常见的气体组分对膜材料及其分离过程的影响, 为后续改进提供理论支持。

参考文献

- [1]P Luis, T V Gerven, B V Bruggen. Recent developments in membrane-based technologies for CO₂ capture[J], Progress in Energy and Combustion Science, 2012, 38: 419-448.
- [2]程桂林, 程丽华, 张林, 等. 膜接触器分离气体研究进展[J]. 化工进展, 2006, 25(8): 901-906.
- [3]Mavroudi M, Kaldis S P, Sakellariopoulos G P. A study of mass transfer resistance in membrane gas-liquid contacting processes[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 272: 103-115.
- [4]叶向群, 孙亮, 张林, 等. 高校化学工程学报[J], 2003, 3(17): 237-242.
- [5]徐又一, 徐志康, 等. 高分子膜材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 339-374.
- [6]L M. Robeson. The upper bound revisited[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320: 390-400.
- [7]Li N N. Facilitated transport through liquid membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1978, 3: 265-272.
- [8]邓友全. 离子液体: 性质、制备和应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006
- [9]Scovazzo P, Kieft J, Finan D A, et al. Gas separation using non-hexafluorophosphate [PF₆]⁻ anion supported ionic liquid membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 238: 57-63.

(本文文献格式: 张从阳, 李万斌, 苏鹏程, 等. CO₂ 膜分离技术研究进展[J]. 广东化工, 2015, 42(12): 73-74)

(上接第 64 页)

图 4 为催化剂表面 Ti2p 和 Co2p 的解析图谱。图 4(A)中(a)为堇青石载体仅负载 TiO₂ 而未负载氯化钴的 Ti2p 元素谱。由图可见, (a)与(b)相比, Ti2p 元素谱的峰位有较大偏移, 且峰形有明显的变化, 说明 Ti2p 由 TiO₂ 中的 Ti 转变为 CoTiO₃ 中的 Ti 而导致 Ti2p 的峰位及峰形发生较大变化。图 4(B)中(a)、(b)与(c)的 Co2p 元素谱中, (a)与(b)相比, Co2p 元素谱的峰位及峰形均发生较大变化, 同样说明 Co2p 由 Co₃O₄ 中的 Co 转变为 CoTiO₃ 中的 Co 而导致 Co2p 元素谱的峰位及峰形发生较大变化, (c)与(b)相比, Co2p 元素谱的峰位并未发生偏移, 只是峰形变得窄而高, 说明样品 β 经 KBH₄ 浸渍后, 催化剂表面氧化钴的含量明显减少, 同时使 CoTiO₃ 的相对含量明显增多, 使催化剂表面组分更加单一, 从而在 Co2p 元素谱上表现为峰形变得窄而高。总之, 由 Ti2p 和 Co2p 元素谱峰形的变化来看, Ti 和 Co 两元素从各自的 TiO₂ 和 Co₃O₄ 均转变为 CoTiO₃。该结论和 XRD 结果相一致。

3 结论

在堇青石涂敷 TiO₂ 后, 用水热合成法负载氯化钴, 再经 500 °C 焙烧及 KBH₄ 浸渍, 合成了负载型 CoTiO₃/堇青石催化剂。研究表

明, 该催化剂催化析氢性能优良, 且 KBH₄ 溶液中碱的加入能明显改善催化剂催化析氢性能。XRD 及 XPS 均证实了催化剂表面 CoTiO₃ 的生成, 同时表明真正起到催化作用的活性组分为 CoTiO₃。

参考文献

- [1]程杰, 王新东. 钨催化硼氢化钠水解制氢的研究[J]. 电源技术, 2008, 32(9): 577-579.
- [2]李其明, 李芳. CoB/TiO₂ 催化剂在硼氢化钠水解制氢中的应用[J]. 无机盐工业, 2013, 45(3): 55-57.
- [3]郭荣贵, 杨民力, 蒋文全. 无载体铂钨合金催化水解硼氢化钠的研究[J]. 稀有金属, 2009, 33(4): 569-572.

(本文文献格式: 茹秀玲. CoTiO₃/堇青石催化剂催化 KBH₄ 水解析氢性能研究[J]. 广东化工, 2015, 42(12): 63-64)