

# 膜分离正戊烷/氮气混合体系的研究

李鸿儒 刘丽英 林东杰 顾晓亮 丁忠伟\* 马润宇

(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 利用自制的聚二甲基硅氧烷/聚醚酰亚胺 (PDMS/PEI) 非对称平板复合膜, 以正戊烷/氮气混合体系作为研究对象, 考察了原料气浓度、原料气流量、原料气压力、操作温度、渗透侧压力对分离过程的影响。实验结果表明: 随着原料气浓度或流量增大, 正戊烷的渗透率及分离系数均增大; 而随着操作温度升高、原料气压力增大或渗透侧压力增大, 正戊烷的渗透率及分离系数均减小。

**关键词:** 复合膜; 正戊烷; 气体分离; 聚二甲基硅氧烷

**中图分类号:** TQ028.8

## 引 言

挥发性有机化合物 (VOCs) 是许多工业部门排放的最严重的污染气体之一, 其排放来源广泛, 严重破坏环境和生态平衡。随着现代工业的发展, VOCs 的排放控制回收越来越受到人们的关注和重视<sup>[1]</sup>。VOCs 回收的方法主要有燃烧法、碳吸附法、冷凝法等, 但目前最被看好的是膜分离法<sup>[2]</sup>, 与传统的净化回收分离技术相比, 膜分离法具有高效、节能、环保、操作简便、占地面积小、适应性强等一系列优点。膜分离使用的气体复合膜作为一种“绿色环保膜”, 其研究和应用日益受到人们的重视。

利用膜分离技术分离 VOCs 的研究, 使用最多的膜分离材料是聚二甲基硅氧烷 (PDMS)。Gales 等<sup>[3]</sup>采用 PEI 材料制成的中空纤维膜和平板膜, 上涂 PDMS 作为选择分离层, 分离  $\text{CH}_3\text{COCH}_3/\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5/\text{N}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{N}_2$  体系。Yeom 等<sup>[4]</sup>使用新开发的渗透装置研究了各种操作条件下,  $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{N}_2$  及  $\text{CHCl}_3/\text{N}_2$  体系透过 PDMS 选择性膜的分离特性。Liu 等<sup>[5]</sup>以  $\text{C}_7\text{H}_{16}/\text{N}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{N}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{N}_2$  体系透过聚醚酰亚胺膜为研究对象, 考察了各种操作条件 (如进料浓度、操作温度) 对膜性能的影响。胡伟等<sup>[2]</sup>利用硅橡胶/聚砜复合

膜进行了正庚烷/氮气的膜分离过程研究, 考察了渗透侧真空度、原料气浓度、操作温度及渗透气与原料气流量比对分离过程的影响。但在 VOCs 的膜分离研究中, 有关正戊烷的回收鲜有报道。

本文利用自制的聚二甲基硅氧烷/聚醚酰亚胺 (PDMS/PEI) 非对称性平板复合膜, 进行正戊烷/氮气混合气体的分离实验研究, 考察了原料气浓度、原料气流量、操作温度、原料气压力和渗透侧压力对分离过程的影响, 测评自行研制复合膜的分离性能, 同时确定所制复合膜分离回收正戊烷的适宜操作条件。

## 1 实验部分

### 1.1 复合膜的制备

实验所用复合膜为实验室自行制备, 制膜过程如下: (1) 基膜制备, 将 PEI 溶解在溶剂 N-甲基吡咯烷酮中, 加入适量的添加剂, 在 60 °C 下充分搅拌均匀, 待静置脱泡后, 用刮膜机制备基膜; (2) 复合膜制备, 将 PDMS 溶于正庚烷中, 加入适量的交联剂, 利用涂膜机制备复合膜。

### 1.2 膜分离的实验流程

如图 1 所示, 氮气瓶中的氮气经减压、稳压后进入装有正戊烷的蒸汽发生器中, 鼓泡产生正戊烷/氮气混合原料气, 该原料气经水浴加热后进入膜分离器, 其有效面积为 15.9 cm<sup>2</sup>, 同时在膜的渗透侧抽真空。渗透气中的正戊烷通过冷阱回收, 未渗透的透余气放空。原料气及透余气的组成由气相色谱分析, 尾气的流量由皂泡流量计测定。实验中, 原料气的浓度由阀门 a、b、c 的开度及恒温水浴 3 的温度来

收稿日期: 2010-01-19

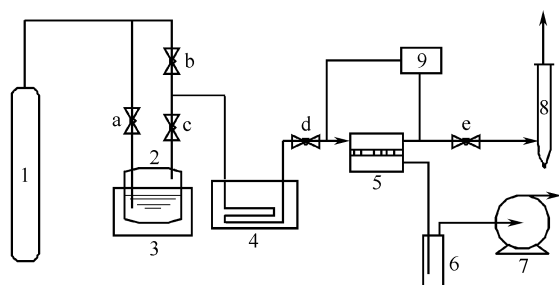
基金项目: 国家“973”计划 (2003CD61570)

第一作者: 女, 1985 年生, 硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: dingzw@mail.buct.edu.cn

调节,同时保证水浴4的温度高出水浴3温度至少2℃以上,以防止正戊烷蒸汽在管路中冷凝。



1—氮气瓶;2—蒸汽发生器;3,4—恒温水浴;5—膜组件;6—冷阱;  
7—真空泵;8—皂泡流量计;9—气相色谱仪;a,b,c,d,e—阀门

图1 有机蒸汽回收实验装置流程图

Fig. 1 Experimental apparatus for recovery of VOCs

### 1.3 评价膜分离性能的参数

评价膜分离性能的主要参数之一是渗透系数 $P$ 。对非对称膜,由于无法准确估算出它的致密皮层厚度,因此常用渗透率 $J_i$ 来考察气体透过膜的难易程度。

$$J_i = \left( \frac{P}{l} \right)_i = \frac{Q_i}{\Delta p A} \quad (1)$$

式中 $P$ 为渗透系数, $\text{mol}/(\text{cm} \cdot \text{min} \cdot \text{kPa})$ ;  $Q_i$ 为渗透气体 $i$ 组分的摩尔流量, $\text{mol}/\text{min}$ ;  $\Delta p$ 为渗透压力差, $\text{kPa}$ ;  $A$ 为膜面积, $\text{cm}^2$ ;  $l$ 为膜厚度, $\text{cm}$ 。

分离系数 $\alpha$ 是评价气体分离膜性能的另一重要指标,它表示膜对混合气体的选择分离能力。

$$\alpha = J_i/J_j \quad (2)$$

式中 $J_i, J_j$ 分别为正戊烷、氮气的渗透率, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{kPa})$ 。

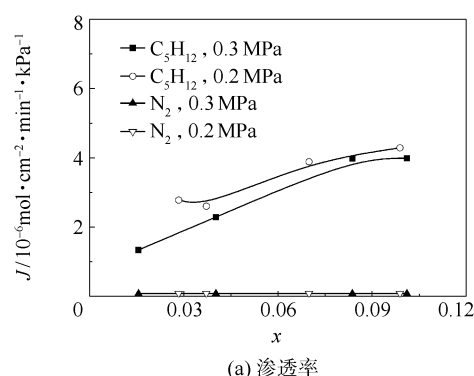
Singh等<sup>[6]</sup>的研究表明,氮气与丙酮的混合气透过PDMS膜时,氮气组分的渗透系数与纯氮气透过膜时的渗透系数一致。故本实验优先进行纯氮气的渗透性能评价,再进行正戊烷/氮气混合气体的分离实验,获得正戊烷的渗透率,进而得出二者的分离系数。

## 2 结果与讨论

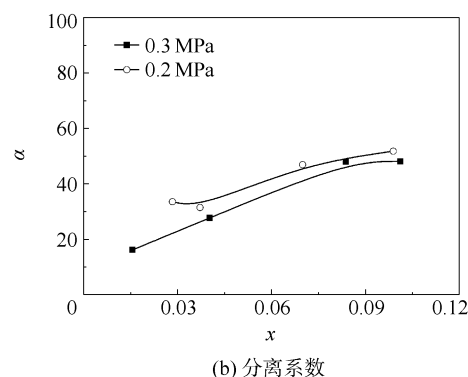
### 2.1 原料气浓度对膜分离性能的影响

在原料气流量为0.8 L/min、操作温度为35℃、渗透侧压力为15.3 kPa、上游原料气压力分别为0.2和0.3 MPa下,改变原料气浓度,考察其对分离性能的影响,结果如图2所示。

从图2中可以看出,随着原料气浓度增大,正戊烷的渗透率呈增大的趋势,两个压力下正戊烷的透



(a) 渗透率



(b) 分离系数

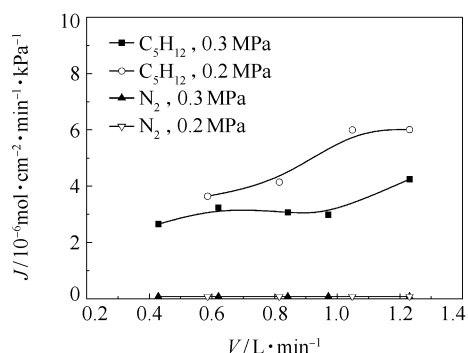
图2 分离性能随原料气浓度的变化

Fig. 2 Variation in separation performance with feed gas concentration

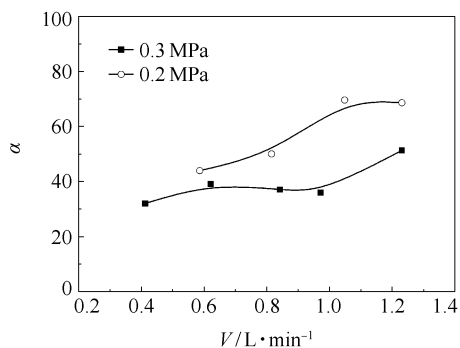
透率增幅接近;随着原料气浓度增大,膜的分离系数也呈增大的趋势,即原料气浓度的增大有利于膜渗透和分离性能的提高。Feng等<sup>[7]</sup>用正戊烷、正庚烷等VOCs测评自制膜,研究结果表明渗透率亦随原料气摩尔分率的增大而增大。这可以用正戊烷对硅橡胶的塑化作用来解释。正戊烷通过硅橡胶时,使硅橡胶的高分子链之间的距离增大,链与链之间的作用力减弱,高分子链的柔性增大,使得正戊烷气体分子更容易通过,因此渗透率增大;此外,提高原料气中正戊烷浓度使得正戊烷上游分压增大,从而增大正戊烷在膜中的溶解和扩散推动力,因而有利于正戊烷渗透率的提高。利用物料衡算式计算得氮气渗透率随正戊烷浓度的增大略有增长,但较正戊烷渗透率变化不大,即膜的塑化作用使正戊烷渗透率随原料气浓度增大而提高,其对氮气渗透率影响甚微。

### 2.2 原料气流量对膜分离性能的影响

在原料气摩尔分数为2.5%、操作温度为35℃、渗透侧压力为15.3 kPa、上游原料气压力分别为0.2和0.3 MPa下,改变原料气流量,考察其对分离性能的影响,结果如图3所示。



(a) 渗透率



(b) 分离系数

图3 分离性能随原料气流量的变化

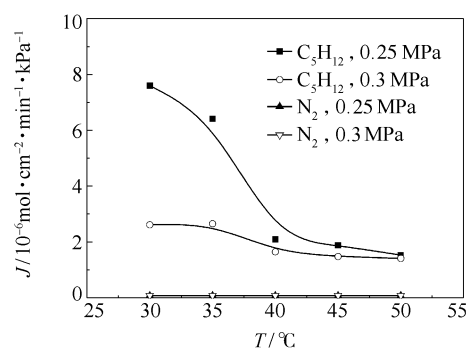
Fig. 3 Variation in separation performance with feed gas flowrate

从图3中可以看出,随着原料气流量增大,正戊烷的渗透率随之增大,且低压下渗透率的增长速度更明显;随着原料气流量增大,膜的分离系数大体呈增长趋势,即原料气流量增大有利于膜渗透和分离性能的提高,此结论与张妍等<sup>[8]</sup>使用中空纤维膜分离正庚烷/氮气的研究结果相符。当原料气流量增大时,流速增加,分离器中膜上游表面的边界层厚度减薄,从而使组分在其中的有效传质系数增大,同时流速增大可以减小膜上游表面气体的浓差极化程度,促进正戊烷从原料气主体到膜表面的传递,利于膜渗透率的提高。

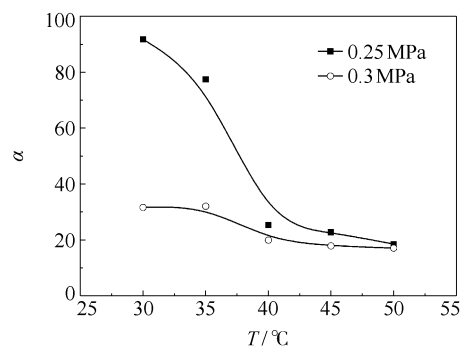
### 2.3 操作温度对膜分离性能的影响

在原料气摩尔分数为2%、原料气流量0.4 L/min、渗透侧压力为15.3 kPa、上游原料气压力分别为0.25和0.30 MPa下,改变操作温度,考察其对分离性能的影响,结果如图4所示。

从图4中可以看出,随着操作温度升高,正戊烷的渗透率逐渐下降,温度低于40℃时下降迅速,高于40℃时下降缓慢,且低压下渗透率下降速度更快;随着操作温度升高,膜的分离系数呈下降的趋



(a) 渗透率



(b) 分离系数

图4 分离性能随操作温度的变化

Fig. 4 Variation in separation performance with operating temperature

势。一般而言,有机蒸汽通过膜的机理为溶解-扩散机理,符合 Arrhenius 公式  $J = J_0 \times \exp(-\Delta H/RT)$ , 对于有机蒸汽,式中渗透活化能  $\Delta H$  是负值,因而随着温度的升高,正戊烷的渗透率降低。由此可知,正戊烷与氮气的分离适于在常温或低温下进行。

### 2.4 原料气压力对膜分离性能的影响

在原料气摩尔分数为2%、原料气流量0.4 L/min、渗透侧压力为15.3 kPa、操作温度分别为40和45℃下,改变原料气压力,考察其对分离性能的影响,实验结果如图5所示。

从图5中可以看出,随着原料气压力升高,正戊烷的渗透率下降,且低温下渗透率降低幅度更为明显;随着原料气压力升高,膜的分离系数也呈下降的趋势,说明原料气压力升高,膜的渗透分离性能逐渐降低。Mohammadi等<sup>[9]</sup>的研究表明,氮气的渗透率不受压力影响,而CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、CH<sub>4</sub>等气体的渗透率则随着压力的增大而降低。这可以用聚合物自由体积的减少来解释,压差的增大会对自由体积产生两个截然相反的影响,一方面,高压下膜上游表面的气体浓度增大,使得膜内的自由体积数增多;另一方面,流体静压力增大,促使膜表面压缩,导致自由体积的

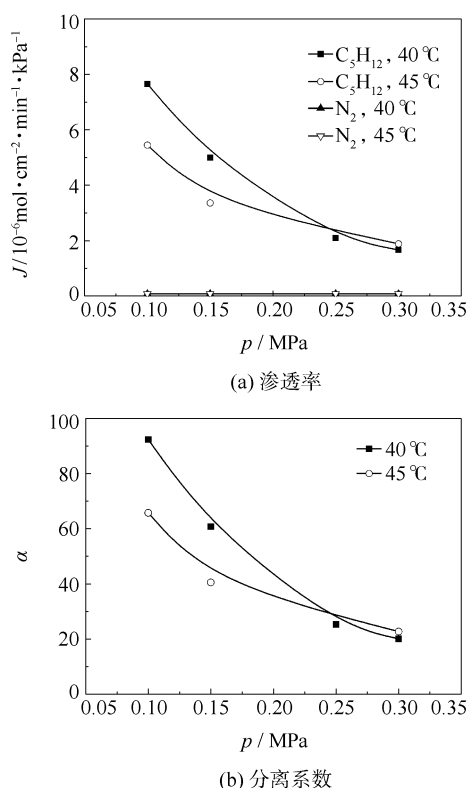


图5 分离性能随原料气压力的变化

Fig. 5 Variation in separation performance with feed gas pressure

减少。前者导致渗透率的增大,而后者则使渗透率降低,二者作用的相对大小取决于气体的种类及膜材料。由于硅橡胶膜的柔性聚合链更易于压缩,后者起主要作用,因而压力升高膜渗透性能降低。通过上述分析可知,正戊烷与氮气的分离适于在低压下进行。

### 2.5 渗透侧压力对膜分离性能的影响

在原料气摩尔分数为2%、原料气流量0.4 L/min、原料气压力为0.2 MPa、操作温度分别为35和40°C下,改变渗透侧压力,考察其对分离性能的影响,实验结果如图6所示。

从图6中可以看出,随着渗透侧压力升高,正戊烷的渗透率下降,且高温下渗透率的降低更为明显;随着渗透侧压力升高,膜的分离系数呈下降的趋势,这说明渗透侧压力升高,膜的渗透、分离性能逐渐下降。Feng等<sup>[7]</sup>研究也表明随着渗透侧压力的增大有机蒸汽的渗透速率减小。这是因为膜下游抽真空程度减弱时,渗透侧压力增大,富集在膜下游侧表面的有机蒸汽不能被及时的抽离,降低正戊烷分压差推动力的同时增大了膜的渗透阻力,从而影响渗透分离性能。

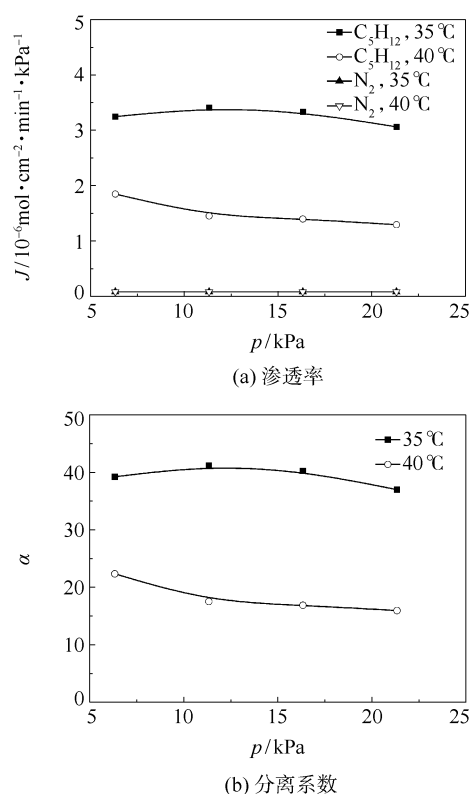


图6 分离性能随渗透侧压力的变化

Fig. 6 Variation in separation performance with the pressure of the permeate

## 3 结论

利用自制的平板复合膜分离回收正戊烷/氮气混合体系中的正戊烷,研究结果表明,利用该复合膜回收空气中的有机蒸汽是可行的,提高原料气浓度、原料气流量,降低原料气压力、渗透侧压力、操作温度,均有利于正戊烷的分离回收。

### 参考文献:

- [1] 颜廷昭. 挥发性有机物回收技术进展[J]. 甘肃化工, 1998(3): 1-4.  
Yan T Z. Study of recovery of volatile organic compound [J]. Gansu Chemical Engineering, 1998(3): 1-4. (in Chinese)
- [2] 胡伟, 李晖, 刘桂香, 等. 有机蒸汽/氮气膜分离过程研究[J]. 膜科学与技术, 1997, 17(3): 25-29.  
Hu W, Li H, Liu G X, et al. Study on the membrane separation process of organic vapor/nitrogen [J]. Membrane Science and Technology, 1997, 17(3): 25-29. (in Chinese)
- [3] Gales L, Mendes A, Costa C. Removal of acetone, ethyl

- acetate and ethanol vapors from air using a hollow fiber PDMS membrane module[J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 197: 211 – 222.
- [4] Yeom C K, Lee S H, Song H Y, et al. Vapor permeations of a series of VOCs/ $N_2$  mixtures through PDMS membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 198: 129 – 143.
- [5] Liu Y L, Feng X, Lawless D. Separation of gasoline vapor from nitrogen by hollow fiber composite membranes for VOC emission control[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 271: 114 – 124.
- [6] Singh A, Freeman B D, Pinnau I. Pure and mixed gas acetone/nitrogen permeation properties of polydimethylsiloxane (PDMS) [J]. *Journal of Polymer Science*, 1998, 36: 289 – 301.
- [7] Feng X S, Sourirajan S, Tezel H F. Separation of volatile organic compound/nitrogen mixtures by polymeric membranes [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1993, 32: 533 – 539.
- [8] 张妍. 中空纤维复合膜回收正庚烷的研究[D]. 天津: 天津大学化工学院, 2005.
- Zhang Y. Study on n-heptane recovery using hollow fiber composite membrane[D]. Tianjin: Chemical Engineering Institute, Tianjin University, 2005. (in Chinese)
- [9] Mohammadi T, Moghadam M T, Saeidi M, et al. Acid gas permeation behavior through poly(ester urethane urea) membrane [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2008, 47: 7361 – 7367.

## Membrane separation of *n*-pentane from nitrogen

LI HongRu LIU LiYing LIN DongJie GU XiaoLiang DING ZhongWei MA RunYu

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The removal of *n*-pentane from nitrogen has been investigated using a home-made polydimethylsiloxane (PDMS)/polyetherimide (PEI) asymmetric flat composite membrane. The effects of varying the operating conditions (feed *n*-pentane concentration, feed flow rate, operating temperature, feed pressure, and pressure in the permeate) on the separation process have been studied. It was shown that *n*-pentane permeance and separation factor increased with increasing feed *n*-pentane concentration or feed flow rate, and decreased with increasing operating temperature, feed pressure or pressure in the permeate.

**Key words:** composite membrane; *n*-pentane; gas separation; PDMS