

聚酰亚胺中空纤维膜分离二氧化碳实验研究

李鹤*, 杨博, 张春威, 王涛, 张书勤

(陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院, 陕西 西安 710075)

摘要:采用实验室自制小型聚酰亚胺中空纤维膜组件,在实验室建立膜分离天然气脱 CO₂ 实验装置,系统考察高压侧放空气流量、压力、温度、长期运行稳定性等参数对膜组件性能的影响并进行实际工况模拟分析。试验分析表明,随着尾气放空量的增加,混合气渗透速率不断变大,而无论在渗透气还是尾气中,CO₂ 的体积分数都随着尾气放空量的增加而增加,且 CO₂ 的脱除率不断下降;具体到不同压力之间的比较,可以看到更高的压力可以有更大的处理量;随着混合气温度的升高,渗透速率都明显上升,符合阿累尼乌斯公式;在长期测试过程中,聚酰亚胺膜组件的混合气渗透速率略有下降,整体而言渗透速率维持比较平稳,且 CO₂ 对 N₂ 的分离系数也表现得较为稳定。

关键词:聚酰亚胺;中空纤维膜;二氧化碳;分离;实验

中图分类号:TE645

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)10-0188-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.10.042

Experimental study on carbon dioxide recovery by polyimide hollow fiber membrane

LI He*, YANG Bo, ZHANG Chun-wei, WANG Tao, ZHANG Shu-qin

(Research Institute of Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd., Xi'an 710075, China)

Abstract: An experimental device for removing carbon dioxide from natural gas by membrane is established by using a small polyimide hollow fiber membrane module self-made in laboratory. The influences of discharge gas flow at high pressure side of membrane, pressure, temperature and long-term operation stability on the performance of the membrane module are investigated systematically and the practical operation conditions are simulated and analyzed. Results show that with the increase of discharge amount of tail gas, the penetration rate of the mixed gases increases, the concentration of carbon dioxide in both penetration gas and tail gas increases and carbon dioxide removal rate decreases. Higher pressures means larger treatment amount. With the increase of temperature of mixed gases, the permeability rate increases obviously, which is in accordance with Arrhenius equation. In a long-term test, the permeation rate of mixed gas in polyimide membrane module decrease slightly. The permeation rate remains stable overall and the separation coefficient of carbon dioxide to nitrogen remains stable too.

Key words: polyimide; hollow fiber membrane; carbon dioxide; separation; experiment

进入 21 世纪,我国在经济持续稳定增长的同时面临着诸如能源需求以及环境污染等重大挑战。我国能源消费结构和电力组成中煤炭占据绝对重要地位,目前是世界第二大 CO₂ 排放国家^[1-5]。而 CO₂ 是引起全球气候变化的最主要温室气体之一,控制 CO₂ 排放以及捕集分离问题受到全球关注^[6-8]。

膜技术作为新兴的 CO₂ 分离方法,整个过程投资少、能耗低、对环境友好、设备简单占空间较少、易于操作、高效灵活且容易放大,因此是将来 CO₂ 脱除的一个重要组成部分^[9-13]。考虑到 CO₂ 膜分离技术国内技术水平以及气田平台现状,进行系统的实验室攻关,为现场实验/工程实践积累必要的数据及经验是非常必要的。因此需要设立此实验室方案,对膜法分离回收天然气中 CO₂ 过程进行系统研究,围绕关键技术问题,建立基础与应用相结合的研究平台,形成成熟的膜法脱集成技术,完整地掌握膜法脱 CO₂ 过程的相关数据,为我国采用膜技术脱 CO₂ 的工程应用奠定基础^[13-22]。

1 试验原理和方案

采用实验室自制小型膜组件(聚酰亚胺中空纤维膜),在实验室建立膜分离天然气中 CO₂ 实验装置,主要目的:原料气组成(主要是 CO₂ 浓度)、压力、温度、高压侧放空气流量等参数对膜分离效果(主要指 CO₂ 脱除率、渗透气及渗余气中组分浓度等)的影响。

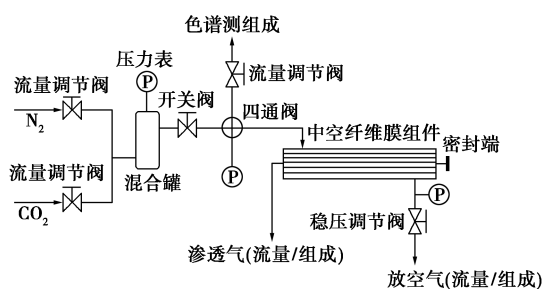
实验原理:在一定推动力(压差)的作用下,利用 CO₂ 与 N₂、CH₄ 等渗透高分子膜的速率不同(CO₂ 渗透率高于 N₂ 和 CH₄ 等气体),将 CO₂、N₂ 和 CH₄ 等混合气体通过膜分离器,把 CO₂ 从混合气体中分离出来。具体的实验流程及实验设备如图 1 所示。

调配好的原料气在设定压力下进入渗透侧一端封闭的膜组件,原料气从膜外壁渗透到管内,因为不同气体通过膜的渗透速率不同而得到程度不一的分离,分离程度主要取决于放空气的流量,即原料气在膜组件内的停留时间;通过皂泡流量计测定放空气

收稿日期:2018-03-26;修回日期:2018-07-24

基金项目:延长石油集团研究院科研项目(ycsy2017ky-B-11)

作者简介:李鹤(1987-),男,硕士,工程师,研究方向为天然气集输处理,通讯联系人,289602832@qq.com。

图1 用于膜法分离CO₂的实验流程

及渗透气的流量,组成由色谱检测确定,进而通过计算评判膜组件的具体分离能力。

原料气经膜分离,在低压侧得到浓缩的CO₂(渗透气)气体;而在高压侧得到尾气(非渗透气,即甲烷气体)。

经过膜分离后采集渗透气以及尾气进行分析,采用色谱分析其组成,柱子选择碳分子筛填充色谱分析柱。实验内容主要是考察不同参数的变化对膜分离CO₂效果的影响(主要包括CH₄回收率、CO₂脱除率)。

具体测试时,应固定其他参数,变化待测参数考察其对膜分离效果的影响。

CH₄回收率R计算为:

$$R = F_r * C_r / (F_i * C_i) \times 100\% \quad (1)$$

式中, F 为摩尔流量; C 为CH₄体积分数;下标*i*为原料组成;下标*r*为尾气组成。

CO₂脱除率R%计算为:

$$R = (F_i * C_i - F_r * C_r) / (F_i * C_i) \times 100\% \quad (2)$$

式中, F 为摩尔流量; C 为CO₂体积分数;下标*i*为原料组成;下标*r*为尾气组成。

2 膜材料、膜及组件制备

分离CO₂聚合物分离层材料是CO₂分离膜的核心,决定了CO₂分离膜的性能,因此该技术是实现CO₂膜材料规模化制备的基础。通过考察CO₂分子与聚合物分子链中官能团的耦合效应,建立CO₂渗透性能与聚合物分子组成间的对应关系,设计研制出高渗透性、高选择性的新型CO₂分离膜材料,是决定整个项目是否成功的关键所在。聚酰亚胺作为膜分离材料具有优越气体渗透、分离性能,气体在聚合物膜中的扩散和渗透依赖聚合物链段、侧基德局部运动能力和自由体积,组件性能数据如表1所示。膜组件的纯气渗透分离性能如表2所示。适用于膜分离的单体主要包括芳香二酐和二胺,通过不同单体组合可以获得不同性能的聚酰亚胺。为了降低合成材料的成本,简单单体净化工艺,以便于

放大,实验中选择6FDA型酸酐和其他价格较低二酐单体与二胺共聚制得共聚聚酰亚胺。图2为聚酰亚胺中空纤维膜SEM照片,膜体规则均匀;图3为不同规格的膜组件实验成品。

表1 组件性能数据

膜丝内外径/mm	组件有效长度/cm	膜丝数/根	装填率/%
0.2/0.4	25.0	450	50.0

表2 膜组件的纯气渗透分离性能(15.0°C,0.3 MPa)

CH ₄ 渗透速率/GPU	CO ₂ 渗透速率/GPU	CO ₂ /CH ₄ 分离系数
1.95	60.77	31.1

注:1 GUP=1.0×10⁻⁶ cm³(STP)/(cm²·s·cm)Hg。

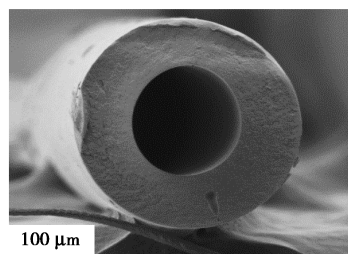


图2 聚酰亚胺中空纤维膜SEM照片

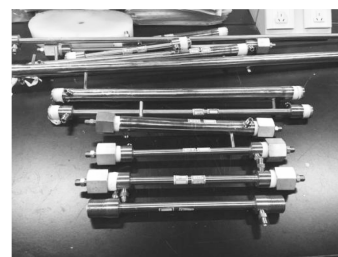
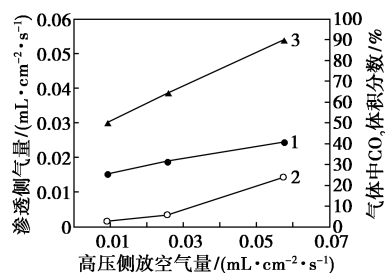


图3 所制备的相关膜处理组件

3 试验结果及分析

3.1 高压侧放空气量及原料气压力对膜分离性能的影响

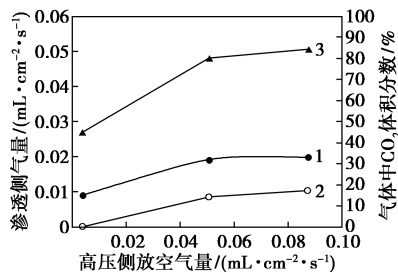
(1)30% CO₂原料气(N₂平衡气,模拟CH₄),18.0°C,5.5 MPa压力进行试验分析。试验结果见图4。



1—低压侧渗透气量;2—放空气中CO₂体积分数;
3—渗透气中CO₂体积分数

图4 高压试验结果

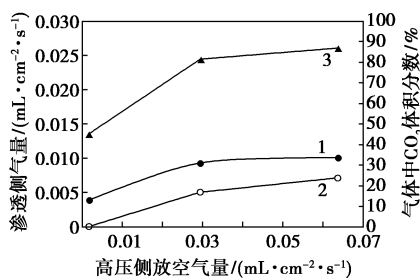
(2) 30% CO₂ 原料气(N₂ 平衡气, 模拟 CH₄), 18.0℃, 3.5 MPa 压力进行试验分析。试验结果见图 5。



1—低压侧渗透气量; 2—放空气中 CO₂ 体积分数;
3—渗透气中 CO₂ 体积分数

图 5 中压试验结果

(3) 30% CO₂ 原料气(N₂ 平衡气, 模拟 CH₄), 18.0℃, 1.5 MPa 压力进行试验分析。试验结果见图 6。



1—低压侧渗透气量; 2—放空气中 CO₂ 体积分数;
3—渗透气中 CO₂ 体积分数

图 6 低压试验结果

随着高压侧放空量的不断增加, 在膜分离组件原料侧混合气中 N₂ 的积累量不断降低, 这样必然有利于 CO₂ 气体的渗透, 最终导致整个混合气在膜中渗透速率随着尾气放空量的增加而明显增加。同理可知, 渗透气中 CO₂ 的体积分数必然随着放空量的增加而增加, 对应渗透气中 N₂ 的体积分数随放空量的增加而减小; 至于尾气中 N₂ 的体积分数必然是随着放空量的增加而减小, 对应的 CO₂ 体积分数因为在膜中没有得到足够的渗透停留时间随着放空量的增加而变大。总而言之, 随着尾气放空量的增加, 混合气渗透速率不断变大, 而无论在渗透气还是尾气中, N₂ 的体积分数都随着尾气放空量的增加而减小, CO₂ 的体积分数反之。

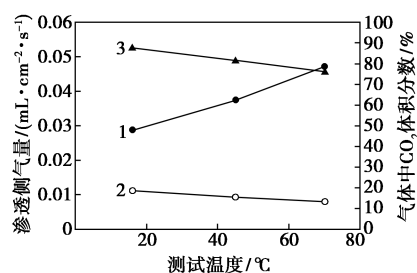
随着尾气放空量的不断增加, CO₂ 的回收率不断下降。具体到整个过程, 如果要得到高 N₂ 体积分数的放空气体以及高的 CO₂ 回收率, 尾气放空量应控制较小; 反之如果希望得到高 CO₂ 体积分数的渗

透气, 尾气放空量应控制较大。具体分离时应考虑分离目标, 在两者之间取一个平衡点, 兼顾组成及 CO₂ 脱除率。

通过对比试验结果来确定压力对该分离过程的影响, 因为膜分离是压力推动的过程, 故更高的压力可以有更大的处理量, 即渗透量以及对应的放空量, 对两侧的气体浓度、CO₂ 回收率没有明显的影响。

3.2 测试温度对膜分离性能的影响

50% CO₂ 原料气(N₂ 平衡气, 模拟 CH₄), 3 MPa, 高压侧放空气量控制为 0.031 2 cm³/(cm²·s⁻¹)。试验结果见图 7。



1—低压侧渗透气量; 2—放空气中 CO₂ 体积分数;
3—渗透气中 CO₂ 体积分数

图 7 温度对膜分离性能的影响

随着气体温度的升高, 混合气在膜中的渗透速率呈较为明显的增加趋势, 这是与气体在膜中渗透所通常遵循的 Arrhenius 公式[式(3)]相符合的, 即气体在膜中的渗透速率随温度的升高而升高。

$$P = P_0 * \exp(-E_p/RT) \quad (3)$$

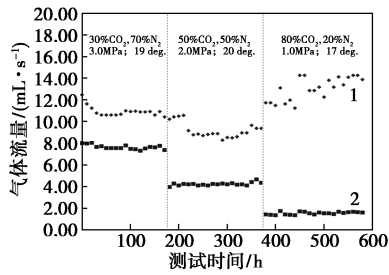
同样可以分析得知, 在保持高压侧放空气量不变的情况下, 随着温度的升高, 渗透量不断增加, 即对应的放空量事实上是在不断降低。对应的混合气中关键成分(主要考虑 N₂ 和 CO₂) 在渗透气以及尾气中的体积分数变化情况分别是: 随着温度的升高, 渗透气和尾气中的 CO₂ 体积分数都降低了。这是随着温度增加导致渗透性能变好, 而分离系数下降, 即渗透气流量增加所导致的隐形高压侧放空气量减少作用的结果。

此外高温下运行分离的一个潜在好处是可以有效防止采出气中可能存在的重烃组分在组件内膜表面凝聚, 以避免对膜的分离性能造成不可逆的破坏。

3.3 组件长期运行稳定性考察

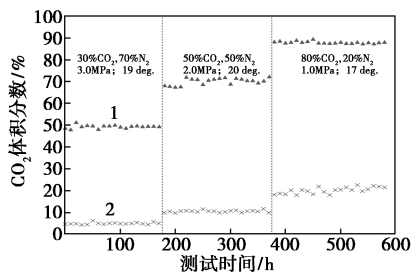
为考察聚酰亚胺中空纤维膜及其组件应用于采出气中 CO₂ 回收过程的可靠性及长期稳定性, 分别采用 3 种不同组成混合气, 在不同压力及放空气量等条件下共进行了 580 h 的稳定性考察试验。考察过程中膜的混合气渗透速率及分离性能如图 8、图 9

所示。



1—渗透气流量;2—放空气流量

图8 混合气渗透速率



1—渗透气中CO₂体积分数;2—放空气中CO₂体积分数

图9 分离性能

由图中数据可以看到,在长期测试过程中,聚酰亚胺膜组件的混合气渗透性能总体保持较为稳定,CO₂对N₂的分离性能也较为稳定。因为受实验室供气系统所限,所进行的实验是基于放空气量较小的情况。在长期考察过程中偶尔出现的数据波动,主要是测试温度及压力的波动所导致的。可以判断,如果给予膜组件稳定条件下的气体输入,通过膜分离一定可以得到稳定的输出,即表现出所希望的、较为可靠的分离渗透性能。

4 结论

(1)随着尾气放空量的增加,混合气渗透速率不断变大,而无论在渗透气还是尾气中,CO₂的体积分数都随着尾气放空量的增加而增加且CO₂的去除率不断下降。

(2)通过对比试验结果来确定压力对该分离过程的影响,因为膜分离是压力推动的过程,故更高的压力可以有更大的处理量,即渗透量以及对应的放空气量对两侧的气体浓度、CO₂回收率没有明显的影响。

(3)随着气体温度的升高,混合气在膜中的渗透速率呈较为明显的增加趋势,即气体在膜中的渗透速率随温度的升高而升高。

(4)在长期测试过程中,聚酰亚胺中空膜组件的混合气渗透速率略有下降,整体而言渗透速率维

持比较平稳,如果给予膜组件稳定条件下的气体输入,通过膜分离可以得到稳定的输出。

参考文献

- [1] 宗杰,马庆兰,陈光进,等.二氧化碳分离捕集研究进展[J].现代化工,2016,36(11):56-60.
- [2] 叶向群,孙亮,张林,等.中空纤维膜基吸收法脱除空气中二氧化碳的研究[J].高校化学工程学报,2003,17(3):237-242.
- [3] 聂江华,樊栓狮,郎雪梅,等.水合物法快速脱除天然气中二氧化碳[J].现代化工,2011,31(2):45-51.
- [4] Rada Z H, Abid H R, Shang J, et al. Effects of amino functionality on uptake of CO₂, CH₄ and selectivity of CO₂/CH₄ on titanium-based MOFs[J]. Fuel, 2015, 160: 318-327.
- [5] 石会龙,李春虎,张祥坤,等.高含硫天然气CCJ脱硫脱碳复合溶剂的中试研究[J].石油与天然气化工,2016,45(1):25-29.
- [6] 孙承贵,曹义鸣,介兴明,等.中空纤维致密膜基吸收CO₂传质机理分析[J].高效化学工程学报,2007,21(4):556-562.
- [7] Sridhar S, Smitha B, Aminabhavi T M. Separation of carbon dioxide from natural gas mixtures through polymeric membranes[J]. A Review Sep Purif Rev, 2007, 36(2): 113-114.
- [8] 陈炜,朱宝库,王建黎,等.中空纤维膜接触器分离CO₂/N₂混合气体的研究[J].膜科学与技术,2004,24(1):32-37.
- [9] Babcock R E, Spillman R W. Natural gas cleanup[J]. Energy Prog, 1988, 8(3): 135-138.
- [10] Bos A, Pünt I, Wessling M, et al. CO₂-induced plasticization phenomena in glassy polymers[J]. Journal of Membrane Science, 1999, 155(1): 67-78.
- [11] 陈康良.醇胺法脱硫脱碳工艺的回顾与展望[J].石油与天然气化工,2003,32(3):134-138.
- [12] 马晓红,于生,谢伟,等.高含二氧化碳天然气脱碳技术[J].油气田地面工程,2012,31(4):45-46.
- [13] 陈华,董子丰,李东飞,等.膜分离法从天然气中提浓氮的实验研究[J].天然气工业,1995,16(6):66-69.
- [14] 胡彪,梁金川.高含CO₂天然气处理工艺研究[J].当代化工,2015,44(11):2697-2699.
- [15] Yin G, Liu Z, Liu Q, et al. The role of different properties of activated carbon in CO₂ adsorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 230: 133-140.
- [16] 夏勇,钟伟,张超,等.天然气脱硫脱碳装置优化改造运行效果分析[J].石油与天然气化工,2013,42(4):353-360.
- [17] 季鹏飞,曹义鸣,介兴明,等.CO₂分离中空纤维复合膜的制备及气体渗透性能的研究[J].石油化工,2010,39(9):1011-1015.
- [18] 王保国,吕宏凌,杨毅.膜分离技术在石油化工领域的应用进展[J].石油化工,2006,35(8):705-710.
- [19] 时均,袁权,高从塔.膜技术手册[M].北京:化学工业出版社,2001:494-495.
- [20] Pandey P, Chauhan R S. Membranes for gas separation[J]. Prog Polym Sci, 2001, 26(6): 853-893.
- [21] 彭海媛.膜气体吸收法脱除电厂模拟烟气CO₂[J].化学工程与设备,2010,(9):174-177.
- [22] 王洪梅,罗仕忠,吴永永,等.改性硅胶吸附剂用于CO₂/CH₄吸附分离的研究[J].天然气化工: C1 化学与化工,2012,37(5): 1-6. ■