

H₂ 分离用有机膜专利技术概述

孙 黎 (国家知识产权局专利局专利审查协作江苏中心, 江苏 苏州 215163)

摘 要: H₂ 纯化工艺是石化产业和其他化工产业的关键过程, 与传统的吸附法、溶剂法和低温工艺相比, 膜法分离氢气具有能耗低、操作简单、设备紧凑、无运动部件等优势。而膜法分离技术的关键在于制备出具有高渗透性、高选择性的 H₂ 分离膜材料, 因此有必要对 H₂ 分离膜材料的专利技术进行分析。本综述以 H₂ 分离膜相关的专利数据为分析样本, 通过材料类别深入分析了国内外各主要申请人的专利技术。研究成果将为企业开展技术创新和专利战略提供借鉴和参考。

关键词: H₂; 分离膜; 有机

1 技术概述

目前, 国内氢能产业尚处于市场导入阶段, 除部分气体公司外, 市场化供氢渠道有限。我国的氢气大部分来自工业副产氢, 其纯度较低, 无法直接作为能源供给应用, 因此需要进行进一步的纯化分离。以合成氨工业为例, 全国每年放空浪费的氢气超过 10 亿 m³。合成氨放空尾气的成分 (体积分数) 大致为 50%~60% 的氢气、20% 氮气、10% 甲烷、2% 氩气和 2% 氨气^[1]。

传统的 H₂ 分离技术一般有吸附分离法、深冷分离法、金属氧化物法、水合物法等。膜分离法是近十年来发展较快的一种较新的气体分离方法。其利用混合气体透过高分子聚合物或金属膜时的选择性渗透原料分离氢气。适合氢气分离的膜必须满足: 足够的膜渗透通量; 良好的高温热和化学稳定性; 优良的机械性能; 良好的可成型性; 较低的材料成本; 较长的使用寿命。

有机膜是目前发展时间最长、研究最广、应用最多的一种气体分离膜材料, 同时也是目前唯一得到大规模工业应用的气体分离膜材料。从最早的醋酸纤维素到现在的自具微孔聚合物, 聚合物材料凭借优异的可塑性和种类的多样性, 不断地促进着气体分离膜的发展。聚合物分离膜几乎可用于目前所有已知气体的分离, 但得到大规模工业气体的比较少见, 其中氢气分离 (H₂/N₂、H₂/CH₄、H₂/CO 及 H₂/CO₂) 是其大规模工业应用的重要领域。

2 分离机理

H₂ 分离膜是一种典型的气体分离膜, 其传递机理按照膜的类型, 如非多孔均质膜或多孔膜各不相同: 非多孔均质膜的溶解扩散机理。该理论认为, 气体, 如 H₂ 选择性透过非多孔均质膜分四步进行: 气体与膜接触、分子溶解在膜中、溶解的分子由于浓度梯度进行活性扩散、分子在膜的另一侧逸出; 多孔膜的透过扩散机理。用多孔膜分离混合气体, 是借助于各种气体流过膜中细孔时产生的速度差来进行的。被分离物质的相对分子质量相差越大, 分离选择性越好。多孔膜对混合气体的分离, 主要取决于膜的结构^[3]。综上所述, 气体膜分离技术的基本原理都是根据原料气中各混合组分在膜两侧压

力差的推动下而具有不同的透过速率, 最终达到分离纯化的目的。

3 关键技术专利分析

决定 H₂ 分离膜性能的主要参数是其材料的选择, 不同的分离膜材料决定了其渗透能力和分离效率。因此, 笔者对 H₂ 分离有机膜的专利技术进行分析。

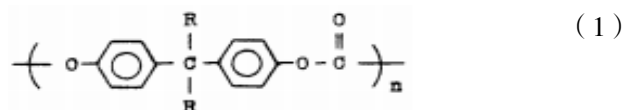
3.1 专利申请概况

通过分析不同材料有机物膜专利的占比情况, 可以得出其中聚酰胺类膜占比最高, 其次是聚砜类, 聚硅氧烷类和醋酸纤维素类。由于, 聚酰亚胺材料自身结构带来的优异的力学性能, 热稳定性和耐老化性能, 使其成为制备 H₂ 分离膜的优异选择。

3.2 重点技术

3.2.1 聚硅氧烷类

聚硅氧烷类具有高度链迁移性和对渗透物溶解的快速响应性, 在玻璃化转变温度以下呈现玻璃态的力学性能, 整个分子和链段运动的松弛时间非常长, 高分子链段只能在其平衡位置附近小幅振动, 因此橡胶态聚合物通常具有较高的气体透过性, 但分离选择性较差。由于 Si-O-Si 键的键长、键角均比 C-C-C 和 C-O-C 大, 因此非键合原子之间的距离增大, 分子间相互作用力削弱, 因而硅橡胶是气体分离膜的理想材料。1970 年, 美孚石油在专利 US3657113 A 中记载了一种在氢-甲烷混合物中浓缩氢的气体分离膜, 采用高渗透性和受控厚度的高密度放电聚合物层, 聚合采用聚硅氧烷合成, H₂ 渗透系数为 19.8。1990 年, 三菱丽阳在专利 JPH03229624 A 中公开一种新型聚硅氧烷 H₂ 分离膜, 膜由特定的共聚物制成, 该共聚物包含下式的聚酯碳酸酯和二甲基硅氧烷。



2016 年, 中国科学院过程工程研究所在专利 CN107537329 A 中公开了一种支撑层表面接枝交联剂的硅橡胶复合膜, 所述硅橡胶复合膜包括分离层和支撑层, 所述分离层为聚二甲基硅氧烷膜, 所述支撑层为表

面接枝交联剂聚甲基氢基硅氧烷的超滤膜, 分离层和支撑层之间存在硅氢化交联反应, 利用交联剂聚甲基氢基硅氧烷含有大量活性硅氢键的特点, 将该交联剂接枝到超滤膜支撑层表面, 交联剂链段上未反应的活性硅氢键参与到 PDMS 分离层的交联反应中, 从而通过共价键将 PDMS 分离层和超滤膜支撑层连接起来, 进而获得界面非常稳定的硅橡胶复合膜。

3.2.2 醋酸纤维素类

醋酸纤维素 (CA) 是最早成功地用于制备非对称气体分离膜的材料。近 10 年来尽管涌现出许多分离性能优异的新的气体分离膜材料, 但 CA 来源广、易成形, 至今仍是为数不多的几种商业化气体分离膜材料之一。1989 年, 中国科学院兰州化学物理研究所在专利 CN1040152A 中公开了一种具有选择吸附性能的气体分离膜, 由一种或两种以上所述的金属盐类、吸附剂、固体催化剂组成的添加物和高分子化合物经共混, 溶合或反应制成, 高分子化合物为醋酸纤维素。在分离 H_2/CO 、 H_2/N_2 时其分离系数可高达 3.0 以上, 甚至超过 3.74 而达到 5.3。2016 年, 中国科学院过程工程研究所在专利 CN105854634A 中记载了一种用于气体分离的离子液体/醋酸纤维素共混膜, 是利用离子液体与醋酸纤维素之间具有良好的相容性, 可显著提高共混膜的气体分离性能, 且可通过调节离子液体结构获得较好的气体分离性能。

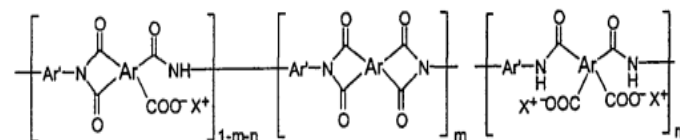
3.2.3 聚砜类

聚砜类在气体膜领域的工业化应用比较早, 其制备的膜具有孔隙率高, 厚度薄等优点, 因而常用来作为气体分离膜的基本材料。目前常见的聚砜类膜材料主要有聚砜 (PSf)、聚醚砜 (PES) 等。从聚砜 (PSf) 的结构中可以看出, 分子主链上含有砜基及苯环, 玻璃化温度为 190°C , 使得聚砜拥有较高的热稳定性、化学稳定性以及机械稳定性。1988 年, 联合碳化工业气体技术公司在专利 US4971695A 记载了一种碳化的六氟代 BIS-A 聚砜膜, H_2 的渗透速度为 $0.88\text{ft}^3 (\text{STP}) / \text{ft}^2 \cdot \text{psi} \cdot \text{天}$, H_2/CH_4 的选择性为 154。2004 年, 东洋纺织株式会社在专利 JP4846587B2 中公开了一种聚砜系选择渗透性中空纤维膜, 该聚砜系选择渗透性中空纤维膜是以聚砜系树脂和亲水性高分子为主要成分而成的聚砜系中空纤维膜, 而且该中空纤维膜具有较好的亲水性高分子含量。2014 年, 环球油品在专利 US2016089629A1 中记载了一种包含芳族聚醚砜 (PES) 聚合物和芳族聚酰亚胺聚合物的可混溶混合物的不对称完整结皮平板膜, 可用于氢气纯化或氢气/甲烷分离。

3.2.4 聚酰亚胺

聚酰亚胺 (PI) 是备受青睐的玻璃态聚合物膜材料, 聚酰亚胺一般由芳香二胺和芳香二酐缩合而成, 由于分子主链上苯环的存在, 链段表现出较大的刚性, T_g 一般高于 200°C , 具有优异的力学性能, 热稳定性和耐老化

性能, 二酐和二胺的化学结构是影响其透气性的主要因素。常见的用于气体分离膜制备的聚酰亚胺根据结构不同有 P84[®], Matrimid[®] 和 6FDA-Polyimide 三种具有代表性的产品。1981 年, 宇部兴产株式会社在专利 JPS588514A 记载一种将除芳族聚酰亚胺和聚酰胺酸以外的耐热聚合物的一部分施加到微孔膜基材上, 干燥涂布的层, 并逐渐除去溶剂的 H_2 -CO 分离膜, 氢渗透率与一氧化碳渗透率之比约为 25 或更高。1995 年, 日本 UNITIKA 公司在专利 JPH08215550A 中公开了一种新的复合膜, 其由聚酰亚胺多孔膜和在聚酰亚胺多孔膜表面上形成的薄层组成, 复合膜的厚度为 $10\sim 100\mu\text{m}$, H_2 气体渗透率至少为 $5 \times 10^{-4} \text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec} \cdot \text{cm} \cdot \text{Hg}$, H_2/N_2 气体分离系数至少为 10。2003 年, 普莱克斯技术有限公司在专利 US6716270B2 中记载一种新型聚酰亚胺酰胺酸盐以及由此形成的聚酰亚胺分离膜, 结构式如图:



2014 年, 江南大学在专利 CN103599712A 中公开了一种新型聚醚共聚酰胺凝胶膜, 将聚醚共聚酰胺、表面活性剂和溶剂在一定的温度下混合搅拌得到铸膜液, 涂刮在聚四氟乙烯板上, 在空气中放置一段时间后转入真空干燥箱烘干若干小时, 得到产品, 制得的聚醚共聚酰胺凝胶膜不仅具有优异的拉伸强度和断裂伸长率, 而且具备高的渗透通量和分离因子, 膜对纯气体的渗透系数为: $P_{CO_2}=195\text{Barrer}$, $P_{H_2}=19\text{Barrer}$, CO_2/H_2 理论选择性为 10.26。

4 结论

相较于无机膜, 有机膜可以提供更高的堆密度, 更高的比表面积和较低的生产成本, 但有机膜也有其分离性能差的缺陷, 使用有机膜分离仍具有若干缺点, 例如对气体的选择性较差, 易溶胀, 对杂质的高敏感性等。此外, 虽然有机膜造价便宜, 易制备, 但是其渗透性能及选择性能较低, 与此同时, 其还受到气体渗透性和选择性之间“博弈”效应的限制, 由此造成了有机膜应用的极大障碍。新材料的开发运用也是突破 H_2 分离膜技术壁垒的重要手段, 各省市政府可以加大新材料研究开发的投入, 加快科技成果的转化。

参考文献:

- [1] 陈桂娥, 韩玉峰, 阎剑, 等. 气体膜分离技术的进展及其应用 [J]. 化工生产与技术, 2005, 12(5): 23-26, 35.
- [2] 滕一万, 武法文, 王辉, 等. CO_2/CH_4 高分子气体分离膜材料研究进展 [J]. 化工进展, 2007, 26(8): 1075-1079.

作者简介:

孙黎 (1987-), 女, 江苏镇江人, 汉族, 硕士研究生, 助理研究员, 主要研究方向为专利技术分析、知识产权管理。