



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89105555.X

[51]Int.Cl⁵

B01D 53/22

[45]授权公告日 1995年2月22日

[24]颁证日 95.1.22

[21]申请号 89105555.X

[22]申请日 89.8.10

[73]专利权人 中国科学院兰州化学物理研究所

地址 甘肃省兰州市天水路236号

[72]发明人 施孝达 潘光明 陈珊妹

刘蒲 李实军

B01D 71/06

[74]专利代理机构 中国科学院兰州专利事务所

代理人 李实君

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 具有选择吸附性能的气体分离膜

[57]摘要

具有选择吸附功能的气体分离膜,属混合气体分离膜材料。膜材料由吸附剂、金属粉末或固体催化剂等组成的添加物和高分子化合物共混制得,本发明的膜材料具有优异的分性能,其多孔膜的分系数 α (H_2/CO , H_2/N_2) > 3.74 ,而同时渗透速率在J (H_2) 在 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 之间,甚至更高。

权利要求书

1、具有选择吸附性能的高分子气体分离膜，其特征在于由2%—90%（重量）的一种或两种以上下述的金属盐类、吸附剂、固体催化剂组成的添加物和98%—10%的下述高分子化合物经共混、溶合或反应制成；

上述金属盐类包括 Co、Cu、Cr 的硝酸盐及氯化物；

上述固体催化剂是指 Fe—Cr—Zn、P—Mo—Bi 氧化物催化剂和 Pt / Al₂O₃、Pd / Al₂O₃、Pd—Pt / Al₂O₃ 金属 / 担体催化剂；

上述吸附剂为浸过上述金属盐的活性炭；

上述高分子化合物为二醋酸纤维素、聚砜、乙基纤维素。

2、如权利要求1所述的气体分离膜，其特征在于吸附剂为 CuCl，固体催化剂为 Pd / Al₂O₃、Pt / Al₂O₃，高分子化合物为聚砜。

3、如权利要求1所述的气体分离膜，其特征在于金属盐类为 Cu (NO₃)₂，固体催化剂为 Pt / Al₂O₃，高分子化合物为二醋酸纤维素。

4、如权利要求1所述的气体分离膜，其特征在于固体催化剂为 Fe—Cr—Zn 或 P—Mo—Bi 氧化物催化剂，高分子化合物为聚砜。

5、如权利要求1所述的气体分离膜，其特征在于吸附剂、固体催化剂的颗粒为 0.5—150μm 或更细，表面积为 10—1500m²/g 或更大，平均孔径为 1A—100μm。

6、如权利要求5所述气体分离膜，其特征在于膜厚为 1×10⁻³—0.5cm。

7、如权利要求5或6所述的气体分离膜，其特征在于膜为多孔膜或非多孔膜。

本发明涉及一种具有选择吸附性能，用于混合气体分离的膜，膜材料由具有选择吸附性能的吸附剂、金属或金属盐类、固体催化剂等与高分子聚合物共混或反应制得。

膜分离技术以其效率高，工艺简单，投资少等优点，被日益广泛地应用于各种混合物质的分离中，具有诱人的应用前景，膜分离技术用于混合气体的分离更是人们关注的重点。

混合气体的分离和调整等问题，是工业界广泛遇到的问题。随着工业的发展，含 H₂、CO、CH₄ 等成份的工业尾气的合理利用日益迫切地摆在人们面前。过去，这些尾气或废气除用于燃烧外，很难经济合理地加以利用，造成资源的浪费和环境的污染，近几十年来，膜分离技术特别是膜材料的发展，为利用工业尾气提供了产业上的可能，例如：从含 N₂ 的合成氨尾气中分离回收 H₂ 和 NH₃ 等。但是，在某些领域，分离膜技术的应用还受到了一些限制和困难。这些限制和困难主要来自经济上是否合理，即，如果分离膜技术的水平达不到人们期望的经济核算值，这一技术在这一领域的应用将是很难的。无疑，提高膜材料的分离效率是解决这一难题的重要途径。

通常，分离膜材料分为均质膜和多孔膜两大类。均质膜的渗透机制是溶解——扩散理论，即气体首先在膜表面吸附，然后溶解，并在膜中从高压侧向低压侧扩散，最后脱附出来。这一过程中，决定渗透性能的是不同气体分子对膜材料的溶解程度，因此这种机理被称为溶解——扩散机理。对于多孔膜而言，决定渗透性能的是微孔层中气体的流动情况，即诺森 (Kundsen) 流，它决定了渗透速率及分离系数。也就是说，当系统是处于可以忽略分子间或分子与孔壁等的相互作用的理想情形下，那末该膜对于混合气体的分离因子 $\alpha (A/B)$ 将等于分子量比的倒数的平方根，即 $\alpha (A/B) = \sqrt{M_B / M_A}$ 。对于 H₂ / CO，H₂ / N₂ 混合气来讲理想的分离系数 α 等于 $\sqrt{14}$ ，约为 3.74。显然上述对多孔膜进行的理论处理与膜的实际行为可能有较大的距离。因此，至今还没有一种多孔膜的分离系数达到这一理论值。

经长期的研究发现，普通高分子膜对某种气体的渗透性和选择性总是呈反比关系。即提高渗透性，选择性就降低，反之，提高选择性，渗透性就降低。毫无疑问，有实际应用价值的气体分离膜必须同时具备高渗透速率和高选择性，通常，均质膜具有很高的选择性，而多孔膜具有较高的渗透速率，但是同一种高分子膜很难兼备这两点，也就是说你很难将均质膜和多孔膜“做”成一个膜，虽然你可以把它做成复合膜。为了提高传统高分子膜的渗透性和选择性，人们把两种或两种以上的化合物进行共聚；或共混；或制备成具有超薄活性层的复合

膜。以开拓膜分离技术的应用领域。

日本的原谷贤治曾发表文章[表面(日) 23, (1) 28 (1985)], 提出用于 C_1 化学的气体分离膜的性能目标值, 即多孔有机膜的情况下, 使用压力为 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上, 最高使用温度为 150°C , 其分离性能(容量比) H_2/CO 为 $2\sim 3$, 透过系数在 10^{-4} ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{sec}$) 以上, 这就是说, 如果分离膜的性能在上述条件下达到上述值, 就具有 C_1 化学工业应用的可能。另外, 许多其余的工业部门, 例如: 合成氨石油加工(重整过程等)以及从天然气中回收、浓缩大量的氢气等, 都提出了相应的要求。

1987年美国专利(US4, 636, 314)公开了一种在聚合物中加入金属杂多酸或它的盐而制成的高分子和无机物的共混膜。1987年日本专利(JP62, 202, 801)也公开了一种在膜中充满可吸附氢的金属粉末(例如: 钯、铂、镍等)的专利。但上述专利都没有公布有关膜的化学物理性质以及渗透性和选择性等基本数据。

1988年美国专利(US4, 740, 219)又公开了一种在醋酸纤维素中加入具有疏水基团的特殊结构的含硅分子筛 Silicalite (Nature, Vol. 271, Feb. 9, 1978, P512~516), 作为吸附剂。用溶液浇铸成单相膜, 该膜用于 O_2/N_2 , CO_2/H_2 的分离, 该膜具有较大的分离因子, 但专利中没有公布膜渗透速度 J 值的基本数据, 以及膜的化学、物理性质。因为对非多孔膜来说, 其分离因子 α 值要远远大于多孔膜的。因此, 对分离膜来讲, α 值和 J 值具有同等重要的意义。

本发明的目的是利用吸附剂、金属粉末及其盐类、固体催化剂对不同气体的吸附性质(物理吸附、化学吸附、吸附态等), 氧化还原反应性能和膜对气体的选择渗透性, 提供一种具有选择吸附性能的气体分离膜, 这种膜的“行为”可能已不受“经典”膜分离原理和理论的限制, 这种膜为多孔膜或非多孔膜, 是一种由吸附剂、金属、催化剂等和聚合物组成的具有选择吸附气体功能的单相混合物膜。

本发明的另一目的是提供制备上述具有选择吸附性能的气体分离膜的方法。

本发明的第三个目的是, 把上述制得的膜用于有实用价值的膜分离器件中去, 例如 H_2/CO 、

H_2/N_2 、 H_2/CH_4 、 CO_2/CH_4 、 O_2/N_2 等的分离。

本发明通过在聚合物中添加具有选择吸附功能的物质, 来制备分离膜材料。本发明的工作者偶然发现, 在聚合物中添加具有选择吸附功能的物质所制得的膜分离材料, 具有上述“经典”理论所不能解释的“行为”, 尤其是膜(多孔膜)的分离因子 α (A/B) 值, 已超过了该“经典”理论的极限值, 而且分离因子 α 值已不仅仅只与被分离物质的分子量有关, 换句话说, 就是相同分子量的气体分子透过本发明的膜时, 可能有不同的速率, 而不是“经典”理论所说的具有相同的速率。本发明的这一贡献, 不仅大大提高了气体分离膜材料的渗透速率和分离因子, 而且开辟了制备具有优异性能的有选择吸附功能的高分子气体分离膜的途径。

本发明利用电镜、程序升温吸附脱附技术、原位红外技术, 考察气体透过本发明的膜材料的“过程”, 提出气体通过本发明的膜时, 膜所具有的吸附态促进输送机制。

如上所述, 不含活性添加物的多孔膜, 其分离混合气体的原理主要是根据诺森分子量扩散机制。混合气体的分离因子 α 仅与气体分子的分子量有关, 即 $\alpha(AB) = \sqrt{M_B}/\sqrt{M_A}$ 。而在我们的添加了某种吸附剂的多孔膜中, 却发现 α 值已超过诺森理论的极限值。因此, 可以确认它的透过机理不仅与诺森扩散流有关, 而且与吸附、扩散、脱附及吸附态的状况有关, 这一点, 我们试图在以下的论述中加以说明。

本发明利用聚合物制成的膜对不同气体的选择渗透性能及其物理化学性能, 如: 软化点、耐酸性、耐碱性、溶解性、粘度、拉伸、撕裂强度以及成膜性能等, 选择能与被分离气体分子生成吸附态的, 且吸附键强弱适宜的或能发生氧化—还原反应的金属粉末、吸附剂、固体催化剂。通过化学或物理方法使上述原料共混、溶合或化合成一体, 制成具有选择吸附性能的高分子气体分离膜。

上述金属粉末应理解为元素周期表中第 4、5、6 周期中的第 I、II、III、IV、V、VI、VII 副族元素和 VIII 族元素, 例如: Pt、Pd、Zn、Ag、Co、Ni、Nb、Fe、Cu、Cr、W、Mo 等的粉末或其盐类。吸附剂包括各种类型的分子筛, 例如: X 型分子筛、A 型分子筛、ZSM 型分子筛、碳分

子筛等, 硅藻土, 硅微球, 氧化铝, 以及色谱分析用的各种担体 (各种型号的釉化或不釉化担体等)。催化剂指多相催化反应用的包括上述金属的氧化物催化剂或者金属/担体催化剂, 这些催化剂担体通常为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 ZnO 、 MgO 及各种类型的分子筛等。

一种、或两种以上的上述吸附剂、金属粉末或其盐类、或催化剂按 2%~90% (重量) 的比例与一种、或两种以上的下述有机高分子聚合物按 98%~10% (重量) 的比例经共混、溶合或反应制成具有选择吸附性能的高分子气体分离膜。

上述高分子化合物是指有机硅橡胶、聚乙烯醇、醋酸纤维素 (二、三醋酸)、聚砜、乙基纤维素、聚丙烯酸、聚酰亚胺、硝基纤维素等, 或者是两种以上的上述高分子化合物组成的混合物。

把上述的有机聚合物以一定的比例和浓度溶解在溶剂中, 加入 (或不加) 适宜的金属粉末或其盐类、吸附剂和固体催化剂, 在一定的条件下 (温度、搅拌速度、湿度等) 进行混合、溶合或反应, 得到胶液, 此胶液在干净平整的板上于空气中或者在水中浇铸成膜, 或者使用通用的成膜设备成膜。然后在热空气或热水中老化适当时间。

上述胶液也可涂敷在支撑底材上形成复合膜。

上述混合、溶合或反应条件通常为: 温度 10~50℃, 搅拌速度和时间以充分混合和使反应顺利进行为宜。

上述成膜条件为, 在空气中: 温度 5~40℃, 相对湿度 30~90%, 水中: 温度 0~50℃, 时间 0.1~5 分钟, 膜的老化条件, 在水中: 温度 50~90℃, 时间 1~8 小时, 膜的干燥条件, 在空气中: 温度 20~80℃, 在真空中: 温度 20~50℃, 时间 1~8 小时。

本发明的目的, 还可以通过下述方式来实现:

按上述的配方和工艺, 吸附剂为碳分子筛、钠 X 型 (13X) 分子筛、钙 A 型分子筛或其他类型的分子筛, 高分子化合物是乙基纤维素、醋酸纤维素或聚砜。

金属粉末为钴粉或铜粉, 高分子化合物为乙基纤维素、醋酸纤维素或聚砜。

吸附剂为活性炭和 CuCl , 高分子化合物为聚砜或醋酸纤维素。

吸附剂为 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂和 CuCl , 高分子

化合物为聚砜。

吸附剂还可以选 13X (钠 X 型) 分子筛, 高分子化合物为聚砜或醋酸纤维素。

吸附剂还可以是 5A 型 (钙 A 型) 分子筛, 高分子化合物为醋酸纤维素。

吸附剂还可以是含 Na_2O 、 Al_2O_3 或 SiO_2 等分子筛, 高分子化合物为醋酸纤维素。

上述制膜工艺中的溶剂可以是酮类、酯类、醇类、酰胺类以及吡啶、四氢呋喃、二甲亚砜、二氧六环等, 或者是两种以上的上述各类溶剂的混合液。

上述支撑底材是指, 可使膜增加拉伸、撕裂强度的材料, 本发明包括聚酰亚胺、聚砜、聚丙烯、聚酯、无纺布、纤维素类高分子等。

加入到上述高分子化合物中的金属粉末、吸附剂、固体催化剂的量以 10~40% (重量) 为佳, 其中金属粉末、吸附剂、固体催化剂之间的比例可以任意进行调节。

添加到膜中的金属粉末、吸附剂、固体催化剂等添加物的颗粒以直径 0.5~150 μm 为宜, 当然, 如不考虑经济原因和改变添加物的性能, 以细颗粒为佳。这些粉末颗粒的表面积为 10~1500 m^2/g 。添加物的颗粒大小和分布与比表面积有直接关系, 例如平均颗粒大小为 6 微米的还原铁粉, 其比表面可达 5160 m^2/g 。如选择 <0.5 微米的超细粉末, 其比表面可能更大。如添加物为多孔物, 其平均孔径为 1 \AA ~100 μm 。在维持成膜条件和膜强度的前提下, 添加物的加入量可不受限制, 但以 10~40% (重量) 为佳。加入的方法可以直接加在胶液中, 或先用溶剂浸泡后加入亦可。搅拌后粉末颗粒可均匀或非对称地分布在膜中。粉末颗粒也可在成膜过程中加入, 在膜的表面形成一层添加物粉末层。

从已有技术和理论中, 我们知道, 分离膜的厚度对膜的透过率有直接影响, 因此, 如何把膜做得很薄, 以获得较大的渗透率, 成了一种专门的技术。而用本发明的配方和工艺制成的膜, 以经把膜做的很厚, 而不影响膜的渗透速率, 用上述的配方和方法制备的膜的厚度范围为 1×10^{-3} ~0.5cm, 当然我们这里并不是排除, 用本发明的配方和方法把膜做得更薄, 或再厚一些, 在这里只是说明本发明的适应性和独特性。

在上述的制膜工艺中，我们还可以选择较佳的条件。

在空气中，较好的成膜条件为：温度 20~35℃，相对湿度 40~60%，而在水中：温度 0~35℃，时间 0.5~4 分钟。对制好的膜进行老化，对膜的稳定性是非常必要的，但又应该是适宜的，在下述的条件下老化是更好的选择：水温 60~90℃，时间 1~3 小时。真空中的干燥条件：温度 10~40℃，时间 1~5 小时。

用上述的配方和方法制成的膜呈多孔性或非多孔性，是具有一定延伸和撕裂强度的单相膜。

上述膜的透气性能是在美国 ASTM1434V (1975) 推荐的 CS-135-241 型透气仪上进行的，测定方法采用改进型恒压体积法，用 Varian 公司生产的 3400 气相色谱仪分析 CO、O₂、N₂、H₂ 等组份。

该膜的性能为：在分离 H₂/CO、H₂/N₂ 时其分离系数 α 可高达 3.0 以上，甚至超过 3.74 而达到 5.3，渗透率 $J(H_2)$ [cm³ (STP) / cm² · sec · cmHg] > 10⁻⁴~10⁻³。

本发明的具有选择吸附性能的气体分离膜，经程序升温吸脱附技术、原位红外技术、以及透射式电子显微镜、自动吸附测定仪证实它能选择吸附某种气体如：O₂、N₂、H₂、CO、CO₂、CH₄ 及低级烃类等气体，并在表面形成吸附态，而这种吸附态的稳定程度，吸附量的大小直接影响膜的渗透性能。

由于本发明的膜添加了吸附剂、金属粉末、固体催化剂等“活性粒子”，使得高分子膜的表面是不均匀的，它既有催化活性作用点，又有吸附活性作用点，这些作用点与气体分子之间发生不同强度的吸附作用，并形成了吸附态，这种吸附态很可能就起了促进输送作用。

附图为本发明的分离膜的电镜 (SEM) 照片，高分子化合物为聚砜，添加物为固体催化剂，其中图 1 和图 2 为膜的表面，图 3 和图 4 为膜的断面 (放大倍数分别是 1000 倍和 2000 倍)。照片表明膜表面和内部有较多的固体粉末颗粒 (白色颗粒)。断面照片表明，添加的催化剂有一些与聚砜包裹在一起，一些在聚砜多孔层中的孔隙中。当不同气体透过膜时，气体不可避免地要与固体催化剂、吸附剂或金属粉末接触，也就存在着竞争吸

附、扩散、脱附，或者形成吸附态，也就形成了本发明的膜所特有的渗透机理。

本发明用意大利产的 Carlo Erba 1822 型自动吸附测定仪，测定吸附剂—高分子膜，催化剂——高分子膜，发现它们的比表面积与孔径分布和孔径大小都不一样。而且膜的渗透性能 (分离因子和渗透速率) 与这些数据有直接关系。

综上所述，本发明同已有技术相比，具有突出的实质性特点和显著的技术进步。

1、膜的配方和膜的基本数据 (如比表面积、孔径分布和孔径大小) 表明，膜具有独特的组成和结构。

2、膜具有优异的渗透性能，表现在，膜同时具备高选择性 (分离因子) 和高渗透速率。膜用于分离 H₂/CO、H₂/N₂ 等混合气时， $J(H_2)$ 在 10⁻⁴~10⁻² 范围内，而 α 可高达 3.0 以上，甚至超过 3.74 而达到 5.3。

3、由于膜中嵌入了活性添加物，使膜同时具有很高的分离因子和渗透速率，使得做成厚膜成为可能，本发明的膜厚可达 5mm 左右。

为更好地说明本发明，通过下述实施例对本发明作进一步的描述：

例 1

2g 分子筛 (含有 Na₂O, Al₂O₃, SiO₂ 等) 粒度小于 0.1mm，加入到聚砜的二甲基甲酰胺溶液中，混合物加热，搅拌，形成胶液，浇注到水平的玻璃板上，在温度 20℃，相对湿度 50% 的空气中挥发溶剂干燥成膜，此膜为多孔膜。

将上述的膜浸入聚砜溶液若干时间，取出后仍在上述条件下干燥，成为二次成型的膜。经测定，该膜的表面积为 78.49m²/g，孔体积为 0.064cm³/g，孔体积为 0.064cm³/g，平均孔半径为 16.6Å，膜的渗透速率 $J(H_2) > 10^{-3}$ ，分离系数 $\alpha(H_2/CO) > 3.7$ ， $\alpha(H_2/N_2) > 3.0$ 。

例 2

取 4ml 饱和的 CuCl 二甲基甲酰胺溶液和 16g20% 的聚砜/二甲基甲酰胺溶液，适当加温搅拌，使之全溶，再加 2gPd/Al₂O₃ 催化剂 (颗粒度小于 0.01mm) 搅拌，静置片刻，然后在水平的玻璃上成膜，经测定表面积为 24.75m²/g，孔体积为 0.107cm³/g，平均孔半径为 86.6Å，此膜用于分离 H₂/CO、H₂/N₂，其渗透速率 $J(H_2)$

$>10^{-3}$, 分离因子 $\alpha > 3.1$.

例 3

取乙基纤维素 (乙氧基含量 45~47%) 溶解于下列溶剂: 乙醇、丁酮、四氢呋喃、吡啶、乙酸丁酯、二氧六环, 其浓度为 1~15% (重量), 在水平的平板上或聚酯薄膜上成膜 (于室温下), 真空干燥五小时, 制得非多孔膜。上述胶液也可涂复在支撑材料上制成复合膜, 例如, 无纺布、多孔聚丙烯腈, 或多孔聚砜膜等。

按上述配方和方法, 在胶液中加入适量的增塑剂 (如: 磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、邻苯二甲酸丁酯、邻苯二甲酸二乙酯、硼酸三丁酯、三缩二乙二醇、三乙酸甘油酯、聚乙二醇 400 等), 可大幅度提高膜的渗透速率。

例 4

取 15g 浓度为 4~7% (重量) 的乙基纤维素 (乙氧基含量 45~47%) 的吡啶溶液, 加入 1g 钴粉 (粒度小于 200 目), 在水平的玻璃板上成膜, 水中浸取膜, 再在 30~50℃ 下真空干燥 5 小时, 其渗透速度 $J(\text{H}_2) > 10^{-4}$, $J(\text{CO}) > 10^{-4}$, $\alpha(\text{H}_2/\text{CO}) > 3.5$, $\alpha(\text{H}_2/\text{N}_2) > 3.5$ 。

例 5

粒度小于 0.10mm 的分子筛 (含有 Na_2O 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等) 1g, 加入到醋酸纤维素的二甲基甲酰胺溶液中去, 混合物适当加热、搅拌、形成胶液, 适当静置, 在室温下成膜, 制得多孔膜, 经测试, 渗透速率 $J(\text{H}_2) > 10^{-2}$, $J(\text{CO}) > 10^{-3}$, 分离因子 $\alpha(\text{H}_2/\text{CO}) > 3.2$, $\alpha(\text{H}_2/\text{N}_2) > 3.5$ 。

例 6

按例 5 配方和制备方法, 以乙基纤维素代替醋酸纤维素, 制得的多孔膜的渗透速率 $J(\text{H}_2) > 10^{-2}$, $\alpha(\text{H}_2/\text{N}_2) > 3.5$ 。

例 7

吸附剂用碳分子筛、钠 X 型 (13X) 分子筛或其他类型的分子筛, 粒度小于 0.10mm, 加入到乙基纤维素的吡啶溶液或醋酸纤维素、聚砜的二甲基甲酰胺溶液中去, 混合物加热、搅拌、静置, 在玻璃板上、金属膜具上或聚酯薄膜上, 在温度 20~30℃ 空气下挥发溶剂, 真空或室温下干燥, 制得多孔膜。

将上述各类分子筛换成各类固体催化剂, 如: 金属/担体, 金属氧化物等, 也可制成性能优异的

多孔膜。

例 8

1 克分子筛 (含硅, 颗粒度小于 0.1mm) 加二甲基甲酰胺 9 克, 搅拌 3 小时, 加入醋酸纤维素的二甲基甲酰胺溶液, 搅拌均匀, 除去气泡, 倾倒在平整干净的水平玻璃板上 (温度 27℃, 气压 630mmHg), 刮制成膜 2~3 分钟, 立即投入水中 2~3 分钟, 再把该膜投入 85℃ 的热水中 1 小时老化, 拿出后把膜吸干, 并在膜平整的条件下自然干燥即得。此膜 $J(\text{H}_2) = 4.40 \times 10^{-4}$, $J(\text{N}_2) = 9.09 \sim 9.27 \times 10^{-5}$, $\alpha(\text{H}_2/\text{N}_2) = 4.84 \sim 5.25$ 。

例 9

粒度小于 0.05mm 的铜粉 (预先用氢气还原过) 1 克, 加入到聚砜或醋酸纤维素的二甲基甲酰胺溶液中去, 混合物适当加热, 搅拌, 形成胶液, 适当静置, 在室温下成膜, 在热空气或热水中老化, 制得气体分离膜, 经测试渗透速率 $J(\text{H}_2)$ 为 5.2×10^{-4} , $\alpha(\text{H}_2/\text{CO}) = 3.8$, $\alpha(\text{H}_2/\text{N}_2) = 3.6$ 。

例 10

取 CuCl 溶液浸透在活性炭中, 再干燥、活化, 制得含 CuCl 的活性炭, 把此活性炭 1 克, 加入到聚砜或醋酸纤维素的二甲基甲酰胺溶液中去, 适当加热, 搅拌, 形成胶液, 去除气泡, 室温下在水平的干净玻璃板上成膜, 自然干燥。此膜的渗透速率为: $J(\text{H}_2) = 2.32 \times 10^{-2}$, $J(\text{N}_2) = 6.37 \times 10^{-3}$, $J(\text{CO}) = 6.35 \times 10^{-3}$, $J(\text{CO}_2) = 4.91 \times 10^{-3}$, 分离因子为: $\alpha(\text{H}_2/\text{N}_2) = 3.64$, $\alpha(\text{H}_2/\text{CO}) = 3.65$ 。

本文提及的渗透速率单位为: $\text{cm}^3(\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 。

最佳实施便为例 1、例 8、例 9、例 10。

说明书附图



图 1

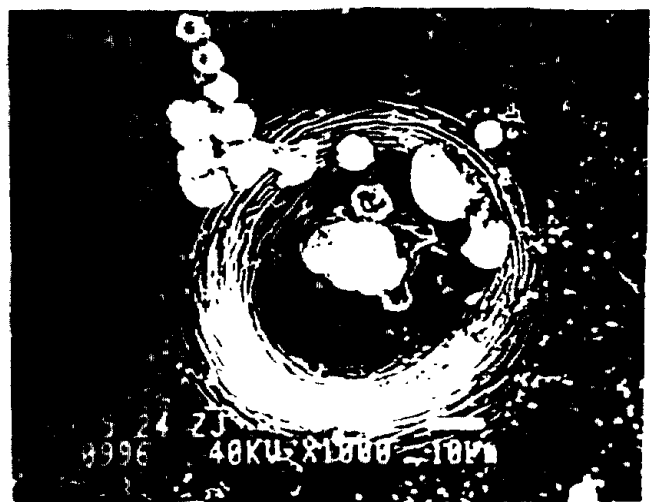


图 2

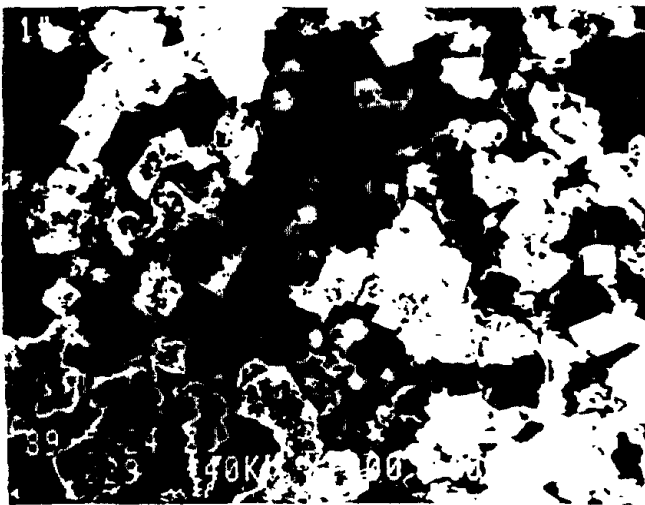


图 3

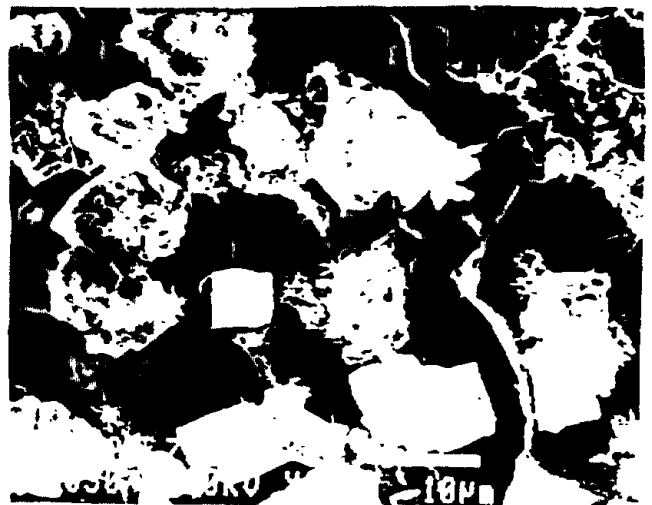


图 4