

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01D 69/08 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410021149.4

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1318127C

[22] 申请日 2004.2.16

[21] 申请号 200410021149.4

[73] 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所  
地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

[72] 发明人 叶震 陈勇 邓麦村 陈兆安  
李晖 张桂花 刘桂香 贺高红  
吴鸣

[56] 参考文献

US4713292A 1987.12.15

US5156888 1992.10.20

CN1073877C 2001.10.31

CN1130543A 1996.9.11

审查员 雷军

[74] 专利代理机构 沈阳晨创科技专利代理有限责  
任公司  
代理人 张晨

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种中空纤维复合膜及其应用

[57] 摘要

一种中空纤维复合膜，由基膜外依序覆有水溶性高分子涂层和硅橡胶涂层构成。本发明在 Henis 阻力复合膜模型的基础上引入第二涂层，提高了硅橡胶/聚砜阻力复合膜的  $H_2/N_2$  纯气理想分离系数，平均值达到 75.4。本发明所用的水溶性高分子室温下保持橡胶态，分子链具有高度的柔韧性和热塑性，一般含有活性的羰基、羧基或者羟基官能团。在“三明治”结构的复合膜中水溶性高分子的加入因带来了两个新的相界面而起到了聚砜和硅橡胶结合的桥联作用，改变了单一涂层复合膜的硅橡胶在基膜孔内的状态，改善了复合膜的分离结构和分离性能。所制备的膜对于  $H_2/N_2$  纯气有很高的理想分离系数  $\alpha_{H_2/N_2}$  和较大的  $H_2$  渗透速率  $J_{H_2}$ ，可以应用于合成氨弛放气和石油炼厂气提浓氢，提高分离系数  $\alpha_{H_2/N_2}$  使膜更适用于低压、低浓炼厂气氢气回收过程。

---

1、一种中空纤维复合膜，该复合膜在基膜外依序覆有水溶性高分子涂层和硅橡胶涂层，所述基膜材料为聚砜，其特征在于：所述高分子涂层为聚氧乙烯 PEO。

2、权利要求 1 所述中空纤维复合膜用于合成氨驰放气和石油炼厂气提浓氢或者用于低压、低浓炼厂气氢气回收过程。

---

## 一种中空纤维复合膜及其应用

### 技术领域：

本发明涉及膜技术，特别提供了一种二次涂层的中空纤维复合膜、制备方法及应用。

### 背景技术：

氢气，在 21 世纪的能源和石油化工领域中将扮演越来越重要的角色。目前，获得氢源的主要方法有两类：一类是利用石油或煤等来生产（含水蒸汽转化制氢、气体部分氧化制氢、托普索法制氢等），成本非常高，生产 1 吨氢气需消耗石油 4~5 吨。另一类是利用新技术从各种含氢废气中回收氢气，例如膜法氢气回收技术，后一类将是炼油行业获得廉价氢源的有效方法。

与传统的分离技术相比，膜分离技术具有无材料消耗、投资省、占地少、能耗低、免维护、操作方便等优点。中空纤维膜法提氢技术可用于从合成氨弛放气和石油炼厂气中提浓氢，气体处理量可达几万  $\text{m}^3/\text{h}$ ，氢摩尔分数大于 95%，回收率大于 85%，为企业带来了可观的经济效益。膜分离回收氢气，是当前应用面最广的气体膜分离过程。

20 世纪 60 年代，Loeb 和 Sourirajan 研制出第一张具有商业价值的醋酸纤维素非对称膜，为制备高透量分离膜奠定了基础，开创了膜技术的新纪元。70 年代末，Henis 发明了阻力复合膜，实现了气体膜分离发展的飞跃。美国 Monsanto 公司 1979 年将硅橡胶/聚砜阻力复合膜成功地应用于合成氨弛放气回收氢，自此，气体膜分离进入了工业化应用的阶段。

现有的应用于  $H_2/N_2$  分离的中空纤维复合膜涂层工艺均为一次涂层过程，属于 Henis 阻力复合膜。如 US4214020 阐述了对中空纤维集束的间歇涂层方法，但是涂层后的中空纤维膜的渗透速率不大，对于透量稍大的膜涂层效果较差。US4230463 公开了六种涂层方法，均为一次涂层过程，所制膜属于 Henis 阻力复合膜。这些方法能够得到性能较好的膜，但仍无法达到膜的本征分离、渗透性能。US4767422 公开了一种复合膜后处理的方法，主要是用挥发性溶剂处理已涂层的膜，以修补分离层的缺陷，再蒸发除去溶剂使膜干燥。该方法受溶剂的影响大，不易做到既不损坏膜的结构又能显著提高复合膜的分离、渗透性能。

#### 发明内容：

本发明的目的是提供一种中空纤维复合膜，其具有高的气体选择分离性，高的分离系数。

本发明提供了一种中空纤维复合膜，其特征在于：该复合膜在基膜外依序覆有水溶性高分子涂层和硅橡胶涂层。

本发明中空纤维复合膜中，所述基膜材料选择为聚砜，为海绵状结构支撑层；所述高分子涂层最好选择为聚氧乙烯 PEO。

本发明中空纤维复合膜在 Henis 阻力复合膜模型的基础上引入第二涂层，从而得到新型的具有“三明治”结构的中空纤维复合膜，在此“三明治”结构的中空纤维复合膜中，原有基膜皮层中的缺陷孔先后被水溶性高分子和硅橡胶堵住，提高了气体的选择分离性，提高了硅橡胶/聚砜阻力复合膜的  $H_2/N_2$  纯气理想分离系数。

本发明中空纤维复合膜中，水溶性高分子可以在室温下保持橡胶态，

分子链具有高度的柔韧性和热塑性，一般含有活性的羰基、羧基或者羟基官能团。在“三明治”结构的复合膜中水溶性高分子的加入因带来了两个新的相界面而起到了聚砜和硅橡胶结合的桥联作用，改变了单一涂层复合膜的硅橡胶在基膜孔内的状态，改善了复合膜的分离结构和分离性能。

本发明中空纤维复合膜，对于  $H_2/N_2$  纯气有很高的理想分离系数  $\alpha_{H_2/N_2}$ ，平均值达到 75.4； $H_2$  的渗透速率  $J_{H_2}$  达到  $4.36 \times 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 。可以应用于合成氨弛放气和石油炼厂气提浓氢，提高分离系数  $\alpha_{H_2/N_2}$  使膜更适用于低压、低浓炼厂气氢气回收过程。其中低压、低浓炼厂气主要是指催化裂化干气及其家族气体的混合干气。

本发明提供了上述中空纤维复合膜的制备方法，其特征在于过程如下：

一次涂层：

涂层液的组成为 0.001~2wt% 高分子、0.1~1mL 偶联剂、0.1~1mL 增塑剂其余为  $H_2O$ ；

涂覆过程是将基膜浸入到涂层液中浸泡 10~60、自然干燥固化；

二次涂层：

涂层液的组成为 0.2~2wt% 硅橡胶 SR、硅橡胶 SR 质量 1/5~1/20 的固化剂、0.1~1mL 偶联剂、其余为正戊烷；

涂覆过程是将一次涂层后的膜浸入到涂层液中；抽真空度至  $-0.075 \sim -0.095 \text{Mpa}$ ，时间为 2~5 分钟；中空丝移出涂层液后继续抽真空 3~8 分钟，真空度达到  $-0.098 \text{Mpa}$ ，停止抽真空；置于  $50 \sim 100^\circ\text{C}$  的环境中固化 24~72 小时。

本发明中空纤维复合膜的制备方法中，高分子可以选择为聚氧乙烯

PEO、聚乙烯吡咯烷酮 PVP、聚乙烯醇 PVA。

本发明中空纤维复合膜的制备方法中，一次涂层液所用的偶联剂可以选择为  $\gamma$ -缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷 KH560 或  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 KH550。

本发明中空纤维复合膜的制备方法中，一次涂层液所用的增塑剂可以选择为邻苯二甲酸二辛酯 DOP。

本发明中空纤维复合膜的制备方法中，二次涂层液所用偶联剂可以选择为  $\gamma$ -缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷 KH560 或  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 KH550。

本发明的制备方法过程简单，整个制备过程易于操作，条件容易控制，既适于实验室研究的少量制备，亦适于放大生产。

本发明中空纤维复合膜制备可以用于合成氨弛放气和石油炼厂气提浓氢或者用于低压、低浓炼厂气氢气回收过程。总之，

1、本发明以聚砜为基膜材料，分别以水溶性高分子 PEO 等和硅橡胶 SR 为涂层材料，利用二次涂层的方法，制备了新型的具有“三明治”结构的中空纤维复合膜。这种涂层配方、结构和方法均为以往文献或专利所未报道，亦未见文献论述。

2、PEO 涂层液浓度在 0.001~2wt% 范围、硅橡胶 SR 涂层液浓度在 0.5~2wt% 范围内时，本发明所制备的二次涂层中空纤维复合膜对于  $H_2/N_2$  纯气有较高的理想分离系数  $\alpha_{H_2/N_2}$ ，平均值达到 75.4， $H_2$  的平均渗透速率  $J_{H_2}$  达到  $4.36 \times 10^{-5} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ ，适于  $H_2/N_2$  的分离。

3、本发明所用的水溶性高分子室温下保持橡胶态，分子链具有高度的

柔韧性和热塑性，一般含有活性的羰基、羧基或者羟基官能团。在“三明治”结构的复合膜中水溶性高分子的加入因带来了两个新的相界面而起到了聚砜和硅橡胶结合的桥联作用，改变了单一涂层复合膜的硅橡胶在基膜孔内的状态，改善了复合膜的分离结构和分离性能。

4、本发明的制备方法过程简单，整个制备过程易于操作，条件容易控制，既适于实验室研究的少量制备，亦适于放大生产。

附图说明：

图1  $\alpha_{H_2/N_2}$  与 PEO 涂层液浓度的关系曲线；

图2  $J_{H_2}$  与 PEO 涂层液浓度的关系曲线。

具体实施方式：

将单丝尺寸为外径 450 $\mu$ m、内径 150 $\mu$ m、长 700mm 干一湿法纺制的聚砜中空纤维非对称膜 25 根集为一束，折成“U”形，开口端用环氧树脂浇铸制成基膜。先将丝束浸入到 150mL 的水溶性高分子涂层液中浸泡 10~60 分钟完成一次涂层过程，丝取出后自然干燥固化 24 小时。水溶性高分子涂层液的组成为 0.001~2wt% 高分子、0.1~1mL 有机硅烷偶联剂  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 KH-550、0.1~1mL 高分子增塑剂邻苯二甲酸二辛酯 DOP，其余为 H<sub>2</sub>O。将已固化的一次涂层过的中空丝进行二次硅橡胶 SR 真空涂层。硅橡胶 SR 涂层液的组成为 0.5wt% 硅橡胶 SR、硅橡胶 SR 质量 1/15 的固化剂、0.5mL  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 KH-550，其余为正戊烷，测试粘度约为 0.70cp。首先，抽真空度至 -0.085Mpa，真空涂层时间为 3 分钟。中空丝移出涂层液后继续抽真空 5 分钟，真空度达到 -0.098Mpa，停止抽真空后置于 60℃ 的环境中固化 36 小时。在 300℃、原料气 0.5Mpa 条

件下,于自制评价装置上测定纯 H<sub>2</sub>、纯 N<sub>2</sub> 透过膜的气体渗透速率 J<sub>H<sub>2</sub></sub>、J<sub>N<sub>2</sub></sub>,并计算气体理想分离系数  $\alpha_{H_2/N_2} = J_{H_2}/J_{N_2}$ 。PEO+硅橡胶 SR 二次涂层所制备的膜对于 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 纯气有很高的理想分离系数  $\alpha_{H_2/N_2}$ , 平均值达到 75.4; H<sub>2</sub> 的渗透速率 J<sub>H<sub>2</sub></sub> 达到  $4.36 \times 10^{-5} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 。

### 实施例 1

将单丝尺寸为外径 450 $\mu\text{m}$ 、内径 150 $\mu\text{m}$ 、长 700mm 干-湿法纺制的聚砜中空纤维非对称基膜 25 根集为一束,折成“U”形,开口端用环氧树脂浇铸制成基膜。将丝束浸入到 150mL 的 PEO 涂层液中浸泡 15 分钟完成一次涂层过程,丝取出后自然干燥固化 24 小时。PEO 涂层液的组成为 0.1wt% PEO、0.5mL 有机硅烷偶联剂  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 KH-550、0.4mL 高分子增塑剂邻苯二甲酸二辛酯 DOP,其余为 H<sub>2</sub>O。在 30 $^{\circ}\text{C}$ 、原料气 0.5MPa 条件下,于自制评价装置上测定纯 H<sub>2</sub>、纯 N<sub>2</sub> 透过膜的气体渗透速率 J<sub>H<sub>2</sub></sub>、J<sub>N<sub>2</sub></sub>,并计算气体理想分离系数  $\alpha_{H_2/N_2} = J_{H_2}/J_{N_2}$ 。测得 J<sub>H<sub>2</sub></sub> 为  $5.57 \times 10^{-5} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ ,  $\alpha_{H_2/N_2}$  为 42.3,相对于基膜  $\alpha_{H_2/N_2}$  有较大提高(基膜  $\alpha_{H_2/N_2}$  为 3~7)。

### 实施例 2

基膜制作以及测试方法同实施例 1,将丝束浸入到 150mL 的聚乙烯吡咯烷酮 PVP 涂层液中浸泡 30 分钟完成一次涂层过程。PVP 涂层液的组成为 0.5wt% PVP、0.5mL  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 KH-550、0.4mL 高分子增塑剂邻苯二甲酸二辛酯 DOP,其余为 H<sub>2</sub>O。丝取出后自然干燥固化 24 小时,测得 J<sub>H<sub>2</sub></sub> 为  $7.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ ,  $\alpha_{H_2/N_2}$  为 16.1,相对于基膜  $\alpha_{H_2/N_2}$  有提高。



### 实施例 3

基膜制作以及测试方法同实施例 1, 将丝束浸入到 150mL 的聚乙烯醇 PVA 涂层液中浸泡 30 分钟完成一次涂层过程。PVA 涂层液的组成为 0.5wt% PVA、0.5mL  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 KH-550、0.4mL 高分子增塑剂邻苯二甲酸二辛酯 DOP, 其余为  $H_2O$ 。丝取出后自然干燥固化 24 小时, 测得  $J_{H_2}$  为  $6.09 \times 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ ,  $\alpha_{H_2/N_2}$  为 19.9, 相对于基膜  $\alpha_{H_2/N_2}$  有提高。

### 实施例 4

基膜制作以及测试方法同实施例 1, 将已固化的 PEO 一次涂层过的中空丝进行二次硅橡胶 SR 真空涂层。硅橡胶 SR 涂层液的组成为 0.5wt% 硅橡胶 SR、硅橡胶 SR 质量 1/15 的固化剂、0.5mL  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 KH-550, 其余为正戊烷, 测试粘度约为 0.70cp。首先, 抽真空度至  $-0.085\text{Mpa}$ , 真空涂层时间为 3 分钟。中空丝移出涂层液后继续抽真空 5 分钟, 真空度达到  $-0.098\text{Mpa}$ , 停止抽真空后置于  $60^\circ\text{C}$  的环境中固化 36 小时。测得  $J_{H_2}$  为  $4.98 \times 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ ,  $\alpha_{H_2/N_2}$  为 77.8, 适于  $H_2/N_2$  的分离。

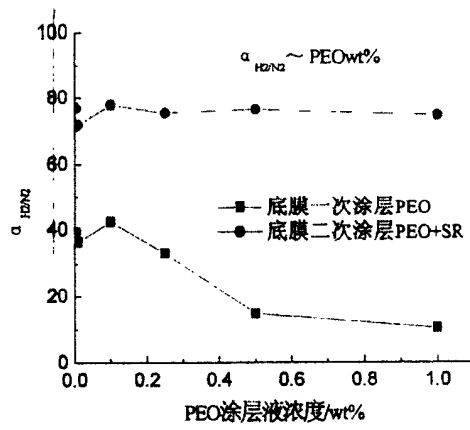


图 1

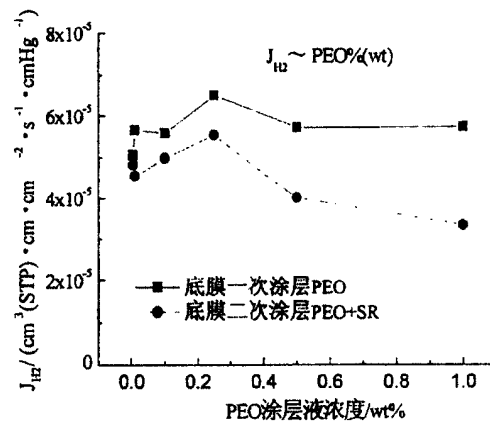


图 2