

## 烯炔/烷炔促进传递气体膜分离的发展状况

叶震<sup>1,2</sup> 李晖<sup>1</sup> 陈兆安<sup>1,2</sup> 贺高红<sup>1,3</sup> 吴鸣<sup>1</sup> 陈勇<sup>1</sup> 邓麦村<sup>1,2</sup>

(1. 天邦膜技术国家工程研究中心有限责任公司, 大连, 116023; 2. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连, 116023;  
3. 大连理工大学化工学院, 大连, 116021)

**摘要** 在总结烯炔/烷炔气体分离技术现状, 描述过渡金属-烯炔络合作用原理的基础上, 阐述了烯炔/烷炔促进传递气体膜法分离的分离原理、研究进展及存在的问题等, 同时展望了膜技术应用于烯炔/烷炔气体分离的前景及研究方向。

**关键词** 烯炔, 烷炔, 促进传递, 膜分离

**中图分类号** TQ028.8 **文献标识码** A **文献编号**

低碳烯炔在化学工业中占有重要地位, 丙烯是环氧丙烷、丙烯醛、及聚丙烯等重要化工品合成的中间体。在热裂解、催化裂化及丙烷脱氢等石化生产过程中都产生大量的烯炔/烷炔气体混合物, 需要高效经济的分离提浓技术加以回收和利用<sup>[1]</sup>。

### 1 烯炔/烷炔气体分离技术的现状

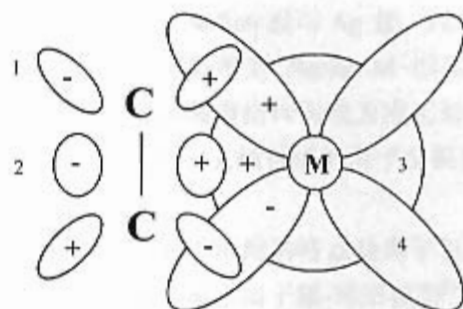
烯炔/烷炔的分离一直是石油化工行业中的高能耗过程。据美国能源部估算, 美国每年在烯炔/烷炔分离过程中需耗费约  $1.3 \times 10^{14}$  KJ 的能量<sup>[2]</sup>。当前应用的分离技术包括低温精馏、变压吸附、贫油吸收等, 这些过程一般选择性差、分离效率低、能耗高。其中低温精馏应用最广, 是分离丙烯/丙烷混合物的传统成熟方法。但因为烯炔和烷炔相近的相对挥发度, 低温精馏同时也是能耗最高的分离模式。因此, 发展高效率、低能耗的烯炔和烷炔混合物分离过程显得非常重要和迫切<sup>[3]</sup>。

强化化学作用分离因具有选择性高和高传质速率等特点而成为改进传统分离技术的一个重要前沿领域。利用载体与烯炔之间的可逆络合作用可以实现高选择性的烯炔/烷炔分离, 特别适用于组成复杂、浓度低、回收率要求高的场合, 成为当前研究的重点。载体主要有三种存在的形式: 溶液、固体吸附剂和膜, 分别对应三种分离工艺: 化学吸收、化学吸附和膜分离<sup>[4]</sup>。

### 2 过渡金属与烯炔的络合作用

一些过渡金属盐能与烯炔形成电子给予体/受体络合物, 1827 年发现了第一个金属烯炔络合物

$K[Pt(C_2H_4)]Cl_3$ , 被称作 Zeise 盐。Dewar 和 Chatt<sup>[5]</sup> 借助分子轨道理论, 提出的金属-烯炔的成键模型 (图 1) 已被广泛接受。



1: 烯炔成键  $\pi$  轨道      2: 烯炔反键  $\pi^*$  轨道  
3: 金属外层 s 轨道      4: 金属外层 d 轨道

图 1 金属-烯炔络合物的成键模型

烯炔与  $Ag^+$  之间所形成的  $\sigma-\pi$  络合物是按以下方式形成的: 一个  $\sigma$  键的形成, 是烯炔中占据 2p 轨道的  $\pi$  电子作为电子授予体提供给  $Ag^+$  5s 空轨道电子的结果。一个  $\pi$  键的形成, 是  $Ag^+$  中占据 4d 轨道的 d 电子反馈给烯炔  $\pi^*-2p$  反键轨道电子的结果。 $Ag^+$  或  $Cu^+$  等电子构型为  $(n-1)d^{10}s^0$ , 其 s 轨道易接受电子同时具有给出 d 轨道电子的能力使之成为良好的烯炔载体。

### 3 烯炔/烷炔促进传递气体膜分离

膜法烯炔/烷炔气体分离是目前气体膜分离领域研究的热点和重点, 促进传递膜分离过程是利用膜内载体与烯炔的选择吸附络合作用来提高烯炔的

收稿日期: ; 修改稿日期:

第一作者简介: 叶震 (1974-), 男, 博士研究生, 电话: 0411-4379192; E-Mail: yezhen@dicp.ac.cn

渗透选择性, 从而改进膜的分离性能。根据烯烃能与过渡金属离子发生络合反应的机理, 引入载体一般为过渡金属盐。金属引入的方法主要有溶解、离子交换和反应法等, 分别对应着液膜<sup>[6,7]</sup>、离子交换膜<sup>[8-12]</sup>和络合反应膜<sup>[1,14-17]</sup>。

### 3.1 载体参与的烯烃/烷烃膜分离过程

膜分离过程可以利用不同组分在膜中溶解度系数  $S$  和扩散系数  $D$  的差异来实现。当膜中存在可与烯烃配合的载体时, 则烯烃的传递因为载体的参与被强化而发生促进传递过程。按照载体在膜内的存在形式和作用机理来区别, 可分为流动载体和固定载体。

若载体存在于液膜的溶液中, 则载体为流动载体。当原料气用水蒸气预饱和或膜内含溶胀剂时, 离子交换膜内的离子在一定范围内流动, 可视为烯烃的流动载体。如果原料气不预处理且膜内无溶胀剂, 此时载体为固定载体。络合反应膜内的金属离子与高分子链以共价键方式结合, 金属离子不具有流动性为固定载体, 烯烃在固定载体位间跳跃传递。图 2 示意出这两种情况。

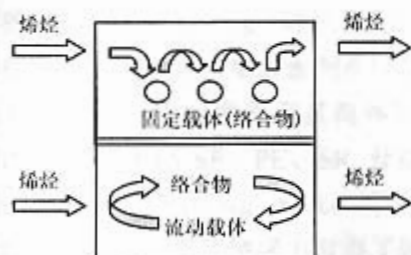


图 2 流动载体与固定载体体系示意图

### 3.2 流动载体体系

液膜、离子交换膜内的载体金属离子均具有一

定的流动性, 属于流动载体类型膜, 烯烃在渗透侧被富集。流动载体体系中烯烃以络合物的形式在膜内流动而烷烃依靠溶解-扩散传递, 烯烃的扩散来自于未络合烯烃与烯烃-金属离子络合物两部分贡献, 烯烃的总扩散系数变大。

#### 3.2.1 液膜

液膜包括支撑液膜、乳化液膜以及流动液膜等, 烯烃/烷烃气体膜分离研究最初集中于支撑液膜分离体系。Teramoto 等用  $\text{AgNO}_3$  水溶液与醋酸纤维素 CA 微滤膜制备支撑液膜<sup>[6]</sup>和流动液膜<sup>[7]</sup>, 乙烯透量分别为  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$  和  $5 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ , 乙烯/乙烷的分离系数达到 1000 和 460。

#### 3.2.2 离子交换膜

70 年代初离子交换膜主要应用于电化学方面, 如氯碱过程、腐蚀剂生产和燃料电池等。80 年代初, LeBlanc<sup>[8]</sup>首先把磺化聚苯醚 SPPO 型离子交换膜应用于气体分离过程。Nafion 膜与 Ag 盐、Pd 盐、Rh 盐或 Cu 盐交换可分别得到 Nafion-M 型离子交换膜, 它因具有全氟磺酸型结构而成为应用最广的离子交换膜。表 1 为部分文献报道的离子交换膜烯烃/烷烃渗透分离性能。

离子交换膜区别于液膜的特点是离子以静电力方式与高分子结合。根据离子簇-网络模型<sup>[12]</sup>分析, 水或塑化剂作为溶剂使膜溶胀并为 Nafion 高分子链上的金属离子提供必要的流动环境。金属离子在离子簇范围内具有流动性, 进而在离子簇相连的区域内可以流动, 气体分子在离子簇网络内进行传递扩散。这一机理已被广泛接受, 并引深为其它离子交换膜的气体渗透传递机理。

表 1 离子交换膜烯烃/烷烃气体分离性能

膜组成	膜类型	测试条件	气体	$P_{\text{膜}}/\text{barrel}$	$\alpha_{\text{膜}}$	文献
SPPO- $\text{AgNO}_3$	原料预饱和	298K	乙烯/乙烷	2300	288	[8]
Nafion117- $\text{AgNO}_3$	膜溶胀	298K, 1.5MPa	顺-2-丁烯/反-2-丁烯	1.3	1.9~2.7	[9]
Nafion117- $\text{AgBF}_4$	膜溶胀	298K, 常压	乙烯/乙烷	1000	470	[10]
Nafion117- $\text{AgBF}_4$	膜溶胀 <sup>2</sup>	室温, 常压	乙烯/乙烷	26800	1934	[11]

1. 单位为  $10^{-3} \text{ m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ; 2. 膜经过丙三醇热处理; 1barrel =  $7.5 \times 10^{18} \text{ m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$

### 3.3 固定载体体系

流动载体体系需要膜内含有溶剂或者原料预水蒸气饱和, 这给液膜和离子交换膜的应用带来许多缺点。不需要溶剂的固定载体膜分离过程可以解决这些问题。烷烃不能与载体形成络合物, 只能进行

溶解-扩散渗透。烯烃分子有两种方式通过含固定载体膜, 一种是溶解-扩散机理, 另一种是烯烃在载体间跳跃传递。烯烃/烷烃的分离效果与膜中载体浓度和分布等因素有关。

### 3.3.1 离子交换膜

90年代末,探索了以无水 Nafion 膜为代表的离子交换膜的“干法”应用过程。在具有无溶剂流失的优点同时,膜的整体渗透分离性能远不如溶胀的离子交换膜。

Nafion-Ag<sup>+</sup>膜中,金属离子 Ag<sup>+</sup>与磺酸基间强的相互作用对 Ag<sup>+</sup>与烯烃分子络合来说不是最佳的电子环境<sup>[13]</sup>。Ag<sup>+</sup>5s 轨道被磺酸基提供的电子占满,阻止了 Ag<sup>+</sup>与烯烃形成络合物。这就是为什么 Ag<sup>+</sup>-Nafion 膜“干法”应用于乙烯/乙烷、丙烯/丙烷的分离效果不好的一个原因,另一个原因就是为固有的载体低流动性。

### 3.3.2 络合反应膜

络合反应膜中,金属离子以配位键与高分子骨架结合。从金属离子所处的电子环境角度看,这种载体固定在膜中的方式比离子交换膜中的静电力结合更有利于载体-烯烃络合物在膜内的传递,但是气体的渗透效果仍与高分子材料的选择有关。Antonio<sup>[14]</sup>等研究了 Ag<sup>+</sup>在几种高分子膜中的络合作用,发现 Ag<sup>+</sup>与氧原子有弱的络合作用,认为 Ag<sup>+</sup>-O 的弱键能提高 O-Ag<sup>+</sup>-烯烃间的相互作用。

络合反应膜内添加少量溶胀剂在以牺牲膜的稳定性基础上可以大幅度提高其载体的流动性。Hsiue-GH<sup>[15]</sup>等把 PTMSP、PE、SR 分别与丙烯酸 AA 接枝,再通过反应让 Ag<sup>+</sup>与 AA 的羟基氧络合。在膜内添加少量丙三醇的情况下取得了很好的分离效果。综合比较发现 PTMSP-g-AA-Ag<sup>+</sup>的渗透性能最好,在 298K 条件下,异丁烯/异丁烷的分离系数为 6,异丁烯的渗透系数达到 800barrel。

一些水溶性高分子如聚氧乙烯醚 PEO 和聚乙烯吡咯烷酮 PVP 在水溶液中可以与银盐如 AgBF<sub>4</sub> 或 AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 反应,Ag<sup>+</sup>与 PVP 或 PEO 的羧基氧作用,形成溶解有金属盐的高分子-金属盐聚电解质(polyelectrolyte)。高分子可以看作银盐的“溶剂”,它们形成固体“溶液”。Ag<sup>+</sup>因为高分子链的柔韧性和宽松的电子环境可以充分发挥其络合载体的作用,这类聚电解质材料作为复合膜的涂层时可以得到更好的效果。Yong SK<sup>[16]</sup>等把 PVP-Ag<sup>+</sup>涂于多孔基膜上,在原料气 1.4atm 的条件下,丙烯渗透系数为 45barrel 而丙烯/丙烷的分离系数达到 450 以上。Pinnau<sup>[17]</sup>等把 PEO-Ag<sup>+</sup>涂于聚醚酰亚胺 PEI 基膜

上,在 296K 原料气 7atm 的条件下,丙烯渗透系数为 240barrel 而丙烯/丙烷的分离系数达到 4000 以上。

以上几种络合反应膜中,水溶性高分子形成的聚电解质材料因为可以制成复合膜的超薄皮层而最具有应用潜力。要解决的主要问题是提高材料的化学稳定性,防止过渡金属离子的降解。

### 3.4 烯烃/烷烃促进传递气体膜分离过程比较分析

表 2 为几种促进传递膜分离过程的综合性能比较分析结果。

## 4 结 语

液膜存在的稳定性问题是液膜本身之构型所致,探索新的液膜构型是主要方向。液膜的发展历史很长,开发新的液膜构型工作难度很大,所以液膜法烯烃/烷烃气体膜分离过程已经不是近年来研究的热点。

离子交换膜相对于液膜很大程度地克服了诸多缺点。但是,湿度要求和产品气后处理过程以及“干法”应用的苛刻性也是自身特点决定的。发展方向应该为在保持高选择性的前提下提高膜的透量,比如提高膜的离子交换当量 IEC、使膜超薄化或作为复合膜的涂层材料。这方面工作在 90 年代中期以来已成为研究的重点。

络合反应膜既克服了液膜的缺点也没有离子交换膜的不足,水溶性高分子形成的聚电解质材料满足了载体的流动要求和提供了必要的电子环境,是目前最适宜的体系。虽然报道的较晚,但它的优势已很明显,相信是未来研究的主要方向。发展聚电解质膜作为复合膜的涂层材料能克服过去应用过程中的诸如载体流失、膜寿命的许多缺点。在能取得相对较好的渗透分离性能的基础上,聚电解质膜主要的研究方向为寻找合适的橡胶态材料、研究表征橡胶态材料与金属添加物作用以及涂层材料与底膜的结合稳定性问题。

另外,利用不同技术的优点,烯烃/烷烃气体的分离采用膜分离与其他技术集成也是一个有效的途径<sup>[18,19]</sup>。总之,膜技术应用于烯烃/烷烃气体分离,既是气体膜分离技术应用领域的拓展,也是烯烃/烷烃气体分离过程的一个新的发展方向,具有广阔的应用前景。

表2 烯烃/烷烃促进传递气体膜分离研究比较

膜组成	载体	膜类型	优点	缺点	研究趋势	时间
Nafion-M <sup>+</sup> SPSE-M <sup>+</sup> SPEEK-M <sup>+</sup> CA-Ag <sup>+</sup>	流动	支撑液膜 SLM 乳化液膜 ELM 流动液膜 FLM 离子交换膜 IEM (膜内含溶剂或原料预饱和)	透氧与选择性均较高	①、溶剂流失 ②、液体流失 ③、寿命短 ④、性能衰减	①、膜结构带来的固有缺点难以克服, 虽然有工业应用例子, 但寿命都很短, 一般为几个月; ②、传质传递机理比较清楚, 进而在保持同样传递机理的情况下, 发展不需要溶剂的膜分离过程。	中期
Nafion-M <sup>+</sup> 膜内阴离子: -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , -COO <sup>-</sup> 金属盐: AgBF <sub>4</sub> , AgNO <sub>3</sub> AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	固定	离子交换膜 IEM (膜内不含溶剂)	分离系数大 $\alpha_{C_2H_6/C_3H_8} > 1000$	渗透系数小 $P_{C_2H_6} < 35 \text{ barrer}$	①、过液金属盐及交换基膜的选择余地窄; ②、主要受膜内金属离子所处的电子环境所限(静电力的结合), 金属离子不能最大程度发挥其络合作用; ③、改变金属-膜材料的结合方式, 向金属-膜材料以共价键结合方向发展。	中期
PVP, PEO, POZ + AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> 或 AgBF <sub>4</sub>		络合高分子膜 (金属离子与膜内氧原子络合形成聚电附层 polyelectrolyte, 一般作为复合膜的涂层材料)	①、膜内不含溶剂或溶剂; ②、膜分离性能差异很大, 与膜材料的选择关系很大; ③、例如, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 分离系数 2-450, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 渗透系数 P 介于 1-3110 barrer 之间; ④、目前为止, PEO+AgBF <sub>4</sub> 的综合性能最佳, $\alpha_{C_2H_6/C_3H_8}$ 是最大达到 74000, $P_{C_2H_6} = 250 \text{ barrer}$ 。		①、一般着重于膜内金属离子所处的电子环境的研究分析; ②、膜的分离子性能与膜材料关系很大, 橡胶态高分子(如 PEO)有利于金属离子络合作用的发挥。 ③、寻找金属盐高度溶剂化的橡胶态高分子是分离性能突破的关键, 有希望替代膜内溶剂的存在而消除溶剂流失、低透氧的缺点。	近期
PTMSP-g-AA-Ag <sup>+</sup> PTMSP-AgClO <sub>4</sub>		反应高分子膜 (机理同络合高分子膜, 膜内有时添加另一种导电的高分子材料)	①、膜内不含溶剂或溶剂; ②、膜分离的性能与膜材料及添加的导电高分子材料的种类关系最大; ③、目前, 报道只有一篇, 分离性能很差, $P_{C_2H_6} = 0.2-1 \text{ barrer}$ , $\alpha_{C_2H_6/C_3H_8} = 8-15$ 。		膜内添加导电高分子材料是新的尝试, 最终目的仍是改变膜内电子环境。	近期

M<sup>+</sup>: 金属阳离子; SPSF: 磺化聚砜; SPEEK: 磺化聚醚醚酮; CA: 醋酸纤维素; PVP: 聚乙烯吡咯烷酮; PEO: 聚氧乙烯醚;  
POZ: 聚 2-乙基-2-噁唑啉; PPO: 聚苯醚; EC: 乙基纤维素; PE: 聚乙烯; SR: 硅橡胶; PTMSP: 聚三甲基硅氧烷;

## 符号说明

- barrel —  $1\text{barrel} = 7.5 \times 10^{-18} \text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$   
 D — 气体的扩散系数,  $\text{cm}^2/\text{s}$   
 IEC — 离子交换当量,  $\text{meq/g}$  离子交换量  
 Nafion — 全氟磺酸膜  
 P — 气体的渗透系数,  $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$   
 S — 气体的溶解度系数,  $\text{cm}^3/\text{cm}^3(\text{polymer})$   
 $\alpha_{\text{mix}}$  — 混合气体分离系数

419~424

- 7 Teramoto M, Matsuyama H, Yamashiro T, et al. [J]. *Journal of Membrane Science*, 1989, 45: 115-136  
 8 LeBlanc O H, Ward J, William J, et al. [J]. *Journal of Membrane Science*, 1980, 6: 339-343  
 9 Funke H H, Noble R D, Koval C A. [J]. *Journal of Membrane Science*, 1993, 82: 229-236  
 10 Eriksen O I, Aksnes E, Dahl I M. [J]. *Journal of Membrane Science*, 1993, 85: 89-97  
 11 Eriksen O I, Aksnes E, Dahl I M. [J]. *Journal of Membrane Science*, 1993, 85: 99-106  
 12 Gierke T D. [J]. *Journal of Membrane Science*, 1983, 13: 307-326  
 13 Sungpet A, Way J D, Dorgan J R, et al. [J]. *Journal of Membrane Science*, 1997, 136: 111-120  
 14 Antonio M R, Tsou D T. [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32: 273-278  
 15 Yang J S, Hsiue G H. [J]. *Journal of Membrane Science*, 1998, 138: 203-211  
 16 Hong S U, Jin J H, Kang Y S, et al. [J]. *Advanced Materials*, 2000, 13: 968-971  
 17 Pinnau I, Toy L G. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 184: 39-48  
 18 Davis J C, Valus R J, Velikoff A E, et al. [J]. *Separation Science and Technology*, 1993, 28: 463-476  
 19 Bessarabov D G, Sanderson R D, Jacobs E P. [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34: 1769-1778

## 参考文献

- 1 Bai S, Sridhar S, Khan A A, et al. [J]. *Journal of Membrane Science*, 1998, 147: 131-139  
 2 Humphrey J L, Seibert A F, Koort R A. Separations Technologies Advances and Priorities. U.S. Department of Energy Report 1991, 12920-1  
 3 Eldridge R B. [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32: 2208-2212  
 4 Winston Ho W, Gerald D, David W, et al. [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1988, 27: 334-337  
 5 Chatt J, Duncanson L A. [J]. *Journal of Chemical Society*, 1953, 2939-2947  
 6 Teramoto M, Matsuyama H, Yamashiro T, et al. [J]. *Journal of Chemical Engineering(Japan)*, 1986, 19:

## Development Status of Olefin /Paraffin Facilitated Transport Gas Membrane Separation Technology

Ye Zhen<sup>1,2</sup>, Li Hui<sup>1</sup>, Chen Zhaoan<sup>1,2</sup>, He Gaohong<sup>1,3</sup>, Wu Ming<sup>1</sup>, Chen Yong<sup>1</sup>, Deng Maicun<sup>1,2</sup>

(1. Tianbang National Engineering Research Center of Membrane Technology, Dalian, 116023; 2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023; 3. Department of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, 116021)

**Abstract** Based on the summarization of the current status of olefin/paraffin separation technology and the description of transition metal/olefin complex principles, the author remarked the research progresses, the separation mechanisms and the problems for olefin/paraffin gas separation and also commented the application prospect and research trends on this issue.

**Keywords** olefin, paraffin, facilitated transport, membrane separation