

吸收剂分子结构对 PTFE 膜真空再生 CO₂ 性能的影响

王 昆^a,唐红艳^{a,b},郭玉海^{a,b}

(浙江理工大学,a.“纺织纤维材料与加工技术”国家地方联合工程实验室;
b.先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室,杭州 310018)

摘 要:采用“挤出-拉伸-烧结”法制备了聚四氟乙烯(PTFE)中空纤维膜,通过 FESEM、孔径分析仪和压汞仪分别对 PTFE 中空纤维膜的形貌、孔径和孔隙率进行表征。通过真空膜再生技术对有机胺吸收剂分子结构(氨基上活泼氢原子数,空间位阻效应,羟基基团数和氨基基团数)对 CO₂ 真空膜再生性能的影响进行研究。结果表明:制备的 PTFE 中空纤维膜具有非对称微孔结构;随着有机胺分子中氨基上活泼氢原子数的增加,CO₂ 真空膜再生性能下降;随着分子空间位阻效应的增强,CO₂ 真空膜再生性能提高;当吸收剂分子中羟基基团数和氨基基团数增加时,CO₂ 真空膜再生性能呈现上升趋势。

关键词:PTFE 中空纤维膜;真空膜再生;分子结构

中图分类号:TQ028.8 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-3851(2016)05-0696-06 **引用页码:**090206

0 引 言

随着工农业迅速发展,温室效应成为我们面临的主要环境问题之一。温室效应的加剧会导致臭氧层空洞、全球气候变暖、冰川消融等灾害,严重威胁到自然环境和人类生存。CO₂ 是温室效应的主要影响因素,如何有效控制 CO₂ 的排放量是目前的研究难题。近年来,CO₂ 捕集分离技术成为国际关注的热点^[1],其中基于吸收剂的化学吸收分离技术被认为是一种有效的 CO₂ 捕集技术^[2]。但是,这种技术方法存在运行成本高和系统能耗高等问题^[3]。因此,如何解决这些技术问题成为近几年的研究重点。

有机胺吸收剂具有吸收负载量高、循环利用能耗低、再生效率高等优势,在工业应用方面非常普遍。常用的有机胺吸收剂有乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、三乙醇胺(TEA)、N-甲基二乙醇胺(MDEA)等。吸收剂分子结构对 CO₂ 吸收再生性

能具有很大的影响,通过研究吸收剂分子结构选择合适的吸收剂,可以有效降低系统运行成本和能耗。Kumazawa 等^[4]分析了 AMP 对 CO₂ 再生性能的影响,实验结果表明,随着 AMP 吸收剂浓度的增加,CO₂ 传质系数增加。Wang 等^[5]研究了不同吸收剂对 CO₂ 吸收再生性能的影响,实验结果表明,三乙烯四胺(TETA)和 MDEA 展现了优良的 CO₂ 再生性能。与传统的热再生技术相比,真空膜分离技术具有耗能低,分离效率高等优点,被视为一种有效的 CO₂ 分离技术^[6-7]。膜材料的研究和选择是膜分离技术的研究重点之一,目前主要使用的膜材料有聚丙烯(PP)、聚偏氟乙烯(PVDF)和聚四氟乙烯(PTFE)。其中,PTFE 膜在长期运行过程中能保持良好的疏水性,同时还具有化学稳定性好、机械强度高优点,是一种理想的膜材料^[8]。

本文通过“挤出-拉伸-烧结”法制备了 PTFE 中空纤维膜,并对中空纤维膜的形貌和孔径进行表征。

收稿日期:2015-10-27

基金项目:国家科技支撑计划项目(2013BAC01B01);浙江省自然科学基金项目(LY15B060010);浙江省重大科技专项重大社会发展项目(2013C01055);浙江省高校重中之重学科优秀基金、开放基金项目(2014KF05,2014YXQN03)

作者简介:王 昆(1991-),男,山西朔州人,硕士研究生,主要从事聚四氟乙烯膜应用方面的研究。

通信作者:郭玉海,E-mail:gyh@zstu.edu.cn

将制备的 PTFE 中空纤维膜用于真空膜再生 CO₂ 过程,探讨吸收剂分子结构(氨基上活泼氢原子数,空间位阻效应,羟基基团数和氨基基团数)对 CO₂ 再生性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

PTFE 树脂(相对分子质量 700 万,浙江巨化集团公司);航空煤油(Isopar M,美国埃克森美孚公司);硫酸(98%,浙江三鹰化学试剂有限公司);不同分子结构的有机胺吸收剂(上海阿拉丁生化科技股份有限公司),不同吸收剂的具体名称、分子结构和纯度列于表 1。

表 1 有机胺吸收剂及其分子结构

吸收剂	代号	分子式	纯度
乙醇胺	MEA	<chem>HOCH2CH2NH2</chem>	99%
二乙醇胺	DEA	<chem>HOCH2CH2N(CH2CH2OH)CH2CH2OH</chem>	99%
N-甲基二乙醇胺	MDEA	<chem>HOCH2CH2N(CH3)CH2CH2OH</chem>	98%
乙胺	EA	<chem>CH3CH2NH2</chem>	68%
三乙醇胺	TEA	<chem>HOCH2CH2N(CH2CH2OH)2</chem>	98%
乙二胺	EDA	<chem>H2NCH2CH2NH2</chem>	99%
二乙烯三胺	DETA	<chem>H2NCH2CH2N(CH2CH2NH2)CH2CH2NH2</chem>	99%
三乙烯四胺	TETA	<chem>112NCH2CH2N(CH2CH2NH2)2CH2CH2NH2</chem>	99%
2-氨基异丁醇	AMP	<chem>CC(C)(O)CN</chem>	90%

1.2 PTFE 中空纤维膜的制备

将 PTFE 树脂与润滑剂 Isopar M 按照一定比例混合得到 PTFE 树脂糊,树脂糊经压坯后送入挤出机,调整挤出机机头尺寸(挤出机和机头示意图见图 1),将 PTFE 树脂糊挤出具有一定内外径的 PTFE 中空管,中空管送入拉伸辊进行拉伸得到预成型的 PTFE 中空纤维膜,将预成型的 PTFE 中空纤维膜放入高温环境中,在一定作用力下对其进行烧结,最终得到 PTFE 终产品。控制挤出机压缩比为 350,拉伸辊拉伸比 220%,烧结温度 360℃。其中,压缩比和拉伸比分别按下列公式计算:

$$\text{压缩比} = \frac{d_1^2 - d_2^2}{d_3^2 - d_4^2} \quad (1)$$

$$\text{拉伸比}/\% = \frac{\text{拉伸后膜长度} - \text{拉伸前膜长度}}{\text{拉伸前膜长度}} \times 100 \quad (2)$$

其中: d_1 、 d_2 、 d_3 和 d_4 分别为料腔内径、中心杆外径、挤出头内径和挤出头内径。 $d_1=29.6$ mm, $d_2=6.0$ mm, $d_3=1.9$ mm, $d_4=1.1$ mm。

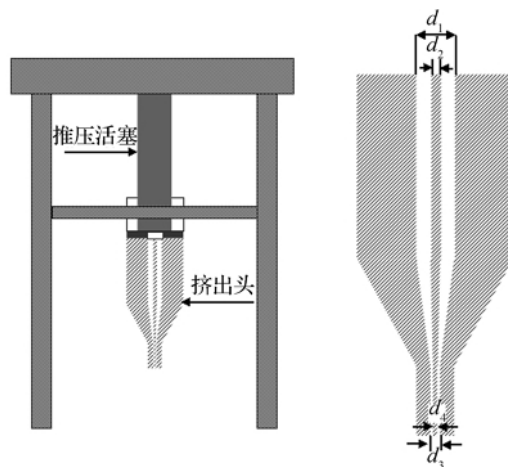


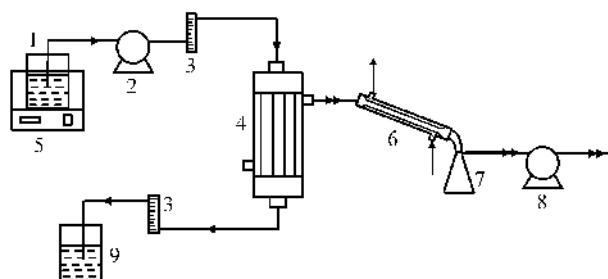
图 1 挤出机和机头示意

1.3 PTFE 中空纤维膜的表征

采用 EVO MA 25 场发射扫描电镜表征 PTFE 中空纤维膜的微观形貌。采用 Capillary Flow Porometer 1500 AE 孔径分析仪分析 PTFE 中空纤维膜的平均孔径和孔径分布。采用 AutoPore 9500 压汞仪测量 PTFE 中空纤维膜的孔隙率。

1.4 PTFE 膜真空再生 CO₂ 实验

PTFE 膜真空再生 CO₂ 实验装置如图 2 所示。吸收剂富液在 PTFE 膜组件管程流动,真空泵在膜组件壳程抽真空。吸收剂富液瓶中富液由水浴锅加热到适当温度后,在蠕动泵的作用下进入 PTFE 膜组件管程再生 CO₂,再生之后的贫液收集到吸收剂贫液瓶中,吸收剂的流速可以通过流量计测得。同时,在真空泵的作用下,富液中 CO₂ 从膜组件抽出并通过冷凝管在收集瓶中冷却收集,CO₂ 可以从真空泵出口收集。



1—吸收剂富液瓶;2—蠕动泵;3—液体流量计;4—PTFE 中空纤维膜组件;5—水浴锅;6—冷凝管;7—收集瓶;8—真空泵;9—吸收剂贫液瓶

图 2 PTFE 膜真空再生 CO₂ 实验装置

1.5 CO₂ 再生性能分析

通过 CO₂ 解析率(η)和 CO₂ 再生通量(N)来分析 CO₂ 再生性能。其计算公式为:

$$\eta = (1 - \frac{\alpha_L}{\alpha_R}) \times 100\% \quad (3)$$

$$N = \frac{(Q_R \times \alpha_R \times M_R - Q_L \times \alpha_L \times M_L)}{6 \times 10^4 \times A} \quad (4)$$

其中: η 为 CO₂ 解析率,%; N 为 CO₂ 再生通量, mol/(m²·h); α_R 和 α_L 分别为真空膜再生前后吸收剂中 CO₂ 负载量, mol/mol; Q_R 和 Q_L 分别为真空膜再生前后吸收剂的流速, mL/min; M_R 和 M_L 分别为真空膜再生前后吸收剂的摩尔浓度, mol/L; A 为膜组件中气液接触面积, m²。

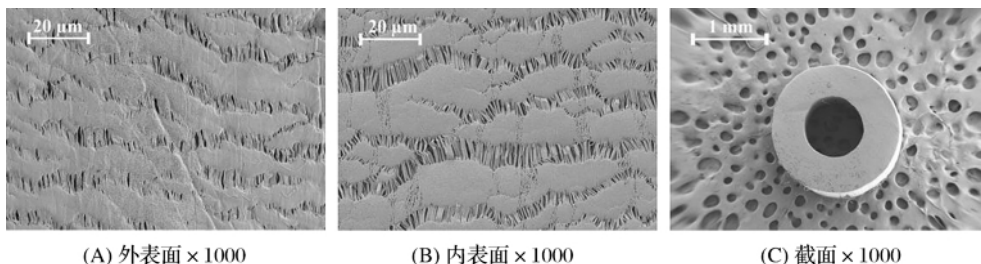


图3 PTFE中空纤维膜 FESEM图

表2 PTFE中空纤维膜结构参数

编号	内径/mm	外径/mm	壁厚/mm	泡点压力/kPa	孔隙率/%	平均孔径/ μ m
A	0.8	1.6	0.4	85	45.5	0.17

2.2 吸收剂分子结构对 CO₂ 再生性能的影响

2.2.1 氨基上活泼氢原子数对 CO₂ 再生性能的影响

在再生温度为 70 °C, 真空侧压为 4 kPa, 吸收剂摩尔浓度为 1 mol/L, 吸收剂富液 CO₂ 负载量为 0.43 mol/mol 等工艺参数条件下, 选取 MEA、DEA、MDEA 三种吸收剂, 其活泼氢原子数分别为 2、1、0, 研究在不同流速条件下氨基上活泼氢原子数对 CO₂ 再生性能的影响。

由图 4 可知, 随着吸收剂流速的增加, 不同吸收剂的 CO₂ 解析率降低。由图 5 可知, 随着吸收剂流速的增加, 不同吸收剂的再生通量呈现上升趋势。在相同的流速下, 当氨基上活泼氢原子数从 0 增加到 2 时, CO₂ 解析率和再生通量逐渐下降, 当流速为 22.4 mL/min 时, CO₂ 解析率从 10.71% 下降到 7.84%, 再生通量从 1.32 mol/(m²·h) 下降到 0.88 mol/(m²·h)。这主要是因为, 在吸收剂对 CO₂ 的吸收过程中, 随着分子结构中氨基上活泼氢原子数的增加, 吸收剂与 CO₂ 反应生成的盐的稳定性增加, 在吸收剂富液真空膜再生过程中, 这些盐不容易被分解, 从而造成 CO₂ 再生性能变差。

2 结果与讨论

2.1 PTFE 中空纤维膜的形貌结构研究

图 3 为制备得到的 PTFE 中空纤维膜表面形貌。由图 3 可见, 采用“挤出-拉伸-烧结”法制备得到的 PTFE 中空纤维膜内外表面具有不对称的微孔结构, 且膜内表面孔径尺寸比外表面的大且孔数量较多。形成这一结构的主要原因是由在 PTFE 中空管挤出过程中, 膜外表面受到的挤压力和滑移阻力要比膜内表面的更大, 所以 PTFE 中空纤维膜的外表面变得比内表面更紧密^[9]。此外, PTFE 中空纤维膜的结构参数列于表 2。

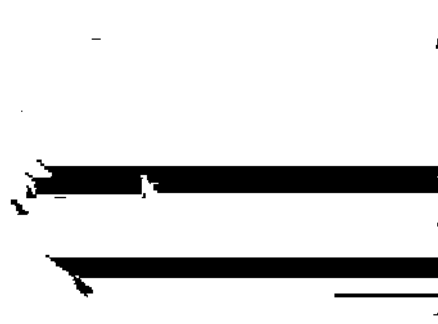


图4 氨基上活泼氢原子数对 CO₂ 解析率的影响

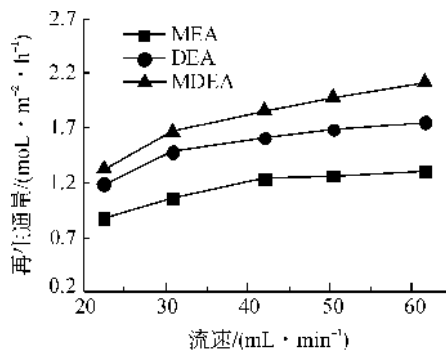


图5 氨基上活泼氢原子数对 CO₂ 再生通量的影响

2.2.2 空间位阻效应对 CO₂ 再生性能的影响

在再生温度为 70℃,真空侧压为 4 kPa,吸收剂摩尔浓度为 1 mol/L,吸收剂富液 CO₂ 负载量为 0.43 mol/mol 等工艺参数条件下,选取 MEA、AMP 两种吸收剂,研究在不同流速条件下吸收剂空间位阻效应对 CO₂ 再生性能的影响,其中 AMP 分子结构中 α -C 上两个氢原子被两个甲基所取代, α -C 上的甲基轨道与氮原子的孤对轨道发生交互作用,增强了分子的空间位阻效应^[10]。

如图 6 所示,随着流速的增加,不同吸收剂的 CO₂ 解析率逐渐下降。由图 7 可知,随着流速的增加,不同吸收剂的 CO₂ 再生通量逐渐上升。在相同的流速下,AMP 的 CO₂ 解析率和再生通量要比 MEA 更高。当富液流速为 22.4 mL/min 时,MEA 的 CO₂ 解析率和再生通量分别为 7.85% 和 0.88 mol/(m²·h),AMP 的 CO₂ 解析率和再生通量分别为 9.52% 和 1.32 mol/(m²·h)。这主要是因为 AMP 中 α -C 上连接的两个甲基基团的轨道与氮原子的轨道发生交互作用,使分子空间位阻效应增强,进而阻碍了 AMP 与 CO₂ 的反应,降低了 CO₂ 吸收过程生成盐的稳定性,在再生过程中这些盐更容易分解,从而使 CO₂ 再生性能增强。

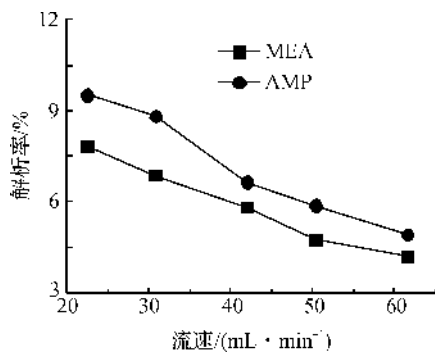


图6 空间位阻效应对 CO₂ 解析率的影响

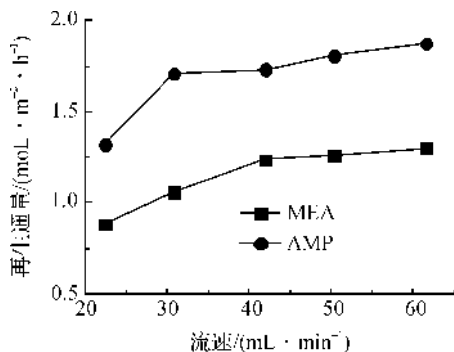


图7 空间位阻效应对 CO₂ 再生通量的影响

2.2.3 羟基基团数对 CO₂ 再生性能的影响

在富液流速为 22.4 mL/min,再生温度为 70℃,真空侧压为 4 kPa,吸收剂摩尔浓度为 1 mol/L,吸收剂富液 CO₂ 负载量为 0.43 mol/mol 等工艺参数条件下,选取 EA、MEA、MDEA、TEA 四种吸收剂,其分子中羟基基团个数分别为 0、1、2、3,研究羟基基团数对 CO₂ 再生性能的影响。

如图 8 所示,随着分子结构中羟基基团个数从 0 增加到 3,CO₂ 解析率从 2.94% 增加到 13.20%。再生通量从 0.33 mol/(m²·h) 增加到 1.54 mol/(m²·h)。分子中羟基基团数的增加能够促进 CO₂ 再生性能的提高,这主要是因为分子中羟基的存在会使吸收剂与 CO₂ 的反应点的空间位阻效应增强,且羟基基团个数越多,位阻效应越强,吸收剂与 CO₂ 反应生成盐的稳定性越差,进而有利于 CO₂ 再生,使 CO₂ 再生性能增强。

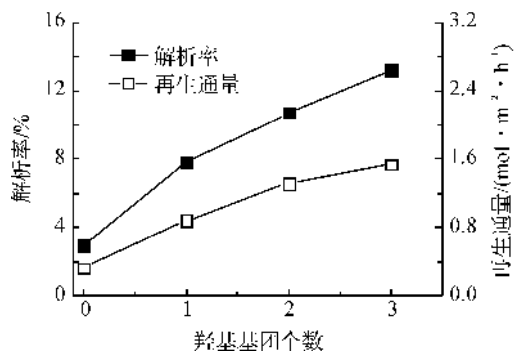
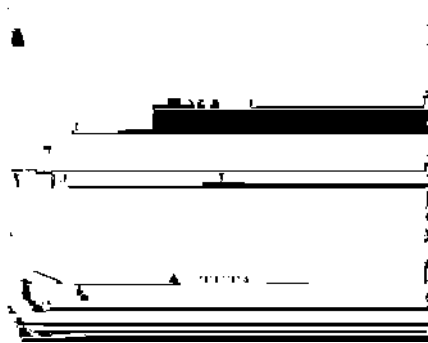
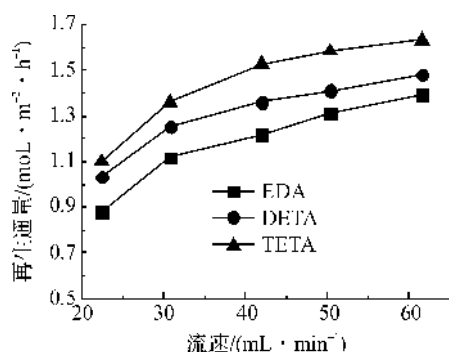


图8 羟基基团数对 CO₂ 再生性能的影响

2.2.4 氨基基团数对 CO₂ 再生性能的影响

在再生温度为 70℃,真空侧压为 4 kPa,吸收剂摩尔浓度为 1 mol/L,吸收剂富液 CO₂ 负载量为 0.43 mol/mol 等工艺参数条件下,选取 EDA、DETA、TETA 三种吸收剂,其分子中氨基基团个数分别为 2、3、4,研究氨基基团数对 CO₂ 再生性能的影响。

如图 9 所示,随着吸收剂流速的增加,不同吸收剂的 CO₂ 解析率降低。由图 10 可知,随着流速的增加,不同吸收剂的 CO₂ 再生通量呈现上升趋势。在相同的吸收剂流速下,当吸收剂分子中氨基基团个数从 2 增加到 4 时,CO₂ 解析率和再生通量逐渐增加,在流速为 22.4 mL/min 时,CO₂ 解析率从 5.19% 增加到 6.54%,再生通量从 0.88 mol/(m²·h) 增加到 1.10 mol/(m²·h)。这是因为当分子结构中氨基基团数增加时,分子结构中会出现更多的 CO₂ 反应点,这有利于在吸收剂与 CO₂ 反应过程中生成更多的碳酸氢盐,进而有利于 CO₂ 再生,增强 CO₂ 再生性能。

图9 氨基基团数对CO₂解析率的影响图10 氨基基团数对CO₂再生通量的影响

3 结 论

a)通过“挤出-拉伸-烧结”法制备得到的PTFE中空纤维膜具有不对称的微孔结构,且膜内表面孔径尺寸比外表面的大且孔数量较多。该PTFE中空纤维膜平均孔径为0.17 μm,孔隙率为45.5%。

b)在一定的工艺操作条件下研究了吸收剂分子结构对CO₂再生性能的影响。发现随着吸收剂分子中氨基上活泼氢原子数的增加,CO₂真空膜再生性能降低;当分子空间位阻效应增强时,CO₂真空膜再生性能上升;随着羟基基团数和氨基基团数的增加,CO₂真空膜再生性能提高。

参考文献:

[1] 安祥华,姜昀. 我国火电行业二氧化碳排放现状及控制建议[J]. 中国煤炭,2011,37(1):108-110,91.

- [2] RAO A B, RUBIN E S. A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control[J]. Environmental Science & Technology. 2002, 36 (20): 4467-4475.
- [3] ABU-ZAHRA M R M, SCHNEIDERS L H J, NIEDERER J P M, et al. CO₂ capture from power plants: Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control,2007,1(1):37-46.
- [4] KUMAZAWA H. Absorption and desorption of CO₂ by aqueous solutions of sterically hindered 2-amino-2-methyl-1-propanol in hydrophobic microporous hollow fiber contained contactors [J]. Chemical Engineering Communications,2000,182(1):163-179.
- [5] WANG Z, FANG M X, PAN Y, et al. Amine-based absorbents selection for CO₂ membrane vacuum regeneration technology by combined absorption-desorption analysis[J]. Chemical Engineering Science, 2013,93:238-249.
- [6] WANG Z, FANG M X, MA Q H, et al. Membrane stripping technology for CO₂ desorption from CO₂-rich absorbents with low energy consumption[J]. Energy Procedia,2014,63:765-772.
- [7] SIMIONI M, KENTISH S E, STEVENS G W. Membrane stripping: desorption of carbon dioxide from alkali solvents[J]. Journal of Membrane Science,2011, 378(1):18-27.
- [8] 张华鹏,朱海霖,王峰,等. 聚四氟乙烯中空纤维膜的制备[J]. 膜科学与技术,2013,33(1):17-21.
- [9] ZHU H, WANG H, WANG F, et al. Preparation and properties of PTFE hollow fiber membranes for desalination through vacuum membrane distillation[J]. Journal of Membrane Science,2013,446:145-153.
- [10] CHAKRABORTY A K, BISCHOFF K B, ASTARITA G, et al. Molecular orbital approach to substituent effects in amine-CO₂ interactions [J]. Journal of the American Chemical Society, 1988, 110 (21):6974-6954.

Effects of Molecular Structures of Absorbent on Vacuum CO₂ Regeneration Performance of PTFE Hollow Fiber Membrane

WANG Kun ^a, TANG Hongyan ^{a,b}, GUO Yuhai ^{a,b}

(a. National Local Joint Engineering Laboratory of Textile Fiber Material and Processing Technology;

b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials & Manufacturing Technology,
Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this paper, the polytetrafluoroethylene (PTFE) hollow fiber membrane was prepared through a cold pressing method including pushing, stretching and sintering. The morphology, membrane aperture and membrane porosity of PTFE hollow fiber membrane samples were characterized by FESEM, pore size analyzer and mercury porosimeter. The effects of molecular structures of absorbent (number of activated hydrogen atoms in amine group, number of hydroxyl groups, number of amine groups and the steric hindrance effect) on the CO₂ regeneration performance were investigated by using vacuum regeneration technology of PTFE hollow fiber membrane. Results show that PTFE hollow fiber membrane has asymmetric microporous structure. The CO₂ regeneration performance decreases with an increase of the number of activated hydrogen atoms in amine group. The CO₂ regeneration performance is improved by increasing the number of the hydroxyl groups and amine groups. Furthermore, steric hindrance effect has the positive influence on the increase of CO₂ regeneration performance. When the number of the hydroxyl groups and amine groups increases in absorbent molecules, CO₂ regeneration performance shows a rising trend.

Key words: PTFE hollow fiber membrane; vacuum membrane regeneration; molecular structures

(责任编辑: 许惠儿)