

高渗透支撑SBS膜制备与CH₄/N₂分离性能

徐靖凯 高倩 肖伟 张登华 张辉 张柳杰

Preparation and CH₄/N₂ separation performance of high permeability supported SBS membrane

XU Jingkai, GAO Qian, XIAO Wei, ZHANG Denghua, ZHANG Hui, ZHANG Liujie

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240919.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

ZIF-67@PDA/含氟聚酰亚胺混合基质膜的制备及其气体分离性能

Preparation of ZIF-67@PDA/fluorine-containing polyimide mixed matrix membrane and gas separation performance

复合材料学报. 2023, 40(2): 950–958 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220406.001>

石墨相氮化碳-硫化铋复合膜的染料分离与自清洁性能

Dye separation and self-cleaning performance of graphite carbon nitride-bismuth sulfide composite membrane

复合材料学报. 2024, 41(1): 293–306 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230425.004>

含椭圆叶片状SiO₂/聚乙烯醇渗透汽化复合膜的制备与性能

Preparation and properties of elliptic leaves SiO₂/polyvinyl alcohol pervaporation composite membranes

复合材料学报. 2022, 39(6): 2783–2791 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210909.006>

(H₄N)₂S对电合成CoO/聚苯胺复合膜腐蚀性能的影响

Effects of adding (H₄N)₂S on corrosion performance of electro synthesized CoO/PANI composite coating

复合材料学报. 2019, 36(7): 1618–1624 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181107.002>

水性超亲水耐污复合涂层网膜的制备及其长效油水分离性能

Preparation and enduring effect oil-water separation performance of water-based superhydrophilic anti-fouling composite mesh membrane

复合材料学报. 2023, 40(7): 4082–4094 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230215.001>

MOF原位生长改性聚对氯甲基苯乙烯-聚偏氟乙烯正渗透复合膜及其对乳化油废水的抗污染性

MOF in-situ growth modified poly(p-chloromethyl styrene)-polyvinylidene fluoride forward osmosis composite membrane and its anti-fouling performance for emulsified oil wastewater

复合材料学报. 2023, 40(4): 2075–2084 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220606.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

高渗透支撑 SBS 膜制备与 CH₄/N₂ 分离性能

分享本文

徐靖凯, 高倩, 肖伟*, 张登华, 张辉, 张柳杰

(辽宁石油化工大学 石油化工学院, 抚顺 113001)

摘要: 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SBS) 具有软硬段互相结合的独特结构, 可通过挤压实现对气体分子的分离。本文以多孔 α -Al₂O₃ 陶瓷管为载体, 利用一系列 x -SBS/四氢呋喃 (THF) 树脂溶液制备了相应的 SMS- x 分离膜。FTIR、XRD、SEM 等表征测试结果表明, SBS 树脂与载体之间可较好结合, 分离膜厚度均小于 50 μ m。气体测试表明, 在 0.05~0.3 MPa 压力范围内, SMS-20 分离膜对 CH₄/N₂ 气体选择性 (α) 最优, 在 0.1 MPa 时, $\alpha(\text{CH}_4/\text{N}_2)=3.81$, CH₄ 的摩尔通量为 $1.41\times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ 。在 0.3 MPa, SMS-10 的 CH₄ 摩尔通量最大, 可达 $3.47\times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ 。此外, 通过不同比例混合气体的测试验证了本文制备的分离膜同样可胜任相应的分离工作。本文制备的所有分离膜在 0.1 MPa 压差下可稳定分离气体长达 7 d, 具有良好的性能稳定性。因此, 多孔 α -Al₂O₃ 支撑型 SBS 分离膜可兼备优异的渗透通量及气体选择性, 在煤层气 CH₄ 的富集方面提供有利选择。

关键词: 气体分离膜; 嵌段聚合物; 支撑体; 渗透通量; CH₄/N₂ 选择性

中图分类号: TQ028.8; TD712.67; TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2025)05-2682-12

Preparation and CH₄/N₂ separation performance of high permeability supported SBS membrane

XU Jingkai, GAO Qian, XIAO Wei*, ZHANG Denghua, ZHANG Hui, ZHANG Liujie

(College of Petroleum and Chemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

Abstract: Polystyrene-polybutadiene-polystyrene (SBS) block resin has a unique structure in which soft and hard segments are combined with each other, and gas molecules can be separated by extrusion. In this study, a series of x -SBS/tetrahydrofuran (THF) resin solutions were used to prepare the corresponding SMS- x separation membranes with porous α -Al₂O₃ ceramics tubes as the carrier. FTIR, XRD, SEM and other characterization test results show that the SBS resin can be well combined with the carrier, and the thickness of the separation membrane is less than 50 μ m. The gas test shows that the SMS-20 separation membrane has the best CH₄/N₂ gas selectivity (α) in the pressure range of 0.05-0.3 MPa. At 0.1 MPa, $\alpha(\text{CH}_4/\text{N}_2)=3.81$, and the molar flux of CH₄ is $1.41\times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$. At 0.3 MPa, the CH₄ molar flux of SMS-10 is the largest, which can reach $3.47\times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$. In addition, the test of different proportions of mixed gas verifies that the separation membrane prepared in this paper can also be competent for the corresponding separation work. All the separation membranes prepared in this paper can stably separate gas for up to 7 days at a pressure difference of 0.1 MPa, and have good performance stability. Therefore, the porous α -Al₂O₃ substrate SBS separation membrane can have both excellent permeation flux and gas selectivity, and provide a favorable choice for the enrichment of coal-bed methane CH₄.

Keywords: separation membrane; block polymer; supporting; permeation flux; CH₄/N₂ selectivity

随着科技的发展和进步, 能源的需求与日俱增^[1], 有效利用煤层气 (Coal-bed gas) 日渐重要。采用安全高效且简便低廉的方法将煤层气中的 CH₄ 进行浓缩富集, 不仅会极大缓解目前存在的

收稿日期: 2024-06-06; 修回日期: 2024-08-28; 录用日期: 2024-09-07; 网络首发时间: 2024-09-19 09:58:27

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240919.002>

基金项目: 辽宁省自然科学基金 (2022-KF-13-05)

Natural Science Foundation of Liaoning Province (2022-KF-13-05)

通信作者: 肖伟, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为电池隔膜材料、分离纯化用膜材料 E-mail: nuaaxiaowei@163.com

引用格式: 徐靖凯, 高倩, 肖伟, 等. 高渗透支撑 SBS 膜制备与 CH₄/N₂ 分离性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(5): 2682-2693.

XU Jingkai, GAO Qian, XIAO Wei, et al. Preparation and CH₄/N₂ separation performance of high permeability supported SBS membrane[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(5): 2682-2693(in Chinese).

能源短缺问题，同时还会降低煤矿巷道之中的 CH₄ 浓度，保证安全生产^[2]。

用于 CH₄/N₂ 分离技术，有低温蒸馏、分子筛吸附、膜分离等多种方法。由于膜分离法具有能耗低、操作简便、成本低廉等优点，故采用膜技术分离 CH₄ 与 N₂ 气体已受到科研工作者的广泛关注^[3-6]，Guan 等^[4] 使用 Pebax®和 SBS 两种树脂共混制备用于 CH₄/N₂ 分离的高分子膜，在 25℃ 时，CH₄ 与 N₂ 的气体渗透系数可分别达 1.002×10⁻¹⁶ mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹ 与 3.34×10⁻¹⁷ mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹，CH₄/N₂ 选择性达到 3.0 左右。Wang 等^[7] 以 Ni-MOF-74 为填料与 SBS 共混制膜，在 Ni-MOF-74 晶体之中与 CH₄ 分子尺寸相匹配的一维孔道结构下 CH₄/N₂ 的选择性可达 3.25，在提高 CH₄ 渗透性的同时也保证了分离膜 CH₄/N₂ 选择性。通过改变疏堵策略，Yu 等^[8] 以商用聚砜超滤膜 (PSF) 作为支撑体，利用盐模板-化学刻蚀法制备了一种 Ag⁺掺杂的海岛状分级多孔 ZIF-8 膜，实现了更加高效的 N₂/CH₄ 分离。

SBS、Pebax®等嵌段聚合物具有较分明的软硬段交替分子链段结构，由于其内部不同结晶态及不同空间位阻的链段交替排列，故可以对气体分子进行挤压传递^[9]，而不同气体分子在内部的挤压传递速度存在差异，因此该类嵌段聚合物可以实现不同种类气体的分离操作。

但以上研究成果均属高分子树脂自支撑型分离膜的范畴，此类分离膜普遍存在机械强度差的问题，无法在较高压差环境下实现气体分离任务，更无法在地下采煤矿井这种粉尘飞屑含量较高的环境内较长时间抵御粉尘飞屑的长期碰撞袭扰。自支撑型分离膜的厚度均偏高，较难实现渗透通量与选择性的平衡。

以 α-Al₂O₃ 为支撑体^[10-13] 的 SBS 分离膜可以将二者的优势进行充分结合，使分离膜既有 α-Al₂O₃ 支撑体的较高强度，也可具有 SBS 嵌段树脂优异的气体分离性能。基于该思路设计的支撑性复合分离膜借助 α-Al₂O₃ 支撑体的力学强度，即可在保持 SBS 嵌段树脂自支撑膜 CH₄/N₂ 选择性的基础上成倍数地提高渗透气体的摩尔通量。

鉴于此，本文采用浸渍涂覆法^[14-17]，以多孔 α-Al₂O₃ 陶瓷管为载体，SBS 嵌段树脂溶液为涂层，制备了均匀的分层薄膜，对膜的微观结构及分离性能进行表征，以验证不同浓度 SBS 树脂对

CH₄/N₂ 分离效果的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

四氢呋喃 (THF)，分析纯，天津大茂试剂厂；苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚树脂 (SBS 1301，PS≈30wt%) (图 1)，中国石化巴陵石化分公司；多孔 α-Al₂O₃ 载体管支撑体 (外径 13 mm、内径 9 mm、长 80 mm，平均孔径 2~3 μm，孔隙率 40%)，广东佛山陶瓷研究所；无水乙醇，分析纯，天津市大茂化学试剂厂；去离子水，实验室自制；高纯度 N₂、CH₄ 气体 (纯度均为 99.9%)，抚顺特种气体厂。

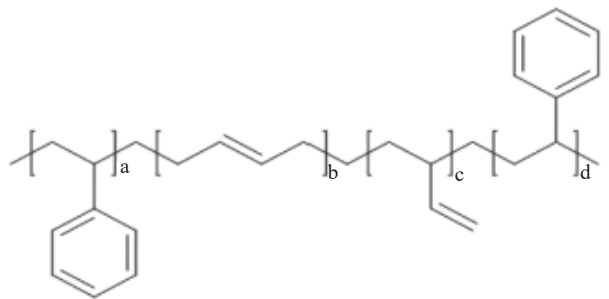


图 1 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SBS) 树脂分子链段结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of molecular chain segment structure of polystyrene-polybutadiene-polystyrene (SBS) resin

1.2 实验方法

SBS 树脂溶液的配制：在 50℃、120 r/min 条件下，将不同质量的 SBS 1301 嵌段树脂加入 50 mL THF 中制得一系列 SBS 的 THF 溶液 (记作 x-SBS/THF，x 为 SBS 质量分数)，使用恒温磁力搅拌器 (上海仪电科学仪器股份有限公司，JB-3A) 搅拌 1.5 h，制得 5-SBS/THF、10-SBS/THF、15-SBS/THF 和 20-SBS/THF 4 种溶液待用 (表 1)。

α-Al₂O₃ 载体预处理：先将 α-Al₂O₃ 载体管清洗，再将载体管先、后放入去离子水、无水乙醇超声处理 30 min，而后在 50℃ 下干燥 1.5 h，并用

表 1 4 种 x-SBS/THF 溶液的组分比例
Table 1 Proportion of components of four x-SBS/THF solutions

Solution	Mass fraction/wt%	SBS mass/g	THF volume/mL	Membrane
5-SBS/THF	5	4.68	100	-
10-SBS/THF	10	9.89	100	SMS-10
15-SBS/THF	15	15.71	100	SMS-15
20-SBS/THF	20	22.25	100	SMS-20

Note: THF—Tetrahydrofuran.

砂纸将其表面打磨至光滑无毛刺，最后，使用聚四氟乙烯帽堵住载体管两端，防止树脂溶液流入载体管内部。

分离膜的制备：将预处理后的载体管完全浸入 x -SBS/THF 溶液之中，停留 3 s，取出，在 30℃

下干燥 10 h，低温去除溶剂，即完成第一次浸渍。待充分去除溶剂后，用相同操作完成第二次浸渍。制备完成的分离膜记作 SMS- x (SBS membrane on substrate)， x 与用于制备的 x -SBS/THF 中的 x 意义相同。膜制备工艺如图 2 所示。

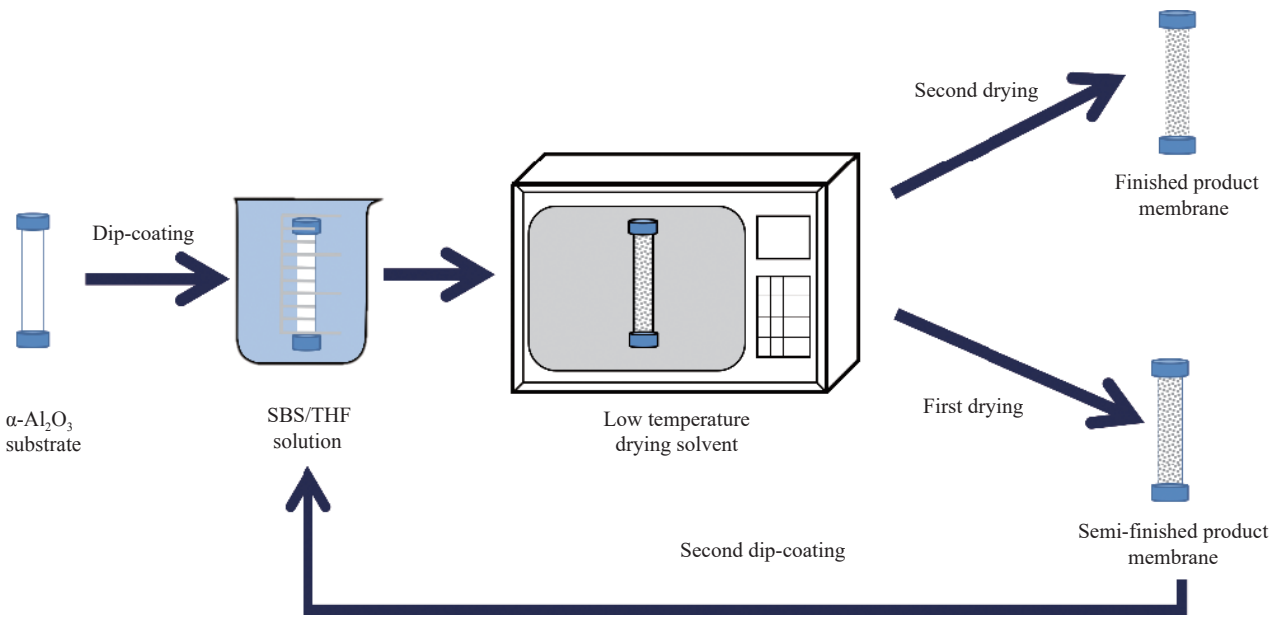


图 2 α -Al₂O₃ 支撑体 SBS 膜制备工艺示意图

Fig. 2 Schematic diagram of preparation process of SBS membrane on α -Al₂O₃ substrate

1.3 结构、形貌表征和测试方法

采用马尔文 MS3000 激光衍射粒度仪测试 x -SBS/THF 中分散的 SBS 粒径尺寸。使用 Bruker D8 Advance XRD 衍射仪分析分离膜的结晶性，Cu 靶发射入射波长 $\lambda=0.154\text{ nm}$ 的 $K_{\alpha 1}$ 射线^[18]，管电压为 40 kV，管电流为 40 mA，扫描速度为 5°/min，扫描范围为 15°~80°，由 Nicolet-is50 傅里叶红外光谱测试仪分析分离膜的表面结构，采用 EVER-GLO 光源、InGaAs 检测器。扫描波数范围 4 000~525 cm⁻¹，扫描最小精度 1 cm⁻¹。采用日立 SU-8010 扫描电镜对实验制备的分离膜表面形貌进行表征，样品需喷金处理，工作电压为 20 kV，分辨率为 3 nm。

1.4 气体渗透性测试

分别使用高纯度 N₂ 与 CH₄ 气体利用气体渗透性测试装置(图 3)在室温(25℃)、不同压差的条件下进行单一气体渗透性测试。使用皂泡流量计读取在不同压力下通过膜分离的管壳程气泡速度^[19-20]，摩尔渗透通量计算公式如下式：

$$P_i = \frac{N}{S\tau\Delta p} \tag{1}$$

式中： P_i 为气体组分 i 的摩尔渗透通量 (mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹)； τ 为渗透时间 (s)； Δp 为膜两侧压差 (Pa)； N 为通过气体的物质的量 (mol)； S 为膜渗透的有效面积 (m²)。

膜的气体选择性计算公式如下式：

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} \tag{2}$$

式中： $\alpha_{i/j}$ 为气体 i 对气体 j 的选择性； P_i 与 P_j 为两种气体的摩尔渗透通量。

扩散系数 (D) 计算方法如下式：

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \tag{3}$$

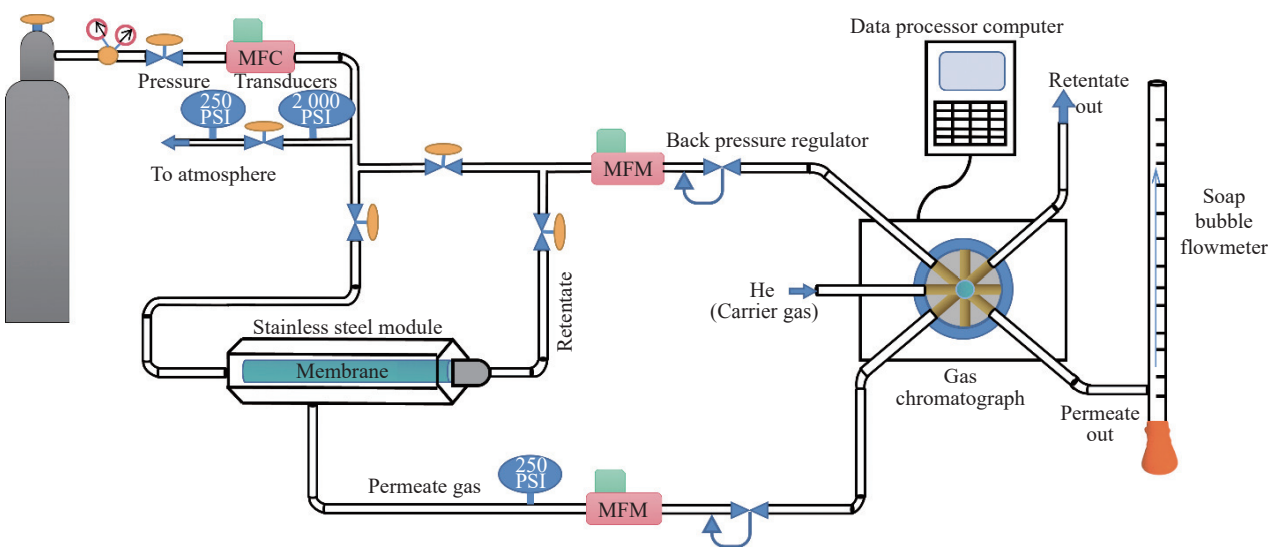
式中： l 为分离膜厚度 (m)； θ 为阻滞时间 (s)。

溶解系数 S 可由下式计算：

$$S = \frac{P}{D} \tag{4}$$

式中， P 为渗透通量。

其中膜的组分 i 对于组分 j 的理想选择性也可通过下式进行计算：



MFM—Mass flow meter; PSI—Pounds per square inch; MFC—Mass flow controller

图 3 气体渗透性测试装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of gas permeability test device

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{S_i D_i}{S_j D_j} \tag{5}$$

混合气体分离操作采用 0.1 MPa、25℃ 恒温恒压系统测定。分离操作后采用岛津 GC-2014c 气相色谱对分离后气体组成比例进行分析。

混合气体单组份渗透通量如下式：

$$P = \frac{y_i F}{A x_i \Delta P} \tag{6}$$

其中： y_i 和 x_i 分别为组分 i 在进料侧和渗透侧的摩尔分数； F 为渗透侧的流量； A 为膜的有效面积 (m^2)； ΔP 为进料侧与渗透侧的压差 (Pa)。

混合气体 i 对 j 的选择性由下式计算：

$$\alpha_{i/j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \tag{7}$$

2 结果与讨论

2.1 溶液粒径尺寸

激光粒度测试可以衡量 SBS 链段在分散溶剂中的聚集状态，进而筛选可用以制膜的合适树脂溶液浓度。保证溶液既不会完全渗透，也不会完全停留在载体表面被多孔载体截留，从而在载体上表面内部一定区域形成过渡层。由图 4(a)~图 4(d) 可得，粒径的尺寸与 SBS 质量分数呈正相关，尺寸集中程度则与 SBS 质量分数呈负相关。究其原因 是树脂浓度增大后导致 SBS 链段碰撞几率增加 导致其链段尺寸增大，同时使其粒径尺寸更加分散。

5-SBS/THF 粒径集中分布于 3~4 nm，该粒径

接近于水溶液，无法被 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体截留析出 SBS 树脂形成分离膜层；10-SBS/THF、15-SBS/THF、20-SBS/THF 3 种溶液粒径分别集中在 615 nm、1 685 nm 及 24 685~29 110 nm，该尺寸粒径可以有效地被多孔载体表面截留，从而形成树脂分离膜层。故选用以上 3 种质量分数的 SBS 溶液制备分离膜，以确保载体表面的孔道完全封堵，形成致密的膜层结构，用于分离。

同时可以看出制膜所用树脂浓度与膜的厚度呈正相关，究其原因是随着树脂溶液浓度增加，粒径尺寸也会随之增加，相比载体孔道尺寸粒径更庞大。故在载体表面截留的树脂会更多，制备的分离膜也越厚。

2.2 分离膜结构与形貌

图 5(a) 的 FTIR 谱图直观反映样品的微观结构，SMS- x 分离膜具有苯环、碳碳双键等基团的典型特征峰^[4,9]。波数 3 000 cm^{-1} 附近的宽峰带分别为饱和亚甲基及芳环相连亚甲基的伸缩振动吸收峰；1 610 cm^{-1} 、961 cm^{-1} 、911 cm^{-1} 处均为碳碳双键 (—C=C—) 的特征峰；1 400 cm^{-1} 、699 cm^{-1} 两处为亚甲基 ($\text{—CH}_2\text{—}$) 吸收峰。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为无机离子，晶体内部无共价键，故无明显的红外特征峰，由该 FTIR 谱图可以看出，分离膜中同时具有了 SBS 与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的基团特征峰，可以初步推断出两种材料实现了物理层面的复合^[21]。

图 5(b) 的 XRD 图谱所示，SBS 树脂呈无定形态， $2\theta=20^\circ$ 附近存在一个宽峰， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管则

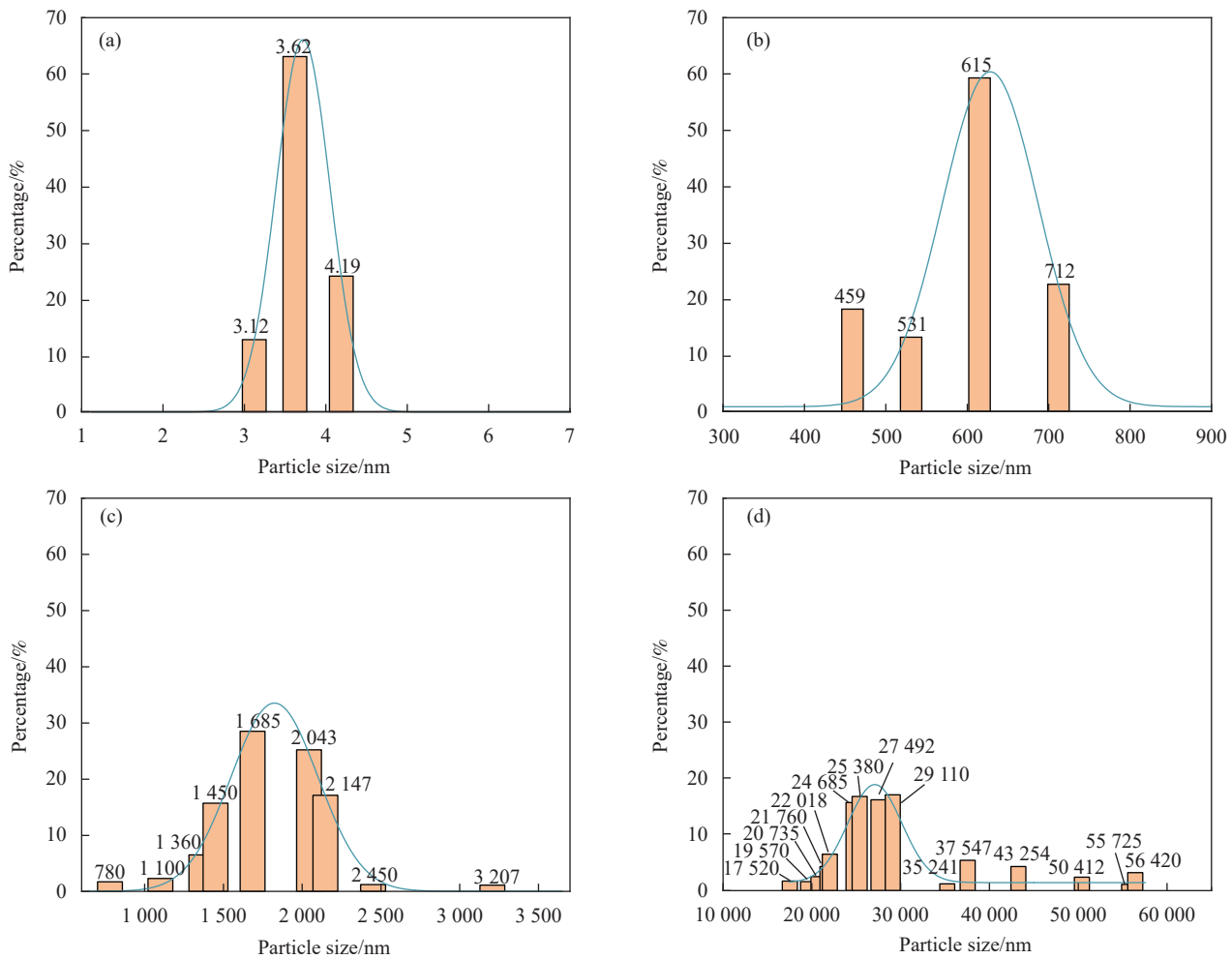


图 4 5-SBS/四氢呋喃 (THF) (a)、10-SBS/THF (b)、15-SBS/THF (c)、20-SBS/THF (d) 的 SBS 粒径尺寸分布图

Fig. 4 SBS particle size distribution of 5-SBS/tetrahydrofuran (THF) (a), 10-SBS/THF (b), 15-SBS/THF (c), 20-SBS/THF (d)

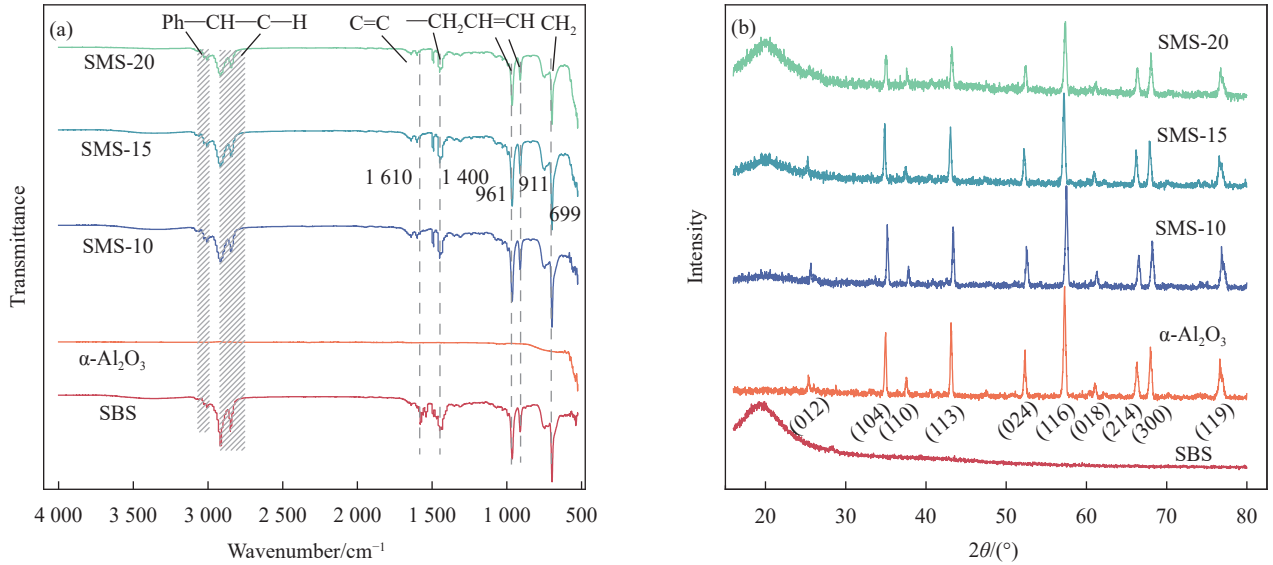


图 5 α -Al₂O₃ 支撑体 SBS 膜的 FTIR 图谱 (a) 与 XRD 图谱 (b)

Fig. 5 FTIR spectra (a) and XRD patterns (b) of α -Al₂O₃ substrate SBS membrane

具有明显的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 特征峰^[6]。制备的 SMS-*x* 各个吸收峰随着树脂浓度的增加而逐渐降低，原因是树脂的浸入量增加使 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶体轮廓逐渐被无定形的 SBS 树脂所包埋^[7]。 $2\theta=25^\circ$ 的 (012) 晶面衍射峰^[10] 由于其接近 SBS 的弱结晶宽衍射峰，故该衍射峰在树脂含量最高的 SMS-20 分离膜的 XRD 谱图中被完全覆盖几近消失。

通过图 5(a) 与图 5(b) 的综合比对，可以发现 SBS 的包覆作用较强，可以与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多孔载体实现较好结合。

图 6 所示分别为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体、SMS-10、SMS-15 和 SMS-20 表面 SEM 图像。由图 6(a)、图 6(e) 可以看出载体表面呈多孔状，孔道尺寸 1~2 μm 。从图 6(b)~图 6(d)、图 6(f)~图 6(h) 的图片变化可以看出随着树脂溶液质量分数的增大，膜表面的起伏程度逐渐变少，SBS 树脂质量分数达到 20wt% 时表面凹凸起伏几近消失。原因是浸渍的树脂溶液浓度越高粒径尺寸越大，进而在表面形成的分离层越厚，对载体表面的凹凸覆盖效果也越明显。

图 7 是载体与 3 种分离膜的截面照片，可以看出，3 种 *x*-SBS/THF 溶液制备的膜厚度均小于 50 μm ，随着树脂溶液浓度的增加，制备的分离膜厚度也逐渐增加。这是由于随着树脂溶液分散链

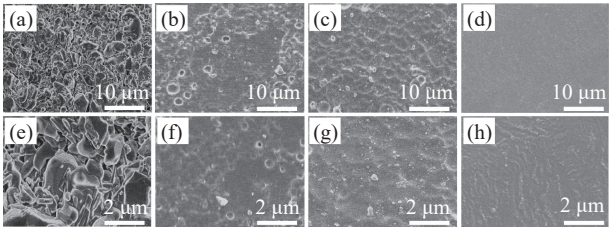


图 6 不同分离膜的表面 SEM 图像：((a), (e)) Al_2O_3 载体；((b), (f)) SMS-10；((c), (g)) SMS-15；((d), (h)) SMS-20

Fig. 6 SEM images of the surface of different separation membranes: ((a), (e)) Blank $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrate; ((b), (f)) SMS-10; ((c), (g)) SMS-15; ((d), (h)) SMS-20

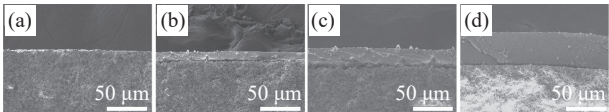


图 7 不同分离膜的截面 SEM 图像：(a) Al_2O_3 载体；(b) SMS-10；(c) SMS-15；(d) SMS-20

Fig. 7 SEM images of cross-section of different separation membranes: (a) Blank Al_2O_3 substrate; (b) SMS-10; (c) SMS-15; (d) SMS-20

段尺寸的增大使多孔载体截留的溶液量增加从而使膜厚度增加。且从分离层的 SEM 截面图像可以看出分离层的薄厚均匀^[22-23]，可以实现 SBS 树脂层的均匀涂覆。

图 8(a) 与图 8(b) 描述了树脂溶液在载体表面成膜的截面示意图。可以看到树脂已经渗透进入

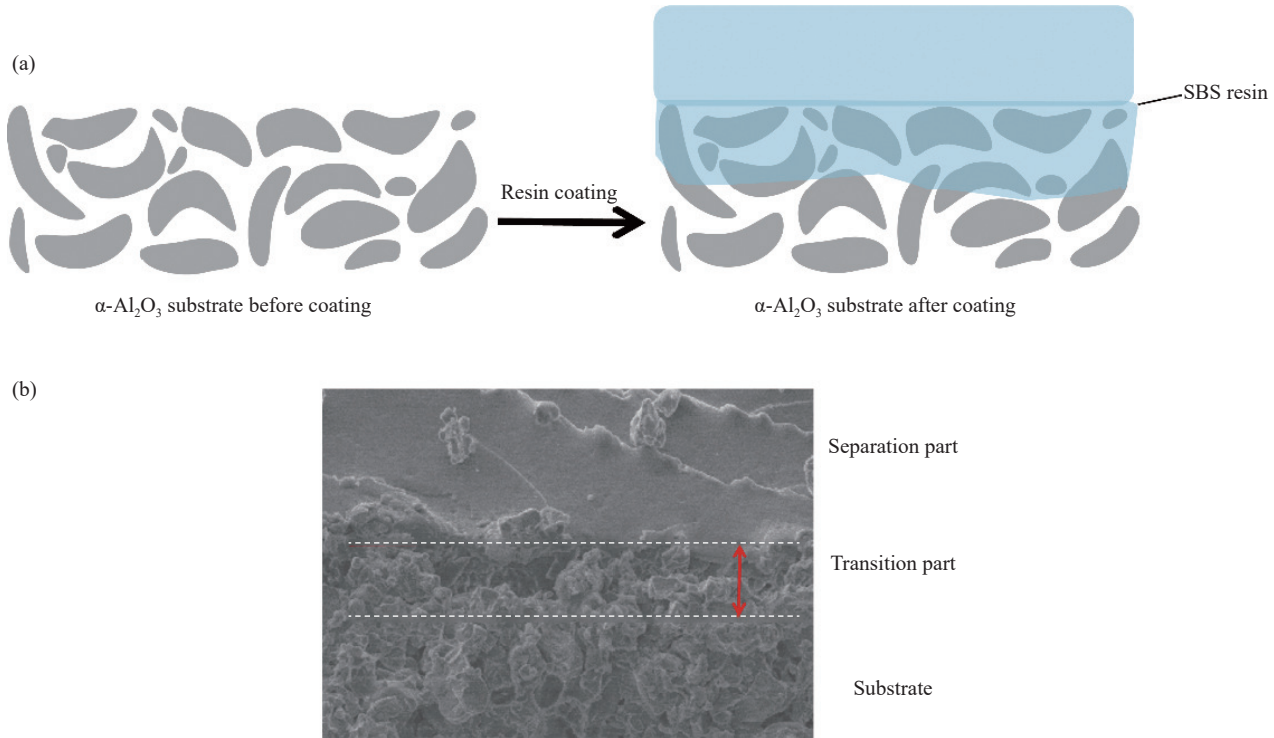


图 8 载体表面成膜的示意图 (a) 和 SEM 图像 (b)

Fig. 8 Schema (a) and SEM image (b) of membrane-forming on the substrate surface

多孔载体表面以下一定深度,在载体表面下方形成了一定厚度的过渡层。该过渡层可以保证 SBS 树脂与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体二者良好地相容^[24],从而保证复合膜在较高压差条件下分离操作的稳定性,防止其发生分离层与基体脱离的情况。

2.3 气体渗透性测试

气体选择性是膜分离性能的重要指标之一^[25],不同浓度树脂溶液制备的分离膜 25℃ 渗透性能如图 9 所示。

本文制备的分离膜对两种气体的渗透通量均与压力呈正相关^[26]。在相同压力下 CH_4 的通量是 N_2 的 3~4 倍。从图中 3 组曲线也可以看出,分离膜的选择性随树脂浓度的增大而增高。与此同时相应的气体摩尔通量也会下降^[27],二者呈现明显的制约关系^[28-29]。可以看出本文制备的支撑性 SBS 树脂膜能够体现较好的堵截 N_2 、疏通 CH_4 的功效。

在 0.1 MPa 压差条件下 SMS-20 可实现最高点 $\alpha(\text{CH}_4/\text{N}_2)=3.81$ 的选择性,此时 CH_4 的摩尔通量为 $1.41\times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$; SMS-10 在 0.3 MPa 的压差下 CH_4 的渗透通量最大,可达到 $3.47\times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$,此时 CH_4 的摩尔渗透通量达到最大,该点的选择性 $\alpha(\text{CH}_4/\text{N}_2)$ 为 3.09。

为充分模拟实际分离操作时的气体环境,故在 25℃、0.1 MPa 压差下选择 CH_4 与 N_2 体积比分别为 50 : 50 与 15 : 85 的两种混合气体再次进行渗透性与 CH_4/N_2 选择性测试^[30],测试结果如图 10 所示。

由图 10(a)与图 10(b)可以看出,混合气体分离操作时因为两种气体在溶解-扩散过程中存在的竞争关系,所以混合气体分离性能较比单一气体的分离性能有所下降,而这种性能下降的现象主要体现在 CH_4/N_2 选择性有所降低。尤其分离 $\text{CH}_4:\text{N}_2$ 体积比为 15 : 85 的混合气体时选择性的降低更加明显。究其原因是在该混合气体中的 N_2 为优势组分气体,在膜表面接触的概率远大于 CH_4 ,故该组实验所测得的 N_2 摩尔渗透通量比 $\text{CH}_4:\text{N}_2$ 体积比为 50 : 50 的实验组测得的 N_2 摩尔渗透通量更高。

值得注意的是,本实验测试的混合气体中的单组份摩尔渗透通量与单一气体测试的摩尔渗透通量相比并未发生大幅减少的现象,因此本文所制备的复合膜可以保证在混合气分离操作过程中的产收率达到目前的平均水平以上。

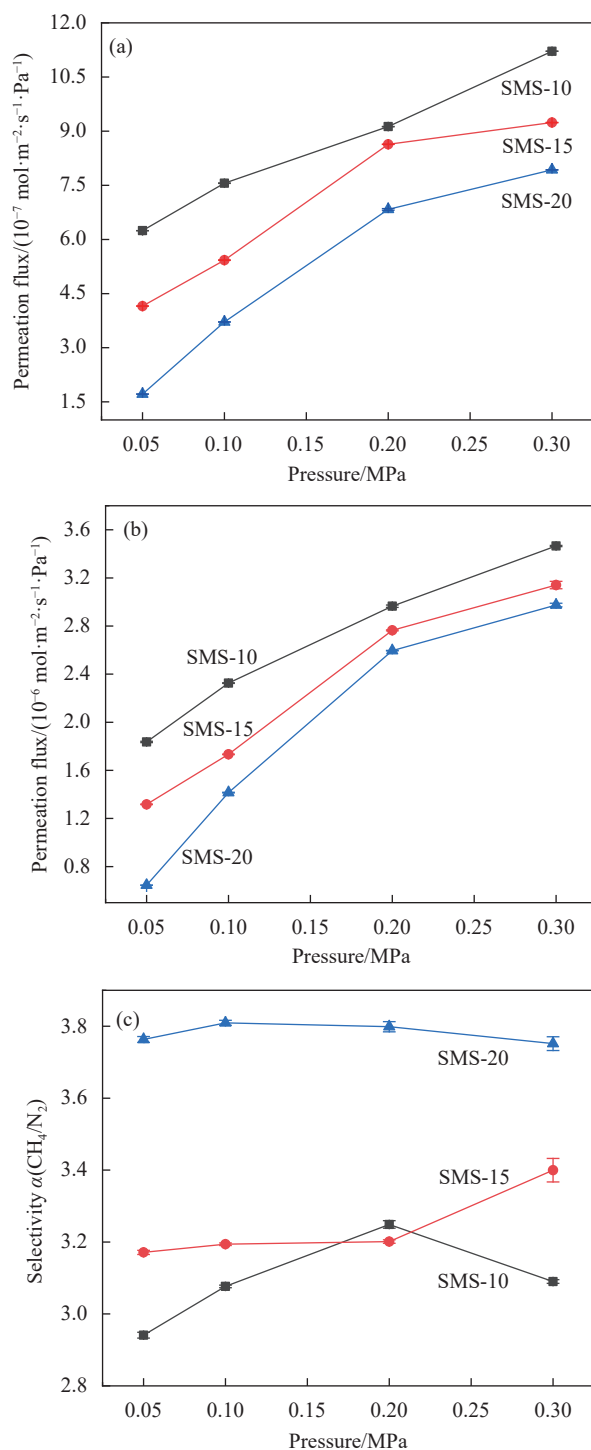


图9 不同分离膜在 25℃ 不同压差下单组分气体渗透性能:
(a) N_2 渗透性; (b) CH_4 渗透性; (c) CH_4/N_2 选择性

Fig. 9 Single component gas permeability of each separation membranes in different pressure at 25℃ :

(a) N_2 permeability; (b) CH_4 permeability; (c) CH_4/N_2 selectivity

将 3 种分离膜于 0.1 MPa 的压差下连续进行渗透工作 4 h, 每 0.5 h 作为一个考察点, 测算当前分离膜的气体渗透通量, 见图 11。可以看到前后

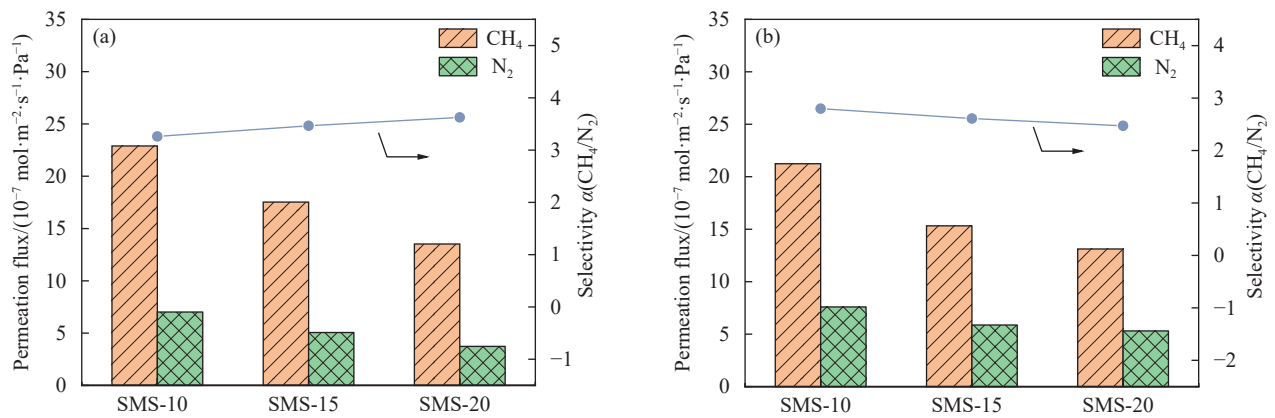


图 10 不同分离膜在 25℃、0.1 MPa 压差下 CH₄ : N₂=50 : 50 (a)、CH₄ : N₂=15 : 85 (b) 体积比下的混合气体分离性能

Fig. 10 Mixed gas separation performance of different separation membranes in volume ratio of CH₄ : N₂=50 : 50 (a), CH₄ : N₂=15 : 85 (b) at 25℃ and 0.1 MPa pressure difference

数值波动较微小，几近趋于平稳。开始与结束时的数值几乎保持一致。

为再次充分验证该复合分离膜的稳定性，将测试的时长由 4 h 延长至 7 d 再次进行测试，每满 24 h 取一个观察点进行记录。其结果见图 12。

由图 12 可以看出，在长达 7 d (即一周) 且测试条件不变的情况下，其渗透稳定性依然可以保持稳定。其波动情况较 4 h 测试相比波动程度更加平缓，可见该分离膜在较长期连续稳定操作后性能更加趋于平稳。

可见本文制备的 3 种分离膜均可实现长时间的连续分离操作，具有良好的操作稳定性。

2.4 分离动力学讨论

为深入探讨本实验制备的 3 种复合膜分离机制，故选取 25℃、0.1 MPa 压差下测得的两中气

体渗透性数据，并采用本文式 (3) 与 (4) 对制备的 3 种分离膜的溶解系数 (S) 与扩散系数 (D) 进行计算，其结果如表 2 所示。

由表中数据可以看出，3 种分离膜的两气体溶解系数与扩散系数几近相同，这是由于该两种系数仅与温度、材料及渗透气体种类有关，而与分离膜的厚度无关。3 种分离膜均为 SBS 嵌段树脂制得，且 3 种样品膜的测试温度均为 25℃，故 3 组数据差别几乎可以忽略。且本文计算数据与先前文献 [9] 报道数据统一单位后几乎相同。

溶液-扩散模型广泛用于解释高分子致密膜的分离机制 [31]，基于该模型建立的气体溶解与扩散系数之间的相互比较亦可印证实验测试的结果。

由表 2 数据可以看出，本实验制备的分离膜 CH₄ 的扩散系数远大于 N₂ 的扩散系数；而两种气

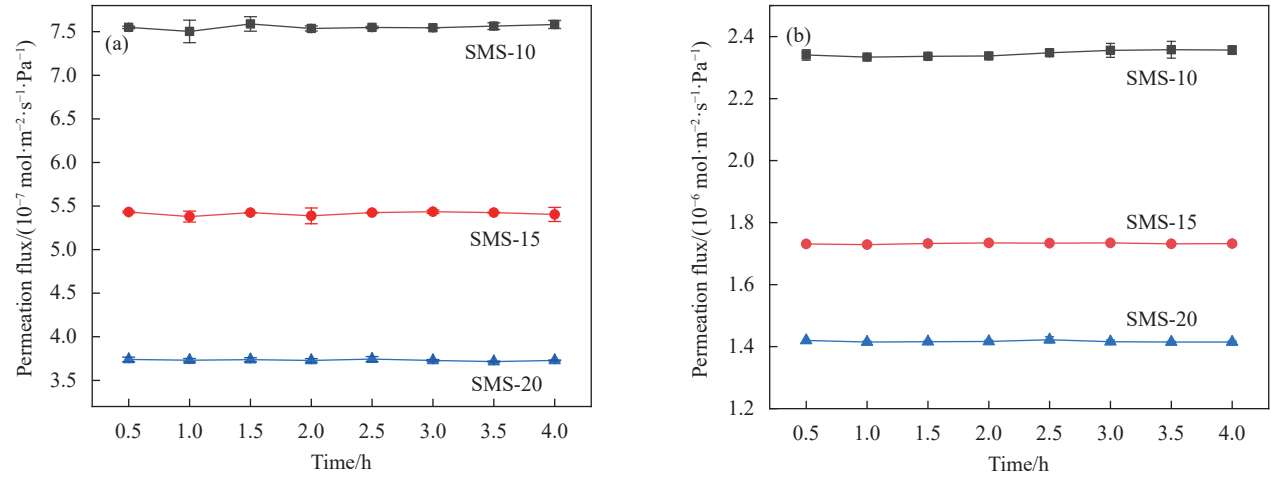


图 11 不同分离膜在 25℃、0.1 MPa 压差下 N₂ (a)、CH₄ (b) 的 4 h 性能稳定性曲线

Fig. 11 Performance stability curves of different separation membranes at 25℃ and 0.1 MPa pressure difference for 4 h N₂ permeability stability (a) and CH₄ permeability stability (b)

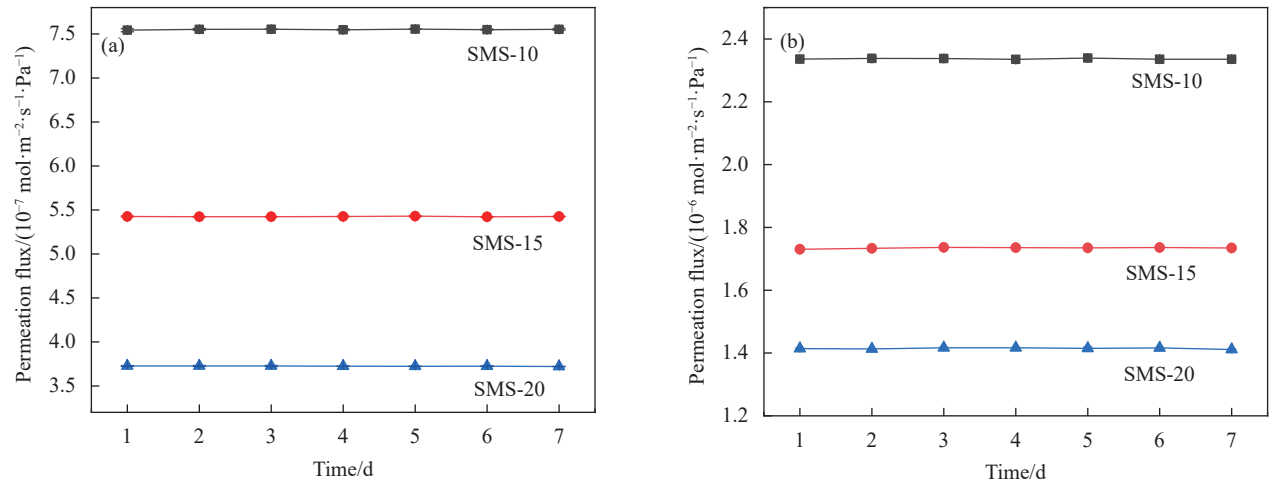


图 12 不同分离膜在 25℃、0.1 MPa 压差下的 7 d 性能稳定性曲线: (a) N₂; (b) CH₄

Fig. 12 Performance stability curves of different separation membranes at 25°C and 0.1 MPa pressure difference for 7 d: (a) N₂; (b) CH₄

表 2 不同分离膜的溶解系数与渗透系数

Table 2 Dissolution coefficient and permeability coefficient of different separation membranes

Sample	$D_{CH_4}/(10^8\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$D_{N_2}/(10^8\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$S_{CH_4}/[\text{cm}^3(\text{STP})\cdot(\text{cm}^3\cdot\text{atm})^{-1}]$	$S_{N_2}/[\text{cm}^3(\text{STP})\cdot(\text{cm}^3\cdot\text{atm})^{-1}]$
SMS-10	35.32	9.71	0.86	0.98
SMS-15	34.98	9.65	0.84	1.01
SMS-20	35.25	9.69	0.86	0.99

Notes: *D*—Diffusivity coefficient; *S*—Solubility coefficient; STP—Standard temperature and pressure.

体在膜表面的溶解系数几近持平。由此可见，分离传质的过程主要由膜内的扩散过程控制。CH₄与N₂两种气体在膜内扩散速率的差距即为本文所制备的分离膜能够进行分离操作的理论依据^[32-33]。以此证明了 SBS 材料制备的分离膜可以有效地用于 CH₄/N₂ 的分离。

而导致两种气体渗透性存在差异的原因在于 SBS 树脂作为一种嵌段聚合物其内部具有软硬段交替的结构，如图 1 所示。其内部具有苯环的聚乙烯链段由于其具有较大的空间位阻，故该段为较难移动的“硬段”；内部的丁二烯链段由于其空间位阻较小更易发生相对滑动，故该链段为“软段”。CH₄ 气体分子相较 N₂ 分子更易通过链段挤压优先在膜内扩散。已报道文献^[34-36]亦可佐证本文的研究结论。

3 与其他文献比较

将本文所制备的 CH₄/N₂ 气体渗透膜渗透性与选择性与其他相关的文献成果进行比较，可以发现本文制备的分离膜渗透通量高于其他高分子分离膜。可达其他文献报道的 SBS 材料分离膜渗透通量的 2~3 倍^[9]，同时保证选择性为其他相关文献的平均水平，对比结果见表 3^[4, 7, 19, 24-26]。

4 结论

- (1) 采用较为新颖的工艺策略制备了一系列复合分离膜，其厚度远小于、强度远大于其他高分子自支撑分离膜。
- (2) 所制备的复合分离膜气体摩尔渗透通量与压力呈正相关，与膜的厚度呈负相关。在相同压力下 CH₄ 的通量是 N₂ 的 3~4 倍。故本文制备的支撑性 SBS 树脂膜能体现良好的堵截 N₂ 渗透、疏通扩散 CH₄ 的功效。
- (3) 在 0.1 MPa 压差、25℃ 下分离膜 SMS-20 可实现 α(CH₄/N₂)=3.81 的选择性，此时 CH₄ 的摩尔通量为 1.41×10⁻⁶ mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹；在 0.3 MPa，分离膜 SMS-10 的 CH₄ 摩尔通量最大，可达 3.47×10⁻⁶ mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹。
- (4) 混合气体测试表明，本文所制备的分离膜可以胜任混合气体中 CH₄ 的分离富集工作。
- (5) 由 0.1 MPa 下时长 7 d 的稳定性测试可得，本文制备的 3 种分离膜均具有良好的性能稳定性，可以胜任长时间的连续分离操作。
- (6) 本工作为气体分离膜的后续研究提供了新思路，即可以通过各种方式降低膜厚度，减少气体在膜内部的传递路程，从而提高渗透通量。

表 3 本文与相关文献报道性能对比
Table 3 Performance comparison between this study and related literature reports

Membrane material	$P(\text{CH}_4)/\text{Barrer}$	$P(\text{N}_2)/\text{Barrer}$	$\alpha(\text{CH}_4/\text{N}_2)$	Operational condition	Ref.
Pebax [®]	31	9.8	3.16	25℃, pure gas	[4]
	37	13	2.85	35℃, pure gas	
SBS/Pebax [®]	43.5	15.8	2.75	25℃, pure gas	[4]
	61.4	26.8	2.29	35℃, pure gas	
SBS	37	12.5	2.96	25℃, pure gas, 1 atm	[7]
	50	16	3.13	35℃, pure gas, 1 atm	
SBS/PDMS-co-PHMS	440	140	3.14	25℃, pure gas	[19]
	510	170	3.00	35℃, pure gas	
Matrimid [®]	310	180	1.72	25℃, pure gas	[24]
PI	0.0042 ^a	0.0087 ^a	0.48	25℃, pure gas	[25]
PIM-1	310	180	1.70	25℃, pure gas	[26]
SBS/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	14.1 ^b	3.71 ^b	3.81	25℃, pure gas, 0.1 MPa	This work
	34.7 ^b	11.21 ^b	2.87	25℃, pure gas, 0.3 MPa	

Notes: 1 Barrer=10⁻¹⁰ cm³ (STP)·cm·cm⁻²·s⁻¹·cm Hg⁻¹; 1 atm=0.1 MPa; a: GPU [10⁻⁶ m³·cm⁻²·s⁻¹·cm Hg⁻¹]; b: Permeation flux [10⁻⁶ mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹]; SBS—Poly (styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene); Pebax[®]—Trade name of poly(ether-block-amide); PDMS-co-PHMS—Trimethylsilyl terminated poly(dimethylsiloxane-co-methylhydrosiloxane); Matrimid[®]—Trade name of polyimide (PI); PIM-1 is a novel polymer of intrinsic microporosity; STP—Standard temperature and pressure; α —Gas selectivity; P —Permeation flux.

参考文献：

[1] 王悠然. 能源危机将给世界带来多重影响 [N]. 中国社会科学报, 2023-02-13(008).
WANG Youran. Energy crisis will bring multiple impacts to the world [N]. Chinese Journal of Social Sciences, 2023-02-13 (008)(in Chinese).

[2] 刘永宏, 冀浩楠. 精准执法除患安全关口前移 [N]. 中国煤炭报, 2023-08-10(003).
LIU Yonghong, JI Haonan. Accurate law enforcement to remove the safety threshold forward[N]. China Coal News, 2023-08-10 (003)(in Chinese).

[3] 黄晓磊, 吴旭飞, 宋新巍. 膜分离技术在气体分离纯化中的应用 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2018, 16(6): 23-28, 40.
HUANG Xiaolei, WU Xufei, SONG Xinwei. Application of membrane separation technology in gas separation and purification [J]. Chemical Propellants and Polymer Materials, 2018, 16(6): 23-28, 40(in Chinese).

[4] GUAN P, LUO J, LI W, et al. Enhancement of gas permeability for CH₄/N₂ separation membranes by blending SBS to Pebax polymers[J]. Macromolecular Research, 2017, 25(10): 1007-1014.

[5] 冯颖, 于汉哲, 张宏, 等. 生物质壳聚糖基复合材料在 CO₂ 分离捕获和资源化利用中的应用 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(3): 1153-1165.
FENG Ying, YU Hanzhe, ZHANG Hong, et al. Application of biomass chitosan-based composites for CO₂ separation and capture and resource utilization[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(3): 1153-1165(in Chinese).

[6] 李波, 邵玲玲. 氧化铝、氢氧化铝的 XRD 鉴定 [J]. 无机盐

工业, 2008(2): 54-57.
LI Bo, SHAO Lingling. XRD identification of alumina and aluminum hydroxide[J]. Inorganic Salt Industry, 2008(2): 54-57(in Chinese).

[7] WANG S, GUO Q, LIANG S, et al. Preparation of Ni-MOF-74/SBS mixed matrix membranes and its application of CH₄/N₂ separation [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 199: 206-213.

[8] YU C, JIA Y, FANG K, et al. Preparation hierarchical porous MOF membranes with island-like structure for efficient gas separation [J]. Journal of Membrane Science, 2022, 663: 1-11.

[9] 张艳文, 郭猛, 任秀秀, 等. 硅橡胶复合膜的制备及气体分离性能研究 [J]. 现代化工, 2023, 43(8): 139-144.
ZHANG Yanwen, GUO Meng, REN Xiuxiu, et al. Preparation and gas separation performance of silicone rubber composite membranes[J]. Modern Chemical Engineering, 2023, 43(8): 139-144(in Chinese).

[10] 杨南如, 岳文海. 无机非金属材料图谱手册 [M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2000: 89-91.
YANG Nanru, YUE Wenhai. Inorganic non metallic materials atlas manual[M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2000: 89-91(in Chinese).

[11] HUANG X, CHEN L, CHEN S, et al. Reconstruction of mixed matrix membranes by in situ vapor aminolysis for CO₂/N₂ and CH₄/N₂ separations[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 685: 121984.

[12] MA C, LI N, XUE W, et al. Polarization enhanced CH₄/N₂ separation in bromine functionalized ZIF-62 based mixed-

- matrix membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 683: 121829.
- [13] 金腾, 姚铮, 董亮亮, 等. Pebax/MIL-100(Cr) 混合基质膜的制备及其在 CH_4/N_2 分离中的应用 [J]. *化工新型材料*, 2023, 51(4): 220-224.
- JIN Teng, YAO Zheng, DONG Liangliang, et al. Preparation of Pebax/MIL-100(Cr) mixed matrix membrane and its application in CH_4/N_2 separation[J]. *New Chemical Materials*, 2023, 51(4): 220-224(in Chinese).
- [14] MA J, ZHANG J, YUAN Y, et al. HOF-21 nanofillers incorporated mixed matrix membranes for high-performance N_2/CH_4 separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 677: 1-12.
- [15] WU T, TU Y, LIU W, et al. Isopropanol accelerated crystallization of AlPO-18 membranes for CO_2/CH_4 and N_2/CH_4 separations[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 312: 55-61.
- [16] LI D, CHEN L, LIU G. Application of facilitated transfer mechanisms of SEBS/[P(14)666] [TMPP] composite membrane on CH_4/N_2 separation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(2): 109243.
- [17] YAN T, LIU D, YANG Q, et al. Screening and design of COF-based mixed-matrix membrane for CH_4/N_2 separation[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, 42(2): 170-177.
- [18] YOUSEF S, TUCKUTE S, TONKONOGOVAS A, et al. Ultra-permeable CNTs/PES membranes with a very low CNTs content and high H_2/N_2 and CH_4/N_2 selectivity for clean energy extraction applications[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 15: 1-11.
- [19] YANG X, ZHENG Y, WANG L, et al. Application of CH_4/N_2 separation based on poly(styrene-*b*-isoprene-*b*-styrene SIS)-poly(dimethylsiloxane-co-methylhydrosiloxane) (PDMS-co-PMHS) crosslinked membrane[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 142: 36-43.
- [20] LUNA A J M, LÓPEZ N C F, LEÓN G C D, et al. PBI/clinoptilolite mixed-matrix membranes for binary (N_2/CH_4) and ternary ($\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{CH}_4$) mixed gas separation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 138(14): 1-13.
- [21] YU H, SHIN J, LEE A, et al. Tailoring selective pores of carbon molecular sieve membranes towards enhanced N_2/CH_4 separation efficiency[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 12: 1-13.
- [22] 刘迪, 任吉中, 邓麦村. 聚醚共聚酯酰胺复合气体分离膜的制备与分离性能 [J]. *膜科学与技术*, 2010, 30(3): 44-49.
- LIU Di, REN Jizhong, DENG Maicun. Preparation and separation performance of polyether copolyamide composite gas separation membrane[J]. *Membrane Science and Technology*, 2010, 30(3): 44-49(in Chinese).
- [23] 关盼盼, 李伟, 于富成, 等. 聚醚酰胺 CH_4/N_2 气体分离膜 [J]. *兰州理工大学学报*, 2017, 43(3): 30-33.
- GUAN Panpan, LI Wei, YU Fucheng, et al. Polyetheramide CH_4/N_2 gas separation membrane[J]. *Journal of Lanzhou University of Technology*, 2017, 43(3): 30-33(in Chinese).
- [24] ZHANG Y, MUSSELMAN I, FERRARIS J. Gas permeability properties of Matrimid® membranes containing the metal-organic framework Cu-BPY-HFS[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 313(1-2): 170-181.
- [25] REN H, JIN J, HU J, et al. Affinity between metal-organic frameworks and polyimides in asymmetric mixed matrix membranes for gas separations[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 30: 10156-10164.
- [26] BUDD P, MCKEOWN N, GHANEM B, et al. Gas permeation parameters and other physicochemical properties of a polymer of intrinsic microporosity: Polybenzodioxane PIM-1[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 325(2): 851-860.
- [27] 衣华磊, 郭欣, 杨涛, 等. 超支化共聚聚醚酰胺膜制备及其 CO_2/CH_4 气体分离性能研究 [J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(4): 54-59, 68.
- YI Hualei, GUO Xin, YANG Tao, et al. Preparation of hyper-branched copolyimide membrane and its CO_2/CH_4 gas separation performance[J]. *Membrane Science and Technology*, 2023, 43(4): 54-59, 68(in Chinese).
- [28] 丁晓莉, 唐永富, 崔浩然, 等. 含改性中空 SAPO-34 分子筛共聚膜的制备及其氮气/甲烷分离性能 [J]. *天津工业大学学报*, 2023, 42(4): 9-14.
- DING Xiaoli, TANG Yongfu, CUI Haoran, et al. Preparation and N_2/CH_4 separation performance of copolymer membranes containing modified hollow SAPO-34 molecular sieve[J]. *Journal of Tianjin University of Technology*, 2023, 42(4): 9-14(in Chinese).
- [29] 任晓灵, 任吉中, 刘欣艳. Pebax 气体分离膜制备及其用于沼气提纯的研究 [J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(2): 82-88, 111.
- REN Xiaoling, REN Jizhong, LIU Xinyan. Preparation of Pebax gas separation membrane and its application in biogas purification[J]. *Membrane Science and Technology*, 2020, 40(2): 82-88, 111(in Chinese).
- [30] YANG X, ZHU T, XU Z, et al. Significantly enhanced CH_4 permeability base on poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene)-poly(dimethylsiloxane-co-methylhydrosiloxane) cross-linked membranes[J]. *Reactive and Functional Polymers*,

2018, 124: 48-54.

[31] 杨座国. 膜科学技术过程与原理 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2009, 8: 210-211.

YANG Zuoguo. Process and principle of membrane science and technology[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2009, 8: 210-211(in Chinese).

[32] 王蕾, 王磊. 聚氯乙烯锂离子筛膜的制备及其在卤水中的锂吸附性能 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(9): 5107-5123.

WANG Lei, WANG Lei. Preparation of polyvinyl chloride lithium ion sieve membrane and its lithium adsorption performance in brine[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(9): 5107-5123(in Chinese).

[33] 刘兰, 林晓艳, 梁力丽, 等. 偕胺肟化聚丙烯腈-β-环糊精纳米纤维膜的制备及其吸附性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(2): 726-735.

LIU Lan, LIN Xiaoyan, LIANG Lili, et al. Preparation and adsorption properties of amidoxime polyacrylonitrile-β-cyclodextrin nanofiber membrane[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(2): 726-735(in Chinese).

[34] LUO J, ZHU T, SONG Y, et al. Improved permeability by incorporating polysiloxane in SBS block copolymers for CH₄/N₂ gas separation[J]. Polymer, 2017, 127: 52-65.

[35] LOKHANDWALA K, PINNAU I, HE I, et al. Membrane separation of nitrogen from natural gas: A case study from membrane synthesis to commercial deployment[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 346: 270-279.

[36] BAKER R, LOKHANDWALA K. Natural gas processing with membranes: An overview[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47: 2109-2121.