

研究报告

天然气膜法脱碳中节流降温及重烃污染研究

李立鑫^{1,2}, 宋曦智³, 王常春², 车如心^{1*}, 于海军², 王丽娜²,
刘健辉², 许国辉², 康国栋², 曹义鸣², 介兴明^{2*}

(1. 大连交通大学 材料科学与工程学院, 大连 116023; 2. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023; 3. 南京工业大学 机械与动力工程学院, 南京 211816)

摘要: 膜法天然气脱碳过程中 CO_2 从高压侧向低压侧大量渗透会形成 Joule-Thomson 效应而导致气体节流渗透降温现象的发生, 同时所含重烃组分因浓度升高和降温导致的饱和蒸汽压降低等原因会对分离膜产生不同程度的污染, 极端情况下甚至会直接导致膜组件失去分离性能. 实验采用自制的聚酰亚胺中空纤维膜组件, 研究了不同浓度 CO_2/N_2 混合气、进气压力、放空比等参数对气体节流渗透降温规律的影响, 并考察了聚酰亚胺中空纤维膜在甲苯、正庚烷污染下膜组件分离性能的变化. 实验结果表明, 混合气中 CO_2 浓度、进气压力、放空比的增大, 均会加剧膜组件内的温降程度; 分离膜被甲苯污染后气体渗透速率增大, 被正庚烷污染后气体渗透速率下降, 但气体选择性均下降. 高温真空处理可以一定程度上消除污染的影响, 部分恢复分离膜的性能.

关键词: 天然气脱碳; 聚酰亚胺膜; Joule-Thomson 效应; 节流降温; 重烃污染

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)01-0001-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.01.001

天然气作为一种低碳清洁能源被广泛应用于火力发电、运输、工业燃料等各种领域, 在全球能源转型的背景下, 加大天然气的开发和利用规模有利于构建绿色能源体系, 对我国实现“双碳”目标具有重要意义^[1]. 《中国天然气发展报告(2021)》指出: “天然气行业要立足双碳目标, 不断完善产供储销体系, 满足社会对清洁能源的需求, 推动天然气对传统高碳能源的替代”. 我国海洋天然气资源储备丰富, 仅2021年中海油天然气产量就达到226亿 m^3 , 占国内总量的11.0%. 因此, 加强海洋天然气的开发对

保障我国天然气的供应和全面实现能源转型具有重要意义^[2-3].

油气田开采出的天然气主要以 CH_4 为主, 并伴有浓度不一的 CO_2 和重烃类气体等. CO_2 作为酸性气体会腐蚀管道和设备, 降低天然气的燃烧热值, 故前期必须进行脱碳处理以达到国家商品气标准^[4]. 目前常规的天然气脱除 CO_2 技术主要有吸收分离法、吸附分离法、低温精馏法和膜分离法. 膜分离法作为新兴的气体分离技术, 因工艺设备简单、可在高压条件下操作、投资少、占地面积小、可靠性高和气

收稿日期: 2024-07-26; 修改稿收到日期: 2024-09-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(22178333, 22178334); 大连市重点学科重大课题研究项目(2022JJ11CG006); 榆林中科洁净能源创新研究院能源革命科技专项联合基金项目(E411080316)

第一作者简介: 李立鑫(2000-), 男, 辽宁大连人, 硕士生, 主要研究方向为膜分离技术. * 通讯作者, 车如心, E-mail: mailjyl@aliyun.com; 介兴明, E-mail: jiexm@dicp.ac.cn

引用本文: 李立鑫, 宋曦智, 王常春, 等. 天然气膜法脱碳中节流降温及重烃污染研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(1): 1-10.

Citation: Li L X, Song X Z, Wang C C, et al. Throttling cooling and heavy hydrocarbon contamination in membrane-based natural gas decarbonization process[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(1): 1-10.

体富集效率高等优势,在天然气脱除 CO_2 领域具有良好的应用前景^[5-7]. 膜法分离技术所用的分离膜通常有无机膜和聚合物膜. 与无机膜相比,聚合物膜具有制备工艺简单、膜孔径较小、比表面积大等特点,故在工业上常被用于分离 CO_2 气体^[8]. 常见的聚合物膜材料主要有聚砜、醋酸纤维素、聚酰亚胺等,其中聚酰亚胺具有稳定的化学结构、优异的机械强度,兼具较高的气体渗透通量和选择性,因此聚酰亚胺是膜法天然气脱碳的首选材料之一^[9-11].

海上油田开采出的能源气体处于高压状态,进入膜组件后在分压差的作用下 CO_2 从膜外高压侧向膜内低压侧渗透,由于 Joule-Thomson 效应而发生节流膨胀降温现象^[12-15]. 同时壳程中的各类重烃组分会因为浓度上升(CO_2 大量渗透)、冷凝点下降(甲苯和正庚烷作为长链重烃污染物,具有较低的饱和蒸汽压,温降过程中易达到其饱和蒸汽)而对聚酰亚胺膜造成不同程度的污染,降低膜组件的分离性能^[16]. 贝鹏志^[17]通过测试不同温度下膜组件的性能,发现随着温度的降低,各气体在膜组件中的渗透速率下降,影响了膜组件的稳定运行. 王常春等^[18]针对天然气气体节流渗透问题,探究膜组件在纯气渗透情况下产生的温降,结果表明增大进气压力和组件填充率会加剧膜组件的降温情况,但增大放空比会缓解组件内的降温情况. 吕红岩^[19]针对重烃污染的问题,自行设计了脱碳系统,利用 Joule-Thomson 效应对天然气进行节流降压,降低了体系温度,使得天然气中重烃组分凝结并将其脱除. 此设计作为预处理脱重烃工艺是可行的,但是仍然没有充分考虑到膜组件因重烃污染而对膜渗透性能所产生的影响. 本工作通过气体节流渗透装置,研究了混合气中 CO_2 浓度、进气压力、放空比(放空气与渗透气流量之比)对组件内温降及 CO_2 回收率的影响,并考察了膜组件在甲苯和正庚烷的污染下其气体渗透速率及选择性的变化,为进一步掌握膜法天然气脱碳过程中气体节流渗透降温规律,以及重烃组分对膜分离性能的影响提供基础数据和技术积累.

1 实验部分

1.1 材料和仪器

2,2'-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐(6FDA),质量分数 98.0%,常州阳光药业有限公司;4,4'-二氨基二苯醚(ODA),质量分数 98.0%,

常州阳光药业有限公司;乙醇,分析纯,天津富宇精细化工有限公司;正己烷,分析纯,天津大茂化学试剂厂;正庚烷,分析纯,天津天正精细化学试剂厂;甲苯,分析纯,天津大茂化学试剂厂;*N*-甲基-2-吡咯烷酮,分析纯,天津大茂化学试剂厂;石油醚,分析纯,天津大茂化学试剂厂;硅橡胶 Sylgard184 (PDMS),化学纯,美国 Dow Corning 公司;环氧树脂,化学纯,天原树脂厂有限公司;环氧树脂固化剂,化学纯,天原树脂厂有限公司;体积分数 58.8% N_2 /41.2% CO_2 、48.9% N_2 /51.0% CO_2 、39.8% N_2 /60.2% CO_2 、28.7% N_2 /71.3% CO_2 混合气,大连大特气体有限公司.

鼓风干燥箱(DGG-9203A),甘易仪器设备有限公司;气体分析仪(XLZ-1090),北京西林子科技发展有限公司;多路温度记录测试仪(JK3000),金艾联电子科技有限公司;气体质量流量计(MF5706-N-25),锡翔微机电系统有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 中空纤维膜的制备

采用实验室自制的聚酰亚胺为原材料^[11],通过干-湿相转化法制备聚酰亚胺中空纤维膜. 初成的膜丝放入流动的去离子水中冲洗 72 h,接着依次浸泡在无水乙醇和正己烷溶液中各 24 h,置换出膜丝中的有机溶剂,然后放入 100 °C 的鼓风烘箱中干燥 12 h,得到聚酰亚胺中空纤维膜成品. 最后使用一定浓度的硅橡胶/石油醚溶液对中空纤维膜进行涂层,涂覆膜表面的微观缺陷,提高气体选择性^[20-21]. 采用实验室自制的中空纤维膜气体渗透评价装置对分离膜的气体渗透分离性能进行测试,测试装置图如图 1 所示. 将铝制小组件放入膜分离器后进行压紧密封处理,用待测气体以进气-放气的方式吹扫测试装置 4 次,保证膜分离器中无其他气体成分. 气体的测试顺序为 N_2 、 CH_4 、 CO_2 ,气体渗透速率及分离系数的计算公式如式(1)和式(2)所示. 涂层前后分离膜的渗透分离性能见表 1,其中 PI-1 用于混合气节流降温实验,PI-2 用于重烃污染实验.

$$\frac{P}{l} = \frac{p_p V_p}{RT} \frac{V_m}{At \Delta p} \quad (1)$$

$$\alpha_{i/j} = \frac{\left(\frac{P}{l}\right)_i}{\left(\frac{P}{l}\right)_j} \quad (2)$$

式中: P 为气体渗透系数 Barrer[1 Barrer = $1 \times$

$10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$]; l 为致密皮层厚度, cm ; p_p 为渗透压力, Pa ; V_p 为测试时间内渗透气的体积, cm^3 ; V_m 为标况下理想气体摩尔体积, $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{mol}$; R 为标准气体常数; T 为

测试温度, K ; A 为有效膜面积, cm^2 ; t 为测试时间, s ; Δp 为膜两侧压差, cmHg ; P/l 为渗透速率, GPU [$1 \text{ GPU}=1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$]; i 和 j 为不同气体; $\alpha_{i/j}$ 为气体分离系数.

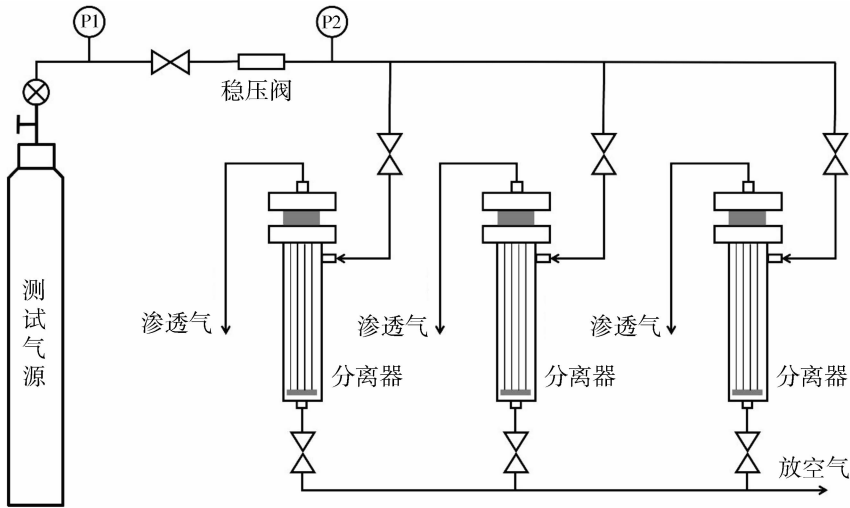


图 1 中空纤维膜气体渗透评价装置

Fig. 1 Gas permeation evaluation device for hollow fiber membranes

表 1 聚酰亚胺中空纤维膜的渗透分离性能

Table 1 Permeation and separation performance of polyimide hollow fiber membrane

膜编号	渗透性			选择性	
	$(P/D)_{\text{N}_2}/\text{GPU}$	$(P/D)_{\text{CH}_4}/\text{GPU}$	$(P/D)_{\text{CO}_2}/\text{GPU}$	CO_2/N_2	CO_2/CH_4
PI-0(涂层前)	16.33	17.75	108.23	6.63	6.09
PI-1(涂层后)	4.03	3.78	104.51	25.93	27.71
PI-2(涂层后)	2.36	2.23	88.39	37.45	39.63

注:测试条件为 $22.0\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.50 MPa .

1.2.2 中空纤维膜分离器的制备

实验所采用的原料气为高压 CO_2/N_2 混合气(由于 CH_4 和 N_2 属于慢气且渗透速率相近,渗透过程中形成的 Joule-Thomson 效应均不明显,且组件内的温降主要是由 CO_2 节流渗透所导致的,故安全起见使用 N_2 作为 CH_4 替代气).如图 1 所示,膜组件由 800 根外径为 0.035 cm 的中空纤维膜组成,组件有效长度为 33.0 cm ,纤维束的两端用环氧树脂进行浇铸,其中尾端做密封堵孔处理,如图 2(a)所示.同时在中空纤维式膜组件上设置分布式测温点,如图 2(b)所示,对膜组件内不同位置的温度进行实时监测,探究 CO_2 节流降温的规律.

1.3 测试方法

1.3.1 混合气节流降温实验

采用 CO_2/N_2 混合气探究分离过程中气体节流膨胀降温的规律,实验流程如图 3 所示.实验开始前

将混合气气瓶放置在恒温间内,使混合气的温度保持在实验预设温度.通过调节气体减压阀控制进气压力,并旋转放空阀使放空侧气体流量与渗透侧气体流量比达到设定值.持续通入气体一段时间,由于 CO_2 在压力差的推动下会大量节流渗透到膜内低压侧,产生显著的降温现象.通过多路温度记录测试仪来监测各测温点的温度变化,并使用 CO_2 分析仪来监测渗透侧与放空侧中 CO_2 含量. CO_2 回收率 η 和温降 ΔT 的计算公式如式(3)和式(4)所示:

$$\eta=\frac{F_pC_p}{F_pC_p+F_rC_r}\times100\%$$
 (3)

$$\Delta T=T_1-T_2$$
 (4)

式中: η 为 CO_2 回收率,%; F_p 和 F_r 分别为渗透气和放空气的体积流量, L/min ; C_p 和 C_r 分别为渗透气和放空气中 CO_2 体积分数,%; ΔT 为测温点温降, $^\circ\text{C}$; T_1 为测温点初始温度, $^\circ\text{C}$; T_2 为测温点最终

温度,℃.

1.3.2 重烃污染实验

甲苯和正庚烷作为天然气中常见的碳 7 重烃污染物,对分离膜的渗透性能影响显著,实验采用甲苯和正庚烷作为芳烃与直链烷烃的代表,探究聚酰亚胺在不同类型污染物的污染下渗透分离性能的变化,实验装置如图 4 所示. 在实验开始前,首先将恒

温水浴加热到设定值,随后利用热水管对整个实验装置加热 1 h,以确保装置内部温度恒定,使位于装置底端的重烃组分(甲苯和正庚烷均为 10.0 g)充分挥发,形成稳定的蒸汽环境,从而对膜组件进行污染. 污染一定时间后,将被污染的膜组件取出放置于空气中冷却至室温,测试膜组件的气体渗透速率及选择性,来探究甲苯/正庚烷对膜性能的影响.

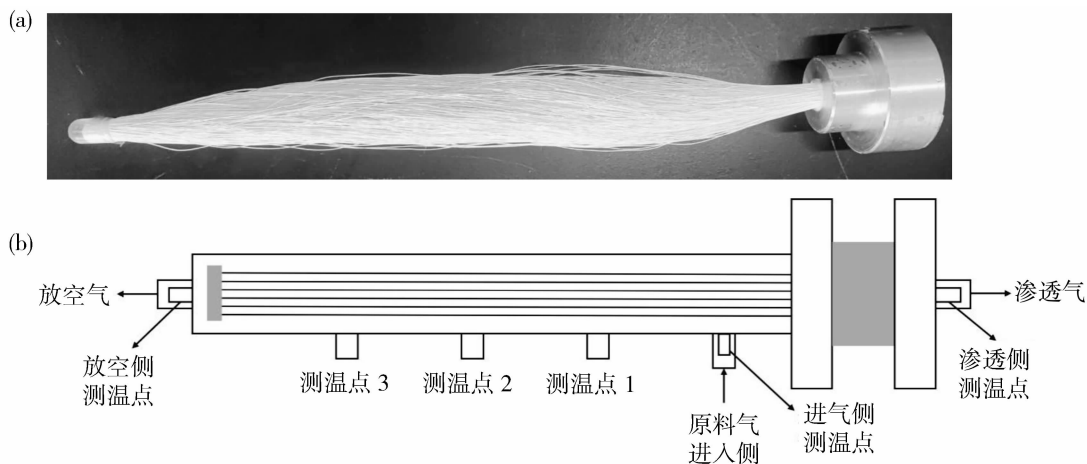


图 2 中空纤维膜丝实物图(a)及中空纤维膜分离器结构图(b)

Fig. 2 Physical picture of the hollow fiber membrane filament (a) and structure picture of the hollow fiber membrane separator (b)

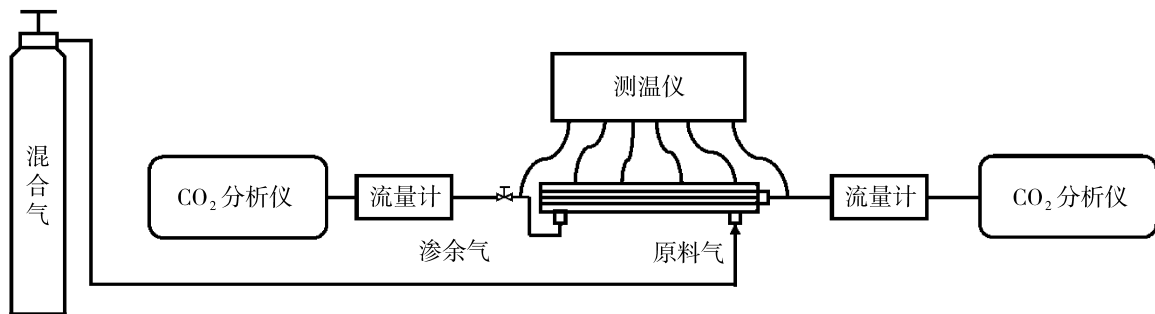


图 3 气体节流渗透降温测试装置

Fig. 3 Gas throttling permeation and cooling test device

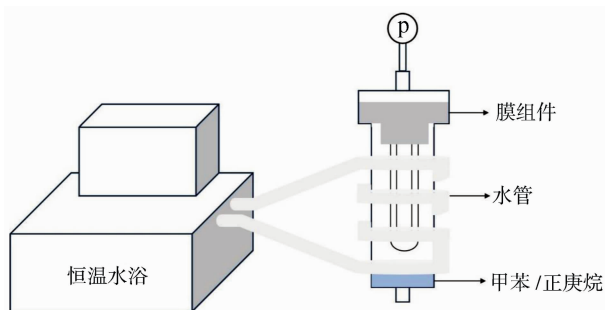


图 4 重烃污染装置

Fig. 4 Heavy hydrocarbon contamination device

2 结果与讨论

2.1 原料气中 CO₂ 浓度对膜组件节流降温的影响

海上油气田采出的天然气中 CO₂ 浓度会随着开采位置和开采时间等因素而发生变化,因此需考察原料气中 CO₂ 含量对混合气分离过程中节流降温规律的影响. 实验在组件填充率 45.0%,进气压力 3.0 MPa,放空比 1.0,进气温度 27.7 ℃时,使用 CO₂ 体积分数分别为 41.2%、51.0%、60.2%、71.3%的 CO₂/N₂ 混合气,探究原料气中 CO₂ 浓度对混合气分离过程中节流降温行为的影响.

如图 5(a)所示,随着原料气中 CO₂ 浓度的增加,各测温点均有不同程度的温降. 渗透侧温降较测温点 1 明显,测温点 1、2、3 的温降逐渐增大,放空侧温降明显增加. CO₂ 属于凝聚性气体,在聚酰亚胺膜材料内具有较高的溶解度系数,可优先透过膜,因此原料气中 CO₂ 浓度的升高必然导致气体的渗透速率加快,使得降温幅度逐渐增大. 降温后的管程渗透气会与温度较高的壳程原料气发生传热,使得靠近进气口测温点 1 处的温降幅度较低而测温点 2、3 温降幅度逐渐增大. 同时分离出的 CO₂ 从渗透侧排出,大量渗透气由高压状态释放到大气环境中,发生了节流膨胀降温,所以渗透侧温降高于测温点 1 处温降;在壳程原料气放空过程中,膜组件同时发生两次 Joule-Thomson 效应,一是原料气中大量 CO₂ 从膜外渗透到膜内发生的节流降温,二是组件放空过

程中大量混合气体从高压状态释放到大气环境中,发生了节流降温,所以放空侧温降更明显.

对混合气分离的实验结果如图 5(b)和 5(c)所示,随着进料气中 CO₂ 浓度提高,渗透气、放空气中 CO₂ 浓度及气体流量逐渐增大,CO₂ 回收率逐渐减小,因为随着原料气中 CO₂ 浓度的增加,作为平衡气的 N₂ 含量便会相应地减少,在混合气分离过程中,膜与 CO₂ 接触的比例提高,膜两侧浓度梯度增大,增加了 CO₂ 气体传质推动力,使得渗透气中 CO₂ 含量增大. 因实验始终在放空比为 1.0 的条件下进行,由于渗透侧的气体流量增大,放空侧的气体流量也会相应地增大,使得原料气中部分 CO₂ 未渗透到膜内就被放空至空气中,导致放空侧 CO₂ 浓度逐渐增大,CO₂ 回收率逐渐减小. 综上所述,高浓度的 CO₂ 混合气会加剧膜组件的节流膨胀降温现象.

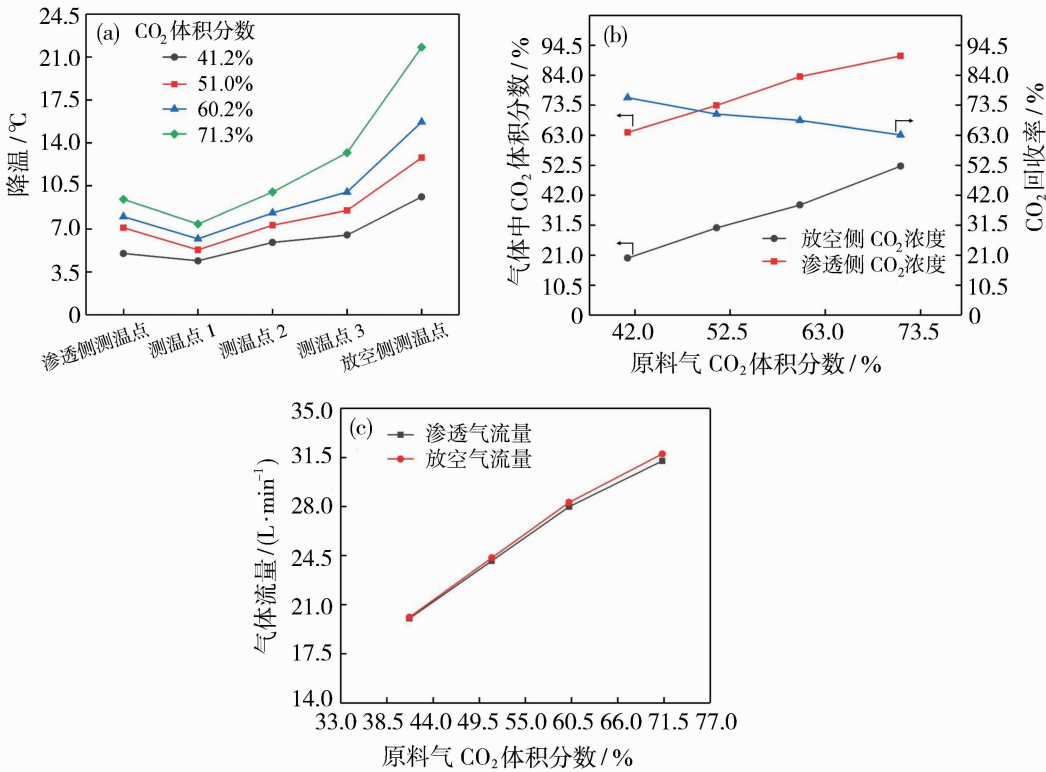


图 5 混合气中 CO₂ 浓度对节流降温(a), 渗透气、放空气中 CO₂ 浓度和 CO₂ 回收率(b)以及渗透气与放空气流量(c)的影响
Fig. 5 Effects of CO₂ concentration in mixed gas on throttle cooling (a), CO₂ concentration in permeable gas and discharge gas and CO₂ recovery (b) and permeable gas and discharge air flow rate (c)

2.2 进气压力对混合气中 CO₂ 节流降温的影响

实验使用 CO₂ 体积分数为 60.2% 的混合气, 组件填充率 45.0%, 放空比 1.0, 进气温度 27.7 °C 的条件下, 探究了在进气压力为 1.0、2.0、3.0、4.0 MPa 下, 进气压力对混合气中 CO₂ 的节流降温

的影响. 如图 6(a)所示, 随着进气压力的增大, 各测温点的温降也逐渐增大. 这是因为随着进气压力的增大, 混合气中的 CO₂ 分压增大, 传质推动力增强, 透过膜的 CO₂ 增多, 组件内发生更加明显的节流膨胀降温, 同时放空气是由组件内的高压状态释放到

大气环境中,再次发生了节流膨胀降温效应,所以放空侧的降温幅度最大. 不同的进气压力下,气体中 CO_2 的流量及浓度如图 6(b)和 6(c)所示,随着进气

压力的增大,渗透气和放空气中气体流量增大,但渗透气、放空气中 CO_2 的含量及 CO_2 回收率无明显的变化.

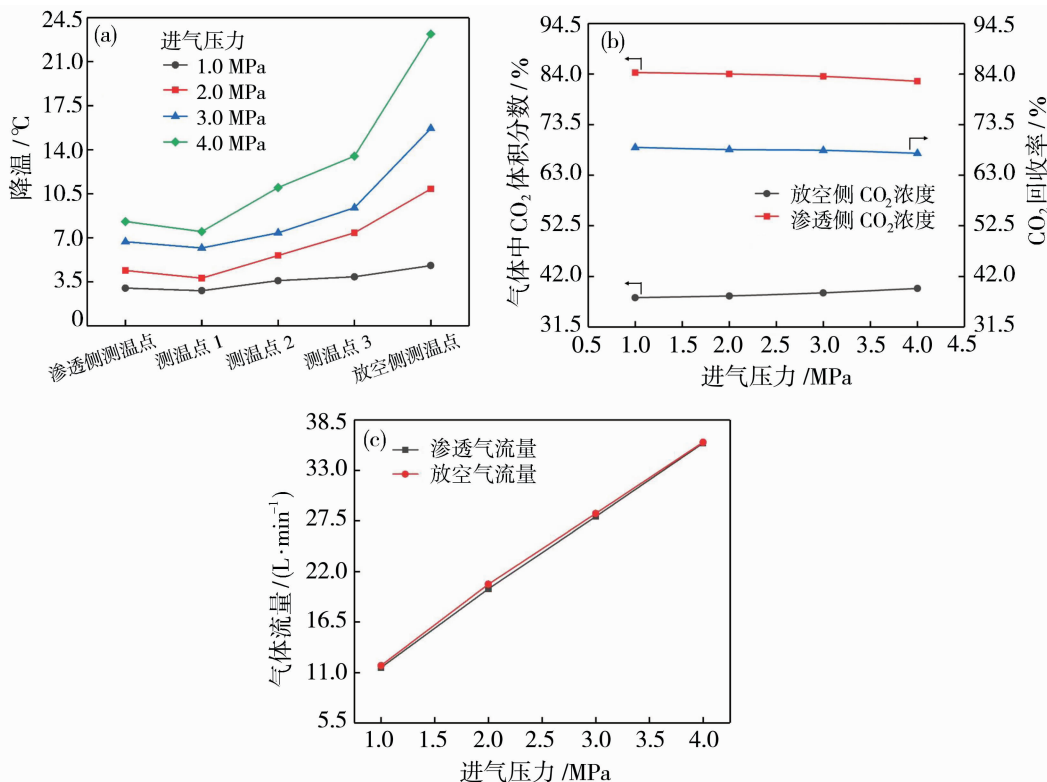


图 6 进气压力对节流降温(a),渗透气、放空气中 CO_2 浓度和 CO_2 回收率(b)以及渗透气与放空气流量(c)的影响

Fig. 6 Effects of intake pressure on throttle cooling (a), CO_2 concentration in permeable gas and discharge gas and CO_2 recovery (b) and permeable gas and discharge air flow rate (c)

2.3 放空比对混合气中 CO_2 节流降温的影响

中空纤维膜组件在结构上类似于一个管壳式换热器,膜组件的丝内腔称为管程,丝外腔称为壳程. 中空纤维膜组件进行 CO_2/N_2 混合气分离时,由于 CO_2 的渗透速率高于 N_2 的渗透速率,因此 CO_2 被快速富集到膜内渗透侧, N_2 则被截留在膜外渗余侧,导致分离膜内外两侧 CO_2 浓度差降低,不利于混合气的分离. 为保持膜内外气体浓度差,提高混合气分离效率,通常对壳程原料气进行放空处理,维持壳程气中待分离组分接近原料气组成,以此来获得较好的分离效果.

在组件填充率 45.0%,进气压力 2.0 MPa,进气温度为 27.7 °C 的条件下,使用 CO_2 体积分数为 51.0% 的混合气,探究放空比对混合气中 CO_2 节流降温的影响. 如图 7(a)所示,随着放空比的增大,各测温点的温降也不断增大. 如图 7(b)和 7(c)所示,随着放空比的增大,渗透气、放空气中 CO_2 浓度和

气体流量逐渐变大, CO_2 回收率逐渐减小. 这是由于随着放空比的增大导致组件内气体流速变大,原料侧的混合气在组件内停留时间较短,此时壳程混合气的浓度趋近原料气的浓度,因而膜内外保持较高的浓度差,有利于 CO_2 的溶解-扩散行为,提高了渗透侧中 CO_2 的含量;与此同时,放空操作导致壳程混合气在组件内停留时间较短,未完全分离就流出膜组件,因此放空侧 CO_2 含量随着放空比的提高而增大;而 CO_2 回收率降低是由于大量壳程原料气未经充分分离就流出组件所引起的. 综上所述,在实际分离过程中应考虑合适的放空比.

2.4 正庚烷对膜渗透性能的影响

实验选用正庚烷作为代表,探究直链烷烃对膜渗透性能的影响. 将膜组件放入含有正庚烷的密闭容器中,并在 80.0 °C 下恒温加热 1 h,使正庚烷充分挥发并达到其饱和蒸气压(50.6 kPa),待分离膜被正庚烷充分污染后,取出被污染的膜组件置于空气

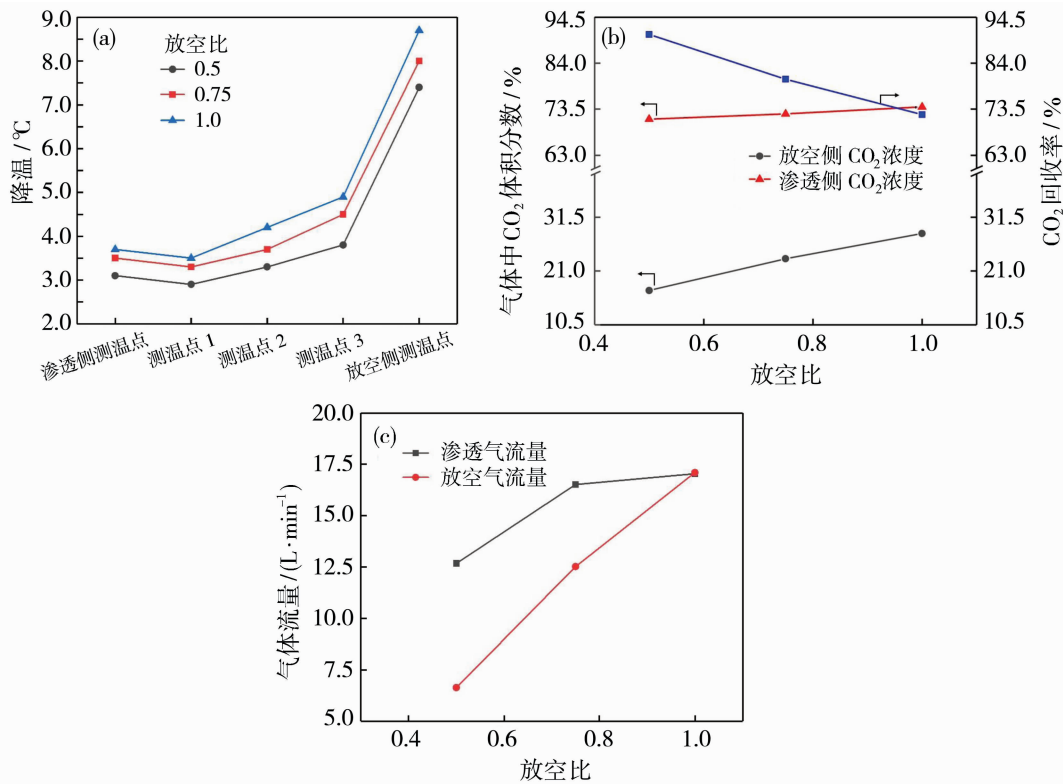


图 7 放空比对节流降温(a), 渗透气、放空气中 CO₂ 浓度和 CO₂ 回收率(b)以及渗透气与放空气流量(c)的影响
Fig. 7 Effects of vent ratio on throttle cooling (a), CO₂ concentration in permeable gas and discharge gas and CO₂ recovery (b) and permeable gas and discharge air flow rate (c)

中冷却至室温,通过测试气体的渗透速率来探究正庚烷对膜渗透性能的影响.采用傅里叶红外光谱仪对污染前后 PI 膜的化学成分进行了表征,结果如图 8 所示.相比于原始膜,被污染膜在 2 850、2 920、2 960 cm⁻¹处甲基和亚甲基对的对称伸缩振动和反对称伸缩振动特征峰明显增强,证实了膜被正庚烷污染.气体渗透速率变化如图 9(a)所示,当膜被正庚烷污染后,N₂、CH₄、CO₂ 的渗透速率分别从 2.36、2.23、88.39 GPU 下降至 1.73、1.76、62.00 GPU.从图 9(b)中可观察到,污染后膜的 CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 的分离系数仅有小幅度下降.这是因为正庚烷沉积在膜表面形成较薄的污染层,增大了气体传质阻力,从而降低了气体渗透速率及选择性^[21].当将膜组件放入 80.0 °C 的真空烘箱加热并抽真空处理 2 h 后,N₂、CH₄、CO₂ 的渗透速率持续下降至 1.23、1.20、44.68 GPU,CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 的分离系数无明显变化.这是因为真空加热处理去除吸附在膜表面正庚烷的同时,使得膜孔结构收缩变得致密,导致了气体的渗透速率下降^[22].

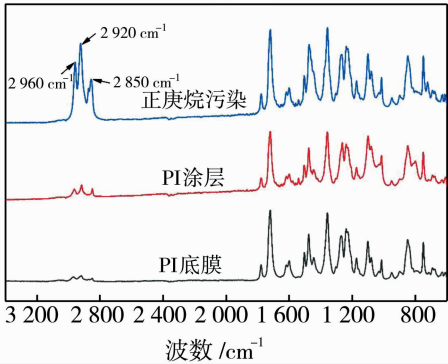


图 8 聚酰亚胺中空纤维膜被正庚烷污染前后的红外光谱图

Fig. 8 FTIR spectroscopy of polyimide hollow fiber membrane before and after being contaminated with *n*-heptane

2.5 甲苯对膜渗透性能的影响

实验选用甲苯作为代表,探究芳烃对膜渗透性能的影响.将膜组件放入含有甲苯的密闭容器中,并在 80.0 °C 下恒温加热 1 h,使甲苯充分挥发并达到其饱和蒸气压(38.1 kPa),待分离膜被甲苯充分污染后,取出被污染的膜组件置于空气中冷却至室温,

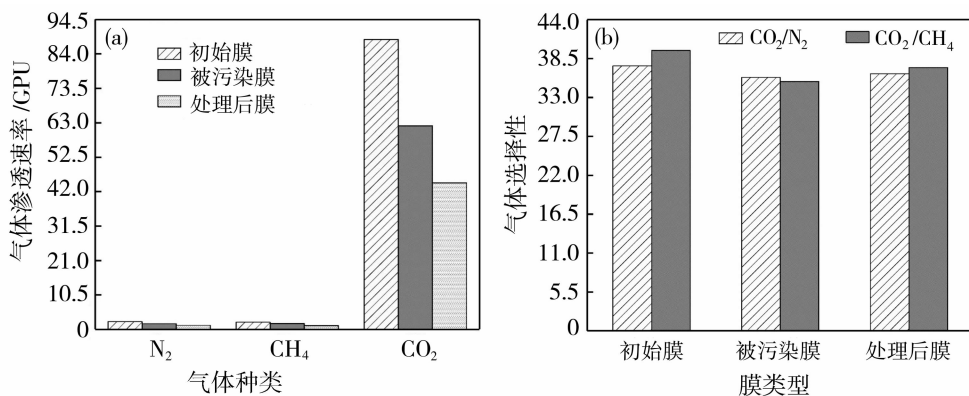


图 9 正庚烷污染后气体渗透速率变化(a)及气体选择性变化(b)

Fig. 9 Changes in gas penetration rate (a) and in gas selectivity (b) after *n*-heptane contamination

通过测试气体的渗透速率来探究甲苯对膜渗透性能的影响。采用傅里叶红外光谱仪对污染前后 PI 膜的化学成分进行了表征,结果如图 10 所示。膜组件被甲苯污染后,在 710 和 740 cm^{-1} 处出现了单取代芳烃的 C—H 外弯曲振动峰,证明膜被甲苯污染。气体渗透速率变化如图 11(a) 所示,膜在被甲苯污染后, N₂、CH₄、CO₂ 的渗透速率分别从 2.58、2.48、92.60 GPU 剧烈上升至 7.16、14.45、228.05 GPU。从图 11(b) 中可观察到,污染后膜的 CO₂/N₂ 的分离系数从 35.89 下降至 31.85, CO₂/CH₄ 的分离系数从 37.37 下降至 15.78。这是因为聚酰亚胺膜暴露在甲苯环境中时,甲苯作为有机溶剂其分子能快速渗透到聚酰亚胺的分子链间,引起聚合物链间距离的扩大,增大了聚合物的自由体积,导致各气体渗透速率增大,气体选择性下降^[23]。当将膜组件放入 80.0 $^{\circ}\text{C}$ 的真空烘箱中加热并抽真空处理 2 h 后, N₂、CH₄、CO₂ 的渗透速率下降至 1.02、1.07、36.55 GPU, CO₂/N₂ 的分离系数恢复至 35.83, CO₂/CH₄ 的分离系数恢复至 34.26。因为在加热过

程中,甲苯逐渐从膜内蒸发,同时高温环境下聚酰亚胺分子链变得更加活跃,分子间的作用力增强,促使分子链重新排列,形成更加致密的结构,使得气体的渗透速率下降^[24]。由此可见,天然气中甲苯的存在会对分离膜的渗透性及选择性造成显著的影响。

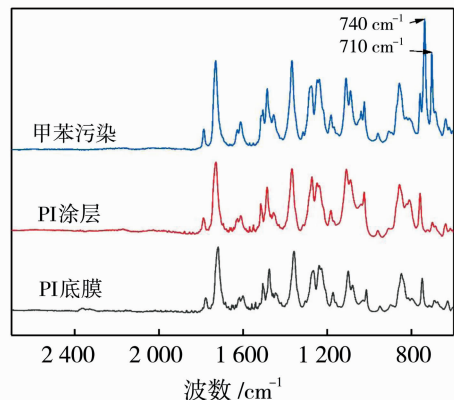


图 10 聚酰亚胺中空纤维膜被甲苯污染前后的红外光谱图

Fig. 10 FTIR spectroscopy of polyimide hollow fiber membrane before and after being contaminated with toluene

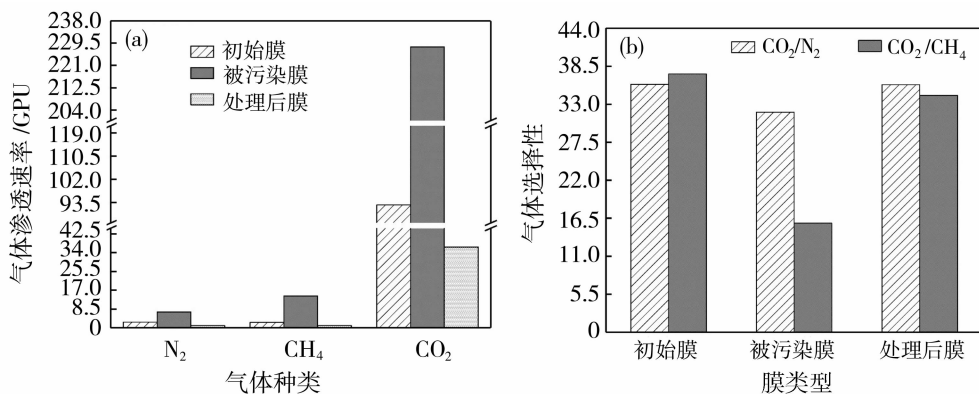


图 11 甲苯污染后气体渗透速率变化(a)及气体选择性变化(b)

Fig. 11 Changes in gas penetration rate (a) and in gas selectivity (b) after toluene contamination

3 结论

研究了不同浓度 CO_2/N_2 混合气、进气压力、放空比对气体节流渗透降温的影响,并考察了聚酰亚胺中空纤维膜在甲苯和正庚烷的污染下,分离膜气体渗透速率及选择性的变化。实验结果表明:混合气中 CO_2 的浓度、进气压力、放空比的增大,会加剧组件内的降温行为,其中渗透侧温降较测温点 1 明显,测温点 1、2、3 的温降逐渐增大,放空侧温降幅度最大。随着混合气中 CO_2 的浓度和放空比提高,渗透侧与放空侧气体中 CO_2 浓度增大, CO_2 回收率减小。而提高进气压力不会对渗透侧、放空侧气体中 CO_2 浓度和 CO_2 回收率造成显著的影响。此外,利用 Joule-Thomson 效应,可对天然气进行可控的节流降压,降低了体系温度,使得部分重烃组分凝结并将其脱除。但温度过低会影响膜组件的分离性能,故对组件进行升温处理,温度的提高有助于增加 CO_2 的渗透通量,从而缓解因节流渗透降温效应对聚酰亚胺中空纤维膜分离效果的影响,加热温度需根据实际情况而定。聚酰亚胺中空纤维膜被甲苯和正庚烷污染的研究表明,甲苯的污染会使 N_2 、 CH_4 、 CO_2 的渗透速率升高, CO_2/N_2 的选择性小幅下降, CO_2/CH_4 的选择性下降一半左右,而正庚烷的污染会使 N_2 、 CH_4 、 CO_2 的渗透速率下降, CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 的选择性无明显变化。将被甲苯、正庚烷污染后的膜组件放入 $80.0\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中加热并抽真空处理 2 h 后,气体的渗透速率未得到有效的恢复, CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 的选择性升高。上述实验结果为调节天然气膜法脱碳过程中的 CO_2 节流渗透降温 and 缓解重烃污染对分离膜性能的影响提供理论依据与技术积累。

参考文献:

- [1] 高振宇,赫曼求,杨飞,等. “双碳”目标下中国天然气发展的分析与建议[J]. 油气与新能源, 2023, 35(4):7—11.
- [2] 陈彦,刘潇. “双碳”背景下中国海油天然气产业面临的挑战与发展建议[J]. 中国海上油气, 2022, 34(3):180—184.
- [3] 天工. 《中国天然气发展报告(2021)》发布[J]. 天然气工业, 2021, 41(8):68.
- [4] 严硕,于海斌,陈赞. 膜法脱除天然气中二氧化碳的工艺技术发展现状[J]. 无机盐工业, 2022, 54(5):

- 38—46.
- [5] 胡苏阳,花亦怀,李秋英,等. 天然气膜分离脱碳技术评述[J]. 石化技术, 2021, 28(5):54—55.
- [6] Omole I C, Adams R T, Miller S J, *et al.* Effects of CO_2 on a high performance hollow-fiber membrane for natural gas purification[J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49(10): 4887—4896.
- [7] Baker R W, Low B T. Gas separation membrane materials: A perspective[J]. Macromolecules, 2014, 47(20): 6999—7013.
- [8] 罗双江,白璐,单玲珑,等. 膜法二氧化碳分离技术研究进展及展望[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(4):1209—1216.
- [9] Alghunaimi F, Ghanem B, Alaslai N, *et al.* Triptycene dimethyl-bridgehead dianhydride-based intrinsically microporous hydroxyl-functionalized polyimide for natural gas upgrading[J]. J Membr Sci, 2016, 520: 240—246.
- [10] Adewole J K, Ahmad A L. Polymeric membrane materials selection for high-pressure CO_2 removal from natural gas[J]. J Polym Res, 2017, 24: 1—13.
- [11] Jie X, Duan C, Wang L, *et al.* Fabrication of an asymmetric 4, 4'-oxydiphthalic anhydride-2, 4, 6-trimethyl-1, 3-phenylenediamine/2, 6-diaminotoluene copolyimide hollow fiber membrane and its performance for CO_2 separation[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(11): 4442—4452.
- [12] 付越,徐义恒,段军,等. 海上天然气吸附净化脱 CO_2 的动态穿透实验研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2022, 35(4):26—32.
- [13] Ahmad F, Lau K K, Shariff A M, *et al.* The study of Joule Thompson effect for the removal of CO_2 from natural gas by membrane process[J]. Int J Chem Environ Eng, 2012, 3(2): 115—118.
- [14] 赵霄,孟文惠,宋鹏,等. 混合组分高压气体节流效应的理论及实验研究[J]. 节能, 2017, 36(5):18—21.
- [15] 邓成香,宋鹏云,马爱琳. 干气密封的实际气体焦耳—汤姆逊效应分析[J]. 化工学报, 2016, 67(9):3833—3842.
- [16] 郑成明,郭昊,刘向阳,等. 海上平台燃料气重烃脱除工艺研究[J]. 石化技术, 2018, 25(4):146—148.
- [17] 贝鹏志. $[\text{NH}_2\text{ebim}][\text{PF}_6]$ 改性聚酰亚胺膜的制备及 CO_2/N_2 分离性能的研究[D]. 沈阳:沈阳工业大学, 2020.
- [18] 王常春,赵琦,丛玉凤,等. 天然气膜法脱碳过程中节流降温行为的研究[J]. 膜科学与技术, 2023, 43

- (3):22—29.
- [19] 吕红岩. 天然气膜法脱碳技术应用研究[J]. 石油和化工设备, 2018, 21(5):19—22.
- [20] Dal-Cin M, Darcovich K, Saimani S, *et al.* Gas separation transport modeling for PDMS coatings on PEI-PEG IPN membranes[J]. J Membr Sci, 2010, 361(1/2): 176—181.
- [21] 张旭, 孟令鹏, 李培. 提高硅橡胶的粘附性制备多层复合膜[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(6):37—43.
- [22] Nemestothy N, Bakonyi P, Lajtai-Szabó P, *et al.* The impact of various natural gas contaminant exposures on CO₂/CH₄ separation by a polyimide membrane[J]. Membranes, 2020, 10(11): 324.
- [23] 俞娟, 蒋远媛, 王晓东, 等. 高温热处理对聚酰亚胺前驱体凝胶膜性能的影响[J]. 材料工程, 2009(8):80—83.
- [24] Al-Juaied M, Koros W J. Performance of natural gas membranes in the presence of heavy hydrocarbons[J]. J Membr Sci, 2006, 274(1/2): 227—243.

Throttling cooling and heavy hydrocarbon contamination in membrane-based natural gas decarbonization process

LI Lixin^{1,2}, SONG Xizhi³, WANG Changchun², CHE Ruxin¹,
YU Haijun², WANG Lina², LIU Jianhui², XU Guohui²,
KANG Guodong², CAO Yiming², JIE Xingming²

- (1. School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116023, China;
2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Dalian 116023, China;
3. School of Mechanical and Power Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 211816, China)

Abstract: In the process of membrane based natural gas decarbonization, a large amount of CO₂ permeates from the high-pressure side to the low-pressure side, which will form the Joule-Thomson effect, and then leads to the occurrence of gas throttling permeation cooling phenomenon. Meantime, the heavy hydrocarbon components contained in it will cause varying degrees of contamination to the separation membrane due to the increase in concentration and the decrease in saturated vapor pressure caused by cooling. In extreme cases, it may even directly cause the membrane module to lose its separation performance. The experiment used self-made polyimide hollow fiber membrane modules to study the effects of different concentrations of CO₂/N₂ mixture, inlet pressure, and vent ratio on gas throttling permeation cooling law, and investigated the changes in membrane module separation performance of polyimide hollow fiber membranes under toluene and *n*-hexane contamination. The experimental results indicate that an increase in CO₂ concentration, intake pressure, and venting ratio in the mixed gas will exacerbate the degree of temperature drop inside the membrane module. The gas permeation rate increases when the separation membrane is contaminated with toluene, and decreases when it is contaminated with *n*-hexane, but the gas selectivity decreases for both situation. High temperature vacuum treatment can eliminate the impact of contamination to some extent and partially restore the performance of the separation membrane.

Key words: decarbonization of natural gas; polyimide membrane; Joule-Thomson effect; throttling colling; heavy hydrocarbon contamination