

应用研究

Pebax 气体分离膜制备及其用于沼气提纯的研究

任晓灵¹, 任吉中², 刘欣艳¹

(1. 北京市城市管理研究院 生活垃圾检测分析与评价北京市重点实验室, 北京 100028;
2. 中国科学院 大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要:以聚醚共聚酰胺(Pebax)为分离层膜材料,采用浸渍涂覆法制备复合气体分离膜,考察了Pebax复合膜对CH₄、CO₂和H₂S等纯气以及一系列浓度的CO₂/CH₄混合气的渗透分离性能,并采用螺旋卷式膜分离器错流模型模拟分析Pebax气体分离膜用于沼气提纯的技术可行性.实验结果表明,Pebax膜具有较高的CO₂渗透通量和CO₂/CH₄分离系数.由于CO₂的增塑作用,复合膜对CO₂/CH₄混合气的分离系数小于其理想分离系数;不同浓度混合气中CO₂与CH₄的渗透通量随原料气中CO₂分压的增大而增大,而与原料气中CO₂的浓度无关.Pebax单级膜分离的沼气提纯效果受切割比、压力比等操作条件以及原料气组成等因素的影响,通过设计两级Pebax膜分离工艺可将CH₄富集到95%以上,同时回收90%的CH₄,改进膜工艺参数可获得更高的提纯效果,证明Pebax复合气体分离膜用于沼气提纯CH₄是可行的.

关键词:聚醚共聚酰胺;复合气体分离膜;沼气提纯;可行性研究

中图分类号:TQ028.8;S216.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-8924(2020)02-0082-08

doi:10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2020.02.012

近年来,厌氧发酵产沼是处理餐厨垃圾的主要发展方向.但是存在沼气品质不高,不能作为燃气直接应用的问题.因此,研究和发​​展沼气提纯技术,制备高品质生物燃气,尤其是研究CO₂/CH₄分离方法具有重要的现实意义、环保意义和能源战略意义.

目前CO₂/CH₄的分离方法有:吸收法、低温精馏法、物理吸附法和膜分离法等^[1].其中膜法因其工艺结构紧凑、能耗低、维护容易、工艺容易实现等优点逐渐被人们认可,所以开发高渗透通量与高分离系数的气体分离膜成为沼气脱碳的研究热点

之一^[2-3].根据气体膜分离的溶解扩散分离机理^[4],分离系数由溶解选择系数和扩散选择系数组成,其中扩散选择系数由气体分子大小及高分子自由体积决定,而溶解选择系数由气体分子的吸附溶解能力及气体分子与高分子链段间的相互作用力决定.目前CO₂分离膜以醋酸纤维素(CA)和聚酰亚胺(PI)等玻璃态高分子为主,其CO₂/CH₄扩散选择系数高.但是由于CO₂对高分子的增塑作用使其自由体积增大,所以CO₂/CH₄实际分离系数大大降低^[5].Lin等^[6]综述了CO₂分离膜的膜材料选择标准,通过在​​高分子链段中引入对四极性CO₂气体分子具有

收稿日期:2019-05-31;修改稿收到日期:2019-06-17

基金项目:国家自然科学基金(NF21406428)

第一作者简介:任晓灵(1984-),女,河北石家庄人,博士,工程师,主要从事环境保护和新能源开发领域的研究工作,
E-mail:renxiaoling203@163.com

引用本文: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.

Citation: Ren X L, Ren J Z, Liu X Y. Poly(amide-*b*-ethylene oxide) composite membranes for biogas purification[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2020, 40(2): 82-88.

亲和性的极性基团^[7-8]可有效地提高 CO₂/非极性气体的分离系数。目前,氧化乙烯(EO)基团被认为是最具潜力的极性基团,一方面极性的醚氧键与四极矩分子 CO₂ 可形成偶极-四级相互作用,具有很强的亲和力,提供较大的 CO₂ 溶解系数;另一方面含有 EO 基团的高分子链段较为灵活,可以得到较高的渗透系数^[6,9]。但是含有纯 EO 基团的高聚物聚环氧乙烷(PEO)极易结晶^[9],进而导致较低的渗透系数。

商业化的聚醚共聚酰胺 Pebax 是一种 PEO 共聚高分子,以其作为分离层膜材料的优点包括:(1) PEO 链段对 CO₂ 的亲和力使得膜具有较高的 CO₂/CH₄ 溶解选择系数;(2) Pebax 高分子介于玻璃态和橡胶态之间,塑化效应较小;(3) Pebax 膜可以采用浸渍涂覆的方法制备具有较薄分离皮层的复合膜^[10-11],提高渗透通量,且节省膜材料,节约膜成本。以沼气中 CH₄ 提纯为背景,选用含有 PEO 链段的高分子作为分离层膜材料,以聚醚砜(PES)超滤膜作为支撑底膜,制备复合气体分离膜,考察了 Pebax 复合膜对 CH₄、CO₂ 和 H₂S 等纯气以及一系列浓度的 CO₂/CH₄ 混合气的渗透分离性能,并对其技术可行性进行模拟。

1 实验部分

1.1 实验材料

Pebax1657(结构式见图1),Arkema 公司;PES, BASF 公司;聚二甲基硅氧烷(PDMS),Wacker 公司;正丁醇、正戊烷、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,北京化工厂;N₂、O₂、CH₄、CO₂、H₂S 以及 CO₂/CH₄ 混合气,北京特种气体有限公司。

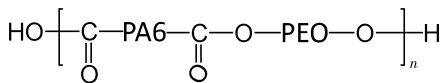


图1 Pebax1657 化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of Pebax1657

1.2 Pebax 复合气体分离膜的制备

首先,采用浸没沉淀法制备 PES 超滤膜(铸膜液为质量分数 18% PES/DMF 溶液);然后将脱泡后的 PDMS 正戊烷稀溶液涂布于 PES 多孔超滤膜的表面,干燥后制得 PES/PDMS 复合膜;亲水处理后在硅橡胶表面涂覆低浓度的 Pebax 正丁醇溶液,于 50 °C 加热板上固化干燥得到 PES/PDMS/Pebax 复合膜;最后在其表面再涂覆一层 PDMS 膜对

Pebax 分离层进行保护。

1.3 气体渗透分离性能测试

测试方法参照文献^[11],定义渗透侧气体流速与原料侧气体流速之比为切割比 g ,调节气体流速至切割比小于 1%,则渗余气与原料气组成基本一致,气体在复合膜中的渗透通量通过式(1)计算:

$$J_i = \frac{Q y_{ip}}{A(p_i y_{if} - p_p y_{ip})} \cdot \frac{T_0}{T} \quad (1)$$

式中, J_i 为组分 i 的渗透通量, GPU [$1 \text{ GPU} = 7.5 \times 10^{-12} \text{ m}^3 (\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$]; Q 为渗透侧气体体积流量, m^3/s ; y_{ip} 为渗透侧 CO₂ 体积分数, %; y_{if} 为原料侧 CO₂ 体积分数, %; p_i 为原料侧气体压力, Pa; p_p 为渗透侧压力(实验中为常压), Pa; A 为有效膜面积, m^2 ; T 为测试温度, K; T_0 为转换温度, K; 纯气测试时, y_{ip} 和 y_{if} 均为 1。

复合气体分离膜对 CO₂/CH₄ 分离体系的选择系数用式(2)计算:

$$\alpha = \frac{J_{\text{CO}_2}}{J_{\text{CH}_4}} \quad (2)$$

1.4 膜结构表征

将膜样品在液氮中冷冻淬断,喷金(E-1010, HITACHI)后,用扫描电镜(QUANTA200FEG, FEI)观察复合气体分离膜的断面结构。

2 结果与讨论

PES/PDMS/Pebax/PDMS 多层复合膜中 PES 起支撑作用,PDMS 对各种气体均具有较高的渗透通量^[12],作为堵孔层防止 Pebax 涂层液发生孔渗现象,Pebax 涂层液在硅橡胶表面得到充分铺展,形成极薄的分离皮层,第二层 PDMS 的作用是保护 Pebax 层^[13]。多层复合膜的断面结构如图 2 所示。

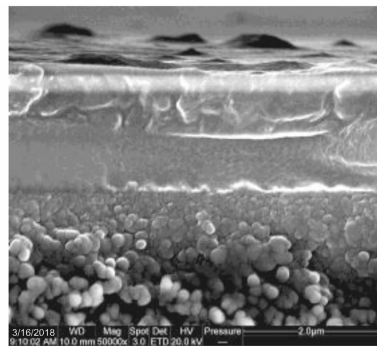


图2 PES/PDMS/Pebax/PDMS 复合膜的断面结构图

Fig. 2 SEM image of PES/PDMS/Pebax/PDMS composite membrane

2.1 气体渗透分离性能

基于“溶解-扩散”传质机理,气体在高分子膜中的渗透过程受气体分子本身的性质(分子形状、大小、可凝性等)、高分子膜材料的性质(自由体积分数、链段灵活性等)以及气体分子与膜材料之间相互作用的影响,并且操作条件对气体(尤其是可凝性气体)的渗透过程影响极大.所考察气体的物性参数及其在 Pebax 多层复合膜中的渗透通量列于表 1.一般来讲,气体在高分子膜中的溶解系数随着表征气体可凝性的临界温度(T_c)的增大而增大,而气体在高分子膜内的扩散系数随着表示气体分子大小的临界体积(V_c)的增大而减小. Pebax 复合膜具有较高的 CO_2 和 H_2S 渗透通量和极性(CO_2 、 H_2S)/非极性(N_2 、 O_2 、 CH_4)气体分离系数.由于极性(或四极性)气体与 Pebax 嵌段共聚物中极性链段 PEO 之间的极性偶极力,使得极性

气体分子在 Pebax 复合膜中的吸附溶解度大大增加,进而造成极性与非极性气体在多层复合气体分离膜中渗透通量的巨大差异. PDMS 的 CO_2/CH_4 本征分离系数为 3.4^[12], Pebax 复合气体分离膜的 CO_2/CH_4 分离系数为 19.2,非常接近 Pebax 膜材料的本征值 21.2^[14],这说明 Pebax 层是气体在多层复合膜中渗透过程的主要传质阻力层.

图 3 描述了操作压差对 CH_4 、 H_2S 以及 CO_2 气体在 Pebax 复合气体分离膜中渗透通量的影响.随着操作压力的增大, CO_2 和 H_2S 气体在 Pebax 复合膜中的渗透通量增大.这是因为,纯气压力增大,气体在 高分子膜中的吸附溶解量增大,由于增塑作用,高分子链段灵活性增强,气体扩散加速,进而渗透通量增大.而操作压差对非极性气体 CH_4 的渗透通量影响不大.

表 1 气体的物理性质及其在多层复合膜中的渗透通量

Table 1 The physical properties of penetrants and their permeance in multilayer composite membranes

气体	d/nm	T_c/K	$V_c/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	J/GPU	α_i/CH_4
CH_4	0.38	190.55	99.2	8.43	—
CO_2	0.33	304.15	93.9	162	19.2
H_2S	0.362	373.20	98	238	28.2
N_2	0.364	126.25	89.8	2.46	—
O_2	0.346	154.40	74	6.79	—

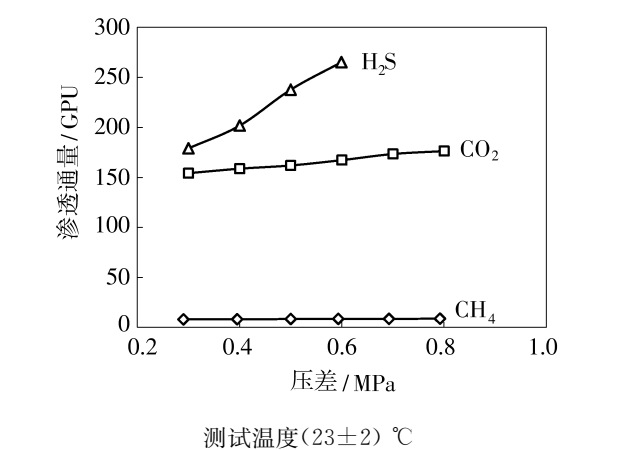


图 3 操作压差对 Pebax 复合气体分离膜气体渗透通量的影响

Fig. 3 Effect of operating pressure on the performance of Pebax composite membranes

2.2 CH_4/CO_2 混合气渗透分离性能

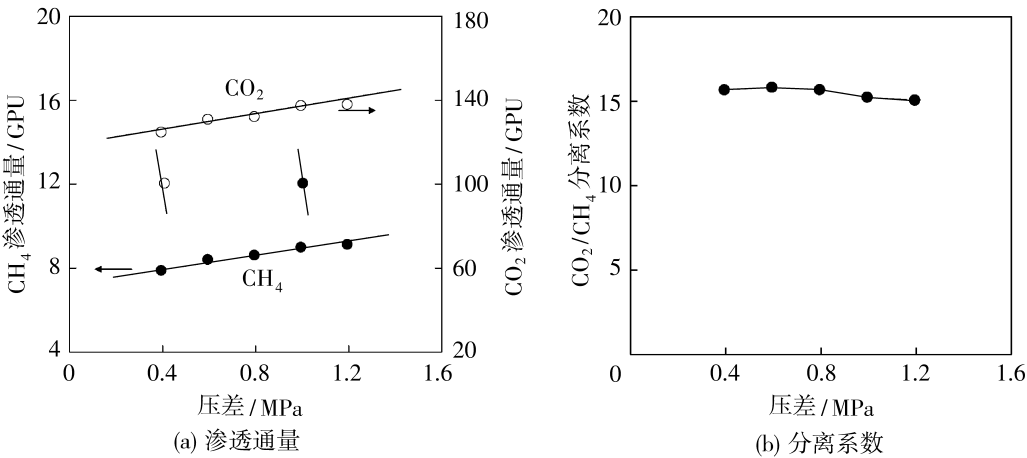
由于 CO_2 对膜的增塑作用,气体分离膜在应用于 CO_2 混合气的分离时,其渗透分离性能与纯气存在差异,而膜的气体渗透性能直接影响实际分离中

的 CH_4 产量和产品纯度,所以下面对 Pebax 复合气体分离膜用于 CO_2/CH_4 混合气分离时的渗透分离性能以及 CO_2 富集效果进行讨论.

图 4 描述了操作压差对 Pebax 复合气体分离膜用于 CO_2/CH_4 混合气分离时的渗透分离性能的影响. Pebax 膜对 CO_2/CH_4 混合气的分离系数为 15 左右,低于其理想分离系数 19.2,而且由于 CO_2 对膜的增塑作用,随着操作压差的增大, CO_2 吸附溶解量增大, CO_2 和 CH_4 的渗透通量均增大, CO_2/CH_4 分离系数减小.

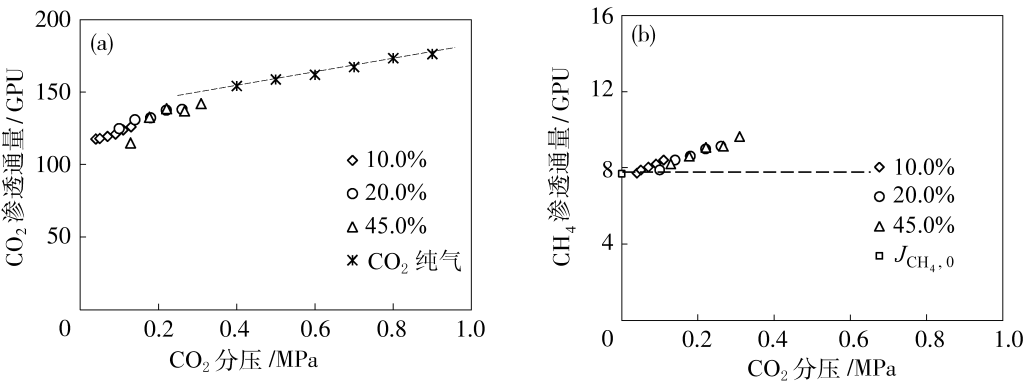
从以上分析可以得出,导致纯气与混合气渗透分离性能差异的根本原因在于, CO_2 对膜的增塑作用其实是 CO_2 分子与高分子链段的相互作用,所以原料气操作压力增大造成的膜渗透通量的提高可归结于高分子膜中 CO_2 吸附量的增大^[14]. 图 5 比较了 Pebax 复合气体分离膜用于混合气以及纯气渗透性能测试时,原料气中 CO_2 分压对复合气体分离膜渗透性能的影响(CH_4 纯气

的渗透性能对应的横坐标是 CH₄ 的压力,其 CO₂ 分压为 0,图中以虚线表示).随着原料气中 CO₂ 分压的增加,混合气中 CO₂ 与 CH₄ 渗透通量同时增加.在相同的 CO₂ 分压下,不同浓度混合气中 CO₂ 的渗透通量相差不大,仅略小于 CO₂ 纯气的渗透通量;不同组成的混合气中 CH₄ 的渗透通量也基本相同,但是明显大于纯气的渗透通量,其差值随原料气中 CO₂ 分压的增加而增大,而与原料气中 CO₂ 的含量关系不大.



混合气体积比 20/80;渗透侧常压;测试温度(23±2) °C
图 4 操作压差对 Pebax 复合气体分离膜 CO₂/CH₄ 混合气渗透分离性能的影响

Fig. 4 Effect of operating pressure on the performance of Pebax composite membranes



渗透侧常压;测试温度(23±2) °C
图 5 原料气中 CO₂ 分压对 Pebax 复合气体分离膜渗透通量的影响
Fig. 5 Effect of feed CO₂ partial pressure on the gas permeance of Pebax composite membranes

$$y_{ip} = \frac{\varphi}{2} \left[y_{if} + \frac{1}{\varphi} + \frac{1}{\alpha - 1} - \sqrt{\left(y_{if} + \frac{1}{\varphi} + \frac{1}{\alpha - 1} \right)^2 - \frac{4\alpha y_{if}}{(\alpha - 1)\varphi}} \right] \quad (3)$$

就气体分离膜而言,其渗透侧 CO₂ 浓度 y_{ip} 随膜两侧压力比 φ 、分离系数 α 和原料气浓度 y_{if} 变化.图 7 描述了气体分离膜用于 CO₂/CH₄ 混合气分离

图 6 描述了 Pebax 复合气体分离膜用于 CO₂/CH₄ 混合气分离时,操作压差对渗透侧 CO₂ 富集浓度的影响.随着操作压差的增大,渗透侧 CO₂ 的富集浓度增大,但是增大幅度逐渐减小.增幅减小的原因在于,渗透侧 CO₂ 富集浓度的增大导致 CO₂ 气体渗透的推动力减小,在实际应用中,可通过调节操作压力来控制渗透侧 CO₂ 的富集浓度.

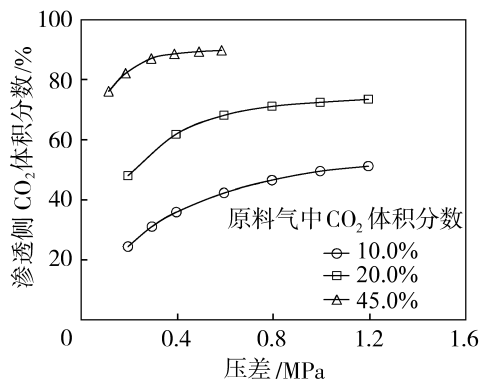
渗透侧 CO₂ 的富集浓度与分离系数 α 、膜两侧压力比 φ 满足式(3)的关系^[15]:

时,膜两侧压力比 φ 对渗透侧 CO₂ 富集浓度的影响(图中▲45.0%实验值是由渗透侧抽真空得到的实验数据).随着压力比增大,渗透侧 CO₂ 富集浓度增

大,且增势渐缓,理论计算值与实验值基本吻合.随着膜两侧压力比的进一步增大,渗透侧 CO_2 的富集浓度趋于一个极限值,如式(4):

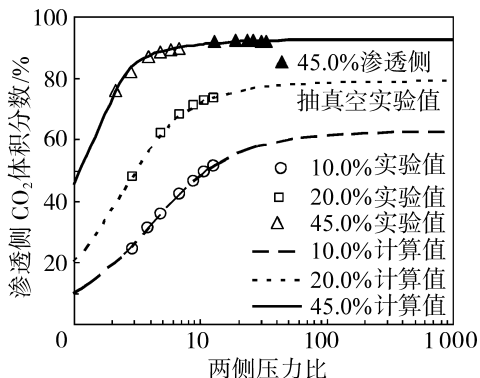
$$y_{\text{ip,max}} = \frac{\alpha y_{\text{if}}}{1 - y_{\text{if}}(1 - \alpha)} \quad (4)$$

就本文中所使用的 3 种不同浓度的 CO_2/CH_4 混合气而言,所能达到的最高 CO_2 富集浓度也不相同.对于 10.0% CO_2 的混合气而言,当压力比小于 10 时,严重影响渗透侧 CO_2 的富集浓度;但对于 45.0% CO_2 的混合气而言,当压力比大于 4 时,渗透侧 CO_2 的富集浓度基本不受压力比影响,若此时进一步增大操作压力不仅不会得到更好的分离效果,反而增大能耗,提高膜的使用成本.



混合气 CO_2/CH_4 ; 渗透侧常压; 切割比 < 0.01 ;
测试温度 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$

图 6 操作压差对渗透侧 CO_2 富集浓度的影响
Fig. 6 Influence of operating pressure on the CO_2 concentration in permeate side



混合气 CO_2/CH_4 ; $\alpha = 15$; 测试温度 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$

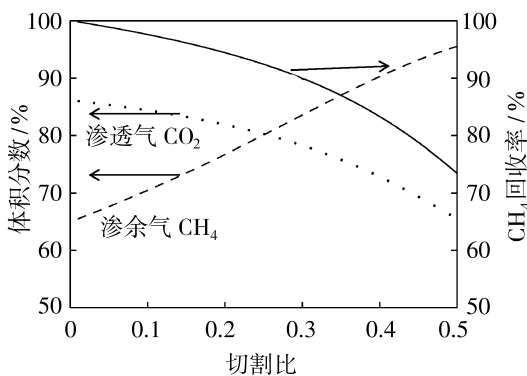
图 7 操作压力比对渗透侧 CO_2 富集浓度的影响
Fig. 7 Effect of pressure ratio on the CO_2 concentration in permeate side

2.3 Pebax 膜提纯沼气的技术可行性分析

沼气中 CO_2 脱除的目的在于提纯回收 CH_4 , 具

体的分离要求为:回收沼气中 90% 的 CH_4 , 并将其富集至体积分数 95% 以上. 因此, 与实验室测试膜分离性能不同, 在实际应用中需要一定的切割比以富集渗余气中的 CH_4 . 而且考虑到沼气的组成变化较大, 本节首先根据螺旋卷式膜分离器错流模型^[15]模拟单级膜分离工艺中切割比、压力比以及沼气组成对分离富集效果的影响, 然后建立二级膜分离工艺模拟实现沼气 (CO_2/CH_4 体积比 35/65) 提纯要求.

图 8 描述了切割比对 CH_4 富集浓度、回收率以及 CO_2 富集浓度的影响. 随着切割比的增大, 渗余气中 CH_4 含量逐渐增大, 当切割比大于 0.48 时, 渗余气中 CH_4 富集至体积分数 95%, 此时 CH_4 回收率约为 75%; 切割比继续增大, 回收率更低, CH_4 损失较大.



原料气 CH_4/CO_2 体积比 65/35; $\varphi = 10$; $\alpha = 15$

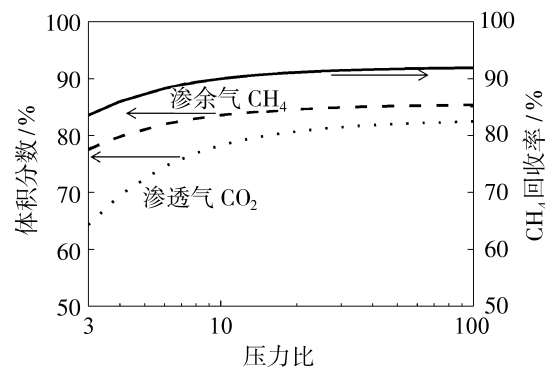
图 8 切割比对 CH_4 回收率、渗余气 CH_4 含量
以及渗透气 CO_2 含量的影响

Fig. 8 Effect of stage cut on the recovery ratio of CH_4 , the CH_4 concentration in residue side and the CO_2 concentration in permeate side

图 9 描述了在切割比为 0.3 的条件下, 压力比对 CH_4 富集浓度、回收率以及渗透侧 CO_2 含量的影响. 与图 7 中所示变化趋势相同, 随着压力比的增大, 渗透侧 CO_2 含量增大, 增势渐缓. 渗余气中 CH_4 富集浓度及回收率亦随着压力比的升高而逐渐增大, 增幅逐渐减小, 当压力比大于 10 时, 渗余气中 CH_4 富集浓度及回收率随操作压力变化不大, 此时若继续增大压力, 造成能耗升高, 成本增加.

图 10 描述了原料气 CH_4 含量对单级 Pebax 膜分离提纯沼气的影 响 (切割比为 0.3). 随着原料气中 CH_4 含量的升高, 渗余气 CH_4 含量增大, CH_4 回收率逐渐减小; 而渗透气 CO_2 的含量因为原料气中

CO₂ 含量的减小而减小. 即当 Pebax 膜用于提纯组成为 CO₂/CH₄ 体积比 35/65 的沼气时, 切割比控制在 0.3, 若渗余气中 CH₄ 的富集达到体积分数 95% 以上, 原料气中 CH₄ 体积分数需达到 80% 以上, 此时 CH₄ 回收率为 83%, 而渗透气中 CO₂ 体积分数为 53%.



原料气 CH₄/CO₂ 体积比 65/35; 切割比 0.3; $\alpha=15$
图 9 压力比对 CH₄ 回收率、渗余气 CH₄ 含量
以及渗透气 CO₂ 含量的影响

Fig. 9 Effect of pressure ratio on the recovery ratio of CH₄, the CH₄ concentration in residue side and the CO₂ concentration in permeate side

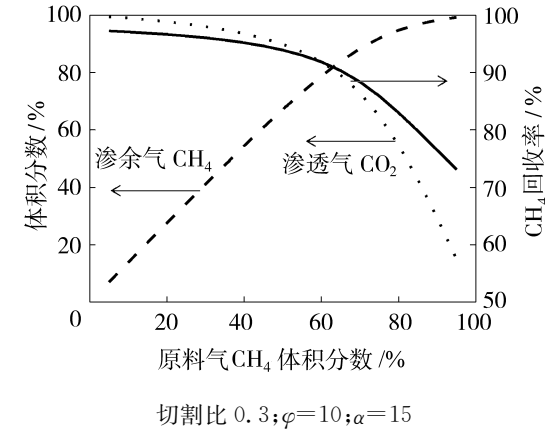


图 10 原料气 CH₄ 含量对 CH₄ 回收率、渗余气 CH₄ 含量
以及渗透气 CO₂ 含量的影响

Fig. 10 Effect of feed CH₄ concentration on the recovery ratio of CH₄, the CH₄ concentration in residue side and the CO₂ concentration in permeate side

综上所述, 沼气提纯效果(CH₄ 纯度和 CH₄ 回收率)可以通过调控切割比、压力比等操作条件以及初步富集 CH₄ 来实现, 而 Pebax 单级膜分离不能满足沼气提纯的要求. 设计如图 11 所示的二级膜分离工艺流程, 对 CH₄/CO₂ 体积比为 65/35 的沼气进行提纯回收 CH₄. 图中一级膜的作用主要是初步富

集 CH₄, 二级膜的作用主要是将 CH₄ 富集至 95%, 二级膜的渗透气返回一级膜的原料气中进行循环回收 CH₄, 具体工艺参数及分离效果见表 2. 通过模拟计算可得结论, 采用膜面积为 86.5 m² 的一级和 24.4 m² 的二级 Pebax 复合膜, 可以将沼气中 CH₄ 富集至 95%, 同时回收 90% 的 CH₄, 排放气中 CO₂ 体积分数为 83%; 若 CO₂ 含量需要进一步提高, 可以将一级膜的渗透气体再进行一次膜分离, 其渗透气为高浓度 CO₂ 气体, 渗余气返回一级膜循环回收 CH₄. 若采用膜面积为 77.0 m² 的一级和 56.4 m² 的二级 Pebax 复合膜, 可进一步提高沼气提纯效果, 渗余气 CH₄ 富集至 97%, 同时回收 93% 的 CH₄, 排放气中 CO₂ 体积分数为 88%. Pebax 复合膜用于沼气提纯甲烷在技术上是可行的.

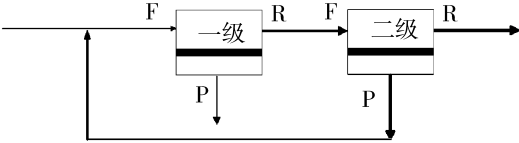


图 11 二级膜分离工艺过程示意图
Fig. 11 Schematic diagram of a two-stage
membrane separation process

表 2 二级膜分离工艺流程参数及分离效果
Table 2 Parameters and separation performance
of the two-stage membrane separation process

参数	数值
原料气流速/(m ³ · h ⁻¹)	200
原料气 CH ₄ 体积分数/%	65
膜原料侧操作压力/MPa	1
膜渗透侧操作压力/MPa	0.1
一级膜面积/m ²	86.5
二级膜面积/m ²	24.4
二级膜渗余气 CH ₄ 体积分数/%	95
CH ₄ 回收率/%	90
生物 CH ₄ 产量/(m ³ · h ⁻¹)	123
一级膜渗透气 CO ₂ 体积分数/%	83

3 结论

采用浸渍涂覆法制备了 Pebax 多层复合气体分离膜用于从沼气中提纯 CH₄. Pebax 膜具有较高的 CO₂ 渗透通量和极性/非极性气体分离系数. 由于 CO₂ 的增塑作用, 复合膜对 CO₂/CH₄ 混合气的分离系数小于其理想分离系数. 不同比例混合气中 CO₂ 与 CH₄ 的渗透通量随原料气中 CO₂ 分压的增大而增大, 而与原料气中 CO₂ 的含量无关. 就不同

比例的 CO_2/CH_4 混合气来说,随着压力比的增大,渗透侧 CO_2 的富集浓度也增大,但压力比对 CO_2 富集浓度的影响因为混合气比例的不同而不同。

采用螺旋卷式膜分离器错流模型对 Pebax 复合膜单级膜分离用于沼气中 CH_4 提纯进行模拟分析,提纯效果受切割比、压力比等操作条件以及原料气组成等因素的影响。随着切割比的增大, CH_4 富集浓度增大,但回收率减小;随着压力比增大, CH_4 富集浓度和回收率同时增大,但是增势渐缓;随着原料气中 CH_4 含量增大,渗余气中 CH_4 富集浓度增大,但是回收率减小。设计了两级 Pebax 膜分离工艺,可将 CH_4 富集到 95% 以上,同时回收 90% 的 CH_4 ,改进膜工艺参数获得更高的提纯效果,证明 Pebax 复合气体分离膜用于沼气提纯 CH_4 是可行的。

参考文献:

- [1] 潘良,徐晓秋,高德玉,等. 沼气脱碳提纯技术研究进展[J]. 黑龙江科学, 2015, 6(18): 18—21.
- [2] Favvas EP, Katsaros FK, Papageorgiou SK, *et al.* A review of the latest development of polyimide based membranes for CO_2 separations [J]. React Funct Polym, 2017, 120: 104—130.
- [3] Saedi S, Madaeni SS, Hassanzadeh K, *et al.* The effect of polyurethane on the structure and performance of PES membrane for separation of carbon dioxide from methane[J]. J Ind Eng Chem, 2014, 20(4): 1916—1929.
- [4] Wijmans JG, Baker RW. The solution-diffusion model [J]. J Membr Sci, 1995, 107(1/2): 1—21.
- [5] Ismail AF, Lorna W. Penetrant-induced plasticization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane[J]. Sep Purif Technol, 2002, 27(3): 173—194.
- [6] Lin H, Freeman BD. Materials selection guidelines for membranes that remove CO_2 from gas mixtures[J]. J Mol Struct, 2005, 739(1/3): 57—74.
- [7] Okamoto K, Yasugi N, Kawabata T, *et al.* Selective permeation of carbon dioxide through amine-modified polyimide membrane[J]. Chem Lett, 1996, 25(8): 613—614.
- [8] Kono T, Sakaguchi T, Hu Y, *et al.* Synthesis and properties of poly(phenylacetylenes) having two polar groups or one cyclic polar group on the phenyl ring[J]. J Polym Sci A, 2006, 44(20): 5943—5953.
- [9] Lin H, Freeman BD. Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide) [J]. J Membr Sci, 2004, 239(1): 105—117.
- [10] Ren X, Ren J, Li H, *et al.* Poly(amide-6-b-ethylene oxide) multilayer composite membrane for carbon dioxide separation[J]. Int J Greenhouse Gas Control, 2012, 8: 111—120.
- [11] 任晓灵,任吉中,李晖,等. 聚醚共聚酰胺复合气体分离膜对 CO_2/N_2 分离性能的研究[J]. 膜科学与技术, 2012, 32(5): 8—12.
- [12] 王亚丹,肖强,钟依均,等. 密胺苯二醛多孔聚合物/聚二甲基硅氧烷混合基质膜的制备及气体分离性能[J]. 物理化学学报, 2017, 33(10): 2058—2063.
- [13] Suleman M, Lau K, Yeong Y. Characterization and performance evaluation of PDMS/PSF membrane for CO_2/CH_4 separation under the effect of swelling[J]. Procedia Eng, 2016, 148: 176—183.
- [14] Sridhar S, Suryamurali R, Smitha B, *et al.* Development of crosslinked poly(ether-block-amide) membrane for CO_2/CH_4 separation[J]. Colloid Surface A, 2007, 297(1/3): 267—274.
- [15] 任晓灵. 聚醚共聚酰胺复合气体膜分离制备及其性能研究[D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2012.

Poly(amide-*b*-ethylene oxide) composite membranes for biogas purification

REN Xiaoling¹, REN Jizhong², LIU Xinyan¹

(1. Beijing Key Laboratory of Municipal Solid Waste Testing Analysis and Evaluation, Beijing Institute of Urban Management, Beijing 100028, China; 2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: Poly(amide-6-*b*-ethylene oxide) (Pebax) copolymer is used to prepare composite membranes by dip-coating method for biogas purification. The permeation performance of pure gases and CO_2/CH_4

(下转第 111 页)