

# 分子量和 NaY 添加量对炭分子筛膜 CO<sub>2</sub> 分离性能的影响

李鑫<sup>1</sup>, 王永洪<sup>1,2\*</sup>, 张新儒<sup>1,2</sup>, 凌军<sup>3</sup>

- (1. 太原理工大学化学化工学院, 山西太原 030024;  
2. 气体能源高效清洁利用山西省重点实验室, 山西太原 030024;  
3. 云南中烟工业有限责任公司技术中心, 云南昆明 650231)

**摘要:**以均苯四甲酸酐(PMDA)和二氨基二苯醚(ODA)为原料,通过改变反应时间和反应温度制得不同分子量的聚酰胺酸(PAA),然后通过原位掺杂 NaY 制得炭分子筛膜(CMSMs),用于 CO<sub>2</sub> 分离性能研究。考察了前驱体分子量及无机填料对 CMSMs 气体分离性能的影响,同时测试了混合气分离性能,并研究了 CMSMs 的老化过程。结果表明,PMDA 和 ODA 在 0~5℃ 下反应 6.5 h 后合成的 PAA 分子量最大,为 13.55×10<sup>4</sup>,其对应的 CMSMs 的 CO<sub>2</sub> 渗透系数和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性分别为 291 Barrer 和 30.5。随着 NaY 含量的增加,CMSMs 的 CO<sub>2</sub> 渗透系数逐渐增加,而 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性先增大后减小;当 NaY 掺杂量为 6% 时,所制备的 CMSMs 的气体分离性能达到最优(CO<sub>2</sub> 渗透系数为 699 Barrer,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性为 47.6)。混合气分离性能测试表明,CMSMs 的气体分离性能略低于纯气。在 70 d 的老化测试中,CMSMs 气体分离性能表现出良好的稳定性,表明其具有一定的工业应用价值。

**关键词:** PAA; 炭分子筛膜; 分子量调控; 气体分离; CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分离

中图分类号: X701; TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)S-0159-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.S.035

## Effects of molecular weight and NaY addition on separation performance of carbon molecular sieve membrane for CO<sub>2</sub>

LI Xin<sup>1</sup>, WANG Yong-hong<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Xin-ru<sup>1,2</sup>, LING Jun<sup>3</sup>

- (1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;  
2. Shanxi Key Laboratory of Gas Energy Efficient and Clean Utilization, Taiyuan 030024, China;  
3. Technology Centre, China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming 650231, China)

**Abstract:** Polyamic acid (PAA) with different molecular weights are prepared by changing the reaction time and reaction temperature with pyromellitic anhydride (PMDA) and diaminodiphenyl ether (ODA) as raw materials. NaY inorganic fillers are doped into the prepared PAA in situ to prepare carbon molecular sieve membrane (CMSMs), which is used for studying separation performance to CO<sub>2</sub>. The effects of PAA molecular weight and NaY on the gas separation performance of CMSMs are investigated, and their separation performance for mixed gas is also tested. The aging process of CMSMs is investigated. Results indicate that PAA with the maximum molecular weight 13.55×10<sup>4</sup> g·mol<sup>-1</sup> can be obtained if the reaction between PMDA and ODA occurs at 0~5℃ for 6.5 h. The permeability coefficient of CO<sub>2</sub> over CMSMs derived from PAA with the maximum molecular weight is 291 Barrer and the selectivity of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> over that is 30.5. With the increasing of NaY loading, the permeability coefficient of CO<sub>2</sub> over CMSMs increases gradually while the selectivity of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> by CMSMs increases firstly and decreases then. As the doping amount of NaY is 6wt%, the prepared CMSMs exhibits the optimal gas separation performance, with a CO<sub>2</sub> permeability coefficient of 699 Barrer and a CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity of 47.6. The separation performance of CMSMs to mixed gas is slightly lower than that to pure gas. In a 70-day aging test, CMSMs' gas separation performance shows a good stability, indicating that it has certain industrial application value.

**Key words:** polyamic acid; carbon molecular sieve membrane; molecular weight regulation; gas separation; CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation

收稿日期: 2020-05-15; 修回日期: 2020-08-02

基金项目: 山西省煤层气联合基金(2015012009); 云南省科技厅科技计划项目(2017ZE027); 广东省高性能与功能高分子材料重点实验室开放基金(20190002)

作者简介: 李鑫(1992-), 男, 硕士生, 研究方向为膜分离与技术, 577797335@qq.com; 王永洪(1979-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为膜分离与技术, 通讯联系人, wangyonghong666@163.com。

化石能源燃烧产生大量 CO<sub>2</sub>,破坏了碳平衡,对人类生存造成威胁<sup>[1-2]</sup>,因此温室气体 CO<sub>2</sub> 的回收及利用至关重要。常用的 CO<sub>2</sub> 捕集方法主要有精馏法、吸收法、膜分离法。相对于传统的 CO<sub>2</sub> 捕集方法,膜分离法以其耗能低、设备简单、易于操作等优点<sup>[3-5]</sup>广泛应用在气体分离领域。根据膜材料不同,CO<sub>2</sub> 分离膜分为无机膜和聚合物膜<sup>[6]</sup>。聚合物膜虽然成本低、延伸性能好,但常受到“trade-off”效应限制<sup>[7-8]</sup>,因此研究者逐渐将目光转向无机膜。与聚合物膜相比,无机膜具有较高的渗透性和选择性,且热稳定性和化学稳定性好<sup>[9]</sup>。炭分子筛膜(CMSMs)作为一种新型的无机膜是由含碳物质经高温热解炭化而成的,除了具备无机膜的优点外,还具有较为均匀的孔径分布、较高的渗透能力及选择性等优点<sup>[10-11]</sup>。而在对 CMSMs 的研究中,如何通过调控 CMSMs 结构、获得具有更加优异分离性能和性能稳定的 CMSMs 成为研究热点。

CMSMs 前驱体化学结构与分子量的不同会直接导致前驱体的热稳定性、结晶性和自由体积等性能的差异,从而导致 CMSMs 的分离性能有较大差异。Qin 等<sup>[12]</sup>通过改变合成过程中封端剂的量来调节所得聚合物前体的黏度,从而实现调节所制备 CMSMs 气体渗透性能的目的。结果发现当聚酰胺酸(PAA)前体的特性黏度从 1.66 降至 0.65 dL/g 时,CO<sub>2</sub> 渗透性能从 383 Barrer [1 Barrer = 7.5 × 10<sup>-14</sup> cm<sup>3</sup>(STP)·cm/(cm<sup>2</sup>·s·Pa)] 降至 315 Barrer,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性从 21.5 上升至 34.6。这一现象主要是因为低特性黏度前体的超微孔体积相对较高,从而 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性较高。而涉及 CMSMs 前驱体分子量对 CMSMs 分离性能影响的相关研究还非常少。为了得到性能更优的 CMSMs,研究者进行了一系列改性研究。一般而言,无机添加剂的掺杂是最简单有效提升 CMSMs 气体渗透性能的手段之一。Li 等<sup>[13]</sup>通过将 CNTs 添加到的 PAA 前体共热解制备 CMSMs,结果表明,CMSMs 与 CNTs 的结合对提高气体分离性能有积极作用,主要是由于无机粒子的添加能够调节 CMSMs 孔隙,为气体分子提供额外的扩散通道。此外,Lua 等<sup>[14]</sup>使用溶胶-凝胶法成功制备了 PI-SiO<sub>2</sub> 复合膜,并通过真空下炭化制备得到 C-SiO<sub>2</sub> 膜,其 CO<sub>2</sub> 渗透性和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性分别到达 991 GPU [1 GPU = 7.5 × 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>(STP)·cm/(cm<sup>2</sup>·s·Pa)] 和 6.39,但是所制备的掺杂 CMSMs 选择性普遍不高。由此可见,不同分子量的前驱体对 CMSMs 的气体分离性能有较大影响,同时选择合适

的无机填料也是必要的。

本文以均苯四甲酸二酐(PMDA)和二氨基二苯醚(4,4'-ODA)为单体,N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂,合成耐热性能优异的 PMDA-ODA 型线性 PAA<sup>[15-16]</sup>,以 NaY 为添加剂,原位掺杂制备得到 CMSMs 用于 CO<sub>2</sub> 分离性能的研究。NaY 分子筛具有良好的热稳定性,且具有较大的开放孔道(0.74 nm)<sup>[17-18]</sup>,可直接作为气体传输通道。采用红外光谱表征所合成 PAA 的结构;研究了不同反应温度及反应时间对 PAA 分子量和制备的 CMSMs 气体分离性能的影响;此外探究了 NaY 分子筛不同含量在纯气和混合气条件下对 CMSMs 气体渗透性能的影响;同时考察了 CMSMs 在 70 d 内的老化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

PMDA、ODA,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;DMAc,分析纯,天津百伦斯生物技术有限公司;NaY 分子筛,硅铝比 2.5, Sigma-Aldrich;CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 纯气(≥99.99%,体积分数,下同)、CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气(15% CO<sub>2</sub>+85% N<sub>2</sub>),太原市钢铁集团。

### 1.2 PMDA-ODA 型 PAA 及原位掺杂 NaY 的 PAA 的制备

分别取 2.9 g ODA 以及 34 g DMAc 溶剂加入 100 mL 三口烧瓶中,在不同反应温度、转速为 200 r/min 的水浴锅中搅拌至 ODA 完全溶解。后称取一定量的 NaY 分子筛加入上述溶液中,继续搅拌至分散均匀。最后分 5 次加入 3.1 g PMDA,继续搅拌一定时间使其充分反应。保持 PMDA-ODA 的固含量为质量分数 15%。反应终止取出部分溶液测定溶液的黏度,其余溶液放置于冰箱中低温避光保存。其中反应温度分别取 0~5、10、15、25、35℃,反应时间分别取 5、6.5、8、9.5 h,NaY 含量占 PMDA-ODA 的质量分数分别为 0.2%、4%、6%、8% 和 10%。PMDA-ODA 型 PAA 合成路线如图 1 所示。

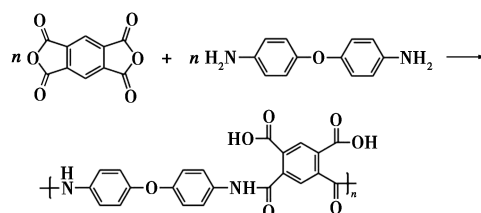


图 1 PMDA-ODA 型 PAA 合成路线

### 1.3 聚酰亚胺膜及原位掺杂 NaY 的混合基质膜的制备

将 2.7 g DMAc 加入到 7.3 g PAA(固含量为质量分数 15%)溶液中,放置于磁力搅拌器上搅拌 6~8 h 直至混合均匀,得到铸膜液(铸膜液 PAA 质量分数为 11%)。然后将铸膜液溶液均匀刮制成薄膜,将薄膜放置于真空烘箱 45℃ 干燥 12 h,后升温至 60℃ 干燥 12 h,最后 80℃ 干燥 12 h 除去残留溶剂。待烘箱温度降至室温后,在水中揭膜,60℃ 鼓风干燥箱中干燥到恒重,保存待用。制备的膜表示为 PAA- $M_x$ ( $M$  为分子量, $x=1,2,3,4$ );掺杂 NaY 分子筛的混合基质膜表示为 PAA- $M_x$ -NaY- $y$ ( $y$  表示 NaY 占 PAA 的质量分数,分别为 0、2%、4%、6%、8%和 10%)。

### 1.4 纯 CMSMs 及掺杂 NaY 的 CMSMs 的制备

将规格为 15 mm×15 mm 的 PAA 膜置于管式炉中,以 N<sub>2</sub> 作保护气进行程序升温炭化,即得 CMSMs。升温流程如下:以 5℃/min 的升温速率从室温升至 400℃,其中 100、200、400℃ 均恒温 30 min,300℃ 恒温 60 min;然后以 3℃/min 从 400℃ 升至 635℃,0.25℃/min 从 635℃ 升至 650℃,恒温 60 min,最后在 N<sub>2</sub> 保护下自然冷却到室温。将膜从管式炉中取出进行性能测试,其中 N<sub>2</sub> 流速为 60 mL/min。制备的膜表示为 CMS- $M_x$ ,掺杂 NaY 分子筛的炭分子筛膜表示为 CMS- $M_x$ -NaY- $y$ 。

### 1.5 PMDA-ODA 型 PAA 的特性黏度系数表征

比浓黏度采用乌氏黏度计测试,毛细管直径为 0.58 mm,测试温度为 25℃,测试标准为 GB/T 1632.1—2008。配制不同浓度的 PAA 溶液,使用黏度计测量 DMAc 溶剂降落时间,重复测定 5 次取平均值,作为溶剂的流出时间  $T_0$ 。使用同样的方法测量不同浓度 PAA 溶液的流出时间  $T$ 。根据公式(1)计算各溶液的增比黏度  $\eta_{sp}$ ,采用五点外推法<sup>[19]</sup>,根据公式(2)计算不同条件下合成的 PAA 的特性黏度系数 $[\eta]$ 。根据公式(3)计算了分子量  $M$ 。实验证明,当聚合物、溶剂和温度确定以后,特性黏度系数 $[\eta]$ 的数值只与高聚物平均相对分子质量有关,它们之间的半经验关系可用马克-豪威克(Mark-Houwink)方程式(3)~式(5)表示,其中 PAA 溶液浓度分别选取 0.03、0.015、0.01、0.007 5、0.006 g/mL。

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 \quad (1)$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C) \quad (2)$$

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (3)$$

$$\log[\eta] = \log K + \alpha \log M \quad (4)$$

$$M = ([\eta]/K)^{1/\alpha} \quad (5)$$

式中: $\eta$  和  $\eta_0$  分别为溶液黏度和溶剂黏度,Pa·s; $C$  为溶液浓度,g/mL; $K$  为比例常数; $\alpha$  为与分子形状有关的经验常数。查文献可得<sup>[20]</sup>: $K = 2.34 \times 10^{-5}$ ; $\alpha = 0.6867$ 。

### 1.6 CMSMs 的气体渗透性能测试

#### 1.6.1 CMSMs 纯气测试

CMSMs 的纯气渗透性能采用恒体积变压法进行测试<sup>[12,21]</sup>。在 101.325 kPa 的压差、298 K 下进行单组分气体渗透,渗透系数使用式(6)计算:

$$P = (dp/dt)[(VT_0L)/(p_0T_pA_m)] \quad (6)$$

其中: $P$  为渗透性能,cm<sup>3</sup>(STP)·cm/(cm<sup>2</sup>·s·kPa); $dp/dt$  为稳态下的压力增加率,kPa/s; $V$  为体积,cm<sup>3</sup>; $L$  为膜厚度,cm; $p_i$  为进料压力,kPa; $T$  为测量温度,K; $A_m$  为膜面积,cm<sup>2</sup>; $p_0$  为标准压力,kPa; $T_0$  为标准温度,K。在每次测量之前,将膜池的进料侧和渗透侧都抽空(<1.33×10<sup>-3</sup> Pa)。

#### 1.6.2 CMSMs 混合气测试

CMSMs 的混合气渗透性能采用恒压变体积法进行测试<sup>[22-23]</sup>。以 H<sub>2</sub> 作为吹扫气,标准温度和压力下,流速为 30 mL/min;进料气流速为 60 mL/min。膜池温度用恒温箱控制为 25℃。渗透侧气体组成用气相色谱分析得到。混合气渗透性能的计算如式(7):

$$P_i = (Q_iL)/(\Delta p_iA) \quad (7)$$

式中: $P_i$  为组分  $i$  的渗透系数,Barrer; $Q_i$  为组分  $i$  透过膜的体积流量,cm<sup>3</sup>(STP)/s; $L$  为膜厚,cm; $\Delta p_i$  为组分  $i$  在膜两侧的分压差,Pa; $A$  为有效膜面积,cm<sup>2</sup>。

使用公式(8)计算气体的选择性( $\alpha_{ij}$ )。

$$\alpha_{ij} = P_i/P_j \quad (8)$$

其中: $P_i$ 、 $P_j$  分别为组分  $i$  和  $j$  的渗透系数,Barrer; $i$  和  $j$  分别是纯气体渗透组分。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PMDA-ODA 型 PAA 的结构表征与稳定性

图 2(a)为合成的 PAA 红外光谱图。从图中可以看出,1 661、1 542、1 250、1 400 和 1 600 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰分别对应于酰胺 I 带、酰胺 II 带、酰胺 III 带<sup>[24]</sup>、酰胺基团的 C—N 伸缩振动和 C=O 的伸缩振动吸收峰,表明有酰胺基团(—CONH—)的存在,证明了二酐和二胺之间发生了缩合反应,成功制备得到 PAA。图 2(b)为 PAA 溶液的储存稳定性。由图可知,在一周时间内特性黏度和分子量略有上升,

然后逐渐下降。特性黏度和分子量升高的原因主要是因为存放时间较短时,聚合物链端基仍然具有一定活性,在低温保存条件下继续发生缩聚反应,使聚合物链在一定程度上延长,特性黏度随之增加。随着存放时间继续延长,分子量逐渐开始下降,主要因为在存放过程中 PAA 会发生降解。可以看出,合成溶液在存放 6 周左右依然能保持一定的分子量,表明在此存放环境中,合成的高分子具有一定的稳定性。

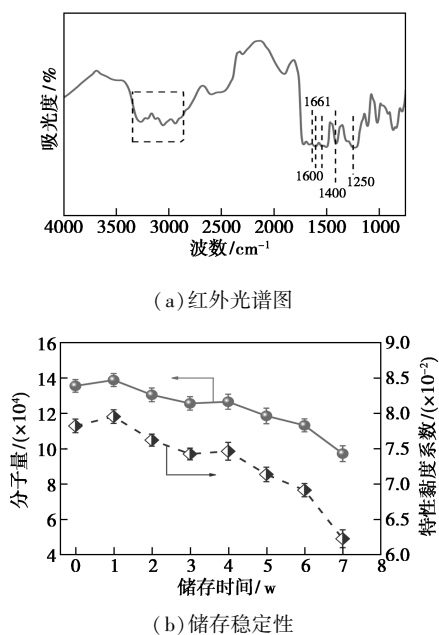


图 2 PMDA-ODA 型 PAA 的红外光谱图与储存稳定性

## 2.2 PMDA-ODA 型 PAA 的制备工艺条件探讨

### 2.2.1 反应时间对 PAA 分子量和 CMSMs 气体分离性能的影响

图 3 为反应温度为 0~5℃ 时,反应时间对分子量和 CMSMs 气体分离性能的影响。反应时间对聚合反应的反应程度和产物的分子量分布具有积极作用。图 3(a) 探究了反应时间对 PAA 分子量及特性黏度的影响,从图中可以看出,随着反应时间增加,分子量先增加后降低,在 6.5 h 时达到最大,为  $13.55 \times 10^4$ ,这是由于 6.5 h 高分子链达到一定长度,造成端基反应基团浓度急剧下降,表明二酐和二胺单体已充分反应。随着反应时间进一步延长,分子量逐渐下降,这是由于反应时间延长可能发生降解反应。图 3(b) 是反应时间对 CMSMs 气体分离性能的影响,从图中可以看出,随着反应时间增长,CO<sub>2</sub> 渗透系数增加,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性先增加后降低,6.5 h 达到最优,此时 CO<sub>2</sub> 渗透系数为 291 Barrer,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性为 30.5。反应时间为 5 h 的 CMSMs

气体渗透性能最差,可能是反应时间较短,合成的 PAA 分子量分布不均,热解过程中 CMSMs 的孔结构容易坍塌,造成孔堵塞。随着反应时间的增加,分子量分布趋于均一,故气体渗透性能提高。6.5 h 之后随着反应时间增加,CO<sub>2</sub> 渗透系数明显增加,选择性降低,这是因为随着反应时间增加分子量降低,自由体积分数增加,热解后得到的炭层结构更加疏松,气体通过 CMSMs 的孔道数量和孔径均增加,因此气体渗透系数增加;而炭层疏松使气体区分度变小,因此气体选择性降低。

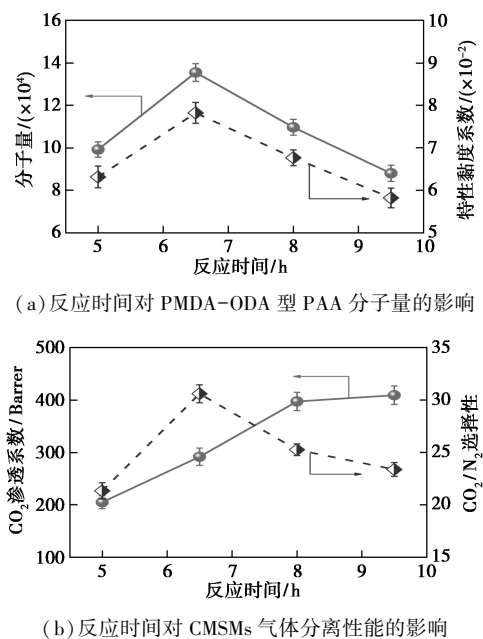
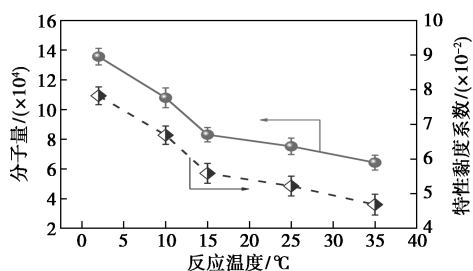


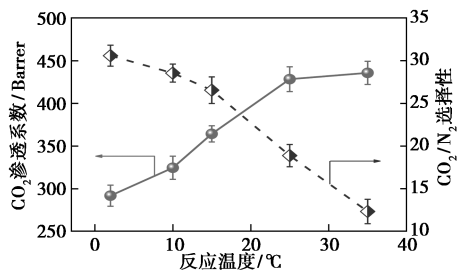
图 3 反应时间对 PMDA-ODA 型 PAA 分子量和 CMSMs 气体分离性能的影响

### 2.2.2 反应温度对分子量和 CMSMs 气体分离性能的影响

反应温度主要影响反应平衡,在单体摩尔系数一定的条件下决定着产物的性质。本实验分别研究了 0~5、10、15、25、35℃ 不同反应温度对反应过程的影响,计算产物的特性黏度和分子量大小,测试结果见图 4(a)。从图中可以看出,反应产物的分子量随着反应温度的提高而逐渐下降,这是因为 PMDA 与 ODA 的缩聚反应是放热反应,随着反应温度的提高,平衡向逆反应方向移动,得到的产物分子量下降<sup>[25]</sup>。反应温度对 CMSMs 性能的影响见图 4(b)。从图中可以看出,CO<sub>2</sub> 渗透系数随着反应温度的升高而升高,选择性逐渐降低,原因是反应温度升高分子量降低,自由体积增加,链段堆积密度减小,炭化后炭层间距增大,CMSMs 结构更加疏松,孔隙率变大,从而导致气体渗透性能提高,选择性降低。



(a) 反应温度对 PMDA-ODA 型 PAA 分子量的影响



(b) 反应温度对 CMSMs 气体分离性能的影响

图4 反应温度对 PMDA-ODA 型 PAA 分子量和 CMSMs 气体分离性能的影响

### 2.3 NaY 含量对 CMSMs 气体分离性能的影响

图5为NaY含量对CMSMs气体渗透性能的影响。从图中可以看出,随着NaY含量增加CO<sub>2</sub>渗透系数增加,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性先增加后降低,NaY质量分数为6%时达到最大,此时CO<sub>2</sub>渗透系数为699 Barrer,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性为47.6。CO<sub>2</sub>渗透系数增加的原因为:一方面NaY开放的孔道(0.74 nm)可作为气体传递通道,另一方面NaY与炭基质间的界面间隙、沸石与沸石间的颗粒间隙为气体渗透提供了更多的传输路径。选择性增加主要是因为NaY的微孔对于不同动力学半径的气体分子具有形状选择性,当NaY质量分数超过6%时,NaY在膜内发生团聚,从而导致CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性降低。

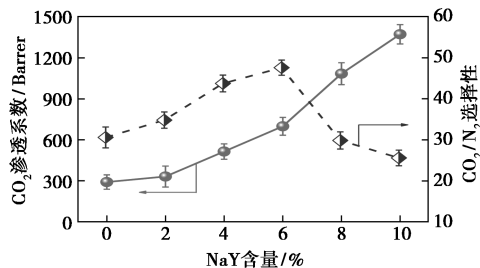
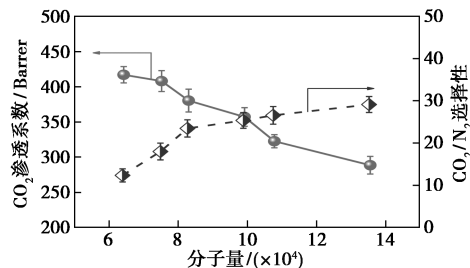


图5 NaY 含量对 CMSMs 气体渗透性能的影响

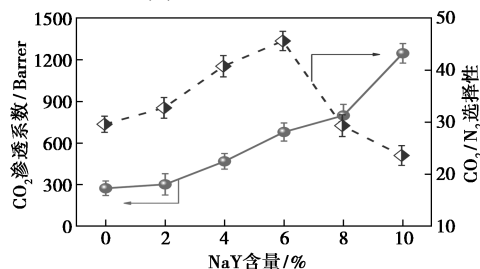
### 2.4 混合气体渗透性能

为了评估CMSMs在工业中的应用潜力,用模拟烟道气(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 15/85, 体积分数)对所制备的CMSMs进行测试。图6(a)、(b)分别为PAA分子量和NaY含量对CMSMs混合气体渗透性能的影响。

CMSMs在混合气中的分离性能与纯气具有相同的趋势,但混合气渗透性能均略低于纯气。分子量为 $13.55 \times 10^4$ 时,混合气渗透性能和选择性分别为288 Barrer和29.1。NaY质量分数为6%时,混合气渗透性和选择性分别为679 Barrer和45.6。这是由于混合气中存在竞争扩散<sup>[13]</sup>。



(a) PAA 分子量的影响



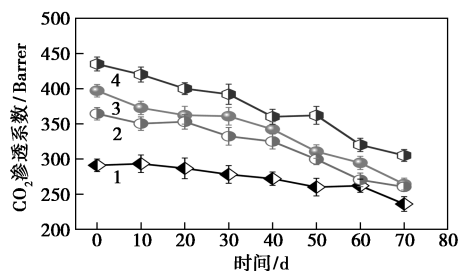
(b) NaY 含量的影响

图6 PAA 分子量及 NaY 含量对 CMSMs 混合气渗透性能的影响

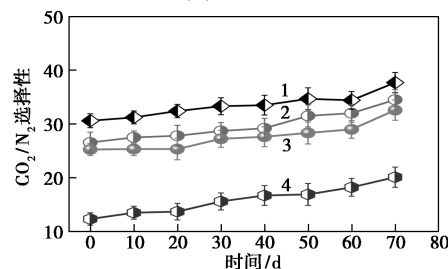
### 2.5 PAA 分子量和 NaY 含量对 CMSMs 耐老化性能的影响

#### 2.5.1 PAA 分子量对 CMSMs 耐老化性能的影响

图7为不同PAA分子量的CMSMs的物理老化



(a) 渗透性



(b) 选择性

1—CMS-M<sub>1</sub>; 2—CMS-M<sub>2</sub>; 3—CMS-M<sub>3</sub>; 4—CMS-M<sub>4</sub>

图7 PAA 分子量对 CMSMs 稳定性的影响

过程(其中,  $M_1 = 13.55 \times 10^4$ 、 $M_2 = 9.916 \times 10^4$ 、 $M_3 = 8.3 \times 10^4$ 、 $M_4 = 6.426 \times 10^4$ )。由图 7 可以看出,随着老化时间的延长,CMSMs 的  $\text{CO}_2$  渗透系数逐渐降低,选择性逐渐升高。气体渗透性能发生变化是由样品孔隙逐渐降低所致<sup>[26-27]</sup>。CMSMs 在老化过程中孔逐渐收缩,以实现热力学上更稳定的状态。由于无机炭材料具有稳定性,使得 CMSMs 在 70 d 内依然能保持较好的分离性能。从图中可以看出,PAA 分子量高的 CMSMs 的稳定性更佳,而分子量低的 PAA 所制备的 CMSMs 炭层较疏松,从而更易老化。

### 2.5.2 掺杂 NaY 的 CMSMs 耐老化性能

图 8 是 NaY 质量分数为 6% 时 CMSMs 的物理老化过程,70 d 时其  $\text{CO}_2$  渗透系数和  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  选择性分别为 632 Barrer 和 53.7。老化过程中,CMSMs 炭层密度增加,膜的渗透率降低,选择性升高。但是由于 NaY 良好的稳定性,其在碳基质层内部为 CMSMs 提供了一定的机械性能,所以抗老化性能得到提升。说明所制备的 CMSMs 具有工业应用潜力。

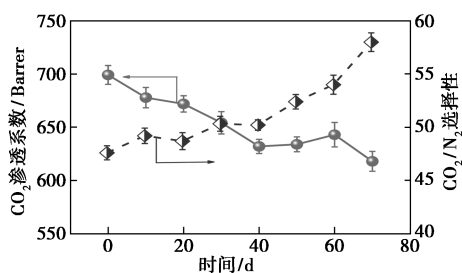


图 8 NaY 掺杂的 CMSMs 稳定性

### 2.6 气体分离性能与 Robeson 上限对比

图 9 为不同 PAA 分子量的 CMSMs 以及掺杂 NaY 的 CMSMs 气体渗透性能与 Robeson 上限对比图。从图中可以看出,原位掺杂的 CMSMs (CMS- $M_1$ -NaY-6%) 与直接掺杂的 CMSMs (CMS-NaY-6%) 相比表现出相近的  $\text{CO}_2$  渗透性以及更高的选择性。这是由于 CMS- $M_1$ -NaY-6% 可以避免较大界面孔隙的形成,使得炭基质更致密,选择性更高,

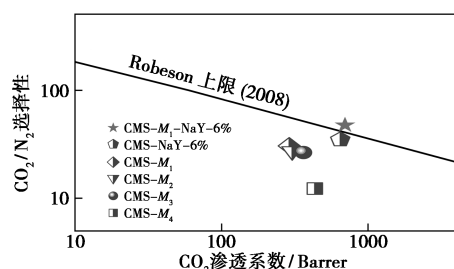


图 9 气体分离性能与 Robeson 上限对比图

且 CMS- $M_1$ -NaY-6% 的  $\text{CO}_2$  渗透性和  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  选择性均高于所有纯 CMSMs,超过了 2008 年的 Robeson 上限,表明其具有良好的工业应用前景。

### 3 结论

本文以 PMDA 及 ODA 为单体,NaY 为无机填料,采用原位掺杂的方法制备 CMSMs,用于  $\text{CO}_2$  分离性能研究。红外光谱表明二酐和二胺单体成功反应生成 PAA。同时研究了反应温度、反应时间和 NaY 含量对 CMSMs 气体渗透性能的影响,考察了混合气分离性能及老化性能。结果表明,在反应温度为  $0 \sim 5^\circ\text{C}$ 、反应时间为 6.5 h 时,合成的 PAA 分子量最大,为  $13.55 \times 10^4$ ,且所制备的 CMSMs 具有最佳的气体渗透性能( $\text{CO}_2$  渗透系数和  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  选择性分别为 291 Barrer 和 30.5);NaY 质量分数为 6% 时性能达到最优, $\text{CO}_2$  渗透系数和  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  选择性分别为 699 Barrer 和 47.6。这是因为 NaY 的加入一方面为气体传递提供了快速通道;另一方面 NaY 与炭基质间的界面间隙、沸石与沸石间的颗粒间隙为气体渗透提供了更多的传输路径。在 70 d 的老化性能测试中,CMS- $M_1$ -NaY-6% 表现出最佳的稳定性,主要是因为 NaY 为 CMSMs 提供了一定的机械性能。在模拟烟道气测试时发现,其气体分离性能与纯气具有相同的趋势,均略低于纯气,表现出优异的工业应用前景。

### 参考文献

- [1] Kang J N, Wei Y M, Liu L C, *et al.* Energy systems for climate change mitigation: A systematic review [J]. Applied Energy, 2020, 263: 114602-114618.
- [2] Abdel-Gawwad H A, Hassan H S, Vázquez-García S R, *et al.* Towards a clean environment: The potential application of eco-friendly magnesia-silicate cement in  $\text{CO}_2$  sequestration [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 252(10): 119875-119883.
- [3] Kamble A R, Patel C M, Murthy Z V P. Polyethersulfone based MMMs with 2D materials and ionic liquid for  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  and  $\text{CH}_4$  separation [J]. Journal of Environmental Management, 2020, 262: 110256-110267.
- [4] Ding S Y, Li X Q, Ding S Z, *et al.* Ionic liquid-decorated nanocages for cooperative  $\text{CO}_2$  transport in mixed matrix membranes [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 239: 116539-116548.
- [5] Wang Y H, Li L, Zhang X R, *et al.* Polyvinylamine/graphene oxide/PANI@CNTs mixed matrix composite membranes with enhanced  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  separation performance [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 589: 117246-117256.
- [6] Powell C E, Qiao G G. Polymeric  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  gas separation

- membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 279(1-2): 1-49.
- [7] Zhou B H, Li Q Q, Zhang Q, *et al.* Sharply promoted CO<sub>2</sub> diffusion in a mixed matrix membrane with hierarchical supra-nanostructured porous coordination polymer filler [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 597: 117772-117780.
- [8] Zhang X R, Zhang T, Wang Y H, *et al.* Mixed-matrix membranes based on Zn/Ni-ZIF-8-PEBA for high performance CO<sub>2</sub> separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 560: 38-46.
- [9] 廉玉姣, 王永洪, 张新儒, 等. N<sub>2</sub> 优先渗透 ZIF-8 复合膜的制备及其 CO<sub>2</sub> 捕集[J]. *化工学报*, 2019, 70(9): 3573-3581.
- [10] Joglekar M, Itta A K, Kumar R, *et al.* Carbon molecular sieve membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separations: Evaluating subambient temperature performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 569: 1-6.
- [11] Zhu X, Tian C C, Chai S H, *et al.* New tricks for old molecules: Development and application of porous N-doped, carbonaceous Membranes for CO<sub>2</sub> separation [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(30): 4152-4158.
- [12] Qin G T, Cao X F, Wen H, *et al.* Fine ultra-micropore control using the intrinsic viscosity of precursors for high performance carbon molecular sieve membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 177: 129-134.
- [13] Li L, Song C W, Jiang D W, *et al.* Preparation and enhanced gas separation performance of carbon/carbon nanotubes (C/CNTs) hybrid membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 188: 73-80.
- [14] Lua A C, Shen Y. Preparation and characterization of polyimide-silica composite membranes and their derived carbon-silica composite membranes for gas separation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 220: 441-451.
- [15] Pirouzfard V, Moghaddam A Z, Omidkhan M R, *et al.* Investigating the effect of dianhydride type and pyrolysis condition on the gas separation performance of membranes derived from blended polyimides through statistical analysis [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20: 1061-1070.
- [16] Wang K, Suda H, Haraya K. The characterization of CO<sub>2</sub> permeation in a CMSM derived from polyimide [J]. *Separation and Purification Technology*, 2003, 31(1): 61-69.
- [17] Lee K X, Valla J A. Investigation of metal-exchanged mesoporous Y zeolites for the adsorptive desulfurization of liquid fuels [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 201: 359-369.
- [18] Guo X Q, Bao L, Chang L P, *et al.* Influence of modifications on the deep desulfurization behavior of NaY and Na13X zeolites in gasoline [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26: 13138-13146.
- [19] 冯颀. 外推法测定聚氧乙烯特性黏数 [J]. *当代医学*, 2009, 32(15): 26-27.
- [20] 方雪, 苏桂明, 姜海健, 等. N,N-二甲基乙酰胺体系均苯型 PAA 的 Mark-Houwink 方程参数测定 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(11): 137-141.
- [21] Koros W J, Pau D R. Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay [J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1976, 14: 1903-1907.
- [22] Wang Y H, Zhang X R, Li J P, *et al.* Enhancing the CO<sub>2</sub> separation performance of SPEEK membranes by incorporation of polyaniline-decorated halloysite nanotubes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 573: 602-611.
- [23] 侯蒙杰, 张新儒, 王永洪, 等. 聚乙烯胺/埃洛石纳米管混合基质膜的制备及其 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分离 [J]. *化工学报*, 2018, 69(9): 4106-4113.
- [24] 李焱, 于俊荣, 刘兆峰. PAA 的合成及其酰胺化研究 [J]. *合成纤维*, 2006, 35(14): 6-9.
- [25] Papk S K, Farris R J. Dry-jet wet spinning of aromatic polyamic acid fiber using chemical imidization [J]. *Polymer*, 2001, 42(26): 10087-10093.
- [26] Hays S S, Sanyal O, León N E, *et al.* Envisioned role of slit bypass pores in physical aging of carbon molecular sieve membranes [J]. *Carbon*, 2020, 157: 385-394.
- [27] Xu L R, Rungta M, Hessler J, *et al.* Physical aging in carbon molecular sieve membranes [J]. *Carbon*, 2014, 80(1): 155-66. ■

(上接第 158 页)

WSH-2 催化剂相比,对典型 VOCs 的高效转化温度降低了 5~40℃,催化剂的活性温度窗口进一步向低温方向拓展。

(2) 工业应用长周期结果显示,WSH-5 催化剂对橡胶废气和污水场挥发性废气的处理效果良好、性能稳定,出口浓度分别低于 20 和 60 mg/m<sup>3</sup>,满足国家和地方排放标准要求。

### 参考文献

- [1] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB/31570—2015,石油炼制工业污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2015.
- [2] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB/31571—2015,石油化学工业污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2015.
- [3] 刘忠生,廖昌建,王宽岭,等.炼化行业 VOCs 废气治理典型技术与工程实践[J]. *炼油技术与工程*, 2017, 47(12): 60-64.
- [4] 刘忠生,王新,王海波,等.炼化 VOCs 废气安全高效热氧化技术[J]. *炼油技术与工程*, 2018, 48(12): 1-6.
- [5] 王新,陈玉香,王学海,等.WSH-2 型催化剂在环氧丙烷/苯乙烯装置废气处理中的工业应用[J]. *化工环保*, 2014, 34(3): 240-244.
- [6] 陈玉香,刘忠生,王新,等.WSH-1 催化剂在炼厂污水场废气治理中的应用[J]. *石油化工安全环保技术*, 2009, 25(3): 48-51, 67.
- [7] 陈玉香,林建华,巫黎庶,等.WSH-1 催化燃烧催化剂在炼油厂污水场废气治理中的应用[J]. *石油炼制与化工*, 2009, 40(2): 45-48.
- [8] 刘忠生,王新,王海波,等.炼油污水处理场 VOCs 和恶臭废气处理技术[J]. *石油炼制与化工*, 2018, 49(5): 88-91. ■