

## 知识介绍

# 炭分子筛膜的制备与改性

任 莉,高会元,张丽红,朱国颖

(河北理工大学化工与生物技术学院,河北 唐山 063009)

**摘要:**炭分子筛膜是近年来发展起来的高效、新型气体分离膜,具有良好的气体分离选择性,高的热和化学稳定性,但其气体分离选择性与气体渗透通量却不能同时达到很高的要求。综述了炭分子筛膜的制备材料,重点讨论了化学方法和物理方法对制备炭膜的前驱体进行改性,展望了炭分子筛膜的未来发展方向。

**关键词:**炭分子筛膜;改性;聚酰亚胺

**中图分类号:**TQ028.8

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2009)07-0089-03

## Preparation and modification of carbon molecular sieve membranes

REN Li, GAO Hui-yuan, ZHANG Li-hong, ZHU Guo-ying

(College of Chemical Engineering and Biological Technology, Hebei Polytechnic University, Tangshan 063009, China)

**Abstract:** Carbon molecular sieve membrane is a high-performance and new type of gas separation membrane, which has been developed well in recent years. It has good gas separation selectivity and high thermal and chemical stability, but the separation and gas flux cannot meet the high demands at the same time. The development of carbon membranes in recent years is reviewed and the chemical and physical methods of modifying the precursor of carbon membrane are discussed in this paper. The direction of developing in the future for the carbon membranes is pointed out.

**Key words:** carbon molecular sieve membrane; modification; polyimide

近年来,膜分离过程作为一门新型的高分离、浓缩、提纯和净化技术,已在海水淡化、工业废水治理、超纯水的制备及气体分离等方面得到广泛应用。炭分子筛膜(CMSM)是一种用于气体分离的新型、高效、节能的无机分离膜,通常是指由含碳物质在惰性气体或者真空保护条件下经高温热解炭化制成的微孔分离膜,其孔径尺寸接近于气体分子直径,可以根据分子筛机理对气体混合物进行分离,它不仅具有较高的耐高温、高压、耐酸碱、耐化学溶剂的能力,以及较高的机械强度,而且还具有比较均一的孔径分布和较高的渗透性和分离选择性<sup>[1]</sup>。

虽然炭膜在气体分离领域有着独特的优势,但是其渗透通量不高仍然是其工业化进程的极大障碍,针对这一问题除了通过研制合成新型前驱体膜材料来调整炭膜的炭结构和微孔结构外,研究者逐渐把目光转移到对前驱体的改性与设计上,对炭膜前驱体进行修饰改性已经成为发展新型气体分离炭膜的一种重要途径。

## 1 制备炭膜的前驱体材料

制备炭膜的膜材料一般要求有良好的热固性,

在炭化过程中不发生熔融或变形,同时要求热收缩较小。除此之外,原料还必须具有较高的含碳率。通常制备炭膜的原料可分为有机高分子聚合物、各种煤及煤衍生物、植物基炭粉及石油焦3类。聚合物的组成稳定、成分单一,不会存在杂质而影响炭膜性能,因而大多选用聚合物作为前驱体材料,这些聚合物材料主要有纤维素类衍生物、聚丙烯腈、聚酰亚胺及其衍生物、聚糠醇、聚醚砜酮、酚醛树脂、聚乙烯吡咯烷酮等。随着对聚合物膜研究的不断深入,很多聚合物膜都已经达到工业化应用<sup>[2]</sup>。近年来研究者集中于研究单一聚合物作为前驱体的膜材料,开发了一些新型的炭膜前驱体材料,但无论对于任何一种聚合物为前驱的炭膜来说,渗透通量与选择性的矛盾仍然难以得到解决。

## 2 炭分子筛膜的改性

为了进一步提高炭膜的气体渗透性能,近年来各国学者逐渐把目光转移到对前驱体的改性与设计上,采用不同的物理和化学方法对炭膜前驱体进行改性研究,从而进一步改善炭膜的通量和分离

收稿日期:2009-03-09

基金项目:河北省自然科学基金项目资助(B2009000739);河北省教育厅计划项目资助(2008452);唐山市重点实验室项目(08360204A-1)

作者简介:任莉(1983-),女,满族,硕士生;高会元(1963-),男,博士,教授,主要研究方向为无机膜制备与应用,通讯联系人,hygao@tju.edu.cn。

选择性能。目前主要有以下几种改性方法:对炭膜材料前驱体进行“接枝”、聚合物共混、有机/无机掺杂改性和聚合物共聚合成的办法对前驱体基质进行改性来修饰炭膜的形态提高炭膜的渗透性能。

### 2.1 对炭膜材料前驱体进行“接枝”

在有机聚合物前驱体中引入易分解的官能团,利用官能团的热分解提高炭膜的渗透性能。Kim 等<sup>[3]</sup>将羧酸基团引入聚酰胺酸并且研究了不同数量羧基的引入对所制备炭膜的分选性能的影响,认为在炭化过程中羧基的分解造成了炭膜内部孔容的增大,起到了“造孔”的作用,从而影响了炭膜气体分离性能。700℃下将所合成的前驱体炭化所制备的炭膜 O<sub>2</sub> 渗透系数达到了 70.7 MPa, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性达到 9 左右。Kim 等<sup>[4]</sup>还将碱金属取代的磺化聚酰亚胺作为前驱体,制备了最终含有碱金属的炭膜,考察了 3 种碱金属离子(Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>)的存在对炭膜气体分离性能的影响。最终发现所制备的含 Li<sup>+</sup>的炭膜 O<sub>2</sub> 选择性在 5.7 左右。研究发现碱金属离子对于提高膜的热稳定性有很大帮助,并且气体渗透系数随着离子直径的增加而增大。对于炭化之后的炭膜通过 XRD 分析发现炭层间距也随着离子直径的增加而增大, Kim 等认为由于离子直径的不同所引起的炭层间距的变化是导致炭膜具有不同渗透能力的主要原因。

Gomez-de-Salazar 等<sup>[5]</sup>以桃壳为原料,用 HNO<sub>3</sub> 和 O<sub>2</sub> 对原料炭化产物进行氧化,在炭化产物表面引入含氧基团,然后再经过一定温度下的热处理使部分含氧基团分解,得到吸附选择性能较高、适用于分离 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合气体的炭分子筛膜。

### 2.2 聚合物共混

采用聚合物共混炭化是一种有效的增加炭膜孔隙率的方法:将具有热不稳定性的聚合物和作为炭基质的高聚合物通过溶剂的混合、溶解、固化并制成聚合物混合纤维,然后经过热解、炭化而形成多孔炭纤维<sup>[6]</sup>。受此启发,炭膜研究者将热稳定性聚合物前驱体和易分解的聚合物共混制备成共混改性聚合物膜,再经过热解炭化,易分解的聚合物分解后以气体的形态挥发出去,在炭膜中形成大量有利于气体分子透过的孔道,极大地提高了气体的渗透通量。

Kim 等<sup>[7]</sup>将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)加入到聚酰亚胺前驱体中,成功制备了对直径较小的气体分子有很好分离效果的炭膜。气体的渗透系数随 PVP 含量的增加而增大,但随炭化终温的升高而减少,炭层间距和气体渗透系数有着相同的变化规律。他们

在 550℃炭化制备 PVP 质量分数为 10%的炭膜, O<sub>2</sub> 渗透系数达 63 MPa, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 理想分离系数保持在 10 左右, 700℃炭化所制备的炭膜, O<sub>2</sub> 渗透系数为 23 MPa, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 理想分离系数达到 14。

Zhang 等<sup>[8]</sup>将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)加入到聚醚砜酮(PPEsk)前驱体中,成功制备了渗透通量和选择性都较好的炭膜,他们在 650℃制备的含 PVP 的复合炭膜, O<sub>2</sub> 的渗透系数达 20 MPa, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的选择性达到 10.3 左右。

### 2.3 有机/无机掺杂改性

在聚合物前驱中引入对气体分子有输导作用的无机粒子,利用纳米粒子所具有的“尺寸效应”、“界面效应”以及“隧道效应”增加炭膜孔隙率,减小气体分子传质阻力,从而增大气体渗透系数。或将金属或金属盐(如 Pt、Pd、Ag 等)添加到有机前驱体中,利用金属对不同气体的特殊吸附作用从而提高炭膜的分选选择性能。

#### 2.3.1 无机粒子引入有机前驱体

沸石分子筛是一类具有规则孔道结构的无机材料,广泛应用于吸附分离、催化等相关领域,由于该种材料自身孔隙结构发达、孔径均一,并且可以改变制备条件控制其孔径大小,因此是一种可以提高炭膜渗透系数的理想填充材料。

Liu 等<sup>[9-10]</sup>采用纳米级粒度的 ZSM-5 沸石添加到聚酰亚胺溶液中,热解后得到 ZSM-5 沸石/炭杂化膜,通过沸石含量和炭化温度对炭膜的气体分离性能进行调节。当沸石质量分数在 9.1%时,炭膜对 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性达 14.4,同时 O<sub>2</sub> 渗透性达到 43.1 MPa,与纯炭膜相比,在保持高选择性的前提下炭膜的渗透性能显著提高。

Shiflett 和 Foley<sup>[11]</sup>通过向聚合物前驱体中加入沸石(SSZ-13)或 TiO<sub>2</sub> 作为涂膜液制得的炭膜不仅增加了气体渗透通量,同时也具有比较理想的气体选择性。

在聚合物分离膜中,硅橡胶类聚合物对 O<sub>2</sub> 有较高的渗透系数,但理想分离系数很低。PI 常用有机硅低聚体进行化学改性,一种是一端带有 2 个氨基的聚硅氧烷,另一种是在硅氧烷的两端都带有氨基或氨基丙基。Park 等<sup>[12]</sup>将硅橡胶(PMDS)植入到聚酰亚胺前驱体然后经过热解制备了 C/SiO<sub>2</sub> 膜,随着 SiO<sub>2</sub> 含量的增加,炭膜的气体渗透性增加而选择性相对下降。随后系统地研究了不同种类的含二氧化硅的聚合物以及含硅聚合物链长度对所制备的炭膜的气体分离性能的影响,得到的结论是有机前驱体

中所引入的含硅聚合物链长度越长,气体渗透性增加,而选择性会相对降低。

### 2.3.2 在有机前驱体中引入金属或金属盐

Zhang 等<sup>[13]</sup>选择镍作为掺杂金属,将镍粒子掺杂到酚醛树脂溶液中,然后采用浸渍涂膜法在氧化铝支撑体上制备了含镍复合炭膜,结果表明在掺杂了1%镍粒子后,复合炭膜对氢气的渗透系数有明显提高。

### 2.4 聚合物前驱体的共聚合成

理想的气体分离膜材料应同时具有高透气性和高透气选择性,但由于渗透性和选择性是相反的关系,即高渗透性分离膜材料常常具有低分离选择性,而高分离选择性的分离膜材料常常渗透性很低<sup>[14]</sup>。在目前已经商业化的高分子材料中,难以找到透气性和选择性都比较好的气体分离膜材料。共聚是调节和改善聚酰亚胺气体分离性能最有效的方法之一。向自由体积较小、透气性差但透气选择性高的聚酰亚胺分子主链中引入第三或第四单体,可以破坏聚酰亚胺分子结构的对称性和重复规整性,从而增大自由体积,降低刚性聚酰亚胺的链间作用力和结晶度,改善气体分离性能<sup>[15]</sup>。如果将具有良好渗透性的材料和良好选择性的材料共聚,可望得到兼具二者性能的材料。

Shao 等<sup>[16]</sup>将自由体积大、玻璃化温度高的6FDA作为聚酰亚胺的二酐单体,与二胺单体共聚,在一定的程序升温条件下炭化制得的高性能炭分子筛膜,对H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>的选择性高于其他气体。Kim 等<sup>[17]</sup>制备了各种含极性基团的6FDA型聚酰亚胺,其中6FDA-DAP型共聚的聚酰亚胺的CO<sub>2</sub>渗透系数为3.86 MPa,CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分离系数达到78.82。Koros<sup>[18]</sup>使用含—CF<sub>3</sub>基团以及含有多—CH<sub>3</sub>基团共聚型的聚酰亚胺(AP)为前驱体,所制备的炭膜对氧气渗透系数达到80 MPa以上,理想分离系数达到7~8。在聚酰亚胺侧链上引入功能基团,增强了聚合物在炭化过程中的结构稳定性,从而避免了炭化过程中聚合物结构的完全变化,从而达到提高气体渗透通量的目的。

### 3 炭膜研究的前景

炭膜在气体分离和回收、腐蚀性溶液的分离和污水处理方面具有广泛应用前景。对于气体膜分离材料而言,气体渗透性与选择性是评价膜材料性能的2个核心参数,同时渗透性与选择性又是一对矛盾,

一种膜材料往往很难兼具高的渗透性与选择性。对炭分子筛膜进行改性研究已经引起广泛关注,通过各种方法实现炭分子筛膜的改性对于改善其分离性能从而提高其性价比具有重要意义,因此对炭分子筛膜进行改性处理,增强聚合物间的相容性,从而制备高通量和高选择性的复合炭膜,将是炭膜未来发展的一个重要研究方向。

### 参考文献

- [1] Jha P, Way J D. Carbon dioxide selective mixed-matrix membranes formulation and characterization using rubbery substituted polyphosphazene [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 324(1/2): 151 - 161.
- [2] 刘庆岭, 王同华, 王楠, 等. 炭膜的功能化及其在气体分离上的应用[J]. *膜科学与技术*, 2008, 28(4): 91 - 95.
- [3] Kim Y K, Lee J M, Park H B, et al. The gas separation properties of carbon molecular sieve membranes derived from polyimides having carboxylic acid groups[J]. *J Membr Sci*, 2004, 235(1/2): 139 - 146.
- [4] Kim Y K, Park H B, Lee Y M. Carbon molecular sieve membranes derived from metal-substituted sulfonated polyimide and their gas separation properties[J]. *J Membr Sci*, 2003, 226(1/2): 145 - 158.
- [5] Gomez-de-Salazar C, Sepulveda-Eseribano A, Rodriguez-Reinoso F. Preparation of carbon molecular sieves by controlled oxidation[J]. *Carbon*, 2000, 38(2): 1879 - 1902.
- [6] 王楠. 沸石/炭杂化膜的制备及其气体分离性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [7] Kim Y K, Park H B, Lee Y M. Gas separation properties of carbon molecular sieve membranes derived from polyimide/polyvinylpyrrolidone blends: Effect of the molecular weight of polyvinylpyrrolidone [J]. *J Membr Sci*, 2005, 251(1/2): 159 - 167.
- [8] Zhang Bing, Wang Tonghua, Wu Yonghong, et al. Preparation and gas permeation of composite carbon membranes from poly(phthalazinone ether sulfone ketone) [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 60(3): 259 - 263.
- [9] Liu Q, Wang T, Qiu J, et al. A novel carbon/ZSM-5 nanocomposite membrane with high performance for oxygen/nitrogen separation [J]. *Chem Commun*, 2006, 11(10): 1230 - 1232.
- [10] Liu Q, Wang T, Qiu J, et al. Zeolite married to carbon: A new family of membrane materials with excellent gas separation performance [J]. *Chem Mater*, 2006, 18(1/2): 6283 - 6288.
- [11] Shiflett M B, Foley H. On the preparation of supported nanoporous carbon membranes [J]. *Membr Sci*, 2000, 179(1): 27 - 30.
- [12] Park H B, Lee Y M. Pyrolytic carbon-silica membrane: A promising membrane material for improved gas separation [J]. *J Membr Sci*, 2003, 213(1/2): 263 - 272.
- [13] Zhang L X, Chen X H, Zeng C F, et al. Preparation and gas separation of nano-sized nickel particle-filled carbon membranes [J]. *J Membr Sci*, 2006, 281(1/2): 429 - 434.
- [14] 王丽娜, 曹义鸣, 周美青, 等. 共聚聚酰亚胺膜材料的合成及其气体渗透性能研究[J]. *高分子学报*, 2008(8): 753 - 758.

产1~3个滤芯(总宽是61 cm左右)且可完成直径为7.0~20.3 cm的滤芯的生产。绕线机采用一个五站式转塔装配机,通过控制材料前缘到后缘的取向,生产柱状滤芯。Elsner式样的AFW绕线机设计容纳2.1 mm厚的材料。在缠绕过程中,通过自动纸幅张力仪监控以维持适当的纸幅张力。

除缠绕滤芯外,Elsner型AFW吸附性滤芯绕线机设计向滤芯的后缘插入一个长形泡沫材料,之后用透明外包装膜密封住滤芯。成品滤芯上盖有操作工进行的可调缠绕数目,将包装膜后缘密封即完成产品。

该公司地区销售经理 Larry Fischer 补充说:“我们对于这项新发明能够投入净化器市场非常兴奋。过滤工业具有巨大发展潜力,Elsner 准备迎合对新材料和工艺具有挑战性的需求,并随其一起发展”。 Filtration + Separation, 2009 - 05 - 06

### 新型表面浮渣去除系统

芬兰 Finnchain 公司开发出一种带有低水耗、无能源消耗装置的新型表面浮渣去除系统。

Finnchain 公司称,引进新型表面浮渣去除系统是为了替换矩形沉降槽除渣设备,沉降槽利用浮渣管子除渣,耗水量大。由于脱氮技术在污水处理过程中产生大量的表面浮渣,因此目前开发新型除渣系统是有必要的。

据 Finnchain 公司说,新型表面浮渣去除系统能以恒定的水流去除表面浮渣,无需附加任何能源,去除表面烂泥所需的水量每天约 2 m<sup>3</sup>,比传统除渣系统用水量少 80%。采用 Finnchain 公司的新型除渣系统,处理水导入溢流渠中,表面浮渣定向进入浮渣箱,然后由泵抽出。

Finnchain 补充说,新型表面浮渣去除系统最重要的好处是不用马达或其他能耗设备。表面烂泥的去除量可根据水

量调整。通过改变水位调节器可调整从澄清桶到溢流槽的表面水流量。由于漂浮物能将调节器维持在一个选择的高度,因此水槽中表面水位正常变动  $\pm 30$  mm 是不会出现问题的。当水槽中水面上升或下沉时,水位调节器的高度随水面的浮游物改变。带出管中表面浮渣的所需的水量通过溢流槽中的调节器进行调整。

该系统已经进行了现场试验,且目前在芬兰的 Hmeenlinna 污水处理厂正投入使用。试验结果表明,Finchain 系统高效率运作,与传统表面浮渣去除系统相比,水耗量显著降低。新型除渣系统也可用于饮用水处理和油分离领域。

Filtration + Separation, 2009 - 04 - 27

### 具有备用泵功能的燃料循环系统

RCI 科技发展有限公司 (RCI Technologies) 最近向柴油净化器和燃料循环系统引进了 RS 660-11-DPU-UL。

DPU 或者双重泵浦单元,是 RCI 公司燃料循环系统 (FRS) 的最新模型。RCI 公司指出,设计这种模型的目的是为了根据预定程序自动循环和清洗顾客燃料储存罐中的燃料。DPU 有 2 台油泵,可使燃料在系统中循环。而 RCI 公司的其他 FRS 单元采用的是单泵。RCI 公司的总裁 Robert Randle 指出,“双泵的好处是:如果主系统发生故障,用户可以通过备用泵保证安全”。

所有 FRS 单元均使用 RCI 公司专利保护的无过滤技术,对主要燃料进行净化并去除 100% 自由水(包括被乳化的水)以及 98% 燃料中被污染的正常固体或微粒(包括烂泥和海藻)。

据 RCI 公司称,所有 FRS 单元均由防水型金属软管 (UL-listed) 制成并经过绿色清洁认证,而且控制系统安装一个在防风雨、重点锁定的小仓内 (NEMA 4)。系统配备有报警器,以便在泵浦失

败、净化器高水位、系统高压和燃料滤网器泄漏情形下报警使用户察觉。

Filtration + Separation, 2009 - 04 - 15

### 可口可乐公司使用生物基原料制备瓶子

新达沙尼水瓶所使用的乙二醇将使用糖类原料来制备。在饮料工业中,一项重要的举措是使用生物基原材料。2009 年末,可口可乐公司将引入达沙尼品牌的水瓶,这种水瓶所使用的生物基原料质量分数高达 30%。

聚(对苯二甲酸-乙二醇)酯 (PET) 是制备饮料瓶代表性的原材料,PET 材料则是由乙二醇和对苯二甲酸反应得到。新达沙尼水瓶所使用的乙二醇源于糖类物质,而通常所依赖的是石油和天然气原料。

可口可乐公司没有揭示生产该生物基乙二醇原料化学公司的名称,可口可乐公司可持续包装策划部门主管 Michael Schultheis 说,公司将从印度和巴西获得这些糖类原料。一印度公司自称是世界上利用糖类原料制备乙二醇唯一的生产商,通过乙醇-环氧乙烷工艺进行生产,其生产能力已达到 12.5 万 t/a。João Parolin 首席执行官介绍,巴西乙二醇唯一的生产商是 Oxiteno 公司,该公司只是在研究如何利用甘蔗和乙醇生产乙二醇及其他化学品,而不是在生产。

可口可乐公司的目标是引入基于 100% 可循环利用、可再生原料制备的瓶子。Michael Schultheis 说,该公司已经研究了一种生物基可代替对苯二甲酸的原料,该原料可以与乙二醇反应制备 PET。该公司坚持使用 PET 的一个原因是它的可循环能力。该公司最近已经在美国斯巴坦堡 (Spartanburg, S. C., USA) 建立了一个工厂,能够回收利用 1 亿磅 (约 4.5 万 t) 的瓶子,制备成汽水瓶。

Chemical & Engineering News, 2009, 87(21): 9

(上接第 90 页)

- [15] Song Chengwen, Wang Tonghua, Wang Xiuyue, *et al.* Preparation and gas separation properties of poly(furfural alcohol)-based C/CMS composite membranes[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 58(3): 412 - 418.
- [16] Shao Lu, Chung Tai-Shung, Pramoda K P. The evolution of physico-chemical and transport properties of 6FDA-durene toward carbon mem-

branes; from polymer, intermediate to carbon [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 84(1/3): 59 - 68.

- [17] Kim K J, Park S H, So W W, *et al.* CO<sub>2</sub> separation performances of composite membranes of 6FDA-based polyimides with a polar group [J]. J Membr Sci, 2003, 211(1): 41 - 49.
- [18] Koros W J, Ghosal A S. Air separation properties of flat sheet homogeneous pyrolytic carbon membranes [J]. J Membr Sci, 2000, 174(2): 177 - 188. ■