

·研究简报·

聚糠醇炭分子筛膜的制备及 O_2/N_2 分离性能研究*

宋成文^{1**} 王同华^{2**} 王秀月²

(¹大连海事大学环境科学与工程学院环境信息研究所 大连 116026)

(²大连理工大学化工学院 精细化工国家重点实验室碳素研究室 大连 116012)

摘要 以草酸为催化剂将糠醇单体直接聚合成所需黏度的聚糠醇液体作为涂膜液, 仅需一步涂覆便可在价格低廉的煤基炭管支撑体上制备出高性能的聚糠醇炭分子筛膜. 聚糠醇炭分子筛膜的热解过程、微观形貌和分离性能分别采用热重分析、扫描电镜以及 O_2 、 N_2 渗透实验进行表征. 实验结果表明制备出的聚糠醇炭分子筛膜表面均匀且无缺陷. 聚糠醇在热解过程中最终转化成具有超微孔的乱层石墨微晶结构. 热解温度升高导致了起分离作用的有效超微孔尺寸的减小, 进而表现出 O_2 、 N_2 的渗透速率逐渐降低, O_2/N_2 的选择性逐渐增大的趋势. 不同热解温度下制备的炭分子筛膜的 O_2 渗透性和 O_2/N_2 选择性之间关系均超出了传统聚合物膜的 Robeson 上限.

关键词 制备, 聚糠醇, 炭分子筛膜, 气体分离

目前, 用于气体分离的膜材料主要是聚合物膜^[1,2], 尽管其成本较低, 但是聚合物膜耐酸、碱和高温、高压的能力较差, 而且聚合物膜渗透、分离性能受 Robeson 上限限制. 为了提高气体的分离性能, 许多研究者尝试开发一些新的膜材料进行气体分离, 炭膜便是其中一种新型的无机膜材料^[3,4]. 炭膜, 从结构上来说主要分为两类: 均质炭膜和复合炭膜. 均质炭膜质地较脆、易碎, 在实际应用过程中很难作到很薄. 如果将聚合物前驱体涂覆在具有较高机械强度的多孔支撑材料上经热解制备出复合炭膜则不仅能够提高炭膜的机械强度, 而且还可将炭膜做到很薄, 进而改善炭膜的渗透性能. 因此, 制备复合炭膜是解决目前均质炭膜强度差、难于广泛应用的有效方法之一. 聚糠醇是一种具有很高交联程度的热固性树脂, 不仅成本低廉, 而且在热解后具有较高的残炭量以及能够形成有利于气体分离的特殊孔隙结构, 曾被许多研究者采用作为制备气体分离炭膜的优良材料^[5~9]. 在聚糠醇基复合炭膜的制备过程中, 普遍采用商品聚糠醇作为制备炭膜的前驱体材料. 但这种聚糠醇本身是一种高黏度的产品, 因此需要将其溶解到丙酮等有机溶剂中稀释后才能用于成膜. 实际上, 聚糠醇中溶剂的引入对炭膜制备是不利的, 聚糠醇在溶剂中的分散程度以及在干燥中

溶剂的脱除都会对炭膜性能产生负面的影响. 国外的研究者为了能够制备出无缺陷的聚糠醇基气体分离炭膜, 在炭膜的成膜方法上下了很大的功夫, 分别尝试了采用刷涂法^[5]、喷涂法^[6]、浸渍涂膜法^[7]、蒸气沉积聚合法^[8]以及超声波沉积法^[9]来不断提高炭膜的成膜效果和分离性能. 增加了复合炭膜制备工艺的复杂性, 不易于推广. 为了能够用最简单的成膜方法制备出高性能的聚糠醇气体分离炭膜, 本文采用糠醇在草酸为催化剂作用下直接聚合成所需黏度的聚糠醇液体作为涂膜液, 避免了溶剂的引入产生的负面影响, 仅需一步涂膜便可在价格低廉的煤基管状支撑体上制备出具有高 O_2/N_2 分离性能的聚糠醇气体分离炭膜, 简化了复合炭膜的制备工艺.

1 支撑体

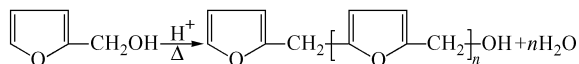
实验中选用自制的煤基炭管(外径为 8 mm, 内径为 6 mm, 平均孔径为 0.11 μm , 孔隙率为 40.3%)作为支撑体. 具体制备方法参照文献[10].

2 聚糠醇的合成

采用本体聚合的方法, 在三口瓶中加入 100 mL 的糠醇和 0.5 g 草酸, 控制反应体系温度为 70℃反应 14 h, 得到黏度范围为 11.5 ~ 12.3 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 的线性聚糠醇液体, 将其直接作为涂膜液进

* 2009-05-18 收稿, 2009-08-05 修稿; 辽宁省教育厅高等学校科研计划项目(基金号 2009A098)和大连海事大学青年教师基金(基金号 DLMU-ZL-200817)资助; ** 通讯联系人, E-mail: songchengwen_dmu@yahoo.com.cn; wangth@chem.dlut.edu.cn

行聚糠醇炭分子筛膜的制备. 糠醇聚合的反应方程式如下:



3 聚糠醇炭分子筛膜的制备

首先用去离子水对支撑体进行表面清洗、超声波震荡以除去支撑体上残留的尘渣. 经干燥后, 将支撑体安装到自动进料装置上, 以 1 cm/min 的速率浸入涂膜液. 当支撑体完全进入到涂膜液里时装置停止运行, 静置 3 min 后, 将支撑体以 1 cm/min 的提升速率提出. 然后将已涂覆好聚糠醇的支撑体取下放入烘箱中干燥固化. 烘箱中的温度为 80℃, 干燥时间 24 h. 干燥后将形成的复合膜放入热解炉在中氩气保护下以 0.5 K/min 升温至 600~900℃热解, 恒温时间 4 h 后自然冷却至室温.

4 炭膜的 O₂、N₂ 渗透性能测试

复合炭膜的气体渗透性能采用恒压力变体积法测定, 测试装置如图 1 所示, 用大连胶黏剂研制开发中心生产的农机胶 2 号将热解好的复合炭膜粘到固定膜管的铜座上后, 将其放入不锈钢膜池中, 连接好膜池气路, 实验中采用 O₂ 和 N₂ 2 种气体来测试炭膜的气体渗透速率(其中 O₂ 的分子动力学直径为 0.346 nm, N₂ 的分子动力学直径为 0.364 nm). 将上游高纯高压的气体从气瓶中经减压阀调节到一定压力, 再通过精密压力表调节到所需的压力并维持恒定. 气体的渗透通量可采用皂泡流量计测量, 也可以用吹扫气将渗透气体带入气相色谱测量. 对于炭膜的分离性能, 国际上通常采用气体的渗透速率和分离选择性表示, 可

分别通过公式(1)和(2)计算得到.

气体的渗透速率 P_i 的计算公式如下:

$$P = \frac{F}{A \cdot \Delta P / l} \quad (1)$$

2 种气体的分离选择性可由它们的渗透速率比值得到:

$$\alpha_{12} = \frac{P_1}{P_2} \quad (2)$$

式中 F 为气体渗透通量; ΔP 是膜上下游的压差; A 是气体透过膜的有效面积; l 是膜的厚度.

5 炭膜结构性能表征

热重分析(TGA)采用瑞士 Mehler-Toledo 公司的 TGA/SDTA851° 型热重分析仪对未热解的原膜在热解过程中热失重进行研究. 升温速率为 10 K/min; 气氛为氮气; 气体流量为 50 mL/min.

扫描电镜分析(SEM)采用中科院北京科学仪器研究中心生产的 KYKY-2800B 型扫描电镜对煤基炭膜的表面微观形貌进行观测. 分辨率为 4.5 nm; 加速电压为 0.1~30 kV. 将样品黏附在导电胶上, 为了提高观察效果通常需要在样品上喷一层薄薄的金.

6 聚糠醇膜的热稳定性分析

本文以草酸为催化剂将糠醇单体直接聚合形成的聚糠醇液体作为涂膜液经热解后制备复合炭膜, 因此聚糠醇的热稳定性直接关系到所制备炭膜的分离性能, 而热失重分析是研究聚合物热稳定性的有效手段. 图 2 为聚糠醇的 TGA 和 DTG 曲线, 从 TGA 曲线可以看出, 聚糠醇的热分解温度在 200℃左右. 随着热解温度的继续升高, 热失重逐渐增大, 表明聚糠醇的结构发生巨大变化, 聚糠醇中化学键较弱的链段开始发生断裂, 并以小分子气体的形式逐渐释放出来. 当热解温度达到 500℃以后, 热失重速率开始有所减慢, 失重曲线变得比较平缓. 到 900℃时聚糠醇的残留量为 45%. 从 DTG 曲线可以看出, 聚糠醇的热解过程主要分为 3 个阶段, 第 1 个阶段发生在 160℃以前, 可认为是聚糠醇膜的预热解阶段, 此阶段所发生的重量损失主要是由于膜样中残留的溶剂和水挥发所致; 第 2 个阶段为主要热分解阶段, 即从在 160~480℃, 主要发生五员杂环内的炭氧键发生断裂, 使氧脱出^[11]; 第 3 个阶段在 480℃以后, 糠醇树脂五员杂环发生断裂后, 经过重排转变成了乱层石墨微晶结构^[12]. 对于聚糠醇炭膜中乱层石墨微晶结构的形成也可以从不同热解温度下制

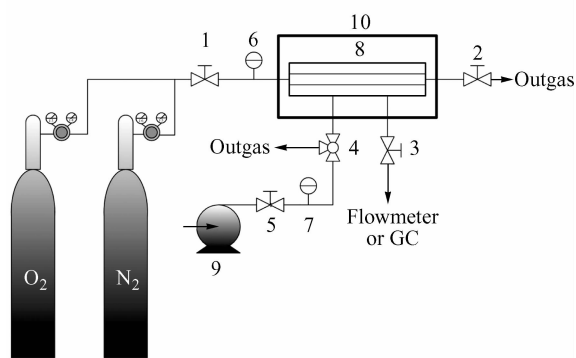


Fig. 1 Flow schematic diagram of gas permeation experiment
1), 2), 3), 5) End valve; 4) Three-way valve; 6), 7) Pressure regulator; 8) Membrane cell; 9) Vacuum pump; 10) Temperature controller

备的聚糠醇炭膜的 XRD 分析得到证实. 表 1 为聚糠醇炭分子筛膜的微晶结构参数,可以看出随着热解温度的升高,炭膜内微晶的层片直径 L_a 和堆积高度 L_c 逐渐增大,微晶的层间距 d_{002} 逐渐下降,表明热解后聚糠醇炭膜的微晶在逐渐增大,石墨化程度在逐渐提高,但是在 950℃ 时炭膜微晶的层间距 d_{002} 值仍比理想石墨晶体的层间距 0.3354 nm 大很多,说明经高温热解后的聚糠醇炭膜形成的是乱层石墨微晶结构,也正是由于这种结构的形成,使得聚糠醇炭膜产生了具有气体分离作用的超微孔结构^[13],进而表现出较高的分离性能.

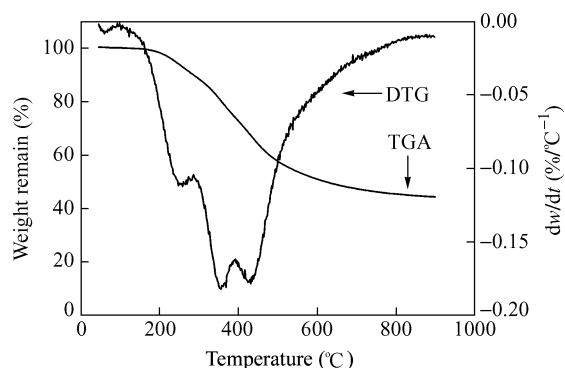


Fig. 2 TGA and DTG curve of poly(furfuryl alcohol)

Table 1 Microcrystal parameters of poly(furfuryl alcohol)-based CMS membranes obtained from XRD

Pyrolysis temperature (°C)	d_{002} (nm)	L_a (nm)	L_c (nm)
500	0.394	1.731	1.108
700	0.386	1.814	1.575
950	0.372	2.221	1.745

7 聚糠醇炭分子筛膜的微观形貌特征

为了考察炭膜的复合效果,采用扫描电镜对复合炭膜的断面形态进行观察(如图3所示).从图中可以明显看出,复合炭膜由2部分组成,煤基炭管状支撑体和微孔炭膜.支撑体孔隙结构发达,为气体的渗透提供了通畅的扩散通道,这也是保障复合炭膜具有较高气体通量的基础;起分离作用的微孔炭膜薄且均一,其厚度大约为 6 μm ,结构致密无明显缺陷,同时也看到微孔炭膜与支撑体之间结合的很好,表明采用草酸为催化剂将糠醇直接聚合成所需黏度的聚糠醇液体作为涂膜液制备的复合炭膜的复合效果上非常好,没有产生膜层剥离或产生导致分离性能下降的大孔等缺陷存在.

8 聚糠醇炭分子筛膜的 O₂、N₂ 渗透性能

在 25℃ 压差为 0.2 MPa 时,对聚糠醇炭分子

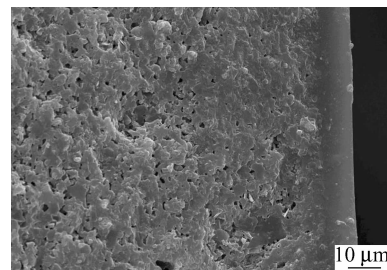


Fig. 3 SEM micrograph of poly(furfuryl alcohol)-based CMS membrane

筛膜的 O₂、N₂ 的渗透性能进行测试. 图 4 为热解温度对 O₂、N₂ 的渗透速率及 O₂/N₂ 选择性的影响关系. 从图中可以看出,随着热解温度的升高, O₂、N₂ 的渗透速率呈逐渐降低的趋势,尤其是在 700℃ 以后,降低的极为显著,当热解温度达到 900℃ 时 O₂、N₂ 的渗透速率降低了 10 倍左右. 而 O₂/N₂ 的选择性虽呈现逐渐增大的趋势,但其增加程度并没有气体渗透性能变化明显. 这主要是由于随着热解温度的升高,聚糠醇的结构发生了巨大的变化,已形成的具有超微孔的石墨微晶结构由于发生重排而使炭膜的结构更加致密化,导致了起分离作用的有效超微孔尺寸的逐渐减

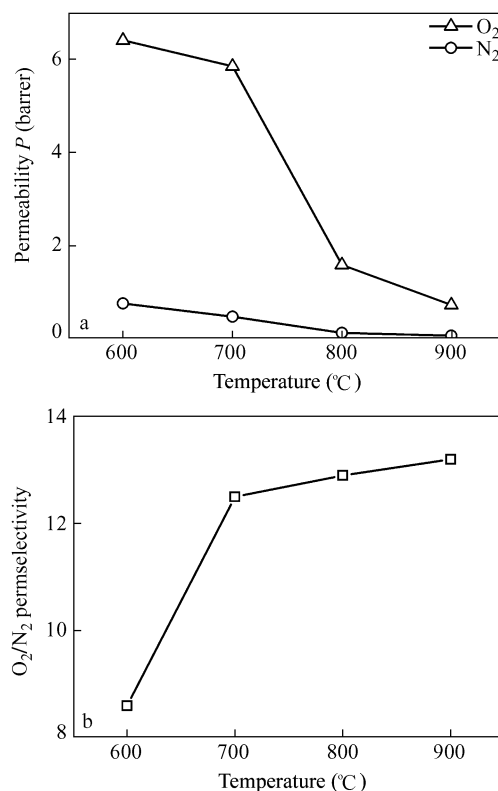


Fig. 4 (a) Permeability and (b) permselectivity of carbon molecular sieve membranes prepared at different pyrolysis temperatures

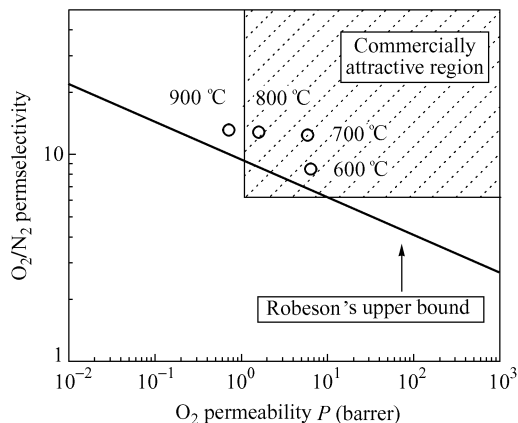


Fig. 5 Comparison of separation performance of carbon molecular sieve membranes with Robeson's upper bound

小^[14],进而引起炭膜的 O_2 、 N_2 渗透性能降低, O_2/N_2 选择性增加。

图5显示了在不同热解温度下制备的聚糠醇炭分子筛膜的 O_2 渗透性和 O_2/N_2 选择性之间的关系超出了 Robeson 上限^[15],但对于在 900 °C 条件下热解制备的炭膜渗透性和选择性的关系并不

落在商业应用前景的区域内,这说明热解温度的升高虽然能提高气体分子之间的选择性,但这是以牺牲气体的渗透性能为代价的,因此在制备炭膜过程中应综合平衡气体渗透性和选择性关系。

9 结论

采用草酸为催化剂将糠醇单体直接聚合成所需黏度的聚糠醇液体作为涂膜液,仅需一步涂覆便可在煤基炭管支撑体上制备出膜层薄、无缺陷且具有高 O_2/N_2 分离性能的聚糠醇炭分子筛膜,简化了复合炭膜的制备工艺。聚糠醇的热解过程主要分为3个阶段,热解后聚糠醇转化成具有超微孔的乱层石墨微晶结构。随着热解温度的升高,具有超微孔的石墨微晶结构发生重排导致了起分离作用的有效超微孔尺寸的逐渐减小,进而引起炭膜的 O_2 、 N_2 渗透性能降低, O_2/N_2 选择性增加。在不同热解温度下制备的聚糠醇炭分子筛膜的 O_2 渗透性和 O_2/N_2 选择性之间的关系均超出了 Robeson 上限。

REFERENCES

- 1 Widjojo N, Chung T, Kulprathipanja S. *J Membr Sci*, 2008, 325: 326 ~ 335
- 2 Powell C E, Qiao G G. *J Membr Sci*, 2006, 279: 1 ~ 49
- 3 Ismail A F, David L I B. *J Membr Sci*, 2001, 193: 1 ~ 18
- 4 Saufi S M, Ismail A F. *Carbon*, 2004, 42: 241 ~ 259
- 5 Acharya M, Raich B A, Foley H C, Harold M P, Lerou J J. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36: 2924 ~ 2930
- 6 Acharya M, Foley H C. *J Membr Sci*, 1999, 161: 1 ~ 7
- 7 Sedigh M G, Onstot W J, Xu L, Peng W L, Tsotsis T T, Sahimi M. *J Phys Chem A*, 1998, 102: 8580 ~ 8589
- 8 Wang H, Zhang L, Gavalas G R. *J Membr Sci*, 2000, 177: 25 ~ 31
- 9 Shiflett M B, Foley H C. *Science*, 1999, 285: 1902 ~ 1905
- 10 Song C W, Wang T H, Qiu J S, Cao Y M, Cai T X. *J Porous Materials*, 2008, 15: 1 ~ 6.
- 11 Wang Shujun(汪树军), Zhao Feiming(赵飞明). *New carbon materials(新型炭材料)*. 2000, 15(1): 45 ~ 51
- 12 Kim Y K, Park H B, Lee Y M. *J Membr Sci*, 2005, 255: 265 ~ 273
- 13 Liu J, Wang H, Cheng S, Chan K Y. *J Membr Sci*, 2005, 246: 95 ~ 101
- 14 Kim Y K, Park H B, Lee Y M. *J Membr Sci*, 2005, 255: 265 ~ 273
- 15 Robeson L M. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 1999, 4: 549 ~ 552

PREPARATION AND O₂/N₂ SEPARATION PERFORMANCE OF CARBON MOLECULAR SIEVE MEMBRANES DERIVED FROM POLY(FURFURYL ALCOHOL)

SONG Chengwen¹, WANG Tonghua², WANG Xiuyue²

(¹ Environmental Information Institute, School of Environment Science and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026)

(² Carbon Research Laboratory and State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering,
Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract A convenient and effective approach has been developed to prepare carbon molecular sieve (CMS) membranes derived from poly(furfuryl alcohol) with high O₂/N₂ separation performance in this paper. The CMS membranes is formed by coating a thin layer of viscous poly(furfuryl alcohol) liquid, which was synthesized by polymerization of furfuryl alcohol by oxalic acid catalyst, on a porous coal-based tubular support followed by controlled pyrolysis. TGA, XRD, SEM and gas permeation experiments are employed to give an insight into pyrolysis process, morphological characteristics and separation performance of CMS membranes. The results show that the CMS membranes with a continuous defect-free coating exhibit an excellent O₂/N₂ separation performance. The increase in the final pyrolysis temperature from 600°C to 900°C results in a decrease in the *d*-spacing of the interlayers of graphitic carbon planes and the shrinkage in size of ultramicropores, which leads to the reduction in permeabilities of O₂ and N₂ and improvement in O₂/N₂ permselectivity. It can also be found that the correlation points for all CMS membranes prepared in the present work fall above the Robeson's upper bound limit that is uncommon for polymeric membranes. These results indicate that poly(furfuryl alcohol)-based CMS membranes obtained from the novel method are of great potential for O₂ and N₂ separation.

Keywords Preparation, Poly(furfuryl alcohol), CMSM, Gas separation