



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112337321 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 04

(21) 申请号 201910733571.9

B01D 65/00 (2006.01)

(22) 申请日 2019.08.08

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112337321 A

- WO 9622260 A3, 1996.10.24
- CN 101708469 A, 2010.05.19
- CN 102784631 A, 2012.11.21
- CN 101596445 A, 2009.12.09
- CN 103349973 A, 2013.10.16
- WO 0117664 A1, 2001.03.15
- CN 106794430 A, 2017.05.31

(43) 申请公布日 2021.02.09

(73) 专利权人 中国石油天然气股份有限公司
地址 100007 北京市东城区东直门北大街9号中国石油大厦
专利权人 中国科学院大连化学物理研究所

Hannes Richter et al..High-Flux Carbon Molecular Sieve Membranes for Gas Separation.《Angewandte Chemie International Edition》.2017, (第56期), 第7760-7763页.

(72) 发明人 杨维慎 高飞 班宇杰 李应文

审查员 刘偲妍

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理有限公司 11006

专利代理师 王玉双 张燕华

(51) Int. Cl.

B01D 71/02 (2006.01)

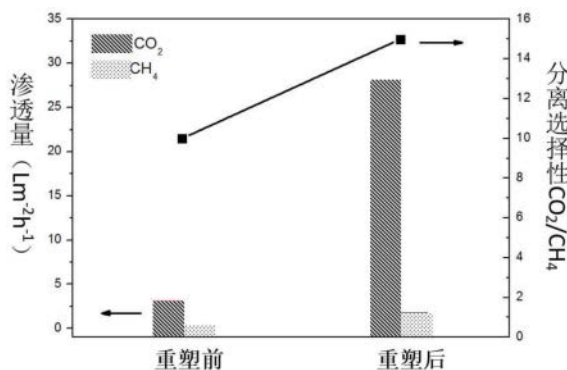
权利要求书1页 说明书6页 附图6页

(54) 发明名称

一种碳分子筛膜结构重塑方法

(57) 摘要

本发明公开了一种碳分子筛膜结构重塑方法,包括如下步骤:步骤1,将碳分子筛膜置于容器中,通入含氧吹扫气吹扫碳分子筛膜,将容器内温度升至300~500℃;步骤2,切换容器内气氛为非氧化性气体,退火至25~100℃。本发明通过将碳分子筛膜在含氧气氛中升温热处理,然后在惰性气氛下,缓慢退火即完成了碳分子筛膜结构重塑。方法简单、有效,解决了碳分子筛膜在分离测试中寿命较短的问题,这对于碳分子筛膜的实际应用具有重要意义。



1. 一种碳分子筛膜结构重塑方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤1,将碳分子筛膜置于容器中,通入含氧吹扫气吹扫碳分子筛膜,将容器内温度升至300~500℃;

步骤2,切换容器内气氛为非氧化性气体,退火至25~100℃;

其中,所述含氧吹扫气包括CO₂、N₂、Ar和He中的一种或几种,所述含氧吹扫气中氧气的体积含量为0.1%~5%。

2. 根据权利要求1所述的碳分子筛膜结构重塑方法,其特征在于,所述含氧吹扫气的通入速率为0.1~30ml/min。

3. 根据权利要求1所述的碳分子筛膜结构重塑方法,其特征在于,步骤1升温速率为10~50℃/min。

4. 根据权利要求1所述的碳分子筛膜结构重塑方法,其特征在于,所述切换容器内气氛为非氧化性气体的操作为:停止通入含氧吹扫气,然后向容器内通入非氧化性气体。

5. 根据权利要求4所述的碳分子筛膜结构重塑方法,其特征在于,所述非氧化性气体为CO₂、N₂、Ar、He和H₂中的一种或几种。

6. 根据权利要求5所述的碳分子筛膜结构重塑方法,其特征在于,所述非氧化性气体的通入速率为50~200ml/min。

7. 根据权利要求1所述的碳分子筛膜结构重塑方法,其特征在于,所述退火时的降温速率为0.1~2℃/min。

8. 根据权利要求1所述的碳分子筛膜结构重塑方法,其特征在于,所述容器为高温炉,所述碳分子筛膜为载体支撑型膜。

9. 根据权利要求1所述的碳分子筛膜结构重塑方法,其特征在于,所述碳分子筛膜由聚硅氧烷、聚砜、聚醚砜、聚芳醚酮、聚芳酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺和聚苯并咪唑所组成群组中的一种为前驱体制备得到。

一种碳分子筛膜结构重塑方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种碳分子筛膜结构重塑方法。

背景技术

[0002] 碳分子筛膜是由聚合物膜材料在一定的条件下经热解碳化制备而成,是20世纪80年代发展起来的一种新型的无机膜材料。Koresh等于1983年首次报道了碳分子筛膜,发现该类材料具有比聚合物膜材料更好的气体分离性能,如分离 O_2/N_2 , N_2/SF_6 等(Koresh J.E., Sofer A., Sep Sci Technol., 1983, 18:723-734; Koresh J.E., Sofer A., Sep.Sci.Techonol., 1987, 22:973-982)。碳分子筛膜被认为是气体膜分离领域最具有工业应用前景的气体分离膜材料之一(Burns R.L., Koros W.J.J. Membr. Sci., 2003, 211:299-309)。多数具有分离性能的碳分子筛膜都是由石墨烯片无序堆叠形成乱层碳结构,其中石墨烯片层间会形成“狭缝型”纳米级微孔,是分子主要的传输通道。另外,石墨烯片层本身也会在高温下形成缺陷孔,起到分子筛分作用。

[0003] CN107635646A提供了超选择性碳分子筛膜以及制造方法,针对用于制造在第一气体种类和第二气体种类之间具有期望的选择透过性的碳分子筛膜的方法,其中第二气体种类具有比第一气体种类大的动力学直径。所述方法包括提供聚合物前体并且在有效地选择性降低第二气体种类的吸附系数的热解温度热解聚合物前体,从而提高得到的碳分子筛膜的选择透过性。提高热解温度明显地降低了甲烷吸附系数,和因此提高了氢气、氮气、和二氧化碳相对甲烷的吸附选择性。实验通过在超高纯度(UHP)氩气的连续吹扫(200cc/分钟)下使用以下加热方法的Matrimid中空纤维膜的受控热解形成碳分子筛膜。加热方法为1) 50℃至250℃(13.3℃/分钟), 2) 250℃至 $T_{最终}-15$ (3.85℃/分钟), 3) $T_{最终}-15$ 至 $T_{最终}$ (0.25℃/分钟), 4) 在 $T_{最终}$ 热浸120分钟, 5) 自然冷却, $T_{最终}=750、800、850、875$ 和900℃。随着热解温度从750提高至900℃, O_2/N_2 扩散选择性提高至2.3倍,从7.8至17.8,同时 O_2/N_2 吸附选择性几乎保持恒定。

[0004] CN102824857A涉及到一种高性能气体分离炭膜的制备方法,特别是涉及到一种利用不同分子量聚酰胺酸酰亚胺化得到的聚酰亚胺制备具有高性能气体分离炭膜的制备方法。其采用单一分子量的聚酰胺酸或者两种不同分子量聚酰胺酸按一定比例混合的混合液为制膜液,成膜,通过酰亚胺化并炭化后制备同时具有高渗透性和气体分离选择性的炭膜。将聚酰胺酸膜干燥后在惰性气体保护下酰亚胺化,酰亚胺化温度为100~400℃,酰亚胺化时间30~180min,升温速率为1~5℃/min;将酰亚胺化后的聚酰亚胺膜炭化制备得到炭膜,炭化终温为500~1000℃,并在此温度下恒温30~120min,升温速率为0.1~5℃/min。

[0005] CN101700474A公开了一种高分子量聚酰亚胺气体分离膜及制备方法,是由芳香二胺和芳香二酐组成,配合极性溶剂,经聚酰胺酸溶液制备、制备聚酰亚胺膜及聚酰亚胺膜脱膜工艺步骤,制成高分子量聚酰亚胺气体分离膜。化学酰亚胺化成膜,在上述聚酰胺酸溶液中加入脱水剂和催化剂进行化学酰亚胺化,在-20℃-23℃下反应12-48h,反应结束后将其稀释至质量份数为1-15%后,在玻璃板上浇铸成膜,并将成膜玻璃板置于充氮烘箱中,在

100℃-400℃温度下,干燥处理4-48h;将带有聚酰亚胺膜的玻璃板冷却至室温,然后进行水煮脱膜。

[0006] CN105621389A涉及一种支撑型复合碳分子筛膜,由如下方法制备:a.制备成膜原料:将微孔材料、聚合物材料及溶剂均匀混合;b.将步骤a所制备的成膜原料涂覆于载体表面并干燥;c.高温碳化处理。CN102527259A公开a.聚合物材料及溶剂均匀混合;b.将步骤a所制备的成膜原料涂覆于载体表面并干燥;c.高温碳化处理。

[0007] 碳分子筛膜具有优良的分选性能。但遗憾的是,其分离寿命不佳。经过长时间的分离测试,其气体渗透速率和分离选择性都会大幅下降。其本质原因可能是由于碳的微观结构发生变化所致。若能够开发一种碳分子筛膜结构重塑方法,将有利于恢复其理想筛分结构,这在改善碳分子筛膜寿命方面将起到积极作用。

发明内容

[0008] 本发明的主要目的在于提供一种碳分子筛膜结构重塑方法,该重塑方法能够简单高效的恢复碳分子筛膜理想的筛分结构,提高碳分子筛膜使用寿命。

[0009] 为了达到上述目的,本发明提供了一种碳分子筛膜结构重塑方法,包括如下步骤:

[0010] 步骤1,将碳分子筛膜置于容器中,通入含氧吹扫气吹扫碳分子筛膜,将容器内温度升至300~500℃;

[0011] 步骤2,切换容器内气氛为非氧化性气体,退火至25~100℃。

[0012] 本发明所述的碳分子筛膜结构重塑方法,其中,所述含氧吹扫气包括CO₂、N₂、Ar和He中的一种或几种,所述含氧吹扫气中氧气的体积含量为0.1%~5%。

[0013] 本发明所述的碳分子筛膜结构重塑方法,其中,所述含氧吹扫气的通入速率为0.1~30ml/min。

[0014] 本发明所述的碳分子筛膜结构重塑方法,其中,步骤1升温速率为10~50℃/min。

[0015] 本发明所述的碳分子筛膜结构重塑方法,其中,所述切换容器内气氛为非氧化性气体的操作为:停止通入含氧吹扫气,然后向容器内通入非氧化性气体。

[0016] 本发明所述的碳分子筛膜结构重塑方法,其中,所述非氧化性气体为CO₂、N₂、Ar、He和H₂中的一种或几种。

[0017] 本发明所述的碳分子筛膜结构重塑方法,其中,所述非氧化性气体的通入速率为50~200ml/min。

[0018] 本发明所述的碳分子筛膜结构重塑方法,其中,所述退火时的降温速率为0.1~2℃/min。

[0019] 本发明所述的碳分子筛膜结构重塑方法,其中,所述容器为高温炉,所述碳分子筛膜为载体支撑型膜。

[0020] 本发明所述的碳分子筛膜结构重塑方法,其中,所述碳分子筛膜由聚硅氧烷、聚砜、聚醚砜、聚芳醚酮、聚芳酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺和聚苯并咪唑所组成群组中的一种为前驱体制备得到。

[0021] 由于碳分子筛膜具有狭缝型孔道结构,对多种气体混合物都具有理想的分离效果。遗憾的是,经过长时间的分离测试,碳分子筛膜的气体渗透量会急剧下降,导致其使用寿命较短。本发明提供的碳分子筛膜结构重塑方法,方法简单、有效,可以方便及时的对碳

分子筛膜结构进行重塑,使其恢复理想的筛分结构,解决了碳分子筛膜在分离测试中寿命较短的问题,这对于碳分子筛膜的实际应用具有重要意义。

附图说明

- [0022] 图1为碳分子筛膜拉曼光谱图;
- [0023] 图2为碳分子筛膜X射线衍射谱图;
- [0024] 图3为碳分子筛膜密封组件示意图,其中各标号分别代表:①膜,②硅橡胶密封圈,③不锈钢膜组件,④原料气进口,⑤原料气截留口,⑥吹扫气进口,⑦吹扫气+渗透物出口,⑧气相色谱或质谱等检测终端;
- [0025] 图4为碳分子筛膜CO₂渗透量随时间变化图;
- [0026] 图5为碳分子筛膜CH₄渗透量随时间变化图;
- [0027] 图6为碳分子筛膜CO₂/CH₄分离选择性随时间变化图;
- [0028] 图7为长期测试后碳分子筛膜X射线衍射谱图;
- [0029] 图8为结构重塑后碳分子筛膜X射线衍射谱图;
- [0030] 图9为结构重塑后碳分子筛膜CO₂、CH₄渗透量随时间变化图;
- [0031] 图10为结构重塑后碳分子筛膜CO₂/CH₄分离选择性随时间变化图;
- [0032] 图11为结构重塑前后的碳分子筛膜H₂、CO₂渗透量及H₂/CO₂分离选择性;
- [0033] 图12为结构重塑前后的碳分子筛膜CO₂、CH₄渗透量及CO₂/CH₄分离选择性。

具体实施方式

[0034] 以下对本发明的实施例作详细说明:本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式和过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例,下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件。

[0035] 本发明提供了一种碳分子筛膜结构重塑方法,包括如下步骤:

[0036] 步骤1,将碳分子筛膜置于容器中,通入含氧吹扫气吹扫碳分子筛膜,将容器内温度升至300~500℃;

[0037] 步骤2,切换容器内气氛为非氧化性气体,退火至25~100℃。

[0038] 本发明对碳分子筛膜的种类不作特别限定,最好为载体支撑型膜。载体支撑型膜是指将膜层担载于载体上所形成的复合型膜,本发明也不限定载体支撑型膜的制备方法,如按CN107635646A、CN102824857、CN101700474A、CN105621389A所示方法皆可。

[0039] 首先,将碳分子筛膜置于容器中,优选置于高温炉中,持续通入含氧吹扫气吹扫碳分子筛膜,并将容器内温度升至300~500℃对碳分子筛膜进行热处理。其中,含氧吹扫气除包括氧气外,还包括CO₂、N₂、Ar和He中的一种或几种,推荐为O₂-CO₂、O₂-N₂、O₂-Ar、O₂-He中的一种,吹扫气流量为0.1~30ml/min,含氧吹扫气中O₂体积含量优选为0.1%~5%。在热处理过程中,碳分子筛膜结构发生变化,恢复为理想的筛分结构。

[0040] 其中,升温过程升温速率最好为10~50℃/min,升温至300~500℃后,切换容器内气氛为非氧化性气体,开始缓慢退火,优选退火至25~100℃。缓慢退火是指相对于升温过程升温速率而言,降温速率是缓慢的,推荐的降温速率为0.1~2℃/min。退火时最好将炉膛气氛切换为非氧化性气氛,其中非氧化性气体优选为CO₂、N₂、Ar、He、H₂中的一种,非氧化性

气体流量最好为50~200ml/min。

[0041] 本发明中,碳分子筛膜并不特别限定,一般地,玻璃状的聚合物为气体扩散提供选择性的环境且对气体分离应用是有利的。刚性的、玻璃状的聚合物其具有刚性的聚合物链骨架,所述刚性的聚合物链骨架具有有限的分子内的旋转移动性且通常以具有高玻璃化转变温度为特征。优选的聚合物前体具有至少200°C的玻璃化转变温度。这样的聚合物前体在所属领域是已知的,实例包括聚砜;聚(苯乙烯),包括含苯乙烯的共聚物比如丙烯腈苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物和苯乙烯-乙烯基苄基卤共聚物;聚碳酸酯;纤维素聚合物,比如乙酸丁酸纤维素、丙酸纤维素、乙基纤维素、甲基纤维素、硝酸纤维素等;聚酰胺和聚酰亚胺,包括芳基聚酰胺和芳基聚酰亚胺;聚醚;聚醚酰亚胺;聚醚酮;聚(芳醚)比如聚(苯醚)和聚(二甲苯醚);聚(酯酰胺-二异氰酸酯);聚氨酯;聚酯(包括聚芳酯),比如聚(对苯二甲酸乙二醇酯),聚(甲基丙烯酸烷基酯),聚(丙烯酸酯),聚(对苯二甲酸亚苯基酯)等;聚吡咯酮类(polypyrrolones);聚硫化物;来自不同于上述的具有 α 烯属不饱和度的聚合物,比如聚(乙烯)、聚(丙烯)、聚(丁烯-1)、聚(4-甲基戊烯-1)、聚乙烯类(例如聚(氯乙烯),聚(氟乙烯),聚(偏二氯乙烯),聚(偏二氟乙烯),聚(乙烯醇),聚(乙烯基酯)比如聚(醋酸乙烯酯)和聚(丙酸乙烯酯),聚(乙烯基吡啶),聚(乙烯基吡咯烷酮),聚(乙烯基醚),聚(乙烯基酮),聚(乙烯醛)比如聚(乙烯基甲醛)和聚(乙烯醇缩丁醛),聚(乙烯基酰胺),聚(乙烯胺),聚(乙烯基氨基甲酸酯),聚(乙烯基脲),聚(乙烯基磷酸酯),和聚(乙烯基硫酸酯));聚烯丙基类;聚(苯并咪唑) (poly(benzobenzimidazole));聚酰肼;聚二唑(polyoxadiazoles);聚三唑;聚(苯并咪唑);聚碳化二亚胺;聚磷嗪(polyphosphazines)等;和互聚物,包括含有上述重复单元的嵌段互聚物,比如丙烯腈-乙烯基溴-对磺基苯基甲代烯丙基醚(para-sulfophenylmethallylethers)的钠盐的三元共聚物;和含有任意前述的接枝物(grafts)和共混物。提供取代的聚合物的典型的取代基包括卤素比如氟、氯和溴;羟基;低级烷基;低级烷氧基;单环芳基;低级酰基等。在经历热解之后产生碳分子筛膜,该碳分子筛膜容许待分离的期望的气体通过且其中所期望气体的至少一种以不同于其他组分的扩散速率渗透通过。聚合物前体优选为聚酰亚胺、聚糠醇、酚醛树脂、聚醚砜酮、聚丙烯腈或聚醚酰亚胺中的一种。合适的聚酰亚胺包括,例如1000、5218、6FDA/BPDA-DAM、6FDA-6FPDA和6FDA-IPDA等。

[0042] 本发明最好由聚硅氧烷、聚砜、聚醚砜、聚芳醚酮、聚芳酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚苯并咪唑中的一种为前驱体制备得到,可用于气体分离。

[0043] 由于碳分子筛膜具有狭缝型孔道结构,对多种气体混合物都具有理想的分离效果。遗憾的是,经过长时间的分离测试,碳分子筛膜的气体渗透量会急剧下降,导致其使用寿命较短。本发明提供的碳分子筛膜结构重塑方法,方法简单、有效,解决了碳分子筛膜在分离测试中寿命较短的问题,这对于碳分子筛膜的实际应用具有重要意义。

[0044] 聚苯并咪唑支撑型碳分子筛膜合成

[0045] 将0.5g聚苯并咪唑溶于10g二甲基甲酰胺溶剂当中搅拌均匀。在氧化铝载体表面浸渍-提拉镀膜。浸渍提拉过程中载体浸入溶液速度为3000 μ m/s,溶液中停留时间为20s,提出速度10 μ m/s。将膜置于高温炉中碳化。炉中通Ar保护,流速100ml/min,碳化温度为800°C,碳化时间2h。图1为碳分子筛膜拉曼光谱表征结果,其中D峰代表无序碳结构,G峰代表石墨证实其乱层碳结构。图2为碳分子筛膜X射线衍射表征结果,无定型宽包对应石墨烯(100)晶

面(衍射角为 17.536° ,晶面间距为 5.05\AA),证实其短程有序性。

[0046] 聚苯并咪唑支撑型碳分子筛膜气体分离性能衰减变化

[0047] 聚苯并咪唑支撑型碳分子筛膜密封于不锈钢膜组件中,如图3所示。原料口通入 CO_2 和 CH_4 混合气,其中二者分别为 $50\text{ml}/\text{min}$ 。在两侧压差推动下,原料气缓慢渗透过膜,渗透到膜另一侧的组分在吹扫气携带下进入气相色谱或质谱,在线检测渗透物组成和浓度。未渗透的组分由原料同侧的截留口逸出。结果发现,每经过5小时, CO_2 和 CH_4 的渗透量都会显现下降,分别如图4、图5所示。经过40小时后, CO_2 和 CH_4 的渗透量仅为 $1.34\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 和 $0.2\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 分别为初始的百分之一和百分之五。 CO_2/CH_4 的分离选择性也随之有明显下降,如图6所示。将测试40小时的膜进行X射线衍射表征,如图7所示,发现其(100)晶面向高角度移动(衍射角为 21.524°),晶面间距显著减小(晶面间距为 4.12\AA),意味着碳分子筛结构塌缩。可见,石墨烯片层间距的变化是导致碳分子筛膜渗透速率极具下降的原因。

[0048] 聚碳酸酯支撑型碳分子筛膜合成

[0049] 将 1.0g 聚碳酸酯溶于 10g 二甲基甲酰胺溶剂当中搅拌均匀。在氧化铝载体表面浸渍-提拉镀膜。浸渍提拉过程中载体浸入溶液速度为 $3000\mu\text{m}/\text{s}$,溶液中停留时间为 20s ,提出速度 $10\mu\text{m}/\text{s}$ 。将膜置于高温炉中碳化。炉中通Ar保护,流速 $100\text{ml}/\text{min}$,碳化温度为 600°C ,碳化时间 2h 。

[0050] 聚芳醚酮支撑型碳分子筛膜合成

[0051] 将 2.0g 聚芳醚酮溶于 10g 二甲基乙酰胺溶剂当中搅拌均匀。在氧化铝载体表面浸渍-提拉镀膜。浸渍提拉过程中载体浸入溶液速度为 $3000\mu\text{m}/\text{s}$,溶液中停留时间为 20s ,提出速度 $10\mu\text{m}/\text{s}$ 。将膜置于高温炉中碳化。炉中通Ar保护,流速 $100\text{ml}/\text{min}$,碳化温度为 1000°C ,碳化时间 2h 。

[0052] 实施例1. 聚苯并咪唑支撑型碳分子筛膜结构重塑

[0053] 将聚苯并咪唑支撑型碳分子筛膜置于高温炉中进行结构重塑。将炉中持续通 O_2 - CO_2 混合气,其中, O_2 体积含量为 5% 。炉腔内以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率快速升温至 400°C 。之后,将气流切换为单组分 CO_2 且持续通气,同时以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率缓慢退火至 50°C 。将结构重塑后的碳分子筛膜进行X射线衍射表征,如图8所示,发现其(100)晶面衍射角恢复至新鲜合成时的角度。这一现象表明,进行结构重塑后的碳分子筛膜,其石墨烯片层的晶面间距恢复至新鲜合成的初始状态,结构重塑过程初期弱氧化环境下的快速升温过程,将加速链的分解,使长期气体测试后发生塌缩的孔被再次打开。如图9所示,结构重塑后的碳分子筛膜 CO_2 、 CH_4 渗透量相比新鲜合成的膜有明显提高,并且 CO_2/CH_4 分离选择性由原先的33提高为45(图10)。稳定性测试发现,经过100小时的气体测试, CO_2 、 CH_4 的渗透量都未发生明显改变。图10所示的 CO_2/CH_4 分离选择性亦是如此。

[0054] 实施例2. 聚碳酸酯支撑型碳分子筛膜结构重塑

[0055] 将聚碳酸酯支撑型碳分子筛膜置于高温炉中进行结构重塑。将炉中持续通 O_2 - N_2 混合气,其中, O_2 体积含量为 2.5% 。炉腔内以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率快速升温至 350°C 。之后,将气流切换为单组分 N_2 且持续通气,同时以 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率缓慢退火至 45°C 。图11为结构重塑前后的碳分子筛膜 H_2 、 CO_2 渗透量及 H_2/CO_2 分离选择性,不难看出,结构重塑后的碳分子筛膜相比结构重塑前有气体透量明显提高,并且 H_2/CO_2 分离选择性由原先的8提高为15(图11)。

[0056] 实施例3. 聚芳醚酮支撑型碳分子筛膜结构重塑

[0057] 将聚芳醚酮支撑型碳分子筛膜置于高温炉中进行结构重塑。将炉中持续通 O_2 -Ar混合气,其中, O_2 体积含量为1.5%。炉腔内以 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率快速升温至 380°C 。之后,将气流切换为单组分Ar且持续通气,同时以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率缓慢退火至 80°C 。图12为结构重塑前后的碳分子筛膜 CO_2 、 CH_4 渗透量及 CO_2/CH_4 分离选择性,不难看出,结构重塑后的碳分子筛膜相比结构重塑前有气体透量明显提高,并且 CO_2/CH_4 分离选择性由原先的10提高为35(图12)。

[0058] 当然,本发明还可有其它多种实施例,在不背离本发明精神及其实质的情况下,熟悉本领域的技术人员可根据本发明作出各种相应的改变和变形,但这些相应的改变和变形都应属于本发明权利要求的保护范围。

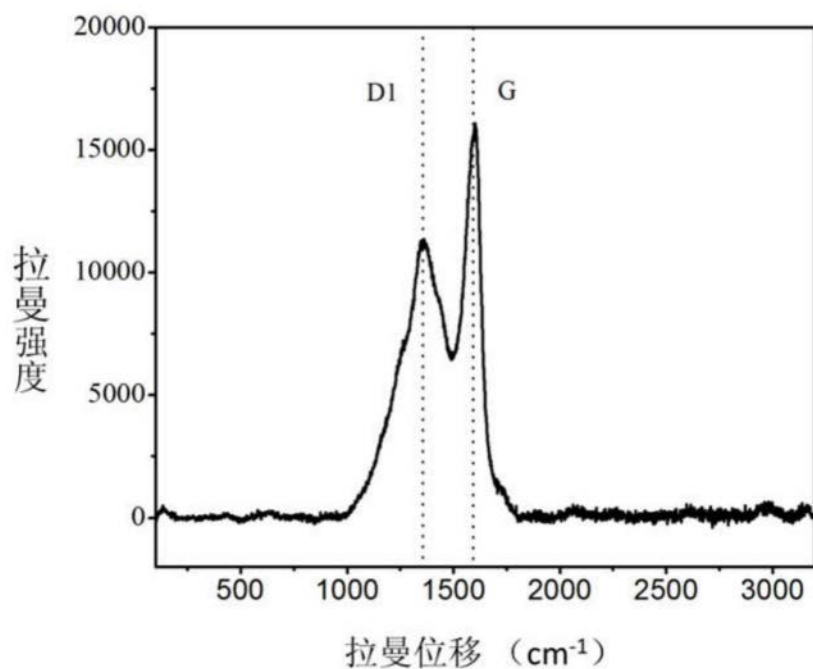


图1

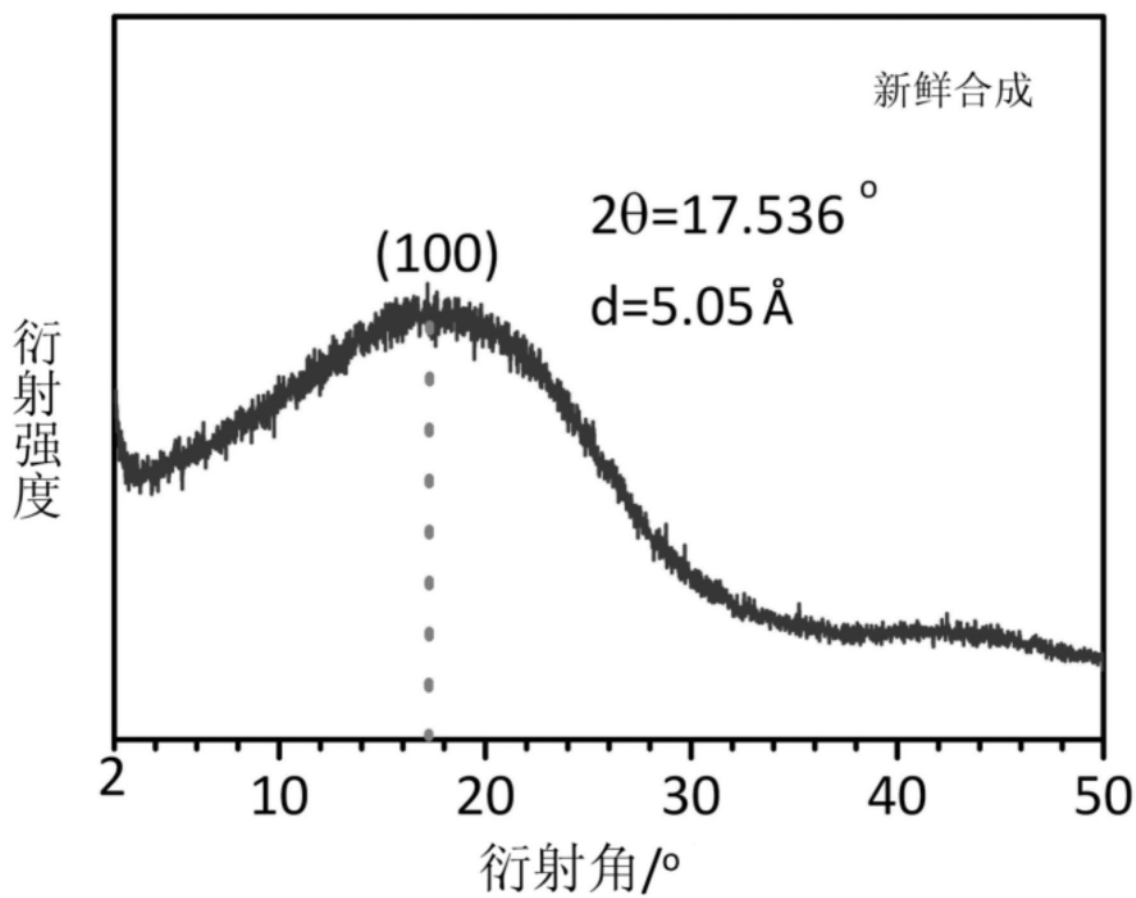


图2

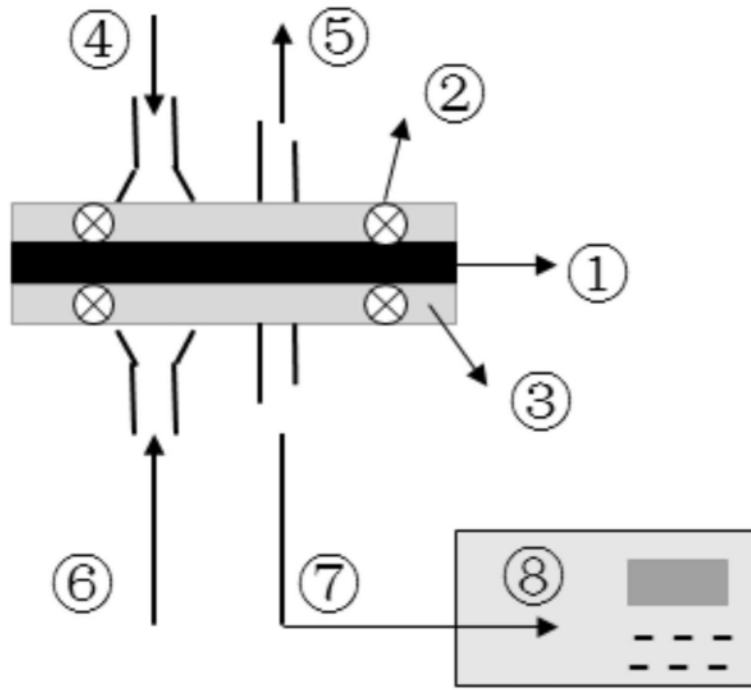


图3

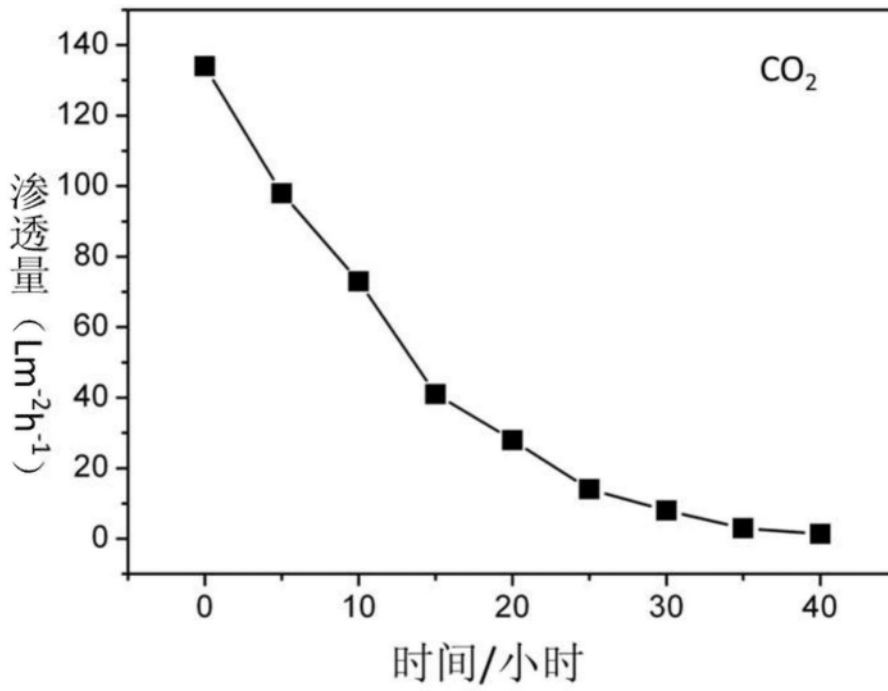


图4

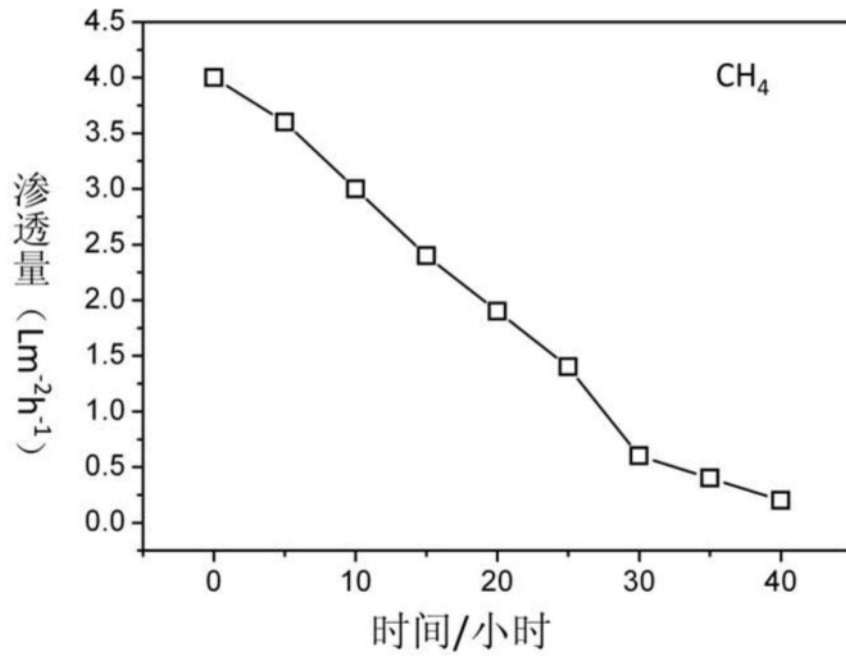


图5

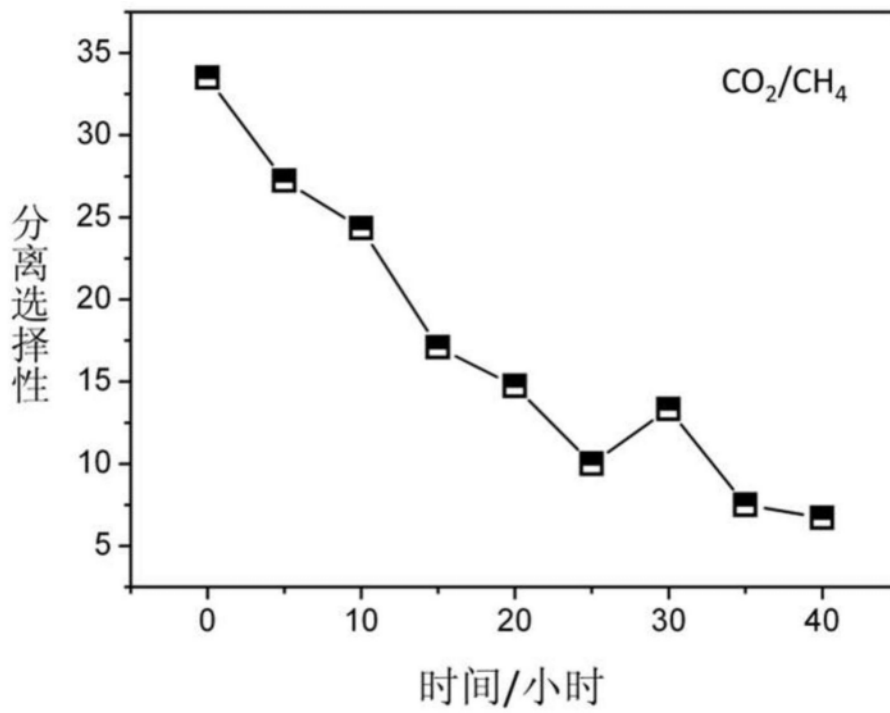


图6

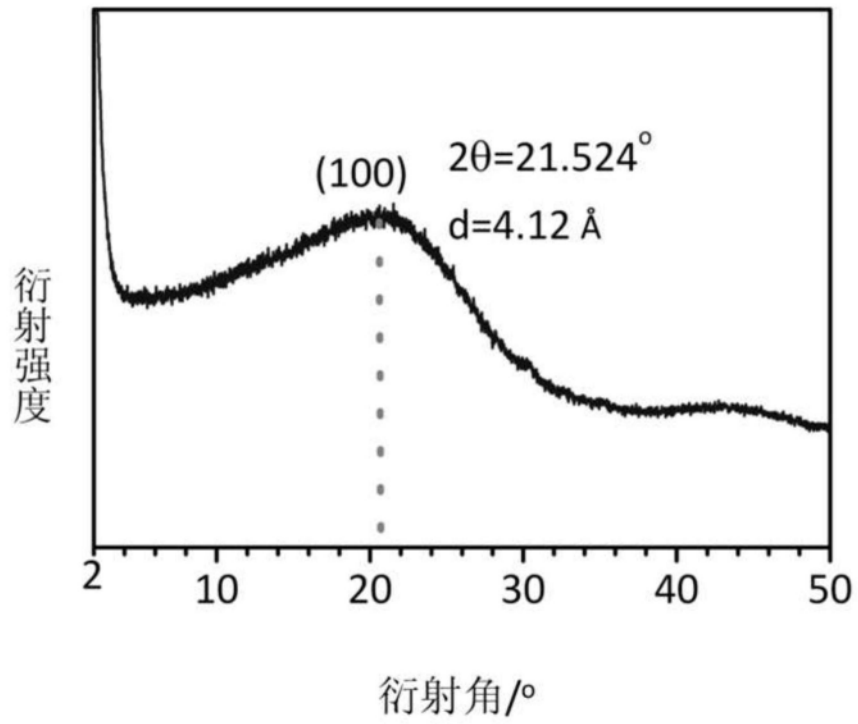


图7

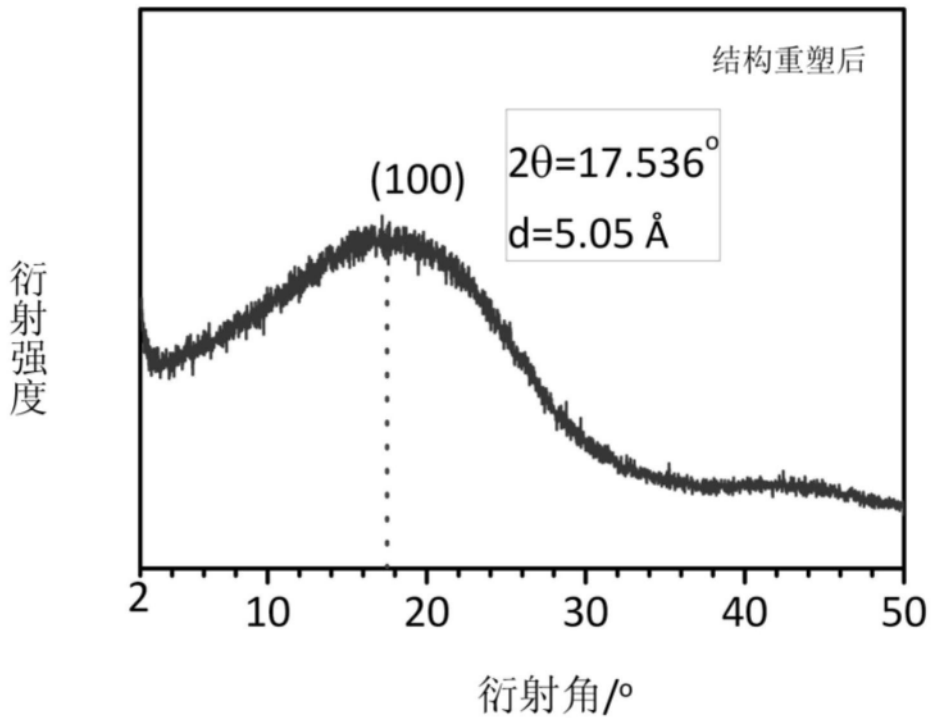


图8

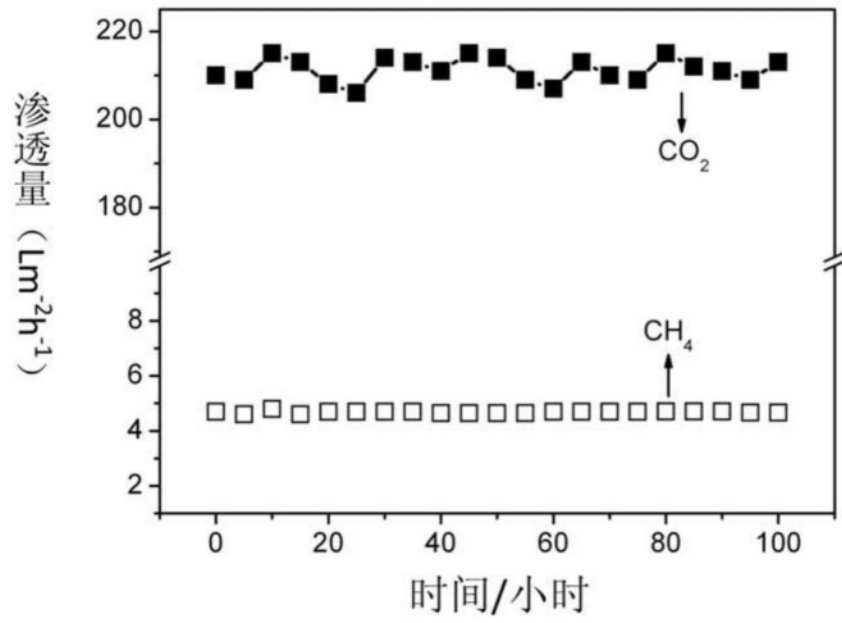


图9

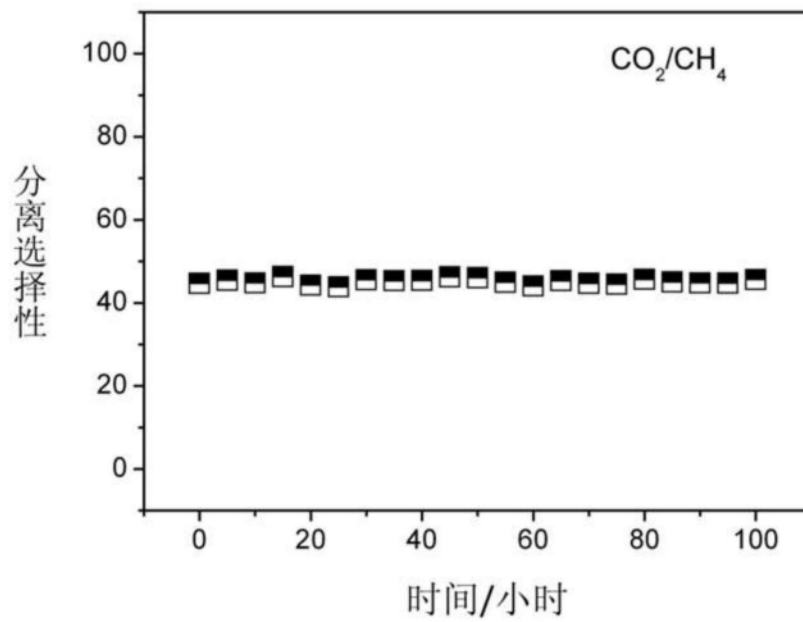


图10

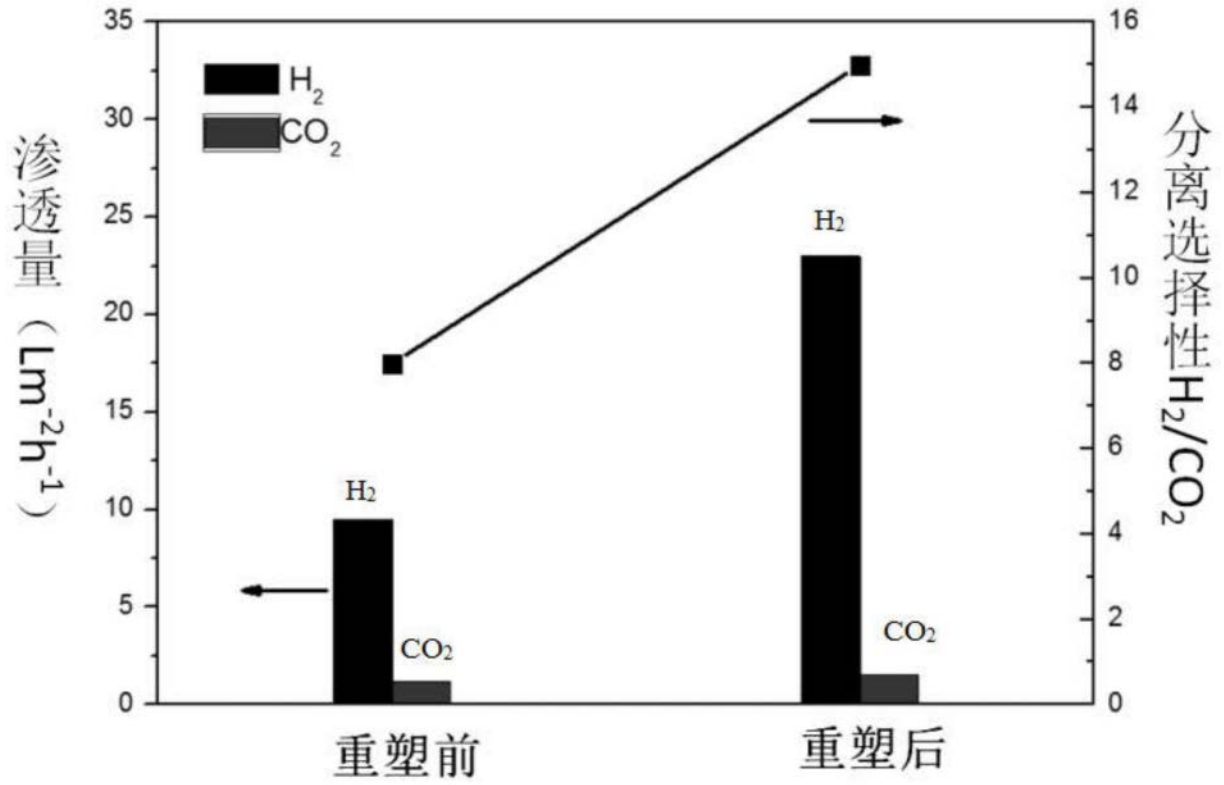


图11

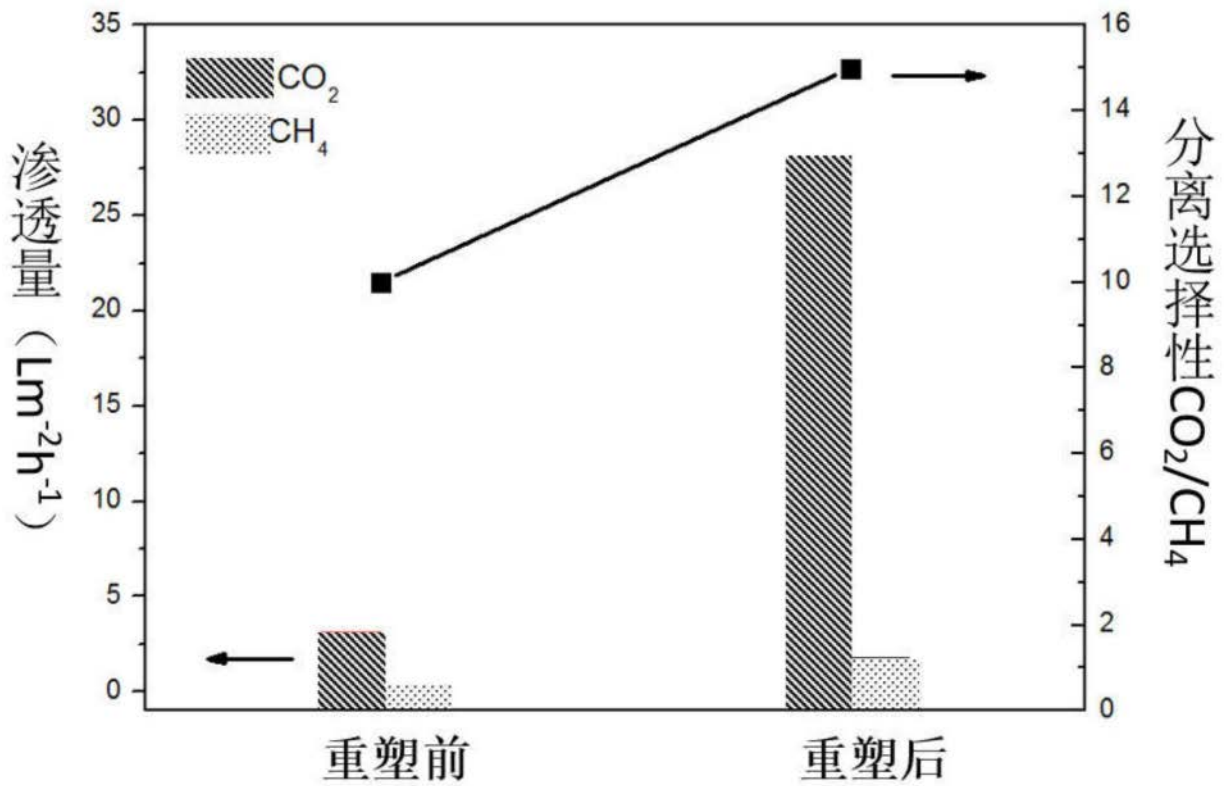


图12