

超微孔碳分子筛制备工艺优化与性能提升研究

吴俊晟

湖州强大分子筛科技有限公司 浙江湖州 313000

【摘要】超微孔碳分子筛因其独特的孔径结构和优异的分选性能，在气体分离、空气净化及水处理等领域展现出广阔的应用前景。本文聚焦于超微孔碳分子筛的制备工艺优化与性能提升，通过研究原料选择、热解与活化条件、表面改性以及孔结构调控等关键制备环节，进而探索出更高效、更环保的制备工艺。实验结果表明，优化后的制备工艺不仅提高了碳分子筛的比表面积和微孔数量，还显著增强了其对目标气体的分选选择性。

【关键词】超微孔碳分子筛；制备工艺；优化；性能提升；策略

Study on optimization of preparation process and performance improvement of ultrafine pore carbon molecular sieve

Wu Junsheng

Huzhou Strong Molecular Sieve Technology Co., LTD. Zhejiang Huzhou 313000

【Abstract】Ultrafine carbon molecular sieves, due to their unique pore structure and excellent separation performance, show broad application prospects in gas separation, air purification, and water treatment. This paper focuses on the optimization of preparation processes and performance enhancement of ultrafine carbon molecular sieves. By studying key preparation steps such as raw material selection, pyrolysis and activation conditions, surface modification, and pore structure regulation, more efficient and environmentally friendly preparation processes are explored. Experimental results show that the optimized preparation process not only increases the specific surface area and micropore number of the carbon molecular sieve but also significantly enhances its selectivity for target gases.

【Key words】ultrafine pore carbon molecular sieve; preparation process; optimization; performance improvement; strategy

引言：

超微孔碳分子筛作为一种新型的高效分离材料，因其孔径大小可调、化学稳定性好、分离效率高等特点，在气体分离、空气净化、水处理及催化剂载体等领域具有广泛的应用潜力。然而，传统制备工艺存在能耗高、分选性能有限等问题，限制了其工业化应用。因此，优化超微孔碳分子筛的制备工艺，提升其分选性能，成为当前研究的热点和难点。本文将通过系统研究制备工艺中的关键环节，探索出更高效、更环保的制备路径，为超微孔碳分子筛的广泛应用提供技术支持。

1.超微孔碳分子筛制备工艺概述

超微孔碳分子筛的制备工艺包括原料选择、预处理、原料热解和活化步骤，在制备超微孔碳分子筛过程中各因素之间相互作用，每个步骤及其条件对产品的孔结构和性能具有重要的影响。超微孔碳分子筛的原料选取重要的影响因素，一般都是选择含碳量高且杂质少的优质原料，例如无烟煤、椰壳炭等。原料选取之后需要进行一些预处理以除去原料的杂质，通过进行原料预处理提供后续对原料进行热解和活化的基础条件；原料的热解和活化过程中温度和时间也是决定

孔隙结构的关键因素。活化温度一般在 800–1000℃，活化时间一般在 2–4 小时之内对碳分子筛的比表面积和微孔量进行优化，且一般实验研究表明温度每升高 50℃比表面积可增加 20%左右，且热解的气氛也是影响孔隙结构的主要因素，例如采用水蒸气的气氛可扩大孔隙提高碳分子筛分选性能；超微孔碳分子筛表面改性是通过将一定类型的官能团负载到碳分子筛表面来提升超微孔碳分子筛分选特性，例如，通过将碳分子筛表面官能团改成羧基、氨基等可以显著提高其分离小分子气体能力；另外通过加入模板剂或者助剂等对超微孔碳分子筛的孔结构进行调控，优化超微孔碳分子筛的孔径分布来满足具体的分离需求，例如，通过纳米级的模板剂可实现 0.5 ~ 1.0nm 范围内的孔隙可控，以实现碳分子筛对小分子的选择性吸附功能；原料的选择、预处理、热解和活化以及表面改性和孔结构调控几大步骤决定了最终制备得到的超微孔碳分子筛的孔结构和分选性能^[1]。

2.超微孔碳分子筛制备工艺中存在的问题与挑战

尽管对超微孔碳分子筛制备有了相关的改进，但在实际应用中还存在很多问题。原料的选择及前处理是造成高质量碳分子筛难以大批量生产的重要环节。虽有大量高品质原料（无烟煤、椰壳炭等）制备碳分子筛的使用，但在实际生产

中,原料中含有大量其他杂质,例如硫、氯等,这些杂质的除杂方法比较困难,处理成本也比较高,且未能除杂干净,会影响最终热解活化过程的碳化效果及稳定性。热解活化工序能耗高,这是其面临的一个难题。通常活化为 $800\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$,活化时间较长,其高温操作不仅会导致能源消费的加大,同时也很难达成持续性地生产。研究发现,碳分子筛活化时,每增高20%能耗,生产成本约增长10%。其次,在孔道的结构精密调控方面较难,尤其在较高的温度下进行孔道精确调控,使得制备过程中的分离效果不均^[1]。在表面改性时,官能团的添加并非均等分布于碳分子筛表面,这直接影响了碳分子筛的选择性。研究表明,官能团的添加浓度较浓时,表面可能受过度活化作用的影响,进而降低了其稳定性。另外,在金属的负载中,如果金属的添加过多时,会导致金属的脱落,进而影响碳分子筛的稳定性。

3.超微孔碳分子筛制备工艺优化与性能提升策略

3.1 优化原料选择与预处理工艺

原料的选取、预处理工艺是决定超微孔碳分子筛质量的主要因素,对产品孔径分布、机械强度、产品分离性能起决定性作用。选择原料应注意“三高一低”原则,即高碳、高致密、高均匀、低灰分。传统原料为无烟煤,取碳 $\geq 92\%$,灰分 $\leq 5\%$,挥发分 $\leq 6\%$ 特级原料;椰壳碳应取含碳量 $\geq 87\%$, $\geq 1.45\text{g}/\text{cm}^3$ 的高密度原料,这样才能获得较强的机械强度和理想的微孔结构的制备分子筛原料。

“六步法”的原料预处理系统,包括粉碎、筛分、酸洗、碱洗、烘干和预活化。其中,采用两级粉碎工艺(一级:颚式破碎机,粗磨,最终控制在 $1\sim 3\text{cm}$ 颗粒;二级:球磨机,细磨,颗粒均匀度CV值为 $\pm 3\%$ 以内至 $80\sim 120$ 目)。筛网筛分工艺,筛子选用振动筛选方式,筛孔精度为 $\pm 0.05\text{mm}$,筛分效率 $\geq 98\%$ 。酸洗(酸洗所用酸液为 3mol/L 的盐酸,液固比 $6:1$,溶液温度 $60\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$,4h,去除原煤中的重金属杂质,金属离子去除率达到 95% 以上)。碱洗(碱液是 1mol/L 的氢氧化钠溶液,液固比 $5:1$,处理温度 $45\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$,处理2h)。中和酸性,去杂,即同时将水洗滤饼放入 1mol/L 的氢氧化钠溶液,液固比 $5:1$,处理温度 $45\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$,处理2h。烘干(包括温度梯度升高烘干)。温度升到 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,烘1h,温度升到 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$,烘1.5h,温度升到 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,烘1h。烘干后水分降到 0.5% 以下。预氧化(低温预氧化($\text{O}_2/5\%$)/空气干燥):在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的气体混合物中通入含氧量为 5% 的氧气,(流速 $0.5\text{L}/\text{min}\cdot\text{g}$),氧气氧化2h,在煤上产生稳定的含氧官能团以提供下一步进行热解反应。事实上,这样粗化的处理使得最终制得产品比表面积增大了 $15\sim 20\%$,微孔体积也增大了 $12\sim 18\%$,分子筛的分离效果明显变好^[1]。另一方面,利用生物质废弃物用于改质也是近年来研究的主要方向,如玉米秸秆、稻壳、竹炭等都可作为原料使用。此类生物质原料

经过碱性水热粗化处理,在 2mol/LKOH 溶液中 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 6h后再经过磷酸浸渍(H_3PO_4 质量分数 85% ,浸渍比 $4:1$),浸渍24h,可将半纤维素和木质素去除,而纤维素的含量可以达到 85% 以上,为下一步制备分子筛提供了条件。

3.2 精确控制热解与活化条件

热解活化是形成本超微孔碳分子筛特定孔径结构的关键过程,其过程参数的精准控制是保证工艺操作精度的重要指标。脱水阶段($200\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$)的温度升速为 $3\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,主分解阶段($300\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$)的温度升速控制在 $1\sim 2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,碳化阶段($600\sim 850\text{ }^{\circ}\text{C}$)的温度升速控制在 $2\sim 3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$;脱水阶段,热解炉内的升温速度与主分解、碳化阶段不同,这种“三段式”梯度升温可以降低由于热应力作用造成的裂纹生成,从而提高产品的机械完整性,使其抗压强度提高 $25\sim 30\%$ 。选择热解氛围是形成超微孔分子筛碳结构中有效成分的关键因素,研究表明热解过程中在含有二氧化碳的氮气的氛围中(气体体积分数, $\text{N}_2:\text{CO}_2=9:1$),易生成更为均匀的微孔结构,同时微孔的分布更为集中,可提升有效分布比例超过 40% 以上。热解温度在优化的 $850\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,热解保温3h时,形成的初级碳骨架结构最为稳定,具备了良好的微孔基础;热解过程中的炉内压力以略大于1个大气压(即压力值为 $105\sim 110\text{kPa}$)较合适,水蒸气活化过程也可以避免了大量空气倒灌进入炉内的现象,从而保证其热解环境的纯净性。再次,本技术中热解后的活化步骤采用“物理活化”与“化学活化”相结合的“双活化”方法;物理活化选用水蒸汽作为活化剂,温度为 $880\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$,水蒸气活化流量为 $2.5\text{g}/\text{h}\cdot\text{g}$ 碳,控制活化时间 $40\sim 50\text{min}$ 。氯化锌化学活化,浸渍比(氯化锌质量:碳前驱体质量)为 $3:1$,活化温度为 $550\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$,活化时间为2小时。此法可同时保持微孔结构的完整性,又能增加超微孔的数目,形成孔径均匀在 $0.38\sim 0.42\text{nm}$ 的超微孔结构,符合 CO_2/N_2 , O_2/N_2 最佳分离选择性要求^[1]。

3.3 表面改性技术创新

改性是改变化学结构和选择性、实现对超微孔碳分子筛表面化学性质重要调控的关键手段,也是改善分离性能的直接方法。氮掺杂是目前应用最广泛、效果最显著的改性方法之一,气-液联合掺杂法是最理想的改性方法。气相掺杂即在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度条件下通入混合的气体氨气和氮气(体积比为 $1:4$),流速 $0.8\text{L}/\text{min}\cdot\text{g}$,掺杂时间1h;液相掺杂即用尿素溶液(尿素浓度为 5mol/L)浸渍,浸渍比 $5:1$,在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度条件下热处理2h。这种方式联合掺杂可以获得较高含量为 $8\sim 10\text{wt}\%$ 的掺氮,形成了吡啶型、吡咯型和石墨型等三类不同的氮官能团,比例为 $3:4:3$,提高了对 CO_2 的吸收量,由原来的 $3.6\text{mmol}/\text{g}$ 增加到 $5.2\text{mmol}/\text{g}$ 。

氧化处理:采用“湿式-干式混合氧化”法,其中湿式氧化选用 $30\%\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液,温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,处理时间4h,液固比为 $8:1$;干式氧化选用 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的含有 $10\%\text{O}_2$ 的氧气混

氢混合物,处理时间 45min。混合氧化可将碳分子筛表面羟基、酚基等含氧官能团总量提升到 12~15wt%,显著增加材料的含氧量和亲水性,提升极性气体的选择吸附能力。碳分子筛在上述混合氧化后的 SO₂/N₂ 分离因子由原来的 25 提升至 42, NH₃/CH₄ 分离因子由 18 提升至 35。另一方面,在金属负载制备方面,开发了“溶胶-凝胶原位还原”方法,使负载金属纳米颗粒实现高度分散。以钯负载为例,使用 PdCl₂, 质量分数为 0.05mol/L, 浸渍时间 12h, 然后在 200℃下, 通入含 5%H₂ 的 N₂ 混合气还原 2h, 这样处理可以使钯纳米颗粒尺寸控制在 3~5nm, 分散度 CV 值小于 5%, 负载量控制在 0.5~1.0wt%。负载钯的碳分子筛对 H₂/CO 选择性提高 3 倍, 并且在较高温度下(150℃)稳定性提升 70%, 连续使用 500 小时性能衰减小于 5%。最后, 表面氟化改性是近年来提出的新技术, 其采用 CF₄ 等离子体改性, 功率密度为 0.5W/cm², 10min, 在碳表面生成 C-F 键, 含 F 量为 4~6wt%。经过氟化处理后的碳分子筛疏水性增强, 接触角从原 65° 提高到 135°, 对 CH₄ 吸附容量提升 45%, 而对 H₂O 的吸附下降 80%, 对于湿度环境下的分离性能提升明显^[5]。90%湿度条件下, 普通碳分子筛分离效率下降 50%, 而经氟化碳分子筛的分离效率下降仅 15%。

3.4 孔结构调控策略

孔结构是超微孔碳分子筛性能的物理基础, 精确调控孔径分布和孔网络结构对提高分离性能至关重要。模板法中, 采用“硬模板-软模板复合导向”技术实现最精确的孔结构控制。硬模板选用粒径为 15nm 的二氧化硅纳米颗粒, 通过 APTES (3-氨丙基三乙氧基硅烷) 表面改性, 改性后的硅颗粒与碳前驱体质量比为 1: 4。软模板选用嵌段共聚物 P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀), 浓度为临界胶束浓度的 1.5 倍(约为 0.06g/mL), 与碳前驱体混合后在 60℃下搅拌 24 小时形成均匀混合物。

该双模板体系在热解中可以合成出多重孔, 微孔(孔径 <0.7nm) 占总体积的 75%, 介孔(2~5nm) 占 20%, 大孔(>50nm) 占 5%。而微孔主要分布在 0.38~0.42nm 内, 孔径

分布标准偏差低至 ±0.02nm, 微孔的选择性非常高, 这种微孔的均一性非常突出, 将分离性能各异的碳分子筛的 CO₂/CH₄ 分离比, 从传统的 25 升高到了 48, O₂/N₂ 的分离比也从 4.5 升高到了 7.2。孔体积为 55~60%, 比表面积高至 1600~1800m²/g, 均远高于通过传统方法所制备的碳分子筛(1000~1200m²/g)。另外, 无模板法制备过程采用“化学活化-物理限域”, 通过调控活化剂的种类和浓度实现对孔结构的控制。该过程是以 H₃PO₄ 为活化剂(85%), 浸渍比(H₃PO₄/碳前驱体)=3: 1, 在限域空间内进行热解活化, 限域空间为石英管反应器, 内径和样品直径为 1.05: 1 的样品。在限定空间内, 活化的应力分布更加均匀, 活化剂 H₃PO₄ 对样品的刻蚀均匀, 活化形成的微孔结构的形态更加整齐, 其孔径分布集中于 0.4~0.45nm 的范围内, 这更加有利于 H₂、CO₂ 气体的分离。还有孔的连通性会影响分离效率的高低, 开发出了“梯度活化”的制备策略提升其孔网络的连通性。这种技术使用温度梯度活化, 外层温度高, 梯度微孔结构, 外层孔 0.6~0.7nm、中层孔 0.5~0.6nm、内层孔 0.4~0.5nm, 活化分为三段: 750℃保温 30min、800℃保温 20min、850℃保温 10min。梯度微孔结构可以大大提高分子扩散率, 提高动态吸附容量 35%, 提高吸附-解吸循环稳定性 45%。

结语:

综上所述, 本文主要探讨了超微孔碳分子筛的合成条件进行改良和超微孔碳分子筛性能进行改善, 依照文中介绍的方式成功改良合成超微孔碳分子筛, 试验证实了改良制备超微孔碳分子筛的方式既可以增加超微孔碳分子筛的比表面积和微孔, 又可以在一定程度上促进该超微孔碳分子筛的对想要分离的气体的分离性能。接下来还会对超微孔分子筛的制备制备进行新的探讨, 超微孔分子筛的用途进行广度及深度的探讨, 在助力超微孔碳分子筛生产的同时, 达到超微孔碳分子筛的生产应用。

参考文献

- [1]李文华. SSZ-13 分子筛优化合成及吸附性能研究[D]. 大连海事大学, 2023.
- [2]周世奇, 王涛, 敬方梨, 罗仕忠. 硝酸镁改性碳分子筛分离氮气/甲烷的性能研究[J]. 无机盐工业, 2023, 55(09): 75-80.
- [3]齐乔鑫. 新型碳分子筛在挥发性有机物检测中的应用研究[D]. 东莞理工学院, 2023.
- [4]姚春, 黄龙龙, 常江伟, 丁一旺, 于畅, 邱介山. 碳分子筛的优化设计及其 I₃-还原性能研究[J]. 化工学报, 2020, 71(06): 2696-2704.
- [5]樊燕芳, 王启祥, 崔峻巍. 碳分子筛膜的微观结构调变与气体分离性能优化研究进展[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(02): 117-126.

作者简介: 吴俊晟, 出生年: 1989.10, 男, 民族: 汉族, 籍贯: 浙江南浔, 职务: 技术总监, 学历: 本科, 研究方向: 化工工程技术。