

不同溶剂对 Pebax 混合基质膜的 CO₂ 分离性能影响

李港^{1,2}, 代岩², 赵文凯^{1*}

(1.沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁 辽阳 111003;
2.大连理工大学盘锦产业技术研究院, 辽宁省化学助剂合成与分离重点实验室, 辽宁 盘锦 124221)

摘要:用 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 和甲酸作溶剂制备了 Pebax/UiO-66-NH₂ 混合基质膜。采用恒体积变压力的方法对膜的气体分离性能进行测试。结果表明,与纯膜相比,在 DMF 作溶剂时,填料的加入使 CO₂ 的渗透系数略微下降,但 CO₂/N₂ 选择性却大幅提升;在甲酸中 CO₂ 渗透系数大幅上升,但 CO₂/N₂ 选择性只有少量提升。在填料质量分数为 2.5% 时,DMF 铸成的膜在 25°C、1.0 MPa 测得的 CO₂ 渗透系数和 CO₂/N₂ 选择性分别为 126.4 barrer 和 94.4;而在填料质量分数为 7.5% 时,甲酸铸成的膜在 25°C、0.6 MPa 测得的 CO₂ 渗透系数和 CO₂/N₂ 选择性分别为 103.5 barrer 和 104.3。

关键词: 气体分离;混合基质膜;UiO-66-NH₂;Pebax-1657;聚合物溶解

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)02-0171-09

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.02.032

Effect of different solvents on performance of Pebax mixed matrix membranes for CO₂ separation

LI Gang^{1,2}, DAI Yan², ZHAO Wen-kai^{1*}

(1.School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China;
2.Liaoning Provincial Key Laboratory for Synthesis and Separation of Chemical Additives,
Panjin Industrial Technology Institute, Dalian University of Technology, Panjin 124221, China)

Abstract: Pebax/UiO-66-NH₂ mixed matrix membranes is prepared by using *N,N*-dimethylformamide (DMF) and formic acid respectively as solvents. The gas separation performance of the membrane is tested by the constant volume and variable pressure method. It is shown that compared with pure membrane, the CO₂ permeability of the membranes prepared with DMF as solvent decreases slightly with the addition of filler, but the CO₂/N₂ selectivity increases greatly. The CO₂ permeability of the membranes prepared with formic acid as solvent greatly increases, but the CO₂/N₂ selectivity rises slightly. The CO₂ permeability and CO₂/N₂ selectivity of the membrane cast in DMF with 2.5 wt% UiO-66-NH₂ are 126.4 Barrer and 94.4, respectively at 25°C and 1.0 MPa. With 7.5 wt% UiO-66-NH₂, the CO₂ permeability and CO₂/N₂ selectivity of the membrane cast in formic acid are 103.5 Barrer and 104.3, respectively at 25°C and 0.6 MPa.

Key words: gas separation; mixed matrix membranes; UiO-66-NH₂; Pebax-1657; dissolution of polymer

随着化石燃料的使用,大气中二氧化碳质量分数从 1765 年工业时代时的 270 μg/g 增加到现在的 400 μg/g 以上^[1]。在燃烧前将二氧化碳从甲烷、氢气等气体燃料中分离出来可以提高热值、保护管道;燃烧后将二氧化碳从烟道气中分离出来可以有效降低碳排放^[2]。因此,控制大气中 CO₂ 质量分数的关键在于碳捕集技术的进步。

碳捕集技术主要包括化学吸收、物理吸附和膜分离等。化学吸收所用的吸收剂存在对环境有一定

的污染的问题,而物理吸附效果往往不太理想^[3]。膜分离技术由于低能耗、环境友好等优点在近几年备受关注^[4]。

用于分离的膜材料包括有机膜、无机膜和混合基质膜。无机膜虽然有着良好的分离性能,但其造价昂贵、难于加工等特点使其难于大规模应用。而聚合物膜具有良好的可加工性、低成本等优点备受关注。优异的膜材料应当对分离气体具有较高的渗透系数和良好的选择性,但对大多数聚合物膜,存在

收稿日期:2023-04-12;修回日期:2023-12-10

基金项目:辽宁省化学助剂与合成重点实验室开放课题(ZJKF2002,ZJKF2016)

作者简介:李港(1997-),男,硕士生,研究方向为气体分离膜,liyanhua19970522@163.com;赵文凯(1969-),男,硕士,教授,研究方向为化学工程,通讯联系人,13604199943@163.com。

固有的 Trade-off 效应,即高渗透系数材料通常显示较低的选择性,反之亦然。这一特性可以用 Robeson 上限来描述^[5]。

为了突破 Robeson 上限,针对聚合物基质有着各种改良方法。其中主流对聚合物基质改性方法是向其中加入填料铸成混合基质膜^[6],其中填料颗粒可以是沸石^[7]、碳纳米板^[8]、碳纳米管^[9]、共价有机框架(COFs)^[10-11]和金属有机框架(MOFs)^[12-13]等。其中,UiO-66 是金属有机框架的一种^[14],因具有优异的二氧化碳吸附能力而在气体分离膜方面得到广泛关注。Hossein Molavi 等^[15]在 UiO-66 单体连接上甲基丙烯酸环氧丙基酯后聚合成膜,填料与膜的界面得到极大改善,在填料质量分数为 28% 下,CO₂ 渗透系数为 1.1 barrer,而 CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 择性高达到 152 和 110。Liu Bing 等^[16]将 UiO-66-NH₂ 填料与聚乙烯亚胺(PEI)和聚磺化甲基丙烯酸(pSBMA)桥联在一起,随后将其加入合成的 6FDA-ODA 基质中,制备混合基质膜,在一定湿度下,经两性离子修饰后可提供额外的 CO₂ 输送通道,气体分离性能大幅提升:CO₂ 渗透系数高达 185.12 barrer,CO₂/CH₄ 选择性达到 60.32。

除对填料的改性外,还有针对聚合物的研究。如 Comesaña-Gándara 等^[17]报道了一系列苯并三联烯基聚合物,其高效的气体分离性能刷新 2008 年 Robeson 上限。Pourya Moradihamedani 等^[18]用相转化制备了不对称聚砜(PSF)/聚乙烯吡咯烷酮(PVP)共混膜,并发现溶剂不同时,膜的分性能也表现不同:以甲基吡咯烷酮为溶剂、丁醇为非溶剂时,CO₂ 的渗透性最高(275 GPU);而以二甲基乙酰胺为溶剂、丙醇为非溶剂时,CO₂/CH₄ 选择性较高(5.75)。Isanejad 等^[19]使用 5 种不同的溶剂来溶解聚醚嵌段聚酰胺(Pebax-1657)铸膜,探究不同溶剂对膜渗透性能的影响,其中最常用的乙醇/水溶剂铸成的膜性能在其中并不算优异,综合考虑 CO₂ 渗透系数和 CO₂/CH₄ 选择性下,由二甲基甲酰胺铸成的膜有着最佳的性能。

Pebax-1657 由刚性的聚酰胺链段(PA6)和柔软的聚醚链段(PEO)构成。笔者以 DMF 和甲酸 2 种溶剂来铸膜,探索 Pebax/UiO-66-NH₂ 混合基质膜对 CO₂ 分离性能的影响。

1 材料与试剂

N,N-二甲基甲酰胺(C₃H₇NO, 99.5%)、无水甲

酸(CH₂O₂, 98%)、2-氨基对苯二甲酸(C₈H₇NO₄, 98%)、乙醇(C₂H₆O, 99.7%),上海麦克林生化试剂有限公司生产;四氯化锆(ZrCl₄, 99.9%),阿拉丁试剂(上海)有限公司生产;聚醚共聚酰胺(Pebax-1657),法国 Arkema 公司生产;高纯氮气,盘锦通宇气体有限公司生产;高纯二氧化碳,营口嘉禾气体有限公司生产;去离子水为实验室自制。

2 实验方法

2.1 UiO-66-NH₂ 的合成

将 1.1 mmol 四氯化锆和 1.1 mmol 2-氨基对苯二甲酸溶解在 30 mL DMF 中,后添加 7.50 mL 甲酸,将所得溶液倒入聚四氟乙烯内衬反应釜中,放入设置好 120℃、24 h 的电热恒温干燥箱中。反应结束后,离心取固体颗粒用乙醇和 DMF 分别清洗 3 次。最后于 120℃ 真空加热去除残留液体,得到淡黄色的粉末状颗粒。

2.2 Pebax/UiO-66-NH₂ 混合基质膜的合成

用 3 种不同的溶剂来溶解 Pebax-1657,分别是乙醇/水(体积比 7:3 的混合溶液)、DMF 和无水甲酸。由式(1)计算得到 Pebax-1657 和 UiO-66-NH₂ 的质量关系,将 Pebax 与 UiO-66-NH₂ 和不同溶剂混合以制备 2.5% 的聚合物溶液,依据溶剂的不同使用不同的加热条件得到铸膜液:对于乙醇/水,在 80℃ 的冷凝回流下搅拌 4 h,得到 Pebax 的乙醇/水溶液;而 DMF 溶液下则是在 120℃ 的冷凝回流下搅拌 6 h;甲酸是在室温下搅拌 2 h。溶解完成并搅拌充分后趁热将铸膜液倒入预热好的玻璃板模具上,70℃ 恒温 6~8 h 蒸发溶剂。等冷却到室温后,将膜小心从模具中揭下,夹在由铝箔包裹的 2 块玻璃板之间,放入设置成 60℃ 的电热恒温真空干燥箱中过夜,得到不同填料含量的混合基质膜,命名为 X-*MMM*_s-*Y* 或 X-Pebax/UiO-66-NH₂-*Y* (X = EtOH、DMF、FA,分别代表溶解 Pebax-1657 所用的乙醇/水、DMF 和甲酸;Y = 2.5%、5.0%、7.5%、10%,表示 UiO-66-NH₂ 的质量分数)。

$$\text{UiO-66-NH}_2 \text{ loading}(\%) = \frac{m_{\text{UiO-66-NH}_2}}{(m_{\text{UiO-66-NH}_2} + m_{\text{Pebax}})} \quad (1)$$

2.3 材料和膜表征

利用 FEI Nova Nano 450 型扫描电子显微镜(SEM)观察 UiO-66-NH₂ 和膜的微观形貌,膜样品在测试前需进行镀金处理以增强导电性,而断面样品需在镀金处理前用液氮淬断。利用 Thermo

Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪在测试波长为 500~4 000 cm⁻¹ 下对 UiO-66-NH₂ 和膜材料的化学结构进行表征分析。利用 Micromeritics ASAP2460 型物理吸附仪对 UiO-66-NH₂ 的比表面积和二氧化碳吸附量进行测试,测试前需将样品放置在脱气站 120℃ 脱气 12 h。利用 Shimadzu-7000X 型 X 射线衍射仪对填料和膜的晶体结构进行表征,扫描速度为 5°/min,扫描范围为 5~80°,Cu 靶 K_α 辐射为射线源,波长为 0.154 06 nm。利用 209 F3 Nevio 热重分析仪对材料进行热重分析,在 N₂ 流量为 20 mL/min 的保护下,以 10℃/min 的升温速度在 50~950℃ 内进行测试。利用 3 500 Sirius 差示扫描量热仪对膜的玻璃化转变温度和链段熔点进行表征,在 N₂ 流量为 20 mL/min 的保护下,以 10℃/min 的升温速度在 -70~250℃ 温度内进行测试。

2.4 膜的气体渗透性能测试

膜的渗透系数按文献[20]中所述的恒体积变压力的方式进行测试。将膜样品与铜片粘在一起以获得确定的有效膜面积,样品封装在膜池后利用氮气给予 0.2~0.3 MPa 的压差持续 6 h 以上,以压实膜样品并去除溶解在样品中的其他杂质气体。测试温度为 25℃,跨膜压差为 0.2~1.0 MPa,并严格遵循先 N₂ 后 CO₂ 的顺序进行测试。每种膜样品测试 3 次,计算渗透系数和选择性:

$$P_i = [(V_d l) / (p_2 A R T)] \times [(d_{p_1} / dt)_{ss} - (d_{p_1} / dt)_{leak}] \quad (2)$$

$$\alpha_{i/j} = P_i / P_j \quad (3)$$

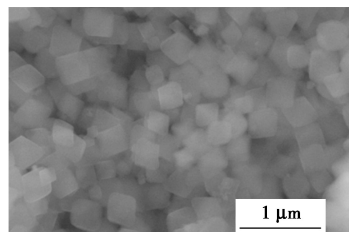
其中: P 为膜样品的气体渗透系数, barrer; V_d 为装置渗透测的体积, cm³; l 为膜厚度, cm; p_2 为跨膜压差, cmHg; A 为铜片上有效的膜面积, cm²; R 为气体常数 [$R=0.278 \text{ cmHg} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3} (\text{STP}) \cdot \text{K}^{-1}$]; T 为测试时的温度, K; $(d_{p_1} / dt)_{ss}$ 和 $(d_{p_1} / dt)_{leak}$ 分别为装置稳定时渗透侧的压力变化率和测试前装置自身的气体泄漏速率; $\alpha_{i/j}$ 为气体 i/j 的选择性。

3 结果与分析

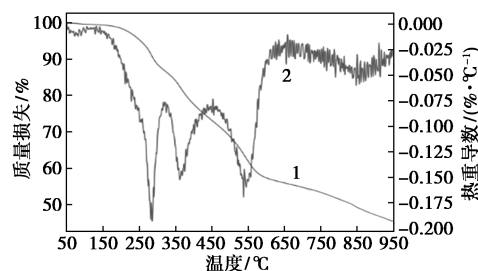
3.1 UiO-66-NH₂ 的表征

UiO-66-NH₂ 的相关表征结果如图 1 所示。从图 1(a) 中可以看出, UiO-66-NH₂ 晶体在电镜下呈现明显的八面体结构, 尺寸在 250 nm 左右。从图 1(b) 中可以看出, 在所测试的温度范围内出现 3 个较为明显的失重峰, 分别是所吸附的溶剂分子、氨基对苯二甲酸和金属簇的崩解所致。从图 1(c) 中可

以看出, 在 668 cm⁻¹ 处的峰是金属簇中 Zr—O 键的伸缩振动导致^[21], 其次在 1 381 cm⁻¹ 和 1 405 cm⁻¹ 处是羧基中碳氧之间的拉伸振动所致。从图 1(d) 中可以看出, 在 2θ 为 7.28、8.43° 和 25.54° 出现的

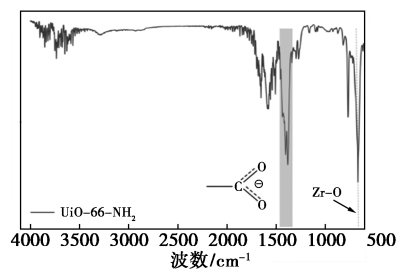


(a) SEM 图

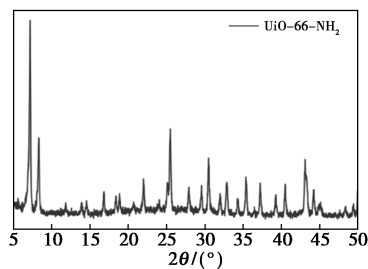


1—质量损失; 2—热重导数

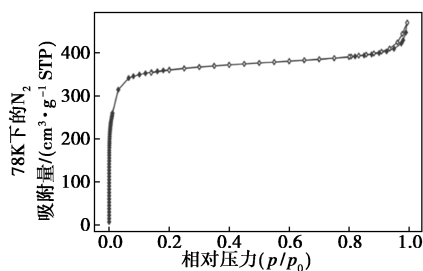
(b) 热重分析谱图



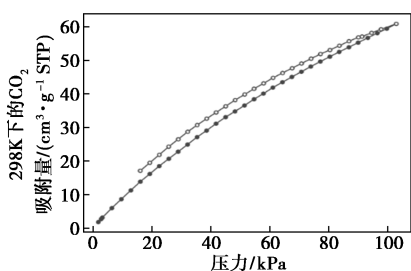
(c) 红外光谱图



(d) X 射线衍射谱图



(e) 78 K 下的氮气吸附等温线



(f) 298 K 下的二氧化碳吸附等温线

图 1 UiO-66-NH₂ 的表征

特征峰与文献[15]中报道的 UiO-66-NH₂ 基本一致,证实了 UiO-66-NH₂ 的成功合成。从图 1(e) 和图 1(f) 可以看出,样品的 BET 比表面积为 1 099.7 m²/g,且其在 0.1 MPa 下二氧化碳的吸附量达到了 60.89 cm³/g。

3.2 不同溶剂制备的纯 Pebax 膜的表征

从膜的结构和形态可以大致看出膜分离气体的机理。不同溶剂制备的 Pebax-1657 膜的电镜图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,无论从表面或是断面来看,膜都呈现了一种致密无微孔无缺陷的一种结构。因此不同的气体分子在无孔隙的致密膜中的传输机制可以视为溶解-扩散模型^[22]。

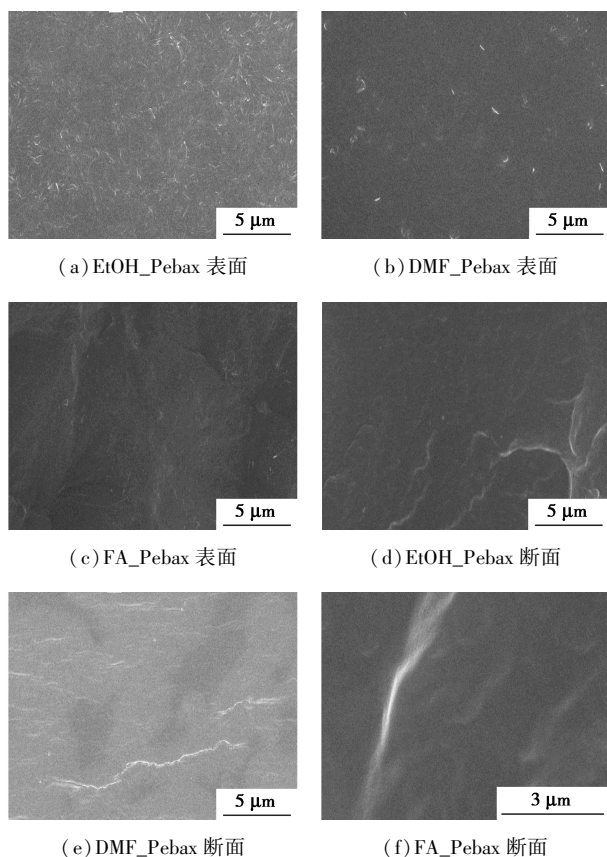
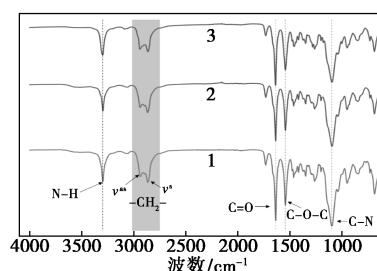


图 2 纯 Pebax-1657 膜的微观形貌

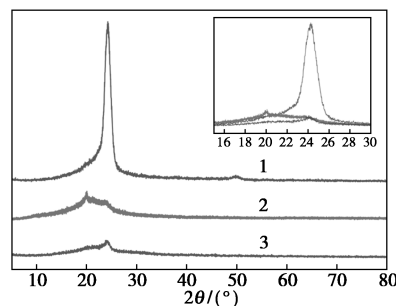
Pebax-1657 膜的红外吸收光谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,3 种溶剂所制成的膜红外谱图区别不大,且其特征峰与文献[23]中报道的光谱一致,说明溶剂的不同并不能改变 Pebax-1657 的化学结构。在 3 296 cm⁻¹处是氮氢键(N—H)之间的伸缩振动引起的吸收峰;在 2 939 cm⁻¹和 2 867 cm⁻¹处分别是亚甲基(—CH₂—)的反称伸缩振动(ν^{as})和对称伸缩振动(ν^s);在 1 636 cm⁻¹处可观测到碳氧双键(C=O)的特征峰;1 541 cm⁻¹处的峰是 PEO 段中醚键(C—O—C)所引起;在 1 094 cm⁻¹处为碳氮单键(C—N)的伸缩振动峰。



1—FA_Pebax;2—DMF_Pebax;3—EtOH_Pebax

图 3 Pebax-1657 的红外吸收谱图

不同溶剂制备的 Pebax-1657 膜的 XRD 谱图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,不同溶剂对 Pebax-1657 的物理结构有不同的影响^[24]。由于聚酰胺链段倾向于形成强氢键,聚合物链能靠得更近,进而形成了半晶体结构,在 $2\theta=24^\circ$ 附近可以清晰看见聚酰胺段所形成的衍射峰。乙醇/水和甲酸溶剂制备的膜的 PA6 峰的强度和宽度近乎一样,而对于 DMF 较高沸点的溶剂来讲,由于蒸发速率低,使得聚合物链段有足够的时间形成结晶结构,这大大增加了峰的强度。但值得注意的是,甲酸溶剂制备的膜在 $2\theta=20^\circ$ 附近出现较为明显的宽峰,这是由于甲酸溶剂所制成的铸膜液熵值较高,使得聚合物链段在溶剂蒸发过程的升温环境中形成一个宽峰。



1—DMF_Pebax;2—FA_Pebax;3—EtOH_Pebax

图 4 Pebax-1657 的 X 射线衍射谱图

3.3 混合基质膜的表面特征

由 DMF 和甲酸溶剂制成的混合基质膜截面微观形貌如图 5 所示。从图 5 中可以看出,混合基质膜相较纯膜可以明显观察到填料 UiO-66-NH₂ 的存在,且其随着填料质量分数的增加而明显变多。同时 UiO-66-NH₂ 分散的方式大有不同,在 DMF_Pebax/UiO-66-NH₂ 中填料以较小的颗粒分散在基质中,而 FA_Pebax/UiO-66-NH₂ 中填料呈现一定的团聚簇再分散在基质中。这是由于 UiO-66-NH₂ 在甲酸中分散时,氨基对苯二甲酸与甲酸竞争连接 Zr 金属簇使得氨基对苯二甲酸上多余的甲酸连上其他的金属簇导致 UiO-66-NH₂ 的团聚生长^[25]。

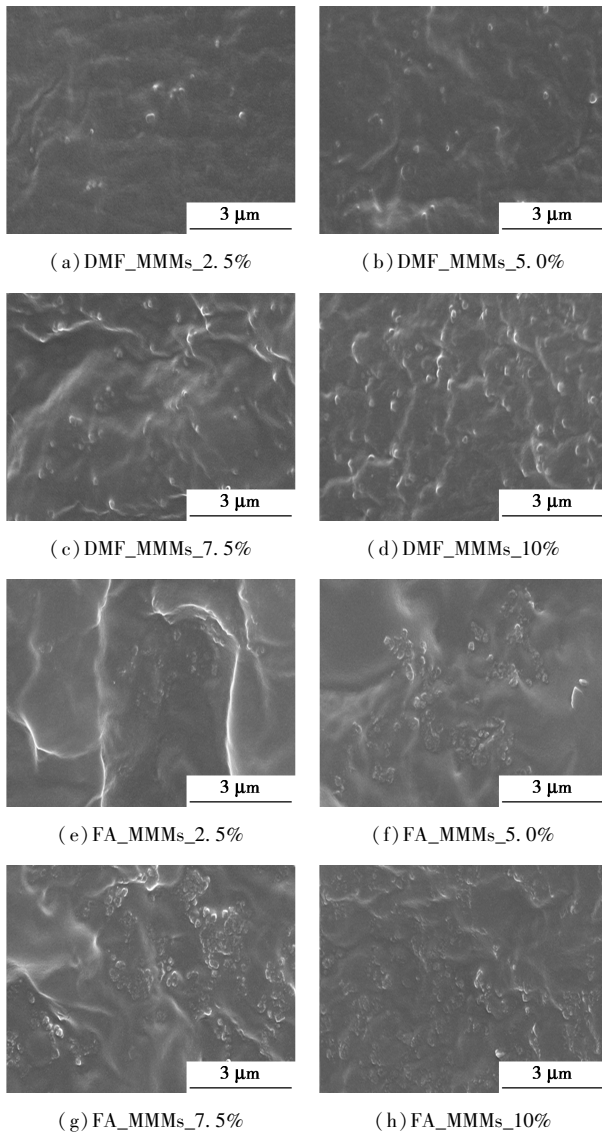
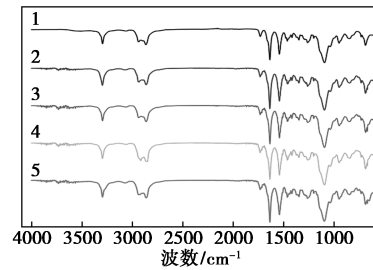


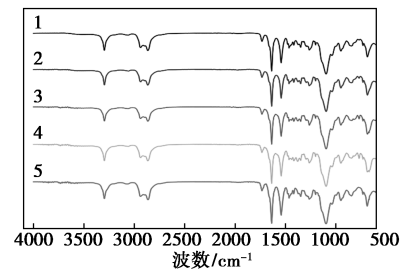
图 5 混合基质膜的截面电镜图

膜化学结构的红外吸收光谱图和晶体结构的 X 射线衍射谱图分别如图 6 和图 7 所示。从图 6 中可



1—DMF_Pebax; 2—DMF_Pebax/UiO-66-NH₂_2.5%;
3—DMF_Pebax/UiO-66-NH₂_5.0%; 4—DMF_Pebax/
UiO-66-NH₂_7.5%; 5—DMF_Pebax/UiO-66-NH₂_10%

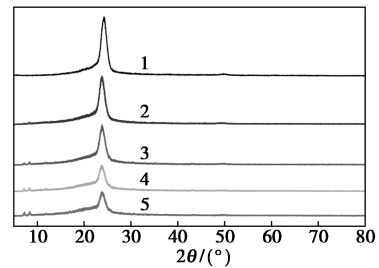
(a) DMF_MMMs



1—FA_Pebax; 2—FA_Pebax/UiO-66-NH₂_2.5%;
3—FA_Pebax/UiO-66-NH₂_5.0%; 4—FA_Pebax/
UiO-66-NH₂_7.5%; 5—FA_Pebax/UiO-66-NH₂_10%

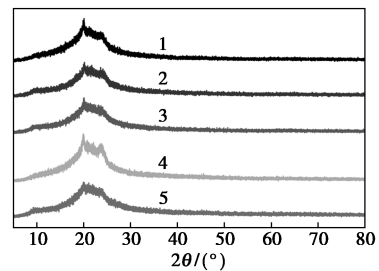
(b) FA_MMMs

图 6 混合基质膜的红外吸收光谱图



1—DMF_Pebax; 2—DMF_Pebax/UiO-66-NH₂_2.5%;
3—DMF_Pebax/UiO-66-NH₂_5.0%; 4—DMF_Pebax/
UiO-66-NH₂_7.5%; 5—DMF_Pebax/UiO-66-NH₂_10%

(a) DMF_MMMs



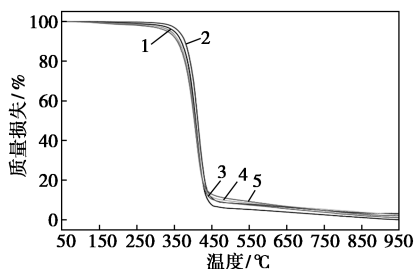
1—FA_Pebax; 2—FA_Pebax/UiO-66-NH₂_2.5%;
3—FA_Pebax/UiO-66-NH₂_5.0%; 4—FA_Pebax/
UiO-66-NH₂_7.5%; 5—FA_Pebax/UiO-66-NH₂_10%

(b) FA_MMMs

图 7 混合基质膜的 X 射线衍射谱图

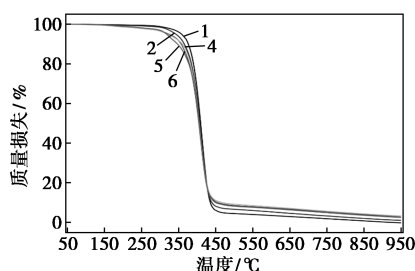
以看出,混合基质膜与纯膜相比可以明显看到在 668 cm^{-1} 处出现了 $\text{Zr}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰。从图 7 中可以看出,较弱的 $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 特征峰。可以判断混合基质膜中 $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 的存在。

膜材料的热重分析曲线如图 8 所示。从图 8 中可以看出,所有的膜样品基本保持了一致的失重趋势,不同溶剂相同填料量制成的膜的最后所剩质量也基本一致。主要的失重在 310°C 左右开始, 412°C 时达到峰值, 460°C 左右质量开始稳定,在这段温度区间内,填料质量分数越低的膜,质量损失越高。纯膜近乎损失了 100% 的质量,而 $\text{Pebax}/\text{UiO}-66-\text{NH}_2_{10.0\%}$ 损失了 97% 左右质量。经估算后,与 $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 的热重数据相吻合,宏观上说明 $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 在膜中分散较为均匀。



1—DMF_Pebax; 2—DMF_Pebax/UiO-66-NH₂_2.5%;
3—DMF_Pebax/UiO-66-NH₂_5.0%; 4—DMF_Pebax/
UiO-66-NH₂_7.5%; 5—DMF_Pebax/UiO-66-NH₂_10%

(a) DMF_MMMs



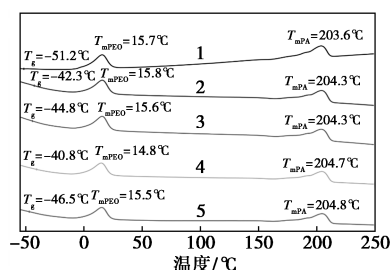
1—FA_Pebax; 2—FA_Pebax/UiO-66-NH₂_2.5%;
3—FA_Pebax/UiO-66-NH₂_5.0%; 4—FA_Pebax/
UiO-66-NH₂_7.5%; 5—FA_Pebax/UiO-66-NH₂_10%

(b) FA_MMMs

图 8 混合基质膜的热重分析曲线

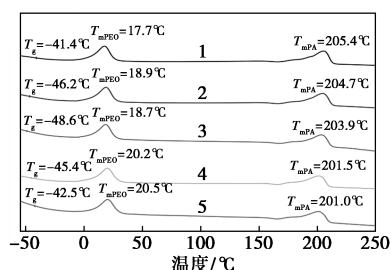
$\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 的添加对混合基质膜玻璃化转变温度 (T_g) 及链段相变温度的影响如图 9 所示。 $T_{m\text{PEO}}$ 和 $T_{m\text{PA}}$ 分别代表 Pebax 中 PEO 链段和 PA6 链段的相变温度。从图 9 中可以看出, DMF_Pebax 的玻璃化转变温度远远要低于 FA_Pebax , 较低的玻璃化转变温度往往意味着链段流动性降低, 这对气体的扩散有着促进作用。对于 DMF_MMM s 来讲 $\text{UiO}-$

$66-\text{NH}_2$ 的加入使玻璃化转变温度升高, 而 FA_MMM s 却正好相反, 这意味着 DMF_MMM s 比 DMF_Pebax 的气体渗透系数偏低, 而 FA_MMM s 的气体渗透系数比 FA_Pebax 有所提升。对于 PEO 链段和 PA6 链段的相变温度来讲, 两者基本体现了相同的规律: 随着 $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 填料量的增加, PEO 链段的相变温度升高, PA6 链段的相变温度降低, 说明 $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 与聚合物链段作用良好, 这也将有益于气体在膜中的扩散。



1—DMF_Pebax; 2—DMF_Pebax/UiO-66-NH₂_2.5%;
3—DMF_Pebax/UiO-66-NH₂_5.0%; 4—DMF_Pebax/
UiO-66-NH₂_7.5%; 5—DMF_Pebax/UiO-66-NH₂_10%

(a) DMF_MMMs



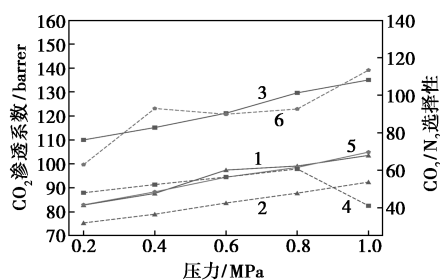
1—FA_Pebax; 2—FA_Pebax/UiO-66-NH₂_2.5%;
3—FA_Pebax/UiO-66-NH₂_5.0%; 4—FA_Pebax/
UiO-66-NH₂_7.5%; 5—FA_Pebax/UiO-66-NH₂_10%

(b) FA_MMMs

图 9 混合基质膜的 DSC 曲线

3.4 膜的气体分离性能

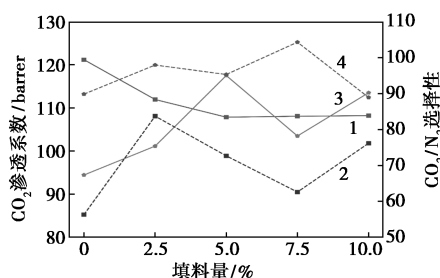
纯膜的气体渗透性能如图 10 所示。从图 10 中可以看出, 由于 CO_2 对聚合物的塑化作用, CO_2 渗透系数在膜中将随压力的升高而不断增强, 而 N_2 渗透系数难于随着跨膜压差的改变而有规律地变化, 因此 CO_2/N_2 选择性的变化趋势大致是随着 CO_2 渗透系数变化而变化。对比不同溶剂所铸的 Pebax 膜, EtOH_Pebax 展现了三者中最差的分离性能: FA_Pebax 的 CO_2 渗透系数在各压力下与 EtOH 相差不大, 但其接近 100 的 CO_2/N_2 选择性却远高于 EtOH_Pebax ; 而 DMF_Pebax 无论是在渗透率还是选择性方面都是高于 EtOH_Pebax 。



1—EtOH_Pebax 的 CO₂ 渗透系数; 2—EtOH_Pebax 的 CO₂/N₂ 选择性; 3—DMF_Pebax 的 CO₂ 渗透系数; 4—DMF_Pebax 的 CO₂/N₂ 选择性; 5—FA_Pebax 的 CO₂ 渗透系数; 6—FA_Pebax 的 CO₂/N₂ 选择性

图 10 纯 Pebax 膜的气体分离性能

在 0.6 MPa 下混合基质膜的气体分离性能随填料质量分数的变化趋势如图 11 所示。从图 11 中可以看出, UiO-66-NH₂ 的掺入让膜的气体分离性能在不同方面都有所提升。对 DMF_MMMs 来讲, DMF_MMMs_2.5% 性能最优, CO₂ 渗透系数和 CO₂/N₂ 选择性分别为 111.9 barrer 和 83.7, 比 DMF_Pebax 提高了 -7.76% 和 48.1%。而 FA_MMMs 比 DMF_MMMs 性能更优秀, 在 0.6 MPa 测得 CO₂ 渗透系数达到 103.5 barrer, 同时 CO₂/N₂ 选择性达到了 104.3, 比同等条件下测得的 FA_Pebax 提高了 9.64% 和 16.1%。掺入的 UiO-66-NH₂ 让 2 种不同的膜出现了不同的性能变化: DMF_MMMs 的选择性得到大幅提升, 而 CO₂ 渗透系数有略微下降; FA_MMMs 在填料量未达到 10.0% 前渗透系数和选择性都略有提升。结合电镜照片和 DSC 曲线可以推测出是由于填料的不同分散方式所导致的: 在 DMF 中分散时颗粒更小更均匀, UiO-66-NH₂ 与聚合物基质作用更为充分, 使得链段流动性升高, 导致了渗透

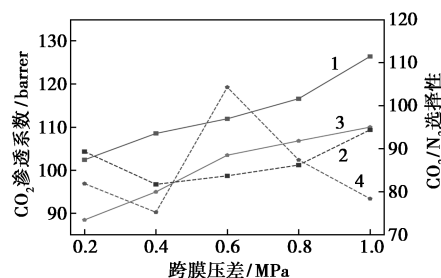


1—DMF_MMMs 的 CO₂ 渗透系数; 2—DMF_MMMs 的 CO₂/N₂ 选择性; 3—FA_MMMs 的 CO₂ 渗透系数; 4—FA_MMMs 的 CO₂/N₂ 选择性

图 11 0.6 MPa 下随填料量变化的混合基质膜的气体分离性能

系数的下降; 而在甲酸中分散时, UiO-66-NH₂ 以更大的颗粒存在, 其对 CO₂ 较强的吸附作用使气体透过膜时的阻力更小, 进而导致渗透系数的提高。

跨膜压差对 DMF_Pebax/UiO-66-NH₂_2.5% 和 FA_Pebax/UiO-66-NH₂_7.5% 的气体分离性能的影响如图 12 所示。从图 12 中可以看出, 对 DMF_MMMs_2.5% 来讲, 跨膜压差从 0.2 MPa 增加到 1.0 MPa 时, 聚合物基质中气体浓度随之升高, 膜和 UiO-66-NH₂ 内气体扩散速率也随之增大, 进而提高了气体渗透系数, 而选择性的变化并不明显。FA_MMMs_7.5% 的 CO₂ 的渗透系数变化与 DMF_MMMs 的变化趋势基本一致, 但在对所有甲酸铸成的混合基质膜中, N₂ 的渗透系数在 0.6 MPa 下最低, 导致其 CO₂/N₂ 选择性在 0.6 MPa 时达到最高。



1—DMF_MMMs_2.5% 的 CO₂ 渗透系数; 2—DMF_MMMs_2.5% 的 CO₂/N₂ 选择性; 3—FA_MMMs_7.5% 的 CO₂ 渗透系数; 4—FA_MMMs_7.5% 的 CO₂/N₂ 选择性

图 12 0.6 MPa 下随跨膜压差变化的混合基质膜的气体分离性能

3.5 膜的性能评价

制备的膜及其以 Pebax 为聚合物基质的混合基质膜的 Robeson 上限比较图如图 13 和表 1 所示。从图 13 和表 1 中可以看出, DMF_Pebax/UiO-66-NH₂_2.5% 在 1.0 MPa 跨膜压差下测得的 CO₂ 渗透系数和 CO₂/N₂ 选择性分别达到了 126.4 barrer 和 94.4, 而 FA_Pebax/UiO-66-NH₂_7.5% 在 0.6 MPa

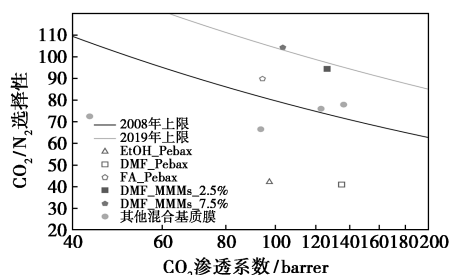


图 13 制备的膜和其他混合基质膜与上限的比较

表 1 制备的膜及其基于 Pebax 聚合物基质制成的 MMMs 的 CO₂ 分离性能

Membrane	$P(\text{CO}_2)/$ barrer	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	测试条件	文献
Pebax/MCNs	123	76	0.4 MPa, 25°C	[8]
Pebax/CNs-600	93.64	66.56	2 bar, 25°C	[20]
Pebax/ZIF-8@GO	136.2	77.9	0.3 MPa, 25°C	[25]
Pebax/MXene	43.2	72.5	0.2 MPa, 25°C	[26]
EtOH_Pebax	97.4	42.5	0.6 MPa, 25°C	This work
DMF_Pebax	135.0	41.0	1.0 MPa, 25°C	This work
FA_Pebax	94.4	89.8	0.6 MPa, 25°C	This work
DMF_MMMs_2.5%	126.4	94.4	1.0 MPa, 25°C	This work
FA_MMMs_7.5%	103.5	104.3	0.6 MPa, 25°C	This work

下达到 103.5 barrer 和 104.3。两者都轻松突破了 Robeson 线。

4 结论

将乙醇/水、DMF 和甲酸 3 种溶剂溶解 Pebax-1657 并制备气体分离膜,并以 DMF 或甲酸作溶剂、UiO-66-NH₂ 为填料制备了混合基质膜。结果表明,Pebax 在不同溶剂下所铸膜的物理结构和分离性能都表现出显著的差异,且 UiO-66-NH₂ 对聚合物性能的改善作用也差异明显。在 DMF 中铸成的膜比纯膜的 CO₂ 渗透系数略有所下降,但 CO₂/N₂ 选择性却大幅提升;在甲酸中铸成的膜比纯膜的 CO₂ 渗透系数大幅上升,且 CO₂/N₂ 选择性只有少量提升。DMF_Pebax/UiO-66-NH₂_2.5% 在 1.0 MPa 测得的 CO₂ 渗透系数高达 126.4 barrer,比 DMF_Pebax 略低 7.76%,但 CO₂/N₂ 选择性达到了 94.4,比 DMF_Pebax 提高了 48.1%;更优的 FA_Pebax/UiO-66-NH₂_7.5% 的在 0.6 MPa 测得 CO₂ 渗透系数达到 103.5 barrer,比 FA_Pebax 提高了 9.64%,同时 CO₂/N₂ 选择性达到了 104.3,比同等条件下测得的 FA_Pebax 提高了 9.64% 和 16.1%。

参考文献

- [1] 郭英楠.大气二氧化碳浓度达历史顶点[J].生态经济,2019,35(7):5-8.
- [2] Wang Shaofei, Li Xueqin, Wu Hongtian, *et al.* Advances in high permeability polymer-based membrane materials for CO₂ separations [J]. Energy & Environmental Science: EES, 2016, 9(6): 1863-1890.
- [3] Xu Yaofeng, Deng Shuai, Zhao Li, *et al.* Application of the thermodynamic cycle to assess the energy efficiency of amine-based absorption of carbon capture [J]. Energies, 2019, 12(13): 2504-2524.
- [4] Galizia Michele, Chi Won Seok, Smith Zachary P, *et al.* 50th Anniversary perspective: Polymers and mixed matrix membranes for gas and vapor separation: A review and prospective opportunities [J]. Macromolecules, 2017, 50(20): 2809-7843.
- [5] Lloyd M Robeson. The upper bound revisited [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320(1): 390-400.
- [6] Abtin Ebadi Amooghin, Samaneh Mashhadikhan, Hamidreza Sanaeepur, *et al.* Substantial breakthroughs on function-led design of advanced materials used in mixed matrix membranes (MMMs): A new horizon for efficient CO₂ separation [J]. Progress in Materials Science, 2019, 102: 222-295.
- [7] Dutta Ravi C, Bhatia Suresh K. Structure and gas transport at the polymer-zeolite interface: Insights from molecular dynamics simulations [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(6): 5992-6005.
- [8] Yang Xiaochen, Zheng Wenji, Xi Yuanguan, *et al.* Constructing low-resistance and high-selectivity transport multi-channels in mixed matrix membranes for efficient CO₂ separation [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 624: 119046.
- [9] Zhang Haiyang, Guo Ruili, Hou Jinpeng, *et al.* Mixed-matrix membranes containing carbon nanotubes composite with hydrogel for efficient CO₂ separation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(42): 29044-29051.
- [10] Jiang Haifei, Zhang Junfeng, Huang Tong, *et al.* Mixed-matrix membranes with covalent triazine framework fillers in polymers of intrinsic microporosity for CO₂ separations [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 59(12): 5296-5306.
- [11] Duan Ke, Wang Jing, Zhang Yatao, *et al.* Covalent organic frameworks (COFs) functionalized mixed matrix membrane for effective CO₂/N₂ separation [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 572: 588-595.
- [12] Ding Rui, Dai Yan, Zheng Wenji, *et al.* Vesicles-shaped MOF-based mixed matrix membranes with intensified interfacial affinity and CO₂ transport freeway [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 414: 128807-128814.
- [13] Shadi Meshkat, Serge Kaliaguine, Denis Rodrigue. Mixed matrix membranes based on amine and non-amine MIL-53 (Al) in Pebax® MH-1657 for CO₂ separation [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 200: 177-190.
- [14] Cavka Jasmina Hafizovic, Jakobsen Søren, Olsbye Unni, *et al.* A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(42): 13850-13851.
- [15] Molavi Hossein, Shojaei Akbar, Mousavi Seyyed Abbas. Improving mixed-matrix membrane performance via PMMA grafting from functionalized NH₂-UiO-66 [J]. Journal of Materials Chemistry A,

- 2018,6(6):2775-2791.
- [16] Liu Bing, Li Zhuoen, Li Dan, *et al.* Polyzwitterion-grafted UiO-66-PEI incorporating polyimide membrane for high efficiency CO₂/CH₄ separation [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 267:118617-118627.
- [17] Bibiana Comesaña-Gándara, Jie Chen, Grazia Bezzu C, *et al.* Redefining the Robeson upper bounds for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separations using a series of ultrapermeable benzotriptycene-based polymers of intrinsic microporosity [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(9):2733-2740.
- [18] Pourya Moradihamedani, Nor Azowa Ibrahim, Wan Md Zin Wan Yunus, *et al.* Separation of CO₂ from CH₄ by pure PSF and PSF/PVP blend membranes: Effects of type of nonsolvent, solvent, and PVP concentration [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(2):1139-1147.
- [19] Mojgan Isanejad, Navid Azizi, Toraj Mohammadi. Pebax membrane for CO₂/CH₄ separation; Effects of various solvents on morphology and performance [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(9):n/a-n/a.
- [20] Wang He, Zheng Wenji, Yang Xiaochen, *et al.* Pebax-based mixed matrix membranes derived from microporous carbon nanospheres for permeable and selective CO₂ separation [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 274:119025.
- [21] Lopez E F, Panizza M, Carnasciali M M, *et al.* Vibrational and electronic spectroscopic properties of zirconia powders [J]. Journal of Materials Chemistry: An Interdisciplinary Journal dealing with Synthesis, Structures, Properties and Applications of Materials, Particularly Those Associated with Advanced Technology, 2001, 11(7):1891-1897.
- [22] Jimoh K Adewole, Abdul Latif Ahmad, Suzylawati Ismail, *et al.* Comparative studies on the effects of casting solvent on physico-chemical and gas transport properties of dense polysulfone membrane used for CO₂/CH₄ separation [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(27):42205-42215.
- [23] Harsha Nagar, Pavani Vadthya, Shiva Prasad N, *et al.* Air separation by facilitated transport of oxygen through a Pebax membrane incorporated with a cobalt complex [J]. RSC Advances, 2015, 5(93):7619-7621.
- [24] Shearer, Greig C, Chavan, *et al.* Defect Engineering; Tuning the porosity and composition of the metal-organic framework UiO-66 via modulated synthesis [J]. Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemistry Society, 2016, 28(11):3749-3761.
- [25] Yang Kai, Dai Yan, Ruan Xuehua, *et al.* Stretched ZIF-8 @ GO flake-like fillers via pre-Zn(II)-doping strategy to enhance CO₂ permeation in mixed matrix membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 601(C):117934.
- [26] Liu Guozhen, Cheng Long, Chen Guining, *et al.* Pebax-based membrane filled with two-dimensional mxene nanosheets for efficient CO₂ capture [J]. Chemistry, an Asian Journal, 2020, 15(15):2364-2370. ■

(上接第 170 页)

- [2] Hutchings G J. Vapor phase hydrochlorination of acetylene; Correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts [J]. Journal of Catalysis, 1985, 96:292-295.
- [3] Wu Y B, Li F X, L Z P, *et al.* Synthesis and characterization of X-MOF/AC (X=tin or copper) catalysts for the acetylene hydrochlorination [J]. Chemistry Select, 2019, 4(32):9403-9409.
- [4] Wang X, Zhu M, Dai B. Effect of phosphorus ligand on Cu-based catalysts for Acetylene Hydrochlorination [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(6):6170-6177.
- [5] Hu Y, Wang Y, Wang Y, *et al.* High performance of supported Cu-based catalysts modulated via phosphamide coordination in acetylene hydrochlorination [J]. Applied Catalysis A: General, 2020, 591:117408.
- [6] Wang B, Zhang T, Liu Y, *et al.* Phosphine-oxide organic ligand improved Cu-based catalyst for acetylene hydrochlorination [J]. Applied Catalysis A: General, 2022, 630:118461.
- [7] Han Y, Wang Y, Wang Y, *et al.* Pyrrolidone ligand improved Cu-based catalysts with high performance for acetylene hydrochlorination [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2020, 34:e6066.
- [8] Wang Y, Nian Y, Zhang J, *et al.* MOMTPPC improved Cu-based heterogeneous catalyst with high efficiency for acetylene hydrochlorination-ScienceDirect [J]. Molecular Catalysis, 2019, 479:110612.
- [9] Dubois L. Electrochemical polymerization of aromatic amines: IR, XPS and PMT study of thin film formation on a Pt electrode [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1980, 1874(80):80414.
- [10] Zhang J, Xu B, Wang F, *et al.* Hydrochlorination of acetylene using supported phosphorus-doped Cu-based catalysts [J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5(12):5174-5184.
- [11] Li L, Zhu Z H, Yan Z F, *et al.* Catalytic ammonia decomposition over Ru/carbon catalysts: The importance of the structure of carbon support [J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 320:166-172.
- [12] Wu Y, Ma Y, Li Q, *et al.* Carbon-supported copper-organic framework as active catalysts for acetylene hydrochlorination [J]. Canadian Journal of Chemistry, 2021, 99(10):812-820.
- [13] Zhang H, Dai B, Wang X, *et al.* Non-mercury catalytic acetylene hydrochlorination over bimetallic Au-Co(III)/SAC catalysts for vinyl chloride monomer production [J]. Green Chemistry, 2013, 15(3):829-836. ■