

# IL@ ZnBDC/PI 混合基质膜的制备及 CO<sub>2</sub> 分离性能研究

刘向东<sup>1\*</sup>, 郑海敏<sup>1</sup>, 李恩尚<sup>2</sup>, 段翠佳<sup>2</sup>

(1. 中海油研究总院有限责任公司, 北京 100028; 2. 中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300130)

**摘要:**选取咪唑型离子液体修饰金属有机框架填料 ZnBDC 制备 IL@ ZnBDC 纳米复合填料, 通过物理共混的方式将其引入 PI 中制备 PI-IL@ ZnBDC 混合基质膜。结果表明, 复合填料的引入改善了填料与 PI 间的相容性, 增加了混合基质膜的分子链间距, 强化了膜内 CO<sub>2</sub> 扩散过程。同时, 离子液体中含有与 CO<sub>2</sub> 有较强亲和作用的三氟甲基、磺酸基团和咪唑基团, 促进了 CO<sub>2</sub> 在膜内的溶解, 进而协同强化了 PI-IL@ ZnBDC 混合基质膜的溶解-扩散机制, 提升了 CO<sub>2</sub> 气体通量和选择性。相较于纯 PI 膜, PI-IL@ ZnBDC-2 膜表现出优异的气体分离性能, CO<sub>2</sub> 的渗透系数为 10.97 Barrer, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的选择性为 42.21, 分别较纯膜提升了 59.9% 和 41.5%。

**关键词:**混合基质膜; 聚酰亚胺; 气体分离膜

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)04-0180-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.04.034

## Preparation of IL@ ZnBDC-polyimide mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation

LIU Xiang-dong<sup>1\*</sup>, ZHENG Hai-min<sup>1</sup>, LI En-shang<sup>2</sup>, DUAN Cui-jia<sup>2</sup>

(1. CNOOC Research Institute Co., Ltd., Beijing 100028, China;

2. CenerTech Tianjin Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., Tianjin 300130, China)

**Abstract:** An imidazole ionic liquid (IL) is selected to modify ZnBDC, a metal organic framework filler, to prepare IL@ ZnBDC nanocomposite filler that is added into polyimide (PI) through physical blending route to prepare PI-IL@ ZnBDC mixed matrix membrane. It is found that the addition of nanocomposite filler improves the compatibility between filler and PI, and increases the molecular chain spacing of the mixed matrix membrane, therefore enhancing the CO<sub>2</sub> diffusion process in the membrane. Meanwhile, the trifluoromethyl group, sulfonic acid group and imidazole group contained in the IL have strong affinity with CO<sub>2</sub>, which promotes the dissolution of CO<sub>2</sub> in the membrane, further synergistically enhances the dissolution-diffusion mechanism of PI-IL@ ZnBDC mixed matrix membrane, and simultaneously improves the CO<sub>2</sub> permeability and the selectivity of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Compared with pure PI membrane, PI-IL@ ZnBDC-2 membrane shows excellent gas separation performance, with a CO<sub>2</sub> permeability of 10.97 Barrer, and a CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity of 42.21, which are 59.9% and 41.5% respectively higher than those by pure membrane.

**Key words:** mixed matrix membranes; polyimide; gas separation membrane

近年来,化石燃料的过度使用,CO<sub>2</sub> 排放量逐年增加,温室效应日益加剧。此外,天然气作为一种清洁能源的代表,在开发和储存过程中 CO<sub>2</sub> 会造成管道腐蚀,降低天然气的热值。因此,CO<sub>2</sub> 捕获对改善环境问题和清洁能源利用至关重要。传统的 CO<sub>2</sub> 分离技术主要有吸收、吸附和深冷分离等,但存在成本高、占地面积大等缺点<sup>[1]</sup>。与传统工艺相比,膜分离技术具有工艺简单、操作成本和系统能耗低等优点。其中,膜材料作为气体分离膜的核心,对膜分离过程起关键作用。与其他类型的膜材料相比,聚酰亚胺作为常用的膜分离材料,不仅具有优异的化学稳定性、热力学稳定性和机械强度,而且具有优异的加工性能。此外,亚胺环结构和刚性芳香环的固

有特性在 CO<sub>2</sub> 气体分离方面具有独特优势<sup>[2-3]</sup>。然而,作为传统的高分子材料的聚酰亚胺膜在渗透性和选择性之间存在权衡效应(Trade-off 效应),因此,很难获得高通量、高选择性的聚酰亚胺气体分离膜<sup>[4]</sup>。

为了进一步提高聚酰亚胺膜的气体分离性能,通过添加无机填料如沸石、二氧化硅、氧化石墨烯和金属有机框架(MOFs)制备混合基质膜(MMMs)是一种简单、高效的方法。其中,MOFs 作为一类多孔材料具有高比表面积和可功能化修饰等优点,作为无机填料应用在气体分离领域极具发展前景。Ahmad 等<sup>[5]</sup>将 UiO-66 引入聚酰亚胺基质中制备混合基体膜,在不牺牲 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 选择性的情况下,CO<sub>2</sub>

收稿日期:2023-06-08;修回日期:2024-02-01

作者简介:刘向东(1985-),男,硕士,高级工程师,研究方向为海上平台油气处理工艺,通讯联系人,liuxd6@cnooc.com.cn。

渗透率提高了92%。Jia等<sup>[6]</sup>在氧化石墨烯上原位生长UiO-66-NH<sub>2</sub>制备了UiO-66-NH<sub>2</sub>@GO纳米填料,并将其与聚酰亚胺混合制备混合基质膜,CO<sub>2</sub>渗透系数为7.28 Barrer,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性高达52。

通过物理共混的方式制备 MMMs 是目前最常用的方法,然而膜内往往由于无机填料与有机高分子之间的界面相容性较差,产生缺陷和非选择性的界面空隙,严重限制了混合基质膜的分离效率。其次,填料在膜内的不均匀分布会使填料很容易发生团聚,使其表面能降低,从而严重限制填料在混合基质膜中的填充量,甚至破坏膜的结构完整性,从而无法充分发挥出混合基质膜的优势。离子液体(ILs)具有优异的物理和化学性质,如高的热稳定性、化学稳定性和极低的挥发性<sup>[7-8]</sup>。引入离子液体可以解决无机填料和高分子间的界面相容性,同时,可以通过选择不同的阴离子、阳离子以及官能团等来调控ILs的理化性质,从而利用其独特优势来改善高分子和填料间的界面问题<sup>[9-10]</sup>。

笔者以 Matrimid 5218 为基质膜、金属有机框架填料 ZnBDC 为载体,利用离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐来修饰 ZnBDC 制备 IL@ZnBDC 复合填料,并利用 SEM、XRD、FT-IR、TGA 等对 IL@ZnBDC 复合填料进行表征与分析。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

Matrimid 5218 聚酰亚胺,阿法埃莎(中国)化学有限公司生产;六水合硝酸锌[Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]、1,4-对苯二甲酸(H<sub>2</sub>BDC)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),天津试剂供销公司生产;甲醇、氢氧化钠,天津光复精细化工研究所生产;1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐(IL),上海易恩化学技术有限公司生产。

### 1.2 ZnBDC 的合成

室温下,将 2.6 mmol 的 NaOH 超声溶解于甲醇中得到 NaOH 醇溶液。随后,在搅拌过程中将 NaOH 醇溶液加入到 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶液中(1.3 mmol,溶解在 6 mL 的 DMF 溶液中),将反应液超声 10 min 制备氢氧化锌溶液。随后将 H<sub>2</sub>BDC 溶液(6.64 g 溶于 190 mL DMF)加入其中,在低功率下超声 1.5 h,随后将反应液抽滤分离得到白色沉淀,用乙醇多次洗涤产物,并在 60℃ 下真空干燥 24 h,最终得到 ZnBDC 填料。

### 1.3 IL@ZnBDC 复合填料的制备

将 0.5 g 的 1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐溶解于 15 mL 乙醇中,搅拌 10 min 使其分散均匀。然后,向其中加入 0.5 g 的 ZnBDC,超声 0.5 h 后置于加热平板上 60℃ 搅拌 24 h。反应结束后,将产物进行反复离心洗涤,随后在真空烘箱中 60℃ 真空干燥 24 h 除去残留溶剂,最终得到 IL@ZnBDC 纳米复合填料。

### 1.4 PI 膜及 PI-IL@ZnBDC 混合基质膜的制备

首先,将一定量的 IL@ZnBDC 纳米复合填料分散在 5 mL 的 DMAc 中,通过超声使其形成均匀分散液。然后将 0.5 g 的 PI 分 3 批加入到上述分散液中,搅拌约 24 h 以确保分散均匀。随后,将分散液倒在干净的超平培养皿中,在加热板上 60℃ 加热 24 h,使溶剂缓慢蒸发。然后,将剥离下来的膜置于真空烘箱中 150℃ 真空干燥 36 h。在不添加填料的情况下用同样的方法制备纯 PI 膜。不同质量比的混合基质膜用 PI-IL@ZnBDC-X 表示,其中 X 表示 IL@ZnBDC 复合填料与 PI 树脂的质量比。

### 1.5 PI 膜及 PI-IL@ZnBDC 混合基质膜的制备

利用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker, D8)对纳米填料和薄膜进行表征,扫描速度为 10°/min,辐射范围为 5~50°。

利用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi, S-4800)对 ZnO@MOF 膜的表面和膜的截面结构进行分析。

通过傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Bruker, Vertex)在 4 000~400 cm<sup>-1</sup>扫描范围内验证 ZnO@MOF 的化学结构。

利用热重分析仪(TGA, Mettler Toledo)在氮气气氛下以 10℃/min 的升温速率测定薄膜的热稳定性。

利用差示扫描量热仪(DSC, Mettler Toledo, 3<sup>+</sup>)在氮气气氛下测定膜的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>),以 10℃/min 的升温速率从 30℃ 升至 360℃。

利用恒压变体积法测试膜气体渗透性能。膜的气体渗透率计算式为:

$$P_i = (Q_i l) / (\Delta p_i A) \quad (1)$$

式中:P<sub>i</sub>为气体渗透系数,cm<sup>3</sup>(STP) cm/cm<sup>2</sup>·s·cmHg;Q<sub>i</sub>为渗透气体的流量,cm<sup>3</sup>(STP)/s;A为膜的有效面积,cm<sup>2</sup>;ΔP<sub>i</sub>为膜上下两侧压差,(cmHg);l为膜的厚度,cm。

气体的理想分离系数α计算式为:

$$\alpha_{ij} = p_i / p_j \quad (2)$$

气体的扩散系数(D)计算式为:

$$D = l^2/6\tau \quad (3)$$

根据溶解系数与扩散系数公式可得到溶解系数 ( $S$ ):

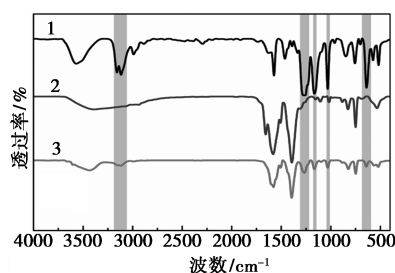
$$S = P/D \quad (4)$$

式中: $D$ 为扩散系数, $\text{cm}^2/\text{s}$ ; $\tau$ 为滞后时间, $\text{s}$ ; $S$ 为溶解系数, $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{atm}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 IL@ZnBDC 纳米复合填料的表征

IL、ZnBDC 和 IL@ZnBDC 的红外光谱图如图 1 所示。

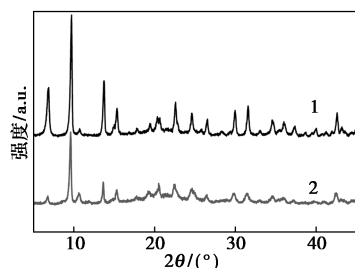


1—IL;2—ZnBDC;3—IL@ZnBDC

图 1 IL、ZnBDC 和 IL@ZnBDC 的红外光谱图

从图 1 中可以看出,离子液体在  $3159 \text{ cm}^{-1}$  附近的红外吸收峰对应于咪唑环上 C—H 的伸缩振动, $2700\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  范围内为甲基中的 C—H 伸缩吸收峰。 $1264 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于离子液体中 C—F 键的特征吸收峰, $1165 \text{ cm}^{-1}$  是咪唑环的伸缩振动峰<sup>[11]</sup>。同时,磺酸基团的特征吸收峰在  $1032$ 、 $639 \text{ cm}^{-1}$  处。离子液体修饰后得到的 IL@ZnBDC 纳米复合填料在上述位置均出现了对应于离子液体的特征吸收峰。表明在金属有机框架 ZnBDC 表面成功修饰上了离子液体,即成功制备了 IL@ZnBDC 纳米复合填料。

ZnBDC 和 IL@ZnBDC 纳米复合填料的 XRD 如图 2 所示。



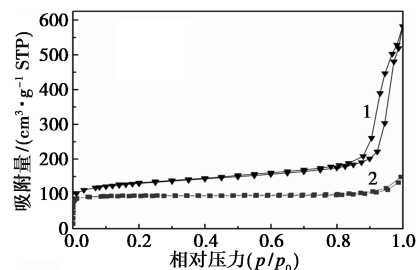
1—ZnBDC;2—IL@ZnBDC

图 2 ZnBDC 和 IL@ZnBDC 的 XRD 图谱

从图 2 中可以看出,经离子液体修饰后,ZnBDC

的 XRD 谱峰没有显著变化,只是峰强度有所变化,IL@ZnBDC 的峰强度较 ZnBDC 显著降低。结果表明,IL 修饰后,ZnBDC 原始的晶体结构得到了保留并未遭到破坏。其次,复合填料特征峰强度的变化与离子液体修饰后 ZnBDC 的结构发生轻微变化有关<sup>[12]</sup>。

ZnBDC 和 IL@ZnBDC 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线如图 3 所示。



1—ZnBDC;2—IL@ZnBDC

图 3 ZnBDC 和 IL@ZnBDC 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线

从图 3 中可以看出,2 种填料均为 I 型等温线,说明离子液体的引入未显著影响 ZnBDC 的微孔特性。与 ZnBDC 相比,IL@ZnBDC 的比表面积从  $472.8 \text{ m}^2/\text{g}$  下降到  $381.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ,微孔体积从  $0.686 \text{ cm}^3/\text{g}$  下降到  $0.428 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,说明在离子液体修饰之后,离子液体会覆盖在 ZnBDC 表面并占据部分孔隙,进而改变了 ZnBDC 的比表面积和孔道,使动力学直径小的  $\text{CO}_2$  气体分子相较于  $\text{CH}_4$  更容易通过膜。此外,IL@ZnBDC 的微孔体积适当减小也会使混合基质膜的  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  选择性增加<sup>[13]</sup>。

### 2.2 PI-IL@ZnBDC 混合基质膜的表征

IL@ZnBDC 填料和不同填充量下 PI-IL@ZnBDC 混合基质膜断面 SEM 图如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,离子液体修饰后,IL@ZnBDC 复合填料的晶体尺寸和形貌较 ZnBDC 没有发生明显变化。从图 4(b)中可以看出,纯 PI 膜的断面较光滑平整,随着复合填料的掺入量增加,混合基质膜的断面则更为粗糙,出现团簇现象。从图 4(c)~图 4(e)中可以看出,在负载质量分数低于 3% 的混合基质膜中,IL@ZnBDC 纳米颗粒均较为均匀地分散在 PI 基质中,没有明显的团聚现象,表明 IL@ZnBDC 纳米复合填料与聚酰亚胺基质间界面相容性良好。这主要是离子修饰后增强了无机填料与有机高分子基质间的相互作用,从而提高了二者间的亲和力。但从图 4(f)中可以看出,当填充剂负载质量分数增至 3% 时,IL@ZnBDC 纳米颗粒开始发生聚集,膜截

面的团簇现象减弱,在膜断面图上可以明显观察到纳米复合填料。这种界面相容性的降低会对 MMMs 的气体分离性能带来不利影响。

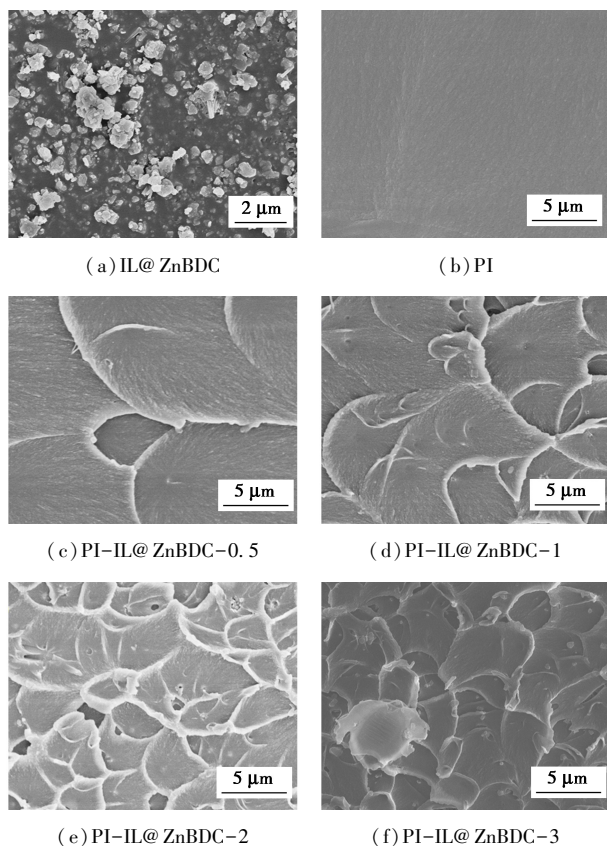
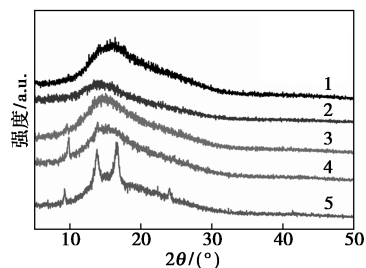


图 4 填料和混合基质膜断面的 SEM 图

纯 PI 膜和不同 IL@ ZnBDC 负载量下 MMMs 的 XRD 图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,纯聚酰亚胺膜表现为非晶态性质的宽衍射峰;在 IL@ ZnBDC 填充量为 0.5% 时,混合基质膜的谱图峰型与纯膜一致,此时混合基质膜的衍射峰略向左移动,膜的 d-spacing 呈现增大的趋势;随着填料填充量增加到 1%,混合基质膜的 XRD 谱图开始出现 IL@ ZnBDC 的特征峰;随后,IL@ ZnBDC 的衍射峰的强度随着复合填料的填充量增加逐渐增强,在 IL@ ZnBDC 填

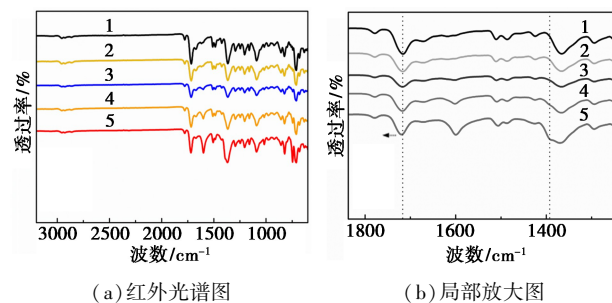


1—PI;2—PI-IL@ ZnBDC-0.5;3—PI-IL@ ZnBDC-1;  
4—PI-IL@ ZnBDC-2;5—PI-IL@ ZnBDC-3

图 5 纯 PI 膜和混合基质膜的 XRD 谱图

充量为 3% 时,12~18° 范围内的衍射峰发生显著变化,由纯 PI 膜的 1 个弥散峰变为混合基质膜的 2 个较为明显的尖峰,这是由于 IL@ ZnBDC 过量加入增加了高分子的局部链规整性,对应于 SEM 图中膜截面团簇现象减弱,表明此时混合基质膜表现出更强的结晶性,结晶性增强会降低膜的气体渗透系数。

不同 IL@ ZnBDC 复合填料负载量下膜的 FT-IR 谱图如图 6 所示。



(a) 红外光谱图

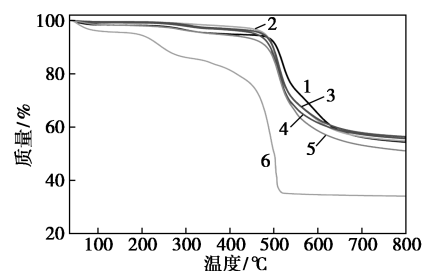
(b) 局部放大图

1—PI;2—PI-IL@ ZnBDC-0.5;3—PI-IL@ ZnBDC-1;  
4—PI-IL@ ZnBDC-2;5—PI-IL@ ZnBDC-3

图 6 纯 PI 膜和混合基质膜的红外光谱图及其局部放大图

从图 6 中可以看出,纯膜表现出典型的聚酰亚胺特征峰,在 2 956 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰对应于甲基中的 C—H 键伸缩振动;1 778 cm<sup>-1</sup> 和 1 716 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰分别对应于亚胺环中 C=O 键的对称和不对称伸缩振动;1 366 cm<sup>-1</sup> 和 712 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰对应于亚胺基团中 C—N 键的伸缩振动。对于混合基质膜来说,整体也表现出聚酰亚胺的特征峰,从图 6(b) 中可以看出,混合基质膜的部分特征峰向高波数方向发生轻微偏移,表明复合填料与聚酰亚胺之间存在氢键作用。其次,混合基质膜随着 IL@ ZnBDC 负载量的增加,在 1 392 cm<sup>-1</sup> 处出现了填料的特征峰,表明混合基质膜中存在相应的复合填料。

通过 TGA 测定了复合填料和膜在氮气气氛下的热稳定性,对应的热重曲线如图 7 所示。



1—PI;2—PI-IL@ ZnBDC-0.5;3—PI-IL@ ZnBDC-1;  
4—PI-IL@ ZnBDC-2;5—PI-IL@ ZnBDC-3;6—IL@ ZnBDC

图 7 IL@ ZnBDC、纯 PI 膜和混合基质膜的热重曲线

从图 7 中可以看出, IL@ ZnBDC 在 50~200℃ 的失重主要是溶剂分子、部分离子液体和吸附的水挥发所致。200~300℃ 的失重是离子液体的脱除所致。300℃ 以上是 ZnBDC 框架的坍塌分解导致的热失重。对于 PI 膜和 MMMs, 膜样品的热失重趋势几乎一致, 表明混合基质膜均具有良好的热稳定性。但由于 IL@ ZnBDC 复合填料的热稳定性低于纯 PI 膜, 因此掺入填料后的 MMMs 的热降解温度略低于纯膜。

纯膜及系列混合基质膜的 DSC 测试结果如表 1 所示。

表 1 纯 PI 膜和混合基质膜的玻璃化转变温度

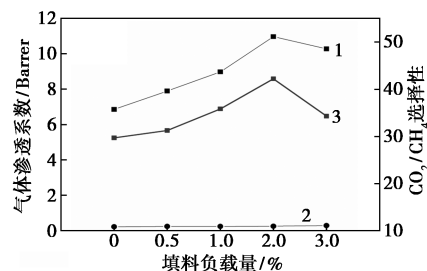
膜	$T_g/^\circ\text{C}$	膜	$T_g/^\circ\text{C}$
PI	320.1	PI-IL@ ZnBDC-2	325.6
PI-IL@ ZnBDC-0.5	322.3	PI-IL@ ZnBDC-3	327.4
PI-IL@ ZnBDC-1	324.7		

从表 1 中可以看出, 纯膜的玻璃化转变温度为 320.1℃, 加入 IL@ ZnBDC 复合填料后, 所有混合基质膜的玻璃化转变温度均高于纯膜, PI-IL@ ZnBDC-0.5 膜的  $T_g$  为 322.3℃, 随着填料填充量增加, 混合基质膜的  $T_g$  逐步增加, PI-IL@ ZnBDC-3 膜  $T_g$  达到 327.4℃, 玻璃化转变温度较纯膜增加了 7.3℃。MMMs 的  $T_g$  增加较为明显, 说明复合填料的引入干扰了高分子链间堆砌, 使高分子链发生硬化, 从而限制了聚合物链迁移率。

### 2.3 膜的气体分离性能

采用恒体积变压法测试纯 PI 膜和 MMMs 的  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  气体渗透性能, 结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出, 纯聚酰亚胺膜的  $\text{CO}_2$  渗透系数为 6.86 Barrer,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  选择性为 29.82; 当引入 IL@ ZnBDC 复合填料制备混合基质膜后, 随着 IL@ ZnBDC 负载量从 0.5% 增加到 2%, MMMs 的  $\text{CO}_2$  渗透系数和  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  选择性呈现升高的趋势。当填料负载量增加到 2%,  $\text{CO}_2$  渗透系数从 6.86 Barrer 增至 10.97 Barrer, 提升约 59.9%。气体渗透系数升高的原因如下: 首先, 均匀分散的 IL@ ZnBDC 纳米颗粒增加了高分子链段间的平均距离, 同时多孔填料的引入增加了膜内的自由体积并提供了额外的气体扩散路径, 对应于 XRD 测试中的 d-spacing 增大。其次, IL 中的三氟甲基、磺酸基团以及咪唑基团对  $\text{CO}_2$  具有较强的相互作用, 增加了混合基质膜中  $\text{CO}_2$  气体传递位点, 强化了膜内促进传递机制, 由此

复合填料协同强化了  $\text{CO}_2$  气体分子在混合基质膜内的快速传递。而  $\text{CO}_2$  气体渗透系数在 IL@ ZnBDC 负载量达 3% 后发生下降, 这主要是因为复合纳米颗粒在膜内发生团聚并使膜的结晶性增强, 从而减少了混合基质膜中一些原本可供气体分子通过的传质通道, 使膜的气体分离性能下降。



1— $\text{CO}_2$  渗透系数; 2— $\text{CH}_4$  渗透系数; 3— $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  选择性

图 8 不同 IL@ ZnBDC 的负载量对膜理想气体分离性能的影响

基于溶解-扩散机制分析了气体在膜内传递机理, 纯 PI 膜和最佳填料负载质量分数下的 PI-IL@ ZnBDC-2 膜的气体扩散系数和溶解度系数如表 2 所示。从表 2 中可以看出, 纯 PI 膜的  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  扩散系数分别为 0.792 和 0.320。  $D_{\text{CO}_2}/D_{\text{CH}_4}$  的选择性为 2.278, 扩散系数的差异主要与  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  的动力学直径有关。与纯 PI 膜相比, PI-IL@ ZnBDC-2 膜的  $\text{CO}_2$  扩散系数为 0.946,  $\text{CH}_4$  扩散系数为 0.370, 对应的  $D_{\text{CO}_2}/D_{\text{CH}_4}$  的选择性为 2.557。  $\text{CO}_2$  扩散系数和  $D_{\text{CO}_2}/D_{\text{CH}_4}$  选择性的增加归因于复合填料的引入抑制了高分子链间堆砌, 增加了高分子膜中的自由体积。此外, 复合填料的多孔性质也增加了膜内气体扩散途径,  $\text{CO}_2$  气体在膜内快速传递。

表 2 纯 PI 膜和 PI-IL@ ZnBDC-2 膜的气体扩散系数和溶解度系数

膜	$D_{\text{CH}_4}^{①}$	$S_{\text{CH}_4}^{②}$	$D_{\text{CO}_2}^{①}$	$S_{\text{CO}_2}^{②}$	$D_{\text{CO}_2}/D_{\text{CH}_4}$	$S_{\text{CO}_2}/S_{\text{CH}_4}$
PI	0.320	0.007	0.729	0.094	2.278	13.429
PI-IL@ ZnBDC-2	0.370	0.008	0.946	0.124	2.557	15.500

注: ①扩散系数,  $(\text{cm}^2/\text{s}) \times 10^8$ ; ②溶解度系数,  $[\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}] \times 10^2$ 。

其次, 纯 PI 膜的  $\text{CO}_2$  溶解度系数为 0.094,  $\text{CH}_4$  溶解度系数为 0.007,  $S_{\text{CO}_2}/S_{\text{CH}_4}$  选择性为 13.429。相比之下, PI-IL@ ZnBDC-2 膜的  $\text{CO}_2$  溶解度系数从 0.094 增加到 0.124,  $\text{CH}_4$  溶解度系数略有增加, 从 0.007 增加到 0.008,  $S_{\text{CO}_2}/S_{\text{CH}_4}$  的溶解度选择性从

13.429 增加到 15.500。说明 IL@ ZnBDC 作为复合填料引入到聚酰亚胺膜中,显著增加了混合基质膜对 CO<sub>2</sub> 的溶解系数,主要是由于复合填料中含有较多的 CO<sub>2</sub> 亲和基团,显著增强了混合基质膜与 CO<sub>2</sub> 间的相互作用。综上可知,IL@ ZnBDC 复合填料中的 IL 和 ZnBDC 通过协同作用强化了混合基质膜对 CO<sub>2</sub> 气体的溶解-扩散机制和促进传递机制,多重机制协同强化使 PI-IL@ ZnBDC-2 膜具有优异的气体分离性能。

### 3 结论

通过离子液体修饰在金属有机框架表面,改善了无机填料在有机高分子膜内的分散性,利用离子液体解决了有机-无机材料之间的界面相容性问题,IL@ ZnBDC 纳米复合填料的加入通过干扰高分子链段的排布和堆叠,同时提供额外的 CO<sub>2</sub> 传质通道,增加了膜内高分子分子链间距和 CO<sub>2</sub> 传递位点,强化了膜内 CO<sub>2</sub> 扩散过程。离子液体中含有与 CO<sub>2</sub> 有较强亲和作用的基团如三氟甲基、磺酸基团和咪唑基团等,可以促进 CO<sub>2</sub> 在膜内溶解过程,进而协同强化 PI-IL@ ZnBDC 混合基质膜的溶解-扩散机制,实现 CO<sub>2</sub> 气体渗透系数提升的同时仍维持着较高的选择性。制备的混合基质膜打破了传统高分子膜固有的“Trade-off”效应,PI-IL@ ZnBDC-2 混合基质膜表现出最优的 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离性能,CO<sub>2</sub> 的渗透系数为 10.97 Barrer,CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的选择性为 42.21,相对于纯聚酰亚胺膜分别提高了 59.9% 和 41%,为提高聚合物气体分离性能提供了新的思路。

### 参考文献

- [1] Younas M, Rezakazemi M, Daud M, *et al.* Recent progress and remaining challenges in post-combustion CO<sub>2</sub> capture using metal-organic frameworks (MOFs) [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2020, 80:100849.
- [2] 谢辉. 二氧化碳捕集技术应用现状及研究进展 [J]. *化肥设计*, 2021, 59(6):1-9.
- [3] Van Der Zwaan B, Gerlagh R. Economics of geological CO<sub>2</sub> storage and leakage [J]. *Climatic Change*, 2009, 93(3):285-309.
- [4] 洪宗平, 叶楚梅, 吴洪, 等. 天然气脱碳技术研究进展 [J]. *化工学报*; 2021, 72(12):6030-6048.
- [5] Songolzadeh M, Siolaimani M, Takht Ravanchi M, *et al.* Carbon dioxide separation from flue gases: A technological review emphasizing reduction in greenhouse gas emissions [J]. *The Scientific World Journal*, 2014, 2014:828131.
- [6] Shah M S, Tsapatsis M, Siepmann J I. Hydrogen sulfide capture: From absorption in polar liquids to oxide, zeolite, and metal-organic framework adsorbents and membranes [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(14):9755-9803.
- [7] Ban Y, Li Z, Li Y, *et al.* Confinement of ionic liquids in nanocages: Tailoring the molecular sieving properties of ZIF-8 for membrane-based CO<sub>2</sub> capture [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(51):15483-15487.
- [8] Lin R, Ge L, Diao H, *et al.* Ionic liquids as the MOFs/polymer interfacial binder for efficient membrane separation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(46):32041-32049.
- [9] Ahmad N, Leo C, Mohammad A, *et al.* Interfacial sealing and functionalization of polysulfone/SAPO-34 mixed matrix membrane using acetate-based ionic liquid in post-impregnation for CO<sub>2</sub> capture [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 197:439-448.
- [10] Casado-Coterillo C, Fernández-Barquín A, *et al.* Synthesis and characterisation of MOF/ionic liquid/chitosan mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(124):102350-102361.
- [11] 郑勇, 郑永军, 王梦媛, 等. 几种典型咪唑类离子液体的红外光谱研究 [J]. *广州化工*, 2017, 45(21):88-89.
- [12] Polat H M, Kavak S, Kulak H, *et al.* CO<sub>2</sub> separation from flue gas mixture using [BMIM][BF<sub>4</sub>]/MOF composites: Linking high-throughput computational screening with experiments [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394:124916.
- [13] Lu J, Zhang X, Xu L, *et al.* Preparation of amino-functional UiO-66/PIMs mixed matrix membranes with [bmim][Tf<sub>2</sub>N] as regulator for enhanced gas separation [J]. *Membranes*, 2021, 11(1):100849. ■

## 巴斯夫湛江一体化基地二元醇单醚装置破土动工

日前,巴斯夫湛江一体化基地二元醇单醚装置破土动工。该新建装置设计产能为 46 000 t/a,可满足亚太区域对制动液快速增长的需求,预计将于 2025 年底投入运营。

巴斯夫高级副总裁、负责亚太区石油化学品的梅贝瑞 (Bir Darbar Mehta) 表示:“作为中国首个完全后向一体化整合到蒸汽裂解装置的二元醇单醚装置,该装置可满足快速增长的制动液市场需求。凭借巴斯夫专有的工艺技术,该装置将能够供应可靠、具有竞争力的高品质产品,以满足我们下游业务和客户的需求。”

巴斯夫副总裁、负责亚太区燃油与润滑油解决方案及

大中华区特性化学品业务管理的郎马泰 (Matthias Lang) 补充道:“巴斯夫是汽车流体行业的领先供应商。我们为行业内的重要合作伙伴提供高性能制动液产品和卓越服务,建立了良好的声誉。亚洲特别是中国汽车行业正在不断发展,对高品质产品的需求正在迅速上升。此次扩产彰显了我们对该地区汽车市场的坚定承诺。”

新建的二元醇单醚装置将利用甲醇和精制环氧乙烷 (PEO) 来生产二乙二醇单甲醚 (MDG)、三乙二醇单甲醚 (MTG) 和四乙二醇单甲醚 (MTEG)。三乙二醇单甲醚是生产新型汽车制动液的主要原料。

(王蔚楠)