

# ZIF-90 膜的改性及在油气回收中的应用研究

姜伟华<sup>1</sup>, 张亚明<sup>1</sup>, 黄维秋<sup>2</sup>, 徐荣<sup>1</sup>, 张琪<sup>1</sup>, 钟璟<sup>1\*</sup>

(1. 常州大学石油化工学院, 江苏省绿色催化重点实验室, 江苏常州 213164;  
2. 常州大学石油工程学院, 江苏省油气储运技术重点实验室, 江苏常州 213106)

**摘要:** 利用 NaBH<sub>4</sub> 将合成的 ZIF-90 晶种改性为 ZIF-91, 并用二次生长法在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 支撑体上制备 ZIF-90 膜和 ZIF-91 膜。利用 XRD、TGA、FT-IR、SEM、BET 对合成的粉末及膜进行表征。以 N<sub>2</sub>/n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> 模拟油气体系, 将制备的 ZIF-90/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜和 ZIF-91/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜用于油气回收实验。考察了不同操作压力及温度下, 2 种膜在混合气中的分离性能, 结果表明, 当操作压力为 0.06 MPa、温度为 25℃ 时, ZIF-90 膜和 ZIF-91 膜对 N<sub>2</sub>/n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> 的分离因子分别为 2.82、3.98, 渗透性分别为 5.02 × 10<sup>-8</sup>、2.35 × 10<sup>-8</sup> mol/m<sup>2</sup>·s·Pa, 说明改性在一定程度上提高了膜的分离性能。

**关键词:** ZIF-90/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜; 改性; N<sub>2</sub>/n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> 分离; 油气回收

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)05-0076-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.05.018

## Study on the modification of ZIF-90/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrane and its application in the oil and gas recovery

JIANG Wei-hua<sup>1</sup>, ZHANG Ya-ming<sup>1</sup>, HUANG Wei-qiu<sup>2</sup>, XU Rong<sup>1</sup>, ZHANG Qi<sup>1</sup>, ZHONG Jing<sup>1\*</sup>

(1. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Provincial

Key Laboratory of Oil and Gas Storage and Transportation Technology, School of Petroleum Engineering, Changzhou University, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** The synthesized ZIF-90 seeds are modified to ZIF-91 by means of NaBH<sub>4</sub>, and then ZIF-90 and ZIF-91 membranes have been prepared on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports by secondary seeds growth methods. The synthesized powder and membranes are characterized by XRD, TGA, FT-IR, BET and SEM. The prepared ZIF-90/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZIF-91/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membranes both have been used in the experiments of oil and gas recovery by using N<sub>2</sub>/n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> to imitate oil/gas system, in order to examine two membranes' separation performance at different operation pressure and temperature. The results show that at 0.06 MPa and 25℃, the separation factors of ZIF-90 and ZIF-91 membranes are 2.82 and 3.98, and their permeability are 5.02 × 10<sup>-8</sup> mol/(m<sup>2</sup>·s·Pa) and 2.35 × 10<sup>-8</sup> mol/(m<sup>2</sup>·s·Pa) respectively, which indicates that the modification has improved membrane's separation performance to a certain extent.

**Key words:** ZIF-90/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrane; modification; N<sub>2</sub>/n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> separation; oil and gas recovery

烃类化合物是原油的主要成分, 由于地底储存层的压力较高<sup>[1]</sup>, 烃类化合物会在原油中溶解, 当原油从储存层采集至地表时, 由于压力减小, 烃类化合物也会从原油中析出; 在原油运输和加工过程中, 也有部分轻烃类化合物产生。这些释放的碳氢化合物(油气)不仅造成产品的损失, 同时也会危害人类的健康<sup>[2]</sup>, 需要进行回收。膜分离法具有操作简单, 无二次污染和高效节能等优点, 而传统的分离膜存在化学和热稳定性偏低、寿命短及机械强度差等问题<sup>[3]</sup>, 因此, 开发新的膜分离材料及工艺势在必行。

沸石咪唑酯骨架材料(ZIFs)是金属有机骨架材料的一类特殊分支, 由过渡金属离子与咪唑或咪唑

衍生物配位产生, 与传统硅铝酸盐结构类似的沸石材料。其具有较大的孔隙率、比表面积和较好的化学稳定性、热稳定性, 同时孔道规整, 通过调控咪唑酯配体可以调节孔径和笼径<sup>[4-5]</sup>, 可以与有机膜混合来提高其性能<sup>[6]</sup>, 也可以通过化学反应来实现其材料的改性, 提高其性能<sup>[7-8]</sup>。Yaghi 研究组<sup>[9]</sup>以 Zn<sup>2+</sup> 作金属离子, 咪唑-2-甲醛为配体, 合成了含有 sod 结构的 ZIF-90 材料, 并对其含有的醛基进行化学反应, 制得 ZIF-91 材料, 第 1 次实现了通过官能团的转化修饰 ZIFs 材料结构。Huang 等<sup>[10]</sup>通过对 ZIF-90 改性研究出超疏水材料用以高效回收生物醇。有研究表明, 咪唑环上醛基的还原可以改变官能团, 从而引起分离性能的改变<sup>[11]</sup>。

收稿日期: 2016-11-29

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20131142); 江苏省青蓝工程资助项目(BRA2015375); 江苏省科技成果转化专项资金(BA2015166)

作者简介: 姜伟华(1992-), 男, 硕士研究生, 主要从事膜分离技术的研究, 773685609@qq.com; 钟璟(1972-), 女, 博士, 教授, 主要从事新型分离技术的研究, 通讯联系人, zjwyz@cczu.edu.cn。

笔者采用二次生长法在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  支撑体上成功制备了 ZIF-90 膜,并用  $\text{NaBH}_4$  与其含有的醛基进行还原反应生产羟基,成功制备了 ZIF-91 膜。考察对比了 2 种膜在不同条件下对  $\text{N}_2/n\text{-C}_5\text{H}_{12}$  混合气的分离性能,分析了官能团改性对提高膜分离性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

咪唑-2-甲醛(质量分数为 98%),东京化成工业株式会社生产;六水合硝酸锌 [ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 质量分数为 99%], Aladdin 生产;无水甲醇(AR)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, AR),上海凌峰化学试剂有限公司生产;硼酸氢钠( $\text{NaBH}_4$ , 质量分数  $\geq 98.5\%$ ),国药集团化学试剂有限公司生产; $\text{Al}_2\text{O}_3$  片式支撑体(直径为 31 cm,孔隙率为 24%~27%),南京工业大学生产;正戊烷(AR)、正己烷(AR)、正庚烷(AR),国药集团化学试剂有限公司生产。

### 1.2 ZIF-90 晶种的制备、改性及活化

#### 1.2.1 ZIF-90 晶种的制备及改性

根据原料的摩尔比  $n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{咪唑-2-甲醛}):n(\text{DMF})=7:10:100$  配制出合成液<sup>[9]</sup>。在烧杯中进行磁力搅拌,搅拌至固体全部溶解。将均相溶液倒入高温晶化釜后,放入提前预热至 100℃ 的烘箱中,在 100℃ 下晶化 18 h 后,取出晶种,用 DMF 洗涤。取制得的 ZIF-90 晶种 0.3 g、 $\text{NaBH}_4$  0.18 g 溶于 30 mL 无水甲醇中,在 60℃ 条件下回流 24 h,之后过滤反应生成物并用无水甲醇洗涤 2~3 次。在真空烘箱中于 100℃ 烘干<sup>[9]</sup>,得到 ZIF-91 晶种。

#### 1.2.2 晶种的活化

将制备好的 ZIF-90 及 ZIF-91 晶种用无水甲醇浸泡,超声分散至无晶体结块,24 h 后离心,倒掉无水甲醇,换上新的无水甲醇继续浸泡,12 h 后离心,倒掉上层清液,放入真空烘箱于 80℃ 烘干,12 h 后升温至 120℃ 继续烘干 24 h。研磨,装袋,待表征。

### 1.3 膜的制备及活化

#### 1.3.1 膜的制备

称取一定量的晶种,分散在无水甲醇中,配制成质量分数为 0.1% 的晶种液,将处理好的载体用提拉法分别在 2 种晶种液中浸涂 3 次,每次 20 s。将预涂好 ZIF-90 及 ZIF-91 晶种的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  支撑体水平放在聚四氟乙烯反应釜内衬的底部,将合成液缓慢倒入聚四氟乙烯内衬,使晶种液能浸没支撑体,调节

烘箱温度为 100℃,反应 18 h 后,取出膜片,分别用 DMF 及无水甲醇浸泡洗涤 3 次<sup>[12]</sup>。

#### 1.3.2 膜的活化

将制得的膜平整放入烧杯中并倒入适量无水甲醇,浸泡 24 h,同时超声,除去表面相对疏松的颗粒部分,换上新的无水甲醇继续浸泡 12 h,然后取出膜放入 100℃ 的真空烘箱,保温 12 h 后升到 120℃,24 h 后降温,取出膜片。

### 1.4 实验仪器及条件

日本 Rigaku 公司生产的 D/Max-2500 PC 型 X 射线衍射仪,测试电压为 40 kV,测试电流为 100 mA,  $\text{Cu K}\alpha$  射线,扫描范围  $2\theta$  为 5~50°;德国-卡尔蔡司公司生产的 SUPRA55 型场发射扫描电子显微镜;德国耐驰公司生产的 TG209F3 型的热重分析仪器,  $\text{N}_2$  氛围,升温速率为 5℃/min,温度范围为 40~800℃;美国 Nicolet 公司生产的 PROTEG460 型傅里叶变换红外光谱仪;美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP2010C 型表面孔径吸附仪。

### 1.5 油气分离性能测试

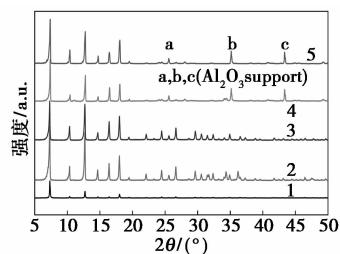
混合气分离的工艺流程图及分离性能判断标准参考文献[12]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性前后 ZIF-90 粉末及膜的表征

#### 2.1.1 XRD 表征

制备的晶种和复合膜的 XRD 数据如图 1 所示。由图 1 可以看出,ZIF-90 与 ZIF-91 晶种特征峰出峰位置相同,且 2 种晶种特征峰出峰位置都与 CCDC 中模拟的 ZIF-90 晶种特征峰出峰位置对应,基本没有杂峰出现,说明制备的 ZIF-90、ZIF-91 晶体较为纯净。去除  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体峰(abc)的改性前后膜的 XRD 衍射峰(如图 1 中谱线 4、5 所示)也和 CCDC 中 ZIF-90 晶体模拟 XRD 衍射峰的出峰位置相对应,说明改性没有改变晶型。



1—模拟 ZIF-90;2—ZIF-90 晶种;3—ZIF-91 晶种;  
4—ZIF-90 膜;5—ZIF-91 膜

图 1 晶种及复合膜的 XRD 图

### 2.1.2 红外分析

制备的晶种的红外谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出,ZIF-90 晶种在  $1676\text{ cm}^{-1}$  处出现强峰,表明改性前的 ZIF-90 晶种含有 C=O 基团,改性后的 ZIF-91 晶种在  $1676\text{ cm}^{-1}$  处没有强峰出现,在  $1053\text{ cm}^{-1}$  处出现强峰,说明 ZIF-90 晶种的 C=O 基团还原成 C—OH 基团,改性成功。

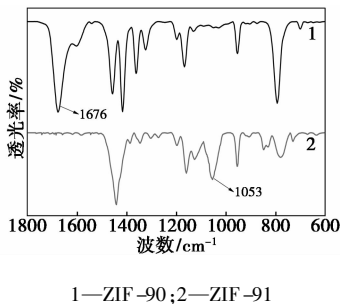
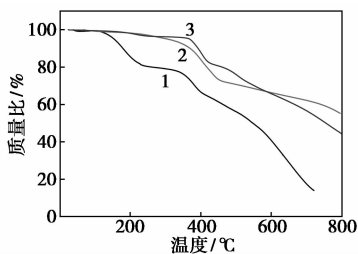


图 2 ZIF-90 及 ZIF-91 红外图

### 2.1.3 TG 表征

将 ZIF-90 粉末样品和活化后的 ZIF-90 及 ZIF-91 样品进行热重分析,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,未活化的 ZIF-90 样品粉末在  $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$  时,粉末的质量下降了 20% 左右,这是由于加热后未活化样品中的客体分子脱除引起的质量变化, $200\sim 360\text{ }^\circ\text{C}$  出现了一个平台, $360\text{ }^\circ\text{C}$  之后,质量一直下降,说明 ZIF-90 晶种开始降解。经活化的晶种与未经活化的晶种对比可以看出,在  $360\text{ }^\circ\text{C}$  之前,晶种内基本不存在客体分子,所以质量没有明显变化, $360\text{ }^\circ\text{C}$  之后同样出现晶种降解的过程,这说明活化可以达到脱除晶种孔道内客体分子的目的,有益于混合气分离,同时也说明活化后的 ZIF-90 样品仍保持其完整性,并没有破坏其结构。从图 3 中也可以看出,ZIF-91 粉末依然具有很高的热稳定性。



1—未活化的 ZIF-90;2—活化 ZIF-90;3—活化 ZIF-91

图 3 合成的 ZIF-90 粉末和活化的 ZIF-90 及 ZIF-91 粉末的 TG 表征

### 2.1.4 SEM 表征

ZIF-90/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  及 ZIF-91/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的表面及截

面的扫描电镜图如图 4 所示。由图 4(a)可以看出,ZIF-90 膜表面的晶种形状规则,呈多面型棒状且晶种生长连续,晶种尺寸的长度约  $0.5\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 。由图 4(b)可以看出,膜和支撑体间结合紧密,膜的厚度约为  $30\text{ }\mu\text{m}$ 。由图 4(c)可以看出,ZIF-91 膜表面紧密结合且生长连续,晶体长度约为  $0.5\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ ,没有明显的缺陷。由图 4(d)可以看出,膜厚约  $20\text{ }\mu\text{m}$ ,且支撑体与膜之间没有明显的缺陷,说明合成的 ZIF-91 膜与载体结合紧密,整体看所制得的膜片可用于混合气的分离实验。

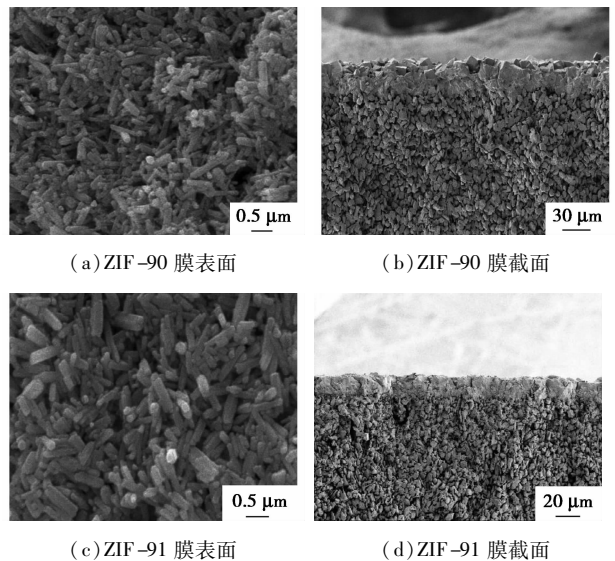


图 4 ZIF-90/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  及 ZIF-91/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的表面及截面的扫描电镜图

### 2.1.5 BET 表征

ZIF-90 及 ZIF-91 样品在液氮温度下的氮气吸附-脱附等温线及孔径分布如图 5 所示。由图 5(a)可以看出,改性前后样品的氮气吸附-脱附等温线呈现典型的 I 型 Langmuir 型吸附曲线,表示两者都为微孔吸附情况;从图 2(b)可以看出,改性前孔径主要分布在  $0.44\text{ nm}$  左右,改性后孔径主要分布在  $0.38\text{ nm}$  左右,说明 ZIF-91 样品孔径变小。

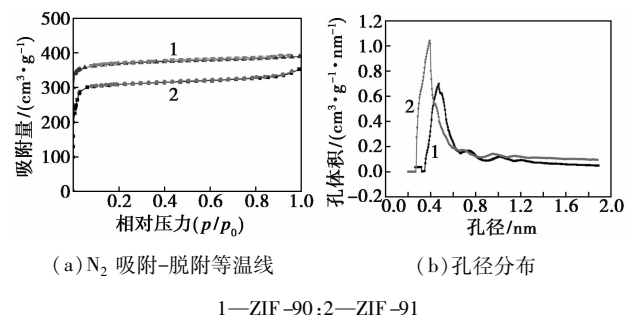
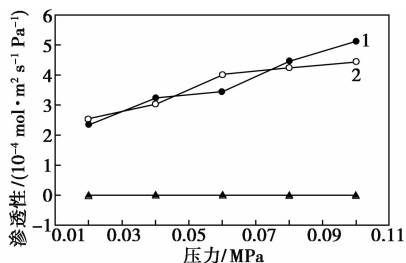


图 5 ZIF-90 及 ZIF-91 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线图及孔径分布图

## 2.2 ZIF-90/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 ZIF-91/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜的油气分离性能

通过改变  $\text{N}_2$  通过支撑体及膜片的压力变化来测试制备的膜片是否完整无缺陷,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,随着压力的增大,氮气通过空白支撑体的渗透性一直增大,这是因为支撑体的孔径较大,气体呈现出黏性流的扩散;随着压力的增大,氮气通过制得的 2 种膜片的渗透性基本不变,说明实验制得的 2 种膜片都没有缺陷,可用于后续实验。

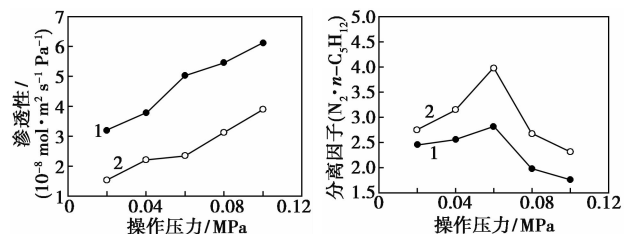


1— $\text{Al}_2\text{O}_3$  支撑体 1;2— $\text{Al}_2\text{O}_3$  支撑体 2;3—ZIF-90 膜;  
4—ZIF-91 膜

图 6  $\text{Al}_2\text{O}_3$  支撑体和 ZIF-90 及 ZIF-91 膜  
透过  $\text{N}_2$  的渗透性

### 2.2.1 操作压力对油气分离性能的影响

控制实验温度为  $25^\circ\text{C}$ ,考察不同操作压力下膜的混合气分离性能,结果如图 7 所示。



(a) 对渗透性的影响 (b) 对分离因子的影响

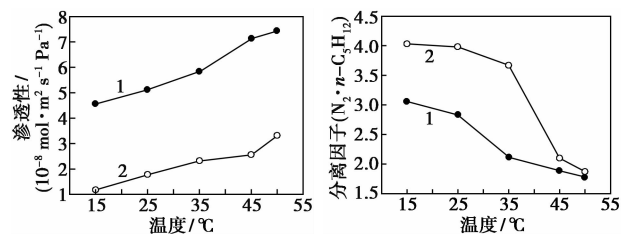
1—ZIF-90 膜;2—ZIF-91 膜

图 7 操作压力对 ZIF-90 及 ZIF-91 膜的  
混合气分离性能影响

由图 7 可以看出,随着跨膜压差的增大,混合气通过膜的渗透性一直增大,但分离因子则呈先增大后减小的趋势。这是由于跨膜压差的增大使得气体通过膜的传质推动力增大,增大了  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$  和  $\text{N}_2$  的扩散速率。在跨膜压差较小时,增加压差使气体透过膜的传质推动力增大, $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$  (大分子组分) 在膜表面的吸附增大,并使得  $\text{N}_2$  (小分子组分) 的渗透受到阻碍,分离因子逐渐增加。压差继续增大,混合气在压差的推动下直接透过膜,分离因子降低。因此,膜的分离性能受操作压力影响较大。

### 2.2.2 操作温度对油气分离性能的影响

控制实验中跨膜压差为  $0.06\text{ MPa}$  的条件下,考察不同操作温度下膜的混合气分离性能,结果如图 8 所示。由图 8 可以看出,随着温度升高,膜片分离因子逐步减小,而膜片渗透性随着温度的升高逐步增大。根据 Maxwell-Stefan 模型<sup>[13-14]</sup>,随着温度的增高,混合气分离的流动活性提高,使得两者通过膜的速率都增大,从而使其整体渗透性呈一直增长的趋势。而膜的孔道结构会出现一些缺陷,且温度的升高会减弱气体在膜上的表面吸附,使得膜片的选择性大大降低。因此,在常温或低温条件下用 ZIF-91 膜分离油气比较适合,也能节省能源。



(a) 对渗透性的影响 (b) 对分离因子的影响  
1—ZIF-90 膜;2—ZIF-91 膜

图 8 操作温度对 ZIF-90 及 ZIF-91 膜的  
混合气分离性能影响

## 3 结论

利用二次生长法制备纯洁且完整的 ZIF-90/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜,并通过改性制备出 ZIF-91/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜,2 种膜都具有比较高的热稳定性。将 2 种膜用于油气分离实验中,2 种膜的渗透性都随着压力及温度的增大而增大。随着压力的增大,分离因子呈先增大后减小的趋势;随着温度的升高分离因子一直下降。在操作压力为  $0.06\text{ MPa}$ ,操作温度为  $25^\circ\text{C}$  时,ZIF-90 膜对  $\text{N}_2/n\text{-C}_5\text{H}_{12}$  的渗透性为  $5.02 \times 10^{-8}\text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ,分离因子为 2.82;ZIF-91/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜对  $\text{N}_2/n\text{-C}_5\text{H}_{12}$  的渗透性为  $2.35 \times 10^{-8}\text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ,分离因子为 3.98。在同样条件下,改性后膜的混合气分离性能有一定的提高。

## 参考文献

- [1] 王喜乐. 油气分离设备在油气集输中的应用[J]. 中国石油和化工标准与质量,2014,(12):120-120.
- [2] 王珊,黄维秋,董军波. 储运过程中的油品蒸发及回收[J]. 油气储运,2008,27(12):56-60.
- [3] Shah M, McCarthy M C, Sachdeva S, et al. Current status of metal-organic framework membranes for gas separations: Promises and challenges [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012,51(5):2179-2199.

(下转第 81 页)

实验试剂:苯酚(CP)、邻苯二酚(OP)、对苯二酚(PD)、间苯二酚(MD)、对甲酚(PA)、浓硫酸(AR)、乙醚(AR)、丙酮(AR)、FC试剂(BR)、碳酸钠(AR),国药集团化学试剂有限公司生产。

实验仪器:核磁共振波谱仪(Avance AV-500),瑞士Bruker公司生产;红外光谱仪(Nicolet 380),Thermo Electron Corporation生产;GPC(Waters 2695),美国奥泰公司生产;热重分析(Cahn TherMax 500),赛默飞世尔公司生产;差示扫描量热仪(SR-1),江苏太仓市实验设备厂生产;真空干燥箱(ZK-82A),上海实验仪器厂有限公司生产;恒温磁力搅拌器(85-2),金坛市医疗仪器厂生产。

## 1.2 碱木质素的酚化改性方法

精确称取1 g干燥的木质素,加入苯酚,混匀。再加入一定量的 $H_2SO_4$ ,搅拌5 min后,恒温反应。结束后静置,将上层有机相滴入适量的乙醚中,离心分离沉淀。风干后用80 mL丙酮溶解,除去不溶物。将清液旋转蒸发至5 mL,再滴加到适量乙醚中,离心后的沉淀用乙醚洗3~5次并干燥,即得木素酚。

## 1.3 菌种培养、粗酶液提取及漆酶酶活测定的方法

按照文献[16]中所述的方法培养杂色云芝菌产漆酶。在30℃摇床中培养7 d后,将发酵液于转速6 000 r/min下离心8 min,取上清液,即为漆酶粗酶液。

以ABTS为底物,按文献[17]中所述的方法测定粗酶液的酶活。酶活力单位(U)定义为1 mL酶液1 min内转化1  $\mu\text{mol}$  ABTS的酶量。

## 1.4 碱木质素与酚酶法共聚方法及共聚产物得率计算

取适量酚单体和改性后的木质素,溶于30 mL的甲醇溶液中,搅拌使其溶解后,再添加适量酶液,反应24 h,析出沉淀即为共聚产物。

聚合反应产物的得率为:

$$\text{得率} = (m_1/m_2) \times 100\%$$

其中: $m_1$ 为收集到的产物质量; $m_2$ 为反应时加入的酚单体与木质素的质量总和。

## 1.5 木质素酚羟基含量的测定方法

通常木质素酚羟基的测试方式分为UV法<sup>[18]</sup>、NMR法<sup>[19]</sup>、氨解法<sup>[20]</sup>等。笔者采用FC法,具体参照文献[21]中所述的方法,使用苯酚作为标准物质绘制标准曲线,得到标准曲线为 $A = 0.0043x - 0.0037$ ( $x$ 为吸光度, $A$ 为酚浓度)。

## 1.6 聚合产物的表征方法

利用Bruker Aduance核磁共振仪进行 $^1\text{H-NMR}$ 检测,内标是四甲基硅烷(TMS)。利用Nicolet iS5型傅里叶变换红外光谱仪进行产物红外光谱分析,KBr压片。利用GPC测定聚合产物的分子质量,以四氢呋喃为溶剂,聚苯乙烯为标准品。利用热重(TG)和示差热量扫描(DSC)对聚合产物的热稳定性进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同种类酚对木质素改性效果的影响

选择不同种类的酚对碱木质素进行改性,反应条件为:酚单体/木质素质量比为3.3:1, $H_2SO_4$ 质量

(上接第79页)

- [4] Phan A, Doonan C J, Uriberomo F J, *et al.* Synthesis, structure and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43(1): 58-67.
- [5] Zhang J, Sun L, Xu F, *et al.*  $H_2$  storage and  $CO_2$  capture on a nanoscale metal organic framework with high thermal stability [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(5): 759-761.
- [6] Hua D, Ong Y K, Wang Y, *et al.* ZIF-90/P84 mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 453: 155-167.
- [7] Seo J S, Whang D, Lee H, *et al.* A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis [J]. *Nature*, 2000, 404(6781): 982-986.
- [8] Banerjee R, Furukawa H, Britt D, *et al.* Control of pore size and functionality in isoreticular zeolitic imidazolate frameworks and their carbon dioxide selective capture properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(11): 3875-3877.
- [9] Morris W, Doonan C J, Furukawa H, *et al.* Crystals as molecules: Postsynthesis covalent functionalization of zeolitic imidazolate

frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(38): 12626-12627.

- [10] Liu C, Liu Q, Huang A. A superhydrophobic zeolitic imidazolate framework (ZIF-90) with high steam stability for efficient recovery of bioalcohols [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(16): 3400-3402.
- [11] Huang A, Caro J. Covalent post-functionalization of zeolitic imidazolate framework ZIF-90 membrane for enhanced hydrogen selectivity [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(21): 4979-4982.
- [12] 李静,徐荣,钟琛,等. ZIF-78膜的制备及其在油气回收中的应用研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2015, 29(4): 843-850.
- [13] Poshusta J C, Noble R D, Falconer J L. Temperature and pressure effects on  $CO_2$  and  $CH_4$  permeation through MFI zeolite membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 1999, 160(1): 115-125.
- [14] Bernal M P, Coronas J, Menéndez M, *et al.* Characterization of zeolite membranes by temperature programmed permeation and step desorption [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 195(1): 125-138. ■