

分类号：  
学号：20222007100

密级：  
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



基于功能化 MOFs 的混合基质膜用于 CO<sub>2</sub> 分离  
的研究

学位申请人	陈永鑫
指导教师	李雪琴 教授
申请学位门类级别	工学硕士
学科、专业名称	化学工程与技术
研究方向	绿色化工工艺
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子  
2025年6月

分类号：  
学 号： 20222007100

密 级：  
单位代码： 10759

# 石河子大学

## 硕 士 学 位 论 文



### 基于功能化 MOFs 的混合基质膜用于 CO<sub>2</sub> 分离 的研究

学 位 申 请 人	陈永鑫
指 导 教 师	李雪琴 教授
申请学位门类级别	工学硕士
学 科、专 业 名 称	化学工程与技术
研 究 方 向	绿色化工工艺
所 在 学 院	化学化工学院

中国·新疆·石河子  
2025年6月

**Based on Functional MOFs of Mixed Matrix Membranes for  
CO<sub>2</sub> Separation**

A Dissertation Submitted to

**Shihezi University**

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

**Master of Engineering**

By

**Yongxin Chen**

**(Chemical Engineering and Technology)**

Dissertation Supervisor: Prof. Xueqin Li

June, 2025

# 石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

## 学位论文独创性声明

本人所提交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：陈永鑫

时间：2025年5月28日

## 使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：陈永鑫

时间：2025年5月28日

导师签名：李雨琴

时间：2025年5月28日

## 摘要

天然气作为清洁低碳的化石能源，对实现碳中和起到积极作用。粗制天然气因含有 CO<sub>2</sub> 等杂质影响了其使用，所以有必要实现 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的高效分离。膜分离法因其分离效率高、能耗低等优点在 CO<sub>2</sub> 分离领域受到广泛关注。本文以自具微孔聚合物 PIM-1 为高分子基质，设计制备了三种功能化 MOFs 作为填充剂制备混合基质膜 (MMMs)，分别强化膜的三种功能：扩散路径强化、表面极性强化和功能基团强化，从不同角度强化膜的 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离性能。主要研究内容如下：

(1) 设计制备孔道功能化 MOF: 多级孔隙通道 UiO-66-NH<sub>2</sub>(Zr H<sub>2</sub>O)-PA 填充剂，并制备 PIM-1/UiO-66 MMMs 用于 CO<sub>2</sub> 分离。以 Zr 金属为金属中心，以 2-氨基对苯二甲酸为主要配体，水为辅助配体，制备孔道功能化 UiO-66-NH<sub>2</sub>(Zr H<sub>2</sub>O)，再将其用丙酸蚀刻为中空结构，形成微孔-介孔复合结构。首先，UiO-66-NH<sub>2</sub>(Zr H<sub>2</sub>O)-PA 的微孔-介孔复合结构与 PIM-1 的固有微孔结合，能形成多级孔隙通道，对 CO<sub>2</sub> 在膜内的扩散路径进行强化。其次，中空 UiO-66-NH<sub>2</sub>(Zr H<sub>2</sub>O)-PA 的介孔内腔能作为快速扩散通道，降低气体传质阻力；不饱和金属位点能通过 Lewis 酸碱相互作用增强对 CO<sub>2</sub> 的吸附，提高气体选择性。通过在 PIM-1 基质中加入孔道功能化 MOFs，有效地提升了 MMMs 的气体分离性能。结果表明，PIM-1/UiO-66-NH<sub>2</sub>(Zr H<sub>2</sub>O)-PA-5 MMMs 表现出最佳的 CO<sub>2</sub> 气体分离性能，CO<sub>2</sub> 渗透率和 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 选择性与纯膜相比分别提高了 48.7% 和 69.5%。

(2) 设计制备极性功能化 MOF: 极性介孔通道 Eu-MOF 填充剂，并制备 PIM-1/Eu-MOF MMMs 用于 CO<sub>2</sub> 分离。以不含极性的 Eu<sup>3+</sup> 离子为金属中心，以含有极性的 H<sub>2</sub>ebdc 为主要配体，4,4'-联吡啶作为辅助配体，制备极性功能化 Eu-MOF。H<sub>2</sub>ebdc 含有极性的末端炔基，Eu-MOF 由球形聚集形成介孔通道，两者协同形成极性介孔通道。首先，Eu-MOF 的极性介孔通道对 CO<sub>2</sub> 在膜内扩散路径的表面极性进行强化，能诱导 CO<sub>2</sub> 分子沿极性路径定向吸附与扩散，实现对 CO<sub>2</sub> 的高选择性，有利于提高 MMMs 分离性能。其次，Eu-MOF 具有独特的介孔通道，能作为快速扩散通道，降低传质阻力。通过在 PIM-1 基质中加入极性功能化 MOFs，有效地提升了 MMMs 的气体分离性能。结果表明，PIM-1/Eu-MOF-3 表现出最佳的 CO<sub>2</sub> 气体分离性能，CO<sub>2</sub> 渗透率和 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 选择性与纯膜相比分别提高了 69.4% 和 52.9%。

(3) 设计制备载体功能化 MOF: 氨基中空通道 ZIF-67D 填充剂，并制备 PIM-1/ZIF-67D MMMs 用于 CO<sub>2</sub> 分离。以 ZIF-67 为模板，通过合成后修饰法一步将 ZIF-67 转化为中空金属-PDA(ZIF-67D)，形成氨基中空通道。首先，ZIF-67D 中的 PDA 含有氨基，氨基能作为 CO<sub>2</sub> 载体与 CO<sub>2</sub> 之间发生 Lewis 酸碱作用，对 CO<sub>2</sub> 在膜内的扩散路径进行功能基团强化。另外，ZIF-67D 能提升膜的选择性，有效提高 MMMs 的 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离性能。其次，ZIF-67D 具有独特中空结构，在 MMMs 内构建氨基中空通道，降低 CO<sub>2</sub> 传质阻力，提高 MMMs 的分离性能。通过在 PIM-1 基质中加入载体功能化 MOFs，有效地提升了 MMMs 的气体分离性能。结果表明，PIM-1/ZIF-67D-5 MMMs 表现出最佳的 CO<sub>2</sub> 气体分离性能，CO<sub>2</sub> 渗透率和 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 选择性与纯膜相比分别提高了 62.8% 和 53.7%。

**关键词：** 气体分离膜；自具微孔聚合物 PIM-1；混合基质膜；功能化；CO<sub>2</sub>

## Abstract

Natural gas, as a clean and low-carbon fossil fuel, plays a positive role in achieving carbon neutrality. The presence of impurities such as CO<sub>2</sub> in raw natural gas compromises its usability, necessitating efficient CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. Membrane separation technology has garnered significant attention in CO<sub>2</sub> separation owing to its merits of enhanced separation performance and reduced energy expenditure. In this study, we employed the intrinsically microporous polymer PIM-1 as the polymeric matrix and designed three functionalized metal-organic frameworks (MOFs) as fillers to fabricate mixed matrix membranes (MMMs). These fillers were tailored to enhance three distinct membrane functions: optimization of diffusion pathways, improvement of surface polarity, and reinforcement of chemical adsorption, thereby improving the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance of the membranes from different perspectives. The main research contents are as follows:

(1) Design and preparation of pore-functionalized MOF: Hierarchical pore channel UiO-66-NH<sub>2</sub>(Zr H<sub>2</sub>O)-PA filler, and fabrication of PIM-1/UiO-66 MMMs for CO<sub>2</sub> separation. Using Zr metal as the metal center, 2-aminoterephthalic acid as the main ligand, and water as the auxiliary ligand, pore-functionalized UiO-66-NH<sub>2</sub>(Zr H<sub>2</sub>O) was prepared. Then it was etched with propionic acid to form a hollow structure, creating a microporous-mesoporous composite structure. First, the microporous-mesoporous structure of UiO-66-NH<sub>2</sub>(Zr H<sub>2</sub>O)-PA combined with the intrinsic micropores of PIM-1 establishes hierarchical transport pathways that enhance CO<sub>2</sub> diffusion routes within the membrane. Second, the mesoporous cavities in hollow UiO-66-NH<sub>2</sub>(Zr H<sub>2</sub>O)-PA serve as rapid diffusion channels to reduce gas transfer resistance, while unsaturated metal sites strengthen CO<sub>2</sub> adsorption through Lewis acid-base interactions, improving gas selectivity. Incorporation of pore-engineered MOFs into the PIM-1 matrix boosted the separation capabilities of MMMs. Results demonstrate that PIM-1/UiO-66-NH<sub>2</sub>(Zr H<sub>2</sub>O)-PA-5 MMMs exhibit optimal CO<sub>2</sub> separation performance, with CO<sub>2</sub> permeability and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity increased by 48.7% and 69.5% respectively compared to pristine PIM-1 membranes.

(2) Design and preparation of polarity-functionalized MOF: Polar mesoporous channel Eu-MOF filler, and fabrication of PIM-1/Eu-MOF MMMs for CO<sub>2</sub> separation. Using non-polar Eu<sup>3+</sup> ions as metal center, polar H<sub>2</sub>ebdc as the primary ligand, and 4,4'-bipyridine as the auxiliary ligand, the polarity-functionalized Eu-MOF was synthesized. H<sub>2</sub>ebdc contains terminal alkynyl groups, and the Eu-MOF forms mesoporous channels through spherical aggregation, synergistically creating polar mesoporous channels. First, the polar mesoporous channels of Eu-MOF enhance the surface polarity of CO<sub>2</sub> diffusion pathways within the membrane, guiding CO<sub>2</sub> molecules to undergo directional adsorption and diffusion along polar routes. This achieves high selectivity for CO<sub>2</sub> and improves the separation performance of MMMs. Second, the unique mesoporous channels in Eu-MOF act as rapid diffusion pathways to reduce mass transfer resistance. Incorporation of polarity-engineered MOFs into the PIM-1 matrix boosted the separation capabilities of MMMs. Results demonstrate that PIM-1/Eu-MOF-3 exhibits optimal CO<sub>2</sub> separation performance, with CO<sub>2</sub> permeability and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity increased by 69.4% and 52.9%, respectively, compared to pristine

PIM-1 membranes.

(3) Design and preparation of carrier-functionalized MOF: Amino-hollow channel ZIF-67D filler, and preparation of PIM-1/ZIF-67D MMMs for CO<sub>2</sub> separation. Using ZIF-67 as a template, ZIF-67 was transformed into hollow metal - PDA (ZIF-67D) in one step through the post - synthetic modification method to form amino hollow channels. First, the polydopamine (PDA) in ZIF-67D contains amino groups, which act as CO<sub>2</sub> carriers and strengthen the functional groups along CO<sub>2</sub> diffusion pathways within the membrane through Lewis acid-base interactions with CO<sub>2</sub>. In addition, ZIF-67D enhances membrane selectivity, effectively improving the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance of MMMs. Second, the unique hollow structure of ZIF-67D constructs amino-hollow channels within MMMs, reducing CO<sub>2</sub> mass transfer resistance and further boosting separation performance. Incorporation of carrier-engineered MOFs into the PIM-1 matrix boosted the separation capabilities of MMMs. Results demonstrate that PIM-1/ZIF-67D-5 MMMs exhibit optimal CO<sub>2</sub> separation performance, with CO<sub>2</sub> permeability and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity increased by 62.8% and 53.7%, respectively, compared to pristine PIM-1 membranes.

**Key words:** Gas separation membranes; intrinsically microporous polymer PIM-1; mixed matrix membranes (MMM); functionalized; CO<sub>2</sub> separation.

# 目录

摘要.....	I
<b>Abstract</b> .....	<b>II</b>
第一章 文献综述.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 CO <sub>2</sub> 分离方法研究现状.....	2
1.2.1 物理吸附法.....	2
1.2.2 化学吸收法.....	2
1.2.3 低温蒸馏法.....	2
1.2.4 化学循环燃烧法.....	3
1.2.5 膜分离法.....	3
1.3 CO <sub>2</sub> 分离膜材料.....	4
1.3.1 膜种类.....	5
1.3.1.1 按膜的材料分类.....	5
1.3.1.2 按膜横截面结构分类.....	8
1.3.2 分离机理.....	9
1.3.2.1 溶解-扩散机理.....	9
1.3.2.2 孔流机理.....	10
1.4 基于自具微孔聚合物的气体分离膜研究现状.....	10
1.4.1 PIM-1 分子结构的改性.....	12
1.4.2 基于 PIM-1 的混合基质膜.....	13
1.5 论文选题与主要研究思路.....	13
第二章 实验部分.....	16
2.1 实验原料与仪器.....	16
2.1.1 实验药品与气体.....	16
2.1.2 实验仪器.....	17
2.2 实验方法.....	18
2.2.1 填充剂及膜的表征方法.....	18
2.2.2 膜的气体分离性能测试方法及评价指标.....	20
第三章 PIM-1/UiO-66 MMMs 的制备及 CO <sub>2</sub> 分离的研究.....	22
3.1 引言.....	22
3.2 填充剂及 MMMs 的制备.....	23

3.2.1 PIM-1 的制备 .....	23
3.2.2 填充剂的制备 .....	24
3.2.3 PIM-1/UiO-66-NH <sub>2</sub> MMMs 的制备 .....	25
3.3 结果与讨论 .....	25
3.3.1 UiO-66 填充剂的表征 .....	25
3.3.2 PIM-1/UiO-66 膜的表征 .....	32
3.3.3 PIM-1/UiO-66 膜的干态气体分离性能 .....	36
3.3.4 压力对 PIM-1/UiO-66 膜的分离性能的影响 .....	38
3.3.5 温度对 PIM-1/UiO-66 膜气体渗透性能的影响 .....	39
3.3.6 膜分离性能与上限线的比较 .....	40
3.4 本章小结 .....	41
第四章 PIM-1/Eu-MOF MMMs 的制备及 CO <sub>2</sub> 分离的研究 .....	42
4.1 引言 .....	42
4.2 Eu-MOF 及 PIM-1/Eu-MOF MMMs 的制备 .....	43
4.2.1 Eu-MOF 的制备 .....	43
4.2.2 PIM-1/Eu-MOF MMMs 的制备 .....	44
4.3 结果与讨论 .....	44
4.3.1 Eu-MOF 的表征 .....	44
4.3.2 PIM-1/Eu-MOF 膜的表征 .....	49
4.3.3 PIM-1/Eu-MOF 膜的干态气体分离性能 .....	53
4.3.4 压力对 PIM-1/Eu-MOF 膜的分离性能的影响 .....	54
4.3.5 温度对 PIM-1/Eu-MOF 膜气体渗透性能的影响 .....	55
4.3.6 膜分离性能与上限线的比较 .....	56
4.4 本章小结 .....	57
第五章 PIM-1/ZIF-67D MMMs 的制备及 CO <sub>2</sub> 分离的研究 .....	58
5.1 引言 .....	58
5.2 ZIF-67D 及 PIM-1/ZIF67D MMMs 的制备 .....	59
5.2.1 ZIF-67D 的制备 .....	59
5.2.2 PIM-1/ZIF-67D MMMs 的制备 .....	60
5.3 结果与讨论 .....	60
5.3.1 ZIF-67D 填充剂的表征 .....	60
5.3.2 PIM-1/ZIF-67D 膜的表征 .....	65
5.3.3 PIM-1/ZIF-67D 膜的干态气体分离性能 .....	69
5.3.4 压力对 PIM-1/ZIF-67D 膜的分离性能的影响 .....	70

5.3.5 温度对 PIM-1/ZIF-67D 膜气体渗透性能的影响 .....	71
5.3.6 膜分离性能与上限线的比较 .....	72
5.4 本章小结 .....	73
第六章 结论 .....	74
参考文献 .....	76
致谢 .....	85
作者简介 .....	86

## 第一章 文献综述

### 1.1 研究背景

近年来,随着越来越多国家加快工业化进程,工业发展的速度也显著提升,各国对能源的需求也不断增长。2010年美国能源情报署(EIA)预测,从2007年到2035年全球能源需求将增长49%<sup>[1]</sup>。能源的大量消耗引发了温室气体排放量的急剧增长,其中高达60%的温室气体是CO<sub>2</sub>气体<sup>[2]</sup>。温室气体的排放带来气候变化,导致了冰川融化、海平面上升等诸多全球问题,威胁人类生命系统<sup>[3,4]</sup>。

为了应对气候变化,2015年12月《巴黎协定》明确:21世纪末将全球升温控制在不超过工业化前2℃的目标,并将1.5℃温控目标确立为应对气候变化的长期努力方向<sup>[5,6]</sup>。为实现《巴黎协定》规定的1.5℃的温度控制目标,我国作为最大的能源消耗国和CO<sub>2</sub>排放国,也在努力实现从化石能源到低碳能源的转型,并提出双碳目标:2030年CO<sub>2</sub>排放达到峰值,2060年前实现碳中和<sup>[7]</sup>。

据报道,当前实现碳中和的技术路线主要包括以下两个方面:一是增加碳吸收,二是减少碳排放。在增加碳吸收方向是通过技术固碳和生态固碳两个方面,主要是通过碳捕集、利用和封存(CCUS)技术进行技术固碳。在减少碳排放方向则主要包括以下三个方面:1、能源结构调整,2、重点结构调整,3、金融减排。天然气作为清洁低碳的化石能源,因其碳氢比优势明显且质量能量密度更高,使得其单位热值更高且排放更少的CO<sub>2</sub>,对实现碳中和起到积极促进作用<sup>[8]</sup>。2016—2019年,全球天然气替代煤炭减少的碳排放量达四亿吨,占到了该时段碳排放总增量的四分之一。

近年来,我国天然气市场需求持续攀升。数据显示,2024年全国天然气表观消费量4260.5亿立方米,同比增长8%,预计2025年将以6.2%的速度增长到4584亿立方米。从长远角度分析,我国天然气市场蕴含着巨大潜力。目前,中国天然气在一次能源消费中的占比远低于全球平均水平(当前8.7%,平均25%),因此在未来随着能源结构的进一步强化,天然气消费量有望持续增长。

全球每年大约生产50万亿立方英尺天然气,粗制天然气中通常有60%~90%的甲烷,剩余杂质有CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S和水等其他杂质<sup>[9,10]</sup>。对天然气进行纯化最主要的是降低酸性气体CO<sub>2</sub>的浓度,并除去少量的H<sub>2</sub>S和水蒸气,防止在天然气输送过程中造成管道的腐蚀及堵塞,还能将燃料的热值和露点调节到标准水平<sup>[11-13]</sup>。为此有必要实现CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>的高效分离。

## 1.2 CO<sub>2</sub> 分离方法研究现状

目前的 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离主要基于 CO<sub>2</sub> 的吸附或吸收和 CO<sub>2</sub> 的物理分离，对应的技术路线有物理吸附法、化学吸收法、低温蒸馏法、化学循环燃烧法和膜分离法，下面将对这几种方法进行简单介绍。

### 1.2.1 物理吸附法

物理吸附法是依据吸附剂与待分离气体之间的分子间作用力不同来实现分离的<sup>[14, 15]</sup>。物理吸附法包括两个环节，一是将 CO<sub>2</sub> 吸附到吸附剂表面，二是吸附剂的再生。物理吸附法分为变压吸附法（PSA）<sup>[16-18]</sup>和变温吸附法（TSA）<sup>[19]</sup>，所以吸附剂的再生环节可以通过减少压力或者增加温度来完成。对于 PSA，在高压时吸附气体，低压时进行吸附剂再生，其操作相对简单且对环境友好。而 TSA，在低温时吸附气体，高温时进行吸附剂再生。温度因分离需求而频繁改变，导致 TSA 能耗较大，成本较高，且损害吸附剂使用寿命<sup>[20]</sup>。物理吸附法因其具有大吸附容量、无腐蚀性以及低能耗等特性，被视为一种有前景的 CO<sub>2</sub> 分离策略，但是物理吸附法也存在效率较低、脱附过程能耗高、设备投资大和操作费用高等问题。同时，吸附剂还有装载和夹带等问题<sup>[21, 22]</sup>。

### 1.2.2 化学吸收法

在众多分离方法中，化学吸收法是现阶段 CO<sub>2</sub> 分离的主要技术路径。化学吸收法是通过化学吸收剂与 CO<sub>2</sub> 发生可逆反应来实现分离的技术<sup>[23]</sup>。化学吸收法使用溶剂对 CO<sub>2</sub> 进行可逆捕集，从而实现 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离，还可通过逆反应实现 CO<sub>2</sub> 的脱除和吸收剂的再生。常见的吸收剂有醇胺溶液、氨法吸收剂和氧化钙，其中醇胺吸收剂在天然气脱碳等工业领域因其整合性强被广泛使用。醇胺吸收剂含有功能性官能团：羟基和氨基。羟基能降低蒸汽压，还能提升醇胺化合物的水相亲和性，减少溶剂蒸发损失。氨基能够与 CO<sub>2</sub> 发生可逆反应，实现高效酸气脱除<sup>[8]</sup>。化学吸收系统主要由吸收塔和解吸塔两部分组成。化学吸收法捕集效率高、适应性强、吸收速度快、净化度高、回收率高，但也有腐蚀设备、吸收剂降解有害、解吸能耗高、维修困难、占地面积过大和操作不便等问题<sup>[24]</sup>。

### 1.2.3 低温蒸馏法

低温精馏法是利用各组元之间相对挥发度的差异，采用低温精馏操作来实现分离的<sup>[25]</sup>。低温精馏法无溶剂再生和压降损失所带来的能耗，可分离得到液化天然气（LNC）。不过，为了实现有着巨大市场的高纯 LNC，多塔精馏操作会导致装置支出与运行成本急剧增加，同时极低温的冷凝液化也会导致高能耗<sup>[8]</sup>。低温精馏法还存在设备大、操作复杂、

CO<sub>2</sub> 以固态析出易造成管道的堵塞等问题。因此，低温精馏法一般用于处理高 CO<sub>2</sub> 含量的天然气。

### 1.2.4 化学循环燃烧法

化学循环燃烧法是将金属氧化物作为氧气载体来促进气体燃料的燃烧<sup>[20,26]</sup>。通常选用 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO<sub>2</sub> 和 CuO 等金属氧化物作为氧气载体。燃烧过程是将氧气载体通过燃料气还原成低价态的金属、CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O，然后再将低价态金属与空气中的氧气结合再次生成氧载体，进行循环燃烧。化学循环燃烧法开辟了一条回收 CO<sub>2</sub> 的新方法，发展前景好。但是也存在技术不成熟和一定的局限性。

### 1.2.5 膜分离法

膜分离法则代表了未来天然气脱碳发展的新方向。膜分离法（图 1-1）是利用具有选择透过性的膜来分离混合体系，利用各气体组分通过膜的渗透率差异进行选择性 CO<sub>2</sub> 分离。更多适用于高浓度 CO<sub>2</sub> 原料气的 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离，与传统的脱除工艺相比，操作成本可降低三成，目前膜分离法约占天然气净化市场 10% 的份额，主要是 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离。但存在无法实现分离同分异构体等问题。

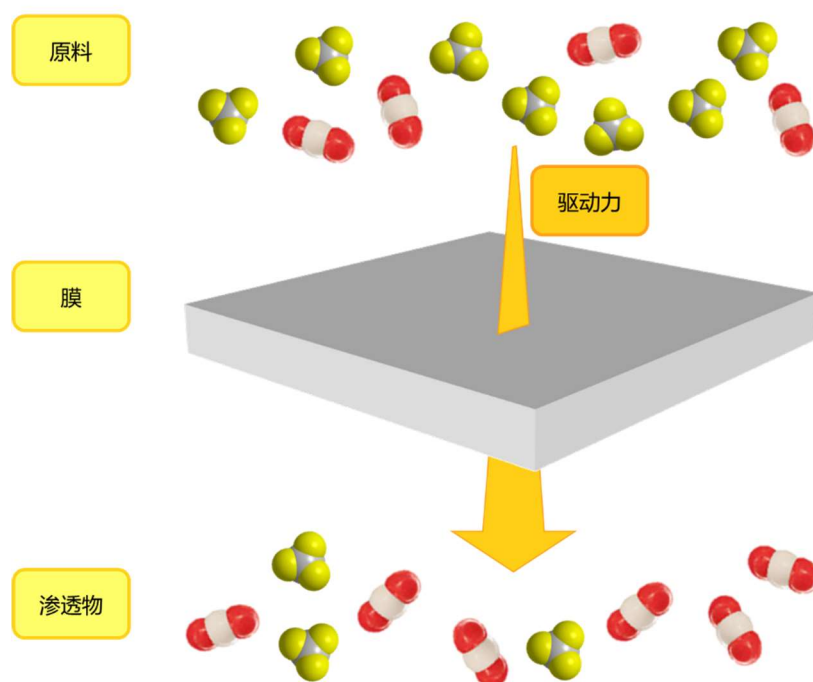


图 1-1 膜分离示意图

Fig. 1-1 Schematic diagram of membrane separation

综合以上分析，为了更清晰地展示不同 CO<sub>2</sub> 分离技术的原理及其优缺点，将这五种方法的相关信息整理在表 1-1 中。

表 1-1 不同 CO<sub>2</sub> 分离方法Table 1-1 Different CO<sub>2</sub> separation methods

分离方法	原理	优点	缺点
物理吸附法	利用物理吸收剂改变温度或压力进行 CO <sub>2</sub> 分离	吸附容量大、无腐蚀性、低能耗	效率较低、脱附过程能耗高、设备投资大、操作费用高、吸附剂成本较高
化学吸收法	利用化学吸收剂选择性地与 CO <sub>2</sub> 反应来进行分离	捕集效率高、适应性强、吸收速度快、净化度高、回收率高	化学吸收剂对设备腐蚀性强、降解对环境有害；解吸能耗高、维修困难、占地面积过大和操作不便
低温蒸馏法	利用各组分间相对挥发度的差异来进行分离	无溶剂再生和压降损失所带来的能耗	设备大，操作复杂，能耗高，CO <sub>2</sub> 以固态析出易造成管道的堵塞
化学循环燃烧法	将金属氧化物作为氧气载体来促进气体燃料的燃烧，同时回收 CO <sub>2</sub>	金属氧化物可循环使用，CO <sub>2</sub> 纯度高	技术不成熟，只能用于气体燃料进行 CO <sub>2</sub> 分离
膜分离法	利用各气体组分通过膜的渗透率差异进行分离	绿色洁净、能耗低	无法实现同分异构体分离

膜分离法绿色洁净、无污染、能耗低、分离效率高、装置简单、操作简单，在未来的发展中主要需要聚焦设计合适的膜，以减少设备尺寸和分离级数，从而实现能耗低、效果好、维护方便和保护环境的巨大优势，有望在工业上获得更多认可，获得更好的发展。

### 1.3 CO<sub>2</sub> 分离膜材料

1831 年，J.V. Mitchell 首次根据 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 渗透实验发现不同气体透过膜的速率差异，由此提出膜分离气体的可能性<sup>[27]</sup>。1866 年，T. Graham 提出“溶解-扩散”机理，现在仍是膜分离理论的核心基础。进入 20 世纪，杜邦公司推出聚酯中空纤维膜，首次实现氢气回收的工业应用<sup>[28]</sup>。1979 年，美国 Monsanto 公司研发出 Prism 装置将气体膜分离技术推向工业化<sup>[29,30]</sup>。20 世纪 80 年代至今，随着富氧和富氮膜的突破、高性能高分子材料的开发和无机膜与混合基质膜的兴起，膜分离技术迎来快速发展<sup>[31, 32]</sup>。（图 1-2）

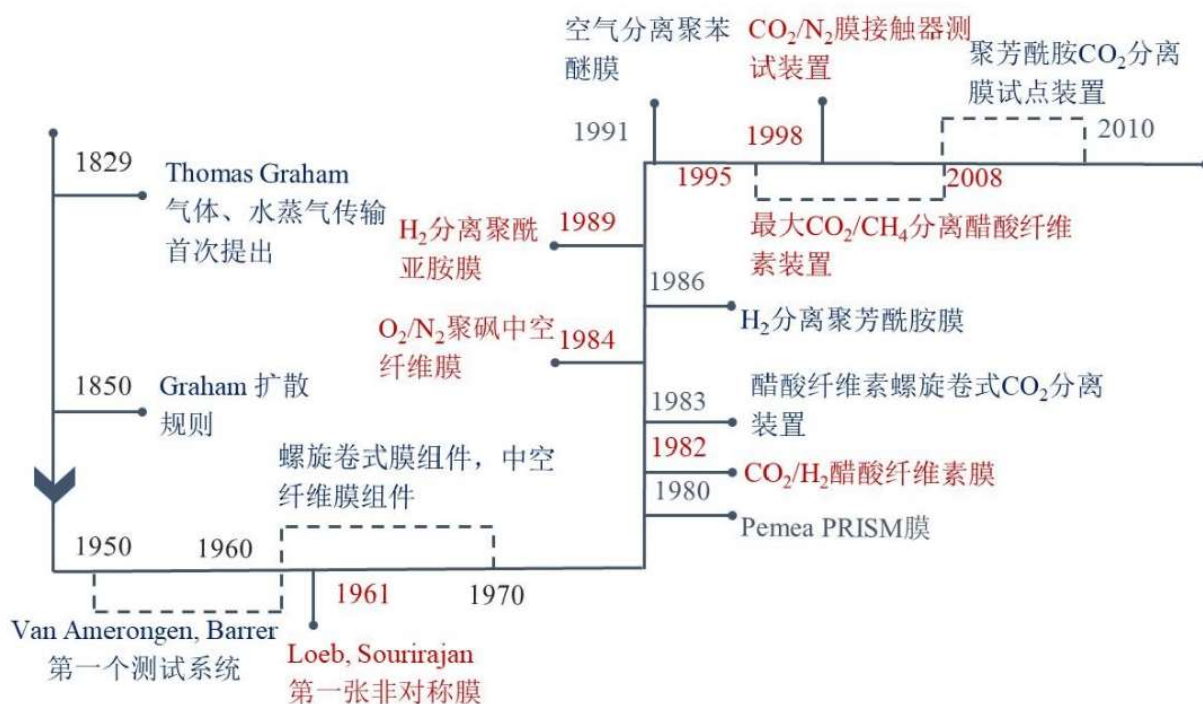
图 1-2 气体分离膜发展里程碑<sup>[29]</sup>

Fig. 1-2 Milestones in the Development of Gas Separation Membrane

近年来,我国的科学家也在膜分离技术取得丰硕的成果。2022年4月,国家重点研发计划项目“膜法捕集二氧化碳技术及工业示范”顺利通过国家科技部组织的验收<sup>[33]</sup>,CO<sub>2</sub>捕集率达81%,捕集纯度达95%,标志着我国膜法捕碳技术达到国际先进水平。

### 1.3.1 膜种类

膜分离技术的日益进步离不开研究者们研制的膜材料。膜分离的分类方法有很多种,主要是按照膜材料和膜横截面结构来进行划分的。

#### 1.3.1.1 按膜的材料分类

根据膜材料的不同,气体分离膜可以分为无机膜、高分子膜和混合基质膜<sup>[34,35]</sup>。

##### (一) 无机膜

无机膜是由无机材料如氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)、氧化钛(TiO<sub>2</sub>)基陶瓷材料等制成的膜。无机膜化学性质稳定,耐高温、抗酸性气体腐蚀,在CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分离领域表现出色,适用于燃煤电厂高温烟气处理。其中沸石分子筛膜晶体骨架能明确限定孔径,其独特的孔道结构且比表面积和孔隙率高,因而具有优异的气体分离性能。南京工业大学顾学红团队开发的DD3R沸石膜具有0.36 nm×0.44 nm的孔径,介于CO<sub>2</sub>(0.33 nm)与CH<sub>4</sub>(0.38 nm)分子动力学直径之间,在CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分离选择性方面表现出色,最高可达1172,能够在恶劣条件下长时间稳定运行<sup>[36]</sup>。尽管无机膜具有热稳定性、分离性能优

异、使用寿命长等诸多优点，但是无机膜也存在制备成本高（约为高分子膜的十倍）、机械性能差、大面积无缺陷膜制备困难等问题，影响其大规模的应用。图 1-3 为不同种类无机膜结构和分离层厚度示意图。

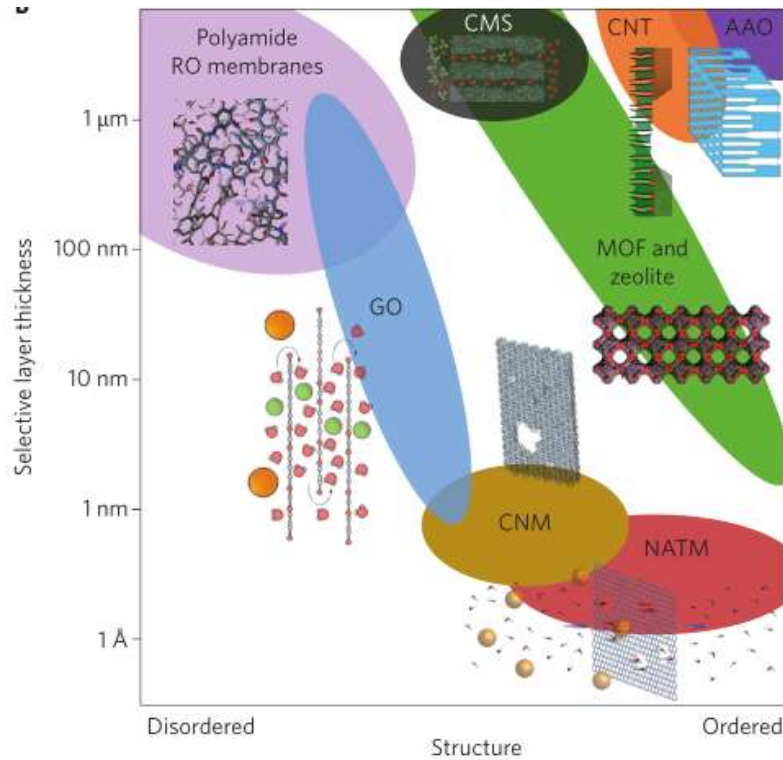


图 1-3 无机膜结构和分离层厚度示意图<sup>[37]</sup>

Fig. 1-3 Schematic diagram of inorganic membrane structure and separation layer thickness

## （二） 高分子膜

聚合物膜因为制备简单、低成本、性能稳定且渗透系数高、耐溶剂性能好、力学性能好，成为一类重要的  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  分离膜材料。根据沼气净化的机理分为玻璃质膜或者橡胶质膜。橡胶材料薄膜在玻璃化温度以上工作，而玻璃材料薄膜在玻璃化温度以下工作。在气体分离领域，常见的聚合物膜有醋酸纤维素（CA）、聚碳酸酯（PC）、聚砜（PSF）、聚二甲基硅氧烷（PDMS）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚酰亚胺（PI）和自具微孔聚合物（PIMs）<sup>[38]</sup>。聚合物材料目前占据了高达九成气体膜分离市场份额，醋酸纤维素、全氟聚合物和聚酰亚胺已实现规模化工程应用<sup>[39]</sup>。

聚合物膜的渗透系数  $P_i$  与选择性  $\alpha$  之间存在博弈（Trade-off）效应，就是说渗透系数和渗透选择性此消彼长<sup>[40]</sup>。Robeson 于 1991 年发现这一客观规律，将其总结成 Robeson 上限，并在 2008 年<sup>[41]</sup>和 2019 年<sup>[42]</sup>进行了上调，如图 1-4 所示。Robeson 上限代表了一段时间内研究者在气体分离膜领域内的性能极限，成为气体分离膜领域内的重要评价指标。