



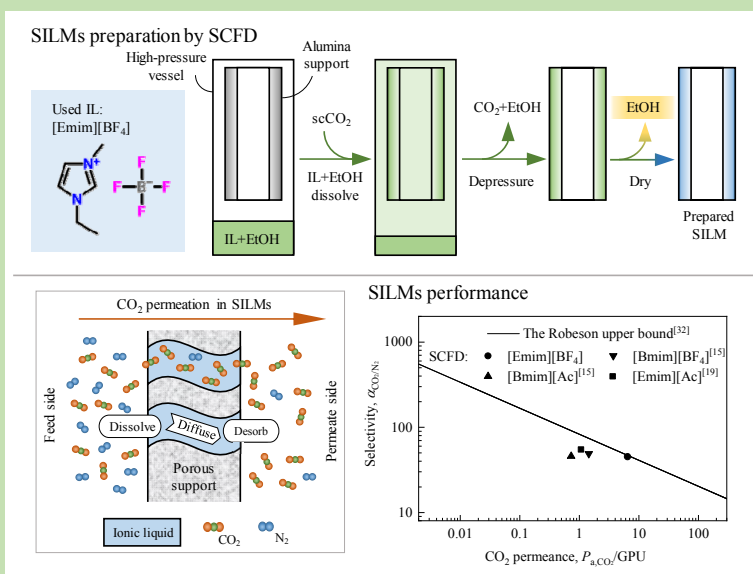
DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220100

Gas separation performance of [Emim][BF₄]-supported ionic liquid membranes prepared by supercritical fluid deposition

Yuqing WANG, Jutao LIU, Qinqin XU, Jianzhong YIN*

School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China

Abstract: Supported ionic liquid membrane (SILM) technology is an attractive way for CO₂ separation and capture, because of its combined advantages of both ionic liquid and membrane. The supercritical fluid deposition is a novel and promising preparation method to improve the CO₂ permeation of the SILMs by confining ionic liquid only in the thin effective layer of support, leaving the large pores in the substrate open. To improve the preparation efficiency and the gas separation performance, the ionic liquid, [Emim][BF₄], was confined into the asymmetry alumina supports to prepare SILMs by supercritical



fluid deposition. The performance of SILMs was evaluated by analyzing the IL addition, the N₂ and CO₂ permeance and the ideal CO₂/N₂ selectivity. And the influences of deposition time, IL and ethanol addition were investigated. Comparing to those prepared with other ILs, [Emim][BF₄]-SILMs can achieve better CO₂ separation performance in a shorter time. The SILM prepared under the optimum condition, exhibited the IL addition of 2.6 mg/g, the CO₂ and N₂ permeance of 6.4 and 0.14 GPU, the CO₂/N₂ selectivity of 45.3. It was close to the upper limit of CO₂/N₂ selectivity of [Emim][BF₄], and reached the Robeson upper bound as well, showing both high permeance and selectivity. It was found that higher surface tension of IL and higher IL concentration in supercritical CO₂ improved the preparation efficiency significantly, while the IL concentration was mainly determined by IL type, ethanol and IL addition. Besides, using ILs with low viscosity, high CO₂/N₂ selectivity was conducive to obtaining SILMs with both high CO₂ permeance and CO₂/N₂ selectivity.

Key words: CO₂ capture; membrane separation; supported ionic liquid membrane; supercritical fluid deposition; ionic liquid; [Emim][BF₄]; co-solvent; Robeson upper bound

收稿: 2020-03-22, 修回: 2020-04-14, 网络发表: 2020-05-21, Received: 2020-03-22, Revised: 2020-04-14, Published online: 2020-05-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: U1662130; 21376045)

作者简介: 王雨晴(1994-), 女, 辽宁省铁岭市人, 硕士研究生, 化工过程机械专业, E-mail: wangyqdtu@163.com; 银建中, 通讯联系人, E-mail: jzyin@dlut.edu.cn.

引用格式: 王雨晴, 刘居陶, 徐琴琴, 等. 超临界流体沉积制备[Emim][BF₄]支撑型离子液体膜及其气体分离性能. 过程工程学报, 2021, 21(2): 134-143.

Wang Y Q, Liu J T, Xu Q Q, et al. Gas separation performance of [Emim][BF₄]-supported ionic liquid membranes prepared by supercritical fluid deposition (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(2): 134-143, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220100.

超临界流体沉积制备[Emim][BF₄]支撑型离子液体膜及其气体分离性能

王雨晴, 刘居陶, 徐琴琴, 银建中*

大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024

摘要: 为了进一步提高支撑型离子液体膜的制备效率及其 CO₂ 气体分离性能, 将离子液体[Emim][BF₄]以超临界流体沉积法负载到非对称的 Al₂O₃ 支撑体内, 制备了一系列支撑型离子液体膜, 分别测定了 CO₂ 和 N₂ 两种纯气体在其中的渗透率, 探究了制备参数(沉积时间、离子液体加入量和共溶剂加入量)对膜性能的影响规律。结果表明, 基于[Emim][BF₄]制备支撑型离子液体膜时, 制备效率高且成品性能好。在最佳制备条件(沉积时间 1 h、离子液体加入量 1.875 mg/mL 和共溶剂加入量 11.25vol%)下所制得的支撑型离子液体膜的离子液体的负载量为 2.6 mg/g, CO₂ 和 N₂ 的渗透率分别为 6.4 和 0.14 GPU, CO₂/N₂ 选择性为 45.3。该支撑型离子液体膜既接近[Emim][BF₄]的理论选择性上限, 又达到了 Robeson 上限, 同时具有良好的 CO₂ 气体渗透率和 CO₂/N₂ 选择性。通过对比基于其他三种离子液体的支撑型离子液体膜的制备工艺和成品性能, 发现在超临界流体沉积法中, 用表面张力更大的离子液体并提高其在超临界流体中的浓度有利于大幅提升制备效率, 其中离子液体浓度主要由其种类、加入量和共溶剂加入量等因素决定。选用低黏度和高 CO₂/N₂ 溶解选择性的离子液体有利于提升支撑型离子液体膜的气体分离性能。

关键词: CO₂ 捕捉; 膜分离; 支撑型离子液体膜; 超临界流体沉积法; 离子液体; [Emim][BF₄]; 共溶剂; Robeson 上限

中图分类号: TQ028.1

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)02-0134-10

1 前言

CO₂ 的过度排放会加剧温室效应, 造成一系列严峻的环境问题。为应对全球变暖及资源短缺, 碳捕集、储存和利用是减排 CO₂ 的重要手段。其中化学吸收法的吸收效果显著, 是目前捕集烟气中 CO₂ 应用最广泛的方法, 但其存在着能耗大、回收成本高和腐蚀等缺点^[1,2]。因此, 发展能替代化学吸收法对 CO₂ 进行高效吸收、分离的新技术仍是当今的研究热点^[3]。

离子液体(Ionic Liquid, IL)是完全由离子组成且在 100 °C 以下呈液态的有机盐^[4], 具有性质易调^[5,6]、低饱和蒸气压^[7]和高 CO₂ 溶解选择性^[8,9]等优点, 所以在 CO₂ 吸收、分离领域有广阔的应用前景^[1,10]。将 IL 负载到多孔支撑体孔道中所形成的复合膜被称为支撑型离子液体膜(Supported Ionic Liquid Membranes, SILMs)^[11], 可用于 CO₂ 的分离。该技术既减小了 IL 黏度高、传质差等缺点对分离效果的影响, 又没有支撑液膜(Supported Liquid Membrane, SLM)中液膜相易流失的问题^[12], 因而受到广泛关注^[13,14]。

常用于制备 SILMs 的方法均基于传统的浸渍、涂布法, IL 在自身毛细力的作用下渗透入支撑体孔道中, 但该方法耗时长(通常需要数十小时)、形成的液膜较厚, 使 CO₂ 渗透率较低。为了使 SILMs 的 IL 分布更均匀、液膜更薄, Liu 等^[15,16]提出了以超临界流体沉积法

(Supercritical Fluid Deposition, SCFD)制备 SILMs 的工艺。

超临界流体(Supercritical Fluid, SCF)同时具有类似气体的高扩散系数和类似液体的溶解能力^[17]。在共溶剂的辅助下, IL 能溶解在超临界 CO₂(scCO₂)中, 被带入多孔载体的孔道中并均匀地沉积在孔壁上^[18]。CO₂ 和共溶剂均能通过随后的泄压和干燥处理轻松实现分离, 几乎不会带出已沉积的 IL。据此, Liu 等^[15,19]用 SCFD 法成功将[Bmim][BF₄], [Bmim][Ac]和[Emim][Ac]三种 ILs 沉积到具有三层结构的无机支撑体(图 1)中, 所制得的 SILMs 性能优良, 其有效液膜只处于支撑体表层和中间层, 而基质中的大孔能保持畅通, 在保证液膜无缺陷的基础上提升了 CO₂ 渗透性。然而这些 SILMs 的各性能参数需要经过至少 12 h 的沉积才能达到稳定, 制备效率相较于传统浸渍法仍无明显优势。

SCFD 法制备 SILMs 时的沉积速度受 IL 表面张力的影响显著^[19]: IL 表面张力越小, 从自由态转化为凝聚态时所需的能量越大, 沉积越困难, 反之亦然。为缩短制备时间, 本工作选用了一种表面张力更大的离子液体[Emim][BF₄]。此外, [Emim][BF₄]也具有较低的黏度和较高的 CO₂/N₂ 溶解选择性, 有利于提高 SILMs 的 CO₂ 分离性能。本工作在不同的制备条件下得到了一系列 SILMs, 分别测定了 CO₂ 和 N₂ 两种纯气体在其中的渗透率并计算其 CO₂/N₂ 理想选择性。探究了沉积时间、IL

加入量和共溶剂(乙醇)加入量对 SILMs 的 IL 负载量、 CO_2 和 N_2 的渗透率和 CO_2/N_2 选择性的影响规律, 并选定最佳制备条件。

2 实验

2.1 材料与试剂

本工作所用的 Al_2O_3 支撑体是在购买的基质膜管(揭西利顺科技有限公司)上使用热涂布法加工得到的, 操作步骤和截面电镜照片详见文献[20]。

该管式支撑体长 50 mm, 且两端各 10 mm 处经过上釉处理实现密封[图 1(a)], 中间段的有效渗透面积为 1131 mm^2 。支撑体的内、外径分别为 8 和 12 mm, 沿径向方向由内至外分为三层结构: 基质、中间层和表层[图

1(b)]。其中基质材质为大孔的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 中间层由掺入了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒(粒径 200 nm)的勃姆石溶胶 BS40^[21]形成, 故同时存在 α 和 γ 两种晶型的 Al_2O_3 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 由溶胶形成), 孔径适中; 表层仅由溶胶 BS40 形成, 材质为介孔的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。基质的平均孔径 d_p 约为 $2 \mu\text{m}$, 由揭西利顺科技有限公司提供; 表层和中间层的平均孔径 d_p 分别为 2.67 和 8.0 nm, 由蒸汽渗透孔隙测量法^[22]测得。

实验中所用的离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 [Emim][BF₄] 购于上海成捷化学试剂公司, 纯度 >99%; 无水乙醇(作为共溶剂)为分析纯, 购于华昊化工有限公司; 测试气体 N_2 和 CO_2 (纯度 99.9%)购于大连浚枫气体公司。

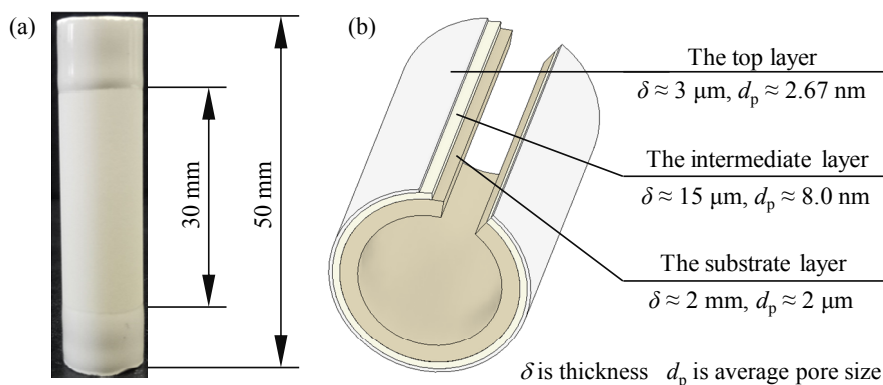


图 1 实验中所用支撑体的照片和结构示意图

Fig.1 Photo and structural diagram of the asymmetry alumina tube used as support in experiment

2.2 实验设备与分析仪器

超临界 CO_2 沉积装置和气体渗透率测定装置均为自行研制; DZF-6020 真空干燥箱采购于上海精宏实验设备有限公司。

2.3 实验方法

2.3.1 支撑型离子液体膜的制备

使用 SCFD 法制备 SILMs, 实验装置如图 2 所示, 具体操作如下:

(1) 将一定量的 IL、乙醇和经干燥、称重(m_1)后的支撑体 17 置于高压釜 10 内的支架 18 上[图 2(b)], 拧紧釜盖并关闭其进出口阀门 8, 13 和 14;

(2) 预热高压釜至 50°C , 打开进口阀门 8 并使用柱塞泵将 CO_2 通入高压釜[图 2(a)], 釜内压力达 12 MPa 时关闭进口阀门 8;

(3) 开启磁搅拌 12, 并开始计时;

(4) 经过一定时间后, 关闭磁搅拌, 打出口阀门 13 和 14 并以约 60 mL/min 的流速缓慢泄压;

(5) 泄压后小心取出样品, 于真空干燥箱内充分干燥后称重(m_2)。

乙醇加入量和 IL 加入量均以高压釜的体积(80 mL)进行标准化, 单位分别取 $\text{vol}\% (v_{\text{乙醇}}/v_{\text{高压釜}} \times 100\%)$ 和 $\text{mg/mL} (\text{mg-IL}/\text{mL-高压釜})$ 。IL 的负载量 Δm 取膜管前后质量差($m_2 - m_1$)和空支撑体(m_1)的质量之比, 单位为 $\text{mg/g} (\text{mg-负载的 IL}/\text{g-空支撑体})$ 。

2.3.2 支撑型离子液体膜的渗透性能测定

渗透系数 P 和渗透率 P_a 常被用来表示气体透过膜的速率。其中渗透系数 P 更常用于评价均质膜在单位厚度上的渗透性能; 而本工作中制备的 SILMs 为非对称结构, 更适合用渗透率 P_a 进行评价。膜的气体渗透率 P_a 是指在单位跨膜压差下和单位时间内通过单位面积膜的气体体积, 与气体选择性同样为评价气体分离膜的重要指标。

Neves 等^[23]研究发现, 在较低的压力(70 kPa)下使用混合气测得 SILMs 的 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 选择性与纯气

体渗透率相除所得的理想选择性相差不大。故本工作分别测量了所制 SILMs 中 CO₂ 和 N₂ 两种纯气体的渗透

率, 从而计算 CO₂/N₂ 理想选择性。

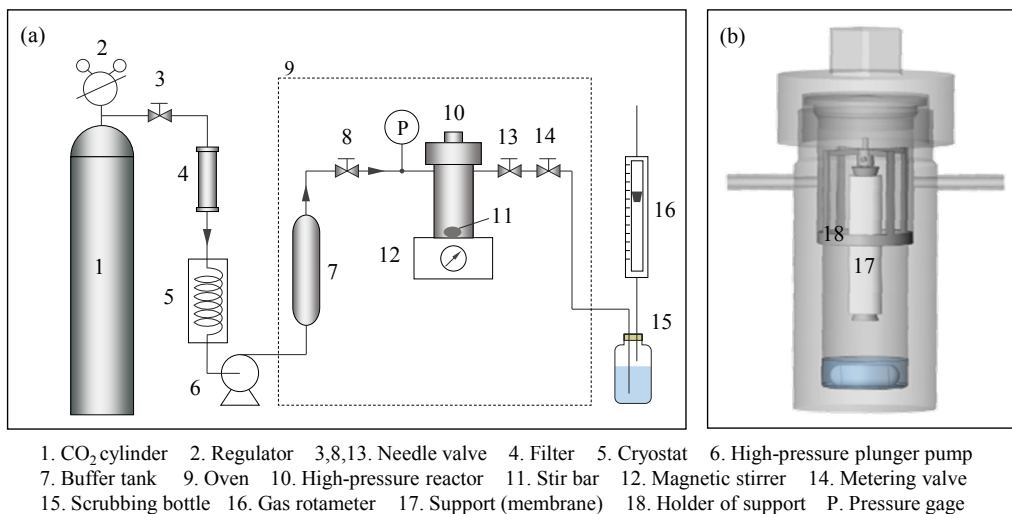


图2 SCFD 法制备 SILMs 的流程图(a)和高压釜结构示意图(b)

Fig.2 Process flow diagram of the SILMs preparation using SCFD method (a) and schematic diagram of the high-pressure vessel (b)

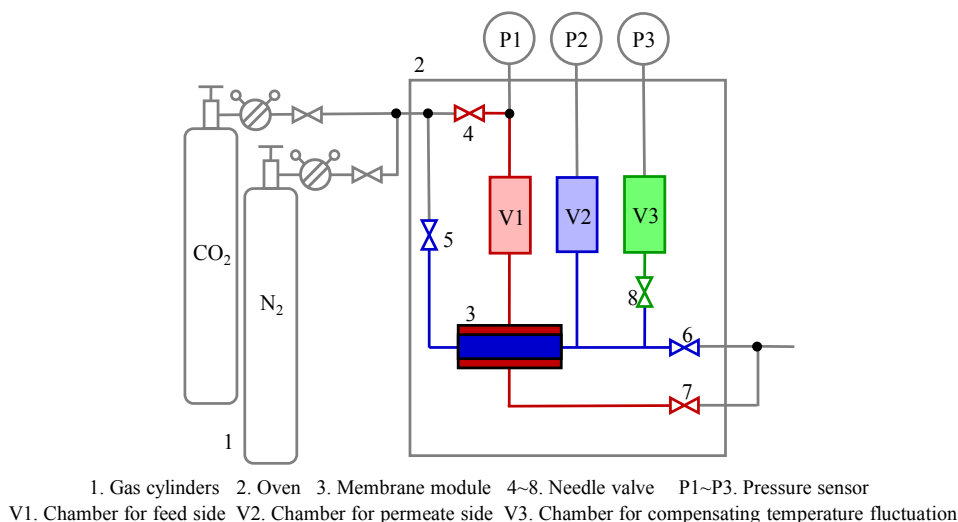


图3 SILMs 气体渗透性能测定装置

Fig.3 Schematic diagram of the experimental apparatus for gas permeation measurement of SILMs

由于 N₂ 在 SILMs 中的渗透率较小, 故使用静态压力法将气体渗透率转化为 SILMs 渗透侧的压力变化, 装置如图 3 所示。该装置的测量原理、操作步骤和计算方法详见文献[15,20], 在此仅简要介绍。

测定过程中, 渗透侧管路(管内侧、蓝色)保持封闭(阀 5, 6 和 8 关闭), 气体仅透过 SILMs 从压力较高的气体侧(管外侧、红色)向渗透侧渗透。在一定时间的渗透后(N₂ 一般需测定 2 h, CO₂ 需 1.5 h), 可根据渗透侧压力值 p_2 的增长计算渗透的气体体积, 进而计算气体渗透率。另外, 测定过程中渗透侧压力 p_2 受温度波动的影响

较大, 为此设置了温度波动补偿装置(补偿罐 V₃, 绿色)。补偿管路在测定过程中为完全封闭状态, 其压力值 p_3 的波动即可反映烘箱内温度的波动, 并可由此对渗透侧压力 p_2 进行修正。

本工作中测定温度为 30 °C, 跨膜压差($p_1 - p_2$)约 50 kPa。气体侧、渗透侧和温度补偿管路的压力值 p_1 , p_2 和 p_3 均通过压力传感器外接的无纸记录仪记录, 记录间隔为 1 s。

测得的 CO₂ 和 N₂ 渗透率分别记为 P_{a,CO_2} 和 P_{a,N_2} , 单位为 GPU [$1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$]; CO₂/N₂ 理

想气体选择性^[23]取两者渗透率之比, 记为 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$, 单位为 1。

3 结果与讨论

3.1 IL 在 SILMs 中的分布

Liu 等^[15]首次提出以 SCFD 法制备 SILMs 时, 通过对比实验发现具有气体选择性的连续液膜只存在于中间层和表层中。之后又以 F 元素作为 IL 的特征元素对样品截面进行了电子探针元素分析, 发现表层与中间层中的 F 元素分布十分密集; 而基质中虽也有 F 元素, 但仅以点状分散的形式存在, 从侧面印证了上述结论。

本工作为探究 [Emim][BF₄] 在 SILMs 的分布情况, 分别使用三层膜管(图 1)和基质膜管(未在其表面制备中间层和表层)作为支撑体进行了对比实验, 在相同实验条件(温度 50℃、压力 12 MPa、沉积时间 6 h、IL 加入量 1.875 mg/mL 和乙醇加入量 11.25 vol%)下得到的 SILMs 分别记为 SILM-A 和 SILM-B。SILM-A 和 SILM-B 的 IL 负载量分别为 3.2 和 2.9 mg/g。SILM-A 的 $P_{\text{a,CO}_2}$, $P_{\text{a,N}_2}$ 和 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ 分别为 6.0 和 0.13 GPU 及 46.2, 呈现了较好的气体分离性能; 但 SILM-B 的 $P_{\text{a,CO}_2}$ 和 $P_{\text{a,N}_2}$ 均过大以致难以测得准确值, 且 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ 接近于 1, 几乎没有气体选择性。表明虽然基质中存在大量 IL, 但仅中间层和表层中的 IL 能够形成完整且具有气体选择性的液膜。这是因为中间层和表层的平均孔径(分别为 2.67 和 8.0 nm)远小于基质的平均孔径(2 μm), 使 IL 在基质中的沉积速度更快, 更容易形成连续、完整的液膜。同时, 基质中颗粒的狭小间隙也堆积了 IL, 这些 IL 由于分布不连续而几乎不能影响气体渗透。但由于基质的厚度(2 mm)远大于中间层和表层的厚度(共 18 μm), 使其中能负载大量 IL。这与 Liu 等^[15]的结论相同。

3.2 沉积时间对 SILMs 性能的影响

固定实验条件为温度 50℃、压力 12 MPa、

[Emim][BF₄] 加入量 1.875 mg/mL 和乙醇加入量 11.25 vol%, 考察了沉积时间(1~12 h)对 SILMs 各性能参数的影响, 结果如图 4 所示。可以看出, 随沉积时间增加, SILMs 的 IL 负载量 Δm 逐渐增加但增速逐渐变缓, 12 h 时达 3.9 mg/g[图 4(a)]。CO₂ 和 N₂ 的渗透率 $P_{\text{a,CO}_2}$ 和 $P_{\text{a,N}_2}$ 在 1 h 内迅速降低, 1~6 h 内分别稳定在 6.0 和 0.14 GPU 左右。进一步延长沉积时间至 12 h, 两者均略微下降[图 4(b)]。选择性 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ 在 1 h 内迅速增加并在此后一直稳定在 45.3 左右[图 4(a)]。

在空支撑体中, 气体会以黏性流或 Knudsen 扩散的形式通过孔道^[24], 渗透率很高但几乎没有选择性。IL 沉积过程中, 溶解在 scCO₂ 中的 IL 进入小孔道并于孔壁上开始富集。液层随时间增加逐渐变厚, 直至填满整个孔道。此时气体渗透过程需遵循溶解-扩散机理^[25], 虽然气体渗透率降低了, 但由于 CO₂ 和 N₂ 在 IL 中的溶解度不同, SILMs 能呈现一定的渗透选择性。

当沉积时间为 0.5 h 时, Δm 为 1.7 mg/g, $P_{\text{a,CO}_2}$ 和 $P_{\text{a,N}_2}$ 分别为 11.0 和 0.4 GPU, 此时已有 IL 沉积到支撑体内, 并填满了表层和中间层中绝大部分的孔道(空支撑体的气体渗透率约为 7600 GPU)。 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}=28.4$, 表明 CO₂ 的跨膜渗透正在逐渐转化为溶解-扩散过程。当沉积时间为 1~6 h 时, Δm 增幅减小且 $P_{\text{a,CO}_2}$, $P_{\text{a,N}_2}$ 和 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ 基本稳定, 表明在这段时间内 IL 在支撑体中的分布无明显变化, 表层和中间层中的小孔道在 1 h 时已经基本填满。进一步延长沉积时间至 12 h, Δm 仍有小幅增长[图 4(a)]而 $P_{\text{a,CO}_2}$ 和 $P_{\text{a,N}_2}$ 则略微下降[图 4(b)], 说明过长的沉积时间使基质中的一些颗粒缝隙也被 IL 堵塞, 阻碍了气体渗透。但 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ 始终稳定在 45.3 左右[图 4(a)], 与 Scovazzo^[26]制备的 [Emim][BF₄]-SILMs 呈现的 CO₂/N₂ 选择性 44.5 相仿, 且接近于 Camper 模型^[27]预测的 [Emim][BF₄] 理想选择性上限 55.8。

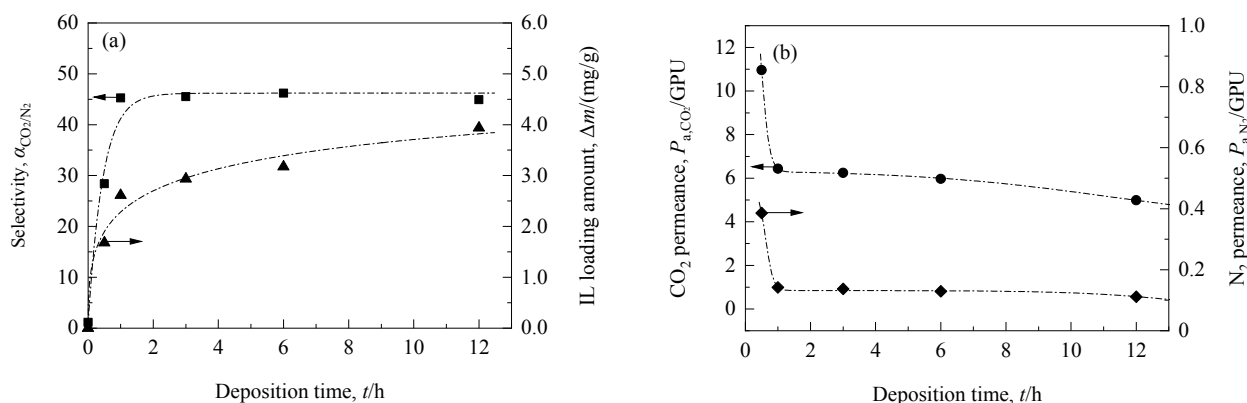


图 4 沉积时间对 [Emim][BF₄]-SILMs 性能的影响

Fig.4 The effect of deposition time on the performance of [Emim][BF₄]-SILMs

综合考虑 SILMs 的气体分离性能和制备效率,选取沉积时间为 1 h。此时, SILM 的 $\Delta m=2.6$ mg/g, P_{a,CO_2} 和 P_{a,N_2} 分别为 6.4 和 0.14 GPU, $\alpha_{CO_2/N_2}=45.3$ 。

3.3 IL 加入量对 SILMs 性能的影响

本节中, 固定实验条件 50 °C、12 MPa 和乙醇量加入量 11.25 vol%, 考察 IL 加入量分别为 1.25, 1.875, 2.5 mg/mL (绝对量分别为 100, 150, 200 mg) 时 SILMs 性能随沉积时间的变化。如图 5 所示, 当 IL 加入量为 1.25 mg/mL 时, 经过 6 h 的沉积 α_{CO_2/N_2} 仅增长至 35.8, 仍未达到稳定。相比于 IL 加入量为 1.875 mg/mL 时, IL 加入量为 2.5 mg/mL 时 α_{CO_2/N_2} 增长地更快。这是因为在其他条件相同的情况下, IL 加入量越大, IL 在 scCO₂ 中的浓度越高, IL 的沉积加快, SILMs 的性能参数达到稳定所需时间缩短。

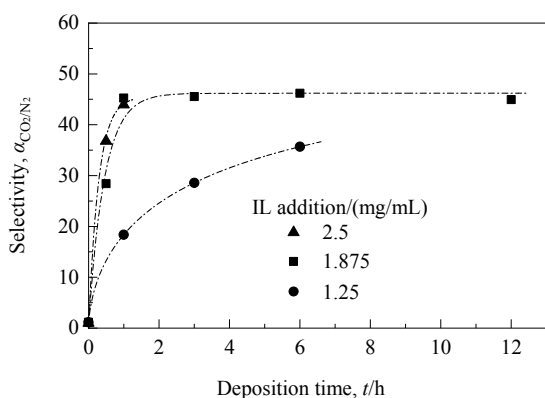


图5 不同 IL 加入量时 α_{CO_2/N_2} 随沉积时间的变化

Fig.5 Variation of α_{CO_2/N_2} prepared with deposition time with different IL addition

IL 加入量为 1.25 mg/mL 时, 沉积速度较慢, 制备效率低。当 IL 加入量分别为 1.875 和 2.5 mg/mL 时, SILMs 的 α_{CO_2/N_2} 均在沉积约 1 h 后达到了 45 左右, 接

近于 [Emim][BF₄]-SILMs 所能达到的选择性上限, 沉积速度的差异不明显。为保证负载的 IL 全部由 scCO₂ 中带入到孔道内, 在 CO₂ 被通入前, 支撑体不应与乙醇和 IL 混合物直接接触 (否则为浸渍法)。当 IL 加入量更大时, 需要的乙醇量也随之增加。由于高压釜体积有限, IL 加入量也不应过大。因此, 选择 IL 加入量为 1.875 mg/mL (绝对量 150 mg)。

3.4 乙醇加入量对 SILMs 性能的影响

由于 IL 在纯 CO₂ 中的溶解度极低^[28], SCFD 法中往往需要使用共溶剂增加 IL 在 scCO₂ 中的溶解度^[29-31], 促进沉积以提高制备效率。乙醇具有无毒、易得等优点, 是 SCFD 法制备负载化 ILs 时常用的共溶剂。

固定 [Emim][BF₄] 加入量 1.875 mg/mL, 在温度 50 °C、压力 12 MPa 下沉积 1 h, 探究乙醇加入量为 8.75 vol%~22.50 vol% (绝对量 7~18 mL) 时对 SILMs 性能的影响, 结果如图 6 所示。可以看出, 随乙醇加入量提高, 所得 SILMs 的 Δm 先增加后稳定在 3.7 mg/g 左右 [图 6(a)]; P_{a,CO_2} 和 P_{a,N_2} 均先减小后缓慢增大, 在 15.00 vol% 处达到了各自的最小值 3.0 和 0.07 GPU [图 6(b)]; α_{CO_2/N_2} 先增加并在 11.25 vol% 时达到最大值 45.3, 此后缓慢减小 [图 6(a)]。

乙醇在制备过程中起到正反两方面的作用, 一方面能增加 IL 在 scCO₂ 中的溶解度, 以缩短制备时间; 另一方面却占据了 IL 在支撑体孔道内的吸附位点并在泄压时随 CO₂ 离开孔道。若剩余的 IL 不足以填充孔道, 液膜中会形成针孔, 降低 SILMs 的选择性^[15]。在乙醇量低于 11.25 vol% 时, scCO₂ 中的 IL 浓度低, SILMs 性能较差; 当乙醇量高于 15.00 vol% 时, 针孔数量随乙醇量增加而增加, 故 SILMs 的选择性下降。但由于乙醇量增加, IL 在 scCO₂ 中的浓度增加, IL 沉积加快, 在相同的时间内形成的液膜更厚, 渗透率虽有波动但基本稳定。

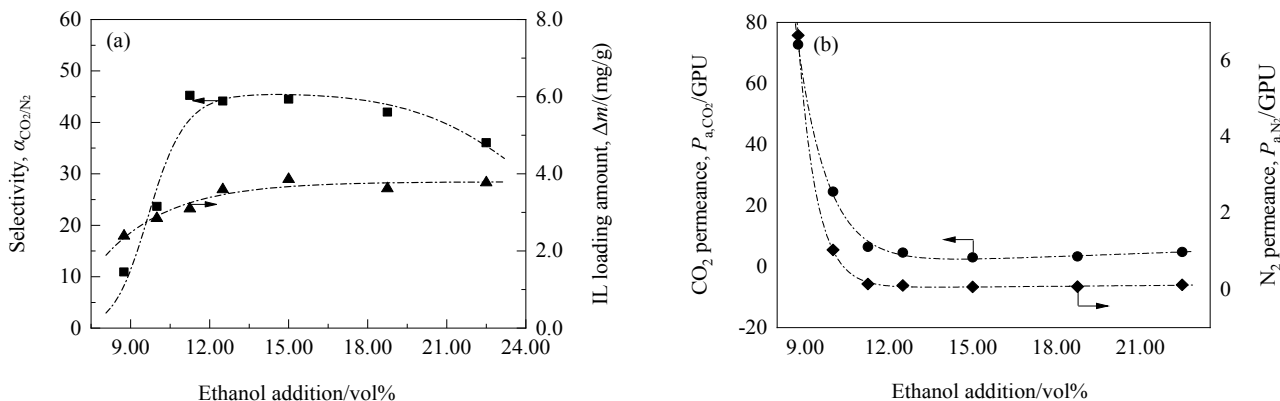


图6 乙醇加入量对 SILMs 性能参数的影响

Fig.6 Effect of ethanol addition on the performance of SILMs

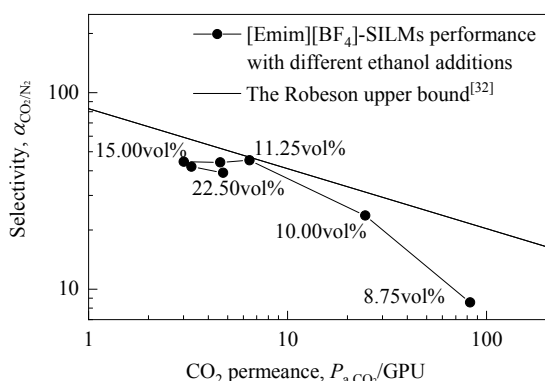


图 7 不同乙醇加入量时 SILMs 性能对比

Fig.7 Performance comparison among SILMs prepared with different ethanol additions

综合考虑 SILMs 的 CO_2 渗透率和选择性, 对不同乙醇加入量时所制备的 SILMs 进行性能评价, 绘制在图 7 的对数坐标系中。可见, 乙醇加入量为 11.25vol%~15.00vol% 时, 气体选择性 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ 基本稳定在 45.3 左右。在此范围内增加乙醇量, 会使 IL 在 scCO_2 中

的浓度升高, 促进 IL 的沉积, 形成了更厚的液膜, 导致 P_{a,CO_2} 减小。在乙醇加入量取 11.25vol% 时, 所制得的 [Emim][BF₄]-SILMs 达到了 Robeson 上限 [32], 同时具有良好的 CO_2 渗透率和 CO_2/N_2 选择性。

综上, 在本实验条件下最佳乙醇加入量为 11.25vol%(绝对量 9 mL)。

3.5 SILMs 稳定性

对最佳制备条件(沉积时间 1 h、IL 加入量 1.875 mg/mL 和乙醇加入量 11.25vol%)下得到的 [Emim][BF₄]-SILMs 重复测定, 探究其稳定性。测定结果如表 1 所示, 其中每两次测定的间隔为 7 d, 这期间 SILMs 只需防尘保存, 无须其他特殊的保存措施。每次测定前需要将 SILMs 置于真空干燥箱内烘干至少 6 h, 以去除溶解或吸附在其中的空气成分。

由表 1 可以看出, 本工作所制得的 [Emim][BF₄]-SILMs 在较长时间内并没有明显的液相损失(IL 负载量不变), 且各气体分离性能参数均能保持稳定。

表 1 [Emim][BF₄]-SILMs 稳定性
Table 1 Stability of [Emim][BF₄]-SILMs

Test order	IL loading amount, $\Delta m/(\text{mg/g})$	CO_2 permeance, $P_{a,\text{CO}_2}/\text{GPU}$	N_2 permeance, $P_{a,\text{N}_2}/\text{GPU}$	CO_2/N_2 selectivity, $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$
1st	2.6	6.4	0.15	43.1
2nd	2.6	6.4	0.14	47.0
3rd	2.6	6.5	0.14	45.9

3.6 不同 SILMs 性能对比

3.6.1 基于不同 ILs 的 SILMs 性能对比

对用 SCFD 法制备 SILMs 的文献进行了总结, 并将每种 ILs 对应最佳制备条件和成品 SILMs 性能参数表示在图 8 和表 2 中。表 3 为这些 ILs 的物理性质, 其中各 ILs 的理想选择性上限是根据 Camper 预测模型 [27] 估算得到的。

根据 SCFD 法制备 SILMs 过程的理论计算 [19], 凝聚相(IL)的表面张力是影响 IL 沉积的主要因素。IL 的表面张力越大, 越有利于其在孔道内的沉积。由于本工作选用的 [Emim][BF₄] 具有较大的表面张力(表 3), 其沉积速度明显快于其他三种 ILs, 所需的沉积时间也明显缩短(表 2), 大幅提高了制备效率。

由表 2 可以看出, 制备 [Emim][BF₄]-SILMs 时的最佳 IL 加入量和成品的 IL 负载量均偏小。由于 IL 的价格昂贵, 尽可能地减少 IL 用量有利于降低制备成本。用阴离子为 [BF₄]⁻ 的 ILs 制备 SILMs 时所需的最佳乙醇量明显大于阴离子为 [Ac]⁻ 的 ILs 所需的最佳乙醇量,

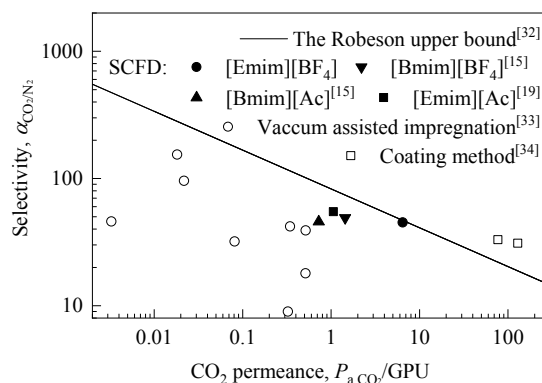


图 8 本工作与文献中制备的 SILMs 性能参数对比

Fig.8 Comparison of SILMs performance in this work and references

这是因为阴离子为 [BF₄]⁻ 的 ILs 在相同量乙醇中的溶解度更低, 需要更多乙醇才能提升其在 scCO_2 中的浓度。

用 SCFD 法制备的基于不同 ILs 的 SILMs 都接近或超越了其 IL 的理想选择性上限, 充分发挥了 IL 的溶解选择性。虽然 [Emim][BF₄]-SILMs 的 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ 与其他三种

SILMs 相差不大, 但 P_{a,CO_2} 明显更高(图 8), 这是因为 [Emim][BF₄] 的黏度低且 CO₂ 在其中的扩散系数高, 有利于 CO₂ 的渗透。

综上所述, 在 SCFD 法中, 选用表面张力更大的 IL 并提高其在 scCO₂ 中浓度能够显著提升制备效率, 其中 IL 浓度则主要由其种类、加入量和乙醇加入量等因素决定; 选用黏度低、溶解选择性高的 ILs 有利于制得同时具有高 CO₂ 渗透率和高气体选择性的 SILMs。

对于上述四种离子液体, [Emim][BF₄]-SILMs 的气体分离性能最优。在最佳制备条件(沉积时间 1 h、IL 加入量 1.875 mg/mL 和乙醇加入量 11.25vol%) 下, [Emim][BF₄]-SILMs 达到了 Robeson 上限。

3.6.2 不同方法制备的 SILMs 性能对比

图 8 还表示了其他文献中使用不同制备方法得到 SILMs 的性能参数。用真空辅助浸渍法制备的一系列 SILMs^[33], 相较于 SCFD 法制得的 SILMs, 其 P_{a,CO_2} 均较小。这是因为真空辅助虽然能加快 IL 进入孔道内的速度, 但会形成较厚的液膜(21.5~56.5 μm), 阻碍了 CO₂ 的渗透。

使用涂布法制备的一系列 SILMs^[34]同时具有较高的 P_{a,CO_2} 和 α_{CO_2/N_2} , 这主要是由于其使用的支撑体的有效表层非常薄(100 nm), 有利于 CO₂ 的快速渗透。但这种高质量支撑体的制备成本通常较高, 限制了这类 SILMs 的大规模工业应用。

相比之下, SCFD 法能使用低成本的支撑体制得性能优良的 SILMs, 具有良好的研究前景。

表 2 用 SCFD 法制备 SILMs 的最佳制备参数和 IL 负载量对比

Table 2 Optimum preparation parameters and IL loading amount comparison among SILMs prepared using SCFD method

SILM based on different ILs	Deposition time, t/h	IL addition/(mg/mL)	Ethanol addition/vol%	IL loading amount ¹⁾ , Δm/(mg/g)
[Emim][BF ₄]-SILM (this work)	1	1.875	11.25	2.6
[Bmim][BF ₄]-SILM ^[15]	12	3.75	11.25	23.7
[Bmim][Ac]-SILM ^[15]	12	2.5	3.75	23.3
[Emim][Ac]-SILM ^[19]	12	2.5	2.5	11.8

Note: 1) obtained under each optimum condition.

表 3 30℃下不同 ILs 的物理性质

Table 3 Physical properties of different ILs at 30℃

IL	Molar mass, M/(g/mol)	Viscosity, η/(mPa·s)	Surface tension, γ/(mN/m)	Ideal CO ₂ /N ₂ selectivity, α _{CO₂/N₂}
[Emim][BF ₄]	197.97	31.45 ^[35]	54.4 ¹⁾ , ^[36]	55.8
[Bmim][BF ₄]	226.02	75.4 ^[37]	43.84 ± 0.05 ^[38]	39.2
[Bmim][Ac]	198.26	288.8 ^[39]	39.0 ^[40]	39.1
[Emim][Ac]	170.21	105.30 ^[41]	46.8 ± 0.1 ^[42]	55.5

Note: 1) at 25℃.

4 结 论

本研究将离子液体[Emim][BF₄]通过超临界流体沉积法负载入管式支撑体内从而制备了一系列 SILMs, 并对其 CO₂/N₂ 分离性能进行测定、分析, 得到以下结论:

(1) 选用表面张力更大的 IL 可显著缩短制备时间, 极大地提升了制备效率。

(2) 固定制备温度 50℃、压力 12 MPa 时, 最佳的沉积时间、IL 加入量和乙醇加入量分别为 1 h, 1.875 mg/mL 和 11.25vol%, 该条件下所制得的 SILM 的负载量为 2.6 mg/g, CO₂ 和 N₂ 的渗透率在 30℃下分别为 0.14 和 6.4 GPU, CO₂/N₂ 选择性约为 45.3。此时的 SILMs 既接近于 [Emim][BF₄] 的理论选择性上限, 又达到了 Robeson 上限, 同时具有良好的 CO₂ 气体渗透率和选择

性。

(3) 使用超临界流体沉积法制备 SILMs 时, 选用表面张力更大的 IL 并提高其在 scCO₂ 中浓度能够显著提升制备效率, 其中 IL 浓度则主要由其种类、加入量、和乙醇加入量等因素决定; 此外, 选用黏度低、溶解选择性高的 ILs 有利于制得同时具有高 CO₂ 渗透率和高气体选择性的高质量 SILMs。

参考文献

- [1] Tome L C, Marrucho I M. Ionic liquid-based materials: a platform to design engineered CO₂ separation membranes [J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(10): 2785–2824.
- [2] Chen H, Tsai T C, Tan C S. CO₂ capture using amino acid sodium salt mixed with alkanolamines [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2018, 79: 127–133.
- [3] 杨时颖, 郑经纬, 李宝霞. 生物质制甲醇系统 CO₂ 捕集过程的设

- 计模拟及技术经济性分析 [J]. 过程工程学报, 2019, 19(6): 1250–1256.
- Yang S Y, Zheng J W, Li B X. Simulation and techno-economic analysis of CO₂ capture during biomass-to-methanol [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2019, 19(6): 1250–1256.
- [4] 孙宁, 张锁江, 张香平, 等. 离子液体物理化学性质数据库及 QSPR 分析 [J]. 过程工程学报, 2005, 5(6): 698–702.
- Sun N, Zhang S J, Zhang X P, et al. Database and QSPR of physical properties of ionic liquids [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2005, 5(6): 698–702.
- [5] Earle M J, Seddon K R. Ionic liquids: green solvents for the future [J]. Pure and Applied Chemistry, 2000, 72(7): 1391–1398.
- [6] Zhang X P, Zhang X C, Dong H F, et al. Carbon capture with ionic liquids: overview and progress [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(5): 6668–6681.
- [7] Earle M J, Esperanca J M, Gilea M A, et al. The distillation and volatility of ionic liquids [J]. Nature, 2006, 439(7078): 831–834.
- [8] Jacquemin J, Gomes M F C, Husson P, et al. Solubility of carbon dioxide, ethane, methane, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon, and carbon monoxide in 1-butyl-3-methylimidazolium tetra-fluoroborate between temperatures 283 K and 343 K and at pressures close to atmospheric [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2006, 38(4): 490–502.
- [9] Bara J E, Carlisle T K, Gabriel C J, et al. Noble, guide to CO₂ separations in imidazolium-based room-temperature ionic liquids [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(6): 2739–2751.
- [10] 崔国凯, 吕书贞, 王键吉. 功能化离子液体在二氧化碳吸收分离中的应用 [J]. 化工学报, 2020, 71(1): 16–25, 429.
- Cui G K, Lü S Z, Wang J J. Functional ionic liquids for carbon dioxide capture and separation [J]. CIESC Journal, 2020, 71(1): 16–25, 429.
- [11] Scovazzo P, Visser A E, Davis J H, et al. Ionic liquids: industrial applications for green chemistry [M]. Washington DC: American Chemical Society, 2002: 69–87.
- [12] Malik M A, Hashim M A, Nabi F. Ionic liquids in supported liquid membrane technology [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(1): 242–254.
- [13] Martínez-Palou R, Likhanova N V, Olivares-Xometl O. Supported ionic liquid membranes for separations of gases and liquids: an overview [J]. Petroleum Chemistry, 2015, 54(8): 595–607.
- [14] 江洋洋, 刘会洲, 郭晨, 等. 固定化离子液体在催化与分离方面的应用进展 [J]. 过程工程学报, 2007, 7(1): 194–201.
- Jiang Y Y, Liu H Z, Guo C, et al. Development of applications of immobilized ionic liquids in catalysis and separation processes [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2007, 7(1): 194–201.
- [15] Liu Y F, Xu Q Q, Wang Y Q, et al. Preparation of supported ionic liquid membranes using supercritical fluid deposition based on γ -alumina membrane and imidazolium ionic liquids [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2018, 139: 88–96.
- [16] 刘一凡. 支撑型离子液体膜的制备及气体渗透性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2018: 1–182.
- Liu Y F. The study of preparation and gas permeation performance of supported ionic liquid membranes [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018: 1–182.
- [17] Ye X R, Lin Y H, Wang C M, et al. Supercritical fluid fabrication of metal nanowires and nanorods templated by multiwalled carbon nanotubes [J]. Advanced Materials, 2003, 15(4): 316–319.
- [18] Xu Q Q, Yin J Z, Zhou X L, et al. Impregnation of ionic liquids in mesoporous silica using supercritical carbon dioxide and co-solvent [J]. RSC Advances, 2016, 6(103): 101079–101086.
- [19] Liu Y F, Xu Q Q, Wang Y Q, et al. Preparation of supported ionic liquid membranes using a supercritical fluid deposition method and study of the capillary phase transition of ionic liquids in supercritical CO₂ [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(41): 19189–19196.
- [20] Liu Y F, Xu Q Q, Cai P, et al. Effects of operating parameters and ionic liquid properties on fabrication of supported ionic liquid membranes based on mesoporous γ -Al₂O₃ supports [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 545: 176–184.
- [21] Gu Y, Oyama S T. High molecular permeance in a poreless ceramic membrane [J]. Advanced Materials, 2007, 19(12): 1636–1640.
- [22] Cuperus F P, Bargeman D, Smolders C A. Permporometry—the determination of the size distribution of active pores in UF membranes [J]. Journal of Membrane Science, 1992, 71(1/2): 57–67.
- [23] Neves L A, Crespo J G, Coelho I M. Gas permeation studies in supported ionic liquid membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 357(1/2): 160–170.
- [24] Li H, Haas-Santo K, Schygulla U, et al. Inorganic microporous membranes for H₂ and CO₂ separation—review of experimental and modeling progress [J]. Chemical Engineering Science, 2015, 127: 401–417.
- [25] Wijmans J G, Baker R W. The solution-diffusion model—a review [J]. Journal of Membrane Science, 1995, 107(1/2): 1–21.
- [26] Scovazzo P. Determination of the upper limits, benchmarks, and critical properties for gas separations using stabilized room temperature ionic liquid membranes (SILMs) for the purpose of guiding future research [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 343(1/2): 199–211.
- [27] Camper D, Bara J, Koval C, et al. Bulk-fluid solubility and membrane feasibility of Rmim-based room-temperature ionic liquids [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(18): 6279–6283.
- [28] Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, et al. Green processing using ionic liquids and CO₂ [J]. Nature, 1999, 399(6731): 28–29.
- [29] Wu W Z, Zhang J M, Han B X, et al. Solubility of room-temperature ionic liquid in supercritical CO₂ with and without organic compounds [J]. Chemical Communications, 2003, (12): 1412–1413.
- [30] Li G, Zhou D, Xu Q Q, et al. Solubility of ionic liquid [Bmim]Ac in supercritical CO₂ containing different cosolvents [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2018, 63: 1596–1602.
- [31] Li G, Zhou D, Xu Q Q, et al. Effect of different co-solvents on solubility of ILs [Emim]Ac, [Bmim][NTf₂] in scCO₂ [J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 284: 102–109.
- [32] Robeson L M. The upper bound revisited [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320(1/2): 390–400.
- [33] Tziaila O, Labropoulos A, Panou A, et al. Phase behavior and permeability of alkyl-methyl-imidazolium tricyanomethanide ionic liquids supported in nanoporous membranes [J]. Separation & Purification Technology, 2014, 135: 22–34.
- [34] Albo J, Tsuru T. Thin ionic liquid membranes based on inorganic supports with different pore sizes [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(19): 8045–8056.
- [35] Rilo E, Vila J, Pico J, et al. Electrical conductivity and viscosity of

- aqueous binary mixtures of 1-alkyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate at four temperatures [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2010, 55(2): 639–644.
- [36] Zhou Z B, Matsumoto H, Tatsumi K. Structure and properties of new ionic liquids based on alkyl- and alkenyltrifluoroborates [J]. *ChemPhysChem*, 2005, 6(7): 1324–1332.
- [37] Jacquemin J, Husson P, Padua A A H, et al. Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids [J]. *Green Chemistry*, 2006, 8(2): 172–180.
- [38] Klomfar J, Součková M, Pátek J. Surface tension measurements with validated accuracy for four 1-alkyl-3-methylimidazolium based ionic liquids [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2010, 42(3): 323–329.
- [39] Xu A R, Zhang Y J, Li Z Y, et al. Viscosities and conductivities of 1-butyl-3-methylimidazolium carboxylates ionic liquids at different temperatures [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012, 57(11): 3102–3108.
- [40] Xu A R, Wang J J, Zhang Y J, et al. Effect of alkyl chain length in anions on thermodynamic and surface properties of 1-butyl-3-methylimidazolium carboxylate ionic liquids [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(8): 3458–3465.
- [41] Freire M G, Teles A R R, Rocha M A A, et al. Thermophysical characterization of ionic liquids able to dissolve biomass [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, 56(12): 4813–4822.
- [42] Almeida H F D, Teles A R R, Lopes-da-Silva J A, et al. Influence of the anion on the surface tension of 1-ethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2012, 54: 49–54.