

UiO-66-NH₂ 合成及其在混合基质 碳捕集膜中的应用

陈羿戡^{1,2,3,4,5}, 生梦龙^{1,2,3,4,5}, 李庆华^{1,2,3,4,5}, 王 志^{1,2,3,4,5}

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300072; 2. 天津大学 化工学院 化学工程研究所, 天津 300350; 3. 天津市膜科学与海水淡化技术重点实验室, 天津 300350; 4. 天津大学 化学工程联合国家重点实验室, 天津 300350; 5. 天津化学化工协同创新中心, 天津 300350)

摘要: UiO-66-NH₂ 是典型 Zr 基金属有机框架 (Zr-MOFs), 在 CO₂ 吸附领域应用前景广阔, 是与聚乙烯基胺 (PVAm) 结合制备混合基质膜 (MMMs) 的较好填料。但 UiO-66-NH₂ 合成反应规模化效应明显, 难放大到十克级以上。通过调节水-乙酸的比例, 合成了一系列 UiO-66-NH₂, 并通过扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、比表面积测试与孔隙率分析 (BET) 对样品进行表征。通过分析表征结果, 提出一种水-乙酸促进 Zr-MOFs 二级结构 (SBU) 形成的机理, 以此为指导成功实现 UiO-66-NH₂ 颗粒的百克级规模化合成。此外, 将该材料与聚乙烯基胺 (PVAm) 结合制备了 UiO-66-NH₂/PVAm 混合基质膜, 用模拟烟道气 (CO₂、N₂ 体积分数分别为 15%、85%) 进行分离性能测试, 相较纯 PVAm 膜, UiO-66-NH₂/PVAm 混合基质膜分离性能提高, CO₂ 渗透率达 1 937 GPU, CO₂/N₂ 分离因子达 85。根据成本估算结果, 用混合基质膜可有效减少碳捕集成本, 在实际燃煤烟道气碳捕集中有应用前景。

关键词: UiO-66-NH₂; 规模化制备; 膜分离; CO₂ 捕集; 水促进

中图分类号: X701; TQ051 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-4772(2024)10-0059-11

Synthesis of UiO-66-NH₂ nanoparticles and its application in preparation of mixed-matrix membranes for carbon capture

CHEN Yijian^{1,2,3,4,5}, SHENG Menglong^{1,2,3,4,5}, LI Qinghua^{1,2,3,4,5}, WANG Zhi^{1,2,3,4,5}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Chemical Engineering Research Center, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 3. Tianjin Key Laboratory of Membrane Science and Desalination Technology, Tianjin 300350, China; 4. State Key Laboratory of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 5. Tianjin Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Tianjin 300350, China)

Abstract: UiO-66-NH₂ is a typical Zr-based metal-organic frameworks (Zr-MOFs) with considerable application prospect in CO₂ adsorption. It is a good filler combined with polyvinylamine (PVAm) to prepare mixed-matrix membranes (MMMs). However, the scaling effect of UiO-66-NH₂ preparation is too obvious to scale it up to more than ten-gram-scale. A series of UiO-66-NH₂ was synthesized by changing the ratio of water-acetic acid. Scanning Electron Microscope (SEM), X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared (FT-IR) and BET test were used to characterize the samples. Through the analysis of characterization results, a mechanism for water-acetic acid promotion of Zr-MOFs secondary-building-unit (SBU) formation was proposed, which has guided the hundred-gram-scale synthesis of UiO-66-NH₂ particles. Furthermore, these particles were combined with polyvinylamine (PVAm) to prepare UiO-66-NH₂/PVAm MMMs, whose separation performance were tested using simulated flus gas (volume fractions of CO₂ and N₂ are 15% and 85%, separately). Compared with PVAm membranes, the separation performance of MMMs increases. The CO₂ permeance reaches 1 937 GPU and the CO₂/N₂ separation factor reaches 85. The result of the cost estimation shows that the use of MMMs can effectively reduce the cost

收稿日期: 2024-03-22; 责任编辑: 戴春雷 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.CCUS24032201

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21938007); 国家重点研发计划资助项目 (2021YFB3801200); 化学工程联合国家重点实验室开放课题资助项目 (SKL-ChE-23B03)

作者简介: 陈羿戡 (1999—), 男, 贵州贵阳人, 硕士研究生。E-mail: gyhxcyj@qq.com

引用格式: 陈羿戡, 生梦龙, 李庆华, 等. UiO-66-NH₂ 合成及其在混合基质碳捕集膜中的应用 [J]. 洁净煤技术, 2024, 30(10): 59-69.

CHEN Yijian, SHENG Menglong, LI Qinghua, et al. Synthesis of UiO-66-NH₂ nanoparticles and its application in preparation of mixed-matrix membranes for carbon capture [J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(10): 59-69.



of carbon capture and it also has application prospects in flus gas carbon capture.

Key words: UiO-66-NH₂; scaled-up synthesis; membrane separation; CO₂ capture; water-enhanced

0 引言

中国是目前世界上最大的煤炭生产国与消费国^[1],减少煤炭能源使用产生的碳排放对可持续发展有重要意义,对于电热燃气及水的生产供应业,要不断推进电力行业市场化改革,加快提升煤电利用效率与清洁化水平^[2]。碳捕集利用和封存(Carbon Capture, Utilization and Storage)技术可与煤炭资源利用耦合,降低碳净排放,其中碳捕集是一项关键技术,不仅能减少温室气体排放,符合全球目标,还能提供更可持续使用化石燃料的机会。目前工业碳捕集技术有吸收法、吸附法和膜分离法等,多孔吸附材料与膜法碳捕集是当下研究热点^[3-5]。金属有机框架(Metal Organic Frameworks, MOFs)是多孔框架材料,基本单元由金属簇或金属离子和刚性多活性位点的有机配体连接而成,目前在气体吸附、液体净化等领域已有应用^[6-9]。CAVKA等^[10]首次合成一种名为UiO-66的Zr-MOF,比表面积达1 187 m²/g,正八面体晶体结构,化学性质稳定,吸附性能出色,应用广泛;使用溶胶-凝胶法合成的UiO-66可作为合成气碳捕集的吸附材料^[11],用原位生长、气相沉积等方法可制备CO₂分离性能好的UiO-66薄膜^[12-13]。通过改性有机配体,使用水热法可实现规模化合成乙氧基改性与氟改性的UiO-66族颗粒^[14],但该功能化基团应用有局限。UiO-66-NH₂是改变UiO-66合成前体所得的衍生材料,以氯化锆(ZrCl₄)为Zr源,2-氨基对苯二甲酸(2-ATA)为有机配体,晶体单元由Zr₆O₄(OH)₄簇和12个2-ATA的配位羧基构成^[15-16]。UiO-66-NH₂材料平均孔径0.8~1.2 nm,比表面积800~1 200 m²/g,相较UiO-66,CO₂吸附性能更优^[17-18],在气体分离领域应用前景广。

聚合物膜是优秀的碳捕集材料,分离效果好,操作成本低^[19],使用离子液体改性或表面接枝等方法可进一步提高碳捕集性能^[20-21],但此类方法操作难度与成本高,应用局限。使用MOFs纳米材料作分散相与聚合物结合可制备混合基质碳捕集膜^[22-23],操作简单,应用潜力大。UiO-66-NH₂表面含大量氨基,相较UiO-66与富含胺基的聚合物有更好的界面相容性,是制备混合基质膜的好填料^[24]。已有研究用甲酸促进法和原位能量X射线衍射法,以ZrOCl₂·8H₂O作Zr源实现百克级合成UiO-66^[25-26],但ZrOCl₂·8H₂O不宜作为合成UiO-66-NH₂的Zr

源,因此用上述规模化制备UiO-66的方法无法实现UiO-66-NH₂规模化制备。探索并解释UiO-66-NH₂的合成机理利于实现UiO-66-NH₂批量合成,推进其在碳捕集中应用。通常认为Zr簇为Zr-MOFs形成过程中的关键二级结构(SBU),在UiO-66-NH₂合成中十分重要^[17,27]。SCHAATE等^[28]尝试调控合成几种单晶级的Zr-MOFs,发现H₂O对Zr-MOFs合成影响非常显著,大量水会促进反应发生,降低单晶尺寸。关于Zr-MOFs的研究表明H₂O在合成过程中是必要的,也有研究提及了乙酸可促进反应^[29-30],但目前未见研究提出过H₂O与乙酸在合成过程中的具体作用机理。笔者基于UiO-66-NH₂克级合成试验结果,提出一种水-乙酸协同调控机理,以此为指导实现10 L规模UiO-66-NH₂百克级合成,且产率不低于75%,用该颗粒与PVAm结合制备UiO-66-NH₂/PVAm混合基质膜,颗粒负载量20%时,其CO₂/N₂分离性能相较纯PVAm膜得到提升,渗透率达1 937 GPU(1 GPU=3.35×10⁻¹⁰ mol/(m²·s·Pa)),分离因子达85,并模拟计算了UiO-66-NH₂/PVAm混合基质膜CO₂分离成本。

1 试验

1.1 药品与试剂

100 mL规模与1 L规模所用试剂为:无水氯化锆、冰乙酸、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、2-氨基对苯二甲酸、无水乙醇,质量分数分别为98%、99.8%、99%、98%、99.5%。

5~10 L规模所用试剂为:2-氨基对苯二甲酸、乙酸、N,N-二甲基甲酰胺、氯化锆,质量分数分别为99%、99.9%、99.5%、99.5%。

刮膜液制备所用试剂为:聚乙烯基胺(PVAm)、十二烷基硫酸钠(SDS)、聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酸钠(PAAS),聚乙烯基胺由天津市膜科学与海水淡化技术重点实验室自制。

以上试剂去离子水均来源于娃哈哈集团有限公司。

1.2 UiO-66-NH₂制备

将不同配方所得颗粒命名为xW-yA,x为H₂O和Zr的物质的量比,y为CH₃COOH和Zr的物质的量比,并另x:y=K。所合成的代表性颗粒配方汇总见表1。

100 mL规模,以10W-40A颗粒为例,操作步

表 1 代表性 UiO-66-NH₂ 颗粒配方Table 1 Summary of formulas of typical UiO-66-NH₂ particles

配方	平均粒径/nm	K
0W-50A	— ^a	0
10W-50A	160	0.200
7W-30A	130	0.233
10W-40A	220	0.250
8W-30A	170	0.267
7W-20A	130	0.350
10W-0A	280	>10.000

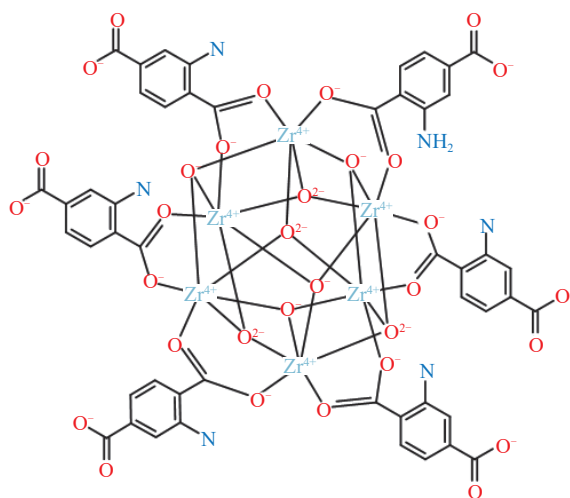
注: ^a为反应异常。

骤为: ① 将 0.90 g ZrCl₄ 和 0.72 g 2-ATA 用 DMF 分别溶解后混合, DMF 总用量 77.4 g; ② 在所得均质混合液中依次滴加 9.27 g 冰乙酸与 0.70 g 去离子水, 超声 5 min; ③ 将混合液倒入聚四氟乙烯内衬的反应釜, 嵌套不锈钢外壳, 在 125 °C 烘箱内反应 24 h; ④ 反应结束后, 通过离心分离得到悬浊液的固相颗粒, 颗粒用乙醇洗涤 3 次, 干燥后研磨, 得到淡黄色粉末即为 UiO-66-NH₂ (图 1)。

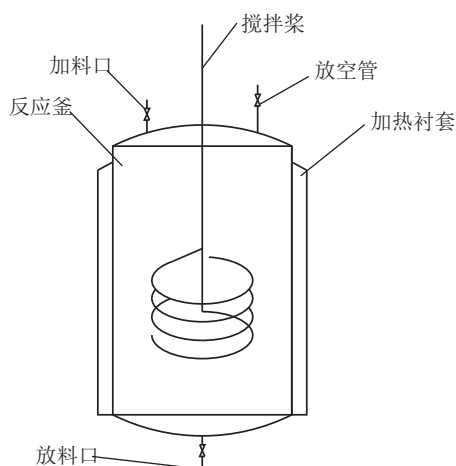
1 L 规模, 以 10W-50A 为例, 操作步骤为:

① 在磁力搅拌下, 用 390 g DMF 溶解 7.2 g 2-ATA, 并依次滴加 7.0 g 去离子水和 115.9 g 冰乙酸; ② 用 390 g DMF 溶解 9.0 g ZrCl₄, 超声 15 min; ③ 将所得溶液混合, 超声 10 min; ④ 将混合液倒入不锈钢反应釜, 控制釜内温度 125 °C, 打开机械搅拌, 反

应 24 h; ⑤ 所得样品用乙醇洗涤 3 次, 干燥后研磨, 得到淡黄色粉末即为 UiO-66-NH₂。

图 1 UiO-66-NH₂ 结构示意图Fig. 1 Structure of UiO-66-NH₂

使用图 2 所示的反应釜进行规模化制备。以 10 L 规模 7W-20A 为例, 加料步骤如图 3 所示, 具体步骤为: ① 称量 3 份 DMF, 每份 2 600 g, 分别命名为 A 液、B 液、C 液; 用 A 液溶解 90 g ZrCl₄, 超声 30 min; ② 用 B 液溶解 72 g 2-ATA, 超声 30 min; ③ 向 C 液中加入 463.4 g 乙酸与 49.0 g 去离子水; ④ 将 B 液倒入到提前升温至 130 °C 的反应釜中, 待体系温度升至 110 °C 后加入 C 液, 搅拌混合 5 min, 最后倒入 A 液; ⑤ 开启机械搅拌, 控制反应釜内温度 130 °C; ⑥ 反应 24 h, 所得样品用乙醇洗涤 3 次, 干燥后即得到淡黄色粉末 UiO-66-NH₂, 基于 ZrCl₄ 与 2-ATA 总用量, 产率 75% 以上。



(a) 反应釜结构示意图



(b) 反应釜现场

图 2 规模化制备所用反应釜

Fig. 2 Reactor used in scaled-up synthesis

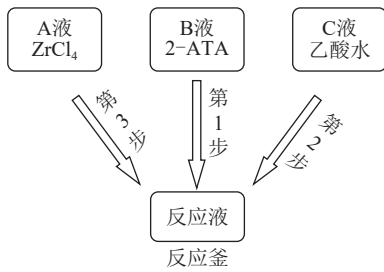


图3 10L规模制备加料顺序

Fig. 3 Feeding sequence of 10 L scale preparation

1.3 刮膜液及混合基质膜制备

制备刮膜液，以20%负载量例，操作步骤为：

①称量10 g PVAm 溶解于990 g 去离子水中，得到PVAm 质量分数1% 水溶液；②取10 g 1% PVAm 水溶液，用去离子水稀释至200 g，得到质量分数0.05% PVAm 水溶液；③称量 SDS、PVA、PAAS 各1 g 溶解在197 g 去离子水中，得到添加剂；④取8 g 0.05% PVAm 水溶液与30 g 添加剂混合，并加入1 mg UiO-66-NH₂，超声分散30 min，得到负载量20%的 UiO-66-NH₂/PVAm 刮膜液。负载量计算公式如下：

$$W = \frac{m_{\text{load}}}{m_{\text{load}} + m_{\text{poly}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中， W 为负载量，%； m_{load} 为颗粒质量，mg； m_{poly} 为聚合物质量，mg。

刮膜时，聚砜基膜与刮刀间距调节为100 μm ，刮涂结束后将膜置于30 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度70%的恒温恒湿干燥箱内，30 min后取出，得到 UiO-66-NH₂/PVAm 混合基质膜。

1.4 膜性能测试

测试膜对模拟烟道气(CO₂、N₂体积分数分别为15%、85%)分离性能时，调节进气压强0.2 MPa，测试温度25 $^{\circ}\text{C}$ ，并假设膜两侧气体分压满足：

$$p_i = p_0 x_i \quad (2)$$

式中， p_i 为组分*i*的分压，Pa； p_0 为主体压强，Pa； x_i 为组分*i*在体系中体积分数。

通过气相色谱分析渗透侧的气体组成并计算该条件下不同负载量膜 CO₂ 分离性能。测试流程如图4所示，截留气侧通过压力表读取膜前压力，渗透气流量通过皂泡流量计测试，渗透气组成通过气相色谱表征。

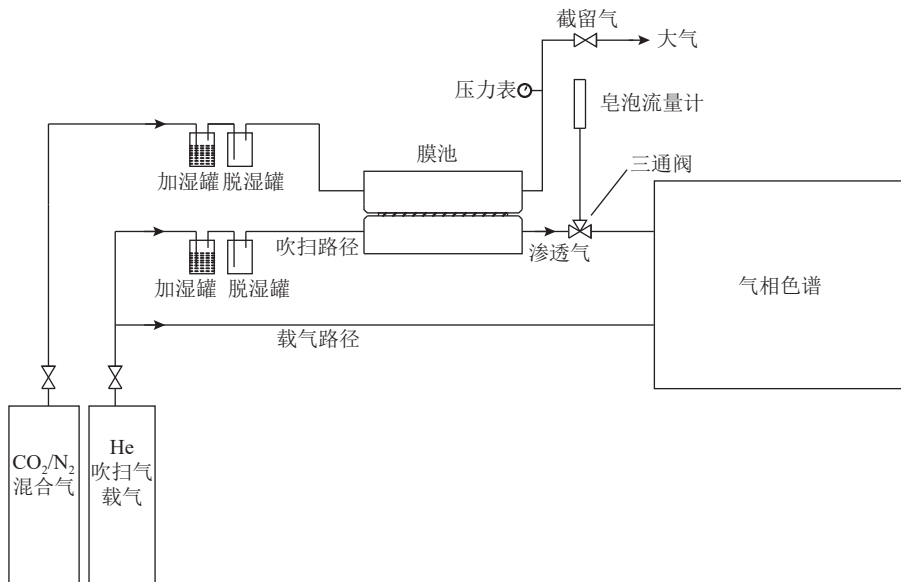


图4 膜性能测试流程示意

Fig. 4 Flow diagram of membrane performance test

通过气相色谱得到渗透气组成，使用渗透率 R 与分离因子 α_{ij} 评价膜分离性能，组分进料侧分压远大于渗透侧分压时， α_{ij} 可近似为混合气中组分*i*、组分*j*的渗透率 R_i 、 R_j 之比^[31]。

$$R_i = \frac{Q_i}{1333.22\Delta P_i A} \quad (3)$$

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \approx \frac{R_i}{R_j} \quad (4)$$

式中， R_i 为混合气中组分*i*的渗透率，GPU； Q_i 为

混合气中组分*i*的体积流量，cm³/s； ΔP_i 为混合气中组分*i*在膜渗透侧和截留侧的分压差，Pa； A 为有效膜面积，cm²； y_i 、 y_j 分别为混合气中组分*i*、*j*在渗透侧的物质的量分数； x_i 、 x_j 分别为混合气中组分*i*、*j*在进料侧的物质的量分数。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

5个代表性样品的 XRD 图谱如图5(a)所示。

除 0W-50A 外, 其余样品在 2θ 为 7.3° 和 8.4° 两处位置均出现对应 UiO-66-NH₂ 典型正八面体晶体结构特征峰^[15]; 严格无水样品 0W-50A 无特征峰, 无晶体结构, 表明该结晶反应依赖适量 H₂O 存在。图 5(b) 为 H₂O 添加量相同时的加酸样品与不加酸样品的 XRD 图谱, 2 个样品在 2θ 为 7.3° 和 8.4° 两处位置均出现对应 UiO-66-NH₂ 典型晶体结构特征峰^[15], 但加入大量乙酸的 10W-50A 在 $2\theta=7.3^\circ$ 处特征峰强度更强, 样品结晶度更高, 晶粒更大, 表明该结晶反应受乙酸调控, 但不依赖乙酸存在。

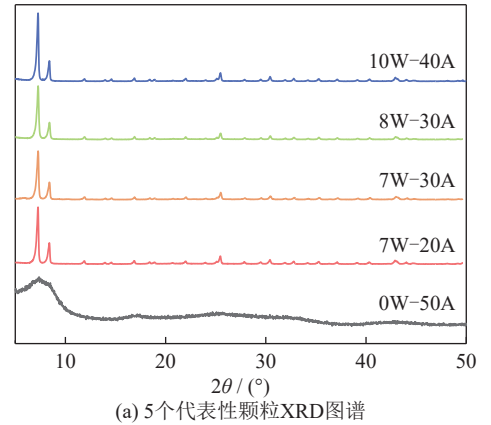
2.2 扫描电子显微镜 (SEM) 分析

图 6 为系列样品的 SEM 图。除 0W-50A 无典型形貌外, 其他含 H₂O 配方样品均有正八面体晶体结构, 表明该结晶反应依赖适量 H₂O 存在; 其中 10W-50A 有趋向于十四面体的形貌, 10W-0A 的晶体均一度更低, 表明乙酸对结晶反应有一定调控作用, 但过量会改变结晶反应趋向。

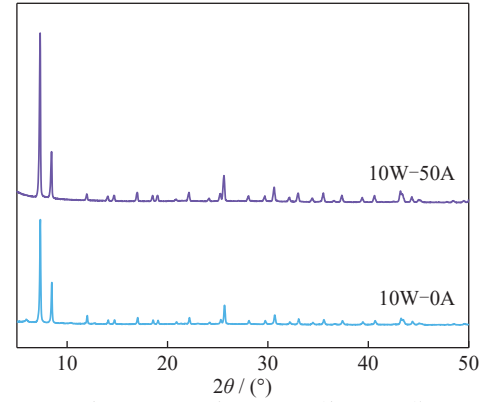
图 7 为负载量 20% 混合基质膜的 SEM 图。由图 7(a) 可知分离层厚度大于 500 nm, 而所合成颗粒最大平均粒径 280 nm, 规模化 7W-20A 粒径 130 nm, 不会破坏膜分离层; 由图 7(b) 可知, 膜面平整, 颗粒在膜内分散好, 未产生破坏膜结构的团聚。

2.3 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析

为探索乙酸添加量对样品影响, 对代表性样品进行 FT-IR 表征 (图 8)。由图 8(a)、8(c) 可知所有样品均在 $1\ 600 \sim 1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 N—H 弯曲振动的特征吸收峰, 7W-30A 与 10W-50A 在 $3\ 200 \sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 处出现微弱的伯胺 N—H 伸缩振动双峰^[32]; 7W-20A 与 10W-40A 在 $3\ 200 \sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 O—H 伸缩振动宽峰, 该宽峰一定程度覆盖了 N—H



(a) 5 个代表性颗粒 XRD 图谱



(b) 加酸配方与不加酸配方颗粒 XRD 图谱

图 5 不同样品 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of different samples

伸缩振动峰, 表明所有样品表面均存在氨基, 而 7W-20A 与 10W-40A 表面还存在羟基, 该羟基为有机配体 2-ATA 的羧羟基。

图 8(b) 为 10W-50A 的 FT-IR 图谱, 该样品在 $3\ 200 \sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 处出现微弱伯胺 N—H 伸缩振动双峰, 无 O—H 吸收峰干扰, 在 $2\ 890 \sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$

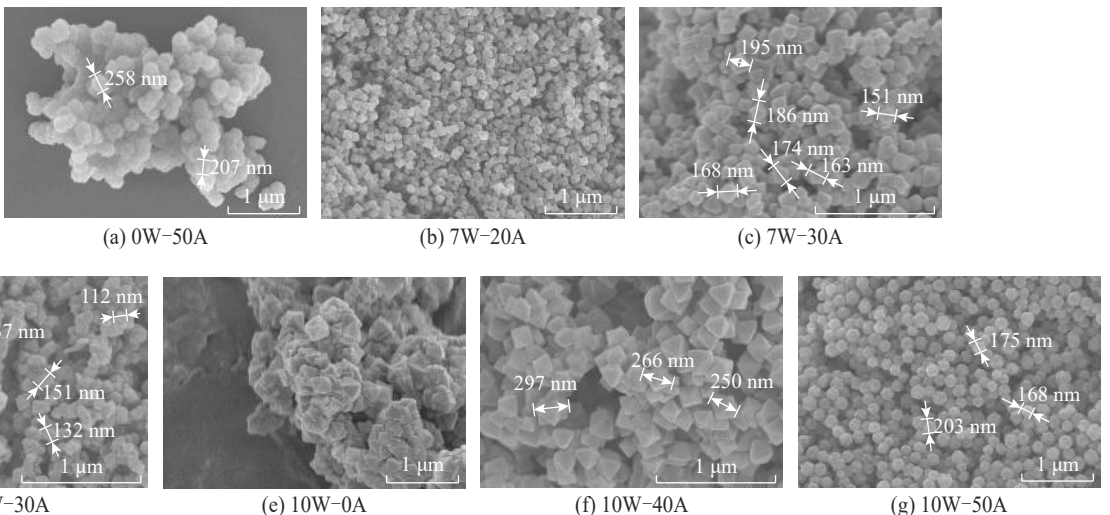


图 6 不同水-乙酸比例合成 UiO-66-NH₂ 的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of UiO-66-NH₂ prepared with different ratio of water-acetic

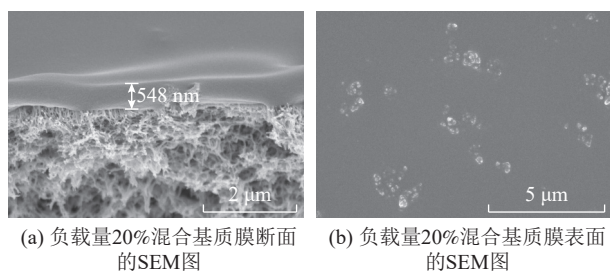


图7 不同样品 SEM 图

Fig. 7 SEM images of different samples

处出现微弱甲基 C—H 伸缩振动双峰，在 $1\ 350 \sim 1\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 处出现明显 C—H 弯曲振动峰^[33]，样品表面存在甲基，反应物中仅乙酸可提供甲基，说明乙酸参与反应。

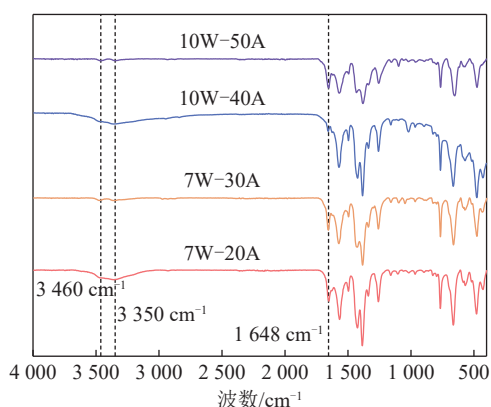
2.4 水-乙酸协同调控机理及 UiO-66-NH₂ 规模化合成

结合 XRD、SEM 与 FT-IR 表征可知，UiO-66-NH₂ 结晶反应依赖于 H₂O 的存在，并受乙酸调控。根据表征现象与结果分析，结合经典晶体成核理论与二级结构理论^[34-36]，提出一种水-乙酸协同调控机理。

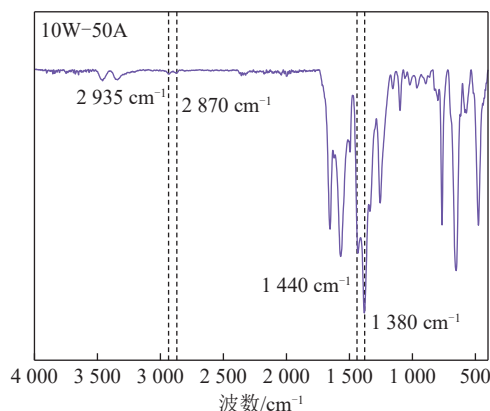
机理示意如图 9 所示。ZrCl₄ 水解生成

ZrOCl₂·8H₂O 晶体，放出 HCl 气体并放热，过程在 DMF 氛围中被减慢，H₂O 作为路易斯碱使氯桥 Cl—Zr—Cl 断裂，形成游离态 [ZrOCl₂]⁺ 中间体与 2-ATA 的配位羧基反应后生成初始二级结构，晶体逐渐长大，初始单元与乙酸反应，则二级结构一侧因甲基无配位反应活性而在该方向上停止长大。2-ATA 与乙酸竞争性提供羧基，实现粒径调控。若乙酸过量，则结晶一侧出现甲基后会成为更大的羧基供体，与 2-ATA 和乙酸竞争提供羧基，增大产物粒径；因乙酸过度取代 2-ATA 反应，故样品表面出现甲基而非羧基携带的羟基。反应中 H₂O 消耗与再生过程为：① 作为路易斯碱打开 ZrCl₄ 中的氯桥，引发反应；② 生成的质子可结合氯桥断裂后产生的 [Cl]，生成 HCl 后离开反应体系；③ 生成的质子可结合羧基与 Zr 簇连接后产生的 [O]，实现 H₂O 再生。

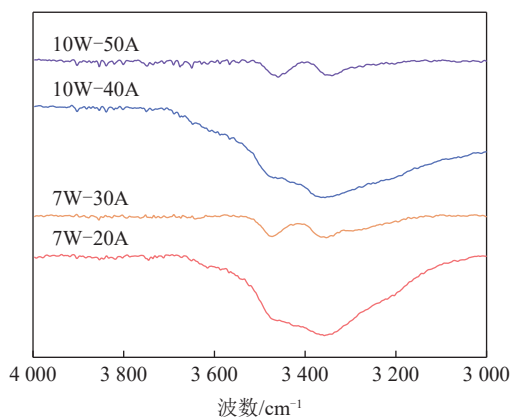
根据经典晶体成核理论^[34,36]，形成晶核时，参与结晶的高能粒子跨越能量壁垒所消耗的能量主要用于克服空间位阻与表面能，而 ZrOCl₂·8H₂O 结晶水十分稳定，失水温度高于 UiO-66-NH₂ 合成温度，位阻大；根据上述机理解释，ZrOCl₂·8H₂O



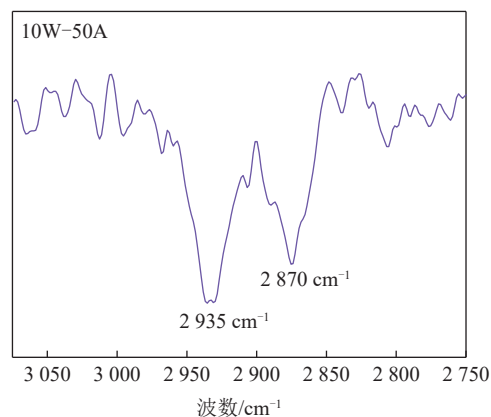
(a) 不同乙酸用量样品的 FT-IR 谱图(全谱)



(b) 10W-50A 的 FT-IR 谱图(全谱)



(c) 不同乙酸用量样品的 FT-IR 谱图(部分)



(d) 10W-50A 的 FT-IR 谱图(部分)

图8 不同样品的 FT-IR 图谱

Fig. 8 FT-IR spectra of different samples

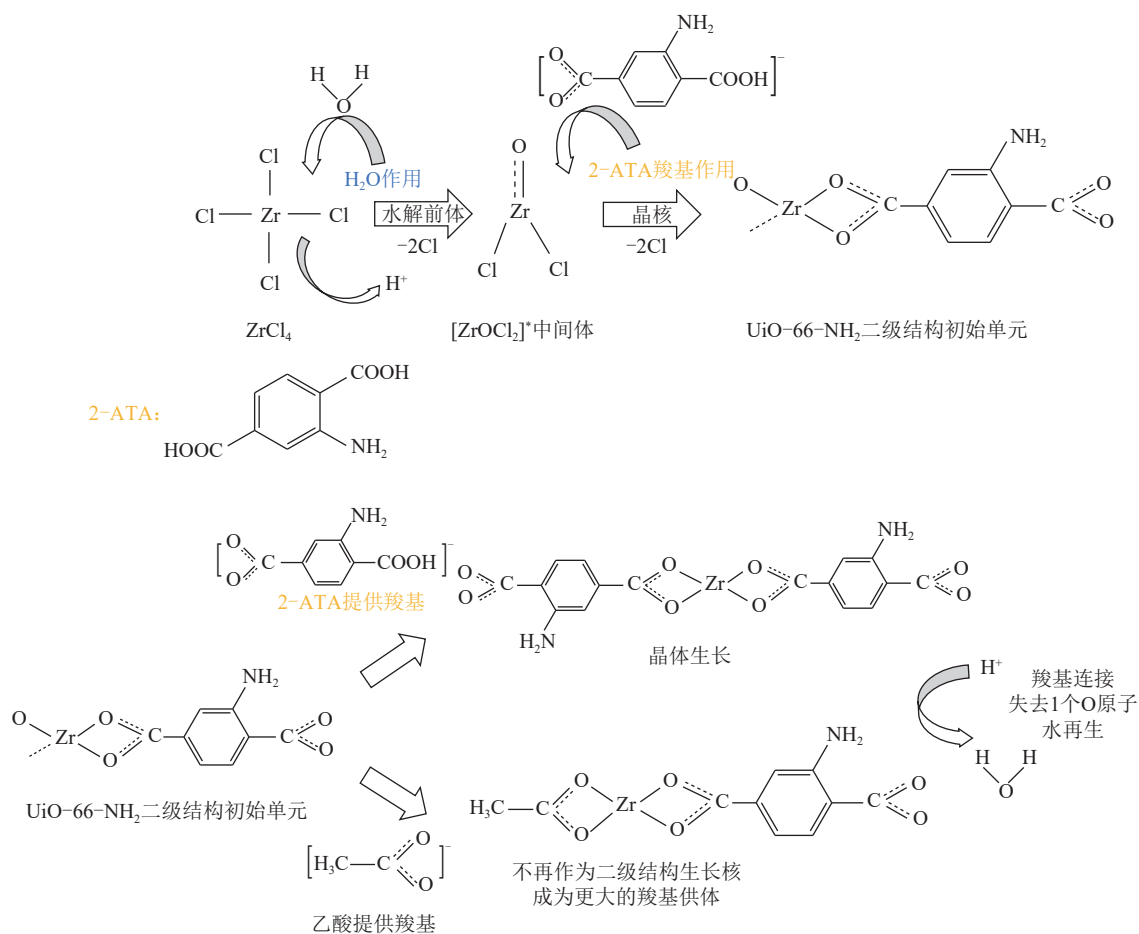


图9 水-乙酸调控机理示意

Fig. 9 Water-acetic acid promotion mechanism

中 Zr—Cl 键将难以被打开, 故 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 不宜作为合成 UiO-66-NH₂ 的 Zr 源。

进行 4 组对比试验进行机理验证, 现象与结论整理见表 2。

根据机理有如下推论: 规模化合成 UiO-66-NH₂ 时, 水-乙酸添加量可用 K 值作依据。固定引发剂 H₂O 用量可搜索乙酸最佳用量, 乙酸过多时, K 值减小, 则乙酸所供羧基竞争性将大于 2-ATA 的配位羧基, 因乙酸可使初始单元作为更大的羧基供体, 故此时产品粒径偏高, 且氨基含量降低; 乙酸量过少时, K 值增大, 则乙酸反应竞争性降低, 其依靠甲基使二级结构向羧基供体转化的调控能力减

弱, 晶体不受调控地长大, 产品粒径偏高, 且粒径均一度下降, 故水-乙酸最佳配比可通过粒径与 K 值关系图中拐点确定。图 10 为不同配方下产品粒径与 K 值关系, 试验条件下, 当固定 H₂O 用量 $x=7$ 时, 在 $y=0 \sim 50$ 搜索乙酸最佳用量, K 约为 0.233 和 0.350 时, 粒径与 K 值关系图均出现拐点, $y=20$ 与 $y=30$ 为最佳乙酸添加量, 考虑原料用量, 用乙酸添加量少的 7W-20A 配方。

2.5 规模化样品比表面积测试 (BET) 分析

考察规模化样品 7W-20A 比表面积与孔径, 测试该样品常温下对 N₂ 和 CO₂ 吸附能力。经 N₂ 低温吸附测试分析, 7W-20A 比表面积 1 078.029 m²/g,

表 2 机理验证总结

Table 2 Summary of mechanism validation

项目	试验1	试验2	试验3	试验4
目的	验证H ₂ O的必要性	验证DMF氛围中ZrCl ₄ 的水解是否被减慢	验证DMF氛围中ZrCl ₄ 的水解是否被减慢	验证ZrOCl ₂ ·8H ₂ O是否适宜作Zr源
试验操作	反应液分子筛除水, 样品在隔离手套箱称量溶解	按1.2节100 mL规模方法配置10W-40A反应液, 放置7 d再反应	配置反应液时, 先将ZrCl ₄ 与H ₂ O混合, 再加入DMF	按1.2节100 mL规模方法配置反应液, 并用等物质的量ZrOCl ₂ ·8H ₂ O代替ZrCl ₄
试验现象	反应异常/不反应	正常反应	反应异常/不反应	反应异常/不反应
结论	H ₂ O实际参与反应	DMF氛围中ZrCl ₄ 的水解被减慢	DMF氛围中ZrCl ₄ 的水解被减慢	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O不宜作Zr源

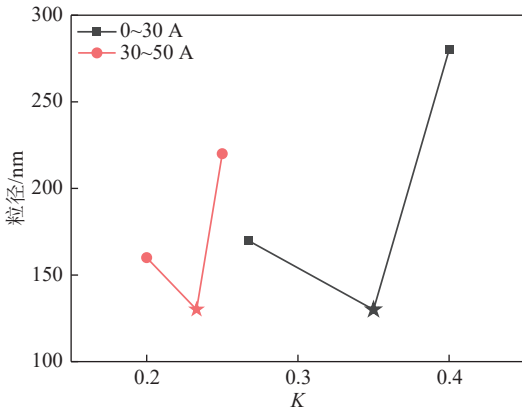


图10 粒径与K值关系

Fig. 10 Correspondence of particle size and K

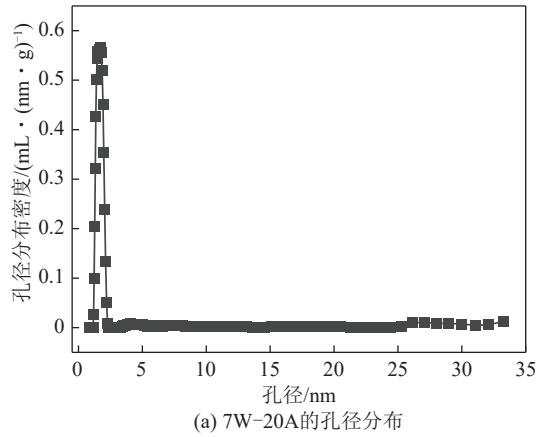
最可几孔径 1.725 nm。由图 11(a) 所示的 7W-20A 孔径分布图可见, 样品孔径分布集中, 孔径分布区间下限 0.838 nm, 表明其孔径均一度高。图 11(b) 为 7W-20A 的 CO₂ 与 N₂ 常温吸附曲线, 可见颗粒对 CO₂ 有较好的吸附选择性, CO₂ 吸附量 67.7 mL/g。

2.6 UiO-66-NH₂ 颗粒用于 PVAm 的膜分离性能与分离成本估算

为考察规模化制备的 UiO-66-NH₂ 颗粒对纯 PVAm 膜分离性能促进作用, 按 1.3 节所述方法, 分别用 1 L 规模 10W-50A、1 L 规模 8W-30A、10 L 规模 7W-20A 与 PVAm 结合制备混合基质膜, 不同颗粒负载量下进行膜性能测试。不同样品在不同负载量下 CO₂/N₂ 分离性能如图 12 所示。使用 7W-20A 混合基质膜在负载量 20% 时 CO₂ 渗透率达 1937 GPU, 分离因子达 85, 相较纯 PVAm 膜渗透率提高约 1 倍, 分离因子提高 23%。但负载量升至 30% 时, 3 种颗粒所制混合基质膜的分离因子均降至 50 以下。

分离 CO₂/N₂ 的二级膜过程流程如图 13 所示。设计了带循环的二级膜过程, 模拟计算使用 7W-20A 所制的混合基质膜不同负载量时 CO₂ 捕集成本, 并与纯 PVAm 膜的分离成本对比, 分析所制膜在燃煤烟气碳捕集领域应用效果。

假设烟气为 CO₂、N₂ 体积分数分别为 15%、85% 的双组分气体, 总流量 22 kmol/s, 每级进料侧压强通过压缩机加压到 0.2 MPa, 渗透侧通过真空泵抽真空至 0.04 MPa, 通过二级膜分离得到 CO₂ 体积分数 95% 的渗透气, 且 CO₂ 捕获率达 90%, 其中压缩机和真空泵效率取经验值 0.85。成本方面, 以 1.2 节规模化制备所述方法合成的 UiO-66-NH₂ 成本为 38.5 元/g, 每平方米膜至多需 50 mg 填料, 则混合基质膜成本相较纯 PVAm 膜仅增加 1.9 元/m², 膜综合成本 250.1 元/m², 膜架成本为 8.935×10³ 元/m²[37], 规模化因子取经验值 0.7, 电费 0.28 元/(kW·h),



(a) 7W-20A 的孔径分布

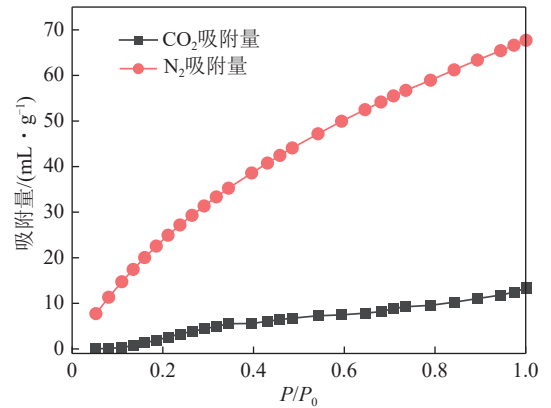
(b) 7W-20A 的 CO₂ 与 N₂ 常温吸附量曲线

图 11 7W-20A 的孔径分布与吸附性能

Fig. 11 Pore size distribution and adsorption performance of 7W-20A

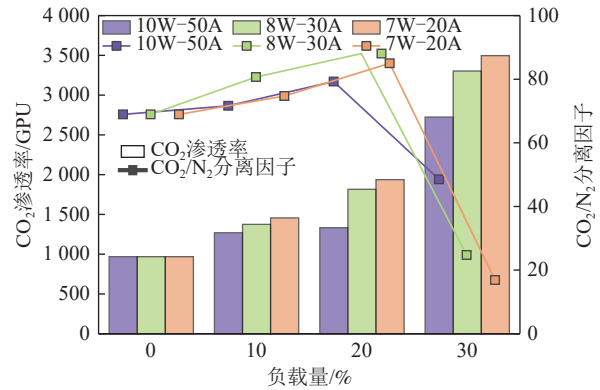


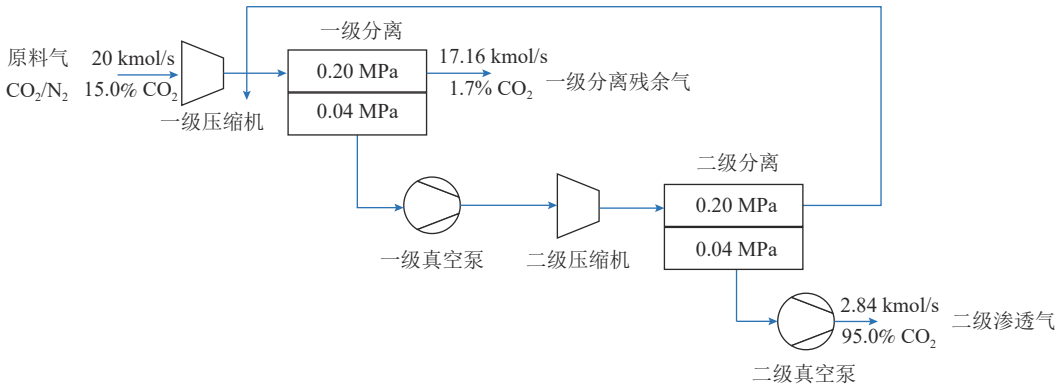
图 12 3 种颗粒不同负载量下所制混合基质膜的分离性能

Fig. 12 Separation performance of mix-matrix membranes derived from 3 different particles with different loadings

真空泵和压缩机运行成本分别为 7.15×10³ 和 3.57×10³ 元/kW, 膜组件折旧系数 0.225, 其他组件折旧系数 0.064, 动设备维护成本为其价值的 3.6%, 膜组件维护成本为其价值的 1% [38], 其中, 压缩机和真空泵能耗 E 计算公式如下 [39]:

$$E = \frac{FyRT}{\eta(y-1)} \left(\psi^{\frac{y-1}{y}} - 1 \right) \quad (5)$$

式中, F 为压缩机或真空泵处理量, mol/s; η 为压

图 13 分离 CO₂/N₂ 的二级膜过程流程Fig. 13 Flow diagram of two-stage membrane process for CO₂/N₂ separation

压缩机或真空泵效率； γ 为气体混合物绝热膨胀系数； R 为理想气体常数， $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ； T 为压缩机或真空泵的操作温度， K ； $\psi = p_h/p_l$ ，为压缩比或膨胀比； p_h 为高压侧压力， Pa ； p_l 为低压侧压力， Pa 。

成本估算相关参数见表 3，捕集成本的计算结果见表 4。

表 3 成本估算参数

Table 3 Cost estimation parameters

参数	计算方法或数值
所需膜总面积 S_m/m^2	基于模拟给定数值
膜综合成本 $P_m/(\text{元} \cdot \text{m}^{-2})$	250.1
膜架单价 $P_{mf}/(\text{元} \cdot \text{m}^{-2})$	8.935×10^3
膜总成本 $I_m/\text{元}$	$S_m P_m$
膜架总成本 $I_{mf}/\text{元}$	$P_{mf} (S_m/2000)^{0.7}$
膜组件总成本 $I_{Mf}/\text{元}$	$I_m + I_{mf}$
压缩机能耗 E_{cp}/kW	基于模拟给定数值
压缩机能耗成本 $K_{cp}/(\text{元} \cdot \text{kW}^{-1})$	3.57×10^3
压缩机总成本 $I_{cp}/\text{元}$	$E_{cp} K_{cp}$
真空泵能耗 E_{vp}/kW	基于模拟给定数值
真空泵能耗成本 $K_{vp}/(\text{元} \cdot \text{kW}^{-1})$	7.15×10^3
真空泵总成本 $I_{vp}/\text{元}$	$E_{vp} K_{vp}$
常用设备的折旧系数 d	0.064
膜折旧系数 d_m	0.225
运行时间 $t/(\text{h} \cdot \text{a}^{-1})$	8 000
电费单价 $e/(\text{元} \cdot \text{kWh}^{-1})$	0.28
年产气 CO ₂ 排放量 $M (\text{CO}_2) / (\text{t} \cdot \text{a}^{-1})$	基于模拟给定数值
固定成本 $I_{cap}/\text{元}$	$d(I_{cp} + I_{vp} + I_{mf}) + d_m I_m$
年度运营和维护成本 $I_{O\&M}/\text{元}$	$3.6\%(I_{cp} + I_{vp}) + 1\% I_M$
年电力成本 $I_{en}/\text{元}$	$te(E_{cp} + E_{vp})$
年度总成本 $I_{total}/\text{元}$	$I_{cap} + I_{O\&M} + I_{en}$
CO ₂ 捕集成本 $I/(\text{元} \cdot \text{t}^{-1})$	$I_{total}/M (\text{CO}_2)$

根据模拟计算结果，7W-20A 所制混合基质膜在颗粒负载量从 10% 增至 30% 时，捕集成本较纯 PVAm 膜均降低，且负载量 20% 时，捕集成本最低。

表 4 捕集成本计算结果

Table 4 Calculation results of capture cost

颗粒负载量/%	每小时每吨 CO ₂ 所需膜面积/ 10^4 m^2	每吨 CO ₂ 电耗/ $(\text{kW} \cdot \text{h})$	每吨 CO ₂ 捕集成本/元
0	3.40	362.5	395.9
10	2.40	355.2	315.9
20	1.99	343.9	279.4
30	0.54	898.7	362.4

3 结 论

1) 以 UiO-66-NH₂ 颗粒的克级合成试验为基础，结合 XRD、SEM 和 FT-IR 表征结果与试验现象提出一种水-乙酸协同调控合成 UiO-66-NH₂ 机理，解释了 Zr-MOFs 合成中，乙酸和水作为调节剂作用，在机理指导下实现 10 L 规模的百克级 UiO-66-NH₂ 制备，产率达 75%，成本 38.5 元/g，远低于商品 UiO-66-NH₂ 售价 1 600 元/g，材料常温下 CO₂ 吸附量 67.7 mL/g，比表面积 1 078.029 m²/g，最可几孔径 1.725 nm，孔径分布集中。

2) 使用规模化制备的纳米材料与 PVAm 结合，制备 UiO-66-NH₂/PVAm 混合基质膜，膜表现出较好的 CO₂/N₂ 分离性能；其中，在 0.2 MPa，25 °C 测试条件下，使用 7W-20A 所制混合基质膜在负载量 20% 时 CO₂ 渗透率达 1 937 GPU，分离因子达 85，相较纯 PVAm 膜，渗透率提高约 1 倍，且分离因子提高 23%。

3) 模拟计算结果表明，混合基质膜相较纯 PVAm 膜 CO₂ 捕集成本大幅降低，有望提高实际碳捕集过程经济性。

参考文献 (References) :

- [1] 中华人民共和国国务院办公厅.《新时代的中国能源发展》白皮书 [EB/OL]. (2020-12-21)[2024-02-10]. https://www.gov.cn/zhengce/2020-12/21/content_5571916.htm.
- [2] 王锋, 李皓浩, 吴建雄. 中国经济绿色发展的政策演变、评价方法和实现路径 [J]. 绿色矿山, 2024, 2(2): 34–47.
ANG Feng, LI Haohao, WU Jianxiong. Policyevolution, evaluation methods and realization paths of economic green development in China[J]. Journal of Green Mine, 2024, 2(2): 34–47.
- [3] 孙锋, 申成, 罗聪, 等. 不同钙基吸附剂捕集 CO₂ 后的硫酸化反应特性研究 [J]. 洁净煤技术, 2021, 27(2): 180–186.
SUN Feng, SHEN Cheng, LUO Cong, et al. Study on sulfation reaction characteristics of different calcium-based sorbents after CO₂ capture[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(2): 180–186.
- [4] 江涛, 魏小娟, 王胜平, 等. 固体吸附剂捕集 CO₂ 的研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2022, 28(1): 42–57.
JIANG Tao, WEI Xiaojuan, WANG Shengping, et al. Research progress on solid sorbents for CO₂ capture[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(1): 42–57.
- [5] 赵敏楠, 张佳音, 张新妙, 等. 弱碱性吸收剂碳捕集及 CO₂ 富液生物再生性能 [J]. 洁净煤技术, 2024, 30(1): 180–188.
ZHAO Minnan, ZHANG Jiayin, ZHANG Xinmiao, et al. Performance of carbon capture by a weakly alkaline absorbent and bioregeneration of the CO₂-rich solution[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(1): 180–188.
- [6] POURMADADI M, ESHAGHI M M, OSTOVAR S, et al. UiO-66 metal-organic framework nanoparticles as gifted MOFs to the biomedical application: a comprehensive review[J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2022, 76: 103758.
- [7] WINARTA J, SHAN B H, MCINTYRE S M, et al. A decade of UiO-66 research: a historic review of dynamic structure, synthesis mechanisms, and characterization techniques of an archetypal metal-organic framework[J]. Crystal Growth & Design, 2020, 20(2): 1347–1362.
- [8] USMAN M, HELAL A, ABDELNABY M M, et al. Trends and prospects in UiO-66 metal-organic framework for CO₂ capture, separation, and conversion[J]. The Chemical Record, 2021, 21(7): 1771–1791.
- [9] FURUKAWA H, CORDOVA K E, O'KEEFFE M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. Science, 2013, 341(6149): 1230444.
- [10] CAVKA J H, JAKOBSEN S, OLSBYE U, 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.
- [11] SHAMSUDIN I K, IDRIS I, ABDULLAH A, et al. Development of microporous Zr-MOF UiO-66 by Sol-gel synthesis for CO₂ capture from synthetic gas containing CO₂ and H₂[C]//AIP Conference Proceedings. Penang: AIP Publishing, 2019.
- [12] LIU X L. Metal-organic framework UiO-66 membranes[J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2020, 14(2): 216–232.
- [13] YAN J H, SUN Y W, JI T T, et al. Facile synthesis of oriented Zr-MOF membrane under complete room-temperature condition with superb selectivity for carbon capture[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(14): 5973–5983.
- [14] HU Z G, PENG Y W, KANG Z X, et al. A modulated hydrothermal (MHT) approach for the facile synthesis of UiO-66-type MOFs[J]. Inorganic Chemistry, 2015, 54(10): 4862–4868.
- [15] KANDIAH M, NILSEN M H, USSEGLIO S, et al. Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(24): 6632–6640.
- [16] WAITSCHAT S, REINSCH H, STOCK N. Water-based synthesis and characterisation of a new Zr-MOF with a unique inorganic building unit[J]. Chemical Communications, 2016, 52(86): 12698–12701.
- [17] BAI Y, DOU Y B, XIE L H, et al. Zr-based metal-organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(8): 2327–2367.
- [18] EDUBILLI S, GUMMA S. A systematic evaluation of UiO-66 metal organic framework for CO₂/N₂ separation[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 224: 85–94.
- [19] HAN Y, WINSTON HO W S. Polymeric membranes for CO₂ separation and capture[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 628: 119244.
- [20] DAI Z D, NOBLE R D, GIN D L, et al. Combination of ionic liquids with membrane technology: A new approach for CO₂ separation[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 497: 1–20.
- [21] SANDRU M, SANDRU E M, INGRAM W F, et al. An integrated materials approach to ultrapermeable and ultrasensitive CO₂ polymer membranes[J]. Science, 2022, 376(6588): 90–94.
- [22] DAI Z D, ANSALONI L, DENG L Y. Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO₂ separation: a review[J]. Green Energy & Environment, 2016, 1(2): 102–128.
- [23] SHEN J, LIU G P, HUANG K, et al. UiO-66-polyether block amide mixed matrix membranes for CO₂ separation[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 513: 155–165.
- [24] JIANG Y Z, LIU C Y, CARO J, et al. A new UiO-66-NH₂ based mixed-matrix membranes with high CO₂/CH₄ separation performance[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 274: 203–211.
- [25] MOTEGI H, YANO K, SETOYAMA N, et al. A facile synthesis of UiO-66 systems and their hydrothermal stability[J]. Journal of Porous Materials, 2017, 24(5): 1327–1333.
- [26] RAGON F, HORCAJADA P, CHEVREAU H, et al. In situ energy-dispersive X-ray diffraction for the synthesis optimization and scale-up of the porous zirconium terephthalate UiO-66[J]. Inorganic Chemistry, 2014, 53(5): 2491–2500.
- [27] COOK T R, ZHENG Y R, STANG P J. Metal-organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal-organic materials[J]. Chemical Reviews, 2013, 113(1): 734–777.
- [28] SCHAATE A, ROY P, GODT A, et al. Modulated synthesis of Zr-based metal-organic frameworks: from nano to single crystals[J]. Chemistry – A European Journal, 2011, 17(24): 6643–6651.

- [29] HU Z R, MIU J Y, ZHANG X F, et al. UiO-66-NH₂ particle size effects on gas separation performance of cellulose acetate composite membranes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(33): e52810.
- [30] XU R, WANG Z, WANG M, et al. High nanoparticles loadings mixed matrix membranes via chemical bridging-crosslinking for CO₂ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 573: 455–464.
- [31] 伍泓宇. 碳捕集膜组件及装置构建研究 [D] 天津: 天津大学, 2023.
- [32] Coblenz Society. National institute of standards and technology[EB/OL]. (1964–05–11)[2024–02–10]. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C62533&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=2#IR-SPEC>.
- [33] Coblenz Society. National institute of standards and technology[EB/OL]. (1966–02–03)[2024–02–10]. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C64197&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=2#IR-SPEC>.
- [34] BOWMAN-JAMES K. Alfred Werner revisited: the coordination chemistry of anions[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2005, 38(8): 671–678.
- [35] PEDERSEN C J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1967, 89(26): 7017–7036.
- [36] CARPENTER B P, TALOSIG A R, ROSE B, et al. Understanding and controlling the nucleation and growth of metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52(20): 6918–6937.
- [37] REN L X, CHANG F L, KANG D Y, et al. Hybrid membrane process for post-combustion CO₂ capture from coal-fired power plant[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 603: 118001.
- [38] XU J Y, WANG Z, QIAO Z H, et al. Post-combustion CO₂ capture with membrane process: practical membrane performance and appropriate pressure[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 581: 195–213.
- [39] SHINDO Y, HAKUTA T, YOSHITOME H, et al. Calculation methods for multicomponent gas separation by permeation[J]. *Separation Science and Technology*, 1985, 20(5-6): 445–459.