

http://pmse.scu.edu.cn

## 氨基酸离子液体/Pebax膜的制备及CO<sub>2</sub>分离测试

李卓, 刘红晶, 闫海龙, 于丹, 姚辉, 张莹

(沈阳工业大学 石油化工学院, 辽宁 辽阳 111003)

**摘要:** 为了提高聚醚共聚酰胺(Pebax1657)的CO<sub>2</sub>分离性能, 利用氨基酸离子液体(AAIL)改性Pebax材料制备AAIL/Pebax共混膜, 通过红外分析、热重分析、差示扫描量热、X射线衍射对AAIL/Pebax膜进行表征。结果表明, AAIL与Pebax发生物理共混, AAIL的加入提高了膜的热稳定性能。对CO<sub>2</sub>进行气体分离性能测试, 确定了氨基酸离子液体的含量、操作压力和温度对气体渗透性能的影响。结果表明, 氨基酸离子液体的加入使得CO<sub>2</sub>的渗透性和CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性均有所提升, 当AAIL的质量分数为0.8%时, CO<sub>2</sub>的渗透系数为101.03 Barrer, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性为91.84, 达到最优, 对比Pebax1657纯膜CO<sub>2</sub>的渗透系数提高了66.47%, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性提高了86.14%, 突破了2008年Robeson上限。

**关键词:** 氨基酸离子液体; Pebax膜; 二氧化碳捕集; 气体分离膜; 渗透性; 选择性

**中图分类号:**

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-7555(2022)07-000

二氧化碳(CO<sub>2</sub>)作为空气中含量最大的温室气体<sup>[1]</sup>, 会导致温室效应及全球气候变暖, 与此同时, CO<sub>2</sub>作为碳资源, 被广泛应用于化工、食品、农业、油气开采等行业, 因此, CO<sub>2</sub>的回收利用迫在眉睫。与传统分离方法相比, 膜分离法具有分离效率高、成本低、操作简单等优点<sup>[2]</sup>, 被认为是一种环境友好的可持续性技术。然而膜的渗透性和选择性之间存在着相互制约的关系, 即“Trade-off”效应, 为了制备具有更好气体分离性能的气体分离膜, 研究人员提出了共混膜的概念<sup>[3]</sup>, 即将聚合物基质和其他材料共混在同一张膜内, 利用不同材料各自优势来克服“Trade-off”效应、突破Robeson上限。常见的共混添加剂有离子液体(ILs)、碳纳米管(CNTs)、氧化石墨烯(GO)、氨基酸盐<sup>[4,5]</sup>等。

Lin等<sup>[6]</sup>发现醚氧键和CO<sub>2</sub>之间有很好的相互作用, 有助于CO<sub>2</sub>的透过, Pebax则是一种具有醚氧键的一类嵌段共聚物, 由聚醚链段(PEO)和聚酰胺链段(PA)共聚而成。PA链段具有刚性, 其力学性能强, PEO链段则具有柔性, 可大大提高气体分子的渗透性。不仅如此, 聚醚链段对CO<sub>2</sub>具有高的亲和

性, 这促使越来越多的学者研究Pebax在CO<sub>2</sub>分离膜领域的应用。其中, 离子液体具有结构可设计性的特点, 可对Pebax膜进行改性, Mahdavi等<sup>[7]</sup>研究了Pebax1074/[Bmim][PF<sub>6</sub>]共混膜的CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>气体渗透情况。结果表明, 随着聚合物基质中离子液体含量的增加, CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>的气体渗透系数分别从58.6 Barrer提高到104.3 Barrer, 而CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>的选择性从20.2略微下降到18.5。Shahrezaei等<sup>[8]</sup>利用Pebax1657和[Omim][PF<sub>6</sub>]制备了共混膜用于CO<sub>2</sub>分离, 气体渗透结果表明, 共混膜的CO<sub>2</sub>渗透系数从82.3 Barrer增加到125.6 Barrer, 与Pebax纯膜相比提高了53%, 因此在聚合物中混合离子液体是一种可行的用以提高气体渗透性能的方案。相比前人利用常规离子液体, 利用氨基酸功能化离子液体(AAIL)的氨基酸对以往氨基功能化离子液体中有害的阴离子成分进行了替换, 其毒性降低, 且由于氨基酸中含有氨基官能团, 可通过氨基与CO<sub>2</sub>的相互作用, 实现对CO<sub>2</sub>的促进传递。Sistla等<sup>[9]</sup>合成的咪唑类AAILs, 使用了9种具有不同氨基数量的氨基酸阴离子, 比较了它们的CO<sub>2</sub>吸收特性。结果表明, 具有较多氨基

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0135

收稿日期: 2021-11-23

基金项目: 辽宁省科技厅自然科学基金资助项目(NO.20170540685, 2014020117); 辽宁百千万人才项目; 辽宁省教育厅重点攻关项目(LZGD2019004)

通讯作联系人: 刘红晶, 主要从事气体分离膜研究, E-mail: liuhongjing\_101@126.com

姚辉, 主要从事化工分离研究, E-mail: yaohui7171@163.com

的阴离子, CO<sub>2</sub>吸收能力也相对更高。因此,可以尝试用制备阴离子含有氨基的氨基酸功能化离子液体,加入到Pebax膜中对其进行改性,用以制备同时具有高渗透性、高选择性的共混膜。

综上,本文制备了氨基酸功能化的离子液体,并引入Pebax中制备了AAIL/Pebax共混膜,试图通过AAIL中氨基活性位点吸附CO<sub>2</sub>,强化CO<sub>2</sub>在Pebax膜中的传递。通过红外分析、热重分析、差示扫描量热、X射线衍射对AAIL/Pebax膜进行表征,并进行了CO<sub>2</sub>气体分离性能测试。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

聚醚嵌段聚酰胺(Pebax1657):分析纯,科莱特贸易天津有限公司;1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim][PF<sub>6</sub>]):99%,上海成捷化学有限公司;赖氨酸:生化试剂,国药集团化学试剂有限公司;乙腈、甲醇:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;无水乙醇:分析纯,沈阳市新化试剂厂;阴离子交换树脂:国药集团化学试剂有限公司;气体性能测试所用的二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、氮气(N<sub>2</sub>):纯度为99.99%,购自辽阳气体有限公司。

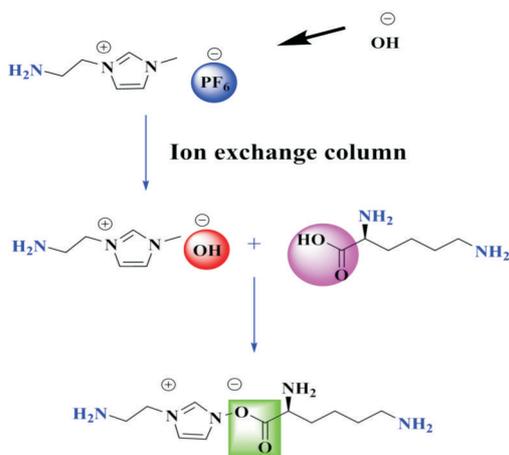


Fig.1 Synthesis process of [Bmim][Lys]

### 1.2 氨基酸离子液体的制备

将2g [Bmim][PF<sub>6</sub>]加入到70ml蒸馏水中,通过阴离子交换树脂,制备[Bmim][OH]溶液。取出2ml的[Bmim][OH]溶液,用0.1mol/L的盐酸进行滴定,计算出所需赖氨酸的用量,将赖氨酸溶于少量蒸馏水中,加入到制备好的[Bmim][OH]溶液,置于磁力搅拌器上室温搅拌24h,将反应后的溶液进行旋转蒸发(抽真空,温度45℃),除去水分和低沸点物质,然后于55℃的真空干燥箱中干燥48h。干燥完成后

加入一定量的乙腈和甲醇的混合液(体积比9:1)搅拌5h以上,低温冷却后析出没有反应的赖氨酸。然后用布氏漏斗过滤,滤液再经过旋转蒸发除去上面加入的混合液,最后置于55℃的真空干燥箱中干燥48h,干燥完成后得到最终产物[Bmim][Lys],反应机理Fig.1所示。

### 1.3 AAIL/Pebax共混膜的制备

Pebax1657在60℃真空干燥24h。取一定量的Pebax1657和乙醇与水(体积比7:3)混合溶液于烧瓶中,80℃油浴搅拌3h,再加入不同质量分数的[Bmim][Lys](0.2%,0.4%,0.6%,0.8%,1.0%),60℃反应12h,制得均匀分散的铸膜液。将其倒入四氟板中真空脱泡12h,再在60℃真空干燥箱中静置24h挥发溶剂成膜,取出密封保存。所得共混膜厚度约为(705)μm。制得的共混膜记为AAIL-x/Pebax(x代表氨基酸离子液体质量分数,分别为0.2%,0.4%,0.6%,0.8%,1.0%)。

### 1.4 测试与表征

**1.4.1 傅里叶变换红外光谱分析:** AAIL和共混膜采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,美国Nicolet公司,型号为NEXUS-470)进行化学结构表征,扫描波长范围500~4000cm<sup>-1</sup>。

**1.4.2 差示扫描量热分析:** 用差示扫描量热仪(DSC,美国TA公司,型号为Q50)对共混膜的热稳定性进行测量,观察膜的热失重区间。在N<sub>2</sub>保护下进行,测试温度范围为-60~250℃,升温速率为10℃/min。

**1.4.3 热重分析:** 用热重分析仪(TGA,德国NETZSCH, TG 209)进行分析。N<sub>2</sub>保护,测试温度范围为50~900℃,升温速率为10℃/min。

**1.4.4 X射线衍射分析:** 用X射线衍射仪(XRD,Shamadzu 7000X)进行共混膜的晶型分析,采用Cu Kα射线,操作电压40kV、电流100mA,衍射角(2θ)范围为10°~90°,扫描速度10(°)/min,扫描波长0.154nm。根据XRD衍射图中峰值对应的角度,带入Bragg公式(1)计算层间距(d)

$$d = \lambda / 2 \sin \theta \quad (1)$$

式中:λ——扫描波长,nm。

**1.3.5 膜的气体渗透性能测试:** 采用恒压变体积的方法测定CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>单组份气体透过共混膜的渗透通量。共混膜气体渗透通量的压力控制在0.1~0.5MPa、温度控制在30~60℃。实验开始前需要对装置进行预压1~2h,然后观察流量计示数的增加值,计算出通量,进而求得CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>的选择性。Pebax膜

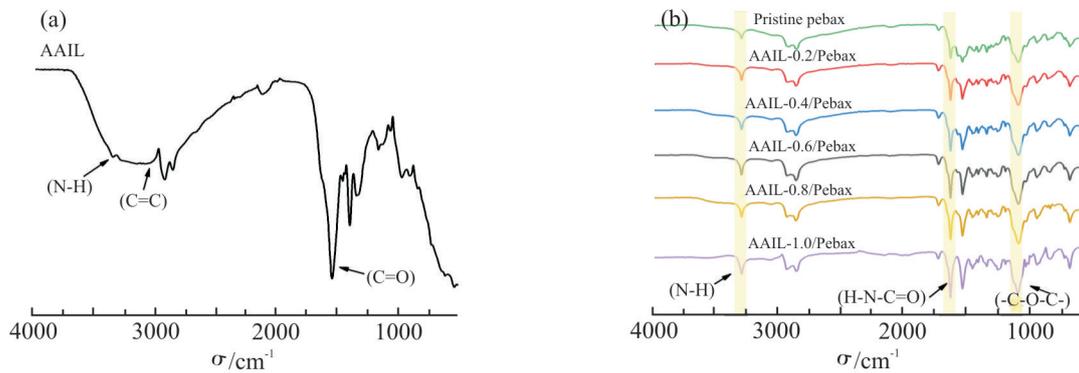


Fig.2 FT-IR spectra of (a)[Bmim][Lys] and (b)AAIL/Pebax blend membranes

的气体渗透性( $P$ )和理想选择性( $\alpha$ )的计算公式如式(2)和式(3)所示

$$P = \frac{Q_i \cdot l}{A \cdot \Delta P} \quad (2)$$

$$P = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{N}_2}} \quad (3)$$

式中： $P$ ——气体的渗透系数(单位 Barrer)，1 Barrer= $7.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{MPa})$ ；STP 标准状态(即  $0^\circ\text{C}$ ， $101.325 \text{ kPa}$ )； $Q_i$ ——气体渗透量， $\text{cm}^3/\text{s}$ ； $l$ ——膜厚， $\text{cm}$ ； $A$ ——膜的有效面积， $\text{cm}^2$ ； $\Delta P$ ——膜上下游的进料压力， $\text{MPa}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

由 Fig.2(a)所示，在  $1548 \text{ cm}^{-1}$  处为氨基酸上酮基 ( $\text{C}=\text{O}$ ) 特征峰； $3081 \text{ cm}^{-1}$  为氨基酸功能化离子液体中咪唑环  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动峰； $3348 \text{ cm}^{-1}$  为氨基酸功能化离子液体中的氨基 ( $\text{N}-\text{H}$ ) 伸缩振动峰。与参考文献<sup>[10]</sup>所给一致，说明成功制备了氨基酸功能化离子液体([Bmim][Lys])。

由 Fig.2(b)所示，对于 Pebax 纯膜，在  $3297 \text{ cm}^{-1}$  出现酰胺中  $\text{N}-\text{H}$  的伸缩振动特征吸收峰， $2933 \text{ cm}^{-1}$  和  $2866 \text{ cm}^{-1}$  处分别为脂肪链中的  $\text{C}-\text{H}$  对称、非对称伸缩振动峰。 $1097 \text{ cm}^{-1}$  是醚键 ( $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ) 的弹性振动， $1731 \text{ cm}^{-1}$  是饱和酯键 ( $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ) 中  $\text{C}=\text{O}$  键的伸缩振动， $1636 \text{ cm}^{-1}$  代表酰胺键  $\text{H}-\text{N}-\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动<sup>[11-13]</sup>。通过对比，[Bmim][Lys] 的加入并没有形成新的特征吸收峰，说明 [Bmim][Lys] 没有与 Pebax 发生化学反应，而是物理共混。

### 2.2 X 射线衍射分析

Fig.3 所示为 AAIL/Pebax 共混膜的 X 射线衍射谱图。可以看出，Pebax 纯膜的特征衍射峰为  $2\theta = 24^\circ$ <sup>[14]</sup>，该衍射峰对应 PA 中酰胺键 ( $\text{N}-\text{H}-\text{C}=\text{O}$ ) 之间形成氢键，从而产生强的特征衍射峰。随着氨基酸功能化离子液体的加入，在  $2\theta = 24^\circ$  处的衍射峰强度明显减弱，主要归因于 2 种原因：一方面，AAIL 离子液体含量的增加使得 Pebax 趋向于无定型聚合物，降低结晶度；另一方面是因为 AAIL 的加入，其氨基的存在破坏了 PA 链段中酰胺键 ( $\text{N}-\text{H}-\text{C}=\text{O}$ ) 之间形成的氢键，限制了 Pebax 的结晶成核，进而降低了共混膜的结晶度。Pebax 中包括聚酰胺段 (PA) 和聚醚段 (PEO)，往往会形成半结晶结构的聚合物，对于半结晶的聚合物，可以根据式(1)计算层间距 ( $d$ )，随着 AAIL 的加入， $d$  分别为  $0.1866 \text{ nm}$ ， $0.1871 \text{ nm}$ ， $0.1878 \text{ nm}$ ， $0.1884 \text{ nm}$ ， $0.1885 \text{ nm}$  和  $0.1891 \text{ nm}$ ，因此可以推断，聚合物链段间的间距增大，共混膜的自由体积增大，因此有利于气体渗透性的提高。

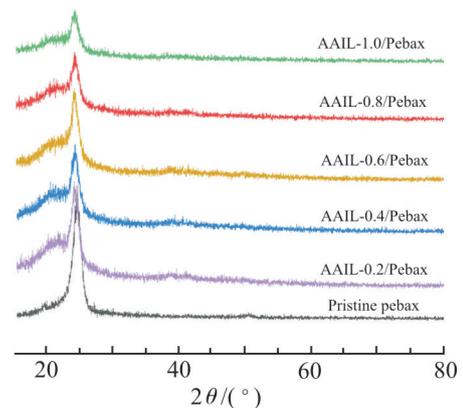


Fig.3 X-ray diffraction patterns of the AAIL/Pebax membranes

### 2.3 热重分析

Fig.4 所示为 AAIL/Pebax 共混膜的热重分析

图。由图可以看出,随着 AAIL 的加入,样品出现 3 个热失重区间:第 1 个热失重区间为 100~200 °C,主要是由于膜中残留溶剂的挥发和水分子的蒸发;第 2 个热失重区间为 200~380 °C,主要是因为 AAIL 中咪唑官能团的热分解;第 3 个热失重区间为 380~450 °C,在此区间, Pebax1657 主链发生裂解,导致裂解为小分子气体。并且,随着 AAIL 含量的增加,膜内的残炭量增加;但是共混膜的热解温度并没有随着氨基酸离子液体的加入发生显著改变,这表明氨基酸离子液体的加入对共混膜的热稳定性没有实质影响,满足膜后续工业应用的温度工况条件。

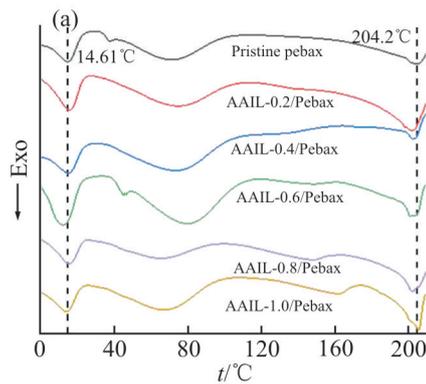


Fig.5 DSC curves of the AAIL/Pebax membranes

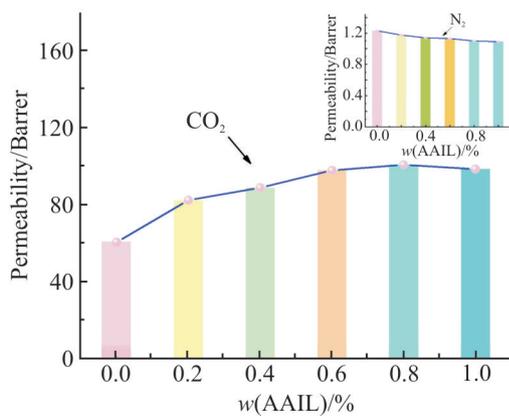


Fig.6 CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> permeabilities of the Pebax membranes at different AAIL concentrations

## 2.4 差示扫描量热分析

Fig.5 所示为 AAIL/Pebax 共混膜的 DSC 分析图。由 Fig.5(a)可以看出,在 0~220 °C 有 2 个明显的放热峰,分别在 14.61 °C 和 204.2 °C,这是 Pebax 中的 PEO 段和 PA 段的相变温度。由 Fig.5 (b)可以看出, Pebax1657 纯膜的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 为 -51.96 °C,随着 AAIL 的加入,  $T_g$  由 -51.96 °C 逐渐升高到-

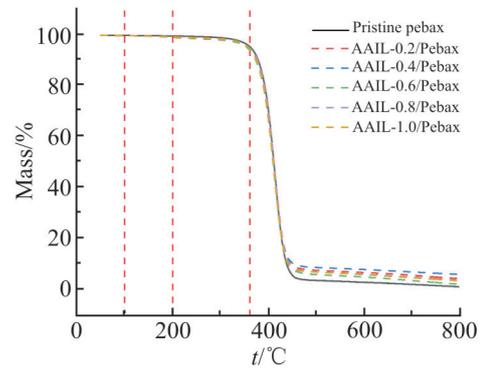
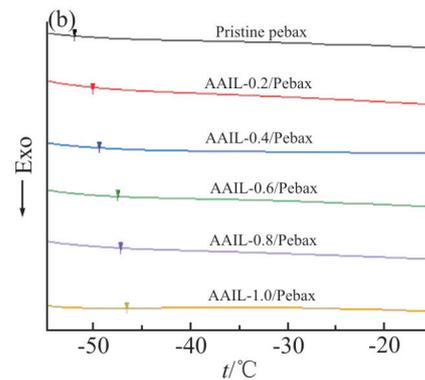


Fig.4 TGA curves of the AAIL/Pebax membranes



46.59 °C。其原因一方面是 AAIL 的加入限制了 Pebax 链的运动,出现了界面僵化,另一方面是氨基酸离子液体的加入,使 Pebax 中的醚氧基团和 AAIL 中的氨基之间的相互作用增强, PEO 段的灵活性降低,这种现象有利于提高气体选择性。

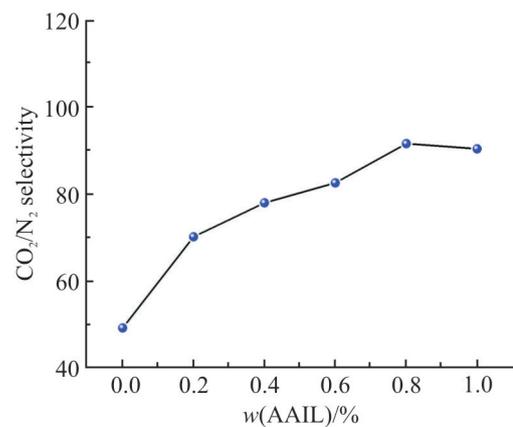


Fig.7 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity of the Pebax membranes at different AAIL concentrations

## 2.5 AAIL/Pebax 共混膜气体渗透测试

2.5.1 不同 AAIL 含量对膜分离性能的影响:通过 Fig.6 和 Fig.7 可以看出,随着 AAIL 含量的增加, CO<sub>2</sub>

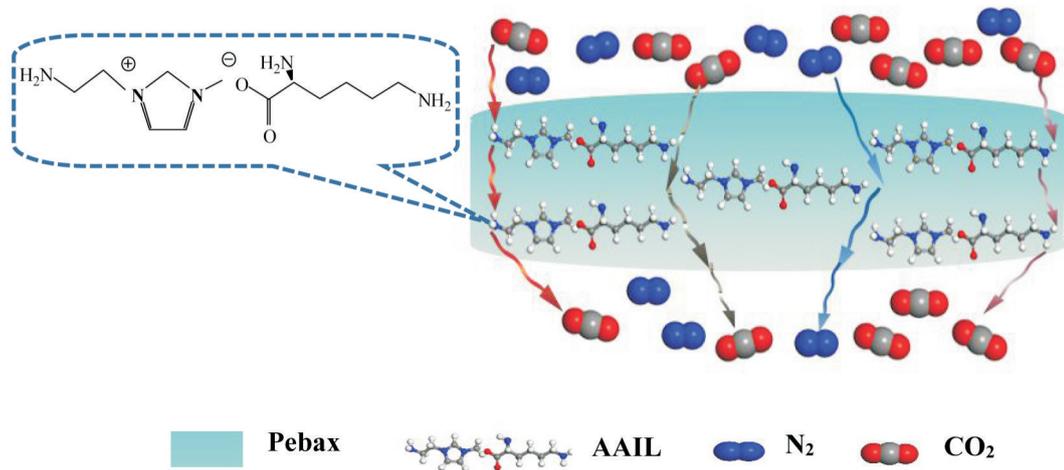


Fig.8 Gas transmission diagram of AAIL/Pebax blend membranes

渗透系数逐渐增加,  $N_2$  的渗透系数逐渐减小。在  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0.1\text{ MPa}$  时, 相比  $CO_2$  在其它 AAIL 含量的膜的气体渗透系数, 当膜中 AAIL 质量分数为  $0.8\%$  时,  $CO_2$  通过膜的渗透系数最大, 达到  $101.03\text{ Barrer}$ , 相较于 Pebax 纯膜提高了  $66.47\%$ 。Fig.8 所示为  $CO_2$  在 AAIL/Pebax 膜内的促进传递机理图,  $CO_2$  除了依靠溶解扩散在膜内传质外, 膜内氨基酸离子液体为  $CO_2$  提供了较多的吸附位点, 促进了  $CO_2$  在膜内的传递, 因此  $CO_2$  渗透系数随着 AAIL 含量的增加而增加。对于  $N_2$  只是溶解扩散, 在膜内没有促进传递作用, 因此  $N_2$  的渗透通量略有下降。当 AAIL 质量分数为  $1.0\%$  时,  $CO_2$  的渗透系数略有降低, 这是因为 AAIL 的加入, 增加了聚合物链段的有序性, 聚合物与 AAIL 之间出现了界面僵化, 膜内自由体积减小, 不利于渗透性增加, 这与之前的 DSC 曲线结果一致。随着 AAIL 含量的增加,  $CO_2/N_2$  的选择性在  $0.8\%$  时也达到最大值, 为  $91.84$ 。

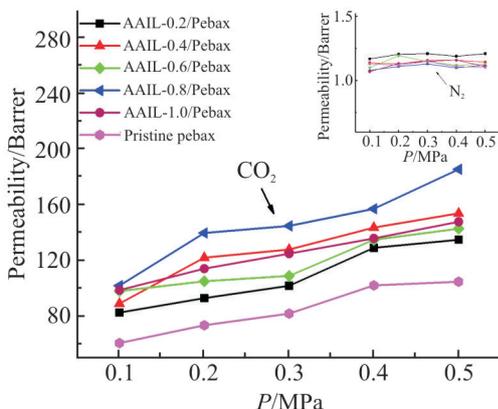


Fig.9  $CO_2$  and  $N_2$  permeabilities of the Pebax membranes at different pressures

**2.5.2 不同压力对膜分离性能的影响:** 如 Fig.9 和 Fig.10 所示, 随着进料压力的升高,  $CO_2$  的渗透系数有明显提升, 这是因为  $CO_2$  的强塑化效应致使渗透系数升高, 同时  $N_2$  渗透系数无明显变化, 因此选择性也明显升高。当 AAIL 质量分数为  $0.8\%$  时, Pebax 膜的分离性能最好。

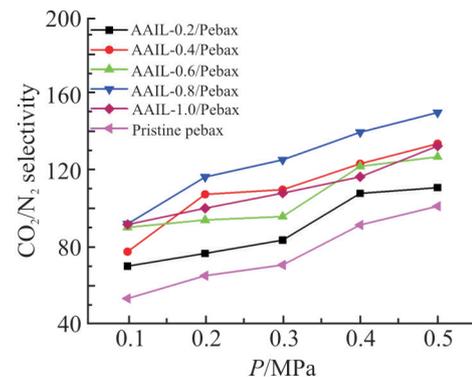


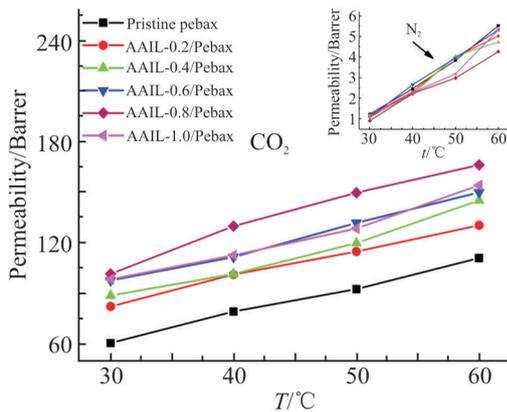
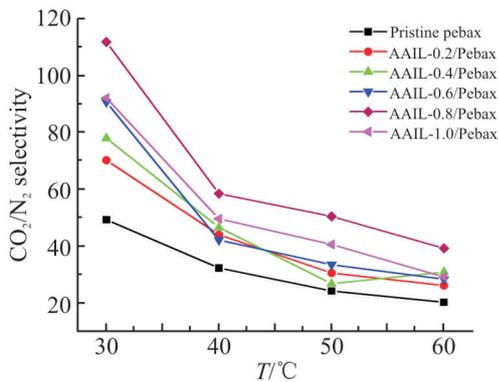
Fig.10  $CO_2/N_2$  selectivity of the Pebax membranes at different pressures

**2.5.3 不同操作温度对膜分离性能的影响:** 控制共混膜上游压力不变, 改变操作温度, 膜对  $CO_2/N_2$  的分离性能如 Fig.11 所示, 温度的升高会使  $CO_2$  及  $N_2$  的渗透系数大幅度升高。这是因为温度的提升会增加气体分子的动能。操作温度为  $30\text{ }^\circ\text{C}$  时, 加入 AAIL 质量分数为  $0.8\%$  的共混膜的  $CO_2$  渗透系数最高。由 Fig.12 可以看出, 升温会导致膜对  $CO_2/N_2$  的选择性下降。这是因为  $CO_2$  的渗透性和  $N_2$  的渗透性都随温度的升高而增大。根据 Arrhenius 公式<sup>[15]</sup> 计算可以得出 Tab.1 数据, 由数据可知,  $N_2$  的表观活化能大于  $CO_2$  的表观活化能, 因此温度对  $N_2$  的影响比

**Tab. 1** Calculated apparent activation energy ( $E_p$ ) of  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$  for permeation process

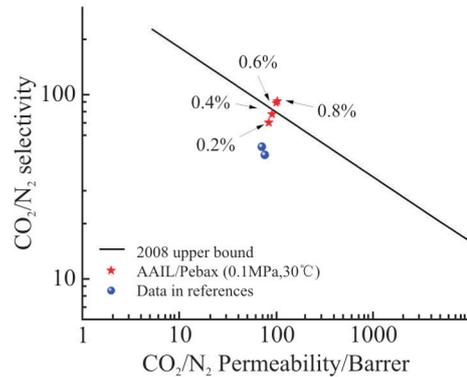
Membrane	$E_p(\text{CO}_2)/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_p(\text{N}_2)/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Pristine Pebax	16.77	41.95
AAIL-0.2/Pebax	12.82	41.67
AAIL-0.4/Pebax	13.83	41.45
AAIL-0.6/Pebax	12.26	44.15
AAIL-0.8/Pebax	13.80	41.82
AAIL-1.0/Pebax	12.48	43.60

$\text{CO}_2$ 大,随着温度的升高, $\text{N}_2$ 的渗透增量大于 $\text{CO}_2$ 的渗透增量,所以选择性降低。

**Fig.11**  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$  permeabilities of the Pebax membranes at different temperatures**Fig.12**  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  selectivity of the Pebax membranes at different temperatures

## 2.6 AAIL/Pebax 共混膜分离性能评价

为了更好地评估本文所制备的 AAIL/Pebax 共混膜的分离性能,将其与 Robeson 上限进行对比。如图 13 所示,在 0.1 MPa, 25  $^\circ\text{C}$  时,当 AAIL 质量分数为 0.6% 和 0.8% 时, $\text{CO}_2$  的渗透性能及  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  的选择性都突破了 Robeson 上限。这说明氨基酸功能化离子液体的加入是一种可行而高效的改善气体渗透性能的方法。

**Fig.13** Robeson's plot from the separation performance with the upper bound compared with AAIL/Pebax blend membranes

## 3 结论

(1)通过 FT-IR 分析表明离子交换法成功制备了氨基酸功能化离子液体([Bmim][Lys]),并将制得的氨基酸离子液体与 Pebax1657 共混制得 AAIL/Pebax 共混膜,以改善 Pebax 的  $\text{CO}_2$  的分离性能。

(2)与 Pebax 纯膜进行对比, AAIL/Pebax 共混膜具有更优的分离性能。氨基酸离子液体中含有双氨基官能团,可以通过双氨基基团与  $\text{CO}_2$  酸碱相互作用,促进  $\text{CO}_2$  在膜内的传递。

(3)当 AAIL 的质量分数为 0.8% 时, $\text{CO}_2$  的渗透系数为 101.03 Barrer、 $\text{CO}_2/\text{N}_2$  选择性为 91.84,达到最优。对比 Pebax1657 纯膜, AAIL/Pebax 共混膜的  $\text{CO}_2$  渗透系数提高了 66.47%、 $\text{CO}_2/\text{N}_2$  选择性提高了 86.14%,突破了 2008 年 Robeson 上限。

## 参考文献:

- [1] Bhattacharyya S S, Leite F, Adeyemi M A, *et al.* A paradigm shift to  $\text{CO}_2$  sequestration to manage global warming - with the emphasis on developing countries[J]. Science of The Total Environment, 2021,790: 148169.
- [2] Sanaeepur H, Ahmadi R, Sinaei M, *et al.* Pebax- modified

- cellulose acetate membrane for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation[J]. *Journal of Membrane Science and Research*, 2019, 5: 25-32.
- [3] 成培芳, 马晓芳, 胡健, 等. PCL/PLLA 共混体系的微相分离结构调控及力学性能和气体水蒸气阻隔性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2020,36(6): 23-30.
- Cheng P F, Ma X F, Hu J, *et al.* Microphase separation structure control and mechanical properties and gas vapor barrier properties of PCL/PLLA blend system[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020,36(6): 23-30.
- [4] Bei P, Liu H, Zhang Y, *et al.* Preparation and characterization of polyimide membranes modified by a task-specific ionic liquid based on Schiff base for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28:738-753.
- [5] Qian F, H Yin, Liu F, *et al.* The in situ catalytic oxidation of sulfamethoxazole via peroxydisulfate activation operated in a NG/rGO/CNTs composite membrane filtration[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28:26828-26839.
- [6] Lin H, Freeman B D. Materials selection guidelines for membranes that remove CO<sub>2</sub> from gas mixtures[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2005, 739: 57-74.
- [7] Mahdavi H R, Azizi N, Arzani M, *et al.* Improved CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation using a nanocomposite ionic liquid gel membrane[J]. *Journal of Natural Gas Science & Engineering*, 2017, 46: 275-288.
- [8] Shahrezaei K, Abedini R, Lashkarbolooki M, *et al.* A preferential CO<sub>2</sub> separation using binary phases membrane consisting of Pebax1657 and [Omim][PF<sub>6</sub>] ionic liquid[J]. *The Korean Journal of Chemical Engineering*, 2019, 36: 2085-2094.
- [9] Sistla Y S, Khanna A. CO<sub>2</sub> absorption studies in amino acid-anion based ionic liquids[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 273: 268-276.
- [10] 付广俊. 氨基酸离子液体的合成及在高效液相手性拆分中的应用[D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
- Fu G J. Synthesis of amino acid ionic liquid and its application in high performance liquid phase chiral resolution[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2013.
- [11] Bernardo P, Clarizia G. Enhancing gas permeation properties of Pebax® 1657 membranes via polysorbate nonionic surfactants doping[J]. *Polymers*, 2020, 12(2): 253.
- [12] Feng S, Ren J, Li Z, *et al.* Poly(amide-12-b-ethylene oxide)/glycerol triacetate blend membranes for CO<sub>2</sub> separation[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 19: 41-48.
- [13] Xu J, Chong Y C, Goh K, *et al.* A facile direct spray-coating of Pebax1657: Towards large-scale thin-film composite membranes for efficient CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 638: 119708.
- [14] Kojabad M E, Babaluo A A, Tavakoli A. A novel semi-mobile carrier facilitated transport membrane containing aniline/poly(ether-block-amide) for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation: molecular simulation and experimental study[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 266: 118494.
- [15] Clarizia G, Algieri C, Drioli E. Filler-polymer combination: a route to modify gas transport properties of a polymeric membrane[J]. *Polymer*, 2004, 16: 5369-5748.

## Preparation of Amino Acid Ionic Liquid/Pebax Blend Membranes and Separation of CO<sub>2</sub>

Zhuo Li, Hongjing Liu, Hailong Yan, Dan Yu, Hui Yao, Ying Zhang

(School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China)

**ABSTRACT:** In order to improve the CO<sub>2</sub> separation performance of polyether copolyamide (Pebax) membrane, amino acid ionic liquid (AAIL) was synthesized and used to prepare AAIL/Pebax blended membranes. The AAIL/Pebax membranes were characterized by FT-IR, TGA, DSC and XRD. And the CO<sub>2</sub> gas separation performance test was performed so as to determine the influence of the content of amino acid ionic liquid, operating pressure and temperature on gas permeability. The results show that the permeability of CO<sub>2</sub> and selectivity of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> are improved with adding amino acid ionic liquid. The permeability coefficient of CO<sub>2</sub> is 101.03 Barrer, and the selectivity of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> is 91.84 when the AAIL mass fraction is 0.8%. Compared with the pristine Pebax1657 membrane, the permeability coefficient of CO<sub>2</sub> is increased by 66.47%, and the selectivity of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> is increased by 86.14%, exceeding the 2008 Robeson's upper bound.

**Keywords:** amino acid ionic liquid; Pebax membranes; CO<sub>2</sub> capture; gas separation membrane; permeability; selectivity