

MnO₂@ZIF-8/PES 复合催化膜的制备及甲醛催化氧化研究

王宇阳, 肖泽仪, 樊森清*, 买增辉, 秦杨梅

(四川大学 化学工程学院, 成都 610065)

摘要: 通过深层渗透法在聚醚砜(PES)微孔膜的孔中原位合成组装了ZIF-8纳米组, 进一步将MnO₂与纳米ZIF-8进行复合, 构筑了MnO₂@ZIF-8/PES复合催化膜。采用连续渗流过膜的方式, 对甲醛水溶液的膜催化氧化降解效果进行了研究。实验结果表明, 对浓度为0.2 mmol/L的甲醛溶液, 在温度为25℃, 渗流流量为0.25 mL/h(对应水力停留时间30 min)的条件下, 甲醛的催化降解效率达到72%。温度升高到85℃, 降解率可达99%。经过对比, MnO₂@ZIF-8/PES复合催化膜的连续渗流催化效果远优于MnO₂@ZIF-8粉体分散在溶液中的悬浮催化效果。对表观反应速率常数进行了拟合, 25℃时其值为0.0194 min⁻¹, 计算得到反应活化能为19.72 kJ/mol。多次循环实验证明, MnO₂@ZIF-8/PES复合催化膜表现出了良好的催化耐久性。

关键词: MnO₂@ZIF-8/PES; 深层渗透; 催化膜; 甲醛催化

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2020)03-0065-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2020.03.009

工业废水中超标的甲醛含量导致地下水污染, 对土壤中微生物有毒害作用^[1]。甲醛气体的挥发也会影响人体健康^[2]。目前, 催化氧化法处理效率高、处理量大, 且无二次污染等问题, 是目前甲醛净化方法研究中最具发展前景的处理方法之一^[3-4]。纳米金属氧化物与金属-有机骨架材料(Metal organic frameworks, MOFs)相结合, 实现两者协同, 在催化方面具有独特的优势^[5-7]。在众多MOFs中, ZIF-8合成简便、条件温和, 且具有稳定的笼状结构^[8]。考虑到MnO₂具有独特的甲醛催化降解

性能, 若能制备出MnO₂@ZIF-8复合催化材料, 可能对甲醛产生良好的催化效果^[9]。

目前制备出的粉体催化材料普遍存在表面能较高, 极易产生团聚等问题^[10]。此外, 粉体催化材料回收难度较大。将粉体催化材料固载, 能够解决其分离与回收困难的问题。具有均匀孔径分布的膜, 是固载纳米催化材料的良好载体^[11]。如果将纳米MnO₂@ZIF-8组装在膜孔内部, 可以实现纳米颗粒的良好分散, 且在催化过程中实现均布浓度场, 从而降低浓差极化^[12]。目前, 在膜孔中负载催化材料的方法

本文为2019中国化工学会年会化工分离过程论坛专题投稿

收稿日期: 2019-11-19; 修改稿收到日期: 2020-03-16

基金项目: 中央高校基本科研业务费(20822041B4013); 四川大学“化工之星”优秀青年人才培育计划(2020304401013)

第一作者简介: 王宇阳(1995-), 女, 四川成都人, 硕士生, 从事膜反应器及膜催化研究。*通讯作者, E-mail: fansenqing86@scu.edu.cn

引用本文: 王宇阳, 肖泽仪, 樊森清, 等. MnO₂@ZIF-8/PES复合催化膜的制备及甲醛催化氧化研究[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(3): 65-71.

Citation: Wang Y Y, Xiao Z Y, Fan S Q, et al. Preparation of composite MnO₂@ZIF-8/PES catalytic membranes and catalytic oxidation performance of formaldehyde[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2020, 40(3): 65-71.

主要包括共混法和浸泡法等^[13-14]. 采用共混法可以制备出混合基质催化膜, 虽能够保证纳米催化材料的高负载量以及良好的稳定性, 但是在成膜过程中易出现纳米颗粒团聚问题, 且催化位点被膜基质所覆盖。浸泡法则是利用膜孔固有的良好分散, 使制备催化材料的前驱体溶液以扩散的方式进入膜孔道内, 并在膜孔内原位合成纳米催化材料^[15]. 由于浸泡法是以溶液中离子或分子以扩散的方式进入膜孔道内, 速度较慢, 且难以在整个膜厚度上固载得到纳米催化材料。

若有外力驱动制备催化材料的前驱体溶液, 则能使溶液中离子或分子以流动的方式进入膜孔道内. 采用这种方法一方面可以克服液体的表面张力, 保证在整个膜孔道内均充满反应流体, 另一方面流体能以对流传质的方式参与在膜孔道内进行的反应, 并最终将纳米催化材料固载于整个膜的厚度方向上. 例如, Gu 等^[16]以 PTFE 中空纤维膜为基底, 将硫酸锰溶液和氢氧化钠溶液注入膜孔道内, 最终在膜孔道内得到了一定含量的氧化锰, 形成了 Mn_3O_4 /PTFE 复合催化膜. 本研究中将采用渗流与反应协同的深层渗透法(Deep-permeation synthesis-fabrication, DPSF) 在 PES 膜孔中负载纳米 MnO_2 @ZIF-8 催化材料, 构筑 MnO_2 @ZIF-8/PES 复合催化膜. 以甲醛水溶液的降解为催化模型, 研究 MnO_2 @ZIF-8/PES 复合催化膜的催化反应性能.

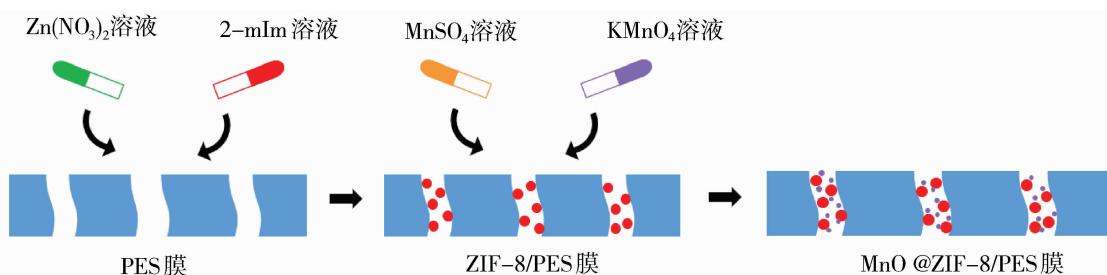


图 1 MnO_2 @ZIF-8/PES 膜制备流程

Fig. 1 Schematic diagram of ZIF-8/PES membranes and MnO_2 @ZIF-8/PES membranes preparation

1.3 催化粉体的制备

MnO_2 @ZIF-8 粉末的制备参考文献[17]. 首先在常温下以甲醇为溶剂自由合成 ZIF-8 粉末, 洗涤后离心干燥备用; 将 ZIF-8 粉末溶于 20 mL 甲醇中超声分散后, 在溶液中加入 0.2 mol/L 的高锰酸钾溶液和 0.8 mol/L 的硫酸锰溶液并剧烈搅拌; 最终离心洗涤, 干燥后得到的灰黑色粉末即为复合 MnO_2 @ZIF-8 粉体催化剂。

1 实验部分

1.1 实验原料

商业 PES 膜(厚度为 100 μm , 平均孔径为 0.45 μm)购于中国创伟过滤设备器材厂; 六水合硝酸锌、硫酸锰、高锰酸钾、甲醛溶液(37%)、乙酰丙酮、乙酸、乙酸铵购自成都科隆试剂有限公司. 以上试剂均为分析纯, 使用前无需进一步纯化处理. 2-甲基咪唑(98%)来自上海阿拉丁生化科技股份有限公司. 膜组件为购于上海兴亚净化材料厂的微型过滤器, 直径为 25 mm.

1.2 催化膜的制备

如图 1 所示, 通过 DPSF 方法制备 ZIF-8/PES 膜. 在膜孔内部, 以温和条件快速、连续原位合成 ZIF-8 纳米结构. 首先, 在筒式过滤器中装载 0.3 mol/L 的硝酸锌溶液, 用加压的方式使其匀速渗透过膜, 60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥; 随后以同样的方式使 1.2 mol/L 的 2-甲基咪唑溶液匀速渗透过膜, 干燥. 在这一过程中, 2-甲基咪唑与硝酸锌发生配位反应, 形成 ZIF-8 纳米组. 重复 4~6 次后用超声清洗除去膜表面稳定性差的纳米颗粒, 然后烘干备用. 在 ZIF-8/PES 膜的基础上, 仍采用 DPSF 方法制备 MnO_2 @ZIF-8/PES 复合催化膜: 依次将 0.8 mol/L 硫酸锰溶液和 0.2 mol/L 的高锰酸钾溶液匀速渗透过 ZIF-8/PES 膜, 75 $^{\circ}\text{C}$ 烘干; 同样超声清洗后烘干备用.

1.4 甲醛催化氧化降解实验

采用连续渗流过膜的方式测试膜的催化性能, 实验流程如图 2 所示. 采用注射泵将甲醛溶液通入膜组件内进行催化氧化反应. 膜组件中装载 4 张有效直径为 20 mm 的圆形催化膜, 催化温度由水浴锅控制, 流量由注射泵控制, 从而得到不同的催化反应时间, 即水力停留时间(Hydraulic retention time, HRT). 甲醛的催化氧化降解反应的方程式如

下^[11]:

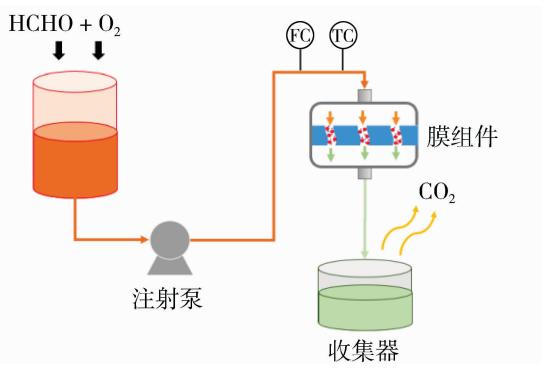
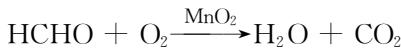


图2 连续渗流催化氧化降解甲醛实验流程图

Fig. 2 Schematic diagram of HCHO catalytic degradation by continuous flowing

1.5 测试分析

甲醛的浓度根据国标 GB/T 15516—1995, 乙酰丙酮分光光度法测定, 即利用乙酰丙酮溶液显色原理, 在紫外分光光度计在波长为 414 nm 对应的吸光度值计算得到。使用的紫外分光光度计为上海谱元仪器有限公司制造, 型号为 Alpha-1506; 溶液中溶解氧含量由上海仪电科学仪器股份有限公司旗下雷磁 JPBL-608 便携式溶解氧测定仪测定。催化膜的形貌结构由 JEOL JSM-7500f 型场发射扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM)观察, 样品提前在液氮中脆断, 然后利用 JFC-1600 离子溅射仪进行镀金处理。X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)图像通过 EMPYREAN 衍射计测得, X 射线

源为 CuK α , 管电压为 50 kV, 扫描角度为 10°~70°, 扫描速度为 2 °/min; 膜的孔隙结构参数(BET)由麦克公司 ASAP 2460 扩展式比表面积与孔隙度分析仪对膜进行全孔分析测定, 测试前将样品在真空下干燥处理, 选择承载气体为氮气, 利用 Lippens and de Boer 的 t-plot 方法得到了总的孔隙体积。

以溶解氧浓度为 8 mg/L(0.25 mmol/L)的去离子水配制初始浓度为 0.2 mmol/L 的甲醛水溶液。在渗流催化反应中没有更多的氧加入。以甲醛降解效率 λ 作为催化膜性能评测指标, 其计算式为:

$$\lambda = \frac{C_f - C_r}{C_f} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_f 是初始进料甲醛浓度, mmol/L; C_r 是经连续渗流过膜催化氧化后的残余甲醛浓度, mmol/L。

用一阶反应动力学方程分析甲醛催化氧化实验, 由 Arrhenius 公式可以计算催化膜的表观活化能 E_a , 公式如下:

$$\ln(C_r/C_f) = kt + C \quad (2)$$

$$\ln(k) = -E_a/RT + \ln A \quad (3)$$

式中: k 为反应速率常数, 1/min; t 为水力停留时间, min; C 为常数; T 为催化反应温度, K; E_a 为表观活化能, kJ/mol; R 为摩尔气体常数, J/(mol · K); A 为指前因子。

2 结果与讨论

2.1 复合催化膜的表征

PES 原膜、ZIF-8/PES 膜、MnO₂@ZIF-8/PES 膜的表面及断面SEM图如图3所示。可以看到,

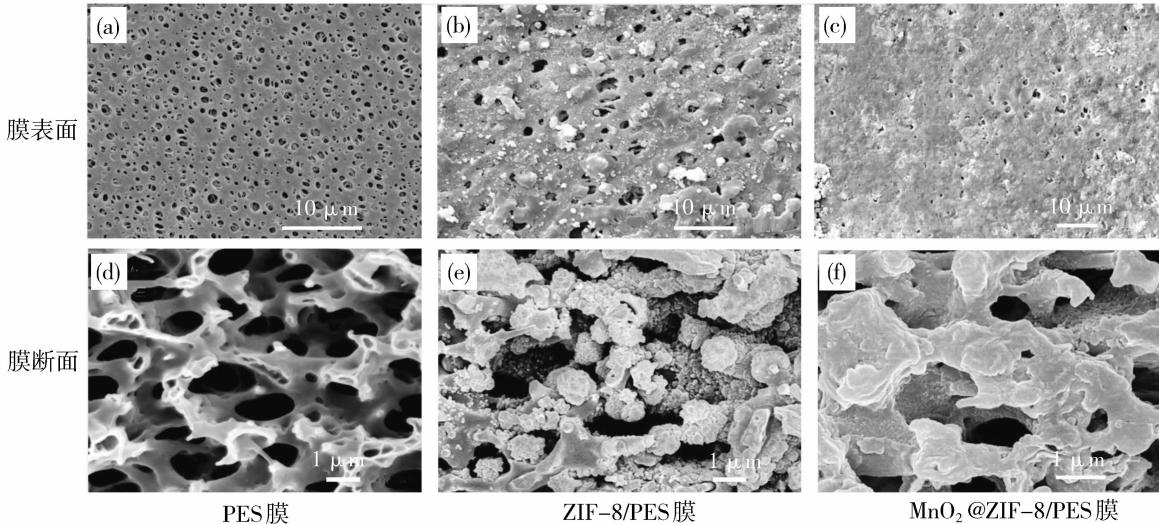


图3 PES膜、ZIF-8/PES膜、MnO₂@ZIF-8/PES膜的SEM图

Fig. 3 Surface and cross-section SEM images of PES membranes, ZIF-8/PES membranes and MnO₂@ZIF-8/PES membranes

PES 原膜表面不致密、孔隙均匀。通过超声清洗,后两种膜表面沉积的纳米颗粒较少。但是经过深层渗透法后,由图 3(e)和 3(f)直观看出,膜纤维上被负载的纳米颗粒完全均匀覆盖。比较后发现, $\text{MnO}_2@\text{ZIF}-8/\text{PES}$ 复合催化膜纤维更为光滑和均匀,说明再次装载的 MnO_2 具有较小的纳米尺寸($\sim 100\text{ nm}$)。但是图 3(f)中可以看出,晶体结晶度不高,证明常温下会合成出无定型的 MnO_2 纳米颗粒^[9]。3 种膜的孔隙结构参数如表 1 所示。可以看出, $\text{MnO}_2@\text{ZIF}-8/\text{PES}$ 复合催化膜的比表面积和孔体积均比 PES 原膜高出 3 个数量级。

表 1 PES 膜、ZIF-8/PES 膜和

$\text{MnO}_2@\text{ZIF}-8/\text{PES}$ 膜的孔隙结构参数

Table 1 The pore parameters of PES membranes, ZIF-8/PES membranes and $\text{MnO}_2@\text{ZIF}-8/\text{PES}$ membranes

膜种类	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔隙体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
PES	0.82	0.000 3
ZIF-8/PES	325	0.114 9
$\text{MnO}_2@\text{ZIF}-8/\text{PES}$	331	0.119 2

3 种膜和模拟标准 ZIF-8 的 XRD 图如图 4 所示。在组装 ZIF-8 后,ZIF-8/PES 膜上出现了 ZIF-8 的特征峰^[18]。在局部放大的图谱中,对于 $\text{MnO}_2@\text{ZIF}-8/\text{PES}$ 膜,在 37.3° , 42.8° , 56.7° 和 64.8° 出现了 MnO_2 的特征峰,对比 JADE 标准谱图可以得出为 $\beta-\text{MnO}_2$ 型^[19]。

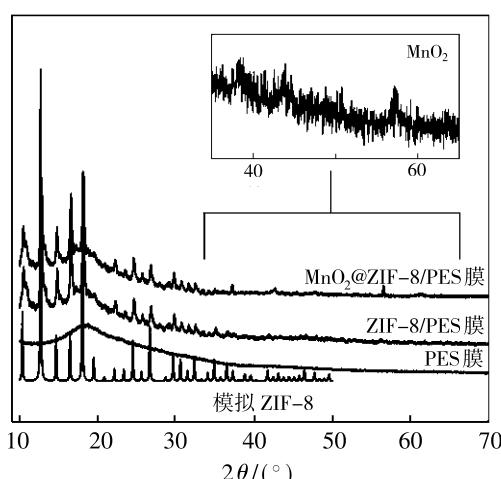
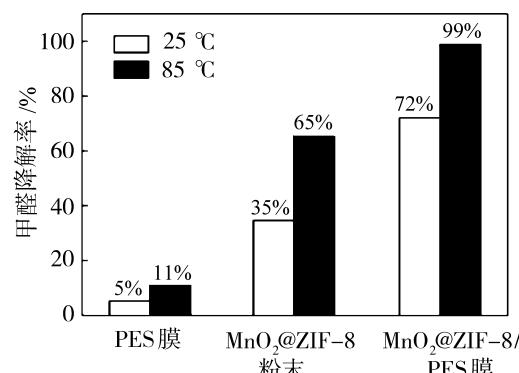


图 4 模拟 ZIF-8、PES 膜、ZIF-8/PES 膜、 $\text{MnO}_2@\text{ZIF}-8/\text{PES}$ 膜的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of simulated ZIF-8, PES membranes, ZIF-8/PES membranes and $\text{MnO}_2@\text{ZIF}-8/\text{PES}$ membranes

2.2 甲醛催化降解

25 °C 条件下,甲醛溶液初始浓度为 0.2 mmol/L 时,PES 原膜、 $\text{MnO}_2@\text{ZIF}-8$ 粉末和 $\text{MnO}_2@\text{ZIF}-8/\text{PES}$ 膜对甲醛催化氧化降解效率如图 5 所示。可以看出,常温下 PES 原膜对甲醛有微小的去除效率(5%),可能是膜的吸附作用。 $\text{MnO}_2@\text{ZIF}-8$ 粉末对甲醛的催化降解效率为 35%。这是由于纳米颗粒的团聚,有效接触面积较低,催化反应活性位点较少。如果采用 $\text{MnO}_2@\text{ZIF}-8/\text{PES}$ 复合催化膜,在无额外添加氧条件下,30 min 内甲醛的催化降解效率达到 72%,优于其他文献报道值^[19-20]。认为 $\text{MnO}_2@\text{ZIF}-8/\text{PES}$ 复合催化膜的催化优势主要体现在 4 个方面:1) 孔的均匀分布,保证了合成 ZIF-8 和 MnO_2 纳米组的分布均匀;2) 膜孔的微纳尺寸限制了 ZIF-8 和 MnO_2 的合成,导致催化材料的尺寸较小,能够暴露更多活性位点;3) 液相反应中,催化膜能够促进反应物与催化材料的接触,消除内扩散效应;4) 膜孔的微通道效应,将催化反应限制在具有微纳尺度的膜孔内进行,降低液相反应中浓差极化。



HRT=30 min, $\text{MnO}_2@\text{ZIF}-8$ 负载量 0.076 g

图 5 PES 膜、 $\text{MnO}_2@\text{ZIF}-8$ 粉末、 $\text{MnO}_2@\text{ZIF}-8/\text{PES}$ 膜对甲醛催化降解效率

Fig. 5 HCHO degradation efficiency with PES membranes, $\text{MnO}_2@\text{ZIF}-8$ powder and $\text{MnO}_2@\text{ZIF}-8/\text{PES}$ membranes

甲醛催化氧化降解效率的温度影响如图 6 所示。可以看出,甲醛降解效率明显与温度呈正相关。当水力停留时间仅为 15 min 时,室温下的降解效率为 65%;而温度升高到 85 °C 时,甲醛降解率高达 95%。这符合化学反应的一般规律:温度的升高,分子运动加剧,加快了 MnO_2 和 HCHO 分子间接触概率,提高了催化反应速率,降低了反应能垒,加快

了甲醛的催化氧化降解速率^[21]. 从图 6 中还可以看出, 较低的流量使得溶液在膜孔中水力停留时间延长, 甲醛能够与催化膜内部的 MnO₂ 纳米粒子充分接触, 导致甲醛催化氧化降解率的升高^[22]. 例如, 在温度 85 °C 和水力停留时间 60 min 时, 可以得到最大降解率 99%.

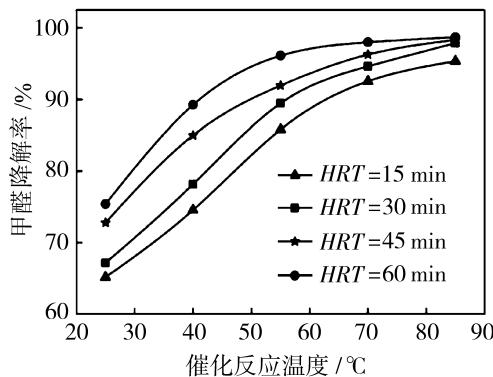


图 6 不同反应温度对甲醛催化降解的影响

Fig. 6 The effect of different reaction temperature to HCHO degradation efficiency

为考察复合催化膜的催化耐久性, 对 MnO₂@ZIF-8 粉体、MnO₂@ZIF-8/PES 复合催化膜进行了多次循环实验, 保证甲醛初始浓度为 0.2 mmol/L, HRT = 30 min. 每批次处理料液量 20 mL, 经过 10 批次反应后, 反应液的处理量累积达到 200 mL, 反应总时长 ≥ 50 h. MnO₂@ZIF-8/PES 复合催化膜以及 MnO₂@ZIF-8 粉体悬浮催化的甲醛催化氧化耐久性的对比如图 7 所示. 取 MnO₂@ZIF-8 粉体催化剂 0.076 g, 对甲醛溶液进行悬浮催化. 经多次循环催化, 甲醛催化降解率在 25 °C 时从 35% 降至 15%, 85 °C 时从 65% 降至 30%, 结果表明, 10 次催化实验后测得粉体流失约 20%. 此外, 在悬浮催化过程中, 甲醛分子先被吸附进入颗粒内部, 经降解后再反向扩散出来. 较大的内扩散阻力, 降低了催化反应速率. MnO₂@ZIF-8/PES 复合催化膜的负载量与 MnO₂@ZIF-8 粉体催化剂相同, 在多次循环实验后催化膜没有明显损失, 且在 25 °C 时保持 70% 以上的甲醛降解率, 85 °C 时则维持在 95% 以上, 证明了复合催化膜具有良好的耐久性. 以深层渗透法制备的复合催化膜, 采用连续渗流的催化方式进行液相催化实验, 膜孔的微通道效应能够促进甲醛溶液与膜内部均匀负载的纳米催化颗粒的良好接触. 复合膜能够抵抗住较长时间的连续操作, 证明膜具有良好机械性能.

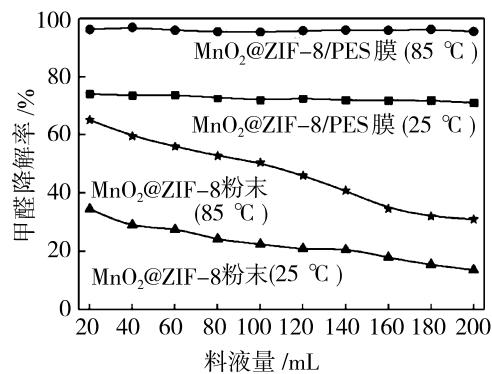


图 7 MnO₂@ZIF-8/PES 膜与 MnO₂@ZIF-8 粉体的催化耐久性对比

Fig. 7 Comparison of duration of MnO₂@ZIF-8/PES membranes and MnO₂@ZIF-8 powder

2.3 甲醛催化氧化反应动力学

实验数据拟合发现水力停留时间 t 与 $\ln(C_r/C_f)$ 近似线性关系, 如图 8 所示. 在 25 °C 条件下, 对 0.2 mmol/L 浓度的甲醛溶液, 仅以水溶液中溶解氧作为氧来源, 由式(2)可以计算出表观反应速率常数 $k = 0.0194 \text{ min}^{-1}$. 根据不同温度下得到的 MnO₂@ZIF-8/PES 复合催化膜的反应速率常数, 可进一步计算得到甲醛催化反应的活化能. MnO₂@ZIF-8/PES 复合催化膜的表观活化能如图 9 所示. 可以算出, MnO₂@ZIF-8/PES 复合催化膜催化氧化甲醛的活化能为 19.72 kJ/mol. 根据文献报道, 甲醛催化氧化的活化能一般在 25 kJ/mol 以上, 如表 2 所示^[23-26]. 可以看出, 本文所制备的 MnO₂@ZIF-8/PES 复合催化膜在常温下具有更高的甲醛催化降解率. 这意味着深层渗透法膜内原位组装构造的纳米 MnO₂@ZIF-8/PES 复合催化膜具有更高的催化活性.

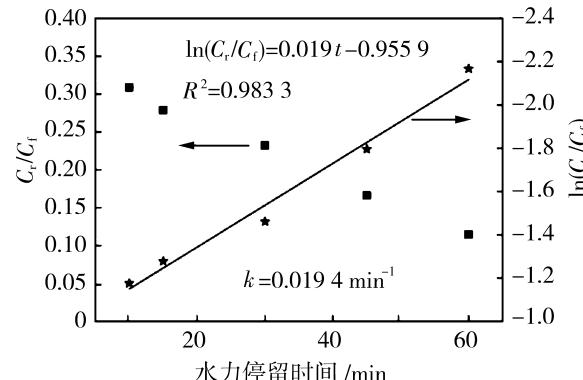


图 8 室温下 C_r/C_f 及 $\ln(C_r/C_f)$ 与水力停留时间的关系

Fig. 8 Plots of C_r/C_f and $\ln(C_r/C_f)$ against HRT for prepared MnO₂@ZIF-8/PES membranes at ambient temperature

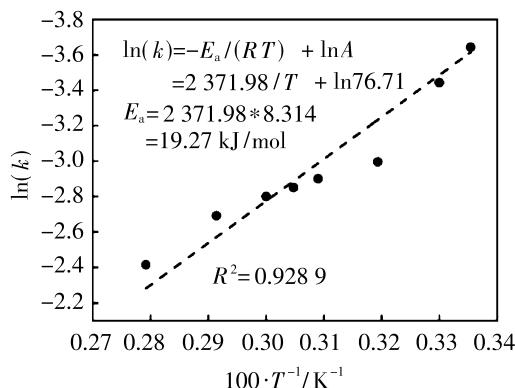
图 9 根据 Arrhenius 方程拟合 $\ln k$ 与 T^{-1} 的关系

Fig. 9 Plots of $\ln k$ against T^{-1} for $\text{MnO}_2@\text{ZIF}-8/\text{PES}$ membranes by Arrhenius equation

表 2 MnO_2 对甲醛催化氧化降解行为的对比
Table 2 Comparison of HCHO degradation efficiency by MnO_2

催化剂	催化反应条件	甲醛催化降解率/%	活化能/(kJ·mol⁻¹)	参考文献
8.9% Ag/3D MnO_2	$T=110\text{ }^\circ\text{C}, C_f=1\text{ 300 mg/L}, \text{GHSV}=15\text{ 000 h}^{-1}$	100	39.1	[23]
0.25% Au/ MnO_2	$T=40\text{ }^\circ\text{C}, C_f=500\text{ mg/L}, \text{GHSV}=60\text{ 000 h}^{-1}$	20	68.8	[24]
MnO_2 /石墨烯	$T=65\text{ }^\circ\text{C}, C_f=100\text{ mg/L}, \text{GHSV}=30\text{ 000 h}^{-1}$	100	34.3	[25]
MnO_x/PG	$T=100\text{ }^\circ\text{C}, C_f=1\text{ 200 mg/L}, \text{HRT}=100\text{ min}$	40	25.9	[26]
$\text{MnO}_2@\text{ZIF}-8$	$T=25\text{ }^\circ\text{C}, C_f=0.2\text{ mmol/L}, \text{HRT}=30\text{ min}$	35	23.67	本文
$\text{MnO}_2@\text{ZIF}-8/\text{PES}$ 膜	$T=25\text{ }^\circ\text{C}, C_f=0.2\text{ mmol/L}, \text{HRT}=30\text{ min}$	72	19.72	本文

参考文献:

- [1] Tang X, Li Y, Huang X, *et al.* $\text{MnO}_x-\text{CeO}_2$ mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcination temperature[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2006, 62(3): 265–273.
- [2] Torres J, Giraudon J, Lamonier J, *et al.* Formaldehyde total oxidation over mesoporous MnO_x catalysts [J]. *Catal Today*, 2011, 176(1): 277–280.
- [3] Yang Y, Zhang H, Jin S. A new method of activated carbon loading MnO_2 to formaldehyde degradation[J]. *Adv Mater Res*, 2011, 332: 1743–1746.
- [4] Li X, Pi Y, Hou Q, *et al.* Amorphous $\text{TiO}_2@\text{NH}_2-\text{MIL}-125(\text{Ti})$ homologous MOF-encapsulated heterostructures with enhanced photocatalytic activity [J]. *Chem Commun (Cambridge, U. K.)*, 2018, 54(15): 1917–1920.
- [5] Long J, Yaghi O. The pervasive chemistry of metal-organic frameworks[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1213–1214.
- [6] Xu X, Chu C, Fu H, *et al.* Light-responsive $\text{UiO}-66-\text{NH}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ MOF-nanoparticle composites for the capture and release of sulfamethoxazole[J]. *Chem Eng*
- J, 2018, 350: 436–444.
- [7] Zhao M, Yuan K, Wang Y, *et al.* Metal-organic frameworks as selectivity regulators for hydrogenation reactions[J]. *Nature*, 2016, 539: 76–80.
- [8] Li G, Lv N, Zhang J, *et al.* MnO_2 in situ formed into the pores of C-dots/ZIF-8 hybrid nanocomposites as an effective quencher for fluorescence sensing ascorbic acid [J]. *RSC Adv*, 2017, 7(27): 16423–16427.
- [9] Sekine, Yoshika. Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature[J]. *Atmos Environ*, 2002, 36(35): 5543–5547.
- [10] Dong Z, Le X, Dong C, *et al.* $\text{Ni}@\text{Pd}$ core-shell nanoparticles modified fibrous silica nanospheres as highly efficient and recoverable catalyst for reduction of 4-nitrophenol and hydrodechlorination of 4-chlorophenol [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2015, 162: 372–380.
- [11] Unlu D, Hilmiglu N. Pervaporation catalytic membrane reactor application over functional chitosan membrane[J]. *J Membr Sci*, 2018, 559: 138–147.
- [12] Ma X, Kumar P, Mittal N, *et al.* Zeolitic imidazolate framework membranes made by ligand-induced permselectivation[J]. *Science*, 2018, 361(6406): 1008–1011.
- [13] Hess S, Grass R, Stark W. MOF Channels within

- porous polymer film: Flexible, self-supporting ZIF-8 poly(ether sulfone) composite membrane[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(21): 7638—7644.
- [14] Li M, Zhang W, Zhou S, et al. Preparation of poly(vinyl alcohol)/palygorskite-poly(ionic liquids) hybrid catalytic membranes to facilitate esterification[J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 230: 115764.
- [15] Nagaraju D, Bhagat D, Banerjee R, et al. In situ growth of metal-organic frameworks on a porous ultrafiltration membrane for gas separation[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(31): 8828—8835.
- [16] 顾佳丽, 吴兴, 刘松, 等. 氧化锰/PTFE中空纤维复合膜的制备及其催化降解性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2016, 35(4): 533—537.
- [17] Liu W, Yin R, Xu X, et al. Structural engineering of low-dimensional metal-organic frameworks: Synthesis, properties, and applications[J]. *Adv Sci*, 2019, 6(12): 1802373.
- [18] Yang Q, Xu Q, Yu S, et al. Pd nanocubes@ZIF-8: integration of plasmon-driven photothermal conversion with a metal-organic framework for efficient and selective catalysis[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(11): 3685—3689.
- [19] Gutierrez-Arzaluz M, Noreña-Franco L, Angel-Cuevas S, et al. Catalysts with Cerium in a membrane reactor for the removal of formaldehyde pollutant from water effluents[J]. *Molecules*, 2016, 21(6): 668.
- [20] Zhu D, Huang Y, Cao J, et al. Cobalt nanoparticles encapsulated in porous nitrogen-doped carbon: Oxygen activation and efficient catalytic removal of formaldehyde at room temperature[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2019, 258: 117981.
- [21] Zhou L, He J, Zhang J, et al. Facile in-situ synthesis of manganese dioxide nanosheets on cellulose fibers and their application in oxidative decomposition of formaldehyde[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(34): 16873—16878.
- [22] Chen X, Wang Z, Bi S, et al. Combining catalysis and separation on a PVDF/Ag composite membrane allows timely separation of products during reaction process[J]. *Chem Eng J*, 2016, 295: 518—529.
- [23] Bai B, Qiao Q, Arandiyan H, et al. Three-dimensional ordered mesoporous MnO₂-supported Ag nanoparticles for catalytic removal of formaldehyde[J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(5): 2635—2640.
- [24] Chen J, Yan D, Xu Z, et al. A novel redox precipitation to synthesize Au-doped α -MnO₂ with high dispersion toward low-temperature oxidation of formaldehyde[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(8): 4728—4737.
- [25] Lu L, Tian H, He J, et al. Graphene-MnO₂ hybrid nanostructure as a new catalyst for formaldehyde oxidation[J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(41): 23660—23668.
- [26] Wang C, Zou X, Liu H, et al. A highly efficient catalyst of palygorskite-supported manganese oxide for formaldehyde oxidation at ambient and low temperature: Performance, mechanism and reaction kinetics[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 486: 420—430.

Preparation of composite MnO₂@ZIF-8/PES catalytic membranes and catalytic oxidation performance of formaldehyde

WANG Yuyang, XIAO Zeyi, FAN Senqing,

MAI Zenghui, QIN Yangmei

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Composite MnO₂@ZIF-8/PES catalytic membranes were prepared by deep permeation synthesis fabrication method. First, ZIF-8 nanoclusters were in-situ synthesized inside PES membrane pores, and then MnO₂ nanoparticles were continued to be assembled both inside and on the surface of ZIF-8. The catalysis oxidation of formaldehyde solution was carried out by continuous flowing method through membranes to explore their catalytic performance. The experiment results show that, with aqueous HCHO solution at initial concentration of 0.2 mmol/L and temperature of 25 °C and with flowrate of

- [34] Kubica P, Wolinska-Grabczyk A, Grabiec E, *et al.* Gas transport through mixed matrix membranes composed of polysulfone and copper terephthalate particles [J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2016, 235:120—134.
- [35] Charati S G, Stern S A. Diffusion of gases in silicone polymers: Molecular dynamics simulations[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(16): 5529—5535.
- [36] Stern S A, Shah V M, Hardy B J. Structure permeability relationships in silicone polymers[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1987, 25(6): 1263—1298.
- [37] 黄 宇, 刘庆林. 分子模拟研究小分子在聚硅氧烷中扩散行为[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2006, 45(5): 664—669.
- [38] Stern S A. Polymers for gas separations: The next decade[J]. *J Membr Sci*, 1994, 94(1):1—65.
- [39] Duthie X, Kentish S, Powell C, *et al.* Operating temperature effects on the plasticization of polyimide gas separation membranes[J]. *J Membr Sci*, 2007, 294(1/2): 40—49.

Study on CO₂/N₂ separation in four kinds of membrane materials based molecular simulation

GAO Yingjia¹, YAO Hui¹, BEI Pengzhi¹, YU Dan¹,
ZHOU Dingyi², LIU Hongjing¹

(1. School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China;
2. Liaohe Petrochemical Company, PetroChina, Panjin 124022, China)

Abstract: In this study, the molecular simulation technique was used to investigate CO₂/N₂ separation properties and separation mechanism in four kinds of common polymer membranes. Using MD and GCMC methods, the properties of membranes were stimulated and the solution and diffusion processes of CO₂/N₂ in four kinds of polymer membranes were obtained. The values caculated are in good agreement with the experimental results. The results show that the gas diffusion coefficients in membrane materials increases with the increase of free volume size. The gas solubility coefficients in materials increases with the increase of hole number. The microscopic properties of the materials are the key factors that determine the macroscopic properties of the material. Since the rubbery polymers have more flexible chain and smaller cohesive energy density than the glassy polymers, the permeability coefficients of CO₂/ N₂ in the rubbery polymers is greater than those in the glassy polymers.

Key words: molecular simulation technique; gas separation membrane; CO₂/N₂

(上接第 71 页)

0.25 mL/h (corresponding a hydraulic retention time of 30 min), HCHO degradation efficiency could be achieved by 72%. Moreover, at higher temperature of 85 °C, the HCHO degradation efficiency could be achieved as high as 99%. Compared with MnO₂@ZIF-8 powder catalysts, composite MnO₂@ZIF-8/PES catalytic membrane has presented higher catalytic activity and better stability. Besides, the constant of reaction rate and the apparent activation energy could be fitted perfectly as 0.019 4 min⁻¹(25 °C) and 19.72 kJ/mol respectively. After undergoing several catalytic reaction tests, the composite MnO₂@ZIF-8/PES catalytic membranes still illustrated nice catalytic duration performance.

Key words: MnO₂@ZIF-8/PES; deep permeation; catalytic membranes; HCHO catalysis