

Ứng dụng phương pháp vi sóng tổng hợp nhanh lớp hạt và màng lọc ZIF-8 để phân tách hỗn hợp khí propylene/propane

Nguyễn Kim Minh¹, Trần Nguyên Tiên^{2*}

¹Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật, Đại học Đà Nẵng

²Viện Nghiên cứu và Phát triển công nghệ cao, Trường Đại học Duy Tân

Ngày nhận bài 19/3/2021; ngày chuyển phản biện 25/3/2021; ngày nhận phản biện 20/5/2021; ngày chấp nhận đăng 24/5/2021

Tóm tắt:

Với nhiều ưu điểm như trạng thái và tính chất lỗ xốp ổn định, đa dạng về cấu trúc cũng như biến đổi linh hoạt, vật liệu zeolitic imidazolate framework (ZIF) sở hữu tiềm năng to lớn trong lĩnh vực phân tách các hỗn hợp khí hydrocarbon. Trong nghiên cứu này, các tác giả sử dụng phương pháp vi sóng để tổng hợp một cách nhanh chóng lớp hạt và tiếp sau đó là màng lọc ZIF-8. Kết quả cho thấy, màng lọc thu được có chất lượng và thể hiện độ phân tách cao đối với hỗn hợp propylene/propane. Lượng truyền qua của propylene đạt $105 \times 10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$, và hệ số phân tách propylene/propane đạt được là 70. Màng lọc còn cho thấy độ bền, độ lặp lại cũng như độ ổn định cao khi thực hiện phân tách propylene/propane gián đoạn cũng như liên tục.

Từ khóa: màng lọc, phân tách khí, propylene/propane, vật liệu khung cơ kim, ZIF-8.

Chỉ số phân loại: 2.5

Đặt vấn đề

Do các đặc điểm vật lý tương tự nhau, việc phân tách hỗn hợp khí propylene/propane là một thách thức, nhưng rất quan trọng trong công nghiệp lọc dầu về mặt thương mại, vì propylene có độ tinh khiết cao là nguyên liệu để sản xuất rất nhiều sản phẩm có giá trị như acrylonitrile, propylene oxide, cumene/phenol, oxo alcohols, acrylic acid, isopropyl alcohol, oligomers và đặc biệt là polypropylene [1-3]. Hiện nay, việc phân tách các hỗn hợp như propylene/propane được thực hiện bằng phương pháp chưng cất ở nhiệt độ thấp, rất tốn kém và tiêu tốn nhiều năng lượng do nhiệt độ bay hơi tương đối thấp và tương đương nhau của propylene và propane (b.p. của propylene là -47°C và propane là $-42,1^\circ\text{C}$). Các tháp chưng cất cần thiết thường cao khoảng 100 m, chứa hơn 200 đĩa và năng lượng khoảng $1,2 \times 10^{14}$ BTU/năm, được sử dụng để tách propylene/propane [4, 5]. Vì vậy, các nhà khoa học trên thế giới đã nghiên cứu đưa ra nhiều phương pháp thay thế hiệu quả hơn về kinh tế như hấp phụ, hấp thụ, màng lọc [6-9]. Trong số đó, công nghệ màng lọc là một phương pháp thay thế tiềm năng với nhiều ưu điểm như chi phí thấp, đơn giản và dễ vận hành [10].

ZIF là một bộ phận của vật liệu khung cơ kim (metal organic framework, MOF) đang thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới [11, 12]. ZIF, giống như MOF, được đặc trưng bởi cấu trúc vi xốp, có độ tinh thể cao, được xây dựng từ các mảng lặp lại ba chiều của các

ion kim loại phối trí tứ diện và kết nối bởi các phối tử hữu cơ (ligand). Đặc điểm phân biệt của ZIF là việc sử dụng các cầu nối imidazole để tạo ra các góc liên kết khi phối hợp với các thành phần vô cơ, tương tự các liên kết được tạo ra giữa các nguyên tử silic và oxy trong quá trình hình thành của zeolite. Góc liên kết M-mIm-M ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Co}$) trong ZIF là 145° , gần với góc T-O-T ($\text{T}=\text{Al}, \text{Si}, \text{P}$) trong zeolite [13, 14]. ZIF cho thấy sự kết hợp hoàn hảo các đặc tính cũng như các tính năng ưu việt của cả MOF và zeolite, như có thể điều chỉnh kích thước lỗ xốp và các đặc điểm hóa học, diện tích bề mặt riêng lớn và khả năng ổn định nhiệt và hóa học cao. Các đặc tính này làm cho ZIF trở thành ứng viên nổi bật cho việc chế tạo màng rây phân tử để phân tách khí.

Trong số các vật liệu ZIF được tìm thấy cho đến nay, ZIF-8, được tổng hợp từ muối Zn và cầu nối 2-methylimidazole, là một lựa chọn lý tưởng để tổng hợp màng lọc phân tách hỗn hợp khí propylene/propane. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, kích thước lỗ xốp thực của ZIF-8 là 4 Å, vừa nằm giữa đường kính phân tử của propylene là 4 Å và propane là 4,3 Å [15]. Chính vì vậy, tổng hợp màng lọc ZIF-8 để phân tách hỗn hợp khí propylene/propane là một hướng đi đầy tiềm năng và ngày càng giành được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học. Cho đến nay, phương pháp chủ yếu được các nhà khoa học trên thế giới sử dụng để tổng hợp màng lọc ZIF-8 phân tách propylene/propane là phương pháp hai giai đoạn với lớp hạt được tạo thành bằng phương pháp phủ nhúng hoặc phủ trượt. Tuy nhiên, lớp hạt được tạo thành

*Tác giả liên hệ: Email: trannguyentien@duytan.edu.vn

Rapid microwave-assisted seeding and secondary growth synthesis of ZIF-8 membrane for propylene/propane separation

Kim Minh Nguyen¹, Nguyen Tien Tran^{2*}

¹University of Technology and Education, The University of Danang

²Institute of Research and Development, Duy Tan University

Received 19 March 2021; accepted 24 May 2021

Abstract:

Owing to their permanent porosity, diverse topology structures, and coordination factors combined with chemical tunability, the zeolitic imidazolate framework (ZIF) has shown great potential for the effective separation of hydrocarbon mixtures. In this work, the authors presented a simple microwave-assisted seeding strategy to rapidly prepare a seed layer for the synthesis of high-quality ZIF-8 membranes for propylene/propane separation. The resulted membranes grown on planar alumina support displayed excellent separation performances for a wide range of propylene/propane mixtures. The membrane displayed a propylene/propane separation factor of 70 and propylene permeance of $105 \times 10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$. Long-term stability test also showed stable gas permeance and separation performance of the ZIF-8 membranes in both atmospheric conditions and propylene/propane mixture stream.

Keywords: gas separation, membrane, metal organic framework, propylene/propane, ZIF-8.

Classification number: 2.5

theo các phương pháp này mất nhiều thời gian và không đem lại hiệu quả cao do sự gắn kết yếu cũng như sự phân bố không đồng đều của các tinh thể hạt, dẫn đến hiệu suất phân tách thấp của lớp màng [16, 17].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp vi sóng để tổng hợp một cách nhanh chóng lớp hạt và sau đó phát triển thứ cấp hình thành màng lọc ZIF-8. Bằng cách sử dụng kỹ thuật tạo lớp hạt này, chúng tôi có thể rút ngắn đáng kể thời gian tổng hợp, cho năng suất cao đồng thời lớp hạt tạo thành có mật độ cao và liên kết chặt chẽ với tấm nền. Cấu trúc cũng như bề mặt của lớp màng ZIF-8 sau khi tổng hợp sẽ được quan sát bởi SEM, thành phần pha tinh thể của màng sẽ được khảo sát bởi phương pháp nhiễu xạ tia X. Cuối cùng, khả năng phân tách khí của màng ZIF-8 sẽ được

khảo sát bằng kỹ thuật Wicke-Kallenbach.

Thực nghiệm

Tổng hợp tấm nền $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Tấm nền $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ có dạng đĩa, được chuẩn bị bởi bột alumina (Baikowski, CR-6) có độ tinh khiết cao. Hỗn hợp gồm bột alumina và polyvinyl alcohol, sau khi trộn sẽ được đưa vào khuôn và tạo hình bằng máy ép tạo mẫu trong phòng thí nghiệm. Sau khi nung ở nhiệt độ 1100°C trong 2 h, tấm nền thu được có đường kính 22 mm, độ dày 2 mm với độ xốp khoảng 45%. Một mặt của tấm nền sẽ được mài nhẵn bằng thiết bị mài chuyên dụng và được dùng để tổng hợp màng ZIF-8. Cuối cùng, tấm nền được rửa sạch và sấy ở 70°C trong 6 h.

Tổng hợp lớp hạt và màng lọc ZIF-8

Màng lọc ZIF-8 được tổng hợp trên tấm nền alumina theo phương pháp 2 giai đoạn. Đầu tiên, lớp hạt sẽ được chuẩn bị bên trên bề mặt tấm nền bằng phương pháp vi sóng. Hai dung dịch tổng hợp được chuẩn bị riêng biệt. Dung dịch A với 5 mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hòa tan trong 40 ml methanol. Dung dịch B gồm 32 mmol 2-methylimidazole và 2 mmol sodium formate hòa tan trong 40 ml methanol. Cả hai hỗn hợp được khuấy trộn hoàn toàn trong 15 phút. Sau khi ngâm trong dung dịch A trong 1 h, tấm nền $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ được bão hòa ion kẽm sẽ được đưa vào đặt thẳng đứng trong ống thủy tinh có chứa sẵn dung dịch B. Ngay sau đó, lớp hạt sẽ được tổng hợp dưới bức xạ vi sóng của lò vi sóng chuyên dụng ở công suất 100 W trong 90 s. Tấm nền được phủ lớp hạt sau khi tổng hợp sẽ được lấy ra rửa kỹ nhiều lần trong methanol và sấy ở 60°C trong 2 h.

Tiếp theo, trong giai đoạn phát triển thứ hai, tấm nền với lớp hạt được đặt thẳng đứng trong dung dịch tổng hợp gồm 0,11 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 2,27 g 2-methylimidazole hòa tan trong 40 ml nước cất. Phản ứng được thực hiện ở điều kiện phòng trong 2, 6 và 10 h. Sau khi tổng hợp, màng lọc ZIF-8 được lấy ra một cách cẩn thận rồi rửa với nước cất và methanol để loại bỏ các hạt ZIF-8 gắn kết lỏng lẻo trên bề mặt màng. Sau đó, màng lọc ZIF-8 sẽ được ngâm trong methanol 2 ngày để trao đổi dung môi. Cuối cùng, màng lọc sẽ được phơi khô cẩn thận ở nhiệt độ phòng.

Đặc trưng vật liệu và thực nghiệm phân tách khí

Đặc trưng hình thái học của các hạt tinh thể, màng ZIF-8 được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy Leo-Supra 55 tại điện thế gia tốc 15 kV. Cấu trúc tinh thể của lớp màng được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy Rigaku MAC-18XHF (Nhật Bản) với đầu dò (Detector) D/teX Ultra 250, dùng bức xạ của Cu-K α , tại điện thế gia tốc 40 kV, cường độ dòng 30 mA, khoảng quét 2θ từ 3° đến 60° với tốc độ quét $3^\circ/\text{phút}$.

Lượng truyền qua của hỗn hợp khí propylene/propane được đo tại điều kiện phòng bởi kỹ thuật Wicke-Kallenbach

[16]. Hỗn hợp khí propylene/propane (tỷ lệ 1:1) được cấp vào modun tách khí chứa màng lọc ZIF-8 với tốc độ 112 ml/phút sử dụng bộ điều khiển dòng. Đồng thời, Argon được sử dụng làm khí mang đưa lượng khí truyền qua màng lọc vào máy GC (YL-6500, Young-Lin) để phân tích thành phần.

Độ phân tách là thông số được dùng để đánh giá khả năng vận chuyển và tách khí của màng lọc ZIF-8. Độ phân tách có thể xác định bằng tỷ lệ giữa lượng truyền qua của các khí trong hỗn hợp. Lượng truyền qua của khí i (propylene), K_i^{mix} , được tính bởi công thức sau [9]:

$$K_i^{mix} = \frac{J_i^{mix}}{\Delta p_{ln,i}}$$

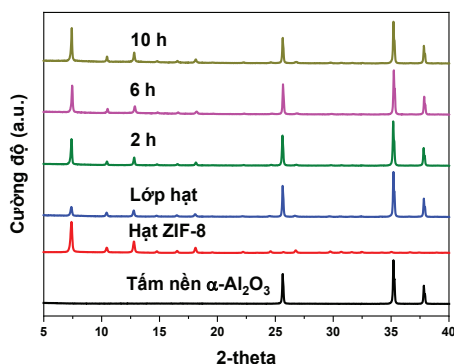
Trong đó, J_i^{mix} là thể tích dòng của khí i (propylene) trong hỗn hợp khí truyền qua màng lọc ZIF-8, $\Delta p_{ln,i}$ là sự khác biệt áp suất của dòng vào và dòng ra khỏi màng lọc.

Độ phân tách, $\alpha_{i/j}^{sep}$, được tính bằng cách lập tỷ số giữa lượng khí truyền qua của khí i (propylene), K_i^{mix} , với khí j (propane), K_j^{mix} , $\alpha_{i/j}^{sep} = \frac{K_i^{mix}}{K_j^{mix}}$ [9].

Thực nghiệm phân tách khí propylene/propane được thực hiện 3 lần cho mỗi mẫu và thực hiện trên 3 mẫu khác nhau được tổng hợp trong cùng điều kiện để đảm bảo độ lặp lại và chất lượng của màng.

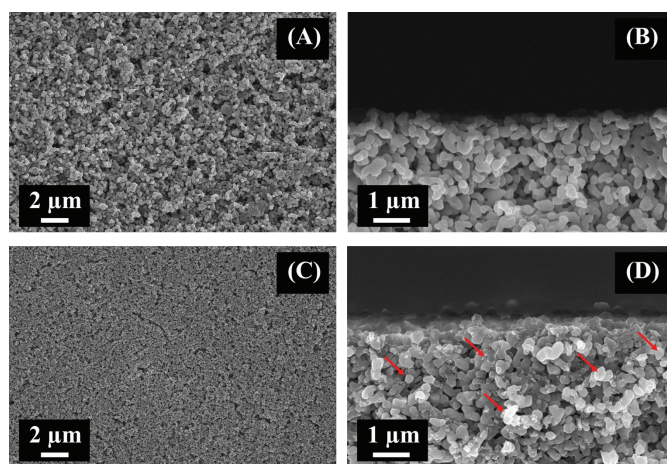
Kết quả và thảo luận

Để tổng hợp màng lọc ZIF bằng phương pháp hai giai đoạn, lớp hạt đóng vai trò quan trọng cho giai đoạn phát triển thứ cấp tiếp theo. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp một lớp hạt đồng đều và có mật độ cao bằng phương pháp vi sóng, quá trình có thể diễn lược như sau: (1) bão hòa tấm nền với dung dịch chứa muối Zn, (2) di chuyển tấm nền vào trong dung dịch cầu nối, (3) nhanh chóng hình thành lớp hạt dưới bức xạ vi sóng. Phương pháp này giúp duy trì nồng độ cao của cả ion kim loại và phân tử cầu nối (ligand) trong vùng lân cận của bề mặt tấm nền (vùng phản ứng) làm cho các hạt tinh thể ZIF hình thành một cách nhanh chóng và đồng đều khi chiếu xạ vi sóng.



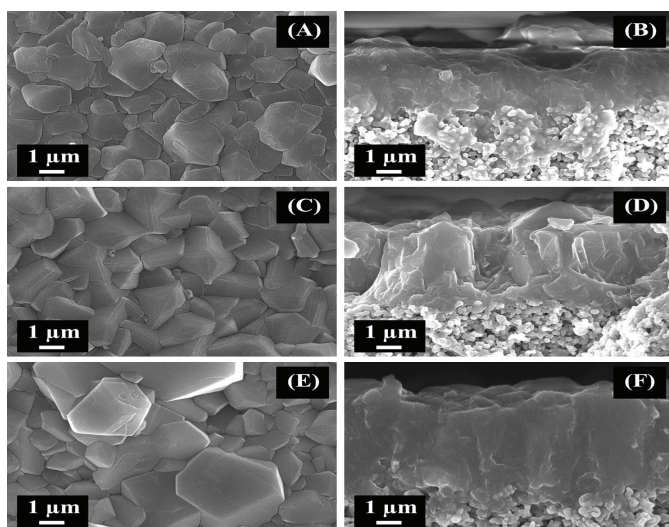
Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của tấm nền, lớp hạt và màng ZIF-8 tổng hợp ở các thời gian khác nhau.

Cấu trúc tinh thể của tấm nền, lớp hạt và màng ZIF-8 sau khi tổng hợp được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và trình bày trong hình 1. Kết quả cho thấy các phổ XRD đều có các đỉnh sắc nét, rõ ràng, chứng tỏ rằng các mẫu đều có độ tinh khiết và độ kết tinh cao. Phổ XRD của lớp hạt cho thấy các peak có cường độ nhỏ là do kích thước nhỏ của các hạt tinh thể ZIF-8 và độ dày nhỏ của lớp hạt. Ngoài ra còn có một sự khác biệt nhỏ về cường độ của các lớp màng tổng hợp ở các thời gian khác nhau là do sự khác biệt của độ dày lớp màng. Các peak chính đặc trưng cho tinh thể ZIF-8 nằm tại $2\theta=7,5; 10,3; 12,4; 14,7; 16,3$ và $18,0^\circ$ (JCPDS: 00-062-1030). Kết quả này phù hợp với các kết quả nghiên cứu trước đây về pha tinh thể của ZIF-8 [18]. Peak tại $2\theta=26; 35,5; 38^\circ$ là pha α của tấm nền alumina (JCPDS: 01-082-1468).



Hình 2. Ảnh SEM của bề mặt và mặt cắt ngang của (A, B) tấm nền α -alumina, (C, D) lớp hạt.

Hình 2 trình bày ảnh SEM của tấm nền trước và sau khi xử lý vi sóng tạo lớp hạt. Hình 2A, 2B là bề mặt và mặt cắt ngang của tấm nền trước khi tiến hành tổng hợp lớp hạt, có thể thấy rõ các lỗ hổng kích thước macro bên trên tấm nền. Sự hiện diện của các tinh thể ZIF-8 có kích thước nano được chứng thực thêm bởi hình 2C và 2D. Có thể thấy, bề mặt tấm nền được bao phủ đồng nhất và dày đặc với các tinh thể nano ZIF-8. Bên cạnh đó, có thể quan sát thấy các tinh thể nano ZIF-8 cũng được hình thành bên trong tấm nền, điều này được kỳ vọng sẽ làm tăng độ ổn định cơ học của lớp hạt và lớp màng ZIF-8 (mũi tên màu đỏ trên hình 2D). Để tổng hợp màng lọc bằng phương pháp hai giai đoạn, lớp hạt đóng một vai trò quan trọng. Các hạt của lớp hạt đóng vai trò là các hạt nhân để phát triển trong giai đoạn thứ cấp hình thành nên các hạt ZIF lớn hơn và đan xen vào nhau để tạo lớp màng. Sự đồng đều và bao phủ tốt của các tinh thể ZIF-8 sẽ thúc đẩy quá trình tạo mầm và phát triển của các hạt tinh thể ZIF trên bề mặt tấm nền, giúp che lấp các khiếm khuyết của màng lọc. Nếu không có lớp hạt, lớp màng ZIF khó có thể hình thành ngay cả khi thời gian phát triển thứ cấp (giai đoạn 2) được kéo dài hơn 24 h [16].



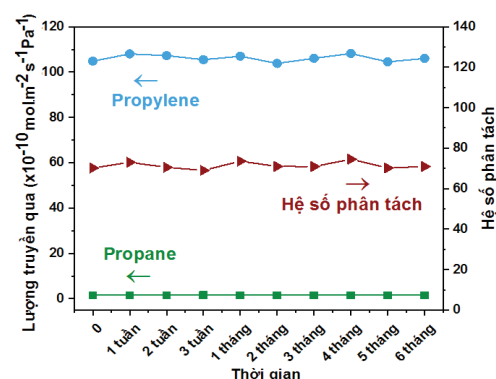
Hình 3. Ảnh SEM của bề mặt và mặt cắt ngang của lớp màng ZIF-8 sau 2 h (A, B), 6 h (C, D), 10 h (E, F) tổng hợp.

Ảnh SEM của bề mặt và mặt cắt ngang của màng lọc ZIF-8 ở các thời gian tổng hợp khác nhau được trình bày trong hình 3. Sau khi tiến hành tổng hợp, một lớp ZIF-8 đặc, chắc hình thành bên trên bề mặt tấm nền alumina. Một lượng lớn tinh thể với nhiều kích thước khác nhau mọc xen kẽ được quan sát thấy sau 2 h tiến hành phản ứng ở nhiệt độ phòng (hình 3A). Các lỗ kích thước macro của bề mặt tấm nền quan sát được trước đây gần như đã được lấp đầy bởi lớp màng tinh thể ZIF-8. Tuy nhiên, một số lỗ hổng kích thước nano vẫn còn quan sát thấy và các đường biên giữa các tinh thể dường như vẫn chưa liên kết chặt khít vào nhau. Khi tăng thời gian phản ứng lên 6 h, một lớp tinh thể ZIF-8 hoàn thiện phát triển đan xen với hình thái khối đa diện hình thoi đã bao phủ hoàn toàn bề mặt tấm nền mà không có bất kỳ “khuyết tật” nào có thể nhìn thấy như lỗ kim hoặc vết nứt (hình 3C). Sau đó, khi thời gian tổng hợp được kéo dài đến 10 h, bề mặt lớp màng trở nên thô hơn, một vài tinh thể ZIF-8 phát triển lớn hơn, đồng thời xuất hiện nhiều hạt đơn lẻ trên bề mặt (hình 3E). Khi thời gian phản ứng tăng, độ dày của lớp màng tăng từ khoảng 2,5 μm tại 2 h, 4,2 μm tại 6 h đến 5 μm tại 10 h (hình 3B, 3D, 3F). Trong 6 h đầu tiên, tốc độ phát triển của lớp màng xảy ra nhanh, sau đó chậm lại, giúp hạn chế sự hình thành quá dày của lớp màng. Xu hướng này là cần thiết vì một khi lớp màng phát triển quá dày sẽ có xu hướng tạo ra nhiều lực cản cho khí đi qua, làm giảm hiệu quả phân tách khí của màng [19].

Bảng 1. Kết quả phân tách hỗn hợp propylene/propane của màng lọc ZIF-8 tổng hợp ở các thời gian khác nhau.

Thời gian tổng hợp	Lượng truyền qua ($\times 10^{-10}$ mol.m $^{-2}$.s $^{-1}$.Pa $^{-1}$)		Hệ số phân tách
	Propylene	Propane	
2 h	135,6 $\pm$ 15,3	5,3 $\pm$ 0,6	26,3 $\pm$ 2,8
6 h	104,6 $\pm$ 8,8	1,5 $\pm$ 0,3	70,2 $\pm$ 3,9
10 h	96,6 $\pm$ 6,9	1,5 $\pm$ 0,2	65,0 $\pm$ 3,3

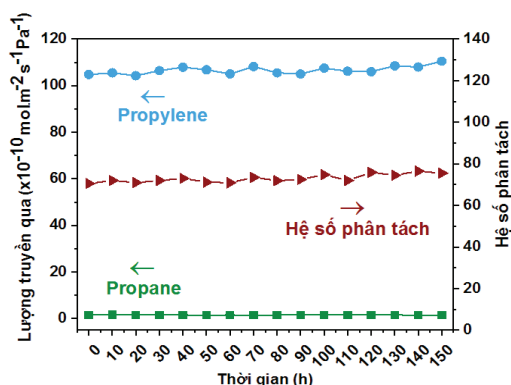
Để khảo sát kỹ càng hơn chất lượng của màng ZIF-8 sau khi tổng hợp, các tác giả tiến hành thực nghiệm phân tách hỗn hợp khí propylene/propane ở điều kiện phòng sử dụng kỹ thuật Wicke-Kallenbach. Kết quả được trình bày trong bảng 1. Có thể thấy, lượng khí truyền qua cũng như độ phân tách khí của các màng lọc rất phù hợp với kết quả từ SEM. Tất cả các mẫu đều cho hệ số phân tách lớn hơn 1, cho thấy chất lượng cao của lớp hạt tổng hợp bằng phương pháp vi sóng. Sự đồng đều cũng như mật độ cao của lớp hạt đã giúp lớp màng phát triển một cách liên tục và đồng đều bên trên tấm nền alumina. Lượng truyền qua của khí propylene và propane giảm khi tăng thời gian tổng hợp từ 2 lên 10 h. Sự giảm này là do khi thời gian tổng hợp ngắn, không đủ để cung cấp cho cơ chế tái kết tinh các hạt ZIF-8 để đóng các khe hở cũng như lỗ hổng trên màng, làm cho lượng truyền qua của các khí propylene và propane cao hơn. Màng lọc sau 6 h tổng hợp đạt được hệ số phân tách propylene/propane cao nhất (70) với lượng truyền qua của propylene là 105×10^{-10} mol.m $^{-2}$.s $^{-1}$.Pa $^{-1}$. Hệ số phân tách đạt được trong nghiên cứu này cao gấp đôi kết quả đạt được của Y. Pan và cộng sự [16]. Khi tăng thời gian phản ứng lên 10 h, hệ số phân tách và lượng truyền qua của các khí giảm nhẹ, kết quả này là do độ dày lớp màng tăng lên khi các tinh thể tiếp tục phát triển về kích thước. Màng dày hơn thường tạo ra nhiều lực cản hơn cho khí đi qua, do đó làm giảm lượng truyền qua và hệ số phân tách khí.



Hình 4. Lượng truyền qua và hệ số phân tách propylene/propane của lớp màng ZIF-8 khi thực hiện phân tách gián đoạn trong 6 tháng.

Các tác giả tiếp tục thực hiện phân tách hỗn hợp propylene/propane một cách liên tục và gián đoạn để đánh giá một cách toàn diện hơn chất lượng và độ ổn định của lớp màng sau khi tổng hợp. Kết quả phân tách khí liên tục trong 150 h và gián đoạn trong 6 tháng của màng lọc ZIF-8 sau 6 h tổng hợp được trình bày trong hình 4, 5 và tổng hợp trong bảng 2. Kết quả cho thấy, gần như không có sự thay đổi hệ số phân tách cũng như lượng truyền qua của các khí propylene và propane khi tiến hành phân tách gián đoạn (hình 4). Đối với quá trình phân tách liên tục, lượng truyền qua của propylene và propane tăng nhẹ (hình 5). Độ tăng lượng truyền qua của propylene nhanh hơn so với propane, làm cho độ phân tách của hỗn hợp tăng nhẹ trong quá trình thực nghiệm. Có sự thay đổi này là do cấu

trúc lỗ xốp của lớp màng đã ít nhiều bị ảnh hưởng bởi lượng khí propylene và propane liên tục thổi qua lớp màng, dẫn đến sự thay đổi của lượng truyền qua cũng như hệ số phân tách của các khí propylene và propane. Các kết quả phân tích đã cho thấy độ ổn định cũng như chất lượng rất cao của màng lọc ZIF-8 tổng hợp được trong nghiên cứu này. Sự duy trì khả năng phân tách trong một thời gian dài mở ra một hướng đi đầy triển vọng và là tiền đề để phát triển hơn nữa cũng như ứng dụng trực tiếp màng lọc ZIF-8 vào thực tế phân tách khí trong công nghiệp.



Hình 5. Lượng truyền qua và hệ số phân tách propylene/propane của lớp màng ZIF-8 khi thực hiện phân tách liên tục trong 150 h.

Bảng 2. Kết quả phân tách hỗn hợp propylene/propane ở các điều kiện khác nhau của màng lọc ZIF-8 (6 h).

Điều kiện	Lượng truyền qua ($\times 10^{-10}$ mol.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)		Hệ số phân tách
	Propylene	Propane	
Liên tục (150 h)	110,6 $\pm$ 8,0	1,5 $\pm$ 0,2	73,5 $\pm$ 4,2
Gián đoạn (6 tháng)	105,2 $\pm$ 6,5	1,5 $\pm$ 0,3	70 $\pm$ 3,8

Kết luận

Màng lọc ZIF-8 có chất lượng cao đã được các tác giả tổng hợp thành công sử dụng phương pháp hai giai đoạn với lớp hạt được chuẩn bị bằng kỹ thuật vi sóng. Phương pháp tạo lớp hạt này cho phép hình thành nhanh chóng các tinh thể hạt nano ZIF trên bề mặt tấm nền với độ che phủ bề mặt cao và đồng đều. Sự phát triển thứ cấp sau đó của lớp hạt ZIF-8 giúp hình thành lớp màng ZIF-8 có chất lượng cao, phát triển liên tục và đồng thời cho thấy hiệu suất tách propylene/propane cao. Lớp màng sau 6 h tổng hợp ở điều kiện phòng có độ dày khoảng 4,2 μ m và đạt được hệ số phân tách là 70 với lượng truyền qua của propylene là 105×10^{-10} mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹. Ngoài ra, màng ZIF-8 còn cho thấy tính ổn định, khả năng lặp lại và hiệu quả cao khi phân tách hỗn hợp propylene/propane một cách liên tục cũng như gián đoạn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] R.B. Eldridge (1993), "Olefin/paraffin separation technology: a review", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**(10), pp.2208-2212.
- [2] L.S. Cheng and S.T. Wilson (2001), *Process for separating*

propylene from propane, <https://patents.google.com/patent/US6293999B1/en>.

- [3] R.L. Burns, W.J. Koros (2003), "Defining the challenges for C₃H₆/C₃H₈ separation using polymeric membranes", *J. Membr. Sci.*, **211**(2), pp.299-309.
- [4] M. Das, W.J. Koros (2010), "Performance of 6FDA-6FpDA polyimide for propylene/propane separations", *J. Membr. Sci.*, **365**, pp.399-408.
- [5] R.W. Baker (2006), *Membrane technology in the chemical industry: future directions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, DOI: 10.1002/3527608788.ch14.
- [6] Francisco A. da Silva, Alirio E. Rodrigues (2004), "Propylene/propane separation by vacuum swing adsorption using 13X zeolite", *AIChE Journal*, **47**(2), pp.341-357.
- [7] Wee Chong Kuah, Surya Effendy, and Shamsuzzaman (2018), "Industrial scale propylene/propane separation using pressure vacuum swing adsorption", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**(18), pp.6451-6463.
- [8] H. Roentant, S. Azizi, Gh. Bakari, S.M. Peyghambarzadeh (2017), "Experimental measurement of propane and propylene absorption in NMP/AgNO₃ solvent", *Chem. Eng. Res. Des.*, **117**, pp.240-249.
- [9] N.T. Tran, T. Yu, J. Kim, M.R. Othman (2020), "ZIF-8 tubular membrane for propylene purification: effect of surface curvature and zinc salts on separation performance", *Sep. Puri. Tech.*, **251**, DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117354.
- [10] Xiaoli Ma and Defei Liu (2019), "Zeolitic imidazolate framework membranes for light olefin/paraffin separation", *Crystals*, **9**(1), DOI: 10.3390/cryst9010014.
- [11] Binling Chen, Zhuxian Yang, Yanqiu Zhua and Yongde Xia (2014), "Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications", *J. Mater. Chem. A*, **2**, pp.16811-16831.
- [12] Hideki Hayashi, Adrien P. Côté, Hiroyasu Furukawa, Michael O'Keeffe & Omar M. Yaghi (2007), "Zeolite A imidazolate frameworks", *Nature Materials*, **6**, pp.501-506.
- [13] A. Phan, C.J. Doonan, F.J. Uribe-Romo, C.B. Knobler, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi (2009), "Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks", *Acc. Chem. Res.*, **43**, pp.58-67.
- [14] K.S. Park, et al. (2006), "Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **103**(27), pp.10186-10191.
- [15] C. Zhang, et al. (2012), "Unexpected molecular sieving properties of zeolitic imidazolate framework-8", *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**(16), pp.2130-2134.
- [16] Y. Pan, et al. (2012), "Effective separation of propylene/propane binary mixtures by ZIF-8 membranes", *J. Membr. Sci.*, **390**, pp.93-98.
- [17] D. Liu, X. Ma, H. Xi, Y.S. Lin (2014), "Gas transport properties and propylene/propane separation characteristics of ZIF-8 membranes", *J. Membr. Sci.*, **451**, pp.85-93.
- [18] K. Kida, et al. (2013), "Formation of high crystalline ZIF-8 in an aqueous solution", *Cryst. Eng. Comm.*, **15**(9), pp.1794-1801.
- [19] A.D. Wiheeb, M.A. Ahmad, M.N. Murat, J. Kim, M.R. Othman (2014), "Identification of molecular transport mechanisms in microporous hydrotalcite-silica membrane", *Trans. Por. Med.*, **104**(1), pp.133-144.