综述与专论

DOI：10.11949/0438-1157.

聚离子液体渗透汽化膜制备及环己烷-KA油高效分离

林纯英[1]，陈钰桐[1]，姚冠宁[1]，方岩雄[1,2]，单玲珑[3]，董晋湘[4]

（[1]广东工业大学轻工化工学院，广东 广州 510006；[2]化学与精细化工广东省实验室揭阳分中心，广东 揭阳 515200；[3]中国科学院过程工程研究所，北京 100190；[4]太原理工大学化学化工学院，山西 太原 030024）

摘要： 渗透汽化膜在环己烷-KA油（环己醇和环己酮混合物简称）的分离中显示出巨大的潜力。然而，其实际的分离应用仍受限于膜材料普遍存在的选择性不足的问题。本研究筛选了对KA油组分具有高亲和性且与环己互溶性低的1-羟乙基-3-乙烯基-咪唑氯盐离子液体作为聚合单体，通过紫外光引发交联制备聚离子液体膜，并应用于环己烷-KA油体系的渗透汽化分离。通过对制备工艺进行优化，在离子液体单体浓度为12 mol/L、交联剂占单体质量的摩尔百分比为2.5 mol%、旋涂速率2000 rpm及旋涂时间5 s的条件下，所制得的聚离子液体膜表现出优异的分离性能，分离因子高达185.75，通量可达117 g/m^2/h，有效突破了膜材料的选择性瓶颈，为环己烷-KA油分离过程走向实际工业应用奠定基础。

关键词： 离子液体；聚合；渗透汽化；环己烷-KA油分离；膜

中图分类号： TQ 028.8　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-11

Preparation of poly(ionic liquid) membranes for efficient pervaporation separation of cyclohexane from KA oil

LIN Chunying[1], CHEN Yutong[1], YAO Guanning[1], FANG Yanxiong[1,2], SHAN Linglong[3], DONG Jinxiang[4]

([1]*School of Light Industry and Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou* 510006, *Guangdong, China*; [2] *Guangdong Provincial Laboratory of Chemistry and Fine Chemical Engineering Jieyang Center, Jieyang* 515200, *Guangdong, China*; [3] *Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100190 *China*; [4] *College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan* 030024, *Shanxi, China*)

Abstract: The pervaporation membrane exhibits significant potential in the separation of cyclohexane-KA oil (a mixture of cyclohexanol and cyclohexanone). However, its practical application in separation is still limited by the widespread issue of insufficient selectivity in membrane materials. This study selects 1-hydroxyethyl-3-vinyl-imidazolium chloride ionic liquid, which demonstrates high affinity for KA oil components and low solubility for cyclohexane, as a polymerization monomer. A crosslinked poly-ionic liquid membrane was then prepared via UV-induced crosslinking and applied in the pervaporation separation of the cyclohexane-KA oil system. By optimizing the preparation process, the resulting poly-ionic liquid membrane exhibited excellent separation performance under the following conditions: ionic liquid monomer concentration of 12 mol/L, the molar percentage of the crosslinker based on the monomer mass is 2.5 mol%, spin-coating speed of 2000 rpm, and spin-coating time of 5 s. The

收稿日期： 2026-01-27　　**修回日期：** 2026-04-09

通信作者： 单玲珑（1988-），女，副研究员，llshan@ipe.ac.cn；方岩雄（1964-），男，教授，fangyx@gdut.edu.cn

第一作者： 林纯英（2001-），女，硕士研究生，2112306046@mail2.gdut.edu.cn

基金项目： 国家自然科学基金项目（U22A20427）

引用本文： 林纯英, 陈钰桐, 姚冠宁, 方岩雄, 单玲珑, 董晋湘. 聚离子液体渗透汽化膜制备及环己烷-KA油高效分离[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-11

Citation: LIN Chunying, CHEN Yutong, YAO Guanning, FANG Yanxiong, SHAN Linglong, DONG Jinxiang. Preparation of poly(ionic liquid) membranes for efficient pervaporation separation of cyclohexane from KA oil[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-11

membrane showed a high separation factor of 185.75 and a flux of 117 g/m^2/h, effectively overcoming the selectivity limitations of conventional membrane materials. This work lays a foundation for the industrial application of the cyclohexane–KA oil separation process.

Keywords: ionic liquids; polymerization; pervaporation; cyclohexane–KA oil separation; membranes

引 言

环己烷催化氧化反应是化学工业中重要的氧化反应，也是合成KA油的重要途径。KA油作为己二酸和ε-己内酰胺的重要前驱体，被广泛用于尼龙-6和尼龙-66的生产[1-4]。在环己烷催化氧化生产中，为抑制过氧化副反应、提高催化反应选择性，工业上通常将反应的转化率控制在4%~6%之间[5, 6]，致使反应产物中存在大量未转化的环己烷，需要进一步将其分离。目前主流的分离方法有蒸馏法、液液萃取法、吸附分离法等。其中，液液萃取利用极性差异选取溶剂（如水、乙二醇）萃取KA油，但萃取剂回收成本高，易造成二次污染。吸附分离法则是利用分子筛或活性炭选择性吸附KA油，但该方法吸附容量有限、再生困难，难以工业化。目前，工业上主要采用精馏法分离纯化环己烷氧化反应后的料液获得KA油（环己酮沸点155.6 ℃、环己醇沸点161 ℃）。该法基于组分间沸点差异进行分离，通过蒸出大量低沸点的环己烷（沸点80.7 ℃）来实现KA油的富集。然而将反应后料液中超过94 wt%环己烷馏出，需经过多级精馏才能实现有效分离，导致目前KA油生产约有60%的能耗集中在烷精馏工序[7]。这不仅造成分离能耗高、效率低，还带来设备复杂，物料热敏性风险等问题[8, 9]。

因此，实现环己烷-KA油体系的高效节能分离，已成为KA油工业生产中亟待突破的关键环节。膜分离技术作为近30年分离领域取得的重要突破，以其固有的低能耗和单级分离效率高等优势，为解决分离能效瓶颈问题提供新途径。渗透汽化膜分离为膜技术中具有前景的方法之一，是通过分离组分在膜材料中的选择性溶解-扩散以及渗透侧的汽化过程实现高效分离，能在温和的条件下进行，具有能耗低、碳排放低、选择性高、操作条件温和等显著优势[10-13]，特别适用于共沸体系、近沸点混合物及热敏性体系[14]。相较于传统蒸馏工艺，渗透汽化膜分离展现出显著的节能效益和分离效率优势，目前在乙醇脱水[15]、乙二醇脱水[16]、异丙醇脱水[17]、正丁醇脱水[18]、醋酸脱水[19]等多种有机溶剂体系分离中已实现工业化应用。随着新型膜材料的开发，其应用范围正逐步扩展至更多具有挑战性的分离体系。聚合物是渗透汽化膜最常用的材料，例如聚乙烯醇[20]、聚偏二氟乙烯[21]、聚乙二醇膜[22]、聚二甲基硅氧烷[23]等，然而，纯聚合物膜在溶剂中易溶胀，稳定性差，选择性低。因此需要对此类纯聚合物膜进行改性，以获得良好的机械性能、选择性和稳定性。

离子液体是由阴离子和阳离子构成的低温熔融盐，通常在室温下呈液态[24-26]。通过调节阴、阳离子的组合，可精准调控离子液体的物理化学性质，使其具备高极性与氢键供/受性质。基于此，离子液体能够通过极性差异、氢键相互作用等，优先溶解极性KA油分子，提高其在膜内的溶解性与扩散速率，从而实现与非极性的环己烷的高效分离。聚离子液体（PIL）膜是一类基于离子液体单体聚合的新型聚合物膜[27]，能在保持高功能设计性的同时，维持良好的力学性能，目前已广泛应用于气体分离[28, 29]、油水分离[30, 31]、天然产物分离[32]、和复合材料[33-36]等领域。目前，尚未见聚离子液体膜用于环己烷-KA油渗透汽化分离的公开报道。

基于前述离子液体可通过极性差异及氢键作用优先溶解KA油的机理，本研究选用1-羟乙基-3-乙烯基咪唑氯盐（EtOHvim[Cl]）作为功能单体，通过紫外光引发聚合法将其交联成膜[图1]。本研究首次使用PIL膜进行环己烷-KA油分离，系统评价膜结构构筑与渗透汽化分离性能的构效关系，探索了该类膜材料在极性/非极性混合体系分离中的应用潜力。

1 实验材料和方法

1.1 材料与仪器

主要材料：1-羟乙基-3-乙烯基咪唑氯盐，纯度为99%，Lanzhou Greenchem ILs；N,N'-亚甲基双丙烯酰胺，纯度为98%，上海吉至生化科技有限公司；2-羟基-4′-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮，纯度为99%，北京索莱宝科技有限公司；甲醇，纯度为99%，二苯甲酮，纯度为99.5%，麦克林生化科技有限公

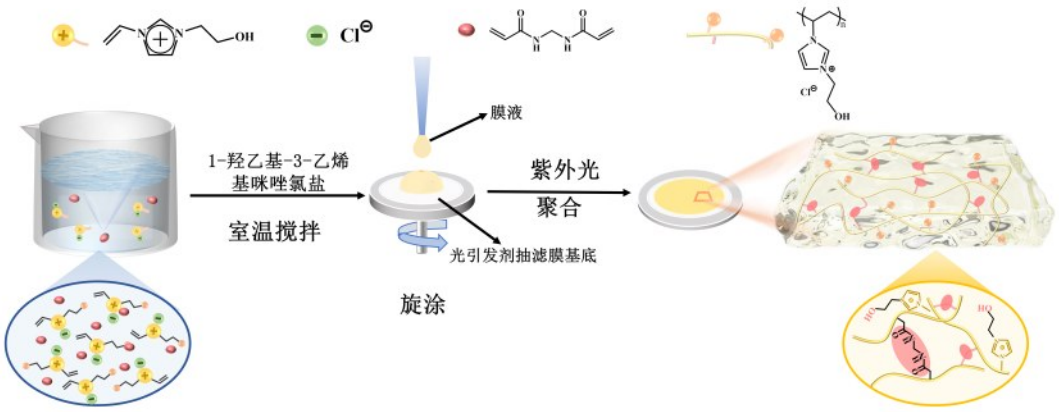


图1 PIL膜制备过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the fabrication process for the PIL membrane

司;聚偏二氟乙烯基底膜,北京赛普瑞特设备有限公司。

主要仪器:ATR-FTIR(iS50R),美国Themor-Filsher;SEM、EDS(SU8820),日本日立公司;Raman,美国Thermo Fischer;AFM(Dimension FastScan),美国Bruker;GC(7820A),美国安捷伦科技有限公司。

1.2 聚离子液体膜的制备

称取一定量的1-羟乙基-3-乙烯基咪唑氯盐(EtOHvim[Cl])和0.75 mL甲醇,分别配制离子液体浓度为4 mol/L、8 mol/L、12 mol/L、16 mol/L、20 mol/L、24 mol/L的膜液,加至棕色样品瓶,放置于磁力搅拌器上搅拌混合至透明均匀溶液,而后加入一定量的交联剂N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)和0.0050 g二苯甲酮,继续搅拌8 h,得到离子液体铸膜液。随后,对支撑基膜进行光引发剂吸附处理。将1 mmol光引发剂2-羟基-4'-(2-羟基乙氧基)-2-甲基苯丙酮(2959)加入棕色螺纹丝口试剂瓶中,再加入去离子水配制成0.02 mol/L的光引发液。而后将聚偏氟乙烯(PVDF)超滤基底膜裁剪成圆片,放入光引发液中,将接有耐压管的试剂瓶盖与试剂瓶拧紧后连接真空抽滤泵。开启抽滤泵,待气压表显示-0.1 MPa后观察瓶内液面以及膜面产生剧烈的小气泡,等到小气泡产生速率变缓或消失开始计时20 mins,确保光引发剂充分填充至PVDF基膜的孔道。将基膜取出,采用冷风去除基膜表、内水分,贴在圆形玻璃片上。将贴有光引发剂基膜的玻璃片固定于旋涂仪上,将铸膜液滴涂在基膜中心进行旋涂,通过控制旋涂速率以及旋涂时间对膜厚度进行调整。将涂布完成的玻璃片转移至紫外光固化箱中,在365 nm的紫外光下,使用40%的光强聚合2 mins,随后使用100%的光强继续聚合28 mins,前期的低光强避免了局部爆聚致使膜面应力不均匀引起的表面皱缩,后期的强光强确保了聚合反应的完全进行。随后,将膜片放入60 ℃烘箱烘干12 h,去除铸膜液中的多余溶剂,得到聚离子液体(PIL)膜。

1.3 膜片渗透汽化分离性能测试

在实验室自制的渗透汽化装置上评估PIL膜的渗透汽化分离性能,如图2所示。把进料瓶放入75 ℃的水浴锅进行加热至恒温,将膜片装入膜组件中,进料液在蠕动泵的驱动下从进料瓶进入膜组件的进料侧。膜片进料侧为常压状态,而膜片渗透侧使用真空泵维持在-0.1 MPa,进料液在膜两侧压力差的驱动力下通过选择性溶解-扩散过程进入膜渗透侧,渗透组分汽化后进入冷阱,采用液氮对渗透组分进行冷凝收集;进料侧中未通过膜片的余液返回进料瓶循环使用。

测试膜的有效面积为3.14 cm^2。使用KA油质量分数为2~6wt%的环己烷-KA油混合溶液作为进料溶液。工作温度为75 °C,进料溶液流速为5 mL/

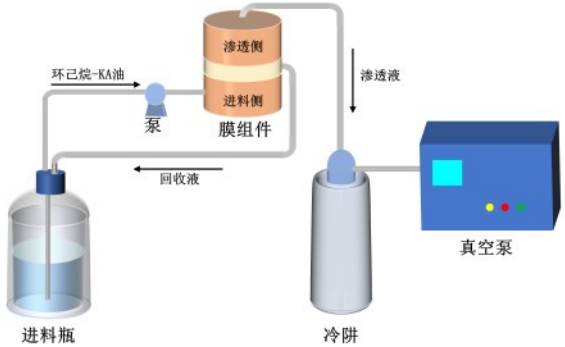


图2 渗透汽化装置示意图

Fig.2 Schematic illustration of pervaporation separation experimental equipment

min。渗透侧压力保持在-0.1 MPa左右。测试前需要至少30 mins的稳定时间。膜渗透侧的渗透液由冷阱在液氮氛围下冷凝收集,其质量用分析天平称量,其组成用气相色谱仪分析。通过分析进料液和渗透液中环己烷、KA油的含量,得到膜的分离性能。膜分离性能由渗透通量J及分离因子α两个参数评估,分别如公式(1)和(2)所示。

$$J = \frac{m}{A \times t} \times 100\% \tag{1}$$

$$\alpha = \frac{Y_a \times X_b}{X_a \times Y_b} \tag{2}$$

其中m(g)表示以t小时为单位收集的渗透液总重量,A(m^2)是膜的有效面积,a代表KA油,b代表环己烷,X_a和Y_a分别是进料侧和渗透侧的KA油质量分数(wt%),X_b和Y_b分别是进料侧和渗透侧的环己烷质量分数(wt%)。

1.4　膜片溶胀性能测试

将无支撑的膜片裁剪成1 cm×1 cm的方片,预先在60 ℃的烘箱脱除溶剂至恒重,记录初始质量W_0。在75 ℃下,将膜片浸泡在KA油质量分数为4 wt%的环己烷-KA油混合溶液中,密封防止溶液挥发。每隔30 mins取出膜片,迅速用滤纸轻轻吸干膜片表面附着的溶剂,立即放入分析天平称量,记录此时的湿重W_t,然后将膜片迅速放回溶剂中继续实验,直至相邻两次称量的质量变化不超过0.5%,此时视为达到溶胀平衡。用公式(3)计算膜的溶胀度DS(Degree of Swelling):

$$DS = \frac{W_t - W_0}{W_0} \tag{3}$$

2　结果与讨论

2.1　膜表征分析

如图3所示,为未聚合前铸膜液以及离子液体(IL)单体浓度分别为:4 mol/L、12 mol/L、20 mol/L制备的PIL膜的红外光谱图。PIL膜以及未聚合前膜液中1565 cm^{-1}处的特征峰为IL咪唑环骨架的振动峰。2950 cm^{-1}和2880 cm^{-1}位置的峰归属于-CH_2-反、对称伸缩振动峰,随着IL浓度增多,该特征峰更为明显。1650 cm^{-1}处的特征峰为C=C伸缩振动峰,但由于膜液中交联剂MBA含有酰胺键O=C-N的伸缩振动峰也位于1650 cm^{-1}附近,因此难以通过该位置的峰判断C=C的存在。而910 cm^{-1}处的波段通常归因于=C-H弯曲振动峰,可以看到IL单体在该位置的特征峰在聚合后消失,证明了PIL膜的成功制备,因此上述1650 cm^{-1}处发生偏移的特征峰归属于O=C-N,证明了PIL由EtOHvim[Cl]和MBA构成膜的骨架。聚合后,2827 cm^{-1}处归属于CH_3O-特征峰和1021 cm^{-1}处归属于伯醇C-O键的伸缩振动峰的消失,证明溶剂完全去除。

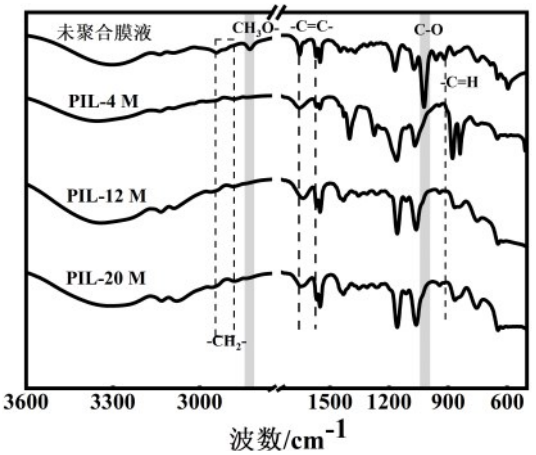


图3　膜液和不同IL单体浓度制备的PIL膜的红外光谱

Fig.3　Infrared spectra of the precursor solution and PIL membranes prepared from the different masses of the IL monomer

而根据图4中EtOHvim[Cl]单体和PIL膜片拉曼光谱检测结果显示,聚合后,膜片在1430 cm^{-1}处观察到一个新的频带,该频带与PIL中的C-H弯曲振动有关。此外,还观察到,聚合后,归属于乙烯基C=C的1653 cm^{-1}处特征峰强急剧降低,进一步证实了PIL膜成功合成。

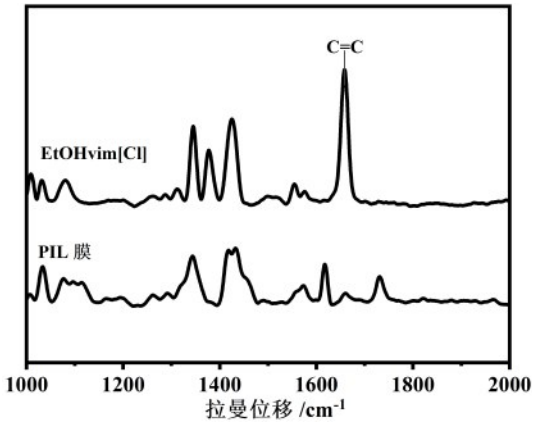
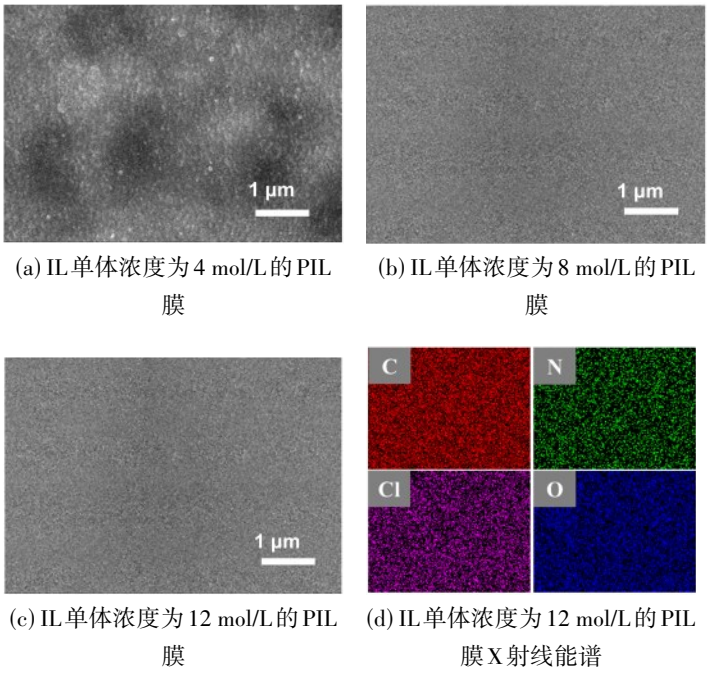


图4　IL单体和PIL膜的拉曼光谱

Fig.4　Raman spectra of the IL monomer and the PIL membrane

用SEM对不同IL单体浓度制备的聚合膜表面进行了分析。通过图5可以看出,当EtOHvim[Cl]添加量为4 mol/L时[图5(a)],聚合形成的膜层较薄且不连续,仍可透过膜层清晰观察到下方基膜指状孔

的形貌特征；随着IL浓度逐步提高[图5(b、c)]，膜层逐渐覆盖完整并形成致密的表面结构，通常对应于更均匀的化学组成与更低的缺陷密度，进而实现高效的选择分离性能。同时通过对EtOHvim[Cl]浓度为12 mol/L的膜片进行X射线能谱分析[图5(d)]，可以观察到碳、氮、氧、氯元素分布均匀且密集，这四种元素共同构成了PIL膜的骨架。



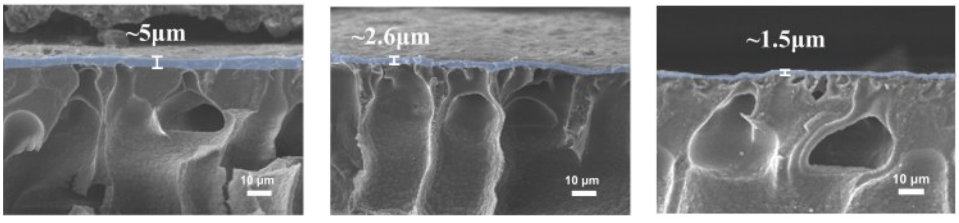
(a) IL单体浓度为4 mol/L的PIL膜　(b) IL单体浓度为8 mol/L的PIL膜

(c) IL单体浓度为12 mol/L的PIL膜　(d) IL单体浓度为12 mol/L的PIL膜X射线能谱

图5　不同IL单体浓度下PIL膜的表面形貌和X射线能谱图

Fig.5　Surface morphology and EDS spectra of PIL membranes prepared with different IL monomer concentrations

通过对比不同旋涂速率(500 rpm[图6(a)]、2000 rpm[图6(b)]、4000 rpm[图6(c)])制备的PIL膜截面形貌可以看出，通过控制旋涂速率可以有效地实现对膜厚度的调控，随着旋涂速率的增大，膜厚度下降，当旋涂速率为4000 rpm时，膜厚度下降到1.5 μm。



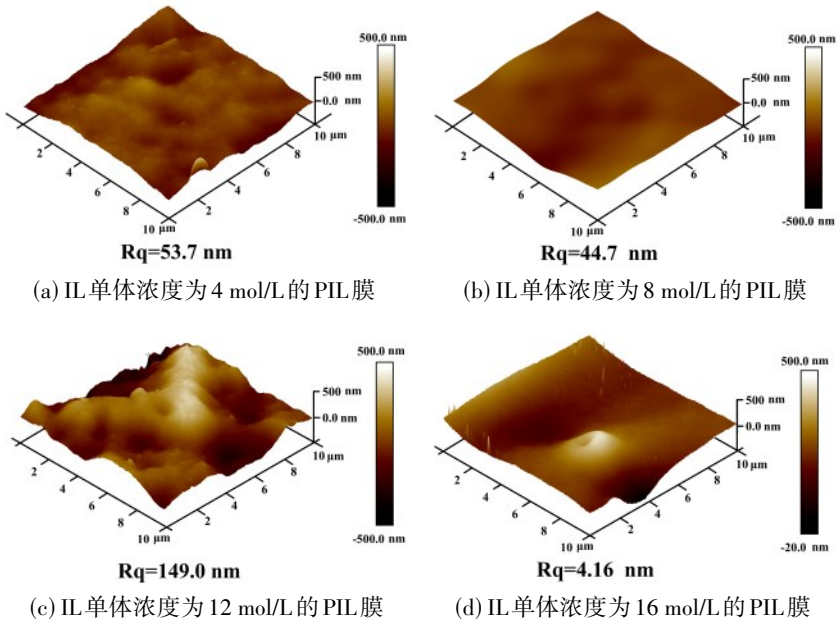
(a) 500 rpm旋涂速率的PIL膜　(b) 2000 rpm旋涂速率的PIL膜　(c) 4000 rpm旋涂速率的PIL膜

图6　不同旋涂速率制备PIL膜的截面形貌

Fig.6　Cross-sectional morphology of PIL films prepared at different spin-coating rates

图7是基于原子力显微镜(AFM)对不同IL单体浓度制备的PIL膜表面形貌做进一步分析。发现膜面粗糙度随IL浓度的增加呈现先降低后升高再降低的非单调变化规律。具体而言，当IL单体浓度为4 mol/L时[图7(a)]，膜表面粗糙度较高(R_q=53.7 nm)。SEM结果表明，此时膜层薄而不连续，基底结构清晰可见，这表明较低的IL单体浓度未能形成连续均一的表面，其粗糙度主要源于基底膜的表面结构。当IL单体浓度增至8 mol/L时[图7(b)]形成了覆盖完整、结构致密且均匀的膜面，所以膜粗糙度较PIL-4 mol/L膜片有所降低。然而，当IL单体浓度进一步增加至12 mol/L时[图7(c)]，膜表面粗糙度(R_q=

149 nm)显著上升,推测可能是由于较高IL单体浓度时,易引发局部团聚、微相分离或表面重构所致,膜面粗糙度的增大使得分离有效表面积增大。但当IL单体添加量进一步增大时[图7(d)],过量的IL单体会在聚合过程中对已形成PIL网络产生一定的溶胀作用,链段运动能力增大,表面在张力作用下重构为更平整的状态,同时部分团簇结构可能因过度溶胀而融合粗化,因此,AFM测得粗糙度R_q=4.16 nm,达到最小值。



(a) IL单体浓度为4 mol/L的PIL膜　(b) IL单体浓度为8 mol/L的PIL膜

(c) IL单体浓度为12 mol/L的PIL膜　(d) IL单体浓度为16 mol/L的PIL膜

图7　不同IL单体浓度合成的PIL膜AFM图

Fig.7　AFM images of the PIL membranes fabricated with different masses of the IL monomer

2.2　EtOHvim[Cl]浓度对渗透汽化分离性能影响

在2.5 mol%(交联剂质量与IL单体质量的摩尔百分比)交联剂加入量和500 rpm、5 s旋涂条件下制备了不同IL单体浓度(4 mol/L、8 mol/L、12 mol/L、16 mol/L、20 mol/L、24 mol/L)的PIL膜,对其进行渗透汽化性能测试。结果如图8所示,当IL单体浓度为4 mol/L时,所得PIL膜的分离因子为0.15,未达到有效分离的阈值(分离因子>1)。前述SEM分析表明,该浓度下单体不足,无法形成致密的选择性分离皮层,仅能在膜表面构筑疏松的聚合物网络框架,这是其缺乏分离性能的根本原因。随着IL单体浓度的增大,膜表面完整致密性增大,通量下降但分离因子皆大于1,当IL单体浓度增大到12 mol/L时,分离因子为129.64、通量为144 g/m^2/h,均达到最大值。但当IL单体浓度进一步增大,分离因子和通量都有一定程度下降。结合AFM结果进行分析,推断这是因为随着IL单体浓度的增大,聚合过程中大量的自由的IL单体导致PIL链段发生溶胀,表面张力驱动下的链段流动有足够的时间使表面趋于热力学更平滑的状态,同时IL单体浓度的增加可能会使链间的静电相互作用急剧增强,这种强烈的链间相互作用会进一步"锁紧"聚合物网络,使链段堆叠更加紧密,降低了自由体积分数与的动力学孔径,从而大幅增加传质阻力,同时PIL膜与KA油相互作用力增强,使其扩散更为困难,因此最后表现为分离因子、通量均下降的结果。

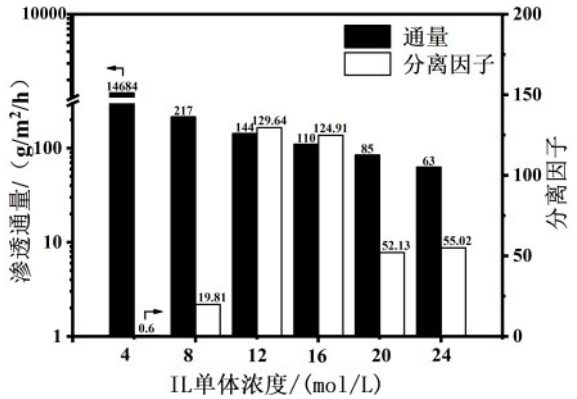


图8　不同IL单体浓度制备PIL膜渗透汽化性能测试

Fig.8　Effect of IL monomer concentration on the pervaporation performance of the synthesized PIL membranes

2.3 交联剂浓度对渗透汽化分离性能影响

基于前期不同IL单体浓度的实验结果，控制IL单体浓度12 mol/L、旋涂转速500 rpm、旋涂时间5 s不变，改变不同的交联剂MBA浓度：0 mol%、1.0 mol%、2.5 mol%、4.0 mol%、5.5 mol%（交联剂质量与IL单体质量的摩尔百分比），探究不同交联剂浓度对PIL膜渗透汽化分离性能的影响。如图9所示，随着交联剂浓度的增大，PIL膜分离因子呈先增大后减小的趋势。未加入交联剂前，由于IL单体聚合后形成线性的聚合物链段，其扩散路径为链间的二维线性通道，因此扩散阻力会更大，表现为通量较小，且此时线性链段形成的结构可能存在部分缺陷，因此分离选择性也受到一定的影响。随着交联剂浓度的增加促进了完整、无缺陷网络的形成，消除了二维链段结构构成的非选择性的缺陷，这使得分离选择性得到了提高，当交联剂加入量为2.5 mol%时到达最优的分离因子129.64。同时，适度的交联可以稳定并优化自由体积的分布，此时聚合物链段仍保有足够的局部运动能力，这有利于渗透分子在链间“跳跃”扩散，从而使得膜的通量从58.4 g/m²/h提高到144 g/m²/h。但当交联剂浓度进一步加大后，过度交联会使得聚合物网络刚性极大增强，链段运动被冻结。这不仅降低了扩散速率，也可能削弱聚合物链与KA油分子之间的相互作用，从而使得分离因子下降。

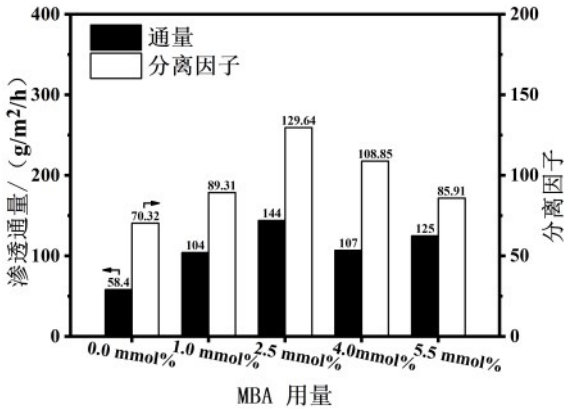


图9 不同MBA浓度制备PIL膜渗透汽化性能测试

Fig.9 Effect of MBA concentration on the pervaporation performance of the synthesized PIL membranes

2.4 旋涂条件对渗透汽化分离性能影响

进一步探究了旋涂时间和旋涂速率对PIL膜分离性能的影响。膜片截面SEM图6证实，通过调整旋涂条件，可有效地调整薄膜厚度。首先选用最优的IL单体浓度和交联剂浓度（12 mol/L，2.5 mol%），控制旋涂速率为500 rpm，对旋涂时间进行调控。从旋涂机速率稳定后开始计时，制备了旋涂时间分别为0、5、10、20、30 s的PIL膜，而后进行渗透汽化性能测试。结果如图10所示，当旋涂时间为5 s时分离因子达到最高值，而后随着旋涂时间的增大分离因子和通量皆下降。这是因为随着旋涂时间延长，沉积在基膜上预聚的液膜厚度降低。在后续的光引发聚合过程中，较薄的液膜受光照更为充分，导致聚合反应速率显著加快，从而导致聚合物网络可能形成局部交联密度过高、链段排列更为紧密的刚性结构，同时可能限制了分子链的松弛与重排，使得膜内自由体积减少、分布均一性下降。上述结构变化增加了小分子传质阻力，并可能削弱膜对目标组分的选择性吸附与扩散差异，从而共同导致分离因子与通量下降。

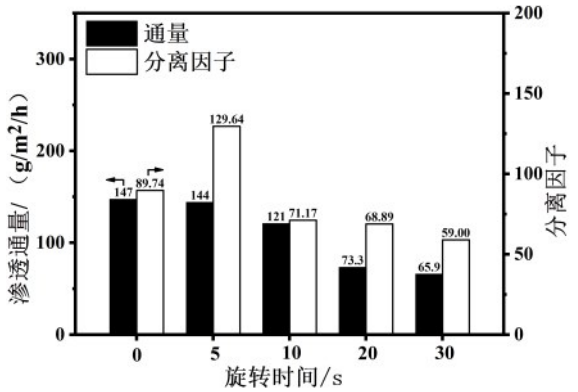


图10 不同旋涂时间制备PIL膜渗透汽化性能测试

Fig.10 Effect of spin-coating time on the pervaporation performance of the PIL membranes

基于前期优化的IL单体加入量、交联剂加入量及旋涂时间，进一步制备了旋涂速率分别为0、500、1000、2000、3000、4000 rpm的PIL膜，其分离性能如图11所示。PIL膜分离性能随旋涂速率的增加，呈现出先增大后降低的趋势，这一变化规律与旋涂时间增大导致聚合反应速率显著加快的机制类似。

从图6不同旋涂速率下制备膜片的截面SEM结果可知，膜厚度随旋涂速率增大而逐渐减小。图12结合膜厚度与其膜分离性能进行关联分析，当旋涂速率为2000 rpm时，所制得的PIL膜厚度为2.6 μm。在此时条件下，聚合过程中液膜厚度适中，溶剂挥发速率与聚合物链段堆积速率达到平衡，且旋涂速率产生的剪切力可能增强聚合网络的规整性，此时分离选择性达到最高185.75，通量保持在117 g/m²/h。然而，当旋涂速率进一步提高至4000 rpm时，膜

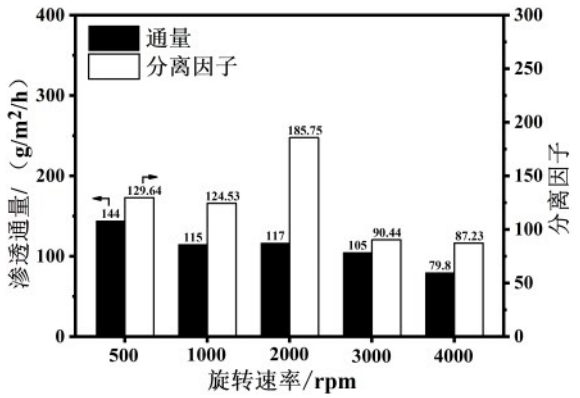


图11　不同旋涂速率制备PIL膜渗透汽化性能测试

Fig.11　Effect of spin-coating speed on the pervaporation performance of the PIL membranes

厚度降至1.5 μm。过高的旋涂速率致使聚合过程中液膜过薄，溶剂挥发速率加快，聚合物链段被迅速“冻结”在高度压缩的状态下。这会导致自由体积显著减小、网络刚性过强，使得扩散阻力急剧增大，通量下降，且过强的剪切力可能破坏分子链的自然堆积与有序排列，甚至引起微观开裂或应力缺陷，反而降低分离选择性。

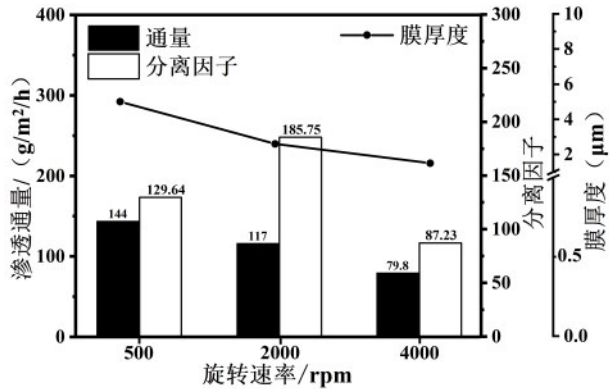


图12　PIL膜厚度对膜分离性能的影响

Fig.12　Effect of PIL membrane thickness on membrane separation performance

2.5　膜片稳定性能评估

为了评估PIL膜在目标分离体系中的耐溶剂性能，在75 ℃条件下将其浸泡于KA油含量为3 wt%的环己烷混合溶液中进行溶胀实验，结果如图13所示。实验表明，PIL膜在接触混合溶液后，其质量随时间的变化率较小，溶胀过程在150 min后逐渐趋于动态平衡，并于210 min左右达到溶胀饱和，此时溶胀度为11.93%。一般而言，对于多数用于有机溶剂分离的致密聚合物膜，平衡质量溶胀度控制在20%以内被认为具有可接受耐溶剂性和稳定性的范围，因此，PIL膜在该体系中表现出良好的耐溶剂性能，属于耐溶剂性较高的聚合物膜材料。

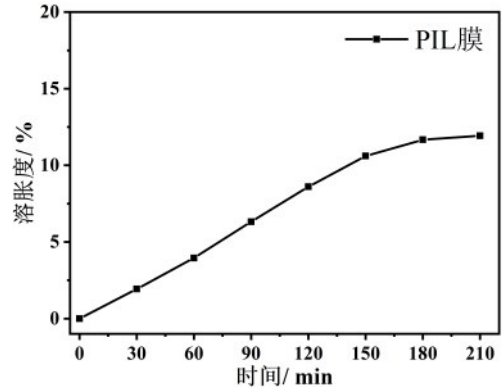


图13　PIL膜溶胀实验

Fig.13　Swelling experiment of the PIL membrane

基于上述PIL膜在分离体系中良好的耐溶剂性能，进一步对PIL膜进行了48 h的连续渗透汽化分离性能测试。将膜片装入渗透汽化评估装置膜池中，确保装置密封良好，测试膜的有效面积为3.14 cm^2。测试结果如图14所示，随着运行时间的增长，渗透侧的KA油的质量分数呈下降趋势，从初始阶段的85.28 wt%逐渐降至约62 wt%后趋于稳定，表明膜的选择性在长期运行过程中发生了一定程度的衰减。与此同时，膜的渗透通量随分离时间增长波动较小，整体呈现微上升趋势。这种选择性下降与通量上升的现象可归因于长时间运行过程中，溶胀引起的聚合物链松弛和自由体积增大。然而，由于平衡溶胀度被有效地控制在<12%，在经过短暂的溶胀期后，膜性能达到了新的动态平衡，膜仍具有对KA油的分离选择性与较稳定的分离通量。

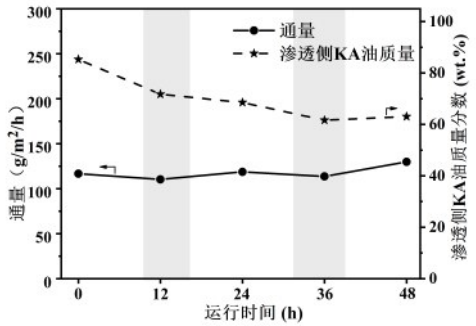


图14　PIL膜渗透汽化分离稳定性测试

Fig.14　Long-term stability test of PIL membrane for pervaporation separation

目前，关于环己烷/KA油混合物分离的渗透汽化膜研究报道仍相对较少，其主要原因可归结为两方面：(1)大多数聚合物膜材料难以耐受环己烷及

KA油等良溶剂；(2)分离因子与渗透通量之间固有的trade-off效应使得同时实现工业分离所需的高选择性与高渗透性面临较大困难。如表1所示，将本工作制备的PIL膜与文献报道的同时分离环己醇和酮的先进渗透汽化膜(通量：75.69 g/m^2/h；环己醇分离因子：2.65，环己酮分离因子：2.89)相比，本工作所制备的PIL膜对环己醇/酮均表现出更高的选择性(环己醇分离因子：190.75，环己酮分离因子：179.41)，且具有更高的渗透通量。综上所述，PIL膜展现出良好的渗透汽化分离应用潜力。

表1 PIL膜分离性能与现有先进膜对比

Table 1 Separation performance of the PIL membrane compared with that of other state-of-the-art membranes

膜	分离因子 (环己醇/环己烷)	分离因子 (环己酮/环己烷)	通量 (g/m^2/h)
PVA/SiO_2[37]	2.65	2.89	75.69
PEG/PVDF[38]	7.30	–	460
PIL膜	190.75	179.41	116.56

3 结 论

(1)选用1-羟乙基-3-乙烯基咪唑氯盐为聚合单体，通过紫外光聚合法将其交联成膜，对其渗透汽化分离环己烷-KA油的性能进行评估。系统探究了IL单体浓度、交联剂浓度、旋涂时间与速率等关键因素对膜性能的非单调性影响。这些参数本质上共同调控着聚合物网络的交联密度和链段排布。任何参数的过度增加，均会使网络结构偏离最优区间，向过度致密或产生缺陷的方向发展，从而导致性能衰退。当PIL链段网络需具备足够的完整性确保分离选择性能，同时维持适度的自由体积与链段运动性以促进扩散传质过程时，PIL膜展现出较为优异的渗透汽化分离性能。

(2)当IL单体浓度12 mol/L、交联剂浓度2.5 mmol%、旋涂速率2000 rpm、旋涂时间5 s下，PIL膜达到了最佳分离性能，其分离因子高达185.75，通量同时维持在117 g/m^2/h。该膜能将KA油进料浓度从2.71 wt%经过渗透汽化膜分离过程一次富集提纯到85.25 wt%，展现了优异的选择性分离能力。本工作表明，通过多参数协同调控可实现PIL膜渗透汽化分离通量和选择性的最优平衡，证明了PIL膜在渗透汽化分离有机溶剂领域具有广泛的应用前景。

符 号 说 明

A——膜的有效面积，m^2

DS——溶胀度，%

J——通量，g/m^2/h

W_t——膜片浸泡后的质量，g

W_0——膜片初始质量，g

X_a，Y_a——分别为进料侧、渗透侧的KA油质量分数，wt%

X_b，Y_b——分别为进料侧、渗透侧的环己烷质量分数，wt%

m——渗透液总重量，g

t——渗透汽化总时间，h

下角标

a——KA油

b——环己烷

t——浸泡后

0——浸泡前

参考文献

[1] Wei S, Li Y W, Wang L L, et al. Sulfuric acid etching CeO_2 nanoparticles to promote high KA-Oil selectivity in cyclohexane selective oxidation[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2025, **81**: 151-160.

[2] Wang J, Yang J Y, Zeng S Y, et al. Efficient photocatalytic oxidation of cyclohexane to KA oil by carbon nitride hybridized decatungstate under visible light[J]. Journal of Catalysis, 2025, **443**: 115996.

[3] Agustriyanto R, Fatmawati A. Model of steady state cyclohexane oxidation for ketone-alcohol (K-A) oil production[J]. Makara Journal of Science, 2014, **18**(3): 91-95.

[4] Fu S J, You K Y, Ni W J, et al. One-step highly selective catalytic oxidation of cyclohexane to KA-oil over functional $CeMn_{0.5}Co_{0.5}O_x$ composite oxide: Synergistic effects between Mn and Co species with different valences and metal ion ratios[J]. Chemical Engineering Science, 2023, **277**: 118878.

[5] Zhao R, Ji D, Lv G M, et al. A highly efficient oxidation of cyclohexane over Au/ZSM-5 molecular sieve catalyst with oxygen as oxidant[J]. Chemical Communications, 2004(7): 904-905.

[6] Peng S P, Chadwick D. Selective oxidation of cyclohexane over nanostructured manganese tungstate: Contribution of Mn and W related sites[J]. Catalysis Communications, 2023, **185**: 106805.

[7] 汪东, 于品华, 陈斌, 等. 环己酮生产中的环己烷三效精馏节能优化[J]. 化工进展, 2023, **42**(5): 2245-2251.
Wang D, Yu P H, Chen B, et al. Energy saving optimization of cyclohexane three-effect distillation in cyclohexanone production [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, **42**(5): 2245-2251.

[8] Okushita H, Yoshikawa M, Shimidzu T. Synthesis of polyoxyethylene grafting nylon 6 and the selective separation of cyclohexane/cyclohexanone/cyclohexanol mixture through its membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1996, **112**(1): 91-100.

[9] Okushita H, Yoshikawa M, Shimidzu T. Pervaporation of cyclohexane/cyclohexanone/cyclohexanol mixture through

polyoxyethylene grafting nylon 6 membrane[J]. Journal of Membrane Science, 1995, **105**(1/2): 51-53.

[10] Zhao Y M, Gao G S, Zhu P, et al. Robust MIL-96 tubular membranes for efficient separation of acetic acid/water mixtures by pervaporation[J]. Separation and Purification Technology, 2025, **374**: 133738.

[11] Chen W, Wang P F, Jia W K, et al. High-quality silicalite-1/PVA mixed matrix membrane for efficient pervaporation separation of xylene isomers[J]. Journal of Membrane Science, 2025, **729**: 124171.

[12] Li Y J, Yuan H B, Gao F, et al. Amino-functionalized ZIF-L crystals: Improved interfacial compatibility and pervaporation performance in mixed matrix membranes for phenol/water separation[J]. Applied Surface Science, 2025, **710**: 163857.

[13] Chen W, Wang P F, Jia W K, et al. Boosting pervaporation separation of m-xylene from m/p-xylene isomers mixture through silicalite-1/PVA composite membrane[J]. Separation and Purification Technology, 2025, **363**: 132248.

[14] B Thorat G, Gupta S, Murthy Z V P. Synthesis, characterization and application of PVA/ionic liquid mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017, **25**(10): 1402-1411.

[15] Uragami T, Saito T, Miyata T. Pervaporative dehydration characteristics of an ethanol/water azeotrope through various chitosan membranes[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, **120**: 1-6.

[16] Oh B, Kim K, Kwon Y, et al. Pervaporation dehydration of ethylene glycol/water mixture *via* hydrophilic polymer of intrinsic microporosity (PIM) derivatives[J]. Journal of Membrane Science, 2023, **680**: 121707.

[17] Peng J, Wu H D, Li R X, et al. 1, 2-bis(triethoxysilyl)methane (BTESM)-derived organic - inorganic membranes with controlled sol particle size: Preparation and pervaporation dehydration performance of isopropanol aqueous solutions[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2025, **145**: 462-476.

[18] Wang S N, Huang Z, Wang J T, et al. PVA/UiO-66 mixed matrix membranes for n-butanol dehydration *via* pervaporation and effect of ethanol[J]. Separation and Purification Technology, 2023, **313**: 123487.

[19] Xiao H, Yu S L, Yan Y H, et al. High-performance 19-channel monolithic CHA zeolite membranes for vapor-permeation dehydration of acetic acid[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2025, **87**: 252-261.

[20] Darmawan A, Muhtar H, Pratiwi D N, et al. Robust construction of polyvinyl alcohol intercalated graphene oxide nanofiltration membrane for desalination *via* pervaporation[J]. Chemosphere, 2024, **360**: 142437.

[21] Mar T T, Xue Y L, Chang Y, et al. Fabrication and performance optimization of an advanced pervaporation desalination membrane: a study utilizing PVDF and hydrophilic active layer as composite[J]. Results in Engineering, 2024, **23**: 102760.

[22] Chen J, Li J D, Chen J X, et al. Pervaporation separation of ethyl thioether/heptane mixtures by polyethylene glycol membranes[J]. Separation and Purification Technology, 2009, **66**(3): 606-612.

[23] Wang F K, Shen M X, Li Z G, et al. Slot-die coating of vinyl-PDMS composite membranes for alcohol perm-selective pervaporation[J]. Journal of Membrane Science, 2024, **709**: 123103.

[24] Yu Y F, Yang X, Zhang C C, et al. A tough double-network ion gel membrane based on poly (ionic liquid) for efficient carbon capture[J]. Separation and Purification Technology, 2024, **331**: 125591.

[25] Xi T, Lu Y Y, Ai X Y, et al. Ionic liquid copolymerized polyurethane membranes for pervaporation separation of benzene/cyclohexane mixtures[J]. Polymer, 2019, **185**: 121948.

[26] Song H Y, Yang J, Zhu X S. Polyphenylalanine ionic liquid for the extraction and determination of Allura red in food samples[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, **140**(5): e53423.

[27] Barrulas R V, Zanatta M, Casimiro T, et al. Advanced porous materials from poly(ionic liquid)s: Challenges, applications and opportunities[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, **411**: 128528.

[28] 陈艺飞, 王佳铭, 阮雪华, 等. 聚离子液体二氧化碳分离膜材料的研究进展[J]. 化工学报, 2021, **72**(12): 6062-6072.
Chen Y F, Wang J M, Ruan X H, et al. Research progress in poly (ionic liquids) materials for CO_2 membrane separation[J]. CIESC Journal, 2021, **72**(12): 6062-6072.

[29] Wei D Y, Shen Y L, Huang J X, et al. Fluorine ion contained polyionic liquid membranes with improved anion selectivity and CO_2/N_2 separation property[J]. Separation and Purification Technology, 2025, **376**: 133853.

[30] Deng L D, Gong H F, Shen X, et al. Poly (ionic liquid)-coated Cu $(OH)_2$ nanoneedle mesh with corrosion resistance for oil/water separation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, **13**(2): 115675.

[31] Wang J Q, Yang D L, Feng B X, et al. Design of adjustable hypercrosslinked poly(ionic liquid)s for highly efficient oil-water separation[J]. Separation and Purification Technology, 2022, **285**: 120407.

[32] 鲁洋洋, 王文俊, 李伯耿. 聚离子液体及其在天然产物分离中的应用[J]. 化工学报, 2016, **67**(2): 416-424.
Lu Y Y, Wang W J, Li B G. Poly(ionic liquid)s and their applications in natural product separation[J]. CIESC Journal, 2016, **67**(2): 416-424.

[33] 杜海燕, 许玉玉, 任哲, 等. 微波驱动咪唑类聚离子液体/聚乙烯醇形状记忆材料[J]. 化工学报, 2018, **69**(7): 3279-3285.
Du H Y, Xu Y Y, Ren Z, et al. Microwave-induced imidazole poly (ionic liquid)/poly(vinyl alcohol) shape memory materials[J]. CIESC Journal, 2018, **69**(7): 3279-3285.

[34] 吴岳峰, 曲永芳, 李大欢, 等. 聚离子液体载MoO_2/Ag催化分子氧氧化苯乙烯的研究[J]. 化工学报, 2020, **71**(11): 4990-4998.
Wu Y F, Qu Y F, Li D H, et al. Study on oxidation of styrene with molecular oxygen catalyzed by MoO_2/Ag on polyionic liquid[J]. CIESC Journal, 2020, **71**(11): 4990-4998.

[35] Durkin D P, Hoffman C E, Gulbrandson A J, et al. Fiber-welded polyionic biocomposites using 1-alkyl-3-vinylimidazolium alkylphosphonate ionic liquids[J]. Journal of Ionic Liquids, 2022, **2**(1): 100024.

[36] Luo Z H, Cui H Q, Guo J N, et al. Poly(ionic liquid)/Ce-based antimicrobial nanofibrous membrane for blocking drug-resistance dissemination from MRSA-infected wounds[J]. Advanced Functional Materials, 2021, **31**(23): 2100336.

[37] 肖佩佩, 韩笑颜, 曾楚怡, 等. 聚乙烯醇/二氧化硅杂化膜的制备及渗透蒸发分离环己醇(酮)/环己烷[J]. 化工进展, 2014, **33**(10): 2693-2699.

Xiao P P, Han X Y, Zeng C Y, et al. Pervaporation separation of cyclohexanol(cyclohexanone)/cyclohexane mixture by polyvinyl alcohol(PVA)/silica(SiO_2) hybrid membrane[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, **33**(10): 2693−2699.

[38] 黄敏, 曾楚怡, 陈剑, 等. 交联PEG/PVDF复合膜分离环己醇/环己烷混合物的渗透汽化研究[J]. 膜科学与技术, 2010, **30**(6): 7−13.

Huang M, Zeng C Y, Chen J, et al. Pervaporation performance of crosslinked PEG/PVDF composite membrane for separating cyclohexanol/cyclohexane mixtures[J]. Membrane Science and Technology, 2010, **30**(6): 7−13.