



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108579468 B

(45)授权公告日 2020.08.21

(21)申请号 201810351009.5 *B01D 69/12*(2006.01)
(22)申请日 2018.04.18 *B01D 61/36*(2006.01)
(65)同一申请的已公布的文献号 *B01D 67/00*(2006.01)
 申请公布号 CN 108579468 A
(43)申请公布日 2018.09.28
(73)专利权人 北京工业大学
 地址 100124 北京市朝阳区平乐园100号
(72)发明人 谢亚勃 柳璐 王乃鑫 安全福
 李建荣 刘红霞 束伦
(74)专利代理机构 北京思海天达知识产权代理
 有限公司 11203
 代理人 张立改
(56)对比文件
 CN 106861455 A,2017.06.20
 CN 105126642 A,2015.12.09
 CN 104117290 A,2014.10.29
 KR 10-20090-110668 A,2009.10.22
 US 9853270 B2,2017.12.26
 审查员 陈华伟
(51)Int.Cl.
 B01D 71/06(2006.01)
 B01D 71/02(2006.01)
 权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种MOP/氢氧化物陶瓷复合膜、制备方法及应用

(57)摘要

一种MOP/氢氧化物陶瓷复合膜、制备方法及应用,属于膜分离领域。本发明采用陶瓷管式基底作为支撑层,通过在金属氢氧化物纳米阵列中填充MOP粒子,利用金属氢氧化物的限域空间固定MOP粒子,通过动态自组装成膜法制备出了用于芳烃/烷烃混合体系渗透汽化分离的复合膜。本发明工艺简单可行,材料成本低廉,易于合成,对于芳烃/烷烃体系有良好的分离效果,因此对于MOP-基复合膜有一定的指导意义。

1. 一种MOP/氢氧化物陶瓷复合膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将清洗干净的陶瓷基底浸渍于盐酸多巴胺溶液中进行预处理1~60min,取出后用大量的去离子水洗涤浸泡多次直至完全洗去表面的聚多巴胺,最后在烘箱中真空干燥;

(2) 配制金属氢氧化物的前驱体溶液;前驱体溶液为金属可溶性无机盐和氨类的碱性试剂的水溶液;

(3) 将步骤(1)处理后的陶瓷基底置于步骤(2)所制备的前驱体溶液中,放入反应釜内反应进行原位生长;经过一段时间的反应,将陶瓷基底从反应釜中取出后用去离子水反复冲洗,放入烘箱中进行真空干燥,即制得金属氢氧化物纳米阵列薄膜;

(4) 将MOP溶解于溶剂中进行磁力搅拌,制得铸膜液,通过动态自组装成膜法将MOP填充于步骤(3)制备的氢氧化物纳米阵列薄膜中,制得MOP/氢氧化物陶瓷复合膜。

2. 按照权利要求1所述的一种MOP/氢氧化物陶瓷复合膜的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述的陶瓷基底材料为 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 或 SiO_2 氧化物,有平板、管式和中空纤维三种形式,所述的管式基底孔径为10纳米到1微米之间。

3. 按照权利要求1所述的一种MOP/氢氧化物陶瓷复合膜的制备方法,其特征在于,步骤(1)中盐酸多巴胺溶液为包含三羟甲基氨基甲烷、盐酸多巴胺、 CuSO_4 和 H_2O_2 的水溶液,其中各自的浓度分别为三羟甲基氨基甲烷0.01-0.1mol/L、盐酸多巴胺0.5-5g/L、 CuSO_4 0.001-0.01mol/L、 H_2O_2 0.01-0.1mol/L。

4. 按照权利要求1所述的一种MOP/氢氧化物陶瓷复合膜的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述的前驱体溶液中金属盐的浓度为0.02mol/L~0.06mol/L,金属盐与氨类的碱性试剂的摩尔浓度为3:1-1:3。

5. 按照权利要求1所述的一种MOP/氢氧化物陶瓷复合膜的制备方法,其特征在于,步骤(3)中所述的原位生长的反应温度为 80°C ~ 120°C ,反应时间为1h~24h。

6. 按照权利要求1所述的一种MOP/氢氧化物陶瓷复合膜的制备方法,其特征在于,步骤(3)中所得金属氢氧化物为纳米片层状结构,且与陶瓷基底形成垂直阵列结构。

7. 按照权利要求1所述的一种MOP/氢氧化物陶瓷复合膜的制备方法,其特征在于,步骤(3)中所得金属氢氧化物选自 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。

8. 按照权利要求1所述的一种MOP/氢氧化物陶瓷复合膜的制备方法,其特征在于,步骤(4)中所述的铸膜液的浓度为1.7g/L~5.5g/L,动态自组装的时间为5min~20min;铸膜液所用的溶剂为能够溶解所述的分子MOP的溶剂;步骤(4)分子MOP选自tBu-MOP、 SO_3 -MOP和OH-MOP中的一种或几种。

9. 按照权利要求1-8任一项所述的方法制备得到的MOP/氢氧化物陶瓷复合膜。

10. 按照权利要求1-8任一项所述的方法制备得到的MOP/氢氧化物陶瓷复合膜的应用,用于芳烃/烷烃混合体系渗透汽化分离。

一种MOP/氢氧化物陶瓷复合膜、制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种渗透汽化分离膜及其制备技术,尤其涉及一种MOP/氢氧化物陶瓷复合膜,属于膜分离领域。

背景技术

[0002] 渗透汽化是一种新兴的膜分离技术,是以混合物中组分的化学势差为驱动力,依靠溶解-扩散机理实现混合物的分离,具有效率高,能耗低,无污染的特点。相对于传统的精馏和萃取过程,对沸点相近的混合物显示出独特的优越性,受到人们越来越多的重视。其膜的分离性能主要受组分和结构的影响。因此,对于渗透汽化分离膜来说,选择对芳烃分子具有高吸附选择性的膜材料至关重要。

[0003] 金属氢氧化物如 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等是一种二维的纳米材料,与基底形成垂直阵列结构。MOP是一种具有孔窗结构的纳米笼,其具有不饱和的金属位点、丰富的苯环、均一的分子尺寸以及可溶性、稳定性、表面易进行功能化修饰等特点,使其成为填充粒子的良好选择。其中配位不饱和的金属 Cu^{2+} 上的d轨道和苯环结构中的 π 轨道可以与芳烃分子上的 π 轨道形成d- π 共轭作用和 π - π 共轭作用,两者都有利于提高复合膜对芳烃分子的吸附选择性。另外MOP的孔道也可以增加膜的传质通道从而提高膜的通量。本发明通过在金属氢氧化物纳米阵列中填充MOP粒子,利用纳米阵列的限域空间固定MOP粒子,并通过动态自组装成膜法制备出致密的MOP/氢氧化物陶瓷复合膜,用于芳烃/烷烃体系渗透汽化分离,该方法简单易行,材料成本低易合成,对于MOP-基复合膜的制备有很好的指导意义。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种用于芳烃/烷烃体系渗透汽化分离的MOP/氢氧化物陶瓷复合膜及制备方法。

[0005] 一种MOP/氢氧化物陶瓷复合膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0006] (1) 将清洗干净的陶瓷基底浸渍于盐酸多巴胺溶液中进行预处理1~60min,取出后用大量的去离子水洗涤浸泡多次直至完全洗去表面的聚多巴胺,最后在烘箱中真空干燥;

[0007] (2) 配制金属氢氧化物的前驱体溶液;前驱体溶液为金属可溶性无机盐和氨类等碱性试剂的水溶液;

[0008] (3) 将步骤(1)处理后的陶瓷基底置于步骤(2)所制备的前驱体溶液中,放入反应釜内反应进行原位生长;经过一段时间的反应,将陶瓷基底从反应釜中取出后用去离子水反复冲洗,放入烘箱中进行真空干燥,即制得金属氢氧化物纳米阵列薄膜;

[0009] (4) 将MOP溶解于溶剂中进行磁力搅拌,制得铸膜液,通过动态自组装成膜法将MOP填充于步骤(3)制备的氢氧化物纳米阵列薄膜中,制得MOP/氢氧化物陶瓷复合膜,可作为用于芳烃/烷烃混合体系渗透汽化分离的复合膜。

[0010] 本发明步骤(1)中所述的陶瓷基底材料为 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 或 SiO_2 氧化物,有平板、

管式和中空纤维三种形式,所述的管式基底孔径为10纳米到1微米之间。盐酸多巴胺溶液为包含三羟甲基氨基甲烷、盐酸多巴胺、 CuSO_4 和 H_2O_2 的水溶液,其中各自的浓度分别为三羟甲基氨基甲烷0.01-0.1mol/L、盐酸多巴胺0.5-5g/L、 CuSO_4 0.001-0.01mol/L、 H_2O_2 0.01-0.1mol/L。

[0011] 本发明步骤(2)中所述的前驱体溶液中金属盐的浓度为0.02mol/L~0.06mol/L,金属盐与氨类等碱性试剂的摩尔浓度为3:1-1:3。

[0012] 本发明步骤(3)中所述的原位生长的反应温度为 80°C ~ 120°C ,反应时间为1h~24h。步骤(3)所得金属氢氧化物为纳米片层状结构,且与陶瓷基底形成垂直阵列结构,如包括但不限于为 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。

[0013] 本发明步骤(4)中所述的铸膜液的浓度为1.7g/L~5.5g/L,动态自组装的时间为5min~20min。铸膜液所用的溶剂为能够溶解所述的分子基MOP的溶剂。步骤(4)分子基MOP优选自tBu-MOP、 SO_3 -MOP和OH-MOP等中的一种或几种。

[0014] 本发明的技术原理:将陶瓷基底浸渍到盐酸多巴胺溶液中进行预处理1~60min,以增强膜与基底表面的结合力。然后将处理好的陶瓷基底放置于前驱体溶液中,在烘箱中进行原位生长,取出后用大量去离子水反复冲洗并真空干燥,即得到氢氧化物薄膜。接着通过动态自组装成膜法将MOP粒子填充在氢氧化物纳米阵列中,即得到一种用于芳烃/烷烃混合体系渗透汽化分离的复合膜。该复合膜利用金属氢氧化物纳米阵列固定MOP粒子,并利用MOP自身的优越性有效增强了对芳烃分子的吸附选择性。本发明中膜的制备方法简单可行,成本低廉,对芳烃/烷烃混合体系具有良好的分离效果,对于MOP-基复合膜的制备有一定的指导意义。

附图说明

[0015] 图1陶瓷基底表面及断面的扫描电子显微镜表征。

[0016] 图2本发明实施例1 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 膜表面及断面的扫描电子显微镜表征。

[0017] 图3本发明实施例1tBu-MOP/ $\text{Co}(\text{OH})_2$ 复合膜表面及断面的扫描电子显微镜表征。

具体实施方式

[0018] 下面结合实施例进一步对本发明的MOP/氢氧化物复合膜的芳烃/烷烃渗透汽化分离性能进行详细说明。然而,本发明并不限于以下实施例。

[0019] 实施例1

[0020] 复合膜制备方法:

[0021] (1)首先对陶瓷管式基底进行预处理,步骤为:分别称取50mmol三羟甲基氨基甲烷、2g盐酸多巴胺、5mmol CuSO_4 和19.6mmol H_2O_2 溶解于1000mL去离子水中,然后将陶瓷基底浸渍在配制好的盐酸多巴胺溶液中10min,取出后用大量的去离子水浸泡冲洗多次,直到不掉色为止,接着放入 50°C 烘箱中真空干燥。

[0022] (2)配制0.2mol/L $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ 和0.2mol/L六亚甲基四胺的混合溶液,超声搅拌均匀;将处理过的陶瓷管式基底放置于配置好的前驱体溶液中,在 90°C 的烘箱中反应6h,取出后用大量去离子水冲洗并进行真空干燥,即制得 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 膜。

[0023] (3)称取330mg tBu-MOP溶解于120mL N-甲基吡咯烷酮中,通过动态自组装成膜法

使真空泵压力达到0.095MPa,持续进行15min使得tBu-MOP粒子填充于Co(OH)₂纳米阵列中,即制得一种用于芳烃/烷烃混合体系渗透汽化分离的复合膜。

[0024] 将所得到的复合膜在渗透汽化装置中进行性能测试,测试体系为甲苯/正庚烷(体积比1:1)混合物,进料液温度为40℃。

[0025] 测得的复合膜透甲苯的性能如下:通量为800.3g/(m²h),分离因子为5.4。

[0026] 实施例2

[0027] 复合膜制备方法:

[0028] (1)首先对陶瓷管式基底进行预处理,步骤为:分别称取50mmol三羟甲基氨基甲烷、2g盐酸多巴胺、5mmol CuSO₄和19.6mmol H₂O₂溶解于1000mL去离子水中,然后将陶瓷基底浸渍在配制好的盐酸多巴胺溶液中10min,取出后用大量的去离子水浸泡冲洗多次,直到不掉色为止,接着放入50℃烘箱中真空干燥。

[0029] (2)配制0.2mol/L Co(NO₃)₂·6(H₂O)和0.2mol/L六亚甲基四胺的混合溶液,超声搅拌均匀;将处理过的陶瓷管式基底放置于配置好的前驱体溶液中,在90℃的烘箱中反应6h,取出后用大量去离子水冲洗并进行真空干燥,即制得Co(OH)₂膜。

[0030] (3)称取330mg tBu-MOP溶解于120mL N-甲基吡咯烷酮中,通过动态自组装成膜法使真空泵压力达到0.095MPa,持续进行5min使得tBu-MOP粒子填充于Co(OH)₂纳米阵列中,即制得一种用于芳烃/烷烃混合体系渗透汽化分离的复合膜。

[0031] 将所得到的复合膜在渗透汽化装置中进行性能测试,测试体系为甲苯/正庚烷(体积比1:1)混合物,进料液温度为40℃。

[0032] 测得的复合膜透甲苯的性能如下:通量为552.3g/(m²h),分离因子为1.5。

[0033] 实施例3

[0034] 复合膜制备方法:

[0035] (1)首先对陶瓷管式基底进行预处理,步骤为:分别称取50mmol三羟甲基氨基甲烷、2g盐酸多巴胺、5mmol CuSO₄和19.6mmol H₂O₂溶解于1000mL去离子水中,然后将陶瓷基底浸渍在配制好的盐酸多巴胺溶液中10min,取出后用大量的去离子水浸泡冲洗多次,直到不掉色为止,接着放入50℃烘箱中真空干燥。

[0036] (2)配制0.2mol/L Co(NO₃)₂·6(H₂O)和0.2mol/L六亚甲基四胺的混合溶液,超声搅拌均匀;将处理过的陶瓷管式基底放置于配置好的前驱体溶液中,在90℃的烘箱中反应6h,取出后用大量去离子水冲洗并进行真空干燥,即制得Co(OH)₂膜。

[0037] (3)称取330mg tBu-MOP溶解于120mL N-甲基吡咯烷酮中,通过动态自组装成膜法使真空泵压力达到0.095MPa,持续进行10min使得tBu-MOP粒子填充于Co(OH)₂纳米阵列中,即制得一种用于芳烃/烷烃混合体系渗透汽化分离的复合膜。

[0038] 将所得到的复合膜在渗透汽化装置中进行性能测试,测试体系为甲苯/正庚烷(体积比1:1)混合物,进料液温度为40℃。

[0039] 测得的复合膜透甲苯的性能如下:通量为580.4g/(m²h),分离因子为2.3。

[0040] 实施例4

[0041] 复合膜制备方法:

[0042] (1)首先对陶瓷管式基底进行预处理,步骤为:分别称取50mmol三羟甲基氨基甲烷、2g盐酸多巴胺、5mmol CuSO₄和19.6mmol H₂O₂溶解于1000mL去离子水中,然后将陶瓷基

底浸渍在配制好的盐酸多巴胺溶液中10min,取出后用大量的去离子水浸泡冲洗多次,直到不掉色为止,接着放入50℃烘箱中真空干燥。

[0043] (2) 配制0.2mol/L $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ 和0.2mol/L六亚甲基四胺的混合溶液,超声搅拌均匀;将处理过的陶瓷管式基底放置于配置好的前驱体溶液中,在90℃的烘箱中反应6h,取出后用大量去离子水冲洗并进行真空干燥,即制得 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 膜。

[0044] (3) 称取330mg tBu-MOP溶解于120mL N-甲基吡咯烷酮中,通过动态自组装成膜法使真空泵压力达到0.095MPa,持续进行20min使得tBu-MOP粒子填充于 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米阵列中,即制得一种用于芳烃/烷烃混合体系渗透汽化分离的复合膜。

[0045] 将所得到的复合膜在渗透汽化装置中进行性能测试,测试体系为甲苯/正庚烷(体积比1:1)混合物,进料液温度为40℃。

[0046] 测得的复合膜透甲苯的性能如下:通量为867.5g/(m^2h),分离因子为5.3。

[0047] 实施例5

[0048] 复合膜制备方法:

[0049] (1) 首先对陶瓷管式基底进行预处理,步骤为:分别称取50mmol三羟甲基氨基甲烷、2g盐酸多巴胺、5mmol CuSO_4 和19.6mmol H_2O_2 溶解于1000mL去离子水中,然后将陶瓷基底浸渍在配制好的盐酸多巴胺溶液中10min,取出后用大量的去离子水浸泡冲洗多次,直到不掉色为止,接着放入50℃烘箱中真空干燥。

[0050] (2) 配制0.2mol/L $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ 和0.2mol/L六亚甲基四胺的混合溶液,超声搅拌均匀;将处理过的陶瓷管式基底放置于配置好的前驱体溶液中,在90℃的烘箱中反应6h,取出后用大量去离子水冲洗并进行真空干燥,即制得 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 膜。

[0051] (3) 称取330mg tBu-MOP溶解于120mL N-甲基吡咯烷酮中,通过动态自组装成膜法使真空泵压力达到0.095MPa,持续进行15min使得tBu-MOP粒子填充于 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米阵列中,即制得一种用于芳烃/烷烃混合体系渗透汽化分离的复合膜。

[0052] 将所得到的复合膜在渗透汽化装置中进行性能测试,测试体系为甲苯/正庚烷(体积比1:1)混合物,进料液温度为30℃。

[0053] 测得的复合膜透甲苯的性能如下:通量为678.2g/(m^2h),分离因子为6.7。

[0054] 实施例6

[0055] 复合膜制备方法:

[0056] (1) 首先对陶瓷管式基底进行预处理,步骤为:分别称取50mmol三羟甲基氨基甲烷、2g盐酸多巴胺、5mmol CuSO_4 和19.6mmol H_2O_2 溶解于1000mL去离子水中,然后将陶瓷基底浸渍在配制好的盐酸多巴胺溶液中10min,取出后用大量的去离子水浸泡冲洗多次,直到不掉色为止,接着放入50℃烘箱中真空干燥。

[0057] (2) 配制0.2mol/L $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ 和0.2mol/L六亚甲基四胺的混合溶液,超声搅拌均匀;将处理过的陶瓷管式基底放置于配置好的前驱体溶液中,在90℃的烘箱中反应6h,取出后用大量去离子水冲洗并进行真空干燥,即制得 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 膜。

[0058] (3) 称取330mg tBu-MOP溶解于120mL N-甲基吡咯烷酮中,通过动态自组装成膜法使真空泵压力达到0.095MPa,持续进行15min使得tBu-MOP粒子填充于 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米阵列中,即制得一种用于芳烃/烷烃混合体系渗透汽化分离的复合膜。

[0059] 将所得到的复合膜在渗透汽化装置中进行性能测试,测试体系为甲苯/正庚烷(体

积比1:1)混合物,进料液温度为50℃。

[0060] 测得的复合膜透甲苯的性能如下:通量为878.4g/(m²h),分离因子为3.7。

[0061] 实施例7

[0062] 复合膜制备方法:

[0063] (1) 首先对陶瓷管式基底进行预处理,步骤为:分别称取50mmol三羟甲基氨基甲烷、2g盐酸多巴胺、5mmol CuSO₄和19.6mmol H₂O₂溶解于1000mL去离子水中,然后将陶瓷基底浸渍在配制好的盐酸多巴胺溶液中10min,取出后用大量的去离子水浸泡冲洗多次,直到不掉色为止,接着放入50℃烘箱中真空干燥。

[0064] (2) 配制0.2mol/L Co(NO₃)₂·6(H₂O)和0.2mol/L六亚甲基四胺的混合溶液,超声搅拌均匀;将处理过的陶瓷管式基底放置于配置好的前驱体溶液中,在90℃的烘箱中反应6h,取出后用大量去离子水冲洗并进行真空干燥,即制得Co(OH)₂膜。

[0065] (3) 称取330mg tBu-MOP溶解于120mL N-甲基吡咯烷酮中,通过动态自组装成膜法使真空泵压力达到0.095MPa,持续进行15min使得tBu-MOP粒子填充于Co(OH)₂纳米阵列中,即制得一种用于芳烃/烷烃混合体系渗透汽化分离的复合膜。

[0066] 将所得到的复合膜在渗透汽化装置中进行性能测试,测试体系为甲苯/正庚烷(体积比1:1)混合物,进料液温度为60℃。

[0067] 测得的复合膜透甲苯的性能如下:通量为946.5g/(m²h),分离因子为3.1。

[0068] 实施例8

[0069] 复合膜制备方法:

[0070] (1) 首先对陶瓷管式基底进行预处理,步骤为:分别称取50mmol三羟甲基氨基甲烷、2g盐酸多巴胺、5mmol CuSO₄和19.6mmol H₂O₂溶解于1000mL去离子水中,然后将陶瓷基底浸渍在配制好的盐酸多巴胺溶液中10min,取出后用大量的去离子水浸泡冲洗多次,直到不掉色为止,接着放入50℃烘箱中真空干燥。

[0071] (2) 配制0.2mol/L Co(NO₃)₂·6(H₂O)和0.2mol/L六亚甲基四胺的混合溶液,超声搅拌均匀;将处理过的陶瓷管式基底放置于配置好的前驱体溶液中,在90℃的烘箱中反应6h,取出后用大量去离子水冲洗并进行真空干燥,即制得Co(OH)₂膜。

[0072] (3) 称取330mg tBu-MOP溶解于120mL N-甲基吡咯烷酮中,通过动态自组装成膜法使真空泵压力达到0.095MPa,持续进行15min使得tBu-MOP粒子填充于Co(OH)₂纳米阵列中,即制得一种用于芳烃/烷烃混合体系渗透汽化分离的复合膜。

[0073] 将所得到的复合膜在渗透汽化装置中进行性能测试,测试体系为甲苯/正庚烷(体积比1:1)混合物,进料液温度为70℃。

[0074] 测得的复合膜透甲苯的性能如下:通量为962.6g/(m²h),分离因子为2.8。

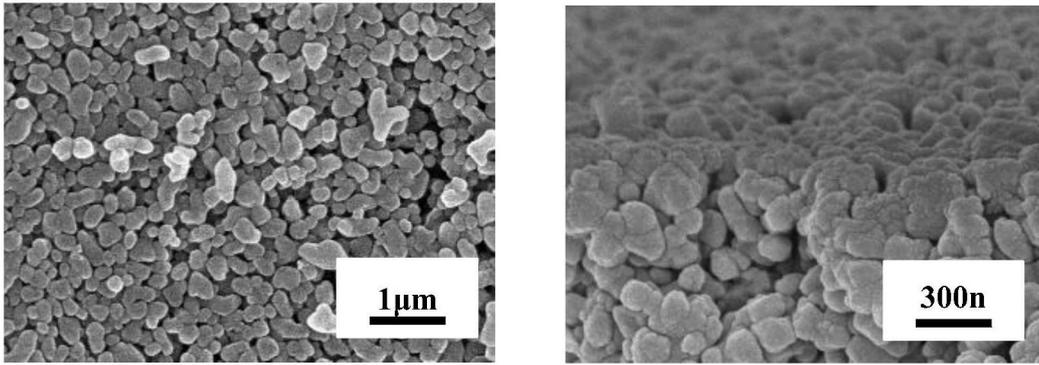


图1

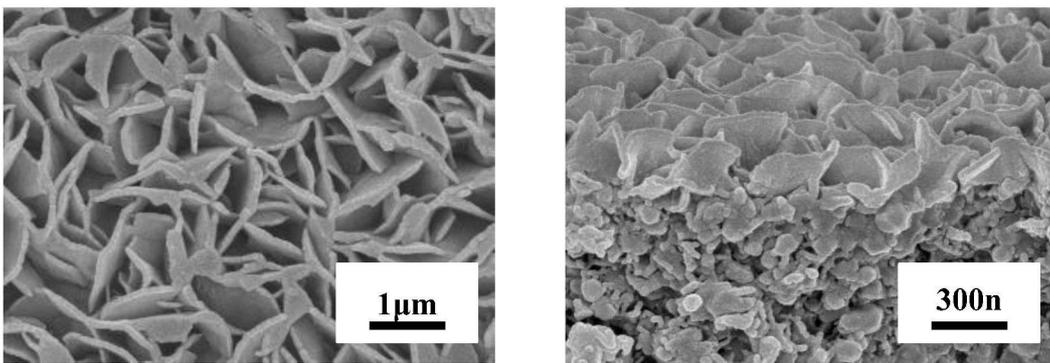


图2

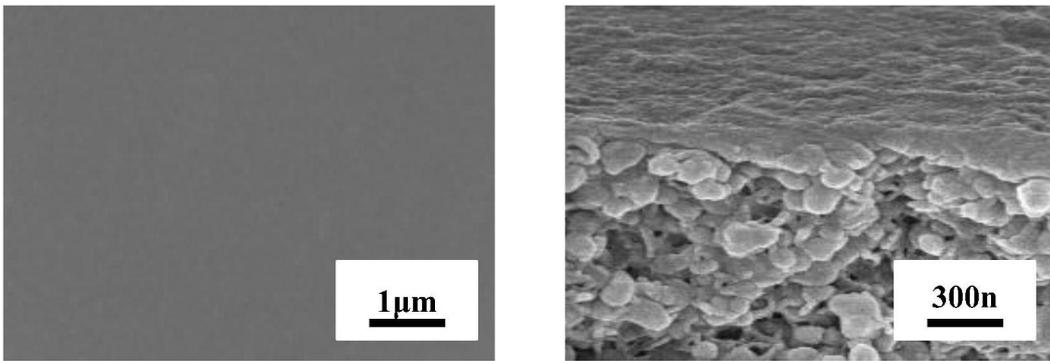


图3