



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112915969 B

(45) 授权公告日 2022.07.22

(21) 申请号 202110155556.8

(22) 申请日 2021.02.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112915969 A

(43) 申请公布日 2021.06.08

(73) 专利权人 上海交通大学
地址 200240 上海市闵行区东川路800号

(72) 发明人 王丽伟 吴韶飞 安国亮 李松
夏潇潇 刘治鲁 张宸

(74) 专利代理机构 上海汉声知识产权代理有限公司 31236

专利代理师 胡晶

(51) Int. Cl.

B01J 20/22 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

B01D 53/58 (2006.01)

B01D 53/81 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 106268638 A, 2017.01.04

CN 105582887 A, 2016.05.18

US 2012152845 A1, 2012.06.21

CN 106732459 A, 2017.05.31

CN 103406090 A, 2013.11.27

Yang Chen et al..Removal of Ammonia Emissions via Reversible Structural Transformation in M(BDC) (M = Cu, Zn, Cd) Metal-Organic Frameworks.《ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY》.2020,第54卷第3636-3642页.

Dae Won Kim et al..High Ammonia Uptake of a Metal-Organic Framework Adsorbent in a Wide Pressure Range.《ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION》.2020,第59卷22531-22536.

王均利等.氨气吸附材料的研究进展.《过程工程学报》.2019,第19卷(第1期),14-24. (续)

审查员 彭艳

权利要求书1页 说明书5页 附图5页

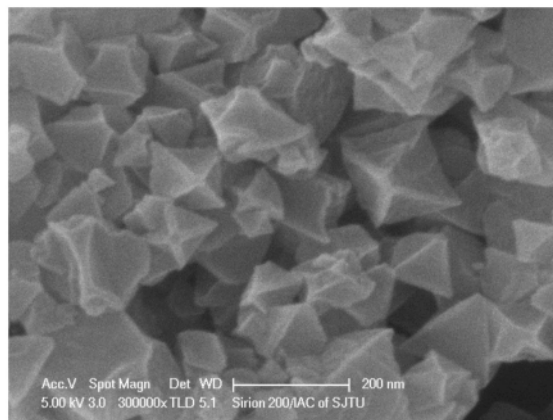
(54) 发明名称

一种金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂及其制备方法,属于新能源材料技术领域。由优选的金属有机框架和优选的卤化物通过溶液渗透重结晶法制备了金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂,采用优选的金属有机框架悬浮液浓度和优选的卤化物溶液浓度,在所述的金属有机框架表面和孔隙结构中均匀地吸附所述的卤化物,氨吸附/解吸过程中,所述的金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂同时捕获氨而发生物理-化学耦合吸附以实现高效的储热与制冷性能。本发明可有效解决传统石墨基复合氨吸附剂浸渍盐比例和吸附量低、堆积状态下传热传质能力差等问题,所述的金属有机框架/卤化物复合

氨吸附剂首次应用于吸附式制冷与储热系统,可实现较高的卤化物浸渍量、氨吸附量以及传热传质等性能。



CN 112915969 B

[待续页]

[接上页]

(56) 对比文件

周玲玲等. 金属有机骨架材料在气体吸附与

分离中的应用研究进展.《材料导报 A:综述篇》

.2017,第31卷(第10期),第83,112-121页.

1. 一种金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂在制冷与储热系统中的应用,其特征在于,所述金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂在氨吸附/解吸过程中,捕获氨发生物理-化学耦合吸附以实现高效的储热与制冷;

所述金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂的制备方法包括如下步骤:采用溶液渗透重结晶法,在卤化物盐溶液中加入经过水热合成、超声分散形成的金属有机框架悬浮液,所得混合溶液经过搅拌渗透、离心沉淀、干燥重结晶、活化与定形后即得金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂;

所述金属有机框架包括MIL系列、ZIF系列、M-BTC系列和NU系列多孔基质中的一种或多种的组合;

所述金属有机框架是由金属团簇和有机配体制备得到的多孔材料;

所述含金属有机框架的悬浮液的浓度为 10 ± 5 mg/mL;

所述卤化物包括氯化钙、氯化铵、氯化锰和氯化锂中的一种或多种的组合;

所述卤化物盐溶液的浓度为 $25\% \pm 10\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂在制冷与储热系统中的应用,其特征在于,所述金属有机框架的悬浮液为采用超声分散 15 ± 5 min后得到的分散良好的悬浮液。

3. 根据权利要求1所述的金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂在制冷与储热系统中的应用,其特征在于,所述搅拌方式采用磁力搅拌,搅拌时间为 10 ± 2 h。

4. 根据权利要求1所述的金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂在制冷与储热系统中的应用,其特征在于,所述离心的转速为 8000 ± 2000 r/min;所述活化与定形采用压制成型的方法,压制成型压力为 10 ± 5 MPa。

5. 根据权利要求1所述的金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂在制冷与储热系统中的应用,其特征在于,所述金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂包括金属有机框架和均匀吸附在金属有机框架表面和孔隙的卤化物,所述复合氨吸附剂的密度为 $300 \sim 1000$ kg/m³。

一种金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂及其制备方法,属于新能源材料技术领域。

背景技术

[0002] 吸附式制冷或储热技术是一种采用太阳能或工业余热等中低温热源驱动的高效节能技术,常以氨作为循环工质,不产生温室效应和臭氧空洞的环境友好型制冷储热方式而备受关注。与蒸汽压缩式系统相比,吸附式制冷或储热系统具有结构简单、无噪音、使用寿命长、投资运行费用低等优点。

[0003] 目前,利用卤化物形成络合物的形态来吸附氨具有无毒无害、氨吸附量大、再生容易、价格低廉以及性能稳定等优点,成为制冷空调和高效储热领域比较重要的无机盐。而以膨胀石墨为基质、卤化物为载体的复合氨吸附剂,以其较高的吸附性价比也一直是制冷与储热领域的研究热点。如Anthony Paul Roskilly教授在Energy onversion and Management (138 (2017) 651-658)上发表的“Experimental investigation on an innovative resorption system for energy storage and upgrade”以及L.L.Vasiliev教授在Applied Thermal Engineering (38 (2012) 124-130)上发表的“Three adsorbers solar cooler with composite sorbent bed and heat pipe thermal control”。因此应用于吸附制冷与储热的常用化学氨吸附剂基本上为卤化物/膨胀石墨。

[0004] 然而,以膨胀石墨作为基质的复合氨吸附剂存在浸渍盐比例不高、吸附量较低、堆积状态下传热传质能力弱等严重的缺点而限制了实际应用的需求。本发明为了解决本领域技术人员对卤化物/膨胀石墨氨吸附剂一直存在的吸附性能不佳和传热传质性能较差等问题,首次制备出氨吸附性能和传热传质性能较好的金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂用于制冷与储热系统,以获得最佳的制冷与储热性能。

发明内容

[0005] 针对现有技术中的不足,本发明提供一种金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂的制备方法,以解决传统以膨胀石墨作为基质的混合氨吸附剂浸渍盐比例与氨吸附量低、堆积状态下传热传质能力差等问题。本发明所制备的氨吸附性能和传热传质性能较好的金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂应用于制冷与储热系统,可以显著提高卤化物的浸渍量、氨吸附量以及传热传质能力。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0007] 本发明提供了一种金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 采用溶液渗透重结晶法,在优选的卤化物盐溶液中加入优选的经过水热合成、超声分散形成的金属有机框架悬浮液,所得混合溶液经过搅拌渗透、离心沉淀、干燥重结晶、活化与定形后即得金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂。

[0009] 进一步地,所述金属有机框架包括MIL系列、ZIF系列、UiO系列、M-BTC系列和NU系列多孔基质中的一种或多种的组合。

[0010] 进一步地,所述金属有机框架是由金属团簇和有机配体经过水热合成方法制备得到的多孔材料,并与氨气而非水发生吸附/解吸过程。

[0011] 进一步地,所述含金属有机框架的悬浮液的浓度为 $10 \pm 5 \text{mg/ml}$ 。

[0012] 进一步地,所述卤化物包括氯化钙、氯化铵、氯化锰和氯化锂中的一种或多种的组合。

[0013] 进一步地,所述卤化物盐溶液的浓度为 $25\% \pm 10\%$ 。

[0014] 进一步地,所述含金属有机框架的悬浮液为采用超声分散 $15 \pm 5 \text{min}$ 后得到的分散良好的悬浮液。

[0015] 进一步地,所述搅拌方式采用磁力搅拌,搅拌时间为 $10 \pm 2 \text{h}$ 。

[0016] 进一步地,所述离心的转速为 $8000 \pm 2000 \text{r/min}$;所述活化与定形采用压制成型的方法,压制成型压力为 $10 \pm 5 \text{MPa}$ 。

[0017] 本发明还提供了一种根据前述的方法制备的金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂,包括金属有机框架和均匀吸附在金属有机框架表面和孔隙的卤化物,所述复合氨吸附剂的密度为 $300 \sim 1000 \text{kg/m}^3$ 。

[0018] 进一步地,所述金属有机框架包括MIL系列、ZIF系列、UiO系列、M-BTC系列和NU系列多孔基质中的一种或多种的组合。

[0019] 进一步地,所述金属有机框架是由金属团簇和有机配体经过水热合成方法制备得到的多孔材料,并与氨气而非水发生吸附/解吸过程。

[0020] 进一步地,所述卤化物包括氯化钙、氯化铵、氯化锰中的一种或多种的组合。

[0021] 本发明提供的金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂,包括由优选的金属有机框架和优选的卤化物制备了金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂,采用优选的金属有机框架悬浮液浓度和优选的卤化物溶液浓度,在金属有机框架表面和孔隙结构中均匀地吸附卤化物,氨吸附/解吸过程中,金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂同时捕获氨发生物理-化学耦合吸附以实现高效的储热与制冷性能。

[0022] 与现有技术相比,本发明具有如下的有益效果:

[0023] 1) 本发明的一种以金属有机框架为多孔基质的卤化物复合氨吸附剂,利用金属有机框架的高比表面积和孔隙率,增强了对氨吸附质的物理吸附作用,同时也为氨的传输提供了丰富的传质通道,可显著提高其吸氨性能。

[0024] 2) 本发明所述的卤化物在金属有机框架孔隙内或表面与氨发生络合反应,可显著提高其对氨的化学吸附能力,并且能够缓解吸附滞后现象的发生。

[0025] 3) 本发明所述的金属有机骨架和卤化物对氨的物理-化学耦合吸附,显著提高了复合材料对氨的吸附量和传热传质能力等综合性能。

[0026] 4) 本发明所述的溶液渗透重结晶法能够提高卤化物的浸渍比例和合成效率,从而有望成为短时间内规模化合成高效复合氨吸附剂的新途径。

[0027] 与现有技术相比,本发明可有效解决传统以膨胀石墨作为基质的混合氨吸附剂浸渍盐比例和吸附量低、堆积状态下传热传质能力差等问题,首次制备出高氨吸附量的金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂用于制冷与储热系统,可以实现超高的浸渍量和吸附量、出

色的传热传质能力。该复合氨吸附剂性能优异可靠、制备方法简单高效,适合推广应用。

[0028] 当然,实施本发明的任一产品并不一定需要同时达到以上所述的所有优点。

附图说明

[0029] 通过阅读参照以下附图对非限制性实施例所作的详细描述,本发明的其它特征、目的和优点将会变得更明显:

[0030] 图1是本发明实施例2制备的金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂的扫描电镜图;

[0031] 图2是本发明实施例2制备的MIL-101 (Cr)/氯化钙复合氨吸附剂的等压吸附解吸特性曲线;

[0032] 图3是本发明实施例1制备的MIL-101 (Cr) 氨吸附剂的等压吸附解吸特性曲线;

[0033] 图4是本发明实施例1制备的ZIF-8 (Zn) 氨吸附剂的等压吸附解吸特性曲线;

[0034] 图5是本发明实施例1制备的Cu-BTC氨吸附剂的等压吸附解吸特性曲线;

[0035] 图6是本发明实施例1制备的NU-1000 (Zr) 氨吸附剂的等压吸附解吸特性曲线;

[0036] 图7是本发明实施例1制备的氯化钙氨吸附剂的等压吸附解吸特性曲线;

[0037] 图8是本发明实施例1制备的氯化锰氨吸附剂的等压吸附解吸特性曲线;

[0038] 图9是本发明实施例1制备的氯化铵氨吸附剂的等压吸附解吸特性曲线。

具体实施方式

[0039] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0040] 实施例1不同金属有机框架和卤化物单独作为氨吸附剂的性能测试

[0041] 1) 本实施例提供了一种MIL-101 (Cr) 氨吸附剂的制备方法,步骤如下:

[0042] 向50ml去离子水中添加10mmol $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和10mmol H_2BDC 。然后添加0.58ml冰醋酸。在室温下超声30min后,将混合物转移到高压反应釜中,并在220°C的温度下加热8h。之后冷却至室温后,用去离子水、DMF和乙醇连续洗涤绿色固体。最终将所得固体在150°C下真空干燥12h获得MIL-101 (Cr) 氨吸附剂。

[0043] 2) 本实施例提供了一种ZIF-8 (Zn) 氨吸附剂的制备方法,步骤如下:

[0044] 将16.53mmol Hmim溶解于50mL甲醇中得到溶液A1。另外将4.13mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于50mL甲醇中得到溶液A2,并将A2缓慢添加到溶液A1中充分混合搅拌2h,形成乳状悬浮液。之后,悬浮液在室温下静置24h后再通过离心分离白色固体并用甲醇洗涤多次。最后将固体放置于真空烘箱中设置温度180°C干燥24h获得ZIF-8 (Zn) 氨吸附剂。

[0045] 3) 本实施例提供了一种Cu-BTC氨吸附剂的制备方法,步骤如下:

[0046] 将14mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解于75mL去离子水中得到溶液A1。将14mmol H_3BTC 溶解于75mL乙醇中得到溶液A2,将溶液A2与溶液A1混合。将混合溶液转移到高压反应釜中,并在110°C的温度下加热18h。冷却至室温后,离心得到蓝色固体并用去离子水洗涤。最后所得固体在80°C的温度下干燥过夜获得Cu-BTC氨吸附剂。

[0047] 4) 本实施例提供了一种NU-1000 (Zr) 氨吸附剂的制备方法,步骤如下:

[0048] 将6.02mmol $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和0.442mol苯甲酸溶解于120mL DMF中,在温度为100℃的环境下加热1h,同时将1.17mmol的 H_4TBAP_y 加入40mL DMF中,在100℃的温度下加热1h,然后将两种溶液混合并转移到500mL烧瓶中,在120℃下放置16h,冷却至室温后,用DMF洗涤三次。在120℃下将固体浸入260mL DMF和10mL 8M HCl水溶液中12h。通过离心分离固体并依次用DMF和丙酮洗涤。最终在120℃的温度下真空干燥12h获得NU-1000 (Zr) 氨吸附剂。

[0049] 5) 本实施例提供了一种氯化钙、氯化锰和氯化铵吸附剂的制备方法,步骤如下:

[0050] 首先采用电子天平分别称取1.0g氯化钙、氯化锰、氯化铵原材料,在室温下先采用粉碎机将各原材料破碎处理后备用,然后往破碎后的各原材料中加入5mL去离子水,使氯化钙、氯化锰、氯化铵完全溶解并充分搅拌得到三种盐溶液,然后进行纯化处理。之后将经过纯化处理的三种盐溶液在160℃的真空干燥箱中加热12h直至烘干。最后将烘干后的氯化钙、氯化锰和氯化铵研磨成粉末进行吸附性能测试。

[0051] 等压吸附/解吸特性测试:

[0052] 将实施例1的各步骤制备的MIL-101 (Cr)、ZIF-8 (Zn)、Cu-BTC、NU-1000 (Zr)、氯化钙、氯化锰以及氯化铵作为氨吸附剂进行等压吸附/解吸特性测试,实验测试装置主要由两个恒温槽和一个试验箱组成。将各试样(即氨吸附剂)置于试验箱内的金属吊篮中用磁悬浮天平直接测量。试验箱与试样之间通过恒温油浴的辐射进行换热,将氨罐放置于乙醇恒温槽中,通过设定乙醇恒温水浴的温度,可以严格控制氨罐的蒸发压力。测试前将吊篮内的氨吸附剂样品在180℃温度下干燥约3h。对于氨吸附剂的解吸过程,通过设定恒温槽的升温程序至解吸温度10℃以上。对于吸附过程,在降温程序的控制下逐渐降低温度至室温。通过调节氨罐的温度以改变系统压力,依次进行吸附/解吸循环测试。

[0053] 测试过程实时记录系统压力、温度和氨吸附剂质量的数据,然后对数据进行筛选处理,并绘制了各氨吸附剂在615kPa下的吸附/解吸曲线,如图3-图9所示。从图3-图9的结果中可明显看到,测试的MIL-101 (Cr)、ZIF-8 (Zn)、Cu-BTC、Nu-1000 (Zr)的稳定性和吸附量结果中,MIL-101 (Cr)的稳定性较好(吸附/解吸循环10次,衰减量为3.75%),吸附量较大,其值为0.611g/g;测试的 $CaCl_2$ 、 NH_4Cl 、 $MnCl_2$ 的吸附性能结果中, $CaCl_2$ 稳定性较好且氨吸附量较大,能达到0.918g/g。

[0054] 从上述实验结果中,确定复合氨吸附剂优选MIL-101 (Cr)和 $CaCl_2$ 作为原材料来制备。

[0055] 实施例2

[0056] 本实施例提供了一种金属有机框架/卤化物复合氨吸附剂的制备方法,步骤如下:

[0057] 首先称取一定比例的氯化钙(由实施例1的步骤5)方法制备得到),分别倒入一定量的去离子水中溶解,配制25%的氯化钙水溶液备用。然后再称量一定量的MIL-101 (Cr)(由实施例1的步骤1)方法制备得到),配制浓度为10mg/ml,并用超声分散仪充分处理后得到分散良好的MIL-101 (Cr)悬浮液备用。

[0058] 其次,将配制好的氯化钙水溶液加入分散良好的MIL-101 (Cr)悬浮液中,得到氯化钙溶液和MIL-101 (Cr)悬浮液的混合物。

[0059] 再次,通过磁力搅拌器充分搅拌12h,将氯化钙完全浸渍至MIL-101 (Cr)的微孔中。紧接着利用离心机清洗MIL-101 (Cr)骨架表面以获得MIL-101 (Cr)/氯化钙复合氨吸附剂。此后将材料置于85℃的真空干燥箱完全干燥获得粉末状复合氨吸附剂,最后通过压片机压

缩成形得到 $300\sim 1000\text{kg}/\text{m}^3$ 的固化复合氨吸附剂,其扫描电镜图如图1所示。

[0060] 将MIL-101 (Cr)/氯化钙复合氨吸附剂制备的采用与实施例1相同的方法进行等压吸附/解吸特性测试,其在615kPa下的吸附/解吸曲线如图2所示。从图2可以看出,MIL-101 (Cr)/氯化钙复合氨吸附剂的初始循环吸附量约为 $0.85\text{g}/\text{g}$,相比于纯氯化钙(氯化钙的质量分数为88wt.%,理论循环吸附量约为 $0.8\text{g}/\text{g}$),该复合氨吸附剂在提高传热传质能力和浸渍量的同时,其吸附量也得到了提升。

[0061] 本发明制备的以金属有机骨架为基质的卤化物复合氨吸附剂存在着独特的物理-化学耦合吸附现象,在相同的氨吸附剂质量下,不仅能够显著提升吸附量,而且增加了卤化物的浸渍量和氨工质的传热传质能力,对于开发新型高效的复合氨吸附剂应用于制冷与储热方面具有重要商业价值。

[0062] 与传统膨胀石墨基复合氨吸附剂相比,本发明的金属有机骨架/卤化物复合氨吸附剂及其方法具有以下四个优点:

[0063] 第一、本发明的一种以金属有机框架为多孔基质的卤化物复合氨吸附剂,利用金属有机框架的高比表面积和孔隙率,增强了对氨吸附质的物理吸附作用,同时也为氨的传输提供了丰富的传质通道,可显著提高其吸氨性能。

[0064] 第二、本发明所述的卤化物在金属有机框架孔隙内或表面与氨发生络合反应,可显著提高其对氨的化学吸附能力,并且能够缓解吸附滞后现象的发生。

[0065] 第三、本发明所述的金属有机骨架和卤化物对氨的物理-化学耦合吸附,显著提高了复合材料对氨的吸附量和传热传质能力等综合性能。

[0066] 第四、本发明所述的溶液渗透重结晶法能够提高卤化物的浸渍比例和合成效率,从而有望成为短时间内规模化合成高效复合氨吸附剂的新途径。

[0067] 上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于上述实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

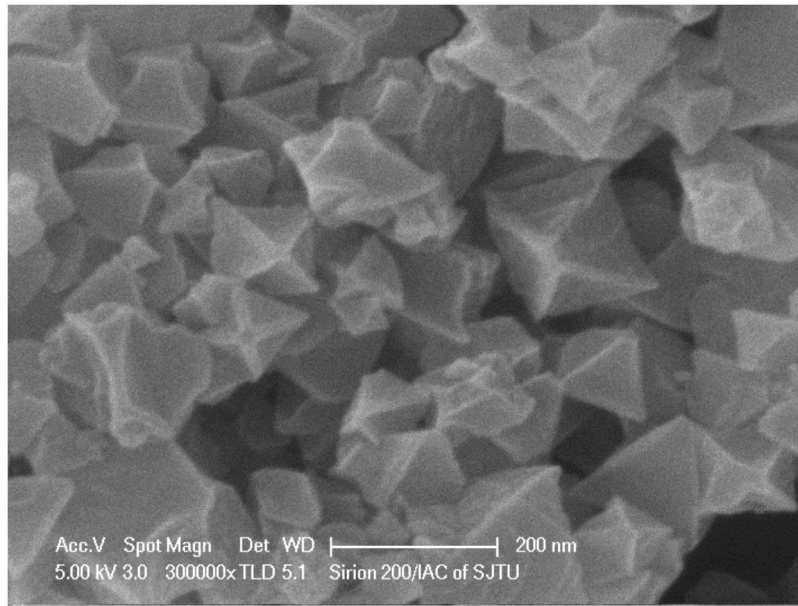


图1

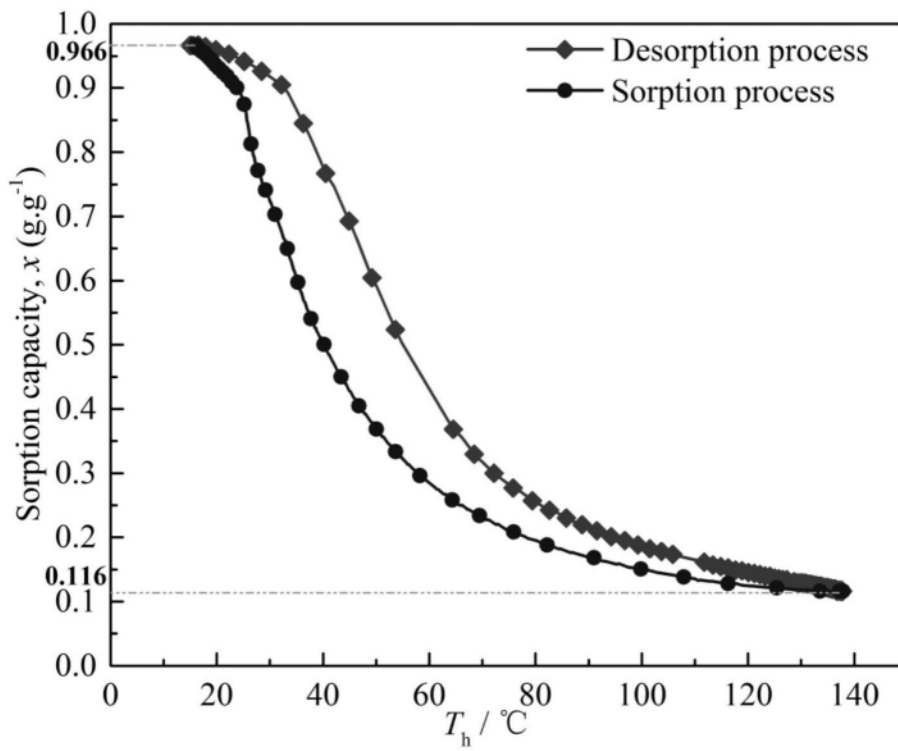


图2

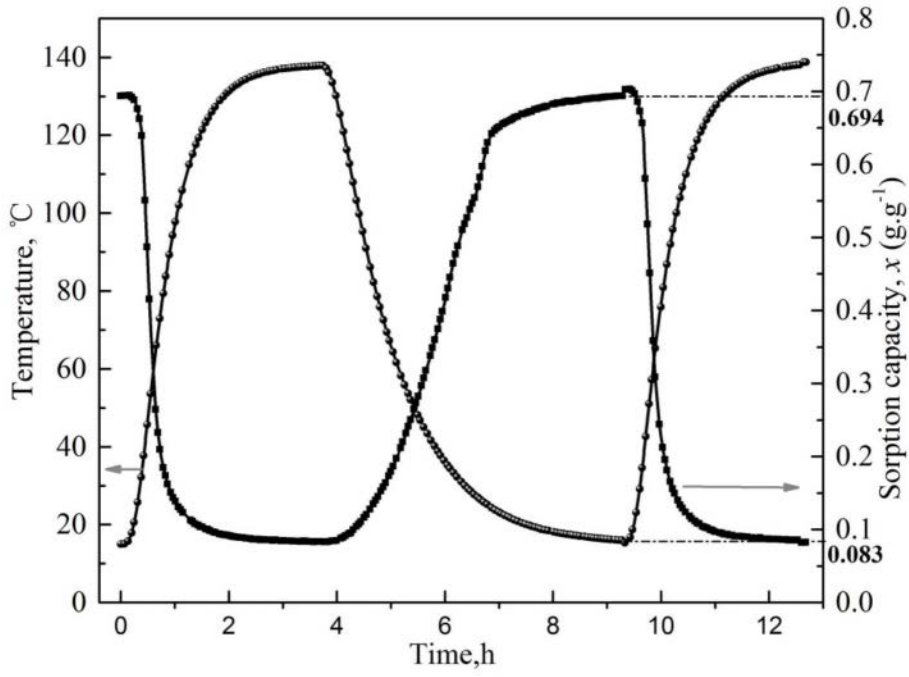


图3

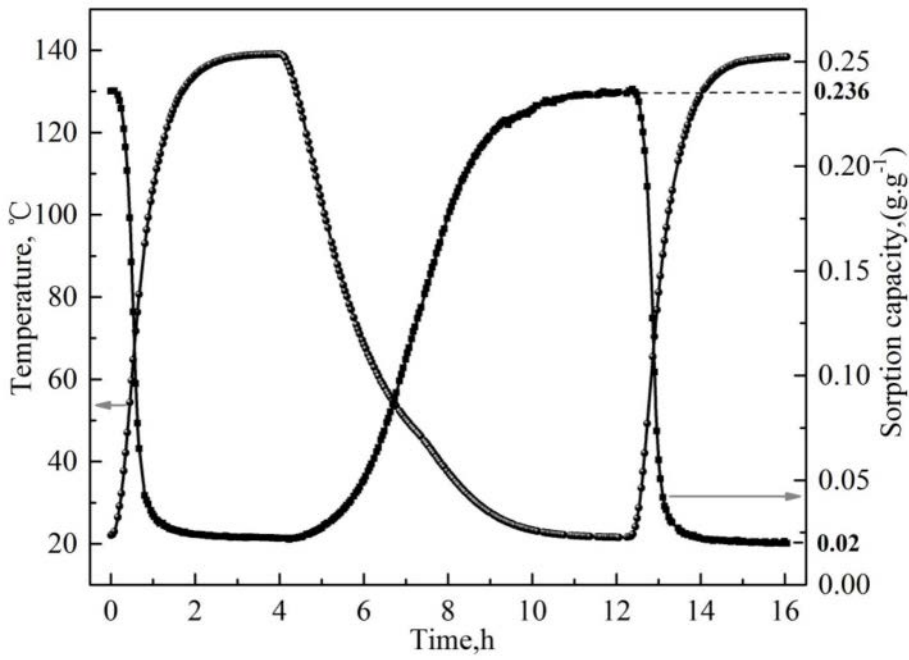


图4

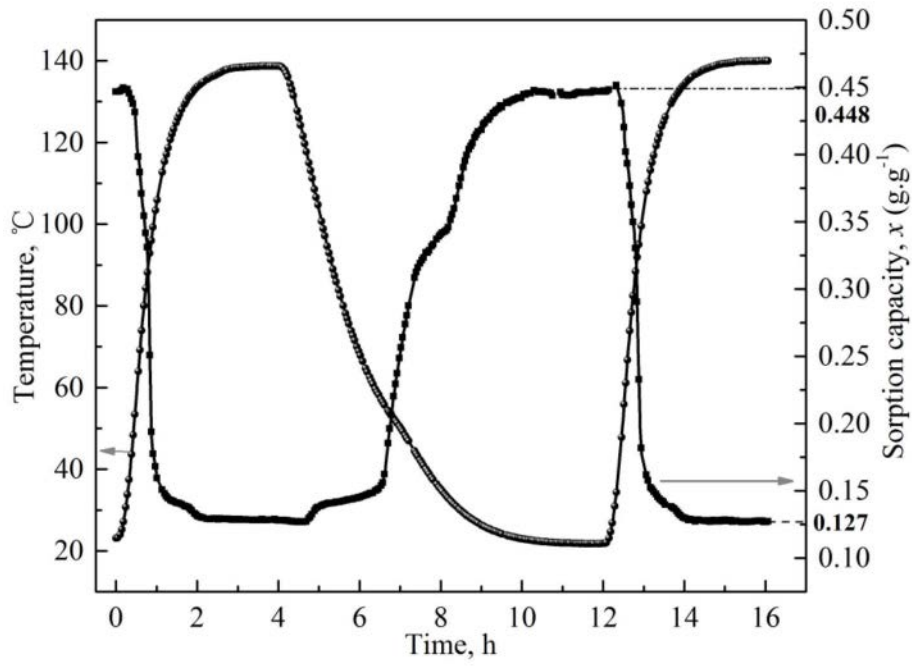


图5

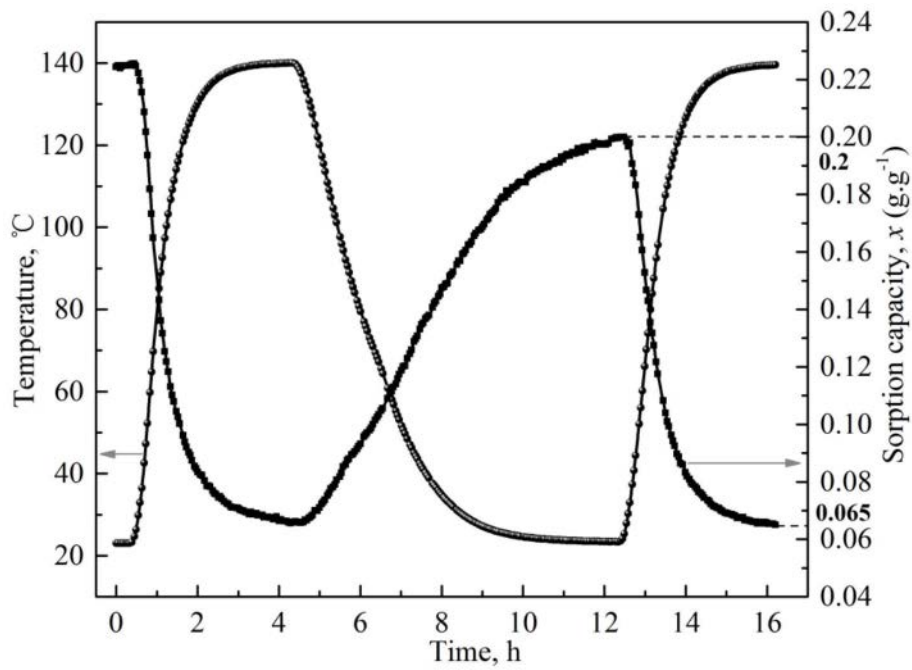


图6

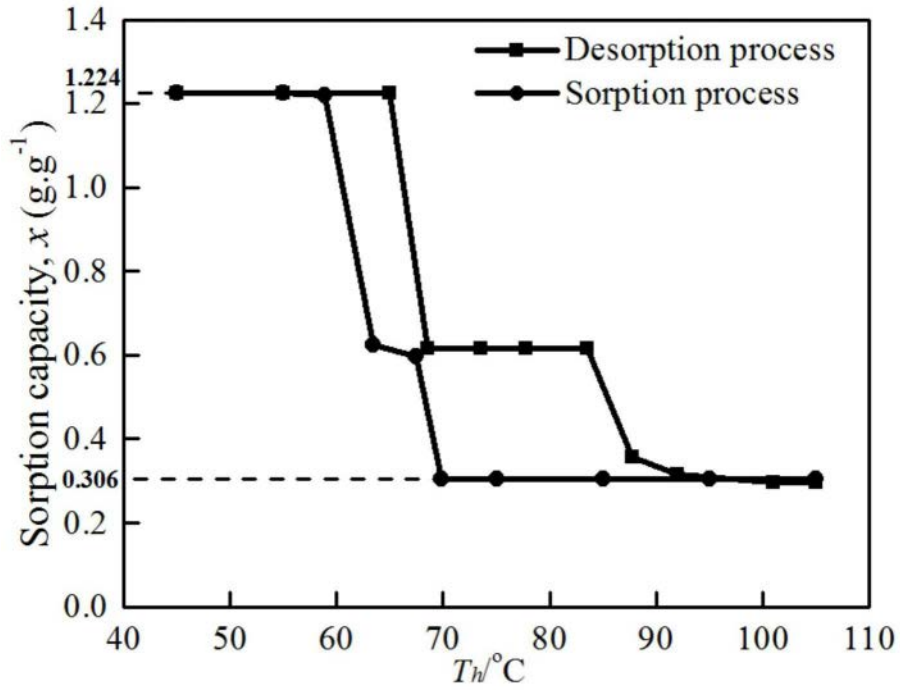


图7

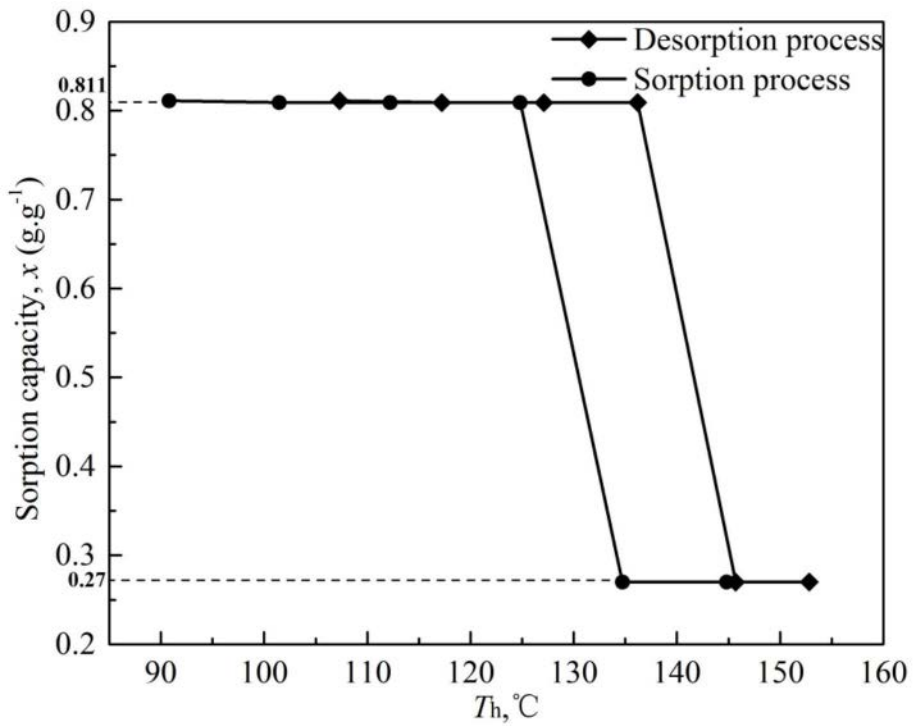


图8

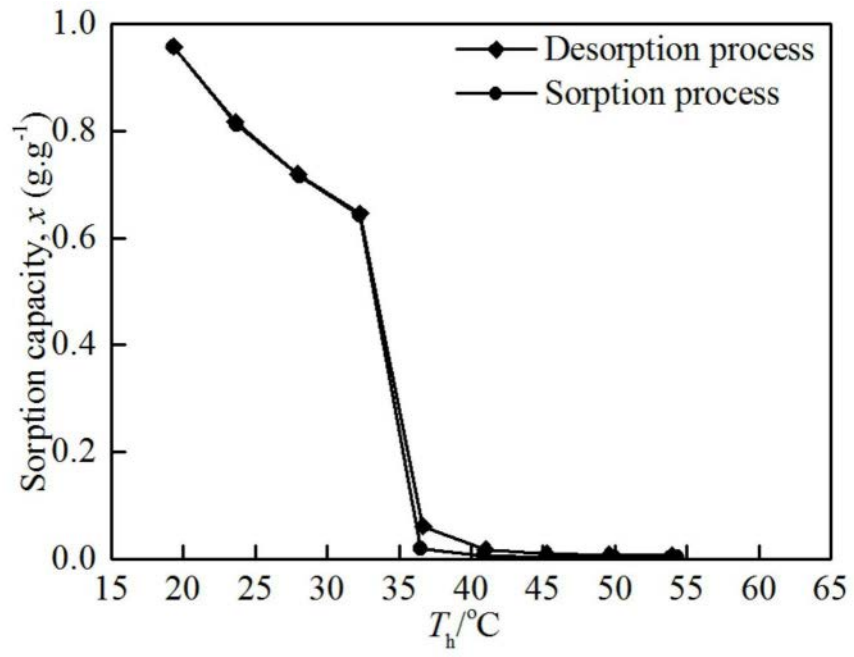


图9