



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105126652 B

(45)授权公告日 2017.03.29

(21)申请号 201510502295.7

*B01D 61/36*(2006.01)

(22)申请日 2015.08.14

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 101992032 A,2011.03.30,

申请公布号 CN 105126652 A

CN 102743982 A,2012.10.24,

(43)申请公布日 2015.12.09

WO 0076634 A1,2000.12.21,

(73)专利权人 北京工商大学

审查员 蒋薇

地址 100048 北京市海淀区阜成路33号

(72)发明人 叶宏 张襄 张忠国 宋博宇

于健 马晓欢 左思远

(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 刘萍

(51)Int.Cl.

*B01D 71/54*(2006.01)

*B01D 67/00*(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

两级接枝沸石填充膜的制备方法

(57)摘要

两级接枝沸石填充膜的制备方法属于渗透汽化膜分离领域。先将沸石与二异氰酸酯反应得到一级改性沸石,然后加入环糊精进行二级接枝得到两级接枝沸石。最后将沸石加入聚氨酯基体得到铸膜溶液。将该溶液在聚四氟乙烯板上流延成膜并除去溶剂可得到两级接枝沸石填充聚氨酯膜。本发明过程简单,材料廉价易得,所制得的膜在两级改性沸石填充量不大的情况下,与未改性的纯聚氨酯膜和未改性沸石的填充膜相比,渗透汽化分离指数可显著提高。添加两级改性沸石(1wt%)的聚氨酯膜,对于苯酚的质量百分比为0.5%的苯酚/水混合物,在操作温度为80℃的情况下,PSI可以达到757.77,是相同条件下填充原始沸石的聚氨酯膜的2.6倍。具有良好的工业应用前景。

1. 两级接枝沸石填充膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 沸石的第一级接枝

在装有氮气保护、机械搅拌和冷凝回流管的三口瓶中加入沸石和甲苯二异氰酸酯,70℃-80℃水浴加热的条件下搅拌均匀之后,滴加入催化剂二月桂酸二丁基锡,反应3小时得到异氰酸根接枝的沸石;随后采用索氏抽提的方式用N,N'-二甲基甲酰胺洗涤4次,再用四氢呋喃抽滤洗涤4次,过滤产物在70℃真空烘箱干燥5小时,得到表面进行了第一级接枝的沸石;甲苯二异氰酸酯与沸石的质量比为6:1-30:1,二月桂酸二丁基锡的质量用量为沸石质量的0.6%;

2) 沸石的第二级接枝

将1)中得到的第一级接枝沸石在氮气保护下分散于N,N'-二甲基甲酰胺DMF中得到一级接枝沸石的分散液;同时,在室温下将环糊精CD溶解于DMF中,得到CD的溶液;在装有氮气保护、机械搅拌和冷凝回流管的三口瓶中,将一级接枝沸石的分散液和CD的溶液混合均匀,并加催化剂二月桂酸二丁基锡,80度下反应8小时;得到的混合液先简单过滤,然后用索氏抽提的方法用DMF洗4次,再用四氢呋喃抽滤洗4次,70度真空烘箱干燥5小时,得到表面进行了第二级接枝的沸石;二月桂酸二丁基锡的质量用量与环糊精质量的比值为1:1750;

3) 两级接枝沸石填充膜的制备

将2)中得到的两级接枝沸石加入固含量为10-15%的聚氨酯的DMF溶液,两级接枝沸石的质量是聚氨酯质量的1-3%;搅拌、超声分散、真空脱泡后在聚四氟乙烯板上流延成膜,在空气环境下在80度固化4小时,再将其移至150℃真空烘箱中热处理8小时,最终得到两级接枝沸石填充膜。

2. 根据权利要求1的制备方法,其特征在于:所述步骤1)中,甲苯二异氰酸酯的异构体含量为2,4位异构体占总异构体混合物的质量百分比为60%-100%。

3. 根据权利要求1的制备方法,其特征在于:所述步骤1)中沸石为全硅沸石或天然沸石中的一种。

4. 根据权利要求1的制备方法,其特征在于:所述步骤2)中,环糊精的DMF溶液中,环糊精与DMF的质量比为7:30;环糊精为 $\alpha$ -环糊精, $\beta$ -环糊精和 $\gamma$ -环糊精中的一种。

5. 根据权利要求1的制备方法,其特征在于:所述步骤3)中,聚氨酯为聚醚型聚氨酯和聚酯型聚氨酯中的一种。

## 两级接枝沸石填充膜的制备方法

### 技术领域：

[0001] 本发明涉及一种两级接枝沸石填充膜的制备方法，属于渗透汽化膜分离技术领域。

### 背景技术：

[0002] 渗透汽化技术在膜分离领域是一种新兴的膜分离技术过程，其被认为是21世纪化工领域最有前途的高新技术之一。相对于蒸馏、萃取等传统方法，渗透汽化膜分离技术具有投资少、操作费用低、分离效率高、等显著优点，尤其是它在能耗上与传统分离方法对比有相当大的优势，特别适合于分离恒沸或共沸混合物，或者从大量液体中回收少量高附加值物质的应用场合，已经在水中有机物回收领域显示出了良好的经济优势。渗透汽化的性能可以按如下三个参数衡量，即渗透通量、分离因子和渗透汽化分离指数。定义如下：

[0003] 1) 渗透通量，其定义式为：

$$[0004] \quad J = \frac{M}{A \cdot t}$$

[0005] 式中，M为渗透过膜的渗透液质量；A为膜面积， $m^2$ ；t为操作时间，h；J为渗透通量， $kg/(m^2 \cdot h)$  或  $g/(m^2 \cdot h)$ 。如为均质膜，则在此基础上再乘以膜的厚度（一般以 $\mu m$ 为单位），则J的单位为  $kg \cdot \mu m/(m^2 \cdot h)$  或  $g \cdot \mu m/(m^2 \cdot h)$

[0006] 2) 分离因子 $\alpha$ ，其定义式为：

$$[0007] \quad \alpha = \frac{Y_A / Y_B}{X_A / X_B}$$

[0008] 1) 渗透汽化分离指数PSI，其定义式为：

$$[0009] \quad PSI = J \cdot (\alpha - 1)$$

[0010] 式中，A表示优先透过组分； $Y_A$ 与 $Y_B$ 分别为在渗透物中A与B两种组分的摩尔分数； $X_A$ 与 $X_B$ 分别为料液中A与B两种组分的摩尔分数。

[0011] 渗透汽化膜分离的关键在于膜材料。一般单一的高分子膜材料难以满足渗透汽化性能的全部要求，因此需要进行改性。以聚氨酯为例，它是一种低成本的廉价易得的商业高分子材料，具有良好的成膜和耐化学性。最近已经被用来做为从水中回收有机物的渗透汽化膜材料，但是单一的聚氨酯膜虽然对水中有机物的亲和性很好，对一些体系的分离因子甚至可以达到成百上千（比如Das S, Banthia A K, Adhikari B. Porous polyurethane urea membranes for pervaporation separation of phenol and chlorophenols from water [J]. Chem. Eng. J., 2008, 138 (1-3): 215-223.），但是通常渗透通量很低，难以满足工业的要求，因此在渗透汽化领域难以得到更为深入的发展。进一步提高PU膜的分离性能，人们采用不同方法对PU膜材料进行了改性，其中填充改性是最简便易行的，尤其是具有通孔结构的沸石，更加受到人们的重视。比如Lue (Lue S J, Liaw T. Separation of xylene mixtures using polyurethane-zeolite composite membranes [J]. Desalination, 2006, 193: 137-143) 等将多孔沸石 (Zeolite) 添加到PU膜中制备得到有机/无机杂化膜，并

用于分离二甲苯异构体体系。结果表明,膜对邻对二甲苯异构体混合物中的邻二甲苯(料液中质量含量为50%)有选择性,且渗透性和选择性高于未填充的纯PU膜。

[0012] 但是在人们发现沸石的有效改性作用同时,也发现了一些沸石改性存在的问题,比如沸石与周围聚合物存在难以消除的间隙,这会使渗透通量大大提高但是却使选择性大大下降。因此对于沸石表面的改性工作也开始开展。但是由于沸石的晶型结构易受到外界环境酸碱性和温度等条件的影响,因此在保证沸石孔结构不受影响的前提下,很多改性方案均无法应用于沸石的表面改性。目前沸石改性基本还集中于简单的一级基团改性,比如酸处理使其表面带上极性基团,或者用最简单的硅烷偶联剂进行一级改性,这样可选择的改性剂十分有限而且实现的改性效果也不明显。

[0013] 本发明制备的两级接枝沸石填充的聚氨酯膜,是把沸石进行了一级接枝后,再在此基础上进行了第二次环糊精接枝,由于环糊精所带的极性基团数量大于沸石原有的表面基团,所以会有更好的与聚合物之间的界面相容性。这种沸石对聚氨酯膜进行改性,不会使分离因子骤降,还会借由环糊精对有机物的分离作用提高膜的综合分离性能。并且整个改性过程简便,无苛刻高温或酸碱处理,仍然保持着沸石原有的孔道结构,这对保持膜的渗透性有益。

[0014] 本专利得到的膜在分离苯酚/水混合物时,对水中的苯酚表现出良好的综合分离性能。其中,添加两级改性沸石(1wt%)的聚氨酯膜,对于苯酚的质量百分比为0.5%的苯酚/水混合物,在操作温度为60°C的情况下,PSI可以达到472.03,是相同条件下纯聚氨酯膜(209.22)的2.3倍,是相同条件下填充原始沸石的聚氨酯膜(256.84)的1.8倍。因此,可以实现在填充量比较小的情况大显著提高膜的分离性能,具有进一步开发应用的潜力。并且对不同种类高分子膜材料的改性均有指导和借鉴意义。

#### 发明内容:

[0015] 本发明的目的在于制备一种两级接枝沸石填充的聚氨酯渗透汽化膜,其可以实现苯酚/水混合物分离酚/水混合物中苯酚的渗透汽化分离性能。制备出的两级接枝沸石填充的聚氨酯膜,综合了无机、有机材料的优良特性,两级接枝的沸石结构在很小的填充量即有效地提高了聚氨酯膜的综合分离性能。此外,材料合成的原料成本低廉,有工业化应用的潜力和价值。

[0016] 本发明的两级接枝沸石填充膜的制备方法如下:

[0017] 1) 沸石的第一级接枝

[0018] 在装有氮气保护、机械搅拌和冷凝回流管的三口瓶中加入沸石和甲苯二异氰酸酯,70°C-80°C水浴加热的条件下搅拌均匀之后,滴加入催化剂二月桂酸二丁基锡,反应3小时得到异氰酸根接枝的沸石;随后采用索氏抽提的方式用N,N'-二甲基甲酰胺洗涤4次,再用四氢呋喃抽滤洗涤4次,过滤产物在70°C真空烘箱干燥5小时,得到表面进行了第一级接枝的沸石。

[0019] 2) 沸石的第二级接枝

[0020] 将1)中得到的第一级接枝沸石在氮气保护下分散于N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)中得到一级接枝沸石的分散液。同时,在室温下将环糊精(CD)溶解于DMF中,得到CD的溶液。在装有氮气保护、机械搅拌和冷凝回流管的三口瓶中,将一级接枝沸石的分散液和CD的溶液

混合均匀,并加催化剂二月桂酸二丁基锡,80度下反应8小时。得到的混合液先简单过滤,然后用索氏抽提的方法用DMF洗4次,再用四氢呋喃抽滤洗4次,70度真空烘箱干燥5小时,得到表面进行了第二级接枝的沸石。

[0021] 3) 两级接枝沸石填充膜的制备

[0022] 将2)中得到的两级接枝沸石加入固含量为10-15%的聚氨酯的DMF溶液,搅拌、超声分散、真空脱泡后在聚四氟乙烯板上流延成膜,在空气环境下在80度固化4小时,再将其移至150℃真空烘箱中热处理8小时,最终得到两级接枝沸石填充聚氨酯膜。

[0023] 以上过程中,1)沸石的一级接枝过程中,甲苯二异氰酸酯与沸石的质量比为6:1-30:1,二月桂酸二丁基锡的质量用量为沸石质量的0.6%;甲苯二异氰酸酯的异构体含量为2,4位异构体占总异构体混合物的比例为60%-100%,沸石为全硅沸石或天然沸石中的一种。

[0024] 甲苯二异氰酸酯的异构体为2,4位异构体以及2,位异构体,其中2,4位异构体占总异构体混合物的质量百分比为60%-100%,

[0025] 所述步骤2)沸石的第二级接枝中,其特征在于:二月桂酸二丁基锡的质量用量与环糊精质量的比值为1:1750。环糊精的DMF溶液中,环糊精与DMF的质量比为7:30;环糊精为 $\alpha$ -环糊精, $\beta$ -环糊精和 $\gamma$ -环糊精中的一种。

[0026] 所述步骤3)两级接枝沸石填充膜的制备中,所述步骤3)两级接枝沸石填充膜的制备中,聚氨酯为聚醚型聚氨酯和聚酯型聚氨酯中的一种;两级接枝沸石的质量是聚氨酯质量的1-3%。

[0027] 制备可以在温和的条件下,实现沸石表面的两级接枝,保留沸石原有的孔结构,其中,添加两级改性沸石(1wt%)的聚氨酯膜,对于苯酚的质量百分比为0.5%的苯酚/水混合物,在操作温度为60℃的情况下,PSI可以达到472.03,是相同条件下纯聚氨酯膜(209.22)的2.3倍,是相同条件下填充原始沸石的聚氨酯膜(256.84)的1.8倍。

## 具体实施方式

[0028] 实施例1

[0029] 1) 沸石的第一级接枝

[0030] 在装有氮气保护、机械搅拌和冷凝回流管的三口瓶中加入全硅沸石5g和甲苯二异氰酸酯150g(2,4位异构体占总异构体混合物的质量百分比为80%),80℃水浴加热的条件下搅拌均匀之后,滴加入催化剂二月桂酸二丁基锡(质量用量为沸石质量的0.6%),反应3小时得到异氰酸根接枝的沸石;随后采用索氏抽提的方式用N,N'-二甲基甲酰胺洗涤4次,再用四氢呋喃抽滤洗涤4次,过滤产物在70℃真空烘箱干燥5小时,得到表面进行了第一级接枝的沸石。

[0031] 2) 沸石的第二级接枝

[0032] 将1)中得到的第一级接枝沸石在氮气保护下分散于N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)中得到一级接枝沸石的分散液。同时,在室温下将35g $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)溶解于150gDMF中(环糊精与DMF的质量比为7:30),得到CD的溶液。在装有氮气保护、机械搅拌和冷凝回流管的三口瓶中,将一级接枝沸石的分散液和CD的溶液混合均匀,并加催化剂二月桂酸二丁基锡(催化剂质量与环糊精质量的比值为1:1750),80度下反应8小时。得到的混合液先简单过滤,然后

用索氏抽提的方法用DMF洗4次,再用四氢呋喃抽滤洗4次,70度真空烘箱干燥5小时,得到表面进行了第二级接枝的沸石。

[0033] 3) 两级接枝沸石填充膜的制备

[0034] 将2)中得到的两级接枝沸石加入固含量为10%的聚醚型聚氨酯的DMF溶液,其中两级接枝沸石质量是聚氨酯的质量百分数为1%,搅拌、超声分散、真空脱泡后在聚四氟乙烯板上流延成膜,在空气环境下在80度固化4小时,再将其移至150℃真空烘箱中热处理8小时,最终得到两级接枝沸石填充聚氨酯膜。

[0035] 采用上述方法制备得到的膜,测试其苯酚/水渗透汽化分离性能,进料采用苯酚的质量含量为0.5%的苯酚/水混合物,得到不同温度下的分离结果如表1:

	操作温度(℃)	渗透通量 J ( $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	分离因子 $\alpha$	渗透汽化分离指数 PSI
[0036]	60	44.04	11.72	472.03
	70	52.85	12.98	633.26
	80	55.79	14.58	757.77

[0037] 表1实施例1的分离性能

[0038] 相同条件下未改性的沸石填充膜的分离性能在60度、70度和80度下,PSI分别为256.84、280.72、295.27。即在三个温度下,沸石经过两级改性后,综合分离性能指数PSI分别提高了1.8倍,2.3倍和2.6倍。提高效果非常明显。

[0039] 实施例2

[0040] 1) 沸石的第一级接枝

[0041] 在装有氮气保护、机械搅拌和冷凝回流管的三口瓶中加入全硅沸石10g和甲苯二异氰酸酯60g(2,4位异构体占总异构体混合物的质量百分比为60%,甲苯二异氰酸酯与沸石的质量比为6:1),80℃水浴加热的条件下搅拌均匀之后,滴加入催化剂二月桂酸二丁基锡(质量用量为沸石质量的0.6%),反应3小时得到异氰酸根接枝的沸石;随后采用索氏抽提的方式用N,N'-二甲基甲酰胺洗涤4次,再用四氢呋喃抽滤洗涤4次,过滤产物在70℃真空烘箱干燥5小时,得到表面进行了第一级接枝的沸石。

[0042] 2) 沸石的第二级接枝

[0043] 同实施例1中2)步骤。

[0044] 3) 两级接枝沸石填充膜的制备

[0045] 将2)中得到的两级接枝沸石加入固含量为15%的聚醚型聚氨酯的DMF溶液,其中两级接枝沸石是聚氨酯的质量含量百分数为1%,搅拌、超声分散、真空脱泡后在聚四氟乙烯板上流延成膜,在空气环境下在80度固化4小时,再将其移至150℃真空烘箱中热处理8小时,最终得到两级接枝沸石填充聚氨酯膜。

[0046] 采用上述方法制备得到的无机粒子填充的聚氨酯膜,测试其苯酚/水渗透汽化分离性能,进料采用苯酚的质量含量为0.5%的苯酚/水混合物,得到不同温度下的分离结果如表2:

	操作温度(°C)	渗透通量 J (kg·μm·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	分离因子 α	渗透汽化分离指数 PSI
[0047]	60	37.64	11.82	407.17
	70	41.07	14.28	545.55
	80	44.49	15.24	633.47

[0048] 表2实施例2的分离性能

[0049] 实施例3

[0050] 1) 沸石的第一级接枝

[0051] 在装有氮气保护、机械搅拌和冷凝回流管的三口瓶中加入全硅沸石5g和甲苯二异氰酸酯150g(2,4位异构体占总异构体混合物的质量百分比为100%),80°C水浴加热的条件下搅拌均匀之后,滴加入催化剂二月桂酸二丁基锡(质量用量为沸石质量的0.6%),反应3小时得到异氰酸根接枝的沸石;随后采用索氏抽提的方式用N,N'-二甲基甲酰胺洗涤4次,再用四氢呋喃抽滤洗涤4次,过滤产物在70°C真空烘箱干燥5小时,得到表面进行了第一级接枝的沸石。

[0052] 2) 沸石的第二级接枝

[0053] 同实施例1中2)步骤。

[0054] 3) 两级接枝沸石填充膜的制备

[0055] 将2)中得到的两级接枝沸石加入固含量为10%的聚醚型聚氨酯的DMF溶液,其中两级接枝沸石是聚氨酯的质量含量百分数为3%,搅拌、超声分散、真空脱泡后在聚四氟乙烯板上流延成膜,在空气环境下在80度固化4小时,再将其移至150°C真空烘箱中热处理8小时,最终得到两级接枝沸石填充聚氨酯膜。

[0056] 采用上述方法制备得到的无机粒子填充的聚氨酯膜,测试其苯酚/水渗透汽化分离性能,进料采用苯酚的质量含量为0.5%的苯酚/水混合物,得到不同温度下的分离结果如表3:

	操作温度(°C)	渗透通量 J (kg·μm·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	分离因子 α	渗透汽化分离指数 PSI
[0057]	60	32.99	9.55	281.94
	70	26.04	11.84	282.45
	80	26.04	15.24	370.84

[0058] 表3实施例3的分离性能。