



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103201022 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 10

(21) 申请号 201080068751. 7

B01D 69/12(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 06. 25

B01D 71/02(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日  
2013. 02. 25

(86) PCT申请的申请数据  
PCT/CN2010/000947 2010. 06. 25

(87) PCT申请的公布数据  
W02011/160261 EN 2011. 12. 29

(71) 申请人 英国石油有限公司  
地址 英国伦敦  
申请人 中国科学院大连化学物理研究所

(72) 发明人 李砚硕 刘新磊 杨维慎

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001  
代理人 周李军 杨思捷

(51) Int. Cl.  
B01D 67/00(2006. 01)

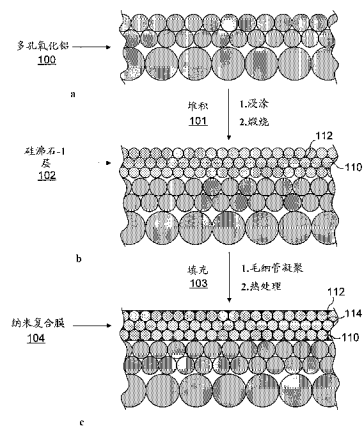
权利要求书2页 说明书11页 附图12页

(54) 发明名称

复合膜

(57) 摘要

描述一种形成复合膜(104)的方法,该复合膜包含在聚合物基体(114)内的填料材料颗粒(110)。在一个实例中,该方法包括以下步骤:提供支撑表面(100);施用填料材料颗粒至支撑表面上以形成颗粒(110)的排列和颗粒之间的内部空间(112);和施用基体材料至支撑表面上的填料材料以使基体材料(114)施用在内部空间中。通过施用颗粒至表面,然后施用基体材料,在一些实例中可实现颗粒在最终的膜内较期望的分布。



1. 一种形成复合膜的方法,该复合膜包含在聚合物基体内的填料材料颗粒,该方法包括以下步骤:

提供支撑表面;

施用填料材料颗粒至所述支撑表面上以形成颗粒的排列和所述颗粒之间的内部空间;  
和

施用基体材料至所述支撑表面上的填料材料以使基体材料施用在内部空间中。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述内部空间的至少一些被所述基体材料基本填充。

3. 权利要求 1 或权利要求 2 的方法,其中所述颗粒存在于膜内的量为至少 50 重量 %。

4. 权利要求 3 的方法,其中所述颗粒存在于膜内的量为至少 60 重量 %。

5. 前述权利要求中任一项的方法,其中所述颗粒的平均颗粒尺寸小于 100 nm。

6. 前述权利要求中任一项的方法,其中所述颗粒的平均颗粒尺寸大于约 10 nm。

7. 前述权利要求中任一项的方法,其中所述颗粒包括沸石。

8. 前述权利要求中任一项的方法,其中所述颗粒包括  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和金属氧化物中的一种或多种。

9. 前述权利要求中任一项的方法,其中所述基体包括硅酮弹性体。

10. 前述权利要求中任一项的方法,其中所述膜的厚度在约 50 nm 和 5000 nm 之间。

11. 前述权利要求中任一项的方法,其中所述颗粒的施用包括把所述支撑体浸涂到含有颗粒的液体中的步骤。

12. 前述权利要求中任一项的方法,其中在施用所述颗粒后把它们锻烧。

13. 前述权利要求中任一项的方法,其中施用所述基体包括把包括所述颗粒的所述支撑体浸涂到包括基体材料的液体中的步骤。

14. 前述权利要求中任一项的方法,其中所述颗粒包括纳米晶体。

15. 前述权利要求中任一项的方法,其中所述颗粒通过包括从溶液中水热形成所述颗粒的步骤的方法制备。

16. 前述权利要求中任一项的方法,进一步包括固化施用的基体材料。

17. 一种使用权利要求 1-16 中任一项的方法的步骤制备的膜。

18. 一种包括支撑表面和该支撑表面上的膜的膜组件,所述膜包括:

在表面上的材料颗粒;和

延伸入材料的邻接颗粒之间的内部空间中的基体材料。

19. 权利要求 17 或权利要求 18 的膜,其中所述膜包括基于所述支撑表面上的所述颗粒和基体重量的至少 50 重量 %,优选至少 60 重量 % 的所述颗粒。

20. 权利要求 17-19 中任一项的膜,其中所述颗粒的平均颗粒尺寸小于 100 nm 和 / 或大于 10 nm。

21. 权利要求 17-20 中任一项的膜,其中所述颗粒包括沸石。

22. 权利要求 17-21 中任一项的膜,其中所述颗粒包括硅沸石,例如硅沸石 -1 晶体。

23. 权利要求 17-22 中任一项的膜,其中所述颗粒包括选自  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和金属氧化物的一种或多种材料。

24. 权利要求 17-23 中任一项的膜,其中所述基体包括硅酮弹性体。

25. 权利要求 17-24 中任一项的膜,其中所述基体包括 PDMS。

26. 权利要求 17-25 中任一项的膜,其中所述膜的厚度在约 50 nm 和 5000 nm 之间。
27. 权利要求 17-26 中任一项的膜,其中膜的总通量在约  $0.5\text{-}25\text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$  之间。
28. 权利要求 17-27 中任一项的膜,其中所述膜对水溶液中异丁醇的选择性为至少 10。
29. 权利要求 17-28 中任一项的膜,其中所述支撑表面包含毛细管的内表面,所述毛细管具有小于 10 mm,优选小于 5 mm 的外径。
30. 一种膜,所述膜包含具有内表面的毛细管,和在所述内表面上的复合膜材料,所述复合膜材料包括在基体内的颗粒。
31. 一种从水混合物中分离醇的方法,所述方法包括使用权利要求 17-30 中任一项的膜。
32. 权利要求 31 的方法,其中所述醇包括丁醇,例如异丁醇。
33. 权利要求 17-30 中任一项的膜在发酵过程中的用途。

## 复合膜

[0001] 本发明涉及复合膜并涉及其制造方法。本发明的方面涉及有机-无机膜,并在具体实例中涉及用于全蒸发的膜。在本发明的实例中,复合膜用于醇(例如丁醇)从溶液中的回收。

[0002] 醇,例如丁醇,广泛用作生物燃料、溶剂及作为化学合成的前体。以目前已知的用于丁醇生产的发酵技术,发酵液(fermentation broths)中丁醇的最终浓度一般是低的,例如在一些实例中仅约 20 g/L 异丁醇。蒸馏是一种传统的对丁醇的回收选项,但非常能量密集(特别是考虑到丁醇的低收率)。

[0003] 丁醇的低收率的原因为异丁醇在临界浓度之上对发酵池有产物毒性,而发酵在该浓度之上停止。产物从发酵反应器中同时分离可使发酵以基本连续的方式进行,减少停工期并提高反应器的产率。

[0004] 从能量需求观点来说,全蒸发目前被认为是实现产物分离的较吸引人的选项之一。全蒸发包括通过膜的部分蒸发的液体混合物分离。组分的分离基于单独组分经过膜的传输速率的差异,而分离效率取决于膜的化学和物理性质。

[0005] 目前研究的用于回收醇的全蒸发膜的主要材料包括聚二甲基硅氧烷(PDMS)和聚(1-三甲基甲硅烷基-1-丙炔)(PTMSP)。由于其在醇回收中的性能,PDMS 目前是基准膜材料。报道的 PDMS 膜的丁醇-水分离因数范围为 2.4-44.0,通量为数十 g/m<sup>2</sup>/h。

[0006] 需要改进的膜技术用于丁醇从发酵液中的分离。还需要改进的膜用于其它有机材料的分离。和已知的膜技术相比,改进的膜将优选展现提高的通量和/或选择性分离。

[0007] 已报道沸石作为填料添加到 PDMS 膜中可通过形成混合基体膜而提高膜的选择性。使用颗粒尺寸在微米范围内的沸石的混合基体膜描述于 *Journal of Membrane Science*. 192 (2001) 231-242。然而,对于这些膜,复合膜的厚度固有地高于大多数未填充的膜的厚度。因此,复合膜的厚度固有地高,且绝对通量保持为低。纳米尺寸沸石的开发提供机会以制备薄的填充聚合物膜。然而,颗粒聚集的倾向与颗粒尺寸逆相关,由此,阻碍了高质量纳米复合膜的制备(*Chemical Communications*. 24 (2000) 2467-2468)。为增强混合基体膜的性能,期望开发一种制造均匀的复合膜(例如包括纳米尺寸颗粒的复合膜)的方法。

[0008] 根据本发明的第一个方面,提供了一种形成复合膜的方法,所述复合膜包含在聚合物基体内的填料材料颗粒,该方法包括以下步骤:提供支撑表面;施用填料材料颗粒到支撑表面上以形成颗粒的排列和颗粒之间的内部空间;和施用基体材料至支撑表面上的填料材料以使基体材料施用在内部空间中。

[0009] 通过首先施用颗粒至表面,然后施用基体材料,可实现颗粒在最终膜内更期望的分布。特别地,在本发明的实例中,在膜结构中颗粒的聚集可得以降低或避免(相比于其中把包括颗粒和基体材料的液体组合物施用于支撑表面的方法)。相信通过降低颗粒的聚集,可实现提高的膜性能。

[0010] 在本文描述的实例中,将硅沸石-1(silicalite-1)纳米晶体和 PDMS 以不同于常规方法(将沸石分散于聚合流延溶液中)的方式组合。

[0011] 优选地,内部空间的至少一些被基体材料基本填充。通过填充内部空间,认为膜的性能可通过膜内空隙的减少或消除而提高。在一些实例中,内部空间的基本全部将被基体材料填充。

[0012] 在一些实例中,基体材料可在支撑表面上的颗粒层上形成层或涂层。在一些情况下,层或涂层基本或完全覆盖支撑表面上的颗粒。在其它实例中,颗粒可存在于基体材料表面。

[0013] 在一些实例中将理解,在施用后可施用其它层或处理至基体材料。

[0014] 颗粒可存在于膜的量为至少 50 重量%,例如至少 60 重量%。

[0015] 通过使用本发明的实例的方法,已发现在一些情况下显著量的颗粒材料,例如高达 73 体积%或 82 重量%,可包括在膜材料中而不显著降低膜材料的机械性质。

[0016] 优选地,颗粒的平均颗粒尺寸小于 100 nm 和 / 或大于 10 nm。颗粒尺寸可例如通过 DLS、TEM 或 SEM 或其它适当技术来表征。

[0017] 颗粒可包括一种或多种不同材料。优选地,颗粒材料的一些或基本全部为多孔材料。

[0018] 在一些实例中,多种材料可用于颗粒。颗粒可包括一种或多种不同材料。有利地,颗粒包含一种或多种无机材料的颗粒。颗粒可包括沸石或其它无机颗粒例如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 / 或金属氧化物。

[0019] 基体材料可包括硅酮弹性体。

[0020] 膜的厚度可在例如约 50 nm- 约 5000 nm 之间。

[0021] 施用颗粒可包括把支撑体浸涂到含有颗粒的液体中的步骤。在施用颗粒后,可将其锻烧。

[0022] 施用基体可包括把包括颗粒的支撑体浸涂到包括基体材料的液体中的步骤。

[0023] 基体材料可包括例如一种或多种基体前体。

[0024] 浸涂步骤可进行若干次。

[0025] 颗粒可包括纳米晶体,和 / 或颗粒通过包括从溶液中水热形成颗粒的步骤的方法制备。

[0026] 该方法可进一步包括固化施用的基体材料。

[0027] 在优选实例中,支撑表面通过毛细管的内表面提供。优选地,毛细管具有总体圆形的截面。毛细管支撑体可具有的外径小于 10 mm,优选小于 5 mm,例如 4 mm。小的外径可得到高的堆积密度。毛细管壁可具有的厚度小于 1 mm,例如约 0.6 mm。因此毛细管的传输阻力相对低。支撑表面可包含氧化铝,其可得到具有相对高的机械稳定性的毛细管。

[0028] 在本发明的应用中,膜组件优选包含多个毛细管,每个在毛细管的内表面上具有基体和填料颗粒。根据本发明另一方面,提供了包含毛细管的膜,所述毛细管具有内表面以及内表面上的复合膜材料,复合膜材料包括基体内的颗粒。膜优选包括多个毛细管。

[0029] 相比于例如管形支撑体,中空纤维可具有相对高的堆积密度的优势。然而,这些具有小直径的中空纤维难以密封,而且在芯侧的传输阻力可以是大的。通过为材料提供毛细管支撑体,在一些实例中可获得高堆积密度,具有相对高的机械稳定性和 / 或相对低的传输阻力。

[0030] 根据本发明,还提供了使用本文描述的方法的步骤制备的膜。膜优选地包含全蒸

发膜。

[0031] 本发明还提供包括支撑表面和支撑表面上的膜的膜组件,膜包括:  
表面上的材料颗粒;和  
延伸入材料的邻接颗粒之间的内部空间中的基体材料。

[0032] 膜可包括基于支撑表面上的颗粒和基体的重量的至少 50 重量%,优选至少 60 重量%颗粒。

[0033] 颗粒的平均颗粒尺寸可小于 100 nm 和 / 或大于 10 nm。

[0034] 颗粒可包括一种或多种不同材料。优选地,颗粒的材料的一些或基本全部为多孔材料。

[0035] 颗粒可包括沸石或其它无机颗粒(例如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和金属氧化物)。在实例中,颗粒包含硅沸石,例如硅沸石 -1 晶体。

[0036] 基体可包括硅酮弹性体。例如,基体可包含 PDMS。在以下实例中,制造基本均匀的硅沸石 -PDMS 纳米复合膜,其具有低颗粒聚集以及纳米晶体和 PDMS 相之间的极少空隙。其它材料可用于基体。例如,基体材料可包括聚(1-三甲基甲硅烷基-1-丙炔)(PTMSP)和 / 或聚(醚-嵌段-酰胺)(PEBA)和 / 或其它适当的材料。

[0037] 膜的厚度可在例如约 50 nm-约 5000 nm 之间。

[0038] 膜的总通量可在例如约 0.5-约 25  $\text{kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$  之间。

[0039] 膜对水溶液中异丁醇的选择性可为至少 10(选择性按以下确定:渗透物中异丁醇与水的重量比 / 进料中异丁醇与水的重量比)。

[0040] 本发明还提供一种从水混合物中分离醇的方法,该方法包括使用本文描述的膜。

[0041] 本发明还提供本文描述的膜在发酵过程中的用途。

[0042] 本发明还提供膜和 / 或膜的制造方法,其基本如本文描述,优选参考一个或多个附图。

[0043] 本文描述的特征可按任何适当的组合而组合。适当地,描述的关于本发明一个方面的特征可与本发明其它方面的一个或多个特征组合。例如,设备方面的特征可与方法方面的特征组合。

[0044] 现将参考附图通过实例描述本发明的实施方案,附图中:

图 1 示意性地显示用于从生物质生产异丁醇的设备和方法;

图 2a-2c 显示硅沸石 -1(图 2a)、 $\beta$ (图 2b)和 LTA(图 2c)型沸石的 X 射线衍射图案;

图 3a-3f 显示膜 M1、M2 和 M4 的 SEM 图像;

图 4 显示全蒸发设备的示意图;

图 5 显示温度对分离因数和通量的影响;

图 6 显示异丁醇浓度对水和异丁醇的分离因数和通量的影响;且

图 7a-c 示意性地显示形成纳米复合膜的一个实例中的步骤。

[0045] 图 1 示意性地显示用于从生物质生产异丁醇的设备和方法的一个实例。设备包括发酵器 11,生物质 12 进料至发酵器 11。来自发酵器 11 的产物经第一泵 19、初始固 / 液分离器 15 和第二泵 21 进料至第一分离膜单元 17。从初始固 / 液分离器 15 提供再循环路径 16 至发酵器 11。泵 19、21 和 23 用于泵送产物经过系统。在第一分离膜单元 17 中,布置憎

水全蒸发膜单元 25 以浓缩产物流中的丁醇。在实例中,来自憎水全蒸发膜 25 的渗透物蒸气 27 可包括例如约 80 重量% 异丁醇。残余材料可经由再循环路径 28 再循环至发酵器 11。渗透物蒸气 27 可使用另一泵 23 进料至在第一分离膜单元 17 下游提供的另一分离阶段 29。例如,另一分离阶段 29 可包括亲水膜 31 用于渗透物蒸气 27 的异丁醇溶液的脱水,以在一些实例中获得包括高于 99.5% 燃料异丁醇的产物流 33。从另一分离阶段 29 提供另一再循环路径 32 至发酵器 11。

[0046] 以下实施例描述用于膜制备的方法,所述膜例如在用于从生物质生产丁醇的系统中用作憎水全蒸发膜 25。虽然本文描述的本发明的实施例涉及从发酵过程回收丁醇,但应理解本发明不限于用于这个过程。本发明的方面总的应用于有机化合物从其水溶液中的全蒸发回收。本发明的方面可应用于有关以下的分离:例如乙醇从发酵液中、低浓度挥发性有机化合物在水中(例如苯酚在废水中)。

[0047] 还描述了获得的膜,以及它们的特征和从溶液中分离有机化合物的性能。

[0048] 实施例 1

在本实施例中,合成了硅沸石 -PDMS 复合膜(M1)。膜包括 PDMS 基体内的硅沸石颗粒。

[0049] 硅沸石 -1 纳米晶体的制备

在相对温和的条件下通过改变的配方(Advanced Materials. 13 (2001) 1880-1883) 水热合成硅沸石 -1 纳米晶体。合成溶液的摩尔组分保持在 TPAOH: SiO<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>O: EtOH=9:25:408:100。

[0050] 将 20 g 四丙基氢氧化铵 TPAOH(Aldrich, 20 重量%)和 2.044 g H<sub>2</sub>O 带搅拌混合。在均匀溶液形成后,添加 11.386 g 原硅酸四乙酯 TEOS (Kermel, AR) 并在室温下搅拌 24h 以形成澄清溶液。

[0051] 随后,转移澄清溶液至特氟龙(RTM) 衬里高压釜,加热到 90°C 并保持在那里静止 24h。水热合成后,得到的产物以 15,000 rpm 离心分离 1 h,并使用超声处理以水洗涤 1 h (若干个循环)直到 pH 值达到 8-10。在悬浮液中预制备的纳米晶体具有 MFI 结构。

[0052] 支撑管的制备

把氧化铝毛细管(Hyflux Ltd., 新加坡)用作膜支撑体。把具有 3.7 mm 外径、2.4 mm 内径、10 cm 长度和大约 40 nm 孔尺寸的管在超声浴中声波处理 5 分钟以去除物理吸附在其表面的杂质。然后把经处理的管在烘箱中于 50°C 下干燥,然后用特氟龙(RTM) 带保护支撑体的外表面。

[0053] 把制备的硅沸石 -1 纳米晶体分散于双去离子(DDI)水(0.2 重量%)并在浸涂过程前声波处理至少 1 h。

[0054] 浸涂在 20°C 下进行。把制备的支撑管浸入制备的纳米晶体分散液中然后以 1.4 mm/min 的取出速度取出,以把纳米晶体涂布到支撑体的内表面上。在 20°C 下干燥 12 h 并在 50°C 下干燥 12 h 后,管表面上的硅沸石 -1 层进一步以 0.5°C /min 的温度坡道速度锻烧并在 500°C 下保持 2 h,用于去除堵塞在硅沸石 -1 结构中的模板(TPAOH)。

[0055] 复合膜的制备

为制备硅沸石 -PDMS 复合膜,把 1.5 g PDMS (乙烯基封端)和 0.3 g 其固化剂(甲基氢硅氧烷)(sylgard 184,按从 Dow Corning Co. 所得的使用)通过超声波在 13.5 g 异辛烷(Kermel, AR)中溶解 20 min。

[0056] 然后,把制备的支撑管浸涂到制备的溶液中 10 s 并以 1.5 cm/s 的速度取出。在 20°C 干燥 10 min 后,重复浸涂过程。之后,形成的膜在室温下固化 24 h,50°C 下 3 h 然后在 50°C 真空下保持 19 h。

#### [0057] 实施例 2

在本实施例中,合成  $\beta$ -PDMS 复合膜(M2)。

#### [0058] 沸石 $\beta$ 纳米晶体的制备

通过改变的配方(Chemical communications. 3 (2003) 326-327)从胶体前体溶液水热合成沸石  $\beta$  纳米晶体,该前体溶液具有以下化学组成:  $\text{SiO}_2$ : 2  $(\text{TEA})_2\text{O}$ : 11.8  $\text{H}_2\text{O}$ 。用于初始前体制备的二氧化硅源为气相二氧化硅,而碱源为四乙基氢氧化铵(35 重量%在水中)。在 100°C 下进一步水热(HT)处理 8 天前,在环境温度下搅拌混合这些组分 24 h。水热合成后,产物以 15,000 rpm 离心分离 1 h 并使用超声处理以水洗涤 1 h (若干循环)直到 pH 值达到 8-10。

#### [0059] 支撑管的制备

把氧化铝毛细管(Hyflux Ltd.,新加坡)用作膜支撑体。管具有 3.7 mm 外径、2.4 mm 内径、10 cm 长度和大约 40 nm 孔尺寸。在超声浴中把管声波处理 5min 以去除物理吸附在表面的杂质。然后把经处理的管在烘箱中于 50°C 下干燥。用特氟龙带保护支撑体的外表面。

[0060] 把制备的  $\beta$  纳米晶体分散于 DDI 水(0.5 重量%)并在浸涂前声波处理至少 1 h。

[0061] 浸涂在 25°C 下进行。把制备的支撑管浸入制备的纳米晶体分散液中然后以 1.4 mm/min 的取出速度取出,以把纳米晶体涂布到支撑体的内表面上。在 25°C 下干燥 12 h 并在 50°C 下干燥 12 h 后, $\beta$  层进一步以 0.5°C/min 的温度坡道速度锻烧并在 500°C 下保持 2 h,以去除骨架中的模板。

#### [0062] 复合膜的制备

通过如实施例 1 的 M1 的相同方法,用聚二甲基硅氧烷(PDMS)相填充  $\beta$  纳米晶体之间的内部空间。

#### [0063] 实施例 3

在本实施例中,合成 LTA-PDMS 复合膜(M3)。

#### [0064] 沸石 LTA 纳米晶体的制备

通过改变的配方(Science. 283 (1999) 958-960)水热合成 LTA 纳米晶体。制备澄清的铝硅酸盐溶液并在室温下搅拌 2 天,该铝硅酸盐溶液具有以下组成: 0.3  $\text{Na}_2\text{O}$ : 11.25  $\text{SiO}_2$ : 1.8  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 13.4  $(\text{TMA})_2\text{O}$ : 700  $\text{H}_2\text{O}$ 。随后,转移澄清溶液至特氟龙(RTM)衬里高压釜,加热到 100°C 并在搅拌下保持在那里 2 天。水热合成后,产物以 15,000 rpm 离心分离 1 h 并使用超声以水洗涤 1 h (若干循环)直到所制备的悬浮液的 pH 值达到 8-10。

#### [0065] 支撑管的制备

把氧化铝毛细管(Hyflux Ltd.,新加坡)用作膜支撑体。管具有 3.7 mm 外径、2.4 mm 内径、10 cm 长度和大约 40 nm 孔尺寸,在超声浴中声波处理 5min 以去除物理吸附在表面的杂质,然后在烘箱中于 50°C 下干燥。用特氟龙带保护支撑体的外表面。

[0066] 在浸涂前把分散在 DDI 水(0.6 重量%)中的 LTA 纳米晶体声波处理至少 1 h。

[0067] 浸涂在 25°C 下进行。把制备的支撑管浸入制备的纳米晶体分散液中然后以 1.4 mm/min 的取出速度取出,以把纳米晶体涂布到支撑体的内表面上。在 25°C 下干燥 12 h 并

在 50°C 下干燥 12 h 后, LTA 层进一步以 0.5°C /min 的温度坡道速度煅烧并在 500°C 下保持 2 h, 以去除骨架中的模板。

#### [0068] 复合膜的制备

通过如实施例 1 中 M1 所使用的相同方法, 用聚二甲基硅氧烷(PDMS) 相填充 LTA 纳米晶体之间的内部空间。

#### [0069] 实施例 4

在本实施例中, 合成  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PDMS 复合膜(M4)。

#### [0070] $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米晶体的制备

通过以下制备勃姆石溶胶: 在 80°C 搅拌下用 1.6 mol/L HNO<sub>3</sub> 使勃姆石悬浮液解胶, 并陈化 6 h。PVA 72000 和 PEG 400 用作流延溶胶的添加剂。流延溶胶含有 2 重量% PVA 72000、1% PEG 400 和 0.5 mol/L 勃姆石。

#### [0071] 支撑管的制备

按实施例 1 制备氧化铝管直到浸涂步骤。在溶胶中浸涂期间, 使陶瓷支撑体与溶胶接触, 并保持在那里 9 s。在室温下干燥 2 天后,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层进一步以 0.5°C /min 的温度坡道速度煅烧并在 600°C 下保持 2 h (Science in China B. 40 (1997) 31-36)。

#### [0072] 复合膜的制备

通过与 M1 相同的方法, 用聚二甲基硅氧烷(PDMS) 相填充  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米晶体之间的内部空间。

#### [0073] 实施例 5

在本实施例中, 研究实施例 1-4 中制备的复合膜(M1-M4) 的表征。

#### [0074] X 射线衍射

对于膜 M1、M2 和 M3, X 射线衍射(XRD) 图案记录在 Rigaku D/MAX 2500/PC 上(使用 Cu K $\alpha$  辐射, 在 40kV 和 250mA 下,  $\lambda$  = 0.154nm)。硅沸石 -1、 $\beta$ 、LTA 型沸石的 XRD 图案显示于图 2a-c。

#### [0075] 扫描电子显微镜

用黄金溅涂所制备的膜, 并通过扫描电子显微镜(SEM, a 200 FEG, FEI Co., 20kV) 研究其形貌。图 3a-f 按以下显示 M1、M2 和 M4 的 SEM 图像: 膜 M1 表面(图 3a)和横截面(图 3b); 膜 M2 表面(图 3c)和横截面(图 3d); 以及膜 M4 表面(图 3e)和横截面(图 3f)。

[0076] 图像显示不同于现有膜形貌的新颖的膜形貌。注意到聚合物填充无机颗粒之间的内部空间并均一地覆盖无机颗粒表面。观察到无机颗粒和聚合物之间没有空隙, 表示良好的沸石-聚合物接触。

[0077] 注意到所合成的硅沸石 -1 晶体具有约 80 nm 的平均晶体尺寸。注意到基本光滑和无裂缝的硅沸石 -1 层涂布氧化铝毛细管支撑体的内表面。注意到硅沸石层为约 300 nm 厚。在用 PDMS 填充前, 在硅沸石 -q 纳米晶体通道内的模板通过在 500°C 下煅烧去除。在煅烧处理期间, 认为共价键可在硅沸石 -1 纳米晶体之间以及硅沸石 -1 纳米晶体和支撑体之间形成。硅沸石 -1 纳米晶体的这种刚性组件可充当沸石骨架, 用于后续的硅沸石 -PDMS 纳米复合膜的构造。

[0078] 在用 PDMS 浸涂硅沸石层的实施例中, 硅沸石 -1 纳米晶体之间的内部空间基本完全被聚合相填充。观察到纳米晶体和 PDMS 相之间基本没有空隙, 表示良好的沸石-聚合物

粘合。从 SEM 俯视图中,预形成的硅沸石 -1 层的纹理仍可分辨,表示在这些实施例中沸石底层上非常薄的 PDMS 层。从截面图中,可注意到纳米复合膜的厚度与浸涂的硅沸石 -1 层的厚度(约 300 nm)几乎相同。如此获得的纳米复合膜具有约 74 体积 % 的高沸石负载(按使用最密堆积模型计算)。描述的膜可提供以下可能性:实现丁醇全蒸发分离的高通量而无显著的膜溶胀发生。

#### [0079] 实施例 6

在本实施例中,在不同条件下测量在实施例 1-4 中制备的复合膜(M1-M4)的性质。

[0080] 本实施例中利用的全蒸发设备显示于图 4。

[0081] 全蒸发设备包括进料罐 2,进料罐 2 经由泵 3 供应进料至膜模块 4,膜模块 4 包括实施例 1-4 之一中制备的全蒸发膜。来自膜模块 4 的保留物再循环至进料罐 2。来自膜模块 4 的渗透物通到三通阀 6,从中将渗透物进料至 2 个冷阱 5 中的 1 个。阱的下游布置了另外的三通阀 6 和缓冲容器 7。渗透物通过真空泵 8 经过设备取出。

[0082] 通过异丁醇从水溶液中的全蒸发回收,评价所合成的管形膜的性质。有效的膜面积为约 7.0 cm<sup>2</sup>,而渗透侧保持在真空下。渗透通量(J)通过称量浓缩的渗透物而测量:J=W/(At),其中 W 指渗透物的重量(kg),A 为膜面积(m<sup>2</sup>),t 为样品收集的时间(h)。通过离线气相色谱(GC)(Aligent 7890)测量渗透物和进料浓度。

[0083] 分离因数按以下确定:

$$\alpha_{\text{异丁醇/水}} = (Y_{\text{异丁醇}} / (1 - Y_{\text{异丁醇}})) / (X_{\text{异丁醇}} / (1 - X_{\text{异丁醇}})),$$

其中 X<sub>异丁醇</sub>和 Y<sub>异丁醇</sub>分别表示在进料侧和渗透物侧中异丁醇的质量分数。全蒸发分离指数定义为 PSI=J(α-1)。在大多数情况下全蒸发的浓缩物分离为 2 个相。为测量浓缩物中异丁醇的浓度,用水稀释渗透物以产生单一相。

[0084] 实施例 1-4 的复合膜 M1-M4 用于从其水溶液(3 重量 %, 353 K)中回收异丁醇的全蒸发性能显示于表 1。

[0085] 表 1 用于从其水溶液(3 重量 %, 353 K)中回收异丁醇的复合膜的全蒸发性能:

	<b>M1</b>	<b>M2</b>	<b>M3</b>	<b>M4</b>
<b>总通量 (kgm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>)</b>	<b>11.2</b>	<b>19.4</b>	<b>24.0</b>	<b>15.2</b>
<b>分离因数</b>	<b>25.0</b>	<b>16.7</b>	<b>16.1</b>	<b>18.2</b>

已发现硅沸石 -1 纳米晶体密集而均匀地分布在基底上。因此,仅控制聚合物浸涂的条件。表 2 给出实验设计和所合成的复合膜的全蒸发性能。

[0086] 表 2 实验设计和所合成的复合膜对异丁醇/水(3/97,重量/重量)混合物在 353K 下的全蒸发性能(初步优化):

编号	实验设计				全蒸发性能		
	PDMS (重量%)	浸涂时间 (s)	固化剂 (重量%)	浸涂次数	分离因数	总通量 (kgm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	异丁醇通量 (kgm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )
1	3	10	0	1	1.2	293.7	10.5
2	3	30	5	2	3.3	113.9	10.5
3	3	60	10	3	4.7	41.7	5.3
4	3	120	20	4	16.3	28.6	9.6
5	10	10	5	3	28.8	13.2	6.2
6	10	30	0	4	28.3	8.2	3.8
7	10	60	20	1	5.4	18.8	2.7
8	10	120	10	2	20.1	11.4	4.4
9	20	10	10	4	40.0	1.6	0.88
10	20	30	20	3	37.7	1.2	0.65
11	20	60	0	2	38.9	2.2	1.2
12	20	120	5	1	28.1	8.1	3.8
13	30	10	20	2	43.1	1.6	0.91
14	30	30	10	1	37.1	3.2	1.7
15	30	60	5	4	35.5	0.51	0.27
16	30	120	0	3	36.4	1.3	0.69

PDMS 浓度保持恒定在 10 重量 % 并进行进一步优化以获得高通量和至少中等的分离因数,而结果在表 3 列出。

[0087] 表 3 实验设计和所合成的复合膜对异丁醇 / 水 (3/97, 重量 / 重量) 混合物在 353K 下的全蒸发性能(进一步优化):

实验设计				全蒸发性能		
编号	固化剂 (重量%)	浸涂次数	浸涂时间 (s)	分离因数	总通量 ( $\text{kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ )	异丁醇通量 ( $\text{kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ )
1	0	2	10	4.5	55.9	6.8
2	0	2	60	1.8	63.3	3.3
3	0	2	120	2.8	50.2	4.0
4	0	3	10	4.7	23.6	3.0
5	0	3	60	14.4	15.9	4.9
6	0	3	120	13.9	12.8	3.8
7	0	4	10	16.3	8.9	3.0
8	0	4	60	25.5	4.9	2.2
9	0	4	120	23.8	8.6	3.6
10	10	2	10	26.7	13.3	6.0
11	10	2	60	20.9	8.9	3.5
12	10	2	120	20.1	11.4	4.4
13	10	3	10	26.7	3.3	1.5
14	10	3	60	22.9	2.6	1.1
15	10	3	120	26.2	4.3	1.9
16	10	4	10	32.4	7.4	3.7
17	10	4	60	22.2	7.4	3.0
18	10	4	120	25.1	8.5	3.7
19	20	2	10	30.4	13.3	6.4
20	20	2	60	23.2	9.9	4.1
21	20	2	120	26.3	8.7	3.9
22	20	3	10	27.5	3.1	1.4
23	20	3	60	29.0	3.6	1.7
24	20	3	120	25.8	7.2	3.2
25	20	4	10	26.3	2.8	1.3
26	20	4	60	27.1	4.7	2.1
27	20	4	120	32.6	5.5	2.8

表 4 显示本发明实施例的膜的全蒸发性能相比于先前报道的用于丁醇回收的膜的性能。将注意到先前报道的膜的总通量一般低于  $1.0 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 。表面修饰的 PVDF 膜显示高的总通量,但其选择性相对很低。注意到本发明实施例的膜的通量高于报道的膜的通量。目前认为高通量可至少部分归因于薄且均匀的硅沸石 -PDMS 纳米复合活性层以及低的毛细管支撑阻力。表 4 给出用于丁醇回收的实施例全蒸发性能

膜	进料浓度 (重量%)	进料温度 (°C)	总通量 (kgm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	分离因数
Ge-ZSM-5	5 <sup>a</sup>	30	0.02	19.0
PTMSP	2-6 <sup>a</sup>	25-37	0.44-0.59	46.3-61.3
表面修饰的 PVDF	7.5 <sup>a</sup>	40	2.3	5.2
PERVAP-1070	1 <sup>a</sup>	70	0.34	47.8
硅沸石-PDMS	1 <sup>a</sup>	70	0.11-0.61	93.0-96.0
PDMS	0.25-5 <sup>a</sup>	40-70	0.07-1.0	15.0-50.0
PUR	1 <sup>b</sup>	50	0.08	9.2
PEBA	1 <sup>b</sup>	50	0.24	23.2
硅沸石-PDMS	0.2 <sup>b</sup>	80	5.0	41.6
	1 <sup>b</sup>	80	7.1	32.0
	2 <sup>b</sup>	80	8.9	27.6
	3 <sup>b</sup>	80	11.2	25.0
			10.0 <sup>c</sup>	17.4 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> 正丁醇水溶液

<sup>b</sup> 异丁醇水溶液

<sup>c</sup> 硅沸石-1 的模板未去除

注意到当堵塞在硅沸石-1 纳米晶体中的 TPA 模板未去除时,与其中进行了去除的相应的膜相比,所合成的复合膜显示较低的分选因数和较低的通量。

[0088] M1 对 3 重量 % 异丁醇溶液的通量 / 分离因数和全蒸发温度之间的关系显示于表 5。

[0089] 表 5 全蒸发温度对膜(M1)性能的影响:

温度 (°C)	总通量 (kgm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	分离因数
30	1.7	8
45	2.7	11.2
60	5.1	14.8

注意到总通量随温度上升而提高。也见图 5,其显示在 3 重量 % 异丁醇的进料组成中,水和异丁醇通量两者随温度上升。不希望受限于任何具体理论,认为这是由于渗透分子的活动性提高(活动性通过温度和聚合物片段更高的活动性而增强),以及硅沸石-1 颗粒中异丁醇脱附速率的提高。异丁醇渗透的活化能高于水的活化能,因此分离因数随温度上升而

提高。

[0090] 结果表示纳米复合膜甚至在较高温下也显示极小的溶胀。这可能是由于密堆积的 (close-packed) 硅沸石 -1 纳米晶体的空间限制和物理交联的影响。

[0091] 在 80°C 下膜 M1 的总通量 / 分离因数和进料浓度之间的关系显示于表 6。

[0092] 表 6 进料中异丁醇浓度对膜 (M1) 性能的影响：

浓度(重量%)	总通量(kgm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	分离因数
1	7.1	32
3	11.2	25.0
5	12.3	10.5

图 6 显示异丁醇浓度对水和异丁醇的分离因数和通量的影响。不希望受限于任何具体理论,认为通过增加异丁醇浓度,进料相中的异丁醇与膜相具有更多吸附相互作用,这是由于异丁醇对膜的亲和性高于水。此外,异丁醇的吸附可提高自由体积和聚合物的链活动性。从而,水通过膜的扩散可得以增强。因此,可理解通量随进料异丁醇浓度的增加而显著增加。在选择性关系中的分母项在高的进料异丁醇浓度下变大,因此得到低的分离因数。

[0093] 上文给出的实施例仅为说明目的,而不应认为限制本发明或可实施本发明的方式的范围。在本发明范围内可作出变化。

[0094] 总括地说,本发明的实施例提供有机-无机复合膜。在膜的制造方法的实施例中,膜厚度可在相对宽的范围内(从纳米级至微米级)调节,且可获得大于 80 体积%的无机颗粒的高负载。相比较,已知的复合膜一般包括低于 50 体积%的颗粒。一种非水热合成方法可用于制造本发明的膜。在实施例中,首先把无机颗粒均匀且密集地分布到支撑体上;其次,用聚合物相填充无机颗粒之间的内部空间。根据一些实施例制备的膜具有高通量和可接受的分离因数(用于有机化合物从其水溶液中的全蒸发回收)。

[0095] 在描述的实施例中,使用浸涂技术把硅沸石 -1 纳米晶体沉积到多孔氧化铝毛细管支撑体上。纳米晶体层形成在支撑体上,然后是煅烧步骤。随后,表面上的纳米晶体之间的内部空间至少被 PDMS 部分填充(使用毛细管凝聚效应)。进行真空辅助热处理以去除溶剂并促进 PDMS 链之间以及硅沸石 -1 纳米晶体和 PDMS 链之间的交联。以这种方式,超薄和高度均匀的硅沸石 -PDMS 活性层基本均一地涂布到薄壁毛细管上。

[0096] 图 7a-c 示意性地显示形成纳米复合膜的步骤。图 7a 的多孔氧化铝支撑表面 100 经受浸涂和煅烧(由堆积步骤 101 显示),以在多孔氧化铝 100 的表面上形成硅沸石 -1 层 102。硅沸石 -1 层包括颗粒 110 的排列,其包括颗粒 110 之间的内部空间 112。在填充步骤 103,基体材料 114 的毛细管凝聚和后续的热处理产生图 7c 中显示的纳米复合材料 104。如示意性显示的,基体材料 114 占据颗粒 110 之间的内部空间 112。

[0097] 形成的纳米复合膜可显示非常高的通量,用于从水中提取低浓度异丁醇。在实施例中,膜具有非常高的通量(5.0-11.2 kgm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>)和良好的分离因数(25.0-41.6),用于 80°C 下异丁醇从水溶液(0.2-3 重量%)中的全蒸发回收。超薄(300 nm)和均匀的硅沸石 -PDMS 纳米复合活性层和低的毛细管支撑阻力可解释这种高通量。

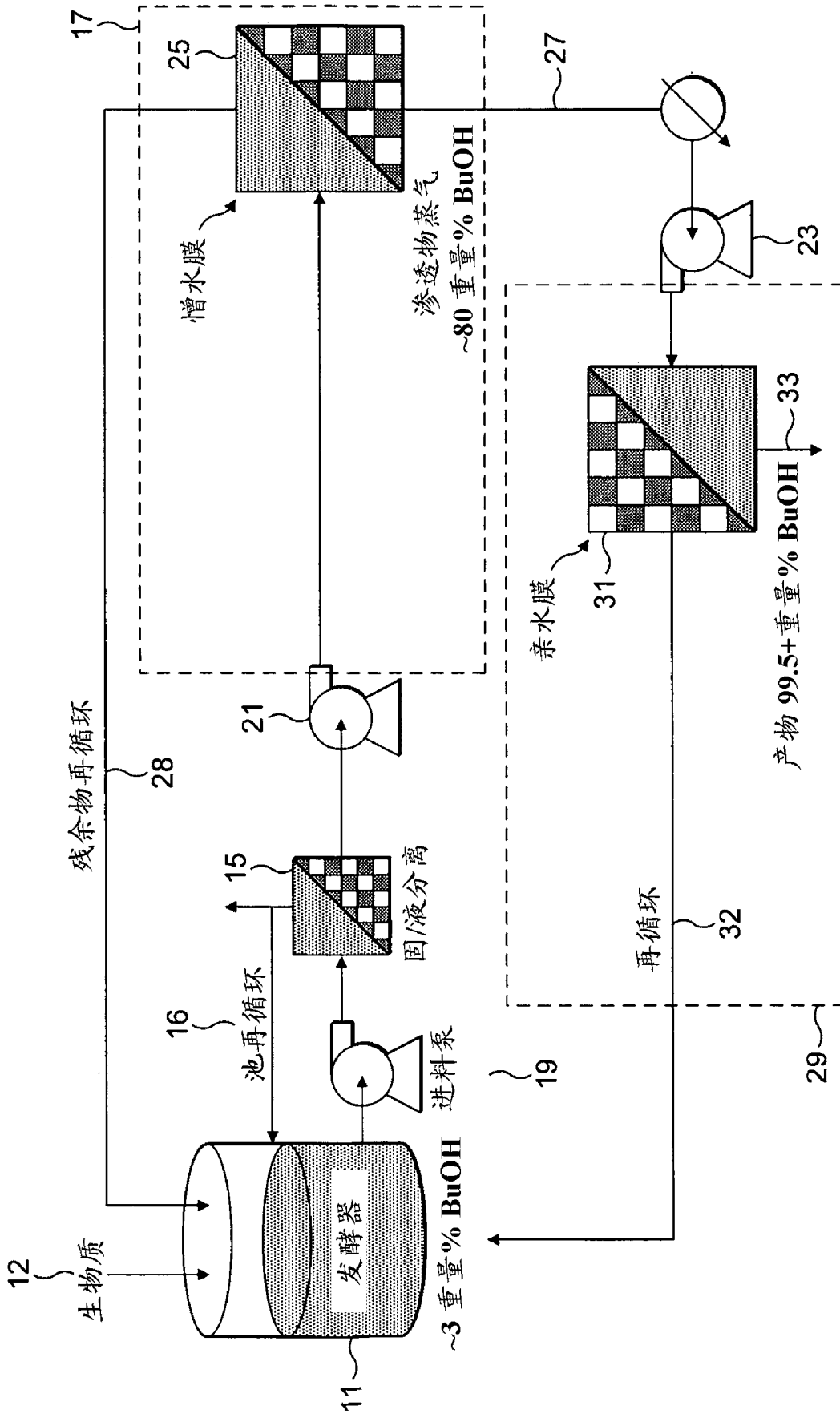


图 1

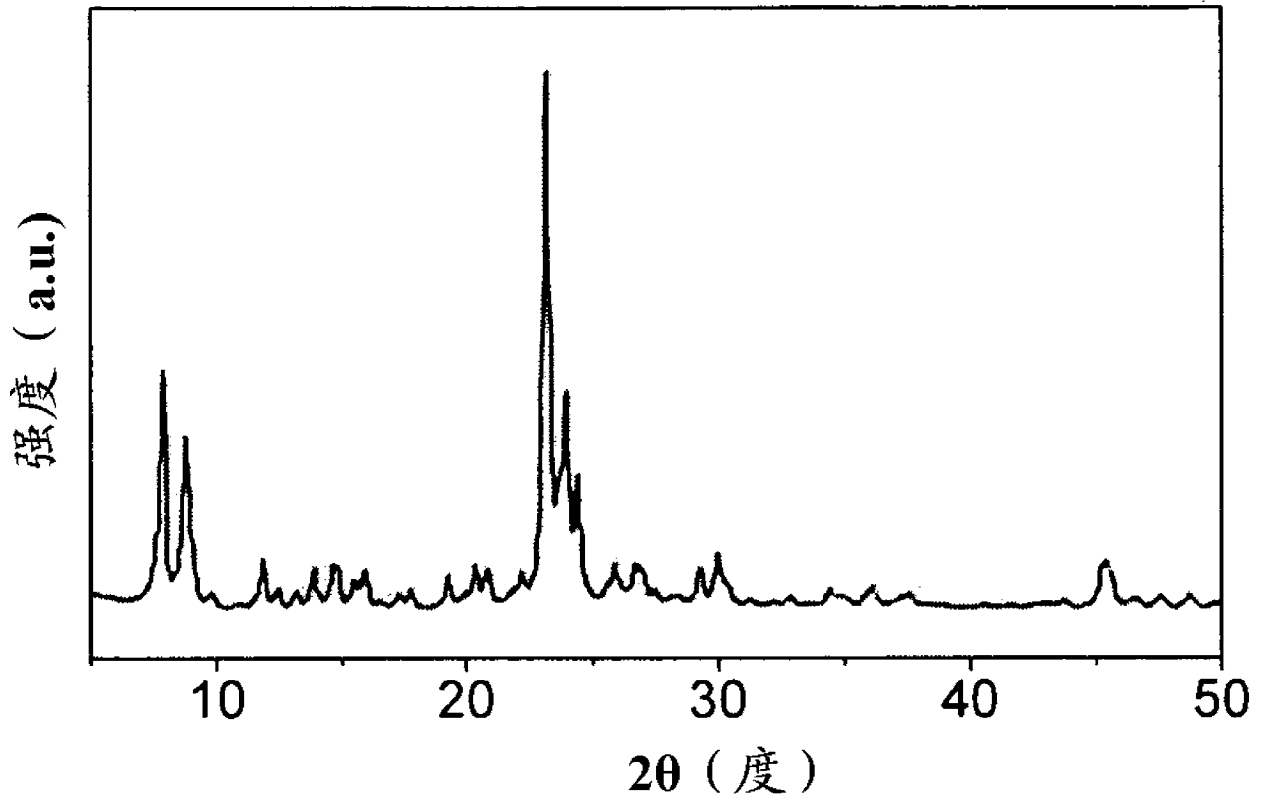


图 2a

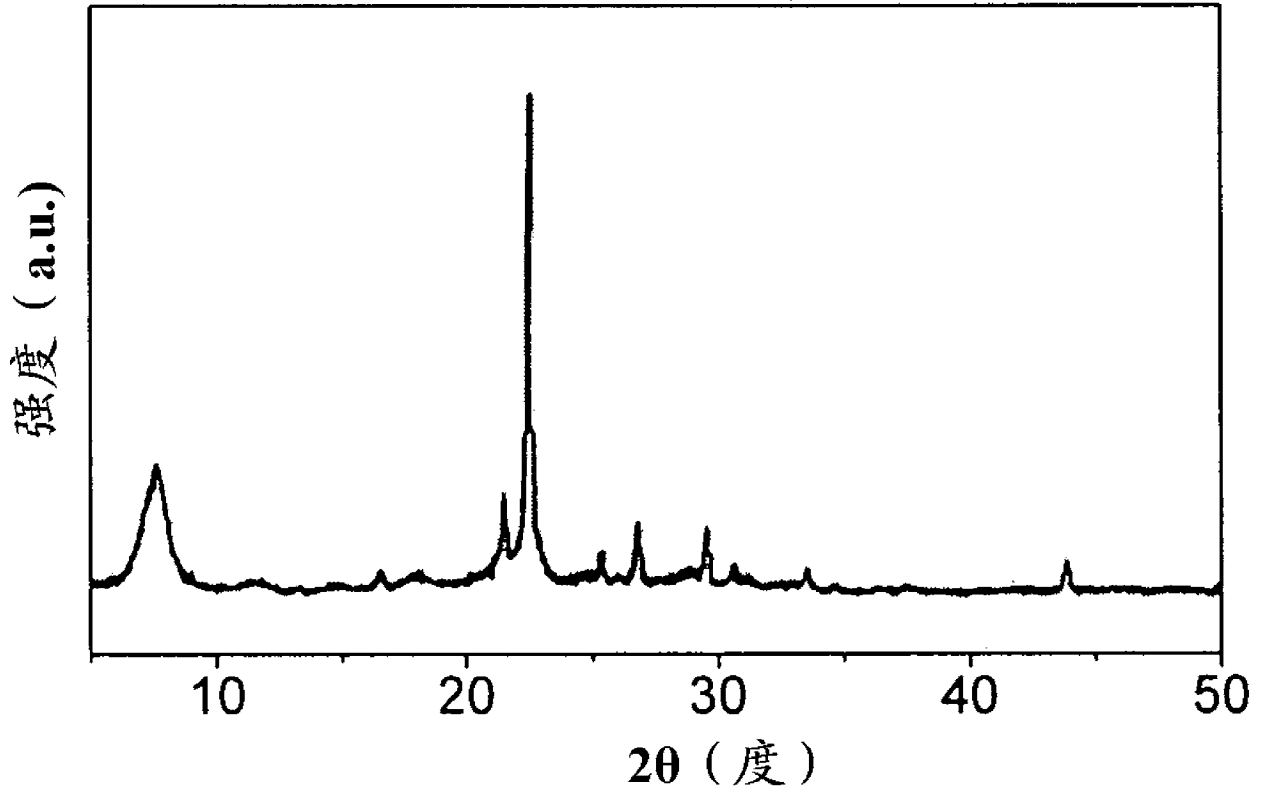


图 2b

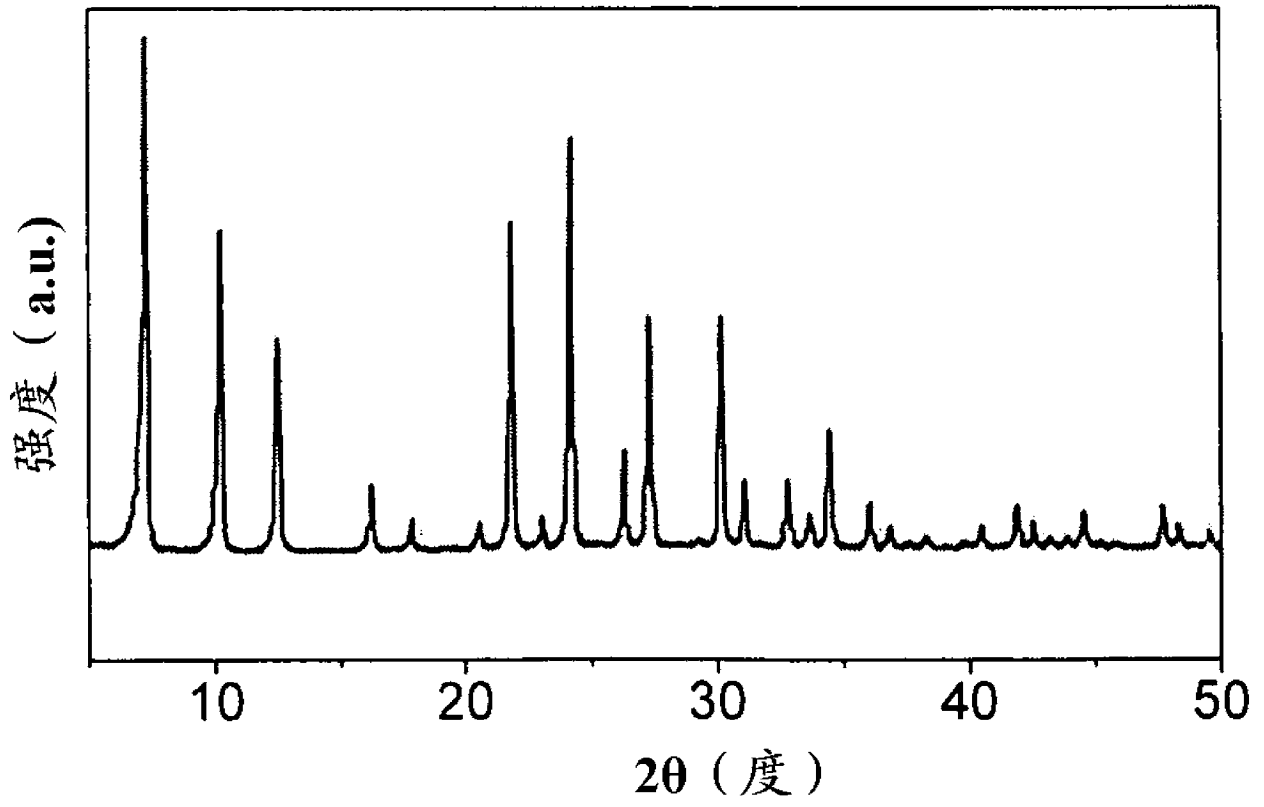


图 2c

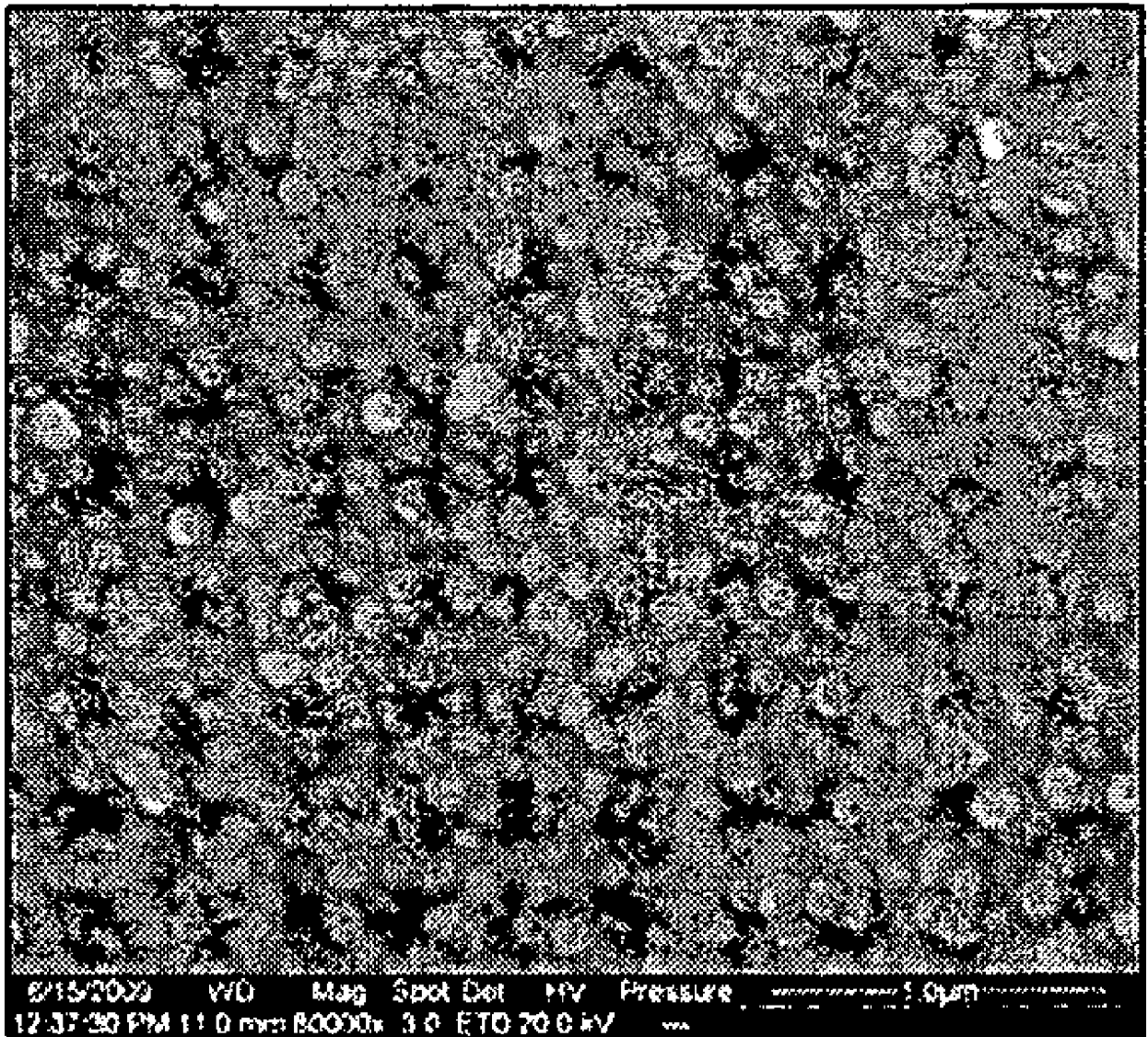


图 3a

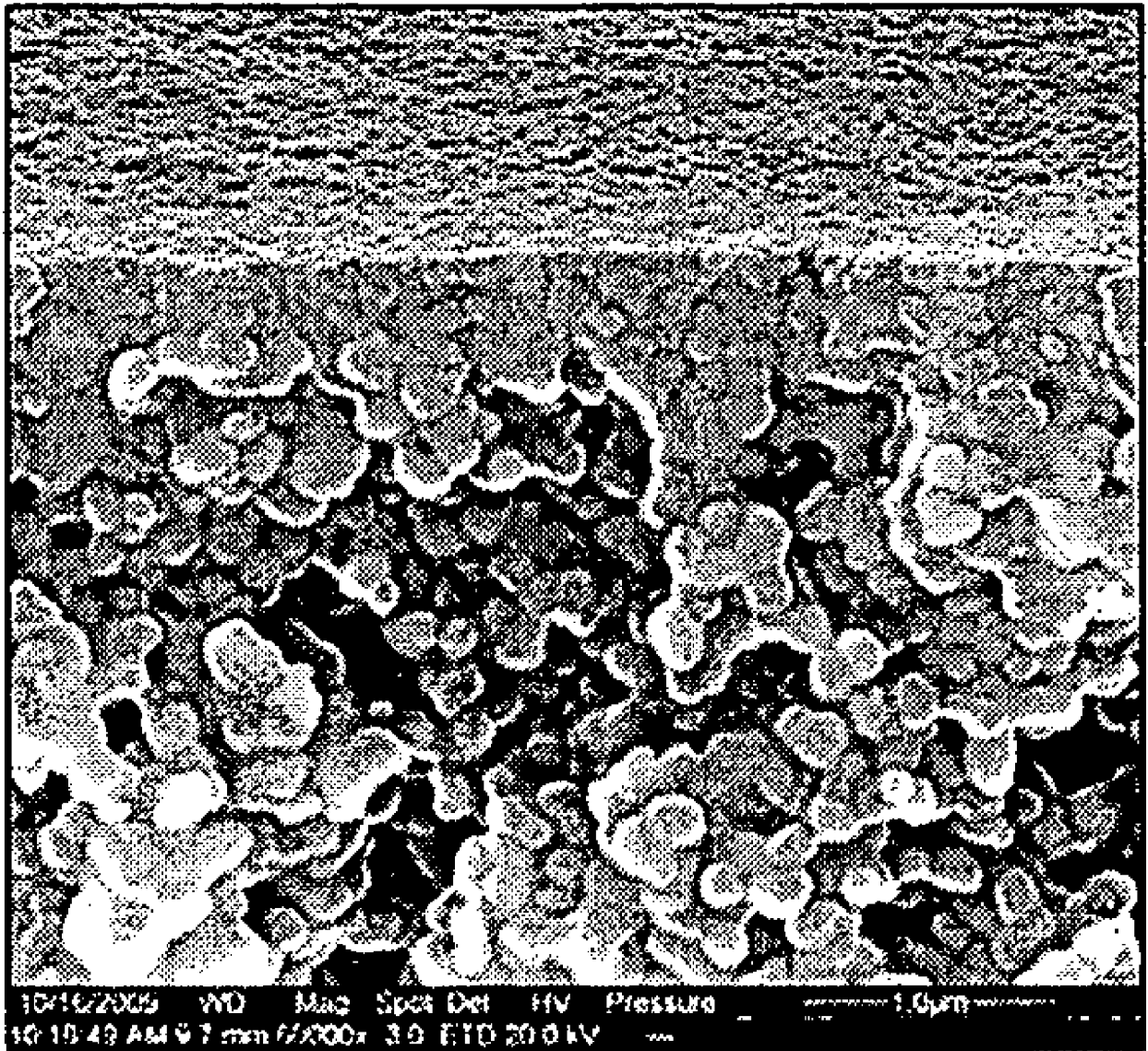


图 3b

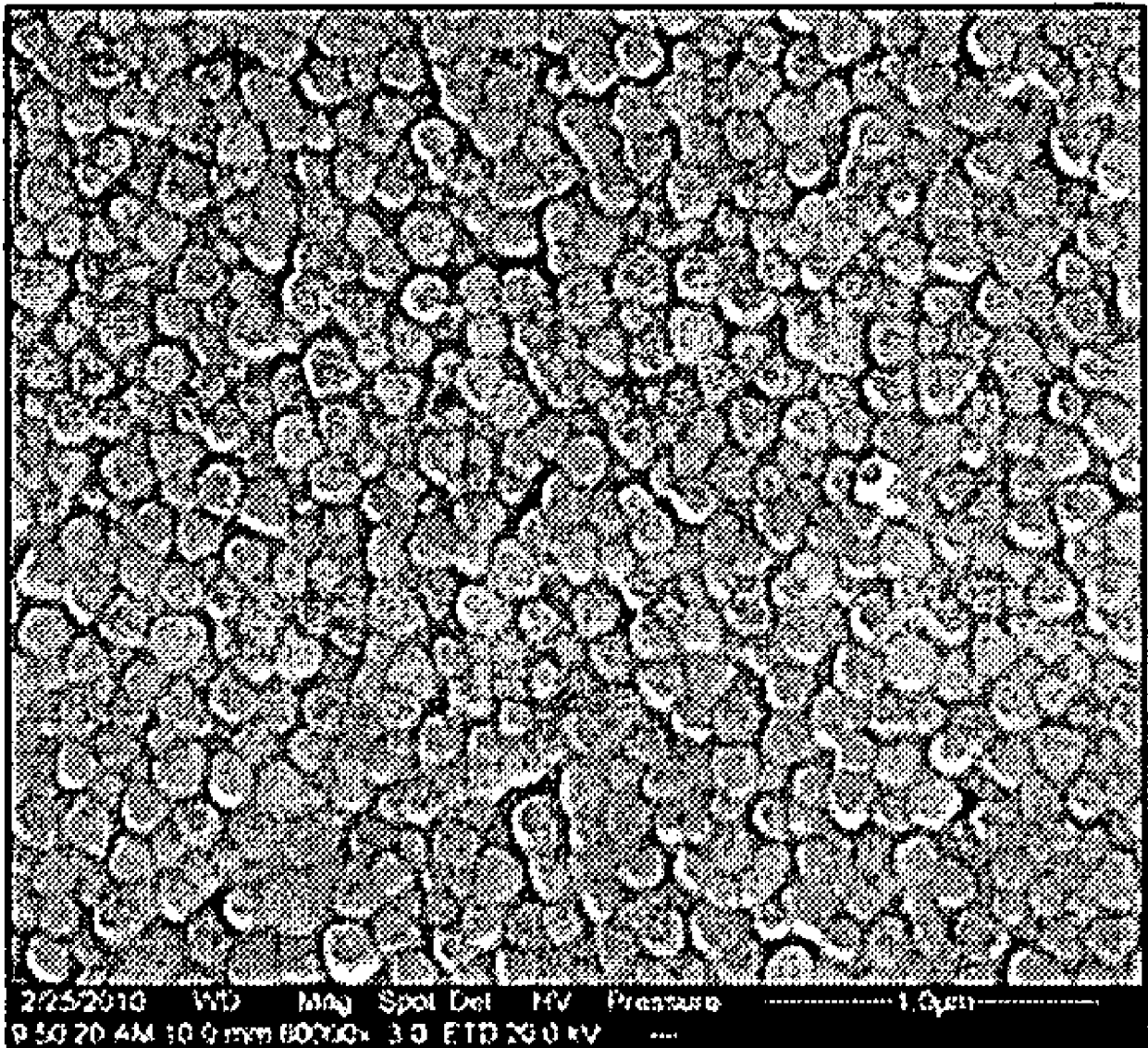


图 3c

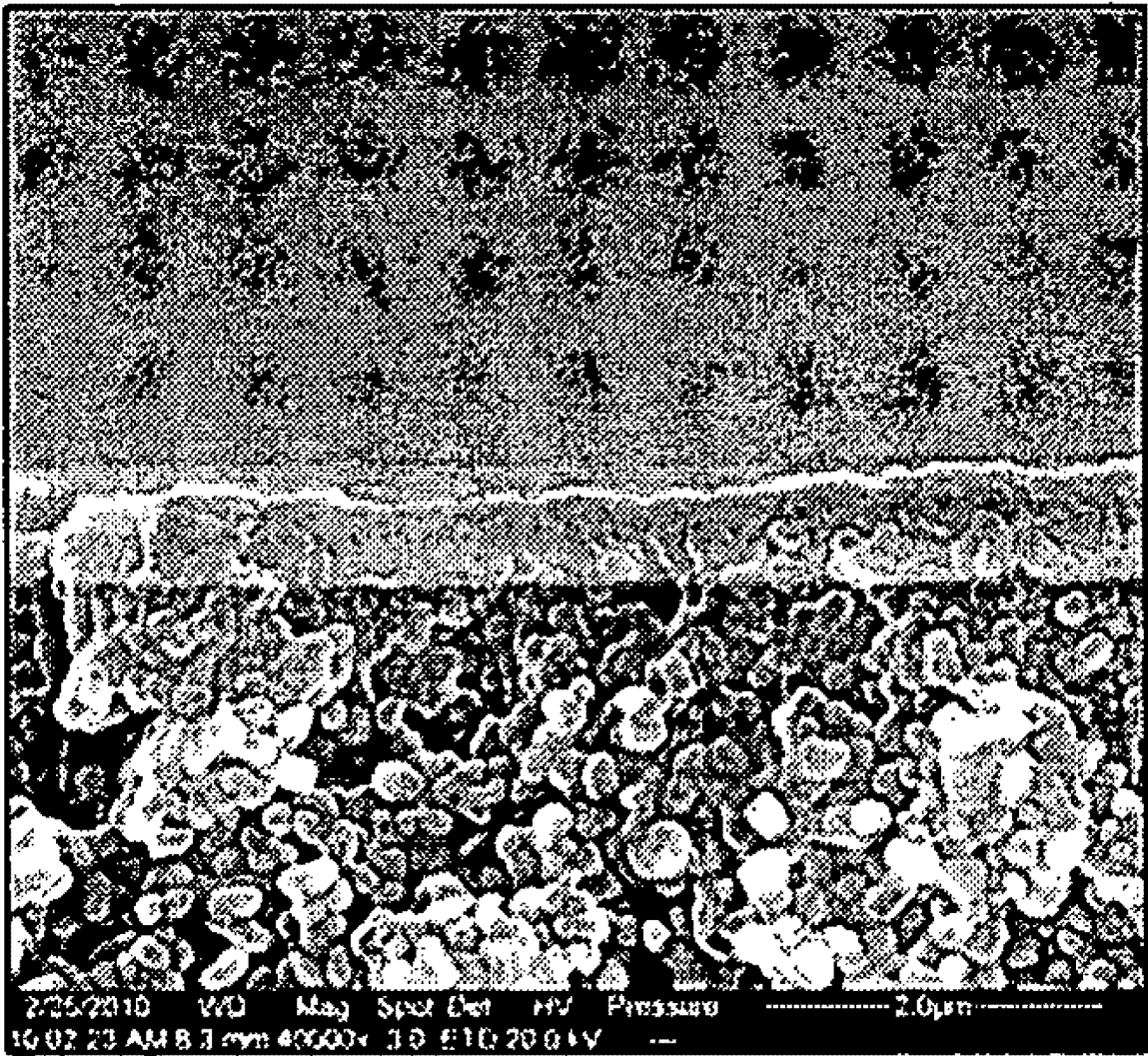


图 3d

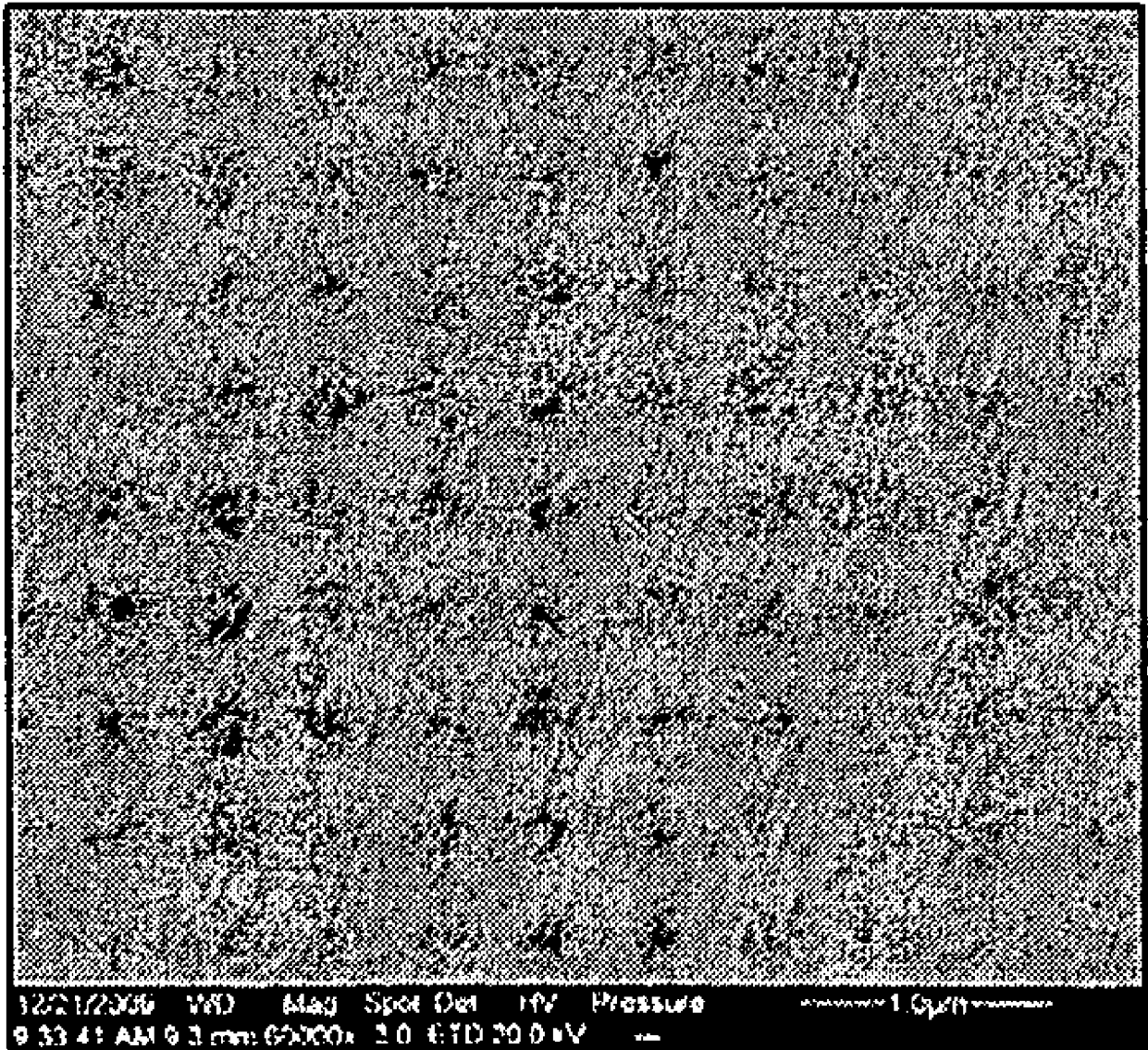


图 3e

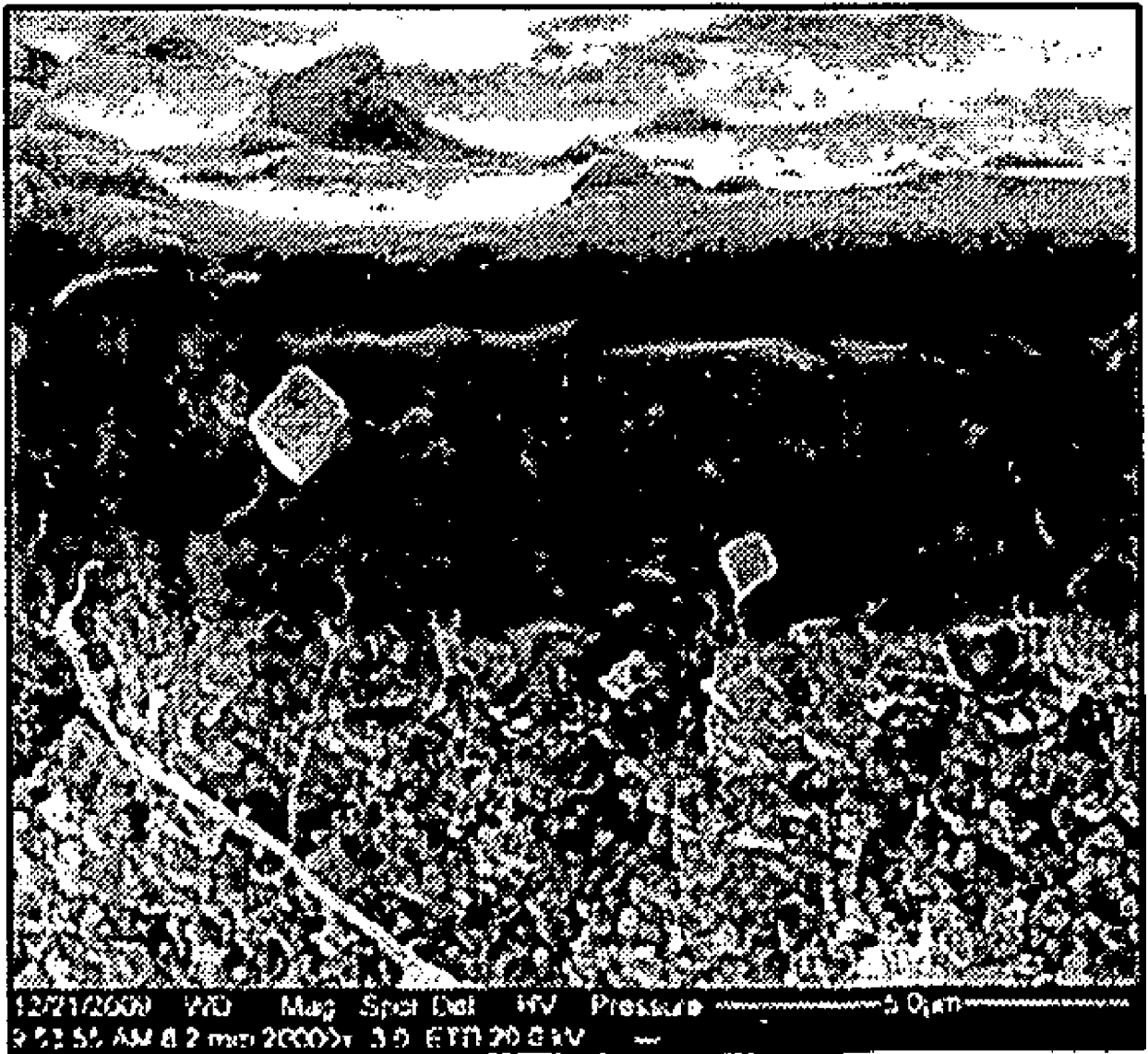


图 3f

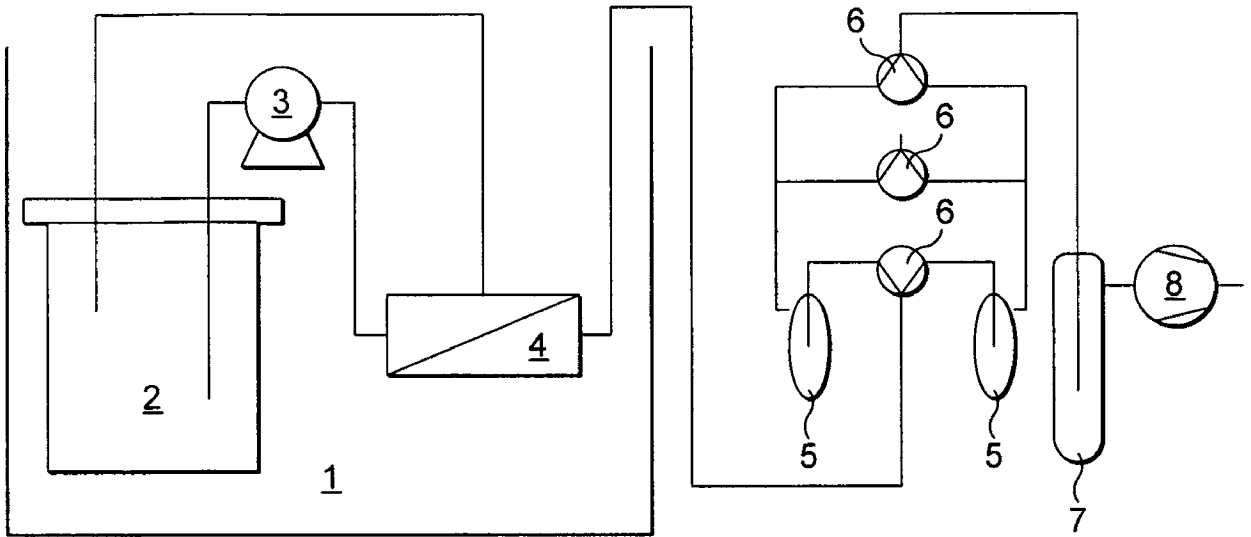


图 4

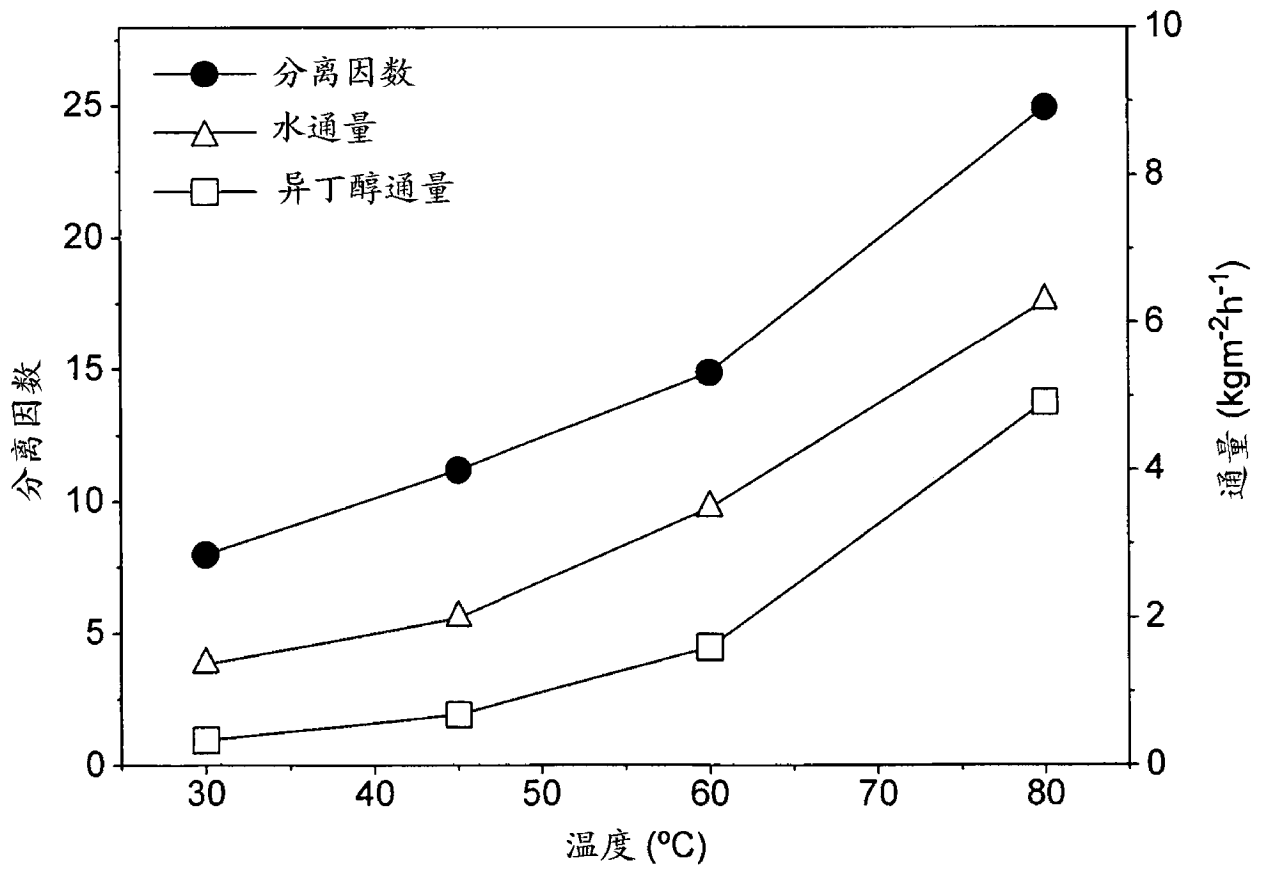


图 5



图 6

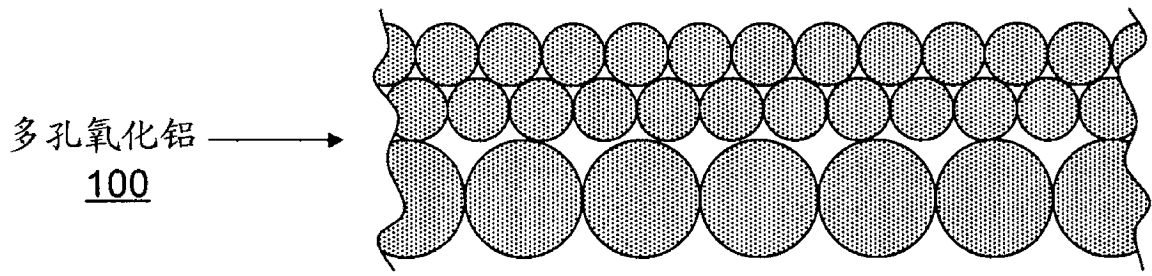


图 7a

堆积  
101  
↓  
1.浸涂  
2.煅烧

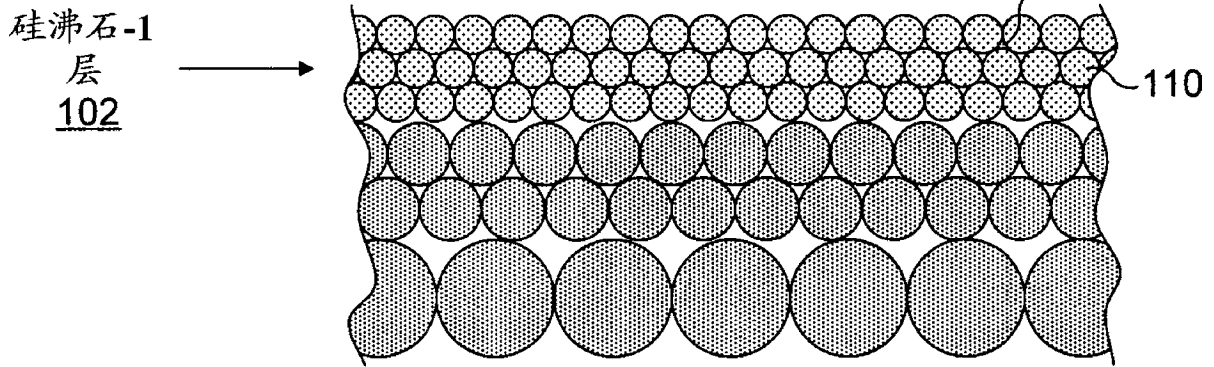


图 7b

填充  
103  
↓  
1.毛细管凝聚  
2.热处理

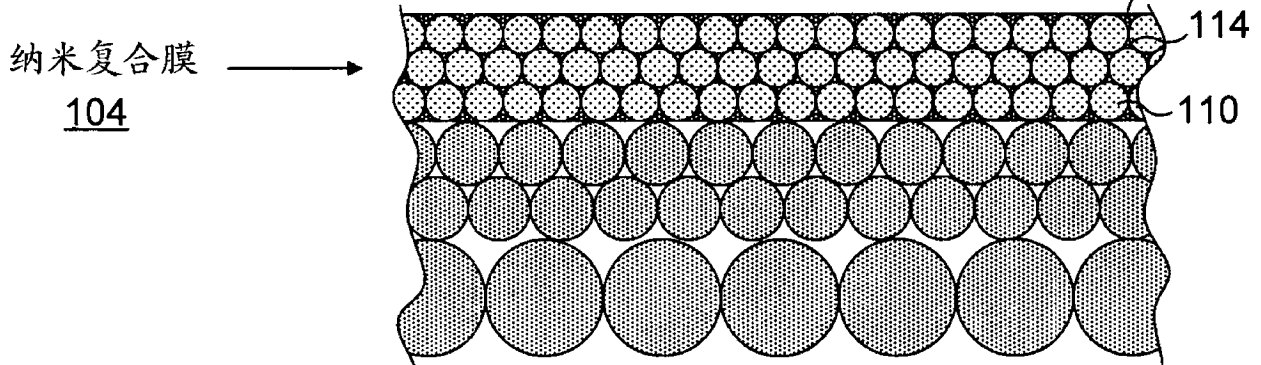


图 7c