

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 4 月 21 日 (21.04.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/077562 A1

(51) 国际专利分类号:

B01D 71/06 (2006.01) *B01D 53/00* (2006.01)
B01D 71/26 (2006.01) *B01D 53/22* (2006.01)
B01D 71/30 (2006.01) *B01J 20/22* (2006.01)
B01D 71/36 (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) *C07C 7/144* (2006.01)
B01D 69/08 (2006.01) *C08G 83/00* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/124309

(22) 国际申请日: 2020 年 10 月 28 日 (28.10.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202011101303.4 2020年10月15日 (15.10.2020) CN

(71) 申请人: 中国石油化工股份有限公司 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区朝阳门北大街 22 号, Beijing 100728 (CN)。中国石油化工股份有限公司北京化工研究院 (BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY, CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。

(72) 发明人: 吴长江 (WU, Changjiang); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。魏昕 (WEI, Xin); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。酆和生 (LI, Hesheng); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing

(54) Title: METAL-ORGANIC FRAMEWORK MATERIAL SEPARATION MEMBRANE, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种金属-有机框架材料分离膜及其制备方法与应用

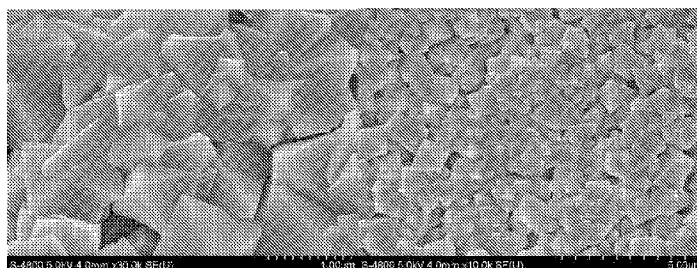


图 1

(57) Abstract: Provided are a metal-organic framework material separation membrane and a method for preparing a metal-organic framework material separation membrane. The metal-organic framework material separation membrane comprises a base membrane and a metal-organic framework material functional layer, and the structure of the metal-organic framework material functional layer comprises an inter-embedded polyhedral structure. The preparation method for the metal-organic framework material separation membrane comprises: (1) preparing a solution containing a first organic solvent, an organic ligand, a metal compound and an auxiliary agent; (2) subjecting a base membrane to a pretreatment, involving introducing, on the surface of the base membrane, metal atoms from the metal compound of step (1); and (3) mixing the pretreated base membrane of step (2) with the solution of step (1) to obtain a first mixture, and then heating the first mixture for a reaction, so as to prepare a metal-organic framework material separation membrane. An organic gas separation membrane prepared from the present invention has the properties of a high separation coefficient, a large flux, adhesion resistance, pollution resistance, etc. during an application process.

(57) 摘要: 本发明提供了一种金属-有机框架材料分离膜和金属-有机框架材料分离膜的制备方法。所述金属-有机框架材料分离膜包括基膜和金属-有机框架材料功能层, 所述金属-有机框架材料功能层结构包括相互嵌入的多面体结构。所述金属-有机框架材料分离膜的制备方法包括(1)制备包含第一有机溶剂、有机配体、金属化合物和助剂的溶液; (2)对基膜进行预处理, 在其表面引入步骤(1)金属化合物中的金属原子; (3)将步骤(2)预处理后的基膜与步骤(1)中的溶液混合得到第一混合物, 加热第一混合物发生反应, 制得金属-有机框架材料分离膜。本发明制备的有机气体分离膜在应用过程中具有分离系数高、通量大、抗粘、抗污染性等性质。

100013 (CN)。张新妙(ZHANG, Xinmiao); 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。孙杰(SUN, Jie); 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。王成鸿(WANG, Chenghong); 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。王玉杰(WANG, Yujie); 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。孟凡宁(MENG, Fanning); 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。

(74) 代理人: 北京聿宏知识产权代理有限公司(YUHONG INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 中国北京市西城区宣武门外大街10号庄胜广场中央办公楼南翼1630室吴大建/霍玉娟, Beijing 100052 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种金属-有机框架材料分离膜及其制备方法与应用

- 5 本申请要求享有 2020 年 10 月 15 日提交的发明名称为“一种金属-有机框架材料分离膜及其制备方法与应用”，申请号为 CN202011101303.4 的中国专利申请
- 的优先权，其全部内容通过引用并入本文中。

技术领域

- 10 本发明涉及一种金属-有机框架材料分离膜及制备金属-有机框架材料分离膜的方法，属于有机气体分离膜制备技术领域。

背景技术

- 气体膜分离技术是利用膜材料对有机物的高效选择透过性，实现有机物与气
- 15 相主体分离的一项新技术，具有过程连续、无放热、无二次污染、回收率高、能耗小和小型化等优点。是目前发达国家进行有机物分离、挥发性有机物（VOCs）治理的主流技术，在环保、化工、生物制药领域有着非常广泛的应用。

- 现有的有机气体分离膜大多是由硅氧烷经过涂覆、交联工艺制备的，其中聚二甲基硅氧烷（PDMS）的应用最多。嵌段共聚物（PEBA）也是一种常用的有机
- 20 气体分离膜的功能层材料，它具有聚酰胺（PA）材料的坚硬和聚醚（PE）材料的柔软这两种性质，柔软的聚醚提供高渗透性，优先渗透有机物；坚硬的聚酰胺提供机械强度，将克服由于过量吸附有机物引起的膜溶胀，从而能维持一个良好的渗透选择性。目前 PDMS 膜的通量较大，但分子结构疏松且不容易调控，因此其分离系数较低，对特异性物质的选择性难以提高。PEBA 膜虽然拥有两种嵌段分
- 25 子的性质，但是其分子组成固定，结构单一，通常比较致密，分离系数较高而整体通量较小，应用上受到限制。

正如人们对膜的原始认知，“筛分机理”膜是通过严格控制膜孔的孔径，只允许小于膜孔孔径的分子通过，截留大分子，从而实现物质分离，因此其通量大、分离系数高。但是，由于气体分子直径多小于 1 纳米，且气体分子之间的分子直

径差异很小，要实现精确筛分，对膜结构的要求极高。目前，还没有筛分机理的气体分离膜能够商业化。

金属-有机框架材料（MOFs）是近些年发展起来的一种新型多孔材料，由于其具备孔径大小可调、比表面积高、结构稳定和易于功能化修饰等优点，成为了国内外研究者的研究热点。在分离工程领域，金属-有机框架材料作为一种新型吸附剂，在有机物分离和水中离子去除、富集分析方面展现出广阔的应用前景。然而仅仅作为吸附过程使用，具有过程不连续、需要解析、吸附剂再生困难且寿命短等问题。

专利 CN 110052185 A 公开了一种基于多巴胺 UiO-66 膜的改性方法。该方法将多孔基底用固定架垂直浸泡于由氯化锆、对苯二甲酸溶解于 N,N-二甲基甲酰胺所配置的前体溶液中，在恒温条件下热处理 48-96h；超声处理 3~30s，获得带有晶种的基底；将沉积有晶种的基底按上述同样的方式再热处理至少两次，直至获得连续的 UiO-66 膜；将制得膜经首次浸泡和再次浸泡获得接枝了聚多巴胺的 UiO-66 膜。所述接枝了聚多巴胺的 UiO-66 膜中几乎不存在相互嵌入的 UiO-66 结构，因此膜的致密性差，对特异性物质的选择性难以提高。

发明内容

本发明的目的在于解决现有技术中存在的难以得到连续完整的 MOFs 分离功能层，或分离功能层与基膜结合不牢固易发生脱落和缺陷，得到的分离膜通量较小、分离系数较低、对特异性物质的选择性难以提高、制备过程不连续等问题，通过对基膜进行特定的预处理以及结合原位生长反应的方法构建具有连续地相互嵌入结构的金属-有机框架材料分离功能层，制备有特殊微观几何形状 of 膜表面功能层，并实现对其结构及化学组成的调控。同时在这层功能层之外进行涂覆，形成保护层，填充功能层可能出现的缺陷，避免功能层在使用过程中被污染和被破坏，提升分离膜的分离系数和使用寿命。同时使得分离膜表面具备更大的表面粗糙度和疏水性，获得更强的抗污染能力，有利于物料分子与膜表面的接触、溶解与透过，从而提高膜的通量。

根据本发明的第一方面，提供了一种 MOFs 分离膜，所述 MOFs 分离膜包括

基膜和 MOFs 功能层, 所述 MOFs 功能层结构包括多个相互嵌入的多面体结构。

本发明中所述的相互嵌入的多面体结构指某个多面体的部分结构插入与其相邻或相近的其他多面体结构内部, 或者说一个多面体与周围一个或多个多面体共用部分晶格。

- 5 根据本发明的一些实施方式, 所述多面体由多个晶格构建而成, 所述相互嵌入的多面体结构中相邻的两个多面体共用晶格。

根据本发明的一些实施方式, 所述相互嵌入的多面体结构中相邻的两个多面体中心之间的距离小于该相邻的两个多面体长度的平均值 L , 优选小于 $0.95L$, 更优选为 $0.2-0.9L$ 。

- 10 本发明中“平均值 L ”指的为两个多面体长度之和的二分之一, 例如多面体 A 的长度为 L_1 , 多面体 B 的长度为 L_2 , 则 $L=(L_1+L_2)/2$ 。

根据本发明的一些实施方式, 所述 MOFs 功能层中至少 20% 的多面体相互嵌入, 优选至少 30%, 优选至少 40%, 优选至少 50%, 优选至少 60%, 优选至少 80% 的多面体相互嵌入。

- 15 根据本发明的一些实施方式, 所述多面体包括六面体结构和/或八面体结构。
根据本发明的一些实施方式, 所述多面体的长度为 50-2000nm。

根据本发明的一些实施方式, 所述多面体由多个晶格构建而成, 其中所述晶格由金属原子和有机配体构成。

- 20 根据本发明的优选实施方式, 所述金属原子选自锆原子、铈原子、铌原子、钼原子或钴原子。

根据本发明的优选实施方式, 所述有机配体选自对苯二甲酸或硝基对苯二甲酸。

根据本发明的一些实施方式, 所述六面体的长度为 50-1000nm, 其中长度为 400-600nm 的六面体占比为 50-80%。

- 25 根据本发明的一些实施方式, 所述八面体的长度为 200-2000nm, 其中长度为 800-1200nm 的八面体占比为 60-80%。

本发明中所述“多面体的长度”指的是多面体的顶点之间的最大长度。

根据本发明的一些实施方式, 所述每个八面体或六面体由多组锆金属原子与对苯二甲酸形成的多个晶格构建而成。

根据本发明的一些实施方式，所述 MOFs 功能层包括一层或多层相互嵌入的多面体结构。

根据本发明的一些实施方式，所述 MOFs 功能层的孔径由金属原子和有机物所形成的晶格平均尺寸决定。

- 5 根据本发明的一些实施方式，所述 MOFs 功能层的平均孔径为 0.1-2.0nm，优选为 0.30-0.96nm。

根据本发明的一些实施方式，所述 MOFs 功能层的厚度为 200-5000nm。

根据本发明的一些实施方式，所述 MOFs 功能层的厚度为 1000-5000nm。

- 10 根据本发明的一些实施方式，所述基膜选自聚丙烯膜、聚乙烯膜、聚氯乙烯膜或聚四氟乙烯膜中的一种或多种。

根据本发明的一些实施方式，所述基膜的孔径为 10-10000nm，优选为 50-5000nm，更优选为 200-1000nm。

在本发明的一些优选实施方式中，所述基膜为通过熔纺拉伸或热致相分离制备的孔径在 50nm-5000nm 的聚丙烯膜、聚乙烯膜、聚氯乙烯膜或聚四氟乙烯膜。

- 15 根据本发明的一些实施方式，所述 MOFs 功能层还包括辅助功能层。

根据本发明的一些实施方式，所述辅助功能层为对可能存在的未完全形成嵌入八面体或嵌入六面体结构处进行修补的部分。

根据本发明的一些实施方式，所述有机硅层位于所述 MOFs 功能层的表面的有机硅层。

20

根据本发明的第二方面，提供了一种制备 MOFs 分离膜的方法，包括如下步骤：

(1) 制备包含第一有机溶剂、有机配体、第一金属化合物和助剂的溶液，所述助剂选自水或冰醋酸；

- 25 (2) 对基膜进行预处理，在其表面引入步骤 (1) 第一金属化合物中的金属原子；

(3) 将步骤 (2) 预处理后的基膜与步骤 (1) 中的溶液混合得到第一混合物，加热所述第一混合物，发生反应，制得 MOFs 分离膜；

(4) 任选地，对所述分离膜进行清洗处理，即得。

根据本发明的一些实施方式，步骤（1）中，所述第一有机溶剂、有机配体和第一金属化合物的摩尔比为（10-1000）：（1-100）：（1-100）。

根据本发明的一些实施方式，步骤（1）中，所述第一有机溶剂、有机配体和第一金属化合物的摩尔比为（100-1000）：（1-10）：（1-10）。

- 5 根据本发明的一些实施方式，步骤（1）中，所述第一有机溶剂、有机配体和第一金属化合物的摩尔比为（100-700）:1:1，例如 100: 1: 1、200: 1: 1、250: 1: 1、300: 1: 1、350: 1: 1、420: 1: 1、450: 1: 1、550: 1: 1、610: 1: 1、650: 1: 1 以及它们之间的任意值。

- 根据本发明的一些实施方式，步骤（1）中，所述第一有机溶剂、有机配体
10 和第一金属化合物的摩尔比为（400-600）:1:1。

根据本发明的一些实施方式，步骤（1）中，第一有机溶剂和助剂水的摩尔比为 100:（0.005-0.05），例如 100:0.01、100:0.03 或 100:0.03。

根据本发明的优选实施方式，步骤（1）中采用水作为助剂，制备得到的金属-有机框架材料功能层中包括多个相互嵌入的八面体结构。

- 15 根据本发明的一些实施方式，步骤（1）中，第一有机溶剂和助剂冰醋酸的摩尔比为 100:（20-60），例如 100:25、100:30、100:40 或 100:50。

根据本发明的优选实施方式，步骤（1）中采用冰醋酸作为助剂，制备得到的金属-有机框架材料功能层中包括多个相互嵌入的六面体结构。

- 根据本发明的一些实施方式，所述第一有机溶剂选自 N-甲基吡咯烷酮、N,N-
20 二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺中的一种或多种。

根据本发明的一些实施方式，所述有机配体选自对苯二甲酸和/或硝基对苯二甲酸。

根据本发明的一些实施方式，所述第一金属化合物选自锆化合物、铌化合物、钼化合物和钴化合物中的一种或多种，优选为四氯化锆。

- 25 根据本发明的一些实施方式，所述基膜选自聚丙烯膜、聚乙烯膜、聚氯乙烯膜或聚四氟乙烯膜中的一种或多种。

根据本发明的一些实施方式，所述基膜的孔径为 10-10000nm，优选为 50-5000nm，更优选为 200-1000nm。

在本发明的一些优选实施方式中，所述基膜为通过熔纺拉伸或热致相分离制

备的孔径在 50nm-5000nm 的聚丙烯膜、聚乙烯膜、聚氯乙烯膜或聚四氟乙烯膜。

根据本发明的一些实施方式，所述步骤（2）包括以下步骤：

（2A-1）制备包含聚丙烯酸、聚乙烯醇和第二金属化合物的溶液，

（2A-2）将步骤（2A-1）的溶液涂覆在基膜上。

- 5 根据本发明的一些实施方式，所述聚丙烯酸包括聚丙烯酸和部分水解聚丙烯酸。

根据本发明的一些实施方式，所述步骤（2A-1）的溶液中聚丙烯酸和聚乙烯醇的质量浓度为 500-2000mg/L。

- 10 根据本发明的一些实施方式，所述步骤（2A-1）的溶液中所述聚丙烯酸和聚乙烯醇的总和与所述金属化合物的摩尔比为 1-3: 1。

根据本发明的一些实施方式，所述第二金属化合物中的金属原子与步骤（1）中第一金属化合物中的金属原子相同，优选所述第二金属化合物选自锆化合物、铈化合物、钼化合物和钴化合物中的一种或多种，优选为四氯化锆。

- 15 根据本发明的一些实施方式，步骤（2A-2）中，所述基膜的表面积与步骤（2A-1）得到的溶液的体积之比为 0.1-10m²/L，例如 0.8m²/L、1.2m²/L、1.5m²/L、1.7m²/L、2.3m²/L、2.5m²/L、2.7m²/L、3.0m²/L、3.5m²/L、4.0m²/L、4.5m²/L、5.0m²/L、5.5m²/L、6.0m²/L、6.5m²/L、7.0m²/L、7.5m²/L、8.0m²/L、8.5m²/L、9.0m²/L、9.5m²/L 以及它们之间的任意值。

- 20 根据本发明的一些实施方式，步骤（2A-2）中，所述基膜的表面积与步骤（2A-1）得到的溶液的体积之比为 0.5-5m²/L。

在本发明的一些优选实施方式中，步骤（2A-2）中，所述基膜的表面积与步骤（2A-1）得到的溶液的体积之比为 1-2m²/L。

在本发明的一些优选实施方式中，所述步骤（2）包括以下具体步骤：

- 25 （a）将质量浓度 1000mg/L 的聚丙烯酸、部分水解聚丙烯酸、聚乙烯醇与四氯化锆按照摩尔比 2: 1 混合，搅拌 1h 后，得的混合后的溶液；

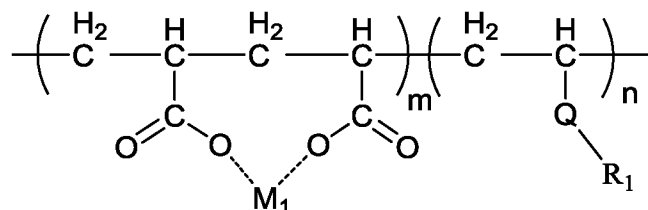
（b）将（a）生成的溶液涂覆在基膜表面，再经过干燥，使基膜表面附着一定量的金属原子。

根据本发明的一些实施方式，所述步骤（2）包括以下步骤：

（2B-1）制备包含式 I 所示的金属络合物和第二有机溶剂的溶液，

(2B-2) 将基膜与步骤 (2B-1) 的溶液进行混合,

(2B-3) 采用第三溶剂清洗步骤 (2B-2) 混合后的基膜;



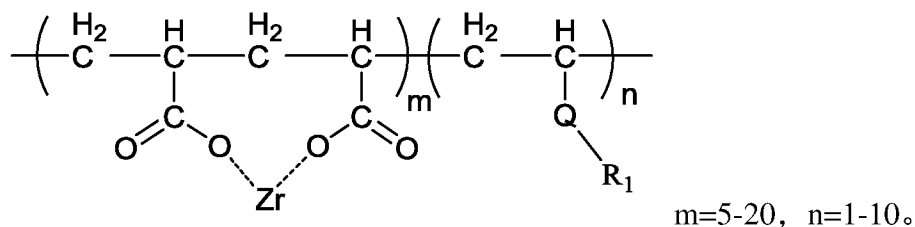
式 I

式 I 中, Q 选自酰胺基、羰基或 C1-C6 的亚烷基; R₁ 选自氢、C1-C6 的烷基、C1-C6 的烷氧基或卤素; M₁ 与步骤 (1) 中第一金属化合物中的金属原子相同, 优选 M₁ 选自锆原子、铌原子、钼原子或钴原子; m 为 5-20; n 为 1-10。

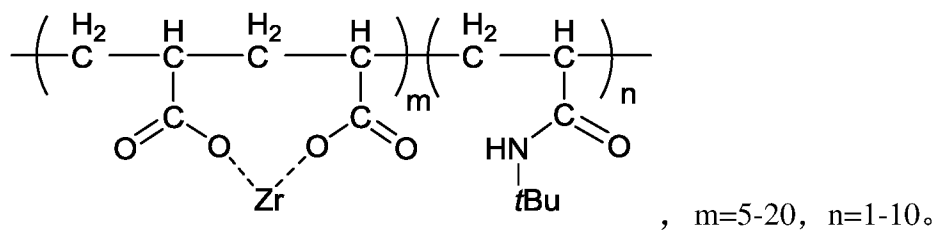
根据本发明的一些实施方式, 式 I 中, Q 选自酰胺基, R₁ 选自 C3-C6 的烷基,

10 m 为 5-20; n 为 1-10。

根据本发明的一些实施方式，式I所示的金属络合物为：



根据本发明的一些实施方式，式I所示的金属络合物为：



15 根据本发明的一些实施方式，所述第二有机溶剂选自能够使基膜发生溶胀的有机溶剂中的一种或多种，优选选自 C5-C10 的脂肪烃、C1-C10 的卤代脂肪烃、C6-C20 的芳香烃和 C6-C20 的卤代芳香烃，更优选选自正戊烷、正己烷、三氯甲烷、四氯化碳、苯和甲苯中的一种或多种。

根据本发明的一些实施方式，所述第三溶剂选自能够使溶胀后基膜去溶胀的溶剂中的一种或多种，优选选自水。

根据本发明的一些实施方式，步骤（2B-1）的溶液中，式 I 所示的金属络合物的质量浓度为 500-2000mg/L。

根据本发明的一些实施方式，步骤（2B-2）中，所述基膜的表面积与步骤（2B-1）得到的溶液的体积之比为 0.1-10m²/L，例如 0.8m²/L、1.2m²/L、1.5m²/L、1.7m²/L、2.3m²/L、2.5m²/L、2.7m²/L、3.0m²/L、3.5m²/L、4.0m²/L、4.5m²/L、5.0m²/L、5.5m²/L、6.0m²/L、6.5m²/L、7.0m²/L、7.5m²/L、8.0m²/L、8.5m²/L、9.0m²/L、9.5m²/L 以及它们之间的任意值。

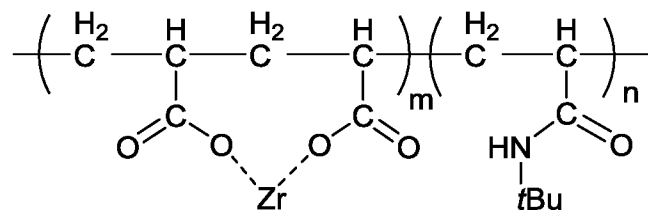
根据本发明的一些实施方式，步骤（2B-2）中，所述基膜的表面积与步骤（2B-1）得到的溶液的体积之比为 0.5-5m²/L。

在本发明的一些优势实施方式中，步骤（2B-2）中，所述基膜的表面积与步骤（2B-1）得到的溶液的体积之比为 1-2m²/L。

在本发明的一些优选实施方式中，所述步骤（2）包括以下具体步骤：

（a）将丙烯酸-N 叔丁基丙烯酰胺/锆络合物溶解于正己烷之中，按照质量浓度 1000mg/L 溶解在溶剂中，配制均匀溶液；

（b）将基膜浸没至步骤（a）溶液中 1-24 小时，取出后迅速转移至去离子水中清洗，取出干燥后得到改性后的基膜，此时一部分丙烯酸-N 叔丁基丙烯酰胺/锆络合物嵌入包埋的基膜结构表层，为基膜引入了一定量且较稳定的锆原子。

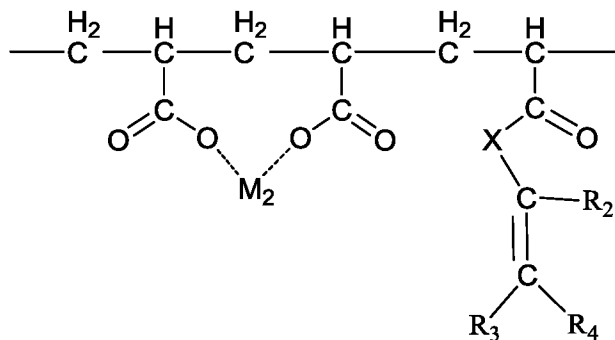


丙烯酸-N 叔丁基丙烯酰胺/锆

根据本发明的一些实施方式，所述步骤（2）包括以下步骤：

（2C-1）制备包含式 II 所示的金属络合物的溶液，

（2C-2）使基膜与步骤（2C-1）的溶液混合得到混合物，在微波辐射条件下使所述混合物进行聚合反应；

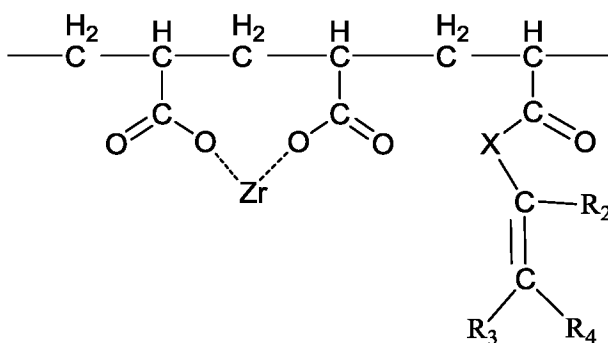


式 II

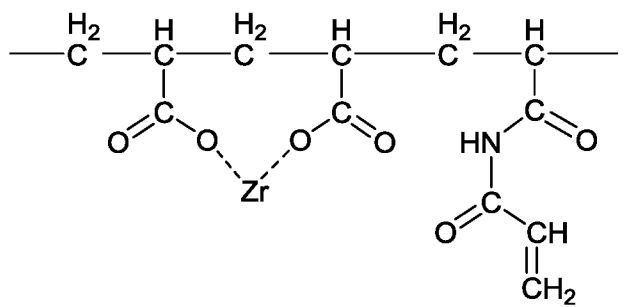
式 II 中, X 选自酰胺基、羰基或 C1-C6 的亚烷基; R₂、R₃ 和 R₄ 相同或不同, 各自独立选自氢、C1-C6 的烷基、C1-C6 的烷氧基或卤素; M₂ 与步骤 (1) 中第一金属化合物中的金属原子相同, 优选 M₂ 选自锆原子、铌原子、钼原子或钴原子。

根据本发明的一些实施方式，式 II 中，X 选自酰胺基；R₂、R₃ 和 R₄ 相同或不同，各自独立选自氢、C1-C3 的烷基。

根据本发明的一些实施方式，式 II 所示的金属络合物为：



根据本发明的一些实施方式，式 II 所示的金属络合物为：



根据本发明的一些实施方式，步骤（2C-1）中金属络合物的溶液为金属络合物的水溶液。

根据本发明的一些实施方式，步骤（2C-1）的溶液中，式 II 所示的金属络合物的质量浓度为 500-20000mg/L。

根据本发明的一些实施方式，步骤（2C-2）中，所述基膜的表面积与步骤（2C-1）得到的溶液的体积之比为 0.1-10m²/L，例如 0.8m²/L、1.2m²/L、1.5m²/L、1.7m²/L、2.3m²/L、2.5m²/L、2.7m²/L、3.0m²/L、3.5m²/L、4.0m²/L、4.5m²/L、5.0m²/L、5.5m²/L、6.0m²/L、6.5m²/L、7.0m²/L、7.5m²/L、8.0m²/L、8.5m²/L、9.0m²/L、9.5m²/L 以及它们之间的任意值。

根据本发明的一些实施方式，步骤（2C-2）中，所述基膜的表面积与步骤（2C-1）得到的溶液的体积之比为 0.5-5m²/L。

根据本发明的一些优选实施方式，步骤（2C-2）中，所述基膜的表面积与步骤（2C-1）得到的溶液的体积之比为 1-2m²/L。

根据本发明的一些实施方式，步骤（2C-2）中，所述微波辐射的微波强度为 500-2000μw/cm²。

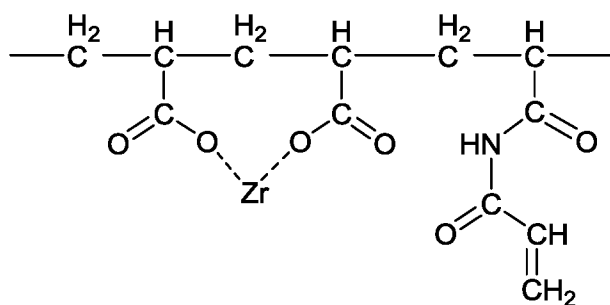
根据本发明的一些实施方式，步骤（2C-2）中，所述微波辐射的微波频率为 1000-2000000Hz。

在本发明的一些优选实施方式中，所述步骤（2）包括以下具体步骤：

（a）将丙烯酸-N-双丙烯酰胺/锆络合物溶解于水溶液之中，配制出接枝聚合液；

（b）将基膜浸泡在（a）步骤配置的接枝聚合液中；

（c）在一定强度的微波辐射下进行辐射接枝聚合，引发基膜上的甲基产生自由基与接枝聚合液中的丙烯酸-N-双丙烯酰胺/锆络合物中的双键发生接枝聚合反应，从而获得改性的基膜，并在表面引入锆原子。



丙烯酸-N-双丙烯酰胺/锆络合物

本发明中，通过对基膜进行预处理后，一方面可以在基膜上引入金属原子，使得 MOFs 膜与基膜牢固的结合，另一方面基膜上引入的金属原子可以为后续原位生长形成 MOFs 膜提供金属节点，使得在 MOFs 膜生长的过程之中，会出现相互嵌入的结构，因此避免了缺陷的产生。

根据本发明的一些实施方式，步骤（3）中，所述步骤（2）预处理后的基膜的表面积与步骤（1）得到的溶液的体积之比为 $(0.01-100) \text{ m}^2/\text{L}$ ，优选为 $(0.01-10) \text{ m}^2/\text{L}$ ；更优选为 $0.5-2 \text{ m}^2/\text{L}$ 。

根据本发明优选的实施方式，在所述步骤（3）中，在将基膜加入到步骤（1）得到的溶液中前，可对其进行如下处理：依次采用水和有机溶剂对基膜（或制作好的膜组件）表面进行洗涤，并干燥；所述有机溶剂优选为乙醇、甲醇或丙酮；优选地，将基膜（或制作好的膜组件）通过水洗 2 次，有机溶剂洗 2 次并干燥。

根据本发明的一些实施方式，所述步骤（3）包括：

加热所述第一混合物，使有机配体和金属氧化物反应，在所述基膜表面生成 MOFs 材料，即制得所述分离膜。

根据本发明优选的实施方式，在所述步骤（3）中，反应温度为 $50-300^\circ\text{C}$ 优选地，反应温度为 $100-200^\circ\text{C}$ 。

根据本发明优选的实施方式，在所述步骤（3）中，反应压力为 $0.01-0.5 \text{ MPa}$ （表压），优选地，反应压力为 $0.05-0.1 \text{ MPa}$ （表压）。

根据本发明优选的实施方式，在所述步骤（3）中，反应时间为 $1-100 \text{ h}$ ，例如 5 h 、 17 h 、 20 h 、 25 h 、 27 h 、 30 h 、 40 h 、 50 h 、 60 h 、 70 h 、 80 h 、 90 h 以及它们之间的任意值。

根据本发明优选的实施方式，在所述步骤（3）中，反应时间为 $10-72 \text{ h}$ ，优选为 $15-30 \text{ h}$ 。

根据本发明的优选实施方式，所述步骤（3）可在惰性气体氛围下进行，优选惰性气体为氮气。

根据本发明的一些实施方式，在所述步骤（4）中，取出分离膜（或将膜组件中的聚合溶液排出）；采用有机溶剂和水多次清洗聚合后的膜表面，去除未反应完全的单体和溶剂，得到 MOFs 有机气体分离膜（或膜组件），清洗膜表面的

有机溶剂包括乙醇、甲醇或丙酮；优选地，将分离膜通过水洗 2 次，有机溶剂洗 2 次并干燥。

根据本发明的一些实施方式，本发明的制备 MOFs 分离膜的方法还包括如下步骤：

- 5 (5) 对所述步骤 (3) 或 (4) 得到的 MOFs 分离膜进行一次或多次修补处理，优选所述修补处理包括：

(A) 将 MOFs 分离膜与包含第一有机溶剂、有机配体、第一金属化合物和助剂的溶液混合，得到第二混合物，所述助剂选自水或冰醋酸；

(B) 加热所述第二混合物，发生反应，制得 MOFs 分离膜；

- 10 (C) 任选地，对所述分离膜进行清洗处理，即得。

根据本发明的一些实施方式，所述步骤 (A) 包括：

(A1) 制备包含第一有机溶剂、有机配体、第一金属化合物和助剂的溶液，所述助剂选自水或冰醋酸；

- 15 (A2) 将步骤 (2) 或 (3) 得到的 MOFs 分离膜加入到步骤 (A1) 得到的溶液中，得到第二混合物。

根据本发明的优选的实施方式，步骤 (A) 中第一有机溶剂、有机配体和第一金属化合物的摩尔比为 (10-1000) : (1-100) : (1-100)；优选为 (100-1000) :

- 20 (1-10) : (1-10)，更优选为 (100-700) : 1:1，例如 100: 1: 1、200: 1: 1、250: 1: 1、300: 1: 1、350: 1: 1、400: 1: 1、420: 1: 1、550: 1: 1 或 600: 1: 1、1: 1、650: 1: 1 以及它们之间的任意值。

根据本发明的优选的实施方式，步骤 (A) 中，第一有机溶剂和助剂水的摩尔比为 100: (0.005-0.05)，例如 100:0.01、100:0.03 或 100:0.03。

根据本发明的优选的实施方式，步骤 (A) 中，第一有机溶剂和助剂冰醋酸的摩尔比为 100: (20-60)，例如 100:25、100:30、100:40 或 100:50。

- 25 根据本发明优选的实施方式，在所述步骤 (A2) 中，所述 MOFs 分离膜的表面积与步骤 (A1) 的溶液的体积之比为 (0.01-100) m²/L；优选为 (0.01-10) m²/L；更优选为 1m²/L。

根据本发明优选的实施方式，所述步骤 (B) 包括：

加热所述第二混合物，使有机配体和第一金属化合物反应，在所述 MOFs 有

机气体分离膜的表面继续生成 MOFs 材料，即得。

根据本发明优选的实施方式，在所述步骤（B）中，反应温度为 50-300℃，反应压力为 0.01-0.5MPa（表压），反应时间为 1-100h。

根据本发明优选的实施方式，在所述步骤（B）中，反应温度为 100-200℃，
5 反应压力为 0.05-0.1MPa（表压），反应时间为 5-50h。

根据本发明优选的实施方式，在所述步骤（B）中，反应时间为 10-20h。

根据本发明的优选实施方式，所述步骤（B）可在惰性气体氛围下进行，优选惰性气体为氮气。

根据本发明的一些实施方式，在所述步骤（C）中，取出分离膜（或将膜组
10 件中的聚合溶液排出）；采用有机溶剂和水多次清洗聚合后的膜表面，去除未反应完全的单体和溶剂，得到 MOFs 有机气体分离膜（或膜组件），清洗膜表面的有机溶剂包括乙醇、甲醇或丙酮；优选地，将分离膜通过水洗 2 次，有机溶剂洗 2 次并干燥。

根据本发明的一些实施方式，本发明的制备 MOFs 分离膜的方法还包括如下
15 步骤：将硅烷涂覆液涂覆在步骤（3）或（4）或（B）或（C）制得的 MOFs 分离膜表面，加热所述涂覆有硅烷涂覆液的 MOFs 分离膜，使硅烷涂覆液发生交联反应，即制得包括有机硅层的 MOFs 分离膜。

根据本发明的一些实施方式，所述可通过浸涂、刮涂等方法，将硅烷涂覆液涂覆在步骤（4）或步骤（C）制得的 MOFs 分离膜表面，使 MOFs 分离膜表面包
20 裹一层厚度为 1-100 微米，优选为 25 微米的硅烷涂覆液。

根据本发明的一些实施方式，所述交联反应的温度为 50-300℃，优选为 50-200℃，更优选为 150℃；时间为 0.1-20h，优选为 0.1-10h，更优选为 0.5h。

经过交联后，在 MOFs 有机气体分离膜表面形成了一层交联的硅烷保护层。

根据本发明的一些实施方式，所述硅烷涂覆液的制备包括以下步骤：

25 S1，将硅烷、交联剂和有机溶剂混合溶解，得到混合液；

S2，向所述混合液中加入催化剂，使其进行预交联，得到硅烷涂覆液。

根据本发明的一些实施方式，所述步骤 S1 中硅烷、交联剂和有机溶剂的比例（0.1-10）：（0.1-10）：（90-100），优选为（1-10）：（1-10）：（90-100），更优选为 9:1:90。

根据本发明的优选实施方式，所述硅烷可以是硅氧烷材质的单体，包括二甲基硅氧烷、固化硅橡胶、硫化硅橡胶的一种或几种以任意比例混合；和/或，所述交联剂包括正硅酸乙酯或四甲氧基硅烷；和/或，所述有机溶剂包括庚烷、戊烷、甲苯、苯、二甲苯和己烷中的至少一种，优选为正己烷。

- 5 根据本发明的优选实施方式，所述催化剂可以是二月桂酸二丁基锡等有机锡类催化剂或钛酸四丁酯等钛络合物类催化剂；所述催化剂用量为 0.01-1wt%，优选为 0.01-0.1wt%。

根据本发明一些实施方式，所述步骤 S2 中预交联的时间为 1-48h，优选为 10-30h，更优选为 24h；和/或，硅烷涂覆液的粘度为 100-50000mPa.s，优选为 100-5000mPa.s，更优选为 2000mPa.s。

根据本发明的一些实施方式，本发明的制备 MOFs 分离膜的方法还包括如下步骤：

- 15 将制得的 MOFs 分离膜经过添加加入碱液中处理进行孔径调控，调控过程会使部分锆原子与有机物的化学键断裂，增加功能层通透性和内部晶格的贯通性，获得所需的分离孔径和更适宜的通量。

根据本发明的一些实施方式，碱液优选为 pH 在 9-13 的氢氧化钠溶液；所述的添加过程伴随搅拌，搅拌获得的流速为 0.01-1m/s，优选为 0.1m/s。时间，10-120min，优选 30-60min。

- 20 根据本发明的第三方面，提供了第二方面所述的制备 MOFs 分离膜的方法制备的 MOFs 分离膜。

根据本发明的第四方面，提供了第一方面所述的 MOFs 分离膜或第二方面所述的方法制备的 MOFs 分离膜在有机物分离中的应用。

- 25 根据本发明的一些实施方式，所述 MOFs 分离膜可以用于苯、甲苯、二甲苯等涉苯类有机物。

根据本发明的一些实施方式，所述 MOFs 分离膜可以用于甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、环己烷、异戊烷等烷烃以及乙烯、丙烯、乙炔、丁烯、苯乙烯等不饱和烷烃类气体以及其挥发气与氮气、空气的分离。

根据本发明的一些实施方式，所述分离可以是一级或者多级膜分离。

根据本发明的一些实施方式，在氢气提纯分离中，所述 MOFs 分离膜可以与深冷、脱氢、脱氧工艺进行连用。

根据本发明的一些实施方式，在烯烃烷烃分离中，所述 MOFs 分离膜可以与
5 深冷、精馏、PSA 进行连用。

根据本发明的一些实施方式，在有机气体分离领域，所述 MOFs 分离膜可以冷凝、吸附、吸收等技术开发成套工艺。

相比于现有技术，本发明提供的 MOFs 分离膜及 MOFs 分离膜的制备方法，
10 具有以下优点：

(1) 制备工艺简单，易操作，成本低廉；

(2) 制备的 MOFs 功能层具有优异的耐化学溶解性能、耐高温性能和较高的机械强度；

(3) MOFs 功能层中多面体相互嵌入，在基膜表面铺展、致密而连续，厚度薄、
15 孔径分布均一，使得膜具有较大的通量和分离系数高；

(4) 有机硅保护层具有疏水性和透气性，可以避免水蒸气、颗粒物对 MOFs 功能层的损坏；

(5) 采用本发明所述方法制备高性能有机气体分离膜，由于具有以上优良的性能，在石化、生物、医药、能源、环保等领域获得良好的应用。

20

附图说明

图 1 表示实施例 1 制备的 MOFs 有机气体分离膜表面电镜图；

图 2 表示实施例 5 制备的 MOFs 有机气体分离膜表面电镜图；

图 3 表示实施例 9 制备的 MOFs 有机气体分离膜表面电镜图；

25 图 4 表示实施例 13 制备的 MOFs 有机气体分离膜表面电镜图；

图 5 表示实施例 21 制备的 MOFs 有机气体分离膜表面电镜图；

图 6 为对比例 1 中聚偏氟乙烯(PVDF)基底浸泡到前体溶液之后的照片；

图 7 为对比例 2 中聚偏氟乙烯(PVDF)基底浸泡到前体溶液之后的照片；

图 8 表示对比例 3 制备的 MOFs 有机气体分离膜表面电镜图；

图 9 表示对比例 4 制备的 MOFs 有机气体分离膜表面电镜图；

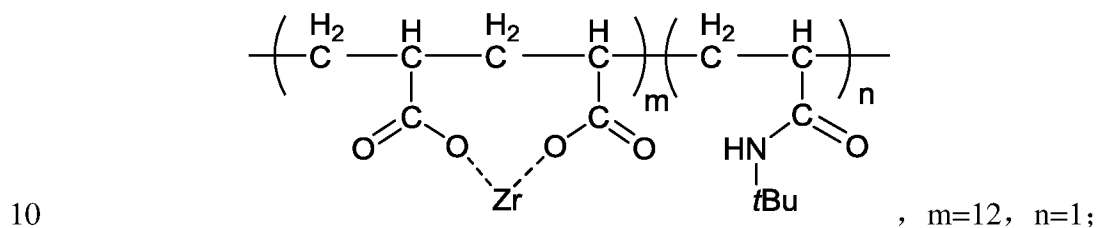
图 10 表示膜性能测试装置示意图。

具体实施方式

5 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述，但不仅限于本实施例。

如无特别说明，实施例中所用原料均为市售，所提及的化学用品无特殊说明，均为现有技术中公用的化学用品。

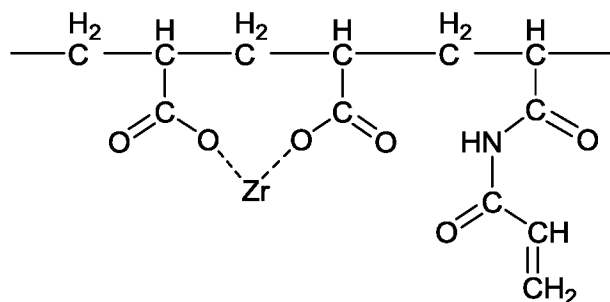
(1) 实施例 1 中丙烯酸-N 叔丁基丙烯酰胺/锆络合物的结构式如下所示：



制备方法：称取 47g 丙烯酸溶解在 250g 去离子水中，用 NaOH 溶液调节 pH 值至 7-9；取 50g 的去离子水，加入 12g 十二烷基硫酸钠（SDS）和 8.9g 壬基酚聚氧乙烯醚（NP），持续搅拌均匀下滴加 3g 叔丁基丙烯酰胺单体，形成均匀稳定的澄清溶液。将两份溶液混合后，放入绝热聚合釜，通入氮气除氧约 10 分钟

15 后，加入氧化还原引发剂：过硫酸铵-亚硫酸氢钠（两种试剂分别按固体纯品 0.05g，配置为 1% 的去离子水溶液加入），待溶液变粘稠后停止通气自然升温反应。6-8 小时后反应结束，取产物水凝胶剪碎、50℃烘干、打粉，得到丙烯酸-叔丁基丙烯酰胺共聚物。将共聚物按照一定浓度溶解在水中，加入醋酸锆盐，即可得到上述聚丙烯酸络合锆-叔丁基丙烯酰胺共聚物。

20 (2) 实施例 2 中丙烯酸-N-双丙烯酰胺/锆络合物的结构式如下所示：



制备方法：称取 120g 丙烯酸溶解在 80g 去离子水中，用 NaOH 溶液调节 pH

值至 7-9；取 20 的去离子水，加入亚甲基双丙烯酰胺 6g，形成均匀稳定的澄清溶液；取 95g 的工业 5#白油，加适量的 7.65g 的 Span80 和 10g 的 Tween80，用搅拌形成稳定均匀溶液。将第一份水相和油相混合，用乳化机乳化形成稳定的反相乳液，放在聚合釜中降温。先加入过硫酸铵引发剂溶液，过硫酸铵 0.05g，配制为 1% 的去离子水溶液。均匀搅拌并通氮气保护下，缓慢滴加亚硫酸氢钠溶液（0.05g 纯固体，配制为 1% 的去离子水溶液）和第二份亚甲基双丙烯酰胺溶液。反应有轻微放热现象。滴完后继续搅拌 2 小时。之后将乳状液取出，倒入异丙醇/丙酮，产生白色沉淀。沉淀离心后用乙醇洗涤，得到丙烯酸和亚甲基双丙烯酰胺的共聚物。共聚物溶解在水中，加入醋酸铅，就上述共聚物。

10

测试方法

采用文献（中空纤维复合膜分离有机蒸汽/氮气系统的研究，何春红，天津大学，2005）中所述的分析方法对氮气/有机蒸汽混合气体进行膜分离性能测试，测试装置如图 10 所示。

15

气体分离膜的典型结构是在多孔支撑体上覆盖一极薄的致密层。致密层的真实厚度难以准确测定，因此，渗透系数和膜的有效厚度常结合在一起使用，它们的比值称为渗透速率，由下式计算：

$$J_i = (P/l)_i = Q_i / (\Delta p \cdot A) \quad (1-1)$$

上式中 J_i 为气体 i 组分的渗透速率，单位为 $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ；P 为气体 i 组分的渗透系数，单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ；l 为膜的有效厚度，单位为 m； Q_i 为渗透气体中 i 组分标准状况下的摩尔流量，单位为 mol/s ； Δp 为渗透压力差，单位为 Pa；A 为膜面积，单位为 m^2 。

分离系数 α 下式计算

$$\alpha_{\text{N}_2 \text{ 有机气体}} = J_{\text{N}_2} / J_{\text{有机气体}} \quad (1-2)$$

25

【实施例 1】

（1）MOFs 膜制备所需的溶液

将 N-甲基吡咯烷酮、对苯二甲酸、四氯化锆和纯水按照 400:1:1:0.01 的摩尔

比例混合并充分搅拌，得到 MOFs 膜制备所需的溶液。

(2) 基膜预处理

(a) 将质量浓度 1000mg/L 的聚丙烯酸、部分水解聚丙烯酸、聚乙烯醇与四氯化锆按照摩尔比 2: 1 混合，搅拌 1h 后，得到反应后的溶液；

- 5 (b) 将孔径 500nm 的聚丙烯中空纤维基膜通过水洗、乙醇清洗并干燥之后，按照基膜表面积与 (a) 中所述的溶液的比例为 $1 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 1 平方米的膜涂覆 1L 步骤 (a) 所述制备溶液)，将 (a) 生成的溶液涂覆在干燥后的基膜表面，再经过干燥，使基膜表面附着一定量的锆原子，得到预处理后的基膜。

- (3) 按照预处理后的基膜表面积与 (1) 中所述的溶液的比例为 $1 \text{ m}^2/\text{L}$ (即
10 表面为 1 平方米的膜放入 1L 步骤 (1A) 所述的 MOFs 制备溶液中)，将预处理后的基膜浸没到 MOFs 制备溶液之中，制得第一混合物，通入氮气保护，在 120°C 下，进行原位生长反应 24h，制得分离膜。

(4) 将步骤 (3) 中制得的分离膜取出，清洗膜表面未反应的单体和溶剂，即制得 MOFs 有机气体分离膜。

- 15 (5) 对步骤 (4) 中所述分离膜进行清洗，即制得 MOFs 有机气体分离膜。

所制得的膜表面电镜如图 1，从图 1 中可以看出，所制得的膜的 MOFs 功能层由互相嵌入的八面体晶体组成，其在基膜表面铺展、致密而连续、表面粗糙度高、基膜被完全覆盖，功能层缺陷少。

- 膜的性能测试数据见表 1，该膜的性能测试数据表明，丙烯和氮气混合气，
20 0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $4.828 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，而丙烯气的通量只有 $0.301 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，氮气/丙烯分离系数为 16.03。

【实施例 2】

- 与实施例 1 的不同之处仅在于步骤 (2) 基膜预处理中，按照基膜表面积与
25 (a) 中所述的溶液的比例为 $0.1 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 0.1 平方米的膜涂覆 1L 步骤 (a) 所述制备溶液)，将 (a) 生成的溶液涂覆在干燥后的基膜表面。

膜的性能测试数据见表 1，该膜的性能测试数据表明，丙烯和氮气混合气，0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $2.01 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，而丙烯气的通量只有 $0.18 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，氮气/丙烯分离系数为 11.17。

【实施例 3】

与实施例 1 的不同之处仅在于步骤 (2) 基膜预处理中, 按照基膜表面积与 (a) 中所述的溶液的比例为 $5 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 5 平方米的膜涂覆 1L 步骤 (a) 所述制备溶液), 将 (a) 生成的溶液涂覆在干燥后的基膜表面。

膜的性能测试数据见表 1, 该膜的性能测试数据表明, 丙烯和氮气混合气, 0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $10.41 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 而丙烯气的通量只有 $1.206 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 氮气/丙烯分离系数为 8.63。

10 【实施例 4】

与实施例 1 的不同之处仅在于步骤 (2) 基膜预处理中, 按照基膜表面积与 (a) 中所述的溶液的比例为 $10 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 10 平方米的膜涂覆 1L 步骤 (a) 所述制备溶液), 将 (a) 生成的溶液涂覆在干燥后的基膜表面。

膜的性能测试数据见表 1, 该膜的性能测试数据表明, 丙烯和氮气混合气, 0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $17.733 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 而丙烯气的通量 $1.909 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 氮气/丙烯分离系数为 9.29。

表 1

	基膜表面积与 (a) 中 所述的溶液的比例 m^2/L	氮气通量 $10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$	丙烯通量 $10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$	氮气/丙烯 分离系数
实施例 1	1	4.828	0.301	16.04
实施例 2	0.1	2.01	0.18	11.17
实施例 3	5	10.41	1.206	8.63
实施例 4	10	17.733	1.909	9.29

【实施例 5】

20 (1) MOFs 膜制备所需的溶液

将 N-甲基吡咯烷酮、对苯二甲酸、四氯化锆和纯水按照 400:1:1:0.01 的摩尔比例混合并充分搅拌, 得到 MOFs 膜制备所需的溶液。

(2) 基膜预处理

(a) 将丙烯酸-N 叔丁基丙烯酰胺/锆络合物溶解于正己烷之中，按照质量浓度 1000mg/L 溶解在正己烷中，配制成均匀溶液；

(b) 将孔径 500nm 的聚丙烯中空纤维基膜通过水洗、乙醇清洗并干燥之后，
5 按照基膜表面积与 (a) 中所述的溶液的比例为 $1 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 1 平方米的膜放入 1L 步骤 (a) 所述制备溶液)，将干燥后的基膜浸没至 (a) 所述制备溶液中 2 小时，取出后迅速转移至去离子水中清洗，取出干燥后得到改性后的基膜，此时一部分丙烯酸-N 叔丁基丙烯酰胺/锆络合物嵌入包埋的基膜结构表层，为基膜引入了一定量且较稳定的锆原子。

10 (3) 按照预处理后的基膜表面积与 (1) 中所述的溶液的比例为 $1 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 1 平方米的膜放入 1L 步骤 (1A) 所述的 MOFs 制备溶液中)，将预处理后的基膜浸没到 MOFs 制备溶液之中，制得第一混合物，通入氮气保护，在 200°C 下，进行原位生长反应 24h，制得分离膜。

(4) 将步骤 (3) 中制得的分离膜取出，清洗膜表面未反应的单体和溶剂，
15 即制得 MOFs 有机气体分离膜。

(5) 对步骤 (4) 中所述分离膜进行清洗，即制得 MOFs 有机气体分离膜。
所制得的膜表面电镜如图 2。

膜的性能测试数据见表 2，该膜的性能测试数据表明，丙烯和氮气混合气，
0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $1.521 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，而丙烯气的通量只有
20 $0.088 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，氮气/丙烯分离系数为 17.28。

【实施例 6】

与实施例 5 的不同之处仅在于步骤 (2) 基膜预处理中，按照基膜表面积与
(a) 中所述的溶液的比例为 $0.1 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 0.1 平方米的膜放入 1L 步骤 (a)
25 所述制备溶液)，将干燥后的基膜浸没至 (a) 所述制备溶液中。

膜的性能测试数据见表 2，该膜的性能测试数据表明，丙烯和氮气混合气，
0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $1.01 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，而丙烯气的通量只有
 $0.12 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，氮气/丙烯分离系数为 8.42。

【实施例 7】

与实施例 5 的不同之处仅在于步骤 (2) 基膜预处理中, 按照基膜表面积与 (a) 中所述的溶液的比例为 $5 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 5 平方米的膜放入 1L 步骤 (a) 所述制备溶液), 将干燥后的基膜浸没至 (a) 所述制备溶液中。

- 5 膜的性能测试数据见表 2, 该膜的性能测试数据表明, 丙烯和氮气混合气, 0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $2.89 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 而丙烯气的通量只有 $0.188 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 氮气/丙烯分离系数为 15.37。

【实施例 8】

- 10 与实施例 5 的不同之处仅在于步骤 (2) 基膜预处理中, 按照基膜表面积与 (a) 中所述的溶液的比例为 $10 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 10 平方米的膜放入 1L 步骤 (a) 所述制备溶液), 将干燥后的基膜浸没至 (a) 所述制备溶液中。

- 膜的性能测试数据见表 2, 该膜的性能测试数据表明, 丙烯和氮气混合气, 0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $3.50 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 而丙烯气的通量只有
15 $0.215 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 氮气/丙烯分离系数为 16.28。

表 2

	基膜表面积与 (a) 中 所述的溶液的比例 m^2/L	氮气通量 $10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$	丙烯通量 $10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$	氮气/丙烯 分离系数
实施例 5	1	1.521	0.088	17.28
实施例 6	0.1	1.01	0.12	8.42
实施例 7	5	2.89	0.188	15.37
实施例 8	10	3.50	0.215	16.28

【实施例 9】

- 20 (1) MOFs 膜制备所需的溶液

将 N-甲基吡咯烷酮、对苯二甲酸、四氯化锆和纯水按照 100:1:1:0.001 的摩尔比例混合并充分搅拌, 得到 MOFs 膜制备所需的溶液。

(2) 基膜预处理

(a) 将丙烯酸-N-双丙烯酰胺/锆络合物溶解于溶液之中，按照质量浓度 1000 mg/L 溶解在水中配制出接枝聚合液；

(b) 将孔径 500nm 的聚丙烯中空纤维基膜通过水洗、乙醇清洗并干燥之后，
5 按照基膜表面积与 (a) 中所述的溶液的比例为 $1 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 1 平方米的膜放入 1L 步骤 (a) 所述制备溶液)，将干燥后的基膜浸没至 (a) 所述制备溶液，
在 $1000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 强度频率为 1000-200000Hz 的微波辐射下进行辐射接枝聚合 2 h，
引发聚丙烯微孔膜上的甲基产生自由基与接枝聚合液中的丙烯酸-N-双丙烯酰胺/
10 锆络合物中的双键发生接枝聚合反应，从而获得改性的基膜，并在表面引入锆原子。

(3) 按照预处理后的基膜表面积与 (1) 中所述的溶液的比例为 $1 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 1 平方米的膜放入 1L 步骤 (1A) 所述的 MOFs 制备溶液中)，经预处理后的基膜浸没到 MOFs 制备溶液之中，制得第一混合物，通入氮气保护，在 200 °C 下，进行原位生长反应 24h，制得分离膜。

15 (4) 将步骤 (3) 中制得的分离膜取出，清洗膜表面未反应的单体和溶剂，即制得 MOFs 有机气体分离膜。

(5) 对步骤 (4) 中所述分离膜进行清洗，即制得 MOFs 有机气体分离膜。
所制得的膜表面电镜如图 3。

膜的性能测试数据见表 3，该膜的性能测试数据表明，丙烯和氮气混合气，
20 0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $1.41 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，而丙烯气的通量只有 $0.047 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，氮气/丙烯分离系数为 30.00。

【实施例 10】

与实施例 9 的不同之处仅在于步骤 (2) 基膜预处理中，按照基膜表面积与
25 (a) 中所述的溶液的比例为 $0.1 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 0.1 平方米的膜放入 1L 步骤 (a) 所述制备溶液)，将干燥后的基膜浸没至 (a) 所述制备溶液进行辐射接枝聚合。

膜的性能测试数据见表 3，该膜的性能测试数据表明，丙烯和氮气混合气，
0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $0.341 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，而丙烯气的通量只有 $0.0114 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，氮气/丙烯分离系数为 29.91。

【实施例 11】

与实施例 9 的不同之处仅在于步骤 (2) 基膜预处理中, 按照基膜表面积与 (a) 中所述的溶液的比例为 $5\text{m}^2/\text{L}$ (即表面为 5 平方米的膜放入 1L 步骤 (a) 所述制备溶液), 将干燥后的基膜浸没至 (a) 所述制备溶液进行辐射接枝聚合。

膜的性能测试数据见表 3, 该膜的性能测试数据表明, 丙烯和氮气混合气, 0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $1.884 \times 10^{-6} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 而丙烯气的通量只有 $0.074 \times 10^{-6} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 氮气/丙烯分离系数为 25.46。

10 【实施例 12】

与实施例 9 的不同之处仅在于步骤 (2) 基膜预处理中, 按照基膜表面积与 (a) 中所述的溶液的比例为 $10\text{m}^2/\text{L}$ (即表面为 10 平方米的膜放入 1L 步骤 (a) 所述制备溶液), 将干燥后的基膜浸没至 (a) 所述制备溶液进行辐射接枝聚合。

膜的性能测试数据见表 3, 该膜的性能测试数据表明, 丙烯和氮气混合气, 0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $2.984 \times 10^{-6} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 而丙烯气的通量只有 $0.121 \times 10^{-6} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 氮气/丙烯分离系数为 24.66。

表 3

	基膜表面积与 (a) 中 所述的溶液的比例 m^2/L	氮气通量 $10^{-6} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$	丙烯通量 $10^{-6} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$	氮气/丙烯 分离系数
实施例 9	1	1.41	0.047	30.00
实施例 10	0.1	0.341	0.0114	29.91
实施例 11	5	1.884	0.074	25.46
实施例 12	10	2.984	0.121	24.66

20 【实施例 13】

(1) MOFs 膜制备所需的溶液

将 N-甲基吡咯烷酮、对苯二甲酸、四氯化锆和冰醋酸按照 400:1:1:150 的摩

尔比例混合并充分搅拌，得到 MOFs 膜制备所需的溶液。

(2) 基膜预处理

(a) 将质量浓度 1000mg/L 的聚丙烯酸、部分水解聚丙烯酸、聚乙烯醇与四氯化锆按照摩尔比 2: 1 混合，搅拌 1h 后，得到反应后的溶液；

- 5 (b) 将孔径 500nm 的聚乙烯中空纤维基膜通过水洗、乙醇清洗并干燥之后，按照基膜表面积与 (a) 中所述的溶液的比例为 $1\text{m}^2/\text{L}$ (即表面为 1 平方米的膜涂覆 1L 步骤 (a) 所述制备溶液)，将 (a) 生成的溶液涂覆在干燥后的基膜表面，再经过干燥，使基膜表面附着一定量的锆原子。

- 10 (3) 按照预处理后的基膜表面积与 (1) 中所述的溶液的比例为 $1\text{m}^2/\text{L}$ (即表面为 1 平方米的膜放入 1L 步骤 (1A) 所述的 MOFs 制备溶液中)，将预处理后的基膜浸没到 MOFs 制备溶液之中，制得第一混合物，通入氮气保护，在 200°C 下，进行原位生长反应 24h，制得分离膜。

(4) 将步骤 (3) 中制得的分离膜取出，清洗膜表面未反应的单体和溶剂，即制得 MOFs 有机气体分离膜。

- 15 (5) 对步骤 (4) 中所述分离膜进行清洗，即制得 MOFs 有机气体分离膜。所制得的膜表面电镜如图 4。

膜的性能测试数据见表 4，该膜的性能测试数据表明，丙烯和氮气混合气， 0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $0.896 \times 10^{-6} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，而丙烯气的通量只有 $0.047 \times 10^{-6} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，氮气/丙烯分离系数为 19.06。

20

【实施例 14】

与实施例 13 的不同之处仅在于步骤 (2) 基膜预处理中，按照基膜表面积与 (a) 中所述的溶液的比例为 $0.1\text{m}^2/\text{L}$ (即表面为 0.1 平方米的膜涂覆 1L 步骤 (a) 所述制备溶液)，将 (a) 生成的溶液涂覆在干燥后的基膜表面。

- 25 膜的性能测试数据见表 4，该膜的性能测试数据表明，丙烯和氮气混合气， 0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $0.288 \times 10^{-6} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，而丙烯气的通量只有 $0.0095 \times 10^{-6} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，氮气/丙烯分离系数为 30.32。

【实施例 15】

与实施例 13 的不同之处仅在于步骤 (2) 基膜预处理中, 按照基膜表面积与 (a) 中所述的溶液的比例为 $5 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 5 平方米的膜涂覆 1L 步骤 (a) 所述制备溶液), 将 (a) 生成的溶液涂覆在干燥后的基膜表面。

膜的性能测试数据见表 4, 该膜的性能测试数据表明, 丙烯和氮气混合气, 0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $1.208 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 而丙烯气的通量只有 $0.1659 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 氮气/丙烯分离系数为 7.28。

【实施例 16】

与实施例 13 的不同之处仅在于步骤 (2) 基膜预处理中, 按照基膜表面积与 (a) 中所述的溶液的比例为 $10 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 10 平方米的膜涂覆 1L 步骤 (a) 所述制备溶液), 将 (a) 生成的溶液涂覆在干燥后的基膜表面。

膜的性能测试数据见表 4, 该膜的性能测试数据表明, 丙烯和氮气混合气, 0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $1.48 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 而丙烯气的通量只有 $0.2659 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 氮气/丙烯分离系数为 5.57。

表 4

	基膜表面积与 (a) 中 所述的溶液的比例 m^2/L	氮气通量 $10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$	丙烯通量 $10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$	氮气/丙烯 分离系数
实施例 13	1	0.896	0.047	19.06
实施例 14	0.1	0.288	0.0095	30.32
实施例 15	5	1.208	0.1659	7.28
实施例 16	10	1.48	0.2659	5.57

【实施例 17】

(1) MOFs 膜制备所需的溶液

将 N-甲基吡咯烷酮、对苯二甲酸、四氯化锆和冰醋酸按照 200:1:1:100 的摩尔比例混合并充分搅拌, 得到 MOFs 膜制备所需的溶液。

(2) 基膜预处理

(a) 将丙烯酸-N 叔丁基丙烯酰胺/锆络合物溶解于正己烷之中，按照质量浓度 1000mg/L 溶解在正己烷中，配制成均匀溶液；

(b) 将孔径 500nm 的聚乙烯中空纤维基膜通过水洗、乙醇清洗并干燥之后，按照基膜表面积与 (a) 中所述的溶液的比例为 $10\text{m}^2/\text{L}$ (即表面为 10 平方米的膜放入 1L 步骤 (a) 所述制备溶液)，将干燥后的基膜浸没至 (a) 所述制备溶液中 10 小时，取出后迅速转移至去离子水中清洗，取出干燥后得到改性后的基膜，此时一部分丙烯酸-N 叔丁基丙烯酰胺/锆络合物嵌入包埋的基膜结构表层，为基膜引入了一定量且较稳定的锆原子。

(3) 按照预处理后的基膜表面积与 (1) 中所述的溶液的比例为 $1\text{m}^2/\text{L}$ (即表面为 1 平方米的膜放入 1L 步骤 (1A) 所述的 MOFs 制备溶液中)，将预处理后的基膜浸没到 MOFs 制备溶液之中，制得第一混合物，通入氮气保护，在 200°C 下，进行原位生长反应 24h，制得分离膜。

(4) 将步骤 (3) 中制得的分离膜取出，清洗膜表面未反应的单体和溶剂，即制得 MOFs 有机气体分离膜。

(5) 对步骤 (4) 中所述分离膜进行清洗，即制得 MOFs 有机气体分离膜。

膜的性能测试数据见表 5，该膜的性能测试数据表明，丙烯和氮气混合气， 0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $2.468 \times 10^{-6} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，而丙烯气的通量只有 $0.115 \times 10^{-6} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，氮气/丙烯分离系数为 21.46。

20 【实施例 18】

与实施例 17 的不同之处仅在于步骤 (2) 基膜预处理中，按照基膜表面积与 (a) 中所述的溶液的比例为 $0.1 \text{m}^2/\text{L}$ (即表面为 0.1 平方米的膜放入 1L 步骤 (a) 所述制备溶液)，将干燥后的基膜浸没至 (a) 所述制备溶液中。

膜的性能测试数据见表 5，该膜的性能测试数据表明，丙烯和氮气混合气， 0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $0.3008 \times 10^{-6} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，而丙烯气的通量只有 $0.0184 \times 10^{-6} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，氮气/丙烯分离系数为 16.35。

【实施例 19】

与实施例 17 的不同之处仅在于步骤 (2) 基膜预处理中，按照基膜表面积与

(a) 中所述的溶液的比例为 $1 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 1 平方米的膜放入 1L 步骤 (a) 所述制备溶液), 将干燥后的基膜浸没至 (a) 所述制备溶液中。

膜的性能测试数据见表 5, 该膜的性能测试数据表明, 丙烯和氮气混合气, 0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $1.241 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 而丙烯气的通量只有 5 $0.038 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 氮气/丙烯分离系数为 32.66。

【实施例 20】

与实施例 17 的不同之处仅在于步骤 (2) 基膜预处理中, 按照基膜表面积与 (a) 中所述的溶液的比例为 $5 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 5 平方米的膜放入 1L 步骤 (a) 所述制备溶液), 将干燥后的基膜浸没至 (a) 所述制备溶液中。

膜的性能测试数据见表 5, 该膜的性能测试数据表明, 丙烯和氮气混合气, 0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $2.198 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 而丙烯气的通量只有 $0.087 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 氮气/丙烯分离系数为 25.26。

15

表 5

	基膜表面积与 (a) 中 所述的溶液的比例 m^2/L	氮气通量 $10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$	丙烯通量 $10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$	氮气/丙烯 分离系数
实施例 17	10	2.468	0.115	21.46
实施例 18	0.1	0.3008	0.0184	16.35
实施例 19	1	1.241	0.038	32.66
实施例 20	5	2.198	0.087	25.26

【实施例 21】

(1) MOFs 膜制备所需的溶液

将 N-甲基吡咯烷酮、对苯二甲酸、四氯化锆和冰醋酸按照 1000:1:1:500 的摩尔比例混合并充分搅拌, 得到 MOFs 膜制备所需的溶液。

(2) 基膜预处理

(a) 将丙烯酸-N-双丙烯酰胺/锆络合物溶解于溶液之中, 按照质量浓度 1000

mg/L 溶解在纯水中配制出接枝聚合液；

(b) 将孔径 500nm 的聚乙烯中空纤维基膜通过水洗、乙醇清洗并干燥之后，按照基膜表面积与 (a) 中所述的溶液的比例为 $1 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 1 平方米的膜放入 1L 步骤 (a) 所述制备溶液)，将干燥后的基膜浸没至 (a) 所述制备溶液，
5 在 $1000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 强度频率为 1000-200000Hz 的微波辐射下进行辐射接枝聚合 2 h，引发聚丙烯微孔膜上的甲基产生自由基与接枝聚合液中的丙烯酸-N-双丙烯酰胺/锆络合物中的双键发生接枝聚合反应，从而获得改性的基膜，并在表面引入锆原子。

(3) 按照预处理后的基膜表面积与 (1) 中所述的溶液的比例为 $1 \text{ m}^2/\text{L}$ (即
10 表面为 1 平方米的膜放入 1L 步骤 (1A) 所述的 MOFs 制备溶液中)，将预处理后的基膜浸没到 MOFs 制备溶液之中，制得第一混合物，通入氮气保护，在 200°C 下，进行原位生长反应 24h，制得分离膜。

(4) 将步骤 (3) 中制得的分离膜取出，清洗膜表面未反应的单体和溶剂，即制得 MOFs 有机气体分离膜。

15 (5) 对步骤 (4) 中所述分离膜进行清洗，即制得 MOFs 有机气体分离膜。所制得的膜表面电镜如图 5。

膜的性能测试数据见表 6，该膜的性能测试数据表明，丙烯和氮气混合气，
0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $0.889 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，而丙烯气的通量只有
0.042 $\times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，氮气/丙烯分离系数为 21.17。

20

【实施例 22】

与实施例 21 的不同之处仅在于步骤 (2) 基膜预处理中，按照基膜表面积与 (a) 中所述的溶液的比例为 $0.1 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 0.1 平方米的膜放入 1L 步骤 (a) 所述制备溶液)，将干燥后的基膜浸没至 (a) 所述制备溶液进行辐射接枝聚合。

25 膜的性能测试数据见表 6，该膜的性能测试数据表明，丙烯和氮气混合气，0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $0.152 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，而丙烯气的通量只有 $0.0112 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，氮气/丙烯分离系数为 13.57。

【实施例 23】

与实施例 21 的不同之处仅在于步骤 (2) 基膜预处理中, 按照基膜表面积与 (a) 中所述的溶液的比例为 $5 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 5 平方米的膜放入 1L 步骤 (a) 所述制备溶液), 将干燥后的基膜浸没至 (a) 所述制备溶液进行辐射接枝聚合。

膜的性能测试数据见表 6, 该膜的性能测试数据表明, 丙烯和氮气混合气, 0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $1.055 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 而丙烯气的通量只有 $0.087 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 氮气/丙烯分离系数为 12.13。

【实施例 24】

与实施例 21 的不同之处仅在于步骤 (2) 基膜预处理中, 按照基膜表面积与 (a) 中所述的溶液的比例为 $10 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 5 平方米的膜放入 1L 步骤 (a) 所述制备溶液), 将干燥后的基膜浸没至 (a) 所述制备溶液进行辐射接枝聚合。

膜的性能测试数据见表 6, 该膜的性能测试数据表明, 丙烯和氮气混合气, 0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $1.386 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 而丙烯气的通量只有 $0.114 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 氮气/丙烯分离系数为 12.16。

表 6

	基膜表面积与 (a) 中 所述的溶液的比例 m^2/L	氮气通量 $10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$	丙烯通量 $10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$	氮气/丙烯 分离系数
实施例 21	1	0.889	0.042	21.17
实施例 22	0.1	0.152	0.0112	13.57
实施例 23	5	1.055	0.087	12.13
实施例 24	10	1.386	0.114	12.16

【实施例 25-29】

(1) MOFs 膜制备所需的溶液

将 N-甲基吡咯烷酮、对苯二甲酸、四氯化锆和纯水按照 50:1:1:0.0005、100:1:1:0.001、200:1:1:0.002、500:1:1:0.005、1000:1:1:0.001 的摩尔比例混合并充分搅拌, 得到 MOFs 膜制备所需的溶液。

(2) 基膜预处理

(a) 将质量浓度 1000mg/L 的聚丙烯酸、部分水解聚丙烯酸、聚乙烯醇与四氯化锆按照摩尔比 2: 1 混合, 搅拌 1h 后, 得到反应后的溶液;

(b) 将孔径 500nm 的聚丙烯中空纤维基膜通过水洗、乙醇清洗并干燥之后, 按照基膜表面积与 (a) 中所述的溶液的比例为 $1 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 1 平方米的膜涂覆 1L 步骤 (a) 所述制备溶液), 将 (a) 生成的溶液涂覆在干燥后的基膜表面, 再经过干燥, 使基膜表面附着一定量的锆原子。

(3) 按照预处理后的基膜表面积与 (1) 中所述的溶液的比例为 $1 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 1 平方米的膜放入 1L 步骤 (1A) 所述的 MOFs 制备溶液中), 将预处理后的基膜浸没到 MOFs 制备溶液之中, 制得第一混合物, 通入氮气保护, 在 120°C 下, 进行原位生长反应 24h, 制得分离膜。

(4) 将步骤 (3) 中制得的分离膜取出, 清洗膜表面未反应的单体和溶剂, 即制得 MOFs 有机气体分离膜。

(5) 对步骤 (4) 中所述分离膜进行清洗, 即制得 MOFs 有机气体分离膜。
 实施例 25-29 制备的分离膜进行正己烷气体和氮气的分离系数和膜通量测试, 膜的性能测试数据见表 7。

表 7

	N-甲基吡咯烷酮、对苯二甲酸、四氯化锆和纯水的摩尔比	氮气通量 $10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$	正己烷气体通量 $10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$	氮气/正己烷 分离系数
实施例 25	50:1:1:0.0005	1.608	0.0473	34
实施例 26	100:1:1:0.001	2.239	0.0533	42
实施例 27	200:1:1: 0.002	2.759	0.05871	47
实施例 28	500:1:1: 0.005	3.253	0.06378	51
实施例 29	1000:1:1:0.01	10.079	1.120	9

从表 7 中数据可知, 随着配方中单体含量比重的减少 (浓度降低), 所制备的分离膜的氮气/正己烷的分离系数呈现出增加的趋势, 由 34 上升到 51, 通量的也略有提高, 由 $1.5 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 上升到接近 $3 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。这主要

是因为随着单体浓度的降低，原位聚合反应更加有序，所形成的功能层结构更加致密，缺陷更少结晶度更高，这有利于分离系数的提升。在单体浓度较高时由于反应速度快，配体浓度高，容易形成低聚物和团聚现象，使得晶体结构松散但低聚物堵塞孔道，导致分离系数和通量都降低。而配方 29，既配比为 1000:1:1:0.01 时，分离系数骤降到不到 10，通量则超过 $10 \times 10^{-6} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。这说明单体浓度过低时，MOFs 功能层会出现较多的缺陷，通量大增，该膜的分离性能亦无法长期保持。

【实施例 30-37】

10 (1) MOFs 膜制备所需的溶液

将 N-甲基吡咯烷酮、对苯二甲酸、四氯化锆和纯水按照 500:1:1:0.005 的摩尔比例混合并充分搅拌，得到 MOFs 膜制备所需的溶液。

(2) 基膜预处理

(a) 将质量浓度 1000mg/L 的聚丙烯酸、部分水解聚丙烯酸、聚乙烯醇与四氯化锆按照摩尔比 2: 1 混合，搅拌 1h 后，得到反应后的溶液；

(b) 将孔径 500nm 的聚丙烯中空纤维基膜通过水洗、乙醇清洗并干燥之后，按照基膜表面积与 (a) 中所述的溶液的比例为 $1 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 1 平方米的膜涂覆 1L 步骤 (a) 所述制备溶液)，将 (a) 生成的溶液涂覆在干燥后的基膜表面，再经过干燥，使基膜表面附着一定量的锆原子。

20 (3) 按照预处理后的基膜表面积与 (1) 中所述的溶液的比例为 $1 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 1 平方米的膜放入 1L 步骤 (1A) 所述的 MOFs 制备溶液中)，将预处理后的基膜浸没到 MOFs 制备溶液之中，制得第一混合物，通入氮气保护，在 120°C 下，进行原位生长反应 6h、12h、18h、24h、30h、36h、42h、48h，制得分离膜。

25 (4) 将步骤 (3) 中制得的分离膜取出，清洗膜表面未反应的单体和溶剂，即制得 MOFs 有机气体分离膜。

(5) 对步骤 (4) 中所述分离膜进行清洗，即制得 MOFs 有机气体分离膜。

实施例 30-37 制备的分离膜进行正己烷气体和氮气的分离系数和膜通量测试，膜的性能测试数据见表 8。

表 8

	原位生长时间 h	氮气通量 $10^{-6}\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$	正己烷气体通量 $10^{-6}\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$	氮气/正己 烷分离系数
实施例 30	6	4.441	0.3965	11.2
实施例 31	12	4.276	0.1332	32.1
实施例 32	18	3.509	0.08237	42.6
实施例 33	24	3.253	0.06353	51.2
实施例 34	30	2.047	0.03914	52.3
实施例 35	36	1.462	0.02912	50.2
实施例 36	42	1.371	0.02703	50.7
实施例 37	48	1.371	0.0273	50.2

从表 8 中数据可知，当反应时间由 12h 增加到 24h，MOFs 分离膜的分离系数由 30 迅速提高到 50，可见 MOFs 功能层的形成使得膜具有了对氮气/正己烷的分离效果。同时气体渗透通量仍然可以保持在 $3.0\times 10^{-6}\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ 以上的高水平。由于功能层由孔径分布均匀孔隙率极大的 UIO-66 构成，其晶格孔径为 0.6 纳米，略小于正己烷分子尺寸，因此功能层阻挡了正己烷分子的通过，而氮气分子直径 3.4-3.6 纳米，可以通过 MOFs 膜，因此通量很高。

随着反应时间的进一步增加分离系数在 52 保持稳定，而通量逐渐降低，反应时间 48h，通量下降到不足 $1.5\times 10^{-6}\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ 以下。这表明反应在 24h 就可以形成连续致密的分离层。再增加反应时间，只会使功能层厚度增加，甚至导致一部分低聚物、单体、溶剂被包裹在功能层之中堵塞膜孔，导致渗透通量降低。因此，最佳的反应时间为 18-24h。分离系数达到 50 的情况下，氮气渗透通量超过 $3.1\times 10^{-6}\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ ，是目前硅橡胶类有机气体分离膜通量的 10-15 倍，是进口聚酰亚胺氢气分离膜的 30 倍以上。

【实施例 38】

(1) MOFs 膜制备所需的溶液

将 N-甲基吡咯烷酮、对苯二甲酸、四氯化锆和纯水按照 400:1:1:0.01 的摩尔比例混合并充分搅拌，得到 MOFs 膜制备所需的溶液。

(2) 基膜预处理

(a) 将质量浓度 1000mg/L 的聚丙烯酸、部分水解聚丙烯酸、聚乙烯醇与四氯化锆按照摩尔比 2: 1 混合, 搅拌 1h 后, 得到反应后的溶液;

(b) 将孔径 500nm 的聚丙烯中空纤维基膜通过水洗、乙醇清洗并干燥之后, 按照基膜表面积与 (a) 中所述的溶液的比例为 $1 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 1 平方米的膜涂覆 1L 步骤 (a) 所述制备溶液), 将 (a) 生成的溶液涂覆在干燥后的基膜表面, 再经过干燥, 使基膜表面附着一定量的锆原子。

(3) 按照预处理后的基膜表面积与 (1) 中所述的溶液的比例为 $1 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 1 平方米的膜放入 1L 步骤 (1A) 所述的 MOFs 制备溶液中), 将预处理后的基膜浸没到 MOFs 制备溶液之中, 制得第一混合物, 通入氮气保护, 在 120°C 下, 进行原位生长反应 24h, 制得分离膜。

(4) 将步骤 (3) 中制得的分离膜取出, 清洗膜表面未反应的单体和溶剂, 即制得 MOFs 有机气体分离膜。

(5) 将步骤 (4) 制得的 MOFs 有机气体分离膜与包含 N-甲基吡咯烷酮、对苯二甲酸、四氯化锆和纯水的溶液混合, 制备得到第二混合物, 其中 N-甲基吡咯烷酮、对苯二甲酸、四氯化锆和纯水的摩尔比为 400:1:1:0.01, 膜表面积与包含 N-甲基吡咯烷酮、对苯二甲酸、四氯化锆和纯水的溶液的比例为 $0.5 \text{ m}^2/\text{L}$ 。

(6) 对步骤 (5) 所得的第二混合物在 120°C 下进行加热反应, 反应时间为 12h, 制得分离膜。

(7) 对步骤 (6) 中所述分离膜进行清洗, 即制得 MOFs 有机气体分离膜。

该膜的性能测试数据表明, 0.1 MPa 下的氮气的通量可以达到 $3.120 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 而丙烯气的通量只有 $0.089 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 氮气/丙烯分离系数为 35.05。

【实施例 39】

(1) MOFs 膜制备所需的溶液

将 N-甲基吡咯烷酮、对苯二甲酸、四氯化锆和纯水按照 400:1:1:0.01 的摩尔比例混合并充分搅拌, 得到 MOFs 膜制备所需的溶液。

(2) 基膜预处理

(a) 将质量浓度 1000mg/L 的聚丙烯酸、部分水解聚丙烯酸、聚乙烯醇与四氯化锆按照摩尔比 2: 1 混合, 搅拌 1h 后, 得到反应后的溶液;

(b) 将孔径 500nm 的聚丙烯中空纤维基膜通过水洗、乙醇清洗并干燥之后, 按照基膜表面积与 (a) 中所述的溶液的比例为 $1 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 1 平方米的膜涂覆 1L 步骤 (a) 所述制备溶液), 将 (a) 生成的溶液涂覆在干燥后的基膜表面, 再经过干燥, 使基膜表面附着一定量的锆原子。

(3) 按照预处理后的基膜表面积与 (1) 中所述的溶液的比例为 $1 \text{ m}^2/\text{L}$ (即表面为 1 平方米的膜放入 1L 步骤 (1A) 所述的 MOFs 制备溶液中), 将预处理后的基膜浸没到 MOFs 制备溶液之中, 制得第一混合物, 通入氮气保护, 在 120°C 下, 进行原位生长反应 24h, 制得分离膜。

(4) 将步骤 (3) 中制得的分离膜取出, 清洗膜表面未反应的单体和溶剂, 即制得 MOFs 有机气体分离膜。

(5) 将步骤 (4) 制得的 MOFs 有机气体分离膜与包含 N-甲基吡咯烷酮、对苯二甲酸、四氯化锆和纯水的溶液混合, 制备得到第二混合物, 其中 N-甲基吡咯烷酮、对苯二甲酸、四氯化锆和纯水的摩尔比为 400:1:1:0.01, 膜表面积与包含 N-甲基吡咯烷酮、对苯二甲酸、四氯化锆和纯水的溶液的比例为 $0.5 \text{ m}^2/\text{L}$ 。

(6) 对步骤 (5) 所得的第二混合物在 120°C 下进行加热反应, 反应时间为 12h, 制得分离膜。

(7) 硅氧烷涂覆:

将室温羟基硅烷、正硅酸乙酯、正己烷按照 1:0.2:8.8 的比例混合, 高速搅拌 24h 之后溶解, 加入 0.01% 的二月桂酸二丁基锡, 使其进行 5h 的预交联, 得到黏度为 100mPa.s 硅烷涂覆液。随后, 将步骤 (6) 制备的 MOFs 有机气体分离膜浸润到硅烷涂覆液中, 静置 100s 之后取出, 涂覆液厚度 5-10 微米。

(8) 热交联: 将涂覆后的有机气体分离膜在 80°C 下进行热交联 1h, 最终得到具有三层结构的有机气体分离膜。

该膜的性能测试数据表明, 0.1Mpa 下的氮气的通量可以达到 $1.086 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 而丙烯气的通量 $0.03298 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 氮气/丙烯分离系数为 32.92。

【对比例 1】**(1) 前体溶液的制备**

将0.42g氯化锆、0.30g对苯二甲酸溶解于67.5mLN,N-二甲基甲酰胺(DMF)中, 并加入32 μ L的去离子水, 采用搅拌和超声使试剂充分溶解, 将澄清的前体溶液转移至水热釜中;

(2) 热处理

将聚偏氟乙烯(PVDF)的中空纤维膜用固定架垂直浸泡于所配置的前体溶液中, 在120℃的恒温条件下热处理72h。在热处理的过程中, 中空纤维膜均溶解在前体溶液中, 不能进一步完成分离膜的制备。

反应后的基膜和溶液情况如图 6 所示。

【对比例 2】**(1) MOFs 膜制备所需的前体溶液**

同实施例 1。

(2) 基膜预处理

(a) 同实施例 1;

(b) 采用孔径 500nm 的聚偏氟乙烯(PVDF)膜, 其余同实施例 1。在 120℃的恒温条件下热处理 72h。在热处理的过程中, 中空纤维膜溶解在前体溶液中, 不能进一步完成分离膜的制备。

反应后的基膜和溶液情况如图 7 所示。

【对比例 3】**(1) 前体溶液的制备**

将0.42g氯化锆、0.30g对苯二甲酸溶解于67.5mLN,N-二甲基甲酰胺(DMF)中, 并加入32 μ L的去离子水, 采用搅拌和超声使试剂充分溶解, 将澄清的前体溶液转移至水热釜中;

(2) 热处理

将孔径500nm的聚丙烯中空纤维基膜用固定架垂直浸泡于所配置的前体溶液中, 在120℃的恒温条件下热处理72h, 热处理完成后, 自然冷却;

(3) 超声处理

将熔膜取出并超声处理5s，去除结合力较差的颗粒，获得带有晶种的基底；

(4) 形成连续膜

将沉积了晶种的基底以(2)同样的方式热处理两次，获得连续的膜，将膜先用

5 DMF清洗，再用甲醇清洗，室温干燥。

所制得的膜表面电镜如图 8，从图 8 中可以看出，所制得的膜所 MOFs 功能层中各个八面体结构相互独立存在，未形成相互嵌入的结构。

【对比例 4】

10 (1) MOFs 膜制备所需的溶液

将 N-甲基吡咯烷酮、对苯二甲酸、四氯化锆和纯水按照 400:1:1:0.01 的摩尔比例混合并充分搅拌，得到 MOFs 膜制备所需的溶液。

(2) 将孔径 500nm 的聚丙烯中空纤维基膜通过水洗、乙醇清洗并干燥之后，按照基膜表面积与 (1) 中所述的溶液的比例为 $1\text{m}^2/\text{L}$ (即表面为 1 平方米的膜放入 1L 步骤 (1A) 所述的 MOFs 制备溶液中)，浸没到 MOFs 制备溶液之中，制得第一混合物，通入氮气保护，在 120°C 下，进行原位生长反应 24h，制得分离膜。

(3) 将步骤 (2) 中制得的分离膜取出，清洗膜表面未反应的单体和溶剂，即制得 MOFs 有机气体分离膜。

20 (4) 对步骤 (3) 中所述分离膜进行清洗，即制得 MOFs 有机气体分离膜。

所制得的膜表面电镜如图 9，从图 9 中可以看出，未进行基膜预处理时，基膜附着了一些不连续的晶体，晶体由多个八面体团聚在一起构成，没有形成连续的结构。

25 本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述，但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇，而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改，以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例，但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例，相反，本发明可扩展至其他所有具

有相同功能的方法和应用。

附图标记说明

- 1、吹扫气
- 5 2、进料气
- 3、温度传感器
- 4、湿度传感器
- 5、膜组件
- 6、压力表
- 10 7、气相色谱
- 8、皂膜流量计

权利要求书

1. 一种金属-有机框架材料分离膜，其包括基膜和金属-有机框架材料功能层，所述金属-有机框架材料功能层包括多个相互嵌入的多面体结构；

5 优选地，所述多面体由多个晶格构建而成，所述相互嵌入的多面体结构中相邻的两个多面体共用晶格和/或所述相邻的两个多面体中心之间的距离小于该相邻的两个多面体长度的平均值 L ，优选小于 $0.95L$ ，更优选为 $0.2-0.9L$ ；

优选地，所述金属-有机框架材料功能层中至少 20% 的多面体相互嵌入，优选至少 30%，优选至少 40%，优选至少 50%，优选至少 60%，优选至少 80% 的多面体相互嵌入；

10 优选地，所述多面体包括六面体和/或八面体，优选所述多面体的长度为 $50-2000\text{nm}$ ；

优选地，所述晶格由金属原子和有机配体构成；优选所述金属原子选自锆原子、铌原子、钼原子或钴原子；优选所述有机配体选自对苯二甲酸和/或硝基对苯二甲酸。

15 2. 根据权利要求 1 所述的分离膜，其特征在于，所述六面体的长度为 $50-1000\text{nm}$ ，其中长度为 $400-600\text{nm}$ 的六面体占比为 50-80%。

3. 根据权利要求 1 所述的分离膜，其特征在于，所述八面体的长度为 $200-2000\text{nm}$ ，其中长度为 $800-1200\text{nm}$ 的八面体占比为 60-80%。

20 4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的分离膜，其特征在于，所述金属-有机框架金属材料功能层的平均孔径为 $0.1-2.0\text{nm}$ ，优选为 $0.30-0.96\text{nm}$ ；和/或，

所述金属-有机框架材料功能层的厚度为 $200-5000\text{nm}$ ，优选为 $1000-5000\text{nm}$ 。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的分离膜，其特征在于，所述基膜选自聚丙烯膜、聚乙烯膜、聚氯乙烯膜或聚四氟乙烯膜中的一种或多种；和/或，

所述基膜的孔径为 $10-10000\text{nm}$ ，优选为 $50-5000\text{nm}$ ，更优选为 $200-1000\text{nm}$ 。

25 6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的分离膜，其特征在于，所述分离膜还包括位于所述金属-有机框架材料功能层表面的有机硅层。

7. 一种金属-有机框架材料分离膜的制备方法，包括如下步骤：

(1) 制备包含第一有机溶剂、有机配体、第一金属化合物和助剂的溶液，所述助剂选自水或冰醋酸；

(2) 对基膜进行预处理, 在其表面引入步骤(1)第一金属化合物中的金属原子;

(3) 将步骤(2)预处理后的基膜与步骤(1)中的溶液混合得到第一混合物, 加热第一混合物发生反应, 制得金属-有机框架材料分离膜;

5 (4) 任选地, 对所述分离膜进行清洗处理。

8. 根据权利要求7所述的方法, 其特征在于, 步骤(1)中, 所述第一有机溶剂、有机配体和第一金属化合物的摩尔比为(10-1000):(1-100):(1-100), 优选为(100-1000):(1-10):(1-10), 更优选为(100-700):1:1, 进一步优选为(400-600):1:1, 和/或第一有机溶剂和助剂水的摩尔比为100:(0.001-0.005),
10 第一有机溶剂和助剂冰醋酸的摩尔比为100:(20-60);

优选地, 所述第一有机溶剂选自N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺中的一种或多种,

优选地, 所述有机配体选自对苯二甲酸和/或硝基对苯二甲酸;

优选地, 所述第一金属化合物选自锆化合物、铌化合物、钼化合物和钴化合物中
15 物中的一种或多种, 优选为四氯化锆。

9. 根据权利要求7或8所述的方法, 其特征在于, 所述基膜选自聚丙烯膜、聚乙烯膜、聚氯乙烯膜或聚四氟乙烯膜中的一种或多种;

和/或, 所述基膜的孔径为10-10000nm, 优选为50-5000nm, 更优选为200-1000nm。

20 10. 根据权利要求7-9中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述步骤(2)包括以下步骤:

(2A-1) 制备包含聚丙烯酸、聚乙烯醇和第二金属化合物的溶液,

(2A-2) 将步骤(2A-1)的溶液涂覆在基膜上;

优选地, 所述聚丙烯酸包括聚丙烯酸和部分水解聚丙烯酸, 和/或所述溶液中
25 聚丙烯酸和聚乙烯醇的质量浓度为500-2000mg/L, 所述聚丙烯酸和聚乙烯醇的总和与
所述金属化合物的摩尔比为1-3:1;

优选地, 所述第二金属化合物中的金属原子与步骤(1)中第一金属化合物中的金属原子相同, 优选所述第二金属化合物选自锆化合物、铌化合物、钼化合物和钴化合物中的一种或多种, 优选为四氯化锆;

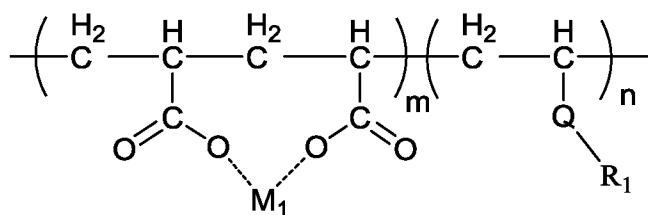
优选地，步骤（2A-2）中，所述基膜的表面积与步骤（2A-1）得到的溶液的体积之比为 0.1-10m²/L，优选为 0.5-5m²/L，更优选为 1-2m²/L。

11. 根据权利要求 7-9 中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 (2) 包括以下步骤:

5 (2B-1) 制备包含式 I 所示的金属络合物和第二有机溶剂的溶液,

(2B-2) 将基膜与步骤 (2B-1) 的溶液进行混合,

(2B-3) 采用第三溶剂清洗步骤 (2B-2) 混合后的基膜;



式 I

式 I 中, Q 选自酰胺基、羰基或 C1-C6 的亚烷基; R₁ 选自氢、C1-C6 的烷基、C1-C6 的烷氧基或卤素; M₁ 与步骤 (1) 中第一金属化合物中的金属原子相同, 优选 M₁ 选自锆原子、铌原子、钼原子或钴原子; m 为 5-20; n 为 1-10;

优选地，所述第二有机溶剂选自能够使基膜发生溶胀的有机溶剂中的一种或多种，优选选自 C5-C10 的脂肪烃、C1-C10 的卤代脂肪烃、C6-C20 的芳香烃和 C6-C20 的卤代芳香烃中的一种或多种，更优选选自正戊烷、正己烷、三氯甲烷、四氯化碳、苯和甲苯中的一种或多种；所述第三溶剂选自能够使溶胀后基膜去溶胀的溶剂中的一种或多种，优选选自水；

优选地，步骤（2B-1）的溶液中，式 I 所示的金属络合物的质量浓度为 20 500-2000mg/L；

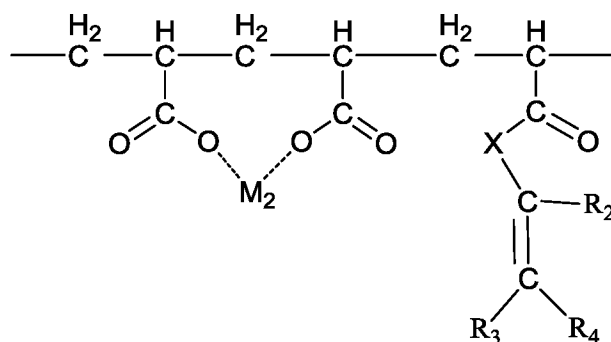
优选地，步骤（2B-2）中，所述基膜的表面积与步骤（2B-1）得到的溶液的体积之比为 $0.1\text{-}10\text{m}^2/\text{L}$ ，优选为 $0.5\text{-}5\text{m}^2/\text{L}$ ，更优选为 $1\text{-}2\text{m}^2/\text{L}$ 。

12. 根据权利要求 7-9 中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 (2) 包括以下步骤:

25 (2C-1) 制备包含式 II 所示的金属络合物的溶液,

(2C-2) 使基膜与步骤 (2C-1) 的溶液混合得到混合物, 在微波辐射条件下

使所述混合物进行聚合反应；



式 II

- 5 式 II 中，X 选自酰胺基、羰基或 C1-C6 的亚烷基；R₂、R₃ 和 R₄ 相同或不同，各自独立选自氢、C1-C6 的烷基、C1-C6 的烷氧基或卤素；M₂ 与步骤（1）中第一金属化合物中的金属原子相同，优选 M₂ 选自锆原子、铌原子、钼原子或钴原子；

- 10 优选地，步骤（2C-1）中金属络合物的溶液为金属络合物的水溶液，和/或式 II 所示的金属络合物的质量浓度为 500-20000mg/L；

优选地，步骤（2C-2）中，所述基膜的表面积与步骤（2C-1）得到的溶液的体积之比为 0.1-10m²/L，优选为 0.5-5m²/L，更优选为 1-2m²/L；

优选地，步骤（2C-2）中，所述微波辐射的微波强度为 500-2000μw/cm²，频率为 1000-200000Hz。

- 15 13. 根据权利要求 7-12 中任一项所述的方法，其特征在于，步骤（3）中，所述步骤（2）预处理后的基膜的表面积与步骤（1）得到的溶液的体积之比为（0.01-100）m²/L。

14. 根据权利要求 7-13 中任一项所述的方法，其特征在于，所述步骤（3）中的反应温度为 50-300℃，反应压力为 0.01-0.5MPa，反应时间为 1-100h，优选为 10-72h，更优选为 15-30h。

15. 根据权利要求 7-14 中任一项所述的方法，其特征在于，所述方法还包括如下步骤：

（5）对所述步骤（3）或（4）得到的金属-有机框架材料分离膜进行一次或多次修补处理。

16. 根据权利要求 7-15 中任一项所述的方法，其特征在于，所述修补处理包括如下步骤：

(A) 将金属-有机框架材料分离膜与包含第一有机溶剂、有机配体、第一金属化合物和助剂的溶液混合，得到第二混合物，所述助剂选自水或冰醋酸；

5 (B) 加热所述第二混合物，发生反应，制得金属-有机框架材料分离膜；

(C) 任选地，对所述分离膜进行清洗处理。

17. 根据权利要求 7-16 中任一项所述的方法，其特征在于，所述步骤 (B) 中的反应温度为 50-300℃，反应压力为 0.01-0.5MPa，反应时间为 1-100h，优选为 5-50h，更优选为 10-20h。

10 18. 根据权利要求 7-17 中任一项所述的方法，其特征在于，所述方法还包括如下步骤：将硅烷涂覆液涂覆在步骤 (3) 或 (4) 或 (B) 或 (C) 制得的金属-有机框架材料分离膜表面，加热所述涂覆有硅烷涂覆液的金属-有机框架材料分离膜，使硅烷涂覆液发生交联反应，即制得包括有机硅层的金属-有机框架材料分离膜；

15 优选地，所述交联反应的温度为 50-300℃，时间为 0.1-20h。

19. 根据权利要求 7-18 中任一项所述的方法制备的金属-有机框架材料分离膜。

20 20. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的金属-有机框架材料分离膜或根据权利要求 7-18 中任一项所述的方法制备的金属-有机框架材料分离膜在有机物分离中的应用。

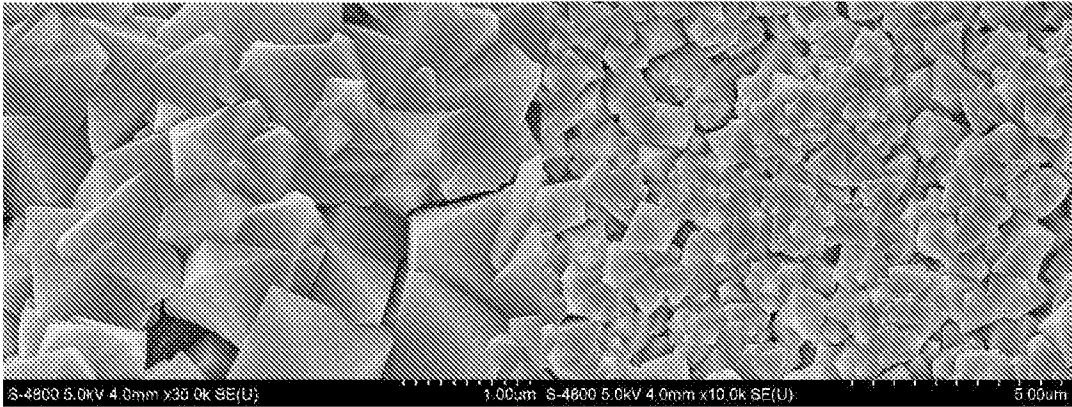


图 1

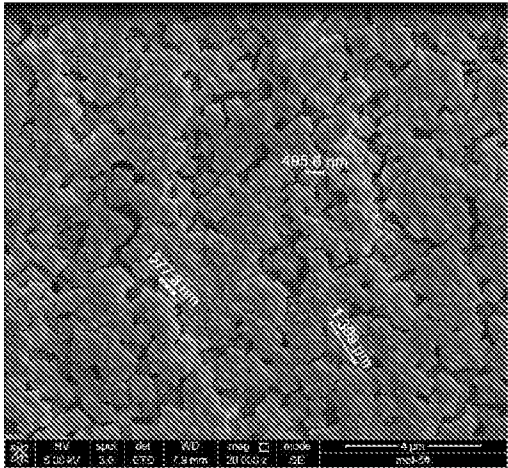


图 2

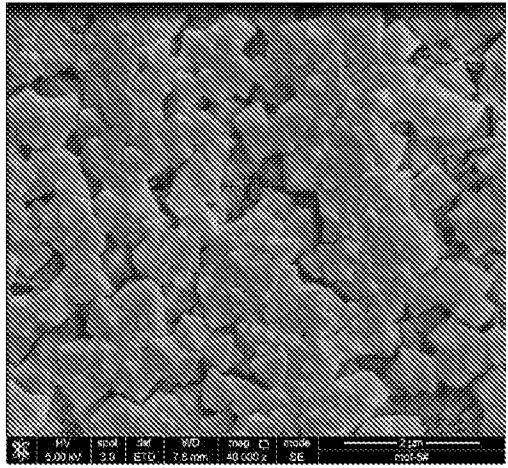


图 3

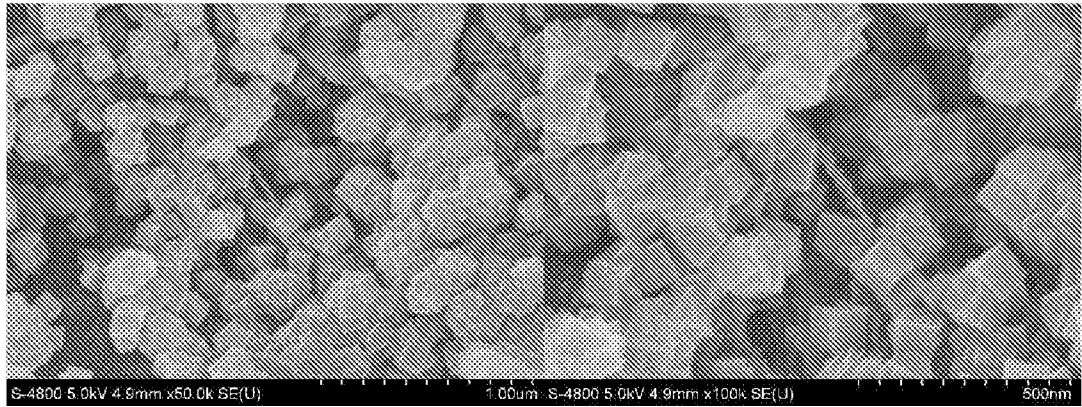


图 4

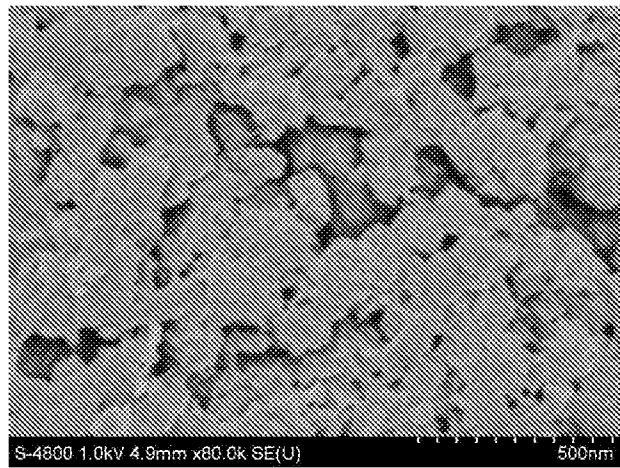


图 5

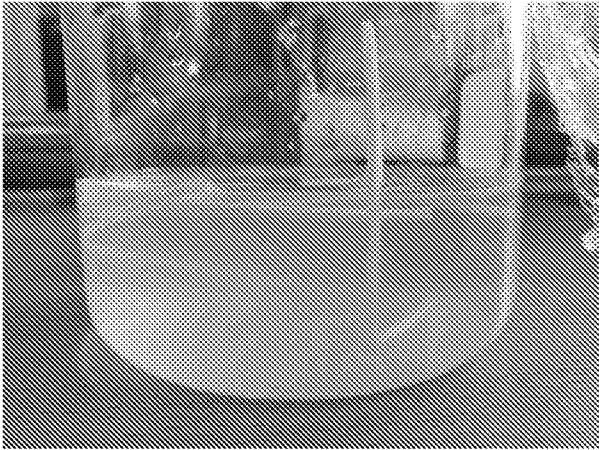


图 6

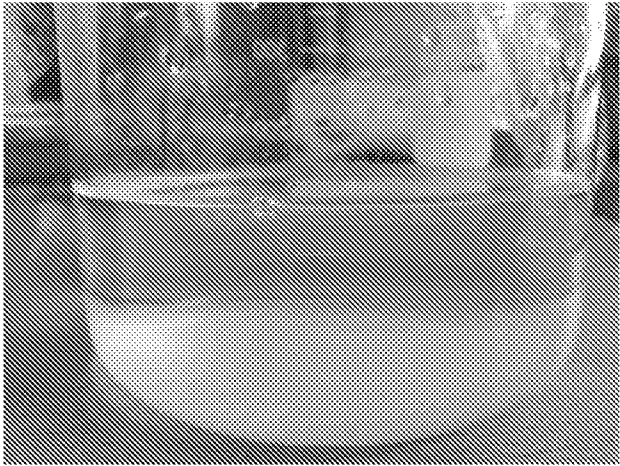


图 7

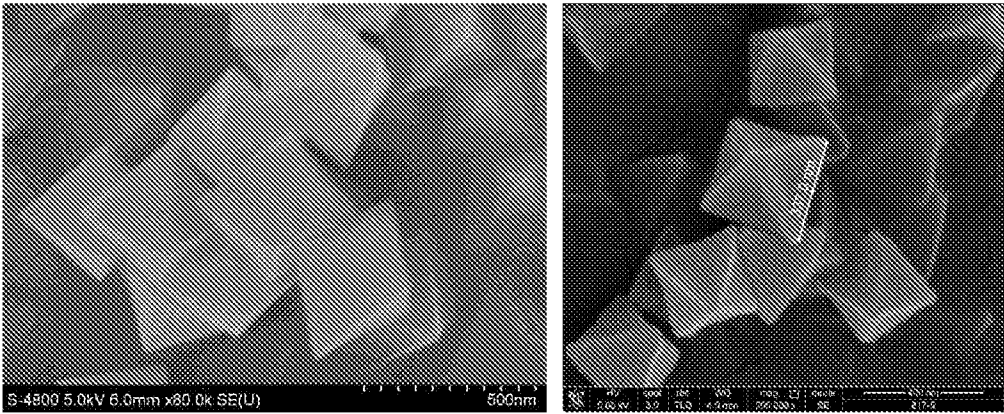


图 8

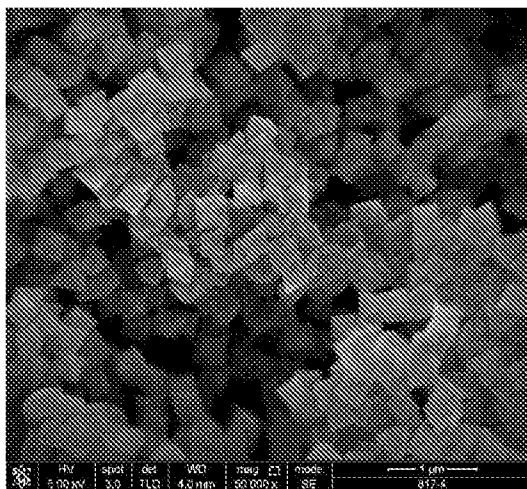


图 9

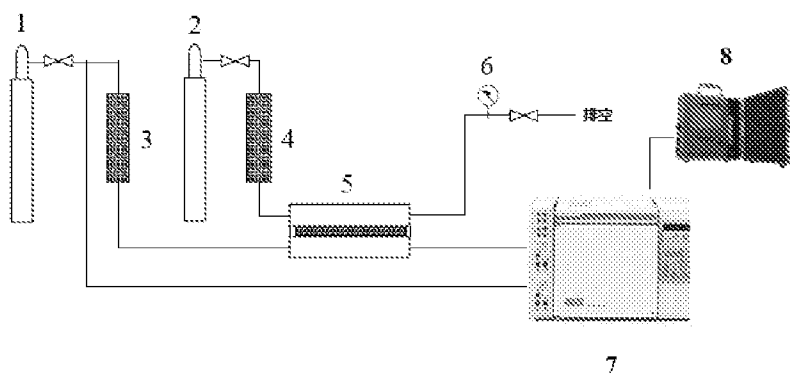


图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/124309

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 71/06(2006.01)i; B01D 71/26(2006.01)i; B01D 71/30(2006.01)i; B01D 71/36(2006.01)i; B01D 67/00(2006.01)i;
B01D 69/08(2006.01)i; B01D 53/00(2006.01)i; B01D 53/22(2006.01)i; B01J 20/22(2006.01)i; B01J 20/30(2006.01)i;
C07C 7/144(2006.01)i; C08G 83/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D,B01J,C07C,C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; CNKI; VEN; WOTXT; EPTXT; USTXT; JPTXT; STN; ISI Web of Science: 金属, 有机, 框架, 骨架, 膜, 分离, 系数, 气体, 氮气, 丙烯, 正己烷, 通量, 功能层, 多面体, 六面, 八面, 嵌入, 晶格, 孔径, 厚度, 基膜, 底膜, 聚丙烯, 聚乙烯, 聚氯乙烯, 聚四氟乙烯, 预处理, 水洗, 清洗, 干燥, 涂覆, 溶液, 聚丙烯酸, 聚乙烯醇, 金属化合物, 锆, 铌, 钼, 钴, 四氯化锆, 丙烯酸, 叔丁基丙烯酸酰胺, 亚甲基双丙烯酸酰胺, 共聚, 络合物, 附着, 浸没, 原位, 播种, 植入, 种子, 二次, 生长, 配体, 对苯二甲酸, 硝基, 溶剂, 甲基吡咯烷酮, 二甲基甲酰胺, 二甲基乙酰胺, 硅烷, 交联, metal+, organic, framework, membrane?, film?, separa+, coefficient, factor, gas, nitrogen, N2, propylene, hexane, flux, layer, polyhedron, hexahedron, octahedron, +bed+, lattice, aperture, pore, size, thickness, base+, polypropylene, PP, polyethylene, PE, polyvinyl chloride, PVC, polytetrafluoroethylene, PTFE, pretreat+, preprocess+, wash+, clean+, dry+, coating, solution, polyacrylic acid, polyvinyl alcohol, zirconium, Zr, niobium, Nb, molybdenum, Mo, cobalt, Co, ZrCl4, chloride, UIO-66, acrylic acid, acrylamide, tert +, butyl, methylene bisacrylamide, copolymer+, complex, adhe+, immer+, in situ, implant+, seed, second+, growth, ligand, terephthalic acid, nitro, solvent, methyl pyrrolidone, NMP, dimethyl formamide, DMF, dimethyl acetamide, silane, siloxane, crosslink+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 106492651 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 15 March 2017 (2017-03-15) description paragraphs [0006]-[0015], figure 1	1-5, 7-9, 13-17, 19-20
Y	CN 106492651 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 15 March 2017 (2017-03-15) description paragraphs [0006]-[0015], figure 1	6, 18
Y	CN 108939958 A (NANJING TECH UNIVERSITY) 07 December 2018 (2018-12-07) description, paragraphs [0005]-[0021]	6, 18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T”

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X”

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y”

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&”

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 July 2021

Date of mailing of the international search report

22 July 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/124309

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 106278368 A (PEKING UNIVERSITY SHENZHEN GRADUATE SCHOOL et al.) 04 January 2017 (2017-01-04) description, paragraphs [0004]-[0026]	1-5, 7-9, 13-17, 19-20
X	Shan, Bohan et al. "Influences of Deprotonation and Modulation on Nucleation and Growth of UiO-66: Intergrowth and Orientation" <i>Journal of Physical Chemistry C</i> , Vol. 122, No. 4, 02 January 2018 (2018-01-02), page 2201, column 1 to page 2205, column 2	1-5, 7-9, 13-17, 19-20
X	Wu, Feichao et al. "Synthesis of stable UiO-66 membranes for pervaporation separation of methanol/methyl tert-butyl ether mixtures by secondary growth" <i>JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE</i> , Vol. vol. 544, 13 September 2017 (2017-09-13), page 343, column 1 to page 349, column 2	1-5, 7-9, 13-17, 19-20
A	US 2018272274 A1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 27 September 2018 (2018-09-27) entire document	1-20
A	WO 2015171970 A1 (BETTERGY CORP et al.) 12 November 2015 (2015-11-12) entire document	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/124309

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	106492651	A	15 March 2017	CN	106492651	B	05 April 2019
CN	108939958	A	07 December 2018	None			
CN	106278368	A	04 January 2017	US	2018008937	A1	11 January 2018
US	2018272274	A1	27 September 2018	KR	20180108961	A	05 October 2018
				KR	101912768	B1	30 October 2018
				US	10434463	B2	08 October 2019
WO	2015171970	A1	12 November 2015	US	2015321141	A1	12 November 2015
				US	9649601	B2	16 May 2017

A. 主题的分类 B01D 71/06(2006.01)i; B01D 71/26(2006.01)i; B01D 71/30(2006.01)i; B01D 71/36(2006.01)i; B01D 67/00(2006.01)i; B01D 69/08(2006.01)i; B01D 53/00(2006.01)i; B01D 53/22(2006.01)i; B01J 20/22(2006.01)i; B01J 20/30(2006.01)i; C07C 7/144(2006.01)i; C08G 83/00(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类														
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) B01D, B01J, C07C, C08G 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS; CNTXT; CNKI; VEN; WOTXT; EPTXT; USTXT; JPTXT; STN; ISI Web of Science: 金属, 有机, 框架, 骨架, 膜, 分离, 系数, 气体, 氮气, 丙烯, 正己烷, 通量, 功能层, 多面体, 六面, 八面, 嵌入, 晶格, 孔径, 厚度, 基膜, 底膜, 聚丙烯, 聚乙烯, 聚氯乙烯, 聚四氟乙烯, 预处理, 水洗, 清洗, 干燥, 涂覆, 溶液, 聚丙烯酸, 聚乙烯醇, 金属化合物, 锆, 铈, 钼, 钴, 四氯化锆, 丙烯酸, 叔丁基丙烯酸酰胺, 亚甲基双丙烯酸酰胺, 共聚, 络合物, 附着, 浸没, 原位, 播种, 植入, 种子, 二次, 生长, 配体, 对苯二甲酸, 硝基, 溶剂, 甲基吡咯烷酮, 二甲基甲酰胺, 二甲基乙酰胺, 硅烷, 交联, metal+, organic, framework, membrane?, film?, separa+, coefficient, factor, gas, nitrogen, N2, propylene, hexane, flux, layer, polyhedron, hexahedron, octahedron, +bed+, lattice, aperture, pore, size, thickness, base+, polypropylene, PP, polyethylene, PE, polyvinyl chloride, PVC, polytetrafluoroethylene, PTFE, pretreat+, preprocess+, wash+, clean+, dry+, coating, solution, polyacrylic acid, polyvinyl alcohol, zirconium, Zr, niobium, Nb, molybdenum, Mo, cobalt, Co, ZrCl4, chloride, UIO-66, acrylic acid, acrylamide, tert+, butyl, methylene bisacrylamide, copolymer+, complex, adhe+, immer+, in situ, implant+, seed, second+, growth, ligand, terephthalic acid, nitro, solvent, methyl pyrrolidone, NMP, dimethyl formamide, DMF, dimethyl acetamide, silane, siloxane, crosslink+														
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 106492651 A (大连理工大学) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 说明书[0006]-[0015]段、图1</td> <td>1-5, 7-9, 13-17, 19-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106492651 A (大连理工大学) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 说明书[0006]-[0015]段、图1</td> <td>6, 18</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 108939958 A (南京工业大学) 2018年 12月 7日 (2018 - 12 - 07) 说明书[0005]-[0021]段</td> <td>6, 18</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 106492651 A (大连理工大学) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 说明书[0006]-[0015]段、图1	1-5, 7-9, 13-17, 19-20	Y	CN 106492651 A (大连理工大学) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 说明书[0006]-[0015]段、图1	6, 18	Y	CN 108939958 A (南京工业大学) 2018年 12月 7日 (2018 - 12 - 07) 说明书[0005]-[0021]段	6, 18
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
X	CN 106492651 A (大连理工大学) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 说明书[0006]-[0015]段、图1	1-5, 7-9, 13-17, 19-20												
Y	CN 106492651 A (大连理工大学) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 说明书[0006]-[0015]段、图1	6, 18												
Y	CN 108939958 A (南京工业大学) 2018年 12月 7日 (2018 - 12 - 07) 说明书[0005]-[0021]段	6, 18												
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。														
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> * 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 </td> <td style="vertical-align: top;"> “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件 </td> </tr> </table>			* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件										
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件													
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期												
2021年 7月 5日		2021年 7月 22日												
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员												
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		张茜 电话号码 010-62084387												

C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 106278368 A (北京大学深圳研究生院等) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 说明书[0004]-[0026]段	1-5, 7-9, 13-17, 19-20
X	Shan, Bohan et al. "Influences of Deprotonation and Modulation on Nuclea- tion and Growth of UiO-66: Intergrowth and Orientation" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, 第122卷, 第4期, 2018年 1月 2日 (2018 - 01 - 02), 第2201页第1栏-第2205页第2栏	1-5, 7-9, 13-17, 19-20
X	Wu, Feichao et al. "Synthesis of stable UiO-66 membranes for pervaporation separation of methanol/methyl tert-butyl ether mixtures by secondary growth" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, 第544卷, 2017年 9月 13日 (2017 - 09 - 13), 第343页第1栏-第349页第2栏	1-5, 7-9, 13-17, 19-20
A	US 2018272274 A1 (KOREA RES INST CHEMICAL TECH) 2018年 9月 27日 (2018 - 09 - 27) 全文	1-20
A	WO 2015171970 A1 (BETTERGY CORP等) 2015年 11月 12日 (2015 - 11 - 12) 全文	1-20

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/124309

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	106492651	A	2017年 3月 15日	CN	106492651	B	2019年 4月 5日
CN	108939958	A	2018年 12月 7日	无			
CN	106278368	A	2017年 1月 4日	US	2018008937	A1	2018年 1月 11日
US	2018272274	A1	2018年 9月 27日	KR	20180108961	A	2018年 10月 5日
				KR	101912768	B1	2018年 10月 30日
				US	10434463	B2	2019年 10月 8日
WO	2015171970	A1	2015年 11月 12日	US	2015321141	A1	2015年 11月 12日
				US	9649601	B2	2017年 5月 16日