



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113509848 A

(43) 申请公布日 2021.10.19

(21) 申请号 202110461930.7

(22) 申请日 2021.04.27

(71) 申请人 北京工业大学

地址 100124 北京市朝阳区平乐园100号

(72) 发明人 李杰 蔡鹏 王乃鑫 曹腾旋

李翀 安全福

(74) 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理
有限公司 11203

代理人 张立改

(51) Int. Cl.

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 71/60 (2006.01)

B01D 61/36 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种基于液-液界面制备聚醚嵌段酰胺渗透
汽化复合膜的方法

(57) 摘要

一种基于液-液界面制备聚醚嵌段酰胺渗透
汽化复合膜的成膜方法,属于渗透汽化膜技术领
域。将聚醚嵌段酰胺颗粒溶解于有机溶剂,每
1cm²对应的膜液体积为1~15 μL,待膜液在水面
漂浮1-100min后,将形成的分离膜粘附于聚多孔
基膜之上,重复此制备膜过程0-100次,得到聚醚
嵌段酰胺渗透汽化优先透有机物膜。此方法易操
作,流程简单,膜厚微纳米级别可调控,且有效降
低了渗孔现象导致的传质阻力,分离性能与渗透
性能较好。

1. 一种基于液-液界面制备聚醚嵌段酰胺渗透汽化复合膜的成膜方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将聚醚嵌段酰胺溶解于有机溶剂中,水浴下剧烈搅拌至溶液均匀,每6~10g聚醚嵌段酰胺颗粒溶解于90~94g有机溶剂中;将聚醚嵌段酰胺混合溶液在鼓风干燥箱静置除泡;

(2) 取超纯水,超声除泡,倾倒入容器中静置;

(3) 将步骤(1)所得聚醚嵌段酰胺溶液滴加在水面上,在液面上漂浮一段时间成膜;

(4) 将聚醚嵌段酰胺薄膜附着于有机多孔基膜上;

(5) 重复步骤(3)(4)制膜过程0-100次,得到聚醚嵌段酰胺渗透汽化优先透有机物膜。

2. 按照权利要求1所述的一种基于液-液界面制备聚醚嵌段酰胺渗透汽化复合膜的成膜方法,其特征在于,步骤(1)所用的溶解聚醚嵌段酰胺的有机溶剂可为正丁醇、异丙醇、N,N-二甲基乙酰胺、1,1,2-三氯乙烷,正丁醇/异丙醇混合溶液、乙醇/水混合溶液,优选异丙醇/正丁醇混合溶液(体积比为0.1:1~10:1)。

3. 按照权利要求1所述的一种基于液-液界面制备聚醚嵌段酰胺渗透汽化复合膜的成膜方法,其特征在于,步骤(1)所用的聚醚嵌段酰胺可为聚醚嵌段酰胺2533、3533、4033、1657,优选聚醚嵌段酰胺2533。

4. 按照权利要求1所述的一种基于液-液界面制备聚醚嵌段酰胺渗透汽化复合膜的成膜方法,其特征在于,步骤(1)40-90℃水浴剧烈搅拌至形成均匀透明,优选70-90℃。

5. 按照权利要求1所述的一种基于液-液界面制备聚醚嵌段酰胺渗透汽化复合膜的成膜方法,其特征在于,步骤(3)滴加时膜液温度在50-100℃,水温在0-20℃,每1cm²水面积对应滴加铸膜液体积范围为1μL-15μL,液面成膜时间控制在1-100min。

6. 按照权利要求1所述的一种基于液-液界面制备聚醚嵌段酰胺渗透汽化复合膜的成膜方法,其特征在于,步骤(4)所用的有机基膜为微滤膜或者超滤膜,可以为聚砜、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚醚砜、聚乙烯醇等,优选聚砜、聚四氟乙烯。

7. 按照权利要求1-6任一项所述的方法制备得到的一种基于液-液界面制备聚醚嵌段酰胺优先透有机物渗透汽化复合膜。

8. 按照权利要求1-6任一项所述的方法制备得到的一种基于液-液界面制备聚醚嵌段酰胺优先透有机物渗透汽化复合膜的应用,用于渗透汽化膜分离技术分离醇-水、有机溶剂-水及丙酮-乙醇-丁醇混合体系等。

一种基于液-液界面制备聚醚嵌段酰胺渗透汽化复合膜的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种渗透汽化复合膜制备方法,具体地说涉及一种基于液-液界面制备聚醚嵌段酰胺优先透有机物复合膜的方法,属于膜分离技术领域。

背景技术

[0002] 化石燃料的过度消耗导致生态环境恶化,如酸雨、全球变暖等,发展可再生能源是亟待解决的问题。生物醇作为一种新型可再生能源,在世界范围内引起了广泛的研究与关注。将生物发酵和渗透汽化膜分离技术耦合可以实现乙醇的连续发酵和浓缩,同时降低乙醇对微生物的抑制作用,具有较好的应用前景。渗透汽化的核心是具有高选择性与渗透性的分离膜,而膜的分离性能主要受膜材料和膜结构的影响。目前,用于优先透有机物的渗透汽化膜材料主要包括疏水亲有机物的聚合物材料,其中,聚醚嵌段酰胺是由硬段聚酰胺与软段聚醚共聚而成的线性链状热塑性弹性体。柔软的聚醚段提供了好的渗透性,且对有机溶剂的良好亲和力,而坚硬的聚酰胺段为膜提供了必要的机械支撑。高含量的聚醚段使膜将产生良好的流动性和选择性,从而提高渗透产物的选择性与通量。但是其对乙醇等有机物的选择性与透过性较低,难以达到工业应用的需求。其主要原因是无法获得最佳的膜结构,从而导致分离性能较差。

[0003] 目前,由分离层和支撑层构筑的复合膜得到了大家的广泛关注。复合膜的制备方法对膜结构有重要的影响,目前复合膜的制备方法主要有刮涂法、浸渍-提拉法、旋涂法等。这些方法都是将铸膜液以体相接触多孔支撑基膜表面形成液-固界面,待溶剂挥发后,聚醚嵌段酰胺在多孔支撑体表面与孔内部形成分离层。膜液在多孔支撑层表面复合时的膜液渗入支撑层孔内部的“孔渗现象”易使分离层表面产生缺陷,只能通过增加分离层厚度(微米级)弥补缺陷,从而导致传质阻力增大,渗透通量降低。

发明内容

[0004] 本发明的目的是制备一种高选择性、高通量的、膜厚在微纳米级别可控的优先透有机物渗透汽化复合膜。通过将铸膜液滴加在水面铺展与相转化成膜后,将聚醚嵌段酰胺薄膜复合在多孔基底上,形成渗透汽化复合膜用于有机物-水的分离。本发明提供一种基于液-液界面制备聚醚嵌段酰胺优先透有机物渗透汽化复合膜的成膜方法,用于提高渗透通量及选择性,有效的控制了渗孔现象,降低了传质阻力,提高渗透效率。包括以下步骤:

[0005] (1) 将聚醚嵌段酰胺溶解于有机溶剂中,水浴下剧烈搅拌至溶液均匀,每6~10g聚醚嵌段酰胺颗粒溶解于90~94g有机溶剂中;将聚醚嵌段酰胺混合溶液在鼓风干燥箱静置除泡;

[0006] (2) 取超纯水,超声除泡,倾倒入容器中静置;

[0007] (3) 将步骤(1)所得聚醚嵌段酰胺溶液滴加在水面上,在液面上漂浮一段时间成膜;

- [0008] (4) 将聚醚嵌段酰胺薄膜附着于有机多孔基膜上；
- [0009] (5) 重复步骤(3)(4)制膜过程0-100次,得到聚醚嵌段酰胺渗透汽化优先透有机物膜。
- [0010] 本发明中,步骤(1)所用的溶解聚醚嵌段酰胺的有机溶剂可为正丁醇、异丙醇、N,N-二甲基乙酰胺、1,1,2-三氯乙烷,正丁醇/异丙醇混合溶液、乙醇/水混合溶液,优选异丙醇/正丁醇混合溶液(体积比为0.1:1~10:1)；
- [0011] 步骤(1)所用的聚醚嵌段酰胺可为聚醚嵌段酰胺2533、3533、4033、1657,优选聚醚嵌段酰胺2533。
- [0012] 步骤(1) 40-90℃水浴剧烈搅拌至形成均匀透明,优选70-90℃。
- [0013] 步骤(3)滴加时膜液温度在50-100℃,水温在0-20℃,每1cm²水面积对应滴加铸膜液体积范围为1μL-15μL,液面成膜时间控制在1-100min。
- [0014] 步骤(4)所用的有机基膜为微滤膜或者超滤膜,可以为聚砜、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚醚砜、聚乙烯醇等,优选聚砜、聚四氟乙烯。
- [0015] 本发明方法制备得到的聚醚嵌段酰胺优先透有机物渗透汽化复合膜的应用,用于渗透汽化膜分离技术分离醇-水,有机溶剂-水及丙酮-乙醇-丁醇混合体系等。
- [0016] 本发明的技术原理：
- [0017] 本发明通过聚醚嵌段酰胺将液-液界面成膜多孔基膜复合,从而在保证分离层致密性的基础上有效降低膜液“渗孔”现象,分离层厚度微纳米级别可调控,提高传质效率,达到高的通量及较高的选择性。液-液界面形成聚醚嵌段酰胺膜,分为液滴铺展与相转换两个过程。根据热力学相关理论,液体A(膜液)可在液体B(水)表面自发铺展,需满足两点:(1)液体B的表面张力大于液体A;(2)二者的表面张力差大于二者的界面张力差。此外,铸膜液在液面铺展后形成薄膜的过程是一个相转化的过程,即:膜液与液面接触后,聚合物溶液A中溶剂和液体B中非溶剂之间发生扩散,聚合物溶液从原溶液中变成固相分离出来。需通过调控聚合物浓度、溶剂与非溶剂的成分与比例、膜液与水温差异、成膜时间等影响因素,以制得完整致密的渗透汽化膜。此外,由于聚醚嵌段酰胺材料的特殊结构,硬段聚酰胺与软段聚醚的交替,在保证其自身支撑性的同时,可选择高含量的聚醚段,以增强分子链流动性,达到提高选择性与渗透性的目的。

附图说明：

- [0018] 图1聚醚嵌段酰胺膜表面扫描电镜表征；
- [0019] 具体实施方法：
- [0020] 下面结合附图和具体实施例对本发明作详细的说明,但本发明并不限于以下实施例。
- [0021] 实施例1
- [0022] (1) 7.0g聚醚嵌段酰胺(pebax 2533)与93g异丙醇/正丁醇(69.75g/23.25g)混合,在80℃水浴下剧烈搅拌4h,至混合溶液均匀透明。然后将混合溶液放入60℃烘箱,除泡24h以上。
- [0023] (2) 向容器各加入250ml超声除泡后的超纯水,静置15min。
- [0024] (3) 吸取800μL聚醚嵌段酰胺膜液,距离水面2mm左右滴加膜液,每1cm²对应的膜液

体积为4.5 μ L,成膜40min,膜液温度60 $^{\circ}$ C,水温为10 $^{\circ}$ C。

[0025] (4) 将聚醚嵌段酰胺薄膜复合于聚四氟乙烯基膜上。

[0026] (5) 将制作的复合膜立即放入100 $^{\circ}$ C烘箱烘干24h,之后60 $^{\circ}$ C烘干4天,制备出如附图所示的膜;

[0027] 将制成的渗透汽化复合膜用于乙醇/水渗透汽化分离,原料液为5wt%的乙醇/水溶液,渗透测压力小于600Pa,对乙醇/水分离因子及通量分别为4.39和20129g \cdot m $^{-2}$ h $^{-1}$ 。

[0028] 实施例2

[0029] (1) 7.0g聚醚嵌段酰胺(pebax 2533)与93g异丙醇/正丁醇(69.75g/23.25g)混合,在80 $^{\circ}$ C水浴下剧烈搅拌4h,至混合溶液均匀透明。然后将混合溶液放入60 $^{\circ}$ C烘箱,除泡24h以上。

[0030] (2) 向容器各加入250ml超声除泡后的超纯水,静置15min。

[0031] (3) 吸取600 μ L聚醚嵌段酰胺膜液,距离水面2mm左右滴加膜液,每1cm 2 对应的膜液体积为3.4 μ L,成膜40min,膜液温度60 $^{\circ}$ C,水温为10 $^{\circ}$ C。

[0032] (4) 将聚醚嵌段酰胺薄膜复合于聚四氟乙烯基膜上。

[0033] (5) 将制作的复合膜立即放入100 $^{\circ}$ C烘箱烘干24h,之后60 $^{\circ}$ C烘干4天。

[0034] 将制成的渗透汽化复合膜用于乙醇/水渗透汽化分离,原料液为5wt%的乙醇/水溶液,渗透测压力小于600Pa,对乙醇/水分离因子及通量分别为3.96和23132g \cdot m $^{-2}$ h $^{-1}$ 。

[0035] 实施例3

[0036] (1) 7.0g聚醚嵌段酰胺(pebax 2533)与93g异丙醇/正丁醇(69.75g/23.25g)混合,在80 $^{\circ}$ C水浴下剧烈搅拌4h,至混合溶液均匀透明。然后将混合溶液放入60 $^{\circ}$ C烘箱,除泡24h以上。

[0037] (2) 向容器各加入250ml超声除泡后的超纯水,静置15min。

[0038] (3) 吸取400 μ L聚醚嵌段酰胺膜液,距离水面2mm左右滴加膜液,每1cm 2 对应的膜液体积为2.3 μ L,成膜40min,膜液温度60 $^{\circ}$ C,水温为10 $^{\circ}$ C。

[0039] (4) 将聚醚嵌段酰胺薄膜复合于聚四氟乙烯基膜上。

[0040] (5) 将制作的复合膜立即放入100 $^{\circ}$ C烘箱烘干24h,之后60 $^{\circ}$ C烘干4天。

[0041] 将制成的渗透汽化复合膜用于乙醇/水渗透汽化分离,原料液为5wt%的乙醇/水溶液,渗透测压力小于600Pa,对乙醇/水分离因子及通量分别为3.83和20157g \cdot m $^{-2}$ h $^{-1}$ 。

[0042] 实施例4

[0043] (1) 7.0g聚醚嵌段酰胺(pebax 2533)与93g异丙醇/正丁醇(69.75g/23.25g)混合,在80 $^{\circ}$ C水浴下剧烈搅拌4h,至混合溶液均匀透明。然后将混合溶液放入60 $^{\circ}$ C烘箱,除泡24h以上。

[0044] (2) 向容器各加入250ml超声除泡后的超纯水,静置15min。

[0045] (3) 吸取300 μ L聚醚嵌段酰胺膜液,距离水面2mm左右滴加膜液,每1cm 2 对应的膜液体积为1.7 μ L,成膜40min,膜液温度60 $^{\circ}$ C,水温为10 $^{\circ}$ C。

[0046] (4) 将聚醚嵌段酰胺薄膜复合于聚四氟乙烯基膜上。

[0047] (5) 将制作的复合膜立即放入100 $^{\circ}$ C烘箱烘干24h,之后60 $^{\circ}$ C烘干4天。

[0048] 将制成的渗透汽化复合膜用于乙醇/水渗透汽化分离,原料液为5wt%的乙醇/水溶液,渗透测压力小于600Pa,对乙醇/水分离因子及通量分别为3.77和23409g \cdot m $^{-2}$ h $^{-1}$ 。

[0049] 实施例5

[0050] (1) 7.0g聚醚嵌段酰胺 (pebax 2533) 与93g异丙醇/正丁醇 (69.75g/23.25g) 混合, 在80℃水浴下剧烈搅拌4h, 至混合溶液均匀透明。然后将混合溶液放入60℃烘箱, 除泡24h以上。

[0051] (2) 向容器各加入250ml超声除泡后的超纯水, 静置15min。

[0052] (3) 吸取200μL聚醚嵌段酰胺膜液, 距离水面2mm左右滴加膜液, 每1cm²对应的膜液体积为1.2μL, 成膜40min, 膜液温度60℃, 水温为10℃。

[0053] (4) 将聚醚嵌段酰胺薄膜复合于聚四氟乙烯基膜上。

[0054] (5) 将制作的复合膜立即放入100℃烘箱烘干24h, 之后60℃烘干4天。

[0055] 将制成的渗透汽化复合膜用于乙醇/水渗透汽化分离, 原料液为5wt%的乙醇/水溶液, 渗透测压力小于600Pa, 对乙醇/水分离因子及通量分别为3.75和21154g·m⁻²h⁻¹。

[0056] 实施例6

[0057] (1) 7.0g聚醚嵌段酰胺 (pebax 2533) 与93g异丙醇/正丁醇 (69.75g/23.25g) 混合, 在80℃水浴下剧烈搅拌4h, 至混合溶液均匀透明。然后将混合溶液放入60℃烘箱, 除泡24h以上。

[0058] (2) 向容器各加入250ml超声除泡后的超纯水, 静置15min。

[0059] (3) 吸取100μL聚醚嵌段酰胺膜液, 距离水面2mm左右滴加膜液, 每1cm²对应的膜液体积为0.6μL, 成膜40min, 膜液温度60℃, 水温为10℃。

[0060] (4) 将聚醚嵌段酰胺薄膜复合于聚四氟乙烯基膜上。

[0061] (5) 将制作的复合膜立即放入100℃烘箱烘干24h, 之后60℃烘干4天。

[0062] 将制成的渗透汽化复合膜用于乙醇/水渗透汽化分离, 原料液为5wt%的乙醇/水溶液, 渗透测压力小于600Pa, 对乙醇/水分离因子及通量分别为3.64和18591g·m⁻²h⁻¹。

[0063] 实施例7

[0064] (1) 7.0g聚醚嵌段酰胺 (pebax 2533) 与93g异丙醇/正丁醇 (69.75g/23.25g) 混合, 在80℃水浴下剧烈搅拌4h, 至混合溶液均匀透明。然后将混合溶液放入60℃烘箱, 除泡24h以上。

[0065] (2) 向容器各加入250ml超声除泡后的超纯水, 静置15min。

[0066] (3) 吸取50μL聚醚嵌段酰胺膜液, 距离水面2mm左右滴加膜液, 每1cm²对应的膜液体积为0.3μL, 成膜40min, 膜液温度60℃, 水温为10℃。

[0067] (4) 将聚醚嵌段酰胺薄膜复合于聚四氟乙烯基膜上。

[0068] (5) 将制作的复合膜立即放入100℃烘箱烘干24h, 之后60℃烘干4天。

[0069] 将制成的渗透汽化复合膜用于乙醇/水渗透汽化分离, 原料液为5wt%的乙醇/水溶液, 渗透测压力小于600Pa, 对乙醇/水分离因子及通量分别为3.43和19316g·m⁻²h⁻¹。

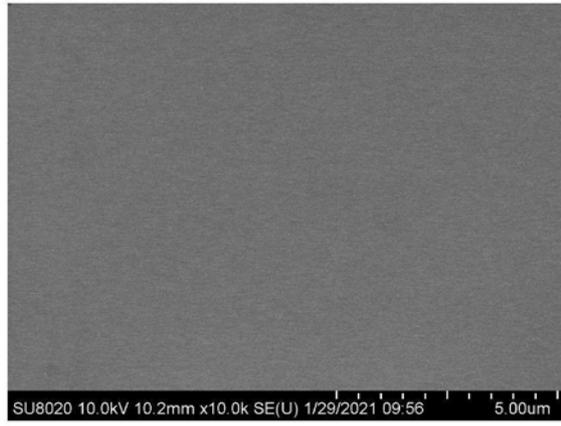


图1