[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1032242C

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92103679.5

[51]Int.Cl[6]

[45]授权公告日 1996 年 7 月 10 日

B01D 69/12

[24]颁证日 96.3.23

[21]申请号 92103679.5

[22]申请日 92.4.21

[30]优先权

[32]91.4.22 [33]US[31]688,327

[73]专利权人 联合碳化工业气体技术公司 地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 B·比克森 J·K·纳尔逊

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华

B01D 69/08

B01D 71/68 B01D 67/00

权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 气体分离复合膜的活性处理

[57]摘要

本发明涉及通过用处理试剂处理气体分离层制造气体分离复合膜的方法，该处理试剂能与处理过的气体分离复合膜形成离子键。本发明还涉及膜的制造和利用该改进的膜进行气体分离的工艺。

权 利 要 求 书

1、一种由上面沉积有至少一个气体分离层的多孔衬底组成的气体分离复合膜，在所说气体分离层上有一种与该气体分离层之间实现离子键合、配位键合或氢键合的处理试剂，这种处理试剂在20℃时的表面张力小于40达因／cm并低于该气体分离层的表面张力，从而降低了该气体分离层的表面能。

2 、如权利要求1 所述的气体分离复合膜，其中所说的处理试剂是一种能同该气体分离层离子键合的活化反应官能低聚物或共聚物。

3 、如权利要求2 所述的气体分离复合膜，其中所说的处理试剂是单官能的。

4 、如权利要求2 所述的气体分离复合膜，其中所说的处理试剂是多官能的。

5 、如权利要求1 所述的气体分离复合膜，其中所说的处理试剂的表面张力是在30达因／cm以下。

6 、如权利要求1 所述的气体分离复合膜，其中所说的膜是一个空心纤维。

7 、如权利要求6 所述的气体分离复合膜，其中所说的空心纤维衬底是一种聚砜。

8 、如权利要求1 所述的气体分离复合膜，其中所说的处理试剂的分子量在200以上。

9 、如权利要求1 所述的气体分离复合膜，其中所说的气体分离层是一种磺化的聚砜。

10、如权利要求1 所述的气体分离复合膜，其中所说的气体分离

层是磺化聚亚苯基氧化物。

11、如权利要求1 所述的气体分离复合膜，其中所说的处理试剂是一种氨基官能硅氧烷。

12、如权利要求1 所述的气体分离复合膜，其中所说的处理试剂是含有氨基官能团全氟代烃或含有全氟代烃基的氨基官能硅氧烷。

13、一种由表面上沉积有至少一个气体分离层的多孔衬底组成的气体分离复合膜的制作方法，其包括使该气体分离复合膜的表面同一种能同该气体分离层材料之间实现离子键合、配位键合或氢键合的处理试剂，这种处理试剂在20℃时的表面张力小于40达因／cm并低于该气体分离层的表面张力，从而降低了该气体分离层的表面能。

14、如权利要求13所述的方法，其中所说处理试剂的注入与该气体分离层材料的注入相反。

15、如权利要求13所述的方法，其中在所说膜的两侧保持着一个压力差。

16、如权利要求13所述的方法，其中所说的处理试剂是能同该气体分离层形成离子键合的活化官能的低聚物或共聚物。

17、如权利要求16所述的方法，其中所说的处理试剂是单官能的。

18、如权利要求16所述的方法，其中所说的处理试剂是多官能的。

19、如权利要求16所述的方法，其中所说的处理试剂是氨基官能的硅氧烷。

20、如权利要求16所述的方法，其中所说的处理试剂是含有氨基官能团的全氟代烃或含有全氟代烃的氨基官能的硅氧烷。

21、如权利要求13所述的方法，其中所说的气体分离复合膜需经过烃清洗处理过程。

22、一种用于从一种混合物中使第一种气体至少能同另一种外气体组分分离的工艺，包括使该混合物同一气体分离复合膜接触，该气体分离膜是由表面上至少沉积有一个气体分离层的多孔衬底组成，在该气体分离层上有同该气体分离层之间实现离子键合、配位键合或氢键合的处理试剂，这种处理试剂在20℃时的表面张力小于40达因／cm并低于该气体分离层的表面张力，从而降低了该气体分离层的表面能。

23、如权利要求22所述的工艺，其中所说的处理试剂是能同该气体分离层形成离子键合的活化的官能的低聚物或聚合物。

24、如权利要求23所述的工艺，其中所说的处理试剂是单官能的。

25、如权利要求23所述的工艺，其中所说的处理试剂是多官能的。

26、如权利要求23所述的工艺，其中所说的处理试剂是氨基官能的硅氧烷。

27、如权利要求23所述的工艺，其中所说的处理试剂是含有氨基官能团的全氟代烃或含有全氟代烃基的氨基官能硅氧烷。

28、如权利要求22所述的工艺，其中所说的膜是空心纤维。

29、如权利要求22所述的工艺，其中该表面张力在30达因／cm以下。

30、如权利要求11所述的工艺，其中该处理试剂的分子量在200以上。

31、如权利要求22所述的工艺，其中所说的气体分离层是一种磺化聚砜。

32、如权利要求22所述的工艺，其中所说的气体分离层是一种磺化聚亚苯基氧化物。

说 明 书

气体分离复合膜的活性处理

本发明涉及了用处理试剂处理气体分离复合膜的工艺过程，以改进所说气体分离层的抗溶解能力，同时修补了气体分离膜的缺陷。

利用非对称的复合膜可以把气体混合物中的一种组分同另一种组分分离出来是公知的技术。对于实际工业生产中使用的复合膜的要求必须是坚固耐用和基本上无缺陷，以及对所需要的气体组分的选择性达到可接受的程度和对于气体混合物中要快速透过的组分表现出高的渗透率。然而沉积在一个衬底表面上的气体分离层常常不能充分满足这些要求，例如它不能提供足够的抗气体／蒸汽混合物的溶解性，这种气体或蒸汽混合物在分离过程中可能冷凝到膜的表面上，这种分离层还可能含有残余的微气孔或其它缺陷。为此，人们为了改进复合膜的结构和效率正在不懈地努力工作。

整体复盖的非对称膜被广泛用于气体分离工艺中。尽管制造基本上无缺陷的超高流量的非对称膜是公知的技术，参见美国专利4902422和 4772392号，但是这种制造方法被认为是非常困难的。因此，为了有效地消除在超薄膜中可能存在的缺陷而对气体分离膜进行处理是已有技术中通用的方法。H enis和T ripodi在美国专利4230463 号中已经提出利用一个涂层来复盖住在非对称气体分离膜中的缺陷。用这种涂层工艺产生出来的典型的多组分膜是一种在由一种玻璃状聚合物组成的非对称膜表面上的硅橡胶涂层。关于其它的矫正缺陷的方法可以

参考美国专利4877528、4746333和4776936号。

通过把一个薄的气体分离层沉积在一个多孔的基底上可以制作出不同种类的气体分离膜，即复合膜，其中沉积层的材料确定了整个结构的气体分离特性。因为这些复合膜允许把特定的气体分离应用的要求和多孔基底的工程设计上的要求隔离开，所以这些复合膜往往是比较可取的。在已有技术中有各种用于制造复合膜分离材料，基底结构和膜的制造方法，典型的例子可以在美国专利 4243701 ，3980456 ，4602911和4881954中找到。

在制造无缺陷的气体分离复合膜时也遇到一些困难，特别是采用具有高内聚能密度的气体分离材料，例如含有离子基的聚合物材料时。我们已发现，通过采用材料的稀释溶液对气体分离层本身进行处理可以矫正这种复合膜的某些缺陷，这种稀释溶液同气体分离层的材料产生化学反应或生成离子键。除了改进气体分离性能之外，本发明的膜还往往表现出优越的抗溶解特性。

W．R．B rowall在1976年9月14日所批准的美国专利3980456号中披露了一种工艺方法，即用在复合膜整个表面上铸塑一层密封聚合物材料，从而复盖住复合膜的整个表面，用这种工艺方法修补复合膜的裂口（栏2，行37—40）以便于复盖住表面的颗粒杂质和封住针孔。B．B ikson等人在1988年8月30日批准的美国专利4767422 号中公开了一个利用一种易挥发的溶剂，加入或不加入微量填加剂，然后进行蒸发对复合膜进行后处理的方法来修复复合膜上缺陷的工艺。在美国专利3980456和4767422号中，关于用活化处理试剂和金属离子键合一个活化处理试剂加到气体复合膜的分离层上以对复合膜的气体分离层进行处理的构思既没有提出，也没有描述。

由I．Cabasso等人在1986年7月29日公布的美国专利4602922号中公开了通过在高孔隙聚合物衬底的表面上沉积一薄层氨基有机官能聚硅氧烷的改进复合膜的制备工艺，其衬底聚合物，例如是聚砜衬底，然后在现场使氨基氧烷单元同聚氨脂交联，并且利用交联的聚硅氧烷作为有孔的层，将一个气体分离层复盖在该有孔层上，以便提供一个分离系数比交联的聚硅氧烷高的双层复合膜。

由Riley等人在1981年1月6日公布的美国专利4243701 号中公开了一个通过一个含有形成预聚物的半透气体分离膜混合物和交联剂的溶液模压基体的表面的方法，完成一个已加工的多孔基底膜的涂复，然后对涂复过的表面加热，以使该聚合物交联形成复合膜。在该专利中没有公开或提出用一种活化处理试剂对一个已加工的复合膜进行处理的方案。

由 D．T．Friesen 等人在 1989 年10月31日公布的美国专利4877528 号中公开了接枝过的硅氧烷纤维素半透膜。非对称纤维素气体分离膜的气体分离层中的缺陷是用共价键合的含有对该纤维素材料有官能基的聚硅氧烷封住的。使这两种材料反应，然后借助醚、酯、酰胺或丙烯酸酯键形成选择性改善的一种接枝过的硅氧烷纤维素膜。

O．M．Ekiner等人在1989年9月5日公布的美国专利4863496号中公开了用于气体分离膜的活性后处理。特别是这个公开的工艺必需把一个活化的单体材料涂到气体分离膜表面上，并且使涂在气体分离膜表面上的单体材料聚合，以便使至少一对气体的选择透气性得到改进。

Y．Nakagawa等人在1987年1月6日公布的美国专利4634531号中涉及了至少用两种不同的可溶于水的有机材料半透气膜的处理工序，

这些有机材料在该半透气膜表面上发生反应，并生成一种不溶于水或微溶于水的材料。这个发明要求用水状溶液材料的至少两个相继进行处理的一种混合物，这些材料一旦接触就会发生反应，例如第一次处理用一种含水的胺溶液，随后用含水的醛溶液进行第二次处理。这一系列的处理工序是要在非对称膜表面上复盖上一层涂层，或是在由一个上面涂有一层薄膜阻挡层的基底组成的复合膜表面上涂上一层涂层。由这个发明所完成的处理是用作在非对称膜的表面和处理过的复合膜表面上形成一个附加层。这个专利给出了在复合膜上形成一个附加层的技术教导，但是它没有提出或披露用处理剂对复合膜本身的气体分离层进行处理的构思，这种处理试剂将同气体分离层发生反应或同复合膜的气体分离层本身形成离子键结合。

本发明涉及了通过利用一种化学活性材料的稀释溶液对所述的复合膜的气体分离层进行处理而改善复合膜的分离性能的方法，这些化学活性材料同气体分离层反应或同气体分离层离子键合，在改进气体分离层的同时，基本上复盖住在气体分离层中可能存在的缺陷，从而改善了所制备的气体分离膜的性能。在本发明的复合膜中气体的分离作用几乎完全是由气体分离层提供的，而不是由多孔基底或衬底提供的。

本发明给出了用于处理复合膜的气体分离层的方法，从而改变了分离层的有机化学结构，并同时密封住残留在表面上的例如针孔和小残余气孔等缺陷；本发明还涉及了关于使用分离气体混合物处理过的膜的工艺过程。这是通过一种材料的稀释溶液对复合膜的气体分离层进行处理而完成的，这种材料的稀释溶液同气体分离层材料发生反应并能使复合膜的表面张力（表面能）降低。

已知复合膜是至少由两层构成的，即一个多孔基底和至少一层沉积在该基底表面上的气体分离层。例如，上面已经沉积有一层磺化的聚砜气体分离层的空心聚砜纤维多孔衬底。这仅是公知技术中的各种衬底和各种气体分离层的一个例子。本发明总的说来涉及复合膜本身，其中的主要内容包括：（i）含有同按本发明的工艺涂复处理试剂发生反应基的气体分离层，以及（ii）采用处理试剂将显著地降低该复合膜的表面能。在本发明整个说明书中所用的术语“处理试剂”（或与其等同的词）是指一种同组成气体分离层材料发生反应的材料和由此降低复合膜表面能两种含义。

按照本发明的方法进行后处理的复合膜可以由一个或多个沉积在一个基底上的涂层组成。然而不难理解，那个外层即气体分离层是决定着这些处理的复合物的最终的气体分离特性的。

采用本发明方法的一个突出优点是使后处理材料和气体分离层复合膜材料之间实现直接的化学键合或增强物理作用。这种后处理材料同气体分离层材料发生反应。这个相互作用改进了抗溶解性能，并且是通过在后处理材料和气体分离层材料之间的直接离子键合完成的；这个作用或是通过例如在后处理材料的伯氨基和气体分离层材料的过渡金属平衡离子，即C_0和C_u之间的配位键完成的；或是借助于增加在后处理材料和气体分离层材料之间的氢重键来完成。术语“反应”是意味着后处理过的分离层抗溶解性能基本上提高了，并且可以通过一个后续的溶剂清洗操作而去掉。术语“反应”包括上述的作用现象。本发明方法的另一个突出优点是利用处理试剂材料使复合膜的气体分离层的表面张力（表面能量）显著降低；这种处理材料的临界表面张力在20℃时通常小于约40达因／cm，最好是在约30达因／cm以下。我

们已经知道虽然处理过的气体分离层的表面张力显著地低于原来未处理过的气体分离层的表面张力，但是可以比处理材料的表面张力稍高一此，特别是当沉积后的材料的厚度在50Å 以下时，这种情况更为明显。关于处理材料（包括液体和固体的）表面张力的数值可以参考有关的出版物，例如“ O rganic S olvents P hysical P roperties and Methods of P urification”，T echniq ues of C hemistry, V olume I I，J . A . R addick, W. B . B unger and T . K . S akayo, John Wiley & S ons, 1986；或用公知的方法进行测定，例如“ P hysical C hemistry of S urfaces ”，A . W. A damson, I nterscience P ublishers, 1976进行测定的。

这种后处理材料是从一个流体溶剂系统中获得的，最好是一种稀释溶液或有时是一种精细的悬浮液。对于后处理材料的溶剂系统应该具有比较好的挥发性并能同复合膜的构成材料相匹配，即溶剂系统不能使气体分离层材料或多孔基底结构的复合物溶解或过度膨胀。典型的溶剂可以包括脂族烃类，例如戊烷，已烷，环已烷，等等；氯化烃.氟化烃或氯氟烃；醇，例如甲醇、乙醇或它们同水或低分子量酮的混合物等。

还应指出的是，虽然通常是在复合膜的气体分离层靠没有被多孔基底结构支撑的那一侧进行处理，但往往也可以对多孔基，底结构支撑的一侧进行同样的处理。为了保证整个膜表面同后处理溶液相接触，有时在膜的两侧加一个压力差是有利的。例如，可以在与后处理溶液相接触的膜的一侧相反的一侧抽真空。当然所加的压力差不能超过膜结构的屈服点。

用一种处理试剂的稀释溶液处理复合膜的气体分离层。这种溶液

可以含有占处理试剂重量5%或者以上的，然而最好是小于2%。用于制备该稀释液的溶剂对复合膜材料（包括基底和气体分离层材料两者）是没有溶解能力的，但对处理材料是有溶解能力的，它可以是一种单一的溶剂也可以是一种混合的溶剂。它还可以是一种使复合膜的气体分离层材料轻度膨胀的试剂；这对要进一步进行处理的工序是有利的。继这个处理工序之后，往往是跟着进行清洗工序，以便清除剩余没有反应的材料。稀释处理试剂溶液最好是含有一些不同该气体分离层反应或不能同该气体分离层形成离子键合的混合物材料，这些混合物材料还可以是低和高分子量的齐聚物和／或聚合物。采用含有同复合膜气体分离层不能进行反应的，而含有可以经过交联而产生与活性处理试剂相连通的网的官能团材料的活化处理试剂混合物是特别有利的。这种交联是在对复合膜完成处理和完全除去挥发的溶剂系统之后进行的。在温度增高时，所产生交联的含有活性基的聚硅氧烷材料是特别有用的。活化处理试剂至少应占该总固体含量的25%，以及所有的处理材料还都应满足使表面张力达到约40达因／cm以下的要求。

处理材料应包含至少一个对气体分离层材料反应的基；例如在处理材料中的氨基将同在气体分离层材料中的一个磺基反应，反之亦然。处理材料可以是单官能或多官能的，如果是多官能的，则这个处理会产生交联，处理材料最好是多官能的。

经过本发明方法处理过的复合膜表面层将含有典型的离子基，例如磺基，亚磺基，羧基，磷的等等化合物，这些化合物可以利用含有碱性基的，例如伯，仲，叔和季胺基进行有效的处理，以便在复合材料和处理材料之间产生离子键结合。相反地，复合膜分离层可以含有碱性基，而处理材料可以含有酸性基。气体分离层材料的例子包括阳

离子交换材料，例如磺化聚砜，磺化聚苯乙烯，磺化聚芳基醚酮，磺化聚亚苯基氧化物或者倒过来，包括阴离子交换材料，例如聚乙烯胺，聚乙烯吡啶，聚砜和用氨基官能基改性的聚亚苯基氧化物等。

在复合物表面层的离子基浓度范围的下限可以为 0.1meq／g和更低，其上限可以为 3meq／g和更高，其典型范围是在0.5～2meq／g之间，并包括酸性基和碱性基在内。在复合膜的表面层包含酸性基的情况下，这些基还可以用碱的，碱土金属、过渡金属，或者有机阳离子部分或全部地中和。进一步还可以发现，甚至在复合膜表面层内的所有酸性基，例如在复合物层中的过渡金属离子和处理材料中的氨基之间的配位键，或者通过多氢键，借助处理材料的碱性基仍可以产生一个强键。进一步还可以了解到，为了最有效地进行处理，处理材料的分子量最好是在 200以上，以便于提供成功和均匀地完成任何残余缺陷的密封，偶尔可以用分子量为500以上的处理材料。

适于本发明使用的处理复合膜材料的例子包括：聚有机硅氧烷，包括下列结构单元的含氟基的树脂类：$-CF_3$，$-CF_2$，$-CH_2-CFH-$，$-CF_2-CFCl-$，$-CF_2-CH_2$，$-CHF-CH_2-$，$-\underset{\displaystyle CF_3}{\overset{\displaystyle |}{CF}}-O-$；

聚烯二烯烃或乙炔，例如聚丁烯，聚异丁烯，聚戊烯，聚己烯，聚甲基戊烯，聚丁二烯，聚苯乙烯和以聚合物为基础的聚—α—甲基苯，特别是含全氟或硅氧烷的基。在所有的情况下，处理材料必须含有能键合到同复合膜的气体分离层材料反应的基，以及满足临界表面张力的要求。

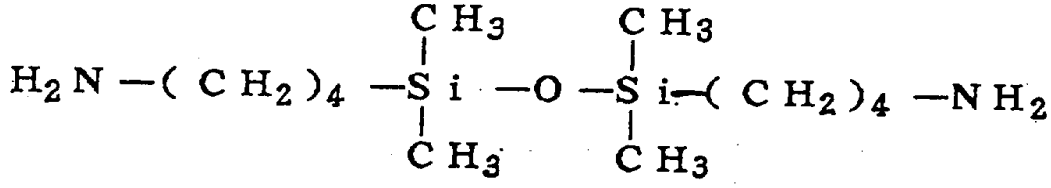
人们可以用含氨基官能团的氟代烃或含全氟代烃基的氨基官能硅氧烷。

在一个实施例中，氨基官能硅氧烷至少包括一个二甲基—硅氧烷单元和至少一个氨基官能单元，例如

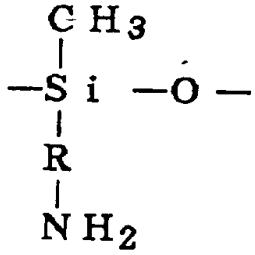
$$NH_2R-$$

其中R 是一个含有从1—6个碳原子的二价烃基原子团。

一个例子是下列结构的1.3—双（4—氨基丁基）四甲基双硅氧烷，

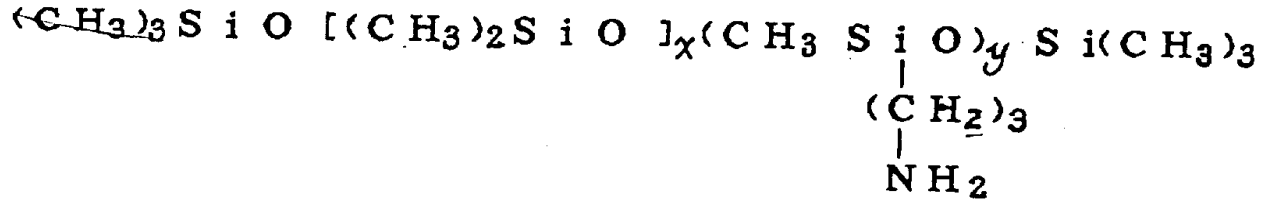


在另一个实施例中，聚硅氧烷可以含有高到每个分子约 200个硅氧烷单元并且是一个无规三元共聚物，它包含二个三甲基硅烷氧基单元，2至100个双甲基硅氧烷单元和2—6个氨基硅氧烷单元，例如



其中R 是一个含有从1—6个碳原子的二价烃基烷基集团或者是一个二价烷基烷氧基集团—R O R’ n—，其中R’ 含有2—4个碳原子，n’ 的值从1约至6或大于6。

某些可取的无规聚硅氧烷具有下列的平均结构式



这里x 和y 的值是按如下要求取的，聚硅氧烷含有约 7mol% 的氨基硅氧烷单元。

按照本发明的可以有效处理的气体分离复合膜，能够制成平板状或空心纤维的结构，并且可以用溶液沉积的方法或任何其它公知的方法制作；在最佳实施例中的气体分离膜是复合空心纤维膜。

可取的是用多孔的聚砜空心纤维作为多孔基底，把薄的气体分离层沉积在这些空心纤维的外面。气体分离层的厚度可以高达10000Å，通常的厚度在2000Å以下，有些时候可以小于1000Å。这个厚度要根据具体的气体／蒸汽分离应用来确定。

正如已经说明的那样，用本发明的方法借助处理试剂处理过的复合膜的气体分离层包括反应位置或同处理试剂的反应基反应或形成离子结合的基，同时还把在表面层上的残余缺陷复盖住。在这种气体分离层材料中，可以提及的是磺化聚砜类，例如磺化聚醚砜，磺化多芳醚砜，磺化六氟代聚砜，磺化聚苯乙烯，磺化聚芳醚酮，以及磺化聚芳醚类，例如磺化聚亚苯基氧化物等。用于复合膜制备的多孔聚砜空心纤维基底通常是从在商店买到的溶解／非溶解混合物中的聚砜的三元溶液中拉制出来（P — 3500 Amoco 产品性能）。这些过程被 I. Cabasso 在“Composite Hollow Fiber Membranes”，Journal of Applied Polymer Sciences, 23, 1509—1523和在“Research and Development of NS —1 and Related Hollow Fiber for Reverse Osmosis Desalination of Seawater:”为水研究和技术部提供的PB 248666，合同号14— 30 — 3165，美国内政部1975年7月公开的。

在这种拉制工艺规范中所采用的是套管式的射流技术，把室温范围的水放在供纤维用的淬灭介质外面，而孔中的空气是淬灭介质。继淬灭处理之后是为清除孔中的成形材料的全面清洗操作。在清洗之后，

使空心纤维在室温下干燥，然后使空心纤维通过热空气干燥炉而除去水分。

这种多孔的聚砜空心纤维被用于制备复合磺化聚砜膜，纤维的外径为从0.5到0.35mm范围内，内径为 0.33到0.15mm。利用遵循本发明的后处理的规范溶液沉积技术在干燥的聚砜空心纤维上涂一层磺化聚砜气体分离层，这个沉积技术将在后面的实施例中详细描述。

在本发明的一个实施例中，把由氨基官能的硅氧烷1.3—双（4—氧基丁基）四甲基双硅氧烷组成的处理溶液复盖到由上面涂有一薄层被磺化的聚[氧—1，4—亚苯基磺酰基—1，4—亚苯基氧—1，4亚苯基—[2，2，2—三氟—1—（ 三氟甲基）亚乙基] —1，4亚苯基]（在下文称为F 6 —S P S ）的气体分离层的聚砜空心纤维组成的复合膜上。关于磺化的F 6—S P S 材料的制备在美国专利4971675中有详细描述，该专利文件作为本申请的参考文献。关于制备复合的磺化聚砜空心纤维膜的细节，在正在审查中的美国专利申请07／609625中也有描述，这篇申请也作为本申请的参考文件。

根据本发明的工艺生产所得到改进的复合膜可以用在从气体混合物中把一种气体组分同另一种气体组分的分离操作中。所列举的气体混合物包括氧／氮，二氧化碳／甲烷，二氧化碳／轻的烃，氢气／一氧化碳，氢气／甲烷，氢气／氮气，氨气／氮气，硫化氢／甲烷等。本发明的复合膜特别适合用在诸如生气氮气，从炼油厂的蒸汽中回收氢气，空气和天燃气流的干燥；以及从天燃气流中分离出二氧化硫，这里仅列举这几个例子。

下面的例子是为进一步说明本发明而提出的，但它不是对本发明权利要求书保护范围的限定。

例1

A、磺化F 6—BisA聚砜（F 6—S P S）的制备

将125g 聚砜聚[（氧—1，4—亚苯基磺酰基—1，4—亚苯基氧基—1，4亚苯基—[2，2，2—三氟—1—（三氟甲基）亚乙基]—1，4-亚苯基化合物)]（在下文中称为F 6—BisA）溶解在装在反应烧瓶中的1250ml的二氯甲烷中，在该反应烧瓶中装有机械搅拌器，温度计，冷凝器以及氮气进气口和出气口。使反应烧瓶内的物质冷却到—4℃，然后把溶解在337ml二氯甲烷中的66.14g 氯磺酸加到该反应混合物中，在—6℃的氮气氛下保持45分钟。将反应烧瓶保持在室温（约25 ℃）下并搅拌反应混合物约6 小时。反应结束后，　滗掉二氯甲烷，然后将沉淀物用二氯甲烷清洗三次，再溶解在1000ml的乙醇中，经旋转蒸发后回收磺化聚砜F 6—S P S 。将一部分干的旋转蒸发过的F 6—S P S 溶解在乙醇—水的混合物中，然后利用通常的纤维素渗析袋进行渗析。使渗析液经旋转蒸发达到干燥的程度，再放入70℃的真空炉中干燥到恒重。对于该磺化的F 6—BisA—聚砜（F 6—S P S）干燥样品的离子交换产额，用H^+ 的形式测得值为1.24meq／g，这个值对应于0.75的磺化度（D S）。

B、复合F 6—S P S 空心纤维膜的制备

通过利用在乙醇试剂中的F 6—S P S 溶液涂复多孔聚砜（P S）空心纤维的方法制备复合膜。这种涂复溶液是通过把按上述A 制备的1.5g F 6—S P S 溶解在100ml的乙醇试剂中制备出的。通过使干的聚砜空心纤维经过保持在 46℃±2℃的涂复溶液中制造复合膜。使涂复过的纤维通过停留时间42秒，温度约95℃的干燥炉蒸发出溶剂。

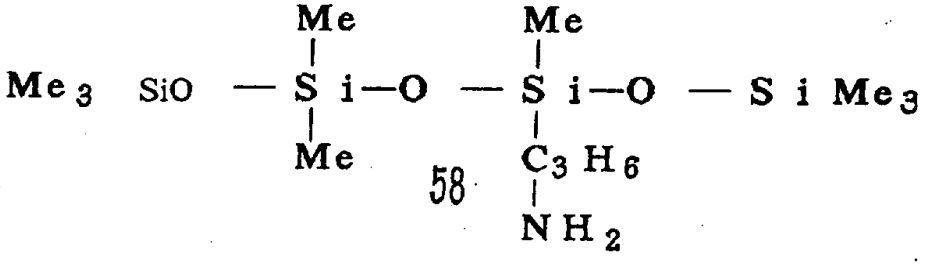
C、组件的制备和F 6—S P S 复合空心纤维膜的试验

通过把一捆约20cm长的纤维端部灌封在环氧管板中，以便把高压侧和低压侧分开的方法制备用于试验的组件。利用组件对二氧化碳和甲烷在靠近零级馏分状态下进行分离测试。供给气体为20%的二氧化碳和80%甲烷的混合物，该混合物已经对水饱和（即其露点为15℃左右）。

D、用氨基官能的硅氧烷流体处理空心纤维复合膜组件

样品I

F 6 —S P S 空心纤维组件的制备和测试是按照上述C 所描述的方法进行的，它要进一步用多官能氨基的硅氧烷流体进行试验:



4

通过把0.5g的氨基官能的硅氧烷流体GP-4(从Genesee Polymer Corp.买到的）溶解在 100CC环乙烷中来制备该溶液。把组件浸渍在该溶液中1分钟取出，利用空气干燥 16—20小时后再进行试验。处理过的样品和未处理过的先前的性能汇总在表1中。

样品II

把按上述C中的方法制备的F6-SPS空心纤维用双官能氨基硅氧烷,1.3双(4-氨基丁基)四甲基双硅氧烷进行处理。通过把1.0g双官能氨基硅氧烷,B1704(从Petrarch Systems获得)溶解在一种含80%体积环已烷和20%体积丁醇溶剂混合物中制备溶液。把一些组件浸渍在该溶液中1分钟后取出，再用空气干燥 16—20小时后进行测试，所

得到的气体分离结果汇总在表1中。

表1

氨基官能处理对F 6—S P S[a] 的分离和渗透性能的影响。

样品代号	处理	P/t(CO_2)[b] ($\times 10^6$)	α (CO_2/CH_4)
Ⅰ	未处理过	28.7	22.6
Ⅰ	处理过	26.6	40.2
Ⅱ	未处理过	21.1	20.2
Ⅱ	处理过	21.8	31.5

a ）所给出的气体渗透和分离数据是对三个或四个膜组件的平均值。

b ）气体分离和渗透特性是在 1066K Pa 和室温下进行的，所给出的渗透率的单位为c m^3（ 标准温度压力）／c m^2 • sec • cm Hg 。

如表1 所指出的数据，选择性α在按照本发明的处理后的两种情况下明显地增加了。

例2

A 、复合的磺化聚砜（ S P S ） 空心纤维膜的制备

通过把一种在乙醇／水混合物的磺化聚砜(SPS)的溶液涂复到多孔聚砜（ P S ） 空心纤维上的方法制备出气体分离复合膜。该涂复溶液是在一种 90/10的2.—丙醇／水混合物中，含有2.0%的磺化聚砜（ 单位体积的重量） 。通过使干燥的聚砜空心纤维通过该涂复溶液制备出复合膜。涂复溶液的温度保持在 46℃±2℃。在温度为77℃的干燥炉中使复合膜停留42秒钟，以便使溶剂从涂复过的纤维中蒸发出去。在这个例子中所用的S P S 聚合物是使用氯磺酸按照类似例1 中

所描述的方法使聚砜(Udel 3500，Amoco Performance Products)磺化制备得出的。用H+ 的形式表示，这种磺化的聚砜具有确定的离子交换产额1.95meq／g干燥的聚合物或相应于0.9磺化度。

B、复合空心纤维渗透器的制备

在美国专利申请07／479475号中所描述的工艺过程中，使用了在A中的空心纤维复合膜制成螺旋缠绕的空心纤维膜渗透器。该空心纤维的外径为 0.511mm，内径约为0.328mm。这个渗透器具有0.25m^2的膜面积。

C、用氨基官能硅氧烷处理复合膜渗透器

样品 I

用一种同磺化的聚砜气体分离层化学键合并同时能密封住膜的残余缺陷的氨基官能硅氧烷液体处理在B中所描述的复合空心纤维膜渗透器。通过把氨基硅流体GP-4(从Genesee Polymer Corp购买到的)溶解在环已烷中而配制成一种1 %重量／单位体积的溶液。然后使该溶液同空心纤维外表面的渗透器供给侧相接触，经30分钟后把溶液取出，借助于干燥空气气流通过该渗透器20—24小时使该渗透器组件干燥。

D、水和空气渗透试验

用含有2200P P MV 的水蒸气的空气流对C 中的渗透器进行脱水。利用管隙空间供给使渗透器工作，同时在空心纤维的孔中使用一种干燥的吹扫气体。这个吹扫气体是逆着供给气流方向送入的。按照美国专利申请流水号07／497475中例1 D 部分的描述对渗透器进行操作。在791KPa和22℃条件下对该组件的水和空气渗透性能试验。供给空气的露点为—12℃。使吹扫气体含有1PPMV的水，然后在117KPa 的压力

下送入。对该渗透器分别进行氧和氮气的渗透特性试验所获得的渗透数据汇总在表2中。

样品 Ⅱ

为了便于比较，用同C 中的样品 I 中的方法相同的方法制备渗透器，但是对该渗透器是用不含有同复合膜的气体分离层离子键合的基的硅氧烷材料处理的。所用的处理溶液包括二甲基硅氧烷。该处理溶液是通过使1g Sylgard 184(从Dow Corning Corp.购买的) 溶解在100ml 的环已烷中而配制出的。按上述D 中所述的方法对组件进行水蒸汽和空气的渗透性能试验，所获得的结果汇总在表2中

表2

S P S 组件的水和空气渗透分离特性

样品	P/t(O_2)[a] ($\times10^8$)	P/t(N_2)[a] ($\times10^8$)	P/t(H_2O)[a] ($\times10^4$)	α (H_2O/O_2)	α (H_2O/N_2)
I	32	88.9	21	6600	24000
Ⅱ	48	30	23	4700	7400

a) 所给出的渗透率单位为cm^3(标准温度压力)／$cm^2 \cdot sec \cdot cm\ Hg$ 。

表2 的结果表明通过活化的氨基官能硅试剂处理过程可以显著提高H_2O/O_2和H_2O/N_2 的选择性能。

例3

A 、F 6—S P S 复合空心纤维膜的制备

基本上按照例1的方法，用在乙醇／4—丙烷混合物(99／1 的体积比) 中的1%(单位体积重量) 的F 6—S P S 聚合物溶液涂复到干燥的聚砜(P S) 空心纤维上，以制备出 F 6—S P S 复合空心纤维

膜。在本实验中所用的F 6—S P S 聚合物的离子交换能力，以H_+的形式表示为1.35meq／g干燥聚合物。

B 、组件的制备和F 6—S P S 复合空心纤维膜的测试

按照例1中C 描述的利用A 中复合膜制备组件时，把约 20cm长的一捆纤维的端部灌封在一个环氧管板上。

C 、用氨基官能硅氧烷液体处理复合空心纤维膜

样品 I

用氨基官能硅氧烷处理 B中制备出的F6-SPS空心纤维组件。使氨基官能硅氧烷同磺化六氯聚砜(F6-SPS)膜化学键合，并密封住残余的缺陷和改善气体分离层的选择性。该氨基官能硅溶液是通过把1g氨基官能硅氧烷流体GP-4 (从Genesee Polymer Corp. 公司购买的) 溶解在100CC环已烷中制备出的，把该组件浸渍在该溶液中1分钟，然后在空气中干燥16—20小时后，再进行氢气／甲烷分离试验。

对比样品A

为了便于比较，按照类似于样品I 的空心纤维组件的制备方法制备出组件，但是这个组件是用一种非官能硅氧烷处理的。对这个对比样品用的处理溶液是包括在环已烷中1% (单位体积重量) 的二甲基硅氧烷Sylgard 184 (从Dow Corning Corp. 获得的) 。对比样品 A也进行氢气/ 甲烷分离试验。

例4

为了说明用本发明方法处理过的复合膜的抗溶解性能获得了改进，同已有技术中的复合膜作了比较。对在例3中的C 的样品1后处理过的膜和对比样品A 的膜用烃溶剂(环已烷) 在室温下清洗25分钟，从而分别获得样品I —W和对比样品A —W，经烃清洗之后使这些膜在空

气中过夜得以干燥，然后进行氢气／甲烷气体分离试验。

在例3和例4中所获得的结果汇总在表3中。

表3 a, b

复合膜	处理	溶剂中暴露	P/t(H_2) ($X10^6$)	a (H_2/CH_4)
样品 I	氨基官能硅氧烷	无	40.9	117
样品I —W	氨基官能硅氧烷	烃清洗	44.4	131
对比样品A	非官能硅氧烷	无	46.4	74
对比样品A —W	非官能硅氧烷	烃清洗	69.6	6.5

a ）每个样品的气体渗透特性是对两个或四个膜组件试验结果的平均值。

b ）气体渗透和分离特性的测量是利用40／60氢气／甲烷混合气流，其压力为1480KPa，温度为环境温度。所给出的渗透率的单位为c m^3（标准温度压力）／c m^2 · sec · cm Hg 。

这些数据表明：用非官能硅氧烷处理过的复合膜在烃溶剂中短时间暴露后完全变质，这从对比样品A－W的选择性急剧下降可以看出，而经氨基官能硅氧烷进行过后处理的复合膜在烃溶液中暴露后其气体分离和渗透性能明显地改进，这可以从样品I －W的试验数据中看出。