



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103608094 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201280028680. 7

(22) 申请日 2012. 05. 31

(30) 优先权数据

61/498, 107 2011. 06. 17 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 12. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/040057 2012. 05. 31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/173776 EN 2012. 12. 20

(73) 专利权人 环球油品公司

地址 美国伊利诺伊

(72) 发明人 刘春青 T·C·鲍恩 E·G·哈伯特

R·敏科夫 S·A·法希姆

Z·奥斯曼

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张蓉珺 林柏楠

(51) Int. Cl.

B01D 71/64(2006. 01)

B01D 61/02(2006. 01)

C02F 1/44(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1031239 A, 1989. 02. 22, 全文.

CN 1068974 A, 1993. 02. 17, 全文.

CN 1141209 A, 1997. 01. 29, 全文.

JP H03284335 A, 1991. 12. 16, 全文.

KR 20020016370 A, 2002. 03. 04, 权利要求 1 及说明书实施例.

US 4717393 A, 1988. 01. 05, 权利要求 1-6 及说明书实施例.

US 4717394 A, 1988. 01. 05, 权利要求 1-7 及说明书实施例.

WO 2011009919 A1, 2011. 01. 27, 权利要求 13、说明书第 12 页倒数第 2 段至 15 页第 4 段.

Ho Bum Park 等. Relationship between chemical structure of aromatic polyimides and gas permeation properties of their carbon molecular sieve membranes. 《Journal of Membrane Science》. 2004, 第 229 卷 (第 1-2 期), 117-127.

审查员 曹发

权利要求书1页 说明书16页

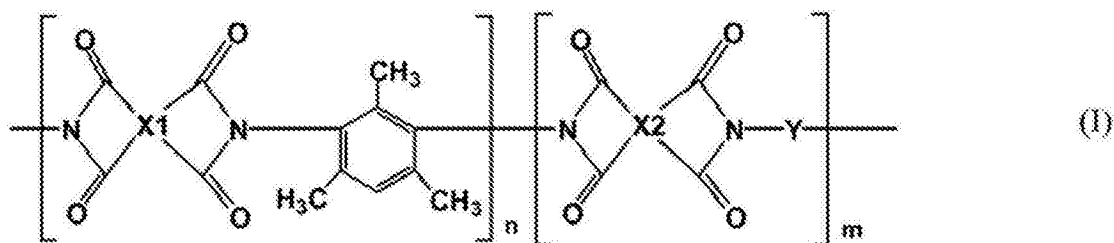
(54) 发明名称

聚酰亚胺气体分离膜

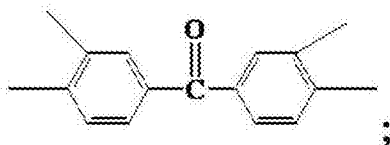
(57) 摘要

本发明公开用于气体分离,特别是用于 CO₂/CH₄和 H₂/CH₄分离的具有高渗透性和高选择性的 一类新聚酰亚胺膜。对于 CO₂/CH₄分离,该聚酰亚胺膜具有 50Barrers 或更高的 CO₂渗透率和在 50℃下在 791kPa 下 15 或更高的 CO₂/CH₄单气体 选择性。聚酰亚胺膜具有 UV 可交联官能团并可用于 制备具有 20Barrers 或更高的 CO₂渗透率和对 CO₂/CH₄分离而言在 50℃下在 791kPa 下 35 或更高的 CO₂/CH₄单气体选择性的 UV 交联的聚酰亚胺膜。

1. 包含芳族聚酰亚胺聚合物的聚酰亚胺膜, 所述芳族聚酰亚胺聚合物包含多个式 (I) 的第一重复单元:



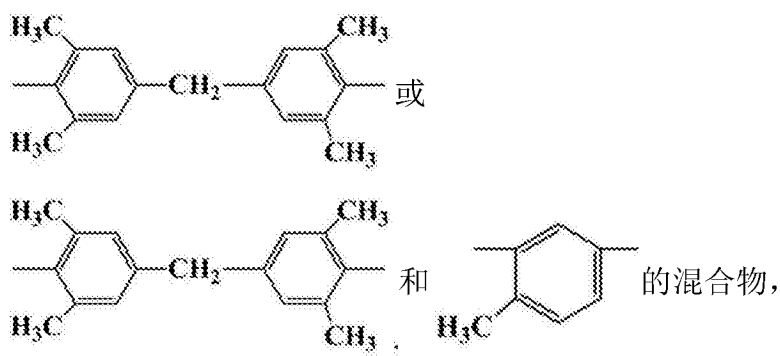
其中 X1 是:



X2 是



其中 Y 是:



且其中 n 和 m 为 2-500 的独立整数。

2. 根据权利要求 1 的聚酰亚胺膜, 其进一步包含聚醚砜。

3. 使用根据权利要求 1 或 2 的聚酰亚胺膜分离两种或更多种物质的分离方法。

4. 根据权利要求 3 的方法, 其中所述分离方法将一种或多种有机化合物与水分离。

5. 根据权利要求 3 的方法, 其中所述分离方法为全蒸发方法以从汽油或柴油燃料中除去硫。

6. 根据权利要求 3 的方法, 其中所述分离方法将至少第一有机化合物与第二有机化合物分离。

7. 根据权利要求 3 的方法, 其中所述分离方法为通过反渗透将水脱盐。

8. 根据权利要求 3 的方法, 其中所述两种或更多种物质包括气体混合物。

9. 根据权利要求 8 的方法, 其中气体混合物包含与甲烷混合的至少一种选自二氧化碳和硫化氢的气体。

聚酰亚胺气体分离膜

[0001] 早期国家申请的优先权要求

[0002] 本申请要求 2011 年 6 月 17 日提交的美国申请 No. 61/498, 107 的优先权。

[0003] 发明背景

[0004] 本发明涉及用于气体分离的具有高渗透性和高选择性的一类新聚酰亚胺膜, 更特别地用于天然气升级和氢气提纯的一类新聚酰亚胺膜。

[0005] 在过去 30-35 年中, 聚合物膜基气体分离方法的技术发展水平快速发展。膜基技术为低成本解决方法并提供与常规分离方法相比的高效率。膜气体分离方法对石油厂商和精炼厂、化学品公司和工业气体供应商而言具有特殊意义。几种膜气体分离应用已实现商业的成功, 包括从空气中富集氮气、从天然气和从增强油回收中除去二氧化碳, 以及从氮清洗气流中从氮气、甲烷和氩气中除去氢气。例如 UOP 的 Separex™ 乙酸钠螺旋绕制聚合物膜目前是从天然气中除去二氧化碳的国际市场引领者。

[0006] 聚合物提供多种性能, 包括低成本、渗透性、机械稳定性和加工容易性, 这对气体分离而言是重要的。玻璃状聚合物 (即在其 T_g 以下的温度下的聚合物) 具有更刚性的聚合物骨架, 因此与具有较低刚性骨架的聚合物相比, 容许较小的分子如氢气和氦气更快地通过, 同时较大的分子如烃更慢地通过。乙酸钠 (CA) 玻璃状聚合物膜广泛用于气体分离。目前, 这种 CA 膜用于天然气升级, 包括二氧化碳的脱除。尽管 CA 膜具有许多优点, 但它们在大量性能方面受限, 包括选择性、渗透性以及化学、热和机械稳定性。已开发了高性能聚合物如聚酰亚胺 (PI)、聚 (三甲基甲硅烷基丙炔) 和聚三唑以改善膜选择性、渗透性和热稳定性。这些聚合物膜材料显示对气体对如 CO_2/CH_4 、 O_2/N_2 、 H_2/CH_4 和丙烯 / 丙烷 ($\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$) 的分离而言有希望的固有性能。

[0007] 最常用于商业气体和液体分离应用中的膜为不对称聚合物膜且具有进行分离的薄无孔选择性表层。分离基于溶液扩散机制。该机制涉及渗透气体与膜聚合物的分子尺度相互作用。该机制假定在具有两个相反表面的膜中, 各组分被膜吸着在一个表面上, 通过气体浓度梯度而输送, 并在相反表面上解吸。根据该溶液扩散模型, 分离给定气体对 (例如 CO_2/CH_4 、 O_2/N_2 、 H_2/CH_4) 中的膜性能由两个参数决定: 渗透系数 (在下文中缩写为渗透率或 P_A) 和选择性 ($\alpha_{A/B}$)。PA 为气体通量与膜的选择性表层厚度的乘积, 除以膜上的压差。 $\alpha_{A/B}$ 为两种气体的渗透系数之比 ($\alpha_{A/B} = P_A/P_B$), 其中 P_A 为更可渗透气体的渗透率, 且 P_B 为较不可渗透气体的渗透率。由于高溶解系数、高扩散系数, 或者由于这两个系数都高, 气体可具有高渗透系数。一般而言, 随着气体的分子大小提高, 扩散系数降低, 同时溶解系数提高。在高性能聚合物膜中, 高渗透率和选择性都是理想的, 因为较高的渗透率降低处理给定体积的气体所需的膜的尺寸, 由此降低膜单元的资本成本, 且因为较高的选择性产生较高纯度的产物气体。

[0008] 待通过膜分离的组分之一必须具有在优选条件下足够高的渗透性, 或者需要格外大的膜表面积以容许大量材料的分离。以气体渗透单位 (GPU, $1\text{GPU} = 10^{-6} \text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \text{s} (\text{cm Hg})$) 测量的渗透性为压力归一化的通量, 且等于渗透率除以膜的表层厚度。市售的气体分离聚合物膜如通过相转化和溶剂交换方法形成的 CA、聚酰亚胺和聚砜膜具有不对称的完整

有皮膜结构。这类膜的特征是薄、致密的选择性半可透表面“皮”和较不致密的含空隙（或多孔）的非选择性支撑区域，其中孔径大小从支撑区域中的大至接近“皮”的非常小而变化。然而，制备这类具有无缺陷表层的不对称完整有皮膜是非常复杂且冗长的。表层中纳米孔或缺陷的存在降低膜选择性。另一类市售的气体分离聚合物膜为薄膜复合物（或 TFC）膜，其包含沉积于多孔载体上的薄选择性表皮。TFC 膜可由 CA、聚砜、聚醚砜、聚酰胺、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、硝酸纤维素、聚氨酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯等形成。无缺陷的 TFC 膜的生产也是困难的，且需要多个步骤。降低或消除不对称膜的表层中的纳米孔或缺陷的又一路径为生产不对称膜，所述不对称膜包含相对多孔且实质含空隙的选择性“母体”膜，例如具有高选择性的聚砜或乙酸纤维素，其不是多孔的，其中将母体膜用材料如聚硅氧烷、硅橡胶或 UV 可固化环氧基硅氧烷涂覆，从而阻断与多孔母体膜的接触，其中涂料填充表面孔和包含空隙的其它缺陷。然而，这类涂覆膜的涂层遭受溶剂造成的溶胀、差的性能耐久性、对烃污染物的低抗性，和对通过吸着的渗入物分子如 CO_2 或 C_3H_6 塑化的低抗性。

[0009] 这些现有技术膜的许多缺陷在本发明中得到改善，本发明提供用于气体分离的具有高渗透性和高选择性的一类新聚酰亚胺膜。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明制备了用于气体分离的具有高渗透性和高选择性的一类新聚酰亚胺膜。

[0012] 本发明总体上涉及气体分离膜，更特别地，涉及用于气体分离的高渗透性和高选择性聚酰亚胺膜。本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜具有至少 50Barrer ($1\text{Barrer}=10^{-10}\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2\text{s}(\text{cm Hg})$) 的 CO_2 渗透率和在 50°C 下在 791kPa 进料压力下至少 15 的单气体 CO_2/CH_4 选择性。

[0013] 本发明提供用于气体分离的具有高渗透性和高选择性的一类新聚酰亚胺膜。本发明所述一种聚酰亚胺膜由衍生自 3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐 (DSDA) 与 2,4,6-三甲基-间-苯二胺 (TMPDA) 的缩聚反应的聚(3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐-2,4,6-三甲基-间-苯二胺) 聚酰亚胺（缩写为 NPI-1）生产。试验显示该 NPI-1 聚酰亚胺膜具有 73.4Barrers 的固有 CO_2 渗透率和对 CO_2/CH_4 分离而言在 50°C 下在 791kPa 下 25.3 的单气体 CO_2/CH_4 选择性。该膜还具有 136.6Barrers 的固有 H_2 渗透率和对 H_2/CH_4 分离而言在 50°C 下在 791kPa 下 47.1 的单气体 H_2/CH_4 选择性。该 NPI-1 聚酰亚胺膜含有 UV 可交联磺酸基团。

[0014] 本发明所述另一聚酰亚胺膜由衍生自 DSDA 和 3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐 (BPDA) 与 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-亚甲基二苯胺 (TMDA) 和 TMPDA (DSDA:BPDA:TMDA:A:TMPDA=3.06:1.02:2.00:2.00 (摩尔比)) 的缩聚反应的聚(3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐-3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐-2,4,6-三甲基-间-苯二胺-3,3',5,5'-四甲基-4,4'-亚甲基二苯胺) 聚酰亚胺（缩写为 NPI-2）生产。纯气体渗透结果显示该 NPI-2 膜具有 57.5Barrers 的固有 CO_2 渗透率和对 CO_2/CH_4 分离而言在 50°C 下在 791kPa 下 20.2 的单气体 CO_2/CH_4 选择性。该膜还具有 109.9Barrers 的固有 H_2 渗透率和对 H_2/CH_4 分离而言在 50°C 下在 791kPa 下 38.6 的单气体 H_2/CH_4 选择性。该 NPI-2 膜含有 UV 可交联磺酸基团。

[0015] 为本发明一部分的又一聚酰亚胺膜由衍生自 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐 (BTDA) 和苯均四酸二酐 (PMDA) 与 TMPDA (BTDA:PMDA:TMPDA=2.04:2.04:4.00 (摩尔比)) 的

缩聚反应的聚(3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐-苯均四酸二酐-2,4,6-三甲基-间-苯二胺)聚酰亚胺(缩写为NPI-3)生产。纯气体渗透结果显示该NPI-3膜具有179Barrers的固有CO₂渗透率和对CO₂/CH₄分离而言在50℃下在791kPa下15.8的单气体CO₂/CH₄选择性。该膜还具有256.5Barrers的固有H₂渗透率和对H₂/CH₄分离而言在50℃下在791kPa下22.7的单气体H₂/CH₄选择性。该NPI-3膜含有UV可交联羰基。

[0016] 为本发明一部分的又一聚酰亚胺膜由衍生自BTDA和PMDA与TMPDA和TMDA(BTD A:PMDA:TMPDA:TMDA=2.04:2.04:2.00:2.00(摩尔比))的缩聚反应的聚(3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐-苯均四酸二酐-2,4,6-三甲基-间-苯二胺-3,3',5,5'-四甲基-4,4'-亚甲基二苯胺)聚酰亚胺(缩写为NPI-4)生产。纯气体渗透结果显示该NPI-4膜具有97.0Barrers的固有CO₂渗透率和对CO₂/CH₄分离而言在50℃下在791kPa下17.1的单气体CO₂/CH₄选择性。该膜还具有159.5Barrers的固有H₂渗透率和对H₂/CH₄分离而言在50℃下在791kPa下28.2的单气体H₂/CH₄选择性。该NPI-4膜含有UV可交联羰基。

[0017] 在本发明另一实施方案中,本发明涉及高性能聚酰亚胺膜,其通过化学或UV交联或本领域技术人员所知的其它交联方法经受另外的交联步骤。交联的聚酰亚胺膜可借助使膜暴露于UV辐射下使聚酰亚胺膜UV交联而制备。用于制备本发明所述聚酰亚胺膜的聚酰亚胺聚合物具有UV可交联的磺酸(-SO₂-)官能团或羰基(-C(=O)-)官能团。交联的聚酰亚胺膜包含聚合物链段,其中至少一部分这些聚合物链段通过暴露于UV辐射下而通过可能的直接共价键彼此交联。聚酰亚胺膜的交联提供与相应未交联聚酰亚胺膜相比具有改善的选择性和降低的渗透性的膜。

[0018] 用于制备本发明中用于气体分离的具有高渗透性的聚酰亚胺膜的膜原液(dope)配制剂包含为聚酰亚胺聚合物的良好溶剂的N-甲基吡咯烷酮(NMP)和1,3-二氧戊环。在一些情况下,用于制备本发明中用于气体分离的具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜的膜原液配制剂还包含为聚酰亚胺聚合物的差溶剂的丙酮和异丙醇(或甲醇)。本发明所述用于气体分离的具有高渗透性和高选择性的新聚酰亚胺膜具有平片(螺旋绕制)或中空纤维几何。在一些情况下,聚酰亚胺膜的选择性表层表面涂有薄层的材料如聚硅氧烷、含氟聚合物、可热固化硅橡胶或UV辐射固化的硅橡胶。

[0019] 本发明提供使用本文所述具有高渗透性和高选择性的新聚酰亚胺膜将至少一种气体与气体混合物分离的方法,所述方法包括:(a)提供对至少一种气体而言可渗透的本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜;(b)使混合物接触聚酰亚胺膜的一面以导致所述至少一种气体渗透过膜;和(c)从膜的反面除去包含渗透过所述膜的一部分所述至少一种气体的渗透物气体组合物。

[0020] 具有高渗透性和高选择性的新聚酰亚胺膜不仅适于多种液体、气体和蒸气分离,例如通过反渗透将水脱盐,非水液体分离,例如汽油和柴油燃料的深度脱硫,乙醇/水分离,水性/有机混合物的全蒸发脱水,CO₂/CH₄、CO₂/N₂、H₂/CH₄、O₂/N₂、H₂S/CH₄、烯烃/链烷烃、异/正链烷烃分离和其它轻气体混合物分离,而且可用于其它应用,例如催化和燃料电池应用。发明详述

[0021] 由于低能量需求和模制膜设计的按比例放大的可能性,膜在气体和液体分离中的用途是具有潜在高经济回报的不断发展中的技术领域。随着新膜材料和高性能膜的新生产方法的持续开发,膜技术的进步会使该技术甚至更可与传统高能量密集且昂贵的方法如蒸

馏竞争。在大规模应用中,气体分离膜系统是氮气富集、氧气富集、氢气回收、硫化氢和二氧化碳从天然气中的脱除以及空气和天然气的脱水。各种烃分离是合适膜系统的潜在应用。用于这些应用中的膜在加工大体积的气体或液体中必须具有高选择性、耐久性和生产率以便是经济上成功的。用于气体分离的膜在过去 25 年中由于它们的容易按比例放大加工性和低能量需求而快速发展。多于 90% 的膜气体分离应用涉及不可冷凝的气体如二氧化碳与甲烷,氮气与空气以及氢气与氮气、氩气或甲烷分离。膜气体分离对石油厂商和精炼厂、化学品公司和工业气体供应商而言具有特殊意义。几种膜气体分离应用已实现商业的成功,包括从空气中富集氮气、从天然气和生物气体中除去二氧化碳以及在增强的油回收中。

[0022] 本发明提供用于气体分离的具有高渗透性和高选择性的一类新聚酰亚胺膜。本发明还涉及这些具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜在多种气体分离中的应用,例如 CO_2/CH_4 、 $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ 、 CO_2/N_2 的分离,烯烃/链烷烃分离(例如丙烯/丙烷分离), H_2/CH_4 , O_2/N_2 , 异/正链烷烃,极性分子如 H_2O 、 H_2S , 和 NH_3 /具有 CH_4 、 N_2 、 H_2 的混合物,和其它轻气体分离,以及液体分离如脱盐 and 全蒸发。

[0023] 用于制备本发明用于气体分离的具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜的膜原液配制剂包含可完全溶解聚合物的聚酰亚胺聚合物的良好溶剂。用于本发明中的典型良好溶剂包括 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)、二氯甲烷、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲亚砜(DMSO)、二噁烷、1,3-二氧戊环、其混合物、本领域技术人员已知的其它溶剂及其混合物。在一些情况下,用于制备本发明中用于气体分离的具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜的膜原液配制剂还包含不能溶解聚合物的聚酰亚胺聚合物的差溶剂,例如丙酮、甲醇、乙醇、四氢呋喃(THF)、甲苯、正辛烷、正癸烷、乳酸、柠檬酸、异丙醇及其混合物。认为用于本发明中的溶剂的合适重量比提供给不对称聚酰亚胺膜 <100nm 超薄无孔选择性表层,其产生高渗透性。本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜具有至少 50Barrers 的 CO_2 渗透率和在 50℃ 下在 791kPa 进料压力下至少 15 的单气体 CO_2/CH_4 选择性。

[0024] 本发明提供气体用于分离的具有高渗透性和高选择性的一类新聚酰亚胺膜。本发明所述一种聚酰亚胺膜由衍生自 3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐(DSDA)与 2,4,6-三甲基-间-苯二胺(TMPDA)的缩聚反应的聚(3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐-2,4,6-三甲基-间-苯二胺)聚酰亚胺(缩写为 NPI-1)生产。试验显示该 NPI-1 聚酰亚胺膜具有 73.4Barrers 的固有 CO_2 渗透率和对 CO_2/CH_4 分离而言在 50℃ 下在 791kPa 下 25.3 的单气体 CO_2/CH_4 选择性。该膜还具有 136.6Barrers 的固有 H_2 渗透率和对 H_2/CH_4 分离而言在 50℃ 下在 791kPa 下 47.1 的单气体 H_2/CH_4 选择性。该 NPI-1 聚酰亚胺膜含有 UV 可交联磺酸基团。

[0025] 本发明所述另一聚酰亚胺膜由衍生自 DSDA 和 3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐(BPDA)与 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-亚甲基二苯胺(TMDA)和 TMPDA(DSDA:BPDA:TMDA:A:TMPDA=3.06:1.02:2.00:2.00(摩尔比))的缩聚反应的聚(3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐-3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐-2,4,6-三甲基-间-苯二胺-3,3',5,5'-四甲基-4,4'-亚甲基二苯胺)聚酰亚胺(缩写为 NPI-2)生产。纯气体渗透结果显示该 NPI-2 膜具有 57.5Barrers 的固有 CO_2 渗透率和对 CO_2/CH_4 分离而言在 50℃ 下在 791kPa 下 20.2 的单气体 CO_2/CH_4 选择性。该膜还具有 109.9Barrers 的固有 H_2 渗透率和对 H_2/CH_4 分离而

言在 50℃下在 791kPa 下 38.6 的单气体 H₂/CH₄选择性。该 NPI-2 膜含有 UV 可交联磺酸基团。

[0026] 为本发明的一部分的又一聚酰亚胺膜由衍生自 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐 (BTDA) 和苯均四酸二酐 (PMDA) 与 TMPDA (BTDA:PMDA:TMPDA=2.04:2.04:4.00 (摩尔比)) 的缩聚反应的聚 (3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐-苯均四酸二酐-2,4,6-三甲基-间-苯二胺) 聚酰亚胺 (缩写为 NPI-3) 生产。纯气体渗透结果显示该 NPI-3 膜具有 179Barrers 的固有 CO₂渗透率和对 CO₂/CH₄分离而言在 50℃下在 791kPa 下 15.8 的单气体 CO₂/CH₄选择性。该膜还具有 256.5Barrers 的固有 H₂渗透率和对 H₂/CH₄分离而言在 50℃下在 791kPa 下 22.7 的单气体 H₂/CH₄选择性。该 NPI-3 膜含有 UV 可交联羰基。

[0027] 为本发明一部分的又一聚酰亚胺膜由衍生自 BTDA 和 PMDA 与 TMPDA 和 TMDA (BTDA:PMDA:TMPDA:TMDA=2.04:2.04:2.00:2.00 (摩尔比)) 的缩聚反应的聚 (3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐-苯均四酸二酐-2,4,6-三甲基-间-苯二胺-3,3',5,5'-四甲基-4,4'-亚甲基二苯胺) 聚酰亚胺 (缩写为 NPI-4) 而生产。纯气体渗透结果显示该 NPI-4 膜具有 97.0Barrers 的固有 CO₂渗透率和对 CO₂/CH₄分离而言在 50℃下在 791kPa 下 17.1 的单气体 CO₂/CH₄选择性。该膜还具有 159.5Barrers 的固有 H₂渗透率和对 H₂/CH₄分离而言在 50℃下在 791kPa 下 28.2 的单气体 H₂/CH₄选择性。该 NPI-4 膜含有 UV 可交联羰基。

[0028] 在一些情况下,本发明所述高性能聚酰亚胺膜通过如本领域技术人员所知的化学或 UV 交联或其它交联方法经受另外交联步骤。交联的聚酰亚胺膜可通过借助使膜暴露于 UV 辐射下而使聚酰亚胺膜 UV 交联而制备。用于制备本发明所述聚酰亚胺膜的聚酰亚胺聚合物具有 UV 可交联磺酸 (-SO₂-) 官能团或羰基 (-C(=O)-) 官能团。交联的聚酰亚胺膜包含聚合物链段,其中这些聚合物链段中的至少一部分通过暴露于 UV 辐射下而通过可能的直接共价键而彼此交联。聚酰亚胺膜的交联提供给膜与相应未交联聚酰亚胺膜相比改善的选择性和降低的渗透性。本发明所述 UV 交联的聚酰亚胺膜具有 20Barrers 或更高的 CO₂渗透率和对 CO₂/CH₄分离而言在 50℃下在 791kPa 下 35 或更高的 CO₂/CH₄单气体选择性。

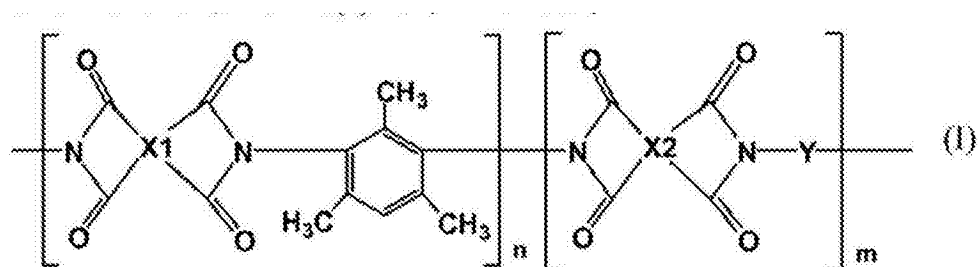
[0029] 本发明所述 UV 交联的聚酰亚胺膜中交联度的最佳化应促进膜以改善的渗透性能和环境稳定性适用于多种气体和液体分离。本发明 UV 交联的聚酰亚胺膜的交联度可通过调整 UV 灯与膜表面之间的距离、UV 照射时间、UV 光的波长和强度等控制。优选从 UV 灯至膜表面的距离为 0.8-25.4cm (0.3-10 英寸),其中 UV 光由 12-450 瓦低压或中压汞弧灯提供,且 UV 照射时间为 0.5 分钟至 1 小时。更优选从 UV 灯至膜表面的距离为 1.3-5.1cm (0.5-2 英寸),其中 UV 光由 12-450 瓦低压或中压汞弧灯提供,且 UV 照射时间为 1-40 分钟。

[0030] 作为一个实例,UV 交联的 NPI-4 膜通过使用 UV 灯从特定距离和基于所追求的分性能所选择的时段使 UV 可交联的 NPI-4 膜进一步 UV 交联而制备。例如,UV 交联的 NPI-4 膜可通过在 50℃下使用由 UV 灯产生的 254nm 波长 UV 光以从膜表面至 UV 灯的 1.9cm (0.75 英寸) 距离和 10 分钟的照射时间而暴露于 UV 辐射下而由 NPI-4 膜制备。此处所述 UV 灯为来自 Ace Glass Incorporated 的具有 12 瓦电源的低压汞弧浸没 UV 石英 12 瓦灯。纯气体渗透结果显示 UV 交联的 NPI-4 膜具有 39.3Barrers 的固有 CO₂渗透率和对 CO₂/CH₄分离而言在 50℃下在 791kPa 下 41.2 的单气体 CO₂/CH₄选择性。该 UV 交联的 NPI-4 膜还具有 149.8Barrers 的固有 H₂渗透率和对 H₂/CH₄分离而言在 50℃下在 791kPa 下 156.8 的单气体 H₂/CH₄选择性。这些结果表明 UV 交联的 NPI-4 膜具有与未交联的 NPI-4 膜相比显著增

强的单气体 CO_2/CH_4 选择性和单气体 H_2/CH_4 选择性。

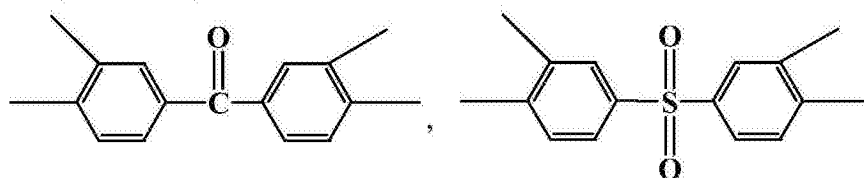
[0031] 用于制备本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜的聚酰亚胺聚合物可包含多个式 (I) 的第一重复单元：

[0032]



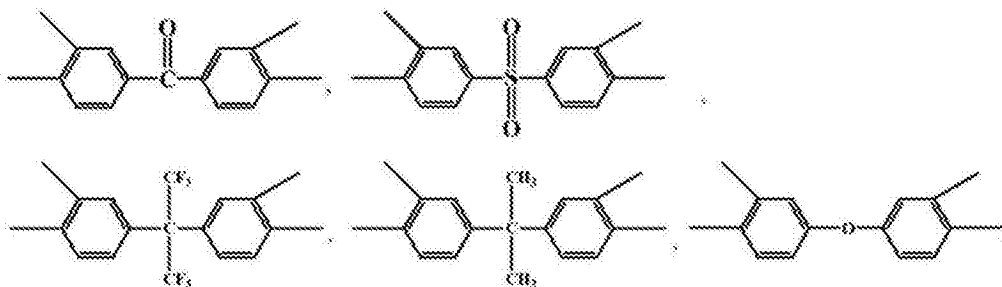
[0033] 其中 X1 选自：

[0034]

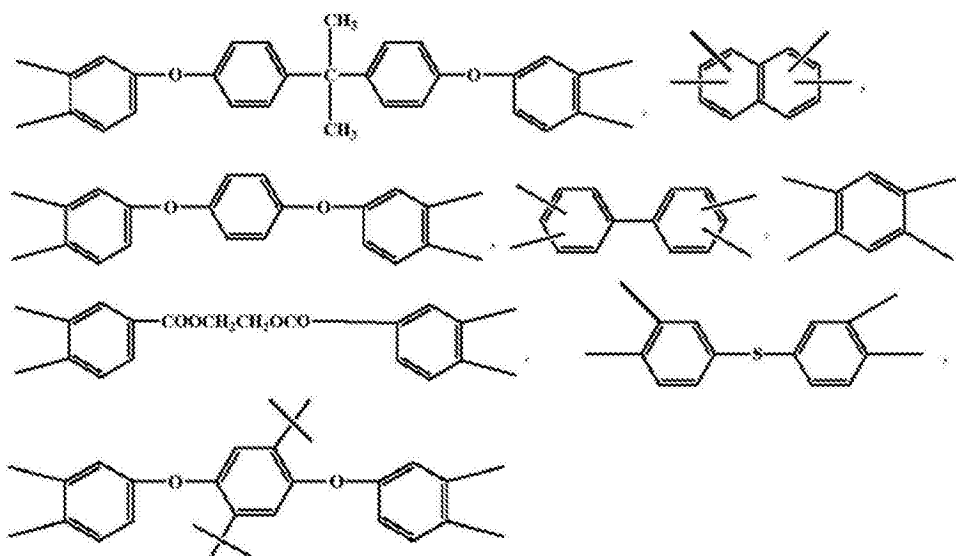


[0035] 及其混合物。X2 选自：

[0036]

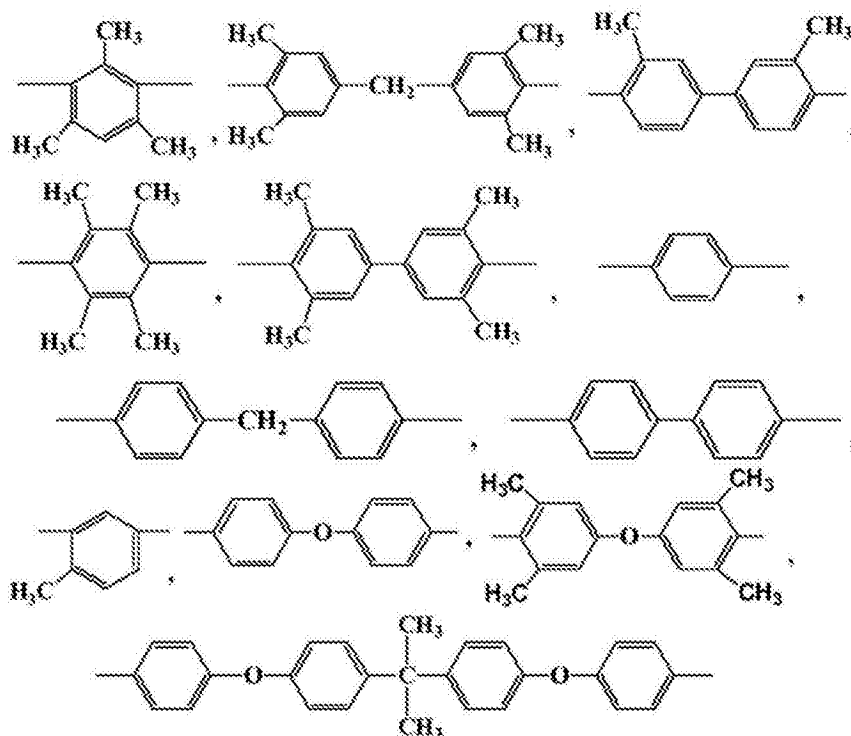


[0037]



[0038] 及其混合物。Y 选自：

[0039]



[0040] 及其混合物,且 n 和 m 为 2-500 的独立整数。

[0041] 用于制备本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜的聚酰亚胺聚合物具有 50,000-1,000,000 道尔顿, 优选 70,000-500,000 道尔顿的重均分子量。

[0042] 用于制备本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜的聚酰亚胺聚合物的一些实施例可包括但不限于：衍生自3,3',4,4'-二苯砒四羧酸二酐(DSDA)与2,4,6-三甲基-间-苯二胺(TMPDA)的缩聚反应的聚(3,3',4,4'-二苯砒四羧酸二酐-2,4,6-三甲基-间-苯二胺)聚酰亚胺(缩写为NPI-1)；衍生自DSDA和3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐(BPDA)与3,3',5,5'-四甲基-4,4'-亚甲基二苯胺(TMDMA)和TMPDA的缩聚反应的聚(3,3',4,4'-二苯砒四羧酸二酐-3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐-2,4,6-三甲基-间-苯二胺-3,3',5,5'-四甲基-4,4'-亚甲基二苯胺)聚酰亚胺(当DSDA:BPDA:TMDMA:TMPDA=3.06:1.02:2.00:2.00(摩尔比)时缩写为NPI-2,以及当DSDA:BPDA:TMDMA:TMPDA=2.04:2.04:1.00:3.00(摩尔比)时缩写为NPI-5)；衍生自3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)和苯均四酸二酐(PMDA)与TMPDA的缩聚反应的聚(3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐-苯均四酸二酐-2,4,6-三甲基-间-苯二胺)聚酰亚胺(当BTDA:PMDA:TMPDA=2.04:2.04:4.00(摩尔比)时缩写为NPI-3,当BTDA:PMDA:TMPDA=2.45:1.63:4.00(摩尔比)时缩写为NPI-6)；衍生自BTDA和PMDA与TMPDA和TMDMA的缩聚反应(BTDA:PMDA:TMPDA:TMDMA=2.04:2.04:2.00:2.00(摩尔比))的聚(3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐-苯均四酸二酐-2,4,6-三甲基-间-苯二胺-3,3',5,5'-四甲基-4,4'-亚甲基二苯胺)聚酰亚胺(缩写为NPI-4)。

[0043] 可将本发明所述聚酰亚胺膜生产成任何方便的几何如平片(或螺旋绕制)、管或中空纤维。

[0044] 本发明还涉及包含用于制备本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜的聚酰亚胺聚合物的混合聚合物膜。在本发明一些实施方案中,可使包含用于制备本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜的聚酰亚胺聚合物的混合聚合物膜经受另外

的交联步骤以提高膜的选择性。

[0045] 术语“混合聚合物膜”在本发明中指由两种或更多种聚合物的混合物制备的膜。包含用于制备本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜的聚酰亚胺聚合物的混合聚合物膜含有两种或更多种聚合物的混合物，其中至少一种聚合物为本发明所述聚酰亚胺聚合物。

[0046] 在一些情况下，理想的是使混合聚合物膜交联以改善膜选择性。本发明所述交联的混合聚合物膜通过使包含至少一种用于制备本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜的聚酰亚胺聚合物的混合聚合物膜 UV 交联而制备。在 UV 交联以后，交联的混合聚合物膜包含聚合物链段，其中这些聚合物链段中的至少一部分通过暴露于 UV 辐射下而通过可能的直接共价键彼此交联。混合聚合物膜的交联提供给膜与包含至少一种用于制备本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜的聚酰亚胺聚合物的相应未交联混合聚合物膜相比优秀的选择性和改善的化学和热稳定性。

[0047] 包含本发明所述聚酰亚胺聚合物的混合聚合物膜中的第二聚合物可选自但不限于：聚砜；磺化聚砜；聚醚砜；磺化聚醚砜；和聚乙烯基吡咯烷酮。本发明提供使用本发明所述具有高渗透性和高选择性的新聚酰亚胺膜将至少一种气体与气体混合物分离的方法，所述方法包括：(a) 提供对至少一种气体而言可渗透的本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜；(b) 使混合物接触本发明所述具有高渗透性的不对称聚酰亚胺膜的一面以导致该至少一种气体渗透过膜；和 (c) 从膜的反面除去包含渗透过不对称聚酰亚胺膜的一部分该至少一种气体的渗透物气体组合物。

[0048] 本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜尤其用于液相或气相中特定物种的提纯、分离或吸附。除气体对的分离外，本发明所述具有高渗透性和高选择性的这些聚酰亚胺膜可例如用于通过反渗透将水脱盐或者用于（例如药物和生物技术工业中）蛋白质或其它热不稳定化合物的分离。本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜也可用于发酵罐和生物反应器中以将气体输送至反应容器中并将细胞培养介质从容器中输送出去。另外，本发明所述具有高渗透性和高选择性的这些聚酰亚胺膜可用于从空气或水流中除去微生物、水净化，和连续发酵 / 膜全蒸发系统中的乙醇生产，以及检测或除去空气或水流中的痕量化合物或金属盐。

[0049] 本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜尤其用于空气净化、石油化学、精炼厂和天然气工业中的气体分离方法。这类分离的实例包括从大气中分离挥发性有机化合物（例如甲苯、二甲苯和丙酮），例如从空气中回收氮气或氧气和氮气。这类分离的其它实例是用于将 CO_2 或 H_2S 与天然气、 H_2 与氨气清洗气流中的 N_2 、 CH_4 和 Ar 分离，精炼厂中的 H_2 回收，烯烃 / 链烷烃分离如丙烯 / 丙烷分离，和异 / 正链烷烃分离。分子大小不同的任何给定对或组的气体，例如氮气和氧气、二氧化碳和甲烷、氢气和甲烷或一氧化碳、氮气和甲烷可使用本发明所述具有高渗透性的聚酰亚胺膜分离。可将多于两种气体与第三种气体分离。例如，可使用本文所述膜从粗天然气中选择性除去的一些气体组分包括二氧化碳、氧气、氮气、水蒸气、硫化氢、氨气和其它痕量气体。可选择性保留的一些气体组分包括烃气体。当可渗透组分为选自二氧化碳、硫化氢及其混合物的酸组分并从烃混合物如天然气中除去时，可使用一个模件或至少两个并联使用的模件或一系列模件除去酸组分。例如，当使用一个模件时，进料气体的压力可以为 275kPa 至 7.5MPa (25-4000psig)。膜上的

差压取决于许多因素如所用具体膜、进入料流的流速以及如果想要这种压缩的话压缩机压缩渗透物料流的可用性,可以低至 70kPa 或高至 14.5MPa(10psi 或高至 2100psi)。大于 14.5MPa(2100psi) 的差压可使膜破裂。至少 0.7MPa(100psi) 的差压是优选的,因为较低的差压可能需要更多模件、更多时间和中间产物流的压缩。方法的操作温度可取决于进料流的温度和环境温度条件而变化。优选,本发明膜的有效操作温度为 -50 至 150℃。更优选,本发明具有高渗透性的聚酰亚胺膜的有效操作温度为 -20 至 100℃,最优选本发明膜的有效操作温度为 25-100℃。

[0050] 本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜还尤其用于化学、石油化学、药物和用于从气流中除去有机蒸气的联合工业中的气体 / 蒸气分离方法,例如在废气处理中用于回收挥发性有机化合物以满足洁净空气规则,或者在生产装置中在工艺料流内使得可回收有价值的化合物(例如氯乙烯单体、丙烯)。可使用本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜的气体 / 蒸气分离方法的其它实例为在油气精炼厂中将烃蒸气与氢气分离,用于天然气的烃露点(即降低烃露点至低于最低的可能出口管道温度使得液态烃不会在管道中分离),用于控制用于燃气发动机和燃气涡轮机的燃料气体中的甲烷值,以及用于汽油回收。本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜可结合强力吸附某些气体的物种(例如对 O₂而言,钴卟啉或酞菁,或者对乙烷而言,银(I))以促进它们在膜上的输送。

[0051] 本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜还具有中间应用以使用于烯烃裂化应用的链烷烃 / 烯烃料流中的烯烃浓缩。例如,本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜可用于丙烯 / 丙烷分离以提高用于由丙烷生产丙烯以及由异丁烷生产异丁烯的催化脱氢反应中的流出物浓度。因此,得到聚合物级丙烯所需的丙烯 / 丙烷分流器的阶段数目可降低。本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜的另一应用是在轻链烷烃异构化和 MaxEne™中用于分离异链烷烃和正链烷烃,其为增强石脑油裂化器原料中的正链烷烃(n-链烷烃)浓度的方法,然后可将其转化成乙烯。

[0052] 本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜还可在高温下操作以提供对天然气升级(例如从天然气中除去 CO₂)而言足够的露点界限。本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜可用于单阶段膜中或者作为双阶段膜体系中的第一或 / 和第二阶段膜用于天然气升级。本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜具有容许膜不用昂贵的预处理系统而操作的高选择性、高渗透性、高机械稳定性以及高热和化学稳定性。由于预处理系统的删除和膜面积的显著降低,新方法可实现显著的资本成本节约并降低现有膜占用空间。

[0053] 本发明所述具有高渗透性和高选择性的这些聚酰亚胺膜还可用于通过全蒸发分离液体混合物,例如从水(如水性流出物)或工艺流体中除去有机化合物(例如醇、酚、氯化烃、吡啶、酮)。可使用乙醇选择性膜提高通过发酵方法得到的相对稀乙醇溶液(5-10%乙醇)中的乙醇浓度。使用本发明所述具有高渗透性和高选择性的这些聚酰亚胺膜的另一液相分离实例为通过类似于 US7,048,846 所述方法的全蒸发膜方法将汽油和柴油燃料深度脱硫,通过引用将其全部内容并入本文中。对含硫分子具有选择性的本发明所述具有高渗透性和高选择性的聚酰亚胺膜用于从流体催化裂化(FCC)和其它石脑油烃料流中选择性地除去含硫分子。其它液相实例包括将一种有机组分与另一有机组分分离,例如分离有

机化合物的异构体。可使用本发明所述具有高渗透性的聚酰亚胺膜分离的有机化合物的混合物包括：乙酸乙酯-乙醇、二乙醚-乙醇、乙酸-乙醇、苯-乙醇、氯仿-乙醇、氯仿-甲醇、丙酮-异丙基醚、烯丙醇-烯丙醚、烯丙醇-环己烷、丁醇-乙酸丁酯、丁醇-1-丁醚、乙醇-乙基丁基醚、乙酸丙酯-丙醇、异丙基醚-异丙醇、甲醇-乙醇-异丙醇和乙酸乙酯-乙醇-乙酸。

实施例

[0054] 提供以下实施例以阐述本发明的一个或多个优选实施方案，但不限制其实施方案。可在本发明范围内做出以下实施例的大量变化方案。

[0055] 实施例 1

[0056] 使用聚(3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐-2,4,6-三甲基-间-苯二胺)聚酰亚胺(NPI-1)制备聚酰亚胺致密薄膜

[0057] 含有 UV 可交联磺酸基团的芳族聚(3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐-2,4,6-三甲基-间-苯二胺)聚酰亚胺(缩写为 NPI-1)通过两步骤方法在 DMAc 极性溶剂中由 3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐(DSDA)和 2,4,6-三甲基-间-苯二胺(TMPDA)合成,所述两步骤方法涉及形成聚(酰胺酸),其后是溶液酰亚胺化方法。乙酸酐用作脱水剂且吡啶用作溶液酰亚胺化反应的酰亚胺化催化剂。例如,将装配有氮气入口和机械搅拌器的 250mL 三颈圆底烧瓶中装入 10.5g 的 TMPDA 和 42g 的 DMAc。一旦 TMPDA 完全溶解时,在烧瓶中将 25.8g 的 DSDA 固体粉末在搅拌下逐步加入 TMPDA 的溶液中。在加入 TMPDA 粉末以后,将 50g 二甲基乙酰胺(DMAc)加入溶液中。将反应混合物在环境温度下机械搅拌 24 小时以得到粘性聚(酰胺酸)溶液。然后将 14.7g 乙酸酐在搅拌下缓慢加入反应混合物中,其后将 22.8g 吡啶加入反应混合物中。将反应混合物在 90℃下机械搅拌另外 2.0 小时以得到就本申请目的而言指定为 NPI-1 的聚酰亚胺。细纤维形式的 NPI-1 产物通过将反应混合物缓慢沉淀于大量 1:1 体积比的甲醇和丙酮混合物中而回收。然后将所得 NPI-1 聚酰亚胺纤维用甲醇彻底冲洗并在真空烘箱中在 100℃下干燥 24 小时。

[0058] NPI-1 聚合物致密薄膜如下制备:将 12.0g 的 NPI-1 聚酰亚胺溶于 19.5g 的 NMP 和 13.7g 1,3-二氧戊环的溶剂混合物中。将混合物机械搅拌 2 小时以形成均匀浇铸原液。将所得均匀浇铸原液过滤并使其除气过夜。NPI-1 聚合物致密薄膜使用刮刀以 20 密耳间隙在干净玻璃板上由无气泡浇铸原液制备。然后将膜与玻璃板一起放入真空烘箱中。将溶剂通过缓慢提高真空烘箱的真空和温度而除去。最后,将膜在 200℃下在真空下干燥至少 48 小时以完全除去残余溶剂以形成致密膜的聚合物膜。

[0059] 实施例 2

[0060] 评估实施例 1 中制备的 NPI-1 膜的 CO₂/CH₄和 H₂/CH₄分离性能

[0061] 在 50℃下在 791kPa(100psig)纯气体进料压力下测试致密膜形式的 NPI-1 膜的 CO₂/CH₄和 H₂/CH₄分离。结果显示新 NPI-1 膜具有 73.4Barrers(1Barrer=10⁻¹⁰cm³(STP)cm/cm²s(cm Hg))的固有 CO₂渗透率和对 CO₂/CH₄分离而言在 50℃下在 791kPa 下 25.3 的单气体 CO₂/CH₄选择性。该膜还具有 136.6Barrers 的固有 H₂渗透率和对 H₂/CH₄分离而言在 50℃下在 791kPa 下 47.1 的单气体 H₂/CH₄选择性。

[0062] 实施例 3

[0063] 使用实施例 1 中制备的 NPI-1 聚酰亚胺制备 NPI-1 聚酰亚胺中空纤维膜

[0064] 制备含有 29.7g 的来自实施例 1 的 NPI-1 聚酰亚胺、62.86g 的 NMP、8.48g 1,3-二氧戊环、2.51g 异丙醇和 2.51g 丙酮的中空纤维纺丝原液。将纺丝原液在 50℃ 纺丝温度下以 2.6mL/min 的流速通过喷丝头挤出。在纺丝原液的挤出同时,使含有在 NMP 中的 10 重量% 水的钻孔流体以 0.8mL/min 的流速注入纤维孔中。初生纤维在室温下以 25% 的湿度行进通过 5cm 的气隙长度,然后浸入 21℃ 的水凝结剂浴中并以 8.0m/min 的速率绕制。然后将水润湿纤维在 85℃ 的热水浴中退火 30 分钟。然后将退火的水润湿纤维顺序地与甲醇和己烷交换 3 次且每次 30 分钟,其后在烘箱中在 100℃ 下干燥 1 小时以形成 NPI-1 中空纤维膜。

[0065] 实施例 4

[0066] 合成聚(3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐-3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐-2,4,6-三甲基-间-苯二胺-3,3',5,5'-四甲基-4,4'-亚甲基二苯胺)(称为 NPI-2)

[0067] 含有 UV 可交联磺酸基团的芳族聚酰亚胺,聚(3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐-3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐-2,4,6-三甲基-间-苯二胺-3,3',5,5'-四甲基-4,4'-亚甲基二苯胺)(称为 NPI-2)通过 DSDA 和 3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐(BPDA)与 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-亚甲基二苯胺(TMMDA)和 TMPDA(DSDA:BPDA:TMMDA:TMPDA=3.06:1.02:2.00:2.00(摩尔比))在 DMAc 极性溶剂中的缩聚反应合成。将装配有氮气入口和机械搅拌器的 500mL 三颈圆底烧瓶中装入 17.8g 的 TMMDA、10.5g 的 TMPDA 和 60g 的 DMAc。一旦 TMMDA 和 TMPDA 完全溶解时,在烧瓶中将 38.3g 的 DSDA 和 10.5g 的 BPDA 固体粉末在搅拌下逐步加入 TMMDA 和 TMPDA 的溶液中。在加入 DSDA 和 BPDA 粉末以后将 40g 的 DMAc 加入溶液中。在 10 分钟以后加入另外 30g 的 DMAc。然后将反应混合物加热至 70℃ 以使粉末完全溶解。在将反应混合物在 70℃ 下加热 0.5 小时以后,将另外 130g 的 DMAc 加入反应混合物中。然后将反应混合物冷却至环境温度并在环境温度下机械搅拌 24 小时以得到粘性聚(酰胺酸)溶液。然后将 31.4g 乙酸酐在搅拌下缓慢加入反应混合物中,其后将 48.7g 吡啶加入反应混合物中。将反应混合物在 90℃ 下机械搅拌另外 2 小时以得到 NPI-2。细纤维形式的聚酰亚胺 NPI-2 产物通过将反应混合物缓慢沉淀于大量甲醇中而回收。然后将所得聚酰亚胺 NPI-2 纤维用甲醇彻底冲洗并在真空烘箱中在 100℃ 下干燥 24 小时。

[0068] 实施例 5

[0069] 制备 NPI-2 致密薄膜

[0070] NPI-2 致密薄膜如下制备:将 7.0g 聚酰亚胺 NPI-2 溶于 15.5g 的 NMP 和 12.5g 的 1,3-二氧戊环的溶剂混合物中。将混合物机械搅拌 2 小时以形成均匀浇铸原液。将所得均匀浇铸原液过滤并使其除气过夜。NPI-2 致密薄膜使用刮刀以 20 密耳间隙在干净玻璃板上由无气泡浇铸原液制备。然后将致密膜与玻璃板一起放入真空烘箱中。将溶剂通过缓慢提高真空烘箱的真空和温度而除去。最后将致密膜在 200℃ 下在真空下干燥至少 48 小时以完全除去残余溶剂以形成 NPI-2 致密薄膜。

[0071] 实施例 6

[0072] 制备 UV 交联的 NPI-2 致密薄膜

[0073] 实施例 5 中制备的 NPI-2 致密薄膜通过在 50℃ 下使用由 UV 灯产生的 254nm 波长 UV 光以从 NPI-3 致密薄膜表面至 UV 灯 1.9cm(0.75 英寸)距离和 10 分钟的照射时间而暴露于 UV 辐射下而进一步 UV 交联。此处所述 UV 灯为来自 Ace Glass Incorporated 的具有

12 瓦电源的低压汞弧浸没 UV 石英 12 瓦灯。

[0074] 实施例 7

[0075] 合成聚 (3, 3', 4, 4' - 二苯甲酮四羧酸二酐 - 苯均四酸二酐 -2, 4, 6- 三甲基 - 间 - 苯二胺) (称为 NPI-3)

[0076] 含有 UV 可交联羰基的芳族聚酰亚胺, 聚 (3, 3', 4, 4' - 二苯甲酮四羧酸二酐 - 苯均四酸二酐 -2, 4, 6- 三甲基 - 间 - 苯二胺) (称为 NPI-3) 通过 3, 3', 4, 4' - 二苯甲酮四羧酸二酐 (BTDA) 和苯均四酸二酐 (PMDA) 与 TMPDA (BTDA:PMDA:TMPDA=2.04:2.04:4.00 (摩尔比)) 在 NMP 极性溶剂中的缩聚反应而合成。NPI-3 的合成程序与实施例 4 所述关于 NPI-2 的相同, 不同之处在于使用不同的单体和溶剂合成 NPI-3。

[0077] 实施例 8

[0078] 制备 NPI-3 致密薄膜

[0079] NPI-3 致密薄膜使用类似于实施例 5 所述的程序制备, 不同之处在于用于制备致密薄膜的聚合物为 NPI-3。

[0080] 实施例 9

[0081] 制备 UV 交联的 NPI-3 致密薄膜

[0082] 实施例 8 中制备的 NPI-3 致密薄膜通过在 50℃ 下使用由 UV 灯产生的 254nm 波长 UV 光以从 NPI-3 致密膜表面至 UV 灯的 1.9cm (0.75 英寸) 距离和 10 分钟的照射时间而暴露于 UV 辐射下而进一步 UV 交联。此处所述 UV 灯为来自 Ace Glass Incorporated 的具有 12 瓦电源的低压汞弧浸没 UV 石英 12 瓦灯。

[0083] 实施例 10

[0084] 致密薄膜的 CO₂/CH₄ 和 H₂/CH₄ 分离性能

[0085] 实施例 5、6、8 和 9 中制备的致密薄膜的 CO₂、H₂ 和 CH₄ (P_{CO2}、P_{H2} 和 P_{CH4}) 渗透率和 CO₂/CH₄ (α_{CO2/CH4}) 和 H₂/CH₄ (α_{H2/CH4}) 选择性分别通过在 790kPa (100psig) 压力下在 50℃ 下纯气体测量而测定。结果显示于表 1 中。

[0086] 表 1

[0087] 致密薄膜关于 CO₂/CH₄ 和 H₂/CH₄ 分离的纯气体渗透试验结果 a

[0088]

致密膜	P _{CO2} (Barrer)	α _{CO2/CH4}	P _{H2} (Barrer)	α _{H2/CH4}
NPI-2	57.5	20.2	109.9	38.6
NPI-2-UV 处理过	22.5	38.8	99.0	171
NPI-3	179.0	15.8	256.5	22.7
NPI-3-UV 处理过	64.1	39.8	224.1	139.2

[0089] ^a在 50℃ 下在 790kPa (100psig) 纯气体压力下测试;

[0090] 1Barrer=10⁻¹⁰ (cm³ (STP) . cm) / (cm² . sec. cmHg)

[0091] 实施例 11

[0092] 制备 NPI-2 中空纤维膜

[0093] 将由 52.1g N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、7.0g 1,3-二氧戊环、2.1g 2-丙醇、2.1g 丙酮和 23.4g 实施例 4 中合成的 NPI-2 聚酰亚胺组成的聚合物原液混合直至均匀。该原液的粘度在 30℃ 下为 280,000cP。将该原液以 0.7-3.0mL/min 的流速从中空纤维膜喷丝头的环隙挤出。同时,10 重量 %H₂O/90 重量 %NMP 的钻孔溶液以 0.4-0.8mL/min 从喷丝头的内通道流动以保持初生纤维本身不压扁。在挤出期间,将原液和喷丝头控制在 50℃。初生纤维通过 3-10cm 的空隙,然后进入 4℃ 的水凝结浴中以容许液体-液体分层并形成中空纤维膜的不对称多孔部分。最后,将固化的中空纤维膜以 8-37m/min 缠绕在部分没入室温水中的导出鼓上。所得 NPI-2 中空纤维膜具有在纤维外表面上的致密选择性层。

[0094] 将新形成的中空纤维在 85℃ 水中处理 30 分钟,然后在室温下在水浴中浸泡过夜。然后将纤维浸入三个相继体积的甲醇中各自 30 分钟,其后浸入三个相继体积的己烷中各自 30 分钟。进行这些步骤以从纤维中除去残余溶剂。接着,将纤维在 100℃ 下干燥 1 小时,然后将纤维束密封到用于气体渗透试验的模件中。用于各 NPI-2 中空纤维膜的具体条件的细节显示于表 2 中。

[0095] 实施例 12

[0096] 制备 NPI-3 中空纤维膜

[0097] 将由 62.6g NMP、8.5g 1,3-二氧戊环、2.5g 2-丙醇、2.5g 丙酮和 24.0g 实施例 7 中合成的 NPI-3 聚酰亚胺组成的聚合物原液混合直至均匀。该原液的粘度在 30℃ 下为 300,000cP。将该原液以 0.7-3.0mL/min 的流速从中空纤维膜喷丝头的环隙挤出。同时,10 重量 %H₂O/90 重量 %NMP 的钻孔溶液以 0.4-0.8mL/min 从喷丝头的内通道流动以保持初生纤维本身不压扁。在挤出期间,将原液和喷丝头控制在 50℃。初生纤维通过 3-10cm 的空隙,然后进入 3℃ 的水凝结浴中。最后,将固化的中空纤维膜以 8-30m/min 缠绕在部分没入室温水中的导出鼓上。所得膜具有在纤维外表面上的致密选择性层。用于各中空纤维 NPI-3 膜的具体条件的细节显示于表 3 中。

[0098] 将由 70.5g NMP、3.5g 2-丙醇、1.2g 乳酸和 22.5g 实施例 7 中合成的 NPI-3 组成的第二聚合物原液混合直至均匀。该原液的粘度在 30℃ 下为 210,000cP。将该原液以 0.7-3.0mL/min 的流速从中空纤维膜喷丝头的环隙挤出。同时,10 重量 %H₂O/90 重量 %NMP 的钻孔溶液以 0.4-0.8mL/min 从喷丝头的内通道流动以保持初生纤维本身不压扁。在挤出期间,将原液和喷丝头控制在 50℃。初生纤维通过 3-10cm 的空隙,然后进入 5℃ 的水凝结浴中。最后,将固化的中空纤维膜以 8-37m/min 缠绕在部分没入室温水中的导出鼓上。所得 NPI-3 中空纤维膜具有在纤维外表面上的致密选择性层。用于各中空纤维膜的具体条件的细节显示于表 4 中。

[0099] 将来自各组膜的新形成的中空纤维在 85℃ 水中处理 30 分钟,然后在室温下在水浴中浸泡过夜。然后将纤维浸入三个相继体积的甲醇中各自 30 分钟,其后浸入三个相继体积的己烷中各自 30 分钟。接着,将纤维在 100℃ 下干燥 1 小时,然后将纤维束密封到用于气体渗透测试的模件中。

[0100] 实施例 13

[0101] NPI-2 聚酰亚胺中空纤维膜的 CO₂/CH₄分离性能

[0102] 在 50℃ 下以 790kPa(100psig) 的进料和 101kPa(0psig) 的渗透物测试实施例 11 中由 NPI-2 聚酰亚胺制备的聚酰亚胺中空纤维膜的 CO₂ 和 CH₄ 单气体渗透。这些膜的性能

连同各膜的独特生产条件一起显示于表 2 中。这些膜的其它生产条件描述于实施例 11 中。表 2 所示所有 NPI-2 聚酰亚胺中空纤维膜几乎无缺陷且具有接近或比 NPI-2 致密薄膜的固有选择性更高的 CO_2/CH_4 选择性。

[0103] 表 2

[0104] NPI-2 中空纤维膜的单气体 CO_2/CH_4 渗透性能

[0105]

膜编号	气隙 (cm)	原液 速率 (mL/min)	钻孔 速率 (mL/min)	导出 速率 (m/min)	单气体	
					$P_{\text{CO}_2/\text{L}}$ (A.U.)	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
1	10	0.7	0.4	8.0	21.2	38.6
2	5	0.7	0.4	8.0	16.6	22.8
3	10	2.6	0.8	23.5	33.5	27.9
4	7	2.6	0.8	23.5	31.8	25.7
5	3	2.6	0.8	23.5	30.2	15.3
6	10	3.0	0.6	23.5	22.5	34.4
7	7	3.0	0.6	23.5	22.3	23.8
8	7	3.0	0.6	30.2	24.0	26.9
9	7	3.0	0.6	36.9	26.2	26.4
10	3	3.0	0.6	23.5	33.9	20.9
11	3	3.0	0.6	23.5	33.9	20.9

[0106] (1A. U. = $1\text{ft}^3(\text{STP})/\text{h} \cdot \text{ft}^2 \cdot 100\text{psi}$)

[0107] 实施例 14

[0108] NPI-3 中空纤维膜的 CO_2/CH_4 分离性能

[0109] 在 50°C 下以 $790\text{kPa}(100\text{psig})$ 的进料和 $101\text{kPa}(0\text{psig})$ 的渗透物测试实施例 12 中由 NPI-3 制备的聚酰亚胺中空纤维膜的 CO_2 和 CH_4 单气体渗透。两组不同的 NPI-3 中空纤维膜如实施例 12 所述使用不同的原液配制剂制备。这些膜的性能连同各膜的独特生产条件一起显示于表 3 和 4 中。这些膜的其它生产条件描述于实施例 12 中。表 3 和 4 所示所有聚酰亚胺 NPI-3 中空纤维膜几乎无缺陷且具有比 NPI-2 中空纤维膜的固有选择性更高的 CO_2/CH_4 选择性。

[0110] 表 3

[0111] 使用由 62.6g NMP、 8.5g 1,3- 二氧戊环、 2.5g 2- 丙醇、 2.5g 丙酮和 24.0g NPI-3 聚酰亚胺组成的原液制备的 NPI-3 中空纤维膜的单气体 CO_2/CH_4 渗透性能

[0112]

膜编号	气隙 (cm)	原液 速率 (mL/min)	钻孔 速率 (mL/min)	导出 速率 (m/min)	单气体	
					P_{CO_2}/L (A.U.)	α_{CO_2/CH_4}
12	10	0.7	0.4	8.0	8.8	35.8
13	10	2.6	0.8	23.5	15.5	29.7
14	7	2.6	0.8	23.5	15.8	21.6
15	3	2.6	0.8	23.5	20.5	30.5
16	7	3.0	0.6	23.5	16.4	27.2
17	7	3.0	0.6	30.2	19.8	21.4
18	3	3.0	0.6	23.5	17.2	20.7

[0113] (1A. U. =1ft³(STP)/h · ft² · 100psi)

[0114] 表 4

[0115] 使用由 70.5g NMP、3.5g2- 丙醇、1.2g 乳酸和 22.5g NPI-3 组成的原液制备的 NPI-3 中空纤维膜的单气体 CO₂/CH₄渗透性能

[0116]

膜编号	气隙 (cm)	原液 速率 (mL/min)	钻孔 速率 (mL/min)	导出 速率 (m/min)	单气体	
					P_{CO_2}/L (A.U.)	α_{CO_2/CH_4}
19	10	0.7	0.4	8.0	17.3	25.1
20	10	2.6	0.8	23.5	21.3	26.1
21	7	2.6	0.8	23.5	20.4	25.1
22	10	3.0	0.6	23.5	23.3	21.3
23	7	3.0	0.6	23.5	20.9	22.7
24	7	3.0	0.6	30.2	17.3	30.0
25	3	3.0	0.6	23.5	23.5	23.6

[0117] (1A. U. =1ft³(STP)/h · ft² · 100psi)

[0118] 实施例 15

[0119] 制备 NPI-2/PES 的混合致密薄膜

[0120] NPI-2 聚酰亚胺和聚醚砜 (PES) 的混合聚合物致密薄膜如下制备:将 3.5g 聚酰亚胺 NPI-2 和 3.5g PES 溶于 15.5g NMP 和 12.5g1,3- 二氧戊环的溶剂混合物中。将混合物机械搅拌 2 小时以形成均匀浇铸原液。将所得均匀浇铸原液过滤并使其除气过夜。NPI-2/PES 混合致密薄膜使用刮刀以 20 密耳间隙在干净玻璃板上由无气泡浇铸原液制备。然后将

致密膜与玻璃板一起放入真空烘箱中。溶剂通过缓慢提高真空烘箱的真空和温度而除去。最后将致密膜在 200℃下在真空下干燥至少 48 小时以完全除去残余溶剂以形成 NPI-2/PES 混合致密薄膜。