



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117460571 A

(43) 申请公布日 2024. 01. 26

(21) 申请号 202280036753.0

(22) 申请日 2022.05.20

(30) 优先权数据

63/191,715 2021.05.21 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/030260 2022.05.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/246202 EN 2022.11.24

(71) 申请人 埃克森美孚技术与工程公司

地址 美国新泽西州

申请人 佐治亚技术研究公司

(72) 发明人 S·C·温斯顿 W·J·科罗斯

W·全 R·P·利威力 F·张

C·W·阿布尼 S·J·A·德威特

M·J·里尔夫 H·E·霍姆斯

M·G·卡马斯

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

公司 11245

专利代理师 董志勇

(51) Int.Cl.

B01D 71/02 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

B01D 71/68 (2006.01)

B01D 69/14 (2006.01)

B01J 20/22 (2006.01)

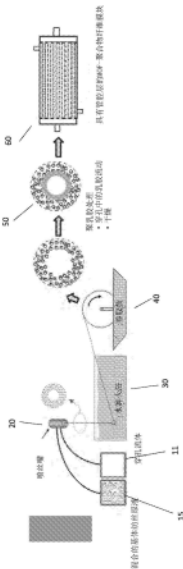
权利要求书1页 说明书21页 附图17页

(54) 发明名称

并入金属有机框架的聚合物吸着剂纤维复合材料

(57) 摘要

提供了将金属有机框架(MOF)材料并入纤维的聚合物基体的纤维组合物。金属有机框架材料可通过将MOF颗粒包含到用于形成纤维的“纺丝原液”或合成溶液中而并入。然后,可以使用纺丝原液溶液形成纤维,其在所得纤维的聚合物结构材料中相对于纤维的重量包含5.0wt%或更多的MOF。在一些方面,金属有机框架材料可以对应于对吸附CO₂具有选择性的MOF。



1. 一种吸着剂纤维组合物,其包括:纤维,所述纤维包括聚合物结构材料,所述聚合物结构材料包括聚合物和相对于所述聚合物结构材料重量的5.0wt %至80wt %的金属有机框架材料。

2. 根据权利要求1所述的吸着剂纤维组合物,其中所述纤维包括中空纤维,所述中空纤维包括所述中空纤维内的穿孔。

3. 根据权利要求2所述的吸着剂纤维组合物,其中所述中空纤维还包括在所述穿孔和所述聚合物结构材料之间的界面处的阻挡层,所述阻挡层包括与所述聚合物结构材料不同的聚合物,所述阻挡层任选地包括100GPU或更小的 N_2 渗透率。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的吸着剂纤维组合物,其中所述聚合物包括固有微孔率的聚合物、AO-PIM-1、聚醚砜或其组合。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的吸着剂纤维组合物,其中所述聚合物包含聚合物主链,所述聚合物主链包含一个或多个环结构的至少一部分。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的吸着剂纤维组合物,其中所述金属有机框架材料包含一种或多种附加的胺,或其中所述吸着剂纤维组合物包含 CO_2 的V型吸附等温线,或其组合。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的吸着剂纤维组合物,其中所述金属有机框架材料包括MOF-274、EMM-44、EMM-67或其组合,或其中所述金属有机框架材料包括二水杨酸盐接头。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的吸着剂纤维组合物,其中所述纤维包含30wt %或更多的所述金属有机框架材料。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的吸着剂纤维组合物,其中所述聚合物结构材料包括多种聚合物。

10. 一种形成根据权利要求1-9中任一项所述的吸着剂纤维组合物的方法,所述方法包括:通过挤出包含金属有机框架材料、聚合物和溶剂的纺丝原液溶液形成纤维。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中形成纤维包括通过挤出穿孔流体和所述纺丝原液溶液形成中空纤维。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述方法还包括在所述穿孔和所述聚合物结构材料之间的界面处形成阻挡层,所述阻挡层任选地包括100GPU或更小的 N_2 渗透率。

13. 根据权利要求12所述的方法, i) 其中形成所述阻挡层包括使阻挡聚合物和载气通过所述穿孔,以在所述穿孔和所述聚合物结构材料之间的界面处形成阻挡层,所述载气包含0.5vol %或更少的 H_2O ,其中任选地在至少一部分使所述阻挡聚合物和所述载气通过所述穿孔期间,所述聚合物结构材料中的压力比所述穿孔内的压力低10kPa-a或更多; ii) 其中形成所述阻挡层包括在所述中空纤维的形成过程中共挤出所述阻挡层;或iii) i) 和ii) 的组合。

14. 根据权利要求10至13中任一项所述的方法,其中所述纺丝原液溶液还包含非溶剂、孔形成组分或其组合。

15. 根据权利要求10至14中任一项所述的方法,其中所述方法还包括将所述中空纤维暴露于包含胺的溶液中,以将至少一部分所述金属有机框架材料转化为胺-附加的金属有机框架材料。

并入金属有机框架的聚合物吸着剂纤维复合材料

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是2021年5月21日提交的美国专利申请第63/191,715号的专利合作条约(PCT)申请,并依据PCT第8条要求优先权,其全部内容通过引用并入本文,如同在下文中完全阐述一样。

技术领域

[0003] 提供了并入金属有机框架材料的聚合物吸着剂纤维组合物,如中空纤维组合物,以及制备这种吸着剂纤维组合物的方法。

背景技术

[0004] 缓解各种类型的CO₂源(工业和小型二者)的二氧化碳排放是一个持续关注的领域。一种缓解CO₂排放的策略是使用吸附剂或吸收剂从潜在的排放气体流动中去除CO₂,然后将CO₂作为流的一部分脱附,该流可以被处理以减少、最小化或消除CO₂向大气中的释放。

[0005] 尽管已知有各种材料可以吸附或吸收CO₂,但在有效的接触器结构中实施这些吸附剂/吸收剂仍然是一个挑战。设计接触器结构的一些困难与使用传统材料可实施的接触器设计的类型限制有关。传统的接触器设计通常将吸附剂/吸收剂并入作为填充床或单片的一部分。填充床结构可以有效地将大量吸附剂/吸收剂并入体积。填充床中的颗粒可以对应于吸着剂颗粒、吸着剂颗粒与粘合剂或稀释剂的混合物或由载体材料制成的颗粒——其中吸着剂沉积在载体上。然而,填充床通常导致相对于通过填充床的流体流动体积的大压降,使得难以将填充床吸附器扩展到用于如CO₂捕获等应用的大体积。金属或陶瓷单片可以提供填充床的替代品,并可以提供缓解压降的困难的流动通道。然而,在金属或陶瓷单片上可以引入的吸附剂位点的密度通常仅限于通道的表面。此外,管理单片内的温度可能会带来一系列单独的挑战。特别是,冷却单片结构通常需要将传热流体引入单片的内部。由于在形成后机械加工陶瓷或金属单片中的复杂结构存在困难,因此可难以在减少或最小化传热流体与工艺流体流动混合风险的同时,向单片结构的内部提供目标量的传热流体。

[0006] 使用填充床或单片结构的替代方法是使用吸着剂中空纤维的阵列。例如,吸附剂可以并入吸着剂中空纤维的聚合物材料中,然后可以向中心穿孔中添加阻挡层。可以将多个纤维排列成接触器。阻挡层可以防止纤维的中空穿孔与聚合物材料的其余部分之间的流体连通。这可以允许中空穿孔用于携带传热流体,以允许中空纤维阵列的温度管理。这种温度管理可用于协助所需目标组分(如CO₂)的吸附和脱附。可以通过将中空纤维的外部暴露于含有目标组分(如CO₂)的工艺气体来进行吸附,然后可以通过在吹扫气体存在的情况下加热纤维来进行脱附。

[0007] 美国专利8,133,308描述了基于中空纤维阵列的吸附接触器的实例,该阵列使用由乙酸纤维素和沸石吸附剂的混合物形成的纤维。还描述了在管腔阻挡层形成过程中使用加湿吹扫气体的方法。题为“Hollow Fiber Adsorbents for CO₂ Removal from Flue Gas”(Ind.Eng.Chem.Res.,2009,Vol.48,pages 7314-7324)的文章也描述了在管腔层形成

过程中使用加湿吹扫气体。

[0008] 虽然吸附剂可以并入用于形成中空纤维的纺丝原液(dope)溶液中,但仅仅并入这种吸附剂并不能保证在所得的中空纤维结构中保持吸附剂的全部吸附容量。理想的是以相当大的负载将具有更高吸附容量的吸附剂并入中空纤维结构中,同时仍保留这种吸附剂的有益吸附性能。

[0009] 美国专利8,658,041描述了中空纤维接触器结构的额外实例。中空纤维是一种包括中心穿孔或管腔的纤维。在接触器结构中,中空纤维可以包括聚合物材料中的吸附剂,还可以包括阻挡层,以防止聚合物材料与中心穿孔或管腔之间的流体交换。

[0010] 题为“Defect-Free Asymmetric Hollow Fiber Membranes from Torlon®, a Polyamide-Imide Polymer, for High Pressure CO₂ Separations”(Kosuri, M.R., Koros, W.I, Journal of Membrane Science, 2008, 320, 65)的文章描述了通过浊点法(cloud-point method)确定三相图的双节线。

[0011] 题为“Ultrasensitive Glassy Polymer Membranes with Unprecedented Performance for Energy-Efficient Sour Gas Separation”(Science Advances, May 2019, Vol. 5, No. 5, eaaw5459)的文章描述了A0-PIM-1, 一种固有微孔率的聚合物。

发明内容

[0012] 一方面,提供了一种吸着剂中空纤维组合物。所述吸着剂中空纤维组合物包括中空纤维,所述中空纤维包括聚合物结构材料,所述聚合物结构材料包括聚合物和相对于聚合物结构材料重量的5.0wt%至80wt%的金属有机框架材料。此外,吸着剂中空纤维组合物包括中空纤维内的穿孔(bore)。

[0013] 在另一个方面,提供了一种吸着剂纤维组合物。所述吸着剂纤维组合物包括纤维,所述纤维包括聚合物结构材料,所述聚合物结构材料包括聚合物和相对于聚合物结构材料重量的5.0wt%至80wt%的金属有机框架材料。

[0014] 在一些方面,聚合物可对应于固有微孔率的聚合物,如A0-PIM-1。在一些方面,聚合物可对应于聚醚砜。在一些方面,聚合物可包括聚合物主链,所述聚合物主链包含一个或多个环结构的至少一部分。

[0015] 在一些方面,金属有机框架材料可以包括一种或多种附加的胺。这类胺可以在中空纤维形成后任选地附加到金属有机框架材料上。

[0016] 在一方面,提供了一种形成纤维组合物,如吸着剂中空纤维组合物的方法。所述方法可包括通过挤出纺丝原液溶液形成纤维,或通过挤出穿孔流体和纺丝原液溶液形成中空纤维。纺丝原液溶液可包括金属有机框架材料、聚合物和溶剂。纤维或中空纤维可由聚合物结构材料组成,聚合物结构材料包括聚合物和相对于聚合物结构材料重量的5.0wt%至80wt%的金属有机框架材料。中空纤维还可包括中空纤维内的穿孔。

[0017] 任选地,所述方法还可包括将中空纤维暴露于含有胺的溶液,以将至少一部分金属有机框架材料转化为胺-附加的金属有机框架材料。

[0018] 任选地,所述方法还可包括在穿孔和聚合物结构材料之间的界面处形成阻挡层。例如,可通过使阻挡聚合物和载气通过穿孔,在穿孔和聚合物结构材料之间的界面处形成阻挡层,而形成阻挡层。任选地,载气可包括0.5vol%或更少的H₂O。

附图说明

- [0019] 图1显示了用于形成吸着剂中空纤维的工艺流动的实例。
- [0020] 图2显示了各种固有微孔率的聚合物的化学结构的实例。
- [0021] 图3显示了各种聚合物的化学结构。
- [0022] 图4显示了来自中空纤维结构的样品的粉末X射线衍射光谱,所述中空纤维结构在用于形成聚合物结构材料的纺丝原液溶液中包含EMM-44,以及纯EMM-44的参考光谱。
- [0023] 图5显示了聚合物结构材料中包含MOF的中空纤维结构的SEM显微照片。
- [0024] 图6显示了在暴露于不同量的含有2-氨基甲基哌啶的胺-附加的溶液以转化为EMM-44后由聚醚砜和EMM-67形成的中空纤维结构的CO₂摄取值。
- [0025] 图7显示了暴露于不同量的胺附加的溶液后由聚醚砜和EMM-67形成的中空纤维结构的XPS光谱。
- [0026] 图8显示了由乙酸纤维素形成的各种中空纤维外表面的SEM显微照片。
- [0027] 图9显示了由A0-PIM-1形成的各种中空纤维外表面的SEM显微照片。
- [0028] 图10显示了基于PIM-1的中空纤维结构的吸着容量图,其中注入了聚乙烯亚胺。
- [0029] 图11显示了基于PIM-1的中空纤维结构的吸附等温线,其中包括氧化铝纳米线和/或各种量的注入的聚乙烯亚胺。
- [0030] 图12显示了聚合物结构材料中包含MOF材料的中空纤维结构的实例。
- [0031] 图13A显示了吸附接触器的实例。
- [0032] 图13B显示了图13A中显示的吸附接触器的可选视图。
- [0033] 图14显示了EMM-44和由聚醚砜和EMM-44组成的中空纤维结构的吸附等温线。
- [0034] 图15显示了含有聚醚砜和EMM-44的纤维的吸附等压线。
- [0035] 图16显示了含有聚醚砜和EMM-44的纤维的热重分析数据。
- [0036] 图17显示了含有聚醚砜和EMM-44的纤维的热重分析数据。

具体实施方式

[0037] 本文具体实施方式和权利要求中的所有数值均以“约”或“近似”所指示的值进行修饰,并考虑了本领域普通技术人员预期的实验误差和变化。

[0038] 概述

[0039] 在各个方面,提供了将金属有机框架(MOF)材料并入纤维的聚合物基体的纤维组合物。中空纤维组合物是纤维组合物的实例。金属有机框架材料可以通过将MOF颗粒包括到用于形成中空纤维的“纺丝原液”或合成溶液中而并入。然后可以使用纺丝原液溶液形成纤维(如中空纤维),其在所得纤维的聚合物结构材料中,相对于纤维的重量,包括5.0wt%或更多的MOF。在一些方面,金属有机框架材料可以对应于对吸附CO₂具有选择性的MOF。

[0040] 额外地或可选地,在各个方面,在将MOF材料并入纤维组合物后,MOF材料可以至少部分转化为胺附加的MOF材料。已经发现,胺-附加的MOF材料不能直接并入纤维结构中。相反,在纤维形成过程中附加的胺可以在纤维形成过程的一个或多个阶段期间从MOF材料中基本上剥离。而不是试图直接形成包含胺-附加的MOF材料的纤维组合物(如中空纤维组合物),已经发现,可以首先形成包含MOF材料的纤维,然后在所得纤维结构上进行胺附加。

[0041] 纤维组合物可对应于聚合物基体中承载MOF材料的聚合物结构材料。通常,聚合物

结构材料可具有足够的孔体积和/或孔通道,以允许流体从中空纤维的外表面输送到聚合物基体的内部。在中空纤维组合物形成使得穿孔或管腔存在于中空纤维中的方面,可包括阻挡层或管腔层,以减少、最小化或防止流体在聚合物基体材料和内部穿孔体积之间移动。例如,这种阻挡可允许传热流体通过穿孔体积/管腔体积,同时减少、最小化或避免传热流体与工艺流体的混合。

[0042] 通常,各种类型的聚合物之前已被用于形成中空纤维(或更一般的纤维)。然而,将材料并入纺丝原液溶液中可与聚合物相互作用。已经发现,当在纺丝原液溶液中使用,一些类型的聚合物可以提供预料不到的益处,该纺丝原液溶液还包括用于并入纤维结构的MOF。一类可以使用的聚合物是固有微孔率聚合物(PIM),如PIM-1或PIM-1结构的其他变化。更一般地说,可以使用聚合物主链中至少包含一个或多个环结构(芳香族或非芳香族)的一部分的聚合物。聚醚砜(PES)是聚合物主链中包含环结构的聚合物的另一个实例。乙酸纤维素是聚合物主链中包含(非芳香)环结构的聚合物的又一个实例。其他实例可以包括聚亚胺(如Matrimid 5218)和/或聚酰胺-酰亚胺聚合物(如Torlon®)。在本讨论中,环结构的至少一部分被定义为当连接聚合物重复单元末端处的原子的最短路径穿过参与环结构的一个或多个原子时聚合物主链的一部分。在一些方面,聚合物主链可以包括参与单个环结构的多个原子。

[0043] 额外地或可选地,预料不到地发现,可并入纤维的MOF量可取决于用于形成纤维的聚合物结构材料的聚合物的性质。当MOF材料并入纤维以提高纤维的CO₂吸附容量时,能够增加可并入聚合物结构材料的MOF的重量百分比是有益的。在一些方面,可通过由对应于AO-PIM-1、聚醚砜或其组合的聚合物形成聚合物结构材料来增加可并入聚合物结构材料的MOF材料的量。

[0044] 在各个方面,纤维(如中空纤维)的二氧化碳吸附能力可以通过将金属有机框架材料并入聚合物基体中来提高。金属有机框架(MOF)是一类相对较新的多孔材料,其由金属离子/氧化物二级构建单元组成,所述二级构建单元通过共价键由有机连接配体相互连接。MOF的特征在于密度低、内表面积大、孔和通道尺寸均匀。MOF通常是结晶材料。

[0045] 各种MOF被表征为具有CO₂吸附能力。例如,Mg-MOF-74对应于基于Mg²⁺离子和2,5-二羟基对苯二甲酸的金属有机框架材料。作为另一实例,EMM-67对应于基于与4,4'-二氧代联苯(dioxidobiphenyl)-3,3'-二羧酸盐配位的金属离子的金属有机框架材料。这种材料可以通过附加像2-氨基甲基哌啶的官能团以产生诸如EMM-44结构来进一步增强。作为仍另一实例,EMM-42是由3个铬原子的三角节点和至少13个氧原子组成的金属有机框架,这些原子由MTN(IZA代码)拓扑中的苯二羧酸盐配体和亚苯基双膦酸连接配体的组合桥接。仍另一实例是HKUST-1,也称为MOF-99。HKUST-1框架由二聚金属单元组成,这些单元由苯-1,3,5-三羧酸酯接头分子连接。桨轮单元是描述HKUST-1结构的金属中心和二级构建单元(SBU)的配位环境的常用结构基序。桨轮由四个苯-1,3,5-三羧酸酯接头分子组成,这些分子桥接两个金属中心。值得注意的是,HKUST-1是一种水敏MOF。在一些方面,当形成包含水敏MOF的纺丝原液溶液时,溶剂(和任何任选的非溶剂)可以基本上不含水。在一些方面,MOF可以对应于包含二水杨酸盐接头的MOF。

[0046] 更一般地说,可以使用可以配制成MOF颗粒的任何类型的MOF进行并入本文所述的纤维聚合物结构材料中。MOF颗粒的平均尺寸可以在0.01μm到50μm之间,或者在0.1μm到50μm

m之间。MOF颗粒的尺寸在本文中定义为可以包含颗粒的最小边界球的直径。

[0047] 在各个方面,纤维的聚合物结构材料可以并入1.0wt%至80wt%,或1.0wt%至50wt%,或1.0wt%至35wt%,或1.0wt%至30wt%的MOF材料。在一些方面,聚合物结构材料的MOF含量可以相对较低。在这些方面,聚合物结构材料的MOF含量可以为1.0wt%至35wt%,或5.0wt%至35wt%,或10wt%至35wt%,或1.0wt%至30wt%,或5.0wt%至30wt%,或10wt%至30wt%,或1.0wt%至20wt%。在其他方面,聚合物结构材料中可以包含更高负载的MOF材料。在这类方面,聚合物结构材料的MOF含量可以为30wt%至80wt%,或30wt%至70wt%,或50wt%至80wt%,或50wt%至70wt%。

[0048] 在一些方面,孔形成组分可用于促进聚合物结构材料中有益的孔结构。孔形成组分可以添加到纺丝原液溶液中,以减少或最小化聚合物结构材料中大空隙的形成。孔形成组分可以添加到纺丝原液溶液中,而与纺丝原液溶液是否还含有非溶剂无关。

[0049] 在形成中空纤维后,可以向中空纤维的内壁添加阻挡层或管腔层,以减少、最小化或消除中空纤维的穿孔与聚合物结构材料之间的流体连通。这可以使穿孔用作传热流体的导管,同时减少、最小化或避免这种传热流体与暴露于中空纤维的聚合物结构材料的工艺气体的混合。额外地或可选地,可在挤出过程中引入阻挡层。例如,可使用三通道喷丝嘴,其允许阻挡层的共挤出。在一些方面,可使用阻挡层纺丝原液溶液,其含有10-50%的聚合物和平衡溶剂,如NMP。穿孔流体组合物可相应调整,并且可含有0-100%的聚丙二醇,或溶剂和/或非溶剂的另一种方便组合。在这些方面,纺丝原液溶液、阻挡层纺丝原液溶液和穿孔流体可共挤出,以生产在穿孔和吸着剂材料之间的界面处具有阻挡层的中空纤维。

[0050] 纺丝原液溶液的组成

[0051] 在各个方面,用于形成包括MOF吸附剂的聚合物纤维结构的纺丝原液溶液(或合成溶液)可包括至少一种溶剂、至少一种非溶剂和/或孔形成剂、溶解在溶剂中的聚合物材料,以及分散和/或悬浮在溶液中的MOF材料颗粒。已发现,金属有机框架颗粒可并入纺丝原液溶液中,以允许形成在聚合物结构材料中包括MOF的纤维。通过选择聚合物,使MOF材料在所得纤维中的浓度更高,可进一步促进此类纤维结构的形成。

[0052] 中空纤维是纤维结构的实例。在本次讨论中,描述使用纺丝原液溶液形成中空纤维来阐述本发明的性质。但是,可以理解的是,通过遵循类似的程序,同时省略使用穿孔流体,可以形成其他类型的纤维。

[0053] 挤出聚合物以形成由聚合物结构材料组成的中空纤维吸着剂是公知的。一种合适的挤出方法是喷射干湿纺丝法,其使用芯纺丝原液和穿孔流体。在这种方法中,可以将纺丝原液溶液和穿孔流体输送到喷丝嘴。纺丝原液溶液可以包括聚合物、溶剂和任选的一种或多种非溶剂或孔形成剂。通常地,非溶剂将包含在纺丝原液溶液中,但在一些方面,i)MOF颗粒、聚合物和溶剂或ii)MOF颗粒、聚合物、溶剂和孔形成剂的纺丝原液溶液可用于形成中空纤维。喷丝嘴可用于挤出中空纤维结构。在使用非溶剂的方面,在挤出期间和/或之后,溶剂与非溶剂的比例可以修改以引起相转化,导致形成多孔中空纤维。额外地或可选地,可以通过使挤出的材料进入淬火浴中以促进溶剂的去除和中空纤维的形成发生形成中空纤维。如上所述,如果不使用穿孔流体,可以形成非中空的类似纤维。

[0054] 对于包含聚合物、溶剂和非溶剂的纺丝原液溶液,可以基于将用于形成纺丝原液溶液的聚合物、溶剂和非溶剂确定三相图。聚合物、溶剂和非溶剂的三相图将包括将均匀

(溶液)区域与非均匀区域分开的双节线,在非均匀区域中聚合物与溶剂和非溶剂形成单独相。三相图中的双节线可以通过任何方便的方法确定,例如使用“浊点”法。例如,在固定聚合物浓度下,可以形成一系列溶剂与非溶剂的比例连续降低的组合物,以确定由于开始分离成单独的聚合物和溶剂/非溶剂相而具有“浑浊”外观的组合物(或多种组合物)。可以在一系列聚合物浓度下重复该过程以确定双节线。在Kosuri et al. (Kosuri, M.R., Koros, W.I., Journal of Membrane Science, 2008, 320, 65) 提供了确定双节线的方法的另一实例。值得注意的是,聚合物、溶剂和孔形成剂的组合也可以类似地形成相图,以帮助选择纺丝原液溶液组成。

[0055] 在各个方面,通过使用聚合物和MOF颗粒的混合物作为确定三相图的一个组分,可以鉴定替代类型的纺丝原液溶液。然而,虽然这种相图可用于确定足够接近双节线以允许通过相转化获得聚合物结构材料的纺丝原液溶液,但已经发现,并入MOF颗粒的能力与形成具有高负载和/或同时保持MOF颗粒的高CO₂吸附容量的(中空)纤维结构的能力是分开的。

[0056] 在一些方面,用于形成中空纤维的聚合物结构材料的聚合物可以对应于固有微孔率的聚合物(PIM)。图2显示了三种类型PIM的重复单元的实例。图2的上部显示了将PIM-1转化为聚合物(本文称为A0-PIM-1)的反应。A0-PIM-1对应于PIM-1的偕胺肟衍生物。如图2所示,A0-PIM-1可以通过例如在溶液环境中使PIM-1与羟胺反应而形成。合适的溶液环境的实例可以包括极性非质子溶剂,如四氢呋喃或二甲基甲酰胺,但其他类型的溶剂也可能适用。虽然A0-PIM-1是作为吸附CO₂的聚合物材料开发的,但已经发现A0-PIM-1可以允许并入预料不到高水平的MOF材料,同时仍然通过纺丝从纺丝原液溶液中形成。此外,据信,A0-PIM-1聚合物结构材料中的高水平MOF材料可以保留MOF材料的80%或更多,或90%或更多的CO₂吸附容量。此外,图2显示了另一种PIM-1衍生物(本文称为TZ-PIM)的结构。TZ-PIM可以通过将PIM-1中的腈基转化为四唑而形成。

[0057] 其他类型的聚合物也可用于形成纺丝原液溶液。在一些方面,纺丝原液溶液中的聚合物可包括但不限于,固有微孔率的聚合物、乙酸纤维素和聚砜(如聚醚砜)。在一些方面,聚合物可对应于聚合物主链中包含至少一个环结构的聚合物。在一些方面,聚合物可对应于在水中不可溶的聚合物。图3显示了用于在本文提供的实例中形成聚合物结构材料的其它类型聚合物实例的重复单元。图3所示的重复单元对应于Matrimid® 5218、Torlon® 聚合物、乙酸纤维素和聚醚砜。应注意的是,也可形成含有多种聚合物的纺丝原液溶液,以允许形成由多种聚合物组成的纤维。

[0058] 在一些方面,溶剂可对应于四氢呋喃、丙酮和/或N-甲基吡咯烷酮。更一般地,溶剂可为在纺丝原液溶液中对聚合物具有高溶解度的溶剂。存在许多确定聚合物在溶剂化合物中的溶解度水平的方法。例如,在一些方面,可确定聚合物和溶剂化合物的希尔德布兰德溶解度参数。在一些实施方式中,聚合物和溶剂化合物的希尔德布兰德溶解度参数可相差 $3.6\text{MPa}^{1/2}$ 或更小。如本领域普通技术人员所知,这种实施方式将提供能够溶解聚合物以产生基本均匀溶液的溶剂化合物。根据聚合物方面和性质,潜在溶剂可包括但不限于乙醛、乙酸、丙酮、乙腈、丁二醇、丁氧基乙醇、丁酸、二乙醇胺、二亚乙基三胺、二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲氧基乙烷、二甲亚砜(DMSO)、二噁烷、乙醇、乙胺、乙二醇、甲酸、糠醇、甘油、甲醇、甲基二乙醇胺、甲基异氰、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、丙醇、1,3-丙二醇(propanediol)、丙酸、1,2-丙二醇(propylene glycol)、吡啶、四氢呋喃(THF)、三乙二醇、

二甲肼、肼、氢氟酸、过氧化氢、硝酸、硫酸、戊烷、环戊烷、己烷、环己烷、苯、甲苯、氯仿、乙醚、二氯甲烷或其组合。

[0059] 在一些方面, 纺丝原液溶液中仅含有聚合物、MOF和溶剂可能是足够的。在其他方面, 纺丝原液溶液还可进一步包括非溶剂。一般来说, 非溶剂可为聚合物在纺丝原液溶液中的溶解度低或最小的化合物。存在许多确定聚合物在非溶剂化合物中的溶解度的方法。在一些方面, 可通过首先测定聚合物和非溶剂化合物的汉森溶解度参数来选择非溶剂。例如, 可选择聚合物和非溶剂, 使根据聚合物和非溶剂化合物的汉森溶解度参数计算的相对能量差为1或更大。本领域普通技术人员应理解的是, 这种实施方式将提供不能溶解聚合物的非溶剂化合物。

[0060] 在一些方面, 非溶剂可对应于甲苯、二甲基乙酰胺或其组合。在一些方面, 非溶剂可对应于水和/或可包括水。在其它方面, 非溶剂可基本不含水(小于0.1wt%), 这可允许水敏MOF用于油墨组合物中。HKUST-1是水敏MOF的实例。

[0061] 任选地, 纺丝原液溶液可以包含孔形成组分。除了非溶剂以外和/或替代非溶剂, 还可以使用孔形成组分。硝酸锂是孔形成组分的实例。

[0062] 表1显示了聚合物、溶剂和非溶剂或孔形成组分的组合的实例, 其可用于形成中空纤维形成的纺丝原液溶液。在表1中, LiNO_3 列在“非溶剂”栏中, 但应当理解, LiNO_3 用作孔形成组分而不是用作非溶剂。值得注意的是, PVP(聚乙烯吡咯烷酮) 是可能适合用作孔形成组分的另一种化合物。

[0063] 表1-聚合物、溶剂和非溶剂组合

[0064]

聚合物	溶剂	非溶剂
PIM-1	THF、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3	DMAc、DMF、DMSO、水、甲醇、乙醇、乙酸乙酯、乙腈、甲苯
CA	丙酮、NMP	水、丁醇、正丙醇、异丙醇、乙醇、甲醇、乙腈、乙酸乙酯、甲苯
PES	DMAc、DMF、NMP	肉豆蔻酸异丙酯; 1,2,4-三氯苯; 邻二氯苯; 水; LiNO_3^{**}
Matrimid	DMAc、DMF、THF、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、NMP	水、醇、乙酸乙酯、甲苯、 LiNO_3

[0065] 在本次讨论中, 可以分别根据ASTM D3663 (BET表面积) 和ASTM D4641 (N_2 孔体积) 通过测量 N_2 吸附等温线来确定形成的聚合物结构的表面积和孔体积。在规定的情况下, 还可以根据ASTM D4284 (孔体积的Hg孔隙率测定法) 确定孔体积。

[0066] 在一些方面, 聚合物结构的表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 或更大, 或 $100\text{m}^2/\text{g}$ 或更大, 或 $200\text{m}^2/\text{g}$ 或更大, 或 $500\text{m}^2/\text{g}$ 或更大, 如高达 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 或可能更高。应注意的是, 此类表面积和/或孔体积包括来自聚合物和MOF两者的表面积和孔体积贡献。在一些方面, 聚合物结构可以具有

0.5cm³/g至1.3cm³/g的孔体积(通过氮物理吸附测定)和/或1.0cm³/g至3.0cm³/g的孔体积(通过汞孔隙率测定法测定)。

[0067] 中空纤维吸附剂和吸附模块

[0068] 在各个方面,可以形成将MOF材料并入聚合物结构材料中的中空纤维(和/或其他类型的纤维)。然后,可以将这种纤维并入吸附模块中。图12显示了将MOF材料并入聚合物结构材料(也可称为聚合物基体)中的中空纤维吸着剂的实例。在图12中,吸着剂组合物100包括纤维110,其本身包含至少一种MOF吸附剂材料120,纤维110内设有的管腔130,和管腔130内衬的阻挡层140(即在管腔或穿孔与聚合物结构材料之间的界面处),以防止管腔130与至少一种MOF吸附剂材料120之间的流体连通。MOF吸附剂材料120可以并入形成纤维110的聚合物结构材料150中。任选地,聚合物结构材料150可以包括多个曲折路径155。纤维110可以对应于许多类型的材料,其是连续、柔性细丝或是离散细长件,类似于线的长度。如本文所使用的,“纤维”是指连续、柔性、细丝状的材料,具有相对较高的纵横比(即长度与平均最长横截面的比)。在本发明的实施方式中,纵横比可以为至少4:1,或至少10:1,或至少100:1,或至少1000:1,如高达1,000,000:1或可能更大。

[0069] 纤维110可具有许多横截面形状,包括但不限于矩形、圆形、半圆形、方形、五边形、三角形、六边形、八边形、星形、星爆形(starburst shape)、“U”形、叶形(lobed shape)、多叶形、任意形状或其组合或介于两者之间。在一些方面,纤维110的平均最长横截面尺寸可为至少100微米、或至少500微米、或至少1000微米、或至少2000微米,如高达50,000微米或可能更大。在纤维具有圆形横截面的方面,纤维的一个实例可以是直径为800至1500微米的纤维。

[0070] 在纤维对应于中空纤维的方面,也可存在管腔130。管腔130可具有许多横截面形状,包括但不限于矩形、圆形、半圆形、方形、五边形、三角形、六边形、八边形、星形、星爆形、“U”形、叶形、多叶形、任意形状或其组合或介于两者之间。根据方面,管腔可具有与对应纤维基本相同的横截面形状,或管腔可具有不同的横截面形状。管腔130的平均最长横截面尺寸可为至少50微米、或至少200微米、或至少500微米、或至少1000微米。在一些方面,管腔的平均最长横截面尺寸可对应于相应纤维的平均最长横截面尺寸的1.0%至50%。在本发明的实施方式中,管腔130具有约300微米的平均最长横截面尺寸。在管腔具有圆形横截面的方面,管腔的一个实例可以是直径为200至500微米的管腔。

[0071] 本领域普通技术人员将认识到,纤维110和/或管腔130的横截面形状将决定纤维的平均最长横截面尺寸。例如,具有圆形横截面形状的纤维和/或管腔的平均最长横截面尺寸将是纤维和/或管腔的直径。在可选实例中,矩形横截面形状的平均最长横截面尺寸将是矩形横截面的长度和宽度之间的对角线。在又另一实例中,星爆横截面形状的平均最长横截面尺寸将是星爆横截面的两个最远点之间的距离。

[0072] 阻挡层140可包括许多材料,其包括但不限于聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚丙烯腈、氯甲代氧丙环(Hydrin)、聚醚酰胺嵌段共聚物、玻璃、二氧化硅、氧化铝、金属、金属氧化物、乳胶、其他高阻挡聚合物、其共聚物或其组合。在其他方面,阻挡层可由适用于形成纤维组合物的聚合物形成,如聚醚砜或乙酸纤维素。在这些方面,阻挡层纺丝原液溶液的一个选择是使用包含聚合物加溶剂的溶液,但不包括金属有机框架吸着剂材料和/或孔形成剂。例如,阻挡层纺丝原液溶液可包括10wt%至50wt%的聚合物,余量对应于NMP或另一种方便的溶

剂和/或非溶剂。在一些方面,阻挡层140的平均厚度可为50微米或更小,或30微米或更小,如低至5.0微米或可能更小。

[0073] 在本发明的一个实施方式中,纤维还可包括设置在纤维每个纵向端处的端帽,其中端帽不会抑制通过管腔的流动。端帽可以防止纤维纵向端的弯曲路径与纤维纵向端周围的环境之间的流体连通。

[0074] 图13A和图13B提供了结构化中空纤维吸附剂可以形成接触器的方式的示意图。图13A和图13B中显示了包含结构化中空纤维吸附剂110的接触器200。图13B显示了图13A的接触器,其中接触器205的腔室的外表面呈现透明。在图13B中,虚线表示接触器外表面的边缘。纤维110包含聚合物基体150,聚合物基体150包含聚合物和至少一种吸附剂材料120。纤维110可以包括设置在纤维110内的管腔130和管腔130内衬的阻挡层140,以防止管腔和吸附剂材料之间的流体连通。由于阻挡层140阻止了管腔和至少一种MOF吸附材料120之间的流体连通,因此传热介质可以穿过纤维110的管腔130。为了起到扩散阻挡的作用,阻挡层140的有效扩散系数应小于聚合物基体150中平均扩散系数的约1/50,优选小于聚合物基体150中平均扩散系数的约1/10,000。扩散阻挡有效地阻止了通过管腔130输送的加热和冷却流体进入聚合物基体150,或损失吸着材料(如CO₂)进入管腔流体。

[0075] 多条基本对齐的纤维110可以成束或呈张开状排列。纤维束的端部可以灌注(pot)或嵌入粘合材料210中。粘合材料210有效地将相邻的纤维相互连接。例如,粘合材料可以将纤维110固定成基本平行的阵列。进行这一点的一种方法是用粘合材料210围绕纤维末端的嵌入或灌注工艺。为了可视化灌注的纤维阵列,图13B显示了平行通道纤维接触器,粘合材料210与腔室205一起呈现透明。然后将灌注阵列密封到腔室205中。密封表面240设置在腔室205的端部。在操作中,腔室205可以安装在例如TSA(变温吸附)或RCTSA(快速循环变温吸附)模块中,以防止分离介质与热交换介质之间的流体连通。虽然腔室205被示为管状或圆柱形腔室,但腔室可以具有许多形状,其包括但不限于矩形或立方体形状。

[0076] 在图13A和图13B所示的实例中,通过腔室205的壁切割槽215,以允许气体进入接触器。中心气体收集管220位于接触器的中心。中心气体收集管220的端部225是固体不渗透材料,其可以包括但不限于固体金属或工程化塑料。这允许气体进入或离开接触器200,而不会与加热或冷却流体混合。模块230内的气体收集管的部分是多孔材料,例如多孔金属或多孔聚合物或编织网等。这允许接触器内的气体被有效地收集。在吸附步骤中,工艺气体(如含CO₂的烟道气)通过槽215流入接触器200,并与中空纤维吸附剂110接触。包含至少一种MOF吸附剂材料120的聚合物基体150从工艺气体中去除一种或多种组分,如CO₂。纯化的流被收集在中心气体收集管220的高多孔部分230中。纯化的气体通过中心气体收集管220的不渗透部分225离开接触器200,该部分与流动控制阀(未显示)和排出烟囱(未显示)相连。为了限制吸附步骤期间的温度升高,冷却介质(如水)通过结构化中空纤维110的管腔130。在吸附步骤完成后,工艺气体流入模块被阀门切断,加热介质(如蒸汽)通过结构化中空纤维110的管腔130。然后,被吸附的组分(如CO₂)可以被脱附,并通过中心气体收集管220或槽215离开接触器200。

[0077] 在本发明的各种实施方式中,接触器200可设计为提供介质(例如烟道气混合物)与至少一种吸附剂材料有效接触,该吸附剂材料从介质中选择性地去除至少一种成分。有效接触可减少或最小化所需的吸附剂量、接触器体积和再生接触器所需的能量。利用有效

设计的接触器,烟道气和用于加热或冷却接触器的流体的压降也减少或最小化。这继而又最小化了由流过接触器的烟道气压降损失的能量以及泵送或压缩用于加热或冷却接触器的流体所需的能量。

[0078] 作为添加阻挡层的实例,可以在后纺丝步骤中通过渗透蒸发工艺在中空纤维中安装管腔阻挡。将中空纺丝纤维填充到吸附剂模块中后,聚偏二氯乙烯(PVDC)可以与 N_2 载气一起通过穿孔,同时对纤维模块中包含的纤维的壳侧施加真空。这可以通过液压抽吸和渗透蒸发PVDC悬浮液中的水来促进管腔层形成。

[0079] 出乎意料地发现,通过使用含水量减少或最小化(如基本上不具有水含量)的吹扫气体,可以形成改进的管腔层。这与传统的理解相反,如美国专利8,257,474中的描述,传统上认为需要使用包括水蒸气的吹扫气体,以促进PVDC管腔层的一些部分溶解和再沉积,以防止缺陷形成和/或针孔。相反,在各个方面,已经发现使用含0.5vol%或更少的水,或0.1vol%或更少的水,如低至基本上不具有水含量(即小于0.01vol%)的吹扫气体可以将管腔层的渗透率降低10倍或更多,或20倍或更多,或可能更高。

[0080] 在一些方面,在聚合物和/或载气流动以形成阻挡层期间,可以对中空纤维的外侧施加减压。通过在阻挡层形成期间降低聚合物结构材料内的压力,聚合物材料可以部分被吸入聚合物结构材料的孔中,从而形成改进的阻挡。在各个方面,在阻挡层形成期间聚合物结构材料内的压力可以比穿孔内的压力低10kPa-a或更多,或20kPa-a或更多,或40kPa-a或更多,如高达200kPa-a或可能更高。

[0081] 配置实例——中空纤维的制造

[0082] 图1显示了形成中空纤维的过程的实例。在图1中,纺丝原液溶液15可包括MOF材料、聚合物、溶剂和非溶剂。在一些可选方面,纺丝原液溶液可包括MOF材料、聚合物、溶剂和孔形成组分,如硝酸锂。在另一些可选方面,纺丝原液溶液可包括MOF材料、聚合物和溶剂。纺丝原液溶液15和穿孔流体11可进入喷丝嘴20,形成吸着剂中空纤维。使纤维通过水淬火浴30后,中空纤维可缠绕在卷取鼓40上。中空纤维形成后,可向中空纤维添加阻挡层,形成在聚合物结构材料和中心孔或管腔之间包括阻挡层的中空纤维50。然后可将多根中空纤维并入吸附接触器60。应注意的是,可使用类似配置,但不使用穿孔流体,形成不包括管腔的纤维。在一些任选方面,可使用三通道喷丝嘴,以便在挤出中空纤维结构期间,可共挤出阻挡层纺丝原液溶液(未显示)。

[0083] 在可选配置中,中空纤维不卷绕在卷取鼓上,而是在一些方面,中空纤维可以收集在水淬火浴30中。在这种类型的方面,可以在水中引入缓慢的旋转,以减少或最小化中空纤维在将其收集到水浴中时的缠结。对于一些类型的纺丝原液溶液,例如包括PIM-1的纺丝原液溶液,这种可选配置可以促进和/或改进中空纤维形成。

[0084] 通常,可用于形成中空纤维的纺丝原液溶液类型和/或聚合物类型的一个限制是一些聚合物倾向于形成脆性中空纤维结构,在生产过程中拉到卷取鼓上时可能会断裂。为了避免生产过程中中空纤维的张力,可以使用搅拌水浴代替卷取鼓。这可以允许生产长纤维,同时减少或最小化生产过程中机械拉动纤维的张力。为了避免形成随机缠结的纤维,收集纤维的水浴可以在中空纤维形成过程中温和搅拌,使纤维形成线圈。

[0085] 在纤维形成后附加胺

[0086] MOF材料的一个优点是一些MOF材料可以被改性,以包括附加的官能团,如附加的

胺。例如, EMM-67是包含Mg和Mn作为金属的MOF-274的类型。通过将胺官能团(以2-氨基甲基哌啶的形式)附加到EMM-67上, EMM-67可以转化为EMM-44。附加官能团的能力可以提供多种优势。

[0087] 例如, 胺-附加可用于改性与MOF材料相关的CO₂吸附等温线和/或等压线的性质, 从而所得的胺附加的材料具有V型等温线/等压线, 而不是I型等温线/等压线。典型的MOF材料可以具有用于CO₂吸附的I型(或“朗缪尔型”)等温线/等压线。在I型等温线中, 吸附迅速上升然后达到平稳。对于具有该类型的等温线的吸附剂, 在尝试进行商业规模的吸附和脱附时, 很难利用吸附剂的大部分潜在工作容量。将胺附加到MOF结构可以将胺附加的MOF的CO₂吸附转化为V型等温线和/或等压线。当尝试从吸附剂材料进行循环吸附和脱附时, V型等温线/等压线行为更加有利。特别是, V型等温线/等压线可以在较低压力/较高温度下提供最小摄取, 然后在较高压力/较低温度下提供显著摄取。

[0088] 值得注意的是, 具有与V型等温线/等压线对应的等温线/等压线的材料可具有V型行为的一个或多个“台阶”。在本讨论中, 除非另有说明, 否则限定将材料描述为V型等温线/等压线是指材料的等温线/等压线呈现V型行为的至少一个“台阶”。例如, 在本讨论中, EMM-44被称为具有V型等温线/等压线的材料。EMM-44是材料等温线/等压线呈现两个单独的V型行为台阶的材料的实例。

[0089] 不幸的是, 已经发现, 用于中空纤维形成的材料和/或条件可导致附加的胺的至少部分剥离, 例如, 从纺丝原液溶液中包含的MOF中基本上完全剥离附加的胺。因此, 如果MOF EMM-44包含在用于中空纤维形成的纺丝原液溶液中, 在纺丝原液溶液形成过程中和/或中空纤维纺丝过程中, 胺可以从MOF中剥离, 使得在所得中空纤维中存在的MOF至少部分地对应于和/或基本上对应于EMM-67, 而不是EMM-44。

[0090] 此外, 还发现, 通过在形成中空纤维后附加胺, 可以形成并入具有附加胺的MOF材料的中空纤维。这可以避免在中空纤维形成过程中剥离胺, 因为在中空纤维形成过程完成之前, 胺不会附加到MOF材料上。

[0091] 在中空纤维结构中向MOF附加胺, 例如, 可以通过将结构浸泡入适当的溶液中, 以将胺添加到具有胺附加可用位点的MOF中进行。在形成并入MOF作为吸附剂的中空纤维结构后, 可以通过在含胺溶液中接触整个系统来附加胺。溶液的实例是在溶剂如甲苯或甲醇中的10vol% -40vol%的2-氨基甲基哌啶。可以以这种方式附加胺的其他实例包括但不限于N,N'-二甲基乙二胺、2,2-二甲基-1,3-丙二胺和三乙烯四胺。用于胺附加的溶剂可以是极性非质子溶剂(例如, 甲苯、己烷), 但令人惊讶的是, 尽管事实上当甲醇是纺丝原液溶液的一部分时, 甲醇有从MOF中剥离二胺的倾向, 但也可以使用甲醇。值得注意的是, 如果用于附加的溶液中包含更高浓度的胺, 胺可能会开始附加到聚合物上的位点, 而不是附加到MOF中的金属。浸泡中空纤维结构的溶液的体积可以根据中空纤维结构中存在的MOF的量来选择。例如, 可以使用足够量的溶液, 使溶液体积中的胺(或胺的混合物)的量是中空纤维中所有MOF金属位点附加胺所需的化学计量量的1.0至10倍。

[0092] 实施例1-并入MOF的中空纤维吸着剂形成的实例

[0093] 生产了在聚合物结构材料中包括MOF材料的各种中空纤维吸着剂。中空纤维采用类似于图1的配置形成, 但使用搅拌水浴收集纤维, 而不是使用卷取鼓。构建三相图, 以允许选择纺丝原液配方。使用浊点技术确定相图中单相和两相区域之间的双节线。

[0094] 生产了具有不同MOF吸附剂含量水平的各种中空纤维。表2显示了用于生产高浓度中空纤维吸着剂的纺丝原液溶液类型的实例。对于表2中包含MOF的纺丝原液溶液,并入纺丝原液溶液中的MOF是EMM-44,它是EMM-67的胺-附加的形式,一种基于多环二水杨酸盐接头的MOF。然而,随后发现,用于中空纤维形成的溶剂和/或条件可导致从MOF材料中大量去除附加的二胺。因此,根据表2中的条件形成的所得中空纤维中存在的MOF被认为基本上对应于EMM-67。虽然由表2中的纺丝原液溶液形成的中空纤维可能已经并入了大量的EMM-67而不是EMM-44,但表2中的重量百分比是基于EMM-44报告的,因为其是最初引入纺丝原液溶液的MOF。EMM-44和EMM-67都是MOF-274的变化。

[0095] 表2-高MOF负载的纺丝原液配方

[0096]	溶剂	非溶剂	聚合物	孔形成剂	吸附剂
	NMP (81 wt%)	H ₂ O (1 wt%)	AO-PIM-1 (18 wt%)		---
	NMP (60.7 wt%)	H ₂ O (0.7 wt%)	AO-PIM-1 (13.5 wt%)		EMM-44 (25.1 wt%)
	NMP (70.8 wt%)	H ₂ O (7.8 wt%)	Torlon® (14.9 wt%)		EMM-44 (6.5 wt%)
	NMP (66.3 wt%)		CA (18.4 wt%)	LiNO ₃ (7.4 wt%)	EMM-44 (7.9 wt%)
	NMP (64.5 wt%)	H ₂ O (9.2 wt%)	CA (18.4 wt%)		EMM-44 (7.9 wt%)
	NMP (55.7 wt%)	EtOH (20.4wt%)	PES (16.7 wt%)		EMM-44 (7.2 wt%)

[0097] 对于AO-PIM-1,表2第2行所示的纺丝原液配方导致MOF浓度接近65wt %的中空纤维。AO-PIM-1的其他配方导致MOF浓度在9wt %至75wt %之间的中空纤维。对于乙酸纤维素和Torlon®,显示的纺丝原液配方导致MOF浓度在20wt %至25wt %之间的中空纤维。对于乙酸纤维素,25wt %MOF接近可被包含,同时仍能够通过纺丝形成中空纤维的最大值,但还可以制备额外较低浓度。然而,形成较高MOF浓度的中空纤维的一些困难可能是由于纺丝原液溶液中的聚合物材料与从并入的原始EMM-44中剥离的胺的相互作用。表2还显示了包括PES和大约25wt %MOF的中空纤维的形成。还制备了其他PES纺丝原液,其允许形成MOF含量高达大约75wt %的中空纤维。

[0098] 值得注意的是,对于表2中的乙酸纤维素纤维之一,代替包括水作为非溶剂,向纺丝原液溶液添加了硝酸锂作为孔形成剂。表3显示了用于从表2所示的纺丝原液溶液制备中空纤维的纺丝条件。

[0099] 表3-中空纤维纺丝条件

	AO-PIM-1-1/MOF	MOF/乙酸纤维素	MOF/Torlon
气隙 (cm)	1	1	1
卷取速率(m/min)	6	15	
淬火浴温度(°C)	25	50	50
操作温度(°C)	25	50	50
[0100] 穿孔流体	NMP/H ₂ O (81/19wt%)	NMP/H ₂ O (80/20wt%)	NMP/H ₂ O (80/20wt%)
芯挤出速率(ml/hr)	200	400	500
穿孔挤出速率 (mL/hr)	50	100	250
溶剂挤出速率 (mL/hr)		NMP, 5	

[0101] 除了纺丝中空纤维外,还可以使用注射器挤出纺丝原液溶液来制备额外的纤维。注射器挤出可用于快速验证中空纤维纺丝的适用性。

[0102] 实施例2-含MOF的中空纤维 (9wt % MOF) 的表征

[0103] 根据实施例1中描述的一般方法形成一系列中空纤维,但MOF含量在5.0wt %至10wt %之间。这些低MOF含量中空纤维以各种方式表征。作为初步表征,使用粉末X射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)验证中空纤维的聚合物结构材料中MOF晶体的存在。

[0104] 图4显示了由包含EMM-44的纺丝原液溶液形成的中空纤维的粉末XRD表征。如图4所示,EMM-44的XRD特征(图4中的下部光谱)在使用AO-PIM-1、乙酸纤维素(CA)和聚醚砜(PES)形成的中空纤维中可见。

[0105] 图5显示了使用乙酸纤维素,并且并入EMM-67(左侧显微照片)或EMM-44(右侧显微照片)制备的中空纤维样品的SEM显微照片。如图5所示,在多孔聚合物结构中可以看到EMM-67或EMM-44的纤维状晶体。在使用聚醚砜制备的中空纤维的SEM显微照片中类似观察到这类纤维。

[0106] 又另一种类型的表征是测量含有约5.0wt %至10wt % MOF的中空纤维内的CO₂扩散。表4显示了由乙酸纤维素、Matrimid® 5218、Torlon® 聚合物和聚醚砜形成的中空纤维的CO₂扩散系数。如表4所示,在包含MOF材料后,在聚合物结构材料内CO₂扩散仍然相对较快。

[0107] 表4——CO₂扩散系数

	样品	CO ₂ 扩散系数 (cm ² /s)
[0108]	MOF/CA	3.93 x 10 ⁻⁶
	MOF/Matrimid	8.28 x 10 ⁻⁶
	MOF/PES	7.02 x 10 ⁻⁶
	MOF/Torlon	3.41 x 10 ⁻⁶

[0109] 实施例3-较高MOF含量中空纤维

[0110] 已经发现,一些聚合物可以允许并入出乎意料高含量的MOF材料。可用于并入大量MOF材料的聚合物的实例包括聚醚砜和AO-PIM-1。可以并入AO-PIM-1的MOF的量出乎意料的高,对应于高达中空纤维的80wt %,同时仍然允许通过中空纤维纺丝工艺形成中空纤维。

[0111] 对于AO-PIM-1,根据实施例1的一般方法形成了一系列纺丝原液溶液。纺丝原液溶液包括EMM-44含量,其对应于生产MOF含量(如EMM-67)范围从大约7.0wt %到大约60wt %的中空纤维。尽管存在剥离的胺,但出乎意料地发现,从所有溶液都可以成功地形成中空纤维。

[0112] 这与由包含EMM-44和乙酸纤维素的第二系列的纺丝原液溶液的结果形成鲜明对比。据信,从EMM-44中剥离的胺干扰纺丝原液溶液的流动性能,因此可以只能形成MOF含量(如EMM-67)仅高达约25wt %的纺丝的中空纤维。据信,如果将EMM-67而不是EMM-44用于初始纺丝原液溶液,则可以实现更高的MOF含量,以致剥离的胺不会存在于纺丝原液溶液中。使用注射器挤出形成EMM-67含量更高的纤维是可能的。

[0113] 对于 **Torlon®** 和 **Matrimid®**, 在浓度大于约10wt % MOF (对于 **Matrimid®**) 或约20wt % (对于 **Torlon®**) 时,剥离的胺的存在导致形成中空纤维的能力进一步降低。

[0114] 实施例4-高MOF含量中空纤维和胺附加

[0115] 为了避免纺丝原液溶液中存在剥离胺造成的困难,使用EMM-67作为MOF和聚醚砜作为聚合物形成另一系列的纺丝原液溶液。形成MOF (EMM-67) 含量高达75wt %的中空纤维。

[0116] 然后将EMM-67含量为约75%的中空纤维暴露于不同量的25%2-氨基甲基哌啶 (2-ampd) 的甲醇溶液中,以通过附加胺将EMM-67转化为EMM-44。对于不同的纤维,使用对应于0.5至5.0倍化学计量量的胺的溶液体积,将胺附加到所有MOF金属位点。

[0117] 然后测量各种纤维的CO₂摄取。图6显示了CO₂摄取结果。值得注意的是,没有并入的MOF,聚醚砜的中空纤维的二氧化碳摄取容量很小或没有二氧化碳摄取容量,因此图6中几乎所有的CO₂摄取都对应于并入MOF材料的CO₂摄取。如图6所示,发现对应于化学计量量(曲线610)约3.0倍的溶液体积提供了最高的CO₂摄取。在图6中,还显示了基于MOF量的预期计算摄取的理想摄取曲线(曲线690),如果所有MOF对应于EMM-44而不是EMM-67的话。如图6所示,胺附加后程序能够将MOF的大部分转化为EMM-44。即使在溶液体积对应于仅MOF金属位点所需的胺的化学计量量的0.5倍(曲线620)时,所得中空纤维也提供了大量的CO₂摄取,尽管定性地摄取曲线的形状相对于更高的溶液体积发生了变化。研究的化学计量量的1.0倍(曲线630)、2.0倍(曲线640)和5.0倍(曲线650)的剩余浓度导致CO₂摄取值与化学计量量3.0倍的浓度曲线610相似但低于曲线610。

[0118] 还使用X射线光电子能谱(XPS)表征在胺-附加程序后含有75wt % MOF的各种中空纤维。图7显示了XPS光谱区域大致对应于氮原子1s壳层的XPS结果。每个光谱中的N-Mg峰705代表已附加到金属位点的胺的量。如图7所示,用大约3.0倍化学计量量的胺处理的中空纤维导致XPS光谱中最大的N-Mg峰。根据其他XPS数据,用大约3.0倍化学计量量的胺处理的中空纤维具有与样品中氮的大约43原子%对应的N-Mg峰,这接近于如果样品中的每个Mg位点都有附加的氮原子预期的50原子%的理论最大值。

[0119] 实施例5-阻挡层形成

[0120] 出乎意料地发现,在阻挡层形成过程中使用干载气或吹扫气体可以减少或最小化流体在最终阻挡层上的运输。为了说明在中空纤维的穿孔或管腔中形成阻挡层,使用聚偏二氯乙烯在由PIM-1和乙酸纤维素形成的中空纤维中形成阻挡层。通过纺丝后步骤中的渗透蒸发过程将管腔阻挡层安装在中空纤维中。在将中空纺丝纤维填充到吸附剂模块中后,聚偏二氯乙烯(PVDC)与N₂载气一起通过穿孔。在一些运行中,还对纤维模块内包含的纤维的壳侧施加真空,通过液压抽吸和渗透蒸发PVDC悬浮液中的水来促进管腔层形成。表5显示了安装和不安装PVDC阻挡层的中空纺丝PIM-1纤维的渗透率。在所有情况下,引入PVDC层导致渗透率大幅降低,以通用渗透率单位(GPU)表示。“湿”与“干”是指N₂载气是否被加湿。“湿”N₂载气包括大约30wt %的相对湿度。“干”N₂载气包括0.5vol %或更少的水。

[0121] 表5——从管腔到聚合物结构材料的渗透率——PIM-1纤维

	气体	P/L (GPU)				
		w/o 管腔层	“干”	真空“干”	“湿”	真空“湿”
[0122]	N ₂	4537	94	14	3425	177
	CH ₄	6070	83	10	4546	222
	CO ₂	7507	851	28	3785	565
	H ₂ O			53		691

[0123] 传统上,据相信,在阻挡层形成过程中需要使用加湿载气或吹扫气体。据相信,随着阻挡层形成,吹扫气体中的水可以允许聚合物额外的溶剂化,从而可以重新沉积聚合物,以减少或最小化层中的缺陷。与此传统理解相反,如表5所示,出乎意料地发现使用干载气导致跨越层的渗透率比使用湿载气的类似形成样品降低5.0倍至10倍。这表明,与传统的理解相反,可以通过避免吹扫气体或载气中水的存在来形成改进的阻挡层。在一些方面,可以形成N₂渗透率为100GPU或更低的阻挡层。

[0124] 对乙酸纤维素纤维中引入阻挡层,也观察到类似的结果。表6显示了通过类似方法安装在乙酸纤维素(CA)纤维中的阻挡层的渗透率值。值得注意的是,表6中显示的结果是针对含有5.0wt%至10wt%的EMM-67的CA纤维。

[0125] 表6——从管腔到聚合物结构材料的渗透率——CA纤维

	气体	P/L (GPU)			
		w/o 管腔层	“湿”	“干”	真空“干”
[0126]	He	*	5320	865	5.4
	N ₂	80787	2048	583	4.4
	CH ₄	86604	5274	859	5.3
	CO ₂	56711	2669	473	3.9

[0127] 如表6所示,通过使用干载气而不是湿载气实现了阻挡层渗透率的类似降低。这表明,使用干载气或吹扫气体通常可以在中空纤维中形成改进的阻挡层,而与用于形成中空纤维的聚合物结构材料的类型无关。

[0128] 实施例6-中空纤维的外部渗透率的改性

[0129] 对于一些类型的聚合物,生产中空纤维的纺丝过程可导致在纤维的外部表面上形成“皮”层。该皮层可以降低中空纤维的外表面的渗透率,从而可能降低或最小化工艺气体可以进入纤维内吸附位点的速率。已经发现,通过在溶剂的气相存在下形成中空纤维,可以缓解这种外部“皮”层的形成。溶剂的蒸气在形成过程中可以在纤维周围形成“鞘”,这导致外表面处改进的渗透率。

[0130] 使用上表2中描述的纺丝原液溶液形成一系列PIM-1中空纤维样品。表7显示了所使用的各种纺丝条件,包括在通过纺丝形成过程中纤维周围的环境中溶剂(在这种情况下为四氢呋喃或THF)的蒸气流动速率。为了比较,表7还包括不存在THF蒸气的样品(样品1)或不存在气相但纤维在形成后浸入THF的样品(样品2)。

[0131] 表7——基于纺丝环境的渗透率变化

样品号	纺丝条件		P/L (GPU)					
	纺丝原液 FR(mL/hr)	穿孔 (mL/hr)	FR (mL/hr)	THF (mL/hr)	FR N ₂	He	CH ₄	CO ₂
[0132]	1	100	100	/	4537	10606	6070	7507
	2	100	100	浸入	5570	14864	7485	8859
	3	100	100	5	7292	18429	11113	15705
	4	100	100	10	5749	14931	8000	12545
	5	1000	100	5	5227	9357	5950	5744
	6	50	50	5	13816	34455	22941	24226

[0133] 如表7所示,包括一些类型的溶剂气相为所得纤维提供了改进的渗透率。在溶剂气相存在的情况下,通过降低纺丝原液溶液的流动速率(即减慢纤维生产)可以实现额外的益处。

[0134] 实施例7-孔形成组分

[0135] 大空隙的形成对聚合物基吸附剂接触器的性能有害,包括支撑金属有机框架(MOF)如EMM-44、EMM-67或MOF-274型框架的那些接触器。向纺丝原液溶液中添加孔形成剂是减少或最小化大空隙形成,从而可能改进吸附动力学和气体渗透率的一种选择。

[0136] 使用含有EMM-44和乙酸纤维素的纺丝原液溶液形成了一系列的中空纤维结构。如上所述,这导致含有EMM-67的中空纤维结构。为了比较,所有中空纤维接触器都统一含有20%至25%的EMM-44,以实现良好的机械性能和MOF颗粒在纺丝原液中的均匀分散。详细的纺丝原液溶液组成和纺丝条件列于表8。

[0137] 表8:基于乙酸纤维素和EMM-44的纺丝原液溶液

[0138]	纺丝尝试 No.	纺丝 1	纺丝 2	纺丝 3
	纺丝原液溶液(g)			
[0139]	CA	11.67	12	12
	NMP	40.85	42	42
	H ₂ O	5.84	6	6
	LiNO ₃		2	2
	EMM-44	5	5	5
	纺丝参数			
[0139]	气隙(cm)	1	1	1
	卷取速率(m/min)	15		
	淬火浴温度(C)	50		
	穿孔流体(wt.%)	NMP/H ₂ O, 80/20	NMP/H ₂ O, 80/20	NMP/H ₂ O, 80/20
	挤出速率	穿孔	400	400
	(mL/hr)	芯	100	100
		溶剂鞘		5

[0140] 对由表8中的纺丝原液溶液形成的中空纤维结构,确定各种类型气体的渗透率值。表9中显示了渗透率测试结果。如表9所示,没有额外孔形成剂的EMM-44/CA中空纤维实现了对He的高达77889GPU的高纯气体渗透率,而在纺丝原液中加入LiNO₃后,纯气体渗透率急剧下降至24553GPU。对于其他潜在工艺气体(如CO₂)的渗透率下降较小,但仍是显著的。

[0141] 表9——孔形成剂添加后的渗透率值

纤维 No.	纺丝原液和纺丝条件	P/L (GPU)			
		N ₂	He	CH ₄	CO ₂
[0142]	A	15649	77889	23847	15874
	B	10492	24553	14463	9044
	C	80787	/*	86604	56711

[0143] 不受任何特定理论的约束,据信,添加LiNO₃孔形成剂渗透率损失是由于中空纤维上形成皮层。图8显示了表9所示中空纤维表面的SEM图像。图8中的左图对应于表9中的纤维a,中图对应于纤维b,右图对应于纤维c。如图8所示,中图(用LiNO₃形成)包括纤维表面上的皮层,而左图(无LiNO₃)中不存在该皮层。中图还显示大空隙减少,如添加孔形成剂时所希望的。已经发现,通过使用实施例6中所示溶剂-鞘纺丝法,在减少、最小化或避免皮层存在的同时,可以实现大空隙减少的益处。图8中的右图显示了根据实施例6的方法使用NMP的溶剂鞘制备的纤维的表面。如右图所示,所得纤维无皮,且具有基本均匀的结构。表9中也显示了皮层的去除。在纺丝过程中使用NMP鞘(纤维c),纯气体渗透率大大改进。例如,CO₂渗透率从15874增加到56711GPU。由于其极高的流动速率,无法通过气泡流量计检测He渗透率。值得注意的是,纤维c中随后安装了管腔阻挡层。

[0144] 为了进一步说明将MOF材料并入聚合物结构材料时LiNO₃作为孔形成剂的益处,使用含有EMM-44和AO-PIM-1的纺丝原液溶液形成了额外的中空纤维结构。表10显示了用于调控孔结构的纺丝原液组成和淬火浴温度。为了进行比较,还使用PVP作为孔形成剂进行了测试。

[0145] 表10: EMM-44和AO-PIM-1的纺丝原液配方

样品 No.	AO-PIM-1 (wt.%)	NMP (wt.%)	H ₂ O (wt.%)	EMM-44 (wt.%)	PVP (wt.%)	LiNO ₃ (wt.%)	淬火浴温度 (°C)
[0146]	1	11.7	52.6	0.6	35.1		25
	2	11.7	50.6	2.6	35.1		25
	3	7.7	67.7	1.5	23.1		25
	4	7.7	65.4	3.8	23.1		25
	5	7.7	65.4	3.8	23.1		50
	6	7.7	65.4		23.1	3.8	50
	7	6.9	65.4	3.8	23.1	0.8	50
	8	6.9	65.4		23.1	0.8	50

[0147] 图9显示了表10中纤维1(左图)、纤维5(中图)和纤维6(右图)的表面SEM图像。如图9所示,在50℃下用LiNO₃淬火的样品的孔结构显得更多孔和开放。这表明LiNO₃通常可以用作孔形成剂,用于形成并入MOF材料的聚合物结构材料。

[0148] 实施例8-可选中空纤维结构-将PEI注入PIM-1

[0149] 提高吸着剂中空纤维吸附容量的可选策略是将吸附剂聚合物注入中空纤维结构中。例如,聚乙烯亚胺(PEI)可以注入由PIM-1组成的中空纤维中。

[0150] 为了将PEI注入纺丝的PIM-1纤维中,将中空纤维浸泡在PEI/甲醇溶液中3小时,然后用己烷进行溶剂交换并真空干燥。可选地,将干燥的中空纤维加入具有明确数量的PEI的甲醇溶液中。然后覆盖这些溶液并搅拌过夜。甲醇蒸发后,将纤维在40℃下真空干燥过夜。图10显示了PEI在PIM-1中空纺丝纤维中的负载和由此产生的CO₂捕获性能(左垂直轴)。通过上述注入过程实现了高达65wt%的PEI负载。然而,虽然可以实现高负载的PEI,但吸附效率(右垂直轴)在大约50wt%的PEI负载时达到最大值。吸附效率对应于吸附的CO₂量除以用

于CO₂吸附的可用胺(来自PEI负载)的量。如图10所示,对于大于大约50wt %的PEI负载,效率开始迅速下降,表明相对较少的胺位点可进入和/或可用于CO₂吸附。

[0151] 不受任何特定理论的约束,据信,在较高的PEI负载下,吸着容量的部分减少是由于随着PEI负载增加到更高水平,PIM-1的孔结构坍塌。这可能是由于随着PEI负载增加,PIM-1的松弛、溶胀和/或塑化。为了减少或最小化这种影响,已经发现,通过将氧化铝纳米线引入PIM-1结构,可以至少部分稳定PIM-1的孔结构。值得注意的是,这种用氧化铝纳米线浸润聚合物结构的技术也可以应用于通过3D打印和/或其他增材制造方法形成的聚合物结构。

[0152] 通过3D打印方法从PIM-1形成小规模吸附接触器结构。然后将PIM-1样品在甲醇中浸泡2小时,然后在通风橱中干燥30分钟。将PIM-1样品依次在90℃下暴露于三甲基铝、水、三甲基铝和水。每次暴露持续5小时,以进行彻底浸润。然后通过湿浸渍将PEI (Mw = 800Da) 加载到3D打印的PIM-1吸附器中。将包含5wt %或更少PEI的甲醇溶液填充到吸附器模块中。

[0153] 通过77K下的氮物理吸附对PIM-1和PIM-1基复合材料的微孔率进行表征。图11显示了氮吸附等温线,而表11提供了由吸附等温线得出的表面积、孔径和孔体积值。

[0154] 表11:PIM-1结构的表征

	样品	BET 表面积(m ² /g)	孔体积(cm ³ /g)	归一化孔体积(cm ³ /g _{PIM-1})
	PIM-1	723	0.50	0.50
[0155]	AlO _x /PIM-1	597	0.41	0.47
	25wt% PEI/AlO _x /PIM-1	95	0.049	0.075
	35wt% PEI/AlO _x /PIM-1	32	0.005	0.009

[0156] 如图11所示,原始PIM-1呈现出经典的双模氮吸附等温线。低压范围(相对压力< 0.05)的陡峭氮吸附曲线表明聚合物主链的低效填充形成的相互连接的微孔,而之后的缓慢氮吸附是由客体氮分子引起的溶胀效应引起的。对于图11和表11所示的实施例,AlO_x/PIM-1纤维含有13wt %的AlO_x和87wt %的PIM-1。

[0157] 在湿浸渍过程中,预期PEI会扩散通过溶胀的微孔载体,并填充中孔和微孔。根据AlO_x/PIM-1纤维的孔体积(0.47cm³/g),PEI的最大理论负载约为33wt %。如所预期的,PEI的浸渍必然会导致BET表面积减少,氮物理吸附降低,以及孔体积减小。如所预期的,浸润的AlO_x纳米线占据了PIM-1微孔中的空间,使总孔体积从0.50cm³/g减少到0.41cm³/g。然而,当孔体积由PIM-1的质量而不是整个复合材料归一化化时,孔体积收缩并不像看起来那么显著。如表11所示,1克PIM-1在原始状态下提供0.50cm³的孔体积,并且当与AlO_x纳米线交织时,提供0.47cm³的孔体积。考虑到与表征技术和潜在聚合物溶胀相关的误差,归一化孔体积的差异可忽略不计。因此,氧化铝不会实质上干扰随后将PEI引入PIM-1孔结构的能力。这一结果表明,柔性的PIM-1微孔在气相注入前驱蒸气中溶胀以容纳AlO_x纳米线,使得AlO_x包含后的可进入孔体积与AlO_x包含前的可进入孔体积保持相似。

[0158] 浸润的AlO_x纳米线显示出对CO₂吸附性能的有限影响。发现测量的PIM-1和AlO_x/PIM-1的CO₂吸附等温线几乎相同。然而,AlO_x显著提高了PEI/AlO_x/PIM-1复合材料的CO₂容量。假设相同的PEI负载,PEI/AlO_x/PIM-1复合材料与PEI/PIM-1复合材料相比容量增加30%至100%。例如,在35℃和76mm Hg(模拟燃煤电厂产生的烟道气)下,对不同样品测量了CO₂容量。随着PEI负载从15wt %增加到35wt %,PEI/PIM-1复合材料的CO₂容量从0.41mmol/g

增加到0.80mmol/g,而PEI/AlOx/PIM-1复合材料的CO₂容量从0.96mmol/g增加到1.19mmol/g。浸润的AlOx也增加了PIM-1中分布的PEI的胺效率(由氮原子量归一化的CO₂吸附量)。胺效率是通过用PEI的氮原子量归一化CO₂吸附等温线来计算的。

[0159] 值得注意的是,将PEI负载进一步增加到41wt%降低了PEI/AlOx/PIM-1的CO₂容量,这表明过量的PEI分子在AlOx/PIM-1纤维的外部表面积聚,并抑制了胺基团暴露于二氧化碳。

[0160] 实施例9-吸附轮廓的保留

[0161] 在一些方面,在将MOF材料并入吸着剂纤维后,吸着剂纤维的吸附等温线/等压线可以基本上保持底层MOF材料的吸附等温线/等压线的形状。吸着剂纤维的绝对容量可能低于单独的MOF材料的容量,但可以保留吸附等温线/等压线中的台阶等特征。

[0162] 图14显示了EMM-44和由聚醚砜和EMM-44组成的中空纤维结构的吸附等温线。用于生成图14中数据的中空纤维结构含有68wt%的EMM-44,其余部分的重量对应于聚醚砜。如图14所示,按重量计算,纤维结构的吸着容量低于净MOF(EMM-44)的吸着容量。但是,纤维的吸附等温线的形状在其他方面与净MOF材料的吸附等温线的形状相似。

[0163] 图15、图16和图17显示了证明包括MOF材料的纤维结构和净MOF材料的吸着性质定性相似性的额外数据。图15对应于EMM-44和由聚醚砜和EMM-44组成的注射器挤出纤维的吸附和脱附等压线。挤出的纤维用甲苯或甲醇作为溶剂,用2-ampd注入。如图15所示,注入溶液中使用的溶剂对吸附和脱附等压线的形状有很少或没有影响。此外,与图14类似,注射器挤出纤维的吸附和脱附等压线的形状与净MOF材料的吸附和脱附等温线的形状相似。

[0164] 图16显示了由聚醚砜和EMM-44组成的注射器挤出纤维的吸附和脱附的热重分析(TGA)数据。在图16中,进行了10个循环的吸附和脱附,每个循环的数据都叠加在图中。如图16所示,纤维在10个循环中保持基本上相同的吸附和脱附轮廓。因此,在10个循环后没有观察到老化效应。图17显示了35°C下的CO₂摄取、110°C下的CO₂脱附和图16所示的10个循环的循环摄取。

[0165] 实施例10-阻挡层的共挤出

[0166] 使用三通道喷丝嘴,将聚醚砜(PES)阻挡层纺丝原液与外部PES/吸着剂纺丝原液共挤出,以在50°C下使用一步共挤出纺丝和在20-50°C下以1-10cm的气隙在水中干喷射湿淬火生产具有阻挡层的双层中空纤维。阻挡层纺丝原液含有20-40wt%的PES,其余部分对应于NMP。用于形成纤维的纺丝原液溶液含有10-20wt% PES、10-20wt%吸着剂颗粒(即金属有机框架吸着剂)和作为孔形成剂的1-5wt% LiNO₃,溶液的其余部分对应于NMP。穿孔流体为80-100%的聚丙二醇(PPG),其余部分对应于水。调整穿孔流体、阻挡层纺丝原液和用于形成纤维的纺丝原液溶液的流速,同时调整卷取鼓的速度,以获得外径约为800μm、内径约为400μm、内穿孔和吸着剂纤维之间的阻挡层约为4-10μm的纤维。初纺丝纤维收集在旋转鼓上,然后依次在水中和甲醇中交换溶剂,以获得具有所需形态和吸着剂含量(60~75%)的纤维。获得了一些纤维的纤维横截面的SEM显微照片,显示了致密阻挡层的厚度为4-20μm和吸着剂纤维的厚度为200-300μm。

[0167] 附加实施方式

[0168] 实施方式1.一种吸着剂纤维组合物,其包括:纤维,所述纤维包括聚合物结构材料,所述聚合物结构材料包括聚合物和相对于所述聚合物结构材料重量的5.0wt%至

80wt %的金属有机框架材料。

[0169] 实施方式2.根据实施方式1所述的吸着剂纤维组合物,其中所述纤维包括中空纤维,所述中空纤维包括所述中空纤维内的穿孔。

[0170] 实施方式3.根据实施方式2所述的吸着剂纤维组合物,其中所述中空纤维还包括在所述穿孔和所述聚合物结构材料之间的界面处的阻挡层,所述阻挡层包括与所述聚合物结构材料不同的聚合物,所述阻挡层任选地包括100GPU或更小的 N_2 渗透率。

[0171] 实施方式4.根据上述实施方式中任一项所述的吸着剂纤维组合物,其中所述聚合物包括固有微孔率的聚合物、AO-PIM-1、聚醚砜或其组合。

[0172] 实施方式5.根据上述实施方式中任一项所述的吸着剂纤维组合物,其中所述聚合物包含聚合物主链,所述聚合物主链包含一个或多个环结构的至少一部分。

[0173] 实施方式6.根据上述实施方式中任一项所述的吸着剂纤维组合物,其中所述金属有机框架材料包含一种或多种附加的胺,或其中所述吸着剂纤维组合物包含 CO_2 的V型吸附等温线,或其组合。

[0174] 实施方式7.根据上述实施方式中任一项所述的吸着剂纤维组合物,a)其中所述金属有机框架材料包括MOF-274、EMM-44、EMM-67或其组合,b)其中所述金属有机框架材料包括二水杨酸盐接头,或c)a)和b)的组合。

[0175] 实施方式8.根据上述实施方式中任一项所述的吸着剂纤维组合物,其中所述纤维包含30wt %或更多的所述金属有机框架材料。

[0176] 实施方式9.根据上述实施方式中任一项所述的吸着剂纤维组合物,其中所述聚合物结构材料包括多种聚合物。

[0177] 实施方式10.一种形成根据实施方式1-9中任一项所述的吸着剂纤维组合物的方法,所述方法包括:通过挤出包含金属有机框架材料、聚合物和溶剂的纺丝原液溶液形成纤维。

[0178] 实施方式11.根据实施方式10所述的方法,其中形成纤维包括通过挤出穿孔流体和所述纺丝原液溶液形成中空纤维。

[0179] 实施方式12.根据实施方式11所述的方法,其中所述方法还包括在所述穿孔和所述聚合物结构材料之间的界面处形成阻挡层,所述阻挡层任选地包括100GPU或更小的 N_2 渗透率。

[0180] 实施方式13.根据实施方式12所述的方法,i)其中形成所述阻挡层包括使阻挡聚合物和载气通过所述穿孔,以在所述穿孔和所述聚合物结构材料之间的界面处形成阻挡层,所述载气包含0.5vol %或更少的 H_2O ,其中任选地在至少一部分使所述阻挡聚合物和所述载气通过所述穿孔期间,所述聚合物结构材料中的压力比所述穿孔内的压力低10kPa-a或更多;ii)其中形成所述阻挡层包括在所述中空纤维的形成过程中共挤出所述阻挡层;或iii)i)和ii)的组合。

[0181] 实施方式14.根据实施方式10至13中任一项所述的方法,其中所述纺丝原液溶液还包含非溶剂、孔形成组分或其组合。

[0182] 实施方式15.根据实施方式10至14中任一项所述的方法,其中所述方法还包括将所述中空纤维暴露于包含胺的溶液中,以将至少一部分所述金属有机框架材料转化为胺-附加的金属有机框架材料。

[0183] 虽然本发明已通过参考具体实施方式进行了描述和说明,但本领域普通技术人员将理解本发明本身适用于此处未必要说明的变型。因此,为了确定本发明的真实范围,应仅参考所附的权利要求。

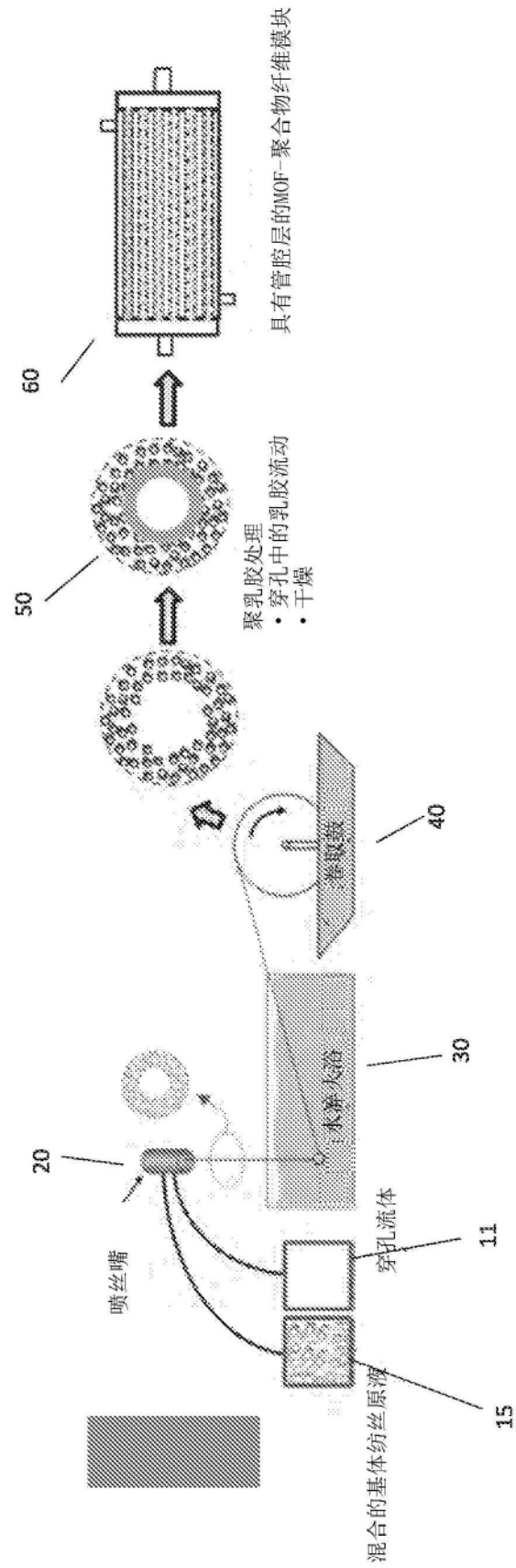


图1

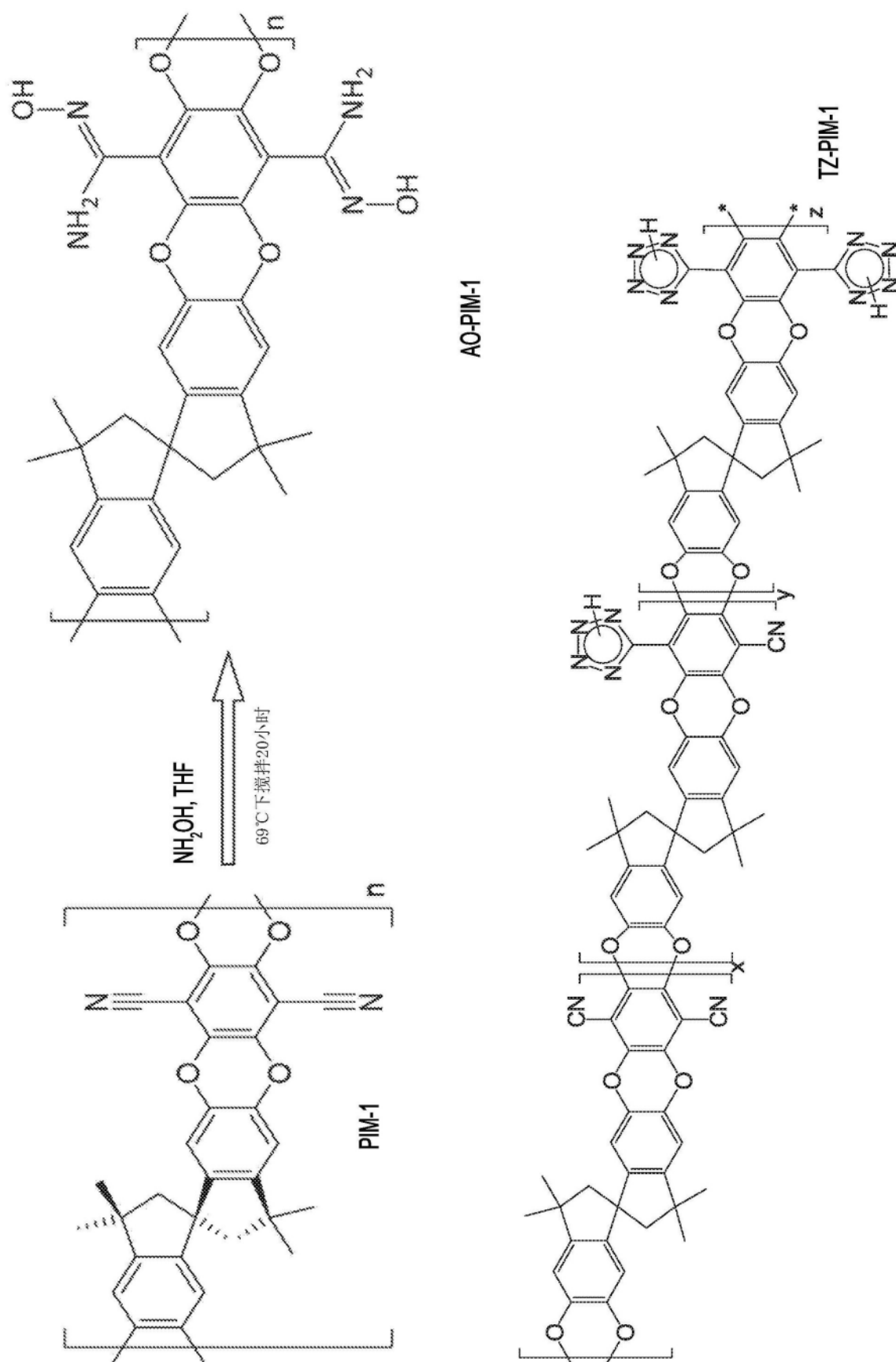


图2

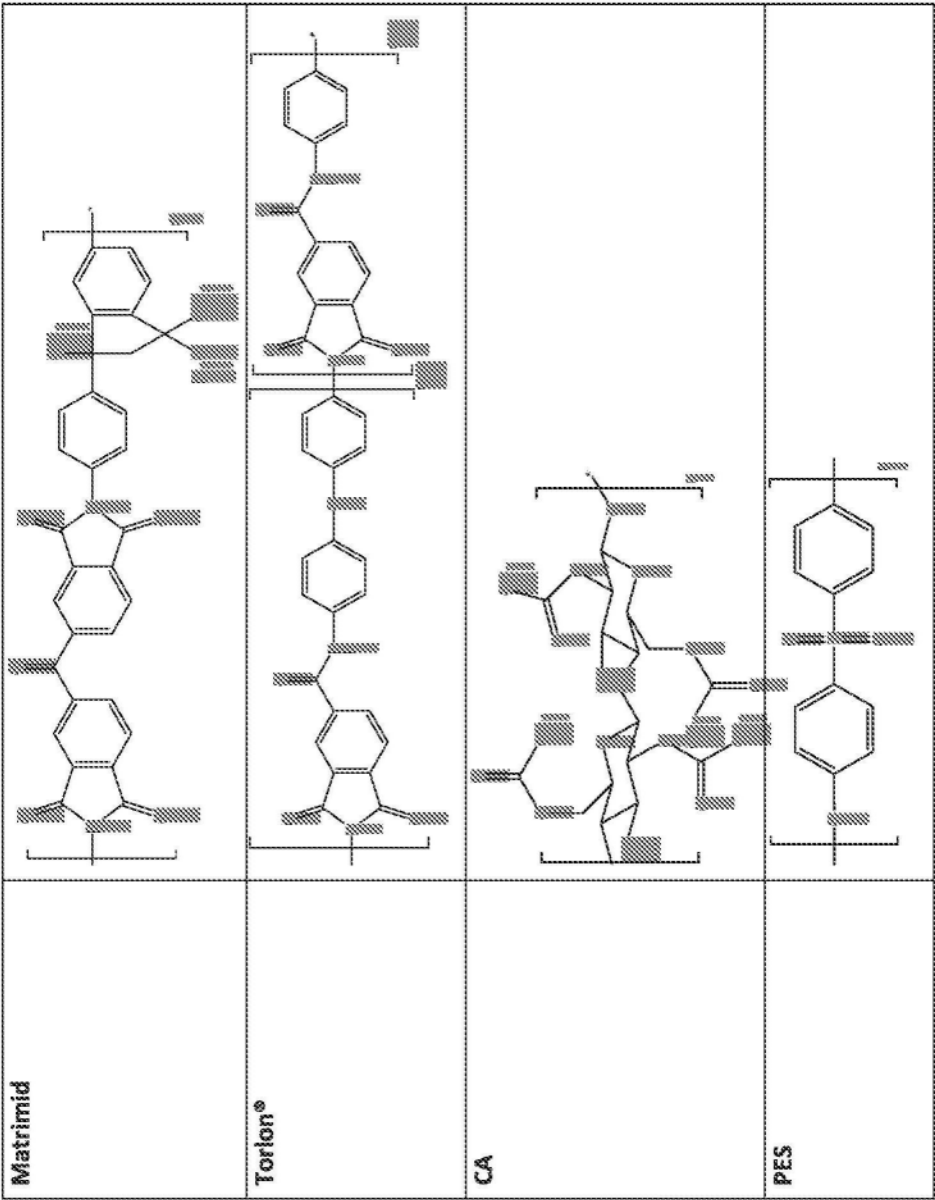


图3

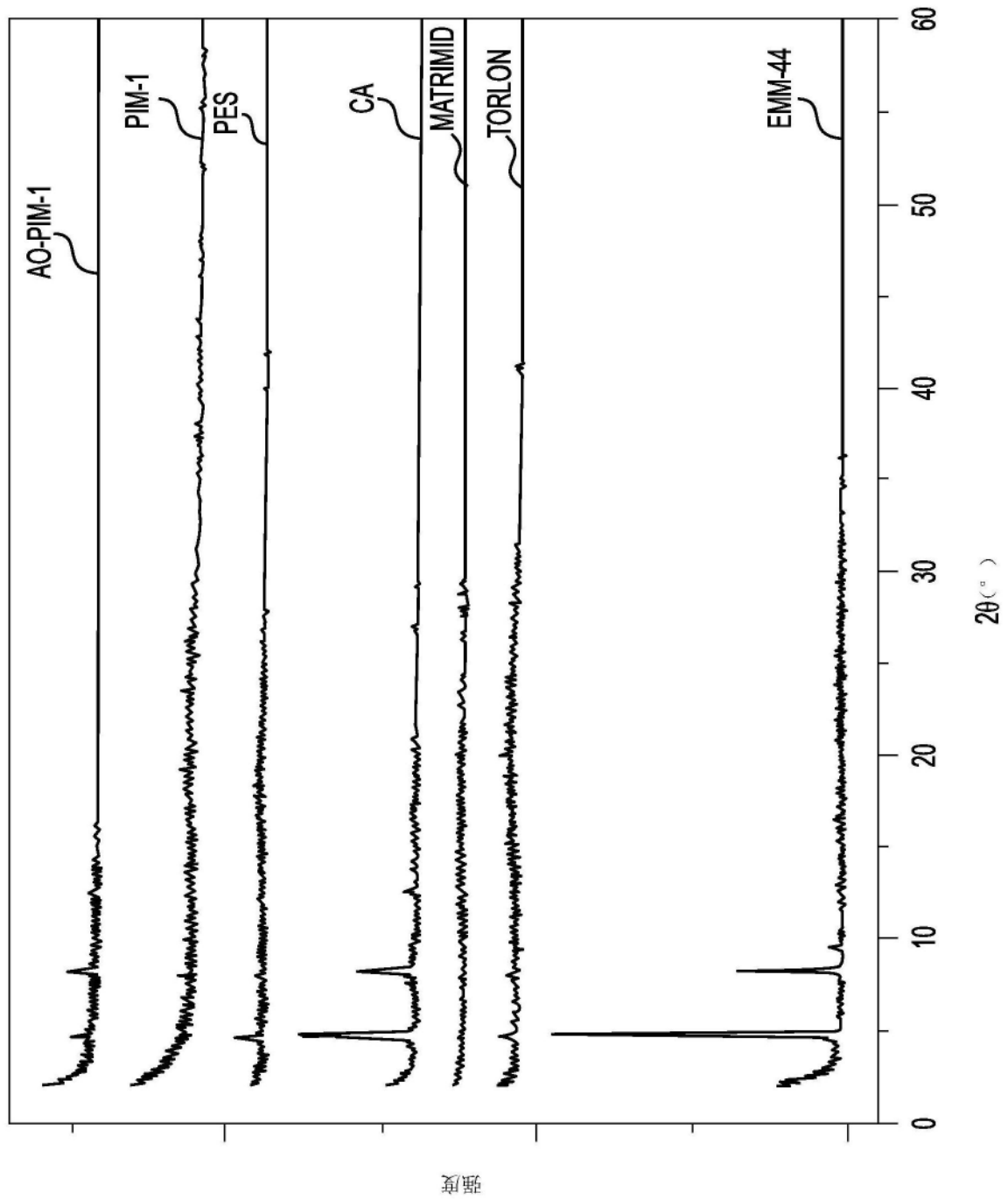


图4

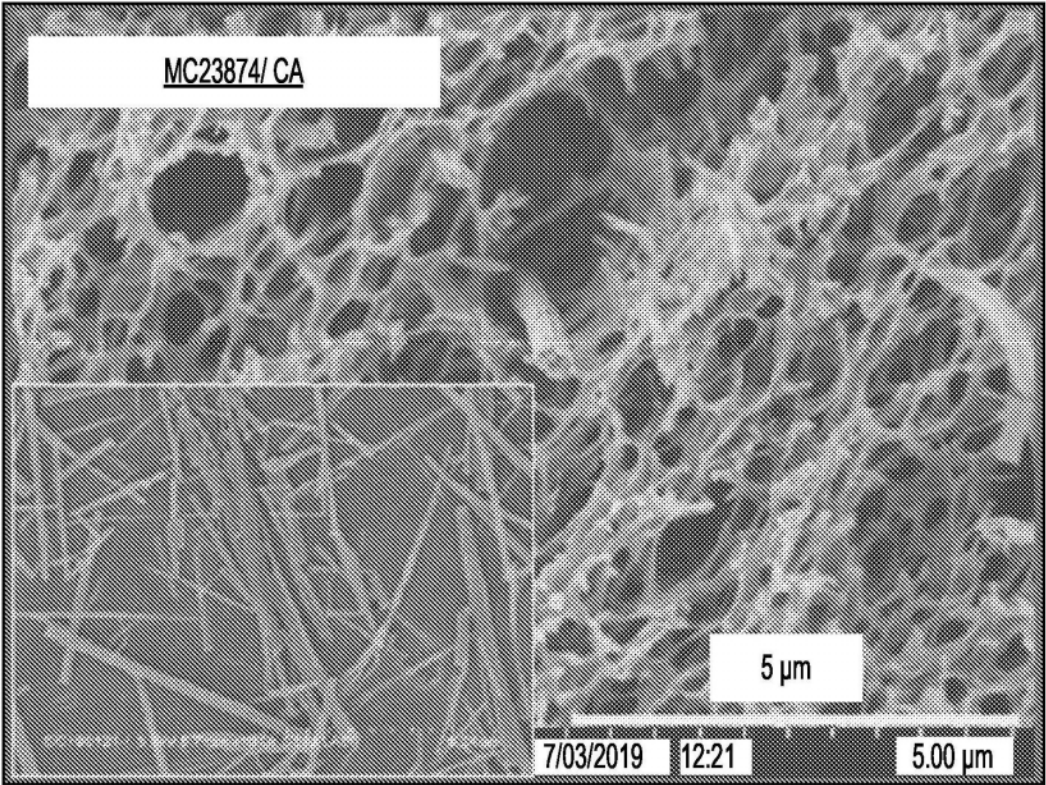
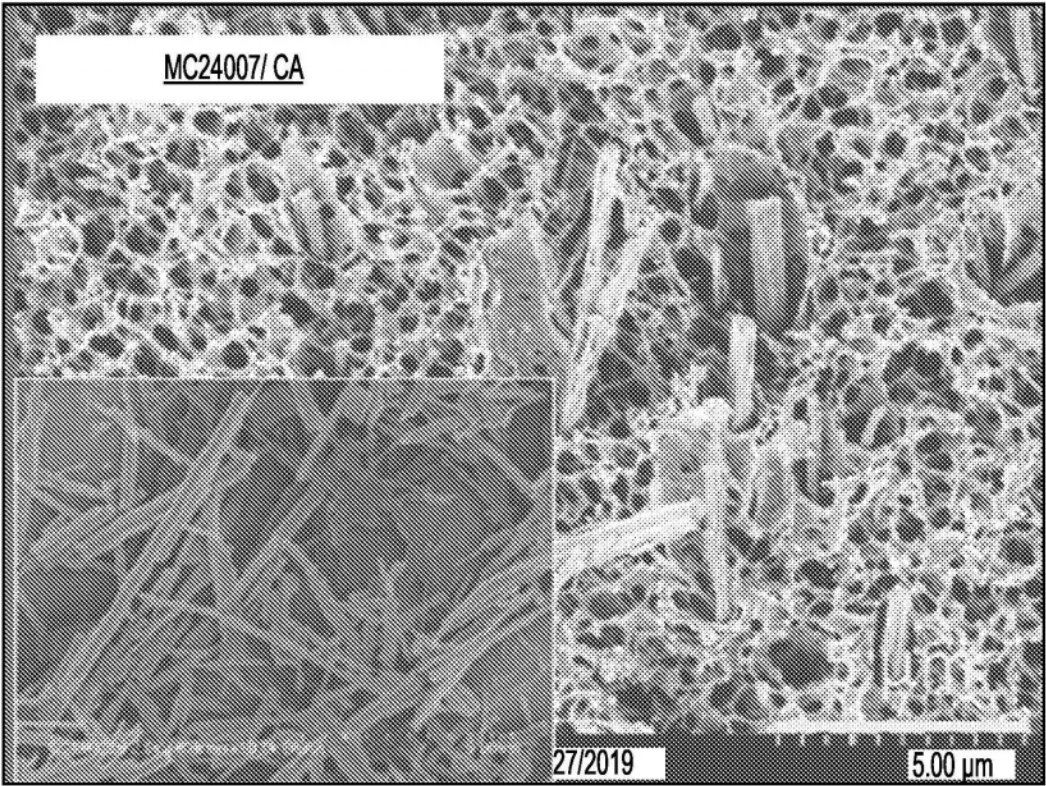


图5

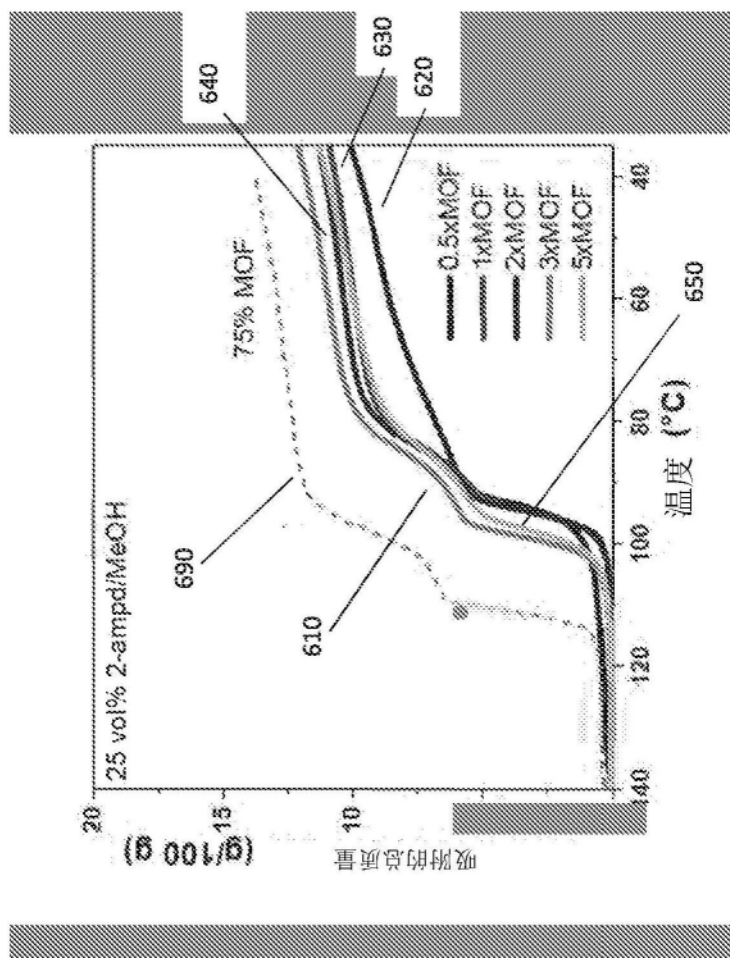


图6

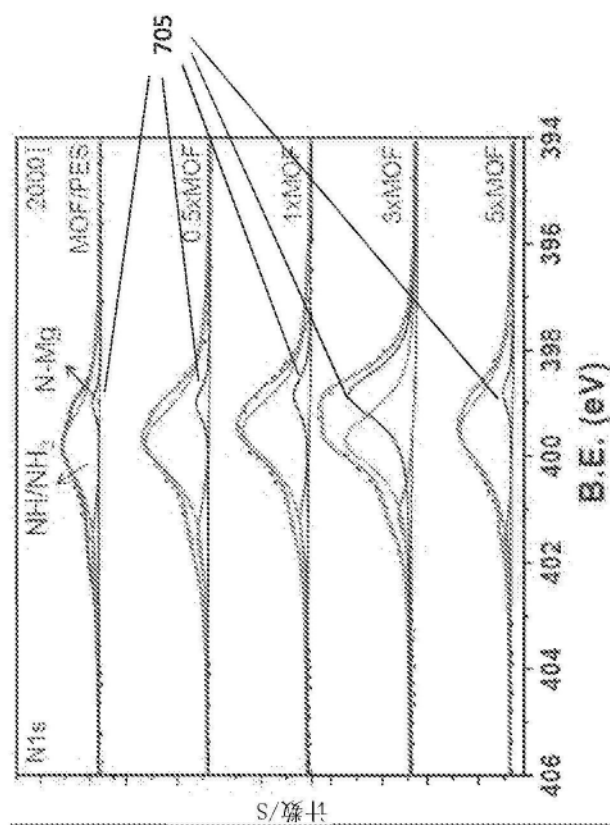


图7

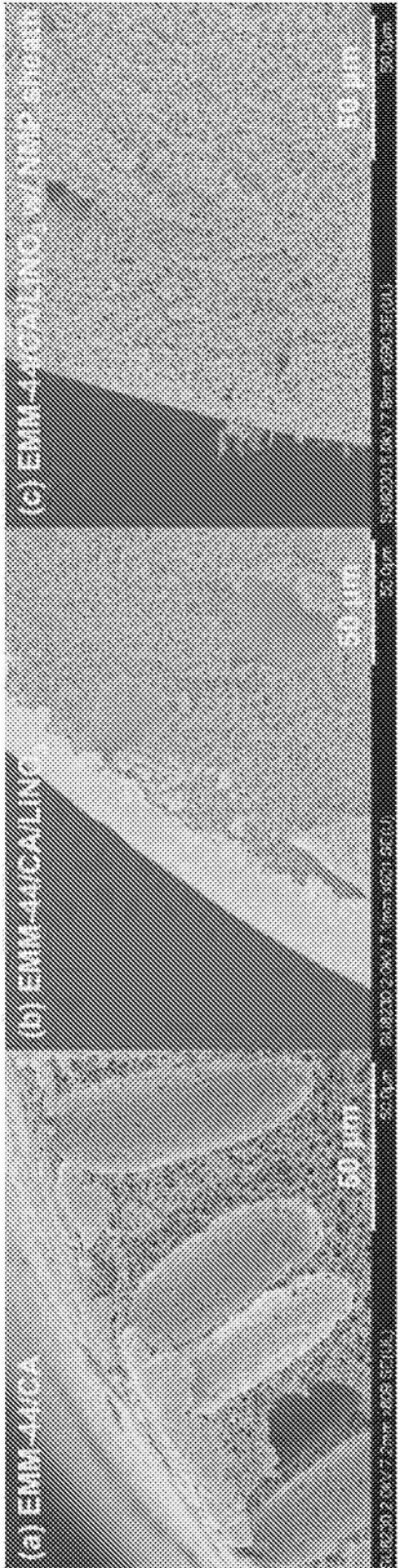


图8

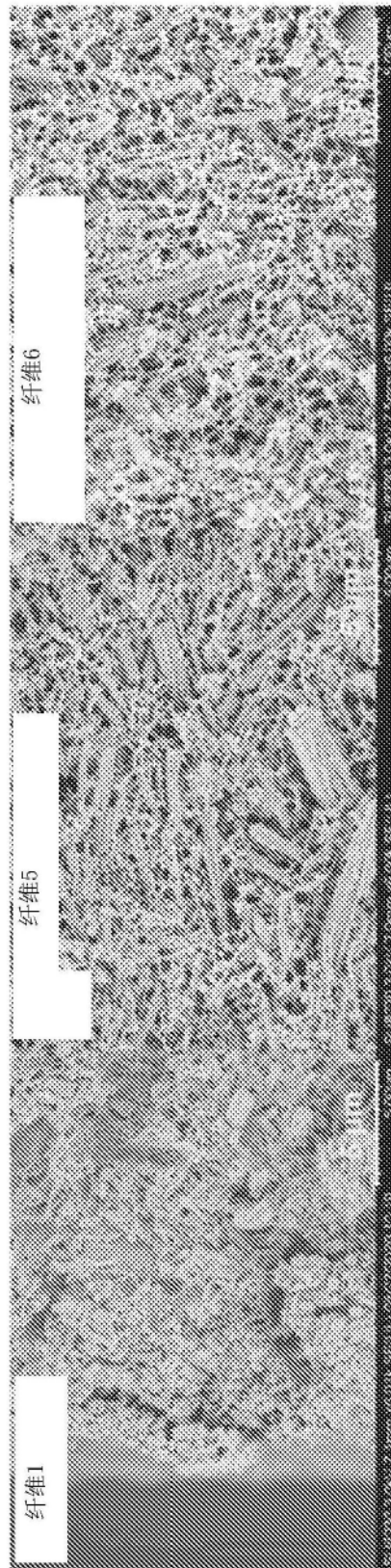


图9

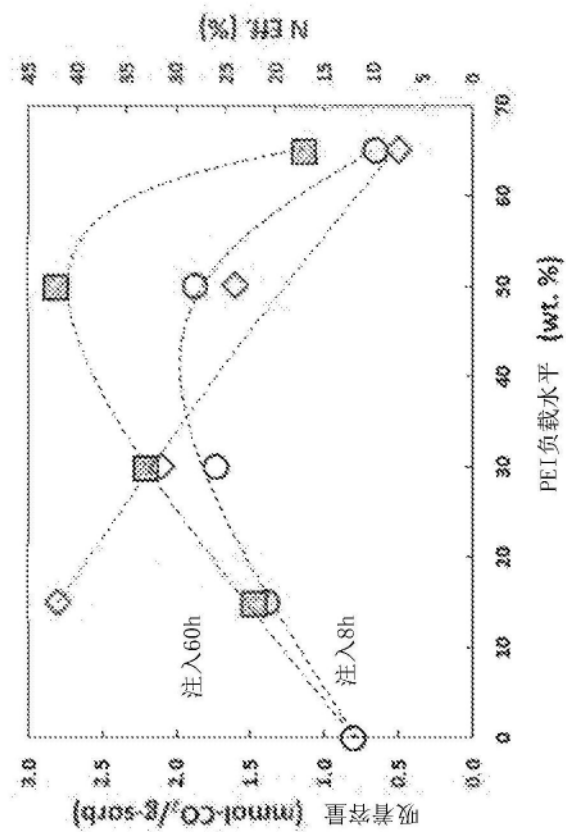


图10

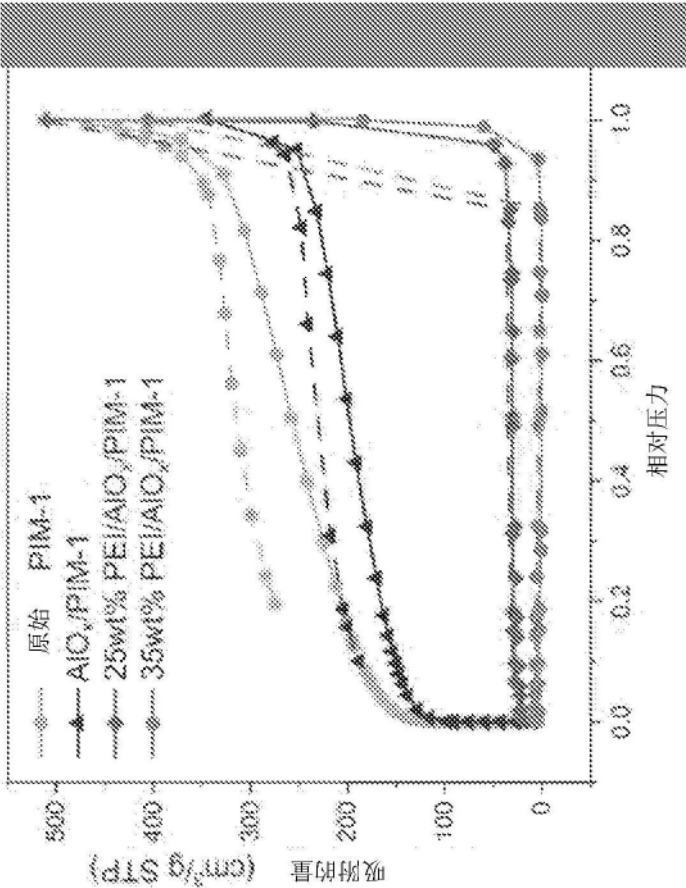


图11

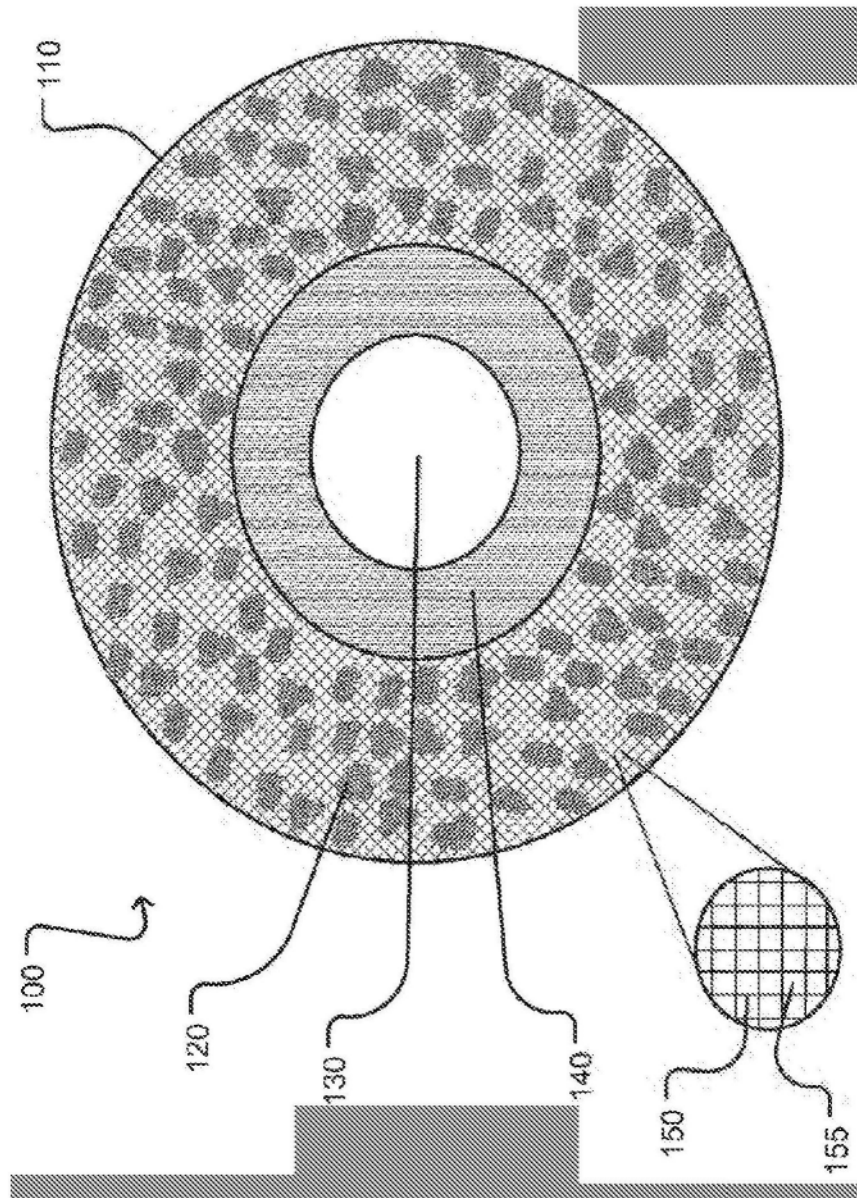


图12

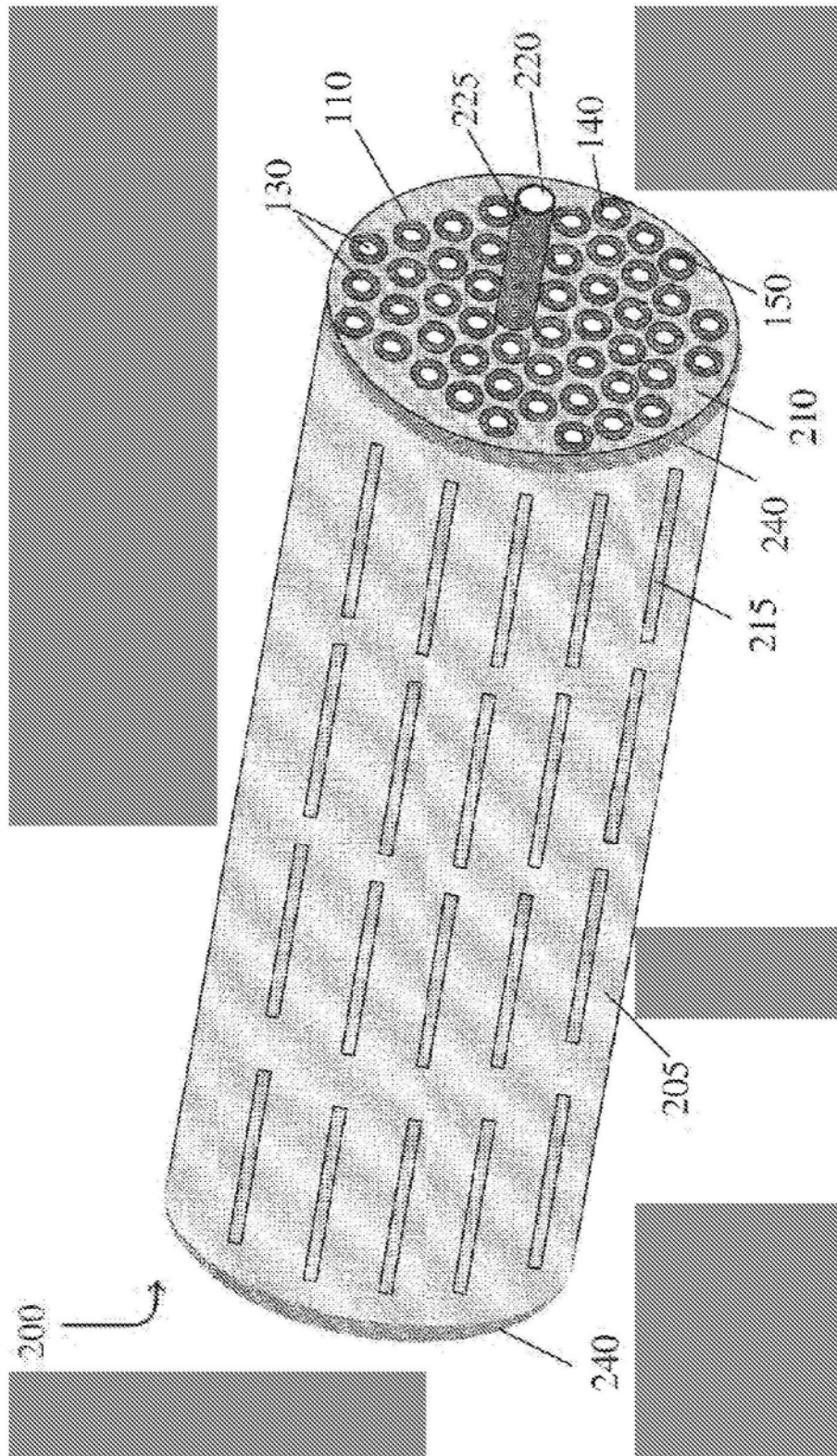


图13A

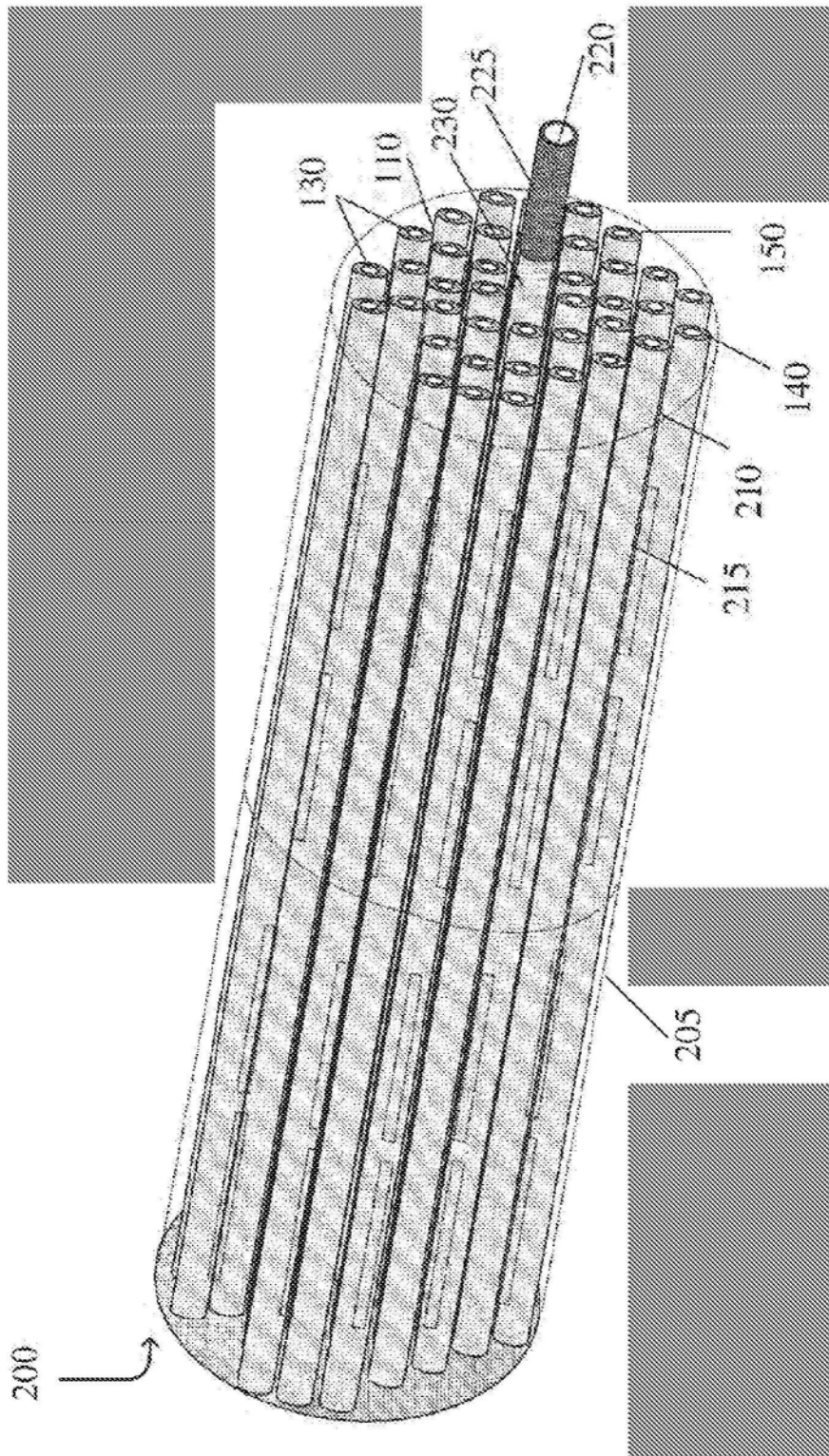


图13B

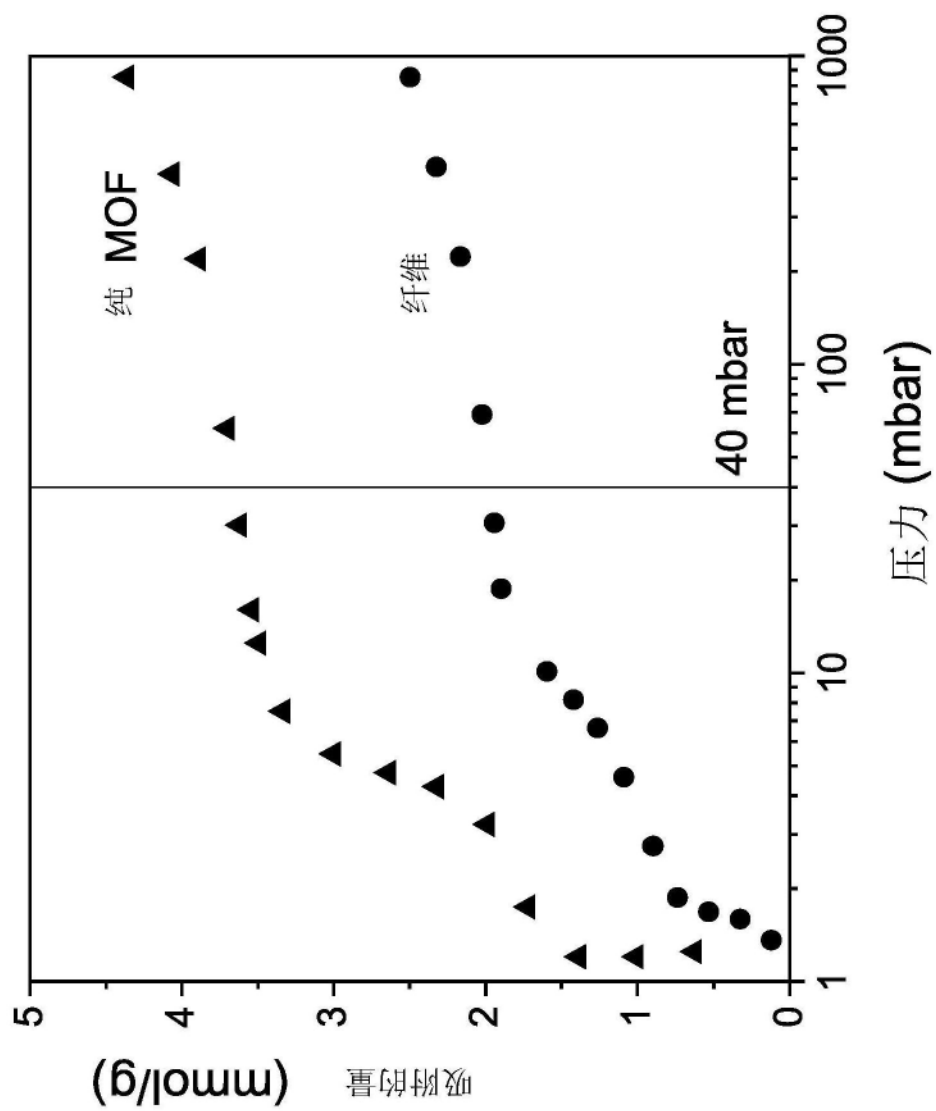


图14

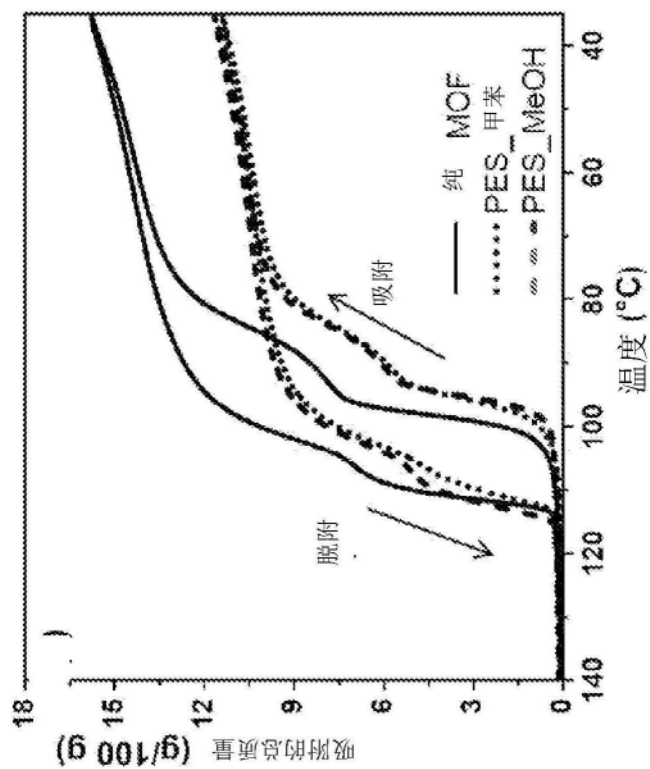


图15

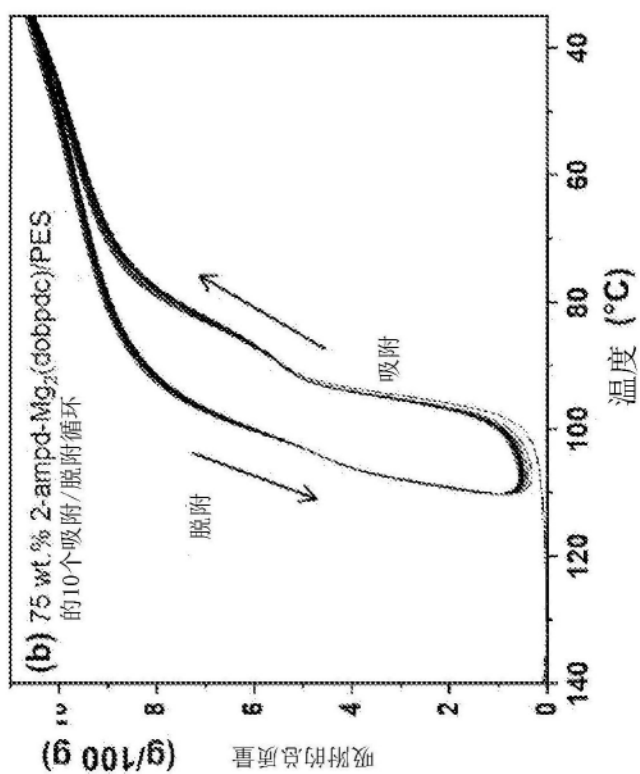


图16

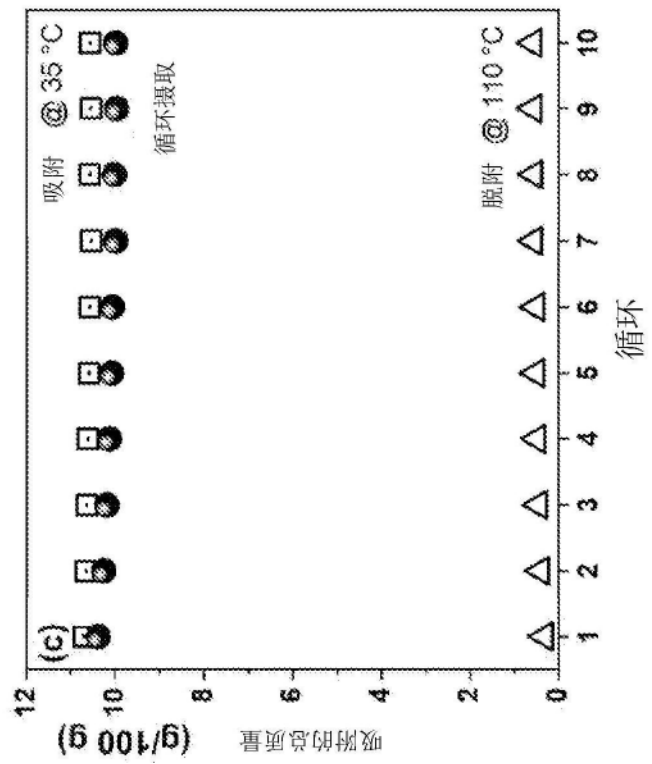


图17