



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109070009 A

(43)申请公布日 2018.12.21

(21)申请号 201780015488.7

M·V·马丁内斯

(22)申请日 2017.03.02

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

(30)优先权数据

代理人 吴亦华

62/310836 2016.03.21 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2018.09.05

B01D 67/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

B01D 53/22(2006.01)

PCT/US2017/020432 2017.03.02

B01D 69/08(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

B01D 71/02(2006.01)

W02017/165098 EN 2017.09.28

B01D 71/64(2006.01)

(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

申请人 乔治亚技术研究公司

(72)发明人 J·赫斯勒 W·J·柯乐斯

徐立仁 M·K·布雷登

权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

制造碳分子筛膜的改进方法

(57)摘要

本发明是一种制造碳分子筛(CMS)膜的改进方法,其中通过以下热解聚酰亚胺前体聚合物以形成碳分子筛膜:在炉中将所述聚酰亚胺前体聚合物加热到最终热解温度为600℃到700℃,以3到7℃/min的热解加热速率从400℃加热到所述最终热解温度,所述最终热解温度在非氧化气氛中保持最多60分钟的热解时间。在一个特定实施例中,通过除去热量的方法加速对所述热解温度的冷却速率。所述CMS膜显示选择性和渗透性的改进组合,并且特别用于分离气流中的气体,如从天然气中分离甲烷、从空气中分离氧气以及从轻质烃流中分离乙烯或丙烯。

1. 一种制造碳分子筛膜的方法,所述方法包含,
 - (i) 提供聚酰亚胺前体聚合物;
 - (ii) 在炉中将所述聚酰亚胺前体聚合物加热到最终热解温度为600℃到700℃,以3到7℃/min的热解加热速率从400℃加热到所述最终热解温度,所述最终热解温度在非氧化气氛中保持最多60分钟的热解时间;
 - (iii) 将所述碳分子筛膜冷却到室温。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中通过使用除热方法除去热量来加速冷却。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述除热方法包含以下中的一种或多种:从所述炉中除去隔热件;使气体直接流过所述碳分子筛膜;使气体流过所述碳分子筛膜;使液体在所述炉的至少一部分上流动或使气体在所述炉的至少一部分上流动。
4. 根据权利要求2或3所述的方法,其中从所述最终热解温度到400℃的平均冷却速率大于2℃/min。
5. 根据权利要求3或4所述的方法,其中通过使用金属冷却夹套或冷却盘管进行所述液体在所述炉的至少一部分上的流动。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中调节气氛由至少99%的目标渗透气体分子组成。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述热解加热速率保持在一个加热速率。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中从室温到所示最终热解温度保持相同的加热速率。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述热解时间为15分钟到60分钟。
10. 一种从由气体分子和至少一种其它气体分子组成的气体进料中分离所述气体分子的方法,所述方法包含
 - (i) 提供根据前述权利要求中任一项所述的碳分子筛膜;和
 - (ii) 使所述气体进料流过所述碳分子筛膜以产生具有增加浓度的所述气体分子的第一流和具有增加浓度的所述另一气体分子的第二流。
11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述气体分子和另一气体分子是:乙烯和乙烷;丙烯和丙烷;氧气和氮气;或二氧化碳和甲烷。
12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述气体分子和另一气体分子是乙烯和乙烷或丙烯和丙烷。
13. 根据权利要求11所述的方法,其中乙烯在35℃下的乙烯/乙烷的选择性为至少6并且乙烯渗透性为至少10GPU。
14. 根据权利要求11所述的方法,其中丙烯在35℃下的丙烯/丙烷的选择性为至少35并且丙烯渗透性为至少10GPU。
15. 一种碳分子筛膜,所述膜由根据权利要求1到9中任一项所述的方法制得。
16. 根据权利要求11-13中任一项所述的方法,其中进料气体由至少30%乙烯和25%乙烷组成,并且所述气体分子是乙烯。
17. 根据权利要求11、12或14中任一项所述的方法,其中所述进料气体由至少30%丙烯和25%丙烷组成,并且所述气体分子是丙烯。
18. 根据权利要求11或12的方法,其中所述进料气体由至少30%丁烯和25%丁烷组成,

并且所述气体分子是丁烯。

19. 一种包含可密封外壳的碳分子筛组件, 所述组件由以下组成: 多个碳分子筛膜, 其包含根据权利要求1到9中任一项所述的至少一个碳分子筛膜, 所述膜包含在所述可密封外壳内; 用于引入由至少两种不同气体分子组成的气体进料的入口; 用于允许渗透气流流出的第一出口; 和用于渗余气流流出的第二出口。

20. 一种制造碳分子筛膜的方法, 所述方法包含,

(i) 提供聚酰亚胺前体聚合物;

(ii) 在炉中将所述聚酰亚胺前体聚合物加热到最终热解温度为500℃到1500℃, 以0.01至200℃/min的热解加热速率加热到所述最终热解温度, 所述最终热解温度在非氧化气氛中保持数秒到数天的热解时间;

(iii) 以一定加速冷却速率将所述碳分子筛膜冷却到室温。

21. 根据权利要求20所述的方法, 其中通过使用除热方法除去热量来加速冷却。

22. 根据权利要求21所述的方法, 其中所述除热方法包含以下中的一种或多种: 从所述炉中除去隔热件; 使气体直接流过所述碳分子筛膜; 使气体流过所述碳分子筛膜; 使液体在所述炉的至少一部分上流动或使气体在所述炉的至少一部分上流动。

制造碳分子筛膜的改进方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于气体分离的碳分子筛(CMS)膜。具体来说,本发明涉及一种用于制造具有改进的选择性、渗透性和稳定性的CMS膜的方法。

背景技术

[0002] 膜广泛用于气体和液体的分离,包括例如从天然气中分离酸性气体(如CO₂和H₂S),以及从空气中除去O₂。通过这类膜的气体传输通常由吸附-扩散机制来模拟。目前,由于易加工性和低成本,聚合物膜已被充分研究并广泛用于气体分离。然而,CMS膜已显示具有超过聚合物膜的吸引力的分离性能特性。

[0003] CMS膜通常通过聚合物前体的热解来制造。例如,已知无缺陷的中空纤维CMS膜可以通过热解纤维素中空纤维来制造(J.E.Koresh和A.Soffer,分子筛选择性渗透膜(Molecular sieve permselective membrane).部分I.用于气体混合物分离的新型装置的展示(Presentation of a new device for gas mixture separation).《分离科学和技术(Separation Science and Technology)》,18,8(1983))。此外,已使用许多其它聚合物来制造呈纤维和致密膜形式的CMS膜,其中聚酰亚胺受到青睐。聚酰亚胺具有高玻璃化转变温度,易于加工,并且在其它聚合物膜中具有最高的分离性能特性之一,即使在热解之前也是如此。

[0004] 聚酰亚胺中空纤维已经在真空下热解形成CMS膜,如美国专利第6,565,631号中所述。美国专利第6,565,631号还公开了一种使用CMS膜在1000psia和50℃下从含有10%CO₂的甲烷流中分离CO₂的方法,其选择性为大约45,所述选择性远高于典型的商业聚合物膜。描述用于制造碳膜(不对称中空“丝状”和平片)的方法以及针对气体分离的应用的其它专利包括美国专利第5,288,304号和EP专利第0459623号。

[0005] 先前的研究显示,CMS膜分离特性主要受以下因素影响:(1)热解前体,(2)热解温度,(3)均热时间和(4)热解气氛。例如,Steel和Koros对热解温度、均热时间和聚合物组成对碳膜性能的影响进行了详细研究。(K.M.Steel和W.J.Koros,碳材料孔隙率 and 对于气体分离特性的相关影响的研究(Investigation of Porosity of Carbon Materials and Related Effects on Gas Separation Properties),《碳(Carbon)》,41,253(2003))。膜在0.05mm Hg压力下的空气气氛中制造。结果显示,增加温度和均热时间对于CO₂/CH₄分离来说提高了选择性,但降低了渗透性。此外,Steel等人展示,与较不紧密的前体聚合物相比,具有紧密填充结构的前体聚合物往往会引起CMS膜具有更高的选择性。

[0006] 对热解气氛的影响的研究仅在有限范围内进行。Suda和Haraya公开了在不同环境下CMS膜的形成。(H.Suda和K.Haraya,通过衍生自Kapton聚酰亚胺的碳分子筛膜的微孔的气体渗透(Gas Permeation Through Micropores of Carbon Molecular Sieve Membranes Derived From Kapton Polyimide),《物理化学杂志B(J.Phys.Chem.B)》,101,3988(1997))。CMS致密膜由聚酰亚胺Kapton®在1000℃下在氩气或真空下制备。根据其气体分离特性,在不同气氛下形成的6个膜之间的O₂/N₂分离结果几乎相同。Suda和Haraya并没

有公开气氛对CO₂从天然气中分离的影响,也没有公开分离特性如何随着能力和低成本而变化。同样,Geiszler和Koros公开了由氟化聚酰亚胺在氦气和氩气中热解产生的CMS纤维用于O₂/N₂和H₂/N₂分离的结果。(V.C.Geiszler和W.J.Koros,聚酰亚胺热解气氛对碳分子筛膜分离性能的影响(Effects of Polyimide Pyrolysis Atmosphere on Separation Performance of Carbon Molecular Sieve Membranes),《膜科学杂志(J.Membr.Sci.)》(2009))。所述文件公开了相比经吹扫热解过程,在真空热解的情况下选择性略高。此外,Geiszler和Koros展示,吹扫气体的流速会影响性能。在美国专利第8,486,179号中,描述了在热解气氛中使用具有少量氧气的气氛的影响。

[0007] 期望提供一种制造CMS膜的改进方法和通过解决现有技术的一个或多个问题的方法制造的CMS膜,所述现有技术的问题为诸如上文所述的一种。例如,期望提供一种具有针对特定渗透气体分子/渗余气体分子的选择性和渗透性的改进组合的CMS膜。

发明内容

[0008] 本发明的第一方面是制造碳分子筛膜的方法,所述方法包含,

[0009] (i) 提供聚酰亚胺前体聚合物;

[0010] (ii) 在炉中将所述聚酰亚胺前体聚合物加热到最终热解温度为600°C到700°C,以3到7°C/min的热解加热速率从400°C加热到最终热解温度,最终热解温度在非氧化气氛中保持最多60分钟的热解时间;

[0011] (iii) 将碳分子筛膜冷却到室温。

[0012] 本发明方法可以实现具有选择性和渗透性的改进组合的CMS。例如,所述方法允许CMS膜对相似尺寸的气体分子(例如乙烯/乙烷和丙烯/丙烷)具有良好的选择性,同时仍具有对目标渗透气体分子(例如乙烯或丙烯)的较高渗透性。

[0013] 本发明的第二方面是通过第一方面的方法制得的碳分子筛。

[0014] 本发明的第三方面是一种用于从由气体分子和至少一种其它气体分子组成的气体进料中分离气体分子的方法,所述方法包含:

[0015] (i) 提供第一方面的碳分子筛膜;和

[0016] (ii) 使气体进料流过所述碳分子筛膜以产生具有增加浓度的气体分子的第一流和具有增加浓度的另一气体分子的第二流。

[0017] 本发明的第四方面是包含可密封外壳的碳分子筛组件,所述组件由以下组成:多个碳分子筛膜,其包含技术方案1到9中任一项的至少一个碳分子筛膜,所述膜包含在可密封外壳内;用于引入由至少两种不同气体分子组成的气体进料的入口;用于允许渗透气流流出的第一出口;和用于渗余气流流出的第二出口。

[0018] 本发明的第五方面是一种制造碳分子筛膜的方法,所述方法包含,

[0019] (i) 提供聚酰亚胺前体聚合物;

[0020] (ii) 在炉中将所述聚酰亚胺前体聚合物加热到最终热解温度为500°C到1500°C,以0.01到200°C/min的热解加热速率加热到最终热解温度,最终热解温度在非氧化气氛中保持数秒到数天的热解时间;

[0021] (iii) 以一定加速冷却速率将碳分子筛膜冷却到室温。

[0022] 出人意料地发现,即使在广泛变化的热解条件下也可以实现改进的渗透性/选择

性。

[0023] 气体分离方法尤其适用于分离气体进料中具有非常相似的分子尺寸的气体分子，如乙烷/乙烯和丙烷/丙烯。其也可用于从大气中分离气体(如氧气)或分离天然气中的气体(如甲烷)。

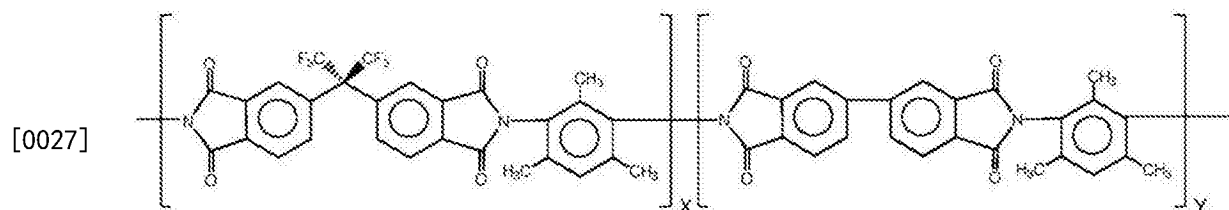
附图说明

[0024] 图1是示出本发明的示例性加速冷却和被动冷却的视图。

具体实施方式

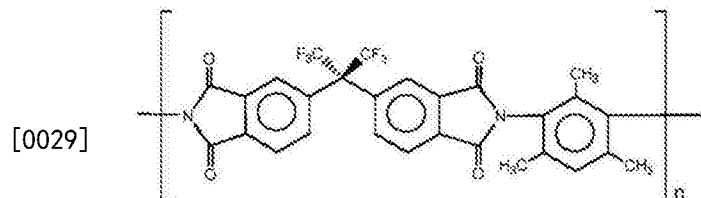
[0025] 聚酰亚胺前体聚合物可以是用于制造CMS膜的任何有用的聚酰亚胺聚合物。聚酰亚胺可以是常规或氟化聚酰亚胺。期望的聚酰亚胺通常含有至少两个选自以下的不同部分：2,4,6-三甲基-1,3-苯二胺(DAM)、氧联二苯胺(oxydianiline;ODA)、二甲基-3,7-二氨基二苯基-噻吩-5,5'-二氧化物(DBBT)、3,5-二氨基苯甲酸(DABA)、2,3,5,6-四甲基-1,4-苯二胺(杜烯)、间苯二胺(m-PDA)、2,4-二氨基甲苯(2,4-DAT)、四甲基亚甲基二苯胺(TMMDA)、4,4'-二氨基-2,2'-联苯二磺酸(BDSA)、5,5'-[2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)亚乙基]-1,3-异苯并呋喃二酮(6FDA)、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)、均苯四酸二酐(PMDA)、1,4,5,8-萘四甲酸二酐(NTDA)和二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)，其中优选6FDA、BPDA和DAM中的两种或更多种。

[0026] 称为6FDA/BPDA-DAM的尤其适用的聚酰亚胺可以通过热或化学方法由三种单体的组合来合成：DAM；6FDA和BPDA，各自可以从例如西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Corporation)购得。下文式1显示6FDA/BPDA-DAM的代表性结构，可调节X和Y之间的比率以调节聚合物特性。如以下实例中所用，组分X和组分Y的1:1比率也可以缩写为6FDA/BPDA(1:1)-DAM。



式 1. 6FDA/BPDA-DAM 的化学结构

[0028] 称为6FDA-DAM的第二种尤其适用的聚酰亚胺不含BPDA，使得上式1中的Y等于零。下文式2显示所述聚酰亚胺的代表性结构。



式 2. 6FDA-DAM 的化学结构

[0030] 第三种适用的聚酰亚胺是MATRIMID™ 5218(亨斯迈先进材料(Huntsman Advanced Materials))，其为可商购的聚酰亚胺，是3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐和5(6)-氨基-1-

(4'-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茚满(BTDA-DAPI)的共聚物。

[0031] 优选的聚合物前体中空纤维膜,即如所制造但未热解的中空纤维,基本没有缺陷。“没有缺陷”意指通过中空纤维膜的气体对(通常为氧气(O₂)和氮气(N₂))的选择性为通过由与用于制造聚合物前体中空纤维膜相同的组合物制备的致密膜的相同气体对的选择性的至少90%。举例来说,6FDA/BPDA(1:1)-DAM聚合物的固有O₂/N₂选择性(也称为“致密膜选择性”)为4.1。

[0032] 前体聚合物通常形成中空纤维或膜。可以使用制造这些纤维或膜的常规工序。例如,包括如干喷湿纺丝工艺(其中在喷丝头的尖端与凝固或骤冷浴之间存在气隙)或湿纺工艺(具有零气隙距离)的共挤出工序可以用于制造中空纤维。

[0033] 已经发现,特定的加热速率、最终的热解温度、冷却速率和其组合可以产生CMS膜,其具有如本文所述的分离方面所关注的气体分子的渗透性和选择性的改进组合。已经发现,在没有加速冷却的情况下,从聚酰亚胺前体开始形成碳(~400℃)的温度到最终热解温度的加热速率特别重要。在不受任何限制的情况下,认为如果加热速率太快,聚合物链可能会经历更大程度的断裂,并且因此包装导致渗透性不足,而如果速率太慢,则断裂可能太少并且选择性不足。从400℃到最终热解温度的加热速率为3℃/min到7℃/min。加热速率也可以是从室温开始的相同速率。从400℃到最终热解温度的加热速率宜保持在一个加热速率,如4℃/min。还可能期望相同的加热速率从室温(~20℃到30℃)保持到最终的热解温度。

[0034] 在没有加速冷却的情况下,最终的热解温度宜为600℃到700℃或675℃。考虑到加热速率(例如数秒或一分钟)到约60分钟,最终热解温度下的时间量宜为可行的短时间。在一个实施例中,最终热解温度下的保持时间为15分钟到60分钟。较长的时间往往不是必需的,并且可能会对所需的渗透性和选择性的组合产生不利影响。

[0035] 出人意料地发现,通过使用除热方法除去热量,冷却速率得到期望加速。出人意料的是,分离性能可以在广泛变化的热解条件下得到改进,如最终热解温度为500℃到1500℃或至少550℃或600℃到最高1000℃、900℃或800℃,加热速率为0.01℃/min到200℃/min、或0.1℃/min或1℃/min到100℃/min、50℃/min或20℃/min并保持数秒到数天、24小时、8小时、2小时或1小时的时间。加速冷却速率在此意指从加热速率加速冷却速率,其仅仅是通过在炉内部和周围的静态气氛关闭炉的电源而进行。示例性的除热方法包括:除去隔热件(例如除去管式炉中管周围的隔热箱);使气体直接流过炉内的碳分子筛膜;使气体流过炉内的碳分子筛膜;使液体在炉的至少一部分上流动或使气体在炉的至少一部分上流动。可以使用除热方法中的任何一种或组合,期望冷却速率至少对从最终的热解温度冷却到约400℃或室温(~20到30℃)来说尽可能高。通常,从最终热解温度到400℃的平均冷却速率大于约2、4或甚至6℃/min。平均加热速率是最终热解温度与400℃之间的温差和达到400℃所需的总时间。从400℃到室温的冷却速率可以是任何可行的,但仅出于产率起见,期望更快的冷却速率。

[0036] 应理解,所有温度、加热速率和冷却速率都是在炉中测量的温度,而不是针对形成的实际CMS膜。所形成的CMS膜的实际温度可能由于炉内热质量、所用的特定炉等所导致的温度滞后而稍有变化,并且本领域技术人员可以容易地测定。

[0037] 可以在热解期间使用任何适合的用于固定CMS膜的支撑构件,包括夹在两个金属丝网之间或与不锈钢丝组合使用不锈钢网板,并且如美国专利第8,709,133号在第6列第58

行到第7列第4行处所述,所述专利通过引用并入本文中。

[0038] 前体聚酰亚胺聚合物可以在各种惰性气体吹扫或真空条件下、优选在惰性气体吹扫条件下碳化,对于真空热解,优选在低压(例如小于0.1毫巴)下碳化。在一个实施例中,热解在热解期间利用受控的吹扫气体气氛,其中惰性气体中存在低含量的氧气。举例来说,使用惰性气体(如氩气)作为吹扫气体气氛。其它合适的惰性气体包括(但不限于)氮气、氦气或其任何组合。通过使用任何合适的方法(如阀门),可以将含有特定浓度氧气的惰性气体引入热解气氛中。例如,吹扫气氛中的氧气量可以小于约50ppm(百万分率) O₂/Ar。或者,吹扫气氛中的氧气量可以小于40ppm O₂/Ar。实施例包括具有约8ppm、7ppm或4ppm O₂/Ar的热解气氛。

[0039] 膜的气体渗透特性可以通过气体渗透实验来测定。两种固有特性可用于评价膜材料的分离性能:其“渗透性”(膜固有产率的量度);和其“选择性”(膜分离效率的量度)。通常以巴若(Barrer)为单位测定“渗透性”(1巴若=10⁻¹⁰[cm³(STP) cm]/[cm²s cmHg]),其计算为将通量(n_i)除以膜上游与下游之间的分压差(Δp_i),且乘以膜厚度(l)。

$$[0040] \quad P_i = \frac{n_i l}{\Delta p_i}$$

[0041] 另一术语“渗透性”在本文中被定义为不对称中空纤维膜的产率,并且通常以气体渗透单位(GPU)(1GPU=10⁻⁶[cm³(STP)]/[cm²s cmHg])来测量,其通过将渗透率除以有效的膜分离层厚度来测定。

$$[0042] \quad \left(\frac{P_i}{l}\right) = \frac{n_i}{\Delta p_i}$$

[0043] 最后,“选择性”在本文中定义为一种气体渗透通过膜的能力或相对于另一种气体的相同特性来说的渗透性。其以无单位比值形式来测量。

$$[0044] \quad \alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{\left(\frac{P_i}{l}\right)}{\left(\frac{P_j}{l}\right)}$$

[0045] 在一特定实施例中,通过所述方法产生的CMS膜能够实现对目标气体分子(渗透物)的渗透性为至少5 GPU并且选择性为至少10并且具有以下稳定性的碳中空纤维CMS膜,所述稳定性使得在连续分离由渗余气体分子和渗透气体分子组成的进料气10天后,所述渗透性和选择性变化小于20%。期望地,渗透性和选择性在连续分离由渗余和渗透气体分子对组成的进料气10、30或60天后变化小于15%、10%或5%。在一特定实施例中,渗透/渗余气体分子对可以是乙烯/乙烷、丙烯/丙烷、丁烯/丁烷、甲烷/二氧化碳、甲烷/水、氧/氮和甲烷/硫化氢。例如,进料气体通常由至少50%的渗透气体分子(例如乙烯或丙烯)和25%的渗余气体分子(例如乙烷或丙烷)组成。

[0046] 在一特定实施例中,所产生的CMS膜对于丙烯(渗透物)的渗透性为至少10 GPU并且对于丙烯/丙烷的选择性为至少35。期望地,在这一实施例中,对于丙烯的渗透性为至少12、15或甚至18 GPU。同样,在这一实施例中,对于丙烯/丙烷的选择性为至少40、45或甚至50。在另一特别实施例中,所产生的CMS膜对于乙烯(渗透物)的渗透性为至少10 GPU并且对于乙烯/乙烷的选择性为至少6。期望地,在这一实施例中,对于乙烯的渗透性为至少15、18或甚至20 GPU。同样,在这一实施例中,对于乙烯/乙烷的选择性为至少8、10或甚至12。在另

一实施例中,所产生的CMS膜对于丁烯(渗透物)的渗透性为至少10 GPU并且对于丁烯/丁烷的选择性为至少5。期望地,在这一实施例中,对于丁烯的渗透性为至少20、30或甚至40 GPU。同样,在这一实施例中,对于丁烯/丁烷的选择性为至少10、15或甚至30。

[0047] CMS膜尤其适用于分离如上所述的尺寸相似的气体,并涉及使含有期望气体分子和至少一种其它气体分子的气体进料流动通过CMS膜。第一流中的流动结果具有增加浓度的期望气体分子,而第二流具有增加浓度的另一气体分子。所述方法可用于分离任何前述气体对,尤其适用于分离乙烯和乙烷或丙烯和丙烷。同样,如上所述,所述方法展现出与随时间的渗透性和选择性相关的相同稳定性。当实施所述方法时,期望将CMS膜制造成由多个碳分子筛膜组成的包含可密封外壳的组件,所述多个碳分子筛膜由至少一个由本发明方法制造的碳分子筛膜组成,所述碳分子筛膜包含在可密封外壳内。所述可密封外壳具有用于引入由至少两种不同气体分子组成的气体进料的入口;用于允许渗透气流流出的第一出口;和用于渗余气流流出的第二出口。

[0048] 实例

[0049] CMS膜制备:

[0050] 使用6FDA:BPDA-DAM聚合物制备CMS膜。6FDA:BPDA-DAM是从俄亥俄州阿克伦(Akron, OH)的阿克伦聚合物系统(Akron Polymer Systems)获得。将聚合物在110℃下真空干燥24小时,随后形成涂料。通过以下来制得涂料:将6FDA:BPDA-DAM聚合物与表1中的溶剂和化合物混合并且在用聚四氟乙烯(TEFLON™)盖子密封的Qorpak™玻璃瓶中以5转每分钟(rpm)的辊速进行辊混持续约3周的时间段以形成均匀涂料。

[0051] 表1:涂料组成

[0052]

涂料组成		
组分	重量%	质量(g)
6FDA:BPDA-DAM	20.0%	50.20
NMP	47.5%	119.23
THF	10.0%	25.10
乙醇	16.0%	40.16
LiNO ₃	6.5%	16.32

[0053] NMP=N-甲基-2-吡咯烷酮;THF=四氢呋喃

[0054] 将均匀涂料装入500毫升(mL)注射泵中,并通过使用加热带将泵加热到设定温度50℃使涂料脱气隔夜。

[0055] 将内腔流体(以总内腔流体重量计,80wt%的NMP和20wt%的水)装入单独的100mL注射泵中,并随后将涂料和内腔流体通过以针对涂料180毫升每小时(mL/h);针对内腔流体60mL/h的流速来操作的喷丝头共挤出,使用40μm和2μm的金属过滤器直接过滤在输送泵和喷丝头之间的内腔流体和涂料。使用放置在喷丝头、涂料过滤器和掺杂泵上的热电偶和加热带将温度控制在70℃的设定温度。

[0056] 通过十五厘米(cm)气隙后,使由喷丝头形成的初生纤维在水浴(50℃)中骤冷并使纤维相分离。使用0.32米(M)直径的聚乙烯桶通过TEFLON导向器来收集纤维,并以42米每分钟(M/min)的卷取速度操作。

[0057] 将纤维从桶上切下并在48小时内在单独的水浴中冲洗至少四次。将冲洗过的纤维

置于玻璃容器中,并且用甲醇进行三次溶剂交换持续20分钟,并随后用己烷交换20分钟,之后将纤维回收并在110℃的设定温度下真空干燥一小时。

[0058] 在热解纤维之前,针对表面完整性对样品量的上述纤维(也称为“前体纤维”)进行测试。将一种或多种中空前体纤维灌入1/4英寸(0.64cm)(外径,OD)不锈钢管中。每个管末端与一个1/4英寸(0.64cm)的不锈钢三通管连接;并且每个三通管与1/4英寸(0.64cm)的凹NPT管和凸NPT管接头连接,其用环氧树脂密封到NPT连接。纯气体渗透测试在保持在35℃下的恒定体积系统中进行。对于每个渗透测试,测定整个系统和泄漏速率以确保泄漏低于最慢气体渗透速率的1%。排空后,管上游端(离进料源最近端)用进料气体(例如纯氧或纯氮)加压,同时保持下游端(离进料源最远端)处于真空下。使用LABVIEW软件(德克萨斯州奥斯汀的美国国家仪器公司(National Instruments,Austin,TX))记录随时间推移的恒定、已知的下游体积中的压力上升,直到达到稳定状态。每种气体通过膜的渗透性通过压力升高速率、膜面积和穿过膜的压差来测定。各气体对的选择性以单独气体渗透率的比率形式来计算。

[0059] 通过将前体纤维放置在不锈钢丝网板上,使用不锈钢丝将其分别绑定到板上,从而将中空纤维热解以形成CMS膜。将中空纤维和网板的组合放入置于管式炉中的石英管中。纤维在惰性气体(氩气以200标准立方厘米每分钟(sccm)流动)下热解。在热解之前,通过排空用氧气吹扫炉,并随后吹扫管式炉至少四小时以将氧含量降低到小于1ppm。所有纤维以升温速率加热并保持在最大保温温度,如表1所示。被动冷却纤维(关闭炉,同时保持相同的惰性气体流,直到炉冷却到约室温~15小时)。

[0060] 冷却后,使纤维在惰性气流下静置24小时以使新形成的CMS稳定。之后,将其从炉中移出并且如上所述装入组件中。在装入渗透测试系统之前,使组件静置2小时。所有渗透测试均使用丙烯和丙烷的50:50混合物在上述恒定体积系统中在35℃下50psia上游和下游真空下测定。

[0061] 表2

[0062]

实例	热解条件					C3"渗透度 (GPU)	C3"/C3 选择度
	温度 (℃)	气氛 (sccm/Ar)	加热速率 (℃/min)	均热时间 (min)	冷却 方法		
实例 1	675	200	4	60	被动	23.6	47.8
比较实例 1	675	200	10*	0	被动	23.0	28.0
比较实例 2	600	200	10*	60	被动	40.7	14.3
比较实例 3	675	200	4	120	被动	10.4	48.3
比较实例 4	675	200	10	60	被动	9.4	43.2

[0063] *以10℃/min加热到660℃,随后以4℃/min加热到675℃。

[0064] 表3

[0065]

实例	热解条件					C3"/C3 选择度
	温度 (°C)	气氛 (sccm/Ar)	均热时间 (min)	冷却 方法	C3"渗透度 (GPU)	
实例 2	675	200	60	快速	27.1 ± 5.2	22.9 ± 0.8
实例 3	675	200	60	过冷	31.4 ± 4.5	15.5 ± 0.2
比较实例 5	675	200	60	被动	18.5 ± 4.5	31.5 ± 1.7

[0066] 比较实例1:

[0067] 如表2所示,迅速抽成真空以除去系统中的所有环境气体,并立即将C3"/C3(丙烯/丙烷)的50:50混合物进给到具有热解纤维的组件中。对于每个测试,通过进行多次渗透率测量并使用气相色谱仪测量渗透物来确认稳定状态;当这些测量值变化<2%时,系统被认为处于稳定状态。丙烯渗透性和丙烯/丙烷选择性显示在表2中。

[0068] 比较实例2

[0069] 比较实例2与比较实例1相同,不同的是CMS组件中所用的纤维如表2所示热解。表2中示出了比较实例2的渗透性。

[0070] 比较实例3

[0071] 比较实例3与比较实例1相同,不同的是CMS组件中所用的纤维如表2所示热解。丙烯渗透性和丙烯/丙烷选择性显示在表2中。

[0072] 比较实例4

[0073] 比较实例4与比较实例1相同,不同的是CMS组件中所用的纤维如表2所示热解。丙烯渗透性和丙烯/丙烷选择性显示在表2中。

[0074] 实例1

[0075] 实例1与比较实例1相同,不同的是CMS组件中所用的纤维如表2所示热解。实例1的渗透性和选择性也显示在表2中。

[0076] 比较实例5

[0077] 比较实例3与比较实例1相同,不同的是CMS组件中所用的纤维通过以10°C/min加热到660°C,随后以4°C/min加热到675°C并在所述温度下保温60分钟而热解。以与比较实例1类似的方式被动冷却纤维。丙烯渗透性和丙烯/丙烷选择性显示在表3中。

[0078] 实例2

[0079] 实例2与比较实例5相同,不同的是通过中途打开管式炉保温箱快速冷却纤维(“快速冷却”)。丙烯渗透性和丙烯/丙烷选择性显示在表3中。

[0080] 实例3

[0081] 实例3与实例2相同,不同的是通过完全打开管式炉保温箱使纤维更快地冷却纤维(“过冷”)。丙烯渗透性和丙烯/丙烷选择性显示在表3中。比较实例5以及实例2和3的冷却速率示于图1中。

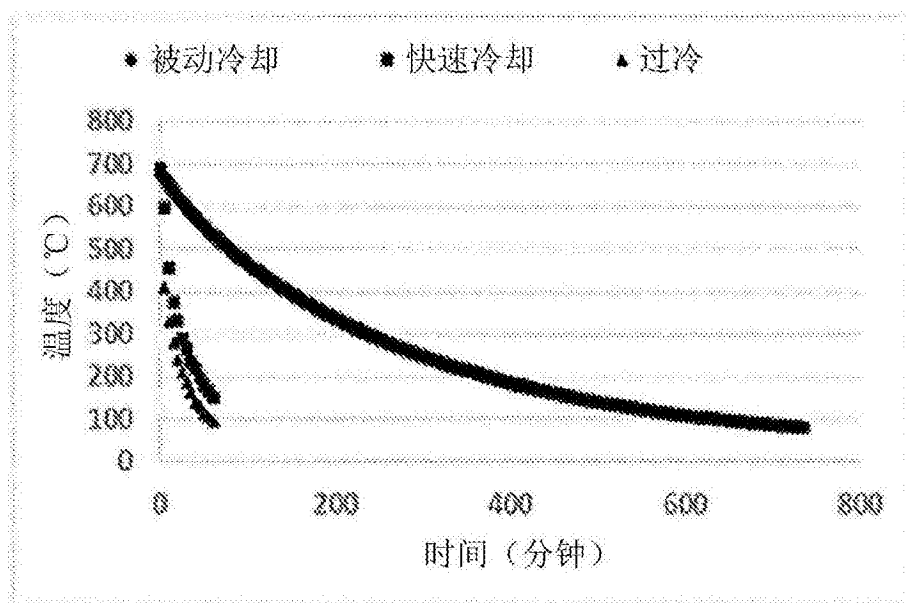


图1