



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105764602 A

(43)申请公布日 2016.07.13

(21)申请号 201480063583.0

(22)申请日 2014.12.15

(30)优先权数据

61/916,612 2013.12.16 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.05.20

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/070327 2014.12.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/095038 EN 2015.06.25

(71)申请人 沙特基础工业全球技术公司

地址 荷兰阿姆斯特丹

(72)发明人 伊哈卜·尼扎尔·乌达 邵磊

卡琳娜·K·科佩茨

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事

务所(普通合伙) 11413

代理人 王春伟 刘继富

(51)Int.Cl.

B01D 69/02(2006.01)

B01D 67/00(2006.01)

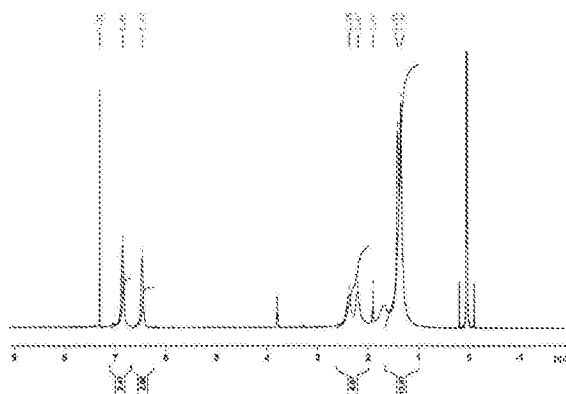
权利要求书4页 说明书21页 附图6页

(54)发明名称

紫外和等离子体处理的聚合物膜

(57)摘要

公开了聚合物共混物膜以及用于处理和使用所述膜的方法。所述膜包含至少自具微孔聚合物(PIM)和第二聚合物的共混物,其中所述聚合物膜已经用紫外(UV)辐射和等离子体处理过。



1. 一种聚合物膜,其包含自具微孔聚合物(PIM)和第二聚合物的聚合物共混物,其中所述聚合物膜已经用紫外(UV)辐射和等离子体处理过。

2. 根据权利要求1所述的聚合物膜,其中所述PIM聚合物是PIM-1。

3. 根据权利要求1至2中任一项所述的聚合物膜,其中所述第二聚合物是聚醚酰亚胺(PEI)聚合物、聚酰亚胺(PI)聚合物、聚醚酰亚胺-硅氧烷(PEI-Si)聚合物、或与权利要求1所述的PIM聚合物不同的第二PIM聚合物。

4. 根据权利要求3所述的聚合物膜,其中所述第二聚合物是PEI聚合物。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的聚合物膜,其中所述膜能够将第一气体与第二气体分离,或能够将第一气体从气体混合物中分离。

6. 根据权利要求5所述的聚合物膜,其中所述第一气体是氢气,所述第二气体是氩气。

7. 根据权利要求5所述的聚合物膜,其中所述第一气体是氢气,所述气体混合物包含氢气、甲烷、氮气和氩气。

8. 根据权利要求5所述的聚合物膜,其中所述第一气体是氢气,所述第二气体是氮气,或其中所述第一气体是氮气,所述第二气体是甲烷,或所述第一气体是氢气,所述第二气体是甲烷。

9. 根据权利要求5所述的聚合物膜,其中所述第一气体是氢气,所述气体混合物包含甲烷、乙烯和丙烯。

10. 根据权利要求5所述的聚合物膜,其中所述第一气体是C₂H₄,所述第二气体是C₂H₆,或其中所述第一气体是C₃H₆,所述第二气体是C₃H₈,或其中所述第一气体是N₂,所述第二气体是CH₄,或其中所述第一气体是H₂,所述第二气体是CH₄,或其中所述第一气体是H₂,所述第二气体是N₂,或其中所述第一气体是H₂,所述第二气体是CO₂,或其中所述第一气体是CO₂,其中所述第二气体是CH₄,或其中所述第一气体是H₂,所述第二气体是Ar,或其中所述第一气体是CO₂,所述第二气体是Ar。

11. 根据权利要求10所述的聚合物膜,其中在25℃的温度和2atm的进给压力下,所述聚合物膜具有超过Robeson上界平衡曲线的第一气体相对于第二气体的选择性。

12. 根据权利要求4至11中任一项所述的聚合物膜,其中所述膜包含80重量%至95重量%的PIM-1和5重量%至20重量%的PEI聚合物。

13. 根据权利要求1至12中任一项所述的聚合物膜,其中所述膜已经用UV辐射处理30至300分钟、或60至300分钟、或90至240分钟、或120至240分钟。

14. 根据权利要求1至13中任一项所述的聚合物膜,其中所述膜已经用包含活性物质的等离子体气体处理30秒至30分钟、30秒至10分钟、1至5分钟或2至4分钟。

15. 根据权利要求14所述的聚合物膜,其中所述膜已经在15℃至80℃或约50℃的温度下用等离子体处理过。

16. 根据权利要求14至15中任一项所述的聚合物膜,其中所述活性物质是由等离子体气体产生的,所述等离子体气体包含O₂、N₂、NH₃、CF₄、CCl₄、C₂F₄、C₂F₆、C₃F₆、C₄F₈、Cl₂、H₂、He、Ar、CO、CO₂、CH₄、C₂H₆、C₃H₈或其任意混合物。

17. 根据权利要求16所述的聚合物膜,其中活性气体包含比例最高为1:2的O₂和CF₄。

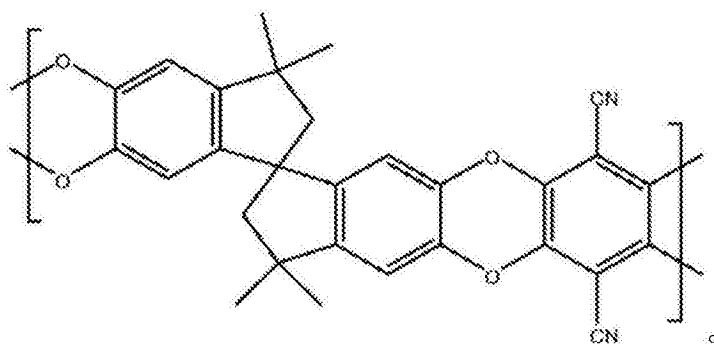
18. 根据权利要求1至17中任一项所述的聚合物膜,其中所述膜是平板膜、螺旋膜、管状膜或中空纤维膜。

19. 根据权利要求1至11或13至18中任一项所述的聚合物膜, 其中所述膜包含5重量%至95重量%的第一聚合物和95重量%至5重量%的第二聚合物。

20. 根据权利要求1至19中任一项所述的聚合物膜, 其中共混物包含至少两种或至少三种不同的聚合物。

21. 根据权利要求1至20中任一项所述的聚合物膜, 其中所述膜还包含共价有机骨架(COF)添加剂、碳纳米管(CNT)添加剂、热解硅石(FS)、二氧化钛(TiO_2)或石墨烯。

22. 根据权利要求1至21中任一项所述的聚合物膜, 其中所述PIM聚合物具有下式的重复单元:



23. 根据权利要求1至17中任一项所述的聚合物膜, 其中所述PEI聚合物是Ultem或Extem。

24. 一种用于将至少一种组分从组分混合物中分离的方法, 所述方法包括: 使组分混合物与权利要求1至23所述的聚合物膜中的任一种的第一面接触, 使得至少第一组分以渗余物的形式保留在所述第一面, 至少第二组分以渗透物的形式穿过所述膜渗透至第二面。

25. 根据权利要求24所述的方法, 其中所述第一组分是第一气体或第一液体, 所述第二组分是第二气体或第二液体。

26. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述第一组分是第一气体, 所述第二组分是第二气体。

27. 根据权利要求26所述的方法, 其中所述第一气体是氢气, 所述第二气体是氩气。

28. 根据权利要求26所述的方法, 其中所述第一气体是氢气, 所述气体混合物包含氢气、甲烷、氮气和氩气。

29. 根据权利要求26所述的方法, 其中所述第一气体是氢气, 所述第二气体是氮气, 或其中所述第一气体是氮气, 所述第二气体是甲烷, 或所述第一气体是氢气, 所述第二气体是甲烷。

30. 根据权利要求26所述的方法, 其中所述第一气体是氢气, 所述的气体混合物包含甲烷、乙烯和丙烯。

31. 根据权利要求26所述的方法, 其中所述第一气体是 C_2H_4 , 所述第二气体是 C_2H_6 , 或其中所述第一气体是 C_3H_6 , 所述第二气体是 C_3H_8 , 或其中所述第一气体是 N_2 , 所述第二气体是 CH_4 , 或其中所述第一气体是 H_2 , 所述第二气体是 CH_4 , 或其中所述第一气体是 H_2 , 所述第二气体是 N_2 , 或其中所述第一气体是 H_2 , 所述第二气体是 CO_2 , 或其中所述第一气体是 CO_2 , 其中所述第二气体是 CH_4 , 或其中所述第一气体是 H_2 , 所述第二气体是Ar, 或其中所述第一气体是 CO_2 , 所述第二气体是Ar。

32. 根据权利要求31所述的方法, 其中在 25°C 的温度和2atm的进给压力下, 所述聚合物

膜具有超过Robeson上界平衡曲线的第一气体相对于第二气体的选择性。

33. 根据权利要求24至32中任一项所述的方法, 其中对所述渗余物或所述渗透物进行纯化步骤。

34. 根据权利要求24至33中任一项所述的方法, 其中, 在15℃至80℃温度下, 将混合物进给至膜的压力为2atm至20atm。

35. 一种处理权利要求1至23所述的聚合物膜中的任一种的表面的方法, 所述方法包括:

(a) 获得权利要求1至23所述的聚合物膜中的任一种;

(b) 对所述聚合物膜的表面的至少一部分进行紫外(UV)辐射; 和

(c) 对所述聚合物膜的表面的所述至少一部分进行等离子体处理, 所述等离子体包含活性物质。

36. 根据权利要求35所述的方法, 其中所述第一聚合物是PIM-1, 所述第二聚合物是PEI聚合物。

37. 根据权利要求35至36中任一项所述的方法, 其中对所述膜进行UV辐射30至300分钟、或60至300分钟、或90至240分钟、或120至240分钟。

38. 根据权利要求35至37中任一项所述的方法, 其中对所述聚合物膜的表面的至少一部分进行等离子体处理30秒至30分钟、30秒至10分钟、1至5分钟、或2至4分钟。

39. 根据权利要求38所述的方法, 其中通过辉光放电、电晕放电、电弧放电、汤森放电、介质阻挡放电、空心阴极放电、射频(RF)放电、微波放电或电子束产生等离子体。

40. 根据权利要求39所述的方法, 其中通过RF放电产生等离子体, 所述RF放电具有10W至700W、50W至700W、或大于50W的RF功率。

41. 根据权利要求35至40中任一项所述的方法, 其中在15℃至80℃或约50℃的温度下、0.1托至0.5托的压力下进行权利要求34中的步骤(c), 以0.01至100立方厘米/分钟的流速提供等离子体气体。

42. 根据权利要求35至41中任一项所述的方法, 其中等离子体气体包含O₂、N₂、NH₃、CF₄、CCl₄、C₂F₄、C₂F₆、C₃F₆、C₄F₈、Cl₂、H₂、He、Ar、CO、CO₂、CH₄、C₂H₆、C₃H₈或其任意混合物。

43. 根据权利要求42所述的方法, 其中活性气体包含比例最高为1:2的O₂和CF₄, 其中以0至40立方厘米/分钟的流速提供O₂, 以30至100立方厘米/分钟的流速提供CF₄。

44. 根据权利要求35至43中任一项所述的方法, 其中在权利要求34中的步骤(c)前进行权利要求36中的步骤(b), 或者在权利要求34中的步骤(b)前进行权利要求34中的步骤(c)。

45. 根据权利要求35至43中任一项所述的方法, 其中权利要求36中的步骤(b)至少部分地与权利要求36中的步骤(c)重叠。

46. 根据权利要求35至45中任一项所述的方法, 其中通过以下步骤制备权利要求35的步骤(a)中的聚合物膜:

(i) 获得包含自具微孔聚合物(PIM)和第二聚合物的混合物; 和

(ii) 将所述混合物沉积到基底上并干燥所述混合物以形成膜。

47. 根据权利要求46所述的方法, 其中所述混合物是液体形式的, 其中所述第一聚合物和第二聚合物溶解于所述混合物中。

48. 根据权利要求47所述的方法, 其中溶剂是二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃或溶解所有包

含聚合物的膜的任何其他有机溶剂。

49. 根据权利要求46至48中任一项所述的方法, 其中所述第一聚合物和第二聚合物在所述膜中均匀共混。

50. 根据权利要求46至49中任一项所述的方法, 其中干燥包括真空干燥或热干燥或两者。

51. 一种气体分离装置, 其包括根据权利要求1至23所述的聚合物膜中的任一种。

52. 根据权利要求51所述的气体分离装置, 其还包括设置为接受进给材料的入口、设置为排出渗余物的第一出口和设置为排出渗透物的第二出口。

53. 根据权利要求52所述的气体分离装置, 其设置为被加压以推动进给材料穿过所述入口、推动渗余物穿过所述第一出口、和推动渗透物穿过所述第二出口。

54. 根据权利要求51至53中任一项所述的气体分离装置, 其设置为使用平板膜、螺旋膜、管状膜或中空纤维膜。

紫外和等离子体处理的聚合物膜

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2013年12月16日提交的发明名称为“UV和等离子体处理的聚合物膜”的美国临时专利申请第61/916,612号的权益。所引用的专利申请的内容通过引用并入本申请。

背景技术

[0003] A. 技术领域

[0004] 本申请涉及已经用紫外(UV)辐射和等离子体处理过的聚合物膜。包含至少两种聚合物(例如自具微孔聚合物(PIM)和聚醚酰亚胺(PEI)聚合物)的共混物的膜具有对于气体、蒸气和液体分离应用的改善的渗透性和选择性参数。经处理的膜特别适用于氢气/氩气、氢气/氮气、氮气/甲烷、和氢气/甲烷气体对的分离应用,以及从气体混合物中移出气体,如从氨制造气流(氮气、甲烷、氩气)中回收氢气,或从裂化气体(甲烷、乙烯、丙烯)中移出氢气。

[0005] B. 相关技术说明

[0006] 膜是具有将一种或更多种材料与液体、蒸气或气体分离的能力的结构。它如选择性屏障一样通过允许一些物质通过(即渗透物或渗透物流)而阻止其他物质通过(即渗余物或渗余物流)来起作用。在期望将物质彼此分离的情况下,这种分离性质在实验室和工业环境中都具有广泛的适用性(例如从空气中移出氮气或氧气、将氢气与气体如氮气或甲烷分离、从氨厂的产物流中回收氢气、在炼油工艺中回收氢气、将甲烷与生物气的其他组分分离、出于医学或冶金的目的富集空气中的氧气、在设计为防止燃料箱爆炸的惰性体系中富集气隙或顶部空间中的氮气、从天然气和其他气体中移出水蒸气、从天然气中移出二氧化碳、从天然气中移出 H_2S 、从排出气流的空气中移出挥发性有机液体(VOL)、空气的干燥或除湿等)。

[0007] 膜的例子包括聚合物膜,如由聚合物制成的膜、液膜(例如,乳化液膜、固定化(支撑)液膜、熔融盐等),和由无机材料制成的陶瓷膜,无机材料例如是氧化铝、二氧化钛、氧化锆、玻璃质材料等。

[0008] 对于气体分离应用,选择的膜一般为聚合物膜。然而,聚合物膜面临的问题之一是其众所周知的通过Robeson上界曲线说明的在渗透性和选择性之间的平衡(参见L.M.Robeson, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, J. Membr. Sci., 62(1991)165)。具体地,存在例如一种气体相对于另一种气体的选择性的上界,使得选择性随着膜渗透性的增加而降低。然而,高渗透性和高选择性都是期望的属性。高渗透性相当于减少处理给定体积的气体所需的膜面积的尺寸。这导致膜单元的成本降低。对于高选择性,其可以得到产生更纯气体产物的方法。

[0009] 目前在工业中使用的大多数的聚合物膜未能高于给定的Robeson上界平衡曲线实施。也就是说,大多数的这类膜未能超过渗透性-选择性平衡限制,因此使他们使用起来较低效并且更昂贵。因此,可能需要额外的工艺步骤以获得给定气体所需的气体分离水平或纯度水平。

发明内容

[0010] 现今发现了针对目前可用的膜的缺点的解决方案。该解决方案基于以下出人意料的发现：通过对膜进行紫外辐射和等离子体处理可以显著改善具有聚合物共混物(如包含自具微孔聚合物(PIM)和聚醚酰亚胺(PEI)聚合物的共混物)的聚合物膜的选择性。例如，如实施例中说明的，本发明的膜表现出各种气体混合物的超过了各自Robeson上界平衡曲线的选择性参数。不希望受理论的约束，认为紫外辐射和等离子体处理的组合在分子水平上改变了聚合物共混物内聚合物的相互作用，使得当与未进行紫外辐射和等离子体处理步骤的相似膜相比时，该膜表现出改善的对特定材料的选择性。在具体的方面，这些膜适用于氢气/氩气、氢气/氮气、氮气/甲烷、和氢气/甲烷气体对的分离应用，以及从气体混合物中移出气体，如从氨制造气流(氮气、甲烷、氩气)中回收氢气或从裂化气体(甲烷、乙烯、丙烯)中移出氢气。

[0011] 在本发明的一个实施方案中，公开了一种包含聚合物共混物的聚合物膜，其包含自具微孔聚合物(PIM)和第二聚合物，其中聚合物膜已经用紫外(UV)辐射和等离子体处理过。在所述共混物中的第二聚合物可以是聚醚酰亚胺(PEI)聚合物、聚酰亚胺(PI)聚合物、聚醚酰亚胺-硅氧烷(PEI-Si)聚合物、或与前述PIM聚合物不同的第二PIM聚合物。在具体的方面，第一聚合物是PIM(例如，PIM-1)，第二聚合物是PEI聚合物(例如，Ultem®、Extem®或其衍生物)。可以使聚合物在整个膜中均匀地共混。除了第一聚合物和第二聚合物外，膜基体可以包含至少第三、第四、第五聚合物等。可替代地，膜可以包含PIM聚合物而不含第二聚合物(例如，非聚合物共混物)。共混物可以包含至少一种、两种、三种、或全部四种所述的聚合物种类。另外，共混物可以来源于单一种类的聚合物(例如，PIM聚合物)，使得共混物中有至少两种不同类型的PIM聚合物(例如，PIM-1和PIM-7，或PIM和PIM-PI)；或来源于(PEI)聚合物，使得共混物中有至少两种不同类型的PEI聚合物(例如，Ultem®和Extem®，或Ultem®和Ultem® 1010)；或来源于PI聚合物，使得共混物中有至少两种不同类型的PI聚合物；或来源于PEI-Si聚合物，使得共混物中有两种不同类型的PEI-Si聚合物。在具体的例子中，共混物可以包含不同种类的聚合物(例如，PIM聚合物与PEI聚合物、PIM聚合物与PI聚合物、PIM聚合物与PEI-Si聚合物、PEI聚合物与PI聚合物、PEI聚合物与PEI-Si聚合物、或PI聚合物与PEI-Si聚合物)。在一个具体的实施方案中，共混物可以是PIM如PIM-1与PEI聚合物(例如，Ultem®和Extem®或Ultem®和Ultem® 1010)，聚合物膜可以设计为使得其能够将第一气体与第二气体分离，其中两种气体都被包含在混合物中。气体混合物可以包含至少2种、3种、4种、5种或更多种不同类型的气体。在一个优选的方面，聚合物膜可以包含PIM聚合物和PEI聚合物。如上所述，经处理的膜特别适用于氢气/氩气、氢气/氮气、氮气/甲烷、和氢气/甲烷气体对的分离应用，以及从气体混合物中移出气体，如从氨制造气流(氮气、甲烷、氩气)中回收氢气或从裂化气体(甲烷、乙烯、丙烯)中移出氢气。在一些非限制性方面，经处理的膜能够将氢气与氩气分离，或能够将氢气从包含氢气、氩气、甲烷和氮气的气体混合物中分离。在其他例子中，可以使用聚合物膜将烯烃与链烷烃分离(例如，C2和C3烯烃和链烷烃)。在具体的方面，第一气体可以是C₂H₄，第二气体可以是C₂H₆，或第一气体可以是C₃H₆，第二气体可以是C₃H₈。同样，可以使用膜来分离气体混合物，使得第一气体可以是N₂，第二气体可以是CH₄，或第一气体可以是H₂，第二气体可

以是CH₄,或第一气体可以是H₂,第二气体可以是N₂,或第一气体可以是H₂,第二气体可以是CO₂,或第一气体可以是CO₂,第二气体可以是CH₄,或其中第一气体是H₂,第二气体是氩气,或其中第一气体是CO₂,第二气体是氩气。本发明的膜可以是以下这样的:它们具有超过在25℃的温度和2atm的进给压力下测量的Robeson上界平衡曲线的第一气体相对于第二气体的选择性。可以对聚合物膜(例如,膜的表面的一部分或整个表面)进行UV辐射和等离子体处理两者。UV处理和等离子体处理可以是同时的、彼此重叠的,或者可以是首先UV处理再等离子体处理、或首先等离子体处理再UV处理。在具体的例子中,可以用UV辐射处理膜30至300分钟、或60至300分钟、或90至240分钟、或120至240分钟,和用包含活性物质的等离子体处理膜30秒至30分钟、30秒至10分钟、1至5分钟或2至4分钟。等离子体处理的温度可以是15℃至80℃或约50℃。活性物质可以由活性气体产生,活性气体包含O₂、N₂、NH₃、CF₄、CCl₄、C₂F₄、C₂F₆、C₃F₆、C₄F₈、Cl₂、H₂、He、Ar、CO、CO₂、CH₄、C₂H₆、C₃H₈或其任意混合物。在具体的实施方案中,活性气体可以包含比例最高为1:2的O₂和CF₄。膜中的聚合物的量可以是使得所述膜包含5重量%至95重量%的PIM聚合物和95重量%至5重量%的第二聚合物,或其中的任何范围(例如,膜可以包含至少5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%、50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%或95重量%的第一聚合物或第二聚合物)。在更具体的方面,该量可以为以下这样的范围:使得所述膜包含80重量%至95重量%的PIM聚合物(例如,PIM-1)和5重量%至20重量%的第二聚合物(例如,PEI聚合物)。膜可以是平板膜、管状膜或中空纤维膜。在一些例子中,膜可以具有均匀的密度,可以是对称的膜、不对称的膜、复合膜或单层膜。膜也可以包含添加剂(例如,共价有机骨架(COF)添加剂、金属有机骨架(MOF)添加剂、碳纳米管(CNT)添加剂、热解硅石(FS)、二氧化钛或石墨烯)。

[0012] 还公开了使用本说明书全文公开的聚合物膜的方法。在一个例子中,可以使用该方法将两种材料、气体、液体、化合物等彼此分离。这种方法可以包括使具有待分离材料的混合物或组合物在膜的第一面上接触,使得至少第一材料以渗余物的形式保留在第一面上,至少第二气体以渗透物的形式穿过膜渗透至第二面。混合物至膜的进给压力或混合物进给至膜的压力可以是1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19和20atm或更大,或可以是1至20atm、2至15atm、或2至10atm。另外,在分离步骤期间的温度可以是15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80℃或更高,或可以是20至65℃、或25至65℃、或20至30℃。该方法还可以包括将渗余物和/或渗透物从膜中移出或分离。可以对渗余物和/或渗透物进行另外的工艺步骤,如另外的纯化步骤(例如,柱层析法,额外的膜分离步骤等)。在具体的例子中,该方法可以涉及从混合物中移出氩气、N₂、H₂、CH₄、CO₂、C₂H₄、C₂H₆、C₃H₆和/或C₃H₈中的至少一种。在具体的例子中,可以使用该方法将氢气与氩气分离,或将氢气从包含氢气、氩气、甲烷和氮气的混合物中分离。在更具体的方面,经处理的膜特别适用于氢气/氩气、氢气/氮气、氮气/甲烷、和氢气/甲烷气体对的分离应用,以及从气体混合物中移出气体,如从氨制造气流(氮气、甲烷、氩气)中回收氢气或从裂化气体(甲烷、乙烯、丙烯)中移出氢气。其中可以使用本发明的膜的方法的例子包括气体分离(GS)方法、蒸气渗透(VP)方法、渗透蒸发(PV)方法、膜蒸馏(MD)方法、膜接触器(MC)方法和载体调节方法、吸附剂PSA(变压吸附)等。另外,预期本发明的至少2种、3种、4种、5种或更多种相同或不同的膜可以彼此串联使用以进一步纯化或分离目标液体、蒸气或气体材料。相似地,本发明的膜可以与其

他目前已知的膜串联使用以纯化或分离目标材料。

[0013] 在另一个方面,公开了一种制造本发明聚合物膜的方法,如通过处理具有至少自具微孔聚合物(PIM)和第二聚合物的聚合物共混物的聚合物膜的表面的至少一部分,其中所述处理包括对所述表面进行紫外辐射和等离子体处理,所述等离子体包含活性物质。如上文和本说明书全文所讨论的,第二聚合物可以是第二PIM聚合物、聚醚酰亚胺(PEI)聚合物、聚酰亚胺(PI)聚合物、或聚醚酰亚胺-硅氧烷(PEI-Si)聚合物。在优选的实施方案中,共混物包含PIM聚合物如PIM-1、和PEI聚合物。UV处理可以包括对膜表面进行UV辐射30至300分钟、或60至300分钟、或90至240分钟、或120至240分钟。在等离子体处理中使用的等离子体可以通过辉光放电、电晕放电、电弧放电、汤森放电、介质阻挡放电、空心阴极放电、射频(RF)放电、微波放电或电子束产生。在具体的方面,通过RF放电产生等离子体,其中对等离子体气体施加10W至700W、50W至700W、300W至700W、或大于50W的RF功率以产生所述活性物质。可以对聚合物膜的表面进行等离子体处理30秒至30分钟、30秒至10分钟、1至5分钟、或2至4分钟。可以在15℃至80℃或约50℃的温度下进行等离子体处理。可以在0.1托至0.5托的压力下进行等离子体处理。可以以0.01至100立方厘米/分钟的流速提供等离子体气体。在具体的方面,等离子体气体可以包含O₂、N₂、NH₃、CF₄、CCl₄、C₂F₄、C₂F₆、C₃F₆、C₄F₈、Cl₂、H₂、He、Ar、CO、CO₂、CH₄、C₂H₆、C₃H₈或其任意混合物。在优选的方面,活性气体可以包含O₂和CF₄,所述气体的比例最高可以是1:2。在活性气体是O₂和CF₄的混合物的例子中,可以以0至40立方厘米/分钟的流速提供O₂,可以以30至100立方厘米/分钟的流速提供CF₄。当与未进行所述UV处理和等离子体处理两者的相似聚合物膜相比时,这种UV和等离子体处理的组合可以导致等离子体处理的聚合物膜的气体分离性能增强。该方法还可以包括以下步骤:通过获得包含至少前述PIM聚合物和第二聚合物的混合物来制备聚合物膜,将混合物沉积到基底上并干燥混合物以形成膜。然后可以对形成的膜进行UV处理和等离子体处理。混合物可以是溶液,使得第一聚合物和第二聚合物部分地或完全地溶解于溶液中,或混合物可以是分散体系,使得第一聚合物和第二聚合物分散于所述混合物中。得到的膜可以是以下这样的:使得聚合物在整个膜中是均匀共混的。例如可以通过真空干燥或热干燥或二者来进行混合物的干燥。

[0014] 还公开了气体分离装置,其包括本发明的聚合物膜中的任一种。气体分离装置可以包括设置为接受进给材料的入口、设置为排出渗余物的第一出口和设置为排出渗透物的第二出口。装置可以设置为被加压以推动进给材料穿过入口、推动渗余物穿过第一出口、和推动渗透物穿过第二出口。装置可以设置为容纳和利用本发明的平板膜、螺旋膜、管状膜或中空纤维膜。

[0015] 当在权利要求或说明书中使用“抑制”或“减少”或这些术语的任何变体包括达到预期结果的任何可测量的降低或完全的抑制。

[0016] 当在权利要求或说明书中使用“有效的”、“处理”或“防止”或这些术语的任何变体表示足以实现预期的、期望的或计划的结果。

[0017] 术语“大约”或“约”定义为如本领域普通技术人员所理解的接近于,并且在一个非限制性实施方案中,该术语定义为在10%以内,优选在5%以内,更优选在1%以内,最优选在0.5%以内。

[0018] 当在权利要求或说明书中与术语“包含”一起使用时,要素前面不使用数量词可以表示“一个”,但是其也符合“一个或更多个”、“至少一个”和“一个或多于一个”的意思。

[0019] 词语“包含”(以及任何形式的包含)、“具有”(以及任何形式的具有)、“包括”(以及任何形式的包括)或“含有”(以及任何形式的含有)是包括性的或开放式的,不排除附加的、未列举的元素或方法步骤。

[0020] 本发明的方法、成分、组分、组成等可以“包含”说明书全文所公开的特定的方法步骤、成分、组分、组成等,“主要由其组成”或“由其组成”。在一个非限制性方面,关于过渡性短语“主要由...组成”,本发明的膜的基础的和创新的特征是它们的渗透性和选择性参数。

[0021] 本发明的其他目的、特征和优点通过以下附图、详细描述和实施例会变得明显。然而,应理解,在表明本发明的具体实施方案时,附图、详细描述和实施例仅以举例说明的方式给出而并不表示限制。另外,预期通过该详细描述,本发明的精神和范围内的变化和修改对于本领域技术人员会变得明显。

附图说明

[0022] 图1:通过核磁共振(NMR)表征PIM-1。

[0023] 图2:包括膜的测试室的横截面

[0024] 图3:渗透试验装置的流程图

[0025] 图4:相对于Robeson图和先前文献数据采集的本发明的各种膜对于 N_2/CH_4 的气体分离性能。

[0026] 图5:相对于 H_2/CH_4 的Robeson图和先前文献数据采集的本发明的各种膜对于 H_2/CH_4 的气体分离性能。

[0027] 图6:相对于 H_2/N_2 的Robeson图和先前文献数据采集的本发明的各种膜对于 H_2/N_2 的气体分离性能。

[0028] 图7:相对于 H_2/CO_2 的Robeson图和先前文献数据采集的本发明的各种膜对于 H_2/CO_2 的气体分离性能。

[0029] 图8:相对于 CO_2/CH_4 的Robeson图和先前文献数据采集的本发明的各种膜对于 CO_2/CH_4 的气体分离性能。

[0030] 图9:相对于 C_2H_4/C_2H_6 的Robeson图和先前文献数据采集的本发明的各种膜对于 C_2H_4/C_2H_6 的气体分离性能。

[0031] 图10:相对于 C_3H_6/C_3H_8 的Robeson图和先前文献数据采集的本发明的各种膜对于 C_3H_6/C_3H_8 的气体分离性能。

具体实施方式

[0032] 目前的聚合物膜材料不具有足够的渗透性/选择性性能。这导致了分离技术的低效和与这类技术相关联的增加了的成本。

[0033] 现在已经发现经UV处理和等离子体处理的具有特定聚合物共混物的聚合物膜导致当今可用的膜中目前缺少的改善的渗透性和选择性参数。这些发现的膜可以用于各种方法,如气体分离(GS)方法、蒸气渗透(VP)方法、渗透蒸发(PV)方法、膜蒸馏(MD)方法、膜接触器(MC)方法和载体调节方法。在优选的实施方案中,经处理的膜特别适用于氢气/氩气、氢气/氮气、氮气/甲烷、和氢气/甲烷气体对的分离应用,以及从气体混合物中移出气体,如从氨制造气流(氮气、甲烷、氩气)中回收氢气或从裂化气体(甲烷、乙烯、丙烯)中移出氢气。

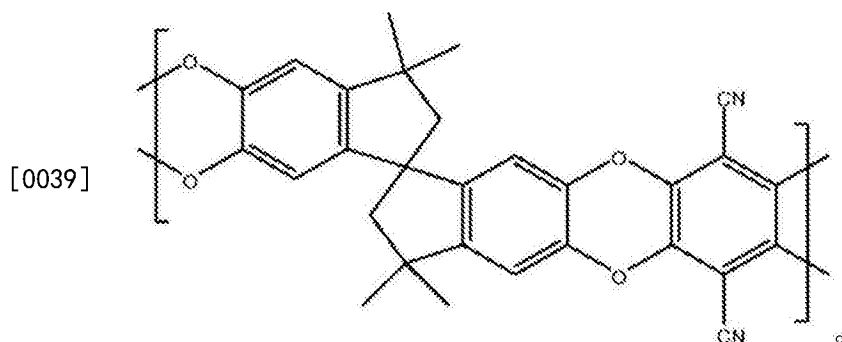
[0034] 本发明的这些和其它非限制性方面在以下子章节中讨论。

[0035] A. 聚合物

[0036] 可以在本发明的情况下使用的聚合物的非限制性实例包括自具微孔聚合物(PIM)、聚醚酰亚胺(PEI)聚合物、聚醚酰亚胺-硅氧烷(PEI-Si)聚合物和聚酰亚胺(PI)聚合物。如上所述,组合物和膜可以包含这些聚合物中任一种的共混物(包含单一种类的聚合物的共混物 and 不同种类的聚合物的共混物)。在优选的方面,共混物包含PIM聚合物如PIM-1、和PEI聚合物。

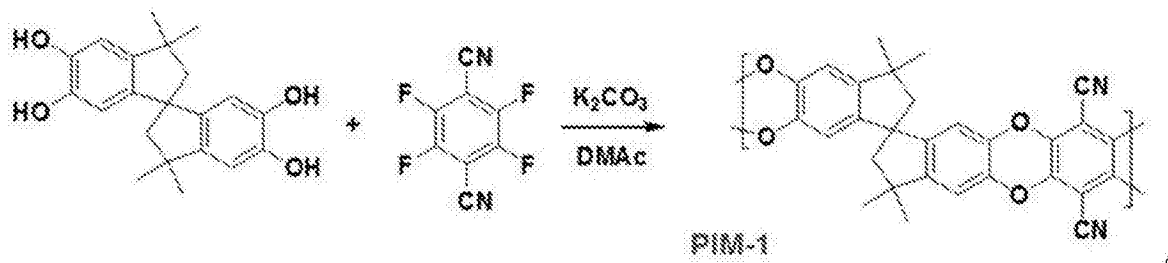
[0037] 1. 自具微孔聚合物

[0038] PIM一般以具有与扭曲位点结合的基于二苯并二氧六环的阶梯形结构的重复单元为特征,扭曲位点可以是具有螺环中心或强烈位阻的扭曲点。PIM的结构防止密集的链堆砌,这导致相当地大的可接近的自由体积和高气体渗透性。在下面提供用于实施例的PIM-1的结构:

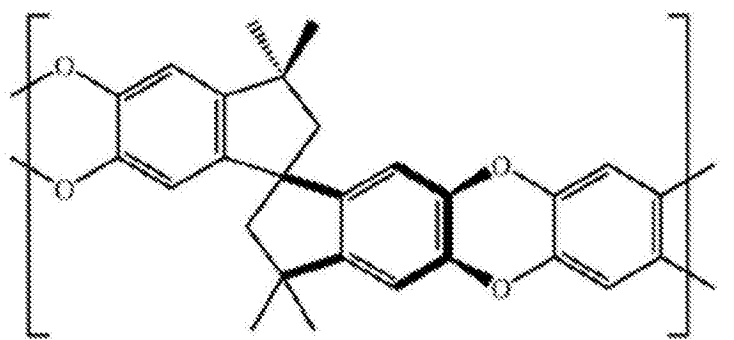


[0040] 可以通过增加或减少所述聚合物的长度,根据需要改变所述聚合物的分子量。可以如下合成PIM-1:

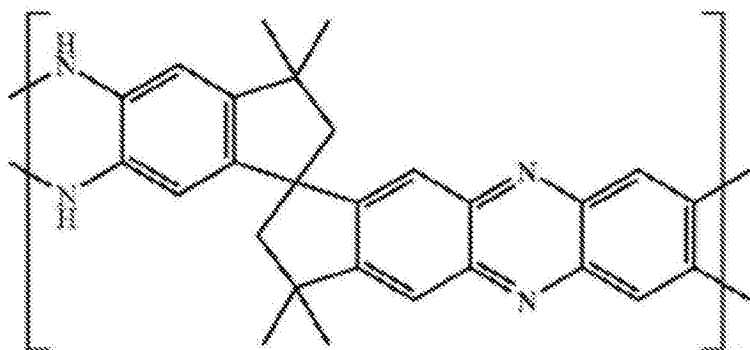
[0041]



[0042] 可以在本发明的情况下使用的其他PIM具有以下重复单元:

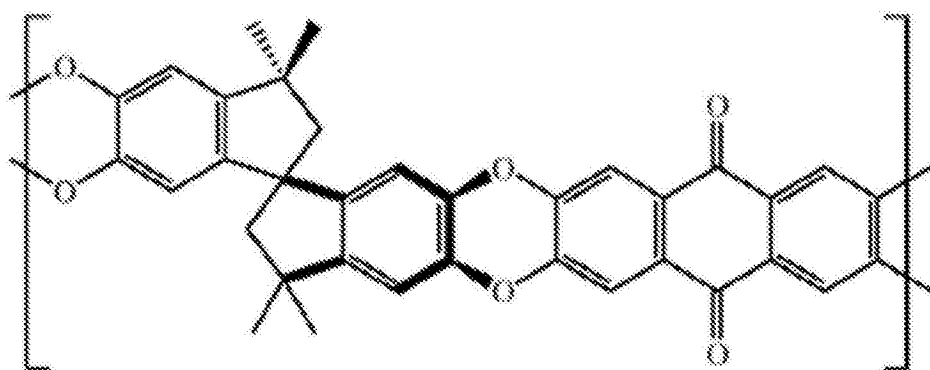


;

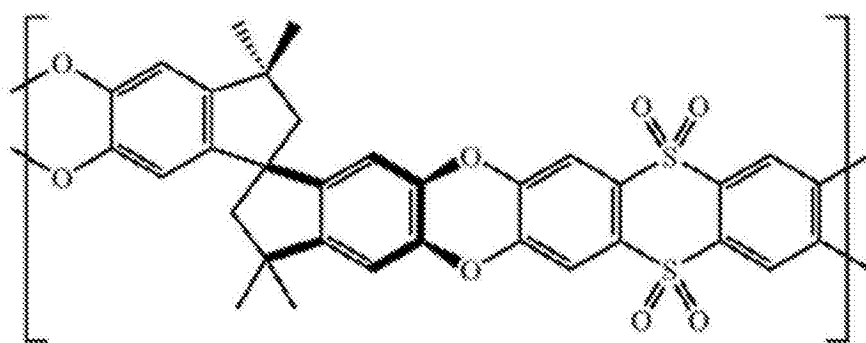


;

[0043]

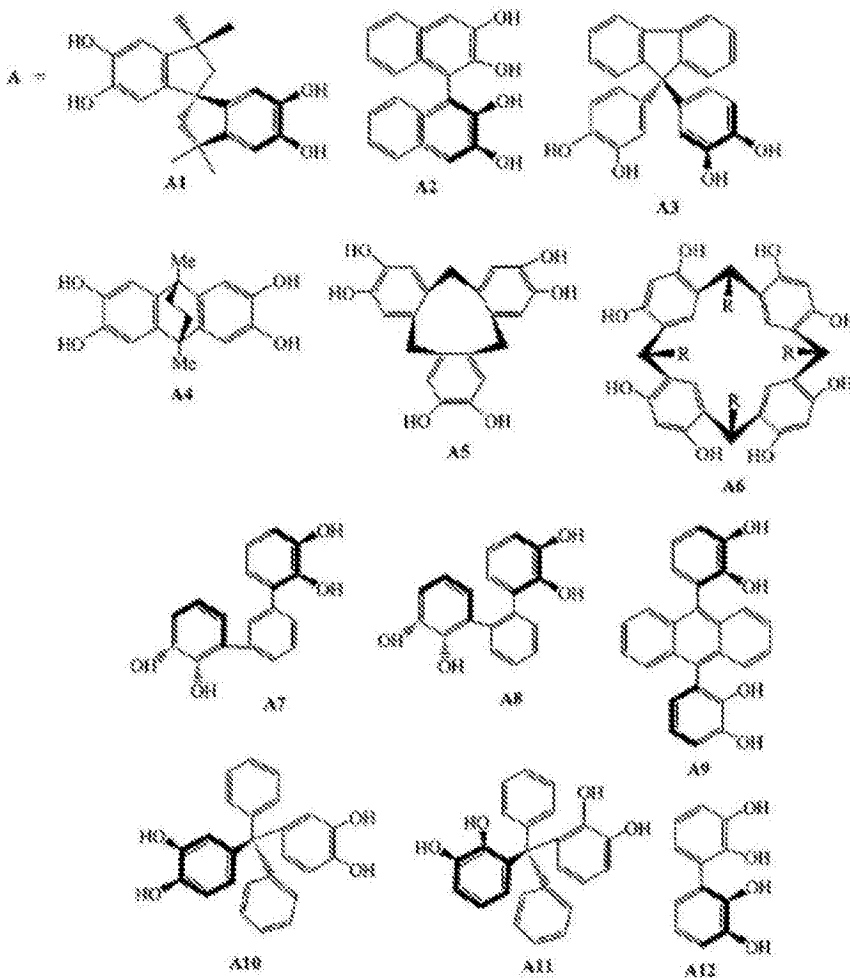


; 或



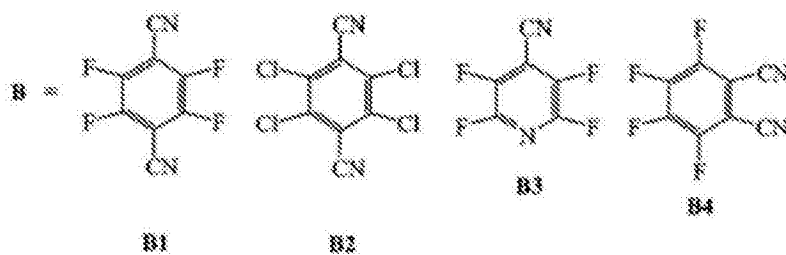
。

[0044] 在一些例子中,可以使用以下反应方案来制备PIM聚合物:

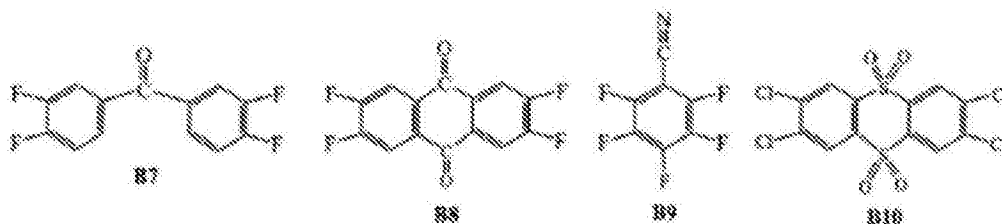
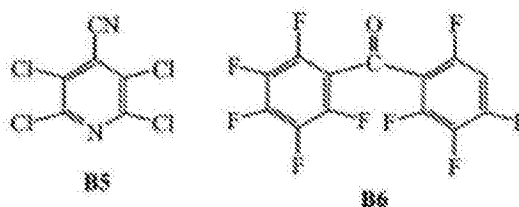


[0045]

和



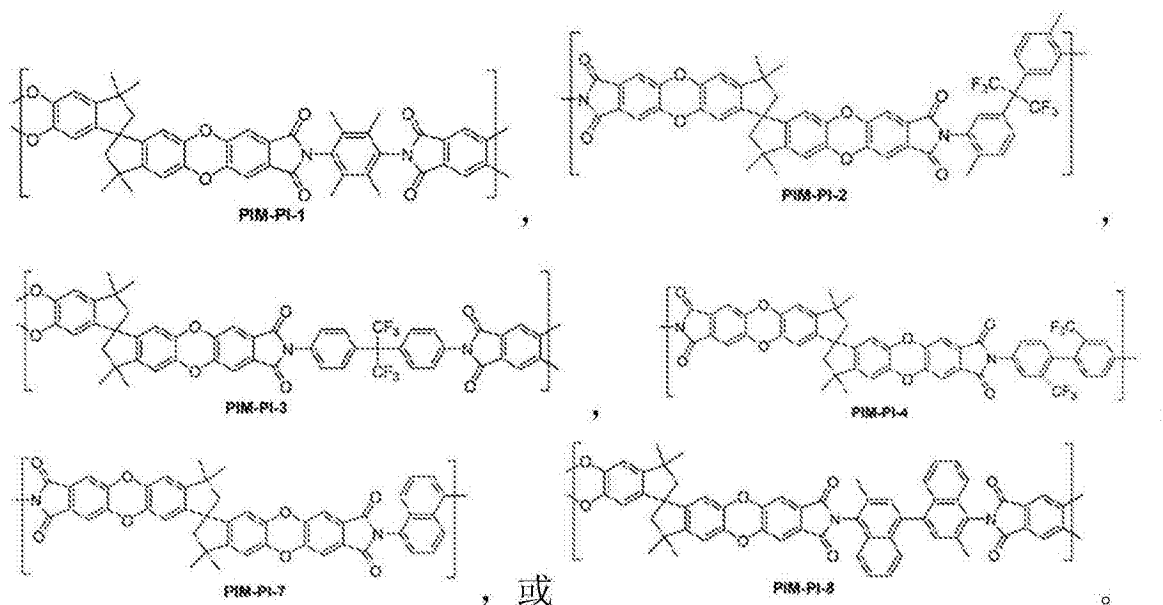
[0046]



[0047] 可以根据需要进一步取代上述结构。

[0048] 可以与本发明的共混聚合物膜一起使用的其他组的PIM聚合物包括在Ghanem等, High-Performance Membranes from Polyimides with Intrinsic Microporosity, Adv.Mater.2008,20,2766-2771中公开的PIM-PI组的聚合物,其通过引用并入。这些PIM-PI聚合物的结构为:

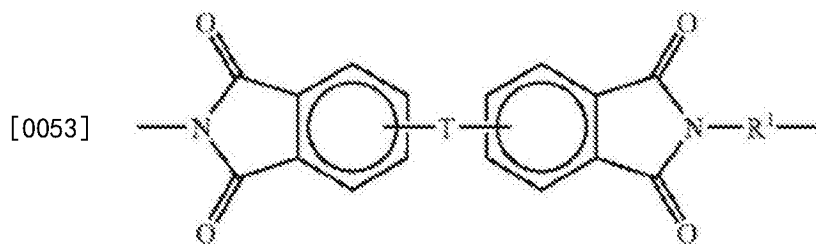
[0049]



[0050] 在美国专利7,758,751和美国专利公开2012/0264589中提供其他PIM和如何制造和使用这类PIM的实例,二者都通过引用并入。

[0051] 2. 聚醚酰亚胺聚合物和聚醚酰亚胺-硅氧烷聚合物

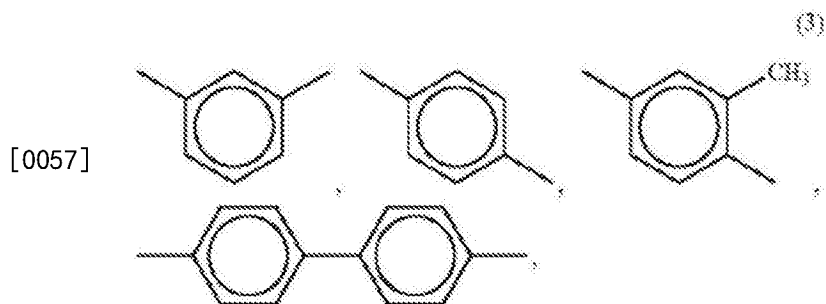
[0052] 可以在本发明的情况下使用的聚醚酰亚胺聚合物通常符合以下单体重复结构:



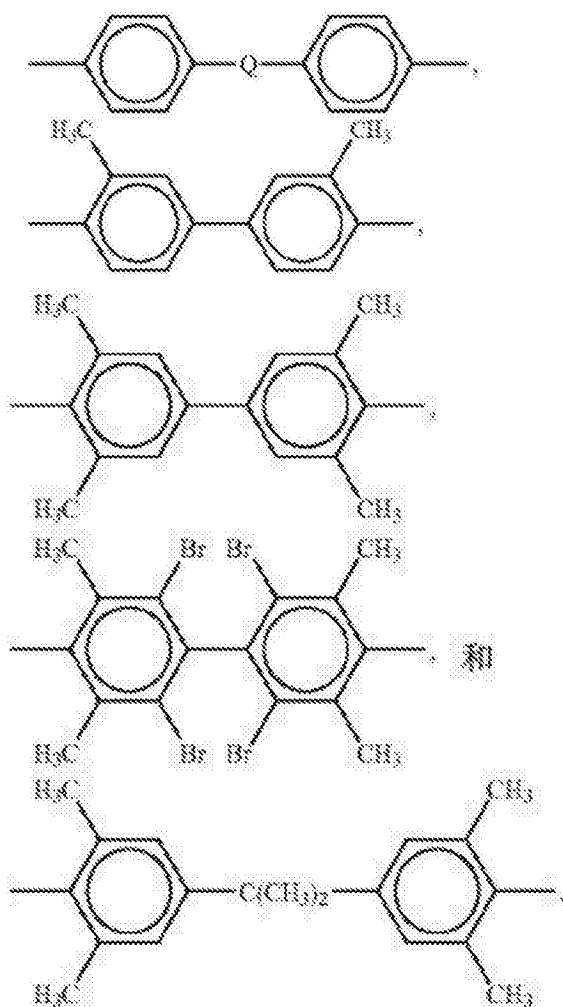
[0054] 其中,可以改变T和R¹以产生多种可用的PEI聚合物。R¹可以包含经取代的或未取代的二价有机基团,如:(a)具有6至24个碳原子的芳香烃基团及其卤化衍生物;(b)具有2至20个碳原子的直链或带支链的亚烷基基团;(c)具有3至24个碳原子的环亚烷基基团,或(d)以下定义的式(2)的二价基团。T可以是—O—或式—O—Z—O—的基团,其中—O—或—O—Z—O—基团的二价键在3,3'、3,4'、4,3'或4,4'位置。Z可以包含经取代的或未取代的二价有机基团,如:(a)具有约6至约20个碳原子的芳香烃基团及其卤化衍生物;(b)具有约2至约20个碳原子的直链或带支链的亚烷基基团;(c)具有约3至约20个碳原子的环亚烷基基团,或(d)通式(2)的二价基团;



[0056] 其中,Q可以是二价部分,其选自—O—、—S—、—C(O)—、—SO₂—、—SO—、—C_yH_{2y}—(y是1至8的整数),及其氟化衍生物,包括全氟亚烷基基团。Z可以包括式(3)的示例二价基团。



[0058]



[0059] 在具体的例子中, R^1 可以如美国专利 8,034,857 中所定义的, 其通过引用并入到本申请中。

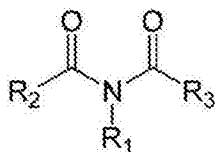
[0060] 可以使用的 (和在实施例中使用的) 具体 PEI 的非限制性实例包括可以从 SABIC Innovative Plastics Holding BV 商购获得的 PEI (例如, **Ultem®** 和 **Extem®**)。预期全部各种等级的 **Extem®** 和 **Ultem®** 在本发明的情况下都是可用的 (例如, **Extem®** (VH1003)、**Extem®** (XH1005) 和 **Extem®** (XH1015))。

[0061] 还可以在本发明的情况下使用聚醚酰亚胺硅氧烷 (PEI-Si) 聚合物。在美国专利 5,095,060 中描述了聚醚酰亚胺硅氧烷聚合物的实例, 其通过引用并入。可以使用的具体 PEI-Si 的非限制性实例包括可以从 SABIC Innovative Plastics Holding BV 商购获得的 PEI-Si (例如, **Siltem®**)。预期全部各种等级的 **Siltem®** 在本发明的情况下都是可用的 (例如, **Siltem®** (1700) 和 **Siltem®** (1500))。

[0062] 3. 聚酰亚胺聚合物

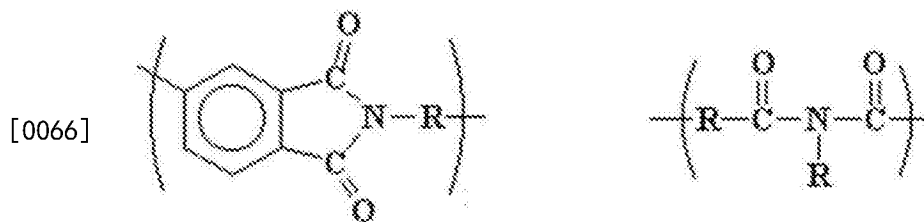
[0063] 聚酰亚胺 (PI) 聚合物是酰亚胺单体的聚合物。酰亚胺的一般单体结构是:

[0064]



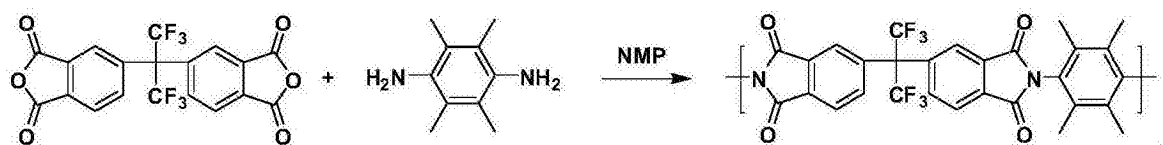
[0065] 酰亚胺的聚合物通常具有以下两种形式之一: 杂环形式和线性形式。每一种的结

构为:

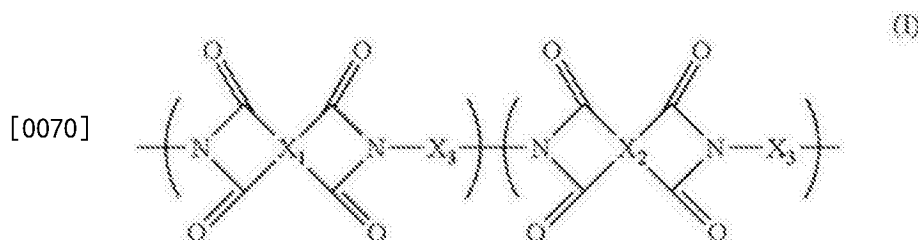


[0067] 其中,可以改变R以产生多种可用的PI聚合物。在以下反应方案中描述可以使用的具体PI的非限制性实例(即,6FDA-均四甲苯):

[0068]

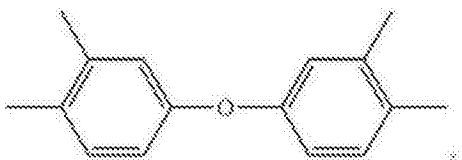


[0069] 在美国专利公开2012/0276300中描述了可以在本发明的情况下使用的其他PI聚合物,其通过引用并入。例如,这类PI聚合物包含UV可交联的官能团和侧羟基官能团:聚[3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐-2,2-双(3-氨基-4-羟苯基)-六氟丙烷](聚(BTDA-APAF))、聚[4,4'-氧双邻苯二甲酸酐-2,2-双(3-氨基-4-羟苯基)-六氟丙烷](聚(ODPA-APAF))、聚(3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐-3,3'-二羟基-4,4'-二氨基-联苯)(聚(BTDA-HAB))、聚[3,3',4,4'-二苯砒四羧酸二酐-2,2-双(3-氨基-4-羟苯基)-六氟丙烷](聚(DSDA-APAF))、聚(3,3',4,4'-二苯砒四羧酸二酐-2,2-双(3-氨基-4-羟苯基)-六氟丙烷-3,3'-二羟基-4,4'-二氨基-联苯)(聚(DSDA-APAF-HAB))、聚[2,2'-双-(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐-3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐-2,2-双(3-氨基-4-羟苯基)-六氟丙烷](聚(6FDA-BTDA-APAF))、聚[4,4'-氧双邻苯二甲酸酐-2,2-双(3-氨基-4-羟苯基)-六氟丙烷-3,3'-二羟基-4,4'-二氨基-联苯](聚(ODPA-APAF-HAB))、聚[3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐-2,2-双(3-氨基-4-羟苯基)-六氟丙烷-3,3'-二羟基-4,4'-二氨基-联苯](聚(BTDA-APAF-HAB))和聚[4,4'-双酚A二酐-3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐-2,2-双(3-氨基-4-羟苯基)-六氟丙烷](聚(BPADA-BTDA-APAF))。更一般地,PI聚合物可以具有以下式(I):

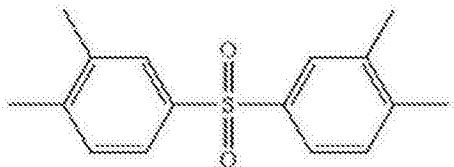
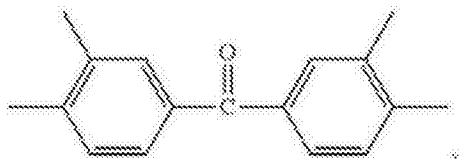


[0071] 其中,聚合物的长度或“n”一般大于1或大于5,并且一般是10至10000、或10至1000、或10至500。

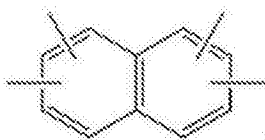
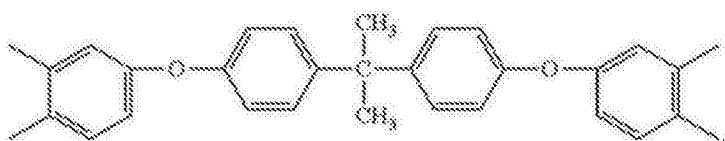
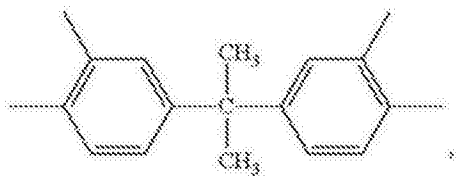
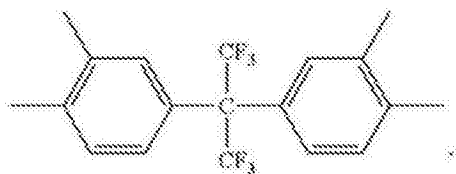
[0072] 其中所述式(I)的—X₁—是



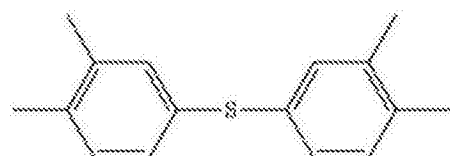
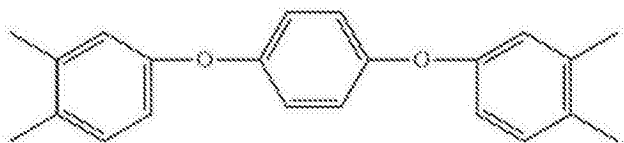
[0073]

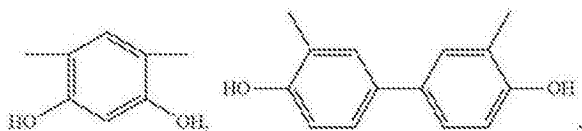


[0074] 或其混合物,所述式(I)的—X₂—或者与—X₁—相同,或者选自

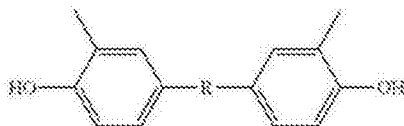


[0075]

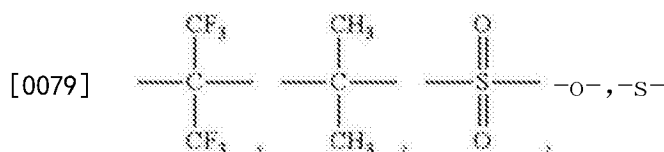
[0076] 或其混合物,所述式(I)的—X₃—是



[0077]



[0078] 或其混合物,—R—是



[0080] 或其混合物。

[0081] B. 制备膜的方法

[0082] 存在许多已知的用于制备聚合物膜的方法。可以使用的这类方法包括气体铸塑(即,在如24到48小时的具体设定时间内,溶解的聚合物溶液经过一系列控制溶剂挥发的气流管道)、溶剂或浸入铸塑(即,将溶解的聚合物散布到移动带上并使其通过液池或液体,其中液池内的液体与溶剂交换从而引起孔的形成,并进一步干燥由此制成的膜)和热铸塑(即,使用热驱动聚合物在给定溶剂体系中的溶解,并将加热的溶液铸塑到移动带上并使其冷却)。

[0083] 下面提供制备本发明的共混聚合物膜的具体非限制性方法:

[0084] (1)将至少两种不同的聚合物溶解在适当的溶剂中(如氯仿)并将其倾倒在玻璃板上。

[0085] (2)在中等温度下(大约70℃),将倾倒的材料/玻璃板置于真空烘箱中最长2天以进行干燥。

[0086] (3)干燥后,测定膜的厚度(通常,干燥时为60至100μm厚)

[0087] (4)然后对干燥的膜进行UV处理和等离子体处理。对于UV处理,这样的处理在UV固化容器中进行规定时间(在距光源恒定的高度)。对于等离子体处理,这样的处理可以包括对聚合物膜的表面的至少一部分进行等离子体处理,所述等离子体包含活性物质。等离子体可以通过对活性气体进行RF放电产生,RF放电具有10W至700W的RF功率。在15℃至80℃的温度和0.1托至0.5托的压力下,表面经受活性物质的时间长度可以是30秒至30分钟。可以使用各种活性气体。在具体的方面,活性气体可以是最高比例为1:2的O₂和CF₄的混合物,其中以0至40立方厘米/分钟的流速提供O₂,以30至100立方厘米/分钟的流速提供CF₄。

[0088] (5)在UV处理和等离子体处理后,可以测试膜的单气体渗透或气体混合物渗透。

[0089] 在单气体渗透中(作为实例),排空系统。然后用期望的气体净化膜三次。在净化后测试膜最长8小时。为了测试第二气体,再次排空系统,并用该第二气体净化三次。对于任何其他气体重复该过程。渗透测试设置在固定的温度(20℃至50℃,优选25℃)和压力(优选2atm)。可以进行另外的处理,如利用化学品、电子束、伽马辐射的处理。

[0090] C. 聚合物和添加剂的量

[0091] 加入到共混物中的聚合物的量可以改变。例如,共混物中每种聚合物的量可以为膜的5重量%至95重量%。在具体的方面,各种聚合物可以以组合物或膜的1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%、50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%或95重量%的量存在于膜内。另外,可以以膜的1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%或更多的量加入添加剂,如共价有机骨架(COF)添加剂、金属有机骨架(MOF)添加剂、碳纳米管(CNT)添加剂、热解硅石(FS)、二氧化钛(TiO_2)、石墨烯等。可以在形成膜之前将这些添加剂加入到共混物中。

[0092] D. 膜的应用

[0093] 本发明的组合物和膜具有广泛的商业应用。例如,对于石油化学和化学工业,有许多供应纯的或富集的气体如 He 、 N_2 和 O_2 的石油化学/化学方法,其使用膜来净化或富集这类气体。另外,从化学工艺废料和从天然气流中移出、收回和再利用气体如 CO_2 和 H_2S 对于遵守涉及这类气体的生产的政府规定以及对于环境因素是至关重要的。同样,烯烃和链烷烃气体的有效分离是石油化学工业中的关键。这类烯烃/链烷烃混合物可以来源于蒸汽裂化装置(例如,乙烯生产)、催化裂化装置(例如,车用汽油生产)或链烷烃的脱水。可以在这些中的每一个以及其他应用中使用本发明的膜。例如,如在实施例中说明的,经处理的膜特别适用于氢气/氩气、氢气/氮气、氮气/甲烷、和氢气/甲烷气体对的分离应用,以及从气体混合物中移出气体,如从氨制造气流(氮气、甲烷、氩气)中回收氢气或从裂化气体(甲烷、乙烯、丙烯)中移出氢气。

[0094] 本发明的膜可以用于液相或气相中特定物质的纯化、分离或吸附。除了分离气体对外,膜也可以用于分离蛋白质或其他热不稳定的化合物。膜也可能用于发酵器和生物反应器以将气体输送到反应容器中以及将细胞培养基转移到容器外。此外,膜可以用于将微生物从空气流或水流中移出、水净化、在连续发酵/膜渗透蒸发体系的乙醇生产、和/或将微量化合物或金属盐从空气流或水流中移出。

[0095] 在另一个例子中,膜可以用于通过渗透蒸发分离液体混合物,如用于将有机化合物(例如,醇、酚、氯代烃、吡啶、酮)从水如废水或工艺流体中移出。例如,可以使用乙醇选择性的膜来增加在通过发酵过程获得的较稀的乙醇溶液(例如,小于10%乙醇或小于5%乙醇或5%至10%的乙醇)中的乙醇浓度。预期使用本发明的组合物和膜的另一个液相分离的实例包括通过渗透蒸发膜工艺的汽油和柴油的深度脱硫(参见例如美国专利第7,048,846号,其通过引用并入)。对含硫分子具有选择性的本发明的膜可以用于从流化床催化裂化(FCC)和其他石油馏分中选择性地移出含硫分子。另外,可以用本发明的组合物和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-异丙醚、烯丙醇-烯丙基醚、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、异丙醚-异丙醇、甲醇-乙醇-异丙醇、和/或乙酸乙酯-乙醇-乙酸。

[0096] 在具体的例子中,本发明的膜可以用于气体纯化、石油化学、精炼、天然气工业中的气体分离工艺。这类分离的实例包括从化学工艺废物流和从废气流中分离挥发性有机化

合物(如甲苯、二甲苯和丙酮)。这类分离的其他实例包括将CO₂与天然气分离、将H₂与氨的净化气流中的N₂、CH₄和Ar分离、精炼中的H₂回收、烯烃/链烷烃的分离如丙烯/丙烷的分离和异构/正构链烷烃的分离。可以使用本文描述的共混聚合物膜分离在分子尺寸上不同的任何给定的气体对或气体组,例如氮气和氧气、二氧化碳和甲烷、氢气和甲烷或一氧化碳、氨气和甲烷。可以从第三气体中移出多于两种的气体。例如,可以使用本文描述的膜从粗天然气中选择性地移出的一些气体成分包括二氧化碳、氧气、氮气、水蒸气、硫化氢、氨气和其他微量气体。可以选择性地保留的一些气体组分包括烃气体。在其他例子中,可以对包含至少2种、3种、4种或更多种气体的气体混合物使用膜,使得选择的气体穿过膜(例如,渗透气体或渗透气体混合物),而保留气体不穿过膜(例如,保留气体或保留气体混合物)。

[0097] 此外,本发明的膜可以用于将有机分子与水分离(例如,通过渗透蒸发将乙醇和/或苯酚与水分离)和移出金属(例如,汞(II)离子和放射性的铯(I)离子)和其他有机化合物(例如,从水中移出苯和阿特拉津)。

[0098] 本发明的膜的另一用途包括其在化学反应器中以与亲水膜通过移出水以增加酯化产率的用途类似的方式,通过选择性移出特定产物以增加平衡限制反应的产率的用途。

[0099] 还可以将本发明的膜制造成任何方便的形式,如板、管或中空纤维。还可以将它们制造成并入已经用UV和等离子体处理过的选择性薄层和包含不同聚合物材料的多孔支撑层的薄膜复合膜。

[0100] 表1包括本发明的一些具体的非限制性气体分离应用。

[0101] 表1

[0102]

气体分离	应用
O ₂ /N ₂	氮气产生, 氧气富集
H ₂ /烃	精炼烃回收
H ₂ /CO	合成气比例调整
H ₂ /N ₂	氮净化气体
CO ₂ /烃	酸性气体处理, 提高的石油采收率, 填埋气体升级, 污染控制
H ₂ S/烃	含硫气处理
H ₂ O/烃	天然气脱水
H ₂ O/空气	空气脱水
烃/空气	污染控制, 烃回收
工艺物料流中的烃	有机溶剂回收, 单体回收
烯烃/链烷烃	精炼
H ₂ /氩气	氩气生产

[0103] 实施例

[0104] 将通过具体实施例更详细地描述本发明。以下实施例仅为了说明的目的而提供, 并且不打算以任何方式限制本发明。本领域技术人员会容易地认识到各种非关键性参数, 其可以被改变或调整而产生基本相同的结果。

[0105] 实施例1

[0106] (PIM-1的合成)

[0107] 将3,3,3',3'-四甲基-螺旋双茛满-5,5',6,6'-四醇(340mg,1.00毫摩尔)和1,4-二氟四氟苯(200mg,1.00毫摩尔)溶解于无水DMAc(2.7mL)中,在室温下(即,约20℃至25℃)搅拌15分钟以完全溶解试剂。一次性添加研磨的K₂CO₃(390mg,2.5毫摩尔),在室温下再搅拌反应体系半小时,然后加热至150℃。黏度在第一个10分钟中增加,一次性添加甲苯(3.0mL),并在150℃下再搅拌体系10分钟。将获得的混合物倾倒入甲醇/水=1/1溶剂中,将沉淀物过滤并用沸水清洗3次,然后将其溶解于氯仿中并在甲醇中沉淀。在120℃下真空干燥12小时后,获得黄色粉末(450mg,97.8%产率)。Mn 100000,Mw 200000,PDI=2.0。表征: ¹H NMR(400MHz,CDCl₃)6.85(s,2H),6.48(s,2H),2.30(s,2H),2.20(s,2H),1.39(d,12H,J=22.8Hz)(参见图1)。

[0108] 实施例2

[0109] (膜的制备)

[0110] 通过溶液铸塑方法制备PIM-1、Extem®、Ultem®和八种PIM-1/PEI的致密膜。对于PIM-1/PEI共混膜,使用Ultem®作为PEI聚合物,其是可以从SABIC Innovative Plastics Holding BV商购获得的。首先将PEI聚合物溶解于CH₂Cl₂中并搅拌4小时。然后,将实施例1中的PIM-1加入到溶液中并过夜搅拌。每种膜用CH₂Cl₂中2重量%的聚合物浓度制备。对于PIM-1/PEI膜,每一膜的PIM-1与PEI的共混比例为90重量%:10重量%(参见下面的表2和图4至10)。然后通过1μm注射器PTFE过滤器过滤溶液,并在室温下(即,约20℃至25℃)将其转移到由水平玻璃板支撑的不锈钢环中。在3天后,大部分溶剂已经蒸发后形成聚合物膜。将得到的膜在真空下在80℃干燥至少24小时。膜厚度通过电子的Mitutoyo 2109F厚度计(Mitutoyo Corp.,神奈川,日本)来测量。厚度计是非破坏性落下型,其具有1微米的分辨率。在100%的缩放比例下扫描膜(未压缩的标签图像文件格式)并通过Scion Image(Scion Corp.,马里兰州,美国)软件进行分析。用手画的工具将有效区域以顺时针和逆时针方向描绘多次。记录的厚度是从膜的8个不同点获得的平均值。铸塑的膜的厚度约为77±6μm。

[0111] 在表2中记载的时间下,通过在XL-1000UV机(Spectro Linker™,Spectronics Corporation)中将膜暴露于UV辐射来进行各种膜的UV处理。所有制造的膜的等离子体处理是基于通过使用来自Nanoplas的DSB 6000的射频(RF)放电产生的等离子体的。在下面的表2中提供等离子体处理工艺的具体参数(即,400W、500W和600W的等离子体功率;3分钟的处理时间;比例为15:40的O₂/CF₄的活性气体混合物和65立方厘米/分钟的流速;0.4托的压力)。对于其中进行UV处理和等离子体处理的膜,先进行UV处理,然后是等离子体处理。

[0112] 实施例3

[0113] (膜的掩蔽)

[0114] 使用不可渗透的铝带(3M 7940,参见图2)掩蔽膜。将滤纸(Schleicher&Schuell)置于渗透室的烧结金属(Tridelta Siper GmbH,德国)和掩蔽膜之间以机械地保护膜。将一小片滤纸置于膜的有效渗透区域下方,弥补高度差并为膜提供支撑。将较宽的带放置在膜/带夹心结构之上以防止从进给面到渗透面的气体泄露。在带和膜的界面处施用环氧树脂(Devcon®,2组分5-Minute Epoxy)以防止泄露。O形环将膜组件与外部环境阻隔。没有使用内部的O形环(渗透室上部边缘)

[0115] 实施例4

[0116] (渗透性和选择性数据)

[0117] 使用变压(恒容)法测量气体输送性质。对于所有实验,使用超高纯度的气体(99.99%)。在整个装置排气前将膜安装在渗透室中。然后将渗透气体引入到上游侧,并使用压力传感器监测下游侧的渗透压力。由已知的稳态渗透速率、跨膜压力差、可渗透面积和膜厚度,确定渗透系数(纯气体测试)。渗透系数, $P[\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}]$ 通过以下等式确定:

$$[0118] \quad P = \frac{1}{760} \times \frac{V}{A} \times \frac{273}{273 + T} \times \frac{L}{760p} \times \frac{dp}{dt}$$

[0119] 其中, A 是膜面积(cm^2),

[0120] L 是膜厚度(cm),

[0121] p 是上游和下游之间的压差(MPa),

[0122] V 是下游体积(cm^3),

[0123] R 是通用气体常数($6236.56 \text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}/\text{mol} \cdot \text{K}$),

[0124] T 是渗透室温度($^{\circ}\text{C}$), 和

[0125] dp/dt 是渗透速率。

[0126] 聚合物膜的气体渗透性通过Barrer单位的平均渗透系数来表征。 $1 \text{Barrer} = 10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 。可以在溶液扩散机制的基础上解释气体渗透系数,其通过以下等式表示:

$$[0127] \quad P = D \times S$$

[0128] 其中, $D(\text{cm}^2/\text{s})$ 是扩散系数; 和

[0129] $S(\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg})$ 是溶度系数。

[0130] 扩散系数通过时间间隔方法计算,其通过以下等式表示:

$$[0131] \quad D = \frac{L^2}{6\theta}$$

[0132] 其中, $\theta(\text{s})$ 是时间间隔。一旦计算出 P 和 D , 就可以通过以下表达式来计算表观溶度系数 $S(\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg})$:

$$[0133] \quad S = \frac{P}{D}$$

[0134] 致密膜对于气体A相对于气体B的理想选择性定义如下:

$$[0135] \quad \alpha = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} \cdot \frac{S_A}{S_B}$$

[0136] 图3提供在取得渗透性和选择性数据中使用的渗透装置的流程图。

[0137] 表2提供了使用上述技术的各种膜的渗透性和选择性数据。尽管在表2中未计算, H_2/Ar 和 CO_2/Ar 的选择性分别为41.1和10.0。图4至10提供了一些数据点证实本发明的经UV处理和等离子体处理的膜表现出高于聚合物上界限的各种气体混合物的气体分离性能。先前文献的聚合物膜渗透数据未能超过上界线(低于上界线的点)。

表 2 (渗透性和理想的选择性)

样品	条件			渗透性 (Barrer)										
	UV 处理 (小时)	等离子体 (W, 分钟)	温度 [°C]	压强 (atm)	厚度 [μm]	N ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	Ar
UItem	---	---	25	2	79	0.062	4.6	0.06	1.45	0.05	0.02	0.009	0.004	
ExItem	---	---	25	2	77	0.13	9.5	0.15	3.21	0.09	0.03	0.018	0.008	
PIIM-1	---	---	25	2	80	435	4087	583	6090	2003	1202	4290	1281	
UItem	---	500, 3	25	2	81	0.058	4.5	0.02	1.38					
ExItem	---	500, 3	25	2	82	0.11	9.3	0.03	3.02					
PIIM-1	---	500, 3	25	2	83	41.3	2927	12.8	587	23.0	4.0	64.3	6.2	
PIIM-1(90wt%)- UItem(10wt%)			25	2	73	360	2454	532	6615	1008	568	3843	1232	
PIIM-1(90wt%)- UItem(10wt%)	---	400, 3	25	2	81	25.4	1780	8.3	369	18.2	3.6	57.8	5.9	
PIIM-1(90wt%)- UItem(10wt%)	---	500, 3	25	2	82	23.2	1671	6.9	344	12.8	2.2	41.5	3.5	
PIIM-1(90wt%)- UItem(10wt%)		600, 3	25	2	80	14.7	1480	4.1	293	4.0	0.38	8.9	1.1	
PIIM-1(90wt%)- UItem(10wt%)	1	---	25	2	76	234	2249	380	5120	477	290	2250	420	
PIIM-1(90wt%)- UItem(10wt%)	2	---	25	2	77	179	1958	250	4478	500	235	1182	142	
PIIM-1(90wt%)- UItem(10wt%)	3	---	25	2	80	112	1752	141	3063	248	97	450	41	
PIIM-1(90wt%)- UItem(10wt%)	1	500, 3	25	2	81	12.1	1249	3.4	305	10.9	1.8	36.8	2.5	30.4

[0138]

表 2 (继续的)

样品	理想的选择性														
	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂	N ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /C ₂ H ₆	C ₂ H ₆ /C ₃ H ₈	C ₃ H ₈ /C ₄ H ₁₀	CO ₂ /C ₂ H ₆	H ₂ /C ₂ H ₆	H ₂ /C ₃ H ₈	H ₂ /C ₄ H ₁₀	H ₂ /C ₃ H ₆	H ₂ /Ar
UItem	74.2	3.2	1.1	23.4	24.6	78.0	32.2	2.6	2.3	85.3	102.2	511.1			
ExItem	73.1	3.0	0.9	24.7	21.4	63.3	37.3	2.5	2.3	94.4	110.5	527.8			
P1M-1	9.4	0.7	0.7	14.0	10.4	7.0	3.0	1.7	3.3	5.1	2.0	1.0			
UItem	77.6	3.3	3.9	23.8	92.0	300.0									
ExItem	84.5	3.1	3.7	27.5	100.7	310.0									
P1M-1	70.9	5.0	3.2	14.2	45.9	228.7	25.5	5.7	10.4	145.0	127.2	45.5			
P1M-1(90wt%)-UItem(10wt%)	6.8	0.4	0.7	18.4	12.4	4.6	6.6	1.8	3.1	11.6	2.4	0.6			
P1M-1(90wt%)-UItem(10wt%)	70.2	4.8	3.1	14.6	44.6	215.0	20.3	5.1	9.8	102.5	97.8	30.8			
P1M-1(90wt%)-UItem(10wt%)	72.0	4.9	3.4	14.8	49.9	242.2	26.9	5.8	11.9	156.4	130.5	40.3			
P1M-1(90wt%)-UItem(10wt%)	100.7	5.1	3.6	19.9	71.5	361.0	73.3	10.5	8.1	771.1	370.0	166.3			
P1M-1(90wt%)-UItem(10wt%)	9.6	0.4	0.6	21.9	13.5	5.9	10.7	1.6	5.4	17.7	4.7	1.0			
P1M-1(90wt%)-UItem(10wt%)	10.9	0.4	0.7	25.0	17.9	7.8	9.0	2.1	8.3	19.1	3.9	1.7			
P1M-1(90wt%)-UItem(10wt%)	15.6	0.6	0.8	27.3	21.7	12.4	12.4	2.6	11.0	31.6	7.1	3.9			
P1M-1(90wt%)-UItem(10wt%)	103.4	4.1	3.5	25.2	88.9	364.1	28.0	6.1	14.7	169.4	114.6	33.9	41.1		

[0139]

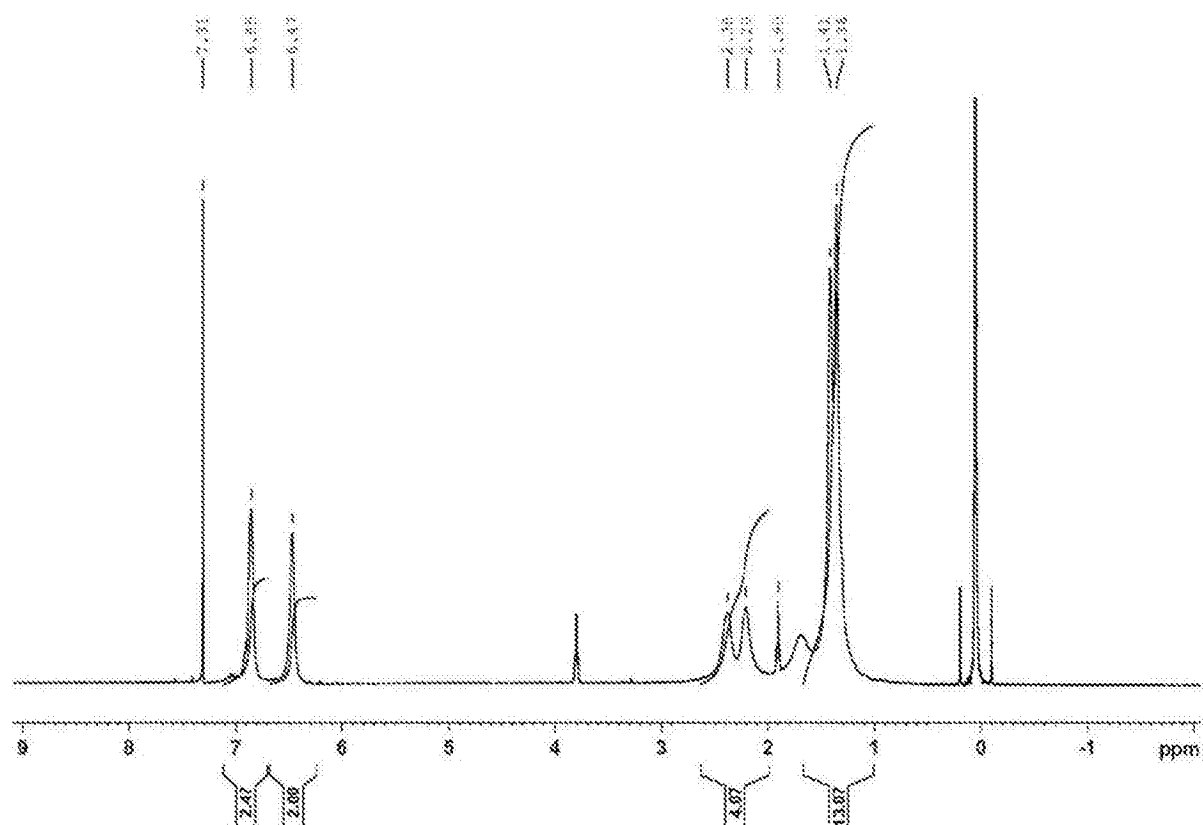


图1

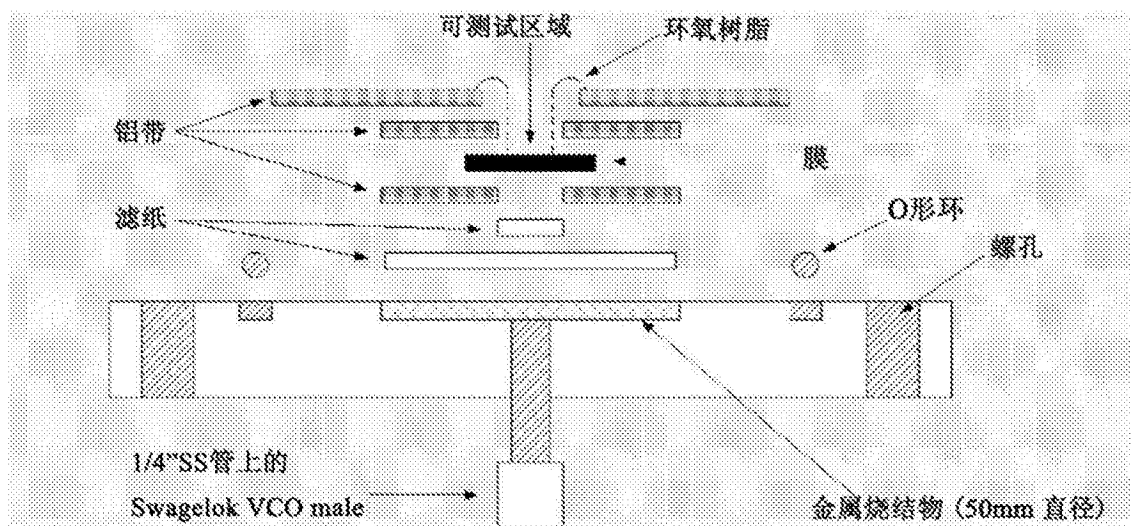


图2

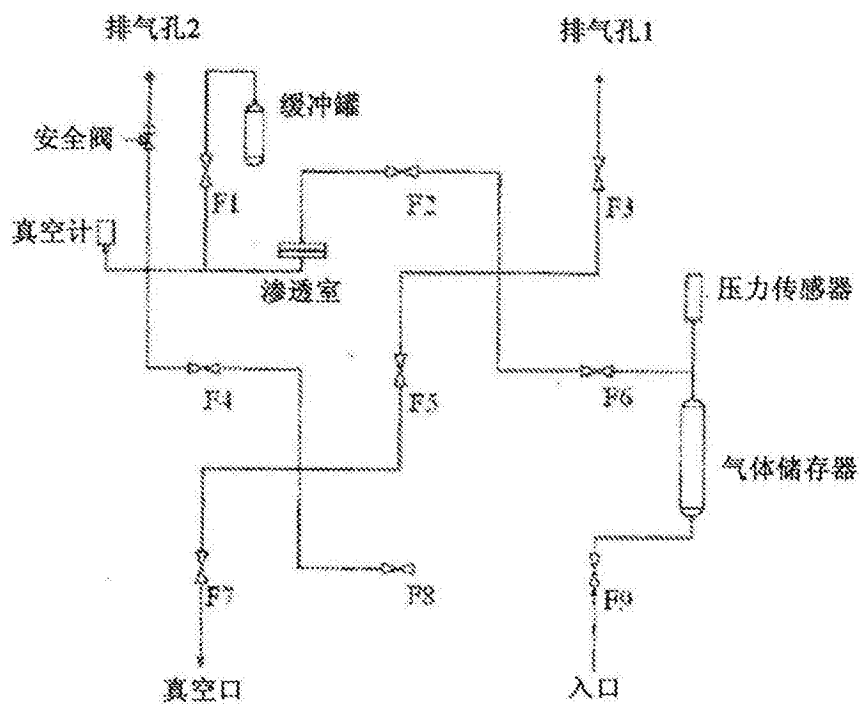
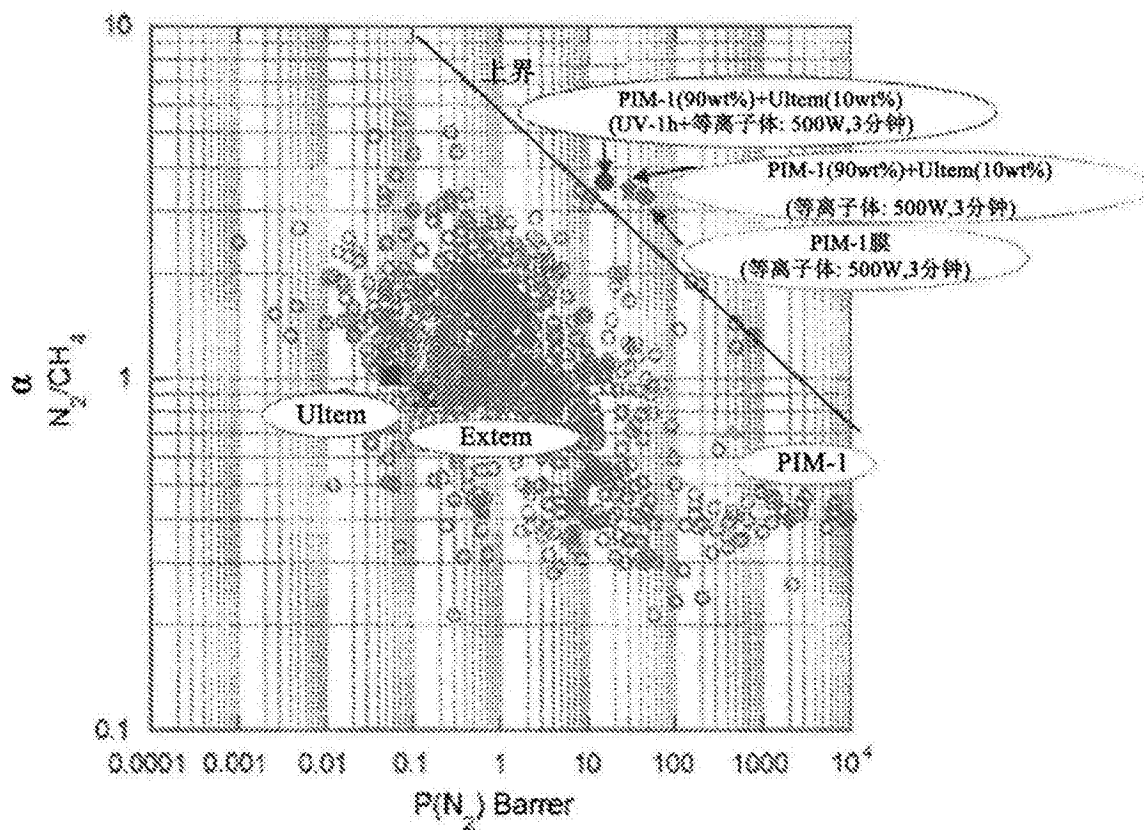
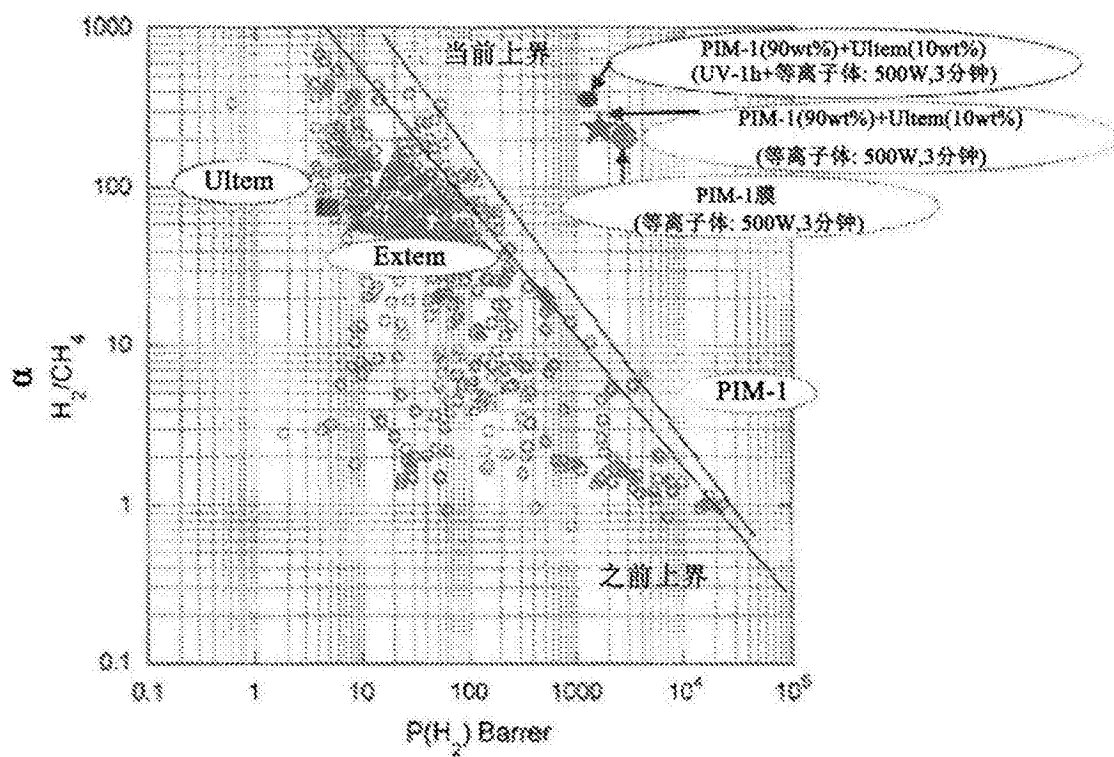


图3



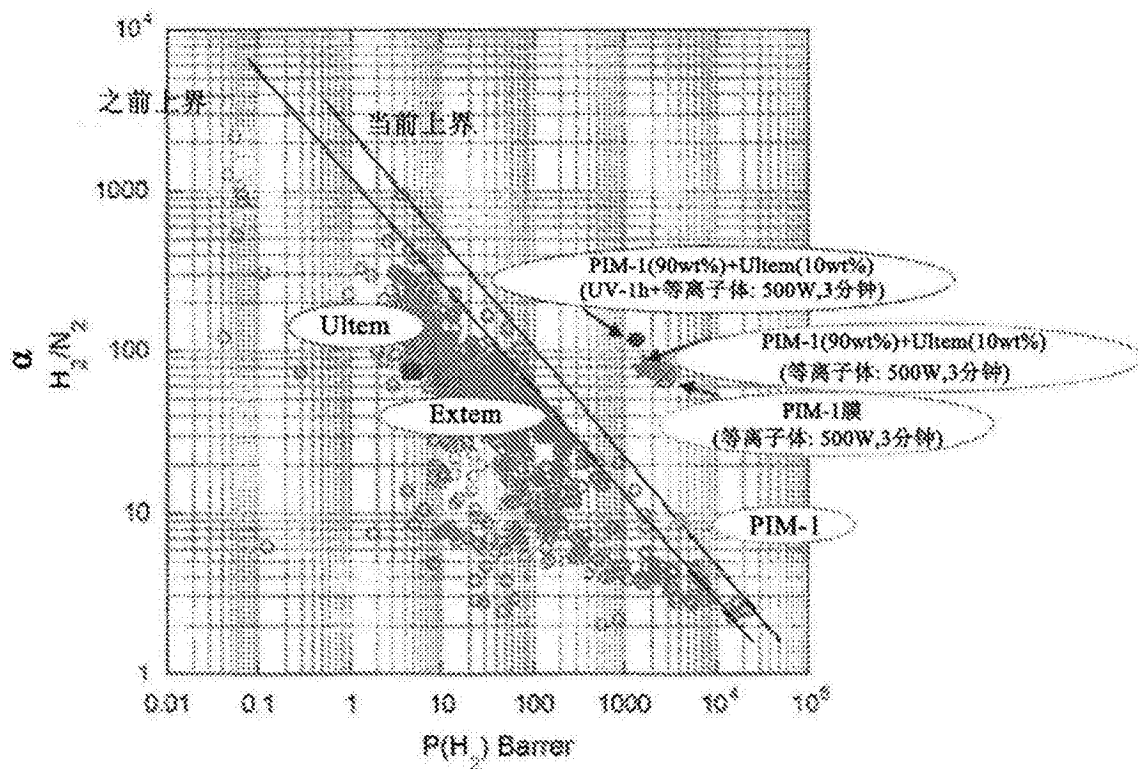
纯气体渗透测量：进给压力=2atm，T=25°C

图4



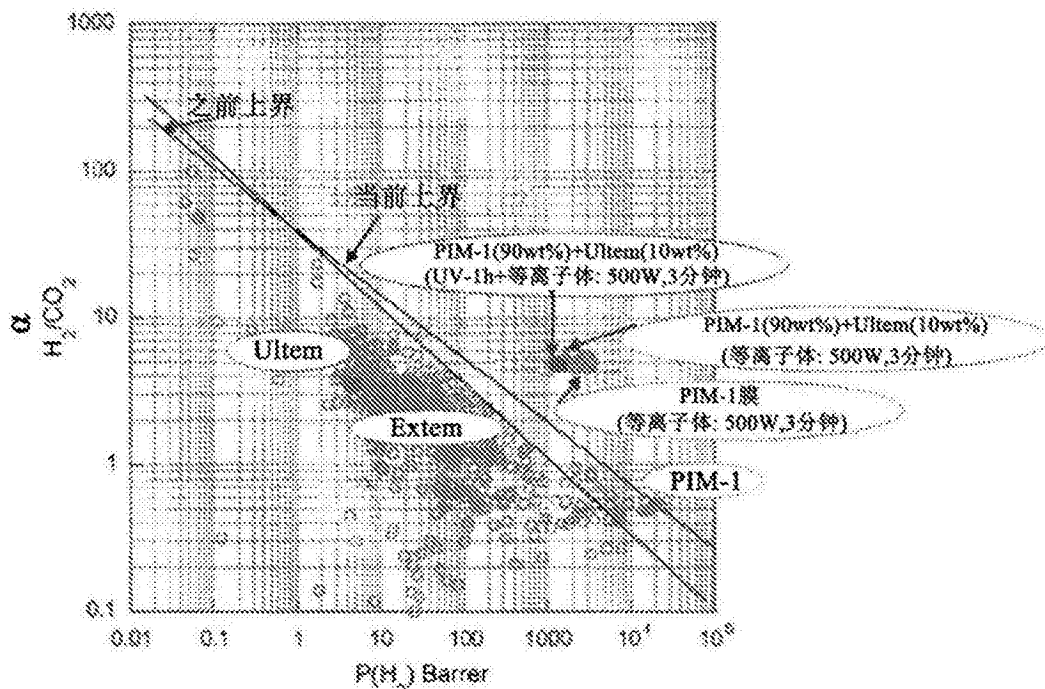
纯气体渗透测量：进给压力=2atm，T=25°C

图5



纯气体渗透测量：进给压力=2atm，T=25°C

图6



纯气体渗透测量：进给压力=2atm，T=25°C

图7

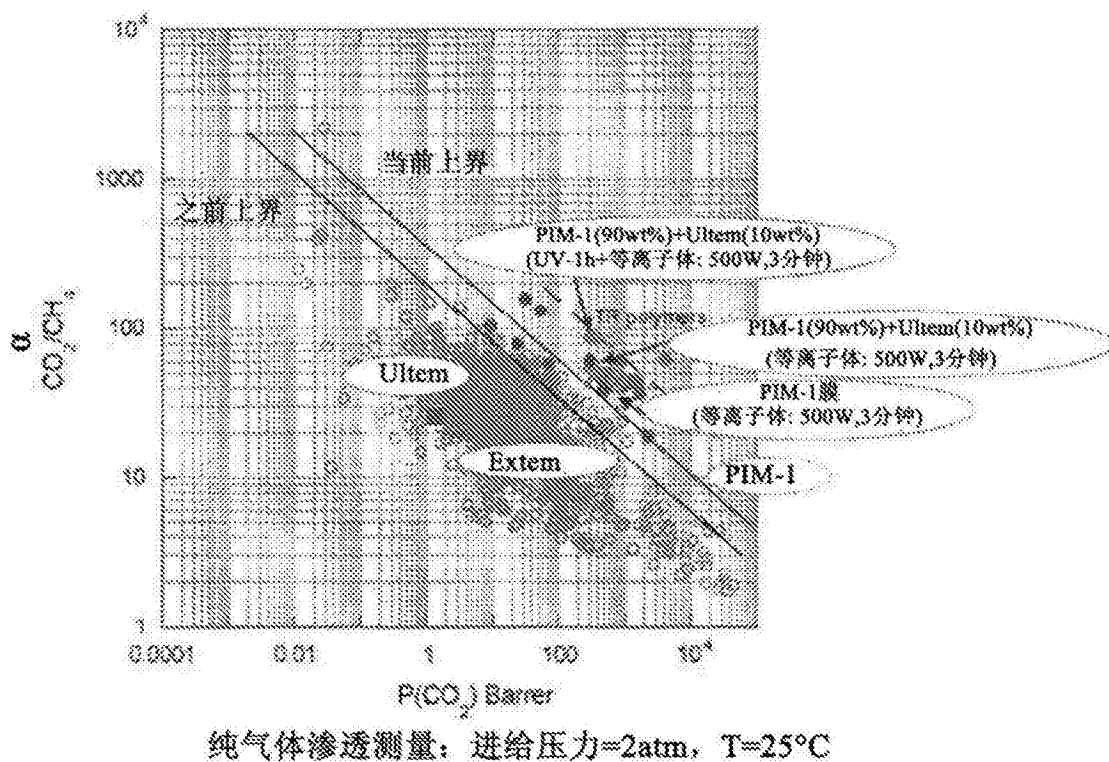


图8

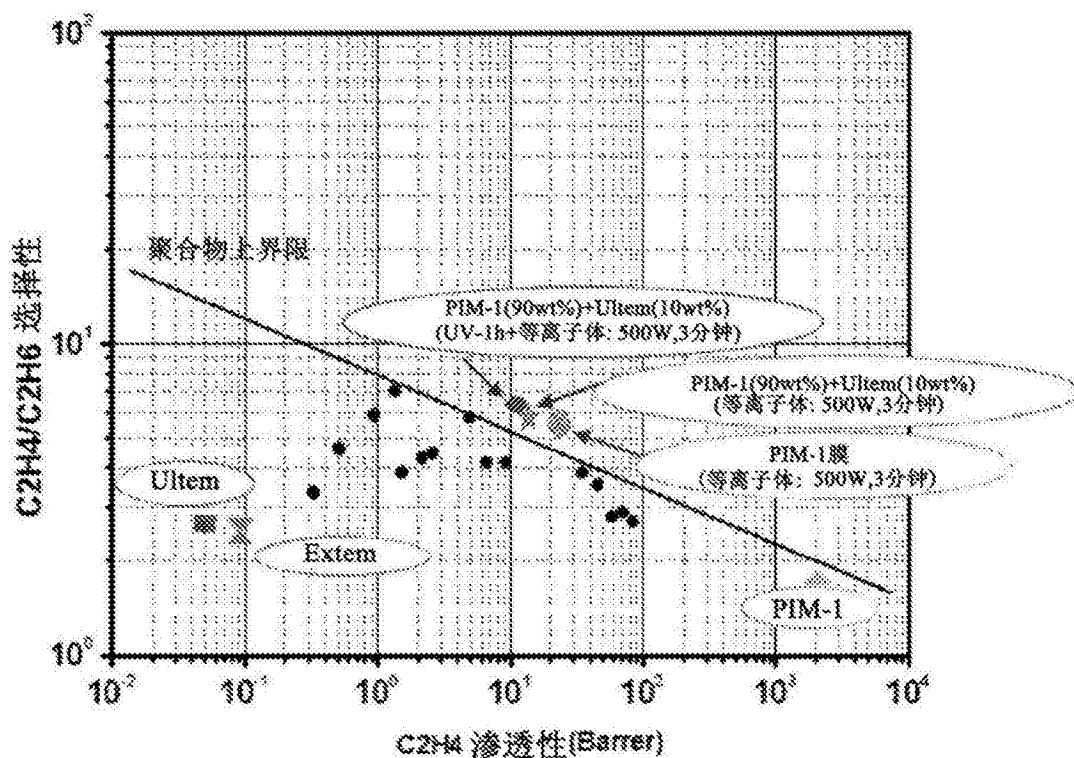


图9

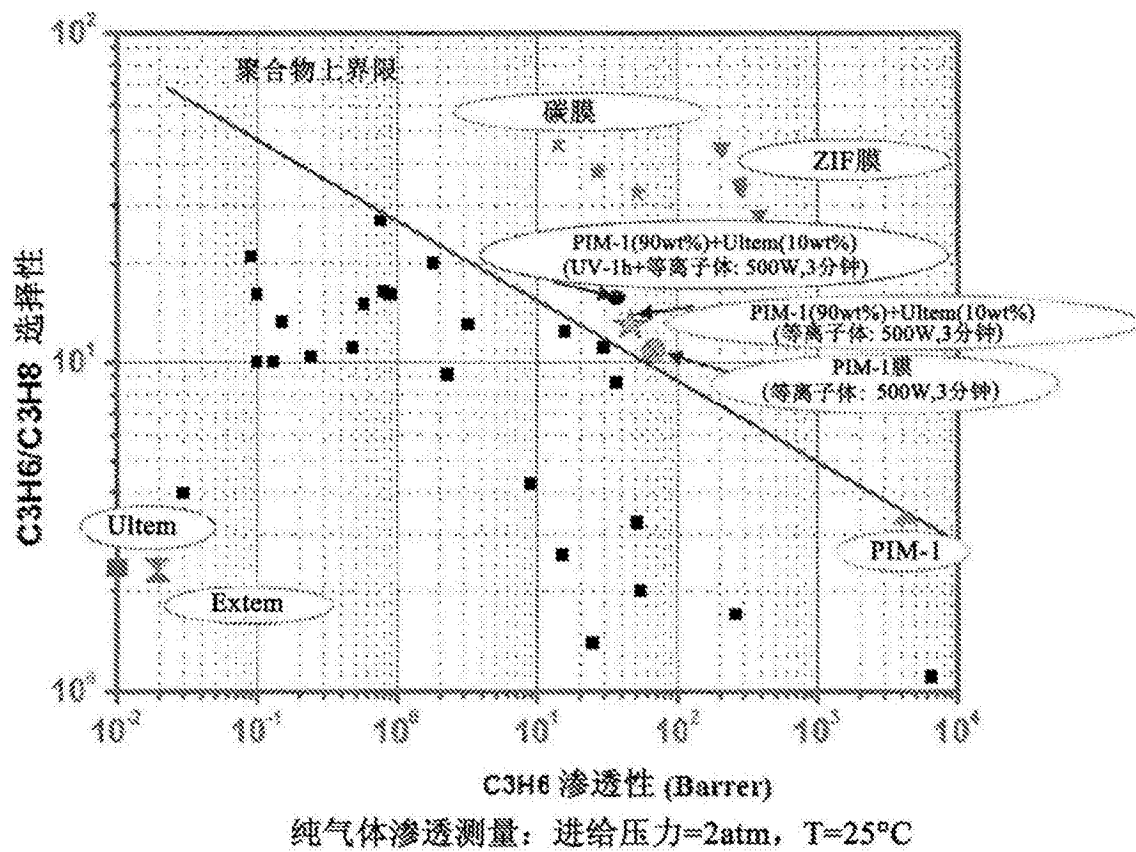


图10