



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105873667 B

(45)授权公告日 2019.03.12

(21)申请号 201480071613.2

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

(22)申请日 2014.12.24

公司 11021

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 牛海军

申请公布号 CN 105873667 A

(51)Int.Cl.

(43)申请公布日 2016.08.17

B01D 67/00(2006.01)

(30)优先权数据

B01D 69/10(2006.01)

61/921,640 2013.12.30 US

B01D 69/12(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B01D 71/40(2006.01)

2016.06.29

B01D 71/48(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

B01D 71/52(2006.01)

PCT/US2014/072310 2014.12.24

B01D 71/70(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

B01D 61/36(2006.01)

W02015/103063 EN 2015.07.09

(56)对比文件

(73)专利权人 3M创新有限公司

WO 2005/102503 A1, 2005.11.03,

地址 美国明尼苏达州

WO 2010/002501 A2, 2010.01.07,

(72)发明人 周金盛 赖安·C·舍克

CN 1042667 A, 1990.06.06,

戴维·斯科特·塞茨

审查员 裴雪菲

权利要求书2页 说明书27页 附图11页

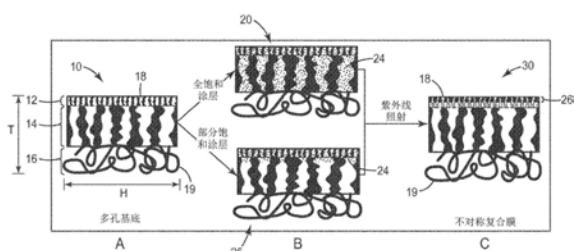
(54)发明名称

复合膜及其使用方法

(57)摘要

CN 105873667 B

本发明公开了一种复合膜，所述复合膜用于从包含第一液体和第二液体的混合物中选择性地渗透蒸发所述第一液体。所述复合膜包括多孔基底，所述多孔基底包括相对的第一主表面和第二主表面及多个孔。填孔聚合物被设置于所述孔的至少一些中，从而在所述多孔基底内形成具有一定厚度的层。所述聚合物对所述第一液体的渗透性比对所述第二液体的渗透性更大，但不溶于所述第一液体或所述第二液体。相对于在整个所述多孔基底厚度上的填孔聚合物的量，所述复合膜可以是不对称的或对称的。



1. 一种用于从醇和汽油的进料混合物中选择性地渗透蒸发热的不对称复合膜,所述不对称复合膜包括:

多孔基底,所述多孔基底包括相对的第一主表面和第二主表面以及多个孔;以及

设置于所述孔的至少一些中的填孔聚合物,从而在所述多孔基底内形成具有一定厚度的层,其中位于所述第一主表面处或邻近所述第一主表面处的所述填孔聚合物的量大于位于所述第二主表面处或邻近所述第二主表面处的所述填孔聚合物的量,其中所述填孔聚合物包含一种或多种聚合物添加剂,所述一种或多种聚合物添加剂:(a)对所述填孔聚合物具有强亲和力,以致所述填孔聚合物由所述聚合物添加剂强化;和(b)进入含起始材料的所述多孔基底的孔,从而形成互穿聚合物网络,并且所述聚合物添加剂选自聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酰胺或其共聚物、聚环氧乙烷、聚乙烯醇、聚(乙烯-共-乙烯醇) (EVAL)、聚(N-乙烯基吡咯烷酮) 以及它们的混合物或共聚物;

其中所述填孔聚合物对醇的渗透性比对汽油的渗透性更大,但不溶于醇或汽油中。

2. 根据权利要求1所述的不对称复合膜,其中所述多孔基底包括纳米多孔层。

3. 根据权利要求2所述的不对称复合膜,其中所述多孔基底包括微孔层。

4. 根据权利要求3所述的不对称复合膜,其中所述多孔基底包括大孔层。

5. 根据权利要求1所述的不对称复合膜,其中所述多孔基底从一个主表面到相对的另一个主表面所测量的厚度在5μm至且包括500μm的范围内。

6. 根据权利要求1所述的不对称复合膜,其中所述聚合物添加剂的重均分子量从1,000变化至500,000,并且基于填孔聚合物加上聚合物添加剂的总量计,所述聚合物添加剂的量在0.20重量%至75重量%的范围内。

7. 根据权利要求1所述的不对称复合膜,其中用于所述填孔聚合物的起始材料包括含多官能(甲基)丙烯酸酯的单体和/或低聚物。

8. 根据权利要求7所述的不对称复合膜,其中用于所述填孔聚合物的起始材料包括含多官能(甲基)丙烯酸酯的单体和/或低聚物,所述含多官能(甲基)丙烯酸酯的单体和/或低聚物选自:聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、硅氧烷二丙烯酸酯、硅氧烷六丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、羟甲基丙烯酸酯、1H,1H,6H,6H-全氟羟基二丙烯酸酯、聚氨酯二丙烯酸酯、聚氨酯六丙烯酸酯、聚氨酯三丙烯酸酯、聚合物四官能丙烯酸酯、聚酯五丙烯酸酯、环氧二丙烯酸酯、聚酯三丙烯酸酯、聚酯四丙烯酸酯、胺改性的聚酯三丙烯酸酯、烷氧基化脂族二丙烯酸酯、乙氧基化双酚二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三丙烯酸酯、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)以及这些单体和/或低聚物的组合。

9. 根据权利要求1所述的不对称复合膜,其中用于所述填孔聚合物的起始材料包含带电单体。

10. 根据权利要求1所述的不对称复合膜,其中所述填孔聚合物具有在至少30%至且包括100%范围内的醇选择性。

11. 根据权利要求1所述的不对称复合膜,其中所述填孔聚合物具有在至少310g/m²/h至且包括30kg/m²/h的范围内的平均醇渗透物通量,所用测量条件为:在至少20℃至且包括90℃范围内的进料温度,在至少20托(2.67kPa)至且包括760托(101kPa)范围内的渗透物真空压力,在至少10psi (69kPa)至且包括100psi (690kPa)范围内的进料压力,以及在至少2%至

且包括20%范围内的在进料混合物中的醇浓度。

12. 一种用于从醇与汽油的混合物中分离醇的滤筒,所述滤筒包括根据权利要求1至11中任一项所述的不对称复合膜。

13. 一种从醇与汽油的混合物中分离醇的方法,所述方法包括使所述混合物与根据权利要求1至11中任一项所述的不对称复合膜接触。

14. 一种燃料分离系统,其包括根据权利要求12所述的用于从醇与汽油的混合物中分离醇的滤筒。

复合膜及其使用方法

[0001] 相关专利申请

[0002] 本专利申请要求于2013年12月30日提交的美国临时专利申请序列号61/921,640的权益,该专利全文以引用方式并入本文中。

背景技术

[0003] 分离膜虽众所周知,但是,对于有效的复合膜却有持续需求。

发明内容

[0004] 本发明提供了复合膜以及这种膜在分离技术中的使用方法。一般来讲,复合膜包括多孔基底(即,可包括一个或多个层的支撑基底),该多孔基底包括相对的第一主表面和第二主表面及多个孔;以及设置于所述多个孔的至少一些中的填孔聚合物,从而在多孔基底内形成具有一定厚度的层。在某些实施方案中,所述层为连续层。对于不对称复合膜而言,位于第一主表面处或邻近第一主表面处的聚合物量大于位于第二主表面处或邻近第二主表面处的聚合物量。

[0005] 这些膜尤其可用于从包含第一液体和第二液体的混合物中选择性地渗透蒸发第一液体,一般来讲这是因为填孔聚合物对第一液体的渗透性比对第二液体的渗透性更大。此外,填孔聚合物不可溶于第一液体或第二液体中。

[0006] 在一个实施方案中,本发明提供了不对称复合膜,其用于从醇和汽油混合物中选择性地渗透蒸发醇。不对称复合膜包括:多孔基底,其具有相对的第一主表面和第二主表面及多个孔;以及设置于所述孔的至少一些中的填孔聚合物,从而在多孔基底内形成具有一定厚度的层,并且位于第一主表面处或邻近第一主表面处的聚合物量大于位于第二主表面处或邻近第二主表面处的聚合物量,其中聚合物对醇的渗透性比对汽油的渗透性更大,但不溶于醇或汽油。

[0007] 这些膜可包括在滤筒中,该滤筒可为系统诸如弹性燃料发动机的一部分。

[0008] 本发明还提供了一些方法。例如,本发明提供了一种从第一液体(例如,醇)和第二液体(例如汽油)的混合物中分离第一液体(例如,醇)的方法,该方法包括使所述混合物与如本文所述的复合膜(优选为不对称复合膜)接触。

[0009] 术语“聚合物”和“聚合物材料”包括但不限于,有机均聚物、共聚物例如嵌段、接枝、无规和间规共聚物、三元共聚物等,以及它们的共混物和修改形式。此外,除非另外明确限制,否则术语“聚合物”应包括所述材料所有可能的几何构型。这些构型包括但不限于,全同立构、间同立构和无规立构对称。

[0010] 在本文中,术语“包括”及其变型形式在说明书和权利要求中出现这些术语的地方不具有限制的含义。此类术语将理解为暗示包括所陈述的步骤或要素或者步骤或要素组,但不排除任何其他步骤或要素或者步骤或要素组。所谓“由……组成”是指包括并且限于短语“由……组成”随后的内容。因此,短语“由……组成”指示列出的要素为需要的或强制的,并且不可存在其他要素。所谓“基本上由……组成”是指包括在该短语之后所列

出的任何要素，并且限于不妨碍或有助于本公开中对所列要素规定的活性或作用。因此，短语“基本上由……组成”指示所列要素是所需的或强制性的，但其他要素是任选的并且可存在或可不存在，取决于它们是否实质上影响所列要素的活性或作用。

[0011] 词语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可提供某些益处的本公开的权利要求。然而，在相同的情况或其他情况下，其他权利要求也可能是优选的。此外，对一个或多个优选的权利要求的表述并不意味着其他权利要求是不可用的，并且并非旨在将其他权利要求排除在本公开的范围之外。

[0012] 在本申请中，术语诸如“一个”、“一种”、“该”和“所述”并非仅旨在指单一实体，而是包括一般类别，其具体示例可用于举例说明。术语“一个”、“一种”、“该”和“所述”与术语“至少一种”互换使用。后接列表的短语“…中的至少一个(种)”和“包含…中的至少一个(种)”是指列表中项目中的任一项以及列表中两项或更多项的任意组合。

[0013] 如本文所用，术语“或”通常按其通常的意义使用，包括“和/或”，除非内容清楚地指出并非如此。

[0014] 术语“和/或”意指所列要素中的一个或全部，或者所列要素中的任何两个或更多个的组合。

[0015] 另外，本文所有数值假定通过术语“约”修饰，并且在某些实施方案中优选地通过术语“精确地”修饰。如本文所用，关于测得的量，术语“约”是指测得的量中如进行测量并一定程度地小心的技术人员将预期的与测量的目标和所用测量设备的精确度相称的偏差。在本文中，“最多至”某个数字(例如，最多至50)包括该数字(例如，50)在内。

[0016] 另外，本文通过端点表述的数值范围包括该范围内包含的所有数字以及端值(例如，1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。

[0017] 如本文所用，术语“室温”是指20°C至25°C，或22°C至25°C的温度。

[0018] 本公开的上述发明内容并非旨在描述本公开的每个所公开的实施方案或每种实施方式。以下具体实施方式更为具体地举例说明了示例性实施方式。在本专利申请的全文的若干处，通过示例列表提供了指导，这些示例可以各种组合使用。在每种情况下，引用的列表都只用作代表性的组，并且不应理解为排他性列表。

附图说明

[0019] 图1是本发明的示例性多孔基底10和不对称复合膜30的示意性剖视图。

[0020] 图2是包括本发明的示例性复合膜的模块的侧面透视图。

[0021] 图3示出了包括本发明的示例性复合膜的示例性燃料分离系统的示意图。

[0022] 图4示出了真空渗透蒸发测试装置的示意图。

[0023] 图5是GC响应面积与醇浓度($y=45948x; R^2=0.9988$)的图。

[0024] 图6是用于制备实施例1复合膜的多孔基底的小孔侧SEM照片(3000x)。

[0025] 图7是用于制备实施例1复合膜的多孔基底的大孔侧SEM照片(3000x)。

[0026] 图8是根据实施例1复合膜的受照射的填孔侧SEM照片(3000x)。

[0027] 图9是根据实施例1复合膜的未受照射侧的SEM照片(3000x)。

[0028] 图10是根据实施例6的多孔基底横截面的TEM图像。

[0029] 图11是根据实施例6的不对称复合膜横截面的TEM图像。

[0030] 图12示出了根据实施例23制备的本发明的不对称复合膜的横截面图像。

具体实施方式

[0031] 本发明提供了复合膜(优选不对称复合膜),其包括多孔基底和填孔聚合物。多孔基底具有相对的第一主表面和第二主表面及多个孔。填孔聚合物被设置于所述孔的至少一些中。

[0032] 在其中复合膜是不对称复合膜的某些实施方案中,位于第一主表面处或邻近第一主表面处的填孔聚合物的量大于位于第二主表面处或邻近第二主表面处的填孔聚合物的量。因此,相对于在整个多孔基底厚度上的填孔聚合物的量,复合膜是不对称的。

[0033] 此类复合膜可用于各种分离方法中,包括渗透蒸发、气体分离、蒸汽渗透和有机溶剂纳米过滤。本发明优选的不对称复合膜尤其可用于渗透蒸发方法中。

[0034] 渗透蒸发是一种涉及膜与液体在进料侧或上游侧接触,并与蒸汽在“渗透”侧或下游侧接触的过程。一般来讲,在膜的蒸汽侧施加真空和/或惰性气体,以便为过程提供驱动力。通常,下游压力低于渗透物的饱和压力。

[0035] 蒸汽渗透与渗透蒸发非常类似,不同的是在膜的进料侧与蒸汽接触而不是与液体接触。因为适用于渗透蒸发分离的膜通常也适用于蒸汽渗透分离,因此术语“渗透蒸发”的使用可涵盖“渗透蒸发”和“蒸汽渗透”。

[0036] 渗透蒸发可用于汽油的脱硫、有机溶剂的脱水、芳香化合物或组分的分离,以及除去水溶液中的挥发性有机化合物。在本发明的某些实施方案中,不对称复合膜可用于从醇和汽油混合物中渗透蒸发醇。

[0037] 需要高选择性膜。传统的复合膜包括承载在下面的多孔支撑体上的选择性薄聚合物涂层。这些选择性层将吸收混合物中待分离的引起其溶胀的一种或多种组分。溶胀不仅降低机械强度,还影响膜性能。化学交联密度或不可透过的物理区域的引入可在一定程度上抑制材料溶胀,但却降低其渗透性。因此,当前的挑战是创建一种具有有效的渗透蒸发性能和机械强度的膜。另外,施涂非常薄的涂层而不产生缺陷或针孔具有一定的挑战性。本发明的一种或多种复合膜解决了这些难题中的一个或多个,并实现了特性之间的适当平衡。

[0038] 一般来讲,本发明的复合膜包括多孔基底(即,可为一个或多个多孔层形式的支撑基底),该多孔基底包括相对的第一主表面和第二主表面及多个孔;以及设置于所述多个孔的至少一些中的填孔聚合物,从而在多孔基底内形成具有一定厚度的层。在某些实施方案中,填孔聚合物层优选为连续层。位于不对称复合膜的第一主表面处或邻近第一主表面处的聚合物的量大于位于第二主表面处或邻近第二主表面处的聚合物的量。

[0039] 参见图1,带中间层20和25的示例性多孔基底10(图1A)和示例性不对称复合膜30(图1C)的示意图以垂直剖视图示出。具有第一主表面18和第二主表面19的示例性多孔基底10包括三层,即纳米多孔层12、微孔层14和大孔层16(图1A)。在处理过程中,可形成不同的中间层。中间层的两个示例在图1B中示为20和25。多孔基底10可用可固化填孔聚合物组合物24完全饱和以形成中间层20(图1B的顶片),或者多孔基底10可仅部分填充有可固化填孔聚合物组合物24以形成中间层25(图1B的底片)。也就是说,可固化填孔聚合物组合物24可设置于所述多个孔的至少一些中。当可固化(即可聚合和/或可交联)填孔聚合物组合物24被暴露于辐射源(诸如紫外线辐射源)并固化(即聚合和/或交联),并且(如果有未固化填孔

聚合物组合物的话)洗掉未固化填孔聚合物组合物时,便形成填孔聚合物层26。也就是说,无论多孔基底最初完全(如在中间层20)用填孔聚合物饱和,还是仅部分(如在中间层25)用填孔聚合物填充,当其发生固化并洗掉未固化部分时,便形成聚合物层26。在某些实施方案中,这种聚合物层26具有一定厚度,并在多孔基底10之中形成,以致位于第一主表面18处或邻近第一主表面18处的聚合物的量大于位于第二主表面19处或邻近第二主表面19处的聚合物的量,由此形成本发明的示例性不对称复合膜30(图1C)。

[0040] 在多孔基底10中,这些孔竖直地互连(即,在多孔基底10的整个厚度“T”上,参见图1A)。在某些优选的实施方案中,多孔基底10的这些孔沿维度“H”水平地互连(例如,如在微滤膜中)(参见图1A)。在此类实施方案中,由填孔聚合物24形成的填孔聚合物层26(图1C)优选为连续层。如果多孔基底10的这些孔并非全部水平地互连(沿维度“H”),则层26是不连续的(即,填孔聚合物在多孔基底之中形成多个离散区域)。应当理解,维度“H”通常是指多孔基底的平面,且为基底的水平层面上示例的所有不同的水平维度(以垂直剖视图示出)。无论层26是连续的还是不连续的,对于不对称复合膜而言,位于第一主表面18处或邻近第一主表面18处的填孔聚合物的量大于位于第二主表面19处或邻近第二主表面19处的聚合物的量。

[0041] 作为一个具体示例,请参见图12,其示出了根据实施例23制备的本发明的不对称复合膜240的横截面图像。在该实施方案中,不对称复合膜240包括一层纳米多孔基底242。填孔聚合物示于连续层244中。

[0042] 如本文所用,连续层是指基本上连续的层以及完全连续的层。基本上连续的层是这样的层:其足够的连续以致不对称复合膜能够从第一液体(例如醇)与第二液体(例如汽油)的混合物中选择性地渗透蒸发所需量的第一液体。具体地讲,复合膜(带有填孔聚合物的“连续层”)的通量和选择性对使用膜的特定系统是足够的。

[0043] 这些膜尤其可用于从包含第一液体和第二液体的混合物中选择性地渗透蒸发第一液体,一般来讲这是因为填孔聚合物对第一液体的渗透性比对第二液体的渗透性更大。此外,填孔聚合物不可溶于第一液体或第二液体中。

[0044] 在某些实施方案中,第一液体可为水、醇(诸如乙醇、甲醇、1-丙醇、2-丙醇、1-甲氧基-2丙醇或丁醇)或含有机硫的化合物(诸如噻吩、四氢噻吩、苯并噻吩、2-甲基噻吩或2,5-二甲基噻吩)。

[0045] 在某些实施方案中,第二液体可为汽油、苯、醚(诸如甲基-叔丁基醚、乙基-叔丁基醚)或己烷、环己烷。

[0046] 在某些实施方案中,第一液体为醇,第二液体为汽油。因此,在本发明的一个实施方案中,提供了不对称复合膜,其用于从醇和汽油混合物中选择性地渗透蒸发醇。这种不对称复合膜包括:多孔基底,其具有相对的第一主表面和第二主表面及多个孔;以及设置于所述孔的至少一些中的填孔聚合物,从而形成具有一定厚度的连续层,并且位于第一主表面处或邻近第一主表面处的聚合物的量大于位于第二主表面处或邻近第二主表面处的填孔聚合物的量,其中聚合物对醇的渗透性比对汽油的渗透性更大,但不溶于醇或汽油。

[0047] 多孔基底

[0048] 多孔基底自身可以是不对称的或对称的。多孔基底可包括一层或多层。例如,可为两层、三层、四层或更多层。在一些实施方案中,多孔基底为疏水性的。在其他实施方案中,

多孔基底为亲水性的。

[0049] 如果多孔基底是不对称的(在与填孔聚合物混合之前),则第一主表面和第二主表面具有孔形态不同的多孔结构。例如,多孔基底可在整个其厚度上具有不同孔径的孔。类似地,如果多孔基底是对称的(在与填孔聚合物混合之前),主表面具有多孔结构,其中它们的孔形态是相同的。例如,多孔基底可在整个其厚度上具有相同孔径的孔。

[0050] 参见图1A,所示不对称的基底在第一主表面18和第二主表面19处具有不同孔形态。更具体地讲,多孔基底包括三层,每层具有不同的孔径,使得总体基底在其整个厚度“T”上具有不同孔径的孔。在某些实施方案中,单独的纳米多孔层12可用作多孔基底。在此类实施方案中,多孔基底为对称的。

[0051] 合适的多孔基底包括例如膜、多孔膜、织造料片、非织造料片、中空纤维等等。例如,多孔基底可由一个或多个层制成,这些层包括膜、多孔膜、微滤膜、超滤膜、纳米过滤膜、织造材料和非织造材料。可用于上述每个载体的材料实质上可为有机的(诸如下列有机聚合物)、无机的(诸如铝、钢和烧结金属和/或陶瓷和玻璃)或它们的组合。例如,多孔基底可由聚合物材料、陶瓷和玻璃材料、金属等,或它们的组合(即,混合物和共聚物)形成。

[0052] 在本发明的复合膜中,优选耐受热汽油环境并为复合膜提供足够机械强度的材料。特别优选彼此具有良好粘附性的材料。在某些实施方案中,多孔基底优选为聚合物多孔基底。

[0053] 合适的聚合物材料包括,例如聚苯乙烯、聚烯烃、聚异戊二烯、聚丁二烯、氟化聚合物(例如,聚偏二氟乙烯(PVDF)、乙烯-共-三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)、聚四氟乙烯(PTFE))、聚氯乙烯、聚酯、聚酰胺(例如,各种尼龙)、聚酰亚胺、聚醚、聚(醚砜)、聚(砜)、聚(苯砜)、聚苯醚、聚苯硫醚(PPS)、聚(醋酸乙烯酯)、醋酸乙烯酯的共聚物、聚(磷腈)、聚(乙烯基酯)、聚(乙烯基醚)、聚(乙烯基醇)、聚碳酸酯、聚丙烯腈、聚对苯二甲酸乙二醇酯、纤维素及其衍生物(诸如醋酸纤维素和硝酸纤维素)等,或它们的组合(即混合物或共聚物)。

[0054] 合适的聚烯烃包括例如聚(乙烯)、聚(丙烯)、聚(1-丁烯)、乙烯和丙烯的共聚物、 α 烯烃共聚物(例如1-丁烯、1-己烯、1-辛烯和1-癸烯的共聚物)、聚(乙烯-共-1-丁烯)、聚(乙烯-共-1-丁烯-共-1-己烯)等或它们的组合(即混合物或共聚物)。

[0055] 合适的氟化聚合物包括例如聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚(氟乙烯)、聚(偏二氟乙烯)、偏二氟乙烯的共聚物(例如聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯))、三氟氯乙烯的共聚物(例如乙烯-共-三氟氯乙烯共聚物)、聚四氟乙烯等或它们的组合(即混合物或共聚物)。

[0056] 合适的聚酰胺包括,例如,聚(亚氨基(1-氧代六亚甲基))、聚(亚氨基己二酰基亚氨基六亚甲基)、聚(亚氨基己二酰基亚氨基十亚甲基)、聚己内酰胺等或它们的组合。

[0057] 合适的聚酰亚胺包括,例如,聚(均苯四甲酰亚胺)、聚醚酰亚胺等等。

[0058] 合适的聚(醚砜)包括例如聚(二苯醚砜)、聚(二苯砜-共-二苯醚砜)等或它们的组合。

[0059] 合适的聚醚包括,例如聚醚醚酮(PEEK)。

[0060] 这些材料可以是光敏的或非光敏的。光敏多孔基底材料可作为光引发剂,并生成自由基,这些自由基在辐射源(诸如紫外线辐射)的作用下引发聚合,使得填充的聚合物可共价结合到多孔基底上。因此,填孔聚合物之间的交联对于将填充的聚合物强效保持到基底上来讲并不是必需的,因为这可导致聚合物键合或结合到基底壁上。合适的光敏材料包

括例如,聚砜、聚醚砜、聚苯砜、PEEK、聚酰亚胺和PPS。光敏材料优先用于纳米多孔层。

[0061] 合适的多孔基底可具有多种孔径的孔。例如,合适的多孔基底可包括纳米多孔膜、微孔膜、微孔非织造/织造料片、微孔织造料片、微孔纤维、纳米纤维料片等。在一些实施方案中,多孔基底可具有不同孔径(如,微孔、纳米孔等等)的组合。在一个实施方案中,多孔基底为微孔的。

[0062] 在一些实施方案中,多孔基底包括可具有小于10微米(μm)的平均孔径的孔。在其他实施方案中,多孔基底的平均孔径可小于5 μm 、小于2 μm 或小于1 μm 。

[0063] 在其他实施方案中,多孔基底的平均孔径可大于10nm(纳米)。在一些实施方案中,多孔基底的平均孔径大于50nm、大于100nm或大于200nm。

[0064] 在某些实施方案中,多孔基底包括平均孔径在0.5nm至且包括1000 μm 范围内的孔。在一些实施方案中,多孔基底可具有在10nm至10 μm 范围内、在50nm至5 μm 范围内、在100nm至2 μm 范围内或在200nm至1 μm 范围内的平均孔径。

[0065] 在某些实施方案中,多孔基底包括纳米多孔层。在某些实施方案中,纳米多孔层邻近或限定多孔基底的第一主表面。在某些实施方案中,纳米多孔层包括孔径在0.5纳米(nm)至且包括100nm范围内的孔。根据本发明,纳米多孔层中孔的孔径可包括在0.5nm至100nm之间,增量为1nm的任何范围。例如,纳米多孔层中孔的孔径可在0.5nm至50nm之间、1nm至25nm之间、2nm至10nm之间等的范围。截留分子量(MWCO)通常用于关联孔径。也就是说,对于纳米孔来讲,聚合物标准物(截留超过90%)诸如葡聚糖、聚乙二醇、聚乙烯醇、蛋白、聚苯乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)的分子量可用于表征孔径。例如,多孔基底的一个供应商采用标准测试,诸如使用聚乙烯醇的ASTM E1343-90-2001来评估孔径。

[0066] 在某些实施方案中,多孔基底包括微孔层。在某些实施方案中,微孔层邻近或限定多孔基底的第一主表面。在某些实施方案中,微孔层包括孔径在0.01 μm 至且包括20 μm 范围内的孔。根据本发明,微孔层中孔的孔径可包括在0.01 μm 至20 μm 之间,增量为0.05 μm 的任何范围。例如,微孔层中孔的孔径可在0.05 μm 至10 μm 、0.1 μm 至5 μm 、或0.2 μm 至1 μm 等的范围内。一般来讲,可通过压汞法测定微孔层中孔的平均或最大孔径,通过起泡点孔径测量法来测定最大孔,通过扫描电子显微镜法(SEM)和/或原子力显微镜法(AFM)测定平均/最大孔径。

[0067] 在某些实施方案中,多孔基底包括大孔层。在某些实施方案中,大孔层邻近或限定多孔基底的第一主表面。在某些实施方案中,大孔层嵌入两个微孔层之间,例如可获自3M净化公司(3M Purification Inc.)的BLA020膜。

[0068] 在某些实施方案中,大孔层包括孔径为1 μm 至1000 μm 范围内的孔。根据本发明,大孔层中孔的孔径可包括在1 μm 至且包括1000 μm ,增量为1 μm 的任何范围。例如,大孔基底中孔的孔径可在1 μm 至500 μm 、5 μm 至300 μm 、或10 μm 至100 μm 等的范围内。一般来讲,可通过扫描电子显微镜法或光学显微镜,或者使用用于非织造物的孔径仪测定大孔层中孔的孔径。

[0069] 通常至少优选大孔层,因为与微孔或纳米多孔结构相比,大孔不仅具有更小的蒸汽传递阻力,还具有附加的刚度和机械强度。

[0070] 所选择的多孔基底的厚度可取决于膜的预期应用。一般来讲,多孔基底的厚度(图1A中的“T”)可大于10微米(μm)。在一些实施方案中,多孔基底的厚度可大于1,000 μm 、或大于5,000 μm 。其最大厚度取决于预期用途,但通常可小于或等于10,000 μm 。

[0071] 在某些实施方案中,多孔基底具有相对的第一主表面和第二主表面,并且从一个

主表面到相对的另一个主表面所测量的厚度在5 μm 至且包括500 μm 的范围内。根据本发明，多孔基底的厚度可包括在5 μm 至500 μm 之间，增量为25 μm 的任何范围。例如，多孔基底的厚度可在50 μm 至400 μm 、100 μm 至300 μm 、或150 μm 至250 μm 等的范围内。

[0072] 在某些实施方案中，纳米多孔层具有在0.01 μm 至且包括10 μm 范围内的厚度。根据本发明，纳米多孔层的厚度可包括在0.01 μm 至10 μm 之间，增量为50nm的任何范围。例如，纳米多孔层的厚度可在50nm至5000nm、100nm至3000nm、或500nm至2000nm等的范围内。

[0073] 在某些实施方案中，微孔层具有在5 μm 至且包括300 μm 范围内的厚度。根据本发明，微孔层的厚度可包括在5 μm 至300 μm 之间，增量为5 μm 的任何范围。例如，微孔层的厚度可在5 μm 至200 μm 、10 μm 至200 μm 、或20 μm 至100 μm 等的范围内。

[0074] 在某些实施方案中，大孔层具有在25 μm 至且包括500 μm 范围内的厚度。根据本发明，大孔层的厚度可包括在25 μm 以上至500 μm 之间，增量为25 μm 的任何范围。例如，大孔基底的厚度可在25 μm 至300 μm 、25 μm 至200 μm 、或50 μm 至150 μm 等的范围内。

[0075] 在某些实施方案中，多孔基底中可存在从一层到四层的任意组合。每层的单独厚度可在5nm至1500 μm 的范围内。

[0076] 在某些实施方案中，每层可具有在0.5%至且包括95%的范围内的孔隙度。

[0077] 填孔聚合物

[0078] 一般来讲，填孔聚合物在使用过程中与其接触的液体中不溶解。更具体地讲，填孔聚合物对第一液体的渗透性比对第二液体的渗透性更大，但不溶于第一液体或第二液体。如本文所用，聚合物被视为不溶于第一液体(具体地讲，醇)或第二液体(具体地讲，汽油)中，即使有少量的聚合物溶于这些液体中。

[0079] 在某些实施方案中，填孔聚合物为填孔聚合物层26(图1C)的形式，该填孔聚合物层形成多孔基底的第一主表面18的至少一部分。在某些实施方案中，填孔聚合物为填孔聚合物层的形式，该填孔聚合物层具有暴露的主表面(涂覆多孔基底的第一主表面)，以及设置于多孔基底的相对第一主表面与第二主表面之间的相对主表面。在某些实施方案中，填孔聚合物层的暴露的主表面涂覆多孔基底的所有第一主表面。

[0080] 在某些实施方案中，填孔聚合物除了在基底的孔中，也在基底的顶部表面上形成涂层(即覆盖物)。这种涂层可为1微米厚。这种顶部涂层可以是连续的或不连续的。

[0081] 也就是说，如本文所用，对填孔聚合物层涂覆或覆盖多孔基底的第一主表面的任何参考包括填孔聚合物层涂覆多孔基底第一主表面的所有，基本上所有或仅一部分。填孔聚合物层被视为基本上涂覆多孔基底的整个第一主表面(即，基本上连续)，当充分涂覆多孔基底的第一主表面时，复合膜便能够从第一液体(如醇)和第二液体(如汽油)的混合物中选择性地渗透蒸发所需量的第一液体。

[0082] 在某些实施方案中，填孔聚合物层具有在10nm至且包括20,000nm范围内的厚度。更具体地讲，填孔聚合物层的厚度可包括在10nm至20,000nm之间，增量为1nm的任何范围。例如，填孔聚合物层的厚度可在11nm至5999nm、20nm至6000nm、或50nm至5000nm等的范围内。

[0083] 填孔聚合物可进行交联，并可接枝到多孔(基底)膜(例如，其可为纳米多孔层的形式)，或者可进行交联并接枝到多孔基底(例如纳米多孔层)。

[0084] 在某些实施方案中，填孔聚合物可在醇(例如乙醇)而不是汽油的存在下溶胀。当

填孔聚合物在醇的存在下溶胀时,所得醇溶胀的聚合物可称为凝胶。

[0085] 在某些实施方案中,填孔聚合物的起始材料包括可聚合材料,诸如烯键式不饱和单体和/或低聚物。

[0086] 在某些实施方案中,填孔聚合物的起始材料包括含(甲基)丙烯酸酯的单体和/或低聚物。合适的含(甲基)丙烯酸酯的单体和/或低聚物可选自:聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、硅氧烷二丙烯酸酯、硅氧烷六丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、羟甲基丙烯酸酯、1H,1H,6H,6H-全氟羟基二丙烯酸酯、聚氨酯二丙烯酸酯、聚氨酯六丙烯酸酯、聚氨酯三丙烯酸酯、聚合物四官能丙烯酸酯、聚酯五丙烯酸酯、环氧二丙烯酸酯、聚酯三丙烯酸酯、聚酯四丙烯酸酯、胺改性的聚酯三丙烯酸酯、烷氧基化脂族二丙烯酸酯、乙氧基化双酚二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三丙烯酸酯和2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)。这些单体和/或低聚物的各种组合可用于形成填孔聚合物。

[0087] 在某些实施方案中,含(甲基)丙烯酸酯的单体和/或低聚物可选自:聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、硅氧烷二丙烯酸酯、硅氧烷六丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、羟甲基丙烯酸酯、1H,1H,6H,6H-全氟羟基二丙烯酸酯和聚酯四丙烯酸酯。这些单体和/或低聚物的各种组合可用于形成填孔聚合物。

[0088] 在某些实施方案中,起始单体和/或低聚物包括下列物质中的一者或更多者:

[0089] (a) 含二(甲基)丙烯酰基的化合物,诸如二丙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化(10)双酚A二丙烯酸酯、乙氧基化(3)双酚A二丙烯酸酯、乙氧基化(30)双酚A二丙烯酸酯、乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯、羟基新戊醛改性的三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇(200)二丙烯酸酯、聚乙二醇(400)二丙烯酸酯、聚乙二醇(600)二丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯和三丙二醇二丙烯酸酯;

[0090] (b) 含三(甲基)丙烯酰基的化合物,例如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三丙烯酸酯(如乙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化(6)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化(9)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化(20)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、季戊四醇三丙烯酸酯、丙氧基化三丙烯酸酯(如丙氧基化(3)甘油基三丙烯酸酯、丙氧基化(5.5)甘油基三丙烯酸酯、丙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化(6)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;

[0091] (c) 含更高官能度(甲基)丙烯酰基的化合物(即高于三官能),诸如双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、二戊赤藓醇五丙烯酸酯、乙氧基化(4)季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯和己内酯改性的二戊赤藓醇六丙烯酸酯;

[0092] (d) 含低聚(甲基)丙烯酰基的化合物,例如聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、硅氧烷丙烯酸酯、前述物质的聚丙烯酰胺类似物,以及它们的组合(这些化合物可获自多个供应商,例如美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer Company, Exton, PA)、佐治亚州士麦那的优时比化学公司(UCB Chemicals

[0093] Corporation, Smyrna, GA)和威斯康星州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI));

[0094] (e) 含全氟烷基甲基(丙烯酰基)的化合物,诸如1H,1H,6H,6H-全氟羟基二丙烯酸酯、1H,1H-2,2,3,3,4,4-七氟丁基丙烯酸酯和全氟环己基丙烯酸甲酯;

[0095] (f) 含带电的甲基(丙烯酰基)的化合物,诸如丙烯酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)和[3-(甲基丙烯酰胺)丙基]三甲基氯化铵溶液;以及

[0096] (g) 含极性甲基(丙烯酰基)的化合物,诸如(甲基)丙烯酸酯-2-羟乙酯(HEMA)、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、(甲基)丙烯酰胺和甲基丙烯酸甘油酯。

[0097] 在某些实施方案中,填孔聚合物为聚乙二醇(PEG)聚合物或共聚物。

[0098] 在某些实施方案中,填孔聚合物包含多量的交联多官能(甲基)丙烯酸酯。例如,本发明的不对称复合膜可包括:多孔基底,其具有相对的第一主表面和第二主表面及多个孔;以及设置于所述孔的至少一些中的填孔聚合物,从而形成具有一定厚度的连续层,并且位于第一主表面处或邻近第一主表面处的填孔聚合物的量大于位于第二主表面处或邻近第二主表面处的填孔聚合物的量,其中填孔聚合物包含多量的交联多官能(甲基)丙烯酸酯。

[0099] 在某些实施方案中,填孔聚合物可包括添加剂,诸如聚合物添加剂、颗粒、光引发剂或它们的组合。

[0100] 在一些实施方案中,填孔聚合物可包括一种或多种聚合物添加剂(即,这样的添加剂:是一种聚合物但不可进一步聚合)。这样的聚合物添加剂的示例包括:聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酰胺或其共聚物、聚环氧乙烷、聚乙烯醇、聚(乙烯-共-乙烯醇)(EVAL)、聚(N-乙烯基吡咯烷酮)以及它们的组合(即,它们的混合物或共聚物)。任选的聚合物添加剂优选对填孔聚合物具有强亲和力,以致填孔聚合物可由聚合物添加剂强化。聚合物添加剂优选进入含可聚合起始材料的孔,从而形成互穿聚合物网络。据信,填孔聚合物的溶胀进一步由于这种互穿聚合物网络(一种聚合物与另一种聚合物网络在聚合物尺度上交织在一起)的形成而受到限制。聚合物添加剂的分子量(重均分子量)通常从1,000变化至500,000。基于填孔聚合物加上聚合物添加剂的总量计,聚合物添加剂的量可为至少0.20重量%,或至少1重量%,或至少2.5重量%。基于填孔聚合物加上聚合物添加剂的总量计,聚合物添加剂的量可为最多至5重量%,或最多至25重量%,或最多至75重量%。

[0101] 在一些实施方案中,填孔聚合物可包括颗粒或多个颗粒。合适的颗粒的示例包括胶态二氧化硅、胶态二氧化钛、胶态氧化锆、胶态氧化铝、胶态氧化钒、胶态氧化铬、胶态氧化铁、胶态氧化锑、胶态氧化锡以及它们的混合物。在某些实施方案中,此类颗粒可具有2nm至50nm的粒度。它们可用作桥以预防填充的聚合物的塌缩,以及/或者对特定液体(例如乙醇)具有选择性。

[0102] 其他可包括在填孔聚合物中的可选添加剂包括光引发剂。示例性的用于引发(甲基)丙烯酸酯的自由基聚合的光引发剂例如包括安息香及其衍生物,诸如 α -甲基安息香、 α -苯基安息香、 α -烯丙基安息香、 α -苄基安息香;安息香醚,诸如安息香双甲醚(例如,可以商品名IRGACURE 651得自纽约州塔里敦的汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, N.Y.))、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香正丁基醚;苯乙酮及其衍生物,例如2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(例如,可以商品名DAROCUR 1173得自汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemicals))和1-羟基环己基苯基甲酮(例如,可以商品名IRGACURE 184得自汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemicals));2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮(例如,可以IRGACURE 907得自汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemicals));

2-苯基-2-(二甲氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮

[0103] (例如,可以商品名IRGACURE 369得自汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemicals))。其他可用的光引发剂包括:新戊偶姻乙醚;茴香偶姻乙醚;蒽醌类,诸如蒽醌、2-乙基蒽醌、1-氯蒽醌、1,4-二甲基蒽醌、1-甲氧基蒽醌、苯并蒽醌卤代甲基三嗪;苯甲酮及其衍生物;碘鎘盐和锍盐;钛络合物,诸如双(η_5 -2,4-环戊二烯-1-基)-双[2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基]钛(以商品名CGI 784获得);4-溴甲基硝基苯;一酰基膦和二酰基膦(例如,可以IRGACURE 1700、IRGACURE 1800、IRGACURE 1850和DAROCUR 4265得自汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemicals))。

[0104] 制备复合膜的方法

[0105] 熟知的技术可用于制备本发明的不对称复合膜。

[0106] 通常,可固化填孔聚合物组合物(即,“填孔聚合物涂覆溶液”或只是“填孔涂覆溶液”)可由一种或多种单体和/或低聚物以及任选的溶于合适量的液体(例如,去离子水或有机溶剂)中的添加剂制备。如果使用了有机溶剂,则有机溶剂可包括癸二酸二丁酯、三乙酸甘油酯、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇等。优选的是,有机溶剂是挥发性有机溶剂,以便使溶液容易饱和或扩散到所述孔中。

[0107] 可通过多种技术诸如浸涂、凹版涂覆、模涂、槽式涂覆等将填孔涂覆溶液施涂到所述多孔基底上。单体和/或低聚物的浓度可在0.5%至100%的范围内。可将含极性基团或带电基团的单体(诸如2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸(AMPS))加到涂覆溶液中以提高乙醇选择性。

[0108] 例如,多孔基底可在填孔聚合物(例如,聚乙二醇二丙烯酸酯)的单体和/或低聚物溶于去离子水的填孔涂覆溶液中饱和。通常,所述基底可在辐射之前或之后与液体(例如挥发性有机溶剂)分离。优选的是,当从溶液中移除时,所述基底便可暴露于辐射,诸如紫外线辐射。这可(例如)在输送带上完成。可洗掉任何未固化的填孔涂覆溶液,然后干燥复合膜。

[0109] 可商购获得的多孔基底可与湿润剂,诸如甘油一起提供,该润湿剂填充和/或涂覆所述基底的孔。通常,通过此举来例如防止小孔在干燥和存储过程中塌缩。在使用之前可洗掉或不洗掉这种润湿剂。但是,通常用填孔涂覆溶液填充这些孔的过程中便将润湿剂洗掉。

[0110] 用于制备本发明优选的不对称复合膜的合适方法在国际公布No.WO 2010/002501 (Zhou等人)中有所描述。

[0111] 用途

[0112] 本发明的复合膜,具体地讲不对称复合膜可用于各种分离方法中,包括渗透蒸发、蒸汽渗透、气体分离、纳米过滤和有机溶剂纳米过滤。本发明的复合膜,特别是不对称复合膜尤其可用于渗透蒸发方法中。渗透蒸发可用于汽油的脱硫、有机溶剂的脱水、芳香组分的分离,以及除去水溶液中的挥发性有机化合物。

[0113] 本发明优选的方法涉及将复合膜,特别是不对称复合膜用于渗透蒸发,特别是从醇和汽油混合物中渗透蒸发醇。

[0114] 熟知的分离技术可与本发明的复合膜配合使用。例如,纳米过滤技术在美国专利公布No.2013/0118983 (Linvigston等人)、美国专利公布No.7,247,370 (Childs等人)和美国专利公布No.2002/0161066 (Remigy等人)中有所描述。渗透蒸发技术在美国专利No.7,604,746 (Childs等人)和EP 0811420 (Apostel等人)中有所描述。气体分离技术在Journal

of Membrane Sciences, vol. 186, pages 97-107 (2001) (《膜科学杂志》, 第186卷, 第97-107页, 2001年) 中有所描述。

[0115] 在消耗分离过程中, 渗透蒸发分离速率通常不是恒定的。相比于接近分离结束(所选材料的进料浓度较低时), 所选材料(在这种情况下为乙醇)的进料浓度较高时渗透蒸发速度较高, 并且这一速度通常不与浓度呈线性关系。在高进料浓度下, 分离速率很高, 并且所选材料的进料浓度和通量迅速下降, 但是当达到消耗限值时, 此浓度和通量变化非常缓慢。

[0116] 本发明的分离方法中所用的典型条件包括: 从室温最高到95°C的燃料温度, 从10磅每平方英寸(psi) (69kPa) 到100psi (690kPa) 的燃料压力, 从0.1升每分钟(L/min) 到20L/min的燃料流速, 以及从20托(2.67kPa) 到环境压力(即760托(101kPa)) 的真空压力。

[0117] 复合膜的性能主要由锚固在多孔(支撑)膜的孔之中的填孔聚合物的特性决定。

[0118] 渗透蒸发膜的效率可表示为其选择性和其比通量的函数。选择性通常给出为渗透物中的渗透性更好组分的浓度与渗透性更差组分的浓度之比除以待分离的进料混合物中相应组分的浓度比:

$$[\alpha] = (y_w / y_i) / (x_w / x_i)$$

[0119] 其中, y_w 和 y_i 分别为渗透物中每种组分的含量, 并且 x_w 和 x_i 分别为进料中每种组分的含量。在一些情况下, 如果进料组分相对一致, 则将渗透物浓度定义为分离效率。

[0120] 反式膜通量是进料组成的函数。反式膜通量通常给出为每膜面积每单位时间内的渗透物的量, 例如千克/平方米/小时(kg/m²/h)。

[0121] 在本发明的某些实施方案中, 填孔聚合物具有在至少30%且包括100%范围内的醇选择性。在本文语境中, “醇选择性”是指扩散通过不对称复合膜到达膜输出侧的汽油/醇混合物中醇的量。根据本发明, 填孔聚合物的醇选择性可包括在30%至100%之间, 增量为1%的任何范围。例如, 醇选择性可在31%至99%、40%至100%、50%至95%等的范围内。

[0122] 在某些实施方案中, 复合膜中的填孔聚合物的平均醇(例如, 来自醇/汽油混合物)渗透物通量在至少0.3kg/m²/h且包括30kg/m²/h, 增量为10g/m²/h的范围内。从E10(10%乙醇)到E2(2%乙醇)标准物的平均乙醇通量在从0.2kg/m²/h至20kg/m²/h的范围内。用于此类通量测量过程的优选工艺条件为: 从20°C到95°C的进料温度, 从20托(2.67kPa)到760托(101kPa)的渗透物真空压力, 从10psi (69kPa) 到100psi (690kPa) 的进料压力, 以及从2%到20%的进料汽油中的乙醇浓度。

[0123] 在本发明的某些实施方案中, 复合膜中填孔聚合物的平均乙醇渗透物通量可在下文所示的上限值和下限值(根据实施例部分的方法1和/或方法2)之间, 增量为10g/m²/h的范围内。在某些实施方案中, 平均乙醇渗透物通量可为至少310g/m²/h, 或至少350g/m²/h, 或至少500g/m²/h。在某些实施方案中, 平均渗透物通量可为最高至30kg/m²/h, 或最高至20kg/m²/h, 或最高至10kg/m²/h。例如, 平均渗透物通量可在从310g/m²/h最高至20kg/m²/h, 或者从350g/m²/h最高至30kg/m²/h, 或者从500g/m²/h最高至10kg/m²/h等的范围内。可期望填孔聚合物的平均渗透物通量为320g/m²/h, 以适当将不对称复合膜装配到0.3至5升容积滤筒中时, 滤筒产生所需量的通量以满足系统要求。系统要求由需要乙醇通量的内燃机限定。一个示例是日本汽车工程师学会技术论文JSAE 20135048, 标题为“高效利用生物乙醇混合燃料的发动机系统研究”。

[0125] 用于此类通量测量过程的优选工艺条件为:从20°C到95°C的进料温度,从20托(2.67kPa)到760托(101kPa)的渗透物真空压力,从10psi(69kPa)到100psi(690kPa)的进料压力,以及从2%到20%的进料汽油中的乙醇浓度。

[0126] 可将本发明的复合膜结合到滤筒(即模块)中,尤其是用于从醇和汽油的混合物中分离醇的滤筒。合适的滤筒包括例如,螺旋盘绕式模块、板框式模块、管状模块、中空纤维模块、褶状滤筒等。

[0127] 图2示出了示例性模块120(具体地讲,螺旋盘绕式模块)的示意图,其包括支承管122、缠绕到支撑管122上的本发明的示例性复合膜124。在使用过程中,待分离的液体混合物(例如,醇和汽油混合物)进入模块120,并沿着箭头126的方向流入复合膜124中。当该混合物流过复合膜层时,在填孔聚合物中溶解度较小的液体(例如汽油)并不被填孔聚合物吸收,而渗透性较大的液体(例如醇)被填孔聚合物吸收并通过填孔聚合物,然后沿箭头128的方向从支撑管122的中心流出。例如,从醇/汽油混合物中分离出来的高浓度的醇(通常含少量汽油)以蒸汽和/或液体形式沿箭头128的方向从支撑管122的中心流出,并且所得混合物的醇浓度比进入复合膜的混合物中存在的醇浓度更低,所得混合物沿箭头129的方向从复合膜流出。

[0128] 在某些实施方案中,示例性的滤筒具有在200毫升(mL)或500mL至且包括5.000升(L)范围内的容积。根据本发明,滤筒的容积可包括在200mL或500mL与5.000L之间,增量为10mL的任何范围。例如,滤筒容积可在从210mL至4.990L,或从510mL至4.990L,或从300mL至5.000L,或从600mL至5.000L,或从1.000L至3.000L等的范围内。在某些实施方案中,滤筒的容积为1.000L。在某些实施方案中,滤筒的容积为0.800L。

[0129] 可将包括本发明的不对称复合膜的滤筒结合到燃料分离系统中,该燃料分离系统可用于发动机诸如混合燃料发动机中或与其一起使用。示例性的燃料分离系统示于图3中,该系统采用膜渗透蒸发方法(PV方法)来从含乙醇的汽油中分离出高乙醇级分汽油。通常,当汽油从主燃料储罐133通过热交换器131(与发动机冷却剂132连接)之后,其被引入到膜分离单元130的入口。来自膜分离单元130的低乙醇级分燃料通过散热器134冷却之后,返回到主燃料储罐133中。从膜分离单元130出来的富含乙醇的蒸汽通常通过冷凝器136,其中该蒸汽在由真空泵138产生的负压下冷凝,然后收集于乙醇罐139中。

[0130] 示例性实施方案

[0131] 实施方案1是一种用于从包含第一液体和第二液体的混合物中选择性地渗透蒸发第一液体的复合膜,不对称复合膜包括:多孔基底,其包括相对的第一主表面和第二主表面及多个孔;以及设置于所述孔的至少一些中的填孔聚合物,从而在多孔基底内形成具有一定厚度的层;其中填孔聚合物对第一液体的渗透性比对第二液体的渗透性更大,但不溶于第一液体或第二液体。相对于在整个多孔基底厚度上的填孔聚合物的量,复合膜可以是不对称的或对称的。

[0132] 实施方案2是实施方案1所述的复合膜,所述复合膜是不对称复合膜,其中位于第一主表面处或邻近第一主表面处的填孔聚合物的量大于位于第二主表面处或邻近第二主表面处的填孔聚合物的量。

[0133] 实施方案3是实施方案1或2所述的复合膜,其中第一液体是醇。

[0134] 实施方案4是根据实施方案1至3中任一项所述的复合膜,其中第二液体是汽油、

苯、醚或己烷。

[0135] 实施方案5是根据实施方案1至4中任一项所述的复合膜,其中第一液体是醇,第二液体是汽油。

[0136] 实施方案6是根据实施方案1至5中任一项所述的复合膜,其中填孔聚合物层是连续层。

[0137] 实施方案7是一种不对称复合膜,其用于从醇和汽油混合物中选择性地渗透蒸发醇,所述不对称复合膜包括:多孔基底,其包括相对的第一主表面和第二主表面及多个孔;以及设置于所述孔的至少一些中的填孔聚合物,从而在多孔基底内形成具有一定厚度的层,并且位于第一主表面处或邻近第一主表面处的填孔聚合物的量大于位于第二主表面处或邻近第二主表面处的填孔聚合物的量;其中填孔聚合物对醇的渗透性比对汽油的渗透性更大,但不溶于醇或汽油。

[0138] 实施方案8是根据实施方案7所述的不对称复合膜,其中填孔聚合物层是连续层。

[0139] 实施方案9是根据实施方案1至8中任一项所述的复合膜,其中多孔基底是聚合物多孔基底。

[0140] 实施方案10是根据实施方案9所述的复合膜,其中多孔基底是不对称的或对称的(例如,相对于在整个基底厚度上的孔径来说)。

[0141] 实施方案11是根据实施方案1至10中任一项所述的复合膜,其中多孔基底包括纳米多孔层。

[0142] 实施方案12是根据实施方案11所述的复合膜,其中纳米多孔层邻近或限定多孔基底的第一主表面。

[0143] 实施方案13是根据实施方案1至12中任一项所述的复合膜,其中多孔基底包括微孔层。

[0144] 实施方案14是根据实施方案13所述的复合膜,其中微孔层邻近或限定多孔基底的第二主表面。

[0145] 实施方案15是根据实施方案1至14中任一项所述的复合膜,其中多孔基底包括大孔层。

[0146] 实施方案16是根据实施方案15所述的复合膜,其中大孔层邻近或限定多孔基底的第二主表面。

[0147] 实施方案17是根据实施方案1至16中任一项所述的复合膜,其中多孔基底从一个主表面到相对的另一个主表面所测量的厚度在5 μm 至且包括500 μm 的范围内。

[0148] 实施方案18是根据实施方案11或12所述的复合膜,其中纳米多孔层具有在0.01 μm 至且包括10 μm 范围内的厚度。

[0149] 实施方案19是根据实施方案13或14所述的复合膜,其中大孔层具有在5 μm 至且包括300 μm 范围内的厚度。

[0150] 实施方案20是根据实施方案15或16所述的复合膜,其中大孔层具有在25 μm 至且包括500 μm 范围内的厚度。

[0151] 实施方案21是根据实施方案1至20中任一项所述的复合膜,其中多孔基底包括平均孔径在0.5纳米(nm)至且包括1000 μm 范围内的孔。

[0152] 实施方案22是根据实施方案11、12和21中任一项所述的复合膜,其中纳米多孔层

包括孔径在0.5纳米 (nm) 至且包括100nm范围内的孔。

[0153] 实施方案23是根据实施方案13、14和21中任一项所述的复合膜,其中微孔层包括孔径在0.01μm至且包括20μm范围内的孔。

[0154] 实施方案24是根据实施方案15、16和21中任一项所述的复合膜,其中大孔层包括孔径在1μm至且包括1000μm范围内的孔。

[0155] 实施方案25是根据实施方案1至24中任一项所述的复合膜,其中填孔聚合物是交联和/或接枝到多孔基底上的。

[0156] 实施方案26是根据实施方案1至25中任一项所述的复合膜,其中填孔聚合物是交联和/或接枝到纳米多孔基底上的。

[0157] 实施方案27是根据实施方案1至26中任一项所述的复合膜,其中用于填孔聚合物的起始材料包括烯键式不饱和单体和/或低聚物。

[0158] 实施方案28是根据实施方案27所述的复合膜,其中用于聚合物的起始材料包括含(甲基)丙烯酸酯的单体和/或低聚物。

[0159] 实施方案29是根据实施方案28所述的复合膜,其中含(甲基)丙烯酸酯的单体和/或低聚物选自:聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、硅氧烷二丙烯酸酯、硅氧烷六丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、羟甲基丙烯酸酯、1H,1H,6H,6H-全氟羟基二丙烯酸酯、聚氨酯二丙烯酸酯、聚氨酯六丙烯酸酯、聚氨酯三丙烯酸酯、聚合物四官能丙烯酸酯、聚酯五丙烯酸酯、环氧二丙烯酸酯、聚酯三丙烯酸酯、聚酯四丙烯酸酯、胺改性的聚酯三丙烯酸酯、烷氧基化脂族二丙烯酸酯、乙氧基化双酚二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三丙烯酸酯、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)以及这些单体和/或低聚物的组合。

[0160] 实施方案30是实施方案29所述的复合膜,其中含(甲基)丙烯酸酯的单体和/或低聚物选自:聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、硅氧烷二丙烯酸酯、硅氧烷六丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、羟甲基丙烯酸酯、1H,1H,6H,6H-全氟羟基二丙烯酸酯、聚酯四丙烯酸酯以及这些单体和/或低聚物的组合。

[0161] 实施方案31是根据实施方案28所述的复合膜,其中含(甲基)丙烯酸酯的单体和/或低聚物选自以下物质中的一者或多者:

[0162] (a) 含二(甲基)丙烯酰基的化合物;

[0163] (b) 含三(甲基)丙烯酰基的化合物;

[0164] (c) 含更高官能度(甲基)丙烯酰基的化合物;

[0165] (d) 低聚(甲基)丙烯酰基化合物;

[0166] (e) 含全氟烷基甲基(丙烯酰基)的化合物;

[0167] (f) 含带电的甲基(丙烯酰基)的化合物;以及

[0168] (g) 含极性甲基(丙烯酰基)的化合物。

[0169] 实施方案32是根据实施方案1至31中任一项所述的复合膜,其中填孔聚合物可在醇而不是汽油的存在下溶胀。

[0170] 实施方案33是根据实施方案1至30中任一项所述的复合膜,其中填孔聚合物是聚乙二醇(PEG)聚合物或共聚物。

[0171] 实施方案34是根据实施方案1至30中任一项所述的复合膜,其中填孔聚合物包含多量的交联多官能(甲基)丙烯酸酯。

[0172] 实施方案35是根据实施方案1至34中任一项所述的复合膜,其中填孔聚合物为填孔聚合物层的形式,该填孔聚合物层形成多孔基底的第一主表面的至少一部分。

[0173] 实施方案36是根据实施方案1至35中任一项所述的复合膜,其中填孔聚合物为填孔聚合物层的形式,该填孔聚合物层具有暴露的主表面(涂覆多孔基底的第一主表面),以及设置于多孔基底的相对第一主表面与第二主表面之间的相对主表面。

[0174] 实施方案37是根据实施方案36所述的复合膜,其中填孔聚合物层的暴露的主表面涂覆多孔基底的所有第一主表面。

[0175] 实施方案38是根据实施方案1至37中任一项所述的复合膜,其中填孔聚合物层具有在10nm至且包括20,000nm范围内的厚度。

[0176] 实施方案39是根据实施方案1至38中任一项所述的复合膜,其中填孔聚合物具有在至少30%至且包括100%范围内的醇选择性。

[0177] 实施方案40是根据实施方案1至37中任一项所述的复合膜,其中填孔聚合物的平均醇(例如,醇/汽油混合物中的醇)渗透物通量在至少310g/m²/h至且包括30kg/m²/h的范围内,所用测量条件为:在至少20℃至且包括95℃范围内的进料温度,在至少20托(2.67kPa)至且包括760托(101kPa)范围内的渗透物真空压力,在至少10psi(69kPa)至且包括100psi(690kPa)范围内的进料压力,以及在至少2%至且包括20%范围内的进料汽油/醇混合物中的醇浓度。

[0178] 实施方案41是一种复合膜,所述复合膜包括多孔基底,其包括相对的第一主表面和第二主表面及多个孔;以及设置于所述孔的至少一些中的填孔聚合物,从而形成具有一定厚度的连续层,其中填孔聚合物包含多量的交联多官能(甲基)丙烯酸酯(即甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯)。所述复合膜可以是不对称的膜,其中位于第一主表面处或邻近第一主表面处的填孔聚合物的量大于位于第二主表面处或邻近第二主表面处的填孔聚合物的量。

[0179] 实施方案42是根据实施方案1至41中任一项所述的复合膜,其中填孔聚合物包括选自聚合物添加剂、颗粒和光引发剂的一种或多种添加剂。

[0180] 实施方案43是实施方案42所述的复合膜,其中填孔聚合物包括选自下列物质的聚合物添加剂:聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酰胺或其共聚物、聚环氧乙烷、聚乙烯醇、聚(乙烯-共-乙烯醇)(EVAL)、聚(N-乙烯基吡咯烷酮)以及它们的组合。

[0181] 实施方案44是一种用于从醇和汽油的混合物中分离醇的滤筒,该滤筒包括根据实施方案1至43中任一项所述的不对称复合膜。

[0182] 实施方案45是根据实施方案44所述的滤筒,所述滤筒具有在200毫升(mL)或在500mL至且包括5.000升(L)范围内的容积。

[0183] 实施方案46是根据实施方案45所述的滤筒,所述滤筒的容积为1.000升。

[0184] 实施方案47是燃料分离系统,其包括根据实施方案44至46中任一项所述的滤筒。

[0185] 实施方案48是一种从第一液体和第二液体的混合物中分离第一液体的方法,其包括使所述混合物与根据实施方案1至43中任一项所述的不对称复合膜接触。

[0186] 实施方案49是根据实施方案48所述的方法,其中第一液体是醇,第二液体是汽油。

[0187] 实施方案50是根据实施方案49所述的方法,所述方法在以下条件下实施:在至少

20°C至且包括95°C范围内的进料温度,在至少20托(2.67kPa)至且包括760托(101kPa)范围内的渗透物真空压力,在至少10psi(69kPa)至且包括100psi(690kPa)范围内的进料压力,以及在至少2%至且包括20%范围内的进料汽油/醇混合物中的乙醇浓度。

[0188] 实施例

[0189] 下面的实施例对本发明的目的和有益效果作出更进一步的解释,但这些实施例中列举的具体材料和用量以及其他条件和细节不应解释为是对本发明不当的限制。这些实施例仅仅是为了进行示意性的说明而并非旨在对所附权利要求书的范围进行限制。

[0190] 测试工序

[0191] 方法1

[0192] 使用图4所示的测试装置和下列方法测定膜从乙醇/汽油混合物中分离乙醇和汽油的能力。将膜样品装入不锈钢样品池(Sepa CF II, 获自康涅狄格州费尔菲尔德的通用电气公司(General Electric Co., Fairfield, CT))。有效膜表面积为140cm²。通过热交换器加热E10汽油(10%乙醇, 获自美国德克萨斯州休斯顿的马拉松石油公司(Marathon Oil Co., Houston, TX))原料, 并以300-500mL/min的流速泵送穿过膜池。使用温度计测量膜池的入口和出口处原料的输入和输出温度。将渗透物收集在用液氮冷却的冷阱中。膜池真空由与真空泵连接的调节器控制。在以下三个条件下进行测试: 70°C原料温度和200托(26.7kPa)真空, 50°C原料温度和85托(11.3kPa)真空, 以及21-22°C原料温度和20托(2.67kPa)真空。总渗透物质量通量计算如下: 通量 = $m / (A \times t)$, 其中m是以千克(kg)示出的渗透物的质量; A是以平方米(m²)示出的有效膜面积; 并且t是渗透物收集所持续时间(h)。使用Hewlett Packard 5890A型或7890C型气相色谱仪(GC), 通过气相色谱法测量渗透物和原料中乙醇的含量。使已知浓度的乙醇流过GC并测量GC响应面积得到如图5所示的校准线, 并使用此校准线确定醇含量。然后得到渗透物和原料的GC响应面积测量值, 并利用此校准线确定乙醇的百分比。乙醇质量通量的计算如下: 膜质量通量乘以渗透物中的乙醇浓度。

[0193] 方法2

[0194] 如上文所述方法1测定膜从乙醇/汽油混合物中分离乙醇的能力, 不同的是用1.1升汽油填装初始测试容器之后测试装置以连续模式运行。进行测试, 直至膜池入口处的汽油进料流小于2.0重量%。进料流的流速保持在500mL/min。将膜渗透物侧的真空设置为200托(26.7kPa), 并且在膜池入口和出口处的平均汽油温度保持为70°C。每5-10分钟收集渗透物样品。平均总质量通量的计算基于获自总测试时间内收集的所有渗透物样品的乙醇。

[0195] 实施例1

[0196] 使用微孔尼龙基底(BLA020, 获自美国康涅狄格州梅里登的3M净化公司(3M Purification Inc., Meriden, CT))制备不对称的填孔膜。这种多孔基底在平均孔径为0.2微米的一侧具有紧/小表面, 并在平均孔径为0.65微米的相对侧具有开放/大表面。图6是该膜的小孔表面的SEM显微照片。图7是该膜的大孔表面的SEM显微照片。

[0197] 通过将20.0重量%的聚乙二醇400二丙烯酸酯(SR344, 获自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer, Exton, PA))混入80.0重量%的去离子水中制备填孔聚合物溶液。将BLA020多孔基底(15cm × 25cm)置于含填孔聚合物溶液的聚乙烯袋中, 以完全饱和并浸渍多孔基底。然后将填孔基底从袋中移除, 并以紧/小孔侧朝上粘到铝板(32mm厚 × 38cm宽 × 51cm长)上。接着在以6.1米/分钟(m/min)的线速度运行的输送带上将该板送入紫外线

(UV) 室中。该室在惰性氮气氛围下运行，并配备有以铝反射器为紫外线源的Fusion H灯以聚合并交联SR344丙烯酸酯。然后从板上移除可紫外固化的填孔基底，并用去离子水清洗以移除任何未固化的聚合物溶液，然后在室温下干燥。图8是所得复合膜的受照射的填孔小孔表面的SEM显微照片。图9是此复合膜的未受照射的大孔表面的SEM显微照片。

[0198] 使用上文所述的方法1测试该复合膜，不同的是汽油进料温度保持为大约27-31°C，真空压力为20托，所得结果示于下文表1中。

[0199] 实施例2

[0200] 按照如上文所述的实施例1制备不对称的填孔膜。使用上文所述的方法1测试所得复合膜，不同的是汽油进料温度保持为大约21-22°C，真空压力为20托 (2.67kPa) , 所得结果示于下文表1中。

[0201] 实施例3

[0202] 按照如上文所述的实施例2制备不对称的填孔膜，不同的是通过将30.0重量%的聚乙二醇400二丙烯酸酯(SR344)、2.0重量%的氧化钛(IV) (粒度32纳米的APS粉末，获自美国马萨诸塞州的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, MA)) 混入68.0重量%的去离子水，然后置于超声波浴中保持30分钟来制备填孔聚合物溶液。进入UV室的线速度设置为3.05米/分钟(m/min)。使用上文所述的方法1测试所得复合膜，不同的是汽油进料温度保持为大约21-22°C，真空压力为20托 (2.67kPa) , 所得结果示于下文表1中。

[0203] 实施例4

[0204] 按照如上文所述的实施例1制备不对称的填孔膜，不同的是通过将30重量%的聚乙二醇400二丙烯酸酯(SR344)与Nalco 2326(铵稳定的胶态二氧化硅, 14.5%胶态二氧化硅SiO₂; 粒度为5nm; 获自伊利诺伊州内珀维尔纳尔科化学公司(Nalco Chemical Company, Naperville, IL)) 混入去离子水中来制备填孔聚合物溶液。该溶液包含30.0重量%SR344、5.0重量%二氧化硅纳米粒子和65.0重量%的去离子水。

[0205] 进入UV室的线速度设置为12.2m/min。使用上文所述的方法1测试所得复合膜，不同的是汽油进料温度保持为大约21-22°C，真空压力为20托 (2.67kPa) , 所得结果示于下文表1中。

[0206] 实施例5

[0207] 按照如上文所述的实施例1制备不对称的填孔膜，不同的是通过将30.0重量%的聚乙二醇400二丙烯酸酯(SR344)与Nalco 2326(铵稳定的胶态二氧化硅, 14.5%胶态二氧化硅SiO₂; 粒度为5nm; 获自伊利诺伊州内珀维尔纳尔科化学公司(Nalco Chemical Company, Naperville, IL)) 混入去离子水中来制备填孔聚合物溶液。该溶液包含30.0重量%SR344、10.0重量%二氧化硅纳米粒子和60重量%的去离子水。

[0208] 进入UV室的线速度设置为12.2m/min。使用上文所述的方法1测试所得复合膜，不同的是汽油进料温度保持为大约21-22°C，真空压力为20托 (2.67kPa) , 所得结果示于下文表1中。

[0209] 实施例6A

[0210] 按照如上文所述的实施例1制备不对称的填孔膜，不同的是将聚醚砜纳米多孔基底(PES900C/D, 获自加利福尼亚州欧申赛德的Sepro Membranes公司(Sepro Membranes Inc.Oceanside, CA)) 用作基底。通过将40重量%的SR344混入60重量%的去离子水来制备

填孔聚合物溶液。线速度设置为12.2m/min。使用上文所述的方法1测试所得复合膜,不同的是汽油进料温度保持为大约21-22℃,真空压力为20托(2.67kPa),原料流速为300mL/min。结果记录在下表1中。图10和图11是纳米多孔基底(图10)和所得复合膜的横截面的透射电子显微镜(TEM)图像(图11)。

[0211] 实施例6B

[0212] 按照如上文所述的实施例6A制备不对称的填孔膜,不同的是汽油进料温度保持为大约53℃,真空压力为20托(2.67kPa)。结果记录在下表1中。

[0213] 实施例7A

[0214] 按照如上文所述的实施例6A制备不对称的填孔膜,不同的是线速度设置为6.1m/min。结果记录在下表1中。

[0215] 实施例7B

[0216] 按照如上文所述的实施例6B制备不对称的填孔膜,不同的是线速度设置为6.1m/min。结果记录在下表1中。

[0217] 实施例8A

[0218] 按照如上文所述的实施例6A制备不对称的填孔膜,不同的是将聚丙烯腈纳米多孔基底(PAN450,获自加利福尼亚州欧申赛德的Sepro Membranes公司(Sepro Membranes Inc.Oceanside,CA))用作基底。结果记录在下表1中。

[0219] 实施例8B

[0220] 按照如上文所述的实施例8A制备不对称的填孔膜,不同的是汽油进料温度保持为大约53℃,真空压力为20托(2.67kPa)。结果记录在下表1中。

[0221] 实施例9

[0222] 按照如上文所述的实施例1制备不对称的填孔膜,不同的是将聚醚砜纳米多孔基底(PES2,获自加利福尼亚州欧申赛德的Sepro Membranes公司(Sepro Membranes Inc.Oceanside,CA))用作基底。通过将22.0重量%的聚乙二醇600二丙烯酸酯(SR610,获自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer,Exton,PA)混入10.0重量%的氯化钠(NaCl)去离子水溶液中制备填孔溶液。并使用二向色反射器代替铝反射器。线速度设置为6.1m/min。使用上文所述的方法1(70℃)测试所得复合膜。结果记录在下表1中。

[0223] 实施例10

[0224] 按照如上文所述的实施例9制备不对称的填孔膜,不同的是在标准大气压下进行紫外线照射。即在大气中有大约20%氧气。使用上文所述的方法1(70℃)测试所得复合膜。结果记录在下表1中。

[0225] 实施例11

[0226] 使用聚醚砜纳米多孔基底(PES5,获自加利福尼亚州欧申赛德的Sepro Membranes公司(Sepro Membranes Inc.Oceanside,CA))作为基底来制备不对称的填孔膜。硅氧烷二丙烯酸酯(EBECRYL 350("EB350"),获自佐治亚州士麦那的氰特工业公司(Cytec Industries,Smyrna,GA))用作填孔聚合物。将过量的EB350施加到所述基底的表面,并用杆均匀地铺开。然后进行3分钟的扩散,之后使用纸巾吸干过量的表面溶液。如实施例1那样进行填孔基底的紫外线照射,不同的是使用二向色反射器。线速度设置为6.1m/min。用乙醇清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方

法1进行测试,不同的是汽油进料温度保持为大约50°C。结果记录在下表1中。

[0227] 实施例12

[0228] 按照如上文所述的实施例11制备不对称的填孔膜,不同的是通过将10.0重量%的三丙烯酸酯(SR454,乙氧基化-3-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,获自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer,Exton,PA))与90.0重量%的EB350混合来制备填孔溶液。用乙醇清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(50°C)进行测试。结果记录在下表1中。另外还使用上文所述的方法2测试了所得的复合膜,结果记录在下表2中。

[0229] 实施例13

[0230] 按照如上文所述的实施例11制备不对称的填孔膜,不同的是通过将20.0重量%的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA,获自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill,MA))与80.0重量%的EB350混合来制备填孔溶液。用乙醇清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(50°C)进行测试。结果记录在下表1中。另外还使用上文所述的方法2测试了所得的复合膜,结果记录在下表2中。

[0231] 实施例14

[0232] 按照如上文所述的实施例11制备不对称的填孔膜,不同的是通过将20.0重量%的聚乙二醇200二丙烯酸酯(SR259,获自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer, Exton,PA))与80.0重量%的EB350混合来制备填孔溶液。用乙醇清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(50°C)进行测试。结果记录在下表1中。

[0233] 实施例15

[0234] 按照如上文所述的实施例11制备不对称的填孔膜,不同的是通过将20.0重量%的SR344与80.0重量%的EB350混合来制备填孔溶液。用乙醇清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(50°C)进行测试。结果记录在下表1中。

[0235] 实施例16

[0236] 按照如上文所述的实施例11制备不对称的填孔膜,不同的是通过将20.0重量%的SR610与80.0重量%的EB350混合来制备填孔溶液。用乙醇清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(50°C)进行测试。结果记录在下表1中。

[0237] 实施例17

[0238] 按照如上文所述的实施例11制备不对称的填孔膜,不同的是通过将30.0重量%的三乙酸甘油酯(GTA,获自华盛顿州雷德蒙德的尤尼威尔(美国)公司(Alfa Aesar, Ward Hill,MA))与70.0重量%的TMPTA(20.0%)和EB350(80.0%)的共混物混合来制备填孔溶液。用乙醇清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(50°C)进行测试。结果记录在下表1中。

[0239] 实施例18

[0240] 按照如上文所述的实施例11制备不对称的填孔膜,不同的是通过将30.0重量%的

GTA与70.0重量%的SR259(20.0%)和EB350(80.0%)的共混物混合来制备填孔溶液。用乙醇清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(50°C)进行测试。结果记录在下表1中。

[0241] 实施例19

[0242] 按照如上文所述的实施例11制备不对称的填孔膜,不同的是通过将50.0重量%的GTA与50.0重量%的SR259(20%)和EBACRYL E350(80%)的共混物混合来制备填孔溶液。用乙醇清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(50°C)进行测试。结果记录在下表1中。

[0243] 实施例20

[0244] 按照如上文所述的实施例11制备不对称的填孔膜,不同的是通过将50.0重量%的癸二酸二丁酯(DBS, 获自北卡罗来纳州格林斯博罗的Vertellus高性能材料公司(Vertellus Performance Materials, Inc., Greensboro, NC))与50.0重量%的EB350混合来制备填孔溶液。用乙醇清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(50°C)进行测试。结果记录在下表1中。

[0245] 实施例21

[0246] 按照如上文所述的实施例1制备不对称的填孔膜,不同的是将聚醚砜纳米多孔基底(PES2)用作基底。通过将40.0重量%的聚乙二醇400二甲基丙烯酸酯(SR6030P, 获自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer, Exton, PA))与60.0重量%的去离子水混合来制备填孔聚合物溶液。并使用二向色反射器代替铝反射器。线速度设置为12.2m/min。用去离子水清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(70°C)进行测试。结果记录在下表1中。

[0247] 实施例22

[0248] 按照如上文所述的实施例21制备不对称的填孔膜,不同的是通过将40.0重量%的SR6030P与60.0重量%的DBS混合来制备填孔溶液。线速度设置为12.2m/min。用乙醇清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(70°C)进行测试。结果记录在下表1中。

[0249] 实施例23

[0250] 按照如上文所述的实施例22制备不对称的填孔膜,不同的是通过将40.0重量%的甲氧基聚乙二醇550单丙烯酸酯(CD553, 获自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer, Exton, PA))与60.0重量%的DBS混合来制备填孔溶液。线速度设置为12.2m/min。铝反射器用于UV室中。用乙醇清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(70°C)进行测试。结果记录在下表1中。图12是所得填孔复合膜受照射的横截面的SEM显微照片。测得顶部受照射/固化层的厚度为约200纳米。

[0251] 实施例24

[0252] 按照如上文所述的实施例23制备不对称的填孔膜,不同的是通过将40.0重量%的甲氧基聚乙二醇550单丙烯酸酯(CD552, 获自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer, Exton, PA))与60.0重量%的DBS混合来制备填孔溶液。用乙醇清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(70°C)进行测试。结果记录在下表1中。

[0253] 实施例25

[0254] 按照如上文所述的实施例21制备不对称的填孔膜,不同的是将聚醚砜纳米多孔基底(PES5)用作基底。通过将40.0重量%的2-羟基甲基丙烯酸酯(HEMA,获自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)与60.0重量%的去离子水混合来制备填孔溶液。线速度设置为6.1m/min。并使用二向色反射器。用乙醇清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(50°C)进行测试。结果记录在下表1中。

[0255] 实施例26

[0256] 按照如上文所述的实施例25制备不对称的填孔膜,不同的是通过将20.0重量%的SR344与80.0重量%的去离子水混合来制备填孔溶液。将聚醚砜纳米多孔基底(PES5)用作基底。用乙醇清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(50°C)进行测试。结果记录在下表1中。

[0257] 实施例27

[0258] 按照如上文所述的实施例26制备不对称的填孔膜,不同的是通过将20.0重量%的SR344与79.9重量%的去离子水混合来制备填孔溶液。将0.1重量%的光引发剂(1-[4-(2-羟乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮,IRGACURE®2959,获自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF Corp., Florham Park, NJ))加入聚合物溶液中。用乙醇清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(50°C)进行测试。结果记录在下表1中。

[0259] 实施例28

[0260] 按照如上文所述的实施例11制备不对称的填孔膜,不同的是通过将10.0重量%的SR454与90.0重量%的GTA混合来制备填孔溶液。然后进行3分钟的扩散,之后使用纸巾吸干过量的表面溶液。如实施例11那样进行填孔基底的紫外线照射。用乙醇清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(50°C)进行测试。结果记录在下表1中。

[0261] 实施例29

[0262] 按照如上文所述的实施例28制备不对称的填孔膜,不同的是通过将10.0重量%的1H,1H,6H,6H-全氟己基二丙烯酸酯(FHDA,获自南卡罗来纳州西哥伦比亚的Oakwood Products公司(Oakwood Products, West Columbia, SC))与90.0重量%的GTA混合来制备填孔溶液。然后进行1分钟的扩散,并在紫外线照射之前使用纸巾吸干过量的表面溶液。线速度设置为6.1m/min。并使用二向色反射器。用乙醇清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(50°C)进行测试。结果记录在下表1中。

[0263] 实施例30

[0264] 按照如上文所述的实施例29制备不对称的填孔膜,不同的是通过将50.0重量%的FHDA与50.0重量%的GTA混合来制备填孔溶液。用乙醇清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(50°C)进行测试。结果记录在下表1中。

[0265] 实施例31

[0266] 按照如上文所述的实施例29制备不对称的填孔膜,不同的是通过将80.0重量%的聚丙二醇900二丙烯酸酯(PPG900DA,获自威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma Aldrich, Milwaukee, WI))与20.0重量%的GTA混合来制备填孔溶液。用乙醇清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(50°C)进行测试。结果记录在下表1中。

[0267] 实施例32

[0268] 按照如上文所述的实施例31制备不对称的填孔膜,不同的是通过将80.0重量%的PPG900DA与20.0重量%的SR344混合来制备填孔溶液。用乙醇清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(50°C)进行测试。结果记录在下表1中。

[0269] 实施例33

[0270] 按照如上文所述的实施例25制备不对称的填孔膜,不同的是通过将20.0重量%的SR610与80.0重量%的去离子水混合来制备填孔溶液。用去离子水清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(50°C)进行测试。结果记录在下表1中。

[0271] 实施例34

[0272] 按照如上文所述的实施例33制备不对称的填孔膜,不同的是通过将20.0重量%的SR610、78.0重量%的去离子水及2.0重量%的氯化钠(NaCl)混合来制备填孔溶液。用去离子水清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(50°C)进行测试。结果记录在下表1中。

[0273] 实施例35

[0274] 按照如上文所述的实施例34制备不对称的填孔膜,不同的是通过将20.0重量%的SR610、77.8重量%的去离子水、2.0重量%的氯化钠(NaCl)及0.2重量%的N'-N-亚甲基双丙烯酰胺(BIS,获自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA))混合来制备填孔溶液。用去离子水清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(50°C)进行测试。结果记录在下表1中。

[0275] 实施例36

[0276] 按照如上文所述的实施例34制备不对称的填孔膜,不同的是通过将15.0重量%的SR610、78.4重量%的去离子水、6.0重量%的NaCl和0.6重量%的BIS混合来制备填孔溶液。用去离子水清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(50°C)进行测试。结果记录在下表1中。另外还使用上文所述的方法2(70°C)测试了所得的复合膜,结果记录在下表2中。

[0277] 实施例37

[0278] 按照如上文所述的实施例34制备不对称的填孔膜,不同的是通过将15.0重量%的SR415(乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,获自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer, Exton, PA))、78.4重量%的去离子水、6.0重量%的NaCl和0.6重量%的BIS混合来制备填孔溶液。用去离子水清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(50°C)进行测试。结果记录在下表1中。

[0279] 实施例38

[0280] 按照如上文所述的实施例34制备不对称的填孔膜,不同的是通过将10.0重量%的聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(PEGMMA, Mn约为2080, 获自威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma Aldrich, Milwaukee, WI))、89.2重量%的去离子水和0.8重量%的BIS混合来制备填孔溶液。用去离子水清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(50℃)进行测试。结果记录在下表1中。

[0281] 实施例39

[0282] 按照如上文所述的实施例33制备不对称的填孔膜,不同的是通过将20.0重量%的聚酯丙烯酸酯(CN2622, 获自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer Co., Exton, PA))与80.0重量%的GTA混合来制备填孔溶液。用乙醇清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(70℃)进行测试。结果记录在下表1中。

[0283] 实施例40

[0284] 按照如上文所述的实施例38制备不对称的填孔膜,不同的是通过将20.0重量%的SR610、77.4重量%的去离子水、2.5重量%的2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸(AMPS, 获自威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma Aldrich, Milwaukee, WI))和0.1重量%的IRGACURE 2959混合来制备填孔溶液。将聚醚砜纳米多孔基底(PES2)用作基底。线速度设置为12.2m/min。在标准大气压下进行紫外线照射。用去离子水清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(70℃)进行测试。结果记录在下表1中。

[0285] 实施例41

[0286] 按照如上文所述的实施例40制备不对称的填孔膜,不同的是通过将20.0重量%的SR610、77.5重量%的去离子水和2.5重量%的AMPS混合来制备填孔溶液。用去离子水清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(70℃)进行测试。结果记录在下表1中。

[0287] 实施例42

[0288] 按照如上文所述的实施例40制备不对称的填孔膜,不同的是通过将10重量%的SR610、84.5重量%的去离子水、5.0重量%的AMPS和0.1重量%的IRGACURE 2959混合来制备填孔溶液。线速度为18.3m/min。用乙醇清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(70℃)进行测试。结果记录在下表1中。

[0289] 实施例43

[0290] 按照如上文所述的实施例40制备不对称的填孔膜,不同的是通过将20.0重量%的SR610、75.0重量%的去离子水和5.0重量%的AMPS混合来制备填孔溶液。用去离子水清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(70℃)进行测试。结果记录在下表1中。

[0291] 实施例44

[0292] 按照如上文所述的实施例40制备不对称的填孔膜,不同的是通过将5.0重量%的SR344、90.0重量%的去离子水和5.0重量%的AMPS混合来制备填孔溶液。线速度为6.1m/min。用去离子水清洗可紫外固化的填孔基底,除去任何未固化的聚合物溶液,然后干燥并使用上文所述的方法1(70℃)进行测试。结果记录在下表1中。

[0293] 实施例45

[0294] 使用聚醚砜纳米多孔基底 (PES5) 作为基底制备不对称的填孔膜。通过将60.0重量%的SR415 (获自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司 (Sartomer, Exton, PA) 与40.0重量%的去离子水混合来制备填孔溶液。将过量的上述溶液施加到所述基底的表面,并用8号Mayer杆均匀地铺开。然后进行1分钟的扩散,之后使用纸巾吸干过量的表面溶液。如实施例1那样进行填孔基底的紫外线照射。线速度设置为12.2m/min。在50°C下,用去离子水清洗可紫外固化的填孔基底至少2小时,然后干燥并采用方法1在70°C原料温度下进行测试。结果记录于表1中。

[0295] 实施例46

[0296] 按照如上文所述的实施例45制备不对称的填孔膜,不同的是通过将60.0重量%的SR415、5.0重量%的聚丙烯酸 (重均分子量 (MW) 为大约1800,获自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)) 与35.0重量%的去离子水混合来制备填孔溶液。在50°C下,用去离子水清洗可紫外固化的填孔基底至少2小时,然后干燥并采用方法1在70°C原料温度下进行测试,结果记录于表1中。在存在聚丙烯酸的情况下,渗透物乙醇浓度和乙醇质量通量均有所提高。

[0297] 实施例47

[0298] 按照如上文所述的实施例45制备不对称的填孔膜,不同的是通过将60.0重量%的SR610与40.0重量%的去离子水混合来制备填孔溶液。在50°C下,用去离子水清洗可紫外固化的填孔基底至少2小时,然后干燥并采用方法1在70°C原料温度下进行测试,结果记录于表1中。

[0299] 实施例48

[0300] 按照如上文所述的实施例45制备不对称的填孔膜,不同的是通过将60.0重量%的SR610、5.0重量%的聚丙烯酸 (重均MW约1800) 和35.0重量%的去离子水混合来制备填孔溶液。在50°C下,用去离子水清洗可紫外固化的填孔基底至少2小时,然后干燥并采用方法1在70°C原料温度下进行测试,结果记录于表1中。在存在聚丙烯酸的情况下,同样渗透物乙醇浓度和乙醇质量通量均有所提高。

[0301] 实施例49

[0302] 按照如上文所述的实施例45制备不对称的填孔膜,不同的是通过将60.0重量%的SR610、5.0重量%的聚丙烯酸 (重均MW约5000,获自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)) 和35.0重量%的去离子水混合来制备填孔溶液。在50°C下,用去离子水清洗可紫外固化的填孔基底至少2小时,然后干燥并采用方法1在70°C原料温度下进行测试,结果记录于表1中。

[0303] 表1

[0304]

实施例编号	总质量通量 (kg/m ² / h)	进料乙醇浓度	渗透物乙醇浓度	乙醇质量通量 (kg/m ² / h)
1	5.49	9.3%	34.1%	1.87
2	1.85	8.0%	39.3%	0.73
3	0.55	8.9%	50.3%	0.28
4	1.45	9.5%	43.5%	0.63
5	1.15	10.7%	49.5%	0.57
6A	1.39	8.6%	59.6%	0.83
6B	5.59	9.3%	66.6%	3.72
7A	0.73	11.2%	75.5%	0.55
7B	3.08	9.2%	78.4%	2.41
8A	2.03	9.0%	54.9%	1.11

[0305]

8B	6.43	9.7%	49.9%	3.21
9	9.10	9.0%	57.7%	5.25
10	5.84	7.2%	68.3%	3.99
11	6.64	7.6%	42.1%	2.80
12	4.47	7.7%	57.0%	2.55
13	2.78	8.8%	65.1%	1.81
14	0.65	9.4%	95.2%	0.62
15	0.51	7.4%	84.4%	0.43
16	0.89	9.5%	94.6%	0.84
17	3.60	9.9%	60.0%	2.16
18	0.86	8.7%	89.5%	0.77
19	2.63	9.1%	63.6%	1.67
20	5.38	10.6%	62.6%	3.37
21	6.79	7.7%	52.6%	3.57
22	8.10	7.4%	62.9%	5.09
23	11.14	7.5%	39.6%	4.41
24	6.28	7.8%	50.0%	3.14
25	1.90	8.5%	39.8%	0.76
26	7.24	9.1%	58.4%	4.23
27	5.31	9.8%	55.8%	2.96
28	0.80	8.6%	82.2%	0.66
29	1.37	9.2%	77.8%	1.07
30	0.51	9.7%	93.3%	0.48
31	19.74	8.3%	23.7%	4.68
32	1.32	8.4%	82.5%	1.09
33	5.36	7.8%	63.1%	3.38
34	7.42	9.1%	61.0%	4.53
35	5.75	9.3%	64.6%	3.71
36	4.48	9.5%	70.0%	3.14
37	3.80	9.7%	71.6%	2.72
38	0.92	8.8%	74.5%	0.69
39	4.10	7.3%	63.9%	2.62
40	11.93	9.3%	51.4%	6.13
41	6.13	8.7%	65.4%	4.01
42	3.50	8.1%	74.6%	2.61
43	5.43	8.5%	71.2%	3.87
44	1.88	8.1%	78.6%	1.48
45	4.40	9.2%	55.9%	2.48
46	4.60	9.0%	59.1%	2.70
47	3.90	8.9%	62.6%	2.41
48	4.29	8.9%	69.7%	2.99
49	4.70	9.2%	68.0%	3.20

[0306] 表2

[0307]	实施例编 号	总质量通量 (kg/m ² / h)	渗透物乙醇浓 度	平均乙醇质量通量 (kg/m ² / h)
	12	6.79	45.2%	3.07
	13	3.36	57.2%	1.93
	36	4.46	59.6%	2.66

[0308] 本文引用的专利公开说明书、专利文献和出版物的全部内容均以引用的方式全文并入本文,如同每一个文件都单独引用一样。在不脱离本公开的范围和实质的前提下,对本公开进行的各种变型和更改对本领域技术人员来说将变得显而易见。应当理解,本公开并不旨在受本文中示出的示例性实施方案和实施例的不当限制,并且此类实施例和实施方案仅以举例的方式呈现,本公开的范围旨在仅受本文中如下示出的权利要求书的限制。

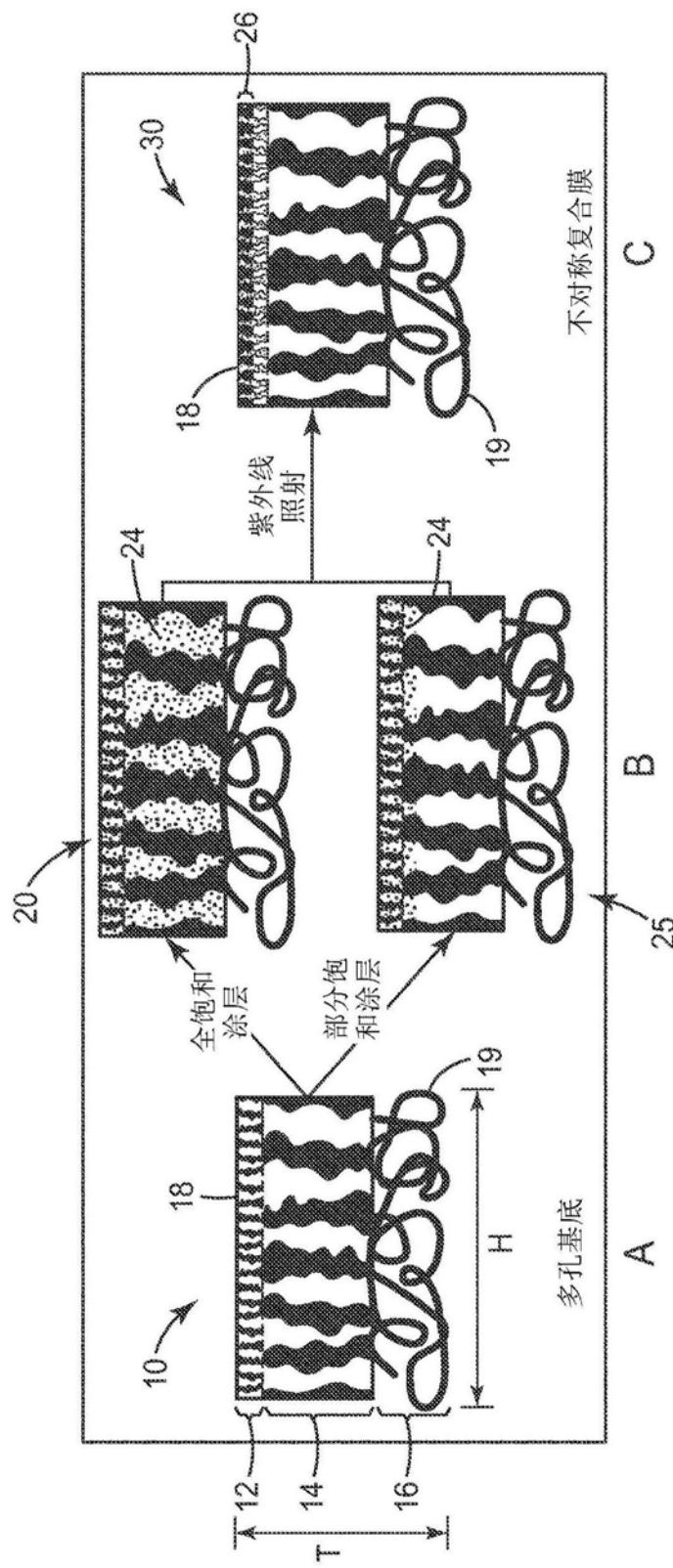


图1

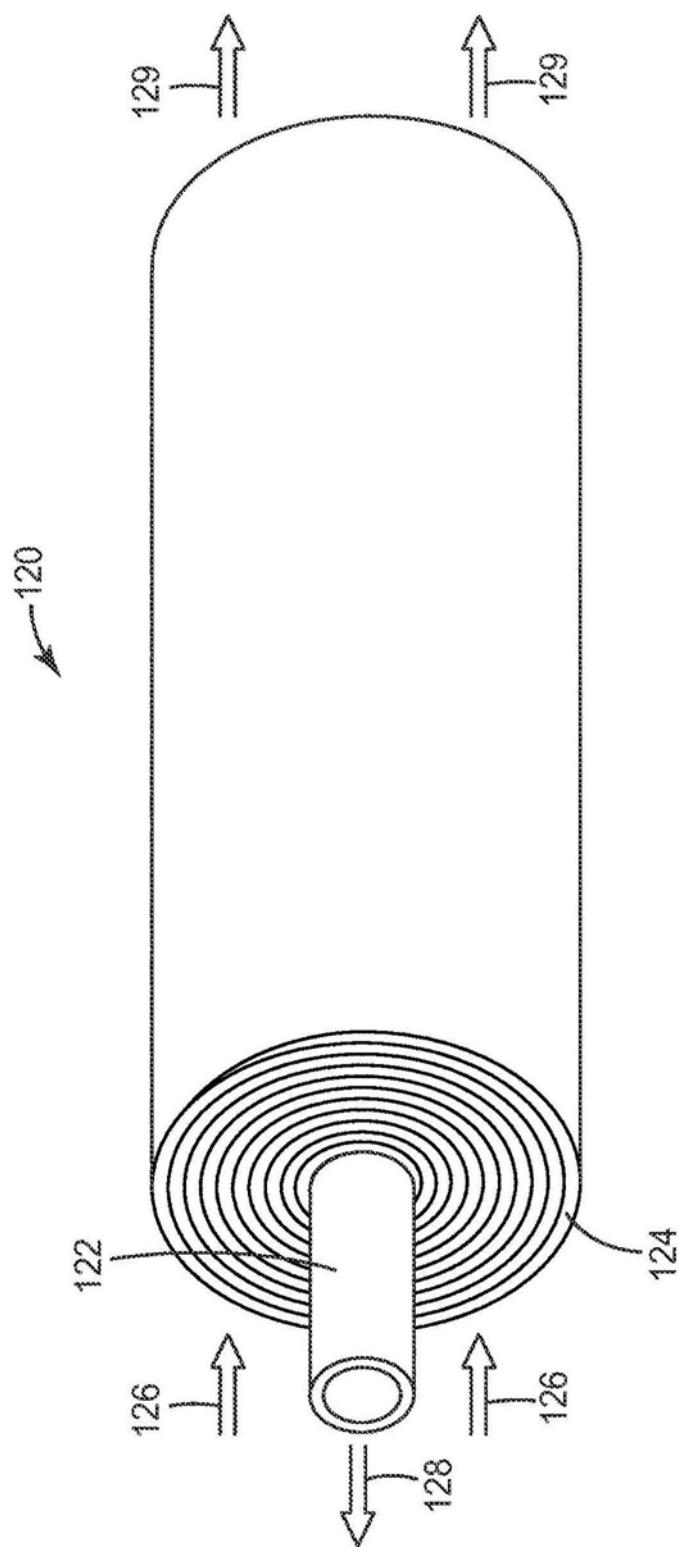


图2

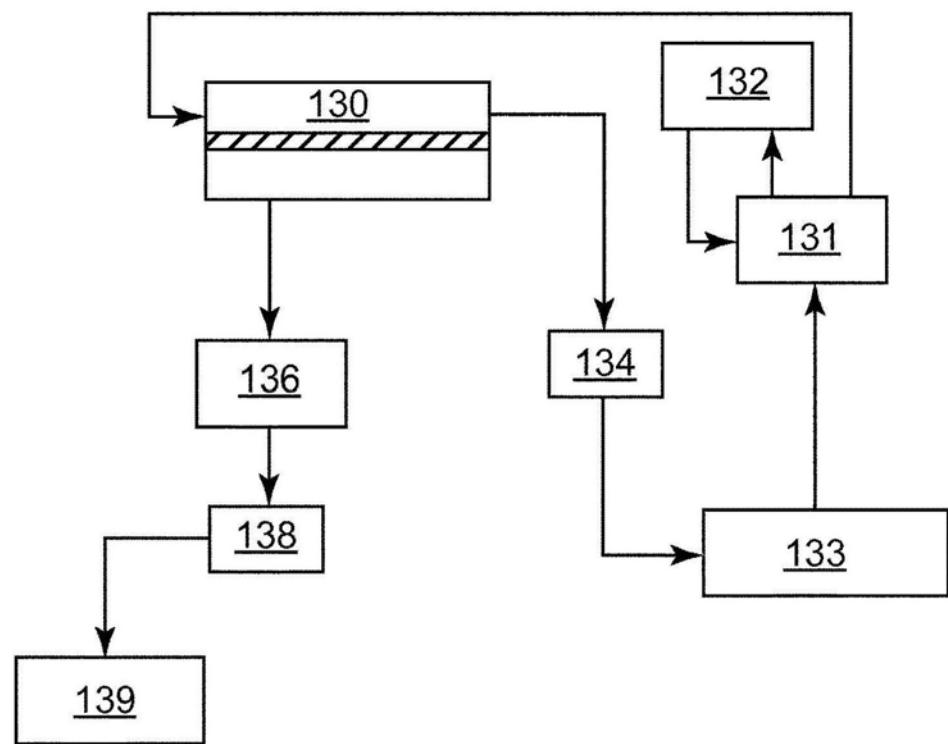


图3

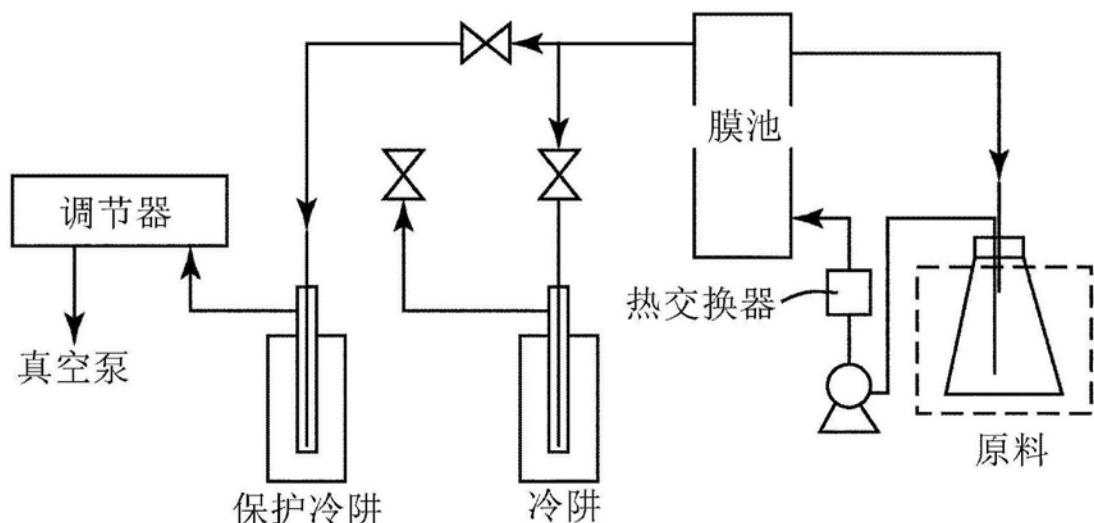


图4

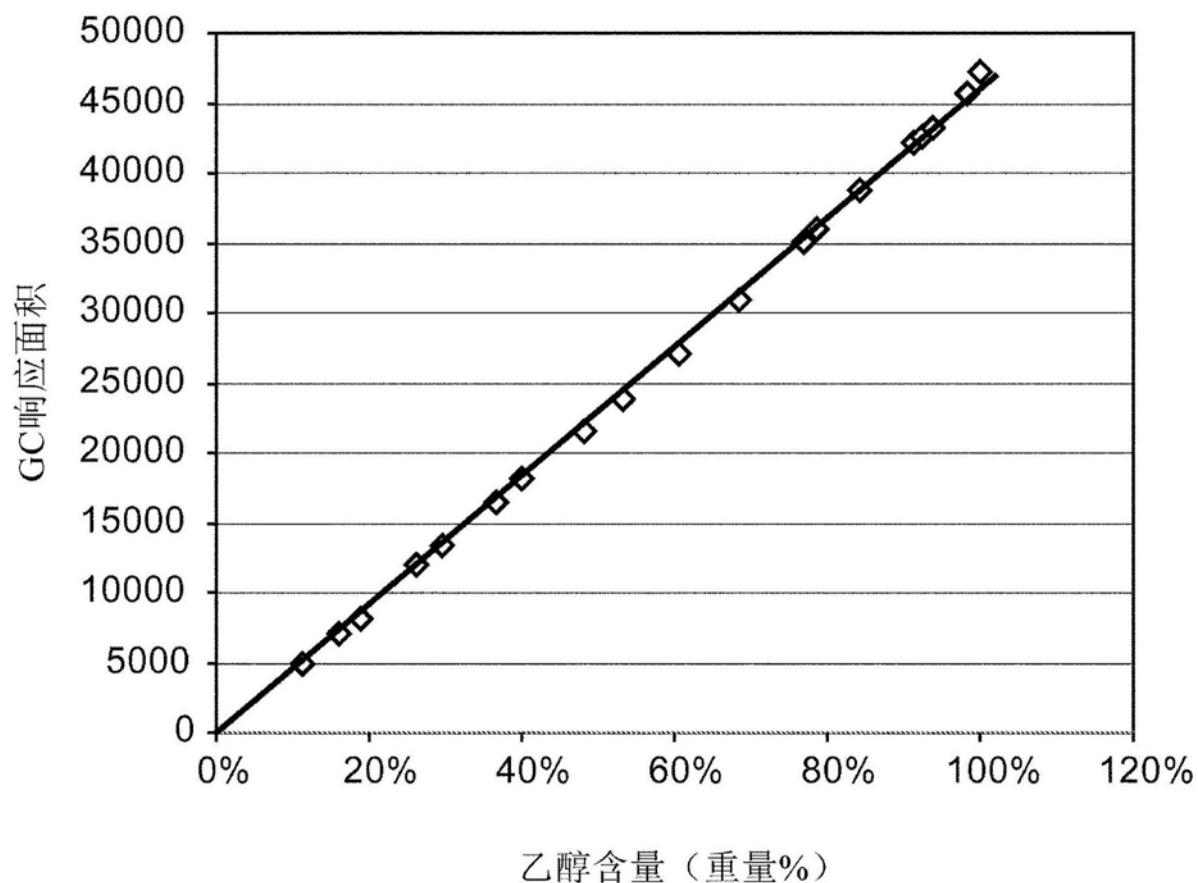


图5

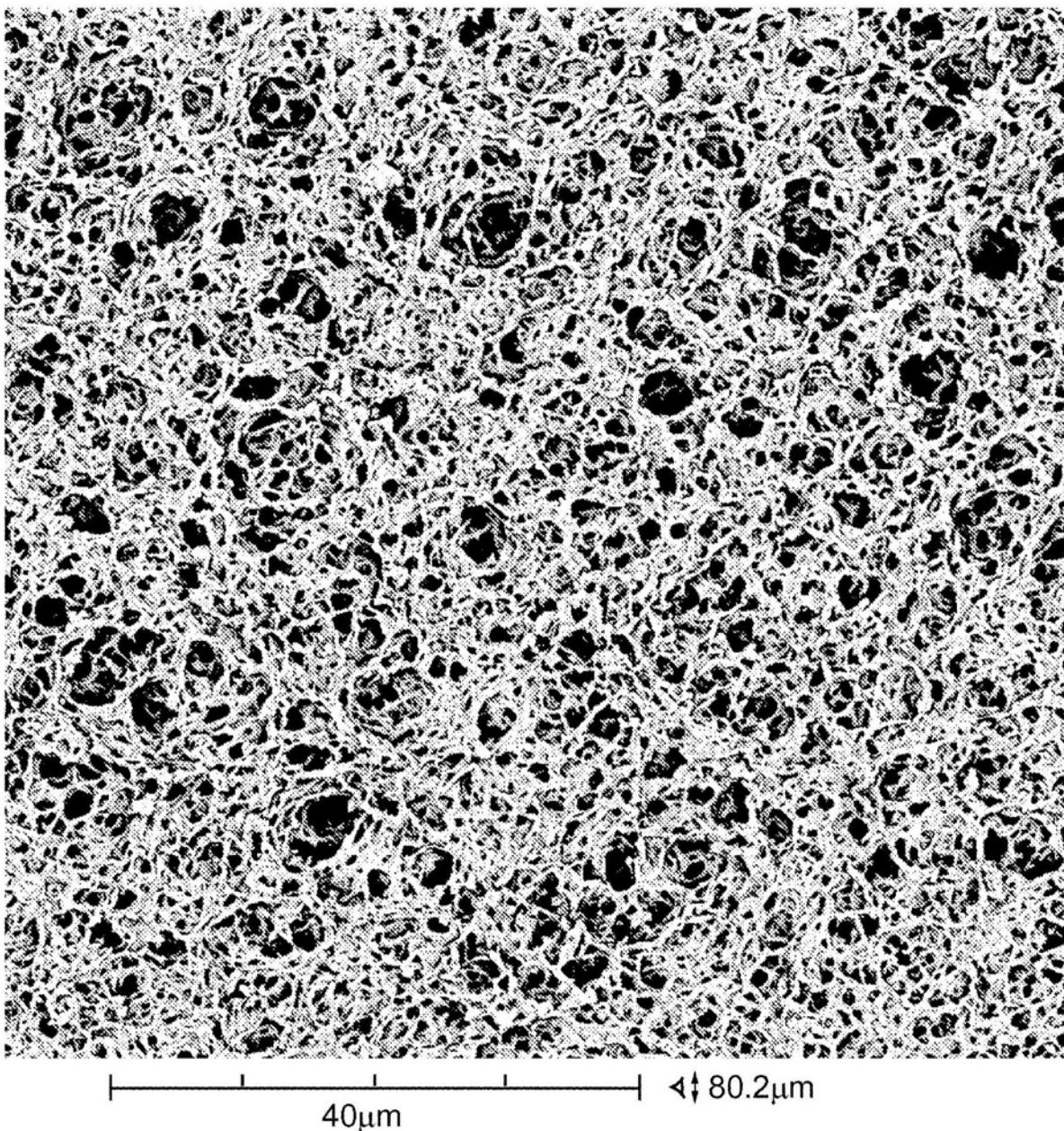


图6

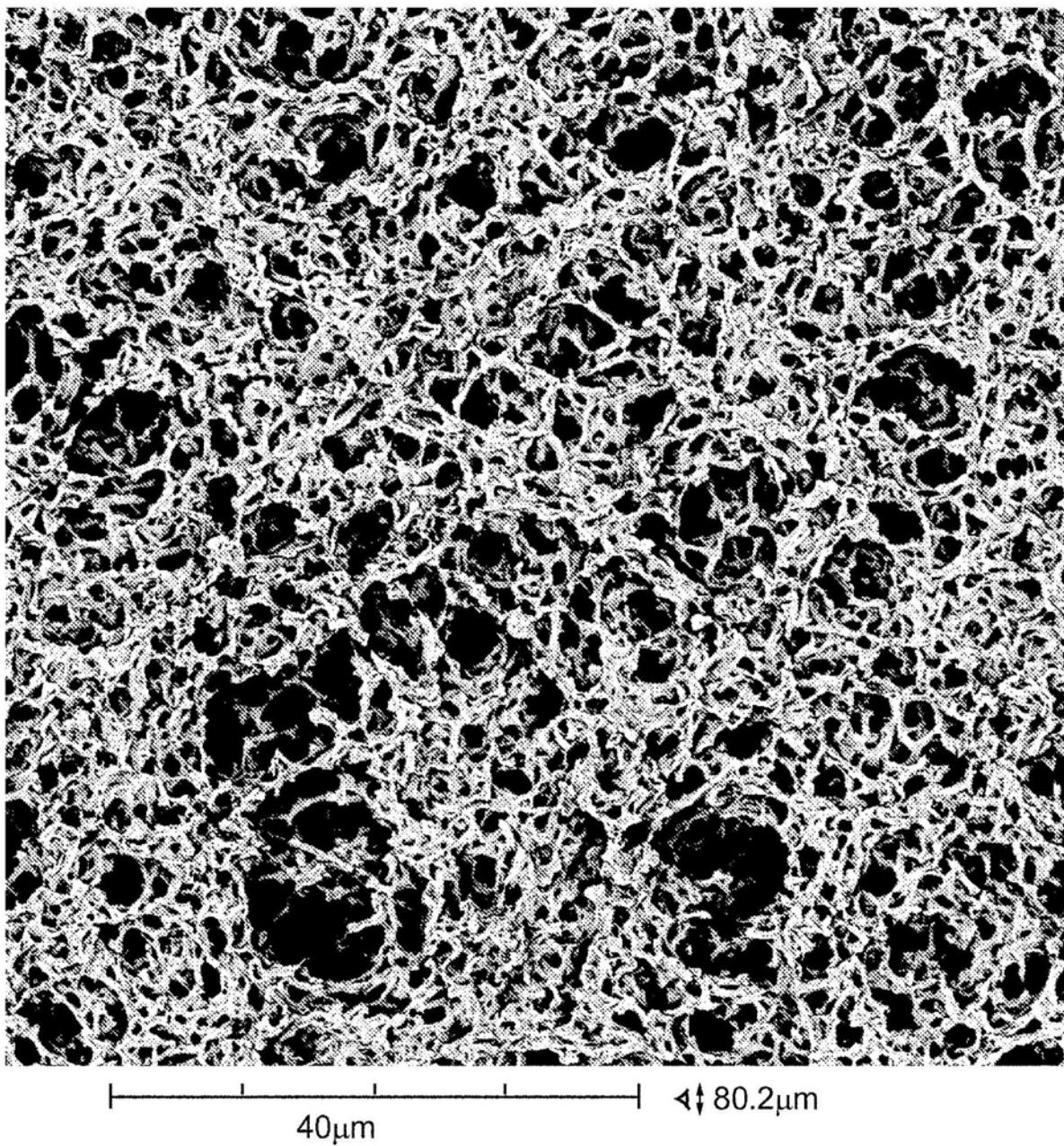


图7

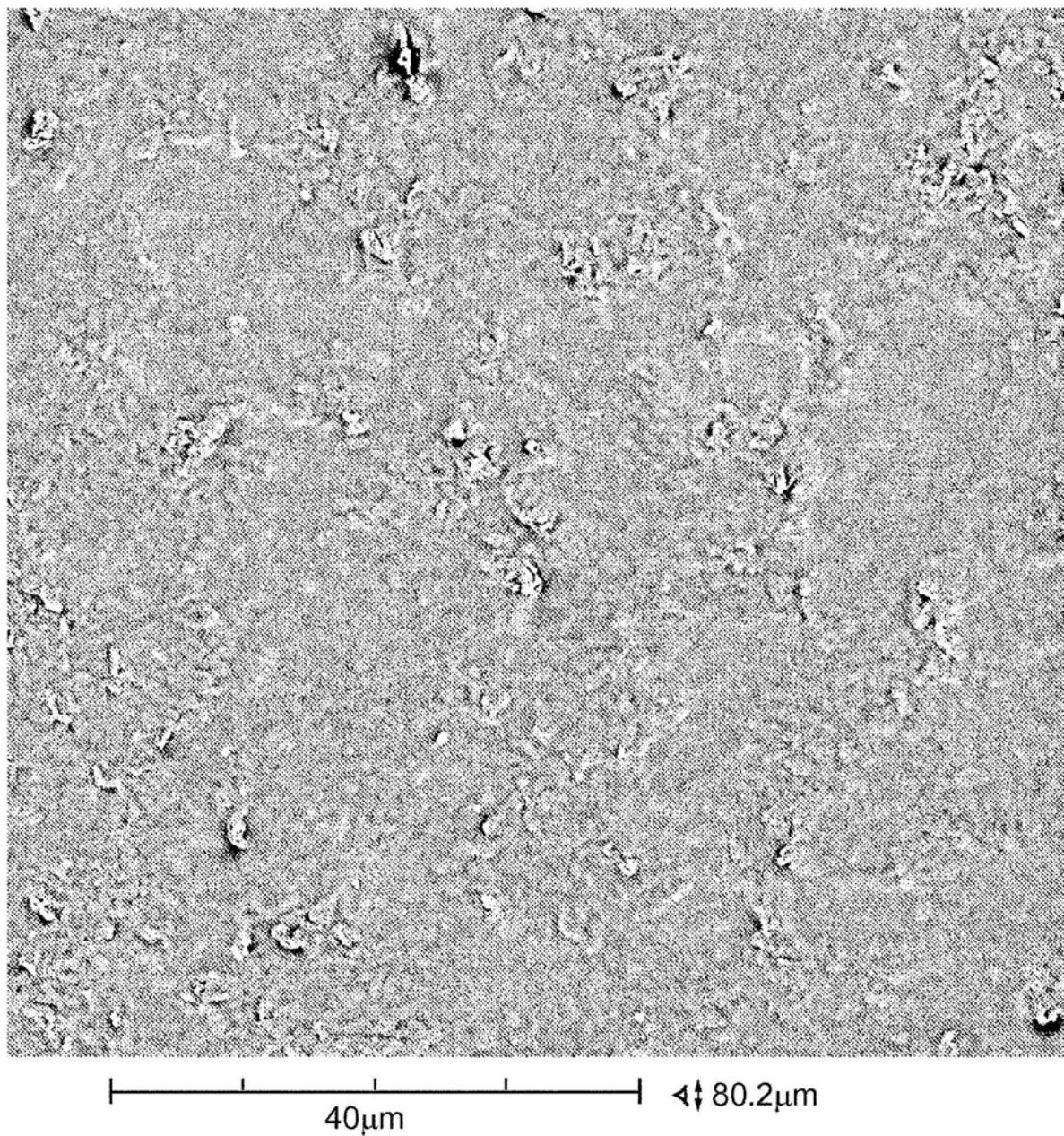


图8

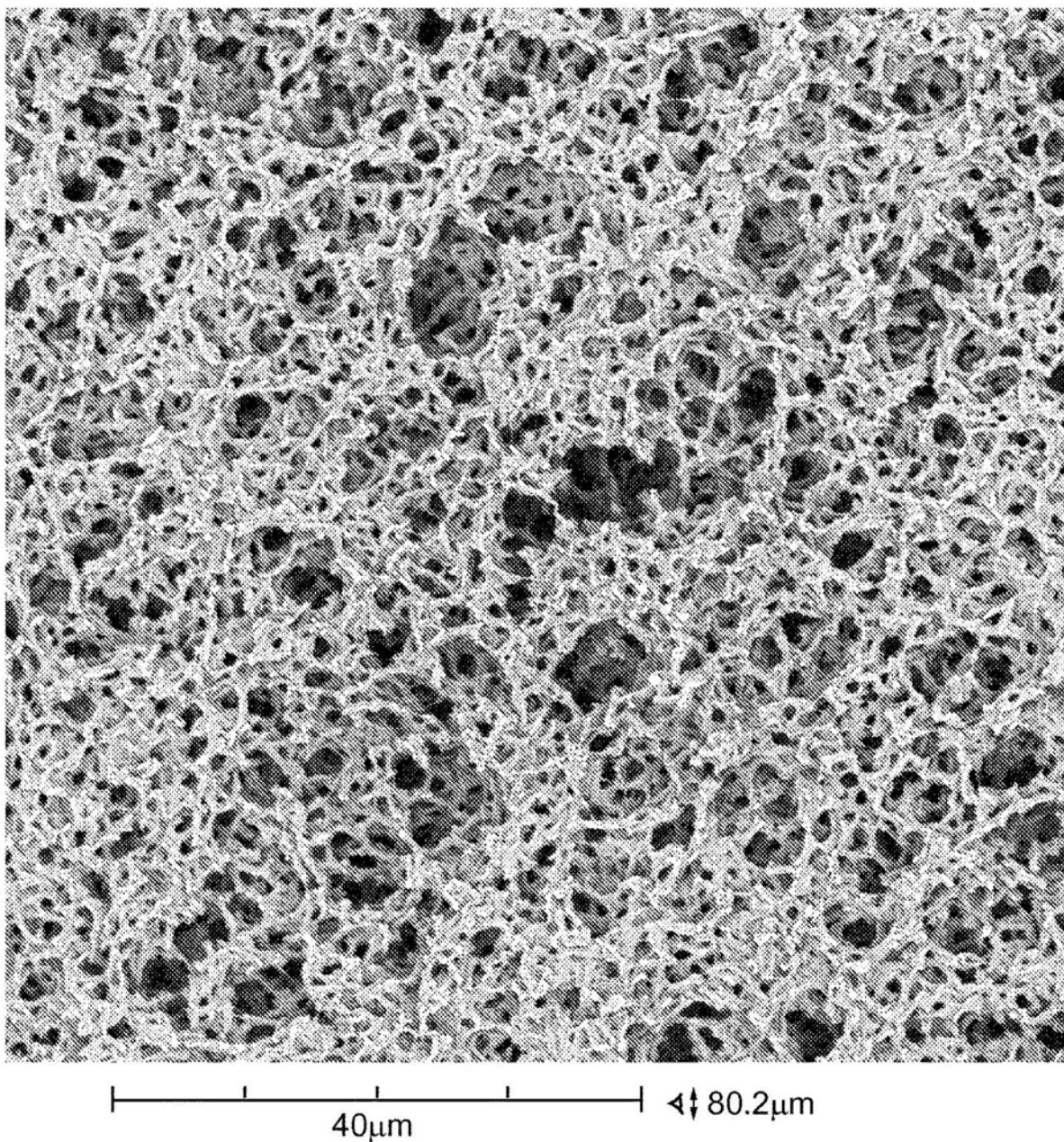


图9

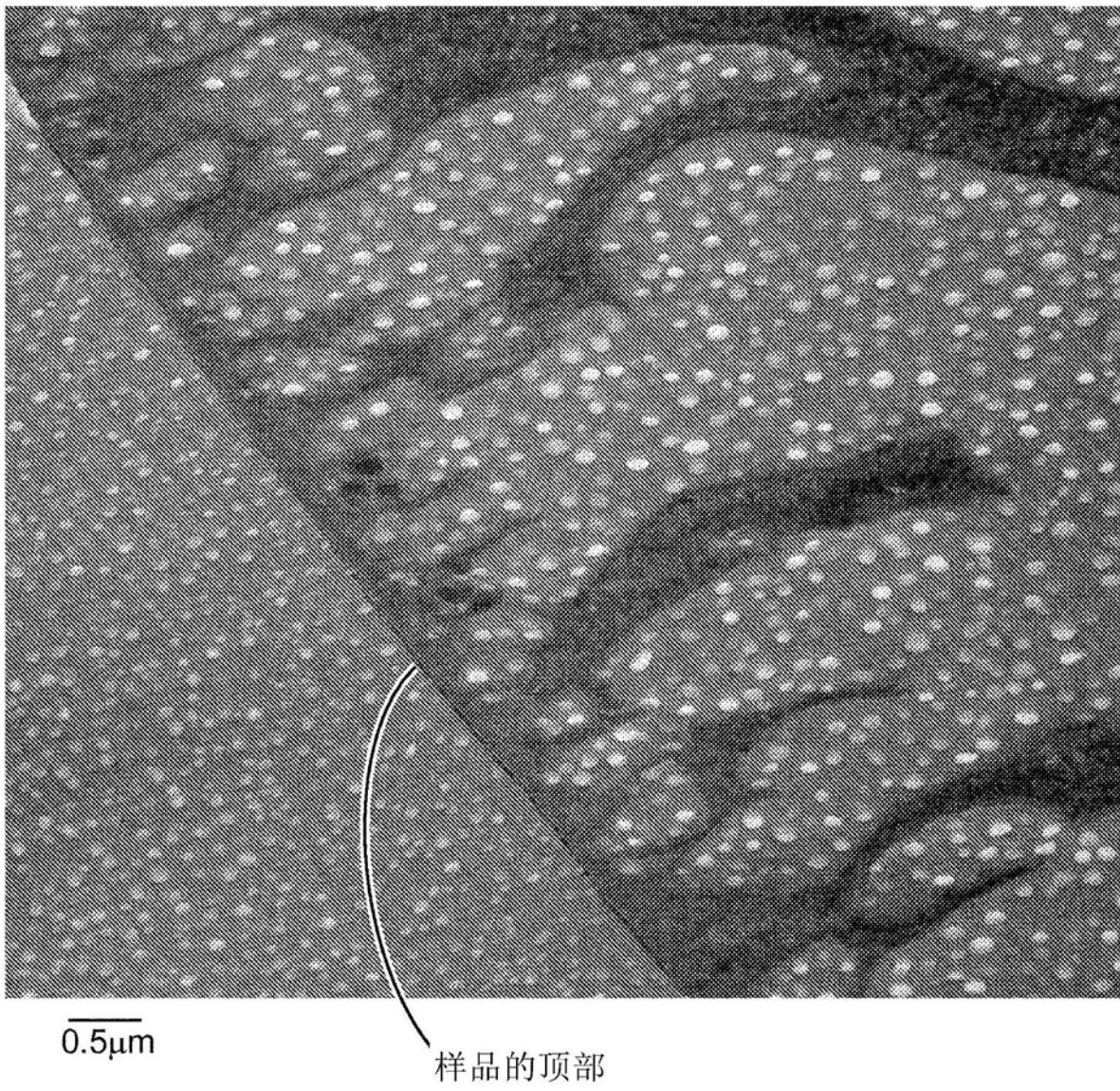


图10

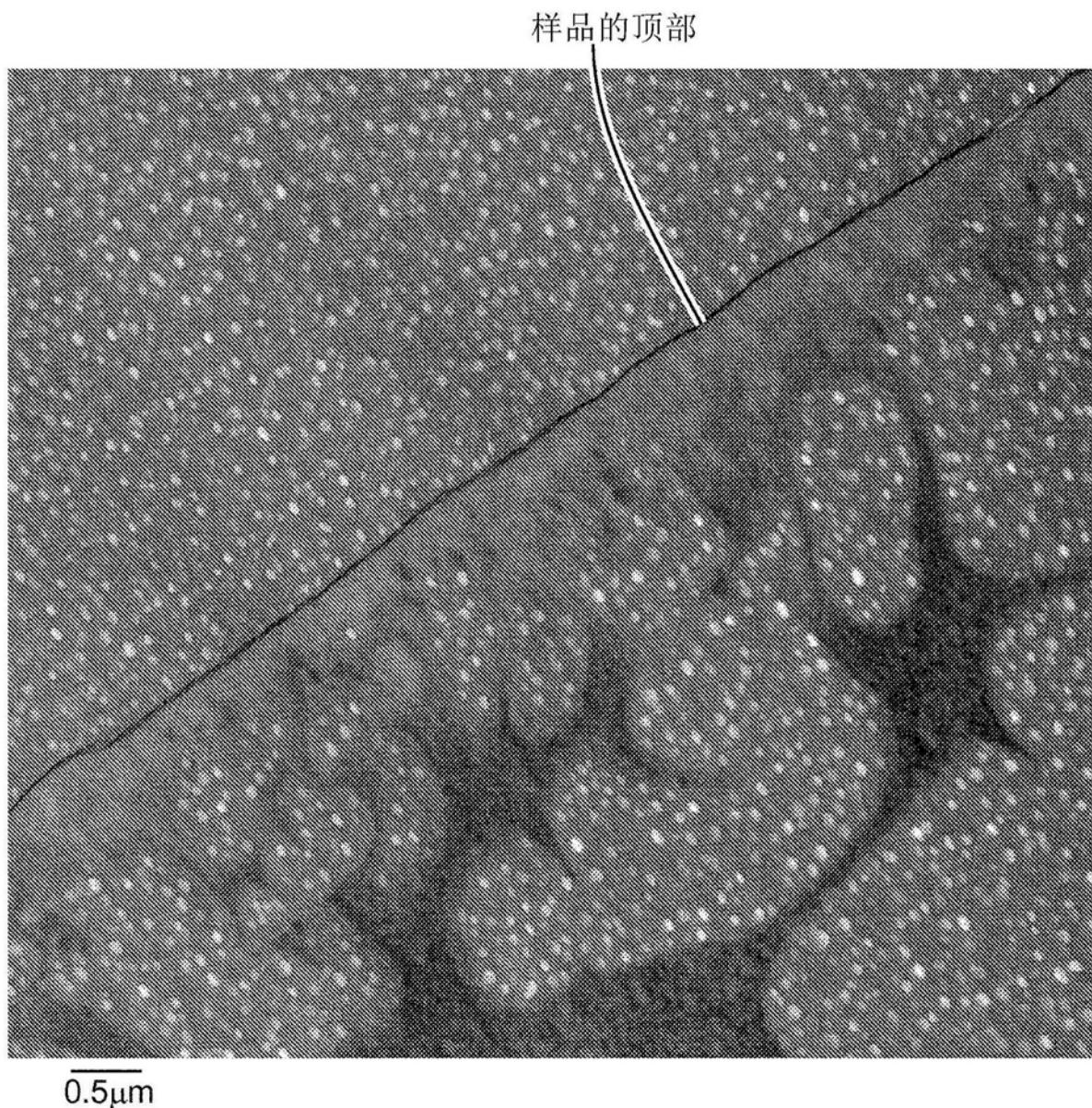


图11

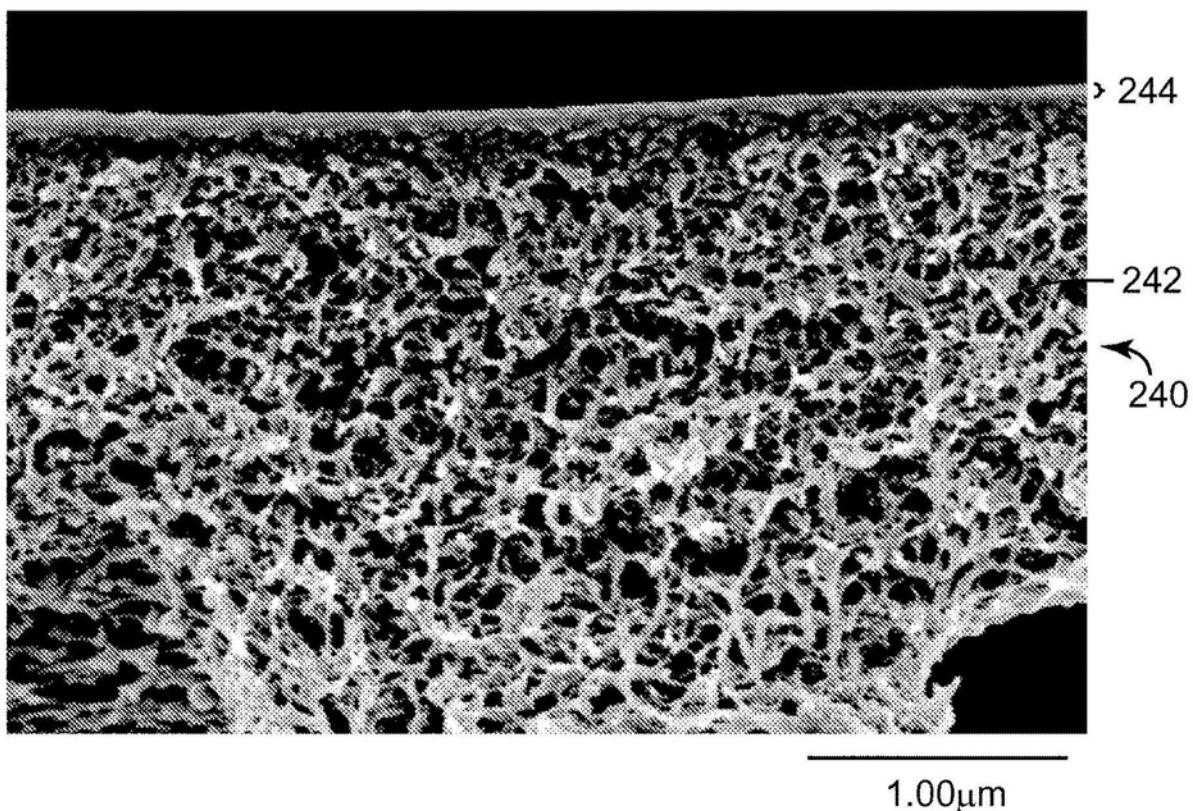


图12