



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101998879 A

(43) 申请公布日 2011.03.30

(21) 申请号 200980112328.X

B01D 69/12 (2006.01)

(22) 申请日 2009.04.06

B01D 67/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

B01D 53/22 (2006.01)

08007073.3 2008.04.08 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.10.08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2009/050336 2009.04.06

(87) PCT申请的公布数据

WO2009/125218 EN 2009.10.15

(71) 申请人 富士胶片制造欧洲有限公司

地址 荷兰提耳堡

(72) 发明人 伊丹雄二郎

(74) 专利代理机构 北京市德恒律师事务所

11306

代理人 陆鑫 熊须远

(51) Int. Cl.

B01D 71/52 (2006.01)

B01D 69/10 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 18 页

(54) 发明名称

复合物膜

(57) 摘要

一种包括识别层和识别层的多孔支撑层的复合膜，特征在于识别层包括至少 60wt% 的氧乙基团而多孔支撑层在 2.07kPa 进料压力下具有 5 至 $150 \times 10^{-5} \text{m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 的 CO_2 气体通量。该膜尤其适用于纯化废物气流，例如除去温室气体。

1. 一种包括识别层和所述识别层的多孔支撑层的复合膜,特征在于所述识别层包括至少 60wt% 的氧乙烯基团而多孔支撑层在 2.07kPa 的进料压力下具有 5 至 $150 \times 10^{-5} \text{m}^3 (\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 的 CO_2 气体通量。

2. 根据权利要求 1 所述的膜,其中所述多孔支撑层在 2.07kPa 的进料压力下具有 7 至 $100 \times 10^{-5} \text{m}^3 (\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 的 CO_2 气体通量。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的膜,其中所述识别层包括至少 70wt% 的氧乙烯基团。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的膜,其中所述识别层的厚度为 0.1 至 $1 \mu \text{m}$ 。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的膜,其中所述识别层源自辐射可固化组合物。

6. 根据权利要求 5 所述的膜,其中所述可固化组合物包括:

- (i) 总计 0 至 80 份的单官能度化合物;
- (ii) 总计 1 至 99 份的双官能度化合物;
- (iii) 总计 0 至 50 份的多官能度化合物;
- (iv) 2 至 99 份的惰性液体;

其中所有份数都是以重量计而在所述组合物中的至少 60wt% 的非挥发性组分是氧乙烯基团。

7. 根据权利要求 5 所述的膜,其中所述可固化组合物包括:

- (i) 总计 0 至 20 份的单官能度化合物;
- (ii) 总计 1 至 20 份的双官能度化合物;
- (iii) 总计 0 至 5 份的多官能度化合物;
- (iv) 70 至 99 份的惰性液体;
- (v) 0.01 至 5 份光引发剂;

其中所有份数都是以重量计。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的膜,具有的 CO_2/CH_4 选择性 > 10 。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的膜,具有的 CO_2/N_2 选择性 > 40 。

10. 一种制备复合膜的方法,包括将可固化组合物施加至在 2.07kPa 进料压力下具有 7 至 $100 \times 10^{-5} \text{m}^3 (\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 的 CO_2 气体通量的多孔支撑层,并固化该组合物,从而在所述多孔支撑层上形成识别层,其中所述可固化组合物包括非挥发性组分和可选的挥发性组分而至少 60wt% 的所述非挥发性组分是氧乙烯基团。

11. 包括根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的膜的气体分离滤筒。

12. 根据权利要求 11 所述的气体分离滤筒,其中所述滤筒是螺旋形的。

13. 一种将含有目标气体的进料气体分离成富含目标气体的气流和耗尽目标气体的气流的气体分离模件,所述模件包括外罩和根据权利要求 11 或 12 所述的滤筒。

14. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的膜或根据权利要求 11 或 12 所述的滤筒在将含有目标气体的进料气体分离成富含目标气体的气流和耗尽目标气体的气流中的用途。

15. 根据权利要求 14 的用途,其中所述进料气体包括极性和非极性气体。

复合物膜

技术领域

[0001] 本发明涉及复合膜和其制备的方法和分离气体的用途。

背景技术

[0002] 通过在多孔支撑物上涂覆某些丙烯酸乳胶而制成的超滤和微滤膜（例如，Supor 200 膜）由 Steve Jons 等题名为“Porous latex composite membranes: fabrication and properties”而出版于 Journal of Membrane Science, 155 卷, 第 1 期, 1999 年 3 月 31 日, 第 79-99 页的论文查知。这些膜适用于过滤樱桃汁。Jons 等所用的丙烯酸乳胶并不含氧乙烯基团。

[0003] 在 Ramakrishnan 等的近期工作中, 其它复合微滤膜和超滤膜通过将乳胶施加于多孔支撑物如 Supor 200 上而制备（参见 Journal of Membrane Science, Volume 231, Issues 1-2, 1 March 2004, Pages 57-70）。

[0004] 日本专利 JP08024602 公开了包括亲水性聚合物和中空纤维支撑物的气体分离复合膜。然而, 这种膜并不具有特别好的气体通量, 也没有高选择性。在该出版物中的结果表明, 提高支撑物气体通量将会降低复合膜的 CO_2 通量。

[0005] 美国专利 US 5, 556, 449 公开了基于聚醚聚酰胺共聚物层在聚偏氟乙烯支撑物上的膜。然而, 报道没有高气体通量。

[0006] 这存在对能够快速分离气体并是选择性辨别不同气体, 尤其是 CO_2 和 N_2 的膜的需要。对于经济可行性, 展示出高气体通量的气体分离膜是尤其优选的。对于从 N_2 中分离 CO_2 的膜, 结合至少可接受的选择性值, 至少 $0.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$, 优选至少 $0.4 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$, 最优选至少 $1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 的 CO_2 通量是优选的。

[0007] 根据本发明的第一方面, 提供了一种包括识别层和识别层的多孔支撑层的复合膜, 特征在于识别层包括至少 60wt% 的氧乙烯基团而多孔支撑层在 2.07kPa 进料压力下具有 5 至 $150 \times 10^{-5} \text{ m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 的 CO_2 气体通量。

[0008] 多孔支撑层的 CO_2 气体通量可以在制作复合膜之前通过在 2.07kPa 进料压力下采用标准气体流量计, 例如, 按照以下实施例中更详细的描述测定每单位面积纯 CO_2 气体流动通过支撑物的速率而进行测定。

[0009] 本文中使用的 2.07kPa 进料压力下 5 至 $150 \times 10^{-5} \text{ m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 的 CO_2 气体通量的参考值定义支撑层而并非预想暗示气体实际上齐整地流通过支撑层, 膜才属于权利要求之内。因此, 权利要求涵盖了使用中的和非使用中的复合膜。

[0010] 作为多孔支撑层, 例如, 可以使用商购的而在 2.07kPa 的进料压力下具有 5 至 $150 \times 10^{-5} \text{ m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 的 CO_2 气体通量的多孔材料。商购的而具有这种 CO_2 气体通量的多孔材料的实例包括: 来自德国 GMT Membrantechnik GmbH 的 GMT-L-6 和 GMT-NC-5 超滤聚丙烯腈膜; 来自 Pall 的 OMEGA 超滤 (300kD) 聚醚砜膜; 来自 Sepro 的 PAN200 超滤聚丙烯腈膜; 来自 Microdyn-Nadir 的 MP005 微滤聚醚砜膜; 和来自 Microdyn-Nadir 的 UV150T 超滤 PVDF 膜。另外, 可以采用本领域内制备微孔材料的一般共知技术制备多孔支撑层。多

孔支撑层可以由合适的材料制成。这种材料的实例包括聚砜, 聚醚砜, 聚酰亚胺, 聚醚酰亚胺, 聚酰胺, 聚酰胺酰亚胺, 聚丙烯腈, 聚碳酸酯, 聚酯, 聚丙烯酸酯, 醋酸纤维素, 聚丙烯和聚(4-甲基-1-戊烯)。如果需要, 多孔支撑层和识别层可以按序形成。

[0011] 多孔支撑层中的孔道优选具有 0.0005 至 0.5 μm , 优选 0.0010 至 0.2 μm 的平均孔径。

[0012] 多孔支撑物的孔径分布可以十分窄, 但是这对于满意的性能并不重要。按照美国专利 US 5,702,503 的描述不对称结构也可以使用。多孔支撑物应该尽可能薄, 条件是其保持其预期的最终用途的足够结构强度。

[0013] 多孔支撑层并不仅限于薄板形式, 例如, 能够使用管材形式如中空纤维。

[0014] 只要多孔支撑层具有 2.07kPa 进料压力下 5 至 $150 \times 10^{-5} \text{ m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 的 CO_2 气体通量, 多孔支撑层的结构并不特别重要。

[0015] 识别层所具有的孔道必须提供所需的分离性能。对于分离气体和 / 或蒸气, 识别层优选地基本上无孔或所具有的孔道具有非常小的尺寸, 典型地平均尺寸低于 10nm, 更优选低于 5nm, 尤其是低于 2nm。优选与可固化组合物接触的支撑层表面的孔道并不如此之大而使可固化组合物渗透到孔道中具有显著程度。

[0016] 优选识别层对于液体具有非常低的渗透率。在一个实施方式中, 复合膜在 20°C 下所具有的纯水渗透率小于 $6 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$, 更优选小于 $3 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 。

[0017] 识别层优选尽可能地薄而确保横跨复合膜的良好通量率, 而同时对于在所关涉的最终技术领域中的实际使用应该足够厚。识别层的干厚度将典型地为 0.02 至 10 μm , 优选 0.05 至 5 μm , 尤其是 0.1 至 2 μm , 更特别是 0.1 至 1 μm , 因为这能够产生尤其良好的通量率。厚度是指识别层区别于支撑物的部分。这个厚度可以通过采用扫描电镜检测复合膜的横截面而进行测定, 其中支撑层和识别层作为离散层清晰可见。

[0018] 复合膜的总干厚度将典型地为 20 至 500 μm , 优选 30 至 300 μm 。

[0019] 优选多孔支撑层在 2.07kPa 进料压力下具有 5 至 $100 \times 10^{-5} \text{ m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$, 更优选 7 至 $70 \times 10^{-5} \text{ m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 的 CO_2 气体通量。

[0020] 优选识别层含有至少 70wt% 的氧乙烯基团。对于识别层中氧乙烯基团含量的优选上限为 95wt%。识别层可以通过, 例如, 采用粘合剂将二者粘结到一起或识别层可以在制备复合膜期间随着其形成于支撑层上而粘结到支撑层上的任何合适方式附着于多孔支撑层上。如果分开制作, 则可能很难制成非常薄的支撑层。因此, 优选识别层直接形成于多孔支撑物之上。

[0021] 根据本发明第二方面, 提供了一种制备复合膜的方法, 包括将可固化组合物施加于具有 5 至 $150 \times 10^{-5} \text{ m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 的 CO_2 气体通量 (当在 2.07kPa 的进料压力下测定) 的多孔支撑层并固化组合物, 由此在多孔支撑层上形成识别层, 其中, 可固化组合物包括非挥发性和可选的挥发性组分, 而非挥发性组分至少 60wt% 是氧乙烯基团。

[0022] 在可固化组合物施加于支撑物时, 优选多孔支撑物的孔道包括 (更优选所有的) 惰性液体。对于惰性液体, 是指液体对于可固化组合物或对于支撑物都不具有反应性。按照这种方式, 惰性液体存在于支撑物孔道中, 阻止了可固化组合物深入渗透到支撑物中, 而在支撑物表面上获得更可控的薄识别层。即使在支撑物的孔道完全填充惰性液体时, 可固化组合物仍, 例如通过可固化组合物扩散进入惰性液体中而一定程度向孔道中渗透。

[0023] 小程度渗透可能是有用的,因为这有助于识别层附着于支撑物而降低识别层与支撑层在使用时发生分离的可能性,例如当在高压下使用或在反冲期间(取决于使用时识别层处于支撑物的高压侧还是低压侧)。然而,高度渗透可能偶尔不良影响所得复合层的气体通量。

[0024] 例如,通过选择惰性液体(例如,与可固化组合物互不相溶的惰性液体将会比惰性混溶的液体渗透程度较低),孔道惰性液体填充程度(例如,如果孔道并未完全填充,这有助于渗透程度更高),可固化组合物粘度(粘度越高渗透越低),可固化组合物的表面张力(表面张力越高渗透越低)和向支撑层施加可固化组合物和固化之间的时间长短(时间越短渗透越低)。

[0025] 为了获得复合膜良好的性能,识别层优选连续形成而基本上在支撑物上不存在游离层。

[0026] 惰性液体可以是任何不溶解多孔支撑物或在固化步骤中不发生聚合的液体。典型的惰性液体包括水,或有机溶剂,或含水和一种或多种有机溶剂的混合物。

[0027] 优选惰性液体与可固化组合物互不相溶,因为这降低了组合物在固化之前深入渗透至支撑层孔道中的可能性。

[0028] 惰性液体可以通过任何方式,例如,通过将多孔层用惰性液体浸饱而引入至多孔支撑层中。通常任何过量的惰性液体在可固化组合物施加至多孔支撑层之前都要排干。

[0029] 优选多孔支撑层的孔道用惰性液体完全填充或基本填充(例如,填充至少 80%,更优选填充至少 90%)。按照这种方式,可以比如果孔道基本未被惰性液体填充和气体通量没有受到可固化组合物升入渗透至多孔支撑层中过度影响的情况形成更平滑的识别层。

[0030] 如果需要,惰性液体可以经过脱气而避免气泡粗糙化识别层。脱气可以在惰性液体施加至多孔支撑层之前,期间或之后实施。

[0031] 可固化组合物(和对此问题的惰性液体)可以通过任何合适的方法施加至多孔支撑层,例如,通过帘式淋涂,挤出涂布,冲模涂布,气刀刮涂,罗拉刮刀涂布,刮刀涂布,滑珠涂布,辊涂,正向辊涂,反向辊涂,浸涂,挂胶涂布,条棒涂布(rod bar coating),Foulard 涂布或喷涂。如果需要,可以向承载可固化组合物的多孔层施加一层或更多层另外的层,首先施加至多孔层的可固化组合物采用或不采用中间固化。多层的涂布能够同时进行或连续实施。对于同时涂布多层,无论是惰性液体和/或一层或多层可固化组合物,优选帘式淋涂,滑珠涂布,冲模涂布和挤出涂布。

[0032] 为了生产适用于高速涂布机的充分可流动的液体(例如惰性液体和可固化组合物),优选可固化组合物的粘度在 35℃测定时低于 4000mPa·s,在 35℃下测定时更优选 1 至 1000mPa·s。在 35℃下测定时最优选的可固化组合物(以及惰性液体,当使用时)的粘度为 1-500mPa·s。对于涂布方法如滑珠涂布,优选的粘度在 35℃下测定时为 1 至 100mPa·s,无论涂布材料是可固化组合物还是惰性液体。

[0033] 采用合适的涂层技术,能够达到至少 15m/min,例如,大于 20m/min 或更高,如 60m/min,120m/min,高达 400m/min 的涂层速度。对于涂布方法如滑珠涂布,对于可固化组合物以及当使用时的惰性液体都优选粘度在 35℃下测定时为 1 至 100mPa·s。

[0034] 在将可固化组合物施加至多孔支撑物的表面之前,该支撑物可以经过电晕放电处理,辉光放电处理,火焰处理,紫外光辐射处理等,例如,以便改进其可润湿性和附着力。

[0035] 尽管采用固定的多孔支撑物按间歇式实施本发明是可能的,但是为了获得本发明的整个优点,更优选采用移动多孔支撑物按照连续式制备复合膜是更优选的。多孔支撑层可以是以辊形式的,其连续展开或多孔支撑层可以停留在连续驱动的传动带上。采用这种技术,可固化组合物(以及惰性液体,如果需要)能够以连续方式施加至多孔支撑层或其能够以大批次间歇进行施加。如果需要,惰性液体可以在储存期间保留在复合膜中

[0036] 因此,在优选的方法中,可固化组合物通过包括可固化组合物施加平台,辐射源,复合膜收集平台和将多孔支撑层从可固化组合物施加平台移动至辐射源和复合膜收集平台装置的生产单元的方式连续施加至多孔支撑层。可固化组合物施加平台定位于相对于辐射源的上游位置而辐射源位于相对于复合膜收集平台的上游位置。在本说明书中,具有一个可交联基团的化合物经常称之为单官能度化合物,具有两个可交联基团的化合物经常称之为双官能度化合物而具有三个或更多个可交联基团的化合物经常称之为多官能度化合物。

[0037] 可固化组合物优选包括:

[0038] (i) 总计 0 至 80 份的单官能度化合物;

[0039] (ii) 总计 1 至 99 份的双官能度化合物;

[0040] (iii) 总计 0 至 50 份的多官能度化合物;

[0041] (iv) 2 至 99 份的惰性液体;

[0042] 其中所有份数都是重量计的,而组合物中至少 60wt% 的非挥发性组分是氧乙烯基团。

[0043] 光引发剂和任何表面活性剂的非溶剂部分通常并非挥发性的而因此构成识别层的部分。

[0044] 单官能度化合物,即组分 (i),不能发生交联,因为其仅仅具有一个可交联基团。然而,其能够与可固化组合物中存在的其它组分反应。至少一些单官能度化合物的存在经常是所需的,因为单官能度化合物能够为所得的识别层提供所需的柔韧性。仅仅含双官能度化合物和多官能度化合物的可固化组合物有时可能是相当坚硬的而在一些情况下,这能够不良影响通过所得复合膜的气体通量率。然而,太多单官能度化合物可能导致识别层结构非常松软和选择性差。而且,固化效率可能在大量使用单官能度化合物时降低,增加了完成固化所花费的时间,而因此会潜在地需要不便利的条件。考虑到这些因素,组分 (i) 的份数优选为 0 至 40,更优选 0 至 20 重量份。

[0045] 双官能度化合物,即组分 (ii),通常是可固化组合物中主要的或有时是仅有的可聚合组分。一般而言,双官能度组分为识别层提供强度。其可能也通过存在对某些气体具有亲合性或排斥性的化学基团(例如,氧乙烯基团)而辅助识别层辨识气体。组分 (ii) 的份数优选 1 至 60,更优选 2 至 40,尤其是 2 至 20 重量份。

[0046] 多官能度化合物 (iii) 也能够为识别层提供强度。3 个或更多个可交联基团的存在也有助于在所得的识别层中形成三维聚合物网络。然而,太多的多官能度化合物可能导致刚性结构而导致识别层无柔性。考虑到这些因素,组分 (iii) 的份数为优选 0 至 30,更优选 0 至 10。

[0047] 惰性液体 (iv),如果存在,其作用是为可固化组合物提供适合用于向多孔支撑物施加可固化组合物的特定方法的粘度。对于高速施加方法,通常将会选择低粘度惰性液体。

组分 (iv) 的份数为优选 50 至 99, 更优选 60 至 99, 尤其是 70 至 99, 更特别的是 75 至 99 重量份。

[0048] 典型地作为组分 (iv) 使用的惰性液体包括水和可选的一种或多种有机溶剂, 尤其是水-混溶的有机溶剂。组分 (iv) 中所用的水和有机溶剂的重量比一定程度上取决于可固化组合物中组分的类型和相对用量, 而优选为 1 : 1 至 40 : 1, 更优选 2 : 1 至 30 : 1, 尤其是 3 : 1 至 20 : 1。

[0049] 作为水混溶有机溶剂的实例, 可以提及的有: C_{1-6} 烷醇, 优选甲醇, 乙醇, 正丙醇, 异丙醇, 正丁醇, 仲丁醇, 叔丁醇, 正戊醇, 环戊醇和环己醇; 直链酰胺, 优选二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺; 酮和酮醇, 优选丙酮, 甲基醚酮, 环己酮和双丙酮醇; 水混溶醚, 优选四氢呋喃和二噁烷; 二醇, 优选具有 2 至 12 个碳原子的二醇, 例如戊烷-1,5 二醇, 乙二醇, 丙二醇, 丁二醇, 戊二醇, 己二醇和硫二甘醇和低聚-和聚-烷二醇, 优选二乙二醇, 三乙二醇, 聚乙二醇和聚丙二醇; 三醇, 优选甘油和 1,2,6-己三醇; 二醇的单- C_{1-4} 烷基醚, 优选具有 2 至 12 个碳原子的单- C_{1-4} 烷基醚, 尤其是 2-甲氧基乙醇, 2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇, 2-(2-乙氧基乙氧基)-乙醇, 2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙醇, 2-[2-(2-乙氧基乙氧基)-乙氧基]-乙醇和乙二醇单烯丙基醚; 环酰胺, 优选 2-吡咯烷酮, N-甲基-2-吡咯烷酮, N-乙基-2-吡咯烷酮, 己内酰胺和 1,3-二甲基咪唑啉酮; 环酯, 优选己内酯; 亚砷, 优选二甲基亚砷和环丁砷。优选液体介质包括水和一种或多种, 尤其是 1 至 8 个(碳原子)的水混溶有机溶剂。

[0050] 组分 (iv) 可以含有其它组分, 例如表面活性剂, 粘度增强剂, 表面张力改性剂, 杀生物剂或其它成分。

[0051] 尽管组合物中并不排除其它组分的存在(因为其仅仅固定组分 (i), (ii), (iii) 和 (iv) 的相对比率), 但是优选 (i)+(ii)+(iii)+(iv) 份数加和高达 100。当 (i)+(ii)+(iii)+(iv) 份数加和达到 100 时, 则 (ii) 的份数为 1 至 98, 优选 2 至 60, 更优选 2 至 40, 尤其是 2 至 20 重量份。

[0052] 考虑到这些因素, 可固化组合物优选包括:

[0053] (i) 总计 0 至 20 份的单官能度化合物;

[0054] (ii) 总计 1 至 20 份(优选 2 至 20 份)的双官能度化合物;

[0055] (iii) 总计 0 至 5 份的多官能度化合物;

[0056] (iv) 70 至 99 份的惰性液体;

[0057] (v) 0.01 至 5 份的光引发剂;

[0058] 其中所有的份数都是重量份。

[0059] 优选 (i)+(ii)+(iii)+(iv)+(v) 份数加和达到 100。合适的可交联基团的实例包括乙烯性的不饱和基团, 例如丙烯酸酯基团, 甲基丙烯酸酯基团, 丙烯酰胺基团, 乙烯基醚基团, 乙烯酯基团, 乙烯酰胺基团, 烯丙基醚基团, 烯丙基酯基团, 烯丙基胺基团, 烯丙基酰胺基团, 苯乙烯基团, 马来酸基团, 富马酸基团, 戊烯二酸基团, 衣康酸基团, 柠檬酸基团, 中康酸(mesaconic)基团, 巴豆酸基团, 当归酸(angelic)基团, 千里光酸(senecioic)基团和环氧基团, 氧杂环丁烷(oxetane)基团。

[0060] 优选的可交联基团有(甲基)丙烯酸($CH_2 = CR-C(O)-$)基团, 尤其是(甲基)丙烯酸酯($CH_2 = CR-C(O)O-$)基团, 其中 R 是 H 或 CH_3 。

[0061] 可交联基团中优选的乙烯性不饱和基团是未取代的（即，其中 R 不是 H）。取代的乙烯性不饱和基团反应性由于位阻作用而低于未取代的乙烯性不饱和基团，这将会导致固化更慢。对于高速生产方法，快速固化是所需的。

[0062] 当可固化组合物中可交联基团的大部分是取代的乙烯性不饱和基团时，固化优选使用高能辐射源，例如电子束辐射或等离子体处理。

[0063] 可固化组合物优选包括比取代的乙烯性不饱和化合物比例更大的未取代乙烯性不饱和化合物（或甚至没有取代的乙烯性不饱和化合物），因为这能够导致气体通量的改善。

[0064] 优选的可交联基团是丙烯酸酯基团，因为其具有快速聚合的速率，尤其是当使用 UV 光实施聚合物时更是如此。许多具有丙烯酸酯基团的化合物也易于从商业渠道获得。

[0065] 识别层的网络结构很大程度上是通过可交联化合物及其官能度，例如其每分子所含的可交联基团数的鉴别所决定的。

[0066] 确保所得的识别层具有所需柔性度而整体上（或甚至部分）不依赖于所含单官能度化合物的一种方法是在组分 (ii)（双官能度化合物）中包括大双官能度化合物和 / 或其中官能团（即，可交联的）基团远离的双官能度化合物。因此，例如，作为组分 (ii) 中的可固化化合物，可以使用高分子量双官能度化合物，例如，其中两个可交联基团位于可选的直链大分子的相反两端的双官能度化合物。按照这种方式，就能在识别层中获得所需的柔性而无需不得不包括单官能度化合物，但是如果需要仍可以包括单官能度化合物。

[0067] 适合提供识别层中所需柔性度的高分子量双官能度化合物，典型地具有至少 500Da，更优选至少 1000Da，尤其是至少 1200Da 而更特别的是至少 1500Da 的分子量。可以使用高达 20, 40 或甚至 60kDa 或更高的分子量。高分子量双官能度化合物的优选分子量为低于 100kDa。

[0068] 可固化组合物也可以包括含有两种或多种反应性基团的聚合物，例如，（甲基）丙烯酸化聚酯，（甲基）丙烯酸化的聚酰胺，（甲基）丙烯酸化的聚氨酯，（甲基）丙烯酸化的聚丙烯酸酯，环氧化的聚酯，环氧化的聚氨酯，环氧化的聚丙烯酸酯等。这种聚合物优选具有不到 10000kDa 的分子量。

[0069] 对于分离极性气体和蒸气（例如，CO₂，H₂S，H₂O，SO₂，等），可固化组合物优选具有按照如下更详细描述的高氧乙烯含量。

[0070] 为了获得高氧乙烯含量，可以在可固化组合物中使用富含氧乙烯基团的单 -，双 - 和 / 或多官能度化合物（尤其是双官能度化合物），例如，其中含有至少 10 个氧乙烯基团，更优选至少 15，尤其是至少 25 或甚至 35 氧乙烯基团的那些化合物。

[0071] 可固化组合物中所用的可交联化合物中的氧乙烯基团最大数目没有特别限制，但是在复合膜使用条件下聚 - 氧乙烯链的结晶作用应该尽可能地防止，因为在结晶形式中可能严重降低通过复合膜的气体通量率。

[0072] 在高温下使用（例如，分离烟道气或水蒸汽）室温或低于室温下基质结晶的识别层是可行的而不会负面影响通量，因为膜的工作温度高于识别层中聚氧乙烯链的结晶温度。

[0073] 源自含有大量氧乙烯基团的可交联化合物的识别层中有害结晶作用的可能性，能够通过可在可固化组合物中包括一种或多种无氧乙烯基团的可交联化合物实现降低。

[0074] 在可固化组合物中无氧乙烯基团的可固化化合物的存在,当然将会降低识别层中氧乙烯基团的含量,而如果含量太低,这将可能不良影响识别层分离极性和非极性气体的能力。如果目的不是分离极性和非极性气体则毫无问题,然而,如果目的就是分离极性/非极性气体则需要权衡膜中柔性所需和极性和非极性气体之间的高度选择性所需之间的平衡。

[0075] 优选氧乙烯基团占至少 70wt% 的非挥发性组分总重量(通常是可固化组合物中组分(i),(ii),(iii)和(v),但是组分(iv)也可以包括富含氧乙烯基团的化合物)。优选的上限是 96wt% 的非挥发性组分总重量。

[0076] 可固化组合物中无氧乙烯基团的可交联化合物的存在,在例如空气分离和烃分离的领域中尤其有用,例如,可交联硅树脂聚合物如二乙烯-聚二甲基硅氧烷能够证明作为可固化组合物的组分是有用的。

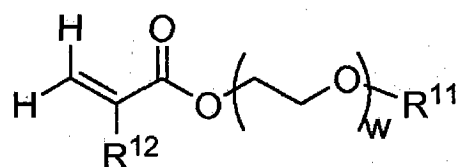
[0077] 可交联化合物或单官能度化合物中可以存在的氧乙烯基团可选地包括未中断的或中断的链。优选的氧乙烯基团的未中断链是结构式 $-(CH_2CH_2O)_n-$, 其中 n 为 5 至 500。氧乙烯基团优选的中断链为结构式 $-(CH_2CH_2O)_{n-q}-R-(OCH_2CH_2)_q-$, 其中 q 为 1 至 $n-1$, n 为 5 至 500 而 R 是 $-CH_2-$, $-(CH_2)_x$, 其中 $x > 2$ (例如, x 为 3 至 6), $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$, $-C_6H_4-$, $-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-$ (双酚 A) 或 $-(C=O)-$ 。

[0078] 可固化组合物中 wt% 氧乙烯基团按照实施例中的举例说明进行计算。

[0079] 合适的单官能度化合物的实例包括丙烯酸 2-羟乙酯, 甲基丙烯酸 2-羟乙酯, 聚乙二醇单丙烯酸酯, 聚乙二醇单甲基丙烯酸酯, 丙烯酸羟丙酯, 甲基丙烯酸羟丙酯, 聚丙二醇单丙烯酸酯, 聚丙二醇单甲基丙烯酸酯, 2-甲氧基乙基丙烯酸酯, 2-苯氧基乙基丙烯酸酯, 2-苯氧基乙基甲基丙烯酸酯及其组合。

[0080] 单官能度化合物还有的实例是具有如下结构的那些, 其中 w 为 1 至 100 而 R^{11} 为 H 或 C_1-C_{10} 烷基或芳基或烷氧基或酯基, 而 R^{12} 为 H 或甲基。

[0081]



[0082] 合适的双官能度化合物的实例包括聚(乙二醇)二丙烯酸酯, 聚(乙二醇)二烯丙基醚, 聚(乙二醇)二烯丙基醚, 双酚 A 乙氧基化物二丙烯酸酯, 新戊二醇乙氧基化物二丙烯酸酯, 丙二醇乙氧基化物二丙烯酸酯, 丁二醇乙氧基化物二丙烯酸酯, 己二醇乙氧基化物二丙烯酸酯, 聚(乙二醇-共-丙二醇)二丙烯酸酯, 聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇)二丙烯酸酯, 聚乙二醇和其它构建嵌段, 例如聚酰胺, 聚碳酸酯, 聚酯, 聚酰亚胺, 聚砜及其组合的共聚物的二丙烯酸酯。

[0083] 合适的多官能度化合物的实例包括甘油乙氧基化物三丙烯酸酯, 三甲羟丙烷乙氧基化物三丙烯酸酯, 三甲羟丙烷乙氧基化物三丙烯酸酯, 季戊四醇乙氧基化物四丙烯酸酯, 三甲羟丙烷乙氧基化物四丙烯酸酯, 二季戊四醇乙氧基化物六丙烯酸酯及其组合。

[0084] 组合物可以通过任何合适的方式进行固化。优选组合物是辐射可固化组合物, 而通过辐射而引起固化。在这个实施方式中, 辐射可以通过任何提供引起组合物聚合所必需

的辐射波长和强度的辐射源。例如,电子束,UV,可见和红外辐射都可以用于固化组合物,合适的辐射要选择而匹配组合物。对于UV固化,汞灯特别有效,但是发光二极管也能够使用。

[0085] 组合物固化优选在组合物施加于多孔支撑层的7s,更优选5s,最优选3s内开始。

[0086] 优选组合物是辐射可固化组合物而固化通过辐射照射组合物不到30s,更优选不到10s,例如不到5s而实现。这就产生了辐射固化的识别层。术语固化和聚合在该整个文档中可以互换使用。

[0087] 红外辐射的固化作为热固化也是已知的。因此,固化使用红外辐射,而组合物优选含有具有乙烯性不饱和基团的单体和一种或多种热反应性自由基引发剂,后者典型的存在量为0.01至5份/100份可固化组合物中的可固化组分,其中所有份数都是重量计的。

[0088] 热反应性自由基引发剂的实例包括有机过氧化物,例如,过氧乙醚和/或过氧苯甲醚;过氧化氢,例如,甲基过氧化氢,偶姻,例如苯偶姻;某些偶氮化合物,例如, α , α' -偶氮二异丁腈和/或 γ , γ' -偶氮二(γ -氰基戊酸);过硫酸盐;过乙酸酯(盐),例如过乙酸甲酯和/或过乙酸叔丁酯;过草酸酯,例如,过草酸二甲酯和/或过草酸二(叔丁基)酯;二硫化物,例如,二甲基二硫化四烷基秋兰姆和过氧化酮,例如,甲基乙基酮过氧化物。红外固化一般采用的温度的范围为约30°C至约150°C。更经常地使用约40至110°C的温度范围。

[0089] 优选固化使用紫外光。合适的波长,例如,为UV-A(400至 $>320\text{nm}$),UV-B(320至 $>280\text{nm}$),UV-C(280至 200nm),条件是波长匹配任何组合物中包括的光引发剂的吸收波长。

[0090] 合适的紫外光源有汞灯,碳弧灯,低压汞灯,中压汞灯,高压汞灯,涡流等离子体弧灯,金属卤化物灯,氙灯,钨灯,卤灯,激光和紫外光发光二极管。尤其优选的是中或高压汞蒸气型紫外光发光灯。另外,添加剂如金属卤化物可以存在而改性灯的发射光谱。在大多数情况下,最大发射光谱200至450nm的灯是尤其适合的。

[0091] 辐射源的能量输出优选为20至1000W/cm,优选40至500W/cm,但是只要所需暴露剂量能够实现,可以更高或更低。暴露强度是能够用于控制影响识别层最终结构的固化程度的参数之一。优选暴露剂量,通过高能UV辐射计(来自EIT-Instrument Markets的UV Power Puck™)按照仪器中所示的UV-B范围测定为至少40mJ/cm²,更优选40至600mJ/cm²,最优选70至220mJ/cm²。暴露时间能够自由选择,但是优选较短而典型地少于2s。

[0092] 为了实现高涂层速度,可以需要不只一个UV灯,而使可固化组合物暴露于一个以上的灯。当使用两个或多个灯时,所有的灯可以给出相等剂量或每一灯可以具有个别设置。例如,第一个灯可以提供高于第二个和接着的灯的剂量或第一个灯的暴露强度可以较低。

[0093] 光引发剂可以包括于可固化组合物中而通常在固化使用UV或可见光辐射时是所需的。合适的光引发剂是本领域内已知的那些,如自由基型,阳离子型或阴离子型光引发剂。

[0094] 自由基I型光引发剂的实例描述于专利WO 2007/018425的第14页的23行至15页的26行,其结合于本文中作为参考。

[0095] 自由基II型光引发剂的实例描述于专利WO 2007/018425的第15页第27行至16页的27行,其结合于本文中作为参考。

[0096] 对于丙烯酸酯,二丙烯酸酯和聚丙烯酸酯,I型光引发剂是优选的。尤其是 α -羟烷基苯酮,如2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮,2-羟基-2-甲基-1-(4-叔丁基-)苯基

丙-1-酮,2-羟基-[4'-(2-羟基丙氧基)苯基]-2-甲基丙-1-酮,2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-甲基丙-1-酮,1-羟基环己基苯基酮和寡[2-羟基-2-甲基-1-{4-(1-甲基乙烯基)苯基}丙酮], α -氨基烷基苯酮, α -磺基烷基苯酮和酰基膦氧化物如2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基膦氧化物,乙基-2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基亚膦酸酯和二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基膦氧化物,是优选的。

[0097] 优选光引发剂与组分(i)+(ii)+(iii)的比率,基于重量计,为0.0001至0.2至1,更优选0.001至0.1至1。

[0098] 优选最小化光引发剂的使用量,换句话说,优选所有的光引发剂在固化步骤之后完全反应掉。单种类型的光引发剂可以使用,而且也可以使用几种不同类型的组合。

[0099] 阳离子光引发剂在化合物具有环氧基团,氧杂环丁烷或其它开环杂环基团或乙烯基醚基团时是非常合适的。优选的阳离子光引发剂是非亲水性阴离子的有机盐如六氟砷酸根离子,六氟化锑(V)-离子,六氟化磷-离子和四氟硼酸根离子。商购获得的实例包括UVI-6974,UVI-6970,UVI-6990(由Union Carbide Corp.生产),CD-1010,CD-1011,CD-1012(由Sartomer Corp.生产),Adekaoptomer SP-150,SP-151,SP-170,SP-171(由Asahi Denka Kogyo Co., Ltd.生产),IrgacureTM 250, IrgacureTM 261(Ciba Specialty Chemicals Corp.),CI-2481,CI-2624,CI-2639,CI-2064(Nippon Soda Co., Ltd.),DTS-102,DTS-103,NAT-103,NDS-103,TPS-103,MDS-103,MPM 03和BBM 03(Midori Chemical Co., Ltd.)。以上提及的阳离子光引发剂能够单独使用或两种或多种的组合使用。最优选阳离子光引发剂是六氟锑酸三芳基鎓,例如,UVI-6974(获自Union Carbide)。

[0100] 当固化使用UV辐射时,UV光源能够经过选择而在几个波长处都具有发射,UV光源和光引发剂的组合能够经过优化而使足够的辐射深入渗透至识别层中活化光引发剂。典型的实例是具有600W/in.(240W/cm)输出功率的H-灯泡,由Fusion UV Systems提供,具有220nm,255nm,300nm,310nm,365nm,405nm,435nm,550nm和580nm附近的最大发射。其它的还有V-灯泡和D-灯泡,都具有不同的发射光谱。优选UV光源和光引发剂经过选择而使提供的UV光波长对应于光引发剂的吸收。从光源和光引发剂的选择,能够作出最佳组合。实施多种类型的光引发剂容许采用相同的辐照强度而有效固化更厚的层。

[0101] 当在可固化组合物中不包括光引发剂时,可固化组合物能够有利地通过电子束暴露而进行固化,例如,采用50至300keV的暴露。固化也能够通过等离子体或电晕暴露而实现。

[0102] 固化速率可以通过在组合物中包括胺协同剂提高。胺协同剂是已知用于增强反应性和阻止氧的抑制作用。合适的胺协同剂有,例如,游离烷基胺,如三乙胺,甲基二乙醇胺,三乙醇胺;芳胺如2-乙基己基-4-二甲基氨基苯甲酸,乙基-4-二甲基氨基苯甲酸,也还有聚合物胺如聚烯丙基胺及其衍生物。可固化胺协同剂如乙烯性不饱和胺(例如,(甲基)丙烯酰化胺)是优选的,因为其使用由于其能够通过固化引入识别层中而提供的气味较少。胺协同剂的用量优选基于组合物中可聚合化合物的重量为0.1wt%至10wt%,更优选为0.3wt%至3wt%。

[0103] 如果需要,在组合物中可以包括表面活性剂或表面活性剂的组合作为润湿剂或调节表面张力。商购的表面活性剂可以使用,包括辐射可固化表面活性剂。组合物中适用的表面活性剂包括非离子型表面活性剂,离子型表面活性剂,两性表面活性剂及其组合。

[0104] 优选的表面活性剂描述于专利 WO 2007/018425 中的第 20 页第 15 行至第 22 页第 6 行,其结合于本文中作为参考。氟表面活性剂是特别优选的,尤其是 Zonyl®FSN(由 E. I. Du Pont 生产)。

[0105] 气体的渗透率受到识别层的可溶胀性和塑化作用影响。由于塑化,化合物渗透膜而起到增塑剂作用。在潮湿环境中,水(蒸汽)可以引起溶胀而且可以贡献为气体流如烃化合物,醇等中的杂质。过分溶胀/塑化可以降低极性气体对非极性气体的选择性并可以损毁膜。溶胀程度能够通过可交联化合物的类型和比率,交联程度(曝光剂量,光引发剂类型和用量)和通过其它成分(例如,链传递剂,协同剂)进行控制。在一个实施方式中,至少两种组合物(同时或连续地)施加于多孔支撑层上。因此,涂层可以实施一次以上,在每一涂层步骤之间要么实施要么不实施固化。因此,形成的复合膜包括至少一个顶层和至少一个比顶层更接近于多孔支撑物的底层。在该实施方式中,顶层和底层,连同任何居间层一起,构成了识别层,而多孔支撑物提供复合膜的强度。

[0106] 组合物可以可选地含有具有一个或多个官能性硫醇基团的可聚合化合物。这些化合物可以起到链传递剂作用,其已知是对氧抑制作用不太敏感而其使用导致相对均匀的聚合物链长度和交联密度。硫醇化合物的实例包括巯基乙酸,巯基丙酸,巯基丙酸烷基酯,巯基丙基磺酸酯,乙基二巯基碳酸合-S-磺基丙基酯,二巯基丙磺酸酯巯基苯并咪唑磺酸酯。优选的巯基化合物是巯基乙醇,巯基乙基醚,巯基苯并咪唑,二硫代乙酸乙酯,丁硫醇和乙二氧基二乙硫醇。最佳用量很大程度上取决于组合物中所用的成分,取决于链传递剂(反应活性)的类型和辐射剂量。因此,最佳浓度常规上基于逐个逐个地进行确定。在高水平的链传递剂下,据发现会产生附着力问题。当制作多层识别层时,链传递剂优选在顶层,在此对表面结构的影响预期是最高的。非常高水平可能过分妨碍交联反应而导致识别层不完全聚合而仍保持湿状。优选链传递剂存在量为 0.001 至 1.0mmol/g 可聚合组分。对于大多数化合物,优选的范围为 0.005 至 0.1mmol/个可聚合组分。如果识别层由不只一层的层构成,则以上提及的范围适用于含有链传递剂的层或多层。

[0107] 在组合物内可以包括的其它添加剂,根据需要实现的目的,有增塑剂,如(聚)烷二醇,甘油醚和具有低 Tg 值的聚合物网络等,和一种或多种传统添加剂,如酸, pH 控制剂,防腐剂,增稠剂,稳定剂,分散剂,抑制剂,消泡剂,有机/无机盐,阴离子、阳离子、非离子和/或两性表面活性剂等。

[0108] 增稠剂的实例包括:聚(甲基)丙烯酸游离酸或盐形式;聚环氧烷,例如,聚(环氧乙烷)和聚(环氧丙烷);聚乙烯醇;聚乙烯吡咯烷酮;聚(甲基)丙烯酸烷基酯;聚苯乙烯;聚烯烃;聚酯;聚醚;聚酰胺,以及前述物质的共聚物。优选增稠剂的分子量(MW)为 10kD 至 20000kD,优选 100kD 至 10000kD,例如,约 1000kD 或约 8000kD。增稠剂优选的浓度,相对于组合物中其它组分总重量,为 0.01wt% 至 10wt%,更优选 0.02wt% 至 5wt%,尤其是 0.03wt% 至 2wt%。

[0109] 在另一实施方式中,可固化组合物没有增稠剂(例如,无粘合剂和高分子量可交联化合物)。在该实施方式中,惰性液体和可固化组合物的粘度较低,优选方法实施而使采取的步骤确保在各种液体施加于支撑物时不出现或几乎不出现涡流。

[0110] 以上提及的添加剂(光引发剂,胺协同剂,表面活性剂,链传递剂,增塑剂,传统添加剂)可以选自本领域技术人员所已知的那些,而可以包括于组合物中的用量范围,只要

识别层中氧乙烯基团的含量为至少 60wt%，基于组合物及其所需性质，优选为 0 至 20wt%。以上提及的任何组分可以单独采用或相互组合使用。它们可以在溶解于水中，分散的，聚合物分散的，乳化的，或可以转化成油滴之后加入。

[0111] 本发明的方法，如果需要，可以进一步包括，例如，冲洗和 / 或干燥复合膜，例如，通过蒸发，而除去惰性溶剂的步骤。

[0112] 当高强度 UV 光应用于步骤 (d) 中时，可以产生相当大量的热。为了防止过热，因此可以向灯和 / 或多孔支撑物 / 复合膜施加冷却空气，还有，IR 光的显著剂量连同 UV- 束一起进行辐照。在一个实施方式中，固化通过采用经过 IR 反射石英板过滤的 UV 光辐照而实施。

[0113] 本发明还有的一方面，提供了将包括目标气体的进料气体分离成富含目标气体的气流和耗尽目标气体的气流的气体分离模件，该模件包括外罩和包括根据本发明的复合膜的一个或多个滤筒。

[0114] 本发明还有的另一方面，提供了包括根据本发明复合膜的气体分离滤筒。

[0115] 复合膜（其也可以称之为气体分离组件）优选是管式的，或更优选是板材形式的。管式膜有时称之为是中空纤维型。板材形式的膜适用于，例如，螺旋缠绕，板 - 和框 - 和套封滤筒。

[0116] 优选的气体分离模件包括以螺旋缠绕滤筒形式的根据本发明的复合膜螺旋缠绕膜。这种螺旋缠绕的滤筒优选进一步包括隔板和外层不可渗透支撑层，隔板位于复合膜每一侧上以及膜和不可渗透支撑层之间而由此在膜的一侧上界定了进料通道并在膜的另一侧界定了渗透通道，其中膜，隔板和外层不可渗透层都以螺旋模式绕着芯缠绕。

[0117] 隔板典型地，但非必要，由塑料筛网或编网制成，这有助于促进气体通道中产生湍流。在生产螺旋缠绕滤筒时，应该小心选择隔板。过紧的筛网可以导致沿着进料或渗透通道产生压降而在滤筒使用之时不良影响分离性能。类似地，较紧的隔板可能有助于形成停滞的边界层而毗邻复合膜表面产生浓度极化。类似问题也影响板 - 和框 - 滤筒的生产。

[0118] 在引入筛网隔板的螺旋缠绕滤筒中，隔板优选足够强而支撑复合膜并保持进料和渗透通道敞开，并足够敞开而限制沿着通道的压降和浓度极化问题。

[0119] 关于生产螺旋缠绕滤筒的更多细节能够在美国专利 US 3,417,870, US4,746,430 和 US 5,096,584 中找到。

[0120] 当滤筒用于实施采用在渗透侧吹扫气体的气体分离时，则滤筒也优选包括复合膜渗透侧的进口，以此进口吹扫气体能够穿过滤筒。

[0121] 中空纤维滤筒一般并不需要隔板，因为复合膜可以通过灌注混合物保持间隔开的关系。

[0122] 现在参照中空纤维型气体分离滤筒，气体分离滤筒优选包括：

[0123] (a) 管式气体分离组件，包括复合膜壁和一个或多个气体出口；

[0124] (b) 容纳气体分离组件的外罩，该外罩包括一个外壁和一个或多个气体出口；

[0125] (c) 组件壁和外罩外壁之间的空隙；

[0126] (d) 一个或多个将进料气体引入至管式气体分离组件或引入到空隙中的进口；

[0127] 其中：

[0128] (i) 复合膜是按照本发明第一方面定义的复合膜；和

[0129] (ii) 滤筒经过构建而使目标气体在管式气体分离组件内侧和空隙之间行进基本上仅有的路径是穿过复合膜的壁。

[0130] 在这种优选的中空纤维型气体分离滤筒中,含有目标气体的进料气可以引入到管式分离气体组件中或引入到外罩间隙之中。

[0131] 因此在第一实施方式中,包括目标气体的进料气体通过一个或多个进口引入到管式气体分离组件的近端。然后,进料气在管中纵向穿过,而目标气体比进料气体中的其它气体更容易地渗透通过选择性的复合膜。耗尽目标气体的气流随后可以通过管式气体分离组件的远端出口退出滤筒。富含目标气体的气流随后通过外罩远端的出口退出滤筒。

[0132] 在第二实施方式中,含有目标气体的进料气体通过一个或多个进口引入到外罩的近端。进料气体随后纵向在外罩中通过,而目标气体比进料气体中的其它气体更容易地渗透通过选择性的复合膜。耗尽目标气体的气流随后可以通过外罩远端出口退出滤筒。富含目标气体的气流随后通过管式气体分离组件远端的出口退出滤筒。

[0133] 优选至少 95%,更优选行进在管式气体分离组件内侧和空隙之间的所有目标气体(无论流动方向任何)都如此通过复合膜的壁。

[0134] 优选的滤筒几何结构因此包括板-和-框,螺旋缠绕,中空纤维,管式和套封型。更多关于滤筒几何结构的信息能够在由 SP. Nunes 和 K.-V. Peinemann 编著的“Membrane Technology in the Chemical Industry”,第 76-78 页和第 101-103 页以及在由 R. Baker 编著的“Membrane Technology and Applications”(第二版),第 139-155 页中找到。

[0135] 尽管该说明书强调本发明的复合膜对于分离气体,尤其是极性和非极性气体的有用性,但是应该理解到,该复合膜也能够用于其它目的,例如,在钢铁生产行业中提供直接还原钢铁的还原气体,有机溶剂脱水(例如乙醇脱水),渗透汽化和蒸气分离。

[0136] 本发明的复合膜,如果需要,可以结合其它膜或其它气体分离技术,例如溶剂吸附(例如,Selexol,Rectisol,Sulfinol,Benfield),胺吸附(例如,DEA,MDEA),物理吸附,例如,压力振荡吸附,低温技术等进行使用。复合膜尤其适用于将含有目标气体的气流分离成富含目标气体的气流和耗尽目标气体的气流。例如,包括极性和非极性气体的进料气体可以分成富含极性气体的气流和耗尽极性气体的气流。例如,含有极性和非极性气体的进料气体可以分离成富含极性气体的气流和耗尽极性气体的气流。在许多情况下,相对于非极性气体,例如,烷烃, H_2 , N_2 和水蒸汽,膜对极性气体,例如, CO_2 , H_2S , NH_3 , SO_x 和氮氧化物,尤其是 NO_x , 具有高渗透性。

[0137] 例如,目标气体可以是对复合膜的用户具有价值而用户期望收集的气体。另外,目标气体可以是不需要的气体,例如,污染物或“温室气体”,用户期望将其从气流中分离出来而保护环境。

[0138] 复合膜尤其适用于通过去除极性气体(CO_2 , H_2S) 纯化天然气(其主要是包括甲烷的混合物);纯化合成气;和从氢气和烟道气中除去 CO_2 。烟道气典型地由壁炉,烤炉,熔炉,锅炉,内燃机和火电厂产生。烟道气的组成根据所燃烧的物质而定,但通常其主要包括源于空气的氮气(典型地大于三分之二),源于燃烧的二氧化碳和水蒸汽以及氧气。烟道气也包括少量百分数污染物如颗粒物质,一氧化碳,氮氧化物和硫氧化物。近来 CO_2 的分离和捕获已经吸引了与环境问题(全球变暖)相关的关注。

[0139] 本发明的复合膜尤其适用于分离以下物质:包括 CO_2 和 N_2 的进料气体分离成比进

料气体更富含 CO_2 的气流和比进料气体更耗尽 CO_2 的气流 ; 包括 CO_2 和 CH_4 的进料气体分离成比进料气体更富含 CO_2 的气流和和比进料气体更耗尽 CO_2 的气流 ; 包括 CO_2 和 H_2 的进料气体分离成比进料气体更富含 CO_2 的气流和比进料气体更耗尽 CO_2 的气流 ; 包括 H_2S 和 CH_4 的进料气体分离成比进料气体更富含 H_2S 的气流和比进料气体更耗尽 H_2S 的气流 ; 和包括 H_2S 和 H_2 的进料气体分离成比进料气体更富含 H_2S 的气流和比进料气体更耗尽 H_2S 的气流。

[0140] 优选复合膜具有的 CO_2/CH_4 选择性 ($\alpha \text{CO}_2/\text{CH}_4$) > 10。优选该选择性通过包括在 2000kPa 进料压力下将膜暴露于体积比 50 : 50 的 CO_2 和 CH_4 混合物的方法进行测定。

[0141] 优选该复合膜具有的 CO_2/N_2 选择性 ($\alpha \text{CO}_2/\text{N}_2$) > 35, 更特别的是大于 40 优选该选择性通过包括在 2000kPa 进料压力下将膜分别暴露于 CO_2 和 N_2 的方法进行测定。

[0142] 本发明现在将根据以下非限制性实施例进行举例说明, 其中所有份数和百分数除非另外说明都是重量计的。(“Comp.”是指对照实施例)。

具体实施方式

[0143] 实施例 1 至 6 和对照实施例 1 至 2

[0144] 以下实施例按照以下描述通过将可固化组合物施加于多孔支撑层而制备。

[0145] (a) 多孔支撑层

[0146] 在这些实施例中所用的多孔支撑层如下缩写 :

[0147]

缩写	描述
GMT-L-6 和 GMT-NC-5	来自德国 GMT Membrantechnik GmbH 的超滤聚丙烯腈膜。
Versapor	来自 Pall 的微滤丙烯酸酯基共聚物膜。

[0148]

Supor 200	来自 Pall 的微滤聚醚砜膜。
PAN200	来自 Sepro 的超滤聚丙烯腈膜。
GR70PP	来自 Alfa Laval 的超滤聚砜膜。

[0149] (b) 可固化组合物

[0150] 在参指可固化组合物时使用了以下缩写 (EO 是氧乙烯的缩写) :

[0151]

缩写	描述	MWT (总计)	EO MWT	%EO
PEG600DA	Aldrich 的聚乙二醇而丙烯酸酯	700	574	82.0
CD9038	Sartomer 的乙氧基化 (30) 的双酚 A 二丙烯酸酯	1660	1320	79.5%
CD533	Sartomer 的甲氧基聚乙二醇 (550) 单丙烯酸酯	636	528	83.0%
AQTWB	Aquacalk™ TWB—交联的聚(氧化烷撑), 来自 Sumitomo			95%*
Additol™ HDMAP	来自 Cytec Surface Specialties 的光引发剂			0%
Zonyl™ FSN-100	来自杜邦的水溶性乙氧基化非离子氟表面活性剂			至 60%*

[0152] * 估计值

[0153] 该实施例中所用的可固化组合物如下表 1 中的描述：

[0154] 表 1

[0155]

组分	%EO	可固化组合物 A	可固化组合物 B	可固化组合物 C	可固化组合物 D
PEG600DA	82.0	8.5	0	0	0
CD9038	79.5	0	10	8	2
CD553	83.0	0	0	0	6
Aquacalk TWB	95	1.5	0	2	2

[0156]

Additol HDMAP	0	0.1	0.5	0.5	1.0
异丙醇	N/A	4.5	6	6	6
Zonyl™ FSN-100	60	0.3	0.3	0.3	0.3
水	N/A	85.9	83.2	83.2	82.7
35℃下的粘 度 (mPa.s)		19.1	1.67	20.2	36.5
总 wt%氧乙 烯		82.5%	75.3%	78.1%	76.5%

[0157] 所有的用量都表示为 wt%。

[0158] 在可固化组合物 A 中 wt%氧乙烯 EO 含量为 $\{(8.5 \times [0.82]) + (1.5 \times 0.95) + (0.1 \times 0) + (0.3 \times 0.6)\} / 10.4 \times 100\% = 82.5\%$ 。

[0159] 在可固化组合物 B 中 wt%氧乙烯为 $\{(10 \times 0.795) + (0.5 \times 0) + (0.3 \times 0.6)\} / 10.8 \times 100\% = 75.3\%$ 。

[0160] 在可固化组合物 C 中 wt%氧乙烯为 $\{(8 \times 0.795) + (2 \times 0.95) + (0.5 \times 0) + (0.3 \times 0.6)\} / 10.8 \times 100\% = 78.1\%$ 。

[0161] 在可固化组合物 D 中 wt%氧乙烯为 $\{(2 \times 0.795) + (6 \times 0.83) + (2 \times 0.95) + (1 \times 0) + (0.3 \times 0.6)\} / 11.3 \times 100\% = 76.5\%$ 。

[0162] 实施例 1

[0163] 一定长度的多孔支撑层 (GM-L-6) 粘接至作为进料引导的层压纸辊而作为网格通过复合膜制作单元。网格以 30m/min 的速度移动。40℃的可固化组合物 A 以包括滑珠涂布机的组合物施加平台的方式采用其正好一个狭缝连续施加至移动的多孔支撑层。在辐射源 (来自 Fusion UV Systems 的具有配备 D-bulb 以 100% 强度工作的 Light Hammer LH6) 下通过涂层的支撑物并随后移动至 40℃和 8% 相对湿度的干燥区。随后干燥的复合膜行进至收集平台。

[0164] 通过扫描电镜 (SEM) 检测通过所得复合膜的截面进行检测而发现识别层具有 1.5 μm 的厚度。

[0165] 实施例 2

[0166] 除了使用滑珠涂布机的两个狭缝: 一个狭缝向多孔支撑物施加 100 μm 厚度的下层惰性液体 (水), 由此用惰性液体填充孔道, 而其他一个狭缝向湿的多孔支撑物施加 15 μm 厚度的可固化组合物 C 层之外重复实施例 1 的方法。所得的识别层据发现具有 0.925 μm 的厚度。

[0167] 实施例 3 至 6 和对照实施例 1 和 2

[0168] 除了使用表 2 第 2 栏中描述的多孔支撑层和可固化组合物 C 层的湿厚度如第 3 栏中所示之外重复实施例 2。所得的识别层干厚度如第 4 栏所示:

[0169] 表 2

[0170]

实施例	多孔支撑层	可固化组合物 (厚度, μm)	识别层厚度 (μm)
3	GMT-L-6	C (6)	0.20
4	GMT-L-6	C (4)	0.25
5	GMT-NC-5	C (15)	0.8
6	PAN200	C (15)	0.8
对照实施例 1	Versapor	C (15)	未形成
对照实施例 2	GR70PP	C (15)	0.9

[0171] 表 2 之注：

[0172] Versapor 具有 $154 \times 10^{-5} \text{m}^3 (\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 的 CO_2 气体通量。[0173] GR70PP 具有 $< 1.5 \times 10^{-5} \text{m}^3 (\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 的 CO_2 气体通量。[0174] 实施例 7 至 18

[0175] 除了使用可固化组合物 B 或 D 代替可固化组合物 A 或 C 之外可以重复实施例 1 至 6。

[0176] 测试和结果

[0177] 实施例 1 至 6 和对照实施例 1 和 2 中制备的支撑层和复合膜如下进行测试。

[0178] (A1) 多孔支撑层的 CO_2 气体通量的测定[0179] 在检测下将多孔支撑层的样品安装于具有 13.8cm^2 的微孔膜池中。2.07kPa 进料压力下室温的 CO_2 施加于多孔支撑层的一侧而气体渗透通过膜另一侧的流速 (J_{SCO_2}) 采用数字流量计测定。随后通过以下计算式确定 2.07kPa 进料压力下支撑物的 CO_2 气体通量 (Q_{SCO_2}) (单位 $\text{m}^3 (\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$)：

[0180]
$$Q_{\text{SCO}_2} = J_{\text{SCO}_2} / (A \times p)$$

[0181] 其中：

[0182] J_{SCO_2} 是 CO_2 流速, m^3/s ；[0183] A 是膜面积, m^2 ；

[0184] p 是进料压力, kPa。

[0185] (A2) CO_2/N_2 选择性的测定方法[0186] 采用以上 (A1) 中描述的类似方法分别测定复合膜的 CO_2 气体通量 (Q_{CO_2}) 和 N_2 气体通量 (Q_{N_2}), 但是进料压力为 2000kPa。[0187] 随后通过以下计算式确定选择性 ($\alpha \text{CO}_2/\text{N}_2$)：

[0188]
$$\alpha \text{CO}_2/\text{N}_2 = Q_{\text{CO}_2} / Q_{\text{N}_2}$$

[0189] (A3) CO_2/CH_4 选择性的测定方法[0190] 除了进料气体为 CO_2 和 CH_4 体积比为 50 : 50 的混合物且进料压力为 2000kPa 之外按照通用方法 (A1) 进行。渗透通过复合膜的气体通过气相色谱法分析而测定 CO_2/CH_4 的

比率。

[0191] 通过以下计算式随后确定选择性 ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$) :

$$[0192] \quad \alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = (I_{\text{pCO}_2} X I_{\text{fCH}_4}) / (I_{\text{pCH}_4} X I_{\text{fCO}_2})$$

[0193] 其中 :

[0194] I_{pCO_2} 是渗透气体 CO_2 峰面积 ;

[0195] I_{pCH_4} 是渗透气体 CH_4 峰面积 ;

[0196] I_{fCO_2} 是进料气体 CO_2 峰面积 ;和

[0197] I_{fCH_4} 是进料气体 CH_4 峰面积。

[0198] 测试结果如下表 3 和 4 所示。

[0199] 表 3

[0200]

实施 例	多孔支撑层 $Q_{\text{SCO}_2} (\times 10^{-5} \text{m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$	氧 乙 烯 基 团 (wt%)	识别层厚 度 (μm)	复合膜 CO_2 气体 通 量 $Q_{\text{CO}_2} (\times 10^{-5} \text{m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$	CO_2/CH_4 选择性
1	GMT-L-6	34.5	82.5	1.5	63

[0201]

2	GMT-L-6	34.5	78.1	0.925	62
3	GMT-L-6	34.5	78.1	0.20	51
4	GMT-L-6	34.5	78.1	0.25	49
5	GMT-NC-5	15.8	78.1	0.8	71
对照 1	Versapor	154.0	78.1	< 0.1	< 2.0
对照 2	GR70PP	< 1.5	78.1	0.003	71

[0202] 由表 3 就能够看出,对照实施例 1 中复合膜含有 2.07kPa 进料压力下气体通量 $154 \times 10^{-5} \text{m}^3 (\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 的多孔支撑物,所具有的 CO_2/CH_4 选择性较差。对照实施例 2 中复合膜含有 2.07kPa 进料压力下气体通量 $< 1.5 \times 10^{-5} \text{m}^3 (\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 的多孔支撑物,招致气体通量率非常差。然而,根据本发明的复合膜具有良好的通量率而没有危及 CO_2/CH_4 选择性。

[0203] 对于实施例的选择,采用混合气体技术测定混合的 CO_2/CH_4 气体选择性。

[0204] 表 4

[0205]

实施例	多孔支撑层	混合的 CO_2/CH_4 选择性
-----	-------	-----------------------------------

2	GMT-L-6	14.5
3	GMT-L-6	10.5
4	GMT-L-6	12.5
5	GMT-NC-5	14.3
C1	Versapor	1.2