(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111225729 A
(43)申请公布日 2020.06.02

(21)申请号 201880067653.8

(22)申请日 2018.08.21

(30)优先权数据
62/548,195 2017.08.21 US
62/548,205 2017.08.21 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.04.16

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2018/047239 2018.08.21

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/040445 EN 2019.02.28

(71)申请人 俄亥俄州创新基金会
地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 W·S·W·霍 吴东柱 韩洋

(74)专利代理机构 北京同达信恒知识产权代理有限公司 11291
代理人 黄志华 石磊

(51)Int.Cl.
B01D 39/16(2006.01)
B01D 69/14(2006.01)
B01D 53/22(2006.01)

权利要求书6页 说明书26页 附图5页

(54)发明名称

用于气体分离的膜

(57)摘要

本文描述了膜、制备所述膜的方法以及使用所述膜的方法。所述膜可包括支撑层和设置在所述支撑层上的选择性聚合物层。在一些情况下，所述支撑层可包含气体可透过的聚合物和分散在所述气体可透过的聚合物内的亲水性添加剂。在一些情况下，所述选择性聚合物层可包含选择性聚合物基质和分散在所述选择性聚合物基质内的碳纳米管。所述膜可表现出对气体的选择性渗透性。因此，所述膜可用于从氢气和/或氮气中选择性移除二氧化碳和/或硫化氢。

CN 111225729 A

1.一种膜,其包括:

支撑层;以及

设置在所述支撑层上的选择性聚合物层;

其中所述支撑层包含气体可透过的聚合物和分散在所述气体可透过的聚合物内的亲水性添加剂。

2.根据权利要求1所述的膜,其中所述选择性聚合物层具有在57℃和1atm进料压力下至少10的CO_2:N_2选择性。

3.根据权利要求1-2中任一项所述的膜,其中所述选择性聚合物层具有在57℃和1atm进料压力下10至500的CO_2:N_2选择性。

4.根据权利要求1-3中任一项所述的膜,其中所述选择性聚合物层具有在57℃和1atm进料压力下10至350的CO_2:N_2选择性。

5.根据权利要求1-4中任一项所述的膜,其中所述选择性聚合物层包含亲水性聚合物、氨基化合物、或它们的组合。

6.根据权利要求5所述的膜,其中所述氨基化合物包括含胺聚合物。

7.根据权利要求6所述的膜,其中所述含胺聚合物选自聚乙烯胺、聚烯丙基胺、聚乙烯亚胺、聚-N-异丙基烯丙基胺、聚-N-叔丁基烯丙基胺、聚-N-1,2-二甲基丙基烯丙基胺、聚-N-甲基烯丙基胺、聚-N,N-二甲基烯丙基胺、聚-2-乙烯基哌啶、聚-4-乙烯基哌啶、聚氨基苯乙烯、脱乙酰壳多糖、它们的共聚物和共混物。

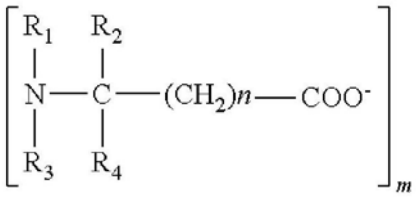
8.根据权利要求6或7所述的膜,其中所述含胺聚合物包括聚乙烯胺。

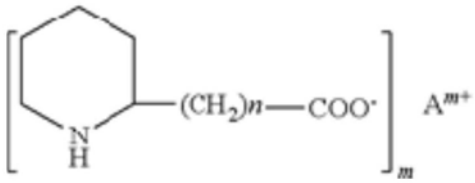
9.根据权利要求5所述的膜,其中所述氨基化合物包括低分子量氨基化合物。

10.根据权利要求9所述的膜,其中所述低分子量氨基化合物具有小于1,000Da的分子量。

11.根据权利要求9或10所述的膜,其中所述低分子量氨基化合物包括伯胺的盐或仲胺的盐。

12.根据权利要求9-11中任一项所述的膜,其中所述低分子量氨基化合物包括由下文通式定义的氨基酸盐:





其中R_1、R_2、R_3和R_4为氢或具有1至4个碳原子的烃基团,n为在0至4范围内的整数,并且A^{m+}为具有1至3的化合价的阳离子,并且m为等于所述阳离子的化合价的整数。

13.根据权利要求9-11中任一项所述的膜,其中所述低分子量氨基化合物包括选自下列的盐:氨基异丁酸钾盐、氨基异丁酸锂盐、氨基异丁酸哌嗪盐、甘氨酸钾盐、甘氨酸锂盐、甘氨酸哌嗪盐、二甲基甘氨酸钾盐、二甲基甘氨酸锂盐、二甲基甘氨酸哌嗪盐、哌啶-2-羧酸钾盐、哌啶-2-羧酸锂盐、哌啶-2-羧酸哌嗪盐、哌啶-4-羧酸钾盐、哌啶-4-羧酸锂盐、哌啶-4-羧酸哌嗪盐、哌啶-3-羧酸钾盐、哌啶-3-羧酸锂盐、哌啶-3-羧酸哌嗪盐、以及它们的共混物。

14.根据权利要求5-13中任一项所述的膜，其中所述亲水性聚合物包括选自下列的聚合物：聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚环氧乙烷、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯胺、聚胺诸如聚烯丙基胺、聚乙烯胺、或聚氮丙啶、聚硅氧烷、它们的共聚物、以及它们的共混物。

15.根据权利要求1-14中任一项所述的膜，其中所述选择性聚合物层还包含交联剂。

16.根据权利要求15所述的膜，其中所述交联剂包括选自下列的化合物：甲醛、戊二醛、马来酸酐、乙二醛、二乙烯基砜、甲苯二异氰酸酯、三羟甲基三聚氰胺、对苯二甲酸醛、表氯醇、丙烯酸乙烯酯、以及它们的组合。

17.根据权利要求1-16中任一项所述的膜，其中所述选择性聚合物层还包含碳纳米管。

18.根据权利要求17所述的膜，其中所述碳纳米管包括单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、或它们的组合。

19.根据权利要求17-18中任一项所述的膜，其中所述选择性聚合物层包含基于所述选择性聚合物层的总干重计0.5重量％至5重量％的碳纳米管。

20.根据权利要求17-19中任一项所述的膜，其中所述碳纳米管具有10nm至50nm的平均直径。

21.根据权利要求17-20中任一项所述的膜，其中所述碳纳米管具有50nm至20μm的平均长度。

22.根据权利要求17-21中任一项所述的膜，其中所述碳纳米管包括侧壁官能化的碳纳米管。

23.根据权利要求22所述的膜，其中所述侧壁官能化的碳纳米管包括羟基官能化的碳纳米管、羧基官能化的碳纳米管、胺官能化的碳纳米管、或它们的组合。

24.根据权利要求1-23中任一项所述的膜，其中所述气体可透过的聚合物包括选自下列的聚合物：聚酰胺、聚酰亚胺、聚吡咯酮、聚酯、基于砜的聚合物、基于腈的聚合物、聚合有机硅氧烷、氟化聚合物、聚烯烃、它们的共聚物、以及它们的共混物。

25.根据权利要求1-24中任一项所述的膜，其中所述气体可透过的聚合物包括聚醚砜或聚砜。

26.根据权利要求1-25中任一项所述的膜，其中所述亲水性添加剂包括亲水性聚合物。

27.根据权利要求1-26中任一项所述的膜，其中所述亲水性添加剂包括聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、羟基化聚醚砜(PES-OH)、磺化聚砜(SPSf)、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚乙二醇、聚丙烯酰胺、磺化聚苯乙烯、它们的共聚物、或它们的共混物。

28.根据权利要求1-27中任一项所述的膜，其中所述亲水性添加剂包括聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、羟基化聚醚砜(PES-OH)、磺化聚砜(SPSf)、它们的共聚物、或它们的共混物。

29.根据权利要求1-28中任一项所述的膜，其中所述亲水性添加剂以基于所述气体可透过的聚合物和所述亲水性添加剂的总干重计0.05重量％至20重量％、0.05重量％至10重量％、0.05重量％至5重量％、或0.1重量％至2.5重量％的量存在于所述气体可透过的聚合物中。

30.根据权利要求1-29中任一项所述的膜，其中所述支撑层表现出如通过扫描式电子显微镜(SEM)所测量的10％至25％的表面孔隙率和20nm至90nm的平均孔径。

31.根据权利要求1-30中任一项所述的膜，其中所述支撑层表现出75°或更小、诸如60°至75°的水接触角。

32.根据权利要求1-31中任一项所述的膜，其中所述支撑层表现出在57℃和1atm进料压力下至少12,000GPU的CO_2透过率。

33.根据权利要求1-32中任一项所述的膜，其中所述气体可透过的聚合物设置在基底上。

34.根据权利要求33所述的膜，其中所述基底包括非织造织物。

35.根据权利要求34所述的膜，其中所述非织造织物包含由聚酯形成的纤维。

36.根据权利要求1-35中任一项所述的膜，其中所述膜还包括设置在所述支撑层和所述选择性聚合物层之间的可透过的层。

37.根据权利要求36所述的膜，其中所述可透过的层包含选自下列的气体可透过的聚合物：聚(二甲基硅氧烷)、聚(三甲基甲硅烷基丙炔)、聚(4-甲基-1-戊烯)、它们的共聚物、以及它们的共混物。

38.根据权利要求1-37中任一项所述的膜，其中所述膜以平片、螺旋卷绕、中空纤维、或板框构型构造。

39.根据权利要求1-38中任一项所述的膜，其中所述膜对酸性气体为可选择性透过的。

40.根据权利要求1-39中任一项所述的膜，其中所述膜对选自下列的流体为可选择性透过的：二氧化碳、硫化氢、二氧化硫、三氧化硫、氮氧化物、氯化氢、水、以及它们的组合。

41.一种用于从进料气流中分离第一气体的方法，所述方法包括在有效提供所述第一气体的跨膜渗透的条件下，使由权利要求1-40中任一项限定的膜与包含所述第一气体的所述进料气流接触。

42.根据权利要求41所述的方法，其中所述进料气体包含氢气、二氧化碳、硫化氢、氯化氢、一氧化碳、氮气、甲烷、蒸汽、硫氧化物、氮氧化物、或它们的组合。

43.根据权利要求41或42所述的方法，其中所述第一气体选自二氧化碳、硫化氢、氯化氢、以及它们的组合。

44.根据权利要求41-43中任一项所述的方法，其中所述进料气体包含第二气体，所述第二气体选自氮气、氢气、一氧化碳、以及它们的组合，并且

其中所述膜表现出在57℃和1atm进料压力下20至300的第一气体/第二气体选择性。

45.根据权利要求41-44中任一项所述的方法，其中所述膜包括进料侧和渗透物侧，并且所述方法还包括向所述膜的渗透物侧施加真空以移除所述第一气体。

46.根据权利要求41-45中任一项所述的方法，其中所述膜包括进料侧和渗透物侧，并且所述方法还包括使吹扫气体流经所述膜的渗透物侧以移除所述第一气体。

47.根据权利要求46所述的方法，其中所述吹扫气体包括选自下列的气体：空气、蒸汽、氮气、氩气、氦气、以及它们的组合。

48.根据权利要求41-47中任一项所述的方法，其中所述进料气体具有25℃至100℃的温度。

49.根据权利要求41-47中任一项所述的方法，其中所述进料气体具有至少100℃的温度。

50.一种制备膜的方法，所述方法包括将选择性聚合物层沉积在支撑层上，所述支撑层包含气体可透过的聚合物和分散在所述气体可透过的聚合物内的亲水性添加剂。

51.一种膜，其包括：

支撑层;以及

设置在所述支撑层上的选择性聚合物层;

其中所述选择性聚合物层包含选择性聚合物基质和分散在所述选择性聚合物基质内的碳纳米管。

52.根据权利要求51所述的膜,其中所述选择性聚合物基质具有在57℃和1atm进料压力下至少10的CO_2:N_2选择性。

53.根据权利要求51-52中任一项所述的膜,其中所述选择性聚合物基质具有在57℃和1atm进料压力下10至500的CO_2:N_2选择性。

54.根据权利要求51-53中任一项所述的膜,其中所述选择性聚合物基质具有在57℃和1atm进料压力下10至350的CO_2:N_2选择性。

55.根据权利要求51-54中任一项所述的膜,其中所述选择性聚合物基质包含亲水性聚合物、氨基化合物、或它们的组合。

56.根据权利要求55所述的膜,其中所述氨基化合物包括含胺聚合物。

57.根据权利要求56所述的膜,其中所述含胺聚合物选自聚乙烯胺、聚烯丙基胺、聚乙烯亚胺、聚-N-异丙基烯丙基胺、聚-N-叔丁基烯丙基胺、聚-N-1,2-二甲基丙基烯丙基胺、聚-N-甲基烯丙基胺、聚-N,N-二甲基烯丙基胺、聚-2-乙烯基哌啶、聚-4-乙烯基哌啶、聚氨基苯乙烯、脱乙酰壳多糖、它们的共聚物和共混物。

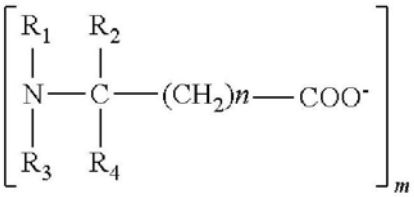
58.根据权利要求56或57所述的膜,其中所述含胺聚合物包括聚乙烯胺。

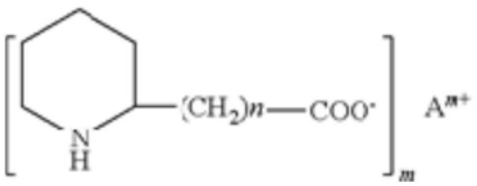
59.根据权利要求55所述的膜,其中所述氨基化合物包括低分子量氨基化合物。

60.根据权利要求59所述的膜,其中所述低分子量氨基化合物具有小于1,000Da的分子量。

61.根据权利要求59或60所述的膜,其中所述低分子量氨基化合物包括伯胺的盐或仲胺的盐。

62.根据权利要求59-61中任一项所述的膜,其中所述低分子量氨基化合物包括由下文通式定义的氨基酸盐:





其中R_1、R_2、R_3和R_4为氢或具有1至4个碳原子的烃基团,n为在0至4范围内的整数,并且A^{m+}为具有1至3的化合价的阳离子,并且m为等于所述阳离子的化合价的整数。

63.根据权利要求59-61中任一项所述的膜,其中所述低分子量氨基化合物包括选自下列的盐:氨基异丁酸钾盐、氨基异丁酸锂盐、氨基异丁酸哌嗪盐、甘氨酸钾盐、甘氨酸锂盐、甘氨酸哌嗪盐、二甲基甘氨酸钾盐、二甲基甘氨酸锂盐、二甲基甘氨酸哌嗪盐、哌啶-2-羧酸钾盐、哌啶-2-羧酸锂盐、哌啶-2-羧酸哌嗪盐、哌啶-4-羧酸钾盐、哌啶-4-羧酸锂盐、哌啶-4-羧酸哌嗪盐、哌啶-3-羧酸钾盐、哌啶-3-羧酸锂盐、哌啶-3-羧酸哌嗪盐、以及它们的共混物。

64.根据权利要求55-63中任一项所述的膜,其中所述亲水性聚合物包括选自下列的聚

合物:聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚环氧乙烷、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯胺、聚胺诸如聚烯丙基胺、聚乙烯胺、或聚氮丙啶、聚硅氧烷、它们的共聚物、以及它们的共混物。

65.根据权利要求51-64中任一项所述的膜,其中所述选择性聚合物基质还包含交联剂。

66.根据权利要求65所述的膜,其中所述交联剂包括选自下列的化合物:甲醛、戊二醛、马来酸酐、乙二醛、二乙烯基砜、甲苯二异氰酸酯、三羟甲基三聚氰胺、对苯二甲酸醛、表氯醇、丙烯酸乙烯酯、以及它们的组合。

67.根据权利要求51-66中任一项所述的膜,其中所述碳纳米管包括单壁碳纳米管。

68.根据权利要求51-67中任一项所述的膜,其中所述碳纳米管包括多壁碳纳米管。

69.根据权利要求51-68中任一项所述的膜,其中所述选择性聚合物层包含基于所述选择性聚合物层的总干重计0.5重量%至5重量%的碳纳米管。

70.根据权利要求51-69中任一项所述的膜,其中所述碳纳米管具有10nm至50nm的平均直径。

71.根据权利要求51-70中任一项所述的膜,其中所述碳纳米管具有50nm至20μm的平均长度。

72.根据权利要求51-71中任一项所述的膜,其中所述碳纳米管包括侧壁官能化的碳纳米管。

73.根据权利要求72所述的膜,其中所述侧壁官能化的碳纳米管包括羟基官能化的碳纳米管、羧基官能化的碳纳米管、胺官能化的碳纳米管、或它们的组合。

74.根据权利要求51-73中任一项所述的膜,其中所述支撑层包含气体可透过的聚合物。

75.根据权利要求74所述的膜,其中所述气体可透过的聚合物包括选自下列的聚合物:聚酰胺、聚酰亚胺、聚吡咯酮、聚酯、基于砜的聚合物、基于腈的聚合物、聚合有机硅氧烷、氟化聚合物、聚烯烃、它们的共聚物、以及它们的共混物。

76.根据权利要求74或75所述的膜,其中所述气体可透过的聚合物包括聚醚砜或聚砜。

77.根据权利要求51-76中任一项所述的膜,其中所述支撑层包含设置在基底上的气体可透过的聚合物。

78.根据权利要求77所述的膜,其中所述基底包括非织造织物。

79.根据权利要求78所述的膜,其中所述非织造织物包含由聚酯形成的纤维。

80.根据权利要求51-79中任一项所述的膜,其中所述膜还包括设置在所述支撑层和所述选择性聚合物层之间的可透过的层。

81.根据权利要求80所述的膜,其中所述可透过的层包含选自下列的气体可透过的聚合物:聚(二甲基硅氧烷)、聚(三甲基甲硅烷基丙炔)、聚(4-甲基-1-戊烯)、它们的共聚物、以及它们的共混物。

82.根据权利要求51-81中任一项所述的膜,其中所述膜以平片、螺旋卷绕、中空纤维、或板框构型构造。

83.根据权利要求51-82中任一项所述的膜,其中所述膜对酸性气体为可选择性透过的。

84.根据权利要求51-83中任一项所述的膜,其中所述膜对选自下列的流体为可选择性

透过的:二氧化碳、硫化氢、二氧化硫、三氧化硫、氮氧化物、氯化氢、水、以及它们的组合。

85.一种用于从进料气流中分离第一气体的方法,所述方法包括在有效提供所述第一气体的跨膜渗透的条件下,使由权利要求51-84中任一项限定的膜与包含所述第一气体的所述进料气流接触。

86.根据权利要求85所述的方法,其中所述进料气体包含氢气、二氧化碳、硫化氢、氯化氢、一氧化碳、氮气、甲烷、蒸汽、硫氧化物、氮氧化物、或它们的组合。

87.根据权利要求85或86所述的方法,其中所述第一气体选自二氧化碳、硫化氢、氯化氢、以及它们的组合。

88.根据权利要求85-87中任一项所述的方法,其中所述进料气体包含第二气体,所述第二气体选自氮气、氢气、一氧化碳、以及它们的组合,并且

其中所述膜表现出在57℃和1atm进料压力下20至300的第一气体/第二气体选择性。

89.根据权利要求85-88中任一项所述的方法,其中所述膜包括进料侧和渗透物侧,并且所述方法还包括向所述膜的渗透物侧施加真空以移除所述第一气体。

90.根据权利要求85-89中任一项所述的方法,其中所述膜包括进料侧和渗透物侧,并且所述方法还包括使吹扫气体流经所述膜的渗透物侧以移除所述第一气体。

91.根据权利要求90所述的方法,其中所述吹扫气体包括选自下列的气体:空气、蒸汽、氮气、氩气、氦气、以及它们的组合。

92.根据权利要求85-91中任一项所述的方法,其中所述进料气体具有25℃至100℃的温度。

93.根据权利要求85-91中任一项所述的方法,其中所述进料气体具有至少100℃的温度。

94.一种制备膜的方法,所述方法包括将选择性聚合物层沉积在支撑层上,所述选择性聚合物层包含选择性聚合物基质和分散在所述选择性聚合物基质内的碳纳米管。

用于气体分离的膜

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2018年8月21日提交的美国临时申请号62/548,205和2018年8月21日提交的美国临时申请号62/548,195的权益,所述临时申请中的每一个据此全文以引用方式并入本文。

背景技术

[0003] 存在产生包含二氧化碳、硫化氢和氯化氢的气流,或包含二氧化碳、氮氧化物和硫氧化物的气流的许多工业方法。通常期望从气流中的其他组分(诸如氢气和氮气)中移除这些气体中的一种或多种。已对可选择性透过的聚合物膜的多种气体分离应用进行了研究,所述应用包括氢气纯化和二氧化碳封存。然而,本领域仍需要膜、制备所述膜的方法和分离气体的方法。

发明内容

[0004] 本文描述了膜、制备所述膜的方法以及使用所述膜的方法。所述膜可包括支撑层和设置在所述支撑层上的选择性聚合物层。

[0005] 在一些实施方案中,所述支撑层可包含气体可透过的聚合物和分散在所述气体可透过的聚合物内的亲水性添加剂。

[0006] 支撑层可包含气体可透过的聚合物和分散在所述气体可透过的聚合物内的亲水性添加剂。气体可透过的聚合物可以为选自下列的聚合物:聚酰胺、聚酰亚胺、聚吡咯酮、聚酯、基于砜的聚合物、聚合有机硅氧烷、氟化聚合物、聚烯烃、它们的共聚物、以及它们的共混物。在一些实施方案中,气体可透过的聚合物包括聚醚砜。

[0007] 在一些实施方案中,亲水性添加剂包括亲水性聚合物。亲水性聚合物可以为电中性的或带电的。适宜的亲水性添加剂的示例包括聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、羟基化聚醚砜(PES-OH)、磺化聚砜(SPSf)、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚乙二醇、聚丙烯酰胺、磺化聚苯乙烯、它们的共聚物、或它们的共混物。在某些实施方案中,亲水性添加剂可包括聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、羟基化聚醚砜(PES-OH)、磺化聚砜(SPSf)、它们的共聚物、或它们的共混物。在一些实施方案中,亲水性添加剂可以基于所述气体可透过的聚合物和所述亲水性添加剂的总干重计0.05重量%至20重量%(例如,0.05重量%至10重量%、0.05重量%至5重量%、或0.1重量%至2.5重量%)的量存在于所述气体可透过的聚合物中。

[0008] 通过将亲水性添加剂引入气体可透过的聚合物中,相对于缺少所述亲水性添加剂的相同支撑层,该支撑层的表面特性和形态(以及通过扩展支撑层的传输性能)可显著增强。在一些示例中,支撑层可表现出如通过扫描式电子显微镜(SEM)所测量的10%至25%的表面孔隙率,20nm至90nm的平均孔径,或它们的组合。在一些示例中,支撑层可表现出如通过测角计所测量的75°或更小的水接触角(例如,60°至75°的水接触角)。在一些实施方案中,支撑层可表现出在57℃和1atm进料压力下至少12,000GPU的CO_2透过率(例如,12,000GPU至30,000GPU的CO_2透过率)。支撑层的改善的特性可使所得的复合膜渗透具有改善

的传输特性。在某些情况下，气体可透过的聚合物(以及伴随的亲水性添加剂)可设置在基底(例如，非织造织物，诸如聚酯非织造物)上。

[0009] 选择性聚合物基质可具有在57℃和1atm进料压力下10至500(例如，75至350)的CO_2:N_2选择性。选择性聚合物基质可包含亲水性聚合物、氨基化合物、或它们的组合。在一些实施方案中，亲水性聚合物可不存在(例如，选择性聚合物基质可包含一种或多种氨基化合物)。在其他实施方案中，选择性聚合物基质可包含亲水性聚合物和氨基化合物的组合。例如，在一些情况下，选择性聚合物基质可包含分散在亲水性聚合物基质中的氨基化合物。

[0010] 氨基化合物可以为(例如)含胺聚合物、低分子量氨基化合物、或它们的组合。在一些实施方案中，氨基化合物包括含胺聚合物，诸如聚乙烯胺、聚烯丙基胺、聚乙烯亚胺、聚-N-异丙基烯丙基胺、聚-N-叔丁基烯丙基胺、聚-N-1,2-二甲基丙基烯丙基胺、聚-N-甲基烯丙基胺、聚-N,N-二甲基烯丙基胺、聚-2-乙烯基哌啶、聚-4-乙烯基哌啶、聚氨基苯乙烯、脱乙酰壳多糖、它们的共聚物和共混物。在一些实施方案中，氨基化合物可包括低分子量氨基化合物，诸如伯胺的盐或仲胺的盐。在某些情况下，选择性聚合物基质可包含两种或更多种氨基化合物(例如，含胺聚合物和低分子量氨基化合物)的混合物。

[0011] 亲水性聚合物可包括(例如)选自下列的聚合物：聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚环氧乙烷、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯胺、聚胺诸如聚烯丙基胺、聚乙烯胺、或聚氮丙啶、它们的共聚物、以及它们的共混物。在一些实施方案中，所述选择性聚合物还可包含交联剂，诸如甲醛、戊二醛、马来酸酐、乙二醛、二乙烯基砜、甲苯二异氰酸酯、三羟甲基三聚氰胺、对苯二甲酸醛、表氯醇、丙烯酸乙烯酯、以及它们的组合。

[0012] 在一些实施方案中，选择性聚合物层还可包含分散在选择性聚合物基质内的碳纳米管。碳纳米管可包括单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、或它们的组合。在一些情况下，碳纳米管可具有10nm至50nm的平均直径，50nm至20μm(例如，200nm至20μm)的平均长度，或它们的组合。在一些情况下，碳纳米管可包括非官能化的碳纳米管。在其他实施方案中，碳纳米管可包括侧壁官能化的碳纳米管。例如，碳纳米管可包括羟基官能化的碳纳米管、羧基官能化的碳纳米管、胺官能化的碳纳米管、或它们的组合。在一些实施方案中，所述选择性聚合物层可包含基于所述选择性聚合物层的总干重计0.5重量％至5重量％的碳纳米管。

[0013] 在一些实施方案中，所述选择性聚合物层可包含选择性聚合物基质和分散在所述选择性聚合物基质内的碳纳米管。

[0014] 支撑层可包含气体可透过的聚合物。气体可透过的聚合物可以为选自下列的聚合物：聚酰胺、聚酰亚胺、聚吡咯酮、聚酯、基于砜的聚合物、聚合有机硅氧烷、氟化聚合物、聚烯烃、它们的共聚物、以及它们的共混物。在一些实施方案中，气体可透过的聚合物包括聚醚砜。在某些情况下，气体可透过的支撑层包含设置在基底(例如，非织造织物，诸如聚酯非织造物)上的气体可透过的聚合物。

[0015] 选择性聚合物基质可具有在57℃和1atm进料压力下10至500(例如，75至350)的CO_2:N_2选择性。选择性聚合物基质可包含亲水性聚合物、氨基化合物、或它们的组合。在一些实施方案中，亲水性聚合物可不存在(例如，选择性聚合物基质可包含一种或多种氨基化合物)。在其他实施方案中，选择性聚合物基质可包含亲水性聚合物和氨基化合物的组合。例如，在一些情况下，选择性聚合物基质可包含分散在亲水性聚合物基质中的氨基化合物。

[0016] 氨基化合物可以为(例如)含胺聚合物、低分子量氨基化合物、或它们的组合。在一

些实施方案中，氨基化合物包括含胺聚合物，诸如聚乙烯胺、聚烯丙基胺、聚乙烯亚胺、聚-N-异丙基烯丙基胺、聚-N-叔丁基烯丙基胺、聚-N-1,2-二甲基丙基烯丙基胺、聚-N-甲基烯丙基胺、聚-N,N-二甲基烯丙基胺、聚-2-乙烯基哌啶、聚-4-乙烯基哌啶、聚氨基苯乙烯、脱乙酰壳多糖、它们的共聚物和共混物。在一些实施方案中，氨基化合物可包括低分子量氨基化合物，诸如伯胺的盐或仲胺的盐。在某些情况下，选择性聚合物基质可包含两种或更多种氨基化合物(例如，含胺聚合物和低分子量氨基化合物)的混合物。

[0017] 亲水性聚合物可包括(例如)选自下列的聚合物：聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚环氧乙烷、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯胺、聚胺诸如聚烯丙基胺、聚乙烯胺、或聚氮丙啶、它们的共聚物、以及它们的共混物。在一些实施方案中，所述选择性聚合物还可包含交联剂，诸如甲醛、戊二醛、马来酸酐、乙二醛、二乙烯基砜、甲苯二异氰酸酯、三羟甲基三聚氰胺、对苯二甲酸醛、表氯醇、丙烯酸乙烯酯、以及它们的组合。

[0018] 碳纳米管可包括单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、或它们的组合。在一些情况下，碳纳米管可具有10nm至50nm的平均直径，50nm至20μm(例如，200nm至20μm)的平均长度，或它们的组合。在一些情况下，碳纳米管可包括非官能化的碳纳米管。在其他实施方案中，碳纳米管可包括侧壁官能化的碳纳米管。例如，碳纳米管可包括羟基官能化的碳纳米管、羧基官能化的碳纳米管、胺官能化的碳纳米管、或它们的组合。在一些实施方案中，所述选择性聚合物层可包含基于所述选择性聚合物层的总干重计0.5重量％至5重量％的碳纳米管。

[0019] 本文所述的膜可表现出对气体的选择性渗透性。例如，膜可用于从氢气和/或氮气中可选择性移除二氧化碳和/或硫化氢。

[0020] 还提供了用于从进料气流中分离第一气体的方法。这些方法可包括在有效提供第一气体的跨膜渗透的条件下，使本文所述膜中的任一种与包含第一气体的进料气流接触。所述膜可包括进料侧和渗透物侧。在一些实施方案中，该方法还可包括向膜的渗透物侧施加真空以移除第一气体。在一些实施方案中，当将真空施加到膜的渗透物侧(例如，在0.2atm的渗透压下)时，膜可表现出在57℃和1atm进料压力下至少500GPU(例如，500GPU至1500GPU)的CO_2透过率。

[0021] 所述进料气体可包含氢气、二氧化碳、硫化氢、氯化氢、一氧化碳、氮气、甲烷、蒸汽、硫氧化物、氮氧化物、或它们的组合。在一些情况下，进料气体可具有至少100℃的温度。在一些情况下，第一气体可选自二氧化碳、硫化氢、氯化氢、以及它们的组合。在一些实施方案中，所述进料气体还可包含第二气体，所述第二气体选自氮气、氢气、一氧化碳、以及它们的组合，并且所述膜可表现出在57℃和1atm进料压力下10至500(例如，20至300)的第一气体/第二气体选择性(例如，CO_2:N_2选择性)。

[0022] 还提供了制备本文所述的膜的方法。

[0023] 在一些实施方案中，制备膜的方法可包括将选择性聚合物层沉积在支撑层上，其中所述支撑层包含气体可透过的聚合物和分散在所述气体可透过的聚合物内的亲水性添加剂。方法还可包括由浇铸溶液形成支撑层，所述浇铸溶液包含气体可透过的聚合物、亲水性添加剂、成孔剂和溶剂/非溶剂混合物。

[0024] 在一些实施方案中，制备膜的方法可包括将选择性聚合物层沉积在支撑层上。选择性聚合物层可包含选择性聚合物基质和分散在选择性聚合物基质内的碳纳米管。

附图说明

[0025] 图1为示出本文所述的包括亲水性添加剂的复合膜的组成的示意图。

[0026] 图2为可用于制备本文所述的膜的中试规模的连铸机的示意图。

[0027] 图3A为示出实施例1A中制备的PES膜的表面形态的显微照片。

[0028] 图3B为示出比较例1B中制备的PES膜的表面形态的显微照片。

[0029] 图4为示出实施例1C中制备的PES膜的表面形态的显微照片。

[0030] 图5为示出实施例1D中制备的PES膜的表面形态的显微照片。

[0031] 图6为示出实施例1E中制备的PES膜的表面形态的显微照片。

[0032] 图7为示出实施例1F中制备的PES膜的表面形态的显微照片。

[0033] 图8为示出实施例1G中制备的PES膜的表面形态的显微照片。

[0034] 图9为示出本文所述的包括碳纳米管的膜的组成的示意图。

具体实施方式

[0035] 本文描述了膜、制备所述膜的方法以及使用所述膜的方法。所述膜可包括支撑层和设置在所述支撑层上的选择性聚合物层。

[0036] 包含亲水性添加剂的膜

[0037] 在一些实施方案中，所述支撑层可包含气体可透过的聚合物和分散在所述气体可透过的聚合物内的亲水性添加剂。所述膜可表现出对气体的选择性渗透性。

[0038] 气体可透过的聚合物可以为交联聚合物、相分离聚合物、多孔缩合聚合物、或它们的共混物。适宜的气体可透过的聚合物的示例包括：聚酰胺、聚酰亚胺、聚吡咯酮、聚酯、基于砜的聚合物、基于腈的聚合物、聚合有机硅氧烷、氟化聚合物、聚烯烃、它们的共聚物、或它们的共混物。可存在于支撑层中的聚合物的具体示例包括聚二甲基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷、聚二异丙基硅氧烷、聚二苯基硅氧烷、聚醚砜、聚苯砜、聚砜、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚苯醚、聚苯并咪唑、聚丙烯、聚乙烯、它们的部分氟化、全氟化或磺化衍生物、它们的共聚物、或它们的共混物。在一些实施方案中，气体可透过的聚合物可以为聚砜或聚醚砜。如果需要，支撑层可包括无机颗粒以增加机械强度但不改变支撑层的渗透性。

[0039] 亲水性添加剂可包括亲水性聚合物。亲水性聚合物可以为电中性的或带电的。

[0040] 适宜的亲水性添加剂的示例包括聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、羟基化聚醚砜(PES-OH)、磺化聚砜(SPSf)、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚乙二醇、聚丙烯酰胺、磺化聚苯乙烯、它们的共聚物、或它们的共混物。在某些实施方案中，亲水性添加剂可包括聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、羟基化聚醚砜(PES-OH)、磺化聚砜(SPSf)、它们的共聚物、或它们的共混物。在一些示例中，亲水性添加剂可具有5,000Da至5,000,000Da、或50,000Da至2,000,000Da的重均分子量。

[0041] 在一些实施方案中，所述亲水性添加剂可以基于气体可透过的聚合物和亲水性添加剂的总干重计至少0.05重量％(例如，至少0.1重量％、至少0.25重量％、至少0.5重量％、至少0.75重量％、至少1重量％、至少1.25重量％、至少1.5重量％、至少1.75重量％、至少2重量％、至少2.25重量％、至少2.5重量％、至少2.75重量％、至少3重量％、至少3.25重量％、至少3.5重量％、至少3.75重量％、至少4重量％、至少4.25重量％、至少4.5重量％、至

少4.75重量%、至少5重量%、至少6重量%、至少7重量%、至少8重量%、至少9重量%、至少10重量%、至少15重量%、至少20重量%、至少25重量%或更多)的量存在于气体可透过的聚合物中。在一些实施方案中,亲水性添加剂可以基于气体可透过的聚合物和亲水性添加剂的总干重计20重量%或更小(例如,15%重量%或更小、10%重量%或更小、9%重量%或更小、8%重量%或更小、7%重量%或更小、6%重量%或更小、5%重量%或更小、4.75%重量%或更小、4.5%重量%或更小、4.25%重量%或更小、4%重量%或更小、3.75%重量%或更小、3.5%重量%或更小、3.25%重量%或更小、3%重量%或更小、2.75%重量%或更小、2.5%重量%或更小、2.25%重量%或更小、2%重量%或更小、1.75%重量%或更小、1.5%重量%或更小、1.25%重量%或更小、1%重量%或更小、0.75%重量%或更小、0.5%重量%或更小、0.25%重量%或更小、或0.1重量%或更小)的量存在于气体可透过的聚合物中。

[0042] 气体可透过的聚合物中的亲水性添加剂的量可在上述最小值中的任一个至上述最大值中的任一个的范围内。例如,在一些实施方案中,亲水性添加剂可以基于所述气体可透过的聚合物和所述亲水性添加剂的总干重计至少0.05重量%至20重量%(例如,0.05重量%至10重量%、0.05重量%至5重量%、或0.1重量%至2.5重量%)的量存在于所述气体可透过的聚合物中。

[0043] 通过将亲水性添加剂引入气体可透过的聚合物中,相对于缺少所述亲水性添加剂的相同支撑层,该支撑层的表面特性和形态(以及通过扩展支撑层的传输性能)可显著增强。在一些示例中,支撑层可表现出如通过扫描式电子显微镜(SEM)所测量的10%至25%的表面孔隙率,20nm至90nm的平均孔径,或它们的组合。在一些示例中,支撑层可表现出如通过测角计所测量的75°或更小的水接触角(例如,60°至75°的水接触角)。在一些实施方案中,支撑层可表现出在57℃和1atm进料压力下至少12,000GPU的CO_2透过率(例如,12,000GPU至30,000GPU的CO_2透过率)。支撑层的改善的特性可使所得的复合膜渗透具有改善的传输特性。

[0044] 在某些情况下,气体可透过的聚合物(以及伴随的亲水性添加剂)可设置在基底(例如,非织造织物,诸如聚酯非织造物)上。基底可以呈被构造成有利于形成适用于具体应用的膜的任何构型。例如,基底可为平坦的盘、管、螺旋卷绕或中空纤维基底。基底可由任何适宜的材料形成。在一些实施方案中,层可包括纤维材料。基底中的纤维材料可以为网(例如,金属或聚合物网)、织造或非织造织物、玻璃、玻璃纤维、树脂、丝网(例如,金属或聚合物丝网)。在某些实施方案中,基底可包括非织造织物(例如,包含由聚酯形成的纤维的非织造织物)。

[0045] 膜还可包括设置在支撑层上的选择性聚合物层。在一些情况下,选择性聚合物层可以为气体经由扩散或促进扩散透过其的选择性聚合物基质。选择性聚合物层可包含选择性聚合物基质,其具有在57℃和1atm进料压力下至少10的CO_2:N_2选择性。例如,选择性聚合物基质可具有在57℃和1atm进料压力下至少25(例如,至少50、至少75、至少100、至少125、至少150、至少175、至少200、至少225、至少250、至少275、至少300、至少325、至少350、至少375、至少400、至少425、至少450、或至少475)的CO_2:N_2选择性。在一些实施方案中,选择性聚合物基质可具有在57℃和1atm进料压力下500或更小(例如,475或更小、450或更小、425或更小、400或更小、375或更小、350或更小、325或更小、300或更小、275或更小、250或更小、

225或更小、200或更小、175或更小、150或更小、125或更小、100或更小、75或更小、50或更小、或25或更小)的CO_2:N_2选择性。

[0046] 在某些实施方案中,选择性聚合物层可包含选择性聚合物基质,其具有在上述最小值中的任一个至上述最大值中的任一个的范围内的CO_2:N_2选择性。例如,在某些实施方案中,选择性聚合物层可包含选择性聚合物基质,其具有在57℃和1atm进料压力下10至500(例如,在57℃和1atm进料压力下10至400,在57℃和1atm进料压力下75至400,在57℃和1atm进料压力下100至400,在57℃和1atm进料压力下10至350,在57℃和1atm进料压力下75至350,在57℃和1atm进料压力下100至350,在57℃和1atm进料压力下10至250,在57℃和1atm进料压力下75至250,或在57℃和1atm进料压力下100至250)的CO_2:N_2选择性。选择性聚合物的CO_2:N_2选择性可使用本领域已知的测量气体透过率的标准方法测量,诸如下文实施例中所述的那些。

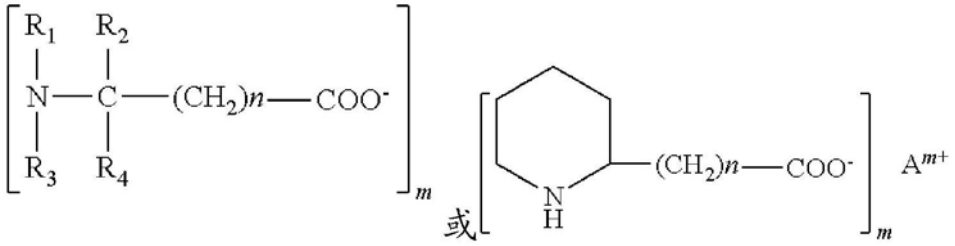
[0047] 选择性聚合物基质可包含亲水性聚合物、氨基化合物、或它们的组合。在一些实施方案中,亲水性聚合物可不存在(例如,选择性聚合物基质可包含一种或多种氨基化合物)。在其他实施方案中,选择性聚合物基质可包含亲水性聚合物和氨基化合物的组合。例如,在一些情况下,选择性聚合物基质可包含分散在亲水性聚合物基质中的氨基化合物(例如,小分子、聚合物、或它们的组合)。

[0048] 在一些实施方案中,氨基化合物可包括包含一个或多个伯胺部分和/或一个或多个仲胺部分的化合物(例如,小分子、聚合物、或它们的组合)。氨基化合物可以为(例如)含胺聚合物、低分子量氨基化合物(即,小分子)、或它们的组合。

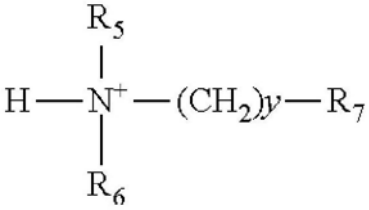
[0049] 在一些实施方案中,氨基化合物包括含胺聚合物(本文中也称为“固定载体”)。含胺聚合物可具有任何适宜的分子量。例如,含胺聚合物可具有5,000Da至2,000,000Da、或50,000Da至200,000Da的重均分子量。含胺聚合物的适宜示例包括但不限于,聚乙烯胺、聚烯丙基胺、聚乙烯亚胺、聚-N-异丙基烯丙基胺、聚-N-叔丁基烯丙基胺、聚-N-1,2-二甲基丙基烯丙基胺、聚-N-甲基烯丙基胺、聚-N,N-二甲基烯丙基胺、聚-2-乙烯基哌啶、聚-4-乙烯基哌啶、聚氨基苯乙烯、脱乙酰壳多糖、它们的共聚物和共混物。在一些实施方案中,含胺聚合物可包括聚乙烯胺(例如,具有50,000Da至100,000Da的重均分子量的聚乙烯胺)。在一些实施方案中,当氨基化合物包括含胺聚合物时,不存在亲水性聚合物。在一些实施方案中,当氨基化合物包括含胺聚合物时,选择性聚合物层可包含含胺聚合物和亲水性聚合物的共混物(例如分散在亲水性聚合物基质中的含胺聚合物)。

[0050] 在一些实施方案中,氨基化合物可包括低分子量氨基化合物(本文中也称为“移动载体”)。低分子量氨基化合物可具有1,000Da或更小(例如,800Da或更小、500或更小、300Da或更小、或250Da或更小)的分子量。在一些实施方案中,低分子量氨基化合物在膜将被储存或使用的温度下可以为非挥发性的。例如,低分子量氨基化合物可包括伯胺的盐或仲胺的盐。在一些实施方案中,当氨基化合物包括低分子量氨基化合物时,选择性聚合物层可包含低分子量氨基化合物和亲水性聚合物的共混物(例如,分散在亲水性聚合物基质中的低分子量氨基化合物)。

[0051] 在一些情况下,低分子量氨基化合物可包括具有下式的氨基酸盐:

[0052] 

[0053] 其中R_1、R_2、R_3和R_4为氢或具有1至4个碳原子的烃基团，n为在0至4范围内的整数，A^{m+}为具有1至3的化合价的阳离子。在一些情况下，阳离子(A^{m+})可以为具有下式的胺阳离子：

[0054] 

[0055] 其中R_5和R_6为氢或具有1至4个碳原子的烃基团，R_7为氢或具有1至4个碳原子的烃基团，或具有2至6个碳原子和1至4个氮原子的烷基胺，y为在1至4范围内的整数，并且m为等于阳离子的化合价的整数。在一些实施方案中，A^{m+}为金属阳离子，其选自元素周期表的第Ia、IIa和IIIa族或过渡金属。例如，A^{m+}可包括锂、铝或铁。

[0056] 其他适宜的低分子量氨基化合物包括氨基异丁酸钾盐、氨基异丁酸锂盐、氨基异丁酸哌嗪盐、甘氨酸钾盐、甘氨酸锂盐、甘氨酸哌嗪盐、二甲基甘氨酸钾盐、二甲基甘氨酸锂盐、二甲基甘氨酸哌嗪盐、哌啶-2-羧酸钾盐、哌啶-2-羧酸锂盐、哌啶-2-羧酸哌嗪盐、哌啶-4-羧酸钾盐、哌啶-4-羧酸锂盐、哌啶-4-羧酸哌嗪盐、哌啶-3-羧酸钾盐、哌啶-3-羧酸锂盐、哌啶-3-羧酸哌嗪盐、以及它们的共混物。

[0057] 选择性聚合物基质可包含任何适宜量的氨基化合物。例如，在一些实施方案中，亲水性聚合物可不存在。在这些实施方案中，选择性聚合物基质可包含基于用于形成选择性聚合物基质的组分的总重量计100重量％至80重量％的氨基化合物。在一些情况下，选择性聚合物基质可包含基于用于形成选择性聚合物基质的组分的总重量计10重量％至90重量％(例如，10重量％至50重量％)的氨基化合物。

[0058] 任选地，选择性聚合物基质可包括任何适宜的亲水性聚合物。适用于选择性聚合物基质的亲水性聚合物的示例可包括：聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚环氧乙烷、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯胺、聚胺诸如聚烯丙基胺、聚乙烯胺、或聚氮丙啶、它们的共聚物、以及它们的共混物。在一些实施方案中，亲水性聚合物包括聚乙烯醇。

[0059] 当存在时，亲水性聚合物可具有任何适宜的分子量。例如，亲水性聚合物可具有15,000Da至2,000,000Da(例如，50,000Da至200,000Da)的重均分子量。在一些实施方案中，亲水性聚合物可包括具有50,000Da至150,000Da的重均分子量的聚乙烯醇。

[0060] 选择性聚合物基质可包含任何适宜量的亲水性聚合物。例如，在一些情况下，选择性聚合物基质可包含基于用于形成选择性聚合物基质的组分的总重量计10重量％至90重量％(例如，10重量％至50重量％)的亲水性聚合物。

[0061] 在一些实施方案中，选择性聚合物基质还可包含交联剂。适用于选择性聚合物基质的交联剂可包括但不限于甲醛、戊二醛、马来酸酐、乙二醛、二乙烯基砜、甲苯二异氰酸酯、三羟甲基三聚氰胺、对苯二甲酸醛、表氯醇、丙烯酸乙烯酯、以及它们的组合。在一些实

施方案中，交联剂可包括甲醛、戊二醛、或马来酸酐。选择性聚合物基质可包含任何适宜量的交联剂。例如，选择性聚合物基质可包含按所述选择性聚合物基质的重量计1％至40％的交联剂。

[0062] 所述选择性聚合物基质还可包含碱。碱可用作催化剂以催化选择性聚合物基质的交联(例如，亲水性聚合物与含胺聚合物的交联)。在一些实施方案中，碱可保留在选择性聚合物基质中并构成选择性聚合物基质的一部分。适宜的碱的示例包括氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂、三乙胺、N,N-二甲基氨基吡啶、六甲基三亚乙基四胺、碳酸钾、碳酸钠、碳酸锂、以及它们的组合。在一些实施方案中，碱可包括氢氧化钾。选择性聚合物基质可包含任何适宜量的碱。例如，选择性聚合物基质可包含按所述选择性聚合物基质的重量计1％至40％的碱。

[0063] 在一些实施方案中，选择性聚合物层还可包含分散在选择性聚合物基质内的碳纳米管。可使用任何适宜的碳纳米管(通过任何合适的方法制备或购自商业来源)。碳纳米管可包括单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、或它们的组合。

[0064] 在一些情况下，碳纳米管可具有至少10nm(例如，至少20nm、至少30nm或至少40nm)的平均直径。在一些情况下，碳纳米管可具有50nm或更小(例如，40nm或更小、30nm或更小、或20nm或更小)的平均直径。在某些实施方案中，碳纳米管可具有在上述最小值中的任一个至上述最大值中的任一个的范围内的平均直径。例如，碳纳米管可具有10nm至50nm(例如，10nm至30nm、或20nm至50nm)的平均直径。

[0065] 在一些情况下，碳纳米管可具有至少50nm(例如，至少100nm、至少200nm、至少300nm、至少400nm、至少500nm、至少600nm、至少700nm、至少800nm、至少900nm、至少1μm、至少5μm、至少10μm、或至少15μm)的平均长度。在一些情况下，碳纳米管可具有20μm或更小(例如，15μm或更小、10μm或更小、5μm或更小、1μm或更小、900nm或更小、800nm或更小、700nm或更小、600nm或更小、500nm或更小、400nm或更小、300nm或更小、200nm或更小、或100nm或更小)的平均长度。

[0066] 在某些实施方案中，碳纳米管可具有在上述最小值中的任一个至上述最大值中的任一个的范围内的平均长度。例如，碳纳米管可具有50nm至20μm(例如，200nm至20μm、或500nm至10μm)的平均长度。

[0067] 在一些情况下，碳纳米管可包括非官能化的碳纳米管。在其他实施方案中，碳纳米管可包括侧壁官能化的碳纳米管。侧壁官能化的碳纳米管是本领域熟知的。适宜的侧壁官能化的碳纳米管可由非官能化的碳纳米管制备，例如通过由强酸氧化在侧壁上产生缺陷来进行。随后，由氧化剂产生的缺陷可转化成更稳定的羟基和羧酸基团。然后可将酸处理的碳纳米管上的羟基和羧酸基团偶联到包含其他官能团的试剂(例如，含胺试剂)，从而在碳纳米管的侧壁上引入侧官能团(例如，氨基基团)。在一些实施方案中，碳纳米管可包括羟基官能化的碳纳米管、羧基官能化的碳纳米管、胺官能化的碳纳米管、或它们的组合。

[0068] 在一些实施方案中，所述选择性聚合物层可包含基于所述选择性聚合物层的总干重计至少0.5重量％(例如，至少1重量％、至少1.5重量％、至少2重量％、至少2.5重量％、至少3重量％、至少3.5重量％、至少4重量％、或至少4.5重量％)的碳纳米管。在一些实施方案中，所述选择性聚合物层可包含基于所述选择性聚合物层的总干重计5重量％或更小(例如，4.5重量％或更小、4重量％或更小、3.5重量％或更小、3重量％或更小、2.5重量％或更

小、2重量％或更小、1.5重量％或更小、或1重量％或更小)的碳纳米管。

[0069] 选择性聚合物层可包含量在上述最小值中的任一个至上述最大值中的任一个的范围内的碳纳米管。例如,所述选择性聚合物层可包含基于所述选择性聚合物层的总干重计0.5重量％至5重量％(例如,1重量％至3重量％)的碳纳米管。

[0070] 如果需要,可通过例如化学接枝、共混或涂覆将选择性聚合物层表面改性,以改善选择性聚合物层的性能。例如,可以有利于更大流体选择性的方式将疏水性组分添加到选择性聚合物层中以改变选择性聚合物层的特性。

[0071] 可选择膜中每个层的总厚度使得该结构是机械稳健的,但不厚至损害渗透性。在一些实施方案中,选择性聚合物层可具有50纳米至5微米(例如,50nm至2微米、或100纳米至750纳米、或250纳米至500纳米)的厚度。在一些实施方案中,支撑层可具有1微米至500微米(例如,50微米至250微米)的厚度。在一些情况下,本文所公开的膜可具有5微米至500微米的厚度。

[0072] 本文还公开了制备这些膜的方法。制备膜的方法可包括由气体可透过的聚合物和亲水性添加剂形成支撑层,以及将选择性聚合物层沉积到支撑层上以形成设置在支撑层上的选择性层。

[0073] 支撑层可通过首先在适宜的溶剂/非溶剂混合物中形成涂层溶液来制备,所述涂层溶液包含支撑层的组分(例如,气体可透过的聚合物、亲水性添加剂和成孔剂)。支撑层可通过采用实验室规模的膜施用装置或中试规模的连铸机来加工成形。在下文实施例中,PES膜使用如图2所示的中试规模的辊对辊浇铸机来加工成形。通过具有100μm的预定间隙设置的固定不锈钢刀(最高至21英寸宽)将浇铸溶液连续浇铸在以4ft/min的速度移动的非织造织物上。施加3lbf的张力以确保织物的平坦度。用N_2以足够的流量(350cc/min)吹扫容纳浇铸溶液的槽,以防止浇铸溶液相分离。在浇铸刀之后安装湿度室,并且织物的卷绕速度可控制在湿度室中的暴露时间。使湿N_2流入湿度室中以控制相对湿度。湿度室中的相对湿度和暴露时间分别为60％和6.25秒。随后,将浇铸膜浸入水槽中以形成支撑层。凝固浴温度控制在15℃-17℃,这取决于期望的孔径。

[0074] 任选地,可在沉积选择性聚合物层之前预处理支撑层,例如以使用适合于载体和吸附物的方法移除水或其他被吸附的物质。被吸收的物质的示例例如为水、醇、成孔剂和表面活性剂模板。

[0075] 选择性聚合物层可通过首先在适宜溶剂中形成涂层溶液来制备,所述涂层溶液包含选择性聚合物基质的组分(例如,亲水性聚合物、氨基化合物、或它们的组合;以及任选地交联剂和碱性化合物)。适宜溶剂的一个示例为水。在一些实施方案中,所采用的水量将在按所述涂层溶液的重量计50％至99％的范围内。然后可将涂层溶液用于形成选择性聚合物层。例如,可使用任何合适的技术将涂层溶液涂覆到支撑层(例如,纳米多孔透气膜)上,并且可蒸发溶剂使得无孔膜在基底上形成。合适的涂覆技术的示例包括但不限于“刮涂”或“浸涂”。刮涂包括如下方法,其中刀用于在平坦基底上拖拉聚合物溶液以形成具有均匀厚度的聚合物溶液的薄膜,此后在环境温度或最高至约100℃或更高的温度下蒸发聚合物溶液的溶剂,以产生加工成形的膜。浸涂包括其中聚合物溶液与多孔载体接触的过程。允许过量溶液从载体中排出,并且在环境温度或升高的温度下蒸发聚合物溶液的溶剂。所公开的膜可以以中空纤维、管、膜、片材等形式成形。在某些实施方案中,膜可以平片、螺旋卷绕、中

空纤维或板框构型构造。

[0076] 在一些实施方案中，由包含例如亲水性聚合物、交联剂、碱和氨基化合物的选择性聚合物基质形成的膜可在足以发生交联的温度和时间下加热。在一个示例中，可采用在80℃至100℃范围内的交联温度。又如，交联可进行1小时至72小时。如上所述，可将所得溶液涂覆到支撑层上并蒸发溶剂。在一些实施方案中，溶剂移除之后选择性聚合物基质的较高程度交联在约100℃至约180℃下进行，并且所述交联进行约1小时至约72小时。

[0077] 在形成选择性聚合物层之前，添加剂可包含于选择性聚合物层中，以增加膜的保水能力。适宜的添加剂包括但不限于，聚苯乙烯磺酸-钾盐、聚苯乙烯磺酸-钠盐、聚苯乙烯磺酸-锂盐、磺化聚苯醚、明矾、以及它们的组合。在一个示例中，添加剂包括聚苯乙烯磺酸-钾盐。

[0078] 在一些实施方案中，制备这些膜的方法可扩大到工业水平。

[0079] 包括碳纳米管的膜

[0080] 在一些实施方案中，所述选择性聚合物层可包含选择性聚合物基质和分散在所述选择性聚合物基质内的碳纳米管。所述膜可表现出对气体的选择性渗透性。

[0081] 支撑层可由任何合适的材料形成。用于形成支撑层的材料可基于膜的最终使用应用来选择。在一些实施方案中，支撑层可包含气体可透过的聚合物。气体可透过的聚合物可以为交联聚合物、相分离聚合物、多孔缩合聚合物、或它们的共混物。适宜的气体可透过的聚合物的示例包括：聚酰胺、聚酰亚胺、聚吡咯酮、聚酯、基于砜的聚合物、基于腈的聚合物、聚合有机硅氧烷、氟化聚合物、聚烯烃、它们的共聚物、或它们的共混物。可存在于支撑层中的聚合物的具体示例包括聚二甲基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷、聚二异丙基硅氧烷、聚二苯基硅氧烷、聚醚砜、聚苯砜、聚砜、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚苯醚、聚苯并咪唑、聚丙烯、聚乙烯、它们的部分氟化、全氟化或磺化衍生物、它们的共聚物、或它们的共混物。在一些实施方案中，气体可透过的聚合物可以为聚砜或聚醚砜。如果需要，支撑层可包括无机颗粒以增加机械强度但不改变支撑层的渗透性。

[0082] 在某些实施方案中，支撑层可包含设置在基底上的气体可透过的聚合物。基底可以呈被构造成有利于形成适用于具体应用的膜的任何构型。例如，基底可为平坦的盘、管、螺旋卷绕或中空纤维基底。基底可由任何适宜的材料形成。在一些实施方案中，层可包括纤维材料。基底中的纤维材料可以为网(例如，金属或聚合物网)、织造或非织造织物、玻璃、玻璃纤维、树脂、丝网(例如，金属或聚合物丝网)。在某些实施方案中，基底可包括非织造织物(例如，包含由聚酯形成的纤维的非织造织物)。

[0083] 膜还可包括设置在支撑层上的选择性聚合物层。在一些情况下，选择性聚合物层可以为气体经由扩散或促进扩散透过其的选择性聚合物基质。选择性聚合物层可包含选择性聚合物基质，其具有在57℃和1atm进料压力下至少10的CO_2:N_2选择性。例如，选择性聚合物基质可具有在57℃和1atm进料压力下至少25(例如，至少50、至少75、至少100、至少125、至少150、至少175、至少200、至少225、至少250、至少275、至少300、至少325、至少350、至少375、至少400、至少425、至少450、或至少475)的CO_2:N_2选择性。在一些实施方案中，选择性聚合物基质可具有在57℃和1atm进料压力下500或更小(例如，475或更小、450或更小、425或更小、400或更小、375或更小、350或更小、325或更小、300或更小、275或更小、250或更小、225或更小、200或更小、175或更小、150或更小、125或更小、100或更小、75或更小、50或更

小、或25或更小)的CO_2:N_2选择性。

[0084] 在某些实施方案中,选择性聚合物层可包含选择性聚合物基质,其具有在上述最小值中的任一个至上述最大值中的任一个的范围内的CO_2:N_2选择性。例如,在某些实施方案中,选择性聚合物层可包含选择性聚合物基质,其具有在57℃和1atm进料压力下10至500(例如,在57℃和1atm进料压力下10至400,在57℃和1atm进料压力下75至400,在57℃和1atm进料压力下100至400,在57℃和1atm进料压力下10至350,在57℃和1atm进料压力下75至350,在57℃和1atm进料压力下100至350,在57℃和1atm进料压力下10至250,在57℃和1atm进料压力下75至250,或在57℃和1atm进料压力下100至250)的CO_2:N_2选择性。选择性聚合物的CO_2:N_2选择性可使用本领域已知的测量气体透过率的标准方法测量,诸如下文实施例中所述的那些。

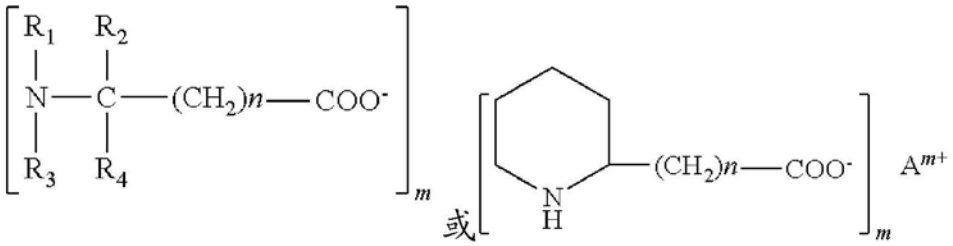
[0085] 选择性聚合物基质可包含亲水性聚合物、氨基化合物、或它们的组合。在一些实施方案中,亲水性聚合物可不存在(例如,选择性聚合物基质可包含一种或多种氨基化合物)。在其他实施方案中,选择性聚合物基质可包含亲水性聚合物和氨基化合物的组合。例如,在一些情况下,选择性聚合物基质可包含分散在亲水性聚合物基质中的氨基化合物(例如,小分子、聚合物、或它们的组合)。

[0086] 在一些实施方案中,氨基化合物可包括包含一个或多个伯胺部分和/或一个或多个仲胺部分的化合物(例如,小分子、聚合物、或它们的组合)。氨基化合物可以为(例如)含胺聚合物、低分子量氨基化合物(即,小分子)、或它们的组合。

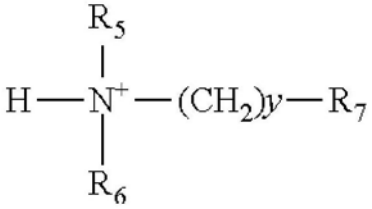
[0087] 在一些实施方案中,氨基化合物包括含胺聚合物(本文中也称为“固定载体”)。含胺聚合物可具有任何适宜的分子量。例如,含胺聚合物可具有5,000Da至5,000,000Da、或50,000Da至2,000,000Da的重均分子量。含胺聚合物的适宜示例包括但不限于,聚乙烯胺、聚烯丙基胺、聚乙烯亚胺、聚-N-异丙基烯丙基胺、聚-N-叔丁基烯丙基胺、聚-N-1,2-二甲基丙基烯丙基胺、聚-N-甲基烯丙基胺、聚-N,N-二甲基烯丙基胺、聚-2-乙烯基哌啶、聚-4-乙烯基哌啶、聚氨基苯乙烯、脱乙酰壳多糖、它们的共聚物和共混物。在一些实施方案中,含胺聚合物可包括聚乙烯胺(例如,具有50,000Da至2,000,000Da的重均分子量的聚乙烯胺)。在一些实施方案中,当氨基化合物包括含胺聚合物时,不存在亲水性聚合物。在一些实施方案中,当氨基化合物包括含胺聚合物时,选择性聚合物层可包含含胺聚合物和亲水性聚合物的共混物(例如分散在亲水性聚合物基质中的含胺聚合物)。

[0088] 在一些实施方案中,氨基化合物可包括低分子量氨基化合物(本文中也称为“移动载体”)。低分子量氨基化合物可具有1,000Da或更小(例如,800Da或更小、500或更小、300Da或更小、或250Da或更小)的分子量。在一些实施方案中,低分子量氨基化合物在膜将被储存或使用的温度下可以为非挥发性的。例如,低分子量氨基化合物可包括伯胺的盐或仲胺的盐。在一些实施方案中,当氨基化合物包括低分子量氨基化合物时,选择性聚合物层可包含低分子量氨基化合物和亲水性聚合物的共混物(例如,分散在亲水性聚合物基质中的低分子量氨基化合物)。

[0089] 在一些情况下,低分子量氨基化合物可包括具有下式的氨基酸盐:

[0090] 

[0091] 其中R_1、R_2、R_3和R_4为氢或具有1至4个碳原子的烃基团，n为在0至4范围内的整数，A^{m+}为具有1至3的化合价的阳离子。在一些情况下，阳离子(A^{m+})可以为具有下式的胺阳离子：

[0092] 

[0093] 其中R_5和R_6为氢或具有1至4个碳原子的烃基团，R_7为氢或具有1至4个碳原子的烃基团，或具有2至6个碳原子和1至4个氮原子的烷基胺，y为在1至4范围内的整数，并且m为等于阳离子的化合价的整数。在一些实施方案中，A^{m+}为金属阳离子，其选自元素周期表的第Ia、IIa和IIIa族或过渡金属。例如，A^{m+}可包括锂、铝或铁。

[0094] 其他适宜的低分子量氨基化合物包括氨基异丁酸钾盐、氨基异丁酸锂盐、氨基异丁酸哌嗪盐、甘氨酸钾盐、甘氨酸锂盐、甘氨酸哌嗪盐、二甲基甘氨酸钾盐、二甲基甘氨酸锂盐、二甲基甘氨酸哌嗪盐、哌啶-2-羧酸钾盐、哌啶-2-羧酸锂盐、哌啶-2-羧酸哌嗪盐、哌啶-4-羧酸钾盐、哌啶-4-羧酸锂盐、哌啶-4-羧酸哌嗪盐、哌啶-3-羧酸钾盐、哌啶-3-羧酸锂盐、哌啶-3-羧酸哌嗪盐、以及它们的共混物。

[0095] 选择性聚合物基质可包含任何适宜量的氨基化合物。例如，在一些实施方案中，亲水性聚合物可不存在。在这些实施方案中，选择性聚合物基质可包含基于用于形成选择性聚合物基质的组分的总重量计100重量％至80重量％的氨基化合物。在一些情况下，选择性聚合物基质可包含基于用于形成选择性聚合物基质的组分的总重量计10重量％至90重量％(例如，10重量％至50重量％)的氨基化合物。

[0096] 任选地，选择性聚合物基质可包括任何适宜的亲水性聚合物。适用于选择性聚合物基质的亲水性聚合物的示例可包括：聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚环氧乙烷、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯胺、聚胺诸如聚烯丙基胺、聚乙烯胺、或聚氮丙啶、它们的共聚物、以及它们的共混物。在一些实施方案中，亲水性聚合物包括聚乙烯醇。

[0097] 当存在时，亲水性聚合物可具有任何适宜的分子量。例如，亲水性聚合物可具有15,000Da至2,000,000Da(例如，50,000Da至200,000Da)的重均分子量。在一些实施方案中，亲水性聚合物可包括具有50,000Da至150,000Da的重均分子量的聚乙烯醇。

[0098] 选择性聚合物基质可包含任何适宜量的亲水性聚合物。例如，在一些情况下，选择性聚合物基质可包含基于用于形成选择性聚合物基质的组分的总重量计10重量％至90重量％(例如，10重量％至50重量％)的亲水性聚合物。

[0099] 在一些实施方案中，选择性聚合物基质还可包含交联剂。适用于选择性聚合物基质的交联剂可包括但不限于甲醛、戊二醛、马来酸酐、乙二醛、二乙烯基砜、甲苯二异氰酸酯、三羟甲基三聚氰胺、对苯二甲酸醛、表氯醇、丙烯酸乙烯酯、以及它们的组合。在一些实

施方案中，交联剂可包括甲醛、戊二醛、或马来酸酐。选择性聚合物基质可包含任何适宜量的交联剂。例如，选择性聚合物基质可包含按所述选择性聚合物基质的重量计1％至40％的交联剂。

[0100] 所述选择性聚合物基质还可包含碱。碱可用作催化剂以催化选择性聚合物基质的交联(例如，亲水性聚合物与含胺聚合物的交联)。在一些实施方案中，碱可保留在选择性聚合物基质中并构成选择性聚合物基质的一部分。适宜的碱的示例包括氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂、三乙胺、N,N-二甲基氨基吡啶、六甲基三亚乙基四胺、碳酸钾、碳酸钠、碳酸锂、以及它们的组合。在一些实施方案中，碱可包括氢氧化钾。选择性聚合物基质可包含任何适宜量的碱。例如，选择性聚合物基质可包含按所述选择性聚合物基质的重量计1％至40％的碱。

[0101] 所述选择性聚合物层还包含分散在所述选择性聚合物基质内的碳纳米管。可使用任何适宜的碳纳米管(通过任何合适的方法制备或购自商业来源)。碳纳米管可包括单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、或它们的组合。

[0102] 在一些情况下，碳纳米管可具有至少10nm(例如，至少20nm、至少30nm或至少40nm)的平均直径。在一些情况下，碳纳米管可具有50nm或更小(例如，40nm或更小、30nm或更小、或20nm或更小)的平均直径。在某些实施方案中，碳纳米管可具有在上述最小值中的任一个至上述最大值中的任一个的范围内的平均直径。例如，碳纳米管可具有10nm至50nm(例如，10nm至30nm、或20nm至50nm)的平均直径。

[0103] 在一些情况下，碳纳米管可具有至少50nm(例如，至少100nm、至少200nm、至少300nm、至少400nm、至少500nm、至少600nm、至少700nm、至少800nm、至少900nm、至少1μm、至少5μm、至少10μm、或至少15μm)的平均长度。在一些情况下，碳纳米管可具有20μm或更小(例如，15μm或更小、10μm或更小、5μm或更小、1μm或更小、900nm或更小、800nm或更小、700nm或更小、600nm或更小、500nm或更小、400nm或更小、300nm或更小、200nm或更小、或100nm或更小)的平均长度。

[0104] 在某些实施方案中，碳纳米管可具有在上述最小值中的任一个至上述最大值中的任一个的范围内的平均长度。例如，碳纳米管可具有50nm至20μm(例如，200nm至20μm、或500nm至10μm)的平均长度。

[0105] 在一些情况下，碳纳米管可包括非官能化的碳纳米管。在其他实施方案中，碳纳米管可包括侧壁官能化的碳纳米管。侧壁官能化的碳纳米管是本领域熟知的。适宜的侧壁官能化的碳纳米管可由非官能化的碳纳米管制备，例如通过由强酸氧化在侧壁上产生缺陷来进行。随后，由氧化剂产生的缺陷可转化成更稳定的羟基和羧酸基团。然后可将酸处理的碳纳米管上的羟基和羧酸基团偶联到包含其他官能团的试剂(例如，含胺试剂)，从而在碳纳米管的侧壁上引入侧官能团(例如，氨基基团)。在一些实施方案中，碳纳米管可包括羟基官能化的碳纳米管、羧基官能化的碳纳米管、胺官能化的碳纳米管、或它们的组合。

[0106] 在一些实施方案中，所述选择性聚合物层可包含基于所述选择性聚合物层的总干重计至少0.5重量％(例如，至少1重量％、至少1.5重量％、至少2重量％、至少2.5重量％、至少3重量％、至少3.5重量％、至少4重量％、或至少4.5重量％)的碳纳米管。在一些实施方案中，所述选择性聚合物层可包含基于所述选择性聚合物层的总干重计5重量％或更小(例如，4.5重量％或更小、4重量％或更小、3.5重量％或更小、3重量％或更小、2.5重量％或更

小、2重量％或更小、1.5重量％或更小、或1重量％或更小)的碳纳米管。

[0107] 选择性聚合物层可包含量在上述最小值中的任一个至上述最大值中的任一个的范围内的碳纳米管。例如,所述选择性聚合物层可包含基于所述选择性聚合物层的总干重计0.5重量％至5重量％(例如,1重量％至3重量％)的碳纳米管。

[0108] 如果需要,可通过例如化学接枝、共混或涂覆将选择性聚合物层表面改性,以改善选择性聚合物层的性能。例如,可以有利于更大流体选择性的方式将疏水性组分添加到选择性聚合物层中以改变选择性聚合物层的特性。

[0109] 可选择膜中每个层的总厚度使得该结构是机械稳健的,但不厚至损害渗透性。在一些实施方案中,选择性聚合物层可具有50纳米至5微米(例如,50nm至2微米、或100纳米至750纳米、或250纳米至500纳米)的厚度。在一些实施方案中,支撑层可具有1微米至500微米(例如,50微米至250微米)的厚度。在一些情况下,本文所公开的膜可具有5微米至500微米的厚度。

[0110] 本文还公开了制备这些膜的方法。制备膜的方法可包括将选择性聚合物层沉积在支撑层上以形成设置在支撑层上的选择性层。选择性聚合物层可包含选择性聚合物基质和分散在选择性聚合物基质内的碳纳米管。

[0111] 任选地,可在沉积选择性聚合物层之前预处理支撑层,例如以使用适合于载体和吸附物的方法移除水或其他被吸附的物质。被吸收的物质的示例例如为水、醇、成孔剂和表面活性剂模板。

[0112] 选择性聚合物层可通过首先在适宜溶剂中形成涂层溶液来制备,所述涂层溶液包含选择性聚合物基质的组分(例如,亲水性聚合物、氨基化合物、或它们的组合;以及任选地交联剂和碱性化合物)和碳纳米管。适宜溶剂的一个示例为水。在一些实施方案中,所采用的水量将在按所述涂层溶液的重量计50％至99％的范围内。然后可将涂层溶液用于形成选择性聚合物层。例如,可使用任何合适的技术将涂层溶液涂覆到支撑层(例如,纳米多孔透气膜)上,并且可蒸发溶剂使得无孔膜在基底上形成。合适的涂覆技术的示例包括但不限于“刮涂”或“浸涂”。刮涂包括如下方法,其中刀用于在平坦基底上拖拉聚合物溶液以形成具有均匀厚度的聚合物溶液的薄膜,此后在环境温度或最高至约100℃或更高的温度下蒸发聚合物溶液的溶剂,以产生加工成形的膜。浸涂包括其中聚合物溶液与多孔载体接触的过程。允许过量溶液从载体中排出,并且在环境温度或升高的温度下蒸发聚合物溶液的溶剂。所公开的膜可以以中空纤维、管、膜、片材等形式成形。在某些实施方案中,膜可以平片、螺旋卷绕、中空纤维或板框构型构造。

[0113] 在一些实施方案中,由包含例如亲水性聚合物、交联剂、碱、氨基化合物和碳纳米管的选择性聚合物基质形成的膜可在足以发生交联的温度和时间下加热。在一个示例中,可采用在80℃至100℃范围内的交联温度。又如,交联可进行1小时至72小时。如上所述,可将所得溶液涂覆到支撑层上并蒸发溶剂。在一些实施方案中,溶剂移除之后选择性聚合物基质的较高程度交联在约100℃至约180℃下进行,并且所述交联进行约1小时至约72小时。

[0114] 在形成选择性聚合物层之前,添加剂可包含于选择性聚合物层中,以增加膜的保水能力。适宜的添加剂包括但不限于,聚苯乙烯磺酸-钾盐、聚苯乙烯磺酸-钠盐、聚苯乙烯磺酸-锂盐、磺化聚苯醚、明矾、以及它们的组合。在一个示例中,添加剂包括聚苯乙烯磺酸-钾盐。

[0115] 在一些实施方案中，制备这些膜的方法可扩大到工业水平。

[0116] 使用方法

[0117] 本文所公开的膜可用于分离气体混合物。例如，提供了用于从包含第一气体和一种或多种附加气体(例如，至少第二气体)的进料气体分离第一气体的方法。该方法可包括在有效提供第一气体的跨膜渗透的条件下，使所公开的膜中的任一种(例如，在包含选择性聚合物的一侧上)与进料气体接触。在一些实施方案中，该方法还可包括从膜的背侧回收含有至少第一气体的渗透物，其中所述第一气体从气体流中可选择性移除。渗透物可包含相对于进料流浓度增加的至少第一气体。术语“渗透物”是指在膜的背侧或第二侧处回收的进料流的一部分，其不包括可存在于膜的第二侧处的其他流体，诸如吹扫气体或液体。

[0118] 膜可用于在任何适宜温度下分离流体，包括100℃或更高的温度。例如，膜可在100℃至180℃的温度下使用。在一些实施方案中，可将真空施加于膜的渗透物面以移除第一气体。在一些实施方案中，吹扫气体可流经膜的渗透物面以移除第一气体。可使用任何适宜的吹扫气体。适宜的吹扫气体的示例包括(例如)空气、蒸汽、氮气、氩气、氦气、以及它们的组合。

[0119] 第一气体可包括酸性气体。例如，第一气体可以为二氧化碳、硫化氢、盐酸、二氧化硫、三氧化硫、氮氧化物、或它们的组合。在一些实施方案中，相对于氢气、氮气、一氧化碳、或它们的组合，膜可对二氧化碳具有选择性。在一些实施方案中，相对于氢气、氮气、一氧化碳、或它们的组合，膜可对硫化氢具有选择性。在一些实施方案中，相对于氢气、氮气、一氧化碳、或它们的组合，膜可对盐酸气体具有选择性。在一些实施方案中，酸性气体可来源于需要氢气纯化以用于燃料电池、发电、和氢化应用的化石燃料，用于可再生能源的生物气，和用于商业用途的天然气。例如，膜可用于燃料电池中(例如，用于在进入燃料电池之前净化进料气体)。膜还可用于从烟道气移除二氧化碳。

[0120] 第一气体或酸性气体的透过率在57℃和1atm进料压力下可以为至少50GPU(例如，75GPU或更大、100GPU或更大、150GPU或更大、200GPU或更大、250GPU或更大、300GPU或更大、350GPU或更大、400GPU或更大、450GPU或更大、500GPU或更大、550GPU或更大、600GPU或更大、650GPU或更大、700GPU或更大、750GPU或更大、800GPU或更大、850GPU或更大、900GPU或更大、950GPU或更大、1000GPU或更大、1100GPU或更大、1200GPU或更大、1300GPU或更大、或1400GPU或更大)。

[0121] 第一气体或酸性气体的透过率在57℃和1atm进料压力下可以为1500GPU或更小(例如，1400GPU或更小、1300GPU或更小、1200GPU或更小、1100GPU或更小、1000GPU或更小、950GPU或更小、900GPU或更小、850GPU或更小、800GPU或更小、750GPU或更小、700GPU或更小、650GPU或更小、600GPU或更小、550GPU或更小、500GPU或更小、450GPU或更小、400GPU或更小、350GPU或更小、300GPU或更小、250GPU或更小、200GPU或更小、150GPU或更小、100GPU或更小、或75GPU更小)。

[0122] 第一气体或酸性气体透过膜的透过率可从上述最小值中的任一个至上述最大值中的任一个变化。例如，第一气体或酸性气体的透过率在57℃和1atm进料压力下可以为50GPU至1500GPU(例如，在120℃下为300GPU至1500GPU，或在57℃和1atm进料压力下为500GPU至1500GPU)。

[0123] 在一些实施方案中，当将真空施加到膜的渗透物侧时(例如，在0.2atm的渗透压

下)，可在57℃和1atm进料压力下观察第一气体或酸性气体透过上述膜的透过率值。例如，在一些实施方案中，当将真空施加到膜的渗透物侧时，第一气体或酸性气体的透过率在57℃和1atm进料压力下可以为50GPU至1500GPU(例如，当将真空施加到膜的渗透物侧时，在120℃下为300GPU至1500GPU，或在57℃和1atm进料压力下为500GPU至1500GPU)。在某些实施方案中，当将真空施加到膜的渗透物侧时(例如，在0.2atm的渗透压下)，膜可表现出在57℃和1atm进料压力下至少500GPU(例如，500GPU至1500GPU)的CO_2透过率。

[0124] 膜可表现出在57℃和1atm进料压力下至少10的第一气体/第二气体选择性。在一些实施方案中，膜可表现出在57℃和1atm进料压力下最高至500的第一气体/第二气体选择性。例如，膜可表现出在57℃和1atm进料压力下10或更大、25或更大、50或更大、75或更大、100或更大、125或更大、150或更大、175或更大、200或更大、225或更大、250或更大、275或更大、300或更大、325或更大、350或更大、375或更大、400或更大、425或更大、450或更大、或475或更大的第一气体/第二气体选择性。在一些实施方案中，膜对于第一气体或酸性气体的透过率和选择性在较高或更低的温度下可有所不同。

[0125] 单独的支撑层(例如，不具有选择性聚合物层)也可用于过滤应用中。例如，单独的支撑层可用作改善的超滤膜(例如，用于蛋白质分离、水纯化、废水处理、食品加工等)。

[0126] 以非限制性说明的方式，下文给出了本公开的某些实施方案的实施例。

[0127] 实施例

[0128] 实施例1—包含亲水性添加剂的膜

[0129] 概述

[0130] 本文描述了纳米多孔透气膜，以及由纳米多孔透气膜形成的可选择性透过的复合膜。纳米多孔透气膜由气体可透过的聚合物(例如，聚醚砜(PES))和分散在该气体可透过的聚合物中的亲水性添加剂(诸如，聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、羟基化聚醚砜(PES-OH)、或磺化聚砜(SPSf))形成。所得纳米多孔透气膜表现出改善的亲水性和形态。通过在PES中掺入亲水性添加剂，与缺少亲水性添加剂的相同膜相比，该膜的气体渗透阻力降低。此外，在由纳米多孔透气膜形成的可选择性透过的复合膜的情况下，可将较薄的选择性聚合物层涂覆在纳米多孔透气膜的顶部上，这是由于与缺少亲水性添加剂的相同膜相比，该膜的增强的亲水性。形态学改性和亲水性改性两者均可改善由纳米多孔透气膜形成的可选择性透过的复合膜的分离性能。纳米多孔透气膜可具有多孔表面，所述多孔表面在不同的制备条件下具有28.5nm-70nm的平均孔径和11.4％-18.5的表面孔隙率。

背景技术

[0131]

[0132] 纳米多孔聚合物基底通常用作支撑层，以为气体分离中的复合膜提供机械强度。基底的表面特性和形态对于改善复合膜的传输性能是至关重要的。本文描述了以中试规模加工成形用于复合膜制备的聚合物(例如，聚醚砜(PES))膜的有效方法，所述复合膜可用于气体分离，诸如从烟道气中分离CO_2。所得的改善的PES膜是用于加工成形用于气体分离的复合膜的有效载体，所述气体分离包括从含N_2流(例如烟道气)中移除和捕集CO_2。

[0133] PES膜的一个缺点是其亲水性程度低，这可导致亲水性选择性聚合物层和基底之间的粘附问题。因此，需要适宜的粘度以在PES基底的顶部上涂覆超薄且无缺陷的选择性层。然而，如果增强PES基底的亲水性，则不仅可解决粘附问题，而且可将均匀且较薄的选择

性层涂覆在基底上。因此，表面特性成为复合膜的传输性能的关键因素。

[0134] 已作出努力来改善PES基底的亲水性。文献中提出的常用PES亲水改性方法为：(1)通过磺化或胺化对PES材料进行本体改性，(2)通过等离子体处理或接枝对制备的PES膜进行化学改性，以及(3)与表面亲水性添加剂共混。本体改性难以控制，并且几乎不可能实现微小的亲水性改善。此外，对于基底的大批量生产而言，化学改性是昂贵的。然而，因为气体分离所需的膜面积较大，从而导致对基底加工成形的成本要求，所以高性价比的复合膜是必要的。将PES与其他添加剂(从大分子到纳米颗粒)共混是用于改性PES基底的有效且最简单的方法。

[0135] 美国专利号8,684,188描述了将PES与亲水性聚合物(诸如PVP和LiCl)共混的改性方法。根据该专利，与不添加亲水性聚合物的比较样品相比，改性的PES膜的接触角减小。美国专利号5,178,765公开了将PES与亲水性聚-2-噁唑啉和PVP共混的方法。所得的膜表现出长期水润湿性。所报道的共混方法是有效且直接的。然而，公布的专利中所公开的亲水性PES膜制备方法应用于水处理或过滤领域。该领域所需的亲水性通常较高以减少结垢问题。然而，过度的亲水性可在涂覆期间引起选择性层渗透。因此，在本文所述的膜中仅掺入少量的亲水性添加剂，从而导致亲水性的微小增加但不导致涂层渗透。因此，本文制备的PES膜表现出用作制备用于气体分离的复合膜的支撑层的适宜亲水性。

[0136] 此外，基底的形态影响膜的分离性能，因为其显著影响气体渗透阻力。多层复合膜的气体渗透阻力包括来自每个层的阻力。对于高透过率选择性层而言，如果基底形态不够开放，则下面的支撑层可提供总阻力的10％以上。基底的本体形态以及表面形态(包括孔径和孔隙率)两者均有助于气体渗透阻力。表面几何形状限制气体分子从选择性层到基底(即，支撑层)的传输，这是由于向基底孔的横向扩散。由于有效扩散长度的减小，增加孔隙率可改善分离性能。除了增强亲水性之外，亲水性添加剂的添加也可改善表面几何形状以及本体形态。与具有相同组成但缺少亲水性添加剂的膜相比，通过将亲水性添加剂掺入PES中，纳米多孔透气膜(PES基底)的气体渗透阻力减小100％或更多。

[0137] 还描述了加工成形方法，其提供了改善的纳米多孔透气膜(例如，PES基底)的有效且高性价比的加工成形，所述纳米多孔透气膜用作用于气体分离的复合膜中的支撑层。这些方法与用于气体分离的改善的复合膜的批量生产相容。

[0138] 材料和方法

[0139] 用于纳米多孔透气膜的浇铸溶液

[0140] 用于纳米多孔透气膜的典型浇铸溶液包含PES聚合物、亲水性添加剂、溶剂和成孔剂。N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)和水分别用作溶剂和非溶剂。将2-甲氧基乙醇(2-ME)作为成孔添加剂掺入浇铸溶液中，这是由于其与水的高亲和力，从而导致在基底的本体中形成互连的海绵状结构。首先，通过在80℃下在磁力搅拌下将PES(或PES和亲水性添加剂)溶于适当量的NMP中并持续6小时直至溶液澄清且均匀，来制备浇铸溶液。然后，将溶液冷却至室温，并且滴加2-ME以使相分离最小化。溶液中的典型PES含量为14重量％，并且NMP与2-ME的重量比为35/58。溶液在磁力搅拌下保持过夜。所有程序均在N_2喷淋下进行。在搅拌过夜后，该溶液可用于后续浇铸。

[0141] 中试规模浇铸方法

[0142] 纳米多孔PES膜依次通过蒸气和非溶剂诱导的相转化步骤来加工成形。PES膜可通

过采用实验室规模的膜施用装置或中试规模的连铸机来加工成形。在下文实施例中，PES膜使用如图2所示的中试规模的辊对辊浇铸机来加工成形。通过具有100μm的预定间隙设置的固定不锈钢刀(最高至21英寸宽)将浇铸溶液连续浇铸在以4ft/min的速度移动的非织造织物上。施加3lbf的张力以确保织物的平坦度。用N_2以足够的流量(350cc/min)吹扫容纳浇铸溶液的槽，以防止浇铸溶液相分离。在浇铸刀之后安装湿度室，并且织物的卷绕速度可控制在湿度室中的暴露时间。使湿N_2流入湿度室中以控制相对湿度。湿度室中的相对湿度和暴露时间分别为60％和6.25秒。随后，将浇铸膜浸入水槽中以形成PES膜。凝固浴温度控制在15℃-17℃，这取决于期望的孔径。

[0143] 气体传输特性表征

[0144] 经由气体渗透测试装置来表征加工成形的PES膜和复合膜的气体传输特性。简而言之，以2.7cm^2的有效面积和逆流构型，将膜加载到矩形不锈钢室中。通过质量流量控制器(Brooks instrument，Hatfield，PA)控制以干基计20％CO_2和80％N_2的进料气混合物和氩气(Ar)的吹扫气体。进料和吹扫气体流量分别为92cc/min和30cc/min。此外，对于进料侧和吹扫侧，分别将压力调节为1.5psig和1.2psig。经由温控烘箱(Bemco Inc.Simi Valley，CA)将温度控制在57℃。在所有传输实验中，通过穿过填充有玻璃拉西环填料的不锈钢加湿器(Swagelok，Westerville，OH，U.S.A.)将进料气体和吹扫气体加湿，将57℃下(典型的烟道气温度)17.2％的饱和水含量施加于进料侧和吹扫侧。在传输测量之前，将100ml水泵送到两侧的加湿器中。将渗余物和渗透物气流通过其各自的分离容器和燥石膏(drierite)管干燥后，将其送至气相色谱仪(GC)进行组成分析。然后，将气体组成用于CO_2透过率和CO_2/N_2选择性计算。

[0145] 实施例1A

[0146] PES聚合物(得自BASF的Ultrason® E7020P)和PVP K90(得自BASF的Luvitec®)用于制备纳米多孔透气膜(本文也称为PES基底)。详细的溶液组成汇总于表1中。使用35/58的NMP/2-ME重量比，其分别对应于为32.27重量％和53.48重量％的浇铸溶液中的NMP和2-ME浓度。根据前述程序制备浇铸溶液，并且通过图2所示的连铸机浇铸PES基底。除水凝固浴温度之外，在浇铸过程期间的操作参数对于下文的所有实施例均保持相同。在实施例1A中将凝固浴温度控制在17℃。

[0147] 表1:实施例1A中的PES基底的溶液组成。

[0148]

PES浓度（重量%）	PVP浓度（重量%）	NMP/2-ME重量比
14	0.25	35/58

[0149] 图3A示出了实施例1A中PES基底的表面形态。平均孔径和表面孔隙率分别为46.5nm和14.3％。在下文比较例1B中制备的缺少亲水性添加剂(PVP)的相同膜表现出平均孔径和表面孔隙率分别为41nm和12％。添加PVP增加了孔径和孔隙率，这导致气体渗透阻力降低。如表2中所示，PVP改性的PES基底的CO_2透过率为22500GPU(1GPU＝$10^{-6}$$cm^3$(STP)·cm^{-2}·$s^{-1}$·$cmHg^{-1}$)，这比未改性的PES基底的$CO_2$透过率(比较例1B中为9200GPU)高两倍以上，如表3中所示。在掺入PVP后获得有利于气体传输的开放形态。表2和3还表现出实施例1A中的基底的接触角低于比较例1B中的基底的接触角，从而指示改善的PES基底的亲水性的改

善。

[0150] 表2:实施例1A中的PES基底的传输结果和表面形态的汇总。

[0151]

平均孔径（nm）	表面孔隙率（%）	接触角	CO_2透过率（GPU）
48.5	14.1	66°	22500

[0152] 比较例1B

[0153] 制备原始的未改性的PES基底(在不具有任何亲水性添加剂的情况下制备的膜)，以与实施例1A中制备的膜进行比较。施加14重量%的PES浓度和35/58的NMP/2-ME重量比。使用实施例1A中所述的类似溶液制备程序和浇铸方法。凝固浴温度控制在17℃。表3示出了原始的未改性的PES基底的表面形态、接触角和CO_2透过率。将该基底用作参照，以示出改性的、改善的PES基底的改善。

[0154] 表3:比较例1B中的PES基底的传输结果和表面形态的汇总。

[0155]

平均孔径（nm）	表面孔隙率（%）	接触角	CO_2透过率（GPU）
41	12	78°	9200

[0156] 实施例1C

[0157] 通过实施例1A中所述的相同程序制备亲水性PES基底，不同的是掺入较低含量的PVP(得自BASF的Luvitec®K90)。详细的溶液组成汇总于表4中。图4示出了制备的PES基底的表面形态，并且表5汇总了实施例1C中的改性的PES基底的表面形态、接触角和CO_2透过率。性能如图所示，平均孔径和表面孔隙率分别为38.7nm和13.4%。与比较例1B相比，因为实施例1C的CO_2透过率为22000GPU，所以获得更开放的形态。实施例2中的较低接触角指示改性的PES基底的改善的亲水性。

[0158] 表4:实施例1C中的PES基底的溶液组成。

[0159]

PES浓度（重量%）	PVP浓度（重量%）	NMP/2-ME重量比
14	0.1	35/58

[0160] 表5:实施例1C中的PES基底的传输结果和表面形态的汇总。

[0161]

平均孔径（nm）	表面孔隙率（%）	接触角	CO_2透过率（GPU）
38.7	13.4	70°	22000

[0162] 实施例1D

[0163] 通过实施例1A中所述的相同程序获得亲水性PES基底。以0.025重量%的浓度掺入不同分子量的PVP(得自BASF的Luvitec®K30)。将PES浓度和NMP/2-ME重量比分别保持为14重量%和35/58。凝固浴温度控制在15℃。图5示出了制备的PES基底的表面形态，并且表6汇总了改性的、改善的PES基底的表面形态、接触角和CO_2透过率。如图所示，实施例1D中的改性的、改善的PES的CO_2透过率(19000GPU)高于比较例1B中的原始的未改性的PES基底的CO_2透过率(9200GPU)，这是由于更开放的形态。实施例1D中的较低接触角指示改性的、改善的PES基底的改善的亲水性。

[0164] 表6:实施例1D中的PES基底的传输结果和表面形态的汇总。

[0165]

平均孔径（nm）	表面孔隙率（%）	接触角	CO_2透过率（GPU）
35.7	12.8	72°	19000

[0166] 实施例1E

[0167] 通过实施例1A中所述的相同程序制备亲水性PES基底。以0.01重量%的浓度掺入不同分子量的PVP(得自BASF的Luvitec®K30)。将PES浓度和NMP/2-ME重量比分别保持为14重量%和35/58。凝固浴温度控制在15℃。图6示出了制备的PES基底的表面形态，并且表7汇总了改性的、改善的PES基底的表面形态、接触角和CO_2透过率。如图所示，实施例1E中的改性的PES的CO_2透过率(18000GPU)高于比较例1B中的原始的未改性的PES基底的CO_2透过率(9200GPU)，这可通过更开放的形态来解释。获得实施例1E中的改性的PES基底的改善的亲水性，如由表7中减小的接触角所示的。

[0168] 表7:实施例1E中的PES基底的传输结果和表面形态的汇总。

[0169]

平均孔径（nm）	表面孔隙率（%）	接触角	CO_2透过率（GPU）
28.5	11.4	74°	18000

[0170] 实施例1F

[0171] 通过实施例1A中所述的相同程序制备浇铸溶液。将羟基化度为1%的羟基化PES(得自Sumitomo Chemical Co.Ltd.的SUMIKAEXCEL 5003PS)用作实施例1F中的亲水性添加剂。详细的浇铸溶液组成示于表8中。通过使用实施例1A中所述的浇铸方法获得亲水性PES膜，不同的是凝固浴温度控制在17℃。图7示出了制备的PES基底的表面形态，并且表9汇总了改性的PES基底的表面形态、接触角和CO_2透过率。如图所示，实施例1F中的改性的PES的CO_2透过率(14100GPU)高于比较例1B中的原始的未改性的PES基底的CO_2透过率(9200GPU)，这可归因于更开放的形态。如表9中所列出的，实施例1F中的减小的接触角指示改性的、改善的PES基底的改善的亲水性。

[0172] 表8:实施例1F中的PES基底的溶液组成。

[0173]

PES浓度（重量%）	PES-OH浓度（重量%）	NMP/2-ME重量比
5.6	8.4	35/58

[0174] 表9:实施例1F中的PES基底的传输结果和表面形态的汇总。

[0175]

平均孔径（nm）	表面孔隙率（%）	接触角	CO_2透过率（GPU）
55.5	15.8	71°	14100

[0176] 实施例1G

[0177] 通过实施例1A中所述的相同程序制备浇铸溶液。将磺化度为6%的磺化聚砜用作实施例1G中的亲水性添加剂。详细的浇铸溶液组成示于表10中。通过使用实施例1A中所述的浇铸方法获得亲水性PES膜，不同的是凝固浴温度控制在17℃。图8示出了制备的PES基底的表面形态，并且表11汇总了改性的PES基底的表面形态、接触角和CO_2透过率。如图所示，实施例1G中的改性的、改善的PES的CO_2透过率(12800GPU)高于比较例1B中的原始的未改性的PES基底的CO_2透过率(9200GPU)。该基底的减小的气体渗透阻力是由于其更开放的形态。表11中所示的实施例1G中为70°的较低接触角指示改性的PES基底的改善的亲水性。

[0178] 表10:实施例1G中的PES基底的溶液组成。

[0179]

PES浓度（重量%）	SPSf浓度（重量%）	NMP/2-ME重量比
11.9	2.1	35/58

[0180] 表11:实施例1G中的PES基底的传输结果和表面形态的汇总。

[0181]

平均孔径（nm）	表面孔隙率（%）	接触角	CO_2透过率（GPU）
70	18.5	70°	12800

[0182]

[0183] 实施例1H

[0184] 将含胺聚合物选择性层涂覆在上述实施例1A-1G的每个基底上以形成复合膜。选择性层包含用作固定位点载体的聚乙烯胺(PVAm)和用作移动载体的甘氨酸哌嗪(PG)。PVAm和PG以35/65的重量比混合。涂层溶液的粘度(约1000cp)用于在基底上涂覆选择性层而不具有缺陷。对于所有复合膜均采用～175nm的选择性层厚度。通过前述程序测量复合膜的气体传输特性。

[0185] 表12列出了通过使用由实施例1A-1G加工成形的基底制备的复合膜的传输结果。如图所示,与涂覆在得自比较例1B的基底上的膜相比,通过采用得自实施例1A-1G的改性PES基底,所有复合膜均表现出改善的分离性能,这是由于掺入亲水性添加剂之后的气体渗透阻力较小。例如,与比较例1B中未改性的PES基底相比,实施例1A中的改性PES的CO_2透过率改善超过100％。因此,涂覆在实施例1A和比较例1B中的基底上的复合膜的CO_2透过率分别为825GPU和785GPU。因此,涂覆在实施例1A和比较例1B中的基底上的复合膜的CO_2/N_2选择性分别为153和145。改善的CO_2透过率可归因于改性的基底的较小气体渗透阻力,并且改善的CO_2/N_2选择性可由用于选择性涂层的改善的粘附性的亲水性增强来解释。

[0186] 表12:具有由实施例1A-1G加工成形的基底的复合膜的分离性能。

[0187]

膜	基底（支撑层）	CO_2透过率（GPU）	CO_2/N_2选择性
1	实施例1A	825	153
2	比较例1B	785	145
3	实施例1C	840	150
4	实施例1D	813	156
5	实施例1E	803	152
6	实施例1F	836	148
7	实施例1G	815	150

[0188] 实施例2—包含碳纳米管的膜

[0189] 概述

[0190] 本文描述了包含碳纳米管的可选择性透过的膜。膜可用于CO_2/N_2分离,具体地讲,在膜的渗透物侧抽真空的应用中。膜的选择性聚合物层可包含含胺聚合物和分散在该含胺聚合物内作为移动载体以有利于CO_2传输的氨基酸盐。未处理和/或官能化的碳纳米管可掺入选择性聚合物层中,其中将其用作刚性无机填料。可利用非官能化的碳纳米管以及侧壁官能化的碳纳米管(例如,羟基官能化的碳纳米管、羧基官能化的碳纳米管或胺官能化的碳纳米管)。碳纳米管可增加选择性聚合物层的刚度,这可减少选择性聚合物层在真空下到纳米多孔支撑层中的渗透。相对于选择性聚合物层中缺少碳纳米管的相同膜,这可改善该膜

在施加的真空下的功能(例如,CO_2透过率、CO_2选择性、或它们的组合)。

背景技术

[0191]

[0192] 人们对全球变暖的担忧日益增长,因为过去十年大气中的CO_2浓度已超过400ppm。化石燃料的燃烧是导致大量CO_2排放的主要因素之一,并且已提出膜技术作为从大型固定源(例如,来自燃煤发电厂和天然气发电厂的烟道气)中捕集CO_2,之后进行压缩和地质封存的有前途的方法。多项研究工作专注于设计膜工艺,该膜工艺可从发电厂烟道气中捕集90%的CO_2,其中CO_2纯度至少为95%。许多这些工艺中的常见元件为真空膜台,其中在膜的渗透物侧抽真空以提供跨膜驱动力。在这些情况下,膜经受从进料侧到渗透物侧的压差。然而,在许多情况下,施加的真空显著降低膜的CO_2透过率(例如,50%或更多)。

[0193] 如下所述,据信在施加的真空下膜性能减弱是真空驱动选择性聚合物层渗透到纳米多孔支撑层中的结果。在本文中,已展示出通过将碳纳米管掺入膜的选择性聚合物层中可增强膜性能。

[0194] 材料和方法

[0195] 单壁碳纳米管和多壁碳纳米管以及通过侧壁官能化(例如,缺陷氧化,之后进行羟基化(-OH)、羧化(-COOH)和/或胺化(-NH_2))合成的这些纳米管的衍生物均可掺入本文所述的膜中。纳米管的长度可在50nm至100μm(例如,200nm至20μm)的范围内。纳米管可具有任何适宜的直径。例如,在一些情况下,纳米管可具有10nm至50nm的直径。将以商品名Graphistrength® C100(0.1μm-10μm长度,10nm-15nm直径)从Arkema Inc.(Philadelphia,PA)商购获得的多壁碳纳米管用于这些原理证明研究。

[0196] 类似地,多种含胺聚合物可用于形成选择性聚合物基质。适宜的含胺聚合物的示例包括聚乙烯胺(PVAm)、聚烯丙基胺、聚氮丙啶、含胺树技状体、它们的共聚物、以及它们的共混物。在一些情况下,含胺聚合物可具有300kDa至3,000kDa的重均分子量。在某些情况下,含胺聚合物可具有至少1000kDa的重均分子量。对于这些原理证明研究,使用由以商品名Polymin® VX从BASF(Vandalia,IL)购得的商用产品纯化的PVAm。PVAm具有2,000kDa的重均分子量。

[0197] 在某些实施方案中,可将氨基酸盐共混在含胺聚合物中以进一步促进CO_2传输。可使用任何氨基酸的盐。然而,就这些原则证明研究而言,使用甘氨酸哌嗪。

[0198] 碳纳米管的官能化和分散

[0199] 可商购获得的碳纳米管难以分散在水中,因为其以重度缠结的束形式提供。因此,使用超声将碳纳米管有效分散在水中。使用多种方法来促进碳纳米管在水中的分散和稳定。首先,添加十二烷基硫酸钠以降低碳纳米管的表面张力,从而防止聚集。其次,通过强酸氧化在碳纳米管的侧壁上产生缺陷。随后,将由氧化剂产生的缺陷转化成更稳定的羟基基团和羧酸基团。第三,将酸处理的碳纳米管上的羟基基团和羧酸基团偶联到含胺试剂(从而在碳纳米管上引入侧氨基基团)。通过在碳纳米管的侧壁上引入带电基团,可通过电排斥抑制碳纳米管的聚集。

[0200] 膜制备

[0201] 通过将分散的碳纳米管添加到含胺聚合物溶液中成为具有特定聚合物浓度和碳

纳米管负载的分散体来制备用于膜合成的涂层溶液。然后通过进行另一次超声将碳纳米管充分分散在聚合物中。接着,将一定量的氨基酸盐掺入分散体中以形成涂层溶液。然后通过“刮涂”技术将涂层溶液涂覆在聚醚砜(PES)纳米多孔基底上。蒸发水后,并且然后将膜用于气体渗透测量。

[0202] 传输测量

[0203] 使用如下所述的渗透装置进行气体渗透测量。将膜以2.7cm^2的有效膜面积加载到温控烘箱(Bemco,Simi Valley,CA)内的不锈钢矩形渗透室中。在进料侧,在57℃下,使用填充有60体积%拉西环填料和100mL水的500mL不锈钢加湿器(Swagelok,Westerville,OH)将包含20%CO_2和80%N_2的92sccm二元气体混合物加湿。通过接近环境压力调节器将进料压力控制在1.5psig。在渗透物侧,使用湿氩气吹扫或真空来提供跨膜驱动力。当使用吹扫气体时,通过与进料侧加湿器相同的加湿器将30sccm干燥氩气加湿。使用接近环境压力调节器将氩气吹扫的压力控制在1.0psig。进料气体和吹扫气体处于逆流模式。可使用配备有导热检测器(Agilent Technologies,Palo Alto,CA)的气相色谱仪(GC)分析渗余物和渗透物流的组成。安装SUPELCO Carboxen® 1004微填充GC柱(Sigma-Aldrich,St.Louis,MO)进行分析。如果抽真空,则将渗透室的渗透物侧连接至真空隔膜泵(Ebara Corporation,Tokyo,Japan)。通过真空调节器(Alicat Scientific,Inc.,Tucson,AZ)将渗透物压力控制在0.2atm。在渗透物流进入真空泵之前,其穿过1L不锈钢分水器(Swagelok,Westerville,OH),所述分水器在0℃下通过冷却器(Fisher Scientific,Hampton,NH)冷却,以从渗透物中移除水分。通过30sccm干氩气吹扫进行真空泵到GC的排放以用于组成分析。

[0204] 实施例2A:制备不具有碳纳米管的膜

[0205] 在实施例2A中,制备包含选择性聚合物层的膜,所述选择性聚合物层包含选择性聚合物基质(含胺聚合物和分散在含胺聚合物中的氨基酸盐)但不具有任何碳纳米管。

[0206] 简而言之,通过在N_2吹扫的情况下蒸发水,将10g PVAm水溶液(1.5重量%,~200cp粘度)浓缩至4重量%。将1.013g甘氨酸哌嗪水溶液(27.5重量%)添加到浓PVAm溶液中以形成均匀的涂层溶液。所述涂层溶液具有35/65(重量/重量)的PVAm对甘氨酸哌嗪比率,这使得粘度为大约1700cp。使用GARDCO可调式微米膜施用装置(Paul N.Gardner Company,Pompano Beach,FL)将涂层溶液浇铸在平均表面孔径为38.7nm的纳米多孔PES基底上。在气体渗透测试之前将膜干燥过夜。通过调节膜施用装置的间隙设置来实现170nm的选择性层厚度。

[0207] 在氩气吹扫和真空两种情况下测试膜。对于在氩气吹扫情况下的测试,进料压力和渗透物压力分别为1.5psig和1psig,其对应于进料对渗透物的压力比为~1。对于在真空情况下的测试,进料压力为1.5psig,然而渗透物压力为0.2atm,从而导致进料对渗透物的压力比为~5。来自两种不同测试条件的CO_2透过率和CO_2/N_2选择性示于下表13中。如表13中所示,当通过氩气吹扫测试时,膜表现出840GPU(1GPU=$10^{-6}cm^3$(STP)·cm^{-2}·s^{-1}·$cmHg^{-1}$)的期望的CO_2透过率,与150的高CO_2/N_2选择性。然而,当在渗透物侧抽真空时,透过率降低至473GPU。在57℃下用水蒸气饱和的进料气体的情况下,选择性层中的PVAm高度溶胀。渗透物侧上的抽吸将选择性层拖入纳米多孔基底的孔中,从而增加CO_2的传质阻力。因此,真空下性能的劣化可与选择性聚合物层中缺乏机械强度相关。

[0208] 实施例2B:使用非官能化的碳纳米管制备的膜

[0209] 在实施例2B中，将非官能化的多壁碳纳米管掺入选择性聚合物层中以增强其机械强度。

[0210] 简而言之，在十二烷基硫酸钠的帮助下将碳纳米管分散在水中。在温和混合下，将1g十二烷基硫酸钠添加到98g水中以避免起泡。然后，将1g Graphistrength® C100多壁碳纳米管添加到溶液中。将混合物在20kHz与60瓦W功率的超声浴中超声波处理24小时，直至获得良好的分散性。在使用之前，将碳纳米管分散体以6000rpm离心3分钟。在掺入碳纳米管之前，将PVAm水溶液浓缩。通过在N_2吹扫下蒸发水，将20g稀PVAm溶液(1.5重量%)浓缩至6重量%。然后，在剧烈混合下，在浓PVAm溶液中滴加1.750g碳纳米管分散体(1重量%)。接着，将混合物在超声浴中超声波处理以重新分散碳纳米管，这需要48小时。最后，将2.026g甘氨酸哌嗪水溶液(27.5重量%)添加到分散体中以形成均匀的涂层溶液。然而，涂层溶液的粘度为大约150cp。将涂层溶液浇铸在纳米多孔PES基底上，如上文实施例2A中所述。过夜干燥后，选择性聚合物层包含以总固体含量计，2重量%碳纳米管，并且PVAm对甘氨酸哌嗪的比率仍为35/65(重量/重量)。

[0211] 实施例2B中制备的膜也分别在氩气吹扫和真空的情况下测试。传输结果记录于表13中。由于选择性聚合物层的机械强度改善(碳纳米管分散在选择性聚合物基质中的结果)，因此在真空下的CO_2透过率改善至617GPU。然而，其仍然比氩气吹扫所展示的渗透性低205GPU。

[0212] 实施例2C:使用酸处理的碳纳米管制备的膜

[0213] 在实施例2C中，将酸处理的多壁碳纳米管掺入选择性聚合物层中以增强其机械强度。

[0214] 碳纳米管的酸处理如下文所述进行。首先，将90mL硫酸(98%)添加到在冰/水浴中冷却的500mL圆底烧瓶中。在剧烈混合下，将30mL硝酸(2.6M)滴加到硫酸中。将0.8g的多壁碳纳米管添加到酸混合物中，并且将悬浮液在超声浴中超声波处理30分钟以使纳米管聚集体初步破碎。然后，将悬浮液转移到120℃下的油浴中，并且将氧化反应在回流下进行90分钟。将悬浮液冷却至室温，并且逐渐添加300mL水以稀释浓硫酸。通过在真空过滤下用水洗涤酸处理的碳纳米管来移除残余的酸。使用具有0.2μm-0.4μm孔径的微孔特氟隆膜进行过滤。进行过滤，直至滤液pH达到7。通过如实施例2B中所述的超声浴，将所得的酸处理的碳纳米管以1重量%的浓度分散在水中。

[0215] 在掺入酸处理的碳纳米管之前，将PVAm水溶液浓缩。通过在N_2吹扫下蒸发水，将20g稀PVAm溶液(1.5重量%)浓缩至6重量%。然后，在剧烈混合下，向浓PVAm溶液中滴加1.750g酸处理的碳纳米管分散体(1重量%)。一旦添加一滴分散体后，酸处理的碳纳米管就沉淀出来，并且聚合物溶液趋于胶凝。直至通过强力混合将沉淀粉碎成细片，并且将聚合物溶液再次流体化，才添加下一滴。接着，将混合物在超声浴中超声波处理16小时以重新分散纳米管。最后，将2.026g甘氨酸哌嗪水溶液(27.5重量%)添加到分散体中以形成均匀的涂层溶液。涂层溶液的粘度仅为大约300cp。将涂层溶液浇铸在纳米多孔PES基底上，如实施例2A中所述。过夜干燥后，选择性聚合物层包含以总固体含量计，2重量%酸处理的碳纳米管，并且PVAm对甘氨酸哌嗪的比率仍为35/65(重量/重量)。

[0216] 实施例2C中制备的膜也分别在氩气吹扫和真空的情况下测试。传输结果记录于表13中。在选择性聚合物层中掺入酸处理的碳纳米管进一步改善了CO_2透过率(至751GPU)，所

述透过率比不含碳纳米管的膜高278GPU。

[0217] 实施例2D:使用胺官能化的碳纳米管制备的膜

[0218] 在实施例2D中,将胺官能化的多壁碳纳米管掺入选择性聚合物层中以增强其机械强度。

[0219] 简而言之,用氨基基团将如实施例2C中所述制备的酸处理的碳纳米管进一步官能化。如下进行氨基官能化。首先,将3-氨基丙基三乙氧基硅烷以5重量%的浓度溶于丙酮中。将0.4g的3-氨基丙基三乙氧基硅烷溶液添加到20g酸处理的碳纳米管分散体中(1重量%)。然后使混合物在剧烈混合下在80℃下反应30分钟。使用如实施例2B中所述的超声浴将所得混合物重新分散。

[0220] 在掺入胺官能化的碳纳米管之前,将PVAm水溶液浓缩。通过在N_2吹扫下蒸发水,将20g稀PVAm溶液(1.5重量%)浓缩至6重量%。然后,在剧烈混合下,向浓PVAm溶液中滴加2.188g胺官能化的碳纳米管分散体(0.8重量%)。将混合物在超声浴中超声波处理16小时以重新分散纳米管。最后,将2.026g甘氨酸哌嗪水溶液(27.5重量%)添加到分散体中以形成均匀的涂层溶液。涂层溶液的粘度为大约500cp。将涂层溶液浇铸在纳米多孔PES基底上,如实施例2A中所述。PES基底的平均孔径为15.0nm。过夜干燥后,选择性聚合物层包含以总固体含量计,2重量%氨基官能化的碳纳米管,并且PVAm对甘氨酸哌嗪的比率为35/65(重量/重量)。

[0221] 实施例2D中制备的膜也分别在氩气吹扫和真空的情况下测试。传输结果记录于表13中。掺入氨基官能化的碳纳米管进一步改善了CO_2透过率(至807GPU)。在施加的真空下所表现出的透过率接近仅使用氩气吹扫观察到的透过率。

[0222] 表13:实施例2A-2D中制备的膜的传输结果。

[0223]

膜	吹扫		真空	
	CO_2透过率(GPU)	CO_2/N_2理想选择性	CO_2透过率(GPU)	CO_2/N_2理想选择性
实施例2A	840	150	473	194
实施例2B	822	136	617	168
实施例2C	783	155	751	187
实施例2D	815	144	807	161

[0224] 所附权利要求的组合物和方法的范围不受本文所述的具体组合物和方法限制,所述组合物和方法旨在作为权利要求的一些方面的说明,并且任何功能上等同的组合物和方法均旨在落入本发明的范围内。除了本文所示和描述的那些之外,组合物和方法的各种修改形式也旨在落入所附权利要求的范围内。此外,虽然仅具体描述了本文所公开的某些代表性材料和方法步骤,但所述材料和方法步骤的其他组合即便没有具体叙述,也旨在落入所附权利要求的范围内。因此,步骤、元件、部件或组分的组合可在本文明确提及;然而,即使没有明确说明,也包括步骤、元件、部件和组分的其他组合。

[0225] 本文所用的术语“包含”及其变型形式与术语“包括”及其变型形式同义使用,并且为开放、非限制性术语。虽然术语“包含”和“包括”已在本文用于描述各种实施方案,但术语“基本上由...组成”和“由...组成”可用于代替“包含”和“包括”以提供本发明的更具体实施方案并且也被公开。除非另有指明,否则用于说明书和权利要求书中的表示几何形状、尺寸等的所有数值均应至少,并且不是试图理解为限制权利要求的范围的等同原则的应用,

而是应该按照有效数字的数值和普通四舍五入法来解释。

[0226] 除非另有定义，否则本文所用的所有技术和科学术语的含义与所公开的发明所属领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中引述的出版物及其中引述的材料明确地以引用方式并入。

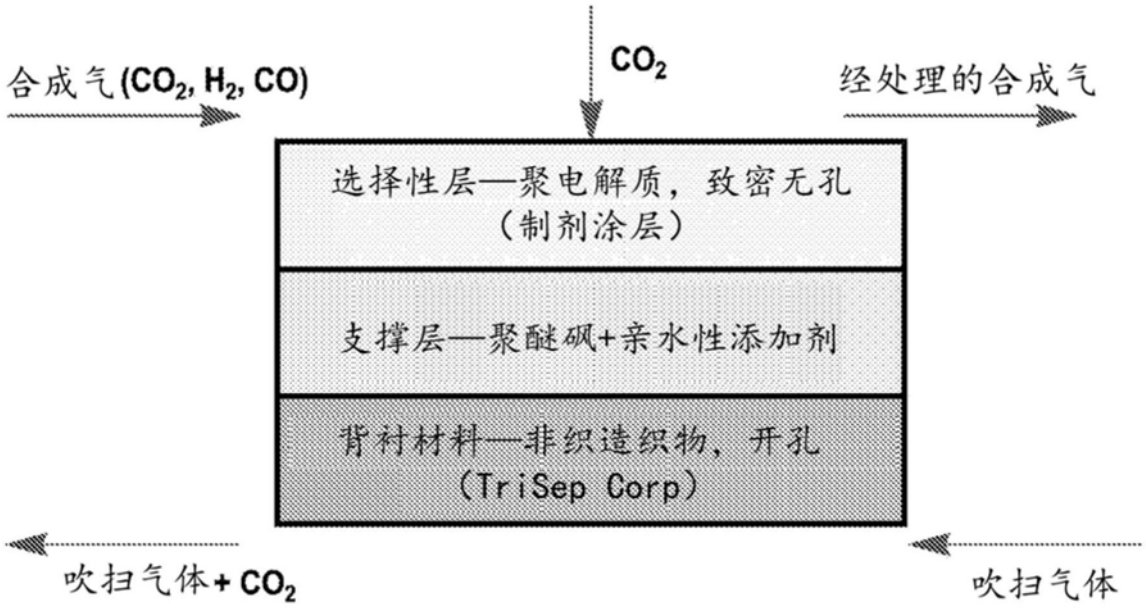

合成气(CO_2, H_2, CO)
CO_2
经处理的合成气
选择性层—聚电解质，致密无孔
（制剂涂层）
支撑层—聚醚砜+亲水性添加剂
背衬材料—非织造织物，开孔
（TriSep Corp）
吹扫气体+ CO_2
吹扫气体

图1

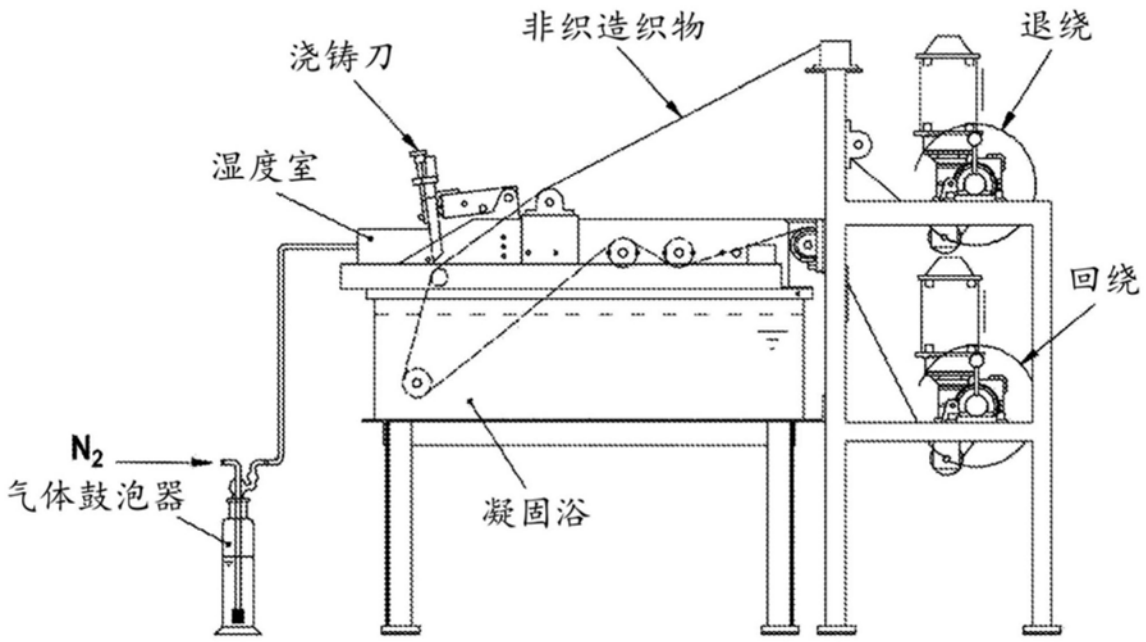

非织造织物
退绕
浇铸刀
湿度室
回绕
N_2
气体鼓泡器
凝固浴

图2

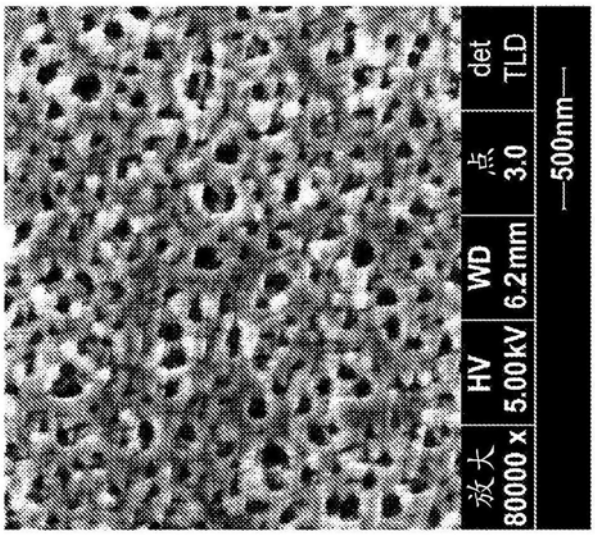

放大
80000 x
HV
5.00 kV
WD
6.2 mm
点
3.0
det
TLD
500nm

图3A

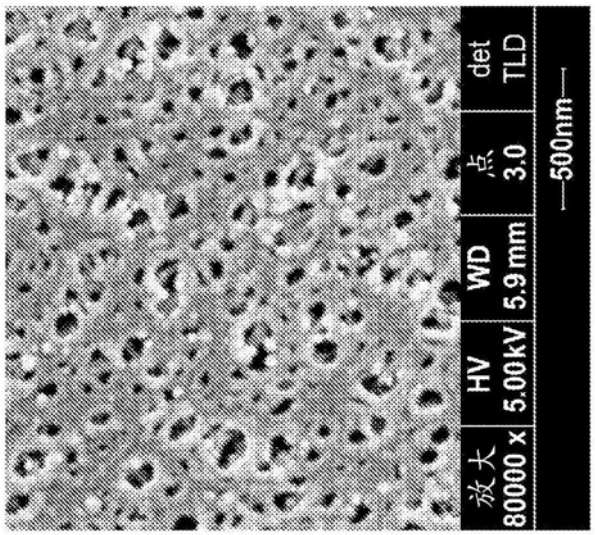

放大
80000 x
HV
5.00 kV
WD
5.9 mm
点
3.0
det
TLD
500nm

图3B

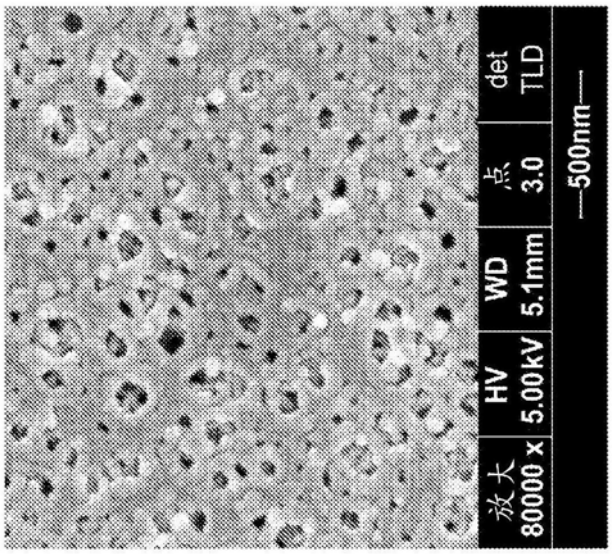

放大
80000 x
HV
5.00kV
WD
5.1mm
点
3.0
det
TLD
500nm

图4

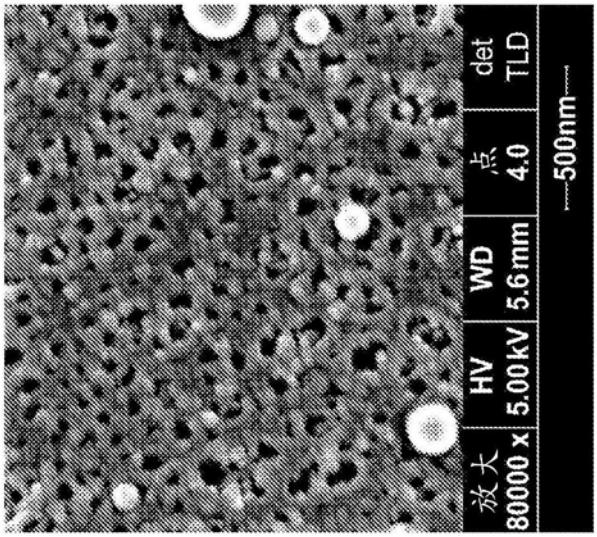

放大
80000 x
HV
5.00kV
WD
5.6mm
点
4.0
det
TLD
500nm

图5

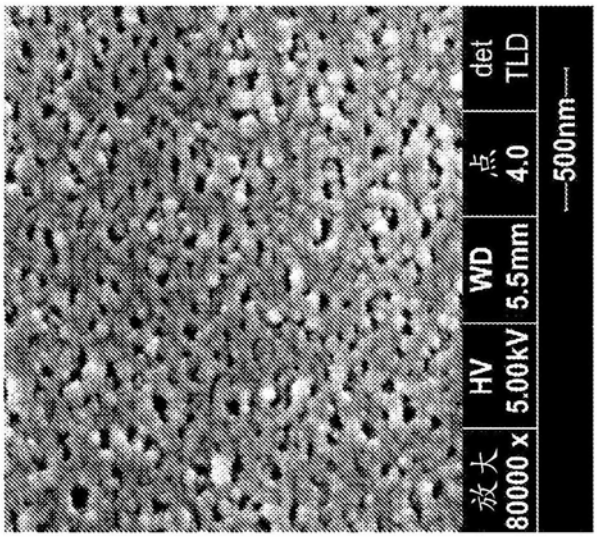

放大
80000 x
HV
5.00kV
WD
5.5mm
点
4.0
det
TLD
500nm

图6

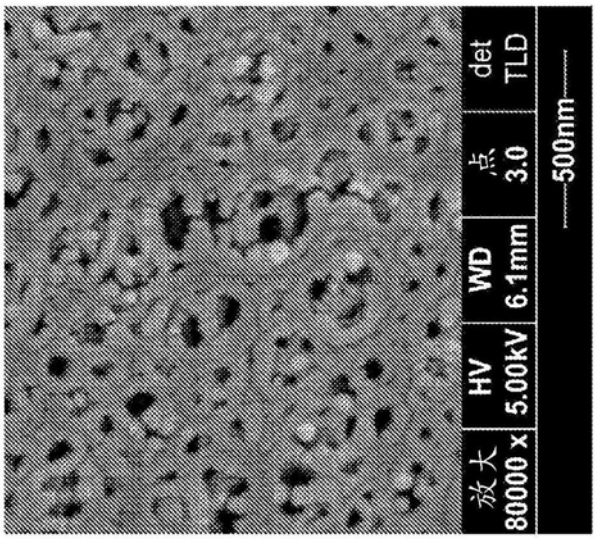

放大
80000 x
HV
5.00kV
WD
6.1mm
点
3.0
det
TLD
500nm

图7

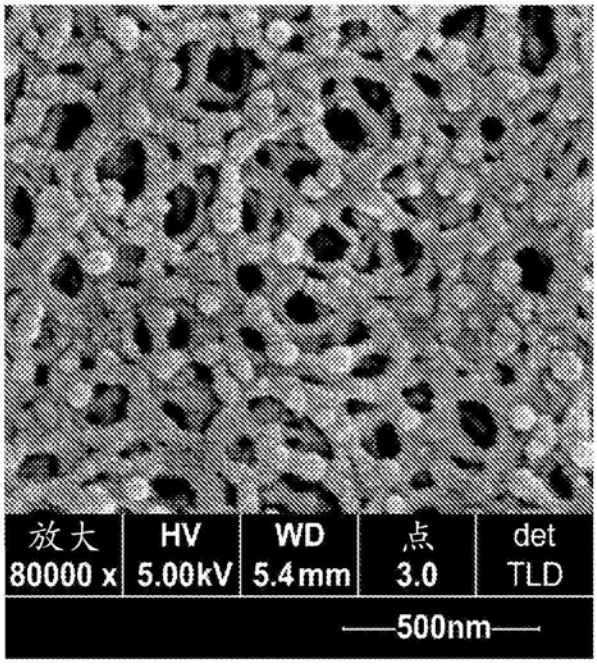

放大
80000 x
HV
5.00kV
WD
5.4mm
点
3.0
det
TLD
500nm

图8

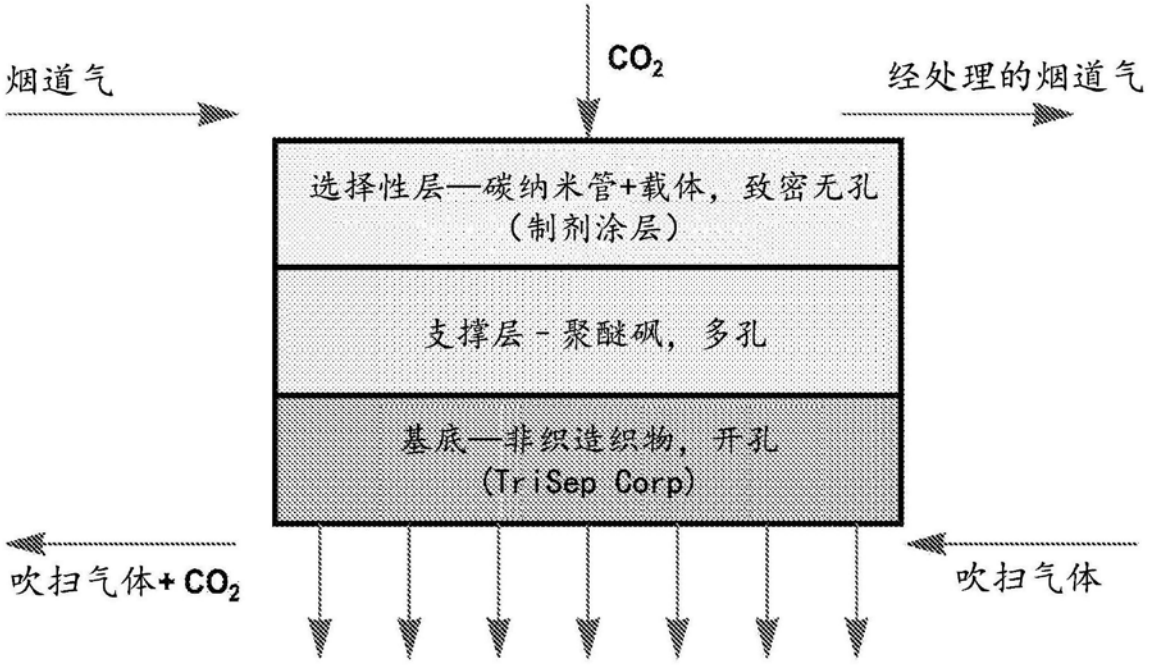

烟道气
CO_2
经处理的烟道气
选择性层—碳纳米管+载体，致密无孔
（制剂涂层）
支撑层－聚醚砜，多孔
基底—非织造织物，开孔
(TriSep Corp)
吹扫气体+ CO_2
吹扫气体

图9