

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **033974**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2019.12.16**(51) Int. Cl. **B01D 69/08** (2006.01)(21) Номер заявки  
**201790692**(22) Дата подачи заявки  
**2015.08.14**


---

**(54) ИМЕЮЩИЕ УЛУЧШЕННУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛОВОЛОКОННЫЕ  
МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО СИТА  
С СЕРДЦЕВИНОЙ, СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ КОМПОЗИЦИОННЫМИ  
НАНОЧАСТИЦАМИ**

---

(31) **62/053,464; 62/066,625; 62/067,699;  
62/074,197**(32) **2014.09.22; 2014.10.21; 2014.10.23;  
2014.11.03**(33) **US**(43) **2017.10.31**(86) **PCT/US2015/045394**(87) **WO 2016/048479 2016.03.31**(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ДЖОРДЖИЯ ТЕК РИСЕРЧ  
КОРПОРЕЙШН (US)**(72) Изобретатель:  
**Корос Уильям Джон, Чжан Куан (US)**(74) Представитель:  
**Медведев В.Н. (RU)**(56) **US-A-5599380**  
XU. Carbon Molecular Sieve Hollow Fiber  
Membranes for Olefin/Paraffin Separations. Georgia  
Institute of Technology. December 2012, [retrieved  
on 06 October 2015]. Retrieved from the Internet.  
URL: [https://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/50130/xu\\_liren\\_201212\\_phd.pdf](https://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/50130/xu_liren_201212_phd.pdf), pp. xviii, 121,  
122JIANG et al. Dual-layer hollow carbon fiber  
membranes for gas separation consisting of carbon andmixed matrix layers. Carbon. Vol. 45. 2007, [retrieved  
on 06 October 2015]. Retrieved from the Internet.  
URL: [http://www.researchgate.net/profile/Tai-Shung\\_Chung/publication/223264939\\_Dual-layer\\_hollow\\_carbon\\_fiber\\_membranes\\_for\\_gas\\_separation\\_consisting\\_of\\_carbon\\_and\\_mixed\\_matrix\\_layers/links/0dee53b12c0bf0446000000.pdf](http://www.researchgate.net/profile/Tai-Shung_Chung/publication/223264939_Dual-layer_hollow_carbon_fiber_membranes_for_gas_separation_consisting_of_carbon_and_mixed_matrix_layers/links/0dee53b12c0bf0446000000.pdf), pp. 166-172MA et al. Ester-Cross-linkable Composite  
Hollow Fiber Membranes for CO<sub>2</sub> Removal  
from Natural Gas. Industrial & Engineering  
Chemistry Research. Vol. 52. 2013, [retrieved on  
06 October 2015]. Retrieved from the Internet.  
URL: [http://www.researchgate.net/profile/Canghai\\_Ma/publication/258081713\\_Ester-Cross-linkable\\_Composite\\_Hollow\\_Fiber\\_Membranes\\_for\\_CO2\\_Removal\\_from\\_Natural\\_Gas/links/541c485a0cf203f155b3e8e0.pdf](http://www.researchgate.net/profile/Canghai_Ma/publication/258081713_Ester-Cross-linkable_Composite_Hollow_Fiber_Membranes_for_CO2_Removal_from_Natural_Gas/links/541c485a0cf203f155b3e8e0.pdf), pp. 10495-10505DAI et al. Ultem((R))/ZIF-8 mixed  
matrix hollow fiber membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>  
separations. Journal of Membrane Science.  
Vols. 401-402, 2012. [Retrieved on 06  
October 2015]. Retrieved from the Internet.  
URL: [http://www.researchgate.net/profile/Ying\\_Labreche/publication/228068416\\_UltemZIF-8\\_mixed\\_matrix\\_hollow\\_fiber\\_membranes\\_for\\_CO2\\_N2\\_separations/links/0fcfd4feb24d08c8f5000000.pdf](http://www.researchgate.net/profile/Ying_Labreche/publication/228068416_UltemZIF-8_mixed_matrix_hollow_fiber_membranes_for_CO2_N2_separations/links/0fcfd4feb24d08c8f5000000.pdf), pp.  
76-82

US-A1-20130025458

(57) В документе описаны асимметричные многослойные полволоконные мембраны на основе углеродного молекулярного сита ("УМС") и способы изготовления этих мембран. Согласно данным способам одновременно экструдированы сердцевинный прядильный раствор, содержащий полимер и подходящие наночастицы, оболочечный прядильный раствор и канальная текучая среда, а затем осуществляется пиролиз экструдированного волокна.

**B1****033974****033974 B1**

### **Перекрестная ссылка на родственные заявки**

Настоящая заявка испрашивает приоритет согласно параграфу 119(е) раздела 35 Свода законов США в отношении предварительных патентных заявок США № 62/053464, поданной 22 сентября 2014 г.; № 62/066625, поданной 21 октября 2014 г.; № 62/067699, поданной 23 октября 2014 г., и № 62/074197, поданной 03 ноября 2014 г., содержание которой включается в данный документ посредством ссылки.

### **Область техники, к которой относится изобретение**

Изобретение предлагает, в общем, многослойные мембраны на основе углеродного молекулярного сита ("УМС") и, более конкретно, асимметричные содержащие оболочку и сердцевину полволоконные мембраны на основе УМС.

### **Уровень техники, к которой относится изобретение**

Способы с использованием мембран на основе УМС повышают ценность газовых потоков посредством эффективного разделения компонентов из разнообразных исходных потоков. Примеры таких применений включают удаление диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) и сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) из потоков природного газа; отделение пропилена ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) от пропана ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) и отделение этилена ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) от этана ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) в углеводородных смесях; и выделение кислорода ( $\text{O}_2$ ) из воздуха. В этих примерах один или несколько ценных продуктов можно отделять от менее ценного исходного потока способом, эффективно использующим энергию. Асимметричные многослойные полволоконные мембраны на основе УМС являются предпочтительными для крупномасштабного применения при высоком давлении вследствие своей способности образовывать компактные модули, имеющие высокие соотношения поверхности и объема.

Как известно, плотные плоские полимерные пленки могут использоваться в качестве предшественников для изготовления мембран на основе УМС, но производительность этих мембран, как правило, оказывается низкой. Чтобы увеличить соотношение поверхности и объема упаковки, исходные асимметричные полимерные волокна, используемые для изготовления мембран на основе УМС, можно изготавливать, осуществляя способ прядения, который включает так называемую струйную сушку и влажную закалку и является хорошо известным в мембранной технике. Эти предшественники являются также известными как пригодные для использования в изготовлении мембран на основе УМС. Важные функциональные свойства полволоконных мембран на основе УМС включают проницаемость и селективность. Проницаемость измеряется как нормированный по давлению поток заданного пенетранта и представляет собой меру производительности мембраны.

Селективность измеряется как сравнительная способность проникновения различных газов через мембрану и представляет собой меру эффективности разделения. Эти свойства, а также способы, посредством которых могут быть исследованы асимметричные многослойные полволоконные мембраны на основе УМС для определения этих свойств, описываются более подробно, например, в патентах США № 6565631 и 8486179. Пиролиз исходных волокон при температурах, превышающих температуру стеклования ( $T_g$ ) полимера, производит волокна на основе УМС. К сожалению, поскольку пиролиз осуществляется выше уровня  $T_g$  полимера, как правило, происходит частичное или даже полное разрушение пористого сердцевинного слоя. В результате этого разрушения образуется разделительный слой, который имеет значительно большую толщину и значительно меньшую проницаемость, и, таким образом, он оказывается значительно менее производительным, чем можно было бы ожидать в том случае, если бы разрушение можно было предотвратить. Разрушение морфологии субструктуры происходит, когда высокие температуры в течение пиролиза приводят к релаксации полимерных цепей в пористом сердцевинном слое. Движение полимерных сегментов приводит к разрушению субструктуры, и в результате этого подрывается преимущество производительности, которое обеспечивают асимметричные волокна.

Патентная заявка США US 201301522793 A1 и международная патентная заявка WO 2013095775 A1 описывают способ последующей обработки исходных волокон в целях ограничения разрушения субструктуры в течение пиролиза. Посредством пропитывания исходных волокон в химическом модифицирующем веществе, таком как винилтриметоксисилан (VTMS), перед пиролизом, образуются асимметричные многослойные полые волокна на основе УМС, имеющие повышенную проницаемость. Химическое модифицирующее вещество стабилизирует исходное волокно перед пиролизом, что предотвращает разрушение морфологии субструктуры между температурой стеклования полимера и температурой фактического образования углерода. Хотя описанный выше подход является пригодным для работы, в нем требуется дополнительная стадия последующей обработки, и в результате этого повышаются стоимость и сложность.

### **Сущность изобретения**

Неожиданно было обнаружено, что необходимость дополнительной пропитывающей обработки модифицирующим веществом перед пиролизом может быть устранена посредством прядения исходного многослойного полого волокна на основе УМС, включающего внутренний сердцевинный опорный слой и наружный оболочечный слой, и внедрения надлежащим образом выбранных наночастиц в качестве наполнителей в сердцевина опорный слой.

В настоящем документе описываются способы изготовления асимметричных многослойных полволоконных мембран на основе УМС. Способ, описанный в настоящем документе, включает совместное экструдирование сердцевинного прядильного раствора и оболочечного прядильного раствора через фи-

льеру для получения по меньшей мере одного исходного волокна многослойной мембраны на основе УМС. Сердцевинный прядильный раствор содержит первый полимер (например, 6FDA:BPDA-DAM, Matrimid® 5218, 6FDA-DAM, 6FDA-DAM:DABA), первый растворитель (например, N-метил-2-пирролидон (NMP), тетрагидрофуран (THF)) и множество наночастиц (например, SiO<sub>2</sub>, покрытый или химически модифицированный SiO<sub>2</sub>, POSS-диоксид кремния, аминопропилизооктил-POSS, октатриметилсилокси-POSS, нитрид, карбид). Оболочечный прядильный раствор содержит второй полимер (например, 6FDA:BPDA-DAM, Matrimid® 5218, 6FDA-DAM, 6FDA-DAM:DABA) и второй растворитель (например, NMP, THF).

Необязательно оболочечный прядильный раствор не содержит наночастицы. Необязательно оболочечный прядильный раствор содержит наночастицы.

Способ дополнительно включает пиролиз исходного волокна мембраны на основе УМС для получения асимметричной многослойной половолоконной мембраны на основе УМС. Согласно любому способу, описанному в настоящем документе, концентрацию и тип множества наночастиц можно необязательно выбирать таким образом, чтобы получалась асимметричная многослойная половолоконная мембрана на основе УМС, имеющая желательное сочетание газопроницаемости и селективности.

Согласно любому способу, описанному в настоящем документе, экструдированное исходное волокно многослойной мембраны на основе УМС включает сердцевинный слой, имеющий практически кольцевое поперечное сечение, и оболочечный слой, имеющий практически кольцевое поперечное сечение, в котором оболочечный слой прилегает к сердцевинному слою и располагается снаружи от него в радиальном направлении. Сердцевинный слой экструдированного исходного волокна многослойной мембраны на основе УМС необязательно включает практически все из наночастиц сердцевинного прядильного раствора. Оболочечный слой экструдированного исходного волокна многослойной мембраны на основе УМС необязательно практически не содержит наночастиц.

Пиролизованная асимметричная многослойная половолоконная мембрана на основе УМС включает сердцевинный слой, имеющий практически кольцевое поперечное сечение, и оболочечный слой, имеющий практически кольцевое поперечное сечение, причем оболочечный слой прилегает к сердцевинному слою и располагается снаружи от него в радиальном направлении. Сердцевинный слой пиролизованной асимметричной многослойной половолоконной мембраны на основе УМС содержит практически все из множества наночастиц сердцевинного слоя экструдированного исходного волокна многослойной мембраны на основе УМС. Оболочечный слой пиролизованной асимметричной многослойной половолоконной мембраны на основе УМС необязательно практически не содержит наночастиц.

Необязательно первый полимер (т.е. полимер в сердцевинном прядильном растворе) и второй полимер (т.е. полимер в оболочечном прядильном растворе) представляют собой один и тот же полимер, но, в качестве альтернативы, они могут представлять собой различные полимеры. Когда первый и второй полимеры представляют собой различные полимеры, второй полимер может необязательно иметь T<sub>g</sub>, которая равняется или составляет более чем T<sub>g</sub> первого полимера, но, в качестве альтернативы, второй полимер может иметь T<sub>g</sub>, которая равняется или составляет менее чем T<sub>g</sub> первого полимера.

Необязательно наночастицы могут быть гидрофобными. Необязательно наночастицы могут представлять собой наночастицы диоксида кремния, содержащие многогранный олигомерный силсесквиоксан ("POSS"). Необязательно наночастицы в сердцевинном слое являются более термически устойчивыми, чем наночастицы диоксида кремния, но они могут диспергироваться, образуя устойчивый сердцевинный прядильный раствор, и обеспечивать оптимальные эксплуатационные характеристики конечной содержащей оболочку и сердцевину волоконная мембрана на основе УМС в условиях, в которых наночастицы диоксид кремния могут оказаться недостаточно устойчивыми.

Сердцевинный слой экструдированного исходного волокна многослойной мембраны на основе УМС может необязательно содержать от 25 до 40 мас.% наночастиц по отношению к массе полимера в сердцевинном слое. В качестве альтернативы, сердцевинный слой экструдированного исходного волокна многослойной мембраны на основе УМС может необязательно содержать от 10 до 25 мас.% наночастиц по отношению к массе полимера в сердцевинном слое.

Кроме того, в настоящем документе описываются асимметричные многослойные половолоконные мембраны на основе УМС, включающие сердцевинный слой и оболочечный слой. Сердцевинный слой содержит пиролизованный первый полимер и множество наночастиц, и оболочечный слой содержит пиролизованный второй полимер. Сердцевинный слой имеет практически кольцевое поперечное сечение, и оболочечный слой также имеет практически кольцевое поперечное сечение, но прилегает к сердцевинному слою и располагается снаружи от него в радиальном направлении. Необязательно асимметричная многослойная половолоконная мембрана на основе УМС имеет газопроницаемость, которая составляет по меньшей мере на 300% (например, по меньшей мере на 600% или по меньшей мере на 800%) более чем газопроницаемость в остальном эквивалентной асимметричной многослойной половолоконной мембраны на основе УМС, в которой не содержатся наночастицы в сердцевинном слое. Необязательно асимметричная многослойная половолоконная мембрана на основе УМС, которая описывается в настоящем документе, имеет селективность, которая составляет по меньшей мере 85% селективности в осталь-

ном эквивалентной асимметричной многослойной полволоконной мембраны на основе УМС, в которой не содержатся наночастицы в сердцевинном слое.

Необязательно асимметричная многослойная полволоконная мембрана на основе УМС, которая описывается в настоящем документе, имеет проницаемость  $\text{CO}_2$ , составляющую по меньшей мере 50 ЕГП, и селективность  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , составляющую по меньшей мере 60, когда применяется смешанный поток, содержащий 50 мол.%  $\text{CO}_2$  и 50 мол.%  $\text{CH}_4$ , при давлении 150 фунтов на кв.дюйм (1,035 МПа) и температуре 35°C. Необязательно асимметричная многослойная полволоконная мембрана на основе УМС, которая описывается в настоящем документе, имеет проницаемость  $\text{O}_2$ , составляющую по меньшей мере 80 ЕГП, и селективность  $\text{O}_2/\text{N}_2$ , составляющую по меньшей мере 9, когда применяется поток единственного газа, при давлении 50 фунтов на кв.дюйм (0,345 МПа) и температуре 70°C. Необязательно асимметричная многослойная полволоконная мембрана на основе УМС, которая описывается в настоящем документе, имеет проницаемость  $\text{C}_2\text{H}_4$ , составляющую по меньшей мере 5 ЕГП, и селективность  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ , составляющую по меньшей мере 4, когда применяется поток единственного газа, при давлении 100 фунтов на кв.дюйм (0,69 МПа) и температуре 35°C. Необязательно асимметричная многослойная полволоконная мембрана на основе УМС, которая описывается в настоящем документе, имеет проницаемость  $\text{C}_3\text{H}_8$ , составляющую по меньшей мере 5 ЕГП, и селективность  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ , составляющую по меньшей мере 20, когда применяется смешанный поток, содержащий 50 мол.%  $\text{C}_3\text{H}_6$  и 50 мол.%  $\text{C}_3\text{H}_8$ , при давлении 100 фунтов на кв.дюйм (0,69 МПа) и температуре 35°C.

Кроме того, в настоящем документе описываются асимметричные многослойные полволоконные мембраны на основе УМС, изготовленные любым из способов, описанных в настоящем документе.

Наконец, в настоящем документе описываются способы разделения смесей, содержащих по меньшей мере два газа, в которых используются асимметричные многослойные полволоконные мембраны на основе УМС, описанные в настоящем документе. Способ разделения смеси, содержащей по меньшей мере два газа, включает введение в контакт смеси по меньшей мере двух газов с любой из многослойных полволоконных мембран на основе УМС, описанных в настоящем документе, в целях разделения смеси на поток пермеата, который обогащен первым газом, и поток ретентата, который обогащен вторым газом. Необязательно смесь по меньшей мере двух газов содержит  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ ;  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CH}_4$ ;  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CH}_4$ ;  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ ;  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$ ;  $\text{N}_2$  и  $\text{CH}_4$ ;  $\text{He}$  и  $\text{CH}_4$ ;  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ ;  $\text{H}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$ ;  $\text{C}_3\text{H}_6$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$ ; или  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$  и  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_3\text{H}_6$ . Необязательно смесь по меньшей мере двух газов содержит кислые газы и природные газы. Необязательно смесь по меньшей мере двух газов содержит  $\text{CO}_2$  и по меньшей мере один углеводород, и в таком случае поток пермеата обогащен  $\text{CO}_2$ .

Любой способ, описанный в документе, необязательно может дополнительно включать перед пиролизом предшественника полволоконной мембраны на основе УМС введение в контакт предшественника полволоконной мембраны на основе УМС с одним или несколькими обменивающимися растворительными материалами, включая модифицирующее вещество (например, силан, винилтриметоксисилан, винилтриэтоксисилан). Модифицирующее вещество присутствует в количестве, эффективном для улучшения газопроницаемости асимметричной многослойной полволоконной мембраны на основе УМС.

Кроме того, в настоящем документе описываются способы изготовления многослойных полволоконных мембран. Эти способы могут необязательно включать совместную экструзию сердцевинного прядильного раствора и оболочечного прядильного раствора через фильеру, чтобы получилось по меньшей мере одно исходное волокно многослойной полволоконной мембраны. Сердцевинный прядильный раствор содержит первый полимер (например, 6FDA:BPDA-DAM, Matrimid® 5218, 6FDA-DAM, 6FDA-DAM:DABA, полибензоксазол, полибензотиазол, полибензимидазол), первый растворитель (например, NMP, THF) и множество наночастиц; оболочечный прядильный раствор содержит второй полимер (например, полибензоксазол, полибензотиазол, полибензимидазол) и второй растворитель (например, NMP, THF), и второй полимер представляет собой термически перегруппирующийся полимер. Способ дополнительно включает нагревание исходного волокна многослойной полволоконной мембраны для образования асимметричной композиционной термически перегруппированной полволоконной мембраны, имеющей желательный сочетание газопроницаемости и селективности свойства. Стадия нагревания осуществляется при температурах, составляющих от 270 до 450°C, в течение периода от 1 до 4 ч.

#### Краткое описание чертежей

Четкое понимание преимуществ и отличительных признаков одного или нескольких вариантов осуществления становится более легкодоступным посредством ссылки на примерные и, таким образом, неограничительные варианты осуществления, которые проиллюстрированы на чертежах.

Фиг. 1 представляет схематическую иллюстрацию двухслойного композиционного исходного волокна;

фиг. 2 - полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изображения наружной поверхности волокон на основе УМС (А) с использованием диоксида кремния без силианового покрытия и (В) с использованием диоксида кремния, содержащего 2 мас.% силианового покрытия;

фиг. 3 - полученные методом СЭМ изображения поперечного сечения волокон на основе УМС (А) с использованием имеющего высокую объемную плотность диоксида кремния и (В) с использованием имеющего низкую объемную плотность диоксида кремния, содержащего 2 мас.% силиана;

фиг. 4 - полученные методом СЭМ изображения поперечного сечения (А) экструдированного из шприца исходного волокна Matrimid® 5218 и (В) полученного из исходного волокна Matrimid® 5218 волокна на основе УМС;

фиг. 5 - полученные методом СЭМ изображения поперечного сечения (А) экструдированного из шприца исходного волокна Matrimid® 5218, содержащего 25 мас.% SiO<sub>2</sub>\* (US3448), и (В) полученного из исходного волокна Matrimid® 5218 волокна на основе УМС, содержащего 25 мас.% SiO<sub>2</sub>\* (US3448);

фиг. 6 - полученные методом СЭМ изображения поперечного сечения (А) экструдированного из шприца исходного волокна Matrimid® 5218, содержащего 25 мас.% SiO<sub>2</sub> (C803), и (В) полученного из исходного волокна Matrimid® 5218 волокна на основе УМС, содержащего 25 мас.% SiO<sub>2</sub> (C803);

фиг. 7 - полученные методом СЭМ изображения поперечного сечения (А) экструдированного из шприца исходного волокна Matrimid® 5218, содержащего 25 мас.% SiO<sub>2</sub> (S5505), и (В) полученного из исходного волокна Matrimid® 5218 волокна на основе УМС, содержащего 25 мас.% SiO<sub>2</sub> (S5505);

фиг. 8 - полученные методом СЭМ изображения поперечного сечения (А) экструдированного из шприца исходного волокна Matrimid® 5218, содержащего 25 мас.% BaCO<sub>3</sub>, и (В) полученного из исходного волокна Matrimid® 5218 волокна на основе УМС, содержащего 25 мас.% BaCO<sub>3</sub>;

фиг. 9 - полученные методом СЭМ изображения поперечного сечения (А) экструдированного из шприца исходного волокна Matrimid® 5218, содержащего 25 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и (В) полученного из исходного волокна Matrimid® 5218 волокна на основе УМС, содержащего 25 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

фиг. 10 - иллюстрацию фильеры с тремя отверстиями и прядильной системы для изготовления многослойных содержащих оболочку и сердцевину исходных волокон для изготовления асимметричной многослойной мембраны на основе УМС после пиролиза с использованием системы, представленный на фиг. 1;

фиг. 11 - схематическую иллюстрацию половолоконного мембранного модуля лабораторного масштаба;

фиг. 12 - полученные методом СЭМ изображения (А) и (В) поперечного сечения однослойного исходного волокна Matrimid® 5218, (С) и (D) поперечного сечения волокна на основе УМС из исходного волокна Matrimid® 5218;

фиг. 13 - полученные методом СЭМ изображения (А) и (В) поперечного сечения двухслойного исходного волокна 6FDA:BPDA-DAM (1:1)/(SiO<sub>2</sub>\* (US3448)+Matrimid® 5218), (С) и (D) поперечного сечения двухслойного волокна на основе УМС из исходного волокна 6FDA:BPDA-DAM (1:1)/(SiO<sub>2</sub>\* (US3448)+Matrimid® 5218);

фиг. 14 - иллюстрацию хорошей гибкости двухслойной волоконной мембраны на основе УМС из исходного волокна 6FDA:BPDA-DAM (1:1)/(SiO<sub>2</sub>\* (US3448)+Matrimid® 5218), содержащего 25 мас.% SiO<sub>2</sub>\* (US3448);

фиг. 15 - полученные методом СЭМ изображения (А) и (В) поперечного сечения двухслойного исходного волокна Matrimid® 5218/(SiO<sub>2</sub>\* (US3448)+Matrimid® 5218), (С) и (D) поперечного сечения двухслойного волокна на основе УМС из исходного волокна Matrimid® 5218/(SiO<sub>2</sub>\* (US3448)+Matrimid® 5218);

фиг. 16 - полученные методом СЭМ изображения (А) и (В) поперечного сечения двухслойного исходного волокна Matrimid® 5218/ (SiO<sub>2</sub>\* (US3448)+6FDA-DAM), (С) и (D) поперечное сечение двухслойного волокна на основе УМС Matrimid® 5218/(SiO<sub>2</sub>\* (US3448)+6FDA-DAM);

фиг. 17 - полученные методом СЭМ изображения (А) и (В) поперечного сечения двухслойного исходного волокна Matrimid® 5218/6FDA:BPDA-DAM (1:1), (С) и (D) поперечного сечения двухслойного исходного волокна на основе УМС Matrimid® 5218/6FDA:BPDA-DAM (1:1);

фиг. 18 - полученные методом СЭМ изображения (А) и (В) поперечного сечения двухслойного исходного волокна Matrimid® 5218/(SiO<sub>2</sub> (C803)+Matrimid® 5218), (С) и (D) поперечного сечения двухслойного исходного волокна на основе УМС Matrimid® 5218/(SiO<sub>2</sub> (C803)+Matrimid® 5218).

#### **Подробное описание изобретения**

В настоящем документе описываются способы изготовления асимметричных многослойных половолоконных мембран на основе УМС, способы изготовления асимметричных многослойных половолоконных мембран, содержащих термически перегруппированные полимеры, асимметричные многослойные половолоконные мембраны на основе УМС и способы разделения смесей газов с использованием асимметричных многослойных половолоконных мембран на основе УМС.

Описанные в настоящем документе способы изготовления асимметричных многослойных половолоконных мембран на основе УМС включают совместное экструдирование сердцевинного прядильного раствора и оболочечного прядильного раствора через фильеру для получения по меньшей мере одного исходного волокна многослойной мембраны на основе УМС. Сердцевинный прядильный раствор содержит первый полимер, первый растворитель и множество наночастиц. Оболочечный прядильный раствор содержит второй полимер и второй растворитель. Необязательно оболочечный прядильный раствор не содержит наночастицы. Необязательно сердцевинный прядильный раствор и/или оболочечный прядиль-

ный раствор могут содержать более чем один полимер. Необязательно оболочечный прядильный раствор может содержать дополнительные компоненты, такие как осадитель и/или поробразователь.

Исходные волокна для асимметричных многослойных мембран на основе УМС имеют многослойную композиционную структуру, включающую оболочечный полимерный материал, нанесенный на пористый сердцевинный полимерный материал. Фиг. 1 представляет схематическое изображение поперечного сечения исходного волокна для мембраны на основе УМС 100, которая описывается в настоящем документе, иллюстрируя практически кольцевую сердцевину 102 окруженную практически кольцевой оболочкой 104. Многослойные композиционные структуры могут образовываться с использованием более чем одного прядильного раствора, содержащего полимерный материал, в течение процесса прядения асимметричного полого волокна с использованием наночастиц в качестве наполнителей в сердцевинном прядильном растворе, таким образом, что наночастицы внедряются в сердцевинный слой композиционного материала, содержащего оболочку и сердцевину.

Посредством включения наночастиц в качестве наполнителей в сердцевинный прядильный раствор, но не в оболочечный прядильный раствор, может быть получено исходное полое волокно для асимметричной многослойной мембраны на основе УМС, которое включает сердцевинный слой, который содержит наночастицы из сердцевинного прядильного раствора, и оболочечный слой, в котором практически отсутствуют наночастицы. Практическое отсутствие наночастиц означает, что оболочка не содержит наночастиц или содержит только такие наночастицы, которые непреднамеренно проникают в оболочечный слой из сердцевинного слоя в течение процесса прядения или закалки.

Наночастицы в сердцевинных слоях исходных волокон асимметричных многослойных мембран на основе УМС, которые описываются в настоящем документе, ограничивают разрушение пор сердцевинных слоев полых волокон в течение пиролиза волокон, образующих мембраны на основе УМС. Это ограничение разрушения пор обеспечивает увеличение газопроницаемости асимметричной многослойной половолоконной мембраны на основе УМС по сравнению с мембранами, которые изготавливаются таким же образом, но без стабилизированной наночастицами сердцевины. Тщательный выбор размера наночастиц в качестве стабилизирующих наполнителей предотвращает повреждение селективного оболочечного слоя половолоконной мембраны на основе УМС, которая описывается в документе.

Наночастицы в качестве стабилизирующих наполнителей неравномерно прикрепляются к полимерной матрице пористого сердцевинного слоя. Такое неравномерное прикрепление приводит к неполному связыванию на границе раздела фаз между наночастицами и окружающей матрицей, что неожиданно предотвращает разрушение пор в течение пиролиза и одновременно сохраняет достаточную гибкость для обработки. Размер и гидрофобность частиц представляют собой регулируемые характеристики наночастиц, которые могут использоваться для регулирования диспергируемости и степени неравномерного прикрепления внутри сердцевинного слоя в целях получения желательного сердцевинного слоя, который не подвергается разрушению и проявляет достаточную гибкость конечного волокна на основе УМС.

Термин "наночастицы в качестве стабилизирующих наполнителей", который используется в настоящем документе, означает частицы, имеющие некоторый размер, составляющий менее 500 нм, которые своим действием препятствуют разрушению пор в течение пиролиза, оставаясь в пористой сердцевинной субструктуре асимметричного многослойного полого волокна на основе УМС. Частично прикрепленные наночастицы в качестве стабилизирующих наполнителей в сердцевинном слое содержащего оболочку и сердцевину композиционного волокна выступают как своего рода опора внутри поры, и в результате этого предотвращается разрушение пор. Согласно некоторым вариантам осуществления наночастицы в качестве стабилизирующих наполнителей могут быть пористыми. В том случае, где наночастица в качестве стабилизирующего наполнителя является пористой, это может способствовать потоку газа через сердцевину половолоконной мембраны на основе УМС, и масса волокна может уменьшаться.

Согласно некоторым вариантам осуществления сердцевинный полимер может содержать функциональные реакционноспособные группы, которые реагируют с наночастицами в качестве стабилизирующих наполнителей. Реакция наночастиц в качестве стабилизирующих наполнителей и полимерного исходного волокна не является обязательной для возможности применения наночастиц в качестве стабилизирующих наполнителей в половолоконной мембране на основе УМС. Однако предусматривается, что некоторые исходные полимерные материалы могут реагировать с наночастицами в качестве стабилизирующих наполнителей. Например, исходные материалы, изготовленные с использованием полимерных материалов, в которых содержатся функциональные гидроксильные группы (-ОН) или кислотные группы (такие как -СООН), могут реагировать с наночастицами в качестве стабилизирующих наполнителей; однако требуется регулирование данной реакции для предотвращения гелеобразования в сердцевинном прядильном растворе, и, таким образом, если реакция происходит, ее проведение является предпочтительным после образования исходного волокна для асимметричной мембраны.

Наночастицы в качестве стабилизирующих наполнителей могут содержать элементы, не представляющие собой углерод, такие как кремний или другие элементы, и в результате этого уменьшается массовое процентное содержание углерода в стабилизированной наночастицами сердцевине половолоконной мембраны на основе УМС. Стабилизированная наночастицами половолоконная мембрана на основе УМС, таким образом, не определяется количеством или процентным содержанием углерода в своем эле-

ментарном составе, и для нее не требуется присутствие определенного минимального количества или процентного содержания углерода.

Наночастицы, которые используются в асимметричных многослойных полуволоконных мембранах на основе УМС и способе, описанном в настоящем документе, необязательно представляют собой покрытые наночастицы диоксида кремния. Необязательно наночастицы являются гидрофобными. Один пример подходящих наночастиц представляют собой покрытые силаном наночастицы диоксида кремния, у которых объемная плотность составляет  $0,056 \text{ г/см}^3$  и средний размер частиц составляет 15 нм (поставляет на продажу компания U.S. Research Nanomaterials, Inc. в форме продукта № US3448). Эти покрытые силаном наночастицы диоксида кремния содержат в покрытии 2 мас.% силана, имеют высокую гидрофобность и легко диспергируются в органическом растворителе.

Имеющий низкую объемную плотность покрытый диоксид кремния занимает большую часть объема в композиционных волокнах и сохраняет пористую структуру в течение пиролиза, без включения большой массовой доли волокна. Использование диоксида кремния, имеющего более высокую объемную плотность, составляющую приблизительно  $0,326 \text{ г/см}^3$ , при таком же содержании 25 мас.%  $\text{SiO}_2$ , который при использовании в предпочтительном случае не является способным сохранять пористую структуру в течение пиролиза, как представлено в сравнительном примере 3.

Обычный специалист в данной области техники должен понимать, что и другие наночастицы могут использоваться в качестве стабилизаторов. Другие устойчивые к высокой температуре материалы, подходящие в качестве наночастиц, включают другие формы покрытого или химически модифицированного диоксида кремния, содержащие о POSS наночастицы диоксида кремния, аминопропилизооктил-POSS, октатриметилсилокси-POSS, оксиды металлов, карбиды металлов и нитриды металлов.

Если наночастицы вышеупомянутых материалов могут хорошо диспергироваться в органических растворителях, имеют низкую объемную плотность и не разрушаются в течение пиролиза до такой степени, при которой они разрушают структуру, они могут также представлять собой хорошие наполнители, которые предотвращают разрушение субструктуры в течение пиролиза композиционных волокон. Однако отсутствие этих важных свойств приводит к неблагоприятным результатам. Например, товарные наночастицы диоксида кремния, у которых отсутствует силановое покрытие или другая модификация, не являются предпочтительными для материалов и способов, описанных в настоящем документе.

Товарные наночастицы диоксида кремния, у которых отсутствует силановое покрытие или другая модификация, были использованы для изготовления смешанной полуволоконной матрицы. По объемной плотности и размеру частиц диоксид кремния этого типа был аналогичным диоксиду кремния, содержащему 2 мас.% силанового покрытия. Высушенный диоксид кремния без силанового покрытия был диспергирован в смеси NMP и THF. Даже несмотря на то что ультразвуковая ванна использовалась для действия диспергированию наночастиц, могли быть обнаружены видимые агломераты. Авторы осуществляли прядение двухслойных волокон Matrimid/( $\text{SiO}_2$ +Matrimid), используя диоксид кремния без силанового покрытия, и осуществляли пиролиз волокон в присутствии аргона сверхвысокой чистоты, чтобы изготовить мембраны на основе УМС. Фиг. 2 представляет полученные методом СЭМ изображения наружной поверхности волокон на основе УМС (А) с использованием диоксида кремния без силанового покрытия и (В) с использованием диоксида кремния, содержащего 2 мас.% силанового покрытия. Агломераты диоксида кремния без силанового покрытия в сердцевинном слое проникали в тонкий оболочечный слой. Этот дефектный оболочечный слой вызывал отсутствие селективности в разделении газов. С другой стороны, диоксид кремния, содержащий 2 мас.% силана, хорошо диспергировался в органических растворителях, и никакие агломераты не образовывались. Получаемое в результате волокно на основе УМС демонстрирует гладкую наружную поверхность.

Фиг. 3 представляет полученные методом СЭМ изображения поперечного сечения волокон на основе УМС (А) с использованием имеющего высокую объемную плотность диоксида кремния и (В) с использованием имеющего низкую объемную плотность диоксида кремния, содержащего 2 мас.% силана. Товарный диоксид кремния, содержащий 2 мас.% силана, имеет чрезвычайно низкую объемную плотность, составляющую приблизительно  $0,056 \text{ г/см}^3$ . В результате этого диоксид кремния занимает большую часть объема в композиционных волокнах и сохраняет пористую структуру в течение пиролиза, как представлено на фиг. 3В.

Авторы использовали диоксид кремния другого типа, имеющий более высокую объемную плотность, составляющую приблизительно  $0,326 \text{ г/см}^3$ , чтобы осуществлять прядение волокон  $\text{SiO}_2$ +Matrimid, содержащих 25 мас.%  $\text{SiO}_2$ . Диоксид кремния этого типа занимает лишь малую часть объема в композиционных волокнах и не является способным сохранять пористую структуру в течение пиролиз, как представлено на фиг. 3 (А).

Выбор материалов может осуществляться, как обсуждается в примерах и сравнительных примерах, в которых пригодные и непригодные для работы наполнители определяются в зависимости от их способности предотвращения разрушения пористости в экструдированных из шприца волокнах.

Сердцевинный слой экструдированного исходного волокна многослойной мембраны на основе УМС необязательно может содержать от 25 до 40 мас.% наночастиц по отношению к массе полимера в сердцевинном слое. В качестве альтернативы, сердцевинный слой экструдированного исходного волокна

многослойной мембраны на основе УМС необязательно может содержать от 10 до 25 мас.% наночастиц по отношению к массе полимера в сердцевинном слое.

Способы, описанные в настоящем документе, включают пиролиз исходных волокон мембраны на основе УМС для получения асимметричной многослойной половолоконной мембраны на основе УМС. температура пиролиза может составлять от приблизительно 500°C до приблизительно 1000°C (например, от 500 до 800°C, от 500 до 700°C, от 500 до 650°C, от 500 до 600°C, от 500 до 550°C, от 550 до 1000°C, от 550 до 800°C, от 550 до 700°C, от 500 до 650°C, от 600 до 1000°C, от 600 до 800°C, от 600 до 700°C, от 600 до 650°C). Температура пиролиза, как правило, достигается способом, согласно которому температура медленно повышается. Например, когда используется температура пиролиза, составляющая 650°C, эту температуру пиролиза можно достигать, осуществляя увеличение температуры от 50 до 250°C при скорости нагревания, составляющей 13,3°C/мин, увеличение температуры от 250 до 635°C при скорости нагревания, составляющей 3,85°C/мин, и увеличение температуры от 635 до 650°C при скорости нагревания, составляющей 0,25°C/мин. Когда достигается температура пиролиза, волокна нагреваются при температуре пиролиза в течение продолжительности выдерживания, которая может составлять несколько часов.

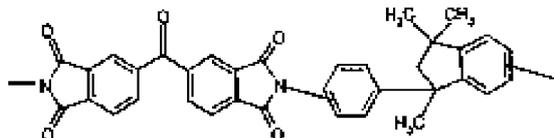
Пиролизованная асимметричная многослойная половолоконная мембрана на основе УМС включает сердцевинный слой, имеющий практически кольцевое поперечное сечение, и оболочечный слой, имеющий практически кольцевое поперечное сечение, причем оболочечный слой прилегает к сердцевинному слою и располагается снаружи от него в радиальном направлении. Сердцевинный слой пиролизованной асимметричной многослойной половолоконной мембраны на основе УМС включает практически все из множества наночастиц из сердцевинного слоя экструдированного исходного волокна многослойной мембраны на основе УМС. Необязательно оболочечный слой пиролизованной асимметричной многослойной половолоконной мембраны на основе УМС практически не содержит наночастиц.

Полимеры.

Необязательно первый полимер (т.е. полимер в сердцевинном прядильном растворе) и второй полимер (т.е. полимер в оболочечном прядильном растворе) представляют собой один и тот же полимер, но, в качестве альтернативы, они могут представлять собой различные полимеры. Когда первый и второй полимеры представляют собой различные полимеры, необязательно второй полимер может иметь  $T_g$ , которая равняется или составляет более чем  $T_g$  первого полимера, но, в качестве альтернативы, второй полимер может иметь  $T_g$ , которая равняется или составляет менее чем  $T_g$  первого полимера.

Оболочечный и сердцевинный полимер, в принципе, могут включать любой полимерный материал, который после осуществления его пиролиза превращается в мембрану на основе УМС, которая обеспечивает пропускание желательных газов, которые должны быть отделены, причем по меньшей мере один из желательных газов проникает через волокно на основе УМС при иной скорости проникновения, чем другой компонент, от которого должен быть отделен желательный компонент. Например, диоксид углерода ( $CO_2$ ) и метан ( $CH_4$ ), которые содержатся в природном газе, могут быть разделены посредством селективного пропускания  $CO_2$ , в результате которого удерживается основная масса  $CH_4$ , образуя поток непроницающего вещества (ретентата). Семейство полиимидов представляет собой предпочтительные предшественники УМС, и полиимиды, подходящие для оболочечного и сердцевинного полимеров включают, например, Matrimid® 5218, 6FDA/BPDA-DAM, 6FDA-6FPDA, 6FDA-IPDA и Ultem® 1000.

Полиимид, продаваемый под товарным наименованием Matrimid® 5218, представляет собой термопластический полиимид, основу которого составляет специальный диамин, а именно 5(6)-амино-1-(4'-аминофенил)-1,3-триметилпиперидин. Его структура представляет собой



Полимеры Matrimid® 5218, используемые в примерах в настоящем документе, были получены от компании Huntsman International LLC. 6FDA/BPDA-DAM представляет собой полимер, который образуют 2,4,6-триметил-1,3-фенилендиамин (DAM), диангидрид 3,3,4,4-бифенилтетракарбоновой кислоты (BPDA), и 5,5-[2,2,2-трифтор-1-(трифторметил)этилиден]бис-1,3-изобензофурандион (6FDA), и также представляет собой желательный полимер для использования в способах и мембранах, описанных в настоящем документе, образуя большое семейство пригодных для использования полимеров. Могут использоваться различные соотношения диангидридов 6FDA/BPDA. Кроме того, можно использовать различные диамины или смеси диаминов, чтобы регулировать свойства полиимидов.

Чтобы получать вышеупомянутые полимеры, можно использовать доступные источники или синтезировать их. Например, такой полимер описан в патенте США № 5234471.



Примеры других подходящих исходных полимеров для УМС включают полисульфоны; полистиролы, включая содержащие стирол сополимеры, такие как сополимеры акрилонитрила и стирола, сополимеры стирола и бутадиена и сополимеры стирола и винилбензилгалогенида; поликарбонаты; полифурфуриловый спирт; целлюлозные полимеры, такие как ацетат-бутират целлюлозы, пропионат целлюлозы, этилцеллюлоза, метилцеллюлоза, нитроцеллюлоза и т. д.; полиамиды и полиимиды, включая арилполиамиды и арилполиимиды; простые полиэфиры; простые полиэфиримиды; простые полиэфиркетоны; полиариленоксида, такие как полифениленоксид и поликсилиленоксид); сложный полиэфирамиддиизоцианат; полиуретаны; сложные полиэфиры, включая полиарилаты, такие как полиэтилентерефталат, полиалкилметакрилаты, полиакрилаты, полифенилентерефталат и т. д.; полипирролоны; полисульфиды; полимеры из мономеров, имеющих альфа-олефиновое ненасыщение, которые не представляют собой упомянутый выше, такие как полиэтилен, полипропилен, полибутен-1, поли(4-метилпентен-1), поливинилы, например, поливинилхлорид, поливинилфторид, поливинилиденхлорид, поливинилиденфторид, поливиниловый спирт), сложные эфиры поливинилового спирта, такие как поливинилацетат и поливинилпропионат, поливинилпиридины, поливинилпирролидоны, простые эфиры поливинилового спирта, поливинилкетоны, поливинилальдегиды, такие как поливинилформаль и поливинилбутираль, поливиниламиды, поливиниламины, поливинилуретаны, поливинилкарбамиды, поливинилфосфаты и поливинилсульфаты; полиаллилы; полибесобензимидазол; полигидразиды; полиоксадиазолы; политриазолы; полибензимидазол; поликарбодиимиды; полифосфазины и т.д., и интерполимеры, включая блочные интерполимеры, содержащие повторяющиеся звенья из упомянутых выше, такие как терполимеры акрилонитрилвинилбромидной натриевой соли парасульфобензилметаллилловых простых эфиров; а также привитые соединения и смеси, содержащие любые из перечисленных выше соединений. Типичные заместители, которые образуют замещенные полимеры, включают галогены, такие как фтор, хлор и бром; гидроксильные группы; низшие алкильные группы; низшие алкоксильные группы; моноциклические арильные группы; низшие ацильные группы и т.д.

Предпочтительно полимер представляет собой жесткий стеклообразный полимер при комнатной температуре в отличие от каучукообразного полимера или гибкого стеклообразного полимера. Стеклообразные полимеры отличаются от каучукообразных полимеров по скорости сегментного движения полимерных цепей. Полимеры в стеклообразном состоянии не проявляют быстрые молекулярные движения, которые придают каучукообразным полимерам их подобную жидкости природу и их способность быстро регулировать сегментные конфигурации на больших расстояниях, превышающих 5 нм. Стеклообразные полимеры существуют в неравновесном состоянии со сплетенными молекулярными цепями, имеющими неподвижные молекулярные скелеты в замороженных конформациях. Температура стеклования ( $T_g$ ) представляет собой пограничную точку между каучукообразным и стеклообразным состояниями. Выше  $T_g$  полимер существует в каучукообразном состоянии, а ниже  $T_g$  полимер существует в стеклообразном состоянии. Как правило, стеклообразные полимеры создают среду, более селективную по отношению к размерам частиц для применения в разделении газов. Жесткие стеклообразные полимеры представляют собой полимеры с жесткими скелетами полимерных цепей, которые имеют ограниченную внутримолекулярную вращательную подвижность и часто отличаются тем, что они имеют высокие температуры стеклования.

Асимметричные многослойные полволоконные мембраны на основе УМС.

Асимметричные многослойные полволоконные мембраны на основе УМС, которые описываются в настоящем документе, включают сердцевинный слой и оболочечный слой. Сердцевинный слой содержит пиролизованый первый полимер и множество наночастиц, и оболочечный слой содержит пиролизованый второй полимер. Сердцевинный слой имеет практически кольцевое поперечное сечение, и оболочечный слой также имеет практически кольцевое поперечное сечение, но прилегает к сердцевинному слою и располагается снаружи от него в радиальном направлении. Необязательно асимметричная многослойная полволоконная мембрана на основе УМС имеет газопроницаемость, составляющую по меньшей мере на 300% (например, по меньшей мере на 600% или по меньшей мере на 800%) более чем газопроницаемость в остальном эквивалентной асимметричной многослойной полволоконной мембраны на основе УМС, в которой не содержатся наночастицы в сердцевинном слое. Необязательно любая асимметричная многослойная полволоконная мембрана на основе УМС, которая описывается в настоящем документе, имеет селективность, которая составляет по меньшей мере 85% селективности в остальном эквивалентной асимметричной многослойной полволоконной мембраны на основе УМС, в которой не содержатся наночастицы в сердцевинном слое.

Необязательно любая асимметричная многослойная полволоконная мембрана на основе УМС, ко-

торая описывается в настоящем документе, имеет проницаемость  $\text{CO}_2$ , составляющую по меньшей мере 50 ЕГП, и селективность  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , составляющую по меньшей мере 60, когда применяется смешанный поток, содержащий 50 мол.%  $\text{CO}_2$  и 50 мол.%  $\text{CH}_4$ , при давлении 150 фунтов на кв.дюйм (1,035 МПа) и температуре 35°C. Необязательно любая асимметричная многослойная полуволоконная мембрана на основе УМС, которая описывается в настоящем документе, имеет проницаемость  $\text{O}_2$ , составляющую по меньшей мере 80 ЕГП, и селективность  $\text{O}_2/\text{N}_2$ , составляющую по меньшей мере 9, когда применяется поток единственного газа при давлении 50 фунтов на кв.дюйм (0,345 МПа) и температуре 70°C. Необязательно любая асимметричная многослойная полуволоконная мембрана на основе УМС, которая описывается в настоящем документе, имеет проницаемость  $\text{C}_2\text{H}_4$ , составляющую по меньшей мере 5 ЕГП, и селективность  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ , составляющую по меньшей мере 4, когда применяется поток единственного газа при давлении 100 фунтов на кв.дюйм (0,69 МПа) и температуре 35°C. Необязательно любая асимметричная многослойная полуволоконная мембрана на основе УМС, которая описывается в настоящем документе, имеет проницаемость  $\text{C}_3\text{H}_8$ , составляющую по меньшей мере 5 ЕГП, и селективность  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ , составляющую по меньшей мере 20, когда применяется смешанный поток, содержащий 50 мол.%  $\text{C}_3\text{H}_6$  и 50 мол.%  $\text{C}_3\text{H}_8$ , при давлении 100 фунтов на кв.дюйм (0,69 МПа) и температуре 35°C.

Кроме того, в настоящем документе описываются асимметричные многослойные полуволоконные мембраны на основе УМС, изготовленные любым из способов, описанных в настоящем документе.

Материалы и способы, которые описываются в настоящем документе, могут использоваться без ограничения в сочетании с другими известными материалами и способами для очистки газов. Например, известные полимерные материалы, которые могут оказаться пригодными для использования в качестве оболочечных слоев в исходных полых волокон для асимметричных многослойных УМС включают сшивающиеся полимеры, имеющие собственную микропористость полимеры (СМП) и смешанные матричные материалы.

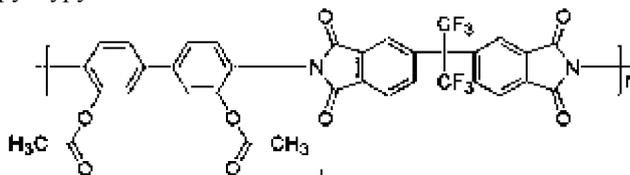
Предварительная обработка исходного волокна мембраны УМС перед пиролизом.

Любой способ, описанный в настоящем документе, необязательно может дополнительно включать перед пиролизом предшественника полуволоконной мембраны на основе УМС введение в контакт предшественника полуволоконной мембраны на основе УМС с одним или несколькими обменивающимися растворителями, включающими модифицирующее вещество (например, силан, винилтриметоксисилан, винилтриэтоксисилан). Модифицирующее вещество присутствует в количестве, эффективном для улучшения газопроницаемости асимметричной многослойной полуволоконной мембраны на основе УМС.

Обработка термически перегруппированных полимерных мембран.

Поры и каналы внутри полимерной пленки или волокна, как правило, имеют размеры в широких пределах, что обычно делает полимерные структуры непригодными для применения в разделении газов. Согласно разнообразным вариантам осуществления при пиролизе полимерного материала образуется материал, представляющий собой углеродное молекулярное сито и имеющий упорядоченные поры. Однако определенные полимеры могут обрабатываться таким образом, чтобы делать сам полимер подходящим для применения в разделении газов. Термически перегруппированные полимерные мембраны, также известные как полимерные мембраны ТП или полимерные волокна ТП, решают проблему переменной молекулярной селективности размеров пор посредством термически осуществляемой пространственной перегруппировки жестких сегментов полимерных цепей в стеклообразной фазе в целях получения пор, имеющих более регулируемый размер. Считается, что эти изменения в полимерной структуре улучшают свойства проницаемости и селективности, делая полимер подходящим для разделения газов.

Предпочтительные термически перегруппированные полимерные мембраны содержат ароматические полимеры, которые соединяются друг с другом своими гетероциклическими кольцами. Примеры представляют собой полибензоксазолы, полибензотиазолы и полибензимидазолы. Предпочтительные термически перегруппированные полимерные исходные материалы включают полиимиды, содержащие занимающие орто-положения функциональные группы, такие как, например, полиимид НАВ-6FDA, имеющий следующую структуру:



Содержащие фенилен и гетероциклическое кольцо звенья в таких материалах имеют жесткие элементы цепи и высокий торсионный энергетический барьер, препятствующий вращению между двумя кольцами, что предотвращает неупорядоченное вращение. Термическая перегруппировка этих полимеров может, таким образом, регулироваться для создания пор, имеющих узкое распределение по размерам, что делает их пригодными для использования для применения в разделении газов.

Температура, при которой происходит термическая перегруппировка, как правило, составляет менее, чем температуры, используемые для пиролиза, поскольку пиролиз превращает полимерное волокно

в углеродное волокно. Полиимиды, например, как правило, нагреваются до температуры, составляющей от приблизительно 250°C до приблизительно 500°C, предпочтительнее от приблизительно 300°C до приблизительно 450°C. Нагревание полимеров, как правило, осуществляется в инертной атмосфере в течение периода, составляющего несколько часов. Хотя полимер не подвергается такому жесткому воздействию, как в случае пиролиза, нагревание полимера при температуре, достаточной, чтобы осуществлялась термическая перегруппировка, также приводит к нежелательному разрушению пор.

Соответственно, в настоящем документе описываются способы изготовления полуволоконных мембран, содержащих полимеры ТП в качестве оболочечных или сердцевинных слоев. Образование оболочечных и сердцевинных слоев осуществляется таким же путем, как описывается выше в отношении обработки полимерных исходных волокон, которые затем подвергаются пиролизу и образуют асимметричные многослойные полуволоконные мембраны на основе УМС. Разумеется, различие заключается в том, что полимерный материал подвергается термической перегруппировке, в отличие от пиролиза.

Таким образом, способы изготовления многослойной полуволоконной мембраны на основе УМС могут необязательно включать совместную экструзию сердцевинного прядильного раствора и оболочечного прядильного раствора через фильеру для получения по меньшей мере одного исходного волокна многослойной полуволоконной мембраны. Сердцевинный прядильный раствор содержит первый полимер (например, 6FDA:BPDA-DAM, Matrimid® 5218, 6FDA-DAM, 6FDA-DAM:DABA, полибензоксазол, полибензотиазол, полибензимидазол), первый растворитель и множество наночастиц, оболочечный прядильный раствор содержит второй полимер (например, полибензоксазол, полибензотиазол, полибензимидазол) и второй растворитель, причем второй полимер представляет собой термически перегруппирующийся полимер. Способ дополнительно включает нагревание исходного волокна многослойной полуволоконной мембраны для образования асимметричной композиционной термически перегруппированной полуволоконной мембраны, имеющей желательное сочетание свойств газопроницаемости и селективности. Стадия нагревания осуществляется при температуре, составляющей от 270 до 450°C в течение периода от 1 до 4 ч.

Сшивающиеся оболочечные материалы: чтобы полимерные мембраны можно было использовать для очистки природного газа, эти мембраны должны быть устойчивыми к пластификации, которую вызывает воздействие высокого парциального давления CO<sub>2</sub> и/или присутствие сорбирующихся в высокой степени загрязняющих веществ в исходном материале. Пластификация вызывает набухание полимера и увеличение движения сегментов цепей, что, в конечном счете, заставляет полимер терять способность определения своего размера и формы. Это становится очевидным, когда одновременно происходят увеличение проницаемости по CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> и потеря селективности CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Показано, что ковалентное сшивание с использованием класса сшивающихся полиимидов увеличивает сопротивление пластификации посредством снижения степени набухания и подвижности сегментов цепей в полимере, и в результате этого сохраняется селективность мембраны. Сшивающиеся полиимиды этого класса содержат фрагмент диаминобензойной кислоты (DABA) в полиимидном скелете, который используется в качестве центра для сшивания между цепями. В результате использования 1,3-пропандиола получается сшивающийся сложноэфирный полиимид пропандиола ("PDMC). После того как из материала изготавливается мембрана, сшивание может осуществляться посредством нагревания мембраны в твердом состоянии при температуре, превышающей приблизительно 150°C, в вакууме или в инертном продувочном газе, чтобы активировалась реакция перэтерификации. Из данного материала может образоваться асимметричная мембрана, которую описывают в своей статье Omole и др. (*Macromolecules*, 2008 г., т. 41, с. 6367-6375). После того как осуществляется сшивание, материал становится нерастворимым и более устойчивым к набуханию под действием исходных компонентов, которое ухудшает собственную селективность. Сшивающийся полимеры могут использоваться в качестве оболочечного слоя содержащего оболочку и сердцевину композиционного волокна, как Ma сообщает в своей диссертации "Высокопроизводительные сложноэфирные сшивающиеся композиционные полуволоконные мембраны для разделения вызывающего коррозию природного газа". Технологический институт штата Джорджия, октябрь 2012 г. Соответственно, настоящее изобретение предусматривает использование таких сшивающихся полимеров в качестве оболочечного слоя в исходных полых волокнах для асимметричных многослойных мембран на основе УМС. Содержащий сшивающийся полимер оболочечный слой на стабилизированном наночастицами полимерном сердцевинном слое может использоваться для разделения или может подвергаться пиролизу для изготовления композиционной мембраны на основе УМС согласно изобретению.

Имеющие собственную микропористость полимеры (СМП) как оболочечные материалы: имеющие собственную микропористость полимеры (СМП) представляют собой органические полимеры, у которых отсутствует достаточная конформационная гибкость для эффективной упаковки, и в результате этого образуется имеющая высокую жесткость скрученная макромолекулярная структура, которая не может эффективно упаковываться. Таким образом, СМП представляют собой микропористые материалы, имеющие соединенные друг с другом поры. Несмотря на свои жесткие структуры СМП растворяются в некоторых органических растворителях, таких как THF, и в результате этого они становятся пригодными для изготовления оболочечных слоев согласно вариантам осуществления настоящего изобретения. Содержащий СМП оболочечный слой на стабилизированном наночастицами полимерном сердцевинном

слое может использоваться для разделения или может подвергаться пиролизу, образуя композиционную мембрану на основе УМС согласно настоящему изобретению.

Смешанные матричные материалы (СММ) как оболочечные материалы: смешанные матричные материалы (СММ) обладают потенциалом превосходить собственные разделительные характеристики чистых полимерных материалов. Внедрение частиц молекулярно-ситового цеолита, металлоорганического каркаса (МОК) или углерода (УМС) в качестве наполнителей в полимерной фазе может улучшать разделительные характеристики СММ, чтобы преодолевать называемый верхний предел чистых полимеров. Согласно сообщениям смешанная матричная мембрана с наполнителями МОК в оболочечном слое содержащего оболочку и сердцевину композиционного волокна применялась для разделения пропилена и пропана. Соответственно, настоящее изобретение предлагает использование СММ в качестве оболочечного слоя в исходных полых волокнах для асимметричной многослойной матрицы на основе УМС. Содержащий СММ оболочечный слой на стабилизированном наночастицами полимерном сердцевинном слое может использоваться для разделения, или он может подвергаться пиролизу для образования композиционной мембраны на основе УМС согласно настоящему изобретению.

Наконец, в настоящем документе описываются способы разделения смесей, содержащих по меньшей мере два газа, с использованием асимметричных многослойных полуволоконных мембран на основе УМС, которые описываются в настоящем документе. Способ разделения смеси, содержащей по меньшей мере два газа, включает введение в контакт смеси по меньшей мере двух газов с любым из многослойных полуволоконных мембран на основе УМС, которые описываются в настоящем документе, для разделения смеси на поток пермеата, который обогащен первым газом, и поток ретентата, который обогащен вторым газом. Необязательно смесь по меньшей мере двух газов содержит  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ ;  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CH}_4$ ;  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CH}_4$ ;  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ ;  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$ ;  $\text{N}_2$  и  $\text{CH}_4$ ;  $\text{He}$  и  $\text{CH}_4$ ;  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ ;  $\text{H}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$ ;  $\text{C}_3\text{H}_6$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$ ; или  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$  и  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_3\text{H}_6$ . Необязательно смесь по меньшей мере двух газов содержит кислые газы (см. раздел "Примеры") и природные газы (см. раздел "Примеры"). Необязательно смесь по меньшей мере двух газов содержит  $\text{CO}_2$  и по меньшей мере один углеводород, и в таком случае поток пермеата оказывается обогащенным  $\text{CO}_2$ .

Чтобы получилась пригодная для работы композиция в целях создания содержащей оболочку и сердцевину композиционной структуры, требуется тщательный выбор двух слоев с последующей обработкой, как описывается в настоящем документе. Образование композиционной структуры, имеющей оболочку, в которой практически не содержатся наночастицы, и сердцевину, в которой содержатся соответствующим образом выбранные наночастицы, неожиданно создает эффективный исходный материал, который может подвергаться пиролизу для обеспечения высокой проницаемости без создания неблагоприятного воздействия на селективность получаемого в результате оболочечного слоя мембраны на основе УМС. Устранение дополнительных стадий выдерживания, которые требовались согласно предшествующим подходам, обеспечивает снижение стоимости и упрощение производства. Кроме того, использование имеющего меньшую стоимость содержащего наночастицы сердцевинного слоя, на котором находится имеющий более высокую стоимость и высокие эксплуатационные характеристики оболочечный слой, не содержащий наночастицы, также обеспечивает неожиданное снижение стоимости и повышение эксплуатационных характеристик мембраны по сравнению с аналогичной композиционной мембраной, не содержащим наночастицы в сердцевине. Таким образом, настоящее изобретение обеспечивает способность предотвращения разрушения пористого опорного слоя, а также допускает использование различных оболочечных и сердцевинных полимеров, которое было невозможным в предшествующих способах предотвращения разрушения.

### Примеры

В примерах, описанных в настоящем документе, наночастицы сначала высушивали в вакуумной печи при  $180^\circ\text{C}$  в течение ночи, чтобы удалить любую влагу, содержащуюся в порах. Высушенные наночастицы диспергировали в соответствующем растворителе или смеси растворителей, которые описываются в настоящем документе. Ультразвуковую ванну использовали, чтобы способствовать диспергированию наночастиц, и ультразвуковую обработку прекращали, когда не могли более обнаруживаться видимые агломераты. Раствор, содержащий в сумме приблизительно 10 мас.% сердцевинного полимера, сначала медленно добавляли в дисперсию наночастиц в попытке предотвращения агрегации наночастиц. Затем добавляли оставшийся растворитель и высушенный твердый полимер, чтобы изготовить прядильные растворы, имеющие желательную композицию. Прядильные растворы прокатывали на стандартном лабораторном роликовом смесителе до гомогенного состояния, прежде чем их помещали в насосы для прядения. Низкая объемная плотность предпочтительных наполнителей позволяет производить волокно, которое сохраняет свою пористую сердцевинную структуру в течение пиролиза.

Сравнительный пример 1.

Matrimid® 5218 использовали, чтобы изготавливать неполные волокна посредством шприцевой экструзии через простой шприц для подкожных инъекций объемом  $10\text{ см}^3$  (наконечник BD Luer-Lok™) без иглы для подкожных инъекций. Эта технология является известной в данной области в качестве удобного способа исследования осаждения разнообразных композиций прядильных растворов, как опи-

сывают в своей статье Wallace и др. (Membr. Sci., 2006 г., т. 278, с. 92-104). Перед шприцевой экструзией Matrimid® 5218 растворяли, используя органический растворитель N-метилпирролидон (NMP). Композиция прядильного раствора представлена в табл. 1.

Таблица 1. Композиция прядильного раствора Matrimid® 5218 для шприцевой экструзии

Композиция прядильного раствора	
Компонент	Масса (г)
Matrimid® 5218	10
NMP	25

После шприцевой экструзии волокна выдерживали в водяных ваннах в течение 3 суток, чтобы удалить последние следы органического растворителя, что обычно осуществляется в случае полых волокон, изготовленных посредством фильерной экструзии. Волокна затем подвергали обмену растворителя в стеклянном контейнере, используя три отдельные 20-минутные метанольные ванны, затем три отдельные 20-минутные гексановые ванны, и высушивали в вакууме при 75°C в течение 3 ч, что обычно осуществляется в случае полых волокон, изготовленных посредством фильерной экструзии.

Экструдированные из шприца волокна помещали на проволочную сетку из нержавеющей стали и фиксировали на месте посредством обертывания отрезка проволоки вокруг сетки и волокон. Сетчатую опору, содержащую волокна, затем загружали в стандартное оборудование для пиролиза. Как в случае стандартных экструдированных из фильеры полых волокон, пиролиз осуществляли в атмосфере сверхвысокоочищенного аргона (чистота 99,9%) следующим образом.

1. Выдерживание в течение 15 мин при 50°C.
2. Нагревание от 50 до 250°C при скорости нагревания, составляющей 13,3°C/мин.
3. Нагревание от 250 до 535°C при скорости увеличения температуры, составляющей 3,85°C/мин.
4. Нагревание от 535 до 550°C при скорости увеличения температуры, составляющей 0,25°C/мин.
5. Выдерживание в течение 2 ч при 550°C.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) использовали для морфологического исследования исходных волокон и волоконных мембран на основе УМС. Использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) LEO 1550 оборудованный термически приводимой в действие пушкой с автоэлектронной эмиссией, и рабочее напряжение составляло 10 кВ. Волокна выдерживали в гексане, а затем раскалывали при сдвиге в жидком азоте, используя пинцет, чтобы сохранить морфологию поперечного сечения волокон. Все волокна покрывали золотом перед исследованиями методом СЭМ. Субструктура пиролизованных волокон, изготовленных посредством шприцевой экструзии, полностью разрушалась после пиролиза, как представлено на фиг. 4. Фиг. 4А представляет полученное методом СЭМ изображение поперечного сечения исходного волокна Matrimid® 5218, и фиг. 4В представляет полученное методом СЭМ изображение поперечного сечения волокна на основе УМС из исходного волокна Matrimid® 5218.

#### Пример 1.

Товарные покрытые силаном наночастицы диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>\*) (продукт № US3448 от компании US Research Nanomaterials, Inc.) использовали, чтобы изготавливать экструдированные из шприца волокна. Объемная плотность покрытых силаном наночастиц диоксида кремния составляет 0,056 г/см<sup>3</sup>, а средний размер частиц составляет 15 нм. Наночастицы диоксида кремния модифицированы и содержат 2 мас.% силана, и они обладают сильной гидрофобностью и легко диспергируются в органическом растворителе. Покрытые силаном наночастицы диоксида кремния сначала высушивали в вакуумной печи при 180°C в течение ночи, чтобы удалить любую влагу, содержащуюся в порах. Высушенные покрытые силаном наночастицы диоксида кремния диспергировали, используя N-метилпирролидон (NMP). Ультразвуковую ванну использовали, чтобы способствовать диспергированию наночастиц, и ультразвуковую обработку останавливали, когда больше не обнаруживались видимые агломераты. Раствор в NMP, содержащий всего приблизительно 10 мас.% полимера Matrimid® 5218, сначала медленно добавляли в дисперсию диоксида кремния. Затем добавляли оставшийся растворитель и высушенный твердый полимер, чтобы изготавливать прядильные растворы желательной композиции, как представлено в табл. 2. Прядильные растворы прокатывали на стандартном лабораторном роликовом смесителе до тех пор, пока они не становились однородными.

Таблица 2. Композиция прядильного раствора Matrimid® 5218, содержащего 25 мас.% SiO<sub>2</sub>\* (US3448), для шприцевой экструзии

Композиция прядильного раствора	
Компонент	Масса (г)
Matrimid® 5218	10
NMP	25
SiO <sub>2</sub> * (US3448)	3,4

После шприцевой экструзии волокна выдерживали в водяных ваннах в течение 3 суток, чтобы удалить последние следы растворителя. Волокна затем подвергали обмену растворителя в стеклянном контейнере, используя три отдельные 20-минутные метанольные ванны, а затем три отдельные 20-минутные гексановые ванны, и высушивали в вакууме при 75°C в течение 3 ч.

Экструдированные из шприца волокна помещали на проволочную сетку из нержавеющей стали и фиксировали на месте посредством обертывания отрезка проволоки вокруг сетки и волокон. Сетчатую опору, содержащую волокна, затем загружали в установку для пиролиза. Пиролиз осуществляли в атмосфере сверхвысокоочищенного аргона (чистота 99,9%) следующим образом.

1. Выдерживание в течение 15 мин при 50°C.
2. Нагревание от 50 до 250°C при скорости увеличения температуры, составляющей 13,3°C/мин.
3. Нагревание от 250 до 535°C при скорости увеличения температуры, составляющей 3,85°C/мин.
4. Нагревание от 535 до 550°C при скорости увеличения температуры, составляющей 0,25°C/мин.
5. Выдерживание в течение 2 ч при 550°C.

Получаемые в результате волокна на основе УМС анализировали, используя сканирующий электронный микроскоп (СЭМ). Анализ методом СЭМ показал предотвращение разрушения субструктуры, как проиллюстрировано на фиг. 5. Фиг. 5 представляет полученное методом СЭМ изображение поперечного сечения (А) экструдированного из шприца исходного волокна Matrimid® 5218, содержащего 25 мас.% SiO<sub>2</sub>\* (US3448), и (В) полученного из исходного волокна Matrimid® 5218 волокна на основе УМС, содержащего 25 мас.% SiO<sub>2</sub>\* (US3448). Неожиданно субструктура композиционного волокна на основе УМС оставалась очень пористой, в отличие от плотного УМС из чистого полимерного исходного волокна без наночастиц SiO<sub>2</sub>\*, представленного на фиг. 4.

Сравнительный пример 2.

Товарные наночастицы диоксида кремния (продукт № С803 от компании W.R. Grace) использовали, чтобы изготавливать экструдированные из шприца волокна. Объемная плотность диоксида кремния С803 составляет 0,07 г/см<sup>3</sup>, а средний размер частиц составляет 3,8 мкм. Композиция прядильного раствора представлена в табл. 3. Изготовление прядильного раствора, шприцевал экструзия, обмен растворителя и пиролиз волокон были такими же, как в примере 1.

Таблица 3. Композиция прядильного раствора Matrimid® 5218, содержащего 25 мас.% SiO<sub>2</sub> (С803), для шприцевой экструзии

Композиция прядильного раствора	
Компонент	Масса (г)
Matrimid® 5218	10
NMP	25
SiO <sub>2</sub> (С803)	3, 4

Получаемое в результате волокна на основе УМС анализировали, используя сканирующий электронный микроскоп (СЭМ). Анализ методом СЭМ показал предотвращение разрушения субструктуры. Субструктура композиционного волокна на основе УМС оставалась очень пористой, как представлено на фиг. 6. Фиг. 6 представляет полученные методом СЭМ изображения поперечного сечения (А) экструдированного из шприца исходного волокна Matrimid® 5218, содержащего 25 мас.% SiO<sub>2</sub> (С803), и (В) полученного из исходного волокна Matrimid® 5218 волокна на основе УМС, содержащего 25 мас.% SiO<sub>2</sub> (С803). К сожалению, крупные частицы SiO<sub>2</sub> (С803) могут повреждать оболочечный слой, когда осуществляется прядение двухслойных полых волокон, как представлено далее в сравнительном примере 8.

Сравнительный пример 3.

Товарные наночастицы диоксида кремния (продукт № S5505, Sigma) использовали, чтобы изготавливать экструдированные из шприца волокна. Объемная плотность этого диоксида кремния составляет 0,326 г/см<sup>3</sup>, а средний размер частиц составляет 60 нм. Композиция прядильного раствора представлена в табл. 4. Изготовление прядильного раствора, шприцевал экструзия, обмен растворителя и пиролиз волокон были такими же, как в примере 1.

Таблица 4. Композиция прядильного раствора Matrimid® 5218, содержащего 25 мас.% SiO<sub>2</sub> (S5505), для шприцевой экструзии

Композиция прядильного раствора	
Компонент	Масса (г)
Matrimid® 5218	10
NMP	25
SiO <sub>2</sub> (S5505)	3, 4

Получаемые в результате волокна на основе УМС анализировали, используя сканирующий электронный микроскоп (СЭМ), который показал разрушение субструктуры и отсутствие достаточной пористости, как представлено на фиг. 7. Фиг. 7 представляет полученные методом СЭМ изображения попе-

речного сечения (А) экструдированного из шприца исходного волокна Matrimid® 5218, содержащего 25 мас.% SiO<sub>2</sub> (S5505), и (В) полученного из исходного волокна Matrimid® 5218 волокна на основе УМС, содержащего 25 мас.% SiO<sub>2</sub> (S5505).

Сравнительный пример 4.

Товарные наночастицы карбоната бария (BaCO<sub>3</sub> от компании Sigma) использовали, чтобы изготавливать экструдированные из шприца волокна. Средний размер частиц BaCO<sub>3</sub> составляет 800 нм. Композиция прядильного раствора представлена в табл. 5. Изготовление прядильного раствора, шприцевал экструзия, обмен растворителя и пиролиз волокон были такими же, как в примере 1.

Таблица 5. Композиция прядильного раствора Matrimid® 5218, содержащего 25 мас.% BaCO<sub>3</sub>, для шприцевой экструзии. Композиция прядильного раствора

Компонент	Масса (г)
Matrimid® 5218	10
NMP	25
BaCO <sub>3</sub>	3, 4

Получаемые в результате волокна на основе УМС анализировали, используя сканирующий электронный микроскоп (СЭМ). Анализ методом СЭМ показал разрушение субструктуры и отсутствие достаточной пористости, как представлено на фиг. 8. Фиг. 8 представляет полученные методом СЭМ изображения поперечного сечения (А) экструдированного из шприца исходного волокна Matrimid® 5218, содержащего 25 мас.% BaCO<sub>3</sub>, и (В) полученного из исходного волокна Matrimid® 5218 волокна на основе УМС, содержащего 25 мас.% BaCO<sub>3</sub>.

Сравнительный пример 5.

Товарные наночастицы оксида алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sigma) использовали, чтобы изготавливать экструдированные из шприца волокна. Средний размер частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 300 нм. Композиция прядильного раствора представлена в табл. 6. Изготовление прядильного раствора, шприцевал экструзия, обмен растворителя и пиролиз волокон были такими же, как в примере 1.

Таблица 6. Композиция прядильного раствора Matrimid® 5218, содержащего 25 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, для шприцевой экструзии

Композиция прядильного раствора	
Компонент	Масса (г)
Matrimid® 5218	10
NMP	25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3, 4

Получаемые в результате волокна на основе УМС анализировали, используя сканирующий электронный микроскоп (СЭМ). Анализ методом СЭМ показал разрушение субструктуры и отсутствие достаточной пористости, как представлено на фиг. 9. Фиг. 9 представляет полученные методом СЭМ изображения поперечного сечения (А) экструдированного из шприца исходного волокна Matrimid® 5218, содержащего 25 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и (В) полученного из исходного волокна Matrimid® 5218 волокна на основе УМС, содержащего 25 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Из предшествующих примеров и сравнительных примеров и остальной части настоящего описания специалист в данной области техники должен понимать, как определяются пригодные и непригодные для работы частицы, которые могут использоваться в мембранах и способах, описанных в настоящем документе.

Исходные полые волокна.

Сравнительный пример 6.

Matrimid® 5218 использовали для прядения волоконных мембран, осуществляя модифицированный традиционный способ прядения с применением сухой струи и влажной закалки, представленный на фиг. 10. Модифицированная система включала фильеру с тремя отверстиями. Фиг. 10 схематически представляет прядильную систему 200 для прядения волокна 210, включающую фильеру с тремя отверстиями 220, включая центральное отверстие 222 для канальной текучей среды, внутреннее кольцевое отверстие 224 для сердцевинного прядильного раствора и наружное кольцевое отверстие 226 для оболочечного прядильного раствора. Фиг. 10 также представляет закалочную ванну 230 и бобину для сбора волокна 240. Композиция прядильного раствора представлена в табл. 7.

Таблица 7. Композиция прядильного раствора для прядения волоконных мембран Matrimid® 5218

Композиция прядильного раствора		
	Сердцевинный прядильный раствор	Оболочечный прядильный раствор
Компонент	Масса (г)	Масса (г)
Полимер	100 6FDA:BPDA-DAM (1:1)	26,2 Matrimid® 5218
NMP	300	53
THF	0	5,9
LiNO <sub>3</sub>	0	0
EtOH	0	14,9

Исходные волокна Matrimid® 5218 помещали на проволочную сетку из нержавеющей стали и фиксировали на месте посредством обертывания отрезка проволоки вокруг сетки и волокон. Сетчатую опору, содержащую волокна, затем загружали в установку для пиролиза. Пиролиз осуществляли в атмосфере сверхвысокоочищенного аргона (чистота 99,9%) следующим образом.

1. Выдерживание в течение 15 мин при 50°C.
2. Нагревание от 50 до 250°C при скорости увеличения температуры, составляющей 13,3°C/мин.
3. Нагревание от 250 до 535°C при скорости увеличения температуры, составляющей 3,85°C/мин.
4. Нагревание от 535 до 550°C при скорости увеличения температуры, составляющей 0,25°C/мин.
5. Выдерживание в течение 2 ч при 550°C.

Получаемые в результате волокна на основе УМС исследовали, используя одноволоконный модуль. Полые волокна эпоксидировали в мембранных модулях лабораторного масштаба для исследований проницаемости. Типичный модуль представлен на фиг. 11. Подробную процедуру изготовления данного модуля описали Kogos и др. в патенте США № 6565631, содержание которого включается в настоящий документ посредством ссылки. Число волокон, требуемых для мембранного модуля, определяли посредством свойств проводимости мембраны и процедуры исследований.

Процедуры исследований были такими же, как процедуры, которые описали Kogos и др. в патенте США № 6565631, содержание которого включается в настоящий документ посредством ссылки. Измерения осуществляли при 35°C, используя подачу на оболочечную сторону волокна при абсолютном давлении, составляющем 50 фунтов на квадратный дюйм (0,345 МПа), и атмосферном давлении пермеата. Скорость потока пермеата измеряли со стороны канала, используя пузырьковый расходомер при атмосферном давлении. Проницаемость (P/l) можно вычислять, используя следующее уравнение:

$$\frac{P}{l} = 10^{-6} \cdot \frac{Q_p \cdot 273.15}{A \cdot T \cdot \Delta p \cdot 5.17}$$

где Q<sub>p</sub> представляет собой скорость потока пермеата, выраженную в мл/с,

A представляет собой активную площадь мембраны, выраженную в см<sup>2</sup>,

T представляет собой комнатную температуру, выраженную в Кельвинах,

Δp представляет собой абсолютный перепад давления на мембране, выраженный в фунтах на квадратный дюйм.

Вычисленная проницаемость выражается в единицах газопроницаемости (ЕГП) и определяется следующим образом:

$$IGPU = 1 \times 10^{-6} \frac{cm^3(stp)}{cm^2 \cdot s \cdot cmHg}$$

Измеряемая проницаемость по CO<sub>2</sub> через волокна на основе УМС составляла от 22 до 26 ЕГП. Определяемая селективность CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> составляла от 60 до 64. Низкую проницаемость вызывает разрушение всей стенки волокна в течение пиролиза, как представляет полученное методом СЭМ изображение на фиг. 12 (C) и (D). Поскольку собственная проницаемость по CO<sub>2</sub> УМС, полученного из Matrimid® 5218, составляет 535 барреров (1 баррер=10<sup>-10</sup> (см<sup>3</sup> (стандартная температура и давление) см)/(см<sup>2</sup>·с·см рт.ст.), l=P/(P/l)=535/24=24 мкм, чему приблизительно соответствует полное разрушение исходной пористой стенки. Фиг. 12 представляет полученные методом СЭМ изображения (A) и (B) поперечного сечения исходного волокна Matrimid® 5218, (C) и (D) поперечного сечения волокна на основе УМС из исходного волокна Matrimid® 5218.

Пример 2.

Асимметричные двухслойные половолоконные мембраны изготавливали, осуществляя способ прядения, который включает струйную сушку и влажную закалку, таким образом, как описано в патенте США № 90670180 B2. Данное двухслойное волокно включает один оболочечный слой чистого 6FDA:BPDA-DAM (1:1), один пористый сердцевинный слой, содержащий Matrimid® 5218 и SiO<sub>2</sub>\*

(US3448) и полый канал. Канальная текучая среда и два прядильных раствора (сердцевинный прядильный раствор и оболочечный прядильный раствор) были использованы для прядения двухслойных волоконных мембран 6FDA:BPDA-DAM (1:1)/(SiO<sub>2</sub>\* (US3448)+Matrimid® 5218). Сердцевинный прядильный раствор содержал Matrimid® 5218, растворитель и частицы SiO<sub>2</sub>\* (US3448). В качестве растворителя использовали N-метил-2-пирролидон (NMP). Оболочечный прядильный раствор содержал 6FDA:BPDA-DAM (1:1), растворители (NMP и THF) и осадитель (этанол). Табл. 8 представляет композицию сердцевинного и оболочечного прядильных растворов. Табл. 9 представляет параметры прядения.

Таблица 8. Композиция прядильного раствора (сердцевинный прядильный раствор и оболочечный прядильный раствор) для прядения двухслойных волоконных мембран 6FDA:BPDA-DAM (1:1)/(SiO<sub>2</sub>\* (US3448)+Matrimid® 5218)

Композиция прядильного раствора		
	Сердцевинный прядильный раствор	Оболочечный прядильный раствор
Компонент	Масса (г)	Масса (г)
Полимер	120 (Matrimid® 5218)	20 6FDA:BPDA-DAM (1:1)
NMP	310	47,5
THF	0	16
LiNO <sub>3</sub>	0	10
EtOH	0	6,5
SiO <sub>2</sub> * (US3448)	40	0

Таблица 9. Условия прядения для двухслойных волоконных мембран 6FDA:BPDA-DAM (1:1)/(SiO<sub>2</sub>\* (US3448)+Matrimid® 5218)

Параметр прядения	Значение
Скорость потока оболочечного прядильного раствора	18 мл/час
Скорость потока сердцевинного прядильного раствора	180 мл/час
Скорость потока канальной текучей среды	60 мл/час
Композиция канальной текучей среды	90 мас.%/10 мас.% NMP/H <sub>2</sub> O
Скорость подачи	5 м/мин
Температура закалочной ванны	50°C
Температура фильеры	65°C
Высота воздушного промежутка	10 см

После прядения волокна выдерживали в водяных ваннах в течение 3 суток, чтобы удалить последние следы растворителя. Волокна затем подвергали обмену растворителя в стеклянном контейнере, используя три отдельные 20-минутные метанольные ванны, а затем три отдельные 20-минутные гексановые ванны, и высушивали в вакууме при 75°C в течение 3 ч.

Исходные половолоконные мембраны помещали на проволочную сетку из нержавеющей стали и фиксировали на месте посредством обертывания отрезка проволоки вокруг сетки и волокон. Сетчатую опору, содержащую волокна, затем загружали в установку для пиролиза. Пиролиз осуществляли в атмосфере сверхвысокоочищенного аргона (чистота 99,9%) следующим образом.

1. Выдерживание в течение 15 мин при 50°C.
2. Нагревание от 50 до 250°C при скорости увеличения температуры, составляющей 13,3°C/мин.
3. Нагревание от 250 до 535°C при скорости увеличения температуры, составляющей 3,85°C/мин.
4. Нагревание от 535 до 550°C при скорости увеличения температуры, составляющей 0,25°C/мин.
5. Выдерживание в течение 2 ч при 550°C.

Получаемые в результате волокна на основе УМС исследовали, используя чистый газовый поток CO<sub>2</sub> (или CH<sub>4</sub>) при давлении, составляющем 50 фунтов на квадратный дюйм (0,345 МПа).

Температуру поддерживали на уровне 35°C. Измеряемая проницаемость по CO<sub>2</sub> через волокна на основе УМС составляла от 214 до 218 ЕГП, более чем на 800% превышая в остальном эквивалентную асимметричную многослойную волоконную мембрану на основе УМС из чистого исходного волокна Matrimid® 5218. Этот неожиданный и привлекательный в высокой степени результат иллюстрирует

большое увеличение проницаемость по сравнению с разрушенным асимметричным волокном на основе Matrimid® 5218, используемым в сравнительном примере 6. Определяемая селективность CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> составляла приблизительно от 49 до 54. Этой селективности соответствует плотная пленка УМС, изготовленная из значительно более дорогостоящего чистого исходного материала 6FDA:BPDA-DAM (1:1). Фиг. 13 представляет полученные методом СЭМ изображения (А) и (В) поперечного сечения исходного волокна 6FDA:BPDA-DAM (1:1)/(SiO<sub>2</sub>\* (US3448)+Matrimid® 5218), (С) и (D) поперечного сечения волокна на основе УМС из исходного волокна 6FDA:BPDA-DAM (1:1)/(SiO<sub>2</sub>\* (US3448)+Matrimid® 5218).

Фиг. 14 демонстрирует хорошие механические свойства двухслойных волоконных мембран на основе УМС из двухслойного исходного волокна 6FDA:BPDA-DAM (1:1)/(SiO<sub>2</sub>\* (US3448)+Matrimid® 5218). Гибкое волокно на основе УМС может быть согнуто в круг малого радиуса, близкого к радиусу 25-центовой монеты. Неожиданно хорошие механические свойства, которые демонстрирует двухслойное волокно на основе УМС, представляют собой еще один удивительный положительный аспект, несмотря на присутствие жестких наночастиц SiO<sub>2</sub> в неразрушенном сердцевинном слое. Фиг. 14 представляет хорошую гибкость волоконной мембраны на основе УМС из исходного волокна 6FDA:BPDA-DAM (1:1)/(SiO<sub>2</sub>\* (US3448)+Matrimid® 5218), содержащего 25 мас.% SiO<sub>2</sub>\* (US3448).

Помимо преимущества увеличения газопроницаемости асимметричной многослойной полволоконной мембраны на основе УМС посредством ограничения разрушения пор в течение пиролиза, значительное сокращение расходов оказывается возможным согласно некоторым вариантам осуществления, которые описываются в настоящем документе. Пример 2 представляет, что более дорогостоящий, но имеющий лучшие собственные эксплуатационные характеристики полимер может оказаться экономичным для использования в качестве оболочечного слоя посредством использования менее дорогостоящего сердцевинного полимерного слоя, содержащего наночастицы в качестве стабилизирующих наполнителей, который в других условиях подвергался бы разрушению в течение пиролиза.

#### Пример 3.

Асимметричные двухслойные композиционные полволоконные мембраны изготавливали, осуществляя способ прядения, который включает струйную сушку и влажную закалку, таким образом, как в примере 2. Данное двухслойное волокно включает один оболочечный слой чистого Matrimid® 5218 и один пористый сердцевинный слой, содержащий Matrimid® 5218 и SiO<sub>2</sub>\* (US3448). Два прядильных раствора (серцевинный прядильный раствор и оболочечный прядильный раствор) использовали для прядения двухслойных волоконных мембран Matrimid® 5218/(SiO<sub>2</sub>\* (US3448)+Matrimid® 5218). Серцевинный прядильный раствор содержал Matrimid® 5218, растворитель, и (US3448) частицы. N-Метил-2-пирролидон (NMP) использовали в качестве растворителя. Оболочечный прядильный раствор содержал Matrimid® 5218, растворители (NMP и THF) и осадитель (этанол). Табл. 10 представляет композицию этих двух прядильных растворов.

Таблица 10. Композиция прядильного раствора (серцевинный прядильный раствор и оболочечный прядильный раствор) для прядения двухслойных волоконных мембран Matrimid® 5218/(SiO<sub>2</sub>\* (US3448)+Matrimid® 5218)

Композиция прядильного раствора		
	Серцевинный прядильный раствор	Оболочечный прядильный раствор
Компонент	Масса (г)	Масса (г)
Полимер	120 (Matrimid® 5218)	26,2 (Matrimid® 5218)
NMP	310	53
THF	0	5,9
LiNO <sub>3</sub>	0	0
EtOH	0	14,9
SiO <sub>2</sub> * (US3448)	40	0

Условия прядения, обмена растворителя и пиролиза волокон были такими же, как в примере 2. Получаемые в результате волокна на основе УМС исследовали, использование чистый газовый поток CO<sub>2</sub> (или CH<sub>4</sub>) при давлении, составляющем 50 фунтов на квадратный дюйм (0,345 МПа). Температура сохранялась на уровне 35°C. Измеряемая проницаемость по CO<sub>2</sub> через волокна на основе УМС составляла от 162 до 166 ЕГП, превышая на 600% в остальном эквивалентную многослойную волоконную мембрану на основе УМС из чистого исходного волокна Matrimid® 5218. Определяемая селективность CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> составляла от 53 до 57. Она находится в пределах 88% селективности плотной пленки УМС из исходных волокон Matrimid® 5218, пиролизованных в аналогичных условиях. Данный пример демонстрирует, что оказывается возможным использование только одного относительно недорогого полимера для достижения селективности, равной или составляющей более чем селективности доро-

гостящего оболочечного полимерного слоя. Еще один аспект, который проиллюстрирован в данном примере, представляет собой неожиданно высокий проницаемость, составляющая от 162 до 166 ЕГП и достижимая с использованием такого же полимера, который используется в качестве однослойного волокна без наночастиц диоксида кремния (сравнительный пример 6). Такие же превосходные механические свойства, представленные для волокна на основе УМС в примере 2, были также обнаружены для волокна на основе УМС в данном примере. Фиг. 15 представляет полученные методом СЭМ изображения (А) и (В) поперечного сечения исходного волокна Matrimid® 5218/(SiO<sub>2</sub>\* (US3448)+Matrimid® 5218), (С) и (D) поперечного сечения волокна на основе УМС из исходного волокна Matrimid® 5218/(SiO<sub>2</sub>\* (US3448)+Matrimid® 5218).

#### Пример 4.

Асимметричные двухслойные половолоконные мембраны изготавливали, осуществляя способ прядения, который включает струйную сушку и влажную закалку, таким образом, как в примере 2. Данное двухслойное волокно содержало один оболочечный слой чистого Matrimid® 5218 и один пористый сердцевинный слой, содержащий 6FDA-DAM и SiO<sub>2</sub>\*(US3448). Два прядильных раствора (сердцевинный прядильный раствор и оболочечный прядильный раствор) использовали для прядения двухслойных волоконных мембран Matrimid® 5218/(SiO<sub>2</sub>\* (US3448)+6FDA-DAM). Сердцевинный прядильный раствор содержал 6FDA-DAM, растворитель и частицы SiO<sub>2</sub>\* (US3448). В качестве растворителя использовали N-метил-2-пирролидон (NMP). Оболочечный прядильный раствор содержал 6FDA-DAM, растворители (NMP и THF) и осадитель (этанол). Табл. 11 представляет композицию этих двух прядильных растворов.

Таблица 11. Композиция прядильного раствора (сердцевинный прядильный раствор и оболочечный прядильный раствор) для прядения двухслойных волоконных мембран Matrimid® 5218/(SiO<sub>2</sub>\* (US3448)+6FDA-DAM)

Композиция прядильного раствора		
	Сердцевинный прядильный раствор	Оболочечный прядильный раствор
Компонент	Масса (г)	Масса (г)
Полимер	120 (6FDA-DAM)	26,2 (Matrimid® 5218)
NMP	310	53
THF	0	5,9
LiNO <sub>3</sub>	0	0
EtOH	0	14,9
SiO <sub>2</sub> * (US3448)	40	0

Условия прядения, обмена растворителя и пиролиза волокон были такими же, как в примере 2. Получаемые в результате волокна на основе УМС исследовали, использование чистый газовый поток CO<sub>2</sub> (или CH<sub>4</sub>) при давлении, составляющем 50 фунтов на квадратный дюйм (0,345 МПа). Температура сохранялась на уровне 35°C. Измеряемая проницаемость по CO<sub>2</sub> через волокна на основе УМС составляла от 166 до 170 ЕГП. Определяемая селективность CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> составляла от 52 до 56. Она находится в пределах 88% селективности плотной пленки УМС из исходного волокна Matrimid® 5218, пиролизованного в аналогичных условиях. Это продемонстрировало превосходные свойства и хорошую адгезию между двумя слоями различных полимерных исходных материалов в течение пиролиза. Этим проиллюстрирован еще один аспект настоящего изобретения, согласно которому имеющий более высокую T<sub>g</sub> сердцевинный полимер (6FDA-DAM, T<sub>g</sub>=395°C), содержащий соответствующие частицы SiO<sub>2</sub>, может использоваться в качестве опоры для имеющего меньшую T<sub>g</sub> чистого оболочечного полимера (Matrimid® 5218, T<sub>g</sub>=305°C), и осуществляется последующий пиролиз, в котором образуется имеющее высокую проницаемость и высокую селективность асимметричное композиционное волокно на основе УМС с неразрушенным опорным слоем. Как в примере 2, получаемое в результате волокно на основе УМС проявляло превосходные механические свойства, проиллюстрированные на фиг. 14. Кроме того, фиг. 16 представляет полученные методом СЭМ изображения (А) и (В) поперечного сечения исходного волокна Matrimid® 5218/(SiO<sub>2</sub>\* (US3448)+6FDA-DAM), (С) и (D) поперечного сечения волокна на основе УМС из исходного волокна Matrimid® 5218/(SiO<sub>2</sub>\* (US3448)+6FDA-DAM).

#### Сравнительный пример 7.

Асимметричные двухслойные половолоконные мембраны изготавливали, осуществляя способ прядения, который включает струйную сушку и влажную закалку, таким образом, как в примере 2. Это двухслойное волокно содержит один сердцевинный слой чистого 6FDA:BPDA-DAM (1:1) и один оболочечный слой чистого Matrimid® 5218. Два прядильных раствора (сердцевинный прядильный раствор и оболочечный прядильный раствор) использовали для прядения двухслойных волоконных мембран

Matrimid® 5218/6FDA:BPDA-DAM (1:1). Сердцевинный прядильный раствор содержал 6FDA:BPDA-DAM (1:1) и растворитель N-метил-2-пирролидон (NMP). Оболочечный прядильный раствор содержал Matrimid® 5218, растворители (NMP и THF) и осадитель (этанол). Табл. 12 представляет композицию этих двух прядильных растворов.

Таблица 12. Композиция прядильного раствора (сердцевинный прядильный раствор и оболочечный прядильный раствор) для прядения двухслойных волоконных мембран 6FDA:BPDA-DAM (1:1)/Matrimid® 5218

Композиция прядильного раствора		
	Сердцевинный прядильный раствор	Оболочечный прядильный раствор
Компонент	Масса (г)	Масса (г)
Полимер	100 6FDA:BPDA-DAM (1:1)	26,2 (Matrimid® 5218)
NMP	300	53
THF	0	5,9
LiNO <sub>3</sub>	0	0
EtOH	0	14,9

Условия прядения, обмена растворителя и пиролиза волокон были такими же, как в примере 2. Получаемые в результате волокна на основе УМС исследовали, как описано в сравнительном примере 6. Измеряемая проницаемость по CO<sub>2</sub> через волокна на основе УМС составляла приблизительно от 95 до 99 ЕГП. Определяемая селективность CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> составляла приблизительно от 52 до 56. Она находится в пределах 88% селективности плотной пленки УМС из исходного волокна Matrimid® 5218, пиролизованного в аналогичных условиях. В качестве исходного полимера сердцевинного слоя выбирали 6FDA:BPDA-DAM (1:1) вследствие его высокой температуры перехода из стеклообразного в каучукообразное состояние. В результате более высокой температуры перехода из стеклообразного в каучукообразное состояние достигается высокая жесткость в течение интенсивной термической обработки и, в конечном счете, улучшается асимметричная морфология волокон на основе УМС. Несмотря на это фиг. 17 показывает, что все же существует значительная величина уплотнения мембраны. Полиимидные полимеры 6FDA по своей стоимости превышают в десять раз полимер Matrimid® 5218. Оказывается более экономичным использование Matrimid® 5218 или другого недорогостоящего полимера в сердцевинном слое. Данный пример также показывает, что даже если используется более дорогостоящий и имеющий более высокую T<sub>g</sub> сердцевинный полимер без соответствующим образом выбранных наночастиц, получаемое в результате композиционное волокно на основе УМС имеет меньшую проницаемость, составляющую от 95 до 99 ЕГП, чем в том случае, когда в сердцевине используется имеющий низкую стоимость полимер с наночастицами, а в оболочке используется такой же имеющий низкую стоимость полимер, и проницаемость составляет от 162 до 166 ЕГП (пример 3). Кроме того, получаемая в результате проницаемость оказывается значительно ниже уровня, достижимого с использованием более дорогостоящего оболочечного полимера 6FDA:BPDA-DAM (1:1) на менее дорогостоящем сердцевинном полимере с соответствующим образом выбранными наночастицами, когда проницаемость составляет от 214 до 218 ЕГП (пример 2). Фиг. 17 представляет полученные методом СЭМ изображения (А) и (В) поперечное сечение исходного волокна Matrimid® 5218/6FDA:BPDA-DAM (1:1), (С) и (D) поперечное сечение волокна на основе УМС из исходного волокна Matrimid® 5218/6FDA:BPDA-DAM (1:1).

Сравнительный пример 8.

Асимметричные двухслойные половолоконные мембраны изготавливали, осуществляя способ прядения, который включает струйную сушку и влажную закалку, таким образом, как в примере 2. Это двухслойное волокно содержит один оболочечный слой чистого Matrimid® 5218 и один пористый сердцевинный слой Matrimid® 5218 и SiO<sub>2</sub> (С803). Два прядильных раствора (сердцевинный прядильный раствор и оболочечный прядильный раствор) использовали для прядения двухслойных волоконных мембран Matrimid® 5218/(SiO<sub>2</sub> (С803)+Matrimid® 5218).

Сердцевинный прядильный раствор содержал Matrimid® 5218, растворитель и частицы SiO<sub>2</sub> (С803). В качестве растворителя использовали N-метил-2-пирролидон (NMP). Оболочечный прядильный раствор содержал Matrimid® 5218, растворители (NMP и THF) и осадитель (этанол). Табл. 13 представляет композицию этих двух прядильных растворов.

Таблица 13. Композиция прядильного раствора сердцевинного прядильного раствора и оболочечного прядильного раствора для прядения двухслойных волоконных мембран Matrimid® 5218/(SiO<sub>2</sub> (C803)+Matrimid® 5218)

Композиция прядильного раствора		
	Сердцевинный прядильный раствор	Оболочечный прядильный раствор
Компонент	Масса (г)	Масса (г)
Полимер	120 (Matrimid® 5218)	26,2 (Matrimid® 5218)
NMP	310	53
THF	0	5,9
LiNO <sub>3</sub>	0	0
EtOH	0	14,9
SiO <sub>2</sub> (C803)	40	0

Условия прядения, обмена растворителя и пиролиза волокон были такими же, как в примере 2. Получаемые в результате волокна на основе УМС исследовали, как описано в сравнительном примере 6. Измеряемая проницаемость по CO<sub>2</sub> через волокна на основе УМС составляла приблизительно от 15002 до 15118 ЕГП. Определяемая селективность CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> составляла приблизительно от 1,1 до 1,2. Даже несмотря на то что SiO<sub>2</sub> (C803) представляет собой очень хороший стабилизатор морфологии в сердцевинном слое в течение пиролиза, крупные частицы могут легко повреждать оболочечный слой волокна, делая волокна на основе УМС неселективными, как представлено на фиг. 18. Фиг. 18 представляет полученные методом СЭМ изображения (А) и (В) поперечного сечения исходного волокна Matrimid® 5218/(SiO<sub>2</sub> (C803)+Matrimid® 5218), (С) и (D) поперечного сечения волокна на основе УМС из исходного волокна Matrimid® 5218/(SiO<sub>2</sub>(C803)+Matrimid® 5218). Данный сравнительный пример иллюстрирует еще один аспект настоящего изобретения в отношении важности выбора частиц соответствующего типа для включения в сердцевинный слой (как представлено в примере 3).

Результаты исследований в описанных выше примерах кратко представлены в табл. 14.

Таблица 14. Краткое представление результатов исследований

	P (CO <sub>2</sub> ) [ЕГП]	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )
УМС из необработанного Matrimid® 5218, сравнительный пример 6 (температура пиролиза 550°C)	22-26	60-64
УМС из 6FDA:BPDA-DAM (1:1)/(SiO <sub>2</sub> * (US3448)+Matrimid® 5218), пример 2 (температура пиролиза 550°C)	214-218	49-54
УМС из Matrimid® 5218/(SiO <sub>2</sub> * (US3448)+Matrimid® 5218), пример 3 (температура пиролиза 550°C)	162-166	53-57
УМС из Matrimid® 5218/(SiO <sub>2</sub> * (US3448)+6FDA-DAM), пример 4 (температура пиролиза 550°C)	166-170	52-56
УМС из Matrimid® 5218/6FDA:BPDA-DAM (1:1), сравнительный пример 7 (температура пиролиза 550°C)	95-99	52-56
УМС из Matrimid® 5218/(SiO <sub>2</sub> (C803)+Matrimid® 5218), сравнительный пример 8 (температура пиролиза 550°C)	15002-15118	1,1-1,2

Как демонстрируют приведенные выше примеры, в сердцевине может использоваться исходный полимер с соответствующими наночастицами для получения высокоэффективной композиционной мем-



ной для использования в разделении  $O_2$  и  $N_2$  в составе газового потока, включающего любое число дополнительных составляющих веществ. В качестве альтернативы, содержащая стабилизированные наночастицами волокна сердцевина может выбираться для получения асимметричной многослойной полуволоконной мембраны на основе УМС, которая является пригодной для использования в разделении  $N_2$  и  $CH_4$  в составе газового потока, включающего любое число дополнительных составляющих веществ. В качестве альтернативы, содержащая стабилизированные наночастицами волокна сердцевина может выбираться для получения асимметричной многослойной полуволоконной мембраны на основе УМС, которая является пригодной для использования в разделении  $He$  и  $CH_4$  в составе газового потока, включающего любое число дополнительных составляющих веществ. В качестве альтернативы, содержащая стабилизированные наночастицами волокна сердцевина может выбираться для получения асимметричной многослойной полуволоконной мембраны на основе УМС, которая является пригодной для использования в разделении  $H_2$  и  $CH_4$  в составе газового потока, включающего любое число дополнительных составляющих веществ. В качестве альтернативы, содержащая стабилизированные наночастицами волокна сердцевина может выбираться для получения асимметричной многослойной полуволоконной мембраны на основе УМС, которая является пригодной для использования в отделении олефинов от парафинов, например, в разделении этилена и этана или пропилена и пропана в составе газового потока, включающего любое число дополнительных составляющих веществ, содержащая стабилизированные наночастицами волокна сердцевина может также выбираться для получения асимметричной многослойной полуволоконной мембраны на основе УМС, которая является пригодной для использования в отделении смеси олефинов от смеси парафинов, например, смеси этилена и пропилена (этилен/пропилен) от смеси этана и пропана (этан/пропан) в составе газового потока, включающего любое число дополнительных составляющих веществ.

Согласно разнообразным вариантам осуществления содержащая стабилизированные наночастицами волокна сердцевина может выбираться для получения асимметричной многослойной полуволоконной мембраны на основе УМС, имеющей желательные свойства проницаемости и селективности, которые могут быть определены посредством исследования асимметричной многослойной полуволоконной мембраны на основе УМС в одноволоконном модуле с использованием системы, измеряющей проницаемость при постоянном объеме и переменном давлении, такой как система, которую описали Koros и др. в патенте США № 6565631.

Например, содержащая стабилизированные наночастицами волокна сердцевина может выбираться для получения асимметричной многослойной полуволоконной мембраны на основе УМС, имеющей свойства, которые являются желательными для разделения  $CO_2$  и  $CH_4$ , содержащая стабилизированные наночастицами волокна сердцевина может выбираться для получения асимметричной многослойной полуволоконной мембраны на основе УМС, имеющей проницаемость по  $CO_2$ , составляющую по меньшей мере 200 ЕГП, и селективность  $CO_2/CH_4$ , составляющую по меньшей мере 50, когда используется чистый газовый поток  $CO_2$  (или  $CH_4$ ) при давлении 50 фунтов на квадратный дюйм (0,345 МПа) и температуре 35°C. В качестве альтернативы, содержащая стабилизированные наночастицами волокна сердцевина может выбираться для получения асимметричной многослойной полуволоконной мембраны на основе УМС, имеющей проницаемость по  $CO$ , составляющую по меньшей мере 60 ЕГП, и селективность  $CO_2/CH_4$ , составляющую по меньшей мере 80, для пиролиза в условиях повышенной температуры, когда используется чистый газовый поток  $CO_2$  (или  $CH_4$ ) при давлении 50 фунтов на квадратный дюйм (0,345 МПа) и температуре 35°C.

Согласно еще одному варианту осуществления содержащая стабилизированные наночастицами волокна сердцевина может выбираться для получения асимметричной многослойной полуволоконной мембраны на основе УМС, которая является пригодной для использования в отделении кислых газов, таких как  $CO_2$  и  $H_2S$ , от газового потока, который содержит углеводороды или обогащен ими, такого как поток природного газа.

Хотя приведенные выше примеры представляют способ, которым содержащая стабилизированные наночастицами волокна сердцевина может выбираться для получения асимметричной многослойной полуволоконной мембраны на основе УМС, имеющей свойства, которые являются желательными для разделения  $CO_2$  и  $CH_4$ , обычный специалист в данной области техники должен понимать, что, исследуя асимметричные многослойные полуволоконные мембраны на основе УМС, изготовленные с использованием содержащей стабилизированные наночастицами волокна сердцевины и температуры пиролиза, в отношении разделения любого газового потока, может легко определять такую содержащую стабилизированные наночастицами волокна сердцевину и температуру пиролиза, чтобы получалась асимметричная многослойная полуволоконная мембрана на основе УМС, которая является особенно желательной для разделения любого газового потока.

Асимметричные многослойные полуволоконные мембраны на основе УМС.

Согласно разнообразным вариантам осуществления предлагается асимметричная многослойная по-

оловолоконная мембрана на основе УМС, имеющая содержащую стабилизированные наночастицами волокна сердцевину, в которой сами наночастицы являются пористыми. В этом случае, для которого наночастицы в качестве стабилизирующего наполнителя являются пористыми, может ускоряться поток газа через сердцевину полволоконной мембраны на основе УМС, а также уменьшаться масса волокна.

Примеры 5-68.

Процедура примера 2 может быть осуществлена с использованием ряда различных исходных полимеров для оболочечного и сердцевинного слоев. Как отмечено выше, дополнительные полимеры, предусмотренные для использования, включают

P1 - 6FDA:BPDA-DAM;

P2 - Matrimid® 5218;

P3 - 6FDA:DSDA-DAM;

P4 - 6FDA:DAM-DABA3:2.

Как отмечено выше, подходящие наночастицы в качестве стабилизирующих наполнителей могут включать

NP1 - 15 нм SiO<sub>2</sub>\*, 0,056 г/см<sup>3</sup> (продукт № US3448 от компании US Research Nanomaterials, Inc.);

NP2 - POSS-диоксид кремния, например: (a) аминопропилизооктил-POSS (продукт № AM0270 от компании Hybrid Plastics), (b) октатриметилсилокси-POSS (продукт № MS0865 от компании Hybrid Plastics).

NP3 - нитрид;

NP4 - карбид.

Номер примера	Оболочечный исходный полимер	Наночастица в качестве стабилизирующего наполнителя	Сердцевинный исходный полимер
5	P1	NP1	P1
6	P1	NP1	P2
7	P1	NP1	P3
8	P1	NP1	P4
9	P1	NP2	P1
10	P1	NP2	P2
11	P1	NP2	P3
12	P1	NP2	P4
13	P1	NP3	P1
14	P1	NP3	P2
15	P1	NP3	P3
16	P1	NP3	P4
17	P1	NP4	P1
18	P1	NP4	P2
19	P1	NP4	P3
20	P1	NP4	P4
21	P2	NP1	P1
22	P2	NP1	P2

23	P2	NP1	P3
24	P2	NP1	P4
25	P2	NP2	P1
26	P2	NP2	P2
27	P2	NP2	P3
28	P2	NP2	P4
29	P2	NP3	P1
30	P2	NP3	P2
31	P2	NP3	P3
32	P2	NP3	P4
33	P2	NP4	P1
34	P2	NP4	P2
35	P2	NP4	P3
36	P2	NP4	P4
37	P3	NP1	P1
38	P3	NP1	P2
39	P3	NP1	P3
40	P3	NP1	P4
41	P3	NP2	P1
42	P3	NP2	P2
43	P3	NP2	P3
44	P3	NP2	P4
45	P3	NP3	P1
46	P3	NP3	P2
47	P3	NP3	P3
48	P3	NP3	P4
49	P3	NP4	P1
50	P3	NP4	P2
51	P3	NP4	P3
52	P3	NP4	P4
53	P4	NP1	P1
54	P4	NP1	P2
55	P4	NP1	P3
56	P4	NP1	P4
57	P4	NP2	P1
58	P4	NP2	P2
59	P4	NP2	P3
60	P4	NP2	P4
61	P4	NP3	P1
62	P4	NP3	P2
63	P4	NP3	P3
64	P4	NP3	P4
65	P4	NP4	P1
66	P4	NP4	P2
67	P4	NP4	P3
68	P4	NP4	P4

Описанные варианты осуществления предлагают уникальные и новые способы обработки, асимметричные многослойные полволоконные мембраны на основе УМС, термически перегруппированные полимерные мембраны и способы использования мембран, которые имеют ряд преимуществ по сравне-

нию с предшествующим уровнем техники. Хотя в настоящем документе представлены и описаны определенные конкретные структуры, в которых реализуется настоящее изобретение, для специалистов в данной области техники является очевидным, что могут быть произведены разнообразные модификации и перегруппировки частей без отклонения от идеи и выхода за пределы объема настоящего изобретения и что оно не ограничивается конкретными формами, которые представлены и описаны в настоящем документе, за исключением случаев, когда это определяется объемом прилагаемой формулы изобретения.

Кроме того, в описании примерных вариантов осуществления для целей ясности будет использована специальная терминология. Необходимо также отметить, что при использовании в настоящем описании и прилагаемой формуле изобретения формы единственного числа включают формы множественного числа, если другие условия четко не определяются в соответствии с контекстом. Например, ссылка на компонент предназначается также для включения композиции, содержащей множество компонентов. Ссылка на композицию, в которой содержится составляющее вещество, предназначается также для включения других составляющих веществ, которые дополняют упомянутое вещество.

Кроме того, в описании примерных вариантов осуществления для целей ясности будет использована специальная терминология. Предусматривается, что каждый термин используется в своем наиболее широком значении, которое понимают специалисты в данной области техники, и включает все технические эквиваленты, которые работают аналогичным образом для осуществления аналогичной цели.

При использовании в настоящем документе выражение "практически не содержит что-либо" или "практически чистый", а также аналогичные выражения могут иметь смысл "по меньшей мере, практически не содержит что-либо" или "по меньшей мере, практически чистый" и означают "абсолютно не содержит что-либо" или "абсолютно чистый". Термин "включающий", "содержащий" или "имеющий" означает, что, по меньшей мере, упомянутое соединение, элемент, частица или технологическая стадия присутствует в композиции, изделии или способе, но не исключает присутствия других соединений, материалов, частиц и технологических стадий, даже если другие такие соединения, материалы, частицы и технологические стадии выполняют такие же функции, как упомянутые.

Кроме того, следует понимать, что упоминание одной или нескольких технологических стадий не исключает присутствия дополнительных технологических стадий или промежуточных технологических стадий между теми стадиями, которые четко определены. Аналогичным образом, следует также понимать, что упоминание одного или нескольких компонентов в композиции не исключает присутствия дополнительных компонентов, которые отличаются от четко определенных компонентов.

Материалы, которые описываются как составляющие разнообразные элементы изобретения, предназначаются в качестве иллюстративных и неограничительных. Многие подходящие материалы, которые могут осуществлять такую же или аналогичную функцию, как материалы, описанные в настоящем документе, предназначаются для включения в объем настоящего изобретения. Такие другие материалы, которые не описываются в настоящем документе, могут включать, но не ограничиваются этим, например, материалы, которые разрабатываются после времени разработки настоящего изобретения.

В приведенном выше описании представлены многочисленные характеристики и преимущества вместе со структурными и функциональными подробностями. Хотя изобретение было описано в нескольких формах, для специалистов в данной области техники является очевидным, что могут быть произведены многочисленные модификации, дополнения и удаления, в частности, в отношении формы, размера и расположения частей, без отклонения от идеи и выхода за пределы объема изобретения и его эквивалентов, которые представлены в следующей формуле изобретения. Таким образом, другие модификации или варианты осуществления, которые могут быть предложены в описании данного документа, определенно допускаются при том условии, что они находятся в пределах ширины и объема прилагаемой формулы изобретения.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления асимметричной многослойной полволоконной мембраны на основе углеродного молекулярного сита, включающий:

а) совместное экструдирование сердцевинного прядильного раствора и оболочечного прядильного раствора через фильеру для получения по меньшей мере одного исходного волокна многослойной мембраны на основе углеродного молекулярного сита, в котором сердцевинный прядильный раствор содержит первый полимер, первый растворитель и множество наночастиц,

при этом указанное множество наночастиц содержит наночастицы диоксида кремния с силановым покрытием, имеющие размер частиц менее 500 нм, и

в котором оболочечный прядильный раствор содержит второй полимер и второй растворитель; и

б) пиролиз по меньшей мере одного исходного волокна многослойной мембраны на основе углеродного молекулярного сита для получения асимметричной многослойной полволоконной мембраны на основе углеродного молекулярного сита.

2. Способ по п.1, в котором концентрация и тип множества наночастиц выбираются, чтобы получалась асимметричная многослойная полволоконная мембрана на основе углеродного молекулярного си-

та, имеющая желательное сочетание газопроницаемости и селективности.

3. Способ по п.1 или 2, в котором первый и второй полимеры представляют собой один и тот же полимер.

4. Способ по п.1 или 2, в котором первый и второй полимеры представляют собой различные полимеры.

5. Способ по п.4, в котором температура стеклования второго полимера равна или превышает температуру стеклования первого полимера.

6. Способ по п.4, в котором температура стеклования второго полимера равна или меньше, чем температура стеклования первого полимера.

7. Способ по п.1, в котором множество наночастиц в сердцевинном прядильном растворе является гидрофобным.

8. Способ по п.1, в котором множество наночастиц в сердцевинном прядильном растворе включает наночастицы диоксида кремния, содержащие многогранный олигомерный силсесквиоксан ("POSS").

9. Способ по п.1, в котором наночастицы в сердцевинном слое являются более термически устойчивыми, чем наночастицы диоксида кремния, и могут диспергироваться, образуя устойчивый сердцевинный прядильный раствор.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором по меньшей мере одно исходное волокно мембраны на основе углеродного молекулярного сита включает сердцевинный слой, имеющий практически кольцевое поперечное сечение, и оболочечный слой, имеющий практически кольцевое поперечное сечение, прилегающий к сердцевинному слою и расположенный снаружи от него в радиальном направлении, в котором сердцевинный слой содержит, по меньшей мере, некоторые из множества наночастиц в сердцевинном прядильном растворе и в котором сердцевинный слой содержит от 5 до 0 мас.% наночастиц по отношению к массе полимера.

11. Способ по любому из пп.1-9, в котором по меньшей мере одно исходное волокно мембраны на основе углеродного молекулярного сита включает сердцевинный слой, имеющий практически кольцевое поперечное сечение, и оболочечный слой, имеющий практически кольцевое поперечное сечение, прилегающий к сердцевинному слою и расположенный снаружи от него в радиальном направлении, в котором сердцевинный слой содержит, по меньшей мере, некоторые из множества наночастиц из сердцевинного прядильного раствора и в котором сердцевинный слой содержит от 10 до 25 мас.% наночастиц по отношению к массе полимера.

12. Способ по п.1, дополнительно включающий перед пиролизом предшественника полуволоконной мембраны на основе углеродного молекулярного сита введение в контакт предшественника полуволоконной мембраны на основе углеродного молекулярного сита с одним или несколькими обменивающимися растворитель материалами, включающими модифицирующее вещество в количестве, эффективном для улучшения газопроницаемости асимметричной многослойной полуволоконной мембраны на основе углеродного молекулярного сита.

13. Способ по п.12, в котором модифицирующее вещество представляет собой силан.

14. Способ по п.13, в котором модифицирующее вещество представляет собой винилтриэтоксисилан или винилтриэтоксисилан.

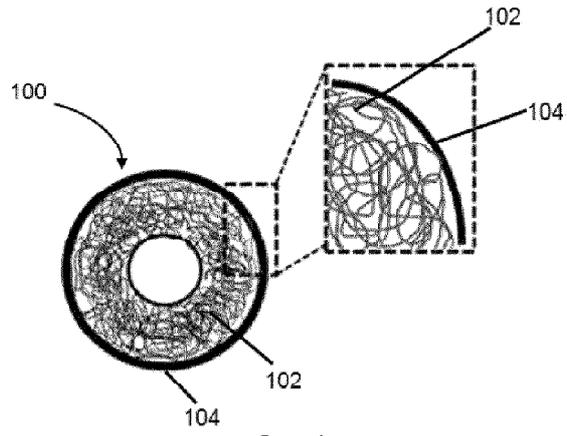
15. Асимметричная многослойная полуволоконная мембрана на основе углеродного молекулярного сита, изготовленная любым из способов по пп.1-14.

16. Способ разделения смеси, содержащей по меньшей мере два газа, включающий введение в контакт смеси газов с асимметричной многослойной полуволоконной мембраной на основе углеродного молекулярного сита по п.15, для разделения смеси на поток пермеата, который обогащен первым газом, и поток ретентата, который обогащен вторым газом.

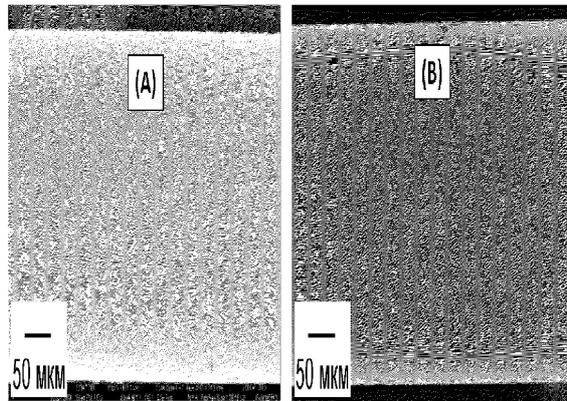
17. Способ по п.16, в котором смесь по меньшей мере двух газов содержит  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ ;  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CH}_4$ ;  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CH}_4$ ;  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ ;  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$ ;  $\text{N}_2$  и  $\text{CH}_4$ ;  $\text{He}$  и  $\text{CH}_4$ ;  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ ;  $\text{H}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; этилен и этан; пропилен и пропан; или этан/пропан и этилен/пропилен.

18. Способ по п.16, в котором смесь по меньшей мере двух газов содержит кислые газы и природные газы.

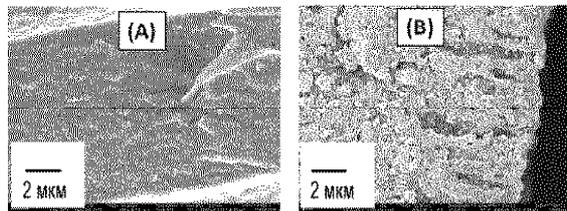
19. Способ по п.16, в котором смесь по меньшей мере двух газов содержит  $\text{CO}_2$  и по меньшей мере один углеводород и в котором поток пермеата обогащен  $\text{CO}_2$ .



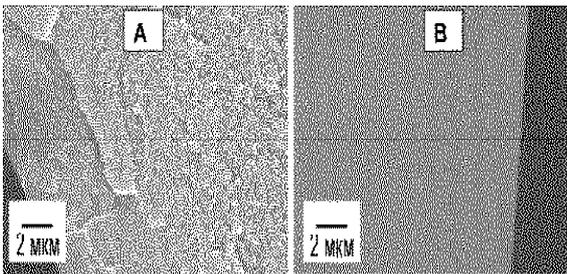
Фиг. 1



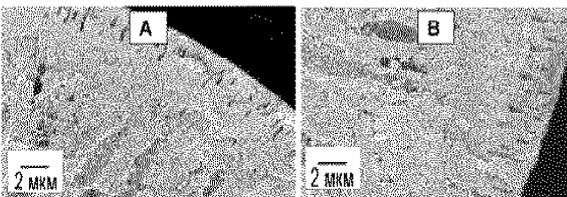
Фиг. 2



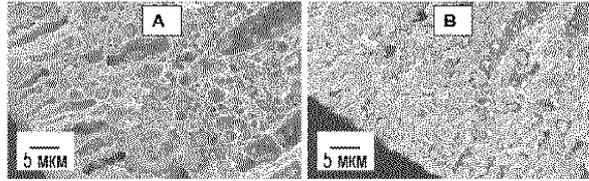
Фиг. 3



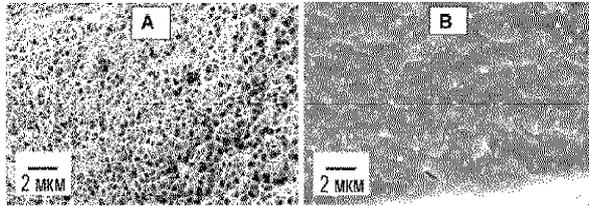
Фиг. 4



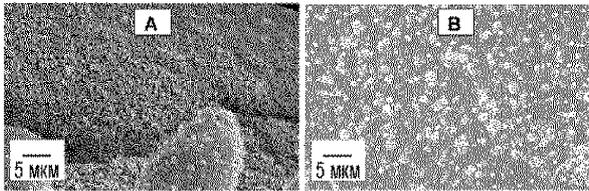
Фиг. 5



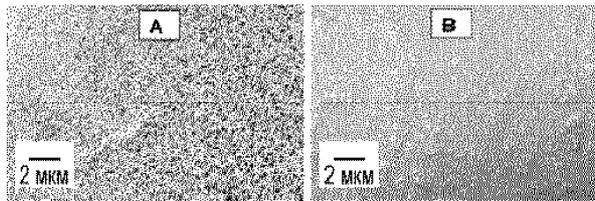
Фиг. 6



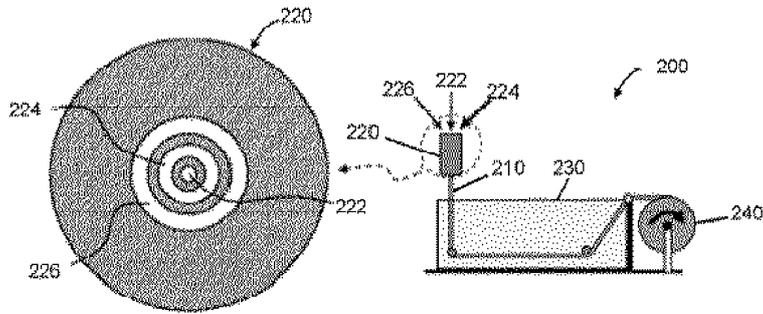
Фиг. 7



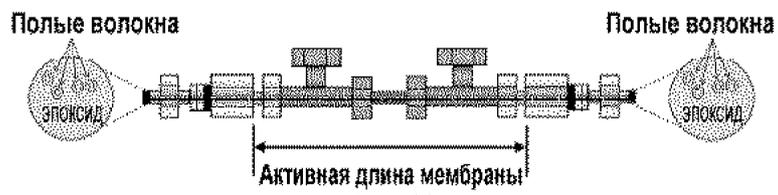
Фиг. 8



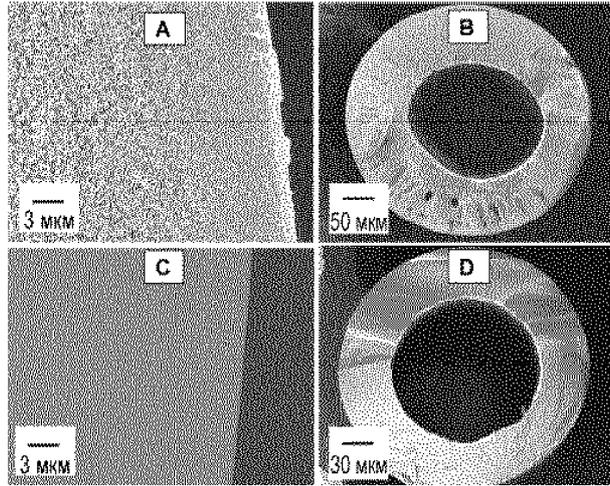
Фиг. 9



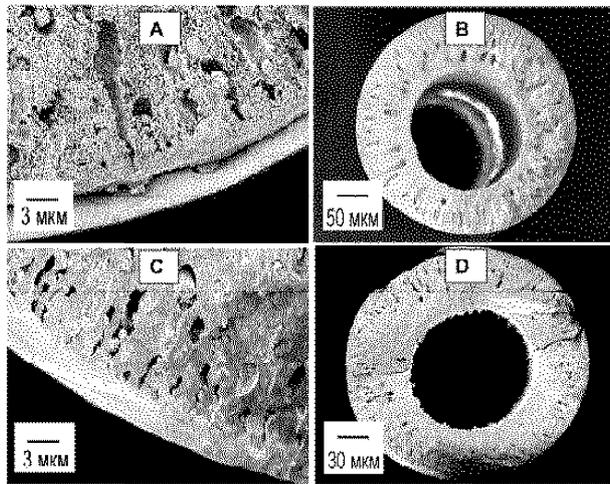
Фиг. 10



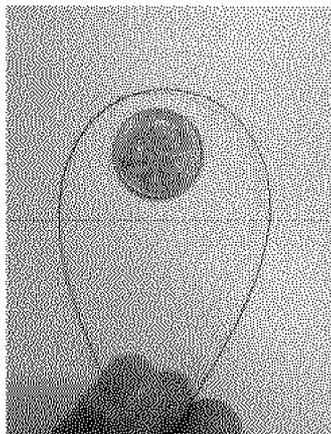
Фиг. 11



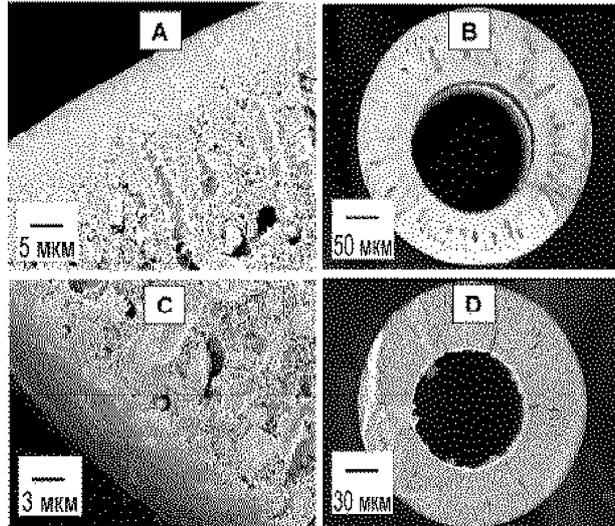
Фиг. 12



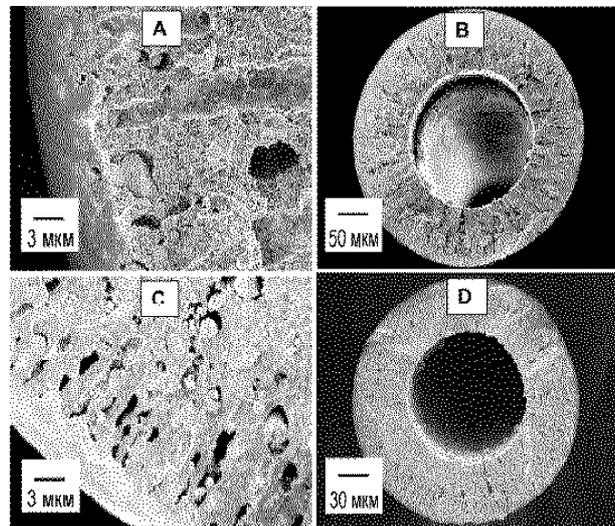
Фиг. 13



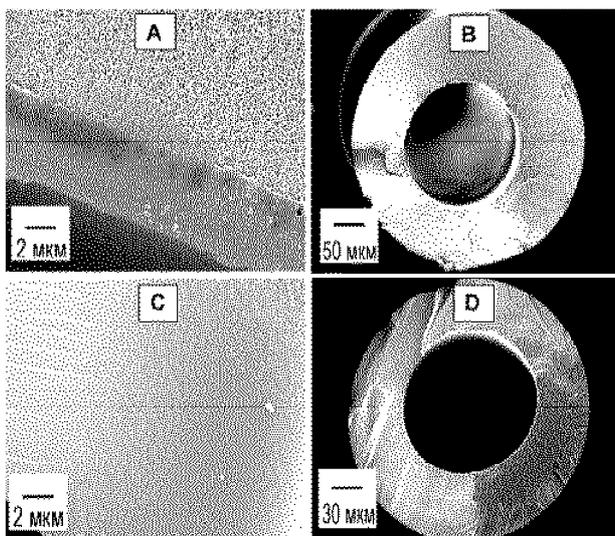
Фиг. 14



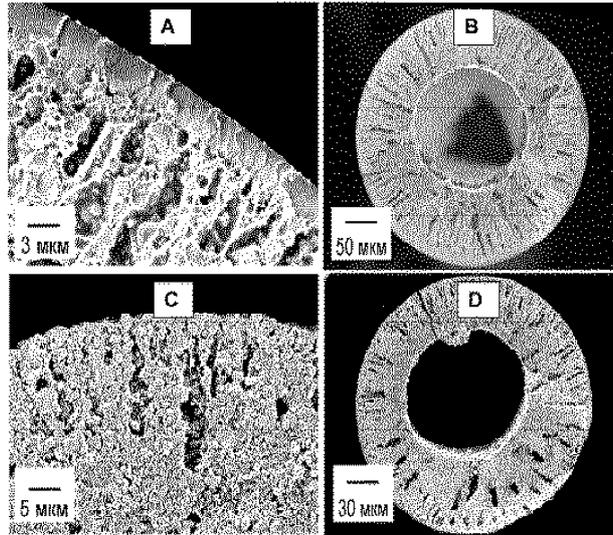
Фиг. 15



Фиг. 16



Фиг. 17



Фиг. 18

