



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0033763

(51)⁷ C08G 73/10; B01D 53/22; B01D 71/64 (13) B

(21) 1-2017-02629

(22) 10/12/2015

(86) PCT/US2015/064876 10/12/2015

(87) WO/2016/100058 23/06/2016

(30) 14/574,319 17/12/2014 US

(45) 25/10/2022 415

(43) 25/10/2017 355A

(73) UOP LLC (US)

25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017, United States of America

(72) Chunqing LIU (US).

(74) Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW)

(54) PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ POLYME POLYIMIT KHỐI THƠM VÀ QUY TRÌNH TÁCH ÍT NHẤT MỘT CHẤT KHÍ HOẶC CÁC CHẤT LỎNG RA KHỎI HỖN HỢP CÁC CHẤT KHÍ HOẶC CÁC CHẤT LỎNG

(57) Sáng chế đề cập đến polyme copolyimit khối thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic, các màng chứa chúng, phương pháp điều chế và sử dụng các polyme và các màng này và quy trình tách ít nhất một chất khí hoặc chất lỏng ra khỏi hỗn hợp các chất khí hoặc các chất lỏng. Polyme copolyimit khối thơm được mô tả trong sáng chế chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic. Các đặc tính vận chuyển khí đặc biệt là các tính chọn lọc copolyimit khối thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic được cải thiện một cách đáng kể so với các đặc tính của copolyimit ngẫu nhiên thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến màng copolyimide khối thơm có tính chọn lọc cao chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic và phương pháp sản xuất và sử dụng màng này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong từ 30 đến 35 năm trước, các quy trình tách khí dựa vào màng polyme của giải pháp kỹ thuật đã biết đã phát triển nhanh chóng. Các công nghệ dựa vào màng có các ưu điểm về cả giá thành đầu tư thấp và hiệu quả năng lượng cao so với các phương pháp tách thông thường. Quy trình tách khí bằng màng có được sự quan tâm đặc biệt đối với các nhà sản xuất và tinh chế dầu mỏ, các công ty hoá chất và các nhà cung cấp khí công nghiệp. Vài ứng dụng của quy trình tách khí bằng màng đã đạt được thành công trên quy mô thương mại, bao gồm việc làm giàu N_2 từ không khí, loại bỏ khí cacbon dioxit ra khỏi khí tự nhiên và ra khỏi quá trình thu hồi dầu tăng cường và cả trong việc loại bỏ hydro ra khỏi nitơ, metan và argon trong dòng khí làm sạch amoniac. Ví dụ, hiện nay màng polyme cuộn xoắn xenluloza axetat SeparexTM của UOP là nhà dẫn đầu thị trường quốc tế về quy trình loại bỏ cacbon dioxit ra khỏi khí tự nhiên.

Các polyme có nhiều đặc tính bao gồm chi phí thấp, tính thấm, độ ổn định cơ học và dễ dàng xử lý, các đặc tính này rất quan trọng đối với quy trình tách khí. Các polyme thủy tinh (nghĩa là, các polyme ở nhiệt độ thấp hơn T_g của chúng) có khung chính polyme cứng và do đó cho phép các phân tử nhỏ hơn chẳng hạn như hydro và heli đi qua nhanh hơn, trong khi các phân tử lớn hơn chẳng hạn như hydrocacbon đi qua chậm hơn so với các polyme có khung chính cứng ít hơn. Các màng polyme thủy tinh xenluloza axetat (CA) được sử dụng rộng rãi trong quy trình tách khí. Hiện nay, các màng CA này được sử dụng để làm sạch khí tự nhiên, bao gồm việc loại bỏ khí cacbon dioxit. Mặc dù màng CA có nhiều ưu điểm, nhưng chúng bị giới hạn về một số đặc tính bao gồm tính chọn lọc, tính thấm và độ ổn định hoá học, nhiệt và cơ học.

Các màng được sử dụng phổ biến nhất trong các ứng dụng tách khí và chất lỏng

trên quy mô thương mại là các màng polyme không đối xứng có lớp vỏ chọn lọc mỏng không xếp để thực hiện quá trình tách. Quy trình tách dựa trên cơ chế khuếch tán dung dịch. Cơ chế này bao gồm các tương tác quy mô phân tử của khí thấm với màng polyme. Cơ chế này đảm bảo rằng trong màng có hai bề mặt đối diện, mỗi thành phần được màng hấp thụ ở một bề mặt, được vận chuyển bởi gradien theo nồng độ khí và được giải hấp bởi bề mặt đối diện. Theo mô hình khuếch tán dung dịch này, hiệu năng của màng trong quy trình tách một cặp khí đã nêu (ví dụ, CO_2/CH_4 , O_2/N_2 , H_2/CH_4) được xác định theo hai tham số: hệ số thấm (dưới đây được viết tắt là tính thấm hoặc P_A) và tính chọn lọc ($\alpha_{A/B}$). P_A là sản phẩm của dòng khí và độ dày của lớp vỏ chọn lọc của màng, được chia theo sự chênh lệch áp suất xuyên màng. $\alpha_{A/B}$ là tỷ lệ của các hệ số thấm của hai khí ($\alpha_{A/B} = P_A/P_B$) trong đó P_A là tính thấm của khí thấm được nhiều hơn và P_B là tính thấm của khí thấm được ít hơn. Các khí có thể có các hệ số thấm cao do hệ số tan cao, hệ số khuếch tán cao hoặc do cả hai hệ số này đều cao. Nói chung, hệ số khuếch tán giảm khi hệ số tan tăng cùng với việc tăng kích cỡ phân tử khí. Trong màng polyme hiệu năng cao, mong muốn có cả tính thấm và tính chọn lọc cao vì tính thấm cao hơn sẽ làm giảm kích cỡ của diện tích màng cần có để xử lý thể tích khí đã nêu, do đó làm giảm chi phí đầu tư về các thiết bị màng và vì tính chọn lọc cao hơn sẽ dẫn đến khí sản phẩm có độ tinh khiết cao hơn.

Một thành phần trong số các thành phần cần được tách bởi màng phải có hiệu năng đủ cao ở các điều kiện được ưu tiên hoặc cần phải có diện tích bề mặt màng rất lớn để cho phép tách lượng lớn vật liệu. Độ thấm, được đo theo các đơn vị thấm khí (GPU, 1 GPU = $10^{-6} \text{cm}^3 \text{ (STP)/cm}^2 \text{ s (cm Hg)}$), là dòng chuẩn hoá áp suất và bằng tính thấm được chia theo độ dày lớp vỏ của màng. Các màng polyme tách khí có bán sẵn trên thị trường, như màng CA, polyimide và polysulfon được sản xuất bằng phương pháp nghịch đảo pha và phương pháp trao đổi dung môi có cấu trúc màng vỏ nguyên vẹn không đối xứng. Các màng như vậy đặc trưng bởi “vỏ” bề mặt chọn lọc bán thấm, mỏng, chắc, và chứa khoảng trống mật độ thấp (hoặc xếp), vùng đỡ không chọn lọc, với kích cỡ lỗ nằm trong khoảng từ lớn trong vùng đỡ đến rất nhỏ gần bằng với “vỏ”. Tuy nhiên, sẽ khó tạo ra màng polyimide vỏ nguyên vẹn không đối xứng có tính chọn lọc cao không khiếm khuyết. Sự có mặt của lỗ dạng nano hoặc các khiếm khuyết trong lớp vỏ làm giảm tính chọn lọc của màng. Sự co ngót cao của màng polyimide trên nền vải dệt trong quá trình đúc màng và trong quy trình làm khô dẫn đến việc không tạo ra

được các màng polyimide vô nguyên vẹn không đối xứng bằng cách sử dụng kỹ thuật đảo pha.

Các công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số US 2005/0268783 A1, US 2009/0182097 A1 và US 2009/0178561 A1 đã bộc lộ các màng sợi rỗng polyimide liên kết chéo về mặt hoá học được tạo ra từ hai bước riêng biệt. Bước một là tổng hợp polyme polyimide được este hoá một lần trong dung dịch bằng cách xử lý polyme polyimide chứa nhóm chức axit cacboxylic với phân tử diol nhỏ ở các điều kiện este hoá với sự có mặt của các điều kiện khử hydrat. Tuy nhiên, lượng diol dư đáng kể được sử dụng để ngăn ngừa sự hình thành polyme polyimide được este hoá hai lần. Bước hai là chuyển hoá este của màng polyimide được este hoá một lần ở nhiệt độ cao để tạo ra màng polyimide liên kết chéo.

Việc liên kết chéo hoá học của polyimide bằng cách sử dụng các phân tử nhỏ diamine cũng được bộc lộ. (J. MEMBR. SCI., 2001, 189, 231-239). Tuy nhiên, tính thấm CO₂ giảm đi đáng kể sau khi dạng này liên kết chéo. Ngoài ra, độ ổn định nhiệt và độ ổn định thủy phân của polyimide liên kết chéo diamine không được cải thiện.

Koros et al. bộc lộ màng polyimide liên kết chéo do nhiệt gây ra quá trình cacboxyl hoá khử. (J. MEMBR. SCI., 2011, 382, 212-221 and MACROMOLECULES, 2011, 44, 6046). Tuy nhiên, phản ứng khử cacboxyl trong số các nhóm axit cacboxylic trên màng polyimide chứa nhóm axit cacboxylic xảy ra ở nhiệt độ cao hơn so với nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của polyme polyimide. Nhiệt độ cao như vậy dẫn đến việc làm dày mật độ của cấu trúc phụ của màng và làm giảm hiệu năng của màng. Ngoài ra, 6FDA-DAM:DABA polyimide được ghi nhận bởi Koros là copolyimide ngẫu nhiên được tổng hợp bằng cách cho tất cả các monome phản ứng với nhau.

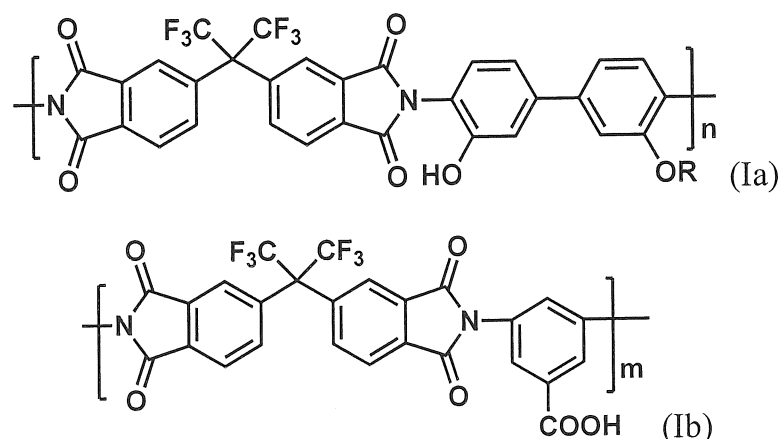
Liu et al. (US Appl. No. 14/039,477) đã bộc lộ dạng mới của màng polyimide thơm tự liên kết chéo được tạo ra từ polyme polyimide thơm tự liên kết chéo chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic. Polyimide thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic là copolyimide ngẫu nhiên được tổng hợp bằng cách cho hai monome diamine khác nhau phản ứng cùng lúc với monome dianhydrit.

Sáng chế đề xuất màng copolyimide khối thơm có tính chọn lọc cao chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic và phương pháp sản xuất và sử dụng các màng này.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất màng copolyimit khối thơm có tính chọn lọc cao chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic và phương pháp sản xuất và sử dụng các màng này. Cấu trúc chuỗi polyme khối của copolyimit khối thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic khác với cấu trúc của copolyimit ngẫu nhiên thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic như được bộc lộ bởi Liu et al. (đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 14/039,477). Các đặc tính vận chuyển khí cụ thể là tính chọn lọc của copolyimit khối thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic được cải thiện đáng kể so với các đặc tính của copolyimit ngẫu nhiên thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic như được bộc lộ bởi Liu et al. (đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 14/039,477) chủ yếu là do sự tạo ra cấu trúc chuỗi polyme khối. Copolyimit khối thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic được bộc lộ trong sáng chế có sự đóng gói chuỗi polyme tốt hơn là tạo ra nhiều liên kết hydro giữa nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic hoặc nhiều liên kết hydro giữa nhóm chức axit cacboxylic hơn so với copolyimit ngẫu nhiên thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic.

Một phương án của sáng chế đề cập đến copolyimit khối thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic và màng copolyimit khối thơm được tạo ra từ polyme này. Polyme copolyimit khối thơm được mô tả trong sáng chế chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic. Polyme copolyimit khối thơm chứa nhiều khối Ia và nhiều khối Ib, trong đó khối Ia và khối Ib được liên kết cộng hoá trị với nhau, trong đó khối Ia và khối Ib có công thức:



trong đó khối Ia này cấu thành khoảng 1 đến 99% mol của tổng của khối Ia và khối Ib;

trong đó -R được chọn từ nhóm bao gồm -H, COCH_3 , và hỗn hợp của chúng; n và m độc lập là số nguyên nằm trong khoảng từ 10 đến 500. Tốt hơn là, khối Ia cấu thành khoảng 50 đến 90% mol của tổng của khối Ia và khối Ib.

Copolyimit khối thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic được mô tả trong sáng chế là poly[axit 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,5-diaminobenzoic]-khối-poly[2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl].

Sáng chế còn đề xuất phương pháp sản xuất polyme polyimit khối thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic. Phương pháp này bao gồm ba bước: a) cho 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit (6FDA) phản ứng đa trùng ngưng với axit 3,5-diaminobenzoic (DBA) trong dung môi phân cực như dung môi dimetylaxetamit (DMAc) hoặc (NMP) tại nhiệt độ phòng để tạo ra poly(axit amic) trên cơ sở 6FDA-DBA; b) thêm monome 3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl (HAB) vào dung dịch poly(axit amic) trên cơ sở 6FDA-DBA sau đó thêm từng giọt monome 6FDA vào dung dịch này để tạo ra dung dịch poly(axit amic) trên cơ sở 6FDA-DBA-khối-poly(axit amic) trên cơ sở 6FDA-HAB; c) imit hoá hoá học dung dịch chứa poly(axit amic) trên cơ sở 6FDA-DBA-khối-poly(axit amic) trên cơ sở 6FDA-HAB với sự có mặt của chất khử hydrat anhydrit axetic và chất xúc tác imit hoá pyridin để tạo ra copolyimit khối poly(6FDA-DBA)-khối-poly(6FDA-HAB).

Polyme copolyimit khối thơm có tính chọn lọc cao chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic theo sáng chế có thể chế tạo thành kết cấu hoặc dạng màng đã biết bất kỳ.

Sáng chế còn đề xuất quy trình tách ít nhất một chất khí ra khỏi hỗn hợp gồm các chất khí, trong đó quy trình này bao gồm bước tạo ra màng polyme copolyimit khối thơm có tính chọn lọc cao chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic; cho hỗn hợp gồm các khí này tiếp xúc với một phía bên của màng polyme copolyimit khối thơm có tính chọn lọc cao chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic để khiến cho ít nhất một chất khí thấm vào màng này; và loại bỏ chế phẩm dạng khí thấm chứa một phần của ít nhất một chất khí mà thấm qua màng này ra khỏi phía đối diện của màng polyme copolyimit khối thơm có tính chọn lọc cao này chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic.

Mô tả chi tiết sáng chế

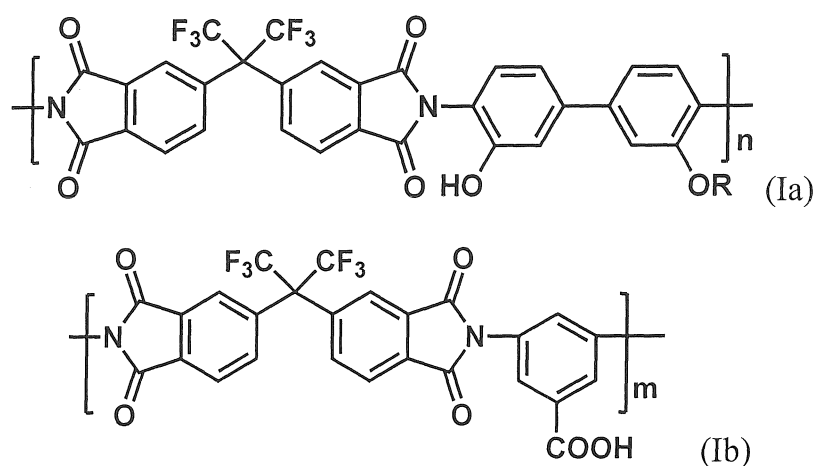
Nói chung, sáng chế đề cập đến dạng mới của polyme copolyimit khối thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic và màng polyme copolyimit khối thơm có tính chọn lọc cao được tạo ra từ polyme copolyimit khối thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic. Sáng chế còn đề cập đến phương pháp sản xuất màng polyme copolyimit khối thơm có tính chọn lọc cao, cũng như việc sử dụng màng polyme copolyimit khối thơm có tính chọn lọc cao để tách khí, hơi nước và chất lỏng.

Cấu trúc chuỗi khối polyme của copolyimit khối thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic khác với cấu trúc của copolyimit ngẫu nhiên thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic như được bộc lộ bởi Liu et al. (đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 14/039,477). Các đặc tính vận chuyển khí cụ thể là tính chọn lọc của copolyimit khối thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic được cải thiện một cách đáng kể so với các đặc tính của copolyimit ngẫu nhiên thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic như được bộc lộ bởi Liu et al. (đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 14/039,477) chủ yếu là do sự tạo ra cấu trúc chuỗi polyme khối. Copolyimit khối thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic được bộc lộ trong sáng chế có sự đóng gói chuỗi polyme tốt hơn và tạo ra nhiều liên kết hydro giữa nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic hoặc nhiều liên kết hydro giữa nhóm chức axit cacboxylic hơn so với copolyimit ngẫu nhiên thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic.

Màng polyme copolyimit khối thơm được mô tả trong sáng chế có tính chọn lọc cao và tính thấm tốt đối với các ứng dụng tách khí như tách CO_2/CH_4 , H_2/CH_4 , và He/CH_4 . Ví dụ, màng polyme copolyimit khối thơm được tạo ra từ copolyimit khối thơm chứa poly[2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl]-khối-poly[axit 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,5-diaminobenzoic] (được viết tắt là poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA)) có tính thấm CO_2 là 3,4 Barrer và tính chọn lọc CO_2/CH_4 cao là 59,0 để tách CO_2/CH_4 . Màng copolyimit khối thơm poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA) có tính thấm H_2 là 20,5 Barrer và tính chọn lọc H_2/CH_4 cao là 354,1 để tách H_2/CH_4 . Màng copolyimit khối thơm poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-

DBA) này cũng có tính thấm He là 32,1 Barrer và tính chọn lọc He/CH₄ cao là 554,5 để tách He/CH₄.

Sáng chế đề xuất copolyimit khối thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic và màng copolyimit khối thơm được tạo ra từ polyme này. Polyme copolyimit khối thơm được mô tả trong sáng chế chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic. Polyme copolyimit khối thơm chứa nhiều khối Ia và nhiều khối Ib, trong đó khối Ia và khối Ib được liên kết cộng hoá trị với nhau, trong đó khối Ia và khối Ib có công thức:



trong đó khối Ia cấu thành từ 1 đến 99% mol tổng của khối Ia và khối Ib; trong đó -R được chọn từ nhóm bao gồm -H, COCH₃, và hỗn hợp của chúng; n và m độc lập là số nguyên nằm trong khoảng từ 10 đến 500. Tốt hơn là, khối Ia cấu thành từ 50 đến 90% mol tổng của khối Ia và khối Ib.

Copolyimit khối thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic được mô tả trong sáng chế là poly[2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl]-khối-poly[axit 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,5-diaminobenzoic] (được viết tắt là poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA)).

Sáng chế còn đề xuất phương pháp sản xuất polyme polyimit khối thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic. Phương pháp này bao gồm ba bước: a) cho 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit (6FDA) phản ứng đa trùng ngưng với axit 3,5-diaminobenzoic (DBA) trong dung môi phân cực như dung môi dimetylaxetamid (DMAc) hoặc (NMP) ở nhiệt độ phòng để tạo ra poly(axit amic) được tạo ra chủ yếu từ 6FDA-DBA; b) thêm monome 3,3'-dihydroxy-4,4'-

diamino-biphenyl (HAB) vào dung dịch poly(axit amic) trên cơ sở 6FDA-DBA tiếp theo bổ sung từng giọt 6FDA monome vào dung dịch để tạo ra dung dịch poly(axit amic) trên cơ sở 6FDA-DBA-khối-poly(axit amic) trên cơ sở 6FDA-HAB; c) imit hoá học dung dịch chứa poly(axit amic) được tạo ra chủ yếu từ 6FDA-DBA-khối-poly(axit amic) được tạo ra chủ yếu từ 6FDA-HAB với sự có mặt của chất khử hydrat anhydrit axetic và chất xúc tác imit hoá pyridin để tạo ra poly(6FDA-DBA)-khối-poly(6FDA-HAB) khối copolyimit.

Polyme polyimit khối thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic được mô tả trong sáng chế có trọng lượng phân tử trung bình theo trọng lượng nằm trong khoảng từ 10.000 đến 1.000.000 Dalton, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 70.000 đến 500.000 Dalton.

Màng polyme polyimit khối thơm được tạo ra từ polyme polyimit khối thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic được mô tả trong sáng chế có thể được chế tạo thành dạng hình học thông thường bất kỳ như tấm phẳng (hoặc cuộn trong không gian), dạng ống hoặc sợi lỗ rỗng.

Sáng chế đề xuất quy trình tách ít nhất một khí ra khỏi hỗn hợp các khí bằng cách sử dụng màng polyme polyimit khối thơm được mô tả trong sáng chế, quy trình này bao gồm các bước: (a) tạo ra màng polyme polyimit khối thơm được mô tả trong sáng chế mà thấm được đối với ít nhất một khí; (b) cho hỗn hợp tiếp xúc trên một phía bên của màng polyme polyimit khối thơm được mô tả trong sáng chế để khiến cho ít nhất một khí thấm qua màng; và (c) loại bỏ chế phẩm khí thấm chứa một phần của ít nhất một khí mà thấm qua màng này ra khỏi phía bên đối diện của màng.

Màng polyme polyimit khối thơm được mô tả trong sáng chế đặc biệt hữu ích trong các quy trình tinh chế, tách hoặc hấp phụ các loại hạt trong pha lỏng hoặc khí. Ngoài quy trình tách một cặp khí, màng polyme polyimit khối thơm được mô tả trong sáng chế có thể, ví dụ, được sử dụng để khử muối của nước nhờ thẩm thấu ngược hoặc để tách protein hoặc các hợp chất không ổn định nhiệt khác, ví dụ trong các ngành công nghiệp dược phẩm và công nghệ sinh học. Màng polyme polyimit khối thơm được mô tả trong sáng chế cũng có thể được sử dụng trong các bể lên men và các bể phản ứng sinh học để vận chuyển khí vào trong bình phản ứng và vận chuyển môi trường nuôi cấy tế bào ra khỏi bình này. Ngoài ra, màng polyme polyimit khối thơm

được mô tả trong sáng chế có thể được sử dụng để loại bỏ vi sinh vật ra khỏi dòng khí hoặc nước, quá trình tinh lọc nước, tạo ra etanol trong hệ thống lên men/bay hơi qua màng liên tục và trong việc dò tìm hoặc loại bỏ các hợp chất vi lượng hoặc các muối kim loại trong dòng khí hoặc nước.

Màng polyme polyimit khối thơm được mô tả trong sáng chế là đặc biệt hữu ích trong các quy trình tách khí trong các ngành công nghiệp tinh lọc khí, hoá dầu, tinh chế và ngành công nghiệp khí tự nhiên. Các ví dụ về quy trình tách khí như vậy bao gồm quy trình tách các hợp chất hữu cơ bay hơi (như toluen, xylen và axeton) ra khỏi khí quyển, chẳng hạn như thu hồi nitơ hoặc oxy và nitơ từ không khí. Các ví dụ khác về phân tách như vậy là để tách He, CO₂ hoặc H₂S ra khỏi khí tự nhiên, H₂ ra khỏi N₂, CH₄, và Ar trong dòng khí làm sạch amoniac, thu hồi H₂ trong nhà máy tinh chế, tách olefin/parafin chẳng hạn như tách propylen/propan, tách xylen, tách parafin iso/tiêu chuẩn, tách khí tự nhiên dạng lỏng, thu hồi hydrocacbon C₂+. Bất kỳ cặp hoặc nhóm khí nào đã nêu khác nhau về kích cỡ phân tử, ví dụ nitơ và oxy, cacbon dioxit và metan, hydro và metan hoặc cacbon monoxit, heli và metan, cũng đều có thể được tách bằng cách sử dụng màng polyme polyimit khối thơm được mô tả trong sáng chế. Có thể loại bỏ nhiều hơn hai khí ra khỏi khí thứ ba. Ví dụ, một số thành phần khí có thể được loại bỏ một cách chọn lọc ra khỏi khí tự nhiên thô bằng cách sử dụng màng polyme polyimit khối thơm được mô tả trong bản mô tả này bao gồm cacbon dioxit, oxy, nitơ, hơi nước, hydro sulfua, heli và các khí pha loãng khác. Một số thành phần khí mà có thể được giữ lại một cách chọn lọc bao gồm khí hydrocacbon. Khi các thành phần thẩm được là các thành phần axit được chọn từ nhóm bao gồm cacbon dioxit, hydro sulfua, và hỗn hợp của chúng và được loại bỏ ra khỏi hỗn hợp hydrocacbon như khí tự nhiên, một môđun hoặc ít nhất hai trong dịch vụ song song hoặc một dãy môđun có thể được sử dụng để loại bỏ các thành phần axit. Ví dụ, khi một môđun được sử dụng, áp suất của khí nạp có thể thay đổi nằm trong khoảng từ 275kPa đến 2,6MPa (25 đến 4000psi). Áp suất chênh lệch xuyên màng có thể thấp như khoảng 70kPa hoặc cao như 14,5MPa (khoảng 10psi hoặc cao như khoảng 2100psi) phụ thuộc vào nhiều yếu tố như màng cụ thể được sử dụng, tốc độ chảy của dòng vào và tính sẵn có của thiết bị nén để nén dòng thẩm nếu muốn nén như vậy. Áp suất chênh lệch lớn hơn khoảng - 14,5MPa (2100psi) có thể làm rách màng. Áp suất chênh lệch ít nhất là 0,7MPa (100psi) là được ưu tiên do áp suất chênh lệch thấp hơn có thể cần phải có nhiều

mô đun, nhiều thời gian và nén các dòng sản phẩm trung gian. Nhiệt độ vận hành của quy trình có thể thay đổi phụ thuộc vào nhiệt độ của dòng nạp và phụ thuộc vào các điều kiện nhiệt độ môi trường. Tốt hơn là, nhiệt độ vận hành có hiệu quả của màng của sáng chế sẽ nằm trong khoảng từ -50° đến 150°C . Tốt hơn nữa nếu, nhiệt độ vận hành có hiệu quả của màng polyme polyimit khối thom của sáng chế sẽ nằm trong khoảng từ -20° đến 100°C và tốt nhất là, nhiệt độ vận hành có hiệu quả của màng của sáng chế sẽ nằm trong khoảng từ 25° đến 100°C .

Màng polyme polyimit khối thom được mô tả trong sáng chế cũng đặc biệt hữu ích trong các quy trình tách khí/hơi nước trong các ngành công nghiệp hoá chất, hoá dầu, dược phẩm và các ngành công nghiệp có liên quan để loại bỏ hơi nước hữu cơ ra khỏi dòng khí, ví dụ trong quá trình xử lý tách khí để thu hồi các hợp chất hữu cơ bay hơi để đáp ứng các yêu cầu về khí sạch hoặc trong các dòng khí quy trình trong nhà máy sản xuất sao cho các hợp chất có giá trị (ví dụ, monome vinylclorua, propylen) có thể được thu hồi. Các ví dụ khác nữa về quy trình tách khí/hơi nước mà trong đó màng polyme polyimit khối thom được mô tả trong sáng chế có thể được sử dụng là quy trình tách hơi hydrocacbon ra khỏi hydro trong các nhà máy tinh chế dầu và khí, đối với điểm sương hydrocacbon của khí tự nhiên (nghĩa là, để làm giảm điểm sương của hydrocacbon xuống thấp hơn nhiệt độ đường ống xuất khẩu thấp nhất có thể có sao cho các hydrocacbon dạng lỏng không phân tách trong đường ống), để điều khiển số lượng metan trong khí đốt đối với động cơ khí và tua bin khí, và để thu hồi nhiên liệu. Màng polyme polyimit khối thom được mô tả trong sáng chế có thể kết hợp các loại mà hấp thụ mạnh đối với các khí nhất định (ví dụ coban porphyrin hoặc phthaloxyanin đối với O_2 hoặc bạc (I) đối với etan) để tạo điều kiện thuận lợi cho sự di chuyển của chúng qua màng.

Màng polyme polyimit khối thom được mô tả trong sáng chế cũng có ứng dụng trung gian để cô đặc olefin trong dòng parafin/olefin đối với các ứng dụng crachking olefin. Ví dụ, màng polyme polyimit khối thom được mô tả trong sáng chế có thể được sử dụng để tách propylen/propan để làm gia tăng nồng độ của nhánh ra trong phản ứng khử hydro có xúc tác để tạo ra propylen từ propan và isobutylen từ isobutan. Do đó, các giai đoạn của thiết bị tách propylen/propan mà cần phải có propylen dạng polyme có thể giảm đi. Ứng dụng khác đối với màng polyme polyimit khối thom được mô tả

trong sáng chế là để tách isoparafin và parafin tiêu chuẩn trong quá trình isome hoá parafin nhẹ và MaxEne™, quy trình từ UOP LLC, Des Plaines, IL, để làm tăng nồng độ của parafin tiêu chuẩn (n-parafin) trong nguyên liệu gốc cracking naphtha, mà sau đó có thể được chuyển hoá thành etylen.

Màng polyme polyimit khối thơm được mô tả trong sáng chế cũng có thể được vận hành ở nhiệt độ cao để tạo ra rìa điểm sương đủ để làm sạch khí tự nhiên (ví dụ, loại bỏ CO₂ ra khỏi khí tự nhiên). Màng polyme polyimit khối thơm được mô tả trong sáng chế có thể được sử dụng trong màng một giai đoạn hoặc như màng giai đoạn thứ nhất và/hoặc giai đoạn thứ hai trong hệ thống màng hai giai đoạn để làm sạch khí tự nhiên.

Màng polyme polyimit khối thơm được mô tả trong sáng chế cũng có thể được sử dụng trong quy trình tách hỗn hợp dạng lỏng nhờ bay hơi qua màng, chẳng hạn như trong quy trình loại bỏ các hợp chất hữu cơ (ví dụ, rượu, phenol, hydrocacbon được clo hoá, pyridin, xeton) ra khỏi nước chẳng hạn như nhánh ra chứa nước hoặc chất lưu quy trình. Màng chọn lọc etanol sẽ được sử dụng để làm tăng nồng độ etanol trong các dung dịch etanol tương đối loãng (5 đến 10% etanol) thu được bằng các quy trình lên men. Các quy trình tách pha lỏng khác ví dụ bằng cách sử dụng màng polyme polyimit khối thơm được mô tả trong sáng chế là quá trình khử lưu huỳnh sâu của khí đốt và nhiên liệu diesel bằng quy trình màng bay hơi tương tự với quy trình được mô tả trong patent Mỹ số US 7,048,846, được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn. Màng polyme polyimit khối thơm được mô tả trong sáng chế chọn lọc đối với các phân tử chứa lưu huỳnh sẽ được sử dụng để loại bỏ một cách chọn lọc các phân tử chứa lưu huỳnh ra khỏi quá trình cracking có xúc tác chất lưu (FCC) và các dòng naphtha hydrocacbon khác. Các ví dụ về pha chất lỏng khác bao gồm việc tách một thành phần hữu cơ ra khỏi thành phần hữu cơ khác, ví dụ để tách các chất đồng phân của các hợp chất hữu cơ. Hỗn hợp gồm các hợp chất hữu cơ có thể được tách bằng cách sử dụng màng polyme polyimit khối thơm được mô tả trong sáng chế bao gồm: etylaxetat-etanol, dietylete-etanol, axit axetic-etanol, benzen-etanol, cloroform-etanol, cloroform-metanol, axeton-isopropylete, rượu allylic-allylete, rượu allylic-cyclohexan, butanol-butylaxetat, butanol-1-butylete, etanol-etylbutylete, propylaxetat-propanol, isopropylete-isopropanol, metanol-etanol-isopropanol, và etylaxetat-etanol-axit axetic.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau được đưa ra để minh họa một hoặc nhiều phương án được ưu tiên của sáng chế, nhưng không phải là các phương án bị giới hạn của nó. Các sửa đổi có thể được tạo ra đối với các ví dụ sau đây nằm trong phạm vi bảo hộ của sáng chế.

Ví dụ 1: Tổng hợp copolyimit khối thom poly[2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl]-khối-poly[axit 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,5-diaminobenzoic] (được viết tắt là poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA))

Copolyimit khối poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA) được tổng hợp từ phản ứng đa trùng ngưng ba bước. Bình thốt cổ đáy tròn ba cổ 1L được trang bị cửa nạp nitơ và dụng cụ khuấy cơ học được nạp 4,56g (0,03mol) DBA và 25g DMAc. Khi DBA tan hoàn toàn, thêm 13,5g 6FDA (0,0303mol) vào dung dịch DBA trong bình thốt cổ. Sau đó, thêm 95g DMAc vào dung dịch này. Khuấy cơ học hỗn hợp phản ứng trong 8 giờ tại nhiệt độ môi trường để thu được dung dịch poly(axit amic) trên cơ sở 6FDA-DBA nhớt. Tiếp theo, thêm 25,9g (0,12mol) HAB và 50g DMAc vào dung dịch poly(axit amic) trên cơ sở 6FDA-DBA. Thêm từ từ 53,7g 6FDA (0,0303mol) vào dung dịch này. Tiếp theo, thêm 380g DMAc vào dung dịch này. Khuấy cơ học hỗn hợp phản ứng trong 16 giờ nữa ở nhiệt độ môi trường. Tiếp theo, thêm 70g dung môi DMAc, 32,1g (0,315mol) anhydrit axetic và 49,8g (0,63mol) pyridin vào hỗn hợp phản ứng trong điều kiện khuấy. Khuấy cơ học hỗn hợp phản ứng này trong 3 giờ nữa ở 95°C để thu được copolyimit khối poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA). Thu hồi sản phẩm copolyimit khối poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA) bằng cách thêm metanol và nước vào hỗn hợp phản ứng trong điều kiện khuấy cơ học. Tiếp theo, rửa kỹ copolyimit khối poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA) thu được bằng metanol và làm khô trong lò chân không ở 120°C trong 48 giờ.

Ví dụ so sánh 1: Tổng hợp copolyimit ngẫu nhiên thom poly[axit 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,5-diaminobenzoic-3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl] (được viết tắt là poly(6FDA-HAB-DBA))

Copolyimit ngẫu nhiên poly(6FDA-HAB-DBA) được tổng hợp từ phản ứng đa trùng ngưng của 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit (6FDA) với hỗn hợp gồm axit 3,5-diaminobenzoic (DBA) và 3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl (HAB) trong dung môi phân cực DMAc bằng quy trình hai bước. Bình thốt cổ đáy

tròn ba cổ 1L được trang bị cửa nạp nitơ và dụng cụ khuấy cơ học được nạp 25,9g (0,12mol) HAB, 4,56g (0,03mol) DBA và 121,8g DMAc. Khi HAB và DBA tan hoàn toàn, thêm 66,6g 6FDA (0,15mol) vào dung dịch HAB và DBA trong bình thót cổ. Tiếp theo, thêm 428g DMAc vào dung dịch này. Khuấy cơ học hỗn hợp phản ứng trong 24 giờ ở nhiệt độ môi trường để thu được dung dịch poly(axit amic) ngẫu nhiên 6FDA-HAB-DBA nhớt. Tiếp theo, thêm 32,1g (0,315mol) anhydrit axetic và 49,8g (0,63mol) pyridin vào hỗn hợp phản ứng trong điều kiện khuấy. Khuấy cơ học hỗn hợp phản ứng trong 3 giờ nữa ở 95°C để thu được copolyimit poly(6FDA-HAB-DBA) ngẫu nhiên. Thu hồi sản phẩm copolyimit ngẫu nhiên poly(6FDA-HAB-DBA) dạng bột bằng cách thêm metanol vào hỗn hợp phản ứng trong điều kiện khuấy cơ học. Tiếp theo, rửa kỹ copolyimit ngẫu nhiên poly(6FDA-HAB-DBA) thu được bằng metanol và làm khô trong lò chân không ở 120°C trong 48 giờ.

Ví dụ 2: Điều chế và làm bay hơi copolyimit ngẫu nhiên poly(6FDA-HAB-DBA) và màng mỏng đặc Copolyimit khối poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA) lần lượt từ copolyimit ngẫu nhiên poly(6FDA-HAB-DBA) và copolyimit khối poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA).

Hoà tan 5,0g copolyimit ngẫu nhiên poly(6FDA-HAB-DBA) được tổng hợp trong ví dụ so sánh 1 trong 20,0g dung môi NMP. Khuấy cơ học hỗn hợp này trong 2 giờ để tạo ra chất phụ gia đúc khuôn đồng nhất. Cho phép khử khí chất phụ gia đúc khuôn đồng nhất thu được qua đêm. Màng mỏng đặc copolyimit ngẫu nhiên poly(6FDA-HAB-DBA) được điều chế từ chất phụ gia đúc khuôn không chứa bột trên tấm thuỷ tinh sạch bằng cách sử dụng dao bác sĩ với khe hở 15-mil. Tiếp theo, màng cùng với tấm thuỷ tinh được đặt vào trong lò chân không. Loại bỏ dung môi bằng cách tăng từ từ chân không và nhiệt độ của lò chân không. Cuối cùng, gia nhiệt màng ở 200°C trong chân không trong 48 giờ để loại bỏ hoàn toàn các dung môi dư và tạo ra màng mỏng đặc copolyimit ngẫu nhiên poly(6FDA-HAB-DBA) khô.

Màng mỏng đặc copolyimit khối poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA) được tạo ra từ copolyimit khối poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA) được tổng hợp trong ví dụ 1 bằng cách sử dụng quy trình tương tự như quy trình đối với màng mỏng đặc copolyimit ngẫu nhiên poly(6FDA-HAB-DBA).

Màng mỏng đặc copolyimit ngẫu nhiên poly(6FDA-HAB-DBA) và màng mỏng

đặc copolyimit khối poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA) được thử nghiệm đối với quá trình tách CO_2/CH_4 , H_2/CH_4 , và He/CH_4 ở 50°C trong áp suất khí nạp đơn lẻ làm sạch 791kPa (100psig). Các kết quả trong các Bảng 1, 2 và 3 cho thấy rằng màng mỏng đặc copolyimit khối poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA) có tính thấm CO_2 là 3,4 Barrer và tính chọn lọc CO_2/CH_4 cao là 59,0 để tách CO_2/CH_4 (Bảng 1). Màng mỏng đặc poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA) khối copolyimit này có tính thấm H_2 là 20,5 Barrer và tính chọn lọc H_2/CH_4 cao là 354,1 để tách H_2/CH_4 (Bảng 2). Màng mỏng đặc poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA) khối copolyimit cũng có tính thấm He là 32,1 Barrer và tính chọn lọc He/CH_4 cao là 554,5 để tách He/CH_4 (Bảng 3). Màng mỏng dày đặc Copolyimit khối poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA) cho thấy tính chọn lọc CO_2/CH_4 và H_2/CH_4 được cải thiện đáng kể so với màng mỏng đặc copolyimit ngẫu nhiên poly(6FDA-HAB-DBA).

Bảng 1

Kết quả của thử nghiệm thấm khí làm sạch của màng mỏng copolyimit ngẫu nhiên poly(6FDA-HAB-DBA) và màng mỏng đặc copolyimit khối poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA) để tách CO_2/CH_4 ^a

Màng mỏng đặc	P_{CO_2} (Barrer)	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
Poly(6FDA-HAB-DBA)	5,13	49,3
Poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA)	3,41	59,0

^a P_{CO_2} và P_{CH_4} được thử nghiệm ở 50°C và 690kPa (100psig); 1 Barrer = $10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP}).\text{cm}/\text{cm}^2.\text{sec}.\text{cmHg}$.

Bảng 2

Kết quả thử nghiệm thấm khí làm sạch của màng mỏng đặc copolyimit ngẫu nhiên poly(6FDA-HAB-DBA) và màng mỏng đặc copolyimit khối poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA) để tách H_2/CH_4 ^a

Màng mỏng đặc	P_{H_2} (Barrer)	$\alpha_{\text{H}_2/\text{CH}_4}$
Poly(6FDA-HAB-DBA)	22,9	220,1

Poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA)	20,5	354,1
------------------------------------	------	-------

^a P_{H₂} và P_{CH₄} được thử nghiệm ở 50°C và 690kPa (100psig); 1 Barrer = 10⁻¹⁰cm³(STP).cm/cm².sec.cmHg.

Bảng 3

Các kết quả thử nghiệm thấm khí làm sạch của màng mỏng đặc copolyimit khối poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA) để tách He/CH₄ ^a

Màng mỏng đặc	P _{He} (Barrer)	α _{He/CH₄}
Poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA)	32,1	554,5

^aP_{He} và P_{CH₄} được thử nghiệm ở 50°C và 690kPa (100psig); 1 Barrer = 10⁻¹⁰cm³(STP).cm/cm².sec.cmHg.

Ví dụ 3: Điều chế màng sợi rỗng copolyimit khối poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA)

Chất phụ gia xe sợi rỗng chứa 28,2g copolyimit khối poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA), 55g N-metyl-2-pyrrolidon (NMP), 6,3g 1,3-dioxolan và 2,2g isopropanol được tạo ra. Chất phụ gia xe sợi được ép đùn ở tốc độ dòng 3,0mL/phút thông qua ống định hình ở nhiệt độ xe sợi là 50°C. Chất lưu trong lỗ chứa 25% trọng lượng là nước trong NMP được tiêm vào lỗ sợi ở tốc độ dòng 0,6mL/phút cùng lúc với việc ép đùn chất phụ gia xe sợi. Sợi mới sinh ra được đi qua khe hở không khí có chiều dài 7cm tại nhiệt độ phòng với độ ẩm 32% và sau đó nhúng vào trong bể làm đông nước ở 4°C và cuộn ở tốc độ 23m/phút. Tới sợi nước chứa nước trong bể nước nóng ở 85°C trong 30 phút. Sau đó, trao đổi sợi nước ẩm nước đã sôi lần lượt với metanol và hexan trong ba lần và mỗi lần trong 30 phút, sau đó làm khô ở 85°C trong lò trong 1 giờ để tạo ra màng sợi rỗng copolyimit khối poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA) khô. Màng sợi rỗng copolyimit khối poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA) khô này còn được phủ tiếp với lớp mỏng polyme silicon RTV lưu hoá nhờ nhiệt bằng cách phủ nhúng sợi rỗng trong dung dịch RTV615A+B silicon 5% trọng lượng trong hexan sau đó lưu hoá ở 85°C trong lò trong 1 giờ.

Ví dụ 4: Đánh giá hiệu quả tách CO₂/CH₄ của màng sợi rỗng copolyimit khối

poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA)

Màng sợi rỗng copolyimit khối poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA) được điều chế trong Ví dụ 3 được thử nghiệm để tách CO_2/CH_4 ở 50°C dưới áp suất khí nạp 5617kPa (800psig) với 10% CO_2 và 90% CH_4 trong khí nạp. Poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA) cho thấy hiệu quả tách CO_2/CH_4 cao với tính thấm CO_2 là 48 GPU và tính chọn lọc CO_2/CH_4 cao là 38,8 để tách CO_2/CH_4 .

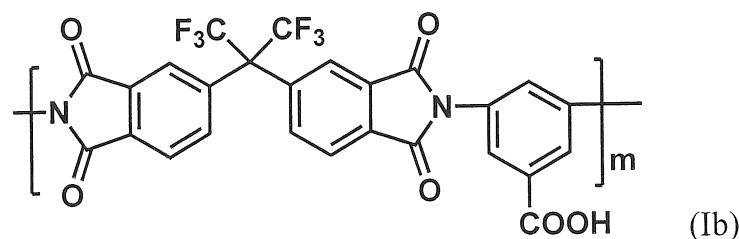
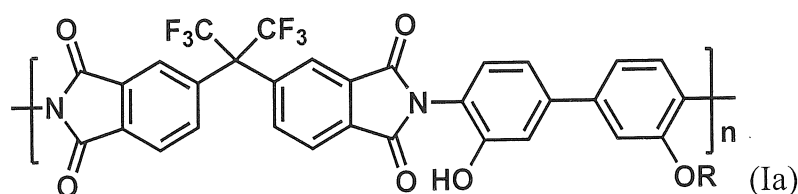
Ví dụ 5: Đánh giá hiệu quả tách H_2/CH_4 của màng sợi rỗng copolyimit khối poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA)

Màng sợi rỗng copolyimit khối poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA) được điều chế trong Ví dụ 3 được thử nghiệm để tách H_2/CH_4 ở 50°C dưới áp suất khí nạp 5617kPa (800psig) với 10% H_2 và 90% CH_4 trong khí nạp. Poly(6FDA-HAB)-khối-poly(6FDA-DBA) thể hiện hiệu quả tách H_2/CH_4 cao với tính thấm H_2 là 226 GPU và tính chọn lọc H_2/CH_4 cao là 265 để tách H_2/CH_4 .

Các phương án cụ thể

Trong khi phần mô tả sau được mô tả kết hợp với các phương án cụ thể, cần phải hiểu rằng phần mô tả này được dự định để minh họa sáng chế và không làm giới hạn phạm vi bảo hộ của sáng chế và các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Phương án thứ nhất của sáng chế đề cập đến polyme copolyimit khối thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic trong đó polyme copolyimit khối thơm chứa nhiều khối Ia và nhiều khối Ib, khối Ia và khối Ib được liên kết cộng hoá trị với nhau, khối Ia và khối Ib có công thức



trong đó khối Ia cấu thành khoảng 1 đến 99% mol của tổng của khối Ia và khối Ib;

trong đó -R được chọn từ nhóm bao gồm -H, COCH₃, và hỗn hợp của chúng; và n và m độc lập là số nguyên nằm trong khoảng từ 10 đến 500. Phương án của của sáng chế là một, bất kỳ hoặc tất cả các phương án nêu trên trong đoạn này đến phương án thứ nhất trong đoạn này trong đó khối Ia chứa khoảng 50 đến 90% mol của tổng của khối Ia và khối Ib. Phương án của sáng chế là một, bất kỳ hoặc tất cả các phương án nêu trên trong đoạn này đến phương án thứ nhất trong đoạn này trong đó copolyimit khối thơm là poly[2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl]-khối-poly[axit 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,5-diaminobenzoic].

Phương án thứ hai của sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất polyme polyimit khối thơm chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic, trong đó phương pháp này bao gồm các bước (a) cho 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit phản ứng đa trùng ngưng với axit 3,5-diaminobenzoic trong dung môi phân cực tại nhiệt độ phòng để tạo ra poly(axit amic) trên cơ sở axit 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,5-diaminobenzoic; (b) thêm monome 3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl vào poly(axit amic) trên cơ sở axit 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,5-diaminobenzoic sau đó thêm từng giọt monome 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit vào dung dịch này để tạo ra dung dịch poly(axit amic) trên cơ sở axit 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,5-diaminobenzoic-khối- poly(axit amic) trên cơ sở 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl; và (c) tiến hành imit hoá hoá học dung dịch chứa poly(axit amic) trên cơ sở axit 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,5-diaminobenzoic-khối-poly(axit amic) trên cơ sở 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl với sự có mặt của chất khử hydrat anhydrit axetic và chất xúc tác imit hoá pyridin để tạo ra copolyimit khối poly(axit 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,5-diaminobenzoic)-khối-poly(2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl).

Phương án của sáng chế là một, bất kỳ hoặc tất cả các phương án nêu trên trong đoạn này đến phương án thứ hai trong đoạn này trong đó dung môi phân cực là dung môi dimetylaxetamid hoặc dung môi N-metyl-2-pyrrolidon. Phương án của sáng chế là

một, bất kỳ hoặc tất cả các phương án nêu trên trong đoạn này đến phương án thứ hai trong đoạn này trong đó polyme polyimide khối thơm được chế tạo thành kết cấu màng.

Phương án thứ ba của sáng chế đề cập đến quy trình tách ít nhất một khí hoặc chất lỏng ra khỏi hỗn hợp các chất khí hoặc chất lỏng trong đó quy trình này bao gồm bước tạo ra màng chứa polyme copolyimide khối thơm của sáng chế, khiến cho ít nhất một khí hoặc chất lỏng thấm qua màng; và loại bỏ chế phẩm khí hoặc chất lỏng thấm chứa một phần của ít nhất một khí hoặc chất lỏng đã thấm qua màng ra khỏi phía đối diện của màng này. Phương án của sáng chế là một, bất kỳ hoặc tất cả các phương án nêu trên trong đoạn này đến phương án thứ ba trong đoạn này trong đó hỗn hợp gồm các khí là hỗn hợp gồm các hợp chất hữu cơ bay hơi và không khí. Phương án của nó của sáng chế là một, bất kỳ hoặc tất cả các phương án nêu trên trong đoạn này đến phương án thứ hai trong đoạn này trong đó hỗn hợp khí này chứa heli, cacbon dioxide hoặc hydro sulfua trong khí tự nhiên. Phương án của sáng chế là một, bất kỳ hoặc tất cả các phương án nêu trên trong đoạn này đến phương án thứ ba trong đoạn này trong đó hỗn hợp khí chứa hỗn hợp gồm hydro, nitơ, metan và argon trong dòng khí làm sạch amoniac. Phương án của sáng chế là một, bất kỳ hoặc tất cả các phương án nêu trên trong đoạn này đến phương án thứ ba trong đoạn này trong đó hỗn hợp gồm các khí được chọn từ nhóm bao gồm nitơ và oxy, cacbon dioxide và metan, hydro và metan hoặc cacbon monoxide, heli và metan. Phương án của sáng chế là một, bất kỳ hoặc tất cả các phương án nêu trên trong đoạn này đến phương án thứ ba trong đoạn này trong đó hỗn hợp gồm các khí hoặc chất lỏng là hỗn hợp gồm olefin và parafin. Phương án của sáng chế là một, bất kỳ hoặc tất cả các phương án nêu trên trong đoạn này đến phương án thứ ba trong đoạn này trong đó màng được vận hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ -50° đến 150°C . Phương án của sáng chế là một, bất kỳ hoặc tất cả các phương án nêu trên trong đoạn này đến phương án thứ ba trong đoạn này trong đó khí hoặc chất lỏng chứa hỗn hợp gồm các hợp chất hữu cơ được chọn từ nhóm bao gồm hỗn hợp gồm etylacetat-etanol, dietylate-etanol, axit axetic-etanol, benzen-etanol, cloroform-etanol, cloroform-metanol, axeton-isopropylete, rượu allylic-allylate, rượu allylic-cyclohexan, butanol-butylacetat, butanol-1-butylete, etanol-etylbutylete, propylacetat-propanol, isopropylete-isopropanol, metanol-etanol-isopropanol, và etylacetat-etanol-axit axetic. Phương án của sáng chế là một, bất kỳ hoặc tất cả các phương án nêu trên trong đoạn này đến phương án thứ ba trong đoạn này trong đó hỗn hợp gồm các hợp

chất hữu cơ trong nước. Phương án của sáng chế là một, bất kỳ hoặc tất cả các phương án nêu trên trong đoạn này đến phương án thứ ba trong đoạn này trong đó hỗn hợp gồm các phân tử chứa lưu huỳnh trong dòng hydrocacbon. Phương án của sáng chế là một, bất kỳ hoặc tất cả các phương án nêu trên trong đoạn này đến phương án thứ ba trong đoạn này trong đó hỗn hợp này chứa chất lỏng trong khí tự nhiên. Phương án của sáng chế là một, bất kỳ hoặc tất cả các phương án nêu trên trong đoạn này đến phương án thứ ba trong đoạn này trong đó hỗn hợp này chứa cacbon dioxit, oxygen, nitơ, hơi nước, hydro sulfua, heli và các khí pha loãng khác trong khí tự nhiên.

Không cần phải mô tả chi tiết hơn nữa, tin rằng khi đọc phần mô tả trên đây chuyên gia trong lĩnh vực này có thể sử dụng sáng chế đến phạm vi đầy đủ của nó và dễ dàng xác định được các đặc điểm thiết yếu của sáng chế, mà không chệch khỏi ý tưởng và phạm vi bảo hộ của nó, để tạo ra các thay đổi và sửa đổi khác nhau của sáng chế và làm thích ứng nó với các cách sử dụng và các điều kiện khác nhau. Do đó, các phương án riêng được ưu tiên trên đây cần phải được hiểu là chỉ đơn thuần minh họa sáng chế và không giới hạn phạm vi bảo hộ của sáng chế theo cách bất kỳ và mà được dự định để bao gồm các sửa đổi khác nhau và các cách bố trí tương đương có trong phạm vi bảo hộ của các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Trong phần mô tả trên đây, tất cả nhiệt độ được đưa ra theo °C và tất cả các phần và tỷ lệ phần trăm là theo trọng lượng, trừ khi có quy định khác.

YÊU CẦU BẢO HỘ

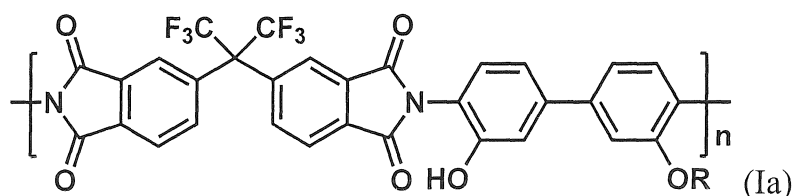
1. Phương pháp điều chế polyme polyimit khối thom chứa cả nhóm chức hydroxyl và nhóm chức axit cacboxylic, phương pháp này bao gồm các bước:

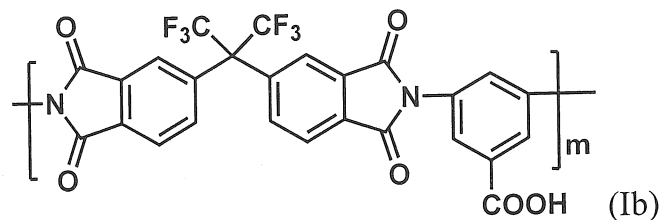
(a) cho 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit phản ứng đa trùng ngưng với axit 3,5-diaminobenzoic trong dung môi phân cực tại nhiệt độ phòng để tạo ra poly(axit amic) trên cơ sở axit 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,5-diaminobenzoic;

(b) thêm monome 3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl vào poly(axit amic) trên cơ sở axit 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,5-diaminobenzoic sau đó thêm từng giọt monome 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit vào dung dịch này để tạo ra dung dịch poly(axit amic) trên cơ sở axit 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,5-diaminobenzoic-khối- poly(axit amic) trên cơ sở 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl);

(c) tiến hành imit hoá hoá học dung dịch chứa poly(axit amic) trên cơ sở axit 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,5-diaminobenzoic-khối-poly(axit amic) trên cơ sở 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl với sự có mặt của chất khử hydrat anhydrit axetic và chất xúc tác imit hoá pyridin để tạo ra copolyimit khối poly(axit 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,5-diaminobenzoic)-khối-poly(2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl),

trong đó copolyimit khối poly(axit 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,5-diaminobenzoic)-khối-poly(2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl) chứa nhiều khối Ia và nhiều khối Ib, khối Ia và khối Ib được liên kết cộng hoá trị với nhau, khối Ia và khối Ib có công thức:





trong đó khối Ia chứa khoảng 1 đến 99% mol của tổng của khối Ia và khối Ib; trong đó -R được chọn từ nhóm bao gồm -H, COCH₃, và hỗn hợp của chúng; và n và m độc lập là số nguyên nằm trong khoảng từ 10 đến 500,

trong đó copolyimide khối poly(axit 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,5-diaminobenzoic)-khối-poly(2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl) được chế tạo thành kết cấu màng.

2. Quy trình tách ít nhất một chất khí hoặc các chất lỏng ra khỏi hỗn hợp các chất khí hoặc chất lỏng, trong đó quy trình này bao gồm bước tạo ra màng chứa polyme copolyimide khối poly(axit 2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,5-diaminobenzoic) khối-poly(2,2'-bis-(3,4-dicacboxyphenyl) hexaflopropan dianhydrit-3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl) theo điểm 1, khiến cho ít nhất một chất khí hoặc chất lỏng thấm qua màng này; và loại bỏ chế phẩm khí hoặc lỏng thấm qua chứa một phần của ít nhất một chất khí hoặc chất lỏng mà thấm qua màng này, ra khỏi phía đối diện của màng này.

3. Quy trình theo điểm 2, trong đó hỗn hợp khí này là hỗn hợp của các hợp chất hữu cơ bay hơi và không khí.

4. Quy trình theo điểm 2, trong đó hỗn hợp khí này là hỗn hợp gồm heli, cacbon dioxit hoặc hydro sulfua trong khí tự nhiên.

5. Quy trình theo điểm 2, trong đó hỗn hợp khí này là hỗn hợp gồm hydro, nitơ, metan và agon trong dòng khí làm sạch amoniac.

6. Quy trình theo điểm 2, trong đó hỗn hợp khí này được chọn từ nhóm bao gồm nitơ và oxi, cacbon dioxit và metan, hydro và metan hoặc cacbon monoxit, heli và metan.

7. Quy trình theo điểm 2, trong đó hỗn hợp chất khí và chất lỏng này là hỗn hợp của olefin và parafin.

8. Quy trình theo điểm 2, trong đó màng này hoạt động tại nhiệt độ từ khoảng -50°C

đến khoảng 150°C.

9. Quy trình theo điểm 2, trong đó chất khí hoặc chất lỏng này chứa hỗn hợp gồm các hợp chất hữu cơ được chọn từ nhóm bao gồm hỗn hợp của etylaxetat-etanol, dietylete-etanol, axit axetic-etanol, benzen-etanol, cloroform-etanol, cloroform-metanol, axeton-isopropylete, rượu allylic-allylete, rượu allylic-xyclohexan, butanol-butylaxetat, butanol-1-butylete, etanol-etylbutylete, propylaxetat-propanol, isopropylete-isopropanol, metanol-etanol-isopropanol, và etylaxetat-etanol-axit axetic.

10. Quy trình theo điểm 2, trong đó hỗn hợp này chứa các hợp chất hữu cơ trong nước.

11. Quy trình theo điểm 2, trong đó hỗn hợp này chứa các phân tử chứa lưu huỳnh trong các dòng hydrocacbon.

12. Quy trình theo điểm 2, trong đó hỗn hợp này chứa các chất lỏng trong khí tự nhiên.

13. Quy trình theo điểm 2, trong đó hỗn hợp này bao gồm cacbon dioxit, oxy, nitơ, hơi nước, hydro sulfua, heli và các khí pha loãng khác trong khí tự nhiên.