



(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)



1-0025851

(51)^{2020.01} C08G 69/08

(13) B

(21) 1-2013-03974

(22) 31/05/2012

(86) PCT/US2012/040057 31/05/2012

(87) WO 2012/173776 20/12/2012

(30) 61/498,107 17/06/2011 US

(45) 26/10/2020 391

(43) 26/05/2014 314A

(73) UOP LLC (US)

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

(72) Chunqing LIU (CN); Travis C. BOWEN (US); Emily G. HARBERT (US); Raisa MINKOV (US); Syed A. FAHEEM (US); Zara OSMAN (IN).

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

(54) MÀNG PHÂN TÁCH KHÍ POLYIMIT

(57) Sáng chế đề cập đến màng polyimit có khả năng thấm và độ chọn lọc cao dùng để phân tách khí và cụ thể hơn là dùng để phân tách CO₂/CH₄, H₂/CH₄. Màng polyimit có độ thấm CO₂ là 50 Barrer hoặc cao hơn và độ chọn lọc một loại khí đối với CO₂/CH₄ là 15 hoặc cao hơn ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất 791 kPa đối với phân tách CO₂/CH₄. Màng polyimit có các nhóm chức có thể tạo liên kết ngang nhờ tia tử ngoại (UV) và có thể được sử dụng để điều chế màng polyimit được tạo liên kết ngang nhờ tia UV có độ thấm CO₂ là 20 Barrer hoặc cao hơn và độ chọn lọc khí đơn đối với CO₂/CH₄ là 35 hoặc cao hơn ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất 791 kPa đối với quá trình phân tách CO₂/CH₄.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến màng polyimit có khả năng thấm và độ chọn lọc cao dùng để phân tách khí và cụ thể hơn là để sử dụng trong làm giàu khí tự nhiên và tinh chế khí hydro.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong khoảng 30 đến 35 năm qua, tình trạng kỹ thuật của các quy trình phân tách khí bằng màng polyme đã phát triển nhanh chóng. Các kỹ thuật phân tách bằng màng là giải pháp có chi phí vốn thấp và cho hiệu quả năng lượng cao so với các phương pháp phân tách thông thường. Việc phân tách khí bằng màng là mối quan tâm đặc biệt đối với các nhà sản xuất và tinh chế dầu mỏ, các công ty hóa học và nhà cung cấp khí công nghiệp. Một vài ứng dụng về phân tách khí bằng màng đã đạt được thành công thương mại, bao gồm làm giàu N_2 từ không khí, loại bỏ cacbon đioxit từ khí thiên nhiên và đầu thu hồi tăng cường, và cũng loại bỏ khí hydro từ khí metan, nitơ và argon trong dòng khí lọc amoniac. Ví dụ, màng polyme xenluloza axetat xoắn SeparexTM của UOP hiện đang đứng đầu trên thị trường quốc tế trong loại bỏ khí cacbon đioxit từ khí thiên nhiên.

Các polyme có các đặc tính quan trọng trong phân tách khí bao gồm chi phí thấp, khả năng thấm, khả năng ổn định cơ học, và dễ gia công. Các polyme thủy tinh (tức là, các polyme ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh T_g của chúng) có bộ khung polyme cứng hơn 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 bộ khung ít cứng hơn. Màng polyme thủy tinh xenluloza axetat (CA) được sử dụng rộng rãi trong phân tách khí. Hiện tại, các màng CA như thế được sử dụng để làm giàu khí thiên nhiên, bao gồm loại bỏ khí cacbon đioxit. Mặc dù các màng CA có nhiều ưu điểm, nhưng chúng vẫn bị hạn chế ở một số đặc tính bao gồm độ chọn lọc, khả năng thấm và độ ổn định trong hóa chất, nhiệt và cơ khí. Các polyme hiệu suất cao chẳng hạn như các polyimit (PI), poly(trimetylsilylpropyn), và polytriazol đã được phát triển để cải thiện độ chọn lọc, độ thấm và độ ổn định nhiệt của màng. Các vật liệu màng polyme này đã thể hiện các

đặc tính đầy hứa hẹn trong phân tách các cặp khí ví dụ như CO_2/CH_4 , O_2/N_2 , H_2/CH_4 , và propylen/propan ($\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$).

Các màng thường được sử dụng phổ biến nhất trong các ứng dụng phân tách chất khí và chất lỏng thương mại là màng polyme bất đối xứng và có lớp vỏ mỏng chọn lọc không xốp để thực hiện phân tách. Sự phân tách phụ thuộc vào cơ chế khuếch tán dung dịch. Cơ chế này liên quan đến sự tương tác ở quy mô phân tử của khí thấm với polyme màng. Cơ chế này giả thiết rằng màng có hai bề mặt đối diện nhau, mỗi thành phần được hấp thu bởi màng tại một bề mặt, được vận chuyển nhờ sự chênh lệch nồng độ khí và được giải hấp thu tạo bề mặt đối diện. Theo mô hình khuếch tán dung dịch này, hiệu quả phân tách của màng đối với cặp khí nhất định (ví dụ, CO_2/CH_4 , O_2/N_2 , H_2/CH_4) được xác định bởi hai tham số: hệ số thấm (sau đây được gọi tắt là độ thấm hoặc P_A) và độ chọn lọc ($\alpha_{A/B}$). P_A là kết quả của dòng khí và độ dày lớp vỏ chọn lọc của màng, chia cho độ chênh lệch áp suất qua màng. $\alpha_{A/B}$ là tỷ số giữa các hệ số độ thấm của hai loại khí ($\alpha_{A/B} = P_A/P_B$) với P_A là độ thấm của khí thấm nhiều hơn và P_B là độ thấm của khí thấm ít hơn. Các khí có thể có các hệ số độ thấm cao vì hệ số hòa tan cao, hệ số khuếch tán cao hoặc vì cả hai hệ số này cao. Thông thường, hệ số khuếch tán giảm trong khi hệ số hòa tan tăng cùng với sự tăng kích thước phân tử của khí. Trong các màng polyme hiệu suất cao, đều cần có cả độ thấm và độ chọn lọc cao vì độ thấm cao hơn làm giảm kích thước của diện tích màng cần để xử lý một thể tích khí có sẵn, nhờ đó giảm được chi phí vốn cho các đơn vị màng, và vì độ chọn lọc cao hơn dẫn đến chất khí thành phẩm có độ tinh khiết cao hơn.

Một trong số các thành phần cần được tách bởi màng phải có khả năng thấm tương đối cao ở các điều kiện được đưa ra hoặc vùng bề mặt màng lớn khác thường cần để cho phép phân tách một lượng lớn vật liệu. Khả năng thấm, được đo theo đơn vị thấm khí (Gas Permeation Units (GPU), $1 \text{ GPU} = 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} (\text{cm Hg})$), là dòng áp suất bình thường và bằng với độ thấm chia cho độ dày lớp vỏ của màng. Các màng polyme phân tách khí có sẵn trên thị trường, ví dụ các màng CA, polyimide, và polysulfon được tạo ra bởi sự đảo pha và các phương pháp trao đổi dung môi có cấu trúc màng vỏ bất đối xứng. Các màng này được đặc trưng bởi lớp “vỏ” bề mặt mỏng, mật độ dày, bán thấm chọn lọc và vùng đỡ chứa khoảng trống (hoặc xốp) mật độ thấp hơn, không chọn lọc với các kích thước lỗ nằm trong khoảng từ rất lớn trong vùng hỗ trợ đến rất nhỏ khi gần đến “vỏ”. Tuy nhiên, để làm ra các màng vỏ bất đối xứng như

thể với lớp vỏ không có khiếm khuyết là rất phức tạp và khó khăn. Sự có mặt của các lỗ nano hoặc sự khiếm khuyết trong lớp vỏ làm giảm độ chọn lọc của màng. Một loại màng polyme phân tách khí có sẵn trên thị trường khác là màng composit màng mỏng (thin film composite - TFC), bao gồm vỏ chọn lọc mỏng được đặt trên đế đỡ xốp. Các màng TFC có thể được tạo ra từ CA, polysulfon, polyetesulfon, polyamit, polyimit, polyeteimit, xenluloza nitrat, polyuretan, polycacbonat, polystyren, v.v.. Việc sản xuất các màng TFC không có khiếm khuyết cũng rất khó và cần nhiều bước. Một hướng tiếp cận khác để làm giảm hoặc hạn chế các lỗ nano hoặc khiếm khuyết trong lớp vỏ của màng bất đối xứng là sản xuất màng bất đối xứng bao gồm màng “gốc” chọn lọc chứa khoảng trống đáng kể hoặc xốp tương đối chẳng hạn như polysulfon hoặc xenluloza axetat mà có thể có độ chọn lọc cao nếu không xốp, trong đó màng gốc được phủ vật liệu như polysiloxan, hoặc cao su silicon, hoặc epoxysilicon có thể hóa rắn dưới tia tử ngoại (Ultraviolet – UV) để tiếp xúc và bịt kín màng gốc xốp, các lỗ trên bề mặt phủ và các khiếm khuyết chứa khoảng trống. Tuy nhiên, lớp phủ các màng phủ này dễ bị trương lên bởi dung môi, có độ bền kém, độ bền thấp với tạp chất hydrocacbon, và độ bền kém với sự dẻo hóa bởi các phân tử thẩm được hấp thu chẳng hạn như CO_2 hoặc C_3H_6 .

Nhiều nhược điểm của các màng đã có này được cải thiện theo sáng chế. Sáng chế đề xuất loại màng polyimit có khả năng thẩm cao và độ chọn lọc cao để phân tách khí.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Màng polyimit có khả năng thẩm cao và độ chọn lọc cao để phân tách khí được đề xuất.

Nhìn chung, sáng chế đề cập đến màng phân tách khí và, cụ thể hơn, đề cập đến màng polyimit có khả năng thẩm cao và độ chọn lọc cao dùng để phân tách khí. Các màng polyimit với khả năng thẩm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế có độ thẩm CO_2 ít nhất là 50 Barrer (1 Barrer = $10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP}) \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} (\text{cm Hg})$) và độ chọn lọc CO_2/CH_4 khí đơn ít nhất là 15 ở nhiệt độ 50°C dưới điều kiện áp suất dòng vào là 791 kPa.

Sáng chế đề xuất các màng polyimit kiểu mới với khả năng thẩm cao và độ chọn lọc cao để phân tách khí. Một màng polyimit được mô tả theo sáng chế được chế

tạo từ poly(3,3',4,4'-diphenylsulfon tetracarboxylic dianhydrit-2,4,6-trimetyl-m-phenyldiamin) polyimit (được viết tắt là NPI-1), mà chất này được chuyển hóa từ phản ứng đa trùng ngưng 3,3',4,4'-diphenylsulfon tetracarboxylic dianhydrit (DSDA) với 2,4,6-trimetyl-m-phenyldiamin (TMPDA). Các thử nghiệm đều thể hiện rằng màng polyimit NPI-1 này có độ thấm CO₂ tuyệt đối là 73,4 Barrers và độ chọn lọc khí đơn CO₂/CH₄ là 25,3 ở nhiệt độ 50°C dưới điều kiện áp suất là 791 kPa để phân tách CO₂/CH₄. Màng này cũng có độ thấm H₂ tuyệt đối là 136,6 Barrer và độ chọn lọc khí đơn H₂/CH₄ là 47,1 ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất 791 kPa để phân tách H₂/CH₄. Màng polyimit NPI-1 này chứa nhóm sulfonic có thể liên kết ngang trong tia UV.

Màng polyimit khác được mô tả theo sáng chế được chế tạo từ poly(3,3',4,4'-diphenylsulfon tetracarboxylic dianhydrit-3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydrit-2,4,6-trimetyl-m-phenyldiamin-3,3',5,5'-tetrametyl-4,4'-metylendianilin) polyimit (được viết tắt là NPI-2), mà chất này được chuyển hóa từ phản ứng đa trùng ngưng của DSDA và 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydrit (BPDA) với 3,3',5,5'-tetrametyl-4,4'-metylen dianilin (TMMDA) và TMPDA (với tỷ lệ mol DSDA:BPDA:TMMDA:TMPDA=3,06:1,02:2,00:2,00). Các kết quả thấm khí tinh khiết chỉ ra rằng màng NPI-2 này có độ thấm CO₂ tuyệt đối là 57,5 Barrer và độ chọn lọc khí đơn CO₂/CH₄ là 20,2 ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất 791 kPa cho việc phân tách CO₂/CH₄. Màng này cũng có độ thấm H₂ tuyệt đối là 109,9 Barrer và độ chọn lọc khí đơn H₂/CH₄ là 38,6 ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất 791 kPa cho phân tách H₂/CH₄. Màng NPI-2 này chứa các nhóm sulfonic có thể liên kết ngang trong tia UV.

Màng polyimit khác nữa theo sáng chế được chế tạo từ poly(3,3',4,4'-benzophenon tetracarboxylic dianhydrit-pyromelitic dianhydrit-2,4,6-trimetyl-m-phenyldiamin) polyimit (được viết tắt là NPI-3), mà chất này được chuyển hóa từ phản ứng đa trùng ngưng của 3,3',4,4'-benzophenon tetracarboxylic dianhydrit (BTDA) và pyromelitic dianhydrit (PMDA) với TMPDA (với tỷ lệ mol là BTDA:PMDA:TMPDA=2,04:2,04:4,00). Các kết quả thấm khí tinh khiết chỉ ra rằng màng NPI-3 này có độ thấm CO₂ tuyệt đối là 179 Barrer và độ chọn lọc chỉ một khí CO₂/CH₄ là 15,8 ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất 791 kPa để phân tách CO₂/CH₄. Màng này cũng có độ thấm H₂ tuyệt đối là 256,5 Barrer và độ chọn lọc chỉ một khí H₂/CH₄ là 22,7 ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất 791 kPa cho phân tách H₂/CH₄. Màng NPI-3 này chứa các nhóm cacbonyl có thể liên kết ngang trong tia UV.

Màng polyimit khác nữa theo sáng chế được chế tạo từ poly(3,3',4,4'-benzophenon tetracarboxylic dianhydrit-pyromelitic dianhydrit-2,4,6-trimetyl-m-phenylendiamin-3,3',5,5'-tetrametyl-4,4'-metylen dianilin) polyimit (được viết tắt là NPI-4), mà chất này được chuyển hóa từ phản ứng đa trùng ngưng của BTDA và PMDA với TMPDA và TMMDA (với tỷ lệ mol là BTDA:PMDA:TMPDA:TMMDA=2,04:2,04:2,00:2,00). Các kết quả thẩm khí tinh khiết chỉ ra rằng màng NPI-4 này có độ thẩm CO_2 tuyệt đối là 97,0 Barrer và độ chọn lọc khí đơn CO_2/CH_4 là 17,1 ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất 791 kPa cho phân tách CO_2/CH_4 . Màng này cũng có độ thẩm H_2 tuyệt đối là 159,5 Barrer và độ chọn lọc khí đơn H_2/CH_4 là 28,2 ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất 791 kPa cho phân tách H_2/CH_4 . Màng NPI-4 này chứa các nhóm cacbonyl có thể liên kết ngang trong tia UV.

Theo phương án khác của sáng chế, sáng chế đề cập đến màng polyimit hiệu suất cao đã trải qua các bước tạo liên kết ngang bổ sung, bằng quy trình tạo liên kết ngang hóa học hoặc nhờ tia UV hoặc quy trình tạo liên kết ngang khác đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này. Màng polyimit đã được tạo liên kết ngang có thể được điều chế bằng cách tạo liên kết ngang nhờ tia UV đối với màng polyimit thông qua việc tiếp xúc màng dưới bức xạ tia UV. Các polyme polyimit được sử dụng để điều chế các màng polyimit được mô tả theo sáng chế có các nhóm chức sulfonic ($-\text{SO}_2-$) hoặc cacbonyl ($-\text{C}(\text{O})-$) có thể tạo liên kết ngang nhờ tia UV. Các màng polyimit đã được tạo liên kết ngang bao gồm các đoạn chuỗi polyme có ít nhất một phần của các đoạn chuỗi polyme này được liên kết ngang với nhau thông qua các liên kết đồng hóa trị trực tiếp có thể xảy ra nhờ tiếp xúc với bức xạ tia UV. Việc tạo liên kết ngang của các màng polyimit cung cấp cho màng độ chọn lọc được cải thiện và khả năng thẩm giảm xuống so với các màng polyimit không được tạo liên kết ngang tương ứng.

Chế phẩm dịch sệt tạo màng để điều chế các màng polyimit với khả năng thẩm cao dùng cho phân tách khí theo sáng chế bao gồm N-metylpyrrolidon (NMP) và 1,3-dioxolan mà chúng là các dung môi tốt cho polyme polyimit. Trong một số trường hợp, chế phẩm dịch sệt tạo màng để điều chế các màng polyimit với khả năng thẩm cao và độ chọn lọc cao dùng cho phân tách khí theo sáng chế cũng bao gồm axeton và isopropanol (hoặc metanol) là các dung môi không tốt đối với polyme polyimit. Các màng polyimit mới với khả năng thẩm cao và độ chọn lọc cao dùng cho phân tách khí

được mô tả theo sáng chế hoặc là ở dạng tấm mỏng (được quấn) hoặc ở dạng sợi rỗng. Trong một số trường hợp, bề mặt lớp vỏ chọn lọc của các màng polyimit được phủ một lớp vật liệu mỏng như polysiloxan, flopolyme, cao su silicon có thể hóa rắn nhờ nhiệt, hoặc cao su silicon hóa rắn trong bức xạ tia UV.

Sáng chế đề xuất quy trình phân tách ít nhất một khí từ hỗn hợp các khí sử dụng các màng polyimit mới với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả ở đây, quy trình bao gồm: (a) điều chế màng polyimit với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế có thể thấm ít nhất một khí đã nêu; (b) cho hỗn hợp khí tiếp xúc với một mặt của màng polyimit để làm cho ít nhất một khí đã nêu thấm vào màng; và (c) lấy từ phía đối diện của màng thành phần khí thấm bao gồm ít nhất một phần một khí đã nêu được thấm vào màng.

Các màng polyimit mới với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao không chỉ thích hợp cho nhiều loại phân tách lỏng, khí và hơi chẳng hạn như khử muối trong nước nhờ thẩm thấu ngược, phân tách chất lỏng không phải nước chẳng hạn như khử lưu huỳnh sâu trong xăng và nhiên liệu diesel, phân tách etanol/nước, tách hơi nước bằng màng trong hỗn hợp nước/chất hữu cơ, phân tách CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , H_2/CH_4 , O_2/N_2 , $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$, olefin/parafin, các parafin cấu trúc iso/mạch thẳng, và phân tách hỗn hợp khí nhẹ khác, nhưng cũng có thể được sử dụng cho các ứng dụng khác chẳng hạn như các ứng dụng sử dụng xúc tác và pin nhiên liệu.

Mô tả chi tiết sáng chế

Việc sử dụng màng để phân tách cả hai loại khí và lỏng là lĩnh vực kỹ thuật đang phát triển với tiềm năng đạt được lợi ích kinh tế cao do yêu cầu năng lượng thấp và có khả năng mở rộng các thiết kế màng phân tử. Các lợi thế trong kỹ thuật màng, với việc đang tiếp tục phát triển vật liệu màng mới và phương pháp mới để sản xuất màng có hiệu quả cao sẽ làm cho kỹ thuật này thậm chí còn cạnh tranh hơn so với các phương pháp truyền thống yêu cầu năng lượng cao và tốn kém ví dụ như chưng cất. Trong số các ứng dụng về các hệ thống màng phân tách khí quy mô lớn là làm giàu nitơ, làm giàu oxy, thu hồi hydro, loại bỏ hydro sulfua và cacbon đioxit ra khỏi khí thiên nhiên và tách nước trong không khí và khí thiên nhiên. Các quy trình phân tách hydrocacbon khác nhau là các ứng dụng tiềm năng cho hệ thống màng thích hợp. Màng được sử dụng trong các ứng dụng này phải có độ chọn lọc cao, độ bền cao, và

năng suất cao với một lượng chất khí hoặc chất lỏng cần xử lý lớn để đạt được các thành quả về mặt thương mại. Các màng dùng để phân tách khí đã phát triển nhanh chóng trong 25 năm qua do chúng dễ có thể xử lý để mở rộng quy mô và có các yêu cầu về mặt năng lượng thấp. Hơn 90% ứng dụng phân tách khí bằng màng liên quan đến phân tách các loại khí không ngưng tụ ví dụ như tách khí cacbon đioxit ra khỏi metan, tách khí nitơ ra khỏi không khí, và tách khí hydro ra khỏi nitơ, argon hoặc metan. Phân tách khí bằng màng là mối quan tâm đặc biệt ở các nhà máy sản xuất và tinh chế dầu mỏ, các công ty hóa chất và các nhà cung cấp khí công nghiệp. Một số ứng dụng phân tách khí bằng màng đã đạt được thành công trong thương mại hóa, bao gồm làm giàu nitơ ra khỏi không khí, loại bỏ cacbon đioxit ra khỏi khí thiên nhiên và khí sinh học và trong thu hồi dầu tăng cường.

Sáng chế đề cập đến loại màng polyimit mới có khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao dùng cho phân tách khí. Sáng chế cũng gắn liền với ứng dụng của các màng polyimit với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao này dùng để phân tách nhiều loại khí ví dụ như phân tách CO_2/CH_4 , $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$, CO_2/N_2 , phân tách olefin/parafin (ví dụ, phân tách propylen/propan), H_2/CH_4 , O_2/N_2 , phân tách các parafin có cấu tạo iso/mạch thẳng, phân tách các phân tử có cực chẳng hạn như H_2O , H_2S , và NH_3 /hỗn hợp với CH_4 , N_2 , H_2 , và các khí nhẹ khác, cũng như dùng để phân tách chất lỏng chẳng hạn như khử muối và tách hơi qua màng.

Chế phẩm dịch sệt tạo màng dùng để điều chế màng polyimit với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao dùng để phân tách khí theo sáng chế bao gồm các dung môi tốt đối với polyme polyimit có thể hòa tan hoàn toàn polyme. Các dung môi tốt điển hình để sử dụng theo sáng chế này bao gồm N-metylpyrrolidon (NMP), N,N-dimetyl axetamid (DMAC), metylen clorua, N,N-dimetylformamid (DMF), dimetyl sulfoxit (DMSO), các đioxan, 1,3-dioxolan, các hỗn hợp của chúng, các loại dung môi khác mà người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực tương ứng biết đến và các hỗn hợp của chúng. Trong một số trường hợp, chế phẩm dịch sệt tạo màng dùng để điều chế màng polyimit với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao dùng để phân tách khí theo sáng chế cũng bao gồm các dung môi không tốt đối với polyme polyimit mà chúng không thể hòa tan polyme chẳng hạn như axeton, metanol, etanol, tetrahydrofuran (THF), toluen, n-octan, n-decan, axit lactic, axit xitric, isopropanol, và hỗn hợp của chúng. Người ta tin rằng tỷ lệ theo trọng lượng thích hợp của các dung

môi được sử dụng theo sáng chế tạo nên các màng polyimide bất đối xứng với lớp vỏ chọn lọc không xốp siêu mỏng <100nm dẫn đến có khả năng thấm cao. Các màng polyimide với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế có độ thấm CO₂ ít nhất là 50 Barrer và độ chọn lọc một loại khí CO₂/CH₄ ít nhất là 15 ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất đầu vào 791 kPa.

Sáng chế đề xuất loại màng polyimide mới với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao dùng để phân tách khí. Một màng polyimide được mô tả theo sáng chế được chế tạo từ poly(3,3',4,4'-diphenylsulfon tetracarboxylic dianhydride-2,4,6-trimethyl-m-phenylenediamine) polyimide (được viết tắt là NPI-1), mà chất này được chuyển hóa từ phản ứng đa trùng ngưng của 3,3',4,4'-diphenylsulfon tetracarboxylic dianhydride (DSDA) với 2,4,6-trimethyl-m-phenylenediamine (TMPDA). Các thử nghiệm thể hiện rằng màng polyimide NPI-1 này có khả năng thấm CO₂ tuyệt đối là 73,4 Barrer và độ chọn lọc khí đơn H₂/CH₄ là 25,3 ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất 791 kPa đối với phân tách CO₂/CH₄. Màng này cũng có khả năng thấm H₂ tuyệt đối là 136,6 Barrer và độ chọn lọc khí đơn H₂/CH₄ là 47,1 ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất 791 kPa đối với phân tách H₂/CH₄. Màng polyimide NPI-1 này chứa các nhóm sulfonic có thể tạo liên kết ngang nhờ tia UV.

Màng polyimide khác được mô tả theo sáng chế được chế tạo từ poly(3,3',4,4'-diphenylsulfon tetracarboxylic dianhydride-3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride-2,4,6-trimethyl-m-phenylenediamine-3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-methylene dianiline) polyimide (được viết tắt là NPI-2), mà chất này được chuyển hóa từ phản ứng đa trùng ngưng của DSDA và 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride (BPDA) với 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-methylene dianiline (TMMDA) và TMPDA (với tỷ lệ mol DSDA:BPDA:TMMDA:TMPDA=3,06:1,02:2,00:2,00). Các kết quả thấm khí tính khiết chỉ ra rằng màng NPI-2 này có khả năng thấm CO₂ tuyệt đối là 57,5 Barrer và độ chọn lọc khí đơn CO₂/CH₄ là 20,2 ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất 791 kPa đối với phân tách CO₂/CH₄. Màng này có khả năng thấm H₂ tuyệt đối là 109,9 Barrer và độ chọn lọc khí đơn H₂/CH₄ là 38,6 ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất 791 kPa đối với phân tách H₂/CH₄. Màng NPI-2 này chứa các nhóm sulfonic có thể tạo liên kết ngang nhờ tia UV.

Màng polyimide khác nữa theo một phần của sáng chế được chế tạo từ poly(3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride-pyromellitic dianhydride-2,4,6-

trimethyl-m-phenylenediamin) polyimide (được viết tắt là NPI-3), mà chất này được chuyển hóa từ phản ứng đa trùng ngưng của 3,3',4,4'-benzophenon tetracarboxylic dianhydride (BTDA) và pyromellitic dianhydride (PMDA) với TMPDA (với tỷ lệ mol BTDA:PMDA:TMPDA=2,04:2,04:4,00). Các kết quả thẩm khí tinh khiết chỉ ra rằng màng NPI-3 này có khả năng thẩm CO_2 tuyệt đối là 179 Barrer và độ chọn lọc khí đơn CO_2/CH_4 là 15,8 ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất 791 kPa đối với phân tách CO_2/CH_4 . Màng này cũng có khả năng thẩm H_2 tuyệt đối là 256,5 Barrer và độ chọn lọc khí đơn H_2/CH_4 là 22,7 ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất 791 kPa đối với phân tách H_2/CH_4 . Màng NPI-3 này chứa các nhóm cacbonyl có thể tạo liên kết ngang nhờ tia UV.

Màng polyimide khác nữa theo một phần của sáng chế được chế tạo từ poly(3,3',4,4'-benzophenon tetracarboxylic dianhydride-pyromellitic dianhydride-2,4,6-trimethyl-m-phenylenediamin-3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-metylen dianilin) polyimide (được viết tắt là NPI-4), mà chất này được chuyển hóa từ phản ứng đa trùng ngưng của BTDA và PMDA với TMPDA và TMMDA (với tỷ lệ mol BTDA:PMDA:TMPDA:TMMDA=2,04:2,04:2,00:2,00). Các kết quả thẩm khí tinh khiết chỉ ra rằng màng NPI-4 này có khả năng thẩm CO_2 tuyệt đối là 97,0 Barrer và độ chọn lọc khí đơn CO_2/CH_4 là 17,1 ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất 791 kPa đối với phân tách CO_2/CH_4 . Màng này cũng có khả năng thẩm H_2 tuyệt đối 159,5 Barrer và độ chọn lọc khí đơn H_2/CH_4 là 28,2 ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất 791 kPa đối với phân tách H_2/CH_4 . Màng NPI-4 này chứa các nhóm cacbonyl có thể tạo liên kết ngang nhờ tia UV.

Trong một số trường hợp, các màng polyimide hiệu quả cao được mô tả theo sáng chế phải trải qua bước tạo liên kết ngang bổ sung, bằng cách tạo liên kết ngang nhờ phản ứng hóa học hoặc tia UV hoặc quy trình tạo liên kết ngang khác đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực tương ứng. Màng polyimide đã được tạo liên kết ngang có thể được điều chế bằng cách tạo liên kết ngang nhờ tia UV đối với màng polyimide thông qua việc tiếp xúc màng với bức xạ tia UV. Các polyme polyimide được sử dụng để điều chế các màng polyimide được mô tả theo sáng chế có các nhóm chức sulfonic ($-\text{SO}_2-$) hoặc cacbonyl ($-\text{C}(\text{O})-$) có thể tạo liên kết ngang nhờ tia UV. Các màng polyimide đã được tạo liên kết ngang bao gồm các đoạn chuỗi polyme với ít nhất một phần của các đoạn chuỗi polyme này được tạo liên kết ngang với nhau thông qua các liên kết cộng hóa trị có thể xảy ra trực tiếp nhờ tiếp xúc với bức xạ tia UV. Liên kết ngang của các màng polyimide cung cấp cho màng độ chọn lọc tăng lên và

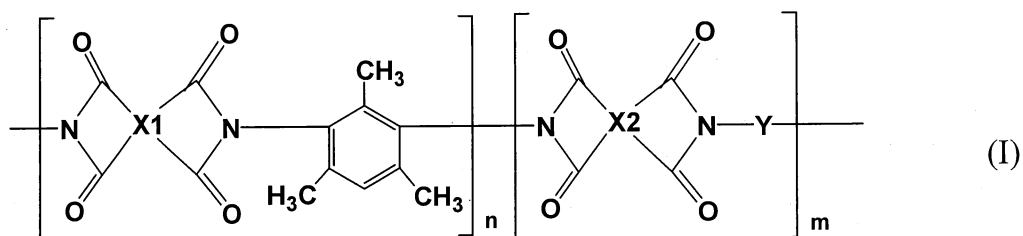
độ thấm giảm xuống so với các màng polyimide không được tạo liên kết ngang tương ứng. Các màng polyimide đã được tạo liên kết ngang nhờ tia UV được mô tả theo sáng chế có khả năng thấm CO_2 là 20 Barrer hoặc cao hơn và độ chọn lọc khí đơn đối với CO_2/CH_4 là 35 hoặc cao hơn ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất 791 kPa đối với phân tách CO_2/CH_4 .

Sự tối ưu hóa độ liên kết ngang trong màng polyimide đã được tạo liên kết ngang nhờ tia UV được mô tả theo sáng chế có thể sẽ thúc đẩy đáp ứng nhu cầu về màng với phạm vi ứng dụng phân tách khí và lỏng rộng với các đặc tính thấm và độ ổn định trong môi trường được cải thiện. Độ liên kết ngang của các màng polyimide đã được tạo liên kết ngang nhờ tia UV theo sáng chế có thể được kiểm soát bằng cách điều chỉnh khoảng cách giữa đèn chiếu tia UV và bề mặt màng, thời gian chiếu xạ UV, bước sóng UV và cường độ ánh sáng UV, v.v.. Tốt hơn là, khoảng cách từ đèn chiếu UV tới bề mặt màng nằm trong khoảng từ 0,8 đến 25,4 cm (từ 0,3 đến 10 in) với ánh sáng UV được cấp từ đèn hồ quang điện thủy ngân ở áp suất thấp hoặc trung bình công suất từ 12 W đến 450 W, và thời gian chiếu xạ UV nằm trong khoảng từ 0,5 phút đến 1 giờ. Tốt hơn là, khoảng cách từ đèn UV tới bề mặt màng nằm trong khoảng từ 1,3 đến 5,1 cm (từ 0,5 đến 2 in) với ánh sáng UV được cấp từ đèn hồ quang điện thủy ngân áp suất thấp hoặc trung bình công suất từ 12 W đến 450 W, và thời gian chiếu xạ UV trong khoảng từ 1 đến 40 phút.

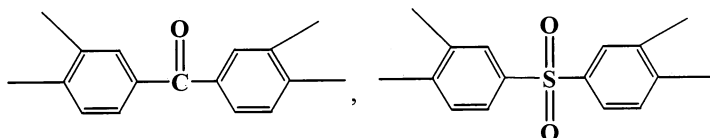
Ví dụ, màng NPI-4 đã được tạo liên kết ngang nhờ tia UV được điều chế nhờ tạo liên kết ngang thêm bằng tia UV đối với màng NPI-4 có thể tạo liên kết ngang nhờ tia UV sử dụng đèn UV từ khoảng cách nhất định và trong khoảng thời gian được chọn dựa trên các đặc tính phân tách mong muốn. Ví dụ, màng NPI-4 đã được tạo liên kết ngang nhờ tia UV có thể được điều chế từ màng NPI-4 bằng cách tiếp xúc với bức xạ tia UV sử dụng ánh sáng UV có bước sóng 254 nm tạo ra từ đèn UV với khoảng cách từ bề mặt màng tới đèn UV là 1,9 cm (0,75 in) và thời gian chiếu xạ là 10 phút ở nhiệt độ 50°C . Đèn UV được mô tả ở đây là đèn hồ quang thủy ngân vỏ thạch anh công suất 12 W với công suất điện là 12 W do Ace Glass Incorporated cung cấp. Các kết quả thấm khí tinh khiết chỉ ra rằng màng NPI-4 đã được tạo liên kết ngang nhờ tia UV có khả năng thấm CO_2 tuyệt đối là 39,3 Barrer và độ chọn lọc khí đơn CO_2/CH_4 là 41,2 ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất 791 kPa đối với phân tách CO_2/CH_4 . Màng NPI-4 đã được tạo liên kết ngang nhờ tia UV này cũng có khả năng thấm H_2 tuyệt đối là 149,8

Barrer và độ chọn lọc khí đơn H_2/CH_4 là 156,8 ở nhiệt độ $50^\circ C$ dưới áp suất 791 kPa đối với phân tách H_2/CH_4 . Các kết quả này chỉ ra rằng màng NPI-4 đã được tạo liên kết ngang nhờ tia UV có độ chọn lọc khí đơn CO_2/CH_4 và độ chọn lọc khí đơn H_2/CH_4 được gia tăng đáng kể so với màng NPI-4 không được tạo liên kết ngang.

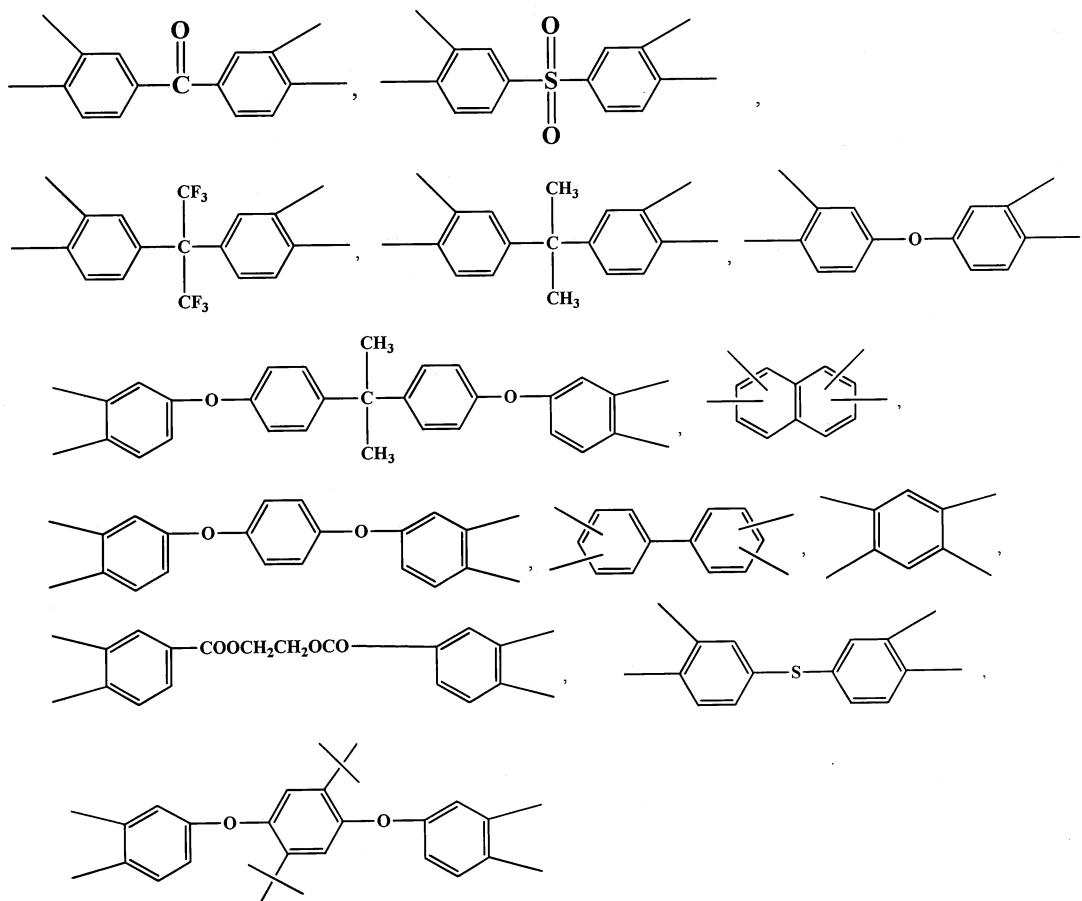
Các polyme polyimite được sử dụng để tạo các màng polyimite với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế có thể bao gồm nhiều đơn vị lặp lại thứ nhất có công thức (I):



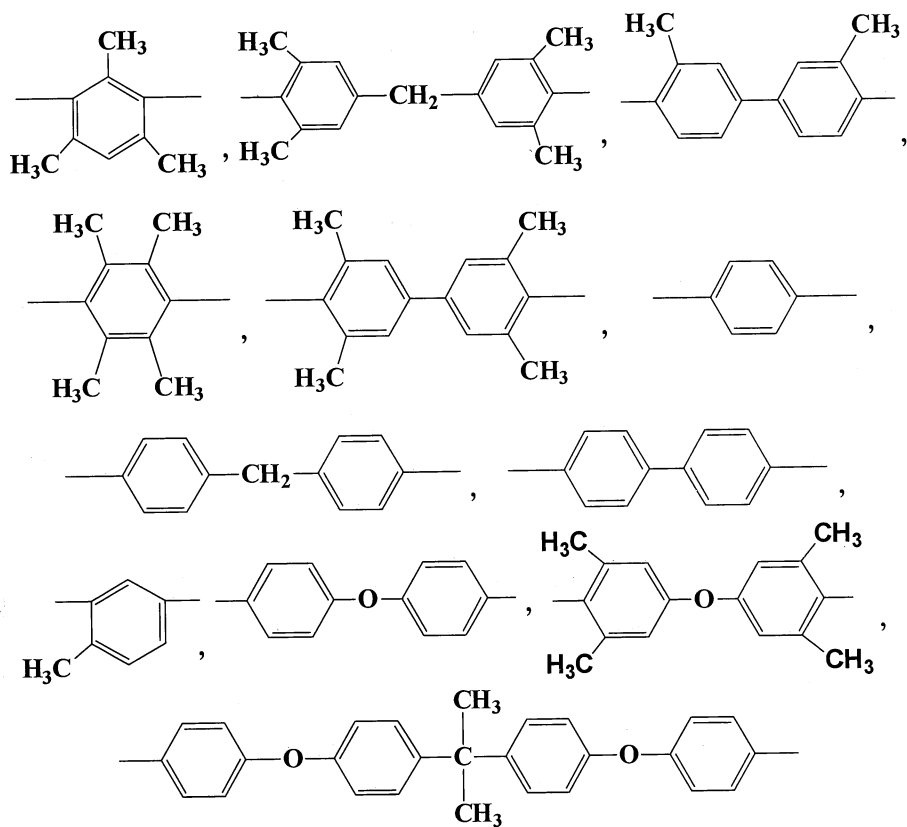
trong đó X1 được chọn từ nhóm gồm có



và các hỗn hợp của chúng. X2 được chọn từ nhóm gồm có



và các hỗn hợp của chúng. Y được chọn từ nhóm gồm có



và các hỗn hợp của chúng và n và m là các số nguyên độc lập từ 2 đến 500.

Các polyme polyimit được sử dụng để tạo ra các màng polyimit với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế có trọng lượng phân tử trung bình nằm trong khoảng từ 50000 đến 1000000 Dalton, tốt hơn là từ 70000 đến 500000 Dalton.

Một số ví dụ về các polyme polyimit được sử dụng để tạo ra các màng polyimit với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế có thể bao gồm, nhưng không bị giới hạn: poly(3,3',4,4'-diphenylsulfon tetracarboxylic dianhydrit-2,4,6-trimetyl-m-phenylenđiamin) polyimit (được viết tắt là NPI-1) được chuyển hóa từ phản ứng đa trùng ngưng của 3,3',4,4'-diphenylsulfon tetracarboxylic dianhydrit (DSDA) với 2,4,6-trimetyl-m-phenylenđiamin (TMPDA); các poly(3,3',4,4'-diphenylsulfon tetracarboxylic dianhydrit-3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydrit-2,4,6-trimetyl-m-phenylenđiamin-3,3',5,5'-tetrametyl-4,4'-metylen dianilin) polyimit được chuyển hóa từ phản ứng đa trùng ngưng của DSDA và 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydrit (BPDA) với 3,3',5,5'-tetrametyl-4,4'-metylen dianilin (TMMDA) và TMPDA (được viết tắt là NPI-2 khi tỉ lệ mol DSDA:BPDA:TMMDA:TMPDA=3,06:1,02:2,00:2,00 và được viết tắt là NPI-5 khi tỉ lệ mol DSDA:BPDA:TMMDA:TMPDA=2,04:2,04:1,00:3,00); các poly(3,3',4,4'-benzophenon tetracarboxylic dianhydrit-pyromelitic dianhydrit-2,4,6-trimetyl-m-phenylenđiamin) polyimit được chuyển hóa từ phản ứng đa trùng ngưng của 3,3',4,4'-benzophenon tetracarboxylic dianhydrit (BTDA) và pyromelitic dianhydrit (PMDA) với TMPDA (được viết tắt là NPI-3 khi tỉ lệ mol BTDA:PMDA:TMPDA=2,04:2,04:4,00 và được viết tắt là NPI-6 khi tỉ lệ mol BTDA:PMDA:TMPDA=2,45:1,63:4,00); poly(3,3',4,4'-benzophenon tetracarboxylic dianhydrit-pyromelitic dianhydrit-2,4,6-trimetyl-m-phenylenđiamin-3,3',5,5'-tetrametyl-4,4'-metylen dianilin) polyimit (được viết tắt là NPI-4) được chuyển hóa từ phản ứng đa trùng ngưng của BTDA và PMDA với TMPDA và TMMDA (tỷ lệ mol BTDA:PMDA:TMPDA:TMMDA=2,04:2,04:2,00:2,00).

Các màng polyimit được mô tả theo sáng chế có thể được sản xuất theo hình dáng thuận tiện bất kỳ chẳng hạn như tấm phẳng (hoặc cuộn xoắn), ống, sợi rỗng.

Sáng chế cũng đề cập đến màng polyme hỗn hợp bao gồm các polyme polyimit được sử dụng để tạo ra màng polyimit với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế. Theo một số phương án của sáng chế, màng polyme hỗn hợp bao

gồm các polyme polyimit được sử dụng để tạo ra các màng polyimit với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế có thể phải trải qua bước tạo liên kết ngang bổ sung để làm tăng độ chọn lọc cho màng.

Thuật ngữ “màng polyme hỗn hợp” theo sáng chế là màng được điều chế từ hỗn hợp của hai hoặc nhiều polyme. Màng polyme hỗn hợp bao gồm các polyme polyimit được sử dụng để tạo ra các màng polyimit với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế chứa hỗn hợp của hai hoặc nhiều polyme trong đó ít nhất một polyme là polyme polyimit được mô tả theo sáng chế.

Trong một số trường hợp, cần tạo liên kết ngang trong màng polyme hỗn hợp để cải thiện độ chọn lọc của màng. Màng polyme hỗn hợp được tạo liên kết ngang được mô tả theo sáng chế được điều chế bằng cách tạo liên kết ngang nhờ tia UV đối với màng polyme hỗn hợp bao gồm ít nhất một polyme polyimit được sử dụng để tạo ra màng polyimit với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế. Sau khi tạo liên kết ngang nhờ tia UV, màng polyme hỗn hợp đã được tạo liên kết ngang bao gồm các đoạn chuỗi polyme trong đó ít nhất một phần của các đoạn chuỗi polyme này được liên kết ngang với nhau thông qua các liên kết cộng hóa trị trực tiếp có thể xảy ra nhờ tiếp xúc với bức xạ tia UV. Liên kết ngang của màng polyme hỗn hợp đem lại cho các màng độ chọn lọc rất cao và độ ổn định trong hóa chất và ổn định nhiệt được cải thiện hơn so với màng polyme hỗn hợp không được tạo liên kết ngang tương ứng bao gồm ít nhất một polyme polyimit được sử dụng để tạo ra các màng polyimit với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế.

Polyme thứ hai trong màng polyme hỗn hợp bao gồm các polyme polyimit được mô tả theo sáng chế có thể được chọn từ, nhưng không giới hạn, các polysulfon; các polysulfon đã sulfonat hóa; các polyetesulfon; các polyetesulfon đã sulfonat hóa; và các polyvinylpyrrolidon. Sáng chế đề xuất quy trình phân tách ít nhất một khí ra khỏi hỗn hợp các khí sử dụng các màng polyimit mới với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế, quy trình bao gồm: (a) điều chế màng polyimit với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế có thể thấm ít nhất một khí; (b) cho hỗn hợp khí tiếp xúc với một mặt của màng polyimit bất đối xứng với khả năng thấm cao được mô tả theo sáng chế để làm cho ít nhất một khí thấm vào màng; và (c) loại bỏ hỗn hợp khí thấm bao gồm một phần ít nhất một khí bị thấm vào màng polyimit bất đối xứng từ phía đối diện của màng.

Các màng polyimit với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế đặc biệt hữu dụng trong tinh chế, phân tách hoặc hấp phụ các loại chất đặc thù trong pha lỏng hoặc pha khí. Bên cạnh phân tách các cặp khí, các màng polyimit với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế này có thể, ví dụ, được sử dụng để khử muối trong nước nhờ thẩm thấu ngược hoặc để tách các protein hoặc các hợp chất không ổn định nhiệt khác, ví dụ trong các ngành công nghiệp dược phẩm hoặc công nghệ sinh học. Các màng polyimit với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế cũng có thể được sử dụng trong thiết bị lên men và thiết bị phản ứng sinh học để chuyển các khí vào bình phản ứng và chuyển môi trường nuôi cấy tế bào ra khỏi bình. Đồng thời, các màng polyimit với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế này có thể được sử dụng để loại bỏ vi sinh vật ra khỏi luồng không khí hoặc nước, làm sạch nước và sản xuất etanol trong hệ thống lên men/tách hơi nước bằng màng liên tục, và hướng tới loại bỏ các hợp chất vi lượng hoặc các muối kim loại trong luồng không khí hoặc nước.

Các màng polyimit với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế đặc biệt hữu dụng trong các quy trình phân tách khí trong làm sạch không khí, các ngành công nghiệp hóa dầu, lọc dầu và khí thiên nhiên. Các ví dụ về các quy trình phân tách như thế bao gồm tách các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (ví dụ như toluen, xylen, và axeton) ra khỏi không khí, ví dụ như thu hồi nitơ hoặc oxy từ không khí. Các ví dụ khác về các quy trình phân tách như thế là tách CO_2 hoặc H_2S ra khỏi khí thiên nhiên, tách H_2 khỏi N_2 , CH_4 , và Ar trong dòng khí amoniac, thu hồi H_2 trong nhà máy lọc dầu, phân tách olefin/parafin chẳng hạn như phân tách propylen/propan, và phân tách các parafin có cấu trúc iso/mạch thẳng. Cặp hoặc nhóm khí đã cho bất kỳ khác nhau về kích thước phân tử, ví dụ nitơ và oxy, cacbon đioxit và metan, hydro và metan hoặc cacbon monoxit, heli và metan, có thể được phân tách sử dụng các màng polyimit với độ thấm cao được mô tả theo sáng chế. Nhiều hơn hai khí có thể được loại bỏ khỏi khí thứ ba. Ví dụ, một số thành phần khí có thể được loại bỏ chọn lọc từ khí thiên nhiên thô sử dụng màng được mô tả ở đây bao gồm cacbon đioxit, oxy, nitơ, hơi nước, hydro sulfua, heli, và các khí vi lượng khác. Một số thành phần khí có thể được chọn lọc giữ lại bao gồm các khí hydrocacbon. Khi các thành phần có thể thấm là các thành phần axit được chọn từ nhóm gồm có cacbon đioxit, hydro sulfua, và các hỗn hợp của chúng và được loại bỏ khỏi hỗn hợp hydrocacbon chẳng hạn như khí thiên

nhiên, một mô đun, hoặc ít nhất hai mô đun hoạt động song song, hoặc một loạt mô đun có thể được tận dụng để loại bỏ các thành phần axit. Ví dụ, khi sử dụng một mô đun, áp suất của khí nguyên liệu có thể thay đổi từ 275 kPa đến 7,5 MPa (từ 25 đến 4000 psig). Độ chênh lệch áp suất ngang qua màng có thể thấp đến 70 kPa hoặc cao đến 14,5 MPa (10 psi hoặc cao đến 2100 psi) phụ thuộc vào nhiều yếu tố như màng được sử dụng cụ thể, tỷ lệ chảy của dòng vào và độ sẵn sàng của máy nén để nén dòng thấm nếu cần phải nén. Độ chênh lệch áp suất lớn hơn 14,5 MPa (2100 psi) có thể phá hủy màng. Độ chênh lệch áp suất ít nhất là 0,7 MPa (100 psi) được ưu tiên vì các mức chênh lệch áp suất thấp hơn có thể đòi hỏi nhiều mô đun, nhiều thời gian và nén dòng sản phẩm trung gian. Nhiệt độ hoạt động của quy trình có thể thay đổi phụ thuộc vào nhiệt độ của dòng nguyên liệu và phụ thuộc vào các điều kiện nhiệt độ môi trường. Tốt hơn là nhiệt độ hoạt động hiệu quả của màng theo sáng chế sẽ nằm trong khoảng từ -50°C đến 150°C. Tốt hơn là, nhiệt độ hoạt động hiệu quả của các màng polyimide với độ thấm cao theo sáng chế sẽ nằm trong khoảng từ -20° đến 100°C, và tốt nhất là, nhiệt độ hoạt động hiệu quả của các màng theo sáng chế sẽ nằm trong khoảng từ 25° đến 100°C.

Các màng polyimide với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế cũng đặc biệt hữu dụng trong các quy trình phân tách khí/hơi trong các ngành công nghiệp hóa chất, hóa dầu, dược phẩm và các ngành công nghiệp liên kết để loại bỏ hơi hữu cơ ra khỏi dòng khí, ví dụ, trong xử lý khí thải để thu hồi các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi để đáp ứng các quy định về khí sạch, hoặc trong mạch xử lý trong các 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 về các quy trình phân tách khí/hơi trong đó các màng polyimide với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao và được mô tả theo sáng chế có thể được sử dụng là phân tách hơi hydrocacbon ra khỏi hydro trong các nhà máy lọc dầu và khí, để làm ngưng tụ hydrocacbon trong khí thiên nhiên (tức là, để giảm điểm đóng sương của hydrocacbon về dưới nhiệt độ của ống dẫn ra ngoài thấp nhất có thể sao cho các hydrocacbon lỏng không bị phân tách trong đường ống dẫn), để kiểm soát số lượng metan trong khí nhiên liệu cho các động cơ khí và tua bin khí, và để thu hồi xăng. Các màng polyimide với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế có thể kết hợp với loại chất có thể hấp phụ mạnh đối với các khí nhất định (ví dụ, các porphyrin coban hoặc các phthaloxyanin đối với O₂ hoặc bạc

(I) đối với etan) để tạo thuận lợi khi vận chuyển chúng qua màng.

Màng polyimit với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế cũng có ứng dụng trung gian để tập trung các olefin trong dòng parafin/olefin dùng cho ứng dụng cracking olefin. Ví dụ, các màng polyimit với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế có thể được sử dụng để phân tách propylen/propan để làm tăng nồng độ của dòng thoát ra trong phản ứng khử hydro hóa xúc tác để sản xuất propylen từ propan và isobutylen từ isobutan. Do đó, số lượng giai đoạn của bộ tách propylen/propan đòi hỏi thu được propylen dạng polyme có thể được giảm xuống. Ứng dụng khác đối với màng polyimit với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế là để phân tách isoparafin và parafin mạch thẳng trong quá trình đồng phân hóa parafin trong ánh sáng và MaxEneTM, quy trình để tăng nồng độ của parafin mạch thẳng (n-parafin) trong nguyên liệu naphta, mà sau đó có thể được chuyển thành etylen.

Các màng polyimit với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế cũng có thể hoạt động được ở nhiệt độ cao để tạo độ chênh lệch điểm đọng sương thích hợp cho làm giàu khí thiên nhiên (ví dụ, loại bỏ CO₂ ra khỏi khí thiên nhiên). Các màng polyimit với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế có thể được sử dụng hoặc là trong màng một giai đoạn hoặc là ở màng giai đoạn một và/hoặc giai đoạn hai trong hệ thống màng hai giai đoạn trong làm giàu khí thiên nhiên. Màng polyimit với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế có độ chọn lọc cao, khả năng thấm cao, độ ổn định cơ học cao, và độ ổn định nhiệt và hóa chất cao cho phép màng có thể hoạt động được mà không cần hệ thống tiền xử lý tốn kém. Do hạn chế về hệ thống tiền xử lý và giảm đáng kể diện tích màng, quy trình mới có thể tiết kiệm được chi phí vốn đáng kể và giảm thiểu vết tiếp xúc màng.

Các màng polyimit với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế cũng có thể được sử dụng trong phân tách hỗn hợp chất lỏng bằng tách hơi qua màng, chẳng hạn như loại bỏ các hợp chất hữu cơ (ví dụ, các rượu, các phenol, các hydrocacbon clo hóa, các pyridin, các xeton) ra khỏi nước chẳng hạn như nước thải hoặc dịch xử lý. Màng chọn lọc etanol sẽ được sử dụng để làm tăng nồng độ etanol trong các dung dịch etanol loãng tương ứng (5-10% etanol) thu được từ các quy trình lên men. Ví dụ về phân tách pha lỏng khác sử dụng các màng polyimit với khả năng

thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế là tách lưu huỳnh sâu đối với xăng và nhiên liệu diesel bằng quy trình tách hơi qua màng tương tự với quy trình được mô tả trong US 7,048,846, được kết hợp toàn bộ ở đây nhằm mục đích tham khảo. Màng polyimide với khả năng thấm cao và độ chọn lọc cao được mô tả theo sáng chế có tính chọn lọc đối với các phân tử chứa lưu huỳnh sẽ được sử dụng để lựa chọn loại bỏ các phân tử chứa lưu huỳnh ra khỏi dòng hydrocarbon từ phản ứng cracking xúc tác lỏng (fluid catalytic cracking (FCC)) và dòng hydrocarbon naphta khác. Các ví dụ về phân tách pha lỏng khác bao gồm phân tách một thành phần hữu cơ ra khỏi thành phần hữu cơ khác, ví dụ phân tách các đồng phân của các hợp chất hữu cơ. Các hỗn hợp của các hợp chất hữu cơ có thể được phân tách sử dụng các màng polyimide với khả năng thấm cao được mô tả theo sáng chế bao gồm: etylaxetat-etanol, dietylete-etanol, axit axetic-etanol, benzen-etanol, cloroform-etanol, clorofom-metanol, axeton-isopropylete, allyl alcohol-allylete, allyl alcohol-xyclohexan, 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 đây được thực hiện để minh họa một hoặc nhiều phương án ưu tiên của sáng chế, nhưng không giới hạn các phương án đó. Nhiều biến thể có thể được thực hiện đối với các ví dụ sau đây đều thuộc phạm vi của sáng chế.

Ví dụ 1

Điều chế màng phim polyimide mật độ dày sử dụng poly(3,3',4,4'-diphenylsulfon tetracarboxylic dianhydrit-2,4,6-trimetyl-m-phenylenđiamin) polyimide (NPI-1)

Poly(3,3',4,4'-diphenylsulfon tetracarboxylic dianhydrit-2,4,6-trimetyl-m-phenylenđiamin) polyimide thom (được viết tắt là NPI-1) chứa các nhóm sulfonic có thể tạo liên kết ngang nhờ tia UV được tổng hợp từ 3,3',4,4'-diphenylsulfon tetracarboxylic dianhydrit (DSDA) và 2,4,6-trimetyl-m-phenylenđiamin (TMPDA) trong dung môi có cực DMAc (Dimetylaxetamid) bằng quy trình hai bước liên quan đến sự tạo ra poly(amic axit) tiếp theo quy trình imidazol hóa dung dịch. Anhydrit axetic được sử dụng như là tác nhân dehydrat hóa và pyridin được sử dụng như là xúc tác imidazol hóa cho phản ứng imidazol hóa dung dịch. Ví dụ, bình đáy tròn ba cổ

dung tích 250 mL được trang bị với ống dẫn vào nitơ và con khuấy cơ học được nạp 10,5g TMPDA và 42gDMAc. Ngay khi TMPDA được hòa tan hoàn toàn, thêm 25,8g bột DSDA rắn vào dung dịch TMPDA từng đợt trong khi khuấy. 50g đimetylaxetamit (DMAc) được bổ sung vào dung dịch sau khi bột TMPDA được thêm vào. Hỗn hợp phản ứng được khuấy cơ học trong thời gian 24 giờ ở nhiệt độ môi trường để thu được dung dịch poly(amic axit) nhớt. Sau đó bổ sung 14,7g anhydrit axetic từ từ vào hỗn hợp phản ứng trong khi khuấy, sau đó bổ sung 22,8g pyridin vào hỗn hợp phản ứng. Hỗn hợp phản ứng được khuấy cơ học thêm 2 giờ ở nhiệt độ 90°C để tạo ra polyimit được gọi là NPI-1 để dùng cho ứng dụng này. Sản phẩm NPI-1 ở dạng sợi mịn được thu hồi bằng cách kết tủa từ hỗn hợp phản ứng trong lượng lớn hỗn hợp metanol và axeton với tỷ lệ thể tích 1:1. Các sợi polyimitNPI-1 thu được sau đó được rửa kỹ với metanol và sấy khô trong lò chân không ở nhiệt độ 100°C trong thời gian 24 giờ.

Màng phim polyme NPI-1 mật độ dày được điều chế như sau: hòa tan 12,0g polyimit NPI-1 trong hỗn hợp dung môi chứa 19,5g NMP (N-Metylpyrrolidon) và 13,7g 1,3-dioxolan. Hỗn hợp được khuấy cơ học trong thời gian 2 giờ để tạo ra dịch sệt để đúc đồng nhất. Dịch sệt để đúc đồng nhất thu được được lọc và để khử khí qua đêm. Màn hình polyme NPI-1 dày được điều chế từ dịch sệt để đúc không có bột trên tấm kính sạch sử dụng lưới dao chống kết dính với khe hở 20-mil (1/1000 inso). Màn hình cùng với tấm kính sau đó được đặt vào trong lò chân không. Các dung môi được loại bỏ bằng cách tăng dần độ chân không và nhiệt độ của lò chân không. Cuối cùng, màng được sấy khô ở nhiệt độ 200°C dưới chân không trong thời gian ít nhất là 48 giờ để loại bỏ hoàn toàn dung môi dư để tạo ra màng polyme dưới dạng màng phim mật độ dày.

Ví dụ 2

Đánh giá hiệu quả phân tách CO₂/CH₄ và H₂/CH₄ của màng NPI-1 điều chế được trong ví dụ 1

Màng NPI-1 ở dạng màng phim mật độ dày được thử nghiệm đối với các quá trình phân tách CO₂/CH₄ và H₂/CH₄ ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất cấp khí sạch là 791 kPa (100 psig). Các kết quả thể hiện rằng màng NPI-1 mới có khả năng thấm tuyệt đối là 73,4 Barrer (1 Barrer=10⁻¹⁰cm³ (STP) cm/cm²s (cm Hg)) và độ chọn lọc khí đơn CO₂/CH₄ là 25,3 ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất 791 kPa đối với quá trình phân tách

CO₂/CH₄. Màng này cũng có khả năng thấm H₂ tuyệt đối là 136,6 Barrer và độ chọn lọc khí đơn H₂/CH₄ là 47,1 ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất 791 kPa đối với phân tách H₂/CH₄.

Ví dụ 3

Điều chế màng polyimit NPI-1 sợi rỗng sử dụng polyimit NPI-1 điều chế được trong Ví dụ 1

Điều chế dịch sệt tạo sợi rỗng chứa 29,7g polyimit NPI-1 từ Ví dụ 1, 62,86g NMP, 8,48g 1,3-dioxolan, 2,51g isopropanol, và 2,51g axeton. Dịch sệt tạo sợi được ép đùn ở tốc độ chảy 2,6 mL/phút thông qua ống định hình ở nhiệt độ tạo sợi là 50°C. Dịch tạo lỗ chứa 10% trọng lượng là nước trong NMP được bơm vào lõi của sợi ở tốc độ chảy là 0,8 mL/phút đồng thời với việc ép đùn dịch sệt tạo sợi. Sợi mới tạo ra đi qua khe hở không khí có độ dài 5cm ở nhiệt độ phòng với độ ẩm 25%, và sau đó được ngâm vào bể nước đông tụ ở nhiệt độ 21°C và được quấn ở tốc độ 8,0 m/phút. Sợi ướt nước được ủ trong bể nước nóng ở nhiệt độ 85°C trong thời gian 30 phút. Sợi làm ướt bằng nước đã được ủ sau đó lần lượt được trao đổi với metanol và hexan ba lần và trong thời gian 30 phút mỗi lần, sau đó được sấy khô ở nhiệt độ 100°C trong lò trong thời gian 1 giờ để tạo ra màng NPI-1 sợi rỗng.

Ví dụ 4

Tổng hợp poly(3,3',4,4'-diphenylsulfon tetracarboxylic dianhydrit-3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydrit-2,4,6-trimetyl-m-phenylenđiamin-3,3',5,5'-tetrametyl-4,4'-metylen dianilin) (sau đây được gọi là NPI-2)

Polyimit thơm, poly(3,3',4,4'-diphenylsulfon tetracarboxylic dianhydrit-3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydrit-2,4,6-trimetyl-m-phenylenđiamin-3,3',5,5'-tetrametyl-4,4'-metylen dianilin) (sau đây được gọi là NPI-2) chứa các nhóm sulfonic có thể tạo liên kết ngang nhờ tia UV, được tổng hợp nhờ phản ứng đa trùng ngưng của DSDA và 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydrit (BPDA) với 3,3',5,5'-tetrametyl-4,4'-metylen dianilin (TMMDA) và TMPDA (với tỷ lệ mol DSDA:BPDA:TMMDA:TMPDA=3,06:1,02:2,00:2,00) trong dung dịch phân cực DMAc. Bình đáy tròn ba cổ dung tích 500 mL được trang bị với ống dẫn nitơ vào và con khuấy cơ khí được nạp 17,8g TMMDA, 10,5g TMPDA, và 60g DMAc. Ngay khi TMMDA và TMPDA được hòa tan hoàn toàn, 38,3g DSDA và 10,5g bột BPDA rắn

được bổ sung vào dung dịch chứa TMMDA và TMPDA từng đợt trong khi khuấy. 40g DMAc được bổ sung vào dung dịch sau khi bổ sung DSDA và bột BPDA. Sau 10 phút, thêm tiếp 30g DMAc. Hỗn hợp phản ứng sau đó được gia nhiệt đến 70°C để hòa tan hoàn toàn bột. Sau khi hỗn hợp phản ứng đã nóng ở nhiệt độ 70°C trong thời gian 0,5 giờ, bổ sung thêm 130g DMAc vào hỗn hợp phản ứng. Sau đó để nguội hỗn hợp phản ứng đến nhiệt độ phòng để thu được dung dịch poly(axitamic) nhớt. Sau đó, bổ sung từ từ 31,4g anhydrit axetic vào hỗn hợp phản ứng trong khi khuấy và tiếp theo bổ sung 48,7g pyridin vào hỗn hợp phản ứng. Hỗn hợp phản ứng được khuấy cơ học thêm 2 giờ ở nhiệt độ 90°C để thu được NPI-2. Sản phẩm polyimit NPI-2 ở dạng sợi mịn được thu hồi bằng cách kết tủa từ từ hỗn hợp phản ứng trong một lượng lớn metanol. Các sợi polyimit NPI-2 thu được sau đó được rửa kỹ với metanol và được sấy khô trong lò chân không ở nhiệt độ 100°C trong thời gian 24 giờ.

Ví dụ 5

Điều chế màng NPI-2 dạng phim mật độ dày

Màng NPI-2 dạng phim mật độ dày được điều chế như sau: 7,0g polyimit NPI-2 được hòa tan trong hỗn hợp dung môi chứa 15,5g NMP và 12,5g 1,3-dioxolan. Hỗn hợp được khuấy cơ học trong thời gian 2 giờ để tạo ra dịch sệt để đúc đồng nhất. Dịch sệt để đúc đồng nhất thu được được lọc và để khử khí qua đêm. Màng NPI-2 dạng phim mật độ dày được điều chế từ dịch sệt để đúc không có bột trên tấm kính sạch sử dụng lưới dao chống kết dính với khe hở 20-mil. Màng phim mật độ dày cùng với tấm kính sau đó được đặt vào trong lò chân không. Các dung môi được loại bỏ bằng cách tăng dần độ chân không và nhiệt độ của lò chân không. Cuối cùng, màng phim mật độ dày được sấy khô ở nhiệt độ 200°C dưới áp suất chân không trong thời gian ít nhất là 48 giờ để loại bỏ hoàn toàn các dung môi dư để tạo ra màng NPI-2 dạng phim mật độ dày.

Ví dụ 6

Điều chế màng NPI-2 dạng phim mật độ dày được tạo liên kết ngang bằng tia UV

Màng NPI-2 dạng phim mật độ dày được điều chế theo ví dụ 5 được tạo liên kết ngang bằng tia UV nhờ tiếp xúc với bức xạ tia UV sử dụng ánh sáng UV bước sóng

254 nm được tạo ra từ đèn UV với khoảng cách từ bề mặt màng NPI-2 dạng phim mật độ dày tới đèn UV là 1,9 cm (0,75 in) và thời gian chiếu xạ là 10 phút ở nhiệt độ 50°C. Đèn UV được mô tả ở đây là đèn hồ quang thủy ngân vỏ thạch anh hoạt động ở áp suất thấp công suất 12 W với công suất 12 W do Ace Glass Incorporated cung cấp.

Ví dụ 7

Tổng hợp poly(3,3',4,4'-benzophenon tetracarboxylic dianhydrit-pyromelitic dianhydrit-2,4,6-trimetyl-m-phenylendiamin) (sau đây được gọi là NPI-3)

Polyimide thơm, poly(3,3',4,4'-benzophenon tetracarboxylic dianhydrit-pyromelitic dianhydrit-2,4,6-trimetyl-m-phenylendiamin) (sau đây được gọi là NPI-3) chứa các nhóm cacbonyl có thể tạo liên kết ngang nhờ tia UV, được tổng hợp nhờ phản ứng đa trùng ngưng của 3,3',4,4'-benzophenon tetracarboxylic dianhydrit (BTDA) và pyromelitic dianhydrit (PMDA) với TMPDA (với tỷ lệ mol BTDA:PMDA:TMPDA=2,04:2,04:4,00) trong dung môi phân cực NMP. Quy trình tổng hợp NPI-3 là giống như quy trình được mô tả trong Ví dụ 4 đối với NPI-2 trừ việc sử dụng các monome và dung dịch khác để tổng hợp NPI-3.

Ví dụ 8

Điều chế màng NPI-3 dạng phim mật độ dày

Màng NPI-3 dạng phim mật độ dày được điều chế sử dụng quy trình tương tự như quy trình được mô tả trong Ví dụ 5 trừ việc sử dụng polyme khác là NPI-3 để tạo nên màng dạng phim mật độ dày.

Ví dụ 9

Điều chế màng NPI-3 dạng phim mật độ dày được tạo liên kết ngang bằng tia UV

Màng NPI-3 dạng phim mật độ dày được điều chế theo ví dụ 8 được tạo liên kết ngang bằng tia UV nhờ tiếp xúc với bức xạ tia UV sử dụng ánh sáng UV bước sóng 254 nm được tạo ra từ đèn UV với khoảng cách từ bề mặt màng NPI-3 dạng phim mật độ dày tới đèn UV là 1,9 cm (0,75 in) và thời gian chiếu xạ là 10 phút ở nhiệt độ 50°C. Đèn UV được mô tả ở đây là đèn hồ quang thủy ngân vỏ thạch anh hoạt động ở áp suất thấp công suất 12 W với công suất 12 W do Ace Glass Incorporated cung cấp.

Ví dụ 10

Các đặc tính phân tách CO_2/CH_4 và H_2/CH_4 của các màng dạng phim mật độ dày

Các khả năng thấm CO_2 , H_2 , và CH_4 (P_{CO_2} , P_{H_2} , và P_{CH_4}) và độ chọn lọc CO_2/CH_4 ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$) và H_2/CH_4 ($\alpha_{\text{H}_2/\text{CH}_4}$) của các màng dạng phim mật độ dày điều chế được theo các Ví dụ 5, 6, 8 và 9, tương ứng, được đo bởi các phép đo khí sạch ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất 790 kPa (100 psig). Các kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1: Các kết quả thử nghiệm thấm khí sạch của các màng dạng phim mật độ dày để phân tách CO_2/CH_4 và H_2/CH_4 ^a

Màng phim mật độ dày	P _{CO2} (Barrer)	$\alpha_{CO2/CH4}$	P _{H2} (Barrer)	$\alpha_{H2/CH4}$
NPI-2	57,5	20,2	109,9	38,6
NPI-2 đã được xử lý bằng UV	22,5	38,8	99,0	171
NPI-3	179,0	15,8	256,5	22,7
NPI-3 đã được xử lý bằng UV	64,1	39,8	224,1	139,2

^a Được thử nghiệm ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất khí sạch là 790 kPa (100 psig);

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} (\text{cm}^3(\text{STP}).\text{cm})/(\text{cm}^2.\text{giây}.\text{cmHg})$$

Ví dụ 11

Điều chế các màng NPI-2 dạng sợi rỗng

Dịch polyme sệt gồm có 52,1g n-methylpyrrolidinon (NMP), 7,0g 1,3-đioxolan, 2,1g 2-propanol, 2,1g axeton, và 23,4g NPI-2 polyimit được tổng hợp trong ví dụ 4 được trộn lẫn đến khi đồng nhất. Độ nhớt của dịch sệt này là 280,000 cP ở nhiệt độ 30°C. Dịch sệt này được ép đùn qua ống định hình sợi rỗng hình khuyên ở tốc độ ép nằm trong khoảng từ 0,7 đến 3,0 mL/phút. Đồng thời, dung dịch tạo lõi chứa 10 % trọng lượng là H₂O/90 % trọng lượng là NMP được chảy từ rãnh bên trong ống định hình ở tốc độ chảy nằm trong khoảng từ 0,4 đến 0,8 mL/phút để giữ cho sợi mới tạo ra không bị ép bẹp. Trong quá trình ép đùn, dịch sệt và ống định hình được kiểm soát ở nhiệt độ 50°C. Sợi mới tạo ra đi qua khe hở không khí có độ dài nằm trong khoảng từ 3 đến 10 cm và sau đó được đưa vào bể nước đông tụ ở nhiệt độ 4°C để cho phép phân lớp chất lỏng-chất lỏng và tạo ra phần xốp bất đối xứng của màng sợi rỗng. Cuối cùng, màng sợi rỗng đã hóa cứng được quấn trên trống định hình được ngâm một phần trong nước ở nhiệt độ phòng với tốc độ quấn nằm trong khoảng từ 8 đến 37 m/phút. Các màng NPI-2 sợi rỗng thu được có lớp chọn lọc dày trên bề mặt ngoài của sợi.

Các sợi rỗng mới tạo ra được xử lý trong nước 85°C trong thời gian 30 phút, sau đó được ngâm trong bể nước ở nhiệt độ phòng qua đêm. Sau đó, các sợi được ngâm trong ba thể tích metanol liên tiếp, mỗi lần trong thời gian 30 phút, sau đó ngâm trong ba thể tích hexan liên tiếp, mỗi lần trong thời gian 30 phút. Các bước này được thực hiện để loại bỏ các dung môi dư ra khỏi sợi. Tiếp theo, sợi được sấy khô trong thời gian 1 giờ ở nhiệt độ 100°C, và sau đó các bó sợi đã gắn vào các mô đun để thử nghiệm độ thấm khí. Chi tiết các điều kiện cụ thể được sử dụng cho mỗi màng NPI-2

sợi rỗng được thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ 12

Điều chế màng NPI-3 sợi rỗng

Dịch polyme sệt thứ nhất gồm có 62,6g NMP, 8,5g 1,3-đioxolan, 2,5g 2-propanol, 2,5g axeton, và 24,0g NPI-3 polyimit đã tổng hợp theo Ví dụ 7 được trộn đến khi đồng nhất. Độ nhớt của dịch sệt này là 300000 cP ở nhiệt độ 30°C. Dịch sệt này được ép đùn từ vành khuyên của ống định hình màng sợi rỗng ở tốc độ thấp nằm trong khoảng từ 0,7 đến 3,0 mL/phút. Đồng thời, dung dịch tạo lõi 10 % trọng lượng H₂O/90 % trọng lượng NMP chảy từ rãnh bên trong của ống định hình ở tốc độ nằm trong khoảng từ 0,4 đến 0,8 mL/phút để giữ cho sợi mới sinh không bị dính vào nhau. Trong quá trình ép đùn, dịch sệt và ống định hình được kiểm soát ở nhiệt độ 50°C. Sợi mới sinh đi qua khe hở không khí rộng khoảng từ 3 đến 10 cm và sau đó được đưa vào bể đông tụ bằng nước ở nhiệt độ 3°C. Cuối cùng, màng sợi rỗng đã hóa cứng được quấn lên trống định hình được ngâm một phần trong nước ở nhiệt độ phòng với tốc độ nằm trong khoảng từ 8 đến 30 m/phút. Các màng thu được có lớp chọn lọc mật độ dày trên bề mặt ngoài của sợi. Chi tiết về các điều kiện cụ thể được sử dụng cho mỗi màng NPI-3 sợi rỗng được thể hiện trong Bảng 3.

Dịch polyme sệt thứ hai gồm có 70,5g NMP, 3,5g 2-propanol, 1,2g axit lactic, và 22,5g NPI-3 tổng hợp được theo Ví dụ 7 được trộn đến khi đồng nhất. Độ nhớt của dịch sệt này là 210000 cP ở nhiệt độ 30°C. Dịch sệt này được ép đùn từ vành khuyên của ống định hình màng sợi rỗng ở tốc độ thấp nằm trong khoảng từ 0,7 đến 3,0 mL/phút. Đồng thời, dung dịch tạo lõi 10 % trọng lượng H₂O/90 % trọng lượng NMP chảy từ rãnh bên trong của ống định hình ở tốc độ nằm trong khoảng từ 0,4 đến 0,8 mL/phút để giữ cho sợi mới tạo ra không bị dính vào nhau. Trong quá trình ép đùn, dịch sệt và ống định hình được kiểm soát ở nhiệt độ 50°C. Sợi mới sinh đi qua khe hở không khí rộng khoảng từ 3 đến 10 cm và sau đó được đưa vào bể làm đông bằng nước ở nhiệt độ 5°C. Cuối cùng, màng sợi rỗng đã hóa cứng được quấn lên trống định hình được ngâm một phần trong nước ở nhiệt độ phòng với tốc độ nằm trong khoảng từ 8 đến 37 m/phút. Các màng sợi rỗng NPI-3 thu được có lớp chọn lọc mật độ dày trên bề mặt ngoài của sợi. Chi tiết về các điều kiện cụ thể được sử dụng cho mỗi màng NPI-3 sợi rỗng được thể hiện trong Bảng 4.

Các sợi rỗng mới tạo ra từ mỗi bộ màng được xử lý trong nước nóng 85°C trong thời gian 30 phút, sau đó được ngâm trong bể nước ở nhiệt độ phòng qua đêm. Sau đó, sợi được ngâm trong ba lần thể tích metanol trong thời gian 30 phút mỗi lần, tiếp theo là ngâm trong ba lần thể tích hexan liên tục trong thời gian 30 phút mỗi lần. Tiếp theo, các sợi được sấy khô trong thời gian 1 giờ ở nhiệt độ 100°C, và sau đó các bó sợi được đóng vào các mô đun để thực hiện thử nghiệm thẩm khí.

Ví dụ 13

Các đặc tính phân tách CO₂/CH₄ của màng sợi rỗng bằng polyimit NPI-2

Các màng polyimit sợi rỗng được điều chế từ polyimit NPI-2 trong Ví dụ 11 được thử nghiệm đối khả năng thẩm khí đơn CO₂ và CH₄ ở nhiệt độ 50°C với áp suất dòng vào là 790 kPa (100 psig) và áp suất thẩm là 101 kPa (0 psig). Hiệu quả của các màng này được thể hiện trong bảng 2 cùng với các điều kiện sản xuất đồng nhất cho mỗi màng. Các điều kiện sản xuất khác đối với các màng này được mô tả trong Ví dụ 11. Tất cả các màng sợi rỗng bằng polyimit NPI-2 được thể hiện trong bảng 2 gần như không có khiếm khuyết và độ chọn lọc CO₂/CH₄ gần bằng hoặc cao hơn độ chọn lọc tuyệt đối của màng phim mật độ dày NPI-2.

Bảng 2: Hiệu quả thẩm một loại khí CO₂/CH₄ của các màng sợi rỗng NPI-2

Số thứ tự màng	Khe hở không khí (cm)	Tốc độ dịch sệt (mL/phút)	Tốc độ tạo lỗ (mL/phút)	Tốc độ quán (m/phút)	Một loại khí	
					P _{CO2/L} (A.U.)	$\alpha_{\text{CO2/CH4}}$
1	10	0,7	0,4	8,0	21,2	38,6
2	5	0,7	0,4	8,0	16,6	22,8
3	10	2,6	0,8	23,5	33,5	27,9
4	7	2,6	0,8	23,5	31,8	25,7
5	3	2,6	0,8	23,5	30,2	15,3
6	10	3,0	0,6	23,5	22,5	34,4
7	7	3,0	0,6	23,5	22,3	23,8
8	7	3,0	0,6	30,2	24,0	26,9
9	7	3,0	0,6	36,9	26,2	26,4
10	3	3,0	0,6	23,5	33,9	20,9
11	3	3,0	0,6	23,5	33,9	20,9

$$(1 \text{ A.U.} = 1 \text{ ft}^3 (\text{STP})/\text{giờ} \cdot \text{ft}^2 \cdot 100 \text{ psi})$$

Ví dụ 14

Các đặc tính phân tách CO_2/CH_4 của các màng NPI-3 sợi rỗng

Các màng polyimit sợi rỗng được điều chế từ NPI-3 trong Ví dụ 12 được thử nghiệm khả năng thấm khí đơn đối với CO_2 và CH_4 ở nhiệt độ 50°C với áp suất dòng vào là 790 kPa (100 psig) và áp suất thấm là 101 kPa (0 psig). Hai bộ màng NPI-3 sợi rỗng khác nhau được điều chế sử dụng các chế phẩm dịch sệt tạo màng khác nhau, như được mô tả trong ví dụ 12. Hiệu quả của các màng này được thể hiện trong các bảng 3 và 4 cùng với các điều kiện sản xuất thống nhất cho mỗi màng. Các điều kiện sản xuất khác cho các màng này được mô tả trong Ví dụ 12. Tất cả các màng polyimit NPI-3 sợi rỗng được thể hiện trong các bảng 3 và 4 gần như không có khuyết điểm có độ chọn lọc CO_2/CH_4 cao hơn độ chọn lọc tuyệt đối của các màng NPI-2 sợi rỗng.

Bảng 3: Hiệu quả thấm khí đơn CO_2/CH_4 của các màng NPI-3 sợi rỗng sử dụng dịch sệt tạo màng gồm có 62,6g NMP, 8,5g 1,3-dioxolan, 2,5g 2-propanol, 2,5g axeton, và 24,0g polyimit NPI-3

Số thứ tự màng	Khe hở không khí (cm)	Tốc độ dịch sệt (mL/phút)	Tốc độ tạo lỗ (mL/phút)	Tốc độ quần (m/phút)	Một loại khí	
					$P_{\text{CO}_2/\text{L}}$ (A.U.)	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
12	10	0,7	0,4	8,0	8,8	35,8
13	10	2,6	0,8	23,5	15,5	29,7
14	7	2,6	0,8	3,5 ²	5,8	1,6 ²
15	3	2,6	0,8	3,5 ²	0,5	0,5 ³
16	7	3,0	0,6	3,5 ²	6,4	7,2 ²
17	7	3,0	0,6	0,2 ³	9,8	1,4 ²
18	3	3,0	0,6	3,5 ²	7,2	0,7 ²

$$(1 \text{ A.U.} = 1 \text{ ft}^3 (\text{STP})/\text{giờ} \cdot \text{ft}^2 \cdot 100 \text{ psi})$$

Bảng 4: Hiệu quả thẩm khí đơn CO₂/CH₄ của các màng NPI-3 sợi rỗng được điều chế sử dụng dịch sệt tạo màng gồm có 70,5g NMP, 3,5g 2-propanol, 1,2g axit lactic, và 22,5g NPI-3

Số thứ tự màng	Khe hở không khí	Tốc độ dịch sệt	Tốc độ tạo lõi	Tốc độ quần	Một loại khí	
					P _{CO2} /L	
	(cm)	(mL/phút)	(mL/phút)	(m/phút)	(A.U.)	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
19	10	0,7	0,4	8,0	17,3	25,1
20	10	2,6	0,8	23,5	21,3	26,1
21	7	2,6	0,8	23,5	20,4	25,1
22	10	3,0	0,6	23,5	23,3	21,3
23	7	3,0	0,6	23,5	20,9	22,7
24	7	3,0	0,6	30,2	17,3	30,0
25	3	3,0	0,6	23,5	23,5	23,6

(1 A.U. = 1 ft³ (STP)/giờ · ft² · 100 psi)

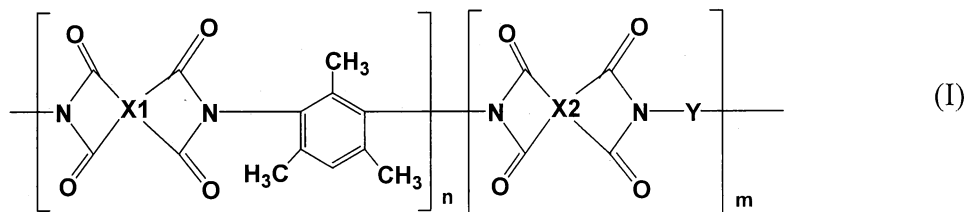
Ví dụ 15

Điều chế màng phim mật độ dày hỗn hợp NPI-2/PES

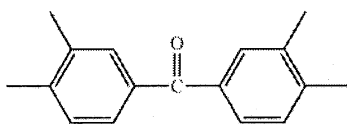
Màng phim mật độ dày hỗn hợp của polyimide NPI-2 và polyetanesulfon (PES) được chế tạo như sau: 3,5g polyimide NPI-2 và 3,5g PES được hòa tan trong hỗn hợp dung môi gồm 15,5g NMP và 12,5g 1,3-dioxolan. Hỗn hợp được khuấy cơ học trong thời gian 2 giờ để tạo ra dịch sệt để đúc đồng nhất. Dịch sệt để đúc đồng nhất thu được được lọc và để tách khí qua đêm. Màng phim mật độ dày NPI-2/PES được chế tạo từ dịch sệt để đúc không có bọt trên tấm kính sạch sử dụng lưới dao chống kết dính với khe hở 20-mil. Màng phim mật độ dày cùng với tấm kính sau đó được đặt trong lò chân không. Các dung môi được loại bỏ bằng cách tăng dần độ chân không và nhiệt độ của lò chân không. Cuối cùng, màng phim mật độ dày được sấy khô ở nhiệt độ 200°C dưới áp suất chân không trong thời gian ít nhất là 48 giờ để loại bỏ hoàn toàn các dung môi dư để tạo ra màng phim mật độ dày hỗn hợp NPI-2/PES.

YÊU CẦU BẢO HỘ

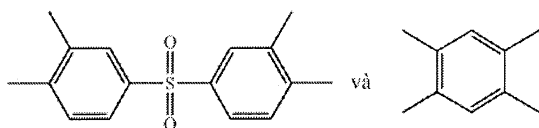
1. Màng phân tách khí polyimit bao gồm polyme polyimit thơm chứa nhiều đơn vị lặp lại thứ nhất có công thức (I)



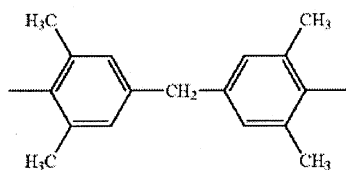
trong đó X1 là



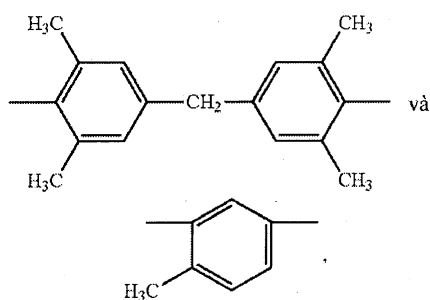
X2 là hỗn hợp của



Y là

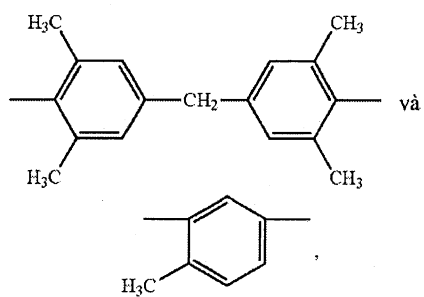


hoặc hỗn hợp của



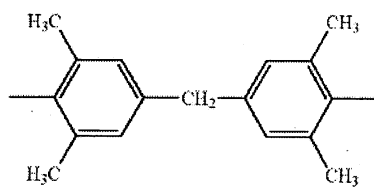
trong đó n và m là các số nguyên độc lập từ 2 tới 500.

2. Màng phân tách khí polyimit theo điểm 1, trong đó Y là hỗn hợp của



trong đó n và m là các số nguyên độc lập từ 2 tới 500.

3. Màng phân tách khí polyimit theo điểm 1, trong đó Y là



và trong đó n và m là các số nguyên độc lập từ 2 tới 500.