

聚酰亚胺共聚物和膜、它们的制备方法和用途
以及提纯氮气的系统和方法

技术领域

- 5 本申请涉及聚酰亚胺共聚物及其制备方法。
- 本申请还涉及由聚酰亚胺共聚物制备的膜、制备所述膜的方法和
使用所述膜分离气体的方法和用途。
- 本申请还涉及提纯氮气的系统及方法。

10 背景技术

 气体膜分离是一种“绿色技术”。与吸附、吸收、深冷分离等传统分离技术相比，膜分离技术具有分离效率高、能耗低、操作简单等优点，是未来气体分离的一种主流技术，在天然气脱氮、氢气纯化、脱碳等领域有着广泛的应用前景。

- 15 聚酰亚胺同时具有高渗透性和选择性，是一种理想的气体分离膜材料。虽然聚酰亚胺在用于分离膜方面已经获得了一定的进步，但是寻求渗透性和/或选择性更好且热稳定性、机械稳定性、化学稳定性和/或成膜性良好的聚酰亚胺材料，仍然是人们关注的热点。

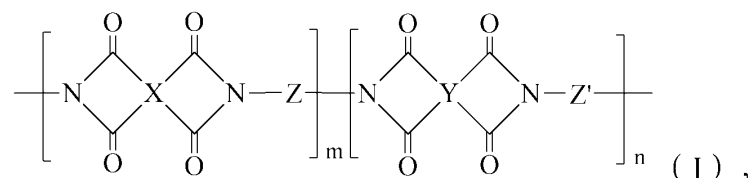
- 氮气的化学性质极为稳定，且具有很强的扩散性、良好的导热性、
20 低溶解度及低蒸发潜热等特殊性质，是一种非常重要的工业气体。由于其独特的性质，氮气在低温、航天、电子工业、生物医药、核设施等领域应用广泛。目前氮气提纯精制工艺为深冷工艺。深冷工艺进行天然气提氮的过程中存在着设备设计制造要求苛刻，建设和运行成本较高、设备庞大、能耗高等问题。因此，人们在不断寻求提纯氮气的新系统和新工艺。
25

发明内容

 本申请提供了一种聚酰亚胺无规共聚物。本发明提供的聚酰亚胺

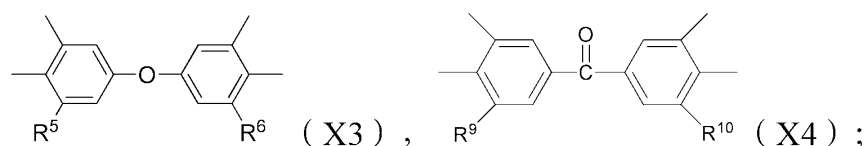
无规共聚物具有良好的渗透性与选择性。

本发明第一方面提供一种聚酰亚胺无规共聚物，所述共聚物具有式 (I) 所示的结构：



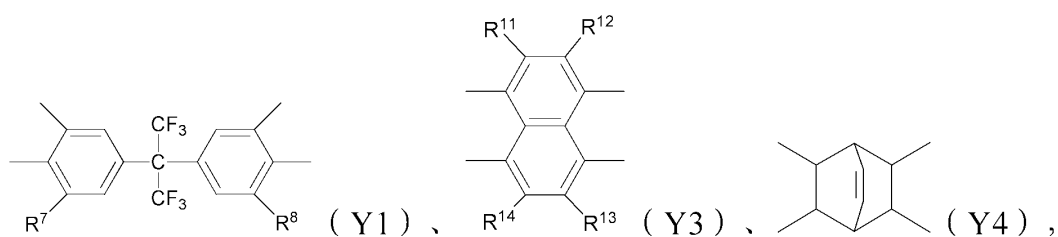
5 式 (I) 中，m 和 n 各自独立地为 10-2000 的整数；

X 选自式 (X3) 和 (X4) 中的任意一种；



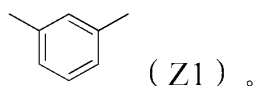
式 (X3) 和式 (X4) 中， R^5 、 R^6 、 R^9 和 R^{10} 各自独立地为 H、任选被取代的 C1-C4 的烷基、任选被取代的 C6-C10 的芳基；

10 Y 选自式 (Y1)、(Y3)、(Y4) 和蝶烯基结构中的任意一种；



式 (Y1) 和 (Y3) 中， R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 各自独立地为 H、任选被取代的 C1-C4 的烷基、任选被取代的 C6-C10 的芳基；

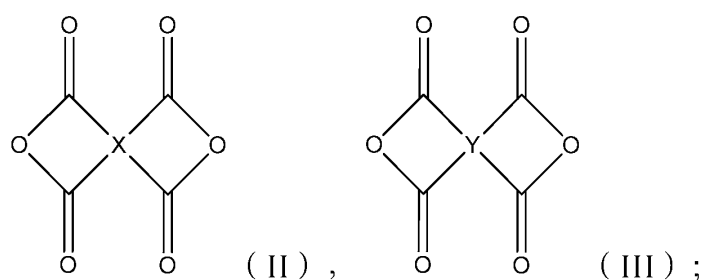
Z 和 Z' 各自独立地选自蝶烯基结构和任选被取代的式 (Z1)；



15

本发明第二方面提供一种制备第一方面的聚酰亚胺无规共聚物的方法，所述方法包括以下步骤：

(1) 在第一溶剂存在下，将包含式 (II) 所示的二酐单体和式 (III) 所示的二酐单体的混合物与二胺单体混合，进行缩聚反应，得到聚酰
20 胺酸；



(2) 将步骤(1)得到的聚酰胺酸进行酰亚胺化, 得到聚酰亚胺无规共聚物。

在第二方面中, 所述 X 和 Y 是如第一方面中所限定, 并且所述二
5 胺单体对应于 $\text{NH}_2\text{-Z-NH}_2$ 和 $\text{NH}_2\text{-Z'-NH}_2$, 其中 Z 和 Z' 是如第一方面中所限定。

本发明第三方面提供一种由前述第二方面所述的方法制得的聚酰亚胺无规共聚物。

本发明第四方面提供一种膜, 所述膜由第一方面的聚酰亚胺无规
10 共聚物制备。根据一些实施方案, 所述膜是分离膜, 优选气体分离膜。根据一些优选实施方案, 所述膜是中空纤维膜。

本发明第五方面提供第一方面或第三方面所述的聚酰亚胺无规共聚物或第四方面所述的膜在气体分离中的应用。

本发明第六方面提供制备聚酰亚胺基中空纤维膜的方法, 所述方
15 法包括以下步骤:

(1) 制备包含第一或第三方面的聚酰亚胺的铸膜液;

(2) 将内芯液和铸膜液挤出, 然后经固化得到中空纤维膜前体;

(3) 将所述中空纤维膜前体进行收卷和萃取后得到所述聚酰亚胺基中空纤维膜。

20 本发明第七方面提供一种提纯氨气的系统, 该系统包括催化脱氢分离单元、聚合物膜分离单元以及钯膜分离单元。优选地, 所述催化脱氢分离单元包括催化氧化装置和吸附装置。根据一些实施方案, 所述聚合物膜分离单元包括本发明第四方面的膜。

本发明第八方面提供一种提纯氨气的方法, 该方法包括: 将原料

气依次进行催化脱氢分离、聚合物膜分离以及钯膜脱氢分离，得到纯化的氦气。根据一些实施方案，所述聚合物膜分离包括使用本发明第四方面的膜。

5 本发明提供了一种由两种特定结构的二酐与特定结构的二胺作为单体缩聚得到的聚酰亚胺无规共聚物。出人意料地发现，本发明的聚酰亚胺中的结构单元的选择使得由本发明的聚酰亚胺共聚物制备的膜（例如中空纤维膜）具有优异的气体渗透性能和/或选择性，尤其是针对 He 和/或 H₂。而且，本发明的聚酰亚胺无规共聚物的其他性能，包括热稳定性、机械稳定性、化学稳定性以及成膜性，良好。

10 本发明提供的聚酰亚胺基中空纤维膜具有薄致密层（分离层）以及海绵孔结构的支撑层。孔隙率高的支撑层和薄的分离层可有效降低阻力，提高膜的渗透速率。另外，所述聚酰亚胺基中空纤维膜具有高机械强度例如抗压强度。本发明提供的中空纤维膜制备方法中，可得到双峰分布的孔尺寸分布，实现对气体分子的精准筛分。本发明中，
15 通过干-湿纺相转化方法制备了不对称超薄聚酰亚胺中空纤维膜，其致密层厚度可以控制在 1μm 以下，而支撑层具有高孔隙率。本发明提供的中空纤维膜适用于气体混合物的分离，包括但不限于 CO₂ 和 CH₄，O₂ 和 N₂，He 和 N₂，He 和 CH₄，CO₂ 和 N₂，He 和 CO₂，H₂ 和 N₂，H₂ 和 CH₄，H₂ 和 CO₂ 的分离等，优选适于氦气或氢气的提纯。

20 本发明通过将聚合物膜分离技术与催化氧化脱氢、钯膜分离工艺进行组合，可以以天然气、页岩气、多级闪蒸气等作为原料气，制备高纯氦气（5N 或 6N 级氦气）。本发明的氦气纯化方法包括首先通过催化氧化，将原料气中的氢气转化 H₂O 等并通过碱式吸附干燥工艺初步去除；随后应用一级或多级聚合物膜分离工艺对氦气进行提纯获得
25 粗氦气；得到的粗氦气经钯膜脱氢分离使其中微量氢气得以去除，被进一步提纯至超纯级别。本发明的氦气纯化方法可在温和的温度、压力条件下，将氦气提至 5N 级别或 6N 级别，降低了提纯氦气过程中的能耗和设备要求，使得氦气制备过程简单经济，连续稳定。

附图说明

图 1 是制备例 2 中制备的聚酰亚胺无规共聚物的红外光谱图；

图 2 是制备例 3 中制备的聚酰亚胺无规共聚物的红外光谱图；

5 图 3 是制备例 4 中制备的聚酰亚胺无规共聚物的红外光谱图；

图 4 是中空纤维膜制备实施例 2 制备的聚酰亚胺基中空纤维膜的断面扫描电镜图；

图 5 是中空纤维膜制备实施例 3 制备的聚酰亚胺基中空纤维膜的断面扫描电镜图；

10 图 6 是中空纤维膜制备实施例 12 制备的聚酰亚胺基中空纤维膜的断面扫描电镜图；

图 7 是对比中空纤维膜制备实施例 S2 制备的聚酰亚胺基中空纤维膜的断面扫描电镜图；

图 8 是中空纤维膜制备实施例 1 制备的聚酰亚胺基中空纤维膜的¹H NMR 谱图；

图 9 是由制备例 4 和制备例 10 的聚酰亚胺共聚物制得的平板均质膜的孔尺寸分布，其中圆点代表的曲线是制备例 10，方块代表的曲线是制备例 4。

20 具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

在本发明中，“室温”是指约 20℃ 至约 25℃。

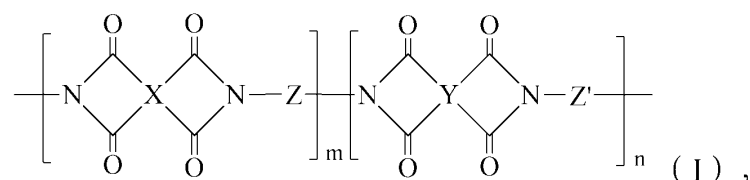
在本发明中，本发明中所述的压力，没有特殊说明时均为表压。

在本发明中，术语“和/或”涵盖“和”以及“或”。以“和/或”限

定的元素表示涵盖其中任一个及其任意组合。例如，A 和/或 B 涵盖 A、B 和 A+B。A、B 和/或 C 则涵盖 A、B、C、A+B、A+C、B+C 以及 A+B+C。

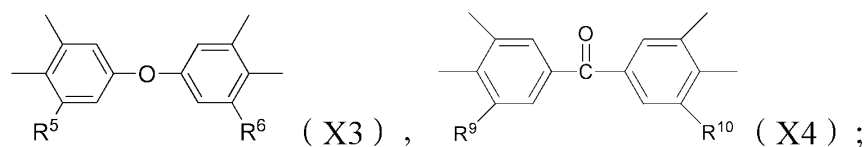
本发明中，“C1-C4 的烷基”包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正
 5 丁基、异丁基、叔丁基。“C6-C10 的芳基”包括苯基、甲苯基、二甲苯基（邻、间、对）、乙苯基、甲乙苯基、丙苯基、丁苯基等。所述 C1-C4 的烷基可以任选地被选自卤素的取代基取代。所述卤素例如选自氟、氯、溴和碘，优选选自氟和氯。所述 C6-C10 的芳基可以任选地被选自卤素的取代基取代。所述卤素例如选自氟、氯、溴和碘，优选选自氟
 10 和氯。“C1-C4 的卤代烷基”包括被一个或多个选自氟、氯和溴的卤素取代的 C1-C4 烷基，该 C1-C4 的烷基包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基；所述“C1-C4 的卤代烷基”例如包括但不限于一氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、一氟乙基、二氟乙基、三氟乙基、一氯甲基、二氯甲基、三氯甲基……等。“C1-C4 的饱和一元醇”包括甲
 15 醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇。“C3-C5 的烷烃”包括碳原子数为 3-5 的直链烷烃和支链烷烃，例如包括但不限于正丙烷、异丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷；或环烷烃，例如环丙烷、环丁烷、环戊烷。“C5-C7 的烷烃”包括碳原子数为 5-7 的直链烷烃和支链烷烃，例如包括但不限于正戊烷、异戊烷、新戊烷、正己烷、
 20 异己烷、正庚烷、异庚烷；或环烷烃，例如环戊烷、环己烷、环庚烷。

本发明第一方面提供一种聚酰亚胺无规共聚物，所述共聚物具有式 (I) 所示的结构：



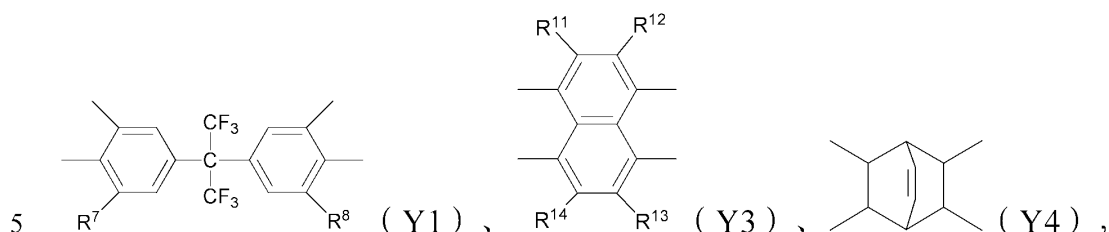
式 (I) 中，m 和 n 各自独立地为 10-2000 的整数；

25 X 选自式 (X3) 和 (X4) 中的任意一种；



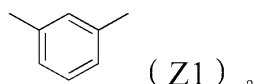
式(X3)和式(X4)中, R^5 、 R^6 、 R^9 和 R^{10} 各自独立地为H、任选被取代的C1-C4的烷基、任选被取代的C6-C10的芳基

Y选自式(Y1)、(Y3)、(Y4)和蝶烯基结构中的任意一种;



式(Y1)和(Y3)中, R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 各自独立地为H、任选被取代的C1-C4的烷基、任选被取代的C6-C10的芳基;

Z和Z'各自独立地选自蝶烯基结构和任选被取代的式(Z1);

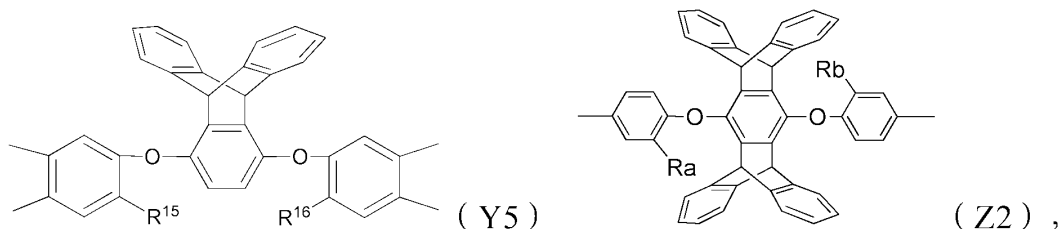


10 根据本发明的一些实施方式, m和n可以各自独立地为50-1000的整数。

根据本发明的一些实施方式, m和n限定为 $0.95 \geq n/(m+n) \geq 0.3$, 优选 $0.9 \geq n/(m+n) \geq 0.3$, 更优选地, $0.7 \geq n/(m+n) \geq 0.5$ 。

根据本发明的一些优选实施方式, m和n限定为 $0.95 \geq n/(m+n) \geq 0.5$,
15 优选地, $0.9 \geq n/(m+n) \geq 0.6$ 。

根据本发明的一些实施方式, 所述蝶烯基结构选自三蝶烯基结构或五蝶烯基结构。优选地, 作为Y的蝶烯基结构为式(Y5), 和/或作为Z和Z'的蝶烯基结构各自独立地为(Z2):



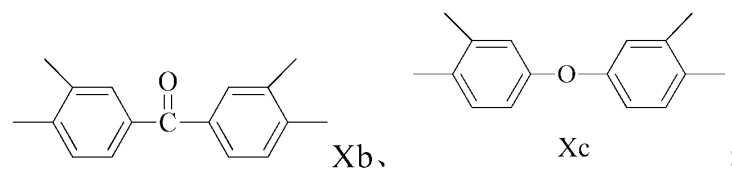
其中 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地为 H、任选被取代的 C1-C4 的烷基、任选被取代的 C6-C10 的芳基；Ra 和 Rb 各自独立地为 H、C1-C4 的烷基或 C1-C4 的卤代烷基。

在本发明中，所述"任选被取代的 C1-C4 的烷基"是任选被一个或多个卤素取代基取代的"C1-C4 的烷基"。所述"任选被取代的 C6-C10 的芳基"是任选被一个或多个选自卤素和 C1-C4 烷氧基的取代基取代的"C6-C10 的芳基"。所述"任选被取代的式 (Z1)"是任选被一个或多个选自卤素、C1-C4 烷基和 C1-C4 烷氧基的取代基取代的"式 (Z1)"。所述卤素例如选自氟、氯、溴和碘，优选选自氟和氯。所述 C1-C4 烷

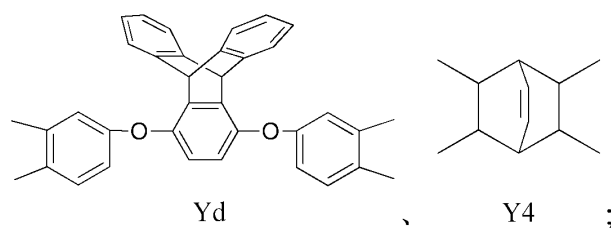
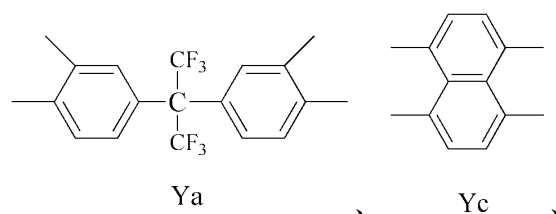
10 氧基例如选自甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基。

根据本发明的一些实施方案，Z 和 Z' 是相同的。

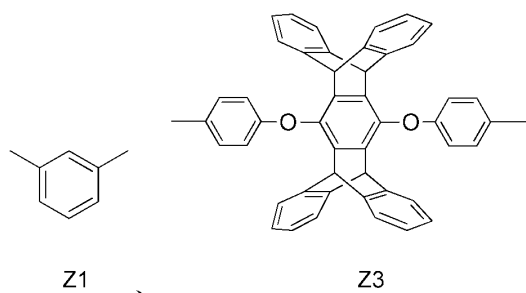
根据本发明的一些实施方式，X 选自以下所示结构中的任一种，



和/或，Y 选自以下所示结构中的任一种，



和/或，Z 和 Z' 各自独立地选自 Z1 或 Z3 所示的结构，



本发明述及的结构式中，“—”表示与其它部分的连接位置。

根据本发明的一些优选实施方式，其中，

X 为 Xb，Y 为 Ya，Z 和 Z' 均为 Z1；

5 或者，X 为 Xb，Y 为 Yd，Z 和 Z' 均为 Z1；

或者，X 为 Xc，Y 为 Ya，Z 和 Z' 均为 Z1；

或者，X 为 Xc，Y 为 Yc，Z 和 Z' 均为 Z1；

或者，X 为 Xc，Y 为 Y4，Z 和 Z' 均为 Z1；

或者，X 为 Xc，Y 为 Yd，Z 和 Z' 均为 Z1；

10 或者，X 为 Xb，Y 为 Ya，Z 和 Z' 均为 Z3；

或者，X 为 Xb，Y 为 Yd，Z 和 Z' 均为 Z3；

或者，X 为 Xc，Y 为 Ya，Z 和 Z' 均为 Z3；

或者，X 为 Xc，Y 为 Yd，Z 和 Z' 均为 Z3。

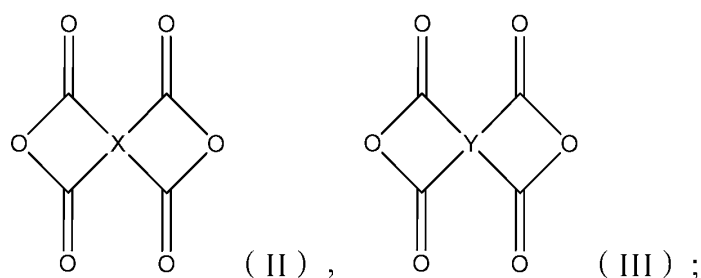
虽然根据本发明的优选实施方式，X、Y、Z 和 Z' 具有特定的某一种结构，但本发明不排除 X 取自两种不同结构，Y 取自两种、三种或
15 四种不同结构，Z 取自两种不同结构和/或 Z' 取自两种不同结构的情况。

本发明还涉及聚酰亚胺无规共聚物的制备方法，其基于首先将二酐单体（以下式（II）所示的二酐和式（III）所示的二酐）和二胺单体进行缩聚反应得到聚酰胺酸，然后对聚酰胺酸进行酰亚胺化（分子内
20 脱水）的原理。这种制备聚酰亚胺聚合物的一般过程是本领域中已知的。本发明的方法可以通过一锅法（即将所有单体直接在反应器中混合并反应）将二酐单体和二胺单体进行缩聚反应得到聚酰胺酸，也可以通过先将二酐单体（也即式（II）所示的二酐和式（III）所示的二酐）

混合(优选均匀混合)之后,然后再与二胺单体混合来进行缩聚反应。为了更好的控制反应的进行,优选以后者的方式进行反应。

本发明第二方面提供一种制备根据本发明的聚酰亚胺无规共聚物的方法,所述方法包括以下步骤:

- 5 (1)在第一溶剂存在下,将包含式(II)所示的二酐单体和式(III)所示的二酐单体的混合物与二胺单体混合,进行缩聚反应,得到聚酰亚胺酸;



- 10 (2)将步骤(1)得到的聚酰胺酸进行酰亚胺化,得到聚酰亚胺无规共聚物。

如本领域技术人员所理解的那样,式(II)所示的二酐单体的X对应于本申请中式(I)所示结构中的X,式(III)所示的二酐单体的Y对应于本申请中式(I)所示结构中的Y,而二胺单体具有式 $\text{NH}_2\text{-Z-NH}_2$ 和/或 $\text{NH}_2\text{-Z'-NH}_2$,其中 $\text{NH}_2\text{-Z-NH}_2$ 中的Z对应于式(I)所示结构中的Z,和 $\text{NH}_2\text{-Z'-NH}_2$ 中的Z'对应于式(I)所示结构中的Z'。

在以上方法中,X、Y以及Z和Z'可以各自是如以上第一方面中所限定。

根据本发明的一些实施方式,式(II)所示的二酐单体和式(III)所示的二酐单体的摩尔用量分别定义为M和N。

- 20 根据本发明的一些优选实施方式,M和N限定为 $0.95 \geq N/(M+N) \geq 0.5$,优选地, $0.9 \geq N/(M+N) \geq 0.6$ 。

根据本发明的一些实施方式,式(II)所示的二酐单体和式(III)所示的二酐单体的摩尔总量与二胺单体的摩尔用量比为1:(0.6-1.5),优选为1:(0.8-1.2)。

所述缩聚反应是本领域中已知的并可以在本领域通常已知的缩聚条件下进行。根据本发明的一些实施方式，步骤（1）中，所述缩聚反应的条件可以包括：反应温度-20℃至 60℃，优选-10℃至 40℃；反应时间 5-30h，优选 8-24h。

- 5 本发明中，所述缩聚反应可以在惰性气氛下进行。可以使用本领域中通常已知的惰性气氛；例如所述惰性气氛优选由氮气提供。所述聚合反应的压力或者所述惰性气氛的压力可以由本领域技术人员自由选择，但优选是大气压力。

- 根据本发明的一些实施方式，所述第一溶剂可以选自 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷和 N-甲基吡咯烷酮（NMP）及其混合物中的至少一种，优选选自 N-甲基吡咯烷酮和/或 N,N-二甲基甲酰胺。

根据本发明的一些实施方式，相对于 1mol 的二胺单体，所述第一溶剂的用量为 1000-3000mL。

- 15 本发明中，式（II）所示的二酐单体和式（III）所示的二酐单体可以采用任意合适的方式混合来得到混合物。根据一些实施方式，可以采用以下方式混合得到混合物：机械搅拌、震荡或超声。机械搅拌的条件可以包括：20-40℃，2000-15000rpm，2-12h。超声的条件可以包括：20-40℃，0.5-2.0h。震荡的条件可以包括：20-40℃，260-800rpm，20 12-36h。可选择地，可以将式（II）所示的二酐单体和式（III）所示的二酐单体加入到第一溶剂中并进一步与二胺单体混合。

- 聚酰胺酸的酰亚胺化是本领域中已知的。可以采用本领域中已知的各种方式将步骤（1）得到的聚酰胺酸进行酰亚胺化，得到聚酰亚胺无规共聚物。根据本发明的一些实施方式，酰亚胺化包括向步骤（1）25 得到的含聚酰胺酸的物料中加入脱水剂和催化剂，在 0-200℃下反应 12-24h。

根据本发明的一些实施方式，所述脱水剂选自二氯苯、甲苯、醋酸酐和二甲苯及其混合物中的至少一种。

根据本发明的一些实施方式，所述催化剂选自吡啶和/或二喹啉。

根据本发明的一些实施方式，相对于 1mol 的二胺单体，所述脱水剂的用量可以为 2-15mol，优选为 3-8mol。

根据本发明的一些实施方式，相对于 1mol 的二胺单体，所述催化
5 剂的用量可以为 2-15mol，优选为 3-8mol。

根据本发明的一些实施方式，所述制备聚酰亚胺的方法还包括：
将步骤（2）中酰亚胺化处理后的物料经稀释之后与沉淀剂接触，得到
所述聚酰亚胺共聚物。所述沉淀剂可以为聚酰亚胺的不良溶剂。例如
所述沉淀剂可以选自乙醇、丙酮和水中的至少一种，更优选选自乙醇、
10 丙酮和水中的至少两种。相对于 1mol 的二胺单体，所述沉淀剂的总用
量可以为 10-50L。稀释用的溶剂可以为 N-甲基吡咯烷酮。优选地，相
对于 1mol 的二胺单体，稀释用的溶剂的用量可以为 5-8L。

本发明中，对步骤（2）中酰亚胺化处理后的物料与沉淀剂接触的
方式没有特别的限制，只要能够满足本发明的需求即可。例如可以按
15 照以下方式进行：将步骤（2）中酰亚胺化处理后的物料（经稀释后）
加入沉淀剂中，使得聚酰亚胺析出，之后再用沉淀剂对上述析出的聚
酰亚胺进行淋洗（可以淋洗 3-5 次），最后经抽滤、干燥（70-150℃，
24-48h）后得到聚酰亚胺无规共聚物。

本发明第三方面提供由第二方面的方法制得的聚酰亚胺无规共聚
20 物。

本发明第四方面提供膜，所述膜由聚酰亚胺聚合物制备，优选由
第一方面的聚酰亚胺无规共聚物制备。

根据一些实施方案，所述膜是分离膜，优选气体分离膜。

根据一些实施方案，所述膜可以是平板膜，优选平板均质膜。

25 本发明中，对所述平板膜，例如气体分离膜，的制备方法没有特
别的限制，例如可以通过本领域中常规的制膜方法进行。例如可以参
考 CN107968214A 制备气体分离膜（均质膜）。

可选择地，可以采用如下方法制备平板膜：将含所述聚酰亚胺无

规共聚物的铸膜液涂覆于支撑板（例如玻璃板）上，在 50-80℃，6-24h 下进行第一干燥（以除去大部分溶剂）；在 100-140℃，12-48h 下进行第二干燥；之后经浸泡（例如浸泡于去离子水中，直至膜从玻璃板表面脱落）得到聚酰亚胺无规共聚物气体分离膜。所述铸膜液可以通过如下方式获得：将所述聚酰亚胺无规共聚物与第二溶剂混合，在 40-80℃ 搅拌（例如在摇床内）至共聚物完全溶解，得到均匀的铸膜液；并经超声脱泡处理，得到均匀稳定的铸膜液。

根据一些实施方式，所述第二溶剂的用量使得聚酰亚胺无规共聚物的固含量为 5-60wt%。

10 根据一些实施方式，所述第二溶剂可以选自 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃和乙醇及其混合物中的至少一种。

根据一些实施方式，所述第一溶剂和第二溶剂可以相同或不同。

根据一些实施方式，所述聚酰亚胺共聚物平板膜的厚度可以为 15 30-50μm。

根据一些实施方式，所述聚酰亚胺共聚物平板膜，例如气体分离膜，为均质膜。

根据一些优选实施方案，所述膜是中空纤维膜。所述中空纤维膜包括支撑层和附着在支撑层外表面的致密层。所述支撑层和致密层都由所述聚酰亚胺无规共聚物形成。优选地，所述致密层的厚度小于或等于 1000nm 并且所述中空纤维膜（支撑层）的孔隙率为 40-80%；更优选地所述致密层的厚度为 100-500nm 并且所述中空纤维膜孔隙率为 50-70%。所述中空纤维膜孔隙率通过压汞法测定。

所述中空纤维膜的外径和内径可以由本领域技术人员合适地确定。例如所述中空纤维膜的外径可以为 50 微米至 2000 微米，优选 100 微米至 1000 微米，更优选 200 微米至 900 微米，还更优选 300 微米至 800 微米，例如 400 微米至 700 微米，例如优选 450 微米至 650 微米，例如大约 500 微米或大约 600 微米。所述中空纤维膜的内径可以为 10

微米至 1000 微米，优选 40 微米至 800 微米，更优选 60 微米至 600 微米，还更优选 80 微米至 400 微米，例如 100 微米至 300 微米，例如优选 120 微米至 250 微米，例如大约 150 微米或大约 200 微米。

根据本发明的一些实施方式，所述致密层的厚度为 100-2000nm，

- 5 优选 100-1000nm，更优选为 200-500nm；例如 100nm、150nm、200nm、250nm、300nm、350nm、400nm 或以上数值之间的任意值。

根据本发明的一些实施方式，所述中空纤维膜（支撑层）孔隙率为 50-70%。

- 10 本发明第五方面提供第一方面或第三方面所述的聚酰亚胺无规共聚物或第四方面所述的膜在气体分离中的应用。将聚合物膜用于气体分离是本领域中已知的。可以采用任何本领域中已知的合适方式来将本发明的聚合物膜用于气体分离。

本发明第六方面提供制备聚酰亚胺基中空纤维膜的方法。所述方法包括以下步骤：

- 15 (1) 制备包含聚酰亚胺，优选本发明第一或第三方面的聚酰亚胺，的铸膜液；

(2) 将内芯液和铸膜液挤出，然后经固化得到中空纤维膜前体；

(3) 将所述中空纤维膜前体进行收卷和萃取后得到所述聚酰亚胺基中空纤维膜。

- 20 根据一些实施方案，本发明的制备聚酰亚胺基中空纤维膜的方法包括以下步骤：

- (1) 制备含聚酰亚胺、稀释剂和任选的添加剂的铸膜液，所述稀释剂含有聚酰亚胺的良溶剂、第一聚酰亚胺的不良溶剂和第二聚酰亚胺的不良溶剂，其中，第一聚酰亚胺的不良溶剂的沸点 B1 高于第二聚
25 酰亚胺不良溶剂的沸点 B2；

(2) 将内芯液和铸膜液在温度 T 下进行挤出，然后经固化得到中空纤维膜前体，其中， $B2 \leq T < B1$ ；

(3) 将所述中空纤维膜前体进行收卷和萃取后得到所述聚酰亚胺

基中空纤维膜。

根据本发明的一些实施方式，步骤（1）中，以铸膜液的总重量为基准，所述聚酰亚胺的含量为 20-40wt%，所述稀释剂的含量为 50-75wt%，当存在时所述添加剂的含量为 0.5-10wt%。

- 5 根据本发明的一些实施方式，以铸膜液的总重量为基准，所述聚酰亚胺的含量为 25-35wt%，所述稀释剂的含量为 60-70wt%，当存在时所述添加剂的含量为 1-5wt%。

根据本发明的一些实施方式，为了更有利于形成所述中空纤维膜的致密层，所述第一聚酰亚胺的不良溶剂的沸点 B1 比第二聚酰亚胺不良溶剂的沸点 B2 高 5-200℃，优选高 10-20℃。其中，所述沸点指的是常压沸点。

根据本发明的一些实施方式，所述第一聚酰亚胺的不良溶剂选自 C2-C4 的饱和一元醇、γ-丁内酯和水及其混合物中的至少一种。

- 15 根据本发明的一些实施方式，所述第二聚酰亚胺的不良溶剂选自 C3-C5 的烷烃、四氢呋喃、丙酮和氯仿及其混合物中的至少一种。

根据本发明的一些实施方式，所述聚酰亚胺的良溶剂选自 N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺和 N,N-二甲基乙酰胺及其混合物中的至少一种。

- 20 根据本发明的一些实施方式，所述聚酰亚胺的良溶剂、第一聚酰亚胺的不良溶剂和第二聚酰亚胺的不良溶剂的重量比为 1：（0.001-0.5）：（0.1-0.5），优选为 1：（0.15-0.3）：（0.15-0.3）。

根据本发明的一些实施方式，所述添加剂可以为锂盐，优选选自硝酸锂和/或氯化锂。

- 25 根据本发明的一些实施方式，所述铸膜液包含所述添加剂。根据本发明的一些实施方式，所述铸膜液不包含所述添加剂。

根据本发明的一些实施方式，步骤（1）中，所述铸膜液按照包括如下步骤的方法制备：将聚酰亚胺、稀释剂和任选的添加剂在 20-50℃、100-1200r/min 下搅拌 12-48h，之后通过真空脱泡、过滤（例如 20-50

℃) 除去杂质制得。

根据本发明的一些实施方式, 所述真空脱泡的条件包括: 压力为 -0.1MPa 至 -0.095MPa, 温度为 20-30℃, 转速为 10-50r/min, 时间为 12-24h。

- 5 根据本发明的一些实施方式, 步骤(2)中, 所述内芯液包含溶剂 A 和溶剂 B, 其中, 所述溶剂 A 选自 N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺和 N,N-二甲基乙酰胺及其混合物中的至少一种, 所述溶剂 B 选自 C1-C4 的饱和一元醇、 γ -丁内酯和水及其混合物中的至少一种。

- 根据本发明的一些实施方式, 所述溶剂 A 占所述内芯液总重量的
10 50-99wt%, 优选为 60-95wt%; 所述溶剂 B 占所述内芯液总重量的 50-1wt%, 优选为 40-5wt%。

- 根据本发明的一些实施方式, 所述挤出在喷丝头中进行。根据一些实施方式, 挤出温度(喷丝头温度)为 40-75℃, 优选为 60-70℃。用于中空纤维膜制备的喷丝头是本领域中已知的。本领域技术人员可
15 以合适地选择所用的喷丝头。

根据本发明的一些实施方式, 挤出过程中, 所述铸膜液的流量为 6-30mL/min。

根据本发明的一些实施方式, 挤出过程中, 所述内芯液的流量为 2-10mL/min。

- 20 根据本发明的一些实施方式, 在固化之前, 将挤出得到的中空纤维通过空气间隙, 以促进致密层的形成, 更好地调控致密层的厚度。

根据本发明的一些实施方式, 所述空气间隙的高度为 5-30cm。

根据本发明的一些实施方式, 所述空气间隙可采用环形套管加热; 优选地控制温度为 50-150℃, 更优选地控制温度为 70-150℃。

- 25 根据本发明的一些实施方式, 所述固化在凝固浴中进行。优选地, 所述凝固浴使用的溶液为溶剂 C 和/或水。根据一些实施方式, 所述凝固浴的温度为 40-70℃。

根据本发明的一些实施方式, 所述溶剂 C 选自 C1-C4 的饱和一元

醇、 γ -丁内酯和水及其混合物中的至少一种。

根据本发明的一些实施方式，步骤（3）中，所述收卷的速率为0.5-2m/s。

本发明中，所述萃取的目的是为了脱除中空纤维膜前体中的稀
5 剂和添加剂。

根据本发明的一些实施方式，所述萃取用的萃取剂选自水、C1-C4的饱和一元醇和 C5-C7 的烷烃及其混合物中的至少一种。对萃取剂的用量没有特别的限定，只要能够满足本发明的需求即可。

根据本发明的一些实施方式，所述萃取的条件包括：温度为 20-35
10 $^{\circ}\text{C}$ ，时间为 3-48h。萃取时间是指膜丝（中空纤维膜前体）浸泡的时间。

本发明中，优选地，所述萃取的方式为：依次在水、C1-C4 的饱和一元醇和 C5-C7 的烷烃中分别萃取 2-5 次。

根据本发明的一些实施方式，所述萃取后还包括干燥的步骤。

根据本发明的一些实施方式，所述干燥的条件包括：温度为 20-35
15 $^{\circ}\text{C}$ ，时间为 2-15h。

本发明还提供前述第六方面所述的方法制备的聚酰亚胺基中空纤维膜。

本发明第七方面提供一种提纯氮气的系统，该系统包括催化脱氢分离单元、聚合物膜分离单元以及钯膜分离单元。优选地，所述聚合
20 物膜分离单元使用本发明的膜，优选本发明的聚酰亚胺基中空纤维膜。优选地，所述催化脱氢分离单元包括催化氧化装置和吸附装置。

本发明第八方面提供一种提纯氮气的方法，该方法包括：将原料气依次进行催化脱氢分离、聚合物膜分离以及钯膜脱氢分离，得到纯化的氮气，其中所述聚合物膜分离使用本发明的膜，优选本发明的聚
25 酰亚胺基中空纤维膜。

根据本发明的一些实施方式，所述原料气可以为含氮气、氢气和其他杂质气体的混合气。优选地，所述原料气可以选自天然气、页岩气、富氮含氢气（含氮气和氢气的混合气）和液化天然气闪蒸汽（BOG）

中的至少一种。所述天然气或页岩气可以进行多级闪蒸后再作为原料气进行氮气的提纯。

根据本发明的一些实施方式，所述催化脱氢分离包括催化氧化和吸附。

- 5 根据本发明的一些实施方式，所述催化氧化中采用的催化剂为贵金属催化剂；优选选自 Pt、Pd、Rh、Ru 和 Au 及其混合物中的至少一种。

根据本发明的一些实施方式，所述催化氧化的条件包括：温度为 40-150℃，优选为 50-120℃；所述原料气的空速为 1-10000 $\text{m}^3/\text{m}^3\cdot\text{h}$ ，
10 优选为 10-1000 $\text{m}^3/\text{m}^3\cdot\text{h}$ 。

根据本发明的一些实施方式，所述催化氧化的条件使得所述原料气中的氢气中的 90-99 体积%转化为 H_2O 。

本发明中，所述催化脱氢分离过程中所需的氧气可以由原料气中本身含有的氧气提供，也可以由外界来源提供。为了使得氢气更彻底
15 地转化为水，所述催化脱氢分离过程中氧气的体积分数保持大于等于 8%。

所述吸附可以采用任何可以吸附水的吸附方式。

根据本发明的一些实施方式，当原料气中含有二氧化碳时，为了能够同时除去水和二氧化碳，所述吸附的方式优选为碱式吸附。根据
20 本发明的一些实施方式，所述碱式吸附所用的吸附剂选自氢氧化钾、氢氧化钠、生石灰和碱石灰中的至少一种。

本发明中，对所述吸附的条件没有特别的限制，只要能够满足本发明的需求即可。根据本发明的一些实施方式，所述吸附的条件包括：吸附温度为 70-90℃。

- 25 根据本发明的一些实施方式，所述聚合物膜分离和所述聚合物膜分离单元中采用的聚合物膜选自中空纤维膜、平板膜和管式膜中的至少一种；更优选为中空纤维膜。

根据一些优选实施方案，所述聚合物膜分离包括使用本发明第四

方面的膜进行分离。根据一些实施方案，所述聚合物膜分离单元包括本发明第四方面的膜。

根据本发明的一些实施方式，所述聚合物膜分离采用一级或多级膜（聚合物膜）分离（例如2级至5级）的方式。在本发明中，2级膜分离是指透过侧气体经过加压后再次作为膜的进气进行聚合物膜分离。3级膜分离、4级膜分离和5级膜分离具有相似的含义。所述聚合物膜分离的过程可以为1到5级，例如1级、2级、3级、4级、或5级。

根据本发明的一些实施方式，所述聚合物膜分离的条件包括：在进行聚合物膜分离前，将催化脱氢分离得到的气体压力控制为0.01-50MPa，气体温度控制为20-100℃。其中，所述聚合物膜分离透过侧（出口测）压力低于正压侧（入口测）压力，且可以是负压。

根据本发明的一些实施方式，所述聚合物膜分离中采用的聚合物膜为聚酰亚胺基中空纤维膜，优选本发明的聚酰亚胺基中空纤维膜。

根据本发明的一些实施方式，所述钌膜脱氢分离的条件可以包括：在进行钌膜脱氢分离前，将聚合物膜分离得到的气体温度控制为50-500℃，优选控制为200-500℃；气体压力控制为1-50MPa，优选控制为2-20MPa。

根据本发明的一些实施方式，所述钌膜脱氢分离中采用的钌膜的厚度为5-100μm。

根据本发明的一些实施方式，所述钌膜为管状膜或多孔载体复合膜。

根据本发明的一些实施方式，所述多孔载体复合膜中多孔载体选自多孔陶瓷、和多孔不锈钢中的一种。

根据本发明的一些实施方式，所述钌膜为纯钌膜或钌基合金膜。

根据本发明的一些实施方式，所述钌基合金膜选自钌钌合金膜、钌铈合金膜、钌铜合金膜、钌金合金膜、钌镍合金膜和钌银合金膜中的至少一种。

如本领域技术人员所理解的那样，本发明的所述提纯氮气的系统中的催化脱氢分离单元、聚合物膜分离单元和钯膜分离单元分别用于或对应于本发明的提纯氮气的方法中的催化脱氢分离、聚合物膜分离和钯膜脱氢分离。本领域技术人员在以上描述的提纯氮气的方法的基础上，可以合适地选择或配置催化脱氢分离单元、聚合物膜分离单元和钯膜分离单元。

实施例部分

本发明中，缩写的含义：

10 PMDA：均苯四甲酸酐

BPDA：3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐

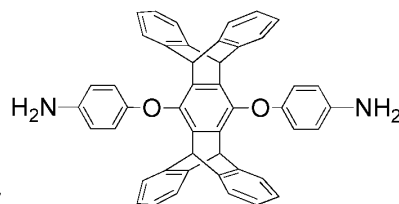
ODPA：4,4'-联苯醚二酐

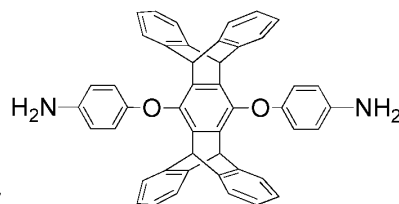
6FDA：4,4'-(六氟异丙烯)二酐酸酐

BTDA：3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐

15 TPDA_n：三蝶烯基二酐（式（III）所示的化合物，其中 Y 为 Yd）（参照“LUO S J, WIEGAND J R, KAZANOWSKA B, et al. Finely Tuning the Free Volume Architecture in Iptycene-Containing Polyimides for Highly Selective and Fast Hydrogen Transport. *Macromolecules* 2016, 49, (9): 3395-3405”制备）

20 mPDA：间苯二胺



PPDA：五蝶烯基二胺（结构式为 ）（参

照“LUO S J, LIU Q, ZHANG B H, et al. Pentipitycene-based polyimides with hierarchically controlled molecular cavity architecture for efficient membrane gas separation. *J Membrane Sci* 2015, 480: 20-30”制备）

25 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

以下制备例中，机械搅拌条件：室温 10000rpm，5h；超声条件：室温，1h；震荡条件：30℃，600rpm，15h。

中空喷丝头购自上海湛信（湿法 NIPS 系列，型号 0.6/0.4/0.2）。

所述中空纤维膜支撑层的孔隙率通过压汞法根据 GB/T 21650.1-2008 采用压汞仪（Poremaster-33, Quantachrome, USA）测定。

IR 测试：采用傅里叶变换红外光谱仪（Bruker Tensor 27 或 Thermo Nicolet 380）采用全反射方法测定；测试波长范围 4000 cm^{-1} ~ 600 cm^{-1} 。

核磁测试：室温条件下，以 DMSO-d₆ 为溶剂，用核磁共振光谱仪（Bruker AVANCE III 500 MHz）对聚酰亚胺的氢谱进行表征，扫描频率为 500 MHz。

分子量 Mn 测试：采用凝胶渗透色谱仪（型号 1515，来自 Waters 公司）对聚酰亚胺的分子量进行表征；以 DMF 为溶剂、单分散聚苯乙烯作为分子量校准。

形貌测试：采用扫描电镜（S-4800, Hitachi）对中空纤维膜的断面进行表征；其中将膜丝于液氮中淬断后，在表面喷镀一层金后进行测试。

气体的体积分数测试：采用气相色谱法使用美国安捷伦公司 6890N 气相色谱仪进行测试；色谱柱：HP-PLOT 分子筛毛细管柱；检测器：热导检测器 TCD；柱温：50℃；载气流速：16mL/min。

20 实施例中，一级聚合物分离代表进行一次聚合物膜分离，二级聚合物膜分离代表一级聚合物分离后的气体作为进气重新进行聚合物膜分离（采用新的膜组件）；三级聚合物膜分离、四级聚合物膜分离和五级聚合物膜分离与之例类似。

25 以下制备例用于说明聚酰亚胺无规共聚物的制备。

制备例 1(对比)

（S1）氮气保护下，在 1L 的三口瓶中依次加入 200mL 无水 N-甲基吡咯烷酮、间苯二胺（10.81g，0.1mol），搅拌直至物料完全溶解；

将均苯四甲酸酐(PMDA) (10.91g, 0.05mol) 和 4,4'-(六氟异丙烯)二酐酸酐 (6FDA) (22.2g, 0.05mol) 在机械搅拌下混匀后, 在 10℃下加入上述体系, 进行缩聚反应 12h, 得到含聚酰胺酸的物料;

(S2)向步骤(S1)得到的聚酰胺酸的物料中加入乙酸酐(40.836g, 0.4mol) 和吡啶(31.60g, 0.4mol) 的混合物, 25℃下进行分子内脱水 18h, 得到含聚酰亚胺的物料; 之后向含聚酰亚胺的物料中加入 600mL 的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)进行稀释, 并在搅拌下将上述稀释物料倒入水和乙醇的混合溶剂(500mL: 500mL)中, 使聚酰亚胺析出得到聚酰亚胺, 之后用水和乙醇的混合液(1500mL: 1500mL)淋洗(1000mL × 3), 经抽滤、烘干(220℃真空干燥 24 小时; 然后 70℃鼓风干燥 48 小时)后得到聚酰亚胺无规共聚物, 计为 PI-1。红外测试表明 PI-1 具有聚酰亚胺结构。此外, 析出聚酰亚胺后剩余的液相中检测不到原料。其中取析出聚合物后的混合溶剂, 室温下, 以 DMSO-d6 为溶剂, 用核磁共振光谱仪(Bruker Avance III 400 HD, Bruker)对混合溶液的氢谱进行表征, 未发现苯环特征峰, 说明析出聚酰亚胺后剩余的液相中检测不到原料。这表明单体均参与反应(表明所有原料均参与反应)。

制备例 2(对比)

(S1) 氮气保护下, 在 1L 的三口瓶中依次加入 200mL 无水 N-甲基吡咯烷酮、间苯二胺(10.81g, 0.1mol), 搅拌直至物料完全溶解; 将 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA) (14.71g, 0.05mol) 和 4,4'-(六氟异丙烯)二酐酸酐(6FDA) (22.2g, 0.05mol) 在机械搅拌下混匀后, 在-10℃下加入上述体系, 进行缩聚反应 18h, 得到含聚酰胺酸的物料;

(S2)向步骤(1)得到的聚酰胺酸的物料中加入乙酸酐(40.836g, 0.4mol) 和吡啶(31.60g, 0.4mol) 的混合物, 20℃下进行分子内脱水 24h, 得到含聚酰亚胺的物料; 之后向含聚酰亚胺的物料中加入 600mL 的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)进行稀释, 并在搅拌下将上述稀释物料倒入水和乙醇的混合溶剂(500mL: 500mL)中, 使聚酰亚胺析出得到聚

酰亚胺，之后用水和乙醇的混合液（1500mL：1500mL）淋洗（3次），经抽滤、烘干（220℃真空干燥24小时；然后70℃鼓风干燥48小时）后得到聚酰亚胺无规共聚物，计为PI-2。采用傅里叶红外光谱仪（Thermo Nicolet 380）对聚酰亚胺无规共聚物进行红外测试，红外光谱图见图1。红外测试表明PI-2具有聚酰亚胺结构。此外，析出聚酰亚胺后剩余的液相中检测不到原料，表明所有原料均参与反应。

图1中，1775 cm^{-1} 和 1716 cm^{-1} 处的峰分别为聚酰亚胺中五元亚胺环上两个羰基的对称伸缩振动峰和不对称伸缩振动峰，1370 cm^{-1} 为聚酰亚胺中 C-N 的伸缩振动，721 cm^{-1} 为亚胺环的变形振动峰，1110 cm^{-1} 处为 C-F 的伸缩振动峰，也即，上述特征峰的出现表明PI-2的成功合成。

制备例3(对比)

(1) 氮气保护下，在1L的三口瓶中依次加入200mL无水N-甲基吡咯烷酮、间苯二胺（10.81g，0.1mol），搅拌直至物料完全溶解；将4,4'-联苯醚二酐（ODPA）（16.51g，0.05mol）和3,3',4,4'-二苯酮四酐（BTDA）（16.11g，0.05mol）在机械搅拌下混匀后，在0℃下加入上述体系，进行缩聚反应18h，得到含聚酰胺酸的物料；

(2) 向步骤(1)得到的聚酰胺酸的物料中加入乙酸酐（55.1286g，0.54mol）和吡啶（42.714g，0.54mol）的混合物，0℃下进行分子内脱水24h，得到含聚酰亚胺的物料；之后向含聚酰亚胺的物料中加入600mL的N-甲基吡咯烷酮（NMP）进行稀释，并在搅拌下将上述稀释物料倒入水和乙醇的混合溶剂（500mL：500mL）中，使聚酰亚胺析出得到聚酰亚胺，之后用水和乙醇的混合液（1500mL：1500mL）淋洗（3次），经抽滤、烘干（220℃真空干燥24小时；然后70℃鼓风干燥48小时）后得到聚酰亚胺无规共聚物，计为PI-3。采用傅里叶红外光谱仪（Thermo Nicolet 380）对聚酰亚胺无规共聚物进行红外测试，红外光谱图见图2。红外测试表明PI-3具有聚酰亚胺结构。此外，析出聚

酰亚胺后剩余的液相中检测不到原料，表明所有原料均参与反应。

图 2 中， 1776cm^{-1} 和 1715cm^{-1} 处的峰分别为聚酰亚胺中五元亚胺环上两个羰基的对称伸缩振动峰和不对称伸缩振动峰， 1372cm^{-1} 为聚酰亚胺中 C-N 的伸缩振动， 1255cm^{-1} 处为芳醚中醚键的伸缩振动，
5 721cm^{-1} 为亚胺环的变形振动峰，也即，上述特征峰的出现表明 PI-3 的成功合成。

制备例 4

(1) 氮气保护下，在 1L 的三口瓶中依次加入 200mL 无水 N-甲基
10 吡咯烷酮、间苯二胺 (10.81g, 0.1mol)，搅拌直至物料完全溶解；将 4,4'-联苯醚二酐 (ODPA) (12.4138g, 0.04mol) 和 4,4'-(六氟异丙烯)二酐酸酐 (6FDA) (26.6544g, 0.06mol) 在机械搅拌下混匀后，在 20°C 下加入上述体系，进行缩聚反应 12h，得到含聚酰胺酸的物料；

(2) 向步骤 (1) 得到的聚酰胺酸的物料中加入乙酸酐 (36.7524g,
15 0.36mol) 和吡啶 (28.4760g, 0.36mol) 的混合物， 20°C 下进行分子内脱水 18h，得到含聚酰亚胺的物料；之后向含聚酰亚胺的物料中加入 600mL 的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 进行稀释，并在搅拌下将上述稀释物料倒入水和乙醇的混合溶剂 (500mL: 500mL) 中，使聚酰亚胺析出得到聚酰亚胺，之后用水和乙醇的混合液 (1500mL: 1500mL) 淋洗 (3
20 次)，经抽滤、烘干 (220°C 真空干燥 24 小时；然后 70°C 鼓风干燥 48 小时) 后得到聚酰亚胺无规共聚物，计为 PI-4。采用傅里叶红外光谱仪 (Thermo Nicolet 380) 对聚酰亚胺无规共聚物进行红外测试，红外光谱图见图 3。红外测试表明 PI-4 具有式 (I) 所示的结构，其中，X 为 Xc，Y 为 Ya，Z 和 Z' 均为 Z1。此外，析出聚酰亚胺后剩余的液相
25 中检测不到原料，表明所有原料均参与反应。

图 3 中， 1784cm^{-1} 和 1730cm^{-1} 处的峰分别为聚酰亚胺中五元亚胺环上两个羰基的对称伸缩振动峰和不对称伸缩振动峰， 1357cm^{-1} 为聚酰亚胺中 C-N 的伸缩振动， 721cm^{-1} 为亚胺环的变形振动峰， 1255cm^{-1}

处为芳醚中醚键的伸缩振动， 1144cm^{-1} 处为 C-F 的伸缩振动峰，也即，上述特征峰的出现表明 PI-4 的成功合成。

采用正电子湮灭寿命谱(PALS)分析了由本制备例的聚合物制得的平板均质膜的孔尺寸分布。请见图 9。

- 5 将聚合物按照固含量 10wt%加入 NMP 中，在 50°C 的摇床内搅拌至完全溶解，得到均匀稳定的铸膜液；将铸膜液冷却至室温，超声脱泡后均匀的涂覆到洁净的玻璃板表面，在 70°C 的鼓风烘箱内干燥 6h，除去大量的溶剂后移至真空烘箱中在 120°C 下干燥 12h 进一步除去剩余溶剂；之后冷却至室温后。将粘有膜的玻璃板浸泡于去离子水中至膜
- 10 从玻璃板表面脱落，得到膜。

- 将膜切割成约 $15 \times 15\text{ mm}$ ，堆叠至总厚度约 2 mm。每个膜样品制备两个这样的膜叠层。使用 ^{22}Na 作为正电子源，其被两个 $7.5\text{ }\mu\text{m}$ Kapton 箔包裹，夹在两个膜叠层之间。采用时间分辨率为 200ps 的快快系统测试膜的正电子湮灭寿命图谱。测量系统为自建系统。每个样
- 15 品在真空中测量两次。所有 PALS 数据均使用 CONTIN 程序进行分析。

由图 9 可以看出，制备的聚酰亚胺无规共聚物膜具有双峰孔尺寸分布。

制备例 5

- 20 (1) 氮气保护下，在 1L 的三口瓶中依次加入 200mL 无水 N-甲基吡咯烷酮、间苯二胺 (10.81g, 0.1mol)，搅拌直至物料完全溶解；将 4,4'-联苯醚二酐 (ODPA) (0.04mol) 和 4,4'-(六氟异丙烯)二酐酸酐 (6FDA) (0.06mol) 在机械搅拌下混匀后，在 50°C 下加入上述体系，进行缩聚反应 24h，得到含聚酰胺酸的物料；
- 25 (2) 向步骤 (1) 得到的聚酰胺酸的物料中加入乙酸酐 (0.36mol) 和吡啶 (0.36mol) 的混合物， 20°C 下进行分子内脱水 16h，得到含聚酰亚胺的物料；之后向含聚酰亚胺的物料中加入 600mL 的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 进行稀释，并在搅拌下将上述稀释物料倒入水和乙醇的

混合溶剂（500mL：500mL）中，使聚酰亚胺析出得到聚酰亚胺，之后用水和乙醇的混合液（1500mL：1500mL）淋洗（3次），经抽滤、烘干（220℃真空干燥24小时；然后70℃鼓风干燥48小时）后得到聚酰亚胺无规共聚物，计为PI-5。红外测试表明PI-5具有式（I）所示的结构，其中，X为Xc，Y为Ya，Z和Z'均为Z1。此外，析出聚酰亚胺后剩余的液相中检测不到原料，表明所有原料均参与反应。

制备例 6

（1）氮气保护下，在1L的三口瓶中依次加入200mL无水N-甲基吡咯烷酮、间苯二胺（10.81g，0.1mol），搅拌直至物料完全溶解；将4,4'-联苯醚二酐（ODPA）（0.03mol）和4,4'-(六氟异丙烯)二酐酸酐（6FDA）（0.07mol）在机械搅拌下混匀后，在20℃下加入上述体系，进行缩聚反应12h，得到含聚酰胺酸的物料；

（2）向步骤（1）得到的聚酰胺酸的物料中加入乙酸酐（0.36mol）和吡啶（0.36mol）的混合物，20℃下进行分子内脱水18h，得到含聚酰亚胺的物料；之后向含聚酰亚胺的物料中加入600mL的N-甲基吡咯烷酮（NMP）进行稀释，并在搅拌下将上述稀释物料倒入水和乙醇的混合溶剂（500mL：500mL）中，使聚酰亚胺析出得到聚酰亚胺，之后用水和乙醇的混合液（1500mL：1500mL）淋洗（3次），经抽滤、烘干（220℃真空干燥24小时；然后70℃鼓风干燥48小时）后得到聚酰亚胺无规共聚物，计为PI-6。红外测试表明PI-6具有式（I）所示的结构，其中，X为Xc，Y为Ya，Z和Z'均为Z1。此外，析出聚酰亚胺后剩余的液相中检测不到原料，表明所有原料均参与反应。

制备例 7

（1）氮气保护下，在1L的三口瓶中依次加入200mL无水N-甲基吡咯烷酮、间苯二胺（10.81g，0.1mol），搅拌直至物料完全溶解；将4,4'-联苯醚二酐（ODPA）（0.03mol）和4,4'-(六氟异丙烯)二酐酸酐

(6FDA) (0.07mol) 在机械搅拌下混匀后, 在 0℃ 下加入上述体系, 进行缩聚反应 12h, 得到含聚酰胺酸的物料;

(2) 向步骤 (1) 得到的聚酰胺酸的物料中加入乙酸酐 (0.36mol) 和吡啶 (0.36mol) 的混合物, 20℃ 下进行分子内脱水 24h, 得到含聚
5 酰亚胺的物料; 之后向含聚酰亚胺的物料中加入 600mL 的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 进行稀释, 并在搅拌下将上述稀释物料倒入水和乙醇的混合溶剂 (500mL: 500mL) 中, 使聚酰亚胺析出得到聚酰亚胺, 之后用水和乙醇的混合液 (1500mL: 1500mL) 淋洗 (3 次), 经抽滤、烘干 (220℃ 真空干燥 24 小时; 然后 70℃ 鼓风干燥 48 小时) 后得到聚酰
10 亚胺无规共聚物, 计为 PI-7。红外测试表明 PI-7 具有式 (I) 所示的结构, 其中, X 为 Xc, Y 为 Ya, Z 和 Z' 均为 Z1。此外, 析出聚酰亚胺后剩余的液相中检测不到原料, 表明所有原料均参与反应。

制备例 8

15 (1) 氮气保护下, 在 1L 的三口瓶中依次加入 200mL 无水 N-甲基吡咯烷酮、间苯二胺 (10.81g, 0.1mol), 搅拌直至物料完全溶解; 将 4,4'-联苯醚二酐 (ODPA) (0.02mol) 和 4,4'-(六氟异丙烯)二酐酸酐 (6FDA) (0.08mol) 在机械搅拌下混匀后, 在 20℃ 下加入上述体系, 进行缩聚反应 12h, 得到含聚酰胺酸的物料;

20 (2) 向步骤 (1) 得到的聚酰胺酸的物料中加入乙酸酐 (0.36mol) 和吡啶 (0.36mol) 的混合物, 20℃ 下进行分子内脱水 18h, 得到含聚酰亚胺的物料; 之后向含聚酰亚胺的物料中加入 600mL 的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 进行稀释, 并在搅拌下将上述稀释物料倒入水和乙醇的混合溶剂 (500mL: 500mL) 中, 使聚酰亚胺析出得到聚酰亚胺, 之后
25 用水和乙醇的混合液 (1500mL: 1500mL) 淋洗 (3 次), 经抽滤、烘干 (220℃ 真空干燥 24 小时; 然后 70℃ 鼓风干燥 48 小时) 后得到聚酰亚胺无规共聚物, 计为 PI-8。红外测试表明 PI-8 具有式 (I) 所示的结构, 其中, X 为 Xc, Y 为 Ya, Z 和 Z' 均为 Z1。此外, 析出聚酰亚胺

后剩余的液相中检测不到原料，表明所有原料均参与反应。

制备例 9

(1) 氮气保护下，在 1L 的三口瓶中依次加入 200mL 无水 N-甲基吡咯烷酮、间苯二胺 (10.81g, 0.1mol)，搅拌直至物料完全溶解；将 4,4'-联苯醚二酐 (ODPA) (0.01mol) 和 4,4'-(六氟异丙烯)二酐酸酐 (6FDA) (0.09mol) 在机械搅拌下混匀后，在 20℃ 下加入上述体系，进行缩聚反应 12h，得到含聚酰胺酸的物料；

(2) 向步骤 (1) 得到的聚酰胺酸的物料中加入乙酸酐 (0.36mol) 和吡啶 (0.36mol) 的混合物，20℃ 下进行分子内脱水 18h，得到含聚酰亚胺的物料；之后向含聚酰亚胺的物料中加入 600mL 的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 进行稀释，并在搅拌下将上述稀释物料倒入水和乙醇的混合溶剂中 (500mL: 500mL) 中，使聚酰亚胺析出得到聚酰亚胺，之后用水和乙醇的混合液 (1500mL: 1500mL) 淋洗 (3 次)，经抽滤、烘干 (220℃ 真空干燥 24 小时；然后 70℃ 鼓风干燥 48 小时) 后得到聚酰亚胺无规共聚物，计为 PI-9。红外测试表明 PI-9 具有式 (I) 所示的结构，其中，X 为 Xc，Y 为 Ya，Z 和 Z' 均为 Z1。此外，析出聚酰亚胺后剩余的液相中检测不到原料，表明所有原料均参与反应。

20 制备例 10

(1) 氮气保护下，在 1L 的三口瓶中依次加入 200mL 无水 N-甲基吡咯烷酮、间苯二胺 (10.81g, 0.1mol)，搅拌直至物料完全溶解；将 4,4'-联苯醚二酐 (ODPA) (0.01mol) 和 4,4'-(六氟异丙烯)二酐酸酐 (6FDA) (0.09mol) 在机械搅拌下混匀后，在 0℃ 下加入上述体系，进行缩聚反应 12h，得到含聚酰胺酸的物料；

(2) 向步骤 (1) 得到的聚酰胺酸的物料中加入乙酸酐 (0.36mol) 和吡啶 (0.36mol) 的混合物，20℃ 下进行分子内脱水 24h，得到含聚酰亚胺的物料；之后向含聚酰亚胺的物料中加入 600mL 的 N-甲基吡咯

烷酮（NMP）进行稀释，并在搅拌下将上述稀释物料倒入水和乙醇的混合溶剂（500mL：500mL）中，使聚酰亚胺析出得到聚酰亚胺，之后用水和乙醇的混合液（1500mL：1500mL）淋洗（3次），经抽滤、烘干（220℃真空干燥24小时；然后70℃鼓风干燥48小时）后得到聚酰
5 亚胺无规共聚物，计为PI-10。红外测试表明PI-10具有式（I）所示的结构，其中，X为Xc，Y为Ya，Z和Z'均为Z1。此外，析出聚酰亚胺后剩余的液相中检测不到原料，表明所有原料均参与反应。

如制备例4中所述，采用正电子湮灭寿命谱(PALS)分析了由本制备例的聚合物制得的平板均质膜的孔尺寸分布。请见图9。

10

制备例11(对比)

（1）氮气保护下，在1L的三口瓶中依次加入200mL无水N-甲基吡咯烷酮、间苯二胺（10.81g，0.1mol），搅拌直至物料完全溶解；将3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐（BPDA）（0.02mol）和4,4'-(六氟异丙烯)二
15 酞酸酐（6FDA）（0.08mol）在震荡条件下混匀后，在-10℃下加入上述体系，进行缩聚反应18h，得到含聚酰胺酸的物料；

（2）向步骤（1）得到的聚酰胺酸的物料中加入乙酸酐（0.4mol）和吡啶（0.4mol）的混合物，20℃下进行分子内脱水24h，得到含聚酰亚胺的物料；之后向含聚酰亚胺的物料中加入600mL的N-甲基吡咯烷
20 酮（NMP）进行稀释，并在搅拌下将上述稀释物料倒入水和乙醇的混合溶剂（500mL：500mL）中，使聚酰亚胺析出得到聚酰亚胺，之后用水和乙醇的混合液（1500mL：1500mL）淋洗（3次），经抽滤、烘干（220℃真空干燥24小时；然后70℃鼓风干燥48小时）后得到聚酰亚胺无规共聚物，计为PI-11。红外测试表明PI-11具有聚酰亚胺结构。
25 此外，析出聚酰亚胺后剩余的液相中检测不到原料，表明所有原料均参与反应。

制备例12(对比)

(1) 氮气保护下, 在 1L 的三口瓶中依次加入 200mL 无水 N-甲基吡咯烷酮、间苯二胺 (10.81g, 0.1mol), 搅拌直至物料完全溶解; 将 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐 (0.01mol) 和 4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐 (6FDA) (0.09mol) 在震荡条件下混匀后, 在 -10℃ 下加入上述体系, 5 进行缩聚反应 18h, 得到含聚酰胺酸的物料;

(2) 向步骤 (1) 得到的聚酰胺酸的物料中加入乙酸酐 (0.4mol) 和吡啶 (0.4mol) 的混合物, 20℃ 下进行分子内脱水 24h, 得到含聚酰亚胺的物料; 之后向含聚酰亚胺的物料中加入 600mL 的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 进行稀释, 并在搅拌下将上述稀释物料倒入水和乙醇的混合溶剂 (500mL: 500mL) 中, 使聚酰亚胺析出得到聚酰亚胺, 之后用水和乙醇的混合液 (1500mL: 1500mL) 淋洗 (3 次), 经抽滤、烘干 (220℃ 真空干燥 24 小时; 然后 70℃ 鼓风干燥 48 小时) 后得到聚酰亚胺无规共聚物, 计为 PI-12。红外测试表明 PI-12 具有聚酰亚胺结构。。此外, 析出聚酰亚胺后剩余的液相中检测不到原料, 表明所有原料均 15 参与反应。

制备例 13(对比)

(1) 氮气保护下, 在 1L 的三口瓶中依次加入 200mL 无水 N-甲基吡咯烷酮、间苯二胺 (10.81g, 0.1mol), 搅拌直至物料完全溶解; 将 20 均苯四甲酸二酐 (PMDA) (0.03mol) 和 4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐 (6FDA) (0.07mol) 在超声条件下混匀后, 在 25℃ 下加入上述体系, 进行缩聚反应 12h, 得到含聚酰胺酸的物料;

(2) 向步骤 (1) 得到的聚酰胺酸的物料中加入乙酸酐 (0.4mol) 和吡啶 (0.4mol) 的混合物, 0℃ 进行分子内脱水 18h, 得到含聚酰亚 25 胺的物料; 之后向含聚酰亚胺的物料中加入 600mL 的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 进行稀释, 并在搅拌下将上述稀释物料倒入水和乙醇的混合溶剂 (500mL: 500mL) 中, 使聚酰亚胺析出得到聚酰亚胺, 之后用水和乙醇的混合液 (1500mL: 1500mL) 淋洗 (3 次), 经抽滤、烘干 (220

℃真空干燥 24 小时；然后 70℃鼓风干燥 48 小时）后得到聚酰亚胺无规共聚物，计为 PI-13。红外测试表明 PI-13 具有聚酰亚胺结构。此外，析出聚酰亚胺后剩余的液相中检测不到原料，表明所有原料均参与反应。

5

制备例 14

（1）氮气保护下，在 1L 的三口瓶中依次加入 200mL 无水 N-甲基吡咯烷酮、间苯二胺（10.81g，0.1mol），搅拌直至物料完全溶解；将 4,4'-联苯醚二酐（0.05mol）和三蝶烯基二酐（0.05mol）在机械搅拌
10 下混匀后，在 20℃下加入上述体系，进行缩聚反应 12h，得到含聚酰胺酸的物料；

（2）向步骤（1）得到的聚酰胺酸的物料中加入乙酸酐（0.36mol）和吡啶（0.36mol）的混合物，20℃下进行分子内脱水 18h，得到含聚酰亚胺的物料；之后向含聚酰亚胺的物料中加入 600mL 的 N-甲基吡咯
15 烷酮（NMP）进行稀释，并在搅拌下将上述稀释物料倒入水和乙醇的混合溶剂（500mL：500mL）中，使聚酰亚胺析出得到聚酰亚胺，之后用水和乙醇的混合液（1500mL：1500mL）淋洗（3 次），经抽滤、烘干（220℃真空干燥 24 小时；然后 70℃鼓风干燥 48 小时）后得到聚酰亚胺无规共聚物，计为 PI-14。红外测试表明 PI-14 具有式（I）所示的
20 结构，其中，X 为 Xc，Y 为 Yd，Z 和 Z'均为 Z1。此外，析出聚酰亚胺后剩余的液相中检测不到原料，表明所有原料均参与反应。

制备例 15

（1）氮气保护下，在 1L 的三口瓶中依次加入 200mL 无水 N-甲基
25 吡咯烷酮、五蝶烯基二胺（0.1mol），搅拌直至物料完全溶解；将 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐（0.04mol）和 3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐（0.06mol）在机械搅拌下混匀后，在 20℃下加入上述体系，进行缩聚反应 12h，得到含聚酰胺酸的物料；

(2) 向步骤(1)得到的聚酰胺酸的物料中加入乙酸酐(0.36mol)和吡啶(0.36mol)的混合物, 20℃下进行分子内脱水 18h, 得到含聚酰亚胺的物料; 之后向含聚酰亚胺的物料中加入 600mL 的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)进行稀释, 并在搅拌下将上述稀释物料倒入水和乙醇的混合溶剂(500mL: 500mL)中, 使聚酰亚胺析出得到聚酰亚胺, 之后用水和乙醇的混合液(1500mL: 1500mL)淋洗(3次), 经抽滤、烘干(220℃真空干燥 24 小时; 然后 70℃鼓风干燥 48 小时)后得到聚酰亚胺无规共聚物, 计为 PI-15。红外测试表明 PI-15 具有式(I)所示的结构。此外, 析出聚酰亚胺后剩余的液相中检测不到原料, 表明所有原料均参与反应。

制备例 16

(1) 氮气保护下, 在 1L 的三口瓶中依次加入 200mL 无水 N-甲基吡咯烷酮、五蝶烯基二胺(0.1mol), 搅拌直至物料完全溶解; 将 4,4'-联苯醚二酐(0.02mol)和 4,4'-(六氟异丙烯)二酐酸酐(0.08mol)在超声条件下混匀后, 在 10℃下加入上述体系, 进行缩聚反应 12h, 得到含聚酰胺酸的物料;

(2) 向步骤(1)得到的聚酰胺酸的物料中加入乙酸酐(0.52mol)和吡啶(0.52mol)的混合物, 20℃下进行分子内脱水 18h, 得到含聚酰亚胺的物料; 之后向含聚酰亚胺的物料中加入 600mL 的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)进行稀释, 并在搅拌下将上述稀释物料倒入水和乙醇的混合溶剂(500mL: 500mL)中, 使聚酰亚胺析出得到聚酰亚胺, 之后用水和乙醇的混合液(1500mL: 1500mL)淋洗(3次), 经抽滤、烘干(220℃真空干燥 24 小时; 然后 70℃鼓风干燥 48 小时)后得到聚酰亚胺无规共聚物, 计为 PI-16。红外测试表明 PI-16 具有式(I)所示的结构 3。此外, 析出聚酰亚胺后剩余的液相中检测不到原料, 表明所有原料均参与反应。

制备例 17

按照制备例 4 的方式进行，不同的是，用等摩尔量的三蝶烯基二酐代替 4,4'-(六氟异丙烯)二酐酸酐 (6FDA)，用摩尔量的五蝶烯基二胺代替间苯二胺。制备得到聚酰亚胺无规共聚物，计为 PI-17。具体反
5 应条件见表 1。红外测试表明 PI-17 具有式 (I) 所示的结构，其中，X 为 Xc，Y 为 Yd，Z 和 Z'均为 Z3。此外，析出聚酰亚胺后剩余的液相中检测不到原料，表明所有原料均参与反应。

制备例 18

10 按照制备例 4 的方式进行，不同的是，用等摩尔量的 3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐代替 4,4'-(六氟异丙烯)二酐酸酐，并用等摩尔量的五蝶烯基二胺代替间苯二胺。制备得到聚酰亚胺无规共聚物，计为 PI-18。具体反应条件见表 1。红外测试表明 PI-18 具有式 (I) 所示的结构。此外，析出聚酰亚胺后剩余的液相中检测不到原料，表明所有原料均参与反
15 应。

制备例 19

按照制备例 4 的方式进行，不同的是，用等摩尔量的 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐代替 4,4'-联苯醚二酐 (ODPA)，并用等摩尔量的五蝶烯基二胺代替间苯二胺。制备得到聚酰亚胺无规共聚物，计为 PI-19。具体
20 反应条件见表 1。红外测试表明 PI-19 具有式 (I) 所示的结构。此外，析出聚酰亚胺后剩余的液相中检测不到原料，表明所有原料均参与反应。

25 制备例 20

按照实施例 4 的方式进行，不同的是，用等摩尔量的五蝶烯基二胺代替间苯二胺。制备得到聚酰亚胺无规共聚物，计为 PI-20。具体反应条件见表 1。红外测试表明 PI-20 具有式 (I) 所示的结构，其中，X

为 Xc, Y 为 Ya, Z 和 Z'均为 Z3。此外,析出聚酰亚胺后剩余的液相中检测不到原料,表明所有原料均参与反应。

制备例 21

- 5 参 照 文 献 “ YAMAMOTO H, MI Y, STERN S A. Structure/Permeability Relationships of Polyimide Membranes. II . Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics 1990, 28: 2291-2304.” 制备 6FDA-mPDA 共聚物。

10 制备例 22

参照文献 “LUO S J, LIU Q, ZHANG B H, et al. Pentiptycene-based polyimides with hierarchically controlled molecular cavity architecture for efficient membrane gas separation. J Membrane Sci 2015, 480: 20-30.” 制备 6FDA-PPDA 共聚物。

15

制备例 23

- 以 4,4'-联苯醚二酐 (0.04mol) 和 4,4'- (六氟异丙烯) 二酐酸酐 (0.06mol) 作为二酐单体。氮气保护下,在 0.5L 的三口瓶中分别加入 80mL (A) 和 120mL (B) 无水 N-甲基吡咯烷酮,向 A、B 中加入分
20 别加入 0.04 mol 和 0.06 mol 间苯二胺,搅拌直至物料完全溶解;将 4,4'-联苯醚二酐 (ODPA) (12.4138g, 0.04mol) 和 4,4'-(六氟异丙烯)二酐酸酐 (6FDA) (26.6544g, 0.06mol) 分别加入到 A 和 B 中,在 20℃ 下加入上述体系,进行缩聚反应 8h,将两个反应体系中溶液移至 1L 的三口瓶中,20℃ 条件下继续反应 4h,得到聚酰胺酸溶液,向聚酰胺
25 酸的物料中加入乙酸酐(36.7524g, 0.36mol)和吡啶(28.4760g, 0.36mol) 的混合物,20℃ 下进行分子内脱水 18h,得到含聚酰亚胺的物料;之后向含聚酰亚胺的物料中加入 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 进行稀释,并在搅拌下将上述稀释物料倒入水和乙醇的混合溶剂中,使聚酰亚胺析出

得到聚酰亚胺，之后用水和乙醇的混合液淋洗，经抽滤、烘干（220℃真空干燥 24 小时；然后 70℃鼓风干燥 48 小时）后得到聚酰亚胺嵌段共聚物。

表 1

制备例编号	式 (II) 所示的二酐	式 (III) 所示的二酐	二胺单体	式 (II) 和式 (III) 所示二酐的摩尔比	式 (II) 和式 (III) 所示二酐的混合方式	缩聚反应的温度和时间	分子内脱水的时间和温度	分子量 Mn ($\times 10^4$ g/mol)
制备例 1	PMDA	6FDA	m-PDA	1:1	机械搅拌	10℃, 12h	25℃, 18h	30.7
制备例 2	BPDA	6FDA	m-PDA	1:1	机械搅拌	-10℃, 18h	20℃, 24h	31.6
制备例 3	ODPA	BTDA	m-PDA	1:1	机械搅拌	0℃, 18h	0℃, 24h	28.7
制备例 4	ODPA	6FDA	m-PDA	4:6	机械搅拌	20℃, 12h	20℃, 18h	32.3
制备例 5	ODPA	6FDA	m-PDA	4:6	机械搅拌	50℃, 24h	20℃, 16h	45.1
制备例 6	ODPA	6FDA	m-PDA	3:7	机械搅拌	20℃, 12h	20℃, 18h	29.8
制备例 7	ODPA	6FDA	m-PDA	3:7	机械搅拌	0℃, 12h	20℃, 24h	30.3
制备例 8	ODPA	6FDA	m-PDA	2:8	机械搅拌	20℃, 12h	20℃, 18h	28.7
制备例 9	ODPA	6FDA	m-PDA	1:9	机械搅拌	20℃, 12h	20℃, 18h	26.9
制备例 10	ODPA	6FDA	m-PDA	1:9	机械搅拌	0℃, 12h	20℃, 24h	34.4
制备例 11	BPDA	6FDA	m-PDA	2:8	震荡	-10℃, 18h	20℃, 24h	29.7
制备例 12	BPDA	6FDA	m-PDA	1:9	震荡	-10℃, 18h	20℃, 24h	30.1
制备例 13	PMDA	6FDA	m-PDA	3:7	超声	25℃, 12h	20℃, 18h	26.4
制备例 14	ODPA	TPDAn	m-PDA	1:1	机械搅拌	20℃, 12h	20℃, 18h	8.7
制备例 15	BPDA	BTDA	PPDA	4:6	机械搅拌	20℃, 12h	20℃, 18h	7.3
制备例 16	ODPA	6FDA	PPDA	2:8	超声	10℃, 12h	20℃, 18h	9.2
制备例 17	ODPA	TPDAn	PPDA	4:6	机械搅拌	20℃, 12h	20℃, 18h	5.3
制备例 18	ODPA	BTDA	PPDA	4:6	机械搅拌	20℃, 12h	20℃, 18h	8.6
制备例 19	BPDA	6FDA	PPDA	4:6	机械搅拌	20℃, 12h	20℃, 18h	8.2
制备例 20	ODPA	6FDA	PPDA	4:6	机械搅拌	20℃, 12h	20℃, 18h	8.9
制备例 21	-	6FDA	mPDA	-	-	-	-	
制备例 22	-	6FDA	PPDA	-	-	-	-	
制备例 23	ODPA	6FDA	mPDA	4:6	-	20℃, 12h	20℃, 18h	30.8

5

以下实施例用于说明聚酰亚胺基中空纤维膜的制备。

中空纤维膜制备实施例 1

(1) 在带有搅拌装置的釜中加入 30wt% 的上述制备例 10 得到的聚酰亚胺无规共聚物、45wt% 的 NMP、10wt% 的乙醇（沸点为 78℃）、10wt% 的 THF（沸点为 68.28℃）以及 5wt% 的硝酸锂，加热至 50℃，并在氮气保护条件下搅拌（转速 600r/min）36 小时，停止搅拌后，在

25℃、-0.1MPa、转速 10r/min 下脱泡 24 小时，之后在 50℃下过滤网（孔径 100 目）过滤，得到铸膜液；

（2）采用计量泵将铸膜液和内芯液（NMP：水=95wt%：5wt%）分别以 0.8MPa 铸膜液压力和 20Pa 内芯液压力输送至单孔喷丝头（规格 0.6/0.4/0.2），内芯液和铸膜液一起经喷丝头挤出，经过 10cm 的空气间隙，之后置入 50℃的水中固化得到聚酰亚胺基中空纤维膜前体；其中，喷丝头温度（挤出温度）为 75℃；铸膜液和内芯液进入中空喷丝头的流量分别为 6mL/min 和 2mL/min；

（3）步骤（2）得到的聚酰亚胺中空纤维膜前体经过卷绕机收卷（在直径为 50cm 的圆筒上收卷，一圈为 157cm），再放入水、乙醇、正己烷中依次萃取两次，萃取时间为 3 小时；之后将萃取后的中空纤维膜置于通风橱室温经空气自然干燥 12 小时，得到聚酰亚胺基中空纤维膜。其中，收卷的速率为 1m/s。

将得到的中空纤维膜经压汞法表征，孔隙率为 65.5%。致密层厚度为 150nm。力学性能表征（根据 GB/T1040.1-2006）结果是膜丝拉断力 6N，断裂伸长率 50%；膜丝采用氘代试剂 DMSO 溶解后进行 ¹H NMR 波谱分析，见图 8。

中空纤维膜制备实施例 2

（1）在带有搅拌装置的釜中加入 27.5wt% 的上述制备例 4 得到的聚酰亚胺无规共聚物、48.5wt% 的 DMF、10wt% 的乙醇（沸点为 78℃）、10wt% 的 THF（沸点为 68.28℃）以及 4wt% 的硝酸锂，加热至 50℃，并在氮气保护条件下搅拌（转速 120r/min）36 小时，停止搅拌后，在 25℃、-0.1MPa、转速 10r/min 下脱泡 24 小时，之后在 50℃下过滤网（孔径 100 目）过滤，得到铸膜液；

（2）采用计量泵将铸膜液和内芯液（NMP：水=95wt%：5wt%）分别以 0.8MPa 铸膜液压力和 20Pa 内芯液压力输送至单孔喷丝头（规格 0.6/0.4/0.2），内芯液和铸膜液一起经喷丝头挤出，经过 5cm 的空气

间隙，之后置入 50℃ 的水中固化得到聚酰亚胺基中空纤维膜前体；其中，喷丝头温度为 70℃；铸膜液和内芯液进入中空喷丝头的流量分别为 8mL/min 和 2.5mL/min；

(3) 步骤 (2) 得到的聚酰亚胺中空纤维膜前体经过卷绕机收卷
5 (在直径为 50cm 的圆筒上收卷，一圈为 157cm)，再放入水、乙醇、正己烷中依次萃取两次，萃取时间为 3 小时；之后将萃取后的中空纤维膜置于通风橱室温经空气自然干燥 12 小时，得到聚酰亚胺基中空纤维膜。其中，收卷的速率为 1m/s。

将得到的中空纤维膜经压汞法表征，支撑层的孔隙率为 67.5%。致
10 密层厚度为 400nm。中空纤维膜断面的电镜扫描图见图 4。

中空纤维膜制备实施例 3(对比)

(1) 在带有搅拌装置的釜中加入 25wt% 的上述制备例 11 得到的聚酰亚胺无规共聚物、50wt% 的 NMP、10wt% 的乙醇（沸点为 78℃）、
15 10wt% 的 THF（沸点为 68.28℃）以及 5wt% 的氯化锂，加热至 50℃，并在氮气保护条件下搅拌（转速 100r/min）36 小时，停止搅拌后，在 25℃、-0.1MPa、转速 10r/min 下脱泡 24 小时，之后在 50℃ 下过滤网（孔径 100 目）过滤，得到铸膜液；

(2) 采用计量泵将铸膜液和内芯液（NMP：水=30wt%：70wt%）
20 分别以 0.8MPa 铸膜液压力和 20Pa 内芯液压力输送至单孔喷丝头（规格 0.6/0.4/0.2），内芯液和铸膜液一起经喷丝头挤出，经过 30cm 的空气间隙，之后置入 50℃ 的水中固化得到聚酰亚胺基中空纤维膜前体；其中，喷丝头温度为 60℃；铸膜液和内芯液进入中空喷丝头的流量分别为 6mL/min 和 2mL/min；

25 (3) 步骤 (2) 得到的聚酰亚胺中空纤维膜前体经过卷绕机收卷（在直径为 50cm 的圆筒上收卷，一圈为 157cm），再分别放入水、乙醇、正己烷中依次萃取两次，萃取时间为 3 小时；之后将萃取后的中空纤维膜置于通风橱室温经空气自然干燥 12 小时，得到聚酰亚胺基中

空纤维膜。其中，收卷的速率为 1.5m/s。

将得到的中空纤维膜经压汞法表征，孔隙率为 70%。致密层厚度为 500nm。中空纤维膜断面的电镜扫描图见图 5。

5 中空纤维膜制备实施例 4-7

重复中空纤维膜制备实施例 1，不同的是，改变稀释剂配方、制备条件的参数（例如挤出温度）。具体条件以及制备的中空纤维膜的致密层的厚度见表 2。

10 中空纤维膜制备实施例 8

重复中空纤维膜制备实施例 1，不同的是，改变添加剂的加入比例。其中，加入的物料为 20wt % 的聚酰亚胺无规共聚物、50wt % 的 NMP、10wt % 的乙醇、10wt % 的 THF 以及 10wt % 的硝酸锂。

最终制备的中空纤维膜的致密层的厚度见表 2。

15

中空纤维膜制备实施例 9-11

重复中空纤维膜制备实施例 1，不同的是，分别采用以上制备例 4、制备例 14 和制备例 17 得到的聚酰亚胺共聚物代替制备例 10 得到的聚酰亚胺无规共聚物。

20 最终制备的中空纤维膜的致密层的厚度见表 2。

中空纤维膜制备实施例 12

重复中空纤维膜制备实施例 1，不同的是，改变稀释剂配方、制备条件的参数（例如挤出温度）。

25 具体条件以及制备的中空纤维膜的致密层的厚度见表 2。中空纤维膜断面的电镜扫描图见图 6。

中空纤维膜制备实施例 13

(1) 在带有搅拌装置的釜中加入 30wt% 的上述制备例 10 得到的聚酰亚胺无规共聚物、45wt% 的 NMP、12wt% 的乙醇 (沸点为 78℃)、12wt% 的 THF (沸点为 68.28℃) 以及 1wt% 的硝酸锂, 加热至 50℃, 并在氮气保护条件下搅拌 (转速 60r/min) 36 小时, 停止搅拌后, 在 25℃、-0.1MPa、转速 3r/min 下脱泡 24 小时, 之后在 50℃ 下过滤网 (孔径 100 目) 过滤, 得到铸膜液;

(2) 采用计量泵将铸膜液和内芯液 (NMP: 水=70wt%: 30wt%) 分别以 1.8MPa 铸膜液压力和 120Pa 内芯液压力输送至单孔喷丝头 (规格 0.6/0.4/0.2), 内芯液和铸膜液一起经喷丝头挤出, 经过 15cm 的空隙, 之后置入 50℃ 的水中固化得到聚酰亚胺基中空纤维膜前体; 其中, 喷丝头温度 (挤出温度) 为 60℃; 铸膜液和内芯液进入中空喷丝头的流量分别为 6mL/min 和 2mL/min;

(3) 步骤 (2) 得到的聚酰亚胺中空纤维膜前体经过卷绕机收卷 (在直径为 50cm 的圆筒上收卷, 一圈为 157cm), 再放入水、乙醇、正己烷中依次萃取两次, 萃取时间为 3 小时; 之后将萃取后的中空纤维膜置于通风橱室温经空气自然干燥 12 小时, 得到聚酰亚胺基中空纤维膜。其中, 收卷的速率为 1m/s。

中空纤维膜制备实施例 14

(1) 在带有搅拌装置的釜中加入 30wt% 的上述制备例 10 得到的聚酰亚胺无规共聚物、45wt% 的 NMP、12.5wt% 的乙醇 (沸点为 78℃)、12.5wt% 的 THF (沸点为 68.28℃), 加热至 50℃, 并在氮气保护条件下搅拌 (转速 60r/min) 36 小时, 停止搅拌后, 在 25℃、-0.1MPa、转速 3r/min 下脱泡 24 小时, 之后在 50℃ 下过滤网 (孔径 100 目) 过滤, 得到铸膜液;

(2) 采用计量泵将铸膜液和内芯液 (NMP: 水=70wt%: 30wt%) 分别以 1.8MPa 铸膜液压力和 120Pa 内芯液压力输送至单孔喷丝头 (规格 0.6/0.4/0.2), 内芯液和铸膜液一起经喷丝头挤出, 经过 15cm 的空

气间隙，之后置入 50℃ 的水中固化得到聚酰亚胺基中空纤维膜前体；其中，喷丝头温度（挤出温度）为 65℃；铸膜液和内芯液进入中空喷丝头的流量分别为 8mL/min 和 2.5mL/min；

- （3）步骤（2）得到的聚酰亚胺中空纤维膜前体经过卷绕机收卷（在直径为 50cm 的圆筒上收卷，一圈为 157cm），再放入水、乙醇、正己烷中依次萃取两次，萃取时间为 3 小时；之后将萃取后的中空纤维膜置于通风橱室温经空气自然干燥 12 小时，得到聚酰亚胺基中空纤维膜。其中，收卷的速率为 1m/s。

10 中空纤维膜制备实施例 15-16(对比)

重复中空纤维膜制备实施例 1，不同的是，分别采用以上制备例 11 和制备例 13 得到的聚酰亚胺共聚物代替制备例 10 得到的聚酰亚胺无规共聚物，并调节条件和参数。

具体条件以及制备的中空纤维膜的致密层的厚度见表 2。

15

中空纤维膜制备实施例 17-18

重复中空纤维膜制备实施例 14，不同的是，分别采用以上制备例 16 和制备例 20 得到的聚酰亚胺共聚物代替制备例 10 得到的聚酰亚胺无规共聚物，并调节条件和参数。

- 20 具体条件以及制备的中空纤维膜的致密层的厚度见表 2。

对比中空纤维膜制备实施例 S2

- 25 重复中空纤维膜制备实施例 1，不同的是，制备铸膜液的过程中不加入 THF，其中，加入的物料为 25wt% 的聚酰亚胺无规共聚物、50wt% 的 NMP、20wt% 的乙醇以及 5wt% 的硝酸锂。

最终，制备得到的中空纤维膜断面的电镜扫描图见图 7。可以看出，本对比例制备的中空纤维膜呈多孔结构，未形成有效的分离皮层（致密层）。

对比中空纤维膜制备实施例 S3

重复中空纤维膜制备实施例 1，不同的是，制备铸膜液的过程中不加入 NMP，其中，加入的物料为 30wt% 的聚酰亚胺无规共聚物、28wt
5 % 的乙醇、28wt% 的 THF 以及 14wt% 的硝酸锂。

最终，制备得到的中空纤维膜断丝，不具备可纺性。

对比中空纤维膜制备实施例 S4

重复中空纤维膜制备实施例 1，不同的是，在 100℃ 进行挤出。

10 最终，制备得到聚酰亚胺中空纤维膜成膜性差，未形成有效的分离皮层。

表 2 中，“溶剂 1”表示聚酰亚胺的良溶剂，“溶剂 2”表示第一聚酰亚胺的不良溶剂，“溶剂 3”表示第二聚酰亚胺的不良溶剂；“致
15 密层厚度”表示聚酰亚胺基中空纤维膜致密层的厚度；“间隙”表示中空纤维膜制备过程中的空气间隙。

表 2

编号	聚合物	稀释剂				挤出温度 (℃)	致密层厚度 (nm)	间隙 (cm)
		溶剂 1	溶剂 2	溶剂 3	重量比			
中空纤维膜制备实施例 1	制备例 10	NMP	乙醇	THF	1:0.222:0.222	75	150	10
中空纤维膜制备实施例 2	制备例 4	DMF	乙醇	THF	1:0.206:0.206	70	400	5
中空纤维膜制备实施例 3	制备例 11	NMP	乙醇	THF	1:0.2:0.2	60	500	30
中空纤维膜制备实施例 4	制备例 10	NMP	乙醇	THF	1:0.15:0.15	75	800	30
中空纤维膜制备实施例 5	制备例 10	NMP	乙醇	THF	1:0.3:0.3	75	50	2
中空纤维膜制备实施例 6	制备例 10	NMP	乙醇	THF	1:0.222:0.222	50	180	20
中空纤维膜制备实施例 7	制备例 10	NMP	水	THF	1:0.002:0.222	75	160	5
中空纤维膜制备实施例 8	制备例 10	NMP	乙醇	THF	1:0.2:0.2	75	135	10
中空纤维膜制备实施例 9	制备例 4	NMP	乙醇	THF	1:0.222:0.222	75	178	10
中空纤维膜制备实施例 10	制备例 14	NMP	乙醇	THF	1:0.222:0.222	75	140	10
中空纤维膜制备实施例 11	制备例 17	NMP	乙醇	THF	1:0.222:0.222	75	130	10
中空纤维膜制备实施例 12	制备例 10	NMP	乙醇	THF	1:0.222:0.222	75	500	20
中空纤维膜制备实施例 13	制备例 10	NMP	乙醇	THF	1:0.266:0.266	60	400	15
中空纤维膜制备实施例 14	制备例 10	NMP	乙醇	THF	1:0.277:0.277	60	450	15
中空纤维膜制备实施例 15	制备例 11	NMP	乙醇	THF	1:0.222:0.222	75	150	10
中空纤维膜制备实施例 16	制备例 13	NMP	乙醇	THF	1:0.222:0.222	75	150	10
中空纤维膜制备实施例 17	制备例 16	NMP	乙醇	THF	1:0.277:0.277	60	350	15
中空纤维膜制备实施例 18	制备例 20	NMP	乙醇	THF	1:0.277:0.277	60	350	15
E1		NMP	乙醇	THF	1:0.222:0.222	65	-	

测试例 1

将以上中空纤维膜制备实施例制备的中空纤维膜进行气体分离性能测试。

渗透速率（单位 GPU）的测试方法：在 20℃，测量 0.1MPa 压力差下，单位时间内透过单位膜面积的气体流量。分离系数 α 无量纲，用于表征气体组分在膜中的选择透过能力，分离系数为两种气体在膜中的渗透速率之比。测试结果见表 3。其中，

5 1GPU=10⁻⁶cm³(STP)/(cm²·s·cmHg)。

本发明还对市售聚酰亚胺料 Torlon 4000TF 制备的中空纤维膜（E1）进行气体分离性能测试。测试结果见表 3。

E1 的制备：重复中空纤维膜制备实施例 1，不同的是采用市售聚酰亚胺料 Torlon 4000TF，制备得到聚酰亚胺中空纤维膜（E1）。

10

表 3

编号	渗透速率(GPU)						分离系数							
	He	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	He/N ₂	He/CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	
1	310	295	3.16	21	1.38	106	93.35	213.77	98.10	224.64	6.65	33.54	76.81	
2	215	192	2.1	14.2	0.92	82	91.43	208.70	102.38	233.70	6.76	39.05	89.13	
3	165	155	1.8	12.5	0.8	76	86.11	193.75	91.67	206.25	6.94	42.22	95.00	
4	142	139	1.5	11	0.7	53	92.67	198.57	94.67	202.86	7.33	35.33	75.71	
5	406	390	4.4	31	1.8	132	88.64	216.67	92.27	225.56	7.05	30.00	73.33	
6	270	253	2.5	15	1.03	98	101.20	245.63	108.00	262.14	6.00	39.20	95.15	
7	295	276	3.1	18	1.32	102	89.03	209.09	95.16	223.48	5.81	32.90	77.27	
8	368	354	3.9	26	1.68	119	90.77	210.71	94.36	219.05	6.67	30.51	70.83	
9	282	271	2.8	16	1.16	101.9	96.79	233.62	100.71	243.10	5.71	36.39	87.84	
10	367	352	3.6	24	1.46	117	97.78	241.10	101.94	251.37	6.67	32.50	80.14	
11	386	375	4.1	29	1.72	121	91.46	218.02	94.15	224.42	7.07	29.51	70.35	
12	225	204	1.9	18	0.96	75	107.37	212.50	118.42	234.38	9.47	39.47	78.13	
13	281	259	1.82	20.5	1.22	77	142.31	212.30	154.40	230.33	11.26	42.31	63.11	
14	254	221	1.63	24.8	1.36	69	135.58	162.50	155.83	186.76	15.21	42.33	50.74	
15	320	316	8.14	36.5	7.11	158	38.82	44.44	39.31	45.01	4.48	19.41	22.22	
16	389	339	5.58	36.9	5.98	114	60.75	56.69	69.71	65.05	6.61	20.43	19.06	
17	302	286	2.4	31	1.44	70	119.17	198.61	125.83	209.72	12.92	29.17	48.61	
18	306	269	2.5	29	1.53	66	107.60	175.82	122.40	200.00	11.60	26.40	43.14	
E1	120	112	1.6	15.2	2.0	13.0	70.0	56.0	75.0	60.0	9.5	8.1	6.5	

可以看出市售聚酰亚胺料制备的聚酰亚胺中空纤维膜与制备实施

例 1 制得的聚酰亚胺中空纤维膜有显著区别。测试力学性能为：膜丝

15 拉断力 2.0N、断裂伸长率为 9%。可见，制备实施例 1 制得的聚酰亚胺中空纤维膜力学性能明显优于该市售聚酰亚胺料制备的中空纤维膜。

以下实施例用于说明提纯氦气的过程。

实施例 1

某气田采出的天然气进行多级闪蒸后得到原料气，其中，原料气
5 中氦气的体积分数为 8.5%，其他气体组成包括：体积分数为 35%的甲
烷，体积分数为 37.3%的氮气，体积分数为 2.1%的氢气，体积分数为
7.5%的二氧化碳、体积分数为 0.1%的水以及体积分数为 9.5%的氧气。

将原料气（空速为 $200\text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ ）通入催化脱氢单元，其中，催
化脱氢装置中采用 Pt 作为催化剂，催化氧化反应的温度为 110°C ，并
10 保持氧气的体积分数大于等于 8%，将来自催化脱氢装置出口的气体换
热降温至 95°C 后送入吸附装置（碱式吸附，其中，吸附剂为碱石灰）
除去水蒸气和二氧化碳气体；之后原料气中剩余气体经压缩和换热，
以 5MPa 的压力和 90°C 的温度通入采用上述中空纤维膜制备实施例 4
制备的聚酰亚胺中空纤维膜的膜组件进行一级和二级聚合物膜分离，
15 得到粗氦气；之后粗氦气再经压缩和换热，以 10MPa 的压力和 400°C
的温度通入钯铜合金膜（合金膜的厚度 $20\mu\text{m}$ ，为购自义乌市锐胜新材
料科技有限公司的 PdAM-600）分离单元进行深度脱氢，得到 5N 级超
纯氦气。其中，每一阶段分离后气体组分的体积分数见表 4。

表 4

编号\组成 mol%	氦气	甲烷	氮气	CO ₂	氢气	水	氧气
原料气	8.5	35	37.3	7.5	2.1	0.1	9.5
催化氧化	9	36.6	39.5	9.2	0.005	1.7	4
碱式吸附	12	39	40.43	0	0.018	0.0001	5.41
一级聚合物膜分离	95.1	0.95	3.89	0	0.04	0	1
二级聚合物膜分离	99.933	0.0002	0.015	0	0.05	0	0
钯铜合金膜分离	99.999	0.0002	0	0	0.00016	0	0

20

实施例 2

原料气为液化天然气站的闪蒸汽（BOG），其中，氦气的体积分
数为 15.73%，其他气体组成包括：体积分数为 19.9%的甲烷，体积分

数为 57.7%的氮气，体积分数为 6.62%的氢气，以及体积分数之和为 0.05%的氧气。

将原料气（空速为 $600\text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ ）通入催化脱氢单元，其中，催化脱氢装置中采用 Ru 作为催化剂，催化氧化反应的温度为 90°C ，并保
5 持氧气的体积分数大于等于 8%，将来自催化脱氢装置出口的气体换热降温至 95°C 后送入吸附装置（碱式吸附，其中，吸附剂为碱石灰）除去水蒸气；之后原料气中剩余气体经压缩和换热，以 3MPa 的压力和 90°C 的温度通入采用上述中空纤维膜制备实施例 2 制备的聚酰亚胺中空纤维膜的膜组件进行一级和二级聚合物膜分离，得到粗氮气；之后
10 粗氮气再经压缩和换热，以 15MPa 的压力和 277°C 的温度通入钯金合金膜（合金膜的厚度 $6\mu\text{m}$ ，为购自南京高谦功能材料科技有限公司的 UHP-2L）分离单元进行深度脱氢，得到 5N 级超纯氮气。其中，每一阶段分离后气体组分的体积分数见表 5。

表 5

编号\组成 mol%	氮气	甲烷	氮气	CO ₂	氢气	水	氧气
原料气	15.73	19.9	57.7	0	6.62	0	0.05
催化氧化	14.72	18.63	54.01	0.001	0.02	9.71	2.92
碱式吸附	16.31	20.63	59.81	0	0.02	0.00009	3.24
一级聚合物膜分离	99.37	0.25	0.22	0	0.12	0	0.04
二级聚合物膜分离	99.88	0.0005	0.0001	0	0.12	0	0.0001
钯钯合金膜分离	99.999	0.0005	0.0001	0	0.0003	0	0.0001

15

实施例 3

在某气田采出的天然气经预处理（两级闪蒸）之后得到原料气，其中，原料气中氮气的体积分数为 19.7%，其他气体组成包括：体积分数为 15.9%的甲烷，体积分数为 53.7%的氮气，体积分数为 0.05%的氢
20 气，体积分数为 10.65%的二氧化碳、体积分数为 2.5%的水以及体积分数为 2.15%的氧气。

将原料气（空速为 $520\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ ）通入催化脱氢单元，其中，催化脱氢装置中采用 Pd 作为催化剂，催化氧化反应的温度为 120°C ，并保

持氧气的体积分数大于等于 8%，将来自催化脱氢装置出口的气体换热降温至 80℃后送入吸附装置（碱式吸附，其中，吸附剂为碱石灰）除去水蒸气和二氧化碳气体；之后原料气中剩余气体经压缩和换热，以 5MPa 的压力和 85℃的温度通入采用上述中空纤维膜制备实施例 6 制备的聚酰亚胺中空纤维膜的膜组件进行一级、二级、三级和四级聚合物膜分离，得到粗氮气；之后粗氮气再经压缩和换热，以 4MPa 的压力和 304℃的温度通入钯金合金膜（厚度 10μm，为购自南京高谦功能材料科技有限公司的 UHP-500）分离单元进行深度脱氢，得到 5N 级超纯氮气。其中，每一阶段分离后气体组分的体积分数见表 6。

10 表 6

编号\组成 mol%	氮气	甲烷	氮气	CO ₂	氢气	水	氧气
原料气	19.7	15.9	53.7	6	0.05	2.5	2.15
催化氧化	19.32	15.60	52.67	5.89	0.0002	2.56	3.96
碱式吸附	21.11	17.03	57.53	0.00001	0.0003	0.0001	4.33
一级聚合物膜分离	95.63	0.39	2.61	0.00001	0.001	0	1.37
二级聚合物膜分离	99.87	0.002	0.03	0	0.001	0	0.1
三级聚合物膜分离	99.99	0.00001	0	0	0.001	0	0.01
四级聚合物膜分离	99.9985	0	0	0	0.001	0	0.0005
钯钌合金膜分离	99.9995	0	0	0	0	0	0.0005

实施例 4

某富氮含氢气体中氮气的体积分数为 49.33%，其他气体组成包括：体积分数为 20.09%的氢气，体积分数为 29.15%的二氧化碳、体积分数为 1.43%的水。

将原料气（空速为 150m³/m³·h）通入催化脱氢单元，其中，催化脱氢装置中采用 Pt 作为催化剂，催化氧化反应的温度为 120℃，并保持氧气的体积分数大于等于 8%，将来自催化脱氢装置出口的气体换热降温至 90℃后送入吸附装置（碱式吸附，其中，吸附剂为碱石灰）除去水蒸气和二氧化碳气体；之后原料气中剩余气体经压缩和换热，以 2MPa 的压力和 50℃的温度通入采用上述中空纤维膜制备实施例 10 制备的聚酰亚胺中空纤维膜的膜组件进行聚合物膜分离，得到粗氮气；

之后粗氨气再经压缩和换热，以 22MPa 的压力和 489℃ 的温度通入钯银合金膜（厚度为 12μm，为购自义乌市锐胜新材料科技有限公司的 PdAM-800）分离单元进行深度脱氢，得到 5N 级超纯氨气。其中，每一阶段分离后气体组分的体积分数见表 7。

5 表 7

编号\组成 mol%	氨气	CO ₂	氢气	水	氧气
原料气	49.33	29.15	20.09	1.43	0
催化氧化	50.43	29.80	0.04	19.73	0.003
碱式吸附	99.91	0.0001	0.08	0.001	0.006
聚合物膜分离	99.92	0.00002	0.08	0	0.0004
钯银合金膜分离	99.999	0.00002	0.0003	0	0.0004

实施例 5

按照实施例 1 的方式进行，不同的是，采用上述中空纤维膜制备
10 实施例 7 制备的聚酰亚胺中空纤维膜的膜组件进行聚合物膜分离。其中，每一阶段分离后气体组分的体积分数见表 8。

表 8

编号\组成 mol%	氨气	甲烷	氮气	CO ₂	氢气	水	氧气
原料气	8.5	35	37.3	7.5	2.1	0.1	8.5
催化氧化	8.96	36.89	39.31	7.90	0.02	2.24	4.68
碱式吸附	9.97	41.05	43.75	0.00001	0.02	0.001	5.21
一级聚合物膜分离	99.38	0.15	0.31	0.00001	0.09	0	0.07
二级聚合物膜分离	99.96	0.0001	0.0002	0	0.04	0	0.0001
钯铜合金膜分离	99.999	0.0001	0.0002	0	0.0003	0	0.0001

实施例 6

按照实施例 1 的方式进行，不同的是，采用上述中空纤维膜制备
15 实施例 1 制备的聚酰亚胺中空纤维膜的膜组件进行聚合物膜分离。其中，每一阶段分离后气体组分的体积分数见表 9。

表 9

编号\组成 mol%	氮气	甲烷	氮气	CO ₂	氢气	水	氧气
原料气	8.5	35	37.3	7.5	2.1	0.1	8.5
催化氧化	9.07	37.34	39.79	8.00	0.00	2.37	3.43
碱式吸附	10.12	41.66	44.39	0.00001	0.01	0.001	3.83
一级聚合物膜分离	99.47	0.15	0.31	0.00001	0.02	0	0.05
二级聚合物膜分离	99.99	0.0001	0.0002	0	0.01	0	0.0001
钯铜合金膜分离	99.9996	0.0001	0.0002	0	0.00005	0	0.0001

对比例 1

按照实施例 3 的方式进行，不同的是，不设置催化氧化装置。其中，每一阶段分离后气体组分的体积分数见表 10。

表 10

编号\组成 mol%	氮气	甲烷	氮气	CO ₂	氢气	水	氧气
原料气	19.7	15.9	53.7	6	0.05	2.5	2.15
碱式吸附	21.53	17.38	58.69	0.00001	0.05	0.000	2.35
一级聚合物膜分离	92.79	3.74	2.53	0.00002	0.22	0	0.71
二级聚合物膜分离	99.49	0.20	0.03	0	0.23	0	0.05
三级聚合物膜分离	99.77	0.01	0.0003	0	0.22	0	0.004
四级聚合物膜分离	99.79	0.0005	0	0	0.21	0	0.0003
钯金合金膜分离	99.998	0.0005	0	0	0.001	0	0.0003

对比例 2

按照实施例 3 的方式进行，不同的是，不设置聚合物膜分离单元进行分离。其中，每一阶段分离后气体组分的体积分数见表 11。

表 11

编号\组成 mol%	氮气	甲烷	氮气	CO ₂	氢气	水	氧气
原料气	19.7	15.9	53.7	6	0.05	2.5	2.15
催化氧化	19.50	15.74	53.15	5.939	0.0002	2.557	3.11
碱式吸附	21.31	17.20	58.09	0	0.0002	0.001	3.4
钯金合金膜分离	21.31	17.20	58.09	0	0	0.001	3.4

对比例 3

按照实施例 3 的方式进行，不同的是，将催化脱氢单元与聚合物

膜分离单元的顺序进行替换。其中，每一阶段分离后气体组分的体积分数见表 12。

表 12

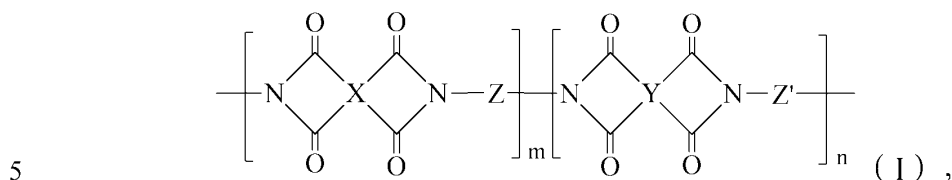
编号\组成 mol%	氮气	甲烷	氮气	CO ₂	氢气	水	氧气
原料气	19.7	15.9	53.7	6	0.05	2.5	2.15
一级聚合物膜分离	83.90	3.39	2.29	9.58	0.20	0	0.64
二级聚合物膜分离	95.42	0.19	0.03	4.09	0.22	0	0.05
三级聚合物膜分离	98.20	0.01	0.0003	1.58	0.21	0	0.004
四级聚合物膜分离	99.20	0.0005	0	0.60	0.21	0	0.0003
催化氧化	95.30	0.0005	0	0.57	0.0006	0.17	3.96
碱式吸附	96.01	0.0005	0	0	0.0006	0.00007	3.99
钯合金膜分离	96.01	0.0005	0	0	0.00004	0.00007	3.99

5 以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

10 已经为了说明和描述提供了实施方案的上述描述。其无意是穷举性的或限制本公开。一个特定实施方案的单独要素或特征通常不限于该特定实施方案，而是在适用时可互换并可用于选择的实施方案中，即使没有明确展示或描述。其也可以以许多方式改变。此类变动不被视为背离本公开，并且所有这样的修改都意在包括在本公开的范围内。

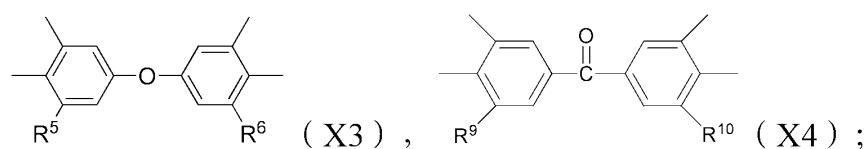
权 利 要 求

1、一种聚酰亚胺无规共聚物，其特征在于，所述共聚物具有式(I)所示的结构：



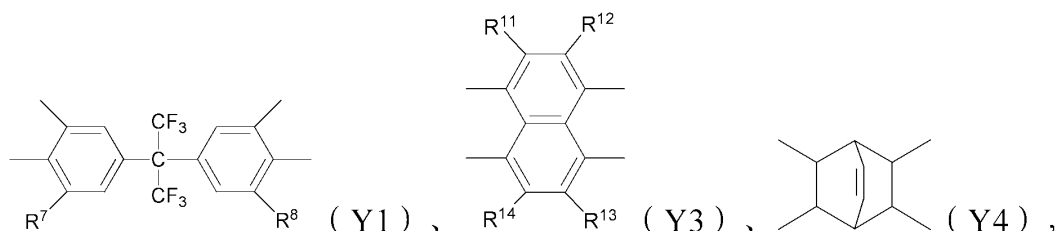
式(I)中，m和n各自独立地为10-2000的整数；

X选自式(X3)和(X4)中的任意一种；



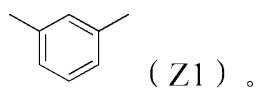
式(X3)和式(X4)中，R⁵、R⁶、R⁹和R¹⁰各自独立地为H、任选被取代的C1-C4的烷基、任选被取代的C6-C10的芳基；

Y选自式(Y1)、(Y3)、(Y4)和螺烯基结构中的任意一种；



式(Y1)和(Y3)中，R⁷、R⁸、R¹¹、R¹²、R¹³、和R¹⁴各自独立地为H、任选被取代的C1-C4的烷基、任选被取代的C6-C10的芳基；

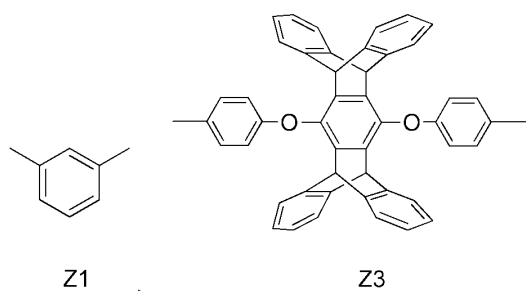
15 Z和Z'各自独立地选自螺烯基结构和任选被取代的式(Z1)；



2、根据权利要求1所述的共聚物，其中，m和n各自独立地为50-1000的整数；

和/或， $0.95 \geq n/(m+n) \geq 0.5$ ，优选地， $0.9 \geq n/(m+n) \geq 0.6$ 。

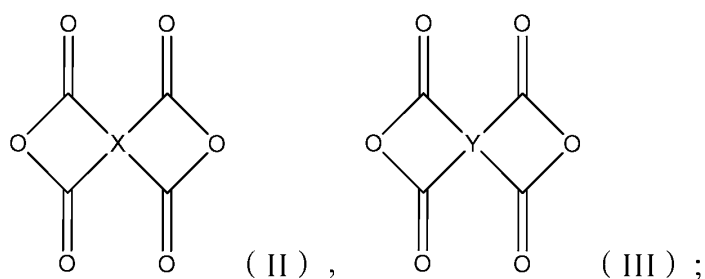
20 3、根据权利要求1或2所述的共聚物，其中所述螺烯基结构选自三螺烯基结构或五螺烯基结构，优选作为Y的螺烯基结构为式(Y5)



- 5、根据权利要求 4 所述的共聚物，其中
- 或者，X 为 Xb，Y 为 Ya，Z 和 Z' 均为 Z1；
- 或者，X 为 Xb，Y 为 Yd，Z 和 Z' 均为 Z1；
- 5 或者，X 为 Xc，Y 为 Ya，Z 和 Z' 均为 Z1；
- 或者，X 为 Xc，Y 为 Yc，Z 和 Z' 均为 Z1；
- 或者，X 为 Xc，Y 为 Y4，Z 和 Z' 均为 Z1；
- 或者，X 为 Xc，Y 为 Yd，Z 和 Z' 均为 Z1；
- 或者，X 为 Xb，Y 为 Ya，Z 和 Z' 均为 Z3；
- 10 或者，X 为 Xb，Y 为 Yd，Z 和 Z' 均为 Z3；
- 或者，X 为 Xc，Y 为 Ya，Z 和 Z' 均为 Z3；
- 或者，X 为 Xc，Y 为 Yd，Z 和 Z' 均为 Z3。

6、一种制备根据权利要求 1-5 任一项所述的聚酰亚胺无规共聚物的方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

- 15 (1) 在第一溶剂存在下，将包含式 (II) 所示的二酐单体和式 (III) 所示的二酐单体的混合物与二胺单体混合，进行缩聚反应，得到聚酰亚胺酸；



- (2) 将步骤 (1) 得到的聚酰亚胺酸进行酰亚胺化，得到聚酰亚胺

无规共聚物。

7、一种膜，其特征在于，所述膜由权利要求 1-5 中任意一项所述的聚酰亚胺无规共聚物制备。

8、根据权利要求 7 所述的膜，其中所述膜是分离膜，优选气体分离膜。

9、根据权利要求 7 或 8 所述的膜，其中所述膜是中空纤维膜，优选所述中空纤维膜包括支撑层和附着在支撑层外表面的致密层，优选地所述致密层的厚度小于或等于 1000nm 并且所述中空纤维膜的孔隙率为 40-80%，更优选地所述致密层的厚度为 100-500nm 并且所述中空纤维膜的孔隙率为 50-70%。

10、根据权利要求 1-5 任一项所述的聚酰亚胺无规共聚物或权利要求 7-9 任一项所述的膜在气体分离中的应用。

11、一种制备聚酰亚胺基中空纤维膜的方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

15 (1) 制备包含根据权利要求 1-5 中任一项所述的聚酰亚胺的铸膜液；

(2) 将内芯液和铸膜液挤出，然后经固化得到中空纤维膜前体；

(3) 将所述中空纤维膜前体进行收卷和萃取后得到所述聚酰亚胺基中空纤维膜。

20 12、根据权利要求 11 所述的制备聚酰亚胺基中空纤维膜的方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

(1) 制备包含所述聚酰亚胺、稀释剂和任选的添加剂的铸膜液，所述稀释剂含有聚酰亚胺的良溶剂、第一聚酰亚胺的不良溶剂和第二聚酰亚胺的不良溶剂，其中，第一聚酰亚胺的不良溶剂的沸点 B1 高于第二聚酰亚胺不良溶剂的沸点 B2；

(2) 将内芯液和铸膜液在温度 T 下进行挤出，然后经固化得到中空纤维膜前体，其中， $B2 \leq T < B1$ ；

(3) 将所述中空纤维膜前体进行收卷和萃取后得到所述聚酰亚胺

基中空纤维膜。

- 13、根据权利要求 12 所述的方法，其中，步骤（1）中，以铸膜液的总重量为基准，所述聚酰亚胺的含量为 20-40wt%，所述稀释剂的含量为 50-75wt%，当存在时所述添加剂的含量为 0.5-10wt%；优选地，
- 5 以铸膜液的总重量为基准，所述聚酰亚胺的含量为 25-35wt%，所述稀释剂的含量为 60-70wt%，当存在时所述添加剂的含量为 1-5wt%；和/或，

其中，所述第一聚酰亚胺的不良溶剂的沸点 B1 比第二聚酰亚胺不良溶剂的沸点 B2 高 5-200℃，优选高 10-20℃；

- 10 和/或，所述第一聚酰亚胺的不良溶剂选自 C2-C4 的饱和一元醇、 γ -丁内酯和水及其混合物中的至少一种；

和/或，所述第二聚酰亚胺的不良溶剂选自 C3-C5 的烷烃、四氢呋喃、丙酮和氯仿及其混合物中的至少一种；

- 和/或，所述聚酰亚胺的良溶剂选自 N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺和 N,N-二甲基乙酰胺及其混合物中的至少一种；
- 15

和/或，所述聚酰亚胺的良溶剂、第一聚酰亚胺的不良溶剂和第二聚酰亚胺的不良溶剂的重量比为 1: (0.001-0.5): (0.1-0.5)，优选为 1: (0.15-0.3): (0.15-0.3)；

和/或，其中，所述添加剂为锂盐，优选选自硝酸锂和/或氯化锂；

- 20 和/或，其中，步骤（1）中，所述铸膜液按照包括如下步骤的方法制备：将聚酰亚胺、稀释剂和任选的添加剂在 20-50℃、100-1200r/min 下搅拌 12-48h，之后通过真空脱泡、过滤除去杂质制得；优选地，所述真空脱泡的条件包括：压力为 -0.1MPa 至 -0.095MPa，温度为 20-30℃，转速为 10-50r/min，时间为 12-24h；

- 25 和/或，步骤（2）中，所述内芯液包括溶剂 A 和溶剂 B，其中，所述溶剂 A 选自 N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺和 N,N-二甲基乙酰胺及其混合物中的至少一种，所述溶剂 B 选自 C1-C4 的饱和一元醇、 γ -丁内酯和水及其混合物中的至少一种；优选地，所述溶剂 A 占所述内

芯液总重量的 50-99wt%，优选为 60-95wt%；

和/或，所述挤出在喷丝头中进行，其中，所述挤出的温度为 40-75℃，优选为 60-70℃；

和/或，挤出过程中，所述铸膜液的流量为 6-30mL/min；

5 和/或，挤出过程中，所述内芯液的流量为 2-10mL/min；

和/或，在固化之前，将挤出得到的中空纤维通过空气间隙；优选地，所述空气间隙的高度为 5-30cm；优选地，所述空气间隙采用环形套管加热，优选控制温度为 50-150℃；

和/或，所述固化在凝固浴中进行；优选地，所述凝固浴使用的浴液为溶剂 C 和/或水，所述凝固浴的温度为 40-70℃；优选地，所述溶剂 C 选自 C1-C4 的饱和一元醇、 γ -丁内酯和水及其混合物中的至少一种；

和/或，其中，步骤（3）中，所述收卷的速率为 0.5-2m/s；

和/或，所述萃取用的萃取剂选自水、C1-C4 的饱和一元醇和 C5-C7 的烷烃及其混合物中的至少一种；

和/或，所述萃取的条件包括：温度为 20-35℃，时间为 3-48h；

和/或，所述萃取后还包括干燥的步骤；优选地，所述干燥的条件包括：温度为 20-35℃，时间为 2-15h。

14、一种提纯氮气的系统，该系统包括催化脱氢分离单元、聚合物膜分离单元以及钯膜分离单元；其特征在于，所述聚合物膜分离单元包括权利要求 7-9 中任一项所述的膜。

15、根据权利要求 14 所述的提纯氮气的系统，其特征在于，所述催化脱氢分离单元包括催化氧化装置和吸附装置。

16、一种提纯氮气的方法，该方法包括：将含氮气的原料气依次进行催化脱氢分离、聚合物膜分离以及钯膜脱氢分离，得到纯化的氮气；其特征在于，所述聚合物膜分离包括使用权利要求 7-9 中任一项所述的膜。

17、根据权利要求 16 所述的方法，其中，所述原料气选自天然气、

页岩气、富氮含氢气和液化天然气闪蒸汽（BOG）中的至少一种；

和/或，其中，所述催化脱氢分离包括催化氧化和吸附，所述催化氧化中采用的催化剂为贵金属催化剂，选自 Pt、Pd、Rh、Ru 和 Au 及其混合物中的至少一种；

- 5 和/或，所述催化氧化的条件包括：温度为 40-150℃，优选为 50-120℃；所述原料气的空速为 1-10000 m³/m³·h，优选为 10-1000 m³/m³·h；
优选地，所述催化氧化的条件使得所述原料气中的氢气中的 90-99 体积 % 转化为 H₂O；优选地，所述吸附的方式为碱式吸附；优选地，所述吸附用的吸附剂选自氢氧化钾、氢氧化钠、生石灰和碱石灰及其混合物
10 中的至少一种；优选地，所述吸附的条件包括：吸附温度为 70-90℃。

18、根据权利要求 16-17 中任意一项所述的方法，其中，所述聚合物膜分离采用一级或多级分离的方式；

- 和/或，所述聚合物膜分离的条件包括：在进行聚合物膜分离前，将催化脱氢分离得到的气体压力控制为 0.01-50MPa，气体温度控制为
15 20-100℃。

19、根据权利要求 16-18 中任意一项所述的方法，其中，所述钯膜脱氢分离的条件包括：在进行钯膜脱氢分离前，将聚合物膜分离得到的气体温度控制为 50-500℃，优选控制为 200-500℃；气体压力控制为 1-50MPa，优选控制为 2-20MPa。

- 20 20、根据权利要求 16-19 中任意一项所述的方法，其中，所述钯膜脱氢分离中采用的钯膜的厚度为 5-100μm；

和/或，所述钯膜为管状膜或多孔载体复合膜；优选地，所述多孔载体复合膜中多孔载体选自多孔陶瓷和多孔不锈钢中的一种；

- 和/或，所述钯膜为纯钯膜或钯基合金膜；优选地，所述钯基合金
25 膜选自钯钌合金膜、钯铈合金膜、钯铜合金膜、钯金合金膜、钯镍合金膜和钯银合金膜中的至少一种。