

中空纤维分离膜及其制备方法及应用

技术领域

5 本发明涉及膜技术领域，具体地，涉及一种新型中空纤维分离膜及其制备方法及应用。

背景技术

氮气与氢气是分子较小的气体，并且都是非常重要的工业气体。

10 氮气主要是从天然气、页岩气开采时的伴生气进行提纯制得。天然气、页岩气提氮工艺分为深冷工艺和非深冷工艺。深冷工艺是目前工业化常用的方法。一般将温度低于-100℃的工业过程归于深冷加工的范畴，其中，天然气提氮与氮的液化属于天然气深冷加工中制冷分离温度最低的典型深冷过程。深冷提氮工艺能耗高、装置复杂。膜分离氮

15 气提纯和精制技术避免各种相变过程和剧烈化学反应，能耗低、装置小、安全性高。

氢气是一种清洁能源的载体同时还是一种二次能源。化石燃料制氢的产物中含有 N₂、CO、CH₄、CO₂ 等气体，需经过分离、纯化处理。随着全球对清洁、高效能源的需求日益增长，氢气的生产、精制也越来越受重视。

20 为了满足对氮气和氢气的需求，急需开发高效、绿色、安全、可靠的氮气和氢气提纯方法。膜分离技术对核心膜材料、尤其是高端膜材料的需求尤其迫切。

CN113318609A 公开了具有高渗透性及选择性的刚性网络微孔氢气分离膜制造方法。但是该申请的膜对于氢气的选择性有限，无法制

25 备高纯氢气或者氮气产品。

CN112142980B 公开了一种超支化聚苯并咪唑-聚硅氧烷嵌段共聚物及其制备方法与应用。所述嵌段共聚物由于是 PDMS 的软段与 HBPBI 的硬段、PDMS 的疏水段与 HBPBI 的亲水段结合从而形成软-硬、亲-疏的相分离结构，通过两种链段的相分离结构构筑质子传输

30 通道，HBPBI 的超支化结构能够容纳更多的磷酸，最终获得高质子电导率，但是该材料强度和断裂伸长率不足，不能制备耐高压气体分离膜。

US20160375410A1 公开了一种 PBI 非对称中空纤维膜的制备方法及其应用，该专利采用非溶剂致相分离技术制备的 PBI 非对称中空纤维膜，在 250℃ 时的通量为 108 GPU，H₂/CO₂ 的分离系数为 23.7，H₂/N₂ 的分离系数为 129。但是该膜在相转化过程中容易产生缺陷，选择性会受到很大影响，无法发挥出 PBI 真实的分离效果。

因此，开发具有致密功能层、方便制备、能够体现出 PBI 的高分离效果的膜材料具有重要意义。

发明内容

10 本发明的目的是为了克服现有技术中非溶剂诱导相分离制备的中空纤维膜表面容易出现缺陷，或者是材料强度和断裂伸长率不足、不能制备耐高压气体分离膜的问题，而提供一种新型中空纤维分离膜及其制备方法及应用。本申请的中空纤维分离膜的分离系数高，并且具有良好的力学性能。

15 为了实现上述目的，本申请的一个方面提供了中空纤维分离膜，其特征在于，所述分离膜包括支撑体、功能层以及位于所述支撑体和所述功能层之间的连接层，其中所述连接层的至少一部分嵌入所述支撑体中。

根据一些实施方案，在本申请的中空纤维分离膜中，所述连接层和所述功能层包含相同的聚合物；优选地，所述连接层和所述功能层包含相同的聚合物并且所述连接层和所述功能层由相同的铸膜液形成；更优选地，所述连接层和所述功能层包含相同的聚合物，所述连接层和所述功能层由相同的铸膜液形成，并且所述连接层和所述功能层分别通过非溶剂致相分离和热致相分离形成。根据一些实施方案，
20 所述连接层具有多孔结构（多孔的）。根据一些实施方案，所述连接层是多孔的而所述功能层是致密的。

本发明另一方面提供了一种中空纤维分离膜，其中，所述分离膜包括支撑体、附着在所述支撑体外表面的功能层以及嵌入所述支撑体的连接层；所述支撑体为中空纤维微孔膜，所述连接层具有多孔结构，
30 所述功能层的材质为聚苯并咪唑，且所述聚苯并咪唑的数均分子量为 5 万-30 万。

本申请的一个方面提供了一种中空纤维分离膜的制备方法，其特

征在于，所述方法包括：

(1) 制备包含聚合物的铸膜液；

(2) 将所述铸膜液涂覆在支撑体上，其中所述铸膜液的一部分渗透到所述支撑体中，得到涂覆在所述支撑体上的初生膜；

5 (3) 将所述初生膜进行加热以形成功能层；和

(4) 在所述支撑体内注入芯液，使渗透到所述支撑体中的铸膜液发生非溶剂诱导相分离生成连接层。

任选地，本发明的中空纤维分离膜的制备方法还包括在生成连接层之后进行加热以基本上除去所有溶剂。

10 本发明又一个方面提供了一种中空纤维分离膜的制备方法，其中，所述的方法包括：

(1) 将聚苯并咪唑、酸（溶剂）、可选的易挥发溶剂和可选的添加剂进行混合，得到铸膜液；所述聚苯并咪唑的数均分子量为 5 万-30 万；

15 (2) 将所述铸膜液挤出，挤出的铸膜液进入喷丝头，并采用刮刀将所述铸膜液刮涂在支撑体上，同时所述支撑体由下向上被牵引通过所述喷丝头内部，得到附着在所述支撑体上的初生膜，以及有部分铸膜液渗透到所述支撑体内；

(3) 将所述初生膜进行加热处理，形成具有致密结构的聚苯并咪唑功能层；并且在所述支撑体内通过中芯管注入非溶剂作为芯液，促使所述支撑体内渗入的所述部分铸膜液发生非溶剂诱导相分离生成多孔结构的连接层；然后进行充分干燥，得到中空纤维分离膜。

本发明的一个方面提供了一种由前述的方法制备得到的中空纤维分离膜。

25 本发明的又一个方面提供了本发明的中空纤维分离膜在分离和纯化氮气/氦气、氦气/甲烷、氢气/氦气或者氢气/甲烷方面的用途。

本发明的再一个方面提供了从含有氮气的气体中提纯氮气的方法，所述方法包括使用本申请的中空纤维分离膜或本申请的方法制备的中空纤维分离膜进行膜分离。

30 通过上述技术方案，本发明可以提供以下有益效果：

(1) 通过涂覆层中溶剂挥发实现聚苯并咪唑材料相转化制备出具有分离性能的外功能层；

(2) 采用内支撑增强, 改进了气体分离膜的力学性能, 可满足高温、高压、高流速气体分离系统等对膜力学性能的要求, 扩大了气体分离膜的应用范围;

(3) 实现铸膜液渗透到支撑体, 并通过芯液诱导非溶剂致相分离获得了具有多孔结构的连接层, 避免了功能层的脱落;

(4) 纺丝过程中可以通过本发明所述的方式控制外部功能层厚度。

当采用聚苯并咪唑作为用于制备铸膜液的聚合物时, 采用酸和任选地易挥发溶剂溶解聚苯并咪唑。所得中空纤维膜采用酸为溶剂, 在聚合物溶解过程中对其进行质子化, 控制成膜过程中分子链的堆积, 同时抑制分子间氢键的形成, 制备同时具有高分离系数和渗透通量的分离膜。

附图说明

图 1 是本发明制备初生膜和连接层所用的一种喷丝头的结构示意图;

图 2 是本发明使用图 1 的喷丝头制备初生膜和连接层的过程的示意图;

图 3 是本发明实施例 1 制备的中空纤维分离膜的横截面全貌电镜图;

图 4 是本发明实施例 1 制备的中空纤维分离膜的功能层横截面电镜图;

图 5 是本发明实施例 1 制备的中空纤维分离膜的内表面横截面电镜图;

图 6 是本发明实施例 1 制备的中空纤维分离膜的外表面电镜图;

图 7 是本发明实施例 1 制备的中空纤维分离膜的内表面电镜图;

图 8 是本发明实施例 4 制备的中空纤维分离膜的电镜图;

图 9 是本发明实施例 5 制备的中空纤维分离膜的电镜图;

图 10 是对比例 1 制备的中空纤维分离膜的电镜图; 和

图 11 是本发明的一种从富含氮气的气体中提纯氮气的方法的示意图。

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。

在本说明书中，提及“一个实施方案”或“一些实施方案”是指与所述实施方案有关所描述的特征、结构或特性包括在至少一个实施方案中。在一个或多个实施方案中，这些特征、结构或特性能够以任何10 何适合的方式进行组合。

如前所述，本发明提供了一种中空纤维分离膜，其特征在于，所述分离膜包括支撑体、功能层以及位于所述支撑体和所述功能层之间的连接层，其中所述连接层的至少一部分嵌入所述支撑体中。

在本发明中，所述支撑体是管状的并且支撑体的管壁具有孔和/或15 缝隙。所述连接层的至少一部分嵌入支撑体的管壁的孔和/或缝隙中。

在本发明中，所述连接层和所述功能层包含相同的聚合物。在一些实施方案中，所述连接层和所述功能层由相同的聚合物形成。

在一些实施方案中，所述连接层和所述功能层包含的聚合物或者形成所述连接层和所述功能层的聚合物是聚苯并咪唑。

20 优选地，在一些实施方案中，所述连接层和所述功能层包含相同的聚合物并且所述连接层和所述功能层由相同的铸膜液形成。更优选地，在一些实施方案中，所述连接层和所述功能层包含相同的聚合物，所述连接层和所述功能层由相同的铸膜液形成，并且所述连接层和所述功能层分别通过非溶剂致相分离和热致相分离形成。

25 非溶剂致相分离和热致相分离是本领域中已知的。

在本发明中，功能层是具有选择性的致密层，和连接层是用于将功能层与支撑体连接起来的层。

30 在一些实施方案中，本发明提供了一种中空纤维分离膜，其中，所述分离膜包括支撑体、附着在所述支撑体外表面的功能层以及嵌入所述支撑体的连接层；所述支撑体为中空纤维微孔膜，所述连接层具有多孔结构，所述功能层的材质为聚苯并咪唑，且所述聚苯并咪唑的数均分子量为5万-30万。

聚苯并咪唑 (Polybenzimidazole, PBI) 是一类主链含有咪唑环的杂环聚合物, 这类聚合物具有良好的化学稳定性、热稳定性、耐水解稳定性和机械稳定性。作为一种聚合物材料, PBI 具有良好加工性, PBI 膜易于封装, 制备成本合理。PBI 特别适合于制备用于氢气或者氦气提
5 纯所需的分离膜。

在本发明中, 采用高温常压或减压干燥的方式促进溶剂的挥发, 使得聚合物功能层例如聚苯并咪唑功能层具有很好的致密度, 避免缺陷的形成, 获得更好的分离性能。另外, 在本发明中采用内支撑增强方式, 改进了气体分离膜的力学性能, 可满足高温、高压、高流速气
10 体分离系统等对膜力学性能的要求, 扩大了气体分离膜的应用范围。在本发明中, 通过芯液诱导非溶剂致相分离获得了具有多孔结构的连接层, 避免了功能层的脱落。

在所述功能层包含聚苯并咪唑的情况中, 本发明使用有机酸和任选地易挥发溶剂来制备铸膜液, 所得中空纤维复合膜的表面功能层包
15 含由质子化的聚苯并咪唑或由质子化的聚苯并咪唑构成, 从而得到较高的分离系数。

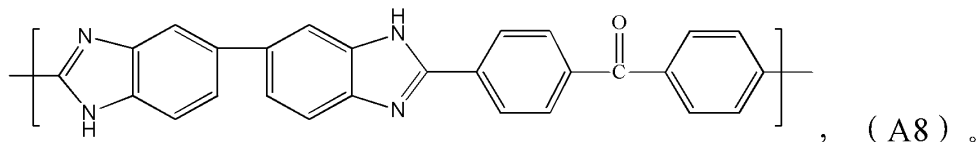
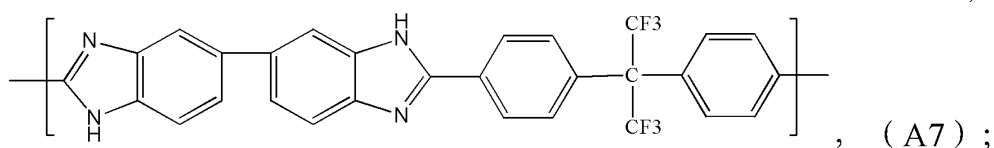
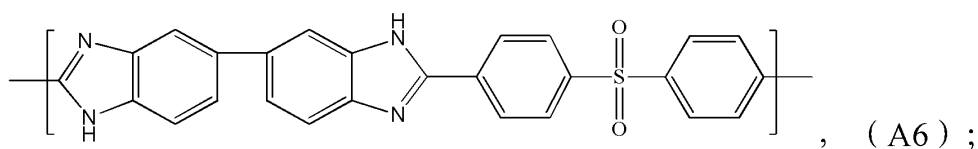
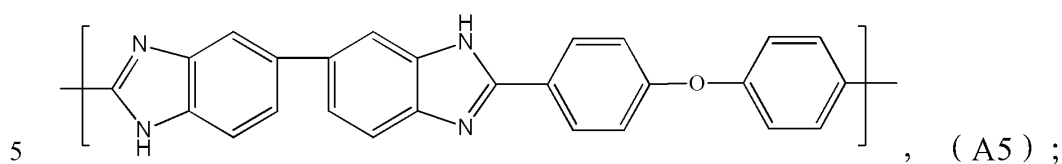
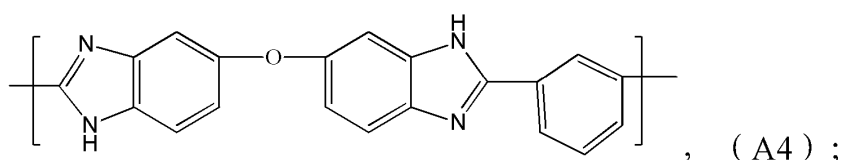
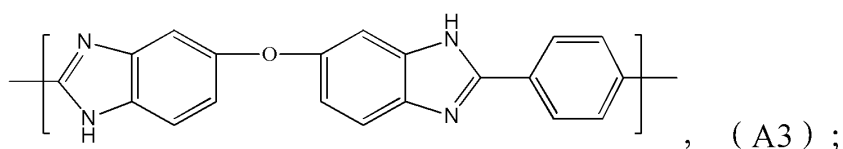
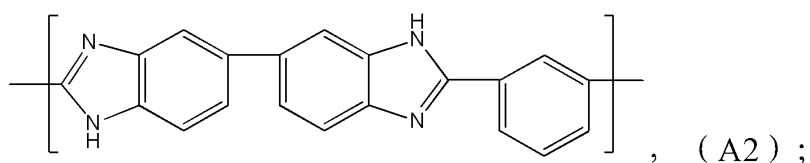
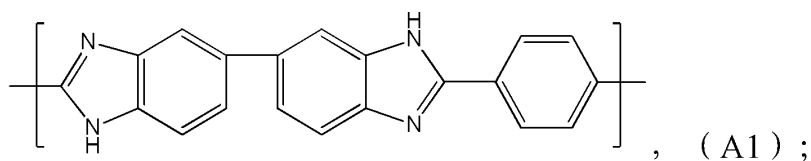
在本发明中, 所述连接层通过铸膜液的非溶剂诱导相分离得到。在优选的实施方案中, 所述连接层通过含有聚苯并咪唑的酸溶液的非溶剂诱导相分离得到。

20 在本发明中, 所述功能层和连接层可以由相同的铸膜液形成。在一些实施方案中, 所述功能层和连接层由同一初生膜形成, 其中所述连接层通过非溶剂致相分离形成和所述功能层通过热致相分离形成。

在本发明中, 所述连接层具有多孔结构。在本发明中, 所述功能
25 层是致密的。

根据本发明, 优选地, 所述连接层和所述功能层包含的聚合物或者形成所述连接层和所述功能层的聚合物是聚苯并咪唑。所述聚苯并咪唑的数均分子量可以为 5 万-30 万; 优选地, 所述聚苯并咪唑的数均分子量可以为 5.6 万-20 万或 8-28.7 万。

30 根据本发明, 优选地, 所述聚苯并咪唑包括式 (A1) 至 (A8) 所示的结构单元中的一种或多种;



10 根据本发明, 优选地, 所述聚苯并咪唑包括式 (A5) 至 (A8) 所示的结构单元中的一种或多种。

根据本发明, 所述支撑体可以是纤维编织管或者中空纤维膜, 优选中空纤维微孔膜。所述中空纤维微孔膜可以由不能被用于制备铸膜液的酸所溶解的聚合物材料通过热致相分离、熔融拉伸等方法制备

的中空纤维微孔膜。所述支撑体可以是选自纤维编织管、聚丙烯中空微孔膜、聚乙烯中空微孔膜和无机中空微孔膜中的一种或多种。优选地，所述中空纤维微孔膜为通过热致相分离法制备的聚丙烯中空微孔膜或聚乙烯中空微孔膜。

- 5 根据本发明，所述中空纤维分离膜的平均厚度可以为 50-2000 μm 或 100-2000 μm ，优选为 150-1000 μm ，更优选为 180-500 μm 。

根据本发明，当所述支撑体是中空纤维微孔膜时，所述支撑体的孔隙率可以为 30-90%，优选为 50-80%。在一些实施方案中，支撑体的孔径可以例如是 10 纳米-20 微米。所述孔隙率由氮气吸附法测得。

- 10 根据本发明，所述支撑体的管壁的平均厚度可以为 50-2000 μm 或 100-2000 μm ，优选为 300-1800 μm ，更优选为 500-1500 μm 。

根据本发明，所述功能层的平均厚度可以为 100-50000nm。优选地，在一些实施方案中，所述功能层的厚度可以为 200-5000nm。

- 15 根据本发明，所述连接层的平均厚度可以为 20-2000 μm ，优选为 50-1500 μm ，更优选为 20-1000 μm 。

在本发明中，所述连接层的至少一部分嵌入所述支撑体的至少一部分中。在一些实施方案中，所述连接层的直径可以与所述支撑体的直径相同。在一些实施方案中，所述连接层可以跨越支撑体外表面。在一些实施方案中，所述连接层可以跨越支撑体的内表面。

- 20 根据本发明，所述连接层由铸膜液通过非溶剂致相分离形成。在一些实施方案中，所述连接层由含有聚苯并咪唑的酸溶液通过非溶剂诱导相分离形成。

本发明的中空纤维分离膜具有优异的性能，包括例如断裂强度、通量和分离系数。

- 25 根据本发明，所述分离膜的断裂强度为 10-500MPa；优选地，所述分离膜的断裂强度为 50-250MPa；更优选地，所述分离膜的断裂强度为 52-210MPa。

- 30 根据本发明，在一些实施方案中，本发明的中空纤维分离膜在 100 $^{\circ}\text{C}$ 、0.5MPa 测试压力下，纯氮气通量可以为 0.8-480GPU，纯氢气通量可以为 0.8-580GPU，氮气通量可以为 0.01-0.7GPU，和/或甲烷通量可以为 0.01-0.7GPU；优选地，纯氮气通量可以为 3.48-477.5GPU，纯氢气通量可以为 3.03-79.6GPU，氮气通量可以为 0.016-0.68GPU，和/或

甲烷通量可以为 0.0135-0.6GPU。

根据本发明，在一些实施方案中，本发明的中空纤维分离膜在 100℃、0.5MPa 测试压力下，氢气/氮气的分离系数可以为 110-300 或 110-235，和/或氢气/甲烷的分离系数可以为 125-360 或 125-260；优选地，氢气/氮气的分离系数可以为 110-234.1，和/或氢气/甲烷的分离系数可以为 129.1-256.7。

根据本发明，在一些实施方案中，本发明的中空纤维分离膜在 100℃、0.5MPa 测试压力下，氦气/氮气的分离系数可以为 140-390 或 140-190，和/或氦气/甲烷的分离系数可以为 170-500 或 170-175；优选地，氦气/氮气的分离系数可以为 141.4-187.5，和/或氦气/甲烷的分离系数可以为 170-173.8。

根据本发明，在一些实施方案中，本发明的中空纤维分离膜在 25℃、0.5MPa 测试压力下，氢气/氮气的分离系数可以为 200-550，和/或氢气/甲烷的分离系数可以为 200-860。

根据本发明，在一些实施方案中，本发明的中空纤维分离膜在 25℃、0.5MPa 测试压力下，氦气/氮气的分离系数可以为 240-900，和/或氦气/甲烷的分离系数可以为 200-2000。

本发明还提供了中空纤维分离膜的制备方法。

根据一些实施方案，本发明的中空纤维分离膜的制备方法包括：

- (1) 制备包含聚合物的铸膜液；
- (2) 将所述铸膜液涂覆在支撑体上，其中所述铸膜液的一部分渗透到所述支撑体中，得到涂覆在所述支撑体上的初生膜；
- (3) 将所述初生膜进行加热以形成功能层；和
- (4) 在所述支撑体内注入芯液，使渗透到所述支撑体中的铸膜液发生非溶剂诱导相分离生成连接层。

铸膜液及其制备是本领域中通常已知的。例如铸膜液可以通过将聚合物溶解在溶剂中制备。所述聚合物可以是以上关于中空纤维分离膜所提及的聚合物。优选地，所述聚合物是聚苯并咪唑。本领域技术人员可以根据聚合物的种类等等来选择溶剂。所述溶剂可以是单一一种溶剂或者可以是混合物。

可选地，所述铸膜液还可以包含一种或多种添加剂。本领域技术人员可以根据需要合适地选择添加剂。

在一些实施方案中，以所述铸膜液的总重量为基准，聚合物的用量为 4-18wt%，溶剂的用量为 77-90wt%，和所述添加剂的用量为 0-5wt%。优选地，在一些实施方案中，以所述铸膜液的总重量为基准，聚合物的用量为 8-15wt%，所述溶剂的用量为 80-90wt%，和所述添加剂的用量为 1-2wt%。

在制备铸膜液之后，将所述铸膜液涂覆到支撑体上。支撑体可以是上文中描述的支撑体。可以采用本领域中通常已知的各种方式来实现涂覆。例如，可以将支撑体牵引通过所述铸膜液以将铸膜液涂覆到所述支撑体上。

10 根据本发明，所述铸膜液渗透到所述支撑体的至少一部分中。在一些实施方案中，所述铸膜液渗透管状支撑体的管壁的一部分，例如可以渗透支撑体管壁厚度的 10%至 150%。在一些实施方案中，所述铸膜液可以渗透支撑体管壁厚度的大于或等于 10%、大于或等于 15%、大于或等于 20%、大于或等于 25%、大于或等于 30%、大于或等于 35%、
15 大于或等于 40%、大于或等于 45%、大于或等于 50%、大于或等于 60%、大于或等于 70%、大于或等于 80%、大于或等于 90%、大于或等于 100%、大于或等于 110%等。本领域技术人员可以合理地确定铸膜液在支撑体管壁中的渗入范围。本发明的方法可以使渗透到支撑体管壁中的铸膜液在转变为连接层时基本保持或保持渗透深度（使得得到的连接层在
20 支撑体中的嵌入深度与铸膜液的渗透深度相同或基本相同），从而保证最终得到的成品中空纤维分离膜中由铸膜液形成的连接层的至少一部分嵌入所述支撑体中。

在将所述铸膜液涂覆到所述支撑体上之后，得到涂覆在所述支撑体上的初生膜。

25 然后，可以对所述初生膜进行加热以形成功能层。在本发明中，对初生膜的加热导致热致相分离，从而形成在最外部的功能层。

所述加热促进铸膜液中溶剂的挥发以形成聚合物功能层。本领域技术人员可以根据所使用的溶剂选择合适的温度来进行加热。可选地，可在常压或减压下进行加热。例如，可以使用热空气进行加热。在
30 一些实施方案中，可以采用热空气来进行溶剂的挥发。在本发明中，例如，加热温度可以为 80-300℃。

在本发明的方法中，所述热致相分离进行到仅所述初生膜的最外

部发生相分离（从而形成功能层），但是初生膜的内部并没有发生相分离。特别地，渗透到所述支撑体中的铸膜液仍然保持为液体状态，并没有发生热致相分离。

在对初生膜进行加热形成功能层之后，可以在所述支撑体内（即管状支撑体的管内）注入芯液，所述芯液使渗透到所述支撑体中的铸膜液发生非溶剂致相分离生成连接层。在一些实施方案中，例如可以在得到所需的功能层之后就注入所述芯液。在本发明中，芯液的通入可以在室温和常压下进行。

本领域技术人员可以根据铸膜液的组成、支撑体的材料等来选择芯液，只要能够使所述铸膜液发生非溶剂致相分离。

在本发明的方法中，任选地，在生成连接层之后可以对中空纤维分离膜进行加热以（基本上）除去所有溶剂。所述加热可以在常压或减压下进行。本领域技术人员可以根据所使用的溶剂选择合适的温度来进行加热。例如，可以使用热空气进行加热。在一些实施方案中，本步骤中可以使用与以上步骤（3）中使用的温度相同的温度。例如，温度可以为 80-300℃。

在本发明的方法中，以两种不同的方式由同一铸膜液形成致密的功能层和多孔的连接层，这使得所述功能层和连接层是一体的。本发明的方法可以使连接层保持在支撑体中（即嵌在支撑体中）从而将功能层牢固地连接到支撑体，避免功能层的脱落。此外，本申请的方法能够使连接层保持为是多孔的，这可以进一步有助于将功能层牢固地连接到支撑体。

本发明中的功能层是致密的，但连接层是多孔的。如本领域技术人员所理解的那样，在从致密的功能层转变到多孔的连接层时，可能会存在过渡区域。在本申请中，将过渡区域（如果存在）视为连接层的一部分。

本发明的方法制备的中空纤维分离膜还提供有利的膜性能，包括例如通量和/或分离系数。

根据一些实施方案，本发明的中空纤维分离膜的制备方法包括：

（1）将聚苯并咪唑、酸、可选的易挥发溶剂和可选的添加剂进行混合制备包含聚合物的铸膜液；

（2）将所述铸膜液涂覆在支撑体上，其中所述铸膜液的一部分渗

透到所述支撑体的至少一部分中，得到涂覆在所述支撑体上的初生膜；

(3) 将所述初生膜进行加热以形成功能层；和

(4) 在所述支撑体内注入芯液，使渗透到所述支撑体中的铸膜液发生非溶剂诱导相分离生成连接层。

5 根据一些实施方案，本发明的中空纤维分离膜的制备方法包括：

(1) 将聚苯并咪唑、酸、可选的易挥发溶剂和可选的添加剂进行混合，得到铸膜液；所述聚苯并咪唑的数均分子量为 5 万-30 万；

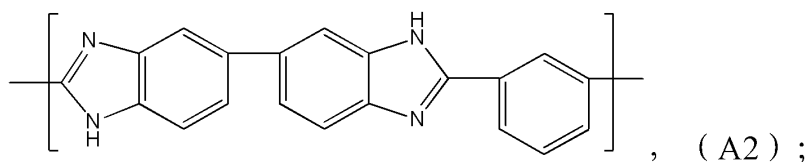
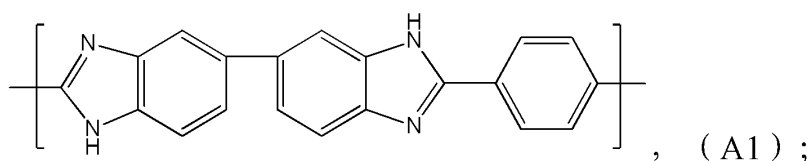
(2) 采用制备初生膜和连接层用喷丝头；采用中空纤维微孔膜作为支撑体；

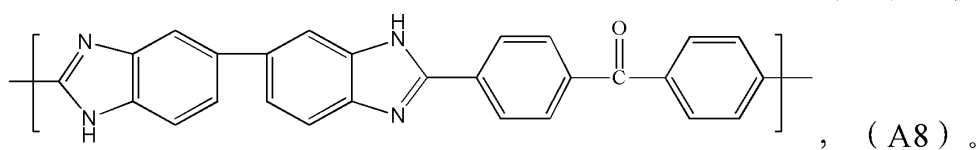
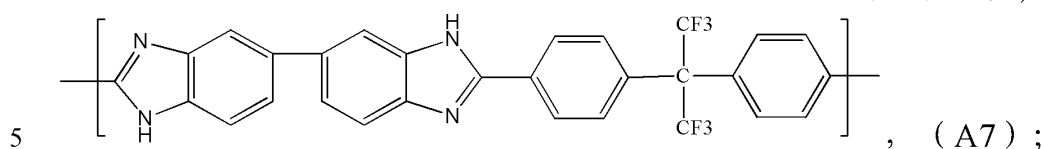
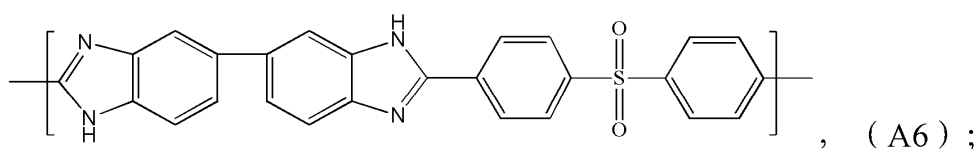
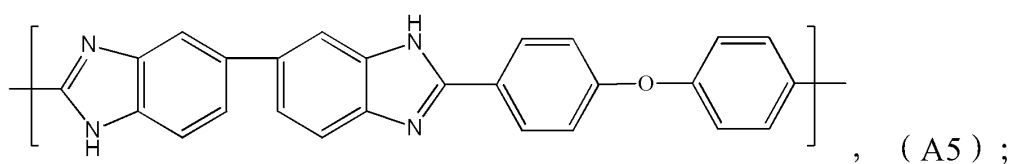
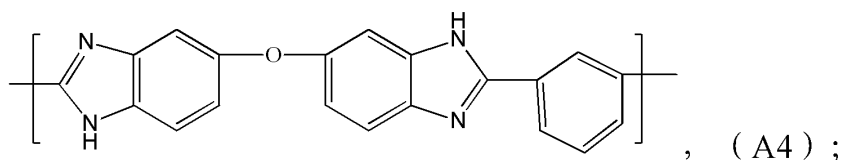
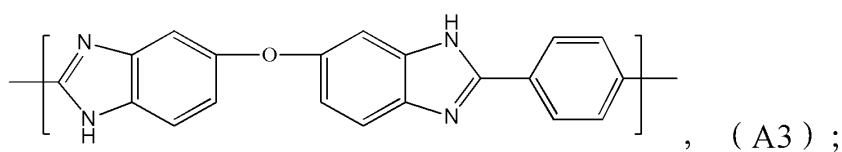
10 (3) 将所述铸膜液挤出，挤出的铸膜液进入喷丝头，并采用刮刀将所述铸膜液刮涂在所述支撑体上，同时所述支撑体由下向上被牵引通过所述喷丝头内，得到附着在所述支撑体上的初生膜，以及有部分铸膜液渗透到所述支撑体内部；

(4) 将所述初生膜进行加热处理，形成具有致密结构的聚苯并咪唑功能层；并且在所述支撑体内通过中心管注入非溶剂作为芯液，促使所述支撑体内渗入的所述部分铸膜液发生非溶剂诱导相分离生成多孔结构的连接层；然后经加热除溶剂处理，得到中空纤维分离膜。

根据本发明，优选地，所述聚苯并咪唑的数均分子量为 5 万至 30 万或 5 万-28.7 万，更优选情况下，所述聚苯并咪唑的数均分子量为 8 20 万至 28.7 万或 5.6 万-20 万。

根据本发明，所述聚苯并咪唑包括式 (A1) 至 (A8) 所示的结构单元中的一种或多种；





根据本发明, 优选情况下, 所述聚苯并咪唑包括式(A5)至(A8)所示的结构单元中的一种或多种。

根据本发明, 所述聚苯并咪唑以及所述支撑体可以与以上关于中空纤维分离膜所描述的那些相同。

可选地, 在本发明中, 在涂覆之前还可以对所述支撑体进行改性。对改性方法没有特别限定。例如所述改性可以包括对用于制备支撑体的材料进行共混, 例如使用共混聚合物; 对支撑体进行化学处理、物理沉积、紫外照射、热处理或者力学处理等等。

本发明的发明人发现: 优选地, 采用有机酸和易挥发溶剂复配, 聚苯并咪唑在溶解的过程中发生质子化, 抑制分子间氢键的形成, 增加聚合物分子链的柔顺性, 聚合物在成膜过程中容易更加紧密堆积, 所得中空纤维复合膜具有高分离系数。另一方面, 采用高温高压刮膜和高温常压/减压干燥的方式, 促进溶剂的挥发, 使得聚苯并咪唑功能

层得到很好的致密度，避免缺陷的形成，获得更好的分离性能。另外，采用内支撑增强方式，改进了气体分离膜的力学性能，可满足高温、高压、高流速气体分离系统等对膜丝力学性能的要求，扩大了气体分离膜的应用范围。此外，通过芯液诱导非溶剂致相分离获得了具有多孔结构的连接层，避免了功能层的脱落。

根据本发明，在一些实施方案中，所述酸为一元酸。优选地，所述酸是选自盐酸、氢氟酸和甲磺酸中的一种或多种。更优选地，所述酸为甲磺酸。据信，在成膜过程之中，有机酸诱导发生质子化作用，抑制聚合物分子间氢键的形成，减小聚合物刚性，使聚合物分子链能够更加紧密的堆积从而提高对氢气、氮气等小分子气体的分离性能。

根据本发明，所述芯液可以为水、乙醇、甲醇、异丙醇、丙酮和四氢呋喃中的一种或多种。

根据本发明，所述易挥发溶剂可以为乙醇和/或四氢呋喃。

根据本发明，所述添加剂可以为选自硝酸锂、氯化钙、氯化钠、氯化钾、聚乙二醇和聚氧化乙烯中的一种或多种。优选地，所述添加剂选自硝酸锂和/或氯化钾。

根据本发明，在一些实施方案中，以所述铸膜液的总重量为基准，聚苯并咪唑的用量为 4-18wt%，所述酸的用量为 77-90wt%，所述易挥发溶剂的用量为 0-10wt%，所述添加剂的用量为 0-5wt%；优选地，以所述铸膜液的总重量为基准，聚苯并咪唑的用量为 8-15wt%，所述酸的用量为 80-90wt%，所述易挥发溶剂的用量为 1-5wt%，所述添加剂的用量为 1-2wt%。在本发明中，需要说明的是：聚苯并咪唑、酸、易挥发溶剂和可选的添加剂各组分之和为 100wt%。

在一些实施方案中，可以将聚苯并咪唑加入酸中并加入易挥发溶剂（如果使用）、添加剂（如果使用）进行混合得到铸膜液。可选地，混合过程中可以进行搅拌和加热。在一些实施方案中，所述混合的条件可以包括：温度为 25-160℃，时间为 2-72h；优选地，温度为 80-160℃，时间为 12-48h。对所述搅拌没有特别限定，并且可以由本领域技术人员常规地选择。优选地，所述搅拌的搅拌速率可以为 20-500rpm。

在制备铸膜液之后，将铸膜液涂覆到支撑体表面上。在一些实施方案中，可以将铸膜液刮涂到支撑体的表面上。根据本发明，可以以一定温度和压力将铸膜液刮涂到支撑体的表面，获得具有一定厚度的

初生膜。所述刮涂的条件可以包括：温度为 60-250℃，优选地，温度为 80-180℃。在本发明中，对刮涂压力没有特定限定。优选地，所述压力可以为 10-2000KPa，更优选地，压力可以为 500-1200KPa。

在本发明中，在刮涂过程中，可以通过控制刮刀和支撑体外壁之间的间距来控制初生膜的厚度，并进而可以控制功能层的厚度。在一些实施方案中，刮膜（初生膜）厚度（刮刀与支撑体外壁的间距）可以是 10-300μm。当然，本领域技术人员可以根据所需要的初生膜厚度来调节刮刀与支撑体外壁之间的间距。

在一些实施方案中，将铸膜液挤出进入喷丝头，其中，所述铸膜液在所述喷丝头内部与所述支撑体进行接触。接触的时间没有特别限定。例如接触的时间可以为 1-15s，优选地，接触的时间为 1-10s。在本发明中，对压力没有特定限定。例如，压力可以为 10-2000KPa。例如压力可以为 0 到 0.2MPa（表压）。例如压力可以为 0.02-0.1MPa（表压）。

根据本发明，在将铸膜液涂覆到支撑体上(例如刮膜)之后，可以将附着有初生膜的支撑体进行牵引并送入加热装置。通过加热使初生膜的外层中的溶剂挥发，形成附着于支撑体的聚合物功能层，例如聚苯并咪唑功能层。所述加热例如可以通过热空气进行加热。加热可以在常压或减压下进行。例如加热可以在-0.1~0MPa（表压）下进行。在一些实施方案中，采用加热促进溶剂挥发的条件可以包括：温度为 80-300℃。在一些实施方案中，可以采用热空气进行加热。本领域技术人员可以根据使用的溶剂、希望的挥发速度等等合适地选择加热条件。在本发明中，对用于加热的装置没有具体限定；例如可以为烘箱。在一些实施方案中，加热温度可以为 100-280℃，时间为 2-24h；优选地，加热温度为 120-150℃，时间为 5-12h。

在通过加热形成位于最外面的聚合物功能层之后，可以在所述支撑体内注入芯液；所述芯液使渗透到所述支撑体中的所述铸膜液发生非溶剂诱导相分离生成连接层。所述芯液例如是上文中描述的芯液。

在本发明的方法中，任选地，在生成连接层之后可以对中空纤维分离膜进行加热以（基本上）除去所有溶剂。所述加热可以在常压或减压下进行。本领域技术人员可以根据所使用的溶剂选择合适的温度来进行加热。例如，可以使用热空气进行加热。例如，加热温度可以

为 80-300℃。

在本发明中，任选地，所述方法还可以包括对制备得到的成品膜通过洗涤例如水洗涤、乙醇洗涤等步骤清除残余的溶剂。

图 1 是本发明制备初生膜和连接层所用的一种喷丝头的结构示意图。图 2 是本发明使用图 1 的喷丝头制备初生膜和连接层的过程的示意图。

参考图 1 和图 2，所述喷丝头包括支撑体定位器、环状刮刀和中芯管。所述支撑体定位器围绕着所述支撑体，并且位于用于容纳铸膜液的铸膜液腔的一端。在所述铸膜液腔上设有铸膜液入口和铸膜液出口。
10 优选地，所述铸膜液出口高于所述铸膜液入口。所述支撑体定位器设置在所述铸膜液腔的一端并形成密闭端，所述铸膜液腔的另一端设置有所述环状刮刀。所述环状刮刀的直径大于所述支撑体定位器的宽度，二者的差形成的缝隙可用于形成初生膜。图 1 中还示出了支撑体夹持器，其用于夹持支撑体并将支撑体牵引通过铸膜液腔。图 1 中还示出了中芯管。所述中芯管可以插入所述支撑体的内部，并注入芯液从而在所述支撑体内部形成芯液流道。通过所述中芯管注入芯液后，芯液诱导非溶剂致相分离获得了具有多孔结构的连接层，避免了功能层的脱落。
15

参考图 2，描述采用图 1 所述的喷丝头制备初生膜和连接层的过程。
20 首先，选择支撑体，并采用支撑体定位器将支撑体固定。将从双螺杆挤出机或者齿轮泵挤出的铸膜液通过铸膜液入口注入铸膜液腔。将所述支撑体由下向上牵引通过所述铸膜液腔并用环状刮刀刮涂；有部分铸膜液渗透到支撑体中。离开环状刮刀后得到附着在所述支撑体上的初生膜。多余的铸膜液通过铸膜液出口流出。在离开环状刮刀之后，
25 对附着有初生膜的支撑体进行牵引，并进入加热装置，使初生膜的外层通过加热(例如热空气加热)而促进溶剂的挥发，形成附着于支撑体表面的聚合物功能层，例如聚苯并咪唑功能层。然后将所述中芯管置于所述支撑体的内部，通过所述中芯管注入芯液至支撑体的内部，通过芯液诱导非溶剂致相分离从渗透到支撑体中的铸膜液获得了具有多孔结构的连接层。所述连接层嵌入在所述支撑体中并且与所述功能层是一体的，这避免了功能层的脱落。
30

本发明还提供了由以上所述的方法制备得到的中空纤维分离膜。

在一些实施方案中，通过本发明的制备中空纤维分离膜的方法制备了本发明的中空纤维分离膜。

本发明的中空纤维分离膜可用于气体分离。因此，本发明还提供了本发明的中空纤维分离膜用于分离氮气/氦气、氮气/甲烷、氢气/氮气和/或氢气/甲烷的用途。可以使用本领域中通常已知的操作来使用本发明的中空纤维分离膜来分离气体。

本发明还提供了一种从富含氮气的气体中提纯氮气的方法，所述方法包括使用本发明的中空纤维分离膜对气体进行膜分离。

在一些实施方案中，所述从富含氮气的气体中提纯氮气的方法可以包括：将富含氮气的气体通过深冷工艺进行冷凝处理、催化脱氢处理、膜分离处理和变压吸附除杂处理，得到提纯氮气。其中，所述膜分离处理包括使用本发明的中空纤维分离膜。

在一些实施方案中，所述从富含氮气的气体中提纯氮气的方法可以包括：将富含氮气的气体经深冷工艺进行冷凝处理、经催化脱氢处理、经氮气分离膜进行膜分离处理和经变压吸附除杂处理，得到提纯氮气；其中，所述冷凝处理的条件包括：温度 $\geq -220^{\circ}\text{C}$ 。其中，所述膜分离处理包括使用本发明的中空纤维分离膜。

本发明的提纯氮气的方法具有如下优点：

(1) 制备出的氮气可以具有高纯度，例如达到 4N 级 (99.99%) 甚至更高；并且可以大幅度提升提氮效率；

(2) 深冷工艺温度高，降低能耗。

在一些实施方案中，所述冷凝处理的条件可以包括温度为 $\geq -220^{\circ}\text{C}$ 。在一些实施方案中，所述冷凝处理的条件可以包括：温度为 -210°C 至 -150°C ，压力 0.2-10MPa；优选地，所述冷凝处理的条件包括：温度为 -180°C 至 -150°C ，压力 3-10MPa。

根据本发明，对于所述包含氮气的气体没有具体限定并且对于所述包含氮气的气体的组成也没有具体限定，本发明的方法具有普适性。在一些实施方案中，所述包含氮气的气体可以包括天然气、油田伴生气等。在一些实施方案中，所述包含氮气的气体可以包含氮气、氮气、甲烷、氢气和二氧化碳。在一些实施方案中，以所述富含氮气的气体的总体积为基准，氮气的含量可以为 5-40 体积%；优选地，氮气的含量可以为 15-30 体积%。

根据本发明，所述富含氮气的气体还含有可选的氧气和水，且以所述富含氮气的气体的总体积为基准，氧气的含量为 0-8 体积%，水的含量为 0-2 体积%。

根据本发明，所述富含氮气的气体经冷凝处理达到氮气、甲烷、
5 氧气、轻烃等杂质液化的效果，除去部分氮气、甲烷、氧气和 CO₂，得到第二混合气。

根据本发明，所述第二混合气经催化脱氢处理后除去部分氢气，得到第三混合气。

根据本发明，所述催化脱氢处理的条件可以包括：温度为 60-120
10 °C，优选为 60-110°C，更优选为 62-106°C。所述催化脱氢处理在氧气和催化剂存在下进行，其中，所述催化剂为贵金属催化剂，优选地，所述催化剂选自 Pt、Pb、Rh、Ru 或 Au；更优选地，所述催化剂选自 Pt、Pb 或 Au。

根据本发明，所述第三混合气经本发明的膜分离处理除去部分氮
15 气、甲烷、氧气和 CO₂，得到第四混合气。

根据本发明，膜分离是在膜两侧压差的推动下，利用原料气中各组分在溶解、扩散、解吸过程中渗透性能的差异，实现氮气分离。所述膜分离处理的条件可以包括：膜分离正压侧压力>膜分离透过侧压力；其中，所述膜分离正压侧压力可以为 0.2-10MPa；优选地，所述膜
20 分离正压侧压力为 0.5-10MPa；更优选地，所述膜分离正压侧压力为 3-10MPa。膜分离法具有操作简单、能耗低、装置建设和运行成本低的优点。

根据本发明，膜分离可以采用一级或多级膜分离对氮气进行提纯。在膜分离中，多级膜分离是指，透过侧气体经过加压后再次作为进气
25 采用膜进行分离，该过程可以是 1-5 级。

根据本发明，所述第四混合气经吸附除杂处理除去部分氮气、甲烷、氧气、氢气和 CO₂，得到提纯氮气；其中，以提纯氮气的总体积为基准，氮气的含量可以为 99.986-99.996 体积%。

根据本发明，所述变压吸附除杂处理的可以条件包括：吸附压力
30 为 0.2-15MPa，优选为 10-15MPa。在本发明中，所述吸附除杂处理中采用的吸附剂可以选自活性炭、分子筛、金属有机框架材料 MOF、活性氧化铝中的一种或多种。

在本申请中，压力都是表压，除非另有说明。

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

以下实施例和对比例中：

- 5 聚苯并咪唑购自上海盛钧塑胶科技有限公司；其它试剂均购自北京伊诺凯科技有限公司。其中，乙醇 99.9%；盐酸 12 mol/L；甲磺酸 99.0%；四氢呋喃 99.9%。

渗透速率（单位 GPU）的测试方法：在特定温度下，测量特定压力差下，单位时间内透过单位膜面积的气体流量。其中，
10 $1\text{GPU}=10^{-6}\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ 。

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。

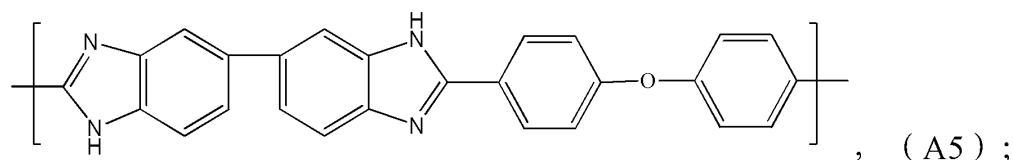
断裂强度采用 Instron 3342 根据标准 ASTM D882 进行测试。

15 实施例 1

本实施例提供采用本发明的方法制备得到的中空纤维分离膜。

（1）将聚苯并咪唑 A5、乙醇、盐酸加入甲磺酸中，在 70℃、0 MPa（表压）搅拌 24h 混合均匀，制备得到混合料液（铸膜液）；其中质量分数为：聚苯并咪唑 10wt%，乙醇 3wt%，盐酸 3wt%，甲磺酸 84wt%；

- 20 聚苯并咪唑 A5 的结构单元如下所示：



其中，所述聚苯并咪唑 A5 的数均分子量为 5.6 万；

- （2）将混合料液加热至 240℃ 并经双螺杆挤出机挤出进入喷丝头，使用如图 1 所示的喷丝头；支撑体是聚酯纤维编织管；采用同心圆复合纺丝技术，使铸膜液在喷丝头内与编织管进行接触（喷丝头空腔高度 10cm），接触时间为 10s，压力 0.1MPa；所述支撑体由下向上被牵引通过所述喷丝头内部，随后经过环状刮刀并控制聚苯并咪唑初生膜的厚度为 200μm，得到附着在所述支撑体上的聚苯并咪唑初生膜；多余的铸膜液通过铸膜液出口流出，并且有部分铸膜液渗透到支撑体中；
- 25

(3) 将所述聚苯并咪唑初生膜在 100℃ 的空气浴中牵引 100cm 长后截断、并继续置于 100℃ 的空气浴中 50 分钟，形成具有致密结构的聚苯并咪唑功能层；

(4) 通过中芯管在支撑体内管中通入乙醇，诱导发生相分离，促使所述支撑体内渗入的所述部分铸膜液发生非溶剂诱导相分离生成多孔结构的连接层；随后在 110℃ 烘箱之中使初生膜内的溶剂完全挥发，制备得到成品膜-中空纤维分离膜。

制备的中空纤维分离膜功能层的厚度为约 27-29μm；请见图 4，图 4 是本发明实施例 1 制备的中空纤维分离膜的功能层横截面电镜图。连接层嵌入到支撑体内，厚度为约 380μm（在实施例 1 中，连接层还从支撑体的内表面向内延伸，因此，支撑体稍厚），嵌入层厚度超过了支撑体壁厚。

本实施例 1 制备的中空纤维分离膜的断裂强度为 160MPa；在 100℃、0.5MPa 测试压力下，纯氮气通量为 3.48GPU，纯氢气通量为 3.03GPU，氮气、甲烷的通量分别为 0.016GPU 和 0.0135GPU；氢气/氮气、氢气/甲烷的分离系数分别为 189 和 224。

图 3 是本发明实施例 1 制备的中空纤维分离膜横截面全貌电镜图；从图 3 能够看出：功能层在膜的外表面，连接层嵌入到支撑体中，并与 PBI 膜结合紧密。

图 5 是本发明实施例 1 制备的中空纤维分离膜内表面横截面电镜图；从图 5 能够看出：支撑体嵌入到连接层内部，而连接层内表面为微孔结构。

图 6 是本发明实施例 1 制备的中空纤维分离膜外表面电镜图；从图 6 能够看出：外表面为致密结构。

图 7 是本发明实施例 1 制备的新型中空纤维分离膜内表面电镜图；从图 7 能够看出：内表面为微孔结构的连接层。

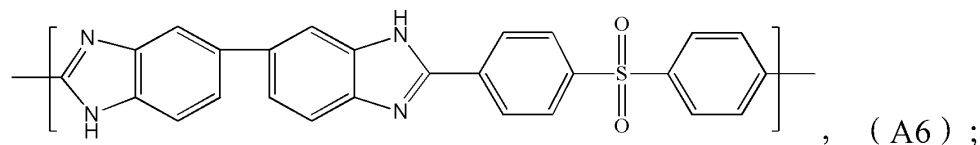
实施例 2

本实施例提供采用本发明的方法制备得到的中空纤维分离膜。

(1) 将聚苯并咪唑 A6、乙醇、四氢呋喃与甲磺酸混合，在 80℃、0.5MPa 压力下搅拌 24h 混合均匀，制备得到混合料液（铸膜液）；其中质量分数为：聚苯并咪唑 10wt%，乙醇 2wt%，四氢呋喃 2wt%，甲

磺酸 86wt%;

所述聚苯并咪唑 A6 的结构单元如下所示:



其中, 所述聚苯并咪唑 A6 的数均分子量为 7.2 万;

- 5 (2) 将混合料液加热至 180℃ 并经齿轮泵挤出进入喷丝头, 使用如图 1 所示的喷丝头; 支撑体为热致相分离制得的聚丙烯微孔膜; 采用同心圆复合纺丝技术, 使铸膜液在喷丝头内与聚丙烯微孔膜进行接触 (喷丝头空腔高度 10cm), 接触时间为 10s, 接触压力 0.4MPa; 所述支撑体由下向上被牵引通过所述喷丝头内部, 随后经过环状刮刀并
- 10 控制聚苯并咪唑初生膜的厚度为 100μm, 得到附着在所述支撑体上的聚苯并咪唑初生膜; 多余的铸膜液通过铸膜液出口流出, 并且有部分铸膜液渗透到支撑体中;

- (3) 将所述聚苯并咪唑初生膜在 100℃ 的空气浴中牵引 200cm 后截断、并继续置于 100℃ 的空气浴 40 分钟后, 形成具有致密结构的聚
- 15 苯并咪唑功能层;

(4) 通过中芯管在支撑体内管中通入乙醇, 诱导发生相分离, 促使所述支撑体内渗入的所述部分铸膜液发生非溶剂乙醇诱导相分离生成多孔结构的连接层; 随后在 100℃ 烘箱之中使初生膜内的溶剂完全挥发; 结果制备得到成品膜-中空纤维分离膜。

- 20 制备的中空纤维分离膜的平均厚度为约 200 μm; 功能层的厚度为约 2-5 μm; 连接层嵌入到支撑体内, 厚度为约 200μm。

- 制备的中空纤维分离膜的断裂强度为 155MPa; 在 100℃、0.5MPa 测试压力下, 纯氮气通量为 7.5GPU, 纯氢气通量为 6.8GPU, 氮气、甲烷的通量分别为 0.04GPU 和 0.04GPU; 氮气/氮气、氮气/甲烷的分离
- 25 系数分别为 187.5 和 170。

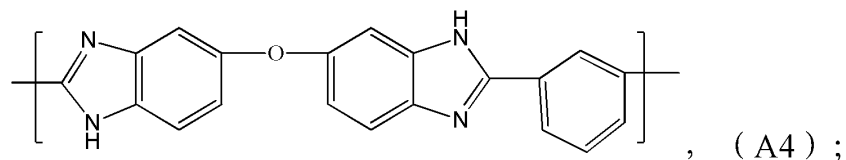
实施例 3

本实施例提供采用本发明的方法制备得到的中空纤维分离膜。

- (1) 将聚苯并咪唑 A4 与甲磺酸混合, 在 150℃、1.0MPa 压力下
- 30 搅拌 24h 混合均匀, 制备得到混合料液 (铸膜液); 其中质量分数组

成为：聚苯并咪唑 18wt%，甲磺酸 82wt%；

所述聚苯并咪唑 A4 的结构单元如下所示：



其中，所述聚苯并咪唑 A4 的数均分子量为 6.8 万；

- 5 (2) 将混合料液加热至 100℃ 并经齿轮泵挤出进入喷丝头，使用如图 1 所示的喷丝头；支撑体是聚丙烯微孔膜（热致相分离制得）；采用同心圆复合纺丝技术，使铸膜液在喷丝头内与支撑体进行接触（喷丝头空腔高度 10cm），铸膜液与编织管接触时间 2s，接触压力 0.5MPa；
- 10 所述支撑体由下向上被牵引通过所述喷丝头内部，经过环状刮刀并控制聚苯并咪唑初生膜的厚度为 100μm，得到附着在所述支撑体上的聚苯并咪唑初生膜；多余的铸膜液通过铸膜液出口流出，并且有部分铸膜液渗透到支撑体中；

- (3) 将所述聚苯并咪唑初生膜在 150℃ 的空气浴中牵引 200cm 后截断，并继续置于 150℃ 的空气浴中继续保持 50 min，形成具有致密结
- 15 构的聚苯并咪唑功能层；

 (4) 通过中芯管在支撑体内管中通入水，诱导仍未分相的初生膜发生非溶剂诱导相分离，促使所述支撑体内渗入的所述部分铸膜液发生非溶剂诱导相分离生成多孔结构的连接层；随后在 120℃ 烘箱之中使初生膜内的溶剂完全挥发；制备得到成品膜-中空纤维分离膜。

- 20 制备的中空纤维分离膜功能层的厚度为约 45~50 μm；连接层嵌入到支撑体内，厚度为约 450μm。

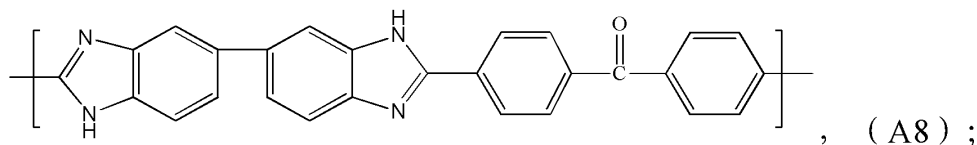
- 制备的中空纤维分离膜的断裂强度为 206MPa；在 100℃、0.5MPa 测试压力下，纯氮气通量为 0.87 GPU，纯氢气通量为 0.81 GPU，氮气、甲烷的通量分别为 0.005GPU 和 0.004GPU；氢气/氮气、氢气/甲烷的分
- 25 离系数分别达到 162 和 202.5。

实施例 4

本实施例提供采用本发明的方法制备得到的中空纤维分离膜。

- (1) 将聚苯并咪唑 A8、乙醇与甲磺酸混合，在 60℃、常压下搅

拌 24h 混合均匀;其中质量分数组成为:聚苯并咪唑 4wt%,乙醇 10wt%,甲磺酸 86wt%,制备得到混合料液(铸膜液);所述聚苯并咪唑 A8 的结构单元如下所示:



5 其中,所述聚苯并咪唑 A8 的数均分子量为 9.7 万;

(2)将混合料液加热至 80℃并经齿轮泵挤出进入喷丝头,使用如图 1 所示的喷丝头;支撑体是聚丙烯纤维编织管,其由聚丙烯纤维经过编织得到;采用同心圆复合纺丝技术,使铸膜液在喷丝头内与支撑体进行接触(喷丝头空腔高度 10cm)铸膜液与编织管接触时间 10s,
10 接触压力 0.05MPa;所述支撑体由下向上被牵引通过所述喷丝头内部,经过环状刮刀并控制聚苯并咪唑初生膜的厚度为 100μm,得到附着在所述支撑体上的聚苯并咪唑初生膜;多余的铸膜液通过铸膜液出口流出,并且有部分铸膜液渗透到支撑体中;

(3)当所述聚苯并咪唑初生膜长度达到 200cm 后截断,移入到
15 150℃的空气浴中干燥 10min,形成具有致密结构的聚苯并咪唑功能层;

(4)随后通过中芯管在支撑体内管中通入乙醇,诱导发生相分离,促使所述支撑体内渗入的所述部分铸膜液发生非溶剂诱导相分离生成多孔结构的连接层;然后继续在 110℃烘箱之中使初生膜内的溶剂完全挥发;制备得到成品膜-中空纤维分离膜。

20 制备的中空纤维分离膜功能层的厚度为 400~600 nm,有比较明显的过渡层;连接层嵌入到支撑体内,厚度为 200-400 μm,有些贯穿支撑体。

制备的中空纤维分离膜的断裂强度为 161MPa;在 100℃、0.5MPa 测试压力下,纯氮气通量为 107GPU,纯氢气通量为 95GPU,氮气、
25 甲烷的通量分别为 0.45GPU 和 0.41GPU;氢气/氮气、氢气/甲烷的分离系数分别达到 211 和 231.7。

图 8 示出了实施例 4 制备的中空纤维分离膜的电镜图;由左至右由上到下分别是整体断面、功能层和连接层、放大的功能层和连接层、外表面、内表面(连接层是多孔的)和支撑体断面的图。

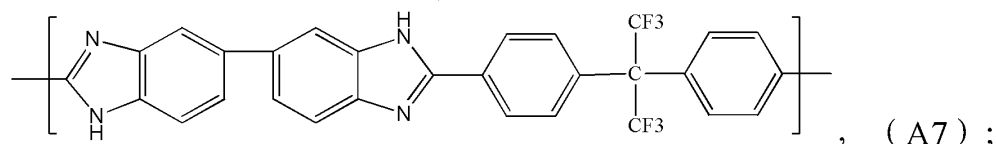
实施例 5

本实施例提供采用本发明的方法制备得到的中空纤维分离膜。

- (1) 将聚苯并咪唑 A7、乙醇与甲磺酸混合，在 60℃、常压下搅拌 72h 混合均匀，制备得到混合料液（铸膜液）；其中质量分数组成

为：聚苯并咪唑 4wt%，乙醇 1wt%，甲磺酸 95wt%；

所述聚苯并咪唑 A7 的结构单元如下所示：



其中，所述聚苯并咪唑 A7 的数均分子量为 28.7 万；

- (2) 将混合料液加热至 80℃ 并经齿轮泵挤出进入喷丝头，使用如图 1 所示的喷丝头；支撑体是聚丙烯中空纤维微孔膜（平均孔径为 0.01 μm，孔隙率为 65%，外表面接触角 75℃；其制备方法如下：将质量分数为 25% 聚丙烯树脂、0.5% 马来酸酐接枝聚丙烯、0.5% 聚乙烯基吡咯烷酮以及 74% 豆油在 185℃ 搅拌加热，得到均相的铸膜液；经真空脱泡、过滤，输送至由豆油作为内芯液的中空喷丝头，进入豆油中降温固化；经丙酮萃取、空气自然干燥后得到聚丙烯中空纤维微孔膜）；采用同心圆复合纺丝技术，使铸膜液在喷丝头内与聚丙烯微孔膜（热致相分离制得）进行接触（喷丝头空腔高度 10cm），铸膜液与支撑体接触时间 10s，接触压力 0.1MPa；所述支撑体由下向上被牵引通过所述喷丝头内部，经过环状刮刀并控制聚苯并咪唑初生膜的厚度为 100μm，得到附着在所述支撑体上的聚苯并咪唑初生膜；多余的铸膜液通过铸膜液出口流出，并且有部分铸膜液渗透到支撑体中；

(3) 当所述聚苯并咪唑初生膜在 150℃ 的空气浴内牵引 100cm 后截断，并继续在 150℃ 的空气浴内，干燥 100 分钟，形成具有致密结构的聚苯并咪唑功能层；

- (4) 通过中芯管在支撑体内管中通入乙醇，诱导发生相分离，促使所述支撑体内渗入的所述部分铸膜液发生非溶剂诱导相分离生成多孔结构的连接层；随后在 110℃ 烘箱之中使初生膜内的溶剂完全挥发；制备得到成品膜-中空纤维分离膜。

制备的中空纤维分离膜的平均厚度为约 350μm；功能层的平均厚度为约 1.2~2.0 μm；连接层嵌入到支撑体内，厚度为约 30 μm。

制备的中空纤维分离膜的断裂强度为 63MPa；在 100℃、0.5MPa 测试压力下，纯氮气通量为 88.9GPU，纯氢气通量为 76.1GPU，氮气、甲烷的通量分别为 0.66GPU 和 0.52GPU；氢气/氮气、氢气/甲烷的分离系数分别达到 134.7 和 170.9。

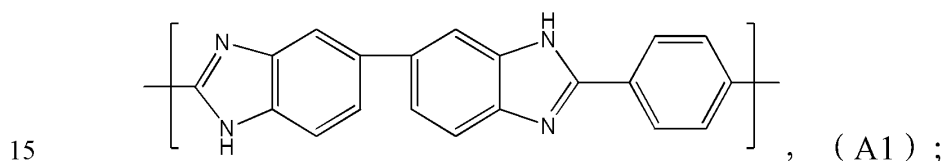
- 5 图 9 示出了实施例 5 制备的中空纤维分离膜的电镜图；由左至右由上到下分别是整体断面、功能层和连接层、放大的功能层和连接层、外表面、内表面和支撑体断面的图。

实施例 6

- 10 本实施例提供采用本发明的方法制备得到的中空纤维分离膜。

(1) 将聚苯并咪唑 A1、四氢呋喃与甲磺酸混合，在 60℃、常压下搅拌 72h 混合均匀，制备得到混合料液（铸膜液）；其中质量分数为：聚苯并咪唑 8wt%，四氢呋喃 2wt%，甲磺酸 90wt%；

所述聚苯并咪唑 A1 的结构单元如下所示：



其中，所述聚苯并咪唑 A1 的数均分子量为 8.7 万；

- (2) 将混合料液加热至 80℃ 并经齿轮泵挤出进入喷丝头，使用如图 1 所示的喷丝头；支撑体是聚乙烯微孔膜（熔纺拉伸法制得；孔径 1-10 微米，孔隙率 65%-80%）；采用同心圆复合纺丝技术，使铸膜液在喷丝头内与聚乙烯微孔膜进行接触（喷丝头空腔高度 10cm），接触时间为 10s，接触压力 0.2MPa；所述支撑体由下向上被牵引通过所述喷丝头内部，经过环状刮刀并控制聚苯并咪唑初生膜的厚度为 80μm，得到附着在所述支撑体上的聚苯并咪唑初生膜；多余的铸膜液通过铸膜液出口流出，并且有部分铸膜液渗透到支撑体中；

- 25 (3) 当所述聚苯并咪唑初生膜在 150℃ 的空气浴中牵引 100cm 后截断，并置于 150℃ 的空气浴内，干燥 100 分钟，待形成具有致密结构的聚苯并咪唑功能层；

(4) 通过中芯管在支撑体内管中通入四氢呋喃，诱导发生相分离，促使所述支撑体内渗入的所述部分铸膜液发生非溶剂四氢呋喃诱导相

分离生成多孔结构的连接层；随后在 110℃烘箱之中使初生膜内的溶剂完全挥发；制备得到成品膜-中空纤维分离膜。

制备的中空纤维分离膜功能层的厚度为约 2000nm；连接层嵌入到支撑体内，厚度为约 180-190μm（平均厚度为约 185μm）。

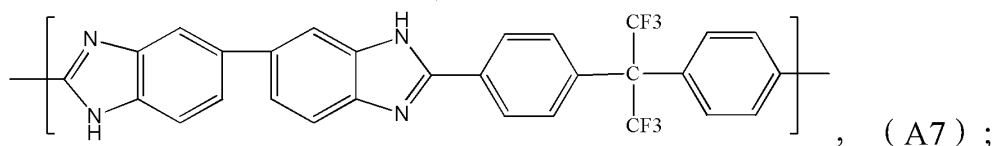
- 5 制备的中空纤维分离膜的断裂强度为 52MPa；在 100℃、0.5MPa 测试压力下，纯氢气通量为 82.2GPU，纯氦气通量为 79.6GPU，氮气、甲烷的通量分别为 0.68GPU 和 0.55GPU；氢气/氮气、氢气/甲烷的分离系数分别达到 120.61 和 144.7。

10 实施例 7

本实施例提供采用本发明的方法制备得到的中空纤维分离膜。

（1）将聚苯并咪唑 A7、四氢呋喃与甲磺酸混合，在 60℃、常压下搅拌 24h 混合均匀，制备得到混合料液（铸膜液）；其中质量分数组成为：聚苯并咪唑 8wt%，四氢呋喃 2wt%，甲磺酸 90wt%；

- 15 所述聚苯并咪唑 A7 的结构单元如下所示：



其中，所述聚苯并咪唑 A7 的数均分子量为 12.6 万；

- （2）将混合料液加热至 80℃并经齿轮泵挤出进入喷丝头，使用如图 1 所示的喷丝头；支撑体为孔隙率为 60%-80%的聚乙烯疏水微孔膜（熔纺拉伸法制得）；采用同心圆复合纺丝技术，使铸膜液在喷丝头内与聚乙烯疏水微孔膜进行接触（喷丝头空腔高度 10cm），接触时间为 10s，接触压力控制在 0.1MPa；所述支撑体由下向上被牵引通过所述喷丝头内部，经过环状刮刀并控制聚苯并咪唑初生膜的厚度为 80μm，得到附着在所述支撑体上的初生态聚苯并咪唑膜；多余的铸膜液通过铸膜液出口流出，并且有部分铸膜液渗透到支撑体中；
- 25

（3）当所述聚苯并咪唑初生膜在 150℃的空气浴中牵引 100cm 后截断，并置于 150℃的空气浴内干燥 100 分钟，待形成具有致密结构的聚苯并咪唑功能层；

- （4）通过中芯管在支撑体内管中通入四氢呋喃，诱导发生相分离，促使所述支撑体内渗入的所述部分铸膜液发生非溶剂四氢呋喃诱导相
- 30

分离生成多孔结构的连接层；随后在 110℃烘箱之中使初生膜内的溶剂完全挥发；制备得到成品膜-中空纤维分离膜。

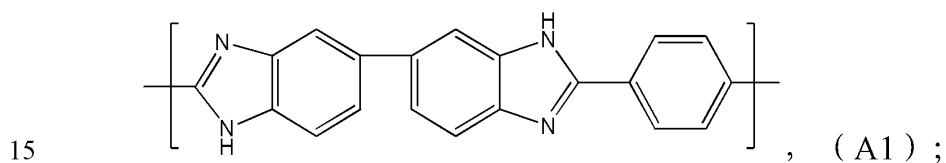
制备的中空纤维分离膜功能层的厚度为约 10~12μm；连接层嵌入到支撑体内，厚度为约 300μm。

- 5 制备的中空纤维分离膜的断裂强度为 52MPa；在 100℃、0.5MPa 测试压力下，纯氢气通量为 22.6GPU，纯氦气通量为 22.1GPU，氮气、甲烷的通量分别为 0.16GPU 和 0.13GPU；氢气/氮气、氢气/甲烷的分离系数分别达到 141.4 和 173.8。

10 对比例 1

(1) 将聚苯并咪唑 A1 与甲磺酸混合，在 150℃、1.0MPa 压力下搅拌 24h 混合均匀，制备得到混合料液（铸膜液）；其中质量分数组成为：聚苯并咪唑 10wt%，甲磺酸 90wt%；

所述聚苯并咪唑 A1 包括如下的结构单元：



其中，所述聚苯并咪唑 A1 的数均分子量为 6.8 万；

- (2) 将混合料液加热至 140℃并经齿轮泵挤出进入喷丝头，使用如图 1 所示的喷丝头；采用同心圆复合纺丝技术，使铸膜液在喷丝头内与聚酯纤维编织管进行接触（喷丝头空腔高度 10cm），在 140℃下
20 纺丝，铸膜液与编织管接触时间 2s，接触压力 0.05MPa；所述支撑体由下向上被牵引通过所述喷丝头内部，经过环状刮刀并控制聚苯并咪唑初生膜的厚度为 100μm，得到附着在所述支撑体上的聚苯并咪唑初生膜；多余的铸膜液通过铸膜液出口流出，并且有部分铸膜液渗透到支撑体中；当所述聚苯并咪唑初生膜达到 200cm 长度后，移入烘箱；

- 25 (3) 直接在 200℃烘箱之中使聚苯并咪唑初生膜内的溶剂完全挥发，再通过水洗、乙醇清洗步骤清除残余的溶剂，形成成品膜-中空纤维分离膜。

制备的中空纤维分离膜功能层很厚；不存在多孔连接层，功能层在支撑体外表面与支撑体直接附着。该膜由于没有连接层，功能层与

支撑体结合性差，功能层容易脱落，寿命下降。内压超过 0.04MPa 时，功能层损坏；当采用外压操作时，经过多次压力变化，寿命仅有 2000-5000 小时。

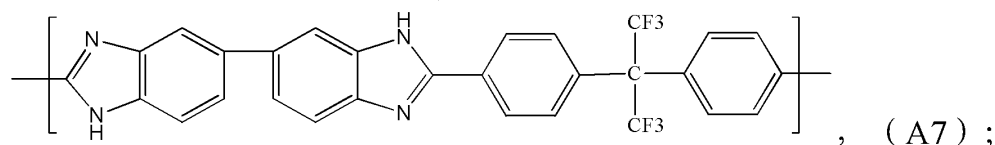
制备的中空纤维分离膜的断裂强度为 166MPa；在 100℃、0.5MPa 测试压力下，纯氮气通量为 12.8GPU，纯氢气通量为 11.6GPU，氮气、甲烷的通量分别为 0.11GPU 和 0.10GPU，氢气/氮气、氢气/甲烷的分离系数分别达到 105 和 116。

图 10 示出了对比例 1 制备的中空纤维分离膜的电镜图；由左至右由上到下分别是整体断面、功能层、放大的功能层、外表面、内表面和支撑体断面的图。

对比例 2

(1) 将聚苯并咪唑 A7 与甲磺酸混合，在 150℃，1.0MPa 压力下搅拌 24h 混合均匀，制备得到混合料液（铸膜液）；其中质量分数组成为：聚苯并咪唑 10wt%，甲磺酸 90wt%；

所述聚苯并咪唑 A7 的结构单元如下：



其中，所述聚苯并咪唑 A7 的数均分子量为 12.6 万；

(2) 将混合料液经齿轮泵挤出，使用如图 1 所示的喷丝头，采用同心圆复合纺丝技术，使铸膜液在喷丝头内与尼龙编织管进行接触（喷丝头空腔高度 10cm），在 140℃ 下纺丝，铸膜液与编织管接触时间 2s，接触压力 0.1MPa，经过环状刮刀控制初生态聚苯并咪唑膜的厚度为 30μm，经 200cm 长度、进入纯水凝固浴，以 5cm/min 卷绕速度进行卷绕；

(3) 随后在纯水之中使初生膜内的溶剂向水中转移，再通过水洗、乙醇清洗步骤清除残余的溶剂，形成成品膜-中空纤维分离膜。

制备的中空纤维分离膜的平均厚度为约 600μm；功能层的厚度为约 500nm；支撑体的外径为 1400μm；该膜功能层与支撑体结合性差，功能层容易脱落，寿命下降。内压超过 0.05MPa 时，功能层损坏。

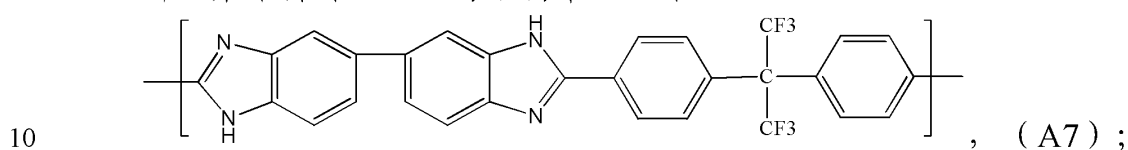
另外，制备的中空纤维分离膜的断裂强度为 166MPa，在 100℃、

0.5MPa 测试压力下, 纯氮气通量为 28.5GPU, 纯氢气通量为 27.6GPU, 氮气、甲烷的通量分别为 0.33GPU 和 0.27GPU, 氢气/氮气、氢气/甲烷的分离系数分别达到 83.7 和 102.2。

5 对比例 3

(1) 将聚苯并咪唑 A7 与 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 混合, 在 50℃、常压下搅拌 24h 混合均匀, 制备得到混合料液 (铸膜液); 其中质量分数组成为: 聚苯并咪唑 10wt%, NMP 90wt%;

所述聚苯并咪唑 A7 的结构单元如下:



其中, 所述聚苯并咪唑 A7 的数均分子量为 12.6 万;

(2) 将混合料液经齿轮泵挤出, 使用如图 1 所示的喷丝头, 采用同心圆复合纺丝技术, 使铸膜液在喷丝头内与尼龙编织管进行接触 (喷丝头空腔高度 10cm), 在 60℃ 下纺丝, 铸膜液与编织管接触时间 2s, 接触压力 0.05MPa, 经过环状刮刀控制初生态聚苯并咪唑膜的厚度为 30μm, 经 200cm 长度、进入纯水凝固浴, 以 5cm/min 卷绕速度进行卷绕;

15

(3) 随后在纯水之中使初生膜内的溶剂向水中转移, 形成成品膜; 再通过水洗、乙醇清洗步骤清除残余的溶剂。

20 制备的中空纤维分离膜功能层的厚度为约 200 nm, 膜的结构不致密, 选择性较低; 内压超过 0.1MPa 时, 功能层损坏。

另外, 制备的中空纤维分离膜的断裂强度为 165MPa, 在 100℃、0.5MPa 测试压力下, 纯氮气通量为 107GPU, 纯氢气通量为 89.5GPU, 氮气、甲烷的通量分别为 12.9GPU 和 11.4GPU, 氢气/氮气、氢气/甲烷的分离系数分别达到 6.94 和 7.85。

25

提纯氮气实施例

原料气富氮气体包括: 氮气的体积分数为 20 体积%, 甲烷的体积分数为 17 体积%, 氮气的体积分数为 60 体积%, 氢气的体积分数为 1 体积%, 二氧化碳的体积分数为 0.5 体积%以及氧气的体积分数为 1.5

30

体积%。

对该富氮气体进行精制，如图 11 所示：

（1）原料气 1#首先进入深冷单元，其中温度-180℃，压力 4MPa；

（2）经步骤（1）得到的塔顶气 2#进入催化脱氢单元，燃烧过程中通入少量纯氧作为助燃气体，保证催化反应平稳运行，催化剂为 Pt，温度 98℃；

（3）燃烧后的气体经过干燥后 3#进入膜单元，通入本申请实施例 4 的中空纤维膜制备的膜组件进行一级、二级膜分离操作，膜分离正压侧操作压力分别为 3MPa、3MPa；

（4）渗余侧贫氮气体回流至深冷单元，渗透侧粗氮产品 4#进入吸附除杂单元，进行变压吸附操作，其中使用 5A 分子筛、椰壳活性炭、活性氧化铝复配的吸附剂，吸附压力 10MPa，得到精制氮气 5#。

其中，氮气提纯方法的各阶段气体组成如表 1 所示。

表 1

编号\组成%	氮气	氮气	甲烷	氧气	氢气	CO ₂	水
原料气 1#	20	60	17	1.5	1	0.5	0
深冷分离 2#	73.35	22.96	0.01	0.02	3.66	0	0
催化脱氢 3#	75.32	23.57	0.01	1.07	0.02	0	0.01
一级膜	95.865	3.931	0.001	0.179	0.023	0	0.001
二级膜 4#	99.75	0.217	0	0.01	0.023	0	0
产品 5#	99.995	0.005	0	0	0	0	0

根据上表可以清晰的看到，本发明通过深冷工艺能够显著提高氮气浓度，并通过催化氧化工段有效的将混合气中难以与氮气进行分离的氢气进行脱除，再通过膜分离进行深度提纯，得到的粗氮气体浓度为 99.75%，再通过变压吸附，得到的产品氮气浓度可以达到 99.995%，达到 4N 级标准。

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。

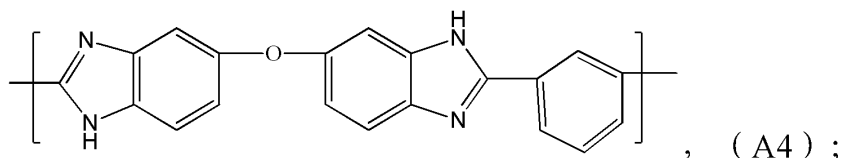
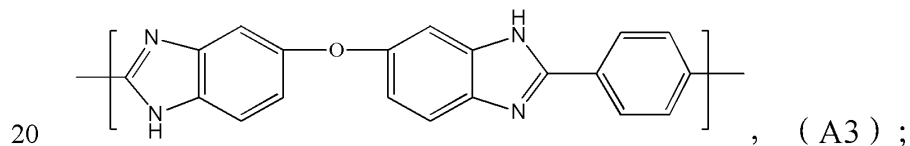
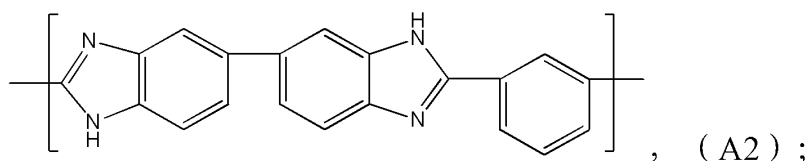
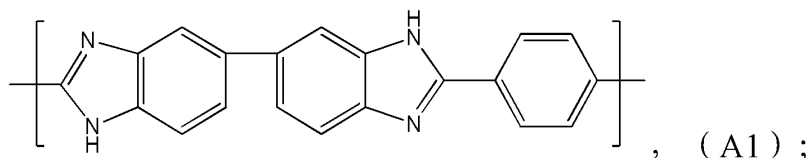
权 利 要 求

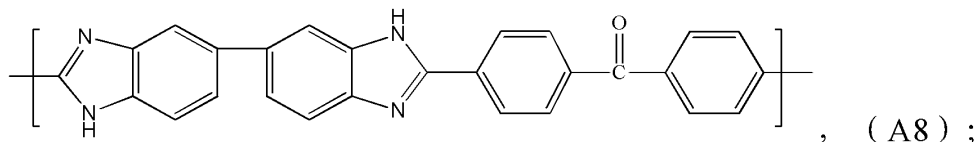
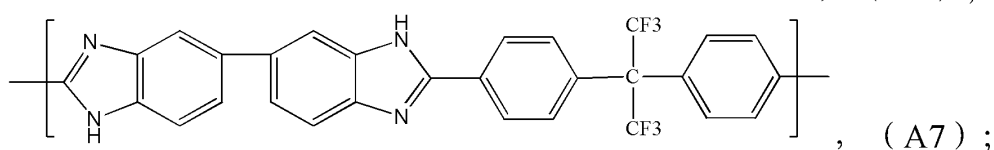
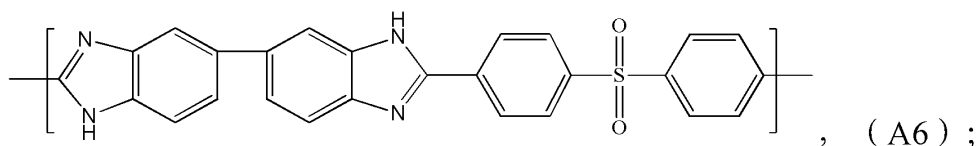
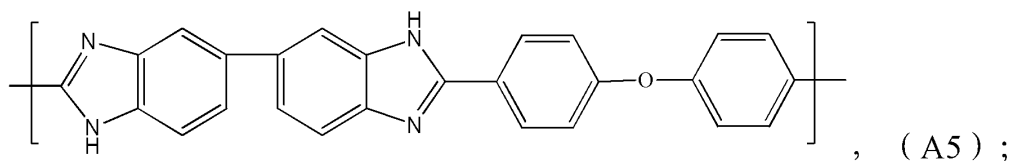
1. 一种中空纤维分离膜，其特征在于，所述中空纤维分离膜包括支撑体、功能层以及位于所述支撑体和所述功能层之间的连接层，其中
5 中所述连接层的至少一部分嵌入所述支撑体中。

2. 根据权利要求 1 所述的中空纤维分离膜，其中，所述连接层和所述功能层包含相同的聚合物；优选地，所述连接层和所述功能层包含相同的聚合物并且所述连接层和所述功能层由相同的铸膜液形成；更优选地，所述连接层和所述功能层包含相同的聚合物，所述连接层
10 和所述功能层由相同的铸膜液形成，并且所述连接层和所述功能层分别通过非溶剂致相分离和热致相分离形成。

3. 根据权利要求 1-2 中任一项所述的中空纤维分离膜，其中，所述连接层和所述功能层都包含聚苯并咪唑；优选地，所述聚苯并咪唑的数均分子量为 5 万-30 万，更优选地所述聚苯并咪唑的数均分子量为
15 5.6 万-28.7 万。

4. 根据权利要求 3 所述的中空纤维分离膜，其中，所述聚苯并咪唑包括式 (A1) 至 (A8) 所示的结构单元中的一种或多种；





- 5 优选地，所述聚苯并咪唑包括式（A5）至（A8）所示的结构单元中的一种或多种。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的中空纤维分离膜，其中，所述支撑体为纤维编织管或中空纤维膜，优选中空纤维微孔膜，更优选地所述支撑体是选自纤维编织管、聚丙烯中空微孔膜、聚乙烯中空微孔膜和无机中空微孔膜中的一种或多种；和/或

所述连接层具有多孔结构；和/或

所述连接层通过铸膜液的非溶剂诱导相分离得到，优选地所述连接层通过含有聚苯并咪唑的酸溶液的非溶剂诱导相分离得到。

6. 根据权利要求 1-5 中任意一项所述的分离膜，其中所述中空纤维分离膜的平均厚度为 100-2000 μm ；

和/或，所述支撑体的管壁的平均厚度为 50-2000 μm ；

和/或，所述功能层的平均厚度为 100-50000nm；

和/或，所述连接层的平均厚度为 20-2000 μm ；

和/或，所述分离膜的断裂强度为 10-500MPa；

- 20 和/或，在 100 $^{\circ}\text{C}$ 、0.5MPa 测试压力下，氢气/氮气的分离系数为 110-300，氢气/甲烷的分离系数为 125-360；

和/或，在 100 $^{\circ}\text{C}$ 、0.5MPa 测试压力下，氮气/氮气的分离系数为 140-390，氮气/甲烷的分离系数为 170-500；

和/或，在 25℃、0.5MPa 测试压力下，氢气/氮气的分离系数为 200-550，氢气/甲烷的分离系数为 200-860；

和/或，在 25℃、0.5MPa 测试压力下，氦气/氮气的分离系数为 240-900，氦气/甲烷的分离系数为 200-2000。

5 7. 一种中空纤维分离膜的制备方法，其特征在于，所述方法包括：

(1) 制备包含聚合物的铸膜液；

(2) 将所述铸膜液涂覆在支撑体上，其中所述铸膜液的一部分渗透到支撑体中，得到涂覆在所述支撑体上的初生膜；

(3) 将所述初生膜进行加热以形成功能层；

10 (4) 在所述支撑体内注入芯液，使渗透到所述支撑体中的铸膜液发生非溶剂诱导相分离生成连接层；和

(5) 任选地，在生成连接层之后进行加热以基本上除去所有溶剂。

8. 根据权利要求 7 所述的方法，其中，采用刮刀、优选环状刮刀将所述铸膜液涂覆在所述支撑体上；和/或

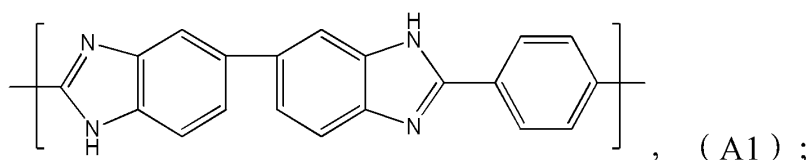
15 所述支撑体被牵引通过所述铸膜液，优选地所述支撑体被由下向上牵引通过所述铸膜液；和/或

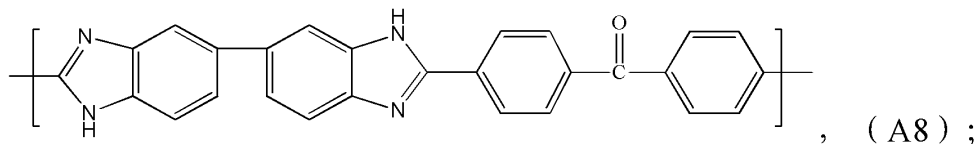
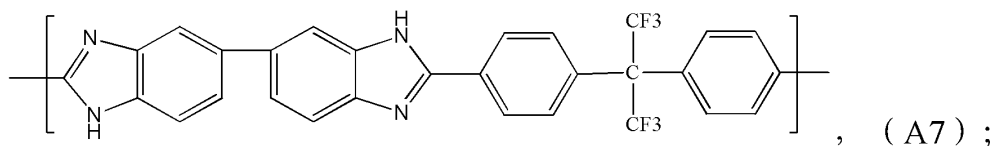
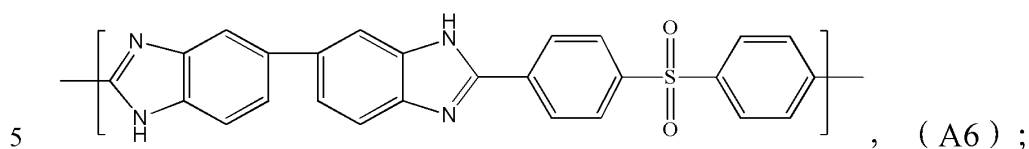
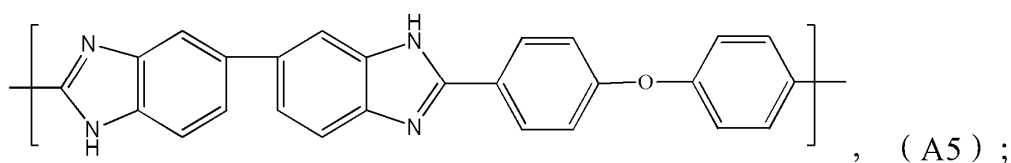
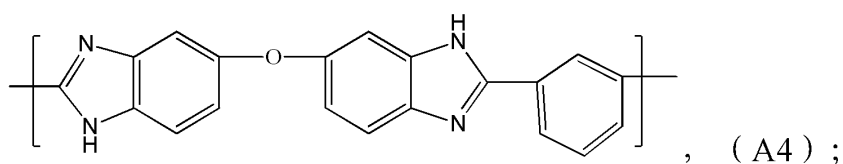
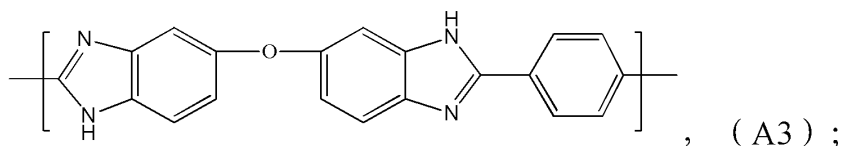
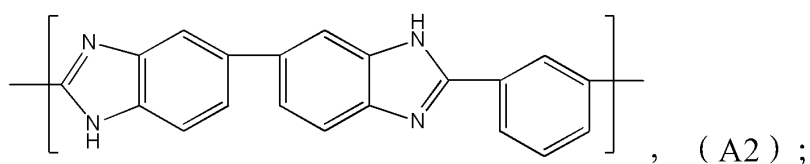
所述支撑体为纤维编织管或中空纤维膜，优选中空纤维微孔膜，更优选地所述支撑体是选自纤维编织管、聚丙烯中空微孔膜、聚乙烯中空微孔膜和无机中空微孔膜中的一种或多种。

20 9. 根据权利要求 7 或 8 所述的方法，其中，通过将所述聚合物、酸、可选的易挥发溶剂和可选的添加剂混合得到铸膜液；优选地，所述混合的条件包括：温度为 25-160℃，时间为 2-72h。

10. 根据权利要求 7-9 任一项所述的方法，其中，所述聚合物为聚苯并咪唑；优选地，所述聚苯并咪唑的数均分子量为 5 万-30 万，更优选地所述聚苯并咪唑的数均分子量为 5.6 万-28.7 万。

11. 根据权利要求 10 所述的方法，其中，所述聚苯并咪唑包括式(A1)至(A8)所示的结构单元中的一种或多种；





优选地，所述聚苯并咪唑包括式（A5）至（A8）所示的结构单元中的一种或多种。

10 12. 根据权利要求 10 所述的方法，其中所述酸为一元酸；优选地，所述酸选自盐酸、氢氟酸、甲磺酸或它们的混合物；

和/或，所述易挥发溶剂选自甲醇、乙醇、四氢呋喃或它们的混合物；

15 和/或，所述添加剂选自硝酸锂、氯化钙、氯化钠、氯化钾、聚乙二醇、聚氧化乙烯或它们的混合物；

和/或，所述芯液选自水、乙醇、甲醇、异丙醇、丙酮、四氢呋喃

或它们的混合物;

和/或, 以所述铸膜液的总重量为基准, 聚苯并咪唑的用量为 4-18wt%, 所述酸的用量为 77-90wt%, 所述易挥发溶剂的用量为 0-10wt%, 和所述添加剂的用量为 0-5wt%。

5 13. 根据权利要求 10 所述的方法, 其中所述涂覆的条件包括: 温度为 20-240℃;

和/或, 步骤 (3) 中所述加热的条件包括: 温度 100-280℃;

和/或, 所述铸膜液与所述支撑体接触的时间为 1-15 秒。

14. 根据权利要求 7-13 任一项所述的方法, 其中, 步骤 (2) 中的
10 涂覆使用喷丝头实施, 所述喷丝头包括支撑体定位器、环状刮刀、和中芯管;

所述支撑体定位器围绕着所述支撑体形成空腔; 所述空腔用于储备铸膜液, 并在所述空腔上设有铸膜液入口和铸膜液出口; 且所述空腔的一端与所述支撑体定位器相连接形成密闭端, 所述空腔的另一端
15 设置有所述环状刮刀, 所述环状刮刀的直径大于所述支撑体定位器的宽度;

所述中芯管内置于所述支撑体的内部。

15. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中所述中空纤维分离膜是权利要求 1 所述的中空纤维分离膜。

20 16. 一种由权利要求 7-14 中任意一项所述的方法制备得到的中空纤维分离膜。

17. 一种权利要求 1-6 和 16 中任意一项所述的中空纤维分离膜用于分离氮气/氦气、氦气/甲烷、氢气/氮气或者氢气/甲烷的用途。

18. 一种从含有氮气的气体中提纯氮气的方法, 其特征在于, 所述
25 方法包括使用权利要求 1-6 和 16 中任意一项所述的中空纤维分离膜进行膜分离。

19. 根据权利要求 18 所述的方法, 其中, 所述方法包括: 将含有氮气的气体通过深冷工艺进行冷凝处理、催化脱氢处理、膜分离处理和变压吸附除杂处理, 得到提纯氮气。

30 20. 根据权利要求 19 所述的方法, 其中, 所述冷凝处理的条件包括: 温度 $\geq -220^{\circ}\text{C}$; 优选地, 所述冷凝处理的条件包括: 温度为 -210°C 至 -150°C , 压力 0.2-10MPa; 更优选地, 所述冷凝处理的条件包括:

温度为-180℃至-150℃，压力 3-10MPa；和/或

其中，所述催化脱氢处理的条件包括：温度为 60-120℃，优选为 60-110℃；和/或

其中，所述催化脱氢处理在氧气和催化剂存在下进行，其中，所述催化剂为贵金属催化剂；优选地，所述催化剂选自 Pt、Pb、Rh、Ru 或 Au；更优选地，所述催化剂选自 Pt、Pb 或 Au；和/或

其中，所述膜分离处理的条件包括：膜分离正压侧压力>膜分离透过侧压力；优选地，所述膜分离正压侧压力为 0.2-10MPa，更优选地，所述膜分离正压侧压力为 0.5-10MPa；和/或

其中，所述变压吸附除杂处理的条件包括：吸附压力为 0.2-15MPa，优选为 10-15MPa；

和/或，所述吸附除杂处理中采用的吸附剂选自活性炭、分子筛、金属有机框架材料 MOF、活性氧化铝中的一种或多种。

15