



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1898009 B

(45) 授权公告日 2010.06.16

(21) 申请号 200480038973.9

代理人 邓毅

(22) 申请日 2004.12.10

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B01D 53/22(2006.01)

10/745,976 2003.12.24 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.06.26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/041568 2004.12.10

(87) PCT申请的公布数据

WO2005/065152 EN 2005.07.21

(73) 专利权人 切夫里昂美国公司

地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 S·J·米勒 A·库珀曼 D·Q·武

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038

(56) 对比文件

US 4440871 A, 1984.04.03, 全文 .

US 6663805 A, 2003.12.16, 全文 .

US 5104425 A, 1992.04.14, 全文 .

US 2003089227 A, 2003.05.15, 段落

[0011]–[0026], [0029]–[0037], [0043],  
[0054], 以及实施例 1–2, 9–10.

US 6508860 A, 2003.01.21, 全文 .

US 6500233 A, 2002.12.31, 全文 .

US 2003140789 A, 2003.07.31, 全文 .

US 6340433 A, 2002.01.22, 全文 .

US 2003131731 A, 2003.07.17, 全文 .

审查员 马彩霞

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 1 页

(54) 发明名称

合物中分离气体的方法。

具有低二氧化硅与氧化铝比率分子筛的混合基质膜以及制造和使用该膜的方法

(57) 摘要

提供混合基质膜，它包括连续相有机聚合物和分散在其中的小孔隙含氧化铝分子筛。该分子筛具有低于 1.0, 更优选低于 0.3, 和最优选低于 0.1 的二氧化硅与氧化铝摩尔比率。在一些情况下, 该分子筛不含显著量的二氧化硅。示例性的组成包括铝磷酸盐 (AlPO) 和硅铝磷酸盐 (SAPO)。当这些分子筛适当地被连续相聚合物散布时, 该膜将显示出混合基质膜效果, 即相对于不包含分子筛的净膜, 有至少 10% 的选择性提高。该分子筛具有 4.0 埃或更低的最大次要结晶学自由直径的孔隙。该分子筛选自具有包括 AEI, CHA, ERI, LEV, AFX, AFT 和 GIS 的 IZA 结构类型的分子筛。优选的分子筛的实例包括 :AlPO-18, SAPO-18, AlPO-34, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-47, AlPO-17, SAPO-17, CVX-7, SAPO-35, SAPO-56, ALPO-52 和 SAPO-43。最后, 还公开了制造此类混合基质膜的方法和使用此类混合基质膜从含有两种或多种气体组分的混

1. 混合基质膜，包括：

连续相有机聚合物和分散在该连续相中的小孔隙含氧化铝的分子筛，该分子筛具有低于 0.5 的二氧化硅与氧化铝摩尔比率。

2. 权利要求 1 的混合基质膜，其中：

该二氧化硅与氧化铝摩尔比率低于 0.2。

3. 权利要求 1 的混合基质膜，其中：

在没有分子筛的硅烷化的情况下制造该混合基质膜。

4. 权利要求 1 的混合基质膜，其中：

该分子筛具有 3.8 埃或更低的次要结晶学自由直径的孔隙。

5. 权利要求 1 的混合基质膜，其中：

该分子筛具有 3.6 埃或更低的次要结晶学自由直径的孔隙。

6. 权利要求 1 的混合基质膜，其中：

该分子筛具有低于 2 微米的数均粒度。

7. 权利要求 1 的混合基质膜，其中：

该分子筛具有低于 0.5 微米的数均粒度。

8. 权利要求 1 的混合基质膜，其中：

该分子筛是非沸石分子筛。

9. 权利要求 8 的混合基质膜，其中：

该分子筛的组成包括铝磷酸盐 A1PO, 硅铝磷酸盐 SAPO, 金属铝磷酸盐 MeAPO, 元素铝磷酸盐 E1APO, 金属硅铝磷酸盐 MeAPSO 和元素硅铝磷酸盐 E1APSO 中的至少一种。

10. 权利要求 1 的混合基质膜，其中：

该分子筛的组成包括硅铝磷酸盐 SAPO。

11. 权利要求 1 的混合基质膜，其中：

该分子筛的组成包括金属硅铝磷酸盐 MeAPSO。

12. 权利要求 1 的混合基质膜，其中：

该分子筛具有 AEI, CHA, ERI, LEV, AFX, AFT 和 GIS 中的至少一种的 IZA 结构类型。

13. 权利要求 1 的混合基质膜，其中：

该分子筛包括 A1PO-18, SAPO-18, A1PO-34, SAPO-34, MeAPSO-34, SAPO-44, SAPO-47, A1PO-17, SAPO-17, CVX-7, MeAPSO-17, SAPO-35, SAPO-56, A1PO-52 和 SAPO-43 中的至少一种。

14. 权利要求 1 的混合基质膜，其中：

该分子筛具有 ERI, LEV, AFX, AFT 和 GIS 中的至少一种的 IZA 结构类型。

15. 权利要求 1 的混合基质膜，其中：

该分子筛包括 A1PO-17, SAPO-17, CVX-7, MeAPSO-17, SAPO-35, SAPO-56, A1PO-52 和 SAPO-43 中的至少一种。

16. 权利要求 1 的混合基质膜，其中：

该分子筛具有 AFX, AFT 和 GIS 中的至少一种的 IZA 结构类型。

17. 权利要求 1 的混合基质膜，其中：

该分子筛包括 SAPO-56, A1PO-52 和 SAPO-43 中的至少一种。

18. 权利要求 1 的混合基质膜，其中：

该分子筛包括 SAP0-17 和 MeAPS0-17 和 CVX-7。

19. 权利要求 1 的混合基质膜，其中：

该聚合物选自聚醚酰亚胺和聚酰亚胺。

20. 制造混合基质膜的方法，包括：

提供连续相有机聚合物；

提供具有低于 0.5 的二氧化硅与氧化铝摩尔比率的小孔隙含氧化铝的分子筛；

将分子筛分散在连续相有机聚合物中；和

让连续相有机聚合物在分子筛周围固化，以生产混合基质膜；

由此，混合基质膜显示出混合基质膜效果。

21. 从包括两种气体组分的原料流中分离具有不同分子尺寸的两种气体组分的方法，该方法包括：

(a) 提供混合基质膜，其中具有低于 0.5 的二氧化硅与氧化铝摩尔比率的小孔隙含氧化铝的分子筛被散布到连续相聚合物载体中，该膜包括原料侧和渗透侧；和

(b) 将包括第一和第二气体组分的原料流引导至膜的原料侧并从原料侧排出缺少第一气体组分的保留料流和从膜的渗透侧排出富含第一气体组分的渗透料流；

其中第一气体组分通过分子筛的选择性大于第一气体组分通过聚合物的选择性。

# 具有低二氧化硅与氧化铝比率分子筛的混合基质膜以及制造和使用该膜的方法

## 技术领域

[0001] 本发明一般性涉及气体分离膜以及涉及制造和使用该膜的方法，并且更具体地说，涉及混合基质膜 (matrix membrane)，其使用分子筛增强膜的气体分离性能。

## [0002] 发明背景

[0003] 很多参考文献教导了使用混合基质膜，后者包括有分子筛分散在其中的连续聚合物相载体。例子包括授权于 Rojey 等人的 US 专利 No. 4, 925, 459 和授权于 Kulprathipanja 等人的 US 专利 No. 5, 127, 925。该膜尤其可用于从含有至少两种气体组分（一般具有不同有效直径）的混合物或原料中分离气体。

[0004] 膜特性体现特征于气体组分穿过该膜的通量。通量可表示为称作渗透性 (P) 的量，它是所给定组分的压力 - 和厚度 - 标称化通量。气体混合物的分离是通过膜材料来实现的，该膜材料允许一种组分（即更高渗透性）比另一种组分具有更快的渗透速率。膜富集一种组分（相对于在渗透料流中的另一种组分）的效率可表示为称作选择性的量。选择性可定义为气体组分透过膜的渗透性的比率（即  $P_A/P_B$ ，其中 A 和 B 是两种组分）。膜的渗透性和选择性是膜材料本身的材料性能，因此这些性能对于进料压力、流量和其它工艺条件理想地保持恒定。然而，渗透性和选择性两者都是随温度而变的。人们希望膜材料对于所需组分具有高选择性（效率），同时保持对于所需组分的高渗透性（生产率）。

[0005] 在合适条件下，分子筛的添加可以提高所需气体组分透过聚合物薄膜的相对有效渗透性（和 / 或降低其它气体组分的有效渗透性），因此增强了聚合物薄膜材料的气体分离（选择性）。如果通过在连续相聚合物中引入分子筛使得选择性显著地改进，即约 10% 或更多，则混合基质膜可以表述为显示出混合基质效果。下面将对选择性增强试验进行详细描述。

[0006] 一种普通选择的分子筛包括沸石。沸石是一组含水的网状硅酸盐矿物，体现特征为硅铝酸盐四面体骨架，离子可交换的大阳离子，和允许可逆脱水的松散束缚水分子。

[0007] 授权于 Hennepe 等人，标题为“Pervaporation Process and Membrane”的 US 专利 No. 4, 925, 562 教导将沸石引入到膜中，该沸石优选是尽可能疏水的。具有高硅 / 铝 (Si/Al) 摩尔比率的沸石显示出疏水行为，在于它们从还包括较高极性组分的混合物中吸收较低极性组分，与更具亲水性的沸石相比，疏水性沸石在分离原料中的气体组分时不太易被水沾污。

[0008] Hennepe 等人的优选沸石具有高 Si/Al 比率，并且更具体地，具有 12 或更高的 Si/Al 摩尔比率以及 35 或更高的二氧化硅与氧化铝 ( $SiO_2/Al_2O_3$ ) 摩尔比率。这些比率能够由已知的方法，如原子吸收光谱 (AAS)，X 射线光谱和传统技术，如容积方法和滴定法来测定。Hennepe 等人描述了使用多官能化的有机硅化合物在沸石和连续相聚合物之间提供所需的界面粘合性。在沸石和连续相聚合物之间差的粘合性可以允许气体组分通过但没有分离。没有该粘合性，含有这些高二氧化硅与氧化铝摩尔比率沸石的混合基质膜常常不能实现混合基质效果。

[0009] 在混合基质膜中采用沸石分子筛的另一个示例性的专利是授权于 Kulkarni 等人, 标题为“Gas Separation Membrane with Organosilicon-Treated Molecular Sieves”的 US 专利 No. 6, 508, 860。

[0010] 该专利的全部内容在此引入供参考。Kulkarni 等人让单官能化的有机硅化合物在可替换基团的位点上与在分子筛表面上的游离硅烷醇反应。这一步骤(常常称为分子筛的“硅烷化”)通常导致化合物的可替换基团被分子筛的硅烷醇取代。用这种方式处理过的分子筛被认为是“硅烷化的”。单官能化的有机硅化合物因此在硅烷化之前通过被可替换基团预先占据的单个硅原子键位点实现化学键接。Kulkarni 等人进一步提示,与单独的聚合物膜和非硅烷化的混合基质膜相比而言,这些硅烷化的混合基质膜提供了渗透性和选择性的改进的组合。

[0011] 分子筛的这一硅烷化的缺点是,用于硅烷化中的化合物如 3-氨基丙基二甲基乙氧基硅烷,3-异氰基丙基二甲基氯硅烷,或烯丙基二甲基硅烷是相当昂贵的。另一个缺点是,当分子筛被硅烷化时,必须除去过量的硅烷,这样该硅烷不会堵塞孔隙。此外,硅烷化处理常常是在有机(乙醇)溶液中而不是在水溶液中进行的,硅烷化的分子筛必须从有机溶液中回收。硅烷化和回收步骤增加了为了制备供引入到连续相聚合物中的分子筛所需要的时间和努力。因此,制造具有硅烷化的分子筛的膜的成本变得非常高,在商业上是不利的。

[0012] 仍然需要对引入到聚合物载体中的分子筛进行附加选择以制造显示出显著的混合基质效果的膜。与现用的膜相比,理想的是这些膜应该提供增强的选择性和渗透性、耐污垢性和耐久性,此外,希望避免在分子筛分散到聚合物载体中之前将分子筛硅烷化的高成本和费时的步骤。本发明克服了采用这些高二氧化硅与氧化铝摩尔比率的硅烷化沸石分子筛的膜的许多上述缺点。此外,还教导了制造这些膜和采用这些膜用于气体分离的方法。

### [0013] 发明概述

[0014] 提供混合基质膜,它包括连续相有机聚合物与分散在其中的小孔隙含氧化铝分子筛。该分子筛理想地具有低于 1.0, 优选低于 0.5, 更优选低于 0.3, 和甚至更优选低于 0.2 的二氧化硅与氧化铝摩尔比率。一般,在含氧化铝的分子筛中二氧化硅含量越低,则越好。此类低二氧化硅与氧化铝摩尔比率分子筛的示例性组合物包括但不限于非沸石分子筛(NZMS),其中包括某些铝磷酸盐(A1PO),硅铝磷酸盐(SAPO),金属铝磷酸盐(MeAPO),元素铝磷酸盐(E1APO),金属硅铝磷酸盐(MeAPSO)和元素硅铝磷酸盐(E1APSO)。

[0015] 当这些分子筛适当地被连续相聚合物散布时,膜理想地显示出混合基质效果(即使没有硅烷化)。当将常规的高二氧化硅与氧化铝摩尔比率的沸石分子筛用于膜中时,通常使用硅烷化。分子筛理想地具有孔隙,这些孔隙具有 4.0 埃或更低的最大次要结晶学自由直径(minor crystallographic free diameter)。这些分子筛的孔隙的次要结晶学自由直径可以小到 3.8 埃,3.6 埃,3.4 埃,或甚至小到 3.0 埃或更低。在一些情况下,有利的是具有在横截面上通常是椭圆的或长方形的而不是圆形的孔隙。示例性的分子筛可包括但不限于下列 IZA(国际沸石协会)结构类型:AEI, CHA, ERI, LEV, AFX, AFT 和 GIS。优选的分子筛的实例包括:A1PO-18, SAPO-18, ALPO-34, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-47, MeAPSO-34, A1PO-17, SAPO-17, MeAPSO-17, CVX-7, A1PO-35, SAPO-35, SAPO-56, A1PO-52 和 SAPO-43。更优选的分子筛是 A1PO-34, SAPO-34, CVX-7, SAPO-17 和 MeAPSO-17, 其中 CVX-7 是最优选的分子筛。

[0016] 在本发明的其它方面,还教导了含有小孔隙的低二氧化硅与氧化铝摩尔比率分子

筛的混合基质膜的制造方法。最后,还描述了使用此类混合基质膜从含有两种或多种气体组分的混合物中分离气体的方法。在尺寸上不同的气体,例如氮气和氧气或乙烯和乙烷,能够使用这里所述的膜来分离。在一个优选的实施方案中,含有甲烷和二氧化碳的气体混合物能够通过混合基质膜由气相方法富集甲烷。在其它情况下,举例来说但非限制性的,该膜可用于从气体混合物中分离氦气,氢气,硫化氢,氧气和 / 或氮气。

[0017] 本发明的目的是提供混合基质膜,它采用具有低二氧化硅与氧化铝摩尔比率的小孔隙含氧化铝的分子筛,其中不需要硅烷化来制造仍然显示出混合基质效果的膜。

[0018] 另一个目的是提供具有含氧化铝的分子筛的混合基质膜,该分子筛具有低的或没有二氧化硅含量并且所具有的孔隙尺寸可以获得比用于从原料流中分离气体组分的常规膜好得多的选择性。

[0019] 附图简述

[0020] 图 1 是用于测试特定膜的渗透性和选择性的分离系统的示意图。

[0021] 实施发明的最佳方式

[0022] 根据本发明所制造的混合基质膜包括分散到连续相聚合物中的小孔隙含二氧化硅分子筛。该分子筛具有 1.0 或更低的二氧化硅与氧化铝摩尔比率。在一些情况下,该分子筛可以不包含显著量的二氧化硅。为了让膜显示出显著的混合基质效果,该分子筛优选不需要进行硅烷化以在分子筛和连续相聚合物之间产生有效的粘合性。

[0023] 理想地,本发明的分子筛具有低于 4.0 埃,和更优选在 3.0-4.0 埃之间的最大次要结晶学自由直径的孔隙。分子筛的孔隙的结晶学自由直径的描述例如已公开于 C. Baerlocher 等人编辑的“Atlas of Zeolite Framework Types”,第五修订版 (2001) 中。这一参考文献的全部内容,特别是其关于沸石和其它类似非沸石分子筛的结晶学自由直径的教导在此引入供参考。

[0024] 首先描述承载分子筛的连续相聚合物。然后教导被引入到连续相聚合物中的示例性分子筛。接下来描述制造采用聚合物和分子筛的混合基质膜的方法。最后,实施例表明根据本发明制造的混合基质膜与常规的膜相比具有高选择性和渗透性。在优选的实施方案中,该膜可用于分离含有二氧化碳和甲烷的气体混合物。

[0025] I. 聚合物选择

[0026] 可使用适当选择的聚合物,该聚合物允许所需分离的气体(例如二氧化碳和甲烷)通过。优选,聚合物允许所需气体中的一种或多种在与其它组分不同的扩散速率下渗透通过该聚合物,使得各气体中的一种(例如二氧化碳)在比甲烷更快的速率下扩散通过聚合物。

[0027] 对用于制造供分离 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 用的混合基质膜,最优选的聚合物包括 U1tem® 1000, Matrimid® 5218, 6FDA/BPDA-DAM, 6FDA-6FpDA, 和 6FDA-IPDA(全部是聚酰亚胺)。6FDA/BPDA-DAM 和 6FDA-IPDA 可以从 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware 获得并且已描述在 US 专利 No. 5, 234, 471 中。Matrimid® 5218 可以从 Advanced Materials of Brewster, New York 商购获得。U1tem® 1000 可以从 General Electric Plastics of Mount Vernon, Indiana 商购获得。

[0028] 合适聚合物的实例包括取代的或未被取代的聚合物并可以选自聚砜;聚(苯乙烯),包括含苯乙烯的共聚物如丙烯腈苯乙烯共聚物,苯乙烯-丁二烯共聚物和苯乙烯-乙

烯基苄基卤共聚物；聚碳酸酯；纤维素聚合物，如醋酸-丁酸纤维素，丙酸纤维素，乙基纤维素，甲基纤维素，硝化纤维素等；聚酰胺和聚酰亚胺，包括芳基聚酰胺和芳基聚酰亚胺；聚醚；聚醚酰亚胺；聚醚酮；聚(亚芳基氧化物)，如聚(苯醚)和聚(二甲苯醚)(poly(xylene oxide))；聚(酯酰胺-二异氰酸酯)；聚氨酯；聚酯(包括聚芳酯)，如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)，聚(甲基丙烯酸烷基酯)，聚(丙烯酸酯)，聚(对苯二甲酸亚苯基酯)等；聚吡咯酮；聚硫化物；从除了上述单体以外的具有 $\alpha$ -烯属不饱和键的单体形成的聚合物如聚(乙烯)，聚(丙烯)，聚(丁烯-1)，聚(4-甲基戊烯-1)，聚乙烯基类，例如，聚(氯乙烯)，聚(氟乙烯)，聚(偏二氯乙烯)，聚(偏二氟乙烯)，聚(乙烯醇)，聚(乙烯基酯)如聚(乙酸乙烯酯)和聚(丙酸乙烯酯)，聚(乙烯基吡啶)，聚(乙烯基吡咯烷酮)，聚(乙烯基醚)，聚(乙烯基酮)，聚(乙烯基醛)如聚(乙烯醇缩甲醛)和聚(乙烯醇缩丁醛)，聚(乙烯基酰胺)，聚(乙烯基胺)，聚(乙烯基脲)，聚(乙烯基脲)，聚(乙烯基磷酸酯)，和聚(乙烯基硫酸酯)；聚烯丙基类；聚(苯并苯并咪唑)；聚酰肼；聚噁二唑；聚三唑；聚(苯并咪唑)；聚碳化二亚胺；聚磷腈等；和共聚体，包括含有来自上述这些中的重复单元的嵌段共聚体，如丙烯腈-乙烯基溴-对碘基苯基甲基丙基醚的钠盐的三元共聚物；以及含有任何前述聚合物的接枝产物和共混物。提供取代聚合物的典型取代基包括卤素，如氟，氯和溴；羟基；低级烷基；低级烷氧基；单环芳基；低级酰基等。优选地，该膜显示出至少约10，更优选至少约20，和最优选至少约30的二氧化碳/甲烷选择性。

[0029] 优选地，聚合物是与橡胶态聚合物或柔性玻璃态聚合物不同的刚性、玻璃态聚合物。玻璃态聚合物与橡胶态聚合物的区别在于聚合物链的链段运动的速率。玻璃态下的聚合物不具有快速分子运动，该快速分子运动使得橡胶态聚合物以它们的类似液体的性质和它们的能力在大的距离( $> 0.5\text{nm}$ )上快速地调节链段构型。玻璃态聚合物以具有缠结分子链的非平衡状态存在，其中不运动的分子主链处于冻结构象。玻璃化转变温度( $T_g$ )是橡胶态或玻璃态之间的分开点。高于 $T_g$ ，聚合物以橡胶态存在；低于 $T_g$ ，聚合物以玻璃态存在。通常，玻璃态聚合物为气体扩散提供了选择性环境并且对于气体分离应用是有利的。刚性、玻璃态聚合物描述了具有刚性聚合物链主链的聚合物，其具有有限的分子内旋转活动性且常常体现特征于具有高的玻璃化转变温度( $T_g > 150^\circ\text{C}$ )。

[0030] 在刚性、玻璃态聚合物中，扩散系数往往起支配作用，并且玻璃态的膜往往有利于小的低沸点分子的选择。优选的膜是由刚性、玻璃态聚合物材料制成的，它让二氧化碳(和氮气)比甲烷和其它轻质烃类优先地通过。此类聚合物是现有技术中公知的并且描述于例如Monsanto的US专利No 4,230,463和DuPont的US3,567,632中。合适的膜材料包括聚酰亚胺，聚砜和纤维素聚合物。

### [0031] II. 分子筛

[0032] 据信分子筛可通过包括选择性孔/孔隙来改进混合基质膜的特性，该孔/孔隙的尺寸可以允许气体如二氧化碳穿过、但不允许另一种气体如甲烷穿过或允许它在低得多的速率下穿过。分子筛应该对于所希望的气体分离具有更高的选择性(与最初的聚合物相比)，以增强混合基质膜的特性。对于在混合基质膜中所希望的气体分离，优选的是，更快速渗透性气体组分在分子筛中的稳态渗透性至少等于该更快速渗透性气体在最初的聚合物基质相中的稳态渗透性。

[0033] 分子筛可以称为“大孔隙”，“中孔隙”或“小孔隙”分子筛。在这里使用的术语“大

孔隙”是指在它们的骨架结构中具有大于或等于 12- 环开孔的分子筛，术语“中孔隙”是指在它们的骨架结构中具有 10- 环开孔的分子筛，和术语“小孔隙”是指在它们的骨架结构中具有小于或等于 8- 环开孔的分子筛。另外，术语“一维 (unidimensional)”或“一维孔隙”是指以下事实：在分子筛中的孔隙基本上平行但不交叉。术语“多维”或“多维孔隙”是指彼此交叉的孔隙。本发明的分子筛可以是二维的，但最优先是三维的。据信这一多维特性将使得可以更好地扩散通过分子筛和膜。

[0034] 孔隙体系通常由主要和次要尺寸来表征。例如，具有 ERI 的 IUPAC 结构的分子筛具有 5.1 埃的主要直径和 3.6 埃的次要直径。在一些情况下，分子筛可具有 1、2 或甚至三种不同的孔隙体系。尽管不希望受具体理论的束缚，可以相信，具有最大次要自由结晶学直径的孔隙体系将有效地控制穿过分子筛的扩散速率。作为例子，具有 GIS 结构的分子筛具有两种孔隙体系，其主要和次要直径为  $4.5 \times 3.1$  埃和  $4.8 \times 2.8$  埃。在这种情况下，该控制有效次要直径被认为是具有最大次要直径的孔隙体系的有效次要直径，即具有  $4.5 \times 3.1$  埃的主要和次要结晶学自由直径的孔隙体系。因此，对于本发明的目的，GIS 结构的最大次要结晶学自由直径是 3.1 埃。

[0035] 理想的是，分子筛的总体粒度也是小的。粒度是指数均粒度。这里使用的符号“ $\mu$ ”表示长度的量度，微米。对于这里所述的小颗粒的粒度，这一长度量度是颗粒的标称或平均直径的量度（假设它们大致是球形），或对于长形颗粒，该长度是粒度。

[0036] 专业人员可利用各种分析方法来测定小颗粒的尺寸。一种此类方法使用库尔特颗粒计数器，它采用在快门 (aperture) 两侧上的铂电极所产生的电流来计数该数目，并测定通过该快门的各个颗粒的尺寸。库尔特颗粒计数器更详细地描述在 J. K. Beddoe 编辑，Particle Characterization in Technology, 第 1 卷, Applications and Microanalysis, CRC Press, Inc, 1984, 第 183-6 页中，和描述在 T. Allen, Particle Size Measurement, London :Chapman and Hall, 1981, 第 392-413 页中。声频筛 (sonic sifter)（它通过空气的垂直振动柱与在筛网堆叠体上的重复机械脉冲的结合来分离颗粒）也可用于测定在本发明的方法中使用的颗粒的粒度分布。声频筛在例如 T. Allen, Particle Size Measurement, London :Chapman and Hall, 1981, 第 175-176 页中有述。平均粒度也可以通过使用例如 Malvern MasterSizer 仪器，由激光散射法来测定。平均粒度然后按照各种公知的方式来计算，包括：

[0037]

$$\text{数均} = \frac{\sum_{i=1}^n (z_i x L_i)}{\sum_{i=1}^n z_i}$$

[0038] 其中  $z_i$  是长度在间隔  $L_i$  之内的颗粒的数目。对于本发明的目的，平均晶体尺寸被定义为数均。

[0039] 所述粒度理想地是在 0.2-3.0 微米之间，更优先在 0.2-1.5 微米之间，和甚至更优先在 0.2-0.7 微米之间。较小的粒度据信可以促进在分子筛和聚合物之间更好的粘合性。优先，分子筛在合成后具有低于 2 微米、优先低于 1 微米和更优先低于 0.5 微米的数均粒度。虽然不太优先，但粒度可在合成之后被减小（如通过高剪切湿磨或通过球磨）。

[0040] 本发明使用含有氧化铝并具有低二氧化硅与氧化铝摩尔比率的组成的分子筛。该摩尔比率应该低于 1.0, 更优选低于 0.5, 和甚至更优选低于 0.2 或 0.1。在一些情况下, 该含氧化铝的分子筛可以不具有较大量的二氧化硅。分子筛的低二氧化硅与氧化铝摩尔比率调整了在分子筛和聚合物相载体之间的粘合性, 而不需要分子筛的高成本的硅烷化。

[0041] 分子筛结构类型能够按照由 IUPAC Commission on Zeolite Nomenclature 建立的规则, 通过 IZA Structure Commission 给定的结构类型代码来确认。每一种独特的骨架拓扑结构通过由三个大写字母组成的结构类型代码来标明。用于本发明中的优选的低二氧化硅与氧化铝摩尔比率分子筛包括具有 AEI, CHA, ERI, LEV, AFX, AFT 和 GIS 的 IZA 结构标识的分子筛。此类小孔隙含氧化铝的分子筛的示例性组成包括非沸石分子筛 (NZMS), 其中包括某些铝磷酸盐 (AlPO), 硅铝磷酸盐 (SAPO), 金属铝磷酸盐 (MeAPO), 元素铝磷酸盐 (E1APO), 金属硅铝磷酸盐 (MeAPSO) 和元素硅铝磷酸盐 (E1APSO)。

[0042] 更具体地说, 优选的非沸石分子筛可具有下列组成 :AlPO-18, SAPO-18, AlPO-34, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-47, AlPO-17, SAPO-17, CVX-7, MeAPSO-17, SAPO-35, SAPO-56, AlPO-52 和 SAPO-43。当这些分子筛能够用不同范围的二氧化硅与氧化铝摩尔比率来合成时, 这一摩尔比率不应该超过 1.0。

[0043] 美国专利 No. 4,440,871(1984 年 4 月 3 日颁布, 授权于 Lok 等人, 它的全部公开内容在此引入供参考) 描述了一类硅取代的铝磷酸盐非沸石分子筛 (SAPO), 它是微孔和结晶性的。这些材料具有  $[PO_2]$ 、 $[AlO_2]$  和  $[SiO_2]$  四面体单元的三维晶体骨架, 以及具有不包括任选存在的任何碱金属或钙, 按无水基础的合成时原样的如下经验化学组成 :

[0044]  $mR:(Si_xAl_yP_z)O_2$

[0045] 其中“R”表示在晶内孔隙体系中存在的至少一种有机模板剂;“m”表示所存在“R”的摩尔数 / 摩尔的  $(Si_xAl_yP_z)O_2$  并具有从零到 0.3 的值, 在各情况下的最高值取决于模板剂的分子尺寸和所涉及的具体硅铝磷酸盐物质的孔隙体系的可利用的空隙体积;以及“x”, “y”和“z”分别表示作为四面体氧化物存在的硅, 铝和磷的摩尔分数。“x”, “y”和“z”各自的最小值是 0.01 和优选是 0.02。“x”的最大值是 0.98;“y”的最大值是 0.60;和“z”的最大值是 0.52。这些硅铝磷酸盐显示出为硅铝酸盐沸石和铝磷酸盐两者的特性的几种物理和化学性质。

[0046] 这些分子筛的二氧化硅与氧化铝摩尔比率可从稍微高于 0 到 10 或更高。本领域技术人员会认识到, 通过将用于 SAPO 合成的二氧化硅的量加以控制以达到在本发明中所使用的 1.0 或 1.0 以下的所需二氧化硅与氧化铝比率, 这一摩尔比率能够容易地进行调节。类似地, 其它分子筛 (MeAPO 和 E1APSO) 的摩尔比率也可以通过限制在它们合成过程中的可用的二氧化硅来测定。

[0047] 授权于 Wilson 等人的 US 专利 No. 4,310,440(它以全部内容在此引入供参考) 教导了铝磷酸盐 (ALPO) 的合成。这一参考文献的教导以全部内容在此引入供参考。一般类型的铝磷酸盐具有如下按氧化物的摩尔比率表示的化学组成的主要晶体骨架结构 :

[0048]  $Al_2O_3:1.0 \pm 0.2P_2O_5;$

[0049] 该骨架结构是微孔的, 其中孔隙是均匀的和在各物质中具有在 3 到 10 埃范围内的标称直径;在 4.6 毫和 24°C 下对于水的晶体内吸附容量是至少 3.5wt%, 水的吸附是完全可逆的, 同时在水合和脱水状态下保持相同的主要骨架拓扑结构。术语“主要骨架拓扑结构”

是指最初 Al-O 和 P-O 键连接的空间排列。在骨架拓扑结构中无变化表明这些最初键连接没有破坏。

[0050] 通过反应混合物的水热结晶来制备铝磷酸盐，该反应混合物是通过将磷酸酯、氧化铝和水的反应活性源与至少一种结构引导或模板剂（包括有机胺和季铵盐）进行混合来制备的。在按合成时原样的形式中，结构引导剂包含在铝磷酸盐的骨架结构内，其含量因物质不同而不同但通常不超过 1 摩尔 / 摩尔它们的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。这一结构引导剂可通过水洗或煅烧而容易地除去并且显然不是产物铝磷酸盐的主要成分，这可通过按合成时原样的组合物的离子可交换性的基本上完全缺乏以及在一般类型的至少一种物质的按合成时原样的形式中任何内部包含的有机分子的缺少来证明。结构引导剂是关键成分的证据包含在下面出现的某些举例性的实例中，其中反应混合物另外等同于可得到本发明的产物但模板剂的存在除外的那些反应混合物，反而得到以前已知的铝磷酸盐相 AlPO<sub>4</sub><sup>-</sup> 鳞石英，AlPO<sub>4</sub><sup>-</sup> 石英和 AlPO<sub>4</sub><sup>-</sup> 方石英。

[0051] 一般来说，制备方法包括形成反应混合物，按氧化物的摩尔比率表示，该反应混合物是

[0052] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1±0.5P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:7-100H<sub>2</sub>O

[0053] 并含有约 0.2-2.0 摩尔的模板剂 / 摩尔的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。将该反应混合物加入到对反应体系呈惰性的反应容器中并在至少约 100°C，优选在 100-300°C 的温度下加热，直到结晶为止，通常需要两个小时到两个星期。固体结晶反应产物然后通过任何便利方法如过滤或离心作用来回收，用水洗涤并在环境温度到 110°C 的温度下干燥。

[0054] US 专利 No. 4, 567, 029 (1986 年 1 月 28 日颁布，授权于 Wilson 等人，它的全部内容在此引入供参考) 描述了一类结晶金属铝磷酸盐非沸石分子筛（在其中标识为“MeAPO”），该分子筛具有 [MO<sub>2</sub>]、[AlO<sub>2</sub>] 和 [PO<sub>2</sub>] 四面体单元的三维微孔骨架结构并具有由下式表示的按无水基础的经验化学组成：

[0055] mR: (M<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>P<sub>z</sub>)O<sub>2</sub>

[0056] 其中“R”表示在晶内孔隙体系中存在的至少一种有机模板剂；“m”表示所存在“R”的摩尔数 / 摩尔的 (M<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>P<sub>z</sub>)O<sub>2</sub> 并具有从零到 0.3 的值；“M”表示镁、锰、锌和钴中的至少一种金属；以及“x”，“y”，和“z”分别表示作为四面体氧化物存在的金属“M”，铝和磷的摩尔分数。

[0057] US 专利 No. 4, 973, 785 (1990 年 11 月 27 日颁布，授权于 Lok 等人，它的整个公开内容在此引入供参考) 公开了一类结晶非沸石分子筛，在其中标明为“E1APSO”。该 E1APSO 组合物是用能够在 [AlO<sub>2</sub>]、[SiO<sub>2</sub>] 和 [PO<sub>2</sub>] 四面体单元的存在下形成骨架氧化物单元的元素形成的，其中元素“E1”是能够在铝、磷和硅氧化物单元的存在下形成三维氧化物骨架和能够在结晶三维氧化物结构中形成稳定的 E1-O-P、E1-O-Al 和 E1-O-E1 键的至少一种元素。

[0058] 当这些分子筛适当地散布在连续相聚合物中时，膜理想地显示出混合基质效果（即使没有硅烷化）。所述分子筛具有 4.0 埃或更低的最大次要结晶学自由直径的孔隙。这些分子筛的孔隙的次要结晶学自由直径可以小到 3.8 埃，3.6 埃，3.4 埃，或甚至小到 3.0 埃。在一些情况下，有利的是具有在横截面上通常是椭圆的或长方形的而不是圆形的孔隙。

[0059] 举例但不是限制性的，可用于本发明中的小孔隙含氧化铝的分子筛的实例包括在下面的表 1 中。表 1 包括描述了如何合成所述分子筛的 US 专利和参考文献。这些 US 专利

和参考文献以它们的全部内容在此引入供参考。

[0060] 用于本发明中的最优选的分子筛是 CVX-7 分子筛，它是 ERI 结构的硅铝磷酸盐分子筛。优选的 CVX-7 的合成的更详细说明将描述在下面的实施例 4 中。同时，高度优选的分子筛包括 SAPO-17, MeAPO-17, SAPO-34, SAPO-44 和 SAPO-47。MeAPO-17 分子筛可具有（举例而并非限制性的）包括钛，镁，铬，镍，铁，钴和钒在内的金属成分。

[0061] 表 1

[0062] 举例性的分子筛

[0063]

IZA 结构类型	材料	孔隙的主要和次要结晶学自由直径（埃）	在参考文献中描述的合成
AEI	AlPO-18	3.8×3.8	US 专利 No. 4, 310, 440
AEI	SAPO-18	3.8×3.8	US 专利 No. 4, 440, 871 ; 5, 958, 370
CHA	AlPO-34	3.8×3.8	ActaCrystallogr. , C50, 852-854(1994)
CHA	SAPO-34	3.8×3.8	US 专利 No. 4, 440, 871
CHA	SAPO-44	3.8×3.8	US 专利 No. 4, 440, 871
CHA	SAPO-47	3.8×3.8	US 专利 No. 4, 440, 871 ; Pluth, J. J. &Smith, J. V. J. Phys. Chem., 93, 6516-6520(1989)
ERI	AlPO-17	5.1×3.6	US 专利 No. 4, 503, 023
ERI	SAPO-17	5.1×3.6	US 专利 No. 4, 778, 780 和 4, 440, 871
ERI	CVX-7	5.1×3.6	描述下面的实施例 4 中
LEV	SAPO-35	4.8×3.6	US 专利 No. 4, 440, 871
AFX	SAPO-56	3.6×3.4	US 专利 No. 5, 370, 851
AFT	AlPO-52	3.8×3.2	US 专利 No. 4, 851, 204
GIS	SAPO-43	4.5×3.1 4.8×2.8	US 专利 No. 4, 440, 871

[0064] III. 形成混合基质膜的方法

[0065] 分子筛能够任选地,但优选地,通过添加少量的所需基质聚合物或与用于基质相的有机聚合物可混溶的任何合适的“施胶剂”来进行“底涂”(或“施胶”)。通常,该少量的聚合物或“施胶剂”是在分子筛已经分散在合适溶剂中并由超声波搅拌器源进行超声波处理之后添加的。任选地,可以将非极性非溶剂(聚合物或“施胶剂”不溶于其中)添加到稀悬浮液中,以便引发聚合物沉淀到分子筛之上。该“底涂”的分子筛可以通过过滤来分出并通过任何常规方法(例如在真空烘箱中)加以干燥,之后再分散于合适溶剂中进行浇铸。少量的聚合物或“施胶剂”在分子筛表面上提供初始薄涂层(即,界层),其将有助于制造与聚合物基质相容的颗粒。

[0066] 在优选的实施方案中,将为最终混合基质膜所添加的总聚合物材料量的约10%用于“底涂”分子筛。对淤浆进行搅拌并混合优选约6-7小时的时间。在混合后,剩余量的所要添加的聚合物沉积到淤浆中。分子筛的量和所添加的聚合物的量将决定在最终混合基质膜中的“填充量”(或固体颗粒浓度)。并非限制本发明,分子筛的填充量优选是约10vol%到约60vol%,和更优选约20vol%到约50vol%。为了达到所需的粘度,在溶剂中聚合物溶液浓度优选是约5wt%到约25wt%。最后,再次通过任何合适的方式对淤浆进行充分搅拌和混合约12小时。

[0067] 在将颗粒引入到聚合物膜中之前用少量的聚合物“底涂”该颗粒的这一技术被认为可以制造与聚合物膜更相容的颗粒。还认为可以促进在颗粒和聚合物之间的更大亲合性/粘合性,并可以消除在混合基质膜中的缺陷。

[0068] 混合基质膜典型地通过浇铸含有如上所述的颗粒和所需聚合物的均质淤浆来形成。该淤浆可例如通过使用均化器和/或超声波进行混合,以使颗粒最大程度地分散在聚合物或聚合物溶液中。浇铸方法优选通过三个步骤来进行:

[0069] (1) 将溶液倾倒到平整、水平的表面(优选玻璃表面)上;

[0070] (2) 慢慢地和实际上完全地从溶液中蒸发溶剂,形成固体膜;和

[0071] (3) 干燥该膜。

[0072] 为了控制膜厚度和面积,优选将溶液倾倒在金属环模具中。溶剂的缓慢蒸发优选通过覆盖该面积并限制蒸发溶剂的通量来进行。通常,蒸发需花费约12小时来完成,但可花费更长的时间(这取决于所使用的溶剂)。优选将固体膜从平整表面上揭下,并放入到真空烘箱中进行干燥。真空烘箱的温度优选被设定在约50°C到约110°C(或比溶剂的标准沸点高约50°C)以除去剩余溶剂,以及将最终混合基质膜退火。

[0073] 可将最终干燥的混合基质膜在高于它的玻璃化转变温度( $T_g$ )下进一步退火。由任何合适方法(例如,差示扫描量热法)测定混合基质膜的 $T_g$ 。将混合基质膜固定在一个平整表面上并放入到高温真空烘箱中。真空烘箱(例如,Thermcraft®炉管)中的压力优选为约0.01mmHg到约0.10mmHg。优选,将该系统抽空,直到压力是0.05mmHg或更低为止。对加热规程进行程序控制,以使得优选在约2-3小时内让温度达到混合基质膜的 $T_g$ 。然后将温度升高到比 $T_g$ 高优选约10°C到约30°C,但最优选高约20°C,并在该温度下保持约30分钟到约两个小时。在加热周期结束之后,让混合基质膜在真空下冷却至环境温度。

[0074] 所得的混合基质膜是用于从包括所需组分和其它组分的气体混合物中分离一种或多种气体组分的有效膜材料。在应用的非限制性实例中,所得的膜能够将二氧化碳与甲烷分离,其对于这些物质是可渗透的,并且具有足够的强度、耐热性、耐久性和耐溶剂性,从

而可以用于工业提纯。

[0075] IV. 包括膜的分离系统

[0076] 所述膜可以采取现有技术中已知的任何形式，例如中空纤维，管形和其它膜形状。一些其它膜形状包括螺旋形缠绕的，折叠的，平片，或多边形管。多个中空纤维膜管是优选的，因为它们相对大的流体接触面积。接触面积可以通过增加附加的管或管轮廓来进一步增加。接触也可以通过增大流体湍流或旋流而改变气体流动来增加。

[0077] 对于平片膜，混合基质选择性层的厚度为约 0.001–0.005 英寸 (0.003–0.015 厘米)，优选约 0.002 英寸 (0.006 厘米)。在非对称性中空纤维形式中，混合基质选择性表层的厚度优选是约 1,000 埃到约 5,000 埃。分子筛在连续聚合物相中的填充量是约 10% 到 60%，和更优选约 20% 到 50% (按体积)。

[0078] 提供良好气体选择性 (例如二氧化碳 / 甲烷选择性) 的优选玻璃态材料往往具有较低渗透性。膜的优选形式因此是整体结皮的或复合的非对称性中空纤维，这能够同时提供非常薄的选择性表层和高填充密度，以促进大的膜面积的使用。也可以使用中空管。

[0079] 片材可用于制造包括多个膜层的平整堆叠渗透器，这些膜层被原料 – 保留物间隔片和渗透物间隔片交替地分隔开。能够沿着这些层边缘对它们进行胶合以限定单独的原料 – 保留物区和渗透物区。这一类型的设备已描述在 US 专利 No. 5,104,532 中，它的内容在此引入供参考。

[0080] 可将所述膜包含在分离系统中，后者包括包围含有混合基质膜的一个或多个内管的外部穿孔壳。该壳和内管能够被包封层 (packing) 所包围以隔离污染物收集区。

[0081] 在一种操作模式中，气体混合物通过在外部穿孔壳中的穿孔经由污染物收集区进入分离系统中。气体混合物向上通过内管。当气体混合物穿过内管时，该混合物的一种或多种组分通过选择性膜从内管渗透出来并进入污染物收集区中。

[0082] 可将所述膜包含在盒中并用于从气体混合物中渗透出污染物。污染物能够通过膜渗透出来，同时所需组分继续保留在该膜的顶部空间中。该膜可以在穿孔的管内堆叠以形成内管或可以互联以形成自支撑管。

[0083] 可以对每一个堆叠膜元件进行设计以渗透气体混合物中的一种或多种组分。例如，一个膜可以设计用于除去二氧化碳，第二个膜用于除去硫化氢，和第三个膜用于除去氮。膜可以按不同的排列方式堆叠以便按照不同的顺序从气体混合物中除去各种组分。

[0084] 可以将不同的组分分出到单个污染物收集区中并一起进行处置，或可以将它们分出到不同的区中。取决于具体的应用，膜可以按照串联或并联的构型或按它们两者的结合构型来排列。

[0085] 所述膜可以通过常规的收回技术如电路布线 (wire line)、圈绕管 (coil tubing) 或泵送系统来除去和更换。除了更换之外，膜元件可以通过将气体、液体、洗涤剂或其它物质泵抽通过该膜，以除去在膜表面上积累的物质来就地清洗。

[0086] 取决于具体的应用，包括这里所述的膜的气体分离系统可具有可变的长度。气体混合物能够按照从内到外的流路流过该膜，其中混合物流入到膜的管内和需要除去的组分透过该管渗透出来。可供选择地，气体混合物能够按照从外到内的流路流过该膜。

[0087] 为了防止或减少在液体或颗粒状污染物与膜之间的可能损坏性接触，可以让流动的气体混合物在外管内旋转或旋流。这一旋转可以通过任何已知的方式，例如通过使用一

个或多个螺旋形折流板来实现。为了除去从气体混合物中除去的组分和 / 或从气体混合物中除去的组分中取样,还提供了放气口。

[0088] V. 提纯过程

[0089] 含有所要分离的气体例如二氧化碳和甲烷的混合物能够由气相方法通过混合基质膜（例如在以上构型的任何一种中）来富集。

[0090] 富集混合物的优选条件包括使用约 25°C 到 200°C 的温度和约 50psia(345kPaa) 到 5,000psia(34500kPaa) 的压力。取决于原料流,这些条件能够使用常规实验来改变。

[0091] 其它气体混合物能够在以上构型的任何一种中用混合基质膜提纯。例如,应用包括空气富集氮或氧,从甲烷料流中除去氮或氢,或从合成气料流中除去一氧化碳。混合基质膜也能够用于从炼油厂料流和其它工艺料流中的氢气分离,例如从在链烷烃的催化脱氢中的脱氢反应排出物中的氢气分离。通常,混合基质膜可用于包括例如氢,氮,甲烷,二氧化碳,一氧化碳,氦和氧的气体混合物的任何分离过程中。同样,该膜可用于乙烯与乙烷分离和丙烯与丙烷分离。能够被分离的气体是具有允许通过分子筛的动力学直径的那些气体。气体分子的动力学直径（在这里也称作“分子大小”）是大家所熟知的,和在分子筛中的空隙的动力学直径也是众所周知的,并且描述在例如 D. W. Breck, Zeolite MolecularSieves, Wiley (1974) 中,它的内容在此引入供参考。

[0092] VI. 膜评价

[0093] 平整的混合基质膜的渗透性测量可通过使用压力测量方法或恒定体积方法来进行。在致密平整的聚合物膜上进行渗透测量的装置已描述在 O' Brien 等人, J. Membrane Sci. , 29, 229 (1986) 和 Costello 等人, Ind. Eng. Chem. Res. , 31, 2708 (1992) 中,它们的内容在此引入供参考。所述渗透系统包括含有用于上游和下游的两个接收罐的恒温室,膜池,下游的 MKS Baratron® 绝对压力传感器 (0-10 毛 (0-1.3kPa) 或 0-100 毛 (0-13.3kPa) 范围),上游的模拟或数字式高压表 (0-1000psia(0-6900kPaa)),焊接的不锈钢管,Nupro® 波纹管密封阀门,和 Cajon VCR® 金属面密封连接器。为了渗透测量,恒温室温度可从 25°C 调节到 75°C。

[0094] 渗透试验装置的示意图如图 1 所示,其中 1 是加热的腔室,2 是供气筒,3 是真空泵,4 是原料接收罐,5 是渗透物接收罐,6 是压力传感器,7 是膜池,8 是恒温控制的加热器,9 是风扇和 10 是压力表。

[0095] 平整膜可用粘合性铝掩模遮住,该掩模具有供透过该膜用的圆形预切的暴露区域。在膜和铝掩模之间的界面上五分钟环氧树脂的施涂也可用于防止在铝掩模粘合剂和膜之间的非选择性气体流动。测量膜厚度（由高分辨率的测微计）和薄膜渗透表面积（由图象扫描和面积计算软件）。

[0096] 在将环氧树脂干燥约 12 到约 24 小时之后,可将掩模遮蔽的膜放置于渗透池和渗透系统中。渗透系统的上游和下游区段被抽空约 24 小时到 48 小时,以除去（“脱气”）被吸附到膜中的任何气体或蒸气。膜的渗透试验可通过用所需气体（纯气体或气体混合物）在所需压力下使上游增压来进行。渗透速率可由 MKS Baratron® 绝对压力传感器随时间的压力升高以及通过使用已知的下游（渗透物）罐来测量。所述压力升高数据通过高精度的数据获取硬件 / 软件记录（或可供选择地,在速度调节的纸带记录器上绘图）。当测试气体混合物原料时,通过气相色谱法分析渗透料流以测定组成。在给定气体的渗透试验之后,

在下一种气体的渗透试验之前将上游和下游区段两者抽空一夜。

[0097] 对于本发明的目的,如果相对于净膜而言混合基质膜使气体分离的选择性增强了至少 10%,那么该混合基质膜应该被认为显示了出混合基质效果。试验能够用于验证分子筛已经适当地和成功地制造出来,从而可以生产具有增强的渗透性能的混合基质膜。这一试验包括使用试验聚合物和规定填充量的分子筛颗粒制备样品混合基质膜,然后与相同的试验聚合物但没有添加分子筛的膜比较 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 渗透选择性。CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 渗透选择性可通过采用 CO<sub>2</sub> 的渗透性与 CH<sub>4</sub> 的渗透性的比率来测定。气体渗透剂“i”的渗透性是该组分穿过膜的压力 - 和厚度 - 标称化通量,并由下式定义:

$$[0098] \quad p_i = \frac{N_i \cdot l}{\Delta p_i}$$

[0099] 其中 P<sub>i</sub> 是组分 i 的渗透性, l 是膜层的厚度, N<sub>i</sub> 是组分 i 穿过膜的通量(体积流量 / 单位膜面积),和 Δ p<sub>i</sub> 是组分 i 的分压驱动力(在上游与下游之间的分压差)。渗透性常常以常用单位 Barrer 表示(1Barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>(STP) • cm/cm<sup>2</sup> • s • cm Hg)。渗透性测量可通过使用压力测量方法或恒定体积方法来进行。在膜上进行渗透测量的装置已描述在 O'Brien 等人, J. Membrane Sci., 29, 229 (1986) 和 Costello 等人, Ind. Eng. Chem. Res., 31, 2708 (1992) 中,它们的内容在此引入供参考。

[0100] 在混合基质增强试验中,于混合基质膜上进行 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的纯气体或气体混合物(例如,10% CO<sub>2</sub>/90% CH<sub>4</sub>)的渗透试验。混合基质膜通过使用约 50psia 的上游压力和下游真空对每一种气体单独进行试验。在渗透系统内部保持约 35°C 的温度。在相同的试验聚合物但没有添加分子筛颗粒所制备的膜上进行 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的纯气体或气体混合物(例如,10% CO<sub>2</sub>/90% CH<sub>4</sub>)的类似渗透试验。为了证实分子筛颗粒已经由这里描述的方法适当地生产和制备,混合基质膜应该在混合基质增强试验中显示出与纯试验聚合物膜单独的 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 选择性相比的 10% 或更高的 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 选择性增强。

[0101] 形成用于增强试验中的样品混合基质膜的方法如下:

[0102] (1) 将细颗粒在真空烘箱中在约 300°C 的温度下在真空中进行高温预调理至少 12 小时。在预调理处理之后,这些分子筛颗粒可用于制备样品混合基质膜。对于增强试验的目的,将所述颗粒分散在溶剂二氯甲烷 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 中。

[0103] (2) 在分散于 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中之后,将分子筛颗粒在管形瓶中用超声波棒在溶液中超声波处理约 1 分钟并充分混合,如前面所述。在淤浆中的大的分子筛颗粒通过任何常规方法(例如灌析或离心作用)与细颗粒分离。在超声波处理和较细分子筛颗粒的离析之后,分子筛颗粒随时可用基质聚合物进行“底涂”(或“施胶”)。对于增强试验的目的,用于基质相的聚合物是 U1tem® 1000(GE Plastics)。

[0104] 在使用前,U1tem® 1000 聚合物在真空烘箱中在约 100°C 的温度下在真空中干燥至少 12 小时。对于分子筛颗粒的“底涂”,典型地使用添加到淤浆中的基质聚合物(U1tem® 1000)的总量的 10wt%。对于增强试验,希望制备具有下列性能的分子筛颗粒和聚合物的最终淤浆:U1tem® 1000 与颗粒的重量比是约 4 比 1(即,在最终混合基质膜中分子筛颗粒的约 20wt% 的填充量)和在 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶剂中淤浆浓度为约 15wt% 到约 20wt% 固体(分子筛颗粒和聚合物)。在用 U1tem® 1000 “底涂”分子筛颗粒之后,通过任何常规方法

将淤浆充分混合约 12 小时。将剩余量的 **U1tem® 1000** 聚合物添加到淤浆中, 和再次利用任何常规方法将最终的淤浆充分混合约 12 小时。

[0105] (3) 将聚合物 / 分子筛颗粒淤浆倾倒在受控环境 (例如, 塑料手套袋) 内放置的平整、调节水平、清洁的水平玻璃表面上。为了降低蒸发速度, 受控环境用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶剂进行近饱和。用不锈钢涂膜器 (Paul N. Gardner Co.) 将分子筛颗粒 / 聚合物淤浆刮涂 / 铺展到均匀厚度。翻转的玻璃漏斗用来覆盖溶液。漏斗的顶端用不起毛的薄棉纸覆盖, 以进一步控制蒸发速度。溶剂经过约 12 小时的时间从聚合物膜中慢慢地蒸发。干燥后的膜大约具有约 30 微米到约 60 微米的厚度。在干燥之后, 将该膜在真空中在约 100°C 的温度下退火约 12 小时。

[0106] (4) 为了进行增强试验, 需要平整的混合基质膜的渗透性测量。该测量可通过使用压力测量方法或恒定体积方法来进行。所用装置在本节前面列举的参考文献中有述。从最终的混合基质膜中裁取的样品膜区域用粘合性铝掩模遮住, 该掩模具有供透过该膜用的圆形预切的暴露区域。将掩模遮蔽的膜放入到渗透池和渗透系统中。渗透系统的上游和下游区段被抽空约 24 小时到 48 小时, 以除去 (“脱气”) 被吸附到膜中的任何气体或蒸气。膜的渗透试验可用所需气体在所需压力下将上游侧增压来进行。渗透速率可由压力传感器的压力升高以及通过使用已知的下游 (渗透物) 罐来测量。在给定气体的渗透试验之后, 在下一种气体的渗透试验之前将上游和下游区段两者抽空至少 12 小时。

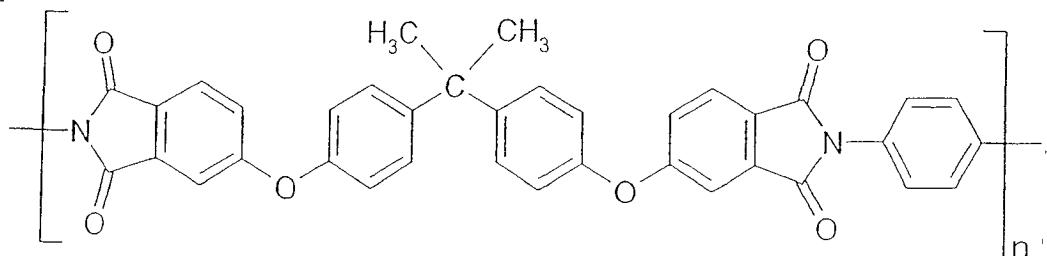
[0107] 采用以上程序, 对于试验的混合基质膜和纯试验聚合物 (**U1tem® 1000**) 测量  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  渗透性。将混合基质膜的  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  选择性与纯试验聚合物 (**U1tem® 1000**) 单独的  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  选择性进行比较。在混合基质膜中应该观察到 10% 或更高的  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  选择性增强。

## VII. 实施例

[0108] 对比例 1 : 净聚合物膜

[0109] **U1tem® 1000** 是聚醚酰亚胺并可以从 General Electric Plasticsof Mount Vernon, Indiana 商购。它的化学结构如下所示：

[0110]



[0111] 净 **U1tem® 1000** 膜是经由溶液浇铸法形成的。将 **U1tem® 1000** 首先在真空烘箱中在 110°C 下干燥一夜。接着, 将 0.55 克的干燥 **U1tem® 1000** 聚合物添加到在 40mL 管形瓶内的 5mL 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶剂中。将该管形瓶在机械摇动器上进行充分搅拌和混合约 1 小时, 以确保聚合物溶于溶液中。将聚合物溶液倾倒在受控环境 (例如, 塑料手套袋) 内放置的平整、清洁、水平、调节水平的玻璃表面上。浇铸 / 刮板用来刮涂或“浇铸”溶液, 形成均匀厚度的湿膜。将液体膜用翻转的玻璃罩覆盖以实施缓慢的蒸发和防止与粉尘接触, 等等。溶剂经过约 12 小时的时间从聚合物膜中慢慢地蒸发。将干燥的膜 (测得约 30 微米厚度) 从

玻璃基材上揭下。将所得的净U1tem® 1000 膜在真空烘箱中在 150°C 下干燥约 12 小时。

[0112] U1tem® 1000 的净聚合物膜的渗透性能通过使用在前面的“膜评价”段中描述的装置和程序来测定。在渗透试验过程中，将含有 10% CO<sub>2</sub>/90% CH<sub>4</sub> 的气体混合物用作原料气。净U1tem® 1000 膜的上游侧在 50psia 的压力下暴露于该气体混合物。将净U1tem® 1000 的下游侧保持在真空下，导致贯穿该净U1tem® 1000 膜的 50psia(345kPaa) 的差压驱动力。对于保持在 35°C 的恒温下的渗透系统，气体透过膜的渗透速率用压力升高方法测量和渗透气体的组成用气相色谱法 (HP 6890) 来进行分析。有关各气体的渗透性和在气体之间的总选择性的结果如下表 2 所示。

[0113] 表 2

[0114] 净U1tem® 1000 膜

[0115]

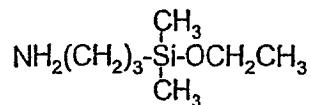
气体组分	渗透性 ( $10^{-10}$ cm <sup>3</sup> (STP) · cm/cm <sup>2</sup> · s · cm Hg)	选择性
CH <sub>4</sub>	0.038	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> = 39.2
CO <sub>2</sub>	1.49	

[0116] 从表 2 中的渗透性数值可见，在 35°C 下净U1tem® 1000 膜对于 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的渗透性比率（选择性）是 39.2。

[0117] 对比例 2：含有硅烷化 SSZ-13 的混合基质膜

[0118] 根据描述于 US 专利 No. 4,544,538 中的方法制备 SSZ-13 沸石颗粒。这些分子筛的二氧化硅与氧化铝摩尔比率是约 25，由 ICP 本体元素分析测量。SSZ-13 具有 CHA 的 IUPAC 结构，其中主要和次要结晶学自由直径包括  $3.8 \times 3.8$  埃。因为二氧化硅与氧化铝的较高摩尔比率，SSZ-13 沸石颗粒用硅烷偶联剂进行表面改性。所使用的硅烷偶联剂是 3-氨基丙基二甲基乙氧基硅烷 (APDMES) 并具有下列化学结构：

[0119]



[0120] 所述硅烷化程序如下进行。用 95 : 5 比率（按体积）的异丙醇 (ACS 认证等级) 和蒸馏水制备 200mL 溶液。在单独的 500mL 容器中，将 4.0 克的硅烷偶联剂 (3-氨基丙基二甲基乙氧基硅烷或 APDMES) 添加到 2 克的 SSZ-13 沸石中。将在第一步中制备的异丙醇溶液添加到该 500mL 容器中形成淤浆。SSZ-13/APDMES/ 异丙醇 / 水悬浮液用超声波触角 (Sonics and Materials) 在五分钟间隔 (5 分钟超声波处理，随后有 5 分钟的停留) 进行超声波处理，达到 30 分钟超声波处理 /30 分钟停留的总时间。

[0121] 在超声波处理后，将淤浆在高速 (~ 9000rpm) 下离心处理 1 小时，在底部留下沉淀的固体和在顶部留下异丙醇 / 水液体混合物。一旦离心处理结束，将异丙醇 / 水液体滗析，在底部留下沉淀的固体 (APDMES- 硅烷化 SSZ-13)。将 100mL 的新鲜异丙醇添加到沉淀的固体中形成淤浆，该淤浆根据以上第三步进行超声波处理 1 小时 (30 分钟超声波处理 /30 分钟停留)。在超声波处理后，将淤浆在高速 (~ 9000rpm) 下离心处理 1 小时，在底部留下沉淀的固体 (APDMES- 硅烷化 SSZ-13) 和在顶部留下异丙醇液体。用两个附加等分部分的

异丙醇重复以上离心处理程序。将 APDMES- 硅烷化 SSZ-13 颗粒从容器中刮出放到衬有铝箔的陪替氏培养皿上，并在真空烘箱中于 150℃下干燥一夜。在准备引入到膜中之前，将分子筛放在一边。

[0122] 用 APDMES- 硅烷化 SSZ-13 颗粒（由以上步骤制备）作为分散相制备混合基质膜。在对比例 1 中所述的 **U1tem® 1000** 在混合基质膜中用作聚合物基质相。在该实施例中，混合基质膜含有在 **U1tem® 1000** 基质中的 18wt% APDMES- 硅烷化 SSZ-13 颗粒。

[0123] 混合基质膜是在下列步骤中形成的。将总共 0.249 克的 APDMES- 硅烷化 SSZ-13 颗粒（由以上硅烷化制备）添加到含有约 5mL 的 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶剂的 40mL 管形瓶中。对淤浆中的颗粒用高强度超声波触角 (VibraCell™, Sonics & Materials, Inc.) 在管形瓶中超声波处理约两分钟。将淤浆在机械摇动器上充分搅拌和混合约 1 小时。

[0124] 将总共 0.123 克的干燥 **U1tem® 1000** 聚合物添加到在管形瓶中的淤浆里。该管形瓶在机械摇动器上充分混合约两个小时。接着，将 1.008 克的干燥 **U1tem® 1000** 聚合物添加到淤浆溶液中形成具有 APDMES- 硅烷化 SSZ-13 颗粒的 18wt% 填充量的溶液。该管形瓶在机械摇动器上再次充分混合约 16 小时。安装可包封的塑料手套袋 (Instruments for Research and **Industry®**, Cheltenham, PA)，然后用约 200mL 的 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶剂近饱和。将 Ultem/APDMES- 硅烷化 SSZ-13 淤浆溶液倾倒在塑料手套袋内的平整、清洁、水平、调节水平的玻璃表面上。近饱和的环境减慢了 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 的蒸发。

[0125] 浇铸 / 刮板用来刮涂或“浇铸”溶液，形成均匀厚度的湿膜。所得液体膜用翻转的玻璃罩覆盖以进一步减慢蒸发和防止与粉尘接触，等等。经过约 12 小时的时间 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶剂从聚合物膜中慢慢地蒸发。将干燥的膜（测得约 35 微米厚度）从玻璃基材上揭下。将所得的混合基质膜在真空烘箱中于 150℃下干燥约 12 小时。

[0126] 将从本实施例的 **U1tem® 1000-SSZ-13** 混合基质膜 (18wt % SSZ-13) 裁取的部分切割成合适的尺寸和规格并用于渗透试验池（如“膜评价”段中所述）中以测量对于含有 10% CO<sub>2</sub>/90% CH<sub>4</sub> 的混合气体混合物的渗透性和分离系数。**U1tem® 1000-SSZ-13** 混合基质膜的上游侧暴露于在 50psia(345kPaa) 的压力下的这一气体混合物。将 **U1tem® 1000-SSZ-13** 混合基质膜的下游侧保持在真空下，导致贯穿 **U1tem® 1000-SSZ-13** 混合基质膜的 50psia(345kPaa) 的差压驱动力。对于保持在 35℃的恒温下的渗透系统，气体透过膜的渗透速率用压力升高方法测量和渗透气体的组成用气相色谱法 (HP 6890) 来进行分析。关于各气体的渗透性和总选择性的结果示于表 3 中。

[0127] 表 3

[0128] **U1tem® 1000-SSZ-13** 混合基质膜

[0129]

气体组分	渗透性 ( $10^{-10} \text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$ )	选择性
CH <sub>4</sub>	0.055	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> =51.1
CO <sub>2</sub>	2.81	

[0130] 从表 3 中的渗透性值可见，**U1tem® 1000-SSZ-13** 混合基质膜对于 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的渗透

性比率（选择性）是 51.1。与对于对比例 1 中考察的净U1tem® 1000 聚合物膜所测量的结果相比，U1tem® 1000-SSZ-13 混合基质膜的 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 选择性和 CO<sub>2</sub> 渗透性得到增强。

[0131] 与对比例 1 的净U1tem® 膜的相应值比较，对于U1tem® 1000-SSZ-13 混合基质膜而言，CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 选择性高了 30% 和 CO<sub>2</sub> 渗透性高了 90%。因此，该混合基质膜显示出混合基质效果。与所述的净膜相比，这些 APDMES- 硅烷化 SSZ-13 沸石颗粒的添加为混合基质膜提供了有益的性能增强。

[0132] 对比例 3：含有非硅烷化 SSZ-13 的混合基质膜

[0133] 将在对比例 2 中制备的 SSZ-13 沸石颗粒用来制备另一种混合基质膜。与对比例 2 不同，这些 SSZ-13 颗粒按“合成时”原样使用并且没有用任何硅烷偶联剂进一步表面改性。

[0134] 如前所述，将在对比例 1 中所述的 U1tem® 1000 用作在混合基质膜中的聚合物基质相。按照与对比例 2 中所述类似的方式，制备在 U1tem® 1000 基质中含有 18wt% “非硅烷化” SSZ-13 颗粒的混合基质膜。

[0135] 与在对比例 2 制备的混合基质膜相反，使用这些“非硅烷化” SSZ-13 颗粒所得的混合基质膜具有明显不同的形态和物理性质。采用“非硅烷化” SSZ-13 颗粒的混合基质膜含有很多大的聚结物，导致与砂纸的织构类似的织构，而采用 APDMES- 硅烷化 SSZ-13 颗粒（对比例 2）的混合基质膜是物理光滑的并且不含聚结物。

[0136] 对于采用“非硅烷化” SSZ-13 颗粒的混合基质膜，渗透速率是无法测量的（因为它的高速率）。此外，渗透料流的气相色谱法分析显示与原料混合物的组成相比没有组成差异。两结果是有缺陷的混合基质膜的指示，其实际上没有提供气体的分离作用。因此，这些“非硅烷化” SSZ-13 颗粒似乎是在混合基质膜材料中分子筛相的不良候选者。尽管不希望受具体理论的束缚，可以相信，具有高二氧化硅与氧化铝摩尔比率的含氧化铝的分子筛需要硅烷化，为的是在分子筛和连续聚合物相之间获得令人满意的粘合性。没有令人满意的粘合性，分子筛在聚合物中的添加将导致得到未显示出“混合基质效果”的混合基质膜。

[0137] 实施例 4：CVX-7 的合成

[0138] 具有毛沸石骨架结构的硅铝磷酸盐分子筛 CVX-7 是根据下列程序合成的。最初，将 634 克的已研磨到 100 (US) 目的异丙醇铝 (ChattelChemical, Inc) 添加到 1,600 克的剧烈搅拌的去离子水中。将这一混合物搅拌两个小时。接着，将 352 克的正磷酸（在水中 85wt%，EMS）慢慢地添加到强力搅拌的异丙醇铝 / 水混合物中。将所得混合物剧烈混合 30 分钟。

[0139] 在下一步中，将 31.2 克的胶态二氧化硅，LUDOX AS-30 (Du Pont)，添加到搅拌的混合物中，随后添加 64.8 克的 48wt% 氢氟酸 (Baker)。将所得混合物搅拌 1 小时。最后，将 155 克的环己胺 (Aldrich) 添加到混合物中，随后搅拌 30 分钟。将制备物用 7 克的按制造时原样的 SAPO-17 接种。该材料是根据 US 专利 No. 4,440,871 来制备的。最终混合物的 pH 是 4.8。将 2,000 克的混合物输送到 1 加仑 (0.005 立方米) 不锈钢套筒中，并将该套筒放入到搅拌反应器中。该材料是在 200°C 下以 150rpm 搅拌速度经过 42 小时合成的。

[0140] 产物混合物的 pH 是 7.1。该产物通过真空过滤从它的母液中分离，然后用 1.5 加仑 (0.007 立方米) 的 HCl / 甲醇溶液 (1 份的甲醇对 5 份的 0.05M HCl) 洗涤，并用两加仑 (0.009 立方米) 的水漂洗。将产物在室温下干燥一夜。其后，对产物进行煅烧，以 1°C / 分钟的速度将温度从室温升至 630°C。将混合物在 630°C 下保持 6 小时，然后冷却到室温。所

得产物的PXRD图案属于毛沸石型材料。该产物具有0.1的二氧化硅与氧化铝摩尔比率,由ICP本体元素分析测量。

[0141] CVX-7的合成在许多方面不同于SAPO-17的常规合成。首先,将少量SAPO-17用作种子。根据PXRD和SEM,该SAPO-17种子是相纯净的。PXRD的术语“纯净相”是指在实验条件下(X射线波长,由阳极电压和电流定义的光束强度,狭缝尺寸,和扫描范围)没有在衍射图案中检测到不能归属于毛沸石型晶体结构的谱线。

[0142] 在室温剧烈搅拌下完成异丙醇铝的水解。通常在SAPO-17混合物进入高压釜之前对其进行加热,以除去由异丙醇铝水解过程所产生的异丙醇。对于CVX-7合成,这一步骤可以省略。异丙醇在反应混合物中的存在有助于将产物的平均晶体尺寸从约10微米减小到约1.5微米并显著地降低了晶体的长宽比,这可由SEM得到证实。为了减小CVX-7晶体的尺寸,优选使用良好的表面配位剂,后者尤其包括如醇,胺,酯或二醇的有机物质。不希望受具体理论的束缚,可以相信,减小的长宽比有助于防止分子筛颗粒发生聚结,这在纤维纺丝操作中是特别有价值的。较小的晶体有助于相对无缺陷的纤维的形成。

[0143] 基于SEM结果,CVX-7的最大长宽比是约5:1(晶体的长度与宽度或直径的比率)。典型的比率是约2-2.5比1。对于SAPO-17,典型的长宽比是约10:1。毛沸石晶体典型地具有针型形态并因此有很高的长宽比。理想地,分子筛颗粒的长宽比低于10,更优选低于5和最优选为1-3。

[0144] 实施例5:含有非硅烷化CVX-7的混合基质膜

[0145] 通过使用从实施例4制备的非硅烷化CVX-7颗粒作为分散相来制备混合基质膜。如前所述,将对比例1中所述的U1tem<sup>®</sup>1000用作混合基质膜中的聚合物连续基质相。按照与对比例3中所述类似的方式,制备在U1tem<sup>®</sup>1000基质中含有18wt%非硅烷化CVX-7颗粒的混合基质膜。换句话说,CVX-7颗粒按“合成时”原样使用并且没有用任何硅烷偶联剂进一步表面改性(即是非硅烷化的)。

[0146] 混合基质膜是在下列步骤中形成的。最初,将0.250克的非硅烷化CVX-7颗粒添加到含有约5mL的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶剂的40mL管形瓶中以产生淤浆。在淤浆中的颗粒用高强度超声波触角(VibraCell<sup>TM</sup>,Sonics & Materials, Inc.)在管形瓶中超声波处理约两分钟。该淤浆在机械摇动器上充分搅拌和混合约1小时。将0.160克的干燥U1tem<sup>®</sup>1000聚合物添加到在管形瓶中的淤浆里。该管形瓶然后在机械摇动器上充分混合约两个小时。将1.003克的干燥U1tem<sup>®</sup>1000聚合物添加到淤浆溶液中形成具有非硅烷化CVX-7颗粒的18wt%填充量的溶液。该管形瓶在机械摇动器上再次充分混合约16小时。安装可包封的塑料手套袋(Instruments for Research and Industry<sup>®</sup>, Cheltenham, PA),然后用约200mL的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶剂近饱和。

[0147] 将U1tem/非-硅烷化CVX-7淤浆溶液倾倒在塑料手套袋内的平整、清洁、水平、调节水平的玻璃表面上。近饱和的环境减慢了CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>的蒸发。浇铸/刮板用来刮涂或“浇铸”溶液,形成均匀厚度的湿膜。所得液体膜用翻转的玻璃罩覆盖以进一步减慢蒸发和防止与粉尘接触,等等。CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶剂经过约12小时的时间从聚合物膜中慢慢地蒸发。将干燥的膜(测得约35微米厚度)从玻璃基材上揭下。将所得的混合基质膜在真空烘箱中于150°C下干燥约12小时。

[0148] 按照与实施例 2 中所述类似的方式, 测试从 **U1tem®** 1000 混合基质膜 (18wt% 非硅烷化 CVX-7) 上裁取的部分。关于各气体的渗透性的结果示于表 4 中。

[0149] 表 4

[0150] **U1tem®** CVX-7 混合基质膜

气体组分	渗透性 ( $10^{-10} \text{cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$ )	选择性
CH <sub>4</sub>	0.049	$\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 62.9$
CO <sub>2</sub>	3.08	

[0151] [0152] **U1tem®** 1000-CVX-7 混合基质膜对于 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的渗透性比率 (选择性) 是 62.9。与对于对比例 1 中考察的净 **U1tem®** 1000 聚合物膜所测量的结果相比, **U1tem®** 1000-CVX-7 混合基质膜的 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 选择性和 CO<sub>2</sub> 渗透性都得到增强。因此, 混合基质膜显示出混合基质效果。

[0153] 与净 **U1tem®** 1000 膜中的相应值比较, 对于含有 18wt% CVX-7 沸石的这一 **U1tem®** 1000-CVX-7 混合基质膜而言, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 选择性高了 60% 和 CO<sub>2</sub> 渗透性高了 107%。这些 CVX-7 沸石颗粒的添加在膜中提供了有益的性能增强。因此, 这些 CVX-7 沸石分子筛颗粒是在混合基质膜中作为分散相 (“插入者”) 的良好候选者。

[0154] 需要指出的是, 具有较低二氧化硅与氧化铝摩尔比率 (0.1) 的 CVX-7 分子筛颗粒是非硅烷化的; 因此, 它们不需要硅烷偶联剂来获得显著的混合基质效果。相反, 具有高二氧化硅与氧化铝比率的 SSZ-13 分子筛在没有硅烷化的情况下不会提供令人满意的混合基质效果 (参见对比例 2 和 3)。因此, CVX-7 分子筛颗粒与 SSZ-13 分子筛颗粒相比提供了一个优势, 因为不需要硅烷化就可实现混合基质效果。

[0155] 实施例 6 : SAPO-17 的制备和测试

[0156] SAPO-17 制备如下。在剧烈混合下将 48.8 克的异丙醇铝 (Aldrich) 添加到 64.6 克的去离子水中。这一混合物然后使用掺混机与 17.58 克的正磷酸 (85wt%) 混合, 并剧烈掺混 10 分钟。然后, 添加 1.56 克的胶态二氧化硅 (Ludox AS-30, DuPont), 随后添加 3.24 克的氢氟酸 HF (48wt%, Aldrich), 并将混合物搅拌 10 分钟。接着, 添加 7.74 克的环己胺 (Aldrich), 混合物搅拌 5 分钟。将混合物置于塑料容器中, 然后将容器放入到 80°C 的水浴中以除去异丙醇, 来自所述异丙醇盐的分解产物。作为这一程序的结果, 混合物的体积减少了约 40%。

[0157] 将混合物加入到有特氟隆衬层的反应器中, 并在没有搅动的情况下在 200°C 的烘箱中加热 24 小时。通过真空过滤法将产物与它的母液分离。用 300mL 的 HCl 在甲醇中的 0.1N 溶液洗涤, 随后添加 2.0 升的去离子水。产物在室温下干燥一夜。产品的衍射图案与从文献获得的 SAPO-17 毛沸石的衍射图案匹配。

[0158] 将所述材料根据下列方法在空气中煅烧。温度以 1°C / 分钟的速度从室温升至 630°C。样品在 630°C 下保持 6 小时, 然后冷却到室温过夜。分子筛的微孔隙体积是 0.233cc/g, 和 BET 表面积是 414m<sup>2</sup>/g。

[0159] 这些分子筛的二氧化硅与氧化铝比率是约 0.1。将该分子筛用来与聚乙酸乙烯酯 (PVAc) 一起制备混合基质膜, 其中分子筛填充量为 15wt%, 此后将膜在 75°C 下干燥。测试

该膜在 35°C 和 50psi (345kPa) 下对 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 渗透性, 得到 0.54Barrer 的氧渗透性, 7.2 的 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性, 和 47.4 的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性。

[0160] 表 5

[0161] (PVAc) SAP0-17 混合基质膜

	气体组分	渗透性 ( $10^{-10} \text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$ )	选择性
[0162]	O <sub>2</sub>	0.54B	$O_2/N_2 = 7.2$ $CO_2/N_2 = 47.2$
	N <sub>2</sub>	0.075B	
	CO <sub>2</sub>	3.54B	

[0163] 相反, 测量净 PVAc 膜单独的氧渗透性为 0.53Barrer, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性为 5.91, 和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性为 34.7。

[0164] 表 6

[0165] 净 (PVAc) 混合基质膜

	气体组分	渗透性 ( $10^{-10} \text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$ )	选择性
[0166]	O <sub>2</sub>	0.53B	$O_2/N_2 = 5.91$ $CO_2/N_2 = 34.7$
	N <sub>2</sub>	0.09B	
	CO <sub>2</sub>	3.12B	

[0167] 实施例 7 : 有 SAP0-34 的混合基质膜

[0168] SAP0-34 制备如下。将 46 克的 86% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 加入到在冷浴中的烧杯里。在其中添加 120 克的水和 81.8 克的异丙醇铝, 用 Polytron 搅拌。然后添加 6.6 克的二氧化硅 (Cab-o-Sil M-5, Cabot), 并混合至均匀为止。在其中添加 84.2 克的 TEAOH (氢氧化四乙铵) 的 35% 水溶液, 进行混合。将混合物加入到在不锈钢高压釜中的特氟隆瓶子中, 然后在 165°C 下在自生压力下加热三天。对产物进行过滤, 用水洗涤三次, 在真空烘箱中于 120°C 干燥一夜, 然后在空气中于 550°C 下煅烧 6 小时。X 射线衍射分析显示该材料是 SAP0-34。由 ICP 本体元素分析可见, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比率是 0.5。

[0169] 未硅烷化的分子筛然后用于制造 15.1wt% 填充量的混合基质 PVAc 膜, 测试该膜在 50psi 和 35°C 下的 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分离和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分离。对于净 PVAc 膜 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性是 7.0 对 5.9, 和对于该净膜 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性是 39.4 对 34.7。

[0170] 表 7

[0171] PVAc SAP0-34 混合基质膜

	气体组分	渗透性 ( $10^{-10} \text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$ )	选择性
[0172]	O <sub>2</sub>		$O_2/N_2 = 7.0$ $CO_2/N_2 = 39.4$
	N <sub>2</sub>		
	CO <sub>2</sub>		

[0173] 实施例 8 :有 SAPO-44 的混合基质膜

[0174] SAPO-44 制备如下。将 19.91 克的 Catapal B(Vista Chemicals) 分散在 60.6 克的水中。然后将 33.08 克的  $H_3PO_4$  (85%) 慢慢地添加到分散体中, 同时进行混合。内容物经过 10 分钟掺混成均匀的浆料。将 16.88 克的 Ludox AS-40(DuPont) 掺混到以上混合物中, 直至获得均匀混合物为止。将 3.89 克的  $KNO_3$  溶于 60.6 克的水中, 在搅拌下将 31.5 克的环己胺 (Aldrich) 添加到该溶液中。最后, 在快速搅动下将以上溶液添加到混合物中。最终凝胶的 pH 是 6.02。将混合物加入到聚四氟乙烯内衬的反应器中, 并在装有转筒的烘箱中在 180℃下加热四天。

[0175] 通过真空过滤法将产物与它的母液分离。用 400mL 的由 HCl 溶于甲醇中得到的 1N 溶液洗涤, 随后添加 1.5L 的去离子水。产物在室温下干燥一夜。产物的衍射图案与 SAPO-44 的衍射图案匹配。由 ICP 本体元素分析可见,  $SiO_2/Al_2O_3$  摩尔比率是 0.7。

[0176] 所述材料根据下列方法在空气中煅烧。温度以 2°C /min 的速度从室温升至 500°C。样品在 500°C 下保持 6 小时, 然后冷却到室温过夜。煅烧材料的 PXRD 图案再次与煅烧 SAPO-44 的 PXRD 图案匹配。样品的 BET 表面积是 349 $m^2/g$ 。

[0177] 未硅烷化的分子筛然后用于制造 15.3wt% 填充量的混合基质 PVAc 膜, 测试该膜在 50psi 和 35°C 下的  $O_2/N_2$  分离和  $CO_2/N_2$  分离。对于净 PVAc 膜  $O_2/N_2$  选择性是 6.4 对 5.9, 和对于该净膜  $CO_2/N_2$  选择性是 46.5 对 34.7。

[0178] 表 8

[0179] PVAc SAPO-44 混合基质膜

[0180]

气体组分	渗透性 ( $10^{-10}cm^3(STP) \cdot cm/cm^2 \cdot s \cdot cm Hg$ )	选择性
$O_2$		$O_2/N_2=6.4$
$N_2$		$CO_2/N_2=46.5$
$CO_2$		

[0181] 尽管在前面的说明书中本发明已经针对它的某些优选实施方案进行了描述, 并且为了举例说明的目的已经给出了许多细节, 但是对于本领域的技术人员来说显而易见的是, 在不脱离本发明的基本原则的前提下, 本发明可以有变化并且这里描述的某些其它细节能显著地改变。

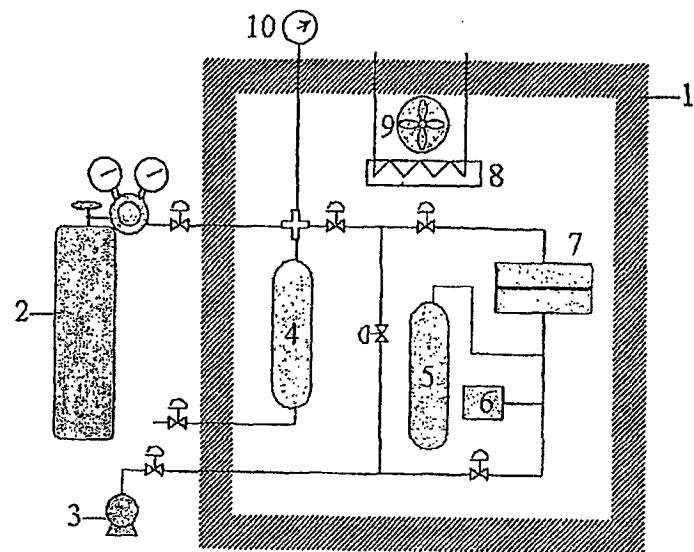


图 1 用于平整膜的气体渗透装置的示意图