



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1829564 B

(45) 授权公告日 2010.12.15

(21) 申请号 200480019765.4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2004.06.02

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 71/68 (2006.01)

(30) 优先权数据

60/475,282 2003.06.02 US

60/475,582 2003.06.02 US

60/475,281 2003.06.02 US

60/474,991 2003.06.02 US

(56) 对比文件

US 4954388 A, 1990.09.04, 第7栏第28行至第51行, 第9栏第21行至第32行.

US 5837281 A, 1998.11.17, 权利要求1-31, 实施例1.

CN 1039738 A, 1990.02.21, 实施例3.

EP 1038570 A, 2000.09.27, 段落 [0054]

[0060], 实施例9.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.01.10

审查员 王辉

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/017293 2004.06.02

(87) PCT申请的公布数据

W02004/110600 EN 2004.12.23

(73) 专利权人 GE 奥斯莫尼克斯公司

地址 美国明尼苏达州

专利权人 卡吉尔公司

(72) 发明人 史蒂文·D·克洛斯 基思·施瓦茨

布赖恩·鲁迪

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 范明娥 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

用于处理非水混合物的材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供包含一种或多种可用于非水环境中的表面活性剂的多孔性基质。

1. 一种半透膜,其已在阴离子表面活性剂存在下干燥,该半透膜具有低于 0.1 微米的孔径,其条件是,该半透膜不是醋酸纤维素反渗透膜,其中该干燥的半透膜在具有低于 50 达因/cm 表面张力的液体中是可湿润的。
2. 按权利要求 1 所述的半透膜,其中半透膜是复合膜。
3. 按权利要求 2 所述的半透膜,其中复合膜包含聚砜、聚醚砜、聚亚酰胺、聚酰胺、聚丙烯腈、聚碳酸酯或聚偏氟乙烯薄膜。
4. 按权利要求 2 所述的半透膜,其中复合膜包含芳族聚砜、聚醚砜、聚亚酰胺、聚酰胺、聚丙烯腈、聚碳酸酯或聚偏氟乙烯薄膜。
5. 按权利要求 2 所述的半透膜,其中复合膜包含聚醚砜薄膜。
6. 按权利要求 1 所述的半透膜,其中半透膜具有 50 纳米~1 纳米的孔径。
7. 按权利要求 1 所述的半透膜,其中半透膜具有低于 10000 的 A- 值。
8. 按权利要求 1 所述的半透膜,其中半透膜具有低于 2000 的 A- 值。
9. 按权利要求 1 所述的半透膜,其中半透膜具有低于 1000000 的分子量截止。
10. 按权利要求 1 所述的半透膜,其中半透膜具有低于 10000 的分子量截止。
11. 按权利要求 1~10 中任一项所述的半透膜,其中阴离子表面活性剂是油酸钾或十二烷基硫酸钠。
12. 一种螺旋缠绕膜组件,包括权利要求 1~11 中任一项所述的半透膜。
13. 一种用于制备一种在非水液体中可湿润的干燥半透膜的方法,该法包括在阴离子表面活性剂存在下干燥湿润的半透膜以提供干燥的半透膜,其条件是湿润的半透膜不是醋酸纤维素反渗透膜,其中干燥的半透膜在具有低于 50 达因/cm 表面张力的液体中是可湿润的。
14. 按权利要求 13 所述的方法,其中阴离子表面活性剂是油酸钾或十二烷基硫酸钠。
15. 按权利要求 13~14 中任一项所述的方法,其中干燥半透膜是复合膜。
16. 按权利要求 15 所述的方法,其中复合膜包含聚砜、聚醚砜、聚亚酰胺、聚酰胺、聚丙烯腈、聚碳酸酯或聚偏氟乙烯。
17. 按权利要求 15 所述的方法,其中复合膜包含芳族聚砜、聚醚砜、聚亚酰胺、聚酰胺、聚丙烯腈、聚碳酸酯或聚偏氟乙烯。
18. 按权利要求 15 所述的方法,其中复合膜包含聚醚砜薄膜。
19. 按权利要求 12~18 中任一项所述的方法,其中半透膜具有低于 0.1 微米的孔径。
20. 按权利要求 12~18 中任一项所述的方法,其中半透膜具有 50 纳米~0.5 纳米的孔径。
21. 按权利要求 12~18 中任一项所述的方法,其中半透膜具有低于 10000 的 A- 值。
22. 按权利要求 12~18 中任一项所述的方法,其中半透膜具有低于 2000 的 A- 值。
23. 按权利要求 12~18 中任一项所述的方法,其中半透膜具有低于 1000000 的分子量截止。
24. 按权利要求 12~18 中任一项所述的方法,其中半透膜具有低于 30000 的分子量截止。
25. 一种按权利要求 12~24 中任一项所述的方法制备的干燥半透膜。
26. 一种分馏非水混合物的方法,该法包括将所述非水混合物与权利要求 1 的半透膜

接触以提供通过该膜的渗透物和未通过该膜的滞留物。

27. 按权利要求 26 所述的方法,其中阴离子表面活性剂是油酸钾或十二烷基硫酸钠。

28. 按权利要求 26 ~ 27 中任一项所述的方法,其中半透膜是复合膜。

29. 按权利要求 28 所述的方法,其中复合膜包含聚砜、聚醚砜、聚亚酰胺、聚酰胺、聚丙烯腈、聚碳酸酯或聚偏氟乙烯薄膜。

30. 按权利要求 28 所述的方法,其中复合膜包含芳族聚砜、聚醚砜、聚亚酰胺、聚酰胺、聚丙烯腈、聚碳酸酯或聚偏氟乙烯膜。

31. 按权利要求 28 所述的方法,其中复合膜包含聚醚砜薄膜。

32. 按权利要求 26 ~ 31 中任一项所述的方法,其中半透膜具有低于 0.1 微米的孔径。

33. 按权利要求 26 ~ 31 中任一项所述的方法,其中半透膜具有 50 纳米 ~ 0.5 纳米的孔径。

34. 按权利要求 26 ~ 31 中任一项所述的方法,其中半透膜具有低于 10000 的 A 值。

35. 按权利要求 26 ~ 31 中任一项所述的方法,其中半透膜具有低于 2000 的 A- 值。

36. 按权利要求 26 ~ 31 中任一项所述的方法,其中半透膜具有低于 1000000 的分子量截止。

37. 按权利要求 26 ~ 36 中任一项所述的方法,其中半透膜在与混合物接触前没有调节。

38. 按权利要求 26 ~ 37 中任一项所述的方法,其中非水流体混合物是植物油合油溶剂。

39. 按权利要求 26 ~ 37 中任一项所述的方法,其中非水流体混合物是油合油溶剂。

40. 按权利要求 26 ~ 37 中任一项所述的方法,其中非水流体混合物包含植物油合油溶剂。

41. 按权利要求 26 ~ 37 中任一项所述的方法,其中非水流体混合物包含油溶剂油。

42. 按权利要求 26 ~ 37 中任一项所述的方法,其中非水流体混合物不是植物油合油溶剂。

43. 按权利要求 26 ~ 37 中任一项所述的方法,其中非水流体混合物不是油合油溶剂。

44. 按权利要求 26 ~ 37 中任一项所述的方法,其中非水流体混合物不含植物油合油溶剂。

45. 按权利要求 26 ~ 37 中任一项所述的方法,其中非水流体混合物不含油合油溶剂。

46. 按权利要求 26 ~ 45 中任一项所述方法获得的滞留物。

47. 按权利要求 26 ~ 45 中任一项所述方法获得的渗透物。

用于处理非水混合物的材料及其制备方法

[0001] 政府的基金和权利

[0002] 本发明是在国家标准与技术 (NIST) 学会授予的合作协定 70NANB8H4028 下由美国政府的支持下完成的。美国政府在本发明中具有一定的权利。

[0003] 发明的优先权

[0004] 本申请要求保护 2003 年 6 月 2 日提出的 U. S. 临时专利申请系列号 60/475, 281、60/475, 282、60/475, 582 和 60/474991 的优先权利益。

[0005] 发明的背景

[0006] 半透膜 (例如反渗透、纳米过滤、超滤和微过滤膜) 在分离溶液的组分中已有很长的历史。这种膜是一种在传送另外一种物质的同时滞留一些物质的分离装置。通过膜的进料流体的组分是“渗透物”, 而不能通过膜的进料流体的组分是“滞留物”。实际上, 无论是渗透物, 滞留物, 还是两者, 都代表所要求的产物, 并且可以直接使用或经过进一步的处理。

[0007] 膜已广泛用于各种水基的用途, 包括水脱盐、盐分馏和蛋白浓缩。为了更有限的范围, 膜也可用于非水基的用途中。

[0008] 膜在非水分离中用途的一种局限性是使用前需要“调节”膜。通常, 膜是在含水环境下制备并用水基的保存剂或用甘油干燥而保存。结果, 膜在非极性溶剂或在非极性进料混合物下是不可湿润的。因此, 必须调节膜, 例如, 在用于非水分离工艺前, 使膜与合适的中间溶剂接触。这种调节方法已用于将水基湿润膜转化到己烷基油种子合油溶剂和芳族以及脂族烃的有用状态。见国际专利申请公开号 W00042138 和 W00006526。尽管这种膜的调节技术已在工业规模上使用, 但该方法昂贵、耗时并且经常需要使用易燃性和挥发性的有机化合物。

[0009] K. D. Vos 和 F. O. Burris, Ind. Eng. Chem. Prod Res Dev., 1969, 8, 84-89, 报道, 在脱盐或干燥前借助于浸膜于表面活性剂中的物理性能方面水能毫无损失地从某些具体的改性醋酸纤维素反渗透膜蒸发。但没有讨论干燥膜在非水介质中的性能。

[0010] 尽管上述报道, 但目前仍没有简单、安全、成本-有效的方法用来保存用于非水用途中的膜。

[0011] 发明的概述

[0012] 现已发现阴离子表面活性剂, 当用作干燥剂时, 能提供在非水溶剂 (例如, 己烷) 中可湿润的干膜。还发现阴离子表面活性剂处理的膜一般在水中是可湿润的。因此, 本发明提供一种简单、便宜、可靠的方法用于干燥多孔性基质, 包括分离膜, 以提供在含水和非水环境范围内是可再湿润的干基质。在一个实施方案中, 阴离子表面活性剂是由食品得到, 并对用于食品、饮料和医药中的膜的保存特别有用。

[0013] 本发明还提供一种用于制备在非水溶剂中可湿润的干的多孔性基质的方法, 其包括用阴离子表面活性剂处理水湿润的多孔性基质和干燥以提供干的多孔性基质。

[0014] 本发明也提供一种在阴离子表面活性剂存在下干燥的多孔基质。

[0015] 本发明也提供一种在基质中或在其上具有阴离子表面活性剂的多孔性基质。

[0016] 本发明还提供一种按本发明方法制备的半透性膜。

[0017] 本发明还提供一种包含本发明膜的螺旋缠绕的膜的组件。

[0018] 本发明还提供一种用于分馏非水混合物的方法,包括用已在阴离子表面活性剂存在下干燥的半透膜接触混合物以提供通过膜的渗透物和不能通过膜的滞留物。

[0019] 本发明还提供一种用于分馏非水混合物的方法,包括用含阴离子表面活性剂的半透膜接触混合物,以提供通过膜的渗透物和不能通过膜的滞留物。

[0020] 本发明还提供一种有用于实施非水环境中分离的工具合,包括 1) 在阴离子表面活性剂存在下干燥的多孔性基质和 2) 使用基质例如,在非水环境下(例如,没有预先调节)的指南。

[0021] 本发明还提供一种有用于实施非水环境中分离的工具合,包括 1) 在基质中或在其上具有阴离子表面活性剂的多孔性基质,和 2) 在非水环境中使用基质的指南(例如,没有预先调节)。

[0022] 本发明还提供使用本发明膜或工具合制备的或通过本发明方法制备的渗透物或滞留物。

[0023] 发明的详细阐述

[0024] 在本文定义的术语、范围的具体和优选值仅作为说明;并不包括其它定义值或本发明定义的其它值。

[0025] 术语

[0026] 术语“多孔性基质”包括膜如反渗透、纳米过滤、超滤和微过滤膜、以及多孔珠、色谱介质、纸、过滤介质等。本发明提供各种已在有阴离子表面活性剂存在下或包含阴离子表面活性剂的干燥的多孔性基质。这种基质可以直接用于非水环境中而无须调节。

[0027] “湿润”是一种众所周知的有关其中流体在非多孔性材料的外表面上和在多孔性或半多孔性材料的外表面和内表面上展开的方法。

[0028] 阴离子表面活性剂

[0029] 术语“阴离子表面活性剂”的含义是很好理解的。例如,见 Kirk-Othmer, Concise Encyclopedia of Chemical Technology I, John Wiley and Sons, New York, 1985, 1142-1146。

[0030] 阴离子表面活性剂一般具有低能化学部分(例如,疏水性部分)和是阴离子或能形成阴离子的极性部分。术语包括羧酸盐(RCOO^- , 其中 R 通常是 C_{9-21} 的支链或非支链、饱和或不饱和的烃链)、酰化蛋白水解产物、磺酸盐、硫酸盐、硫酸化产物、磷脂和磷酸酯。阴离子表面活性剂的具体实例包括棕榈酸盐(例如,棕榈酸钠)和十二烷基硫酸钠。

[0031] 在本发明一具体的实施方案中阴离子表面活性剂是由动物产物得到的。

[0032] 在本发明一具体的实施方案中阴离子表面活性剂是由植物产物得到的。

[0033] 在本发明一具体的实施方案中阴离子表面活性剂是油酸钾或十二烷基硫酸钠。

[0034] 在本发明另一具体的实施方案中阴离子表面活性剂不是油酸钾或十二烷基硫酸钠。

[0035] 非水混合物

[0036] 术语“非水”包括, 1) 能以 50 : 50 比例于 25°C 下充分与己烷混溶的液体, 2) 含有低于 50% 水的液体和 3) 含有大于 10% 有机物的液体。

[0037] 在一具体实施方案中非水混合物可以是含磷脂的任何植物油合油溶剂。植物油合

油溶剂通常包含溶剂和粗的植物油。植物油合油溶剂通常是通过溶剂萃取植物籽而获得的。溶剂萃取植物籽的技术是众所周知的并且已描述在,例如,Bailey's Industrial Oil and Fat Products,第5版,edited by 由 Y. H. Hui 编辑,New York,Wiley,1996,和 Handbook of Soy Oil Processing and Utilization,St.Louis,MO.,American Soybean Association, Champaign,III,American Oil Chemists' Society,其公开内容引入本文作为参考文献。有代表性的是,适合用于本发明中的植物籽包括大豆、玉米、花生、橄榄、亚麻、油菜籽、向日葵籽、红花籽、棉花籽油和葡萄籽。

[0038] 任何合适的溶剂都可以用于本方法中。用于该方法中的举例性溶剂包括惰性烃如烷烃、醇、环烷烃,以及简单的芳烃,例如,苯及其含最高4个碳原子的烷基取代基的同系物、甲苯和二甲苯。烷烃和醇的溶剂可以是直链的或支链的。举例性的直链或支链烷烃和醇包括己烷如 n-己烷和异-己烷、乙醇、n-丙醇、异丙醇及其混合物。在植物油合油溶剂中存在的溶剂量依所使用的特定溶剂萃取设计而变化。通常,希望植物油合油溶剂含有的溶剂量约45%重量(wt.%)~约90wt.%。在一具体的实施方案中,植物油合油溶剂含有约50wt%~约85wt%的溶剂。

[0039] 在本发明一具体的实施方案中非水流体混合物是植物油合油溶剂。

[0040] 在本发明另一具体的实施方案中非水流体混合物是油合油溶剂。

[0041] 在本发明另一具体的实施方案中非水流体混合物含有植物油合油溶剂。

[0042] 在本发明另一具体的实施方案中非水流体混合物含有油合油溶剂。

[0043] 在本发明另一具体的实施方案中非水流体混合物不是植物油合油溶剂。

[0044] 在本发明另一具体的实施方案中非水流体混合物不是油合油溶剂。

[0045] 在本发明另一具体的实施方案中非水流体混合物不含植物油合油溶剂。

[0046] 在本发明另一具体的实施方案中非水流体混合物不含油合油溶剂。

[0047] 半透膜

[0048] 术语“半透膜”包括任何能用于分离进料流体为通过材料的渗透物和被材料排除或滞留的滞留物组分的半透膜材料。例如,半透膜材料可包括有机聚合物、有机共聚物、有机聚合物的混合物或与无机物混合的有机聚合物。合适的有机聚合物包括聚砜;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-乙烯基苄基卤化物共聚物;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、硝基纤维素等;聚酰胺和聚亚酰胺,包括芳基聚酰胺和芳基聚亚酰胺;聚醚;聚(亚芳基醚)如聚(亚苯基醚)和聚(二甲苯氧化物);聚(酯酰胺-二异氰酸酯);聚氨基甲酸酯;聚酯(包括聚芳基化合物),如聚(对苯二甲酸乙二酯)、聚(甲基丙烯酸烷基酯)、聚(丙烯酸烷基酯)、聚(对苯二甲酸苯二酯)等;多硫;来自具有除上述外的 α -烯属不饱和单体的聚合物如聚(乙烯)、聚(丙烯)、聚(丁烯-1)、聚(4-甲基戊烯-1)、乙烯类聚合物,如聚(氯乙烯)、聚(氟乙烯)、聚(偏氯乙烯)、聚(偏氟乙烯),聚(乙醇醇)、聚(乙烯酯)如聚(醋酸乙烯酯)和聚(丙酸乙烯酯)、聚(乙烯吡啶)、聚(乙烯吡咯烷酮)、聚(乙烯醚)、聚(乙烯酮)、聚(乙烯醛)如聚(乙醇醇缩甲醛)和聚(乙醇醇缩丁醛)、聚(乙烯酰胺)、聚(乙烯胺)、聚(乙烯基氨基甲酸酯)、聚(乙烯基脲)、聚(乙烯基磷酸酯)、和聚(乙烯基硫酸酯);烯丙基类;聚(苯并咪唑);聚酰肼;聚噁二唑;聚三唑;聚(苯并咪唑);聚碳二亚胺;聚磷嗪等,共聚体,包括含有来自上述如对-硫代

苯基甲代烯丙基醚的丙烯腈 - 溴乙烯 - 钠盐的三元共聚物的重复单元的嵌段共聚体 ; 以及含有前述任何的接枝和掺合物。这样的有机聚合物可任意被取代, 例如, 用卤素如氟、氯和溴 ; 羟基 ; 低级烷基 ; 低级烷氧基 ; 单环芳基 ; 低级酰基等。

[0049] 半透膜还包括有机聚合物的改性变体。例如, 有机聚合物可以表面改性的、可以表面处理的、交联的或另外改性的下列聚合物的形成物, 以提供另外的能包括在半透膜中的半透膜材料。例如, 对改性有机聚合物的实例, 见例如 U. S. 专利 4, 584, 103、4, 906, 379、4, 477, 634、4, 265, 959 和 4, 147, 745。

[0050] 在一优选的实施方案中, 半透膜包括工程聚合物, 如, 聚砜、聚醚砜、聚亚酰胺、聚酰胺、聚丙烯腈、聚碳酸酯或聚偏氟乙烯。含有这些聚合物的膜一般在较高温度下比其它膜如含醋酸纤维素的膜稳定。在一更优选的实施方案中, 半透膜包括芳族聚砜、聚醚砜、聚亚酰胺、聚酰胺、聚丙烯腈、聚碳酸酯或聚偏氟乙烯。此外, 这样的芳族聚合物因其稳定性, 尤其是, 因其温度稳定性一般是优选的。

[0051] 在另一实施方案中, 半透膜包括聚砜、聚醚砜、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚碳酸酯、纤维素、醋酸纤维素、聚亚酰胺、聚芳酰胺、耐纶、聚酰胺、聚磺酰胺或聚芳基酮, 或共聚物或这些材料的改性变体。

[0052] 在一实施方案中, 半透膜不是醋酸纤维素。在另一实施方案中, 半透膜不含醋酸纤维素。

[0053] 微过滤膜是那些孔直径大于约 0.1 微米的膜。微过滤膜的孔径上限没有明确的限定, 但认为约 10 微米。孔径大于 10 微米的材料通常不认为是膜。微过滤膜通常用于滞留小颗粒和微生物。通常, 这些膜渗透较小的组分, 如简单的盐和每摩尔具有低于约 1, 000, 000 克分子量的溶解的有机材料。微过滤膜由于其大的孔直径及其典型的高孔密度, 通常其具有 4 类膜的最高透水性。这些膜的纯透水性 (A- 值) 通常大于约 5, 000。A- 值的单位是每 cm^2 膜面积每 1 秒钟试验时间每大气压驱动压的渗透物为 10^{-5}cm^3 。超滤膜的典型特征在于孔径约 0.1 微米 ~ 约 1 微米。

[0054] 超滤膜通常按其滞留溶解于溶液中的具体尺寸组分的能力分级。这称作分子量截止 (MWCO), 膜的 MWCO 分布可以使用 ASTM 法 E1343-90 进行确定。超滤膜通常用于滞留蛋白、淀粉和其它较大的可溶材料, 同时渗透简单的盐和较小的可溶性有机化合物。超滤膜的透水性通常在约 $A = 100$ 与约 $A = 5000$ 之间。在本发明的优选实施方案中, 半透膜是超滤膜, 例如, 如下列实施例所述的超滤膜。

[0055] 纳米过滤膜通常定义为具有分馏小化合物 (即, 分子量低于 1000 的组分) 能力的那些膜。小的化合物经常是盐, 纳米过滤膜通常被用于渗透一价离子, 同时滞留二价离子。纳米过滤膜通常具有离子化或电离的基团。

[0056] 尽管不希望受理论的约束, 但是认为纳米过滤器可影响离子材料通过电荷基相互反应机理的分离。纳米过滤膜还可用于分离不带电荷的有机化合物, 有时在除水以外的溶剂中。纳米过滤膜的透水性通常在约 $A = 5$ 与 $A = 50$ 之间。

[0057] 反渗透膜除渗透溶剂外可滞留所有的组分。如纳米过滤膜, 反渗透膜可以含有离子官能团。反渗透膜通常用于从水中除盐和浓缩小的有机化合物。反渗透膜的透水性通常在约 $A = 2$ 与约 $A = 20$ 之间。

[0058] 尽管控制膜功能的机理不能准确地定义, 但是对一些基本理论已作出了假设。在

J. G. Wijmans, R. W. Baker, *Journal of Membrane Science* 1995, 107, 1-21 中可找到一些膜输送理论的良好评论。

[0059] 另外,半透膜还可以按其结构进行分类。实例是对称、不对称和复合膜。对称膜的特征在于整个的膜材料具有均匀的孔结构。对称膜的例子包括一些微过滤膜、许多陶瓷膜和径踪-蚀刻的微孔膜。

[0060] 不对称膜的特征在于整个膜材料的不均匀孔结构。这些膜通常具有比下面材料更小孔结构的薄“表皮”层。许多从市场上可以买到的超滤膜具有不对称结构。

[0061] 本发明的膜典型地具有低于约 0.2 微米的孔径。在一具体的实施方案中,本发明膜的孔径低于约 0.05 微米。在另一具体实施方案中,本发明膜的孔径约 50 纳米~约 3 纳米。在另一具体实施方案中,本发明膜的孔径约 50 纳米~约 0.5 微米。还有另一具体实施方案中,本发明膜的孔径约 20 纳米~约 1 微米的孔径。

[0062] 术语“孔径”意指材料中孔的习惯直径。

[0063] “复合膜”具有至少一层层压多孔载体上的薄膜(基质)。该薄膜通常是厚度低于约 20 微米的聚合物,并且经常低于约 1 微米。多孔载体对于进料溶液、压力和温度是比较稳定的,并且与薄膜相容。多孔载体通常是聚合的超滤或微过滤膜,如聚砜、聚醚砜、聚偏氟乙烯、聚氯乙烯、陶瓷或多孔玻璃。

[0064] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种是半透膜的多孔基质。

[0065] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种是复合膜的半透膜。

[0066] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种复合膜其包括聚砜、聚醚砜、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚碳酸酯、纤维素、醋酸纤维素、聚亚酰胺、聚芳酰胺、耐纶、聚酰胺、聚磺酰胺、聚芳酮、或其共聚物或其改性聚合物。

[0067] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种复合膜,其包括聚砜、聚醚砜、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚碳酸酯、纤维素、聚亚酰胺、聚芳基酰胺、耐纶、聚酰胺、聚磺酰胺、聚芳酮或其共聚物或其改性聚合物。

[0068] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种不含醋酸纤维素薄膜的复合膜。

[0069] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种包含聚醚砜薄膜的复合膜。

[0070] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种是反渗透膜、纳米过滤膜、超滤膜或微过滤膜的膜。

[0071] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种是超滤膜的膜。

[0072] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种是纳米滤膜的膜。

[0073] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种是反渗透膜的膜。

[0074] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种具有是超滤或微过滤膜的多孔载体的复合膜。

[0075] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种具有是超滤或微过滤膜的多孔性载体的复合膜,其中超滤或微过滤膜包括聚砜、聚醚砜、聚偏氟乙烯、聚氯乙烯、陶瓷或多孔玻璃。

[0076] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种具有是超滤或微过滤膜的多孔性载体的复合膜,其中超滤或微过滤膜包括聚砜、聚醚砜、聚偏氟乙烯或聚氯乙烯。

[0077] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种具有低于约 0.1 微米的孔径的半透膜。

[0078] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种具有低于约 0.05 微米的孔径的半透膜。

- [0079] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种具有约 50 纳米~约 1 纳米的孔径的半透膜。
- [0080] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种具有约 50 纳米~约 0.5 纳米的孔径的半透膜。
- [0081] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种具有约 10 纳米~约 1 纳米的孔径的半透膜。
- [0082] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种具有低于约 10,000 的 A- 值的半透膜。
- [0083] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种具有低于约 5000 的 A- 值的半透膜。
- [0084] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种具有低于约 2000 的 A- 值的半透膜。
- [0085] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种具有低于约 500 的 A- 值的半透膜。
- [0086] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种具有低于约 30 的 A- 值的半透膜。
- [0087] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种具有低于约 1,000,000 的分子量截止的半透膜。
- [0088] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种具有低于约 500,000 的分子量截止的半透膜。
- [0089] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种具有低于约 100,000 的分子量截止的半透膜。
- [0090] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种具有低于约 30,000 的分子量截止的半透膜。
- [0091] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种具有低于约 10,000 的分子量截止的半透膜。
- [0092] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种具有低于约 3,000 的分子量截止的半透膜。
- [0093] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种在具有低于 50 达因/cm 表面张力的液体中是可湿润的半透膜。
- [0094] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种在具有低于 40 达因/cm 表面张力的液体中是可湿润的半透膜。
- [0095] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种在具有低于 30 达因/cm 表面张力的液体中是可湿润的半透膜。
- [0096] 在一具体的实施方案中,本发明提供一种在具有低于 25 达因/cm 表面张力的液体中是可湿润的半透膜。
- [0097] 在一具体的实施方案中,本发明提供的半透膜在具有低于 20 达因/cm 表面张力的液体中是可湿的。
- [0098] 通用基质和膜的制备
- [0099] 膜可以使用本领域已知的方法制备,例如,在 Handbook of Industrial Membrane Technology, 1990, 由 Mark C. Porter 编辑, ISBN 0-8155-1205-8 中所述。本发明的膜通常是在干燥前与阴离子表面活性剂接触。阴离子表面活性剂可存在于用于形成膜的溶液或作为后处理工艺的一部分而加入。
- [0100] 当阴离子表面活性剂作为后处理加入时,膜可以与任意浓度的阴离子表面活性剂

接触并持续任何的时间量以提供在非水溶剂中可湿润的膜。典型的是,使膜在阴离子表面活性剂浓度约 1%~其水溶性下与阴离子表面活性剂接触最高约 2 小时(例如,约 20 秒种~约 60 分钟)。然而,可以使用更长的接触时间或者不同浓度的阴离子表面活性剂。

[0101] 膜的干燥一般是在适于提供能直接用于非水溶剂中的膜的任意条件下进行的。例如,膜可以在使用空气流、减压或提高温度或其任意组合下进行干燥,但条件是干燥工艺的温度不得达到膜显著变质的温度。对于至少耐 120°C 的膜来说,大多数膜是在 90~120°C 炉中干燥约 2~约 6 小时。

[0102] 螺旋缠绕组件

[0103] 一种使用半透膜(例如,RO、NF 和 UF 膜)的通用装置是螺旋缠绕膜组件。这种螺旋缠绕组件通常包括叶片,或叶片组合,用进料隔片材料缠绕在中心管的周围。这种螺旋缠绕膜组件及其制备方法是众所周知的。例如见 Bray (USP3417870) 和 Lien (USP4802982)。本发明还提供一种含有本发明半透膜的螺旋缠绕膜组件。这种组件特别适合于分离(例如,提纯)非水进料流。

[0104] 分离

[0105] 在一个具体的实施方案中,本发明提供一种分馏非水流体混合物的方法,该法包括将流体混合物与本发明半透膜接触以提供一种通过膜的渗透物和不通过膜的滞留物。在实施这种方法时,本发明的膜(例如,已在阴离子表面活性剂存在下干燥过或包含阴离子表面活性剂的)可以直接使用(例如,在减压下或在与非水混合接触前无须调节)。该膜一般可以用于分馏任何非水混合物。

[0106] 在本发明的一实施方案中,使植物油合油溶剂通过半透膜,结果形成含磷脂的滞留物和磷降低的渗透物。如有要求,可以使来自第一半透膜的植物油合油溶剂通过至少一种另外的半透膜。磷降低的渗透物一般低于约 5ppm~约 10ppm 的磷。含磷脂的滞留物是流体卵磷脂产物。如有要求,含磷脂的滞留物可以进一步处理,以获得脱油的卵磷脂产物。当植物油合油溶剂含有固体如由种子壳、污物、沙砾等得到的细粒时,可以使植物油合油溶剂在植物油合油溶剂流过本发明半透膜之前进行预过滤,以避免堵塞半透膜。

[0107] 本发明的卵磷脂产物可以在使用卵磷脂的任何用途中使用。此外,本发明的卵磷脂产物可以用于任何要求的其它用途中。例如,本发明的卵磷脂产物可用作乳化剂、表面活性剂、稳定剂、脱膜剂、湿润剂、分散剂、润滑剂、粘度控制剂、结晶促进剂、柔软剂、软化剂、防尘剂以及高营养成分。能使用本发明卵磷脂产品的各种用途包括食品、饲料、工业、化妆品、制药和营养品的(nutraceutical)用途。举例性食品用途包括巧克力、巧克力代用品、面包、糖果、冷饮(icings)、乳制品、乳酪产品、面团制品、人造奶油、起酥食品、脂肪混合物、乳化剂、喷雾油、调味品、速溶可可、牛奶、非乳品蛋白粉、脱膜剂、汤、沙司、蛋黄酱、沙拉酱、肉、调味汁、罐头肉、人造肉、面包增酵剂、饮料、能量饮料、小吃、甜点心(如,冰激凌和冰砖)、食品改进剂、面包促进剂、咀嚼用胶、色素、增味配料、乳化配料、婴儿食品和抗氧化剂。举例性的饲料用途包括乳化剂和用于,例如,鱼、小虾、牛犊(如乳汁代用品)、猪、母猪、小猪、宠物、水貂和禽类饲料中的高营养值的源。举例性工业用途包括在例如,颜料、墨水、涂料、磁带和磁盘中作为分散剂,例如在皮革和织品中作为柔软剂,在例如,作物保护和农业化学制品中作为乳化剂,作润滑剂、油、粘合剂、吸附剂、絮凝剂、腐蚀抑制剂、陶瓷、玻璃、洗涤剂、金属处理剂、纸、石油产品、照相复制、照相、聚合物、橡胶和纺织品。举例性化妆品的

用途包括在唇膏和指甲油中作为分散剂,在香波、乳液和洗涤剂中作为乳化剂/稳定剂。举例性药物和/或营养品用途包括作为磷脂的天然源。举例性磷脂包括磷脂酰胆碱和维生素E。

[0108] 本发明卵磷脂产品可以作为合成工艺和产品,如,去油卵磷脂、磷脂馏分、酶催品的改性、化学品改性和复合产物的原料。举例性化学品改性包括羟基化、乙酰化、酯交换和氢化。举例性复合产物包括在载体上使用和与乳化剂的使用。

[0109] 在一具体实施方案中,本发明提供一种处理植物油合油溶剂的方法,该法包括使合油溶剂通过包含半透膜的膜,该半透膜包含选自十二烷基硫酸钠和油酸钾的组分以获得滞留物和渗透物。

[0110] 现通过下列非限制性实施例对本发明予以说明。在实施例1~4中,%磷脂排出是根据下列方程式计算的,所述方程式:

[0111] $\% \text{磷脂排出} = (\text{滞留物的磷脂浓度} - \text{渗透物的磷脂浓度}) / \text{滞留物的磷脂浓度} \times 100$

[0112] 实施例 1

[0113] 处理植物油合油溶剂以从植物油中除去磷脂。使植物油合油溶剂通过75微米废表面屏滤器(scrap surface screenfilter),然后通过6微米的纯净折叠过滤器,该过滤器涂覆0.1%的硅藻土。75微米屏滤器是由SolutionTechnology, Wisconsin买到的,而6微米折叠过滤器是由Osmonics, Inc., Minnetonka, Minnesota买到的。之后使滤液分别通过孔径为0.45微米和0.2微米的两个死-端式过滤器。0.45微米死-端式过滤器是由ParkerHannifin, Indianapolis, Indiana买到的,而0.2微米死-端式过滤器是由Osmonics, Inc. Minnetonka, Minnesota买到的。

[0114] 使得到的含有79.7wt%己烷、2.6wt%磷脂和17.7wt%油的植物油合油溶剂通过本发明两种相同的螺旋缠绕的4英寸×40英寸的半透膜。该半透膜是含油酸钾且A-值为1870的每 cm^2 膜每秒试验时间每大气压驱动压力的渗透物 10^{-5}m^3 的聚醚砜超滤膜。制备半透膜是通过浸渍聚醚砜,超滤膜在16%油酸钾、10%乙醇和74%去离子水的溶液中浸渍15~20秒种,之后排干并于 100°C 下干燥3分钟。植物油合油溶剂于 39.4°C 的温度和20加仑/分钟的循环速度下通过螺旋缠绕膜组件1分钟。在0.9psi的平均可透性膜压下由2个半透膜获得的过滤速度为10.46kg/min.。以无己烷-油基上产生含10.66%磷脂的含磷脂滞留物和含56.6ppm磷的渗透物。可以观察到渗透物通量(permeate flux)值为66.9升/小时/米²(基于无己烷油为9.56公斤/小时/米²)。根据上述数据,可以观察到本发明的半透膜可以提供99.84%的磷脂排出量。

[0115] 实施例 2

[0116] 除了使含有80.6wt%己烷、2.6wt%磷脂和16.8wt%油的植物油合油溶剂于 44.7°C 的温度下通过半透膜15分钟外,按实施例1的程序进行。在3.2psi的平均可透性膜压下从2个膜获得每分钟11.14公斤的过滤速度。在无己烷-油基础上产生的一种包括含15.34%磷脂滞留物的磷脂和含49.9ppm磷的渗透物。可以观察到渗透物通量值为71.6升/小时/米²(在无己烷-油的基础上为9.7公斤/小时/米²)。根据上述数据,可以观察到本发明的半透膜能提供99.81%的磷脂排出量。

[0117] 实施例 3

[0118] 除了使含有79.5wt%己烷、2.6wt%磷脂和17.9wt%油的植物油合油溶剂于

47.7°C 的温度下通过半透膜 35 分钟外,按实施例 1 的程序进行。在 5.7psi 的平均可透性膜压下从 2 个膜获得每分钟 11.82 公斤的过滤速度。以无己烷-油基础上产生包括含 28.66% 磷脂滞留物的磷脂和含有 60.0ppm 磷的渗透物。可以观察到渗透物通量值为 75.7 升/小时/米²(基于无己烷-油为 10.93 公斤/小时/米²)。根据以上数据,可以观察到本发明的半透膜在 35 分钟内排出 99.37% 的磷,也就是说,可以观察到膜提供 99.37% 的磷脂排出物。

[0119] 实施例 4

[0120] 除了使含有 78.9wt% 己烷、2.6wt% 磷脂和 18.5wt% 油的植物油合油溶剂在 49.2°C 的温度下通过半透膜 55 分钟外,按实施例 1 的程序进行。在 6.7psi 可透性膜压下从 2 个膜能获得每分种 12.9 公斤的过滤速度。以无己烷-游离油为基础产生包括含有 28.66% 磷脂滞留物磷脂和含 51.2ppm 磷的渗透物。可以观察到渗透物通量值为 74.9 升/小时/米²(以无己烷-油为基础为 11.17 公斤/小时/米²)。根据以上数据,可以观察到本发明的半透膜 55 分钟内排出 99.46% 的磷。

[0121] 实施例 5

[0122] 使用辊上刮板涂覆系统以在聚酯底布材料的网膜上涂覆聚醚砜的涂料溶液。之后使网膜通过水槽以产生转相膜形成过程,导致产生膜。之后使膜通过第二水槽以除去涂覆工艺残留的溶剂。

[0123] 采用 ASTM 法 E1343-90 的适合程序使用适于通量测量的 DI 水和用于确定膜分子量截止 (MWC0) 的葡聚糖水溶液,在 20psi 下的 Amicon 8200 搅动槽中评价所产生的膜。数据示于表 3 中。这种膜用作膜性能的“湿控制”以提供在溶液中有或没有各种化学试剂的干燥比较。

[0124] 从膜的主辊上切下膜的样品并用溶于 10% 乙醇和 DI 水中的油酸钾溶液(如表 3 所示)处理。使膜样品浸渍于无水溶液中 15 ~ 20 秒种,之后排干并放入 100°C 炉内 3 分钟,取出并在检验前置于环境空气条件下至少 18 小时。按与湿控制膜相同方式检验干样品的通量和 MWC0。

[0125] 表 3 :PES-1 的性能与在溶液中具有特定化学试剂下的干燥。

[0126]

%油酸钾	通量, 1mh	MWC0@90%葡聚糖排出
湿控制	590	56,000-91,000
0%	20	未测
5%	408	33,000-46,000
10%	438	39,000-48,000
14%	615	78,000-91,000

16%	640	65,000-84,000
18%	680	66,000-85,000

[0127] 实施例 6

[0128] 将由 16% 油酸钾溶液干燥的实施例 5 中所述的膜。在基于己烷的合油溶剂中测试脱胶使用, 该膜在己烷基的合油溶剂脱胶用途上对通过连续浸泡于异丙醇、50/50 己烷 / 异丙醇和 90/10 己烷 / 大豆油中 30 分钟使溶剂交换 (调节) 成己烷的湿控制膜样品给出相同的操作性能。没有借助干燥剂干燥的同样膜给出的性能特差, 而采用传统甘油干燥技术的类似干燥的膜样品不产生显著的渗透物流。因此, 本发明的膜能用于己烷基合油溶剂脱胶使用而无须预先调节。

[0129] 实施例 7

[0130] 将聚醚砜溶液浇注在聚酯底物上之后与水接触, 以使聚醚砜形成固体多孔涂层。发现这种膜的透水性, 或 A- 值为 1530。把该材料放入 90% 水和 10% 十二烷基硫酸钠 (Aldrich Catalog # 85,192-2) 的溶液中, 接着在 80°C 下干燥 4 分钟。基于膜的限制和检验的可变性, 所得膜的特征在于透水性值为 1500, 与未干燥膜的透水性基本相同。因此, 干膜的透水性没有显著减少。

[0131] 实施例 8

[0132] 按经典的转相工艺 (例如, 使用包括辊上刮板计量料斗、凝聚和漂洗槽的网板处理装置以恒定的网板速度在聚酯无纺载体织物上沉积一层聚合物溶液) 制成聚醚砜膜。这种涂覆的织物随后于纯水浴中凝聚, 再漂洗以除去溶剂的残留物。

[0133] 借助于由 ASTM 法 E1343-90 采用的方法使用适于通量的 DI 水和 MWCO 确定用的葡聚糖, 在 Amicon 8200 搅拌池中评价所得的膜。这种膜用作膜性能“湿控制”提供在溶液中有或没有有阴离子表面活性剂的干燥比较。

[0134] 从膜的主辊上切下膜样品并用阴离子表面活性剂的溶液处理。使膜样品浸渍在无水溶液中 15 ~ 20 秒钟, 排干, 放入 100°C 炉内持续 3 分钟, 取出, 并在检验前置于环境空气下至少 18 小时。按与对比用的湿控制膜相同方式检验干燥样品的通量和 MWCO。

[0135] 所有出版物、专利和专利文献 (包括 U.S. 临时专利申请系列号 60/475281、60/475282、60/475582 和 60/474991) 引入本发明作为参考文献。本发明已参照各种具体而优选的实施方案和技术进行了阐述。然而, 应当理解在保留于本发明的精神和范围内的同时可以制成许多变更和改进方案。