



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108348844 A

(43)申请公布日 2018.07.31

(21)申请号 201680066357.7

(22)申请日 2016.11.10

(30)优先权数据

62/254,792 2015.11.13 US

62/367,168 2016.07.27 US

62/367,175 2016.07.27 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.05.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/061259 2016.11.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/083478 EN 2017.05.18

(71)申请人 埃克森美孚研究工程公司

地址 美国新泽西州

申请人 佐治亚科技研究公司

(72)发明人 B.A.麦科尔 H.W.德克曼

R.P.莱弗利 D-Y.科

R.D.帕特里奇

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 詹承斌

(51)Int.Cl.

B01D 53/22(2006.01)

B01D 69/12(2006.01)

G07C 7/144(2006.01)

B01D 61/00(2006.01)

B01D 61/02(2006.01)

B01D 71/02(2006.01)

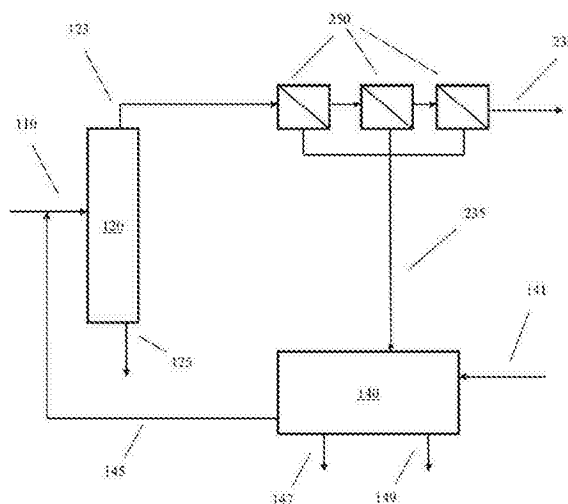
权利要求书2页 说明书33页 附图17页

(54)发明名称

逆向渗透膜和分离

(57)摘要

提供适合多种类型的分离、比如通过逆向渗透的分离的不对称膜结构体。还提供了制造不对称膜结构体的方法。膜结构体可包括至少一个聚合物层。可使用热解将聚合物层转化为具有更高的碳氢比的多孔碳结构体。



1. 一种分离进料物流的方法,包括:

对包括第一组分和第二组分的进料物流进行膜分离以形成富含第一组分的渗透物和贫乏第一组分的滞留物,第一组分和第二组分包括碳氢化合物、含碳氢的化合物、无机化合物、或其组合,进料物流包括5重量%至95重量%的第一组分,

其中进行膜分离包括在逆向渗透条件或正向渗透条件中的至少一种下,使进料物流暴露于包括第一膜层和第二膜层的膜结构体,逆向渗透条件或正向渗透条件包括至少0.2MPa表压的进料压力,第二膜层包括多孔碳层,所述多孔碳层具有包括最小实质孔径峰的孔径分布,所述最小实质孔径峰具有约3.0埃至约50埃的中值孔径。

2. 权利要求1的方法,其中第二膜层包括至少约300m²/g的BET表面积;或其中第二膜层具有包括最小实质孔径峰的孔径分布,所述最小实质孔径峰具有约3.0埃至约10埃的中值孔径;或其组合。

3. 权利要求1或2的方法,其中第一膜层包括多孔碳层,或其中第一膜层包括多孔金属结构体。

4. 权利要求1-3中任一项的方法,其中第一组分包括硫酸且第二组分包括酸溶性油,且其中最小实质孔径峰具有约5.0埃至约10埃的中值孔径。

5. 权利要求1-3中任一项的方法,其中第二组分包括均相催化剂,且其中其中最小实质孔径峰具有约4.0埃至约7.0埃的中值孔径。

6. 权利要求1-3中任一项的方法,其中第二组分包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、或其组合;或其中第二组分包括糖。

7. 权利要求1-3中任一项的方法,其中最小实质孔径峰具有约3.0埃至约6.0埃的中值孔径,且其中a) 第一组分是水且第二组分是异丙醇,或b) 其中第一组分包括C4-C8石蜡且第二组分包括C10-C20石蜡。

8. 权利要求1-3中任一项的方法,其中第一组分包括水,逆向渗透条件或正向渗透条件包括至少1.0MPa表压的进料压力,第二膜层具有包括最小实质孔径峰的孔径分布,所述最小实质孔径峰具有约3.0埃至约6.0埃的中值孔径。

9. 权利要求8的方法,a) 其中逆向渗透条件或正向渗透条件包括约1.5MPa表压至约20MPa表压的进料压力;b) 其中进料物流包括小于约1.0重量%的水,或其中进料物流包括约0.1重量%至约30重量%的水,且其中逆向渗透条件或正向渗透条件包括约1.0MPa表压至约10MPa表压的进料压力;或c) 其中进料物流包括小于约1.0重量%的第二组分,或其中进料物流包括约0.1重量%至约30重量%的第二组分,且其中逆向渗透条件包括约10MPa表压至约40MPa表压的进料压力。

10. 权利要求1-3中任一项的方法,其中第一组分和第二组分包括含碳氢的化合物,或其中第一组分和第二组分包括碳氢化合物异构体。

11. 权利要求10的方法,其中最小实质孔径峰具有约4.5埃至约6.1埃的中值孔径,且a) 其中第一组分包括乙醇,或b) 其中第一组分包括异丁烷,或其中第二组分包括2,2,4三甲基戊烷,或其组合。

12. 权利要求10的方法,其中最小实质孔径峰具有约3.2埃至约4.2埃的中值孔径,且其中第一组分包括乙烯、丙烯和正丁烯中的至少一种,且第二组分包括乙烷、丙烷和正丁烷中的至少一种。

13. 权利要求10的方法, 其中进料物流包括5重量%至95重量%的对二甲苯, 第一组分为对二甲苯且第二组分为间二甲苯和邻二甲苯中的至少一种, 第二膜层具有包括最小实质孔径峰的孔径分布, 所述最小实质孔径峰具有约5.8埃至约6.8埃的中值孔径。

14. 权利要求10-13中任一项的方法, 其中第一组分和第二组分之间的尺寸差为约2.0埃或更小; 或其中最小实质孔径峰在半峰高处的峰宽为第一组分和第二组分之间的尺寸差的约75%或更小; 或其组合。

15. 权利要求1-14中任一项的方法, 其中第一膜层具有至少 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔的孔体积, 其中中值孔径为至少20nm; 或其中对应于最小中值孔径的实质孔径峰具有这样的中值孔径, 当膜结构体暴露于用于分离的液体时, 其与当膜结构体未暴露于用于分离的液体时的中值孔径相差10%或更小; 或其组合。

逆向渗透膜和分离

技术领域

[0001] 本发明涉及用于多种分离、比如通过逆向(反向,reverse)渗透的分离的膜,和制造和使用这样的膜的对应方法。

背景技术

[0002] 许多石油炼制和化学生产过程包括用于离析理想的产物的一种或多种分离工艺。由于进行分离所需能量低,膜分离是潜在地理想分离方法。然而,膜分离的使用限于其中可获得用于进行商业规模分离的合适的膜的情形。

[0003] 从其他C₈芳族化合物分离对二甲苯是难以通过沸点分离进行的分离的实例。目前商业方法涉及选择性结晶或模拟的移动床色谱以使对二甲苯与邻位和间位二甲苯分离。这些方法是能量和/或设备密集型的。

[0004] 美国专利4,510,047描述了用于逆向渗透分离含碳氢的化合物,例如芳族提取溶剂的再生纤维素膜。再生纤维素膜在这样的溶剂的存在下容易发生孔溶胀。

[0005] 美国专利4,571,444描述了使用不对称的聚酰亚胺纤维膜使烷基芳族化合物与芳族溶剂分离的方法。该膜被描述为适合使苯、甲苯、和/或乙苯与用C₈-C₂₀烷基基团烷基化的单环芳族化合物至少部分分离。

发明内容

[0006] 在多个方面中,提供包括第一膜层和第二膜层的膜结构体(structure)。第一膜层可包括多孔碳层和/或多孔金属结构体。任选地,多孔碳层或多孔金属结构体可具有至少0.2cm³/g的孔体积,其中中值孔径为至少20nm。膜结构体的第二膜层可包括具有至少约100m²/g(或至少约300m²/g)的BET表面积的多孔碳层,第二膜层具有包括最小实质(substantial)孔径峰的孔径分布,所述最小实质孔径峰具有约3.0埃至约50埃的中值孔径。任选地,最小实质孔径峰可具有约3.0埃至约10埃、或约5.8埃至约6.8埃的中值孔径。任选地,膜结构体可对应于中空纤维膜结构体。任选地,对应于最小中值孔径的所述实质孔径峰可具有这样的中值孔径,当膜结构体暴露于用于分离的液体时,其与当膜结构体未暴露于用于分离的液体时的中值孔径相差10%或更小(或5%或更小或2%或更小)。

[0007] 在一些方面,提供用于制造包括第一膜层和第二膜层的膜结构体的方法。在膜结构体包括多个多孔碳层的方面,该方法可包括形成包括第一膜层和第二膜层的膜结构体,第一膜层具有至少0.02cm³/g的孔体积,其中中值孔径为至少20nm,第二膜层包括部分氟化的乙烯和/或丙烯聚合物,其具有小于50m²/g的BET表面积;使膜结构体交联以形成在100℃具有至少约200MPa的储能模量的交联的膜结构体;使交联的膜结构体在约450℃至约650℃的热解温度下在基本上惰性的气氛中热解以形成热解的膜结构体,热解的膜结构体的第一膜层具有至少0.2cm³/g的孔体积,其中中值孔径为至少20nm,热解的膜结构体的第二膜层具有至少约100m²/g(或至少约300m²/g)的BET表面积,第二膜层具有包括最小实质孔径峰的孔径分布,所述最小实质孔径峰具有约3.0埃至约50埃的中值孔径。任选地,最小实质孔径

峰可具有约3.0埃至约10埃、或约5.8埃至约6.8埃的中值孔径。任选地，膜结构体可对应于中空纤维膜结构体。任选地，第一膜层和第二膜层可各自独立地对应于包括如下的聚合物：聚酰亚胺聚合物、部分氟化的乙烯聚合物、部分氟化的丙烯聚合物、聚酰亚胺聚合物、聚酰胺-酰亚胺聚合物、聚醚酰亚胺聚合物、或其组合。任选地，第一膜层和/或第二膜层可以是部分氟化的乙烯和/或丙烯聚合物，比如聚偏二氟乙烯。

[0008] 在所述膜包括对应于多孔金属结构体的第一膜层和对应于多孔碳层的第二膜层的方面，该方法可包括形成挤出结构体、浇铸结构体、或其组合，其包括具有约2.0 μm 至约5.0 μm 的特征尺寸的金属颗粒和粘合剂的混合物，粘合剂任选地为聚合物粘合剂。挤出结构体、浇铸结构体、或其组合随后可在约800 $^{\circ}\text{C}$ 至约1300 $^{\circ}\text{C}$ 的温度煅烧以形成具有至少约0.2 cm^3/g 的孔体积的多孔金属结构体，其中中值孔径为至少约20nm的。可随后在多孔金属结构体的表面上形成聚合物层。任选地，聚合物层可被交联。任选地交联的聚合物可随后在约450 $^{\circ}\text{C}$ 至约650 $^{\circ}\text{C}$ 的热解温度下在基本上惰性的气氛中热解以形成包括热解的聚合物层的不对称膜结构体，热解的聚合物层具有至少约100 m^2/g 的BET表面积，热解的聚合物层具有包括最小实质孔径峰的孔径分布，所述最小实质孔径峰具有约3.0埃至约50埃的中值孔径。任选地，最小实质孔径峰可具有约3.0埃至约10埃、或约5.8埃至约6.8埃的中值孔径。任选地，膜结构体可对应于中空纤维膜结构体。任选地，聚合物可包括聚酰亚胺聚合物、部分氟化的乙烯聚合物、部分氟化的丙烯聚合物、聚酰亚胺聚合物、聚酰胺-酰亚胺聚合物、聚醚酰亚胺聚合物、或其组合。任选地，聚合物可对应于部分氟化的乙烯和/或丙烯聚合物，比如聚偏二氟乙烯。

[0009] 在其他方面中，可提供使用膜结构体分离组分的方法，比如在液相条件下进行分离的方法。液相分离可对应于，例如，逆向渗透或正向渗透分离。该方法可包括对包括第一组分和第二组分的进料物流进行膜分离。取决于该方面，第一组分和第二组分可包括碳氢化合物、含碳氢的化合物、无机化合物、或其组合。例如，在一些方面，第一组分可对应于水。在其他方面，第一组分和第二组分可对应于含碳氢的和/或碳氢化合物。进料物流可包括，例如，5重量%至95重量%的第一组分。该分离可导致形成富含第一组分的渗透物和贫乏第一组分的滞留物(retentate)。可通过使进料物流在逆向渗透条件或正向渗透条件下暴露于包括第一膜层和第二膜层的膜结构体进行膜分离，逆向渗透条件或正向渗透条件包括至少0.2MPa表压的进料压力(feed pressure)，第二膜层包括多孔碳层，所述多孔碳层具有包括最小实质孔径峰的孔径分布，所述最小实质孔径峰具有约3.0埃至约50埃的中值孔径。任选地，膜可对应于如本发明描述的膜结构体和/或根据如本发明描述的制造膜结构体的方法形成的膜结构体。

附图说明

[0010] 图1示意性地示出用于从混合的芳族输入物流分离更高纯度的对二甲苯的流的方法配置。

[0011] 图2示意性地示出包括用于从混合的芳族输入物流分离更高纯度的对二甲苯的物流的碳氢化合物逆向渗透膜的方法配置。

[0012] 图3示意性地示出包括用于从混合的芳族输入物流分离更高纯度的对二甲苯的物流的碳氢化合物逆向渗透膜的方法配置。

- [0013] 图4示意性地示出包括用于从混合的芳族输入物流分离更高纯度的对二甲苯的物流的碳氢化合物逆向渗透膜的方法配置。
- [0014] 图5示出不对称膜结构体的实例。
- [0015] 图6示出非交联的聚偏二氟乙烯形成的膜结构体在热解前和在热解后的实例。
- [0016] 图7示意性地示出在有和没有事先交联的情况下通过聚偏二氟乙烯膜结构体的热解形成多孔碳膜结构体的孔径分布的实例。
- [0017] 图8示出N₂在聚偏二氟乙烯和多孔碳膜结构体上物理吸附的实例。
- [0018] 图9示出对于不对称的多孔碳膜结构体而言,对于多种单环芳族化合物中的单组份渗透率值。
- [0019] 图10示出对于不对称的多孔碳膜结构体而言,对于多种单环芳族化合物的单组份渗透率值。
- [0020] 图11示出对于不对称的多孔碳膜结构体而言,对于对二甲苯和邻二甲苯的扩散率值。
- [0021] 图12示出对于不对称的多孔碳膜结构体而言,对于对二甲苯和邻二甲苯的作为压力的函数的吸附。
- [0022] 图13示出来自碳氢化合物逆向渗透分离对二甲苯和邻二甲苯的50:50和90:10混合物的结果。
- [0023] 图14示出来自碳氢化合物逆向渗透分离对二甲苯和邻二甲苯的50:50和90:10混合物的结果。
- [0024] 图15示出来自碳氢化合物逆向渗透分离对二甲苯和邻二甲苯的50:50和90:10混合物的结果。
- [0025] 图16示出在有和没有交联的情况下聚偏二氟乙烯膜结构体的储能模量值。
- [0026] 图17示出由挤出金属颗粒和聚合物粘合剂的混合物形成的挤出结构体的实例。
- [0027] 图18示出通过烧结图17的挤出结构体形成的多孔金属结构体。
- [0028] 图19示出多孔金属结构体的孔径分布。
- [0029] 图20示出不对称膜结构体的实例。
- [0030] 图21示出甲苯和正庚烷通过不对称膜结构体的单组分渗透率的实例。

具体实施方式

[0031] 在多个方面中,提供适合用于例如小碳氢化合物的碳氢化合物逆向渗透的不对称膜结构体。在特定的实例中,不对称膜结构体可具有无定型的孔网络,所述孔网络具有适合将对二甲苯(对位二甲苯)与邻二甲苯(邻位二甲苯)和间二甲苯(间位二甲苯)分离的最小或控制孔径。还提供从聚偏二氟乙烯(或其他部分氟化的单体)制造不对称膜结构体的方法。合适的不对称膜结构体的实例可以是中空纤维膜。当使用聚合物形成膜结构体时,在使用前膜结构体可被随后交联和/或热解。膜结构体的交联可使膜结构体的多个部分稳定化,使得在随后的热解步骤期间实现和/或保持期望的性质。可随后使用热解将聚合物型膜结构体转化为具有更高的碳氢比的多孔碳结构体。

[0032] 在本文中,标记“C_x”是指具有至少50重量%的含有“x”个碳数的碳氢化合物的碳氢化合物物流。标记“C_{x+}”是指具有至少50重量%含有“x”个或更多个碳的碳氢化合物的碳

氢化合物物流。对于这些定义,碳氢化合物物流被定义为包括这样的物流,所述物流中的一部分化合物含有不同于碳和氢的杂原子。

[0033] 不对称膜结构体

[0034] 在多个方面中,本发明描述的膜可对应于具有不对称膜结构的膜。在不对称膜结构中,第一膜层可对应于选择性层而第二膜层可对应于多孔支撑层。在最初使用聚合物形成膜结构体的方面,除非另有说明,本节中描述的性质对应于在任意的交联和/或热解之后的膜结构体的性质。

[0035] 第一膜层或选择性层可具有无定型的相互连通的孔结构。无定型的相互连通的孔结构可允许在适合碳氢化合物逆向渗透的条件下基于分子尺寸选择性分离化合物。因为在分离期间通过选择性层的渗透物质的通路受限制,选择性层可是相对薄的以保持理想的跨膜运输率。例如,选择性层的厚度可为约0.08 μm 至约5 μm 。取决于该方面,选择性层的厚度可为约0.1 μm 至约5 μm 、或约0.1 μm 至约3 μm 、或约0.1 μm 至约2.0 μm 、或约0.1 μm 至约1.5 μm 、或约0.1 μm 至约1.0 μm 、或约0.1 μm 至约0.5 μm 。

[0036] 为了提供用于运输的足够数量的孔,选择性层可具有如下的通过氮气吸附 (BET) 测量的表面积:至少约100 m^2/g 、或至少约200 m^2/g 、或至少约300 m^2/g 、或至少约500 m^2/g 、或至少约600 m^2/g 、或至少约700 m^2/g ,具有5埃和100埃之间、或5和75埃之间、或5和50埃之间、或5埃和35埃之间、或5埃和20埃之间的孔径。选择性层中的孔可具有任意类型的孔径分布,比如单峰分布,双峰分布或多峰分布。

[0037] 部分地基于无定型的孔结构的相互连通的性质,可基于对应于最小中值孔径的孔径分布(比如孔宽度分布)中的实质孔径峰定义选择性层的运输特性。实质孔径峰在本发明中定义为对应于至少5体积%孔体积的孔径分布中的峰。对应于孔径分布中的孔径峰的最大高度的孔径可被称作中值孔径。可基于最大高度的一半处的孔径峰的宽度表征孔径峰的宽度。

[0038] 取决于选择性层的性质,对应于最小中值孔径的实质孔径峰可具有3.0埃至50埃、或3.0埃至20埃、或5埃至50埃、或5.0埃至20埃、或10埃至50埃、或10埃至20埃的中值孔径。例如,在一些方面,对应于最小中值孔径的实质孔径峰可具有3埃至10埃、或3.0埃至9.0埃、或3.0埃至8.0埃、或3.0埃至7.0埃、或3.0埃至6.0埃、或4.0埃至10埃、或4.0埃至9.0埃、或4.0埃至8.0埃、或4.0埃至7.0埃、或4.0埃至6.0埃、或5.0埃至10埃、或5.0埃至9.0埃、或5.0埃至8.0埃、或5.0埃至7.0埃、或5.0埃至6.0埃、或6.0埃至11埃、或6.0埃至10埃、或6.0埃至9.0埃、或6.0埃至8.0埃、或6.0埃至7.0埃的中值孔径。在其他方面,对应于最小中值孔径的实质孔径峰可具有10埃至15埃、或15埃至20埃的中值孔径。在其他方面中,对应于最小中值孔径的实质孔径峰可具有10埃至20埃、或20埃至30埃、或30埃至40埃、或40埃至50埃的中值孔径。

[0039] 为了将邻二甲苯和/或间二甲苯与对二甲苯和/或乙苯分离,选择性层可具有对应于约5.8埃至约6.8埃、或约6.0埃至约7.0埃、或约6.0埃至约6.8埃的最小中值孔径的实质孔径峰。作为实例,选择性层可具有对应于约6.0埃至约6.5埃,比如约6.2埃的最小中值孔径的实质孔径峰。

[0040] 注意到上述多种孔径对应于当膜结构体暴露于液体和当不存在液体时这两种情况时存在于选择性层中的孔径。例如,对应于最小中值孔径的实质孔径峰可具有这样的尺

寸(size),当存在用于分离的液体时,其与当膜结构体不暴露于用于分离的液体时的孔径相差10%或更小、或5%或更小、或2%或更小。这与当暴露于用于分离的液体时呈现出孔径变化(典型地增加)的多种“可溶胀的”聚合物膜结构体形成对比。用于分离的液体可对应于被分离的组分或对应于用于被分离的组分的溶剂和/或载体。合适的溶剂的实例包括,但不限于,水、在25℃和1巴(100kPa)下为液体的碳氢化合物、在25℃和1巴(100kPa)下为液体的醇、或其组合。

[0041] 另一种表征无定型的孔网络的方式可基于对应于最小中值孔径的实质孔径峰的宽度。最小中值孔径的孔径分布宽度可影响选择性层充当分离膜的能力。为了有效的分离,可相对于被分离的目标化合物的分子直径的差别表征最小中值孔径峰的宽度。在一些方面,对应于最小中值孔径的实质孔径峰的宽度(即,处于半峰高)可以是用于分离的目标化合物之间的分子直径差别的约75%或更小、或约60%或更小、或约50%或更小、或约40%或更小。还可部分地基于化合物的相对分子直径和相对分子量定义用于分离的目标化合物。在一些方面,用于分离的目标化合物的相对分子直径的差别可为约3.0埃或更小、或约2.5埃或更小、或约2.0埃或更小、或约1.5埃或更小、或约1.1埃或更小。另外地或替代地,用于分离的目标化合物的分子量可相差约20g/mol或更小、或约15g/mol或更小、或约10g/mol或更小。注意到对于一些分离,目标化合物可具有大约相同的分子量(即,用于分离的分子量相差小于0.1g/mol)。一个实例是将对二甲苯与间二甲苯和/或邻二甲苯分离。在本发明中,在0.1g/mol的灵敏度内有效地具有相同分子量的目标化合物被定义为包括在相差约20g/mol或更小、或约15g/mol或更小、或约10g/mol或更小的化合物定义中。

[0042] 第二层可为第一层提供结构支撑,同时具有足够的开孔网络以允许在孔结构内通过第二层的黏性流(viscous flow)。这可对应于在第二层中具有至少约20nm的中值孔径,但是最高达数十微米的任意实用的孔径可潜在地是合适的,只要多孔结构在逆向渗透条件下在结构上是稳定的。在一些方面,第二层的合适孔体积可以是至少约0.2cm³/g、或至少约0.3cm³/g。第二层的厚度可以是提供合适的结构支撑的任意实用的厚度,比如20微米至200微米。

[0043] 结构完整性的另一指标可以是膜结构体的储能模量。在多个方面中,在100℃的温度、或200℃、或300℃的温度下,膜结构体可具有至少约100MPa、或至少约200MPa、或至少约300MPa、或至少约400MPa的储能模量。

[0044] 取决于膜结构体被如何制造的性质,在第一选择性层和第二支撑层之间可存在过渡区。过渡区可具有任意实用的厚度,但典型地会在几微米或更小的量级。在一些方面,过渡区可具有从第一选择性层的性质过渡到第二支撑层的性质的孔性质的梯度。

[0045] 另一种表征膜结构体的方式是来自单组分运输研究。单组份运输研究的一个用途是表征膜的缺陷密度。在多个方面中,本发明描述的膜结构体可对应于具有低缺陷密度的膜结构体。不受任何特定理论的束缚,据信可以低缺陷密度形成由部分氟化的聚合物组成的膜结构体,比如通过纺丝(spin)部分氟化的聚合物以形成中空纤维膜结构体。来自部分氟化的聚合物膜结构体的低缺陷密度可在热解后形成的多孔碳膜结构体中继续存在。部分氟化的聚合物膜结构体的热解和/或该膜结构体的交联还可帮助减少膜结构体中存在的缺陷数目。

[0046] 缺陷提供通过膜的非选择性的渗透途径,其可减小、减少、或最小化用于期望分离

的膜的选择性。随着跨膜压力提高,通过这些非选择性的渗透路径的流可显著提高。该提高按比例地快于跨膜压力的提高。膜结构体中的缺陷密度可通过渗透研究表征,在所述渗透研究中进料被加压且渗透物在大气压下被排出($P^{\text{渗透物}} \sim 14.7\text{psi}$)。可选择研究的温度使得进料和渗透物处于液相。优选的用于研究的温度可在 0°C 和 200°C 之间;或 10°C 和 150°C 之间;或 20°C 和 100°C 之间;或 25°C 和 75°C 之间。透过膜的摩尔通量 N_i (摩尔/(米²秒))作为进料压力($P^{\text{进料}}$)的函数被测量。可选择用于研究的初始进料压力使得 $P^{\text{进料}}$ 为 $P^{\text{渗透物}}$ 的至少3倍大、或是 $P^{\text{渗透物}}$ 的至少6倍大、或优选是 $P^{\text{渗透物}}$ 的至少10倍大。在一些方面,表征可以尽可能高的进料压力开始。这可在200至800psia或400psia至750psia的范围内。在具有可接受缺陷数目的高质量的膜中,渗透率 $N_i/(P^{\text{进料}}-P^{\text{渗透物}})$ 在进料压力翻倍时可提高小于5倍且在进料压力为四倍时,提高小于10倍。在更高质量的具有更少缺陷的膜中,渗透率 $N_i/(P^{\text{进料}}-P^{\text{渗透物}})$ 在进料压力翻倍时可提高小于3倍或在进料压力为四倍时,提高小于6倍。在质量非常高的具有甚至更少缺陷的膜中,渗透率 $N_i/(P^{\text{进料}}-P^{\text{渗透物}})$ 在进料压力翻倍时可改变小于2倍且在进料压力为四倍时,改变小于4倍。在质量甚至更高的具有还更少缺陷的膜中,渗透率 $N_i/(P^{\text{进料}}-P^{\text{渗透物}})$ 当进料压力翻倍时改变小于1.15倍且在进料压力为四倍时,改变小于1.25倍。还可使用在0.5至10巴绝对压力、或1至5巴绝对压力之间的范围内的渗透物压力(permeate pressure)表征膜质量,只要渗透物处于液相。因此,一般地可对约50kPa和1000kPa之间、或约1.0MPa和约5.5MPa之间、或约2.0MPa和约5.0MPa之间的压力表征膜质量。在进行单组份渗透研究以表征膜的缺陷密度中,一般优选使用最小尺寸略大于膜的特征孔径的分子。在该讨论中,具有无定型的、相互连通的膜结构的膜的特征尺寸可对应于孔径(即孔宽度)分布中最小实质峰的中值孔径。理想地,最小分子尺寸比膜中的孔的特征尺寸大约0.5至0.6埃、或比膜中的孔的特征尺寸大约1.0至1.2埃、或比膜中的孔的特征尺寸大约2.0至2.2埃、或比膜中的孔的特征尺寸大约5.0至5.3埃、或比膜中的孔的特征尺寸大约10.0至10.4埃。多种分子的最小尺寸已经记录在文献中。另外地或替代地,本领域技术人员可使用量子化学计算计算最小分子尺寸。对于具有约6埃的特征尺寸(特征孔径, characteristic size)的膜,邻二甲苯可用于表征缺陷密度,因为其具有比特征尺寸大约0.5至0.6埃的最小分子尺寸。

[0047] 对于具有可接受数目的缺陷的膜,还可通过用两种不同尺寸的分子进行单组份渗透研究表征孔径。选择分子以对膜的特征孔径进行分类(bracket)。对于具有窄孔径分布的膜,分子的最小尺寸可相差0.5至2埃。对于具有较宽孔径分布的膜,可选择分子使得它们最小尺寸相差2至4埃。对于具有还更宽的孔径分布的膜,最小分子尺寸可相差4至20埃。对于可接受的逆向渗透膜,在相同的温度和压力条件下用大于10巴绝对压力的跨膜压力($P^{\text{进料}}-P^{\text{渗透物}}$)测量的单组份渗透率的比例可用于表征孔径分布。在多个方面中,对于至少一对用于表征膜的孔径分布的分子,单组份渗透率的比例可大于2、优选大于6、更优选大于10,且更优选大于20。任选地,对比单组份渗透研究可在较高跨膜压力下,比如至少20巴绝对压力、或至少30巴绝对压力、或至少50巴绝对压力、或至少100巴绝对压力的跨膜压力下进行。随后可从产生可接受的渗透率比例的最小分子尺寸差值得到孔径分布的宽度。对于具有约6埃的特征尺寸的膜,可使用对单组份对二甲苯和邻二甲苯渗透的比较表征孔径。认为具有大于2的单组份渗透率的比例的膜是有选择性的,所述单组份渗透率的比例用跨膜压力在相同的温度和压力条件下测量,认为具有大于10的比例的膜是非常有选择性的,且具有大于20的比例的膜认为是极其具有选择性的。

[0048] 制造不对称的结构体-中空纤维的实例

[0049] 用于制造具有第一(选择性)层和第二(多孔支撑)层的不对称膜结构体的一种方法可以是可首先制造不对称的中空纤维结构体。用于形成不对称的中空纤维结构体的合适的材料是聚偏二氟乙烯(PVDF)。合适的材料还可以是其他部分氟化的乙烯聚合物、部分氟化的丙烯聚合物、和部分氟化乙烯-丙烯共聚物。在该说明书中,部分氟化的乙烯聚合物被定义为每个单体单元具有1-3个平均氟原子数的乙烯聚合物。类似地,部分氟化的丙烯聚合物被定义为每个聚合物骨架碳对具有1-3个平均氟原子数的丙烯聚合物。

[0050] 在其他方面,其他类型的聚合物也可适合用于形成不对称膜结构体。合适的聚合物的其他实例可包括,但不限于,聚酰亚胺聚合物(比如Matrimid® 5218,可从Ciba Specialty Chemicals获得),聚酰胺-酰亚胺聚合物(比如Torlon® 聚合物,可从Solvay Specialty Polymers获得),聚醚酰亚胺聚合物(比如Ultem® 树脂,可从SABIC获得),和部分或全部氟化的聚乙烯和/或聚丙烯聚合物(或共聚物),比如聚偏二氟乙烯或聚四氟乙烯。更一般地,合适的聚合物可包括玻璃状聚合物、具有高本征微孔性的聚合物、和/或当交联的聚合物暴露于热解条件时已知形成多孔碳结构体的聚合物。

[0051] 可通过使用具有两种类型的PVDF溶液(或其他部分氟化的聚合物溶液)的同环(co-annular)喷丝头形成中空纤维不对称膜结构体。在双层中空纤维纺丝工艺中,可制备包含溶剂、非溶剂、和聚合物的聚合物溶液。对于芯部聚合物溶液,二甲基乙酰胺(DMAc)可用作溶剂且氯化锂(LiCl)和水的混合物可用作非溶剂。对于壳部聚合物溶液,二甲基乙酰胺和四氢呋喃的混合物可用作溶剂并且乙醇可用作非溶剂。对于芯部和壳部聚合物溶液两者,聚偏二氟乙烯可用作聚合物源。不对称的双层中空纤维可经由非溶剂相转化(phase inversion)技术产生,其被称为干喷湿淬火(wet quench)纺丝。前述聚合物溶液可被挤出通过喷丝头进入非溶剂淬火浴并且以所需的速度被进一步带到纺丝鼓(spinning drum)上。

[0052] 在多个方面中,中空纤维结构体中的壳部层和芯部层可被进一步加工以形成如上所述的第一层和第二层。合适的加工实例可包括交联聚合物和热解交联的聚合物。在进一步加工之前,芯部层可以是类似于多孔的膜结构体的或膜结构体的第二层的多孔层。在一些方面,芯部层的孔体积在进一步加工之前可以是至少约 $0.02\text{cm}^3/\text{g}$,其中孔体积对应于具有至少约20nm的中值孔径的孔。在进一步加工之前,壳部层可以是致密层,但是壳部层可具有不同于如上所述的第一层的孔结构。例如,当PVDF被用作聚合物时,壳部层在进一步加工之前可具有约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 或更小、或约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 或更小、或约 $30\text{m}^2/\text{g}$ 或更小的表面积(BET氮气吸附)。此类低表面积可表明由于孔受限的可用性,壳部层具有受限的渗透性。

[0053] 聚合物结构的交联

[0054] 在使用聚合物,比如由部分氟化的乙烯或丙烯形成的聚合物形成不对称膜结构体的方面,膜结构体可被交联。可使用适合交联第一致密(壳部)层和第二多孔(芯部)层两者的实用的交联方法。

[0055] 合适的交联方法的实例可以是将膜结构体浸入基于甲醇的交联溶液中。可通过在甲醇中溶解氢氧化钠和对苯二甲胺形成交联溶液。另外,氧化镁粉末可被添加至溶液作为HF吸收剂(sink)。膜结构体可被浸入溶液中并且在室温缓慢搅拌所需的时间,比如12小时至96小时。在一些方面,选择不同的交联试剂可导致选择性层中不同的最小中值孔径。

[0056] 在交联之前和/或之后,可对膜结构体(比如中空纤维结构体)进行溶剂交换和干燥。用于溶剂交换的合适流体的实例为甲醇和水。干燥工序的实例可以是在小于100kPa、或小于10kPa、或小于1kPa的压力下,在50℃和150℃之间的温度下干燥。

[0057] 聚合物膜结构体的热解

[0058] 在任何任选的交联后,聚合物膜结构体可被热解。热解聚合物膜结构体可将聚合物结构的至少一部分转化为更含碳的材料。换言之,可提高膜结构体中的碳对氢的比例。在热解之后,膜结构体的层可被称作多孔碳层。取决于孔径,选择性层可被替代地称作碳分子筛。

[0059] 可通过在惰性气氛中加热膜结构体进行热解,比如包括氮气和/或稀有气体(例如氩气)的气氛。气氛可具有减少的或最小化的氧气含量,比如小于50vppm、或小于10vppm。在热解期间,可根据所需的加热曲线(profile)在惰性气氛中加热膜结构体直到达到目标温度。用于热解的目标温度可在400℃至650℃之间。例如,热解温度可以是至少约400℃、或至少约450℃、或至少500℃、或至少550℃,和/或约650℃或更小、或约600℃或更小。目标温度可被保持一段时间,比如0.5小时至5小时。用于实现目标温度的加热曲线可以是任意实用的曲线。任选地,加热曲线可包括多个加热速率。例如,初始温度上升可以在较高的速率下,比如10℃/分钟,随着热解炉中的温度接近目标温度,温度上升减少至一个或多个更低的值。一般来说,温度上升速率范围可在0.1℃/分钟至25℃/分钟,其中温度上升速率如所期望的那样多,取决于所需的曲线的性质。任选地,可将加热曲线保持在不同于目标热解温度的一个或多个温度一段时间。

[0060] 制造不对称的结构体-多孔金属支撑体的实例

[0061] 在之前的实例中,通过使用双层纺丝方法(工艺)形成双层中空纤维结构体。另一用于制造不对称结构体的选择可是首先形成中空纤维结构体且随后添加涂层层以提供不对称的结构体。这可允许用于芯部或第一层以及额外的涂层的单独的加工条件,比如用于芯部层的更严苛条件或用于额外的涂层的更严苛条件。

[0062] 当通过首先形成中空纤维结构体且随后添加涂层形成不对称的结构体时,初始中空纤维结构体可对应于金属或金属强化的纤维结构体。例如,金属颗粒可与粘合剂、比如聚合物粘合剂混合,用于使用中空纤维纺丝系统进行挤出。可随后煅烧/烧结所产生的经挤出的中空纤维以去除粘合剂且形成多孔金属结构体。更一般地,可使用允许层或其他结构体的挤出(或其他的成形)的任意实用类型的工艺形成多孔金属结构体。例如,金属颗粒和聚合物粘合剂的混合物可被挤出以形成所需厚度的片材。该片材可随后如下描述的那样被煅烧以去除聚合物部分且形成具有(大致地)挤出的片材的形狀的多孔金属支撑结构体。随后可通过在多孔金属支撑结构体的片材上沉积所需的聚合物的涂层而形成不对称的结构体。作为另一实例,金属颗粒和聚合物粘合剂的混合物可被浇铸以形成具有所需形状的结构体,比如中空纤维形状。在煅烧/烧结以形成多孔金属结构体之后,聚合物的涂层可被添加至多孔金属结构体的表面以允许形成不对称膜结构体。

[0063] 合适的金属颗粒可包括,但不限于包括不锈钢、镍、铬、铜、银、金、铂、钯、以及它们的组合和/或由其组成的金属颗粒。金属颗粒可具有约2.0μm至约5.0μm的平均特征长度。对于大致为球形形状的颗粒,包括比如椭球或卵形的形状,特征长度可对应于颗粒沿所述颗粒的至少一个轴的长度。实例可包括球的直径或沿椭圆长轴的长度。对于具有不规则形状

和/或具有圆柱类型的形状(其中一个轴显著地大于另一个轴)的颗粒,特征长度可对应于与颗粒的任意取向相关的最大长度。注意到颗粒的特征长度可影响所产生的多孔金属多孔支撑体中的孔径。

[0064] 聚合物可以是用于金属颗粒的合适的粘合剂。合适的粘合剂的实例可包括,但不限于,如上所述的部分氟化的聚合物。金属颗粒相对粘合剂的量可以是允许金属颗粒和粘合剂的混合物的任意实用的量。在多个方面中,混合物中金属相对粘合剂的体积比和/或重量比可以是约0.5(粘合剂比金属多)至约5。金属和粘合剂的混合物可对应于前体组合物。

[0065] 在挤出或浇铸以形成中空纤维纤维、平坦的层或片材、或另一个挤出的/浇铸结构体后,可在合适的条件下煅烧和/或烧结挤出的/浇铸结构以形成多孔金属(膜)结构体。用于形成多孔金属结构体的烧结可对应于部分烧结。在煅烧期间,前体组合物的聚合物(或其他粘合剂)部分可被去除。在去除粘合剂期间和/或在去除粘合剂之后,可进行烧结以允许金属颗粒一起流动以形成多孔金属结构体。可任选地烧结多孔金属膜结构体额外的时间。所产生的多孔金属结构体可随后在随后的选择性层的沉积/形成期间以未改变的形式被基本上保留。多孔金属结构体可对应于最终双层膜结构体的第二或结构支撑层。在煅烧和/或烧结之后,多孔金属结构体可具有约0.5至约5.0 μm 的平均孔径。在煅烧和/或烧结之后,多孔金属膜结构体可具有第二或结构支撑层的如上所述的其他性质。

[0066] 煅烧和/或烧结挤出/浇铸结构体可在适合分解聚合物或其他粘合剂的温度下进行。用于煅烧和/或烧结的温度还可以适合用于烧结金属颗粒以形成连续膜结构体(即,多孔金属膜结构体)。在一些方面,可根据用于加热挤出的/浇铸结构体的单一的温度程序或曲线进行煅烧和烧结。在这样的方面中,烧结可用于指代用于聚合物/粘合剂分解的煅烧和金属颗粒的烧结两者。

[0067] 在分别进行煅烧和烧结工艺的方面中,煅烧温度可为约400 $^{\circ}\text{C}$ 至约800 $^{\circ}\text{C}$ 、或约450 $^{\circ}\text{C}$ 至约700 $^{\circ}\text{C}$ 。煅烧可在可促进分解聚合物或其他粘合剂的含氧的气氛中进行。可以适合分解或其他去除粘合剂的实用时间进行煅烧,比如约10分钟至约10小时、或约1小时至约8小时。在去除聚合物或其他粘合剂期间和/或在去除聚合物或其他粘合剂之后,可烧结金属颗粒以形成多孔金属结构体。烧结条件可包括温度约800 $^{\circ}\text{C}$ 至约1300 $^{\circ}\text{C}$ 、或约900 $^{\circ}\text{C}$ 至约1200 $^{\circ}\text{C}$ 。烧结气氛可以是含氧的气氛或惰性气氛,比如氮气或惰性气体气氛。烧结可进行约1小时至约24小时。注意到形成多孔金属膜结构体不需要高于金属熔点的烧结温度。任选地,烧结条件可基本上类似于煅烧条件。

[0068] 一种用于提高挤出的/浇铸结构体的温度的选项可以是根据温度程序或曲线提高挤出结构体的温度。温度程序可包括一系列程序步骤。作为实例,用于在1100 $^{\circ}\text{C}$ 温度烧结挤出层的程序可以约5 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的第一温度上升速率在50 $^{\circ}\text{C}$ 和200 $^{\circ}\text{C}$ 之间的温度开始。温度上升速率可随后降低至200 $^{\circ}\text{C}$ 和300 $^{\circ}\text{C}$ 之间的约1 $^{\circ}\text{C}$ /分钟。温度上升速率可随后提高至300 $^{\circ}\text{C}$ 和400 $^{\circ}\text{C}$ 之间的约5 $^{\circ}\text{C}$ /分钟。温度上升速率可随后降低至400 $^{\circ}\text{C}$ 和600 $^{\circ}\text{C}$ 之间的约1 $^{\circ}\text{C}$ /分钟。温度上升速率可随后提高至在600 $^{\circ}\text{C}$ 和1100 $^{\circ}\text{C}$ 之间的约5 $^{\circ}\text{C}$ 。当实现约1100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度时,温度可随后被保持所需的一段时间,比如约60时间。当然,可使用上升速率、用于改变上升速率的温度、最终温度、和/或在最终温度的时间长度的其他组合。另外或替代地,在实现最终温度之前,还可包括一个或多个额外的温度平台(即,上升速率约0 $^{\circ}\text{C}$ /分钟)。可将这样的平台保持实用或所需的时间长度。另外或替代地,温度程序的最终温度可低于之前在温度程

序中实现的温度。

[0069] 在形成多孔金属结构体之后,可在多孔金属结构体上形成聚合物层,比如通过沉积。沉积的聚合物层可变为双层膜结构体的选择性层。不受任何特定理论的束缚,据信因为多孔金属结构体可提供结构上和化学上稳定的支撑层,用于形成选择性层的条件可以是较不严苛的。另外,来自支撑层的支撑可潜在地协助选择性层在形成选择性层期间保持结构完整性。这些特征(特点)可允许使用可能不适合直接形成如上所述的双层中空纤维结构聚合物形成选择性层。例如,聚酰亚胺材料比如**Matrimid®**聚合物可适合在多孔金属支撑层上形成选择性层。因为多孔金属结构体事先被煅烧,多孔金属结构体可在形成碳膜孔网络期间提供对选择性聚合物层的支撑。例如,形成不对称的中空纤维结构体的一个潜在的困难可为选择性层在中空纤维结构最终退火/热解之前可塑化和崩溃(collapse)。交联可帮助避免这样的结果,但对使用在交联后形成合适的选择性层的聚合物的需要可限制可形成的选择性层的类型。使用多孔金属膜支撑体可使得选择性(聚合物)层能够在选择性层退火/热解期间塑化和崩溃以形成碳膜同时保持适当薄以充当选择性层。这可允许在选择性层中使用未交联的聚合物,只要未交联的聚合物可形成具有稳定的孔网络的碳膜结构体。

[0070] **Matrimid®**聚合物可被用来形成具有大致3-4埃尺寸的孔网络的选择性层。用于形成选择性层的合适的聚合物其他实例可包括,但不限于,聚酰亚胺聚合物(比如**Matrimid®**5218,可从Ciba Specialty Chemicals获得),聚酰胺-酰亚胺聚合物(比如**Torlon®**聚合物,可从Solvay Specialty Polymers获得),聚醚酰亚胺聚合物(比如**Ultem®**树脂,可从SABIC获得),和部分或全部氟化的聚乙烯和/或聚丙烯聚合物(或共聚物),比如聚偏二氟乙烯或聚四氟乙烯。更一般地,合适的聚合物可包括玻璃状聚合物,具有高本征微孔性的聚合物,和/或当交联的聚合物暴露于热解条件时已知形成多孔碳结构体的聚合物。

[0071] 在多孔金属结构体上沉积聚合物层的一个选择可以是使用浸涂工艺(方法)。多孔金属结构体可被浸入含有用于选择性层所需的聚合物的聚合物溶液中。多孔金属结构体可随后以实用的速率取出以允许在多孔金属膜结构体上形成所需厚度的涂层。在一些方面,用于浸涂的实用拉出速率可对应于约1cm/秒至约10cm/秒。作为实例,对应于中空纤维的多孔金属结构体可具有通过浸涂沉积在中空纤维外部的聚合物层。中空纤维的末端可对应于封闭末端。封闭末端可通过任意实用的方法形成,比如通过以物理方式用环氧树脂或其他密封材料封闭末端。中空纤维可以封闭末端开始浸入聚合物溶液,使得涂层在中空纤维纤维的外部形成。

[0072] 在多孔金属结构体上形成的涂层可随后被干燥和/或热解以形成选择性层。干燥可对应于任选的初始工艺,其中在约100℃或更小的温度下和任选地在小于约100kPa绝对压力的压力下将溶剂从涂层中去除。可通过在惰性气氛中,比如包括氮气和/或稀有气体(例如氩气)的气氛中加热膜结构体进行热解。气氛可具有减少的或最小化的氧含量,比如小于50vppm、或小于10vppm。在热解期间,可在惰性气氛中根据所需的加热曲线加热膜结构体直到实现目标温度。用于热解的目标温度可在400℃至650℃之间。例如,热解温度可为至少约400℃、或至少约450℃、或至少500℃、或至少550℃,和/或约650℃或更小、或约600℃或更小。目标温度可保持一段时间,比如0.5小时至5小时。用于实现目标温度的加热曲线可以是任何实用的曲线。任选地,加热曲线可包括多种加热速率。例如,初始温度上升可以在

较高的速率,比如10℃/分钟,随着热解炉中的温度接近目标温度,温度上升减少至一个或多个更低的值。一般来说,温度上升速率范围可在0.1℃/分钟至25℃/分钟,其中温度上升速率如所期望的那样多,取决于所需的曲线的性质。任选地,可将加热曲线保持在不同于目标热解温度的一个或多个温度一段时间。

[0073] 作为实例,在500℃用于热解的温度程序可在50℃和250℃之间的温度下以约10℃/分钟的第一温度上升速率开始。温度上升速率可随后降低至在200℃和485℃之间的约4℃/分钟。温度上升速率可随后被进一步降低至在485℃和500℃之间约0.2℃/分钟。当实现约500℃的温度时,可随后将温度保持一段所需时间,比如约120分钟。当然,可使用上升速率、用于改变上升速率的温度、最终温度、和/或在最终温度下的时间长度的其他组合。另外或替代地,在实现最终温度之前,还可包括一个或多个额外的温度平台(即,上升速率约0℃/分钟)。可将这样的平台保持实用或所需的时间长度。另外或替代地,温度程序的最终温度可低于之前在温度程序中实现的温度。

[0074] 涂层的热解可导致形成不对称膜结构体。不对称膜结构体可基本上没有中孔缺陷。用于表征不对称膜结构体的中孔缺陷的一个选择可以是在恒定压力气体渗透系统中测定He和N₂渗透性的相对速率。例如,单组份气相渗透数据可在约100psi绝对压力(~700kPa绝对压力)的膜上游压力和约35℃的温度下收集。可随后对两种不同组分测定单组份气相渗透速率,比如He和N₂。He渗透速率对N₂渗透速率的比例可随后与He/N₂在约3.7的低压下渗透通过大孔的Knudsen选择性进行比较。在多个方面中,不对称膜结构体的He对N₂的渗透速率比例可以是至少约8.0、或至少约10、或至少约12,比如高达约100或更高。

[0075] 用于表征不对称膜结构体的另一种选择可基于单组份液相渗透。例如,可用于渗透的感兴趣的液体浸渍和/或填充不对称膜结构体。不对称膜结构体的选择性层侧可随后使用液体以恒定压力的加压。在加压期间,将加压速率限制至小于一个阈值、比如小于约200kPa/分钟可为理想的,以减小或最小化膜在加压期间失效的可能性。可随后随着时间推移测量在压力下的稳态通量以测定液体的液相渗透速率。

[0076] 作为实例,可按如上所述的那样挤出用于不锈钢多孔纤维基材的前体结构体(金属颗粒加粘合剂)。挤出可包括使结构体穿过/挤出通过毛细石英管以获得直的不锈钢基材。前体结构可在~600℃煅烧~30分钟以从聚合物粘合剂去除碳同时使氧化最小化。更一般地,可选择用于进行煅烧的完整温度曲线使得不锈钢结构的整体收缩率(长度和直径)为约65%。所产生的不锈钢基材可随后按照如上所述的那样被浸涂。在浸涂前,基材可用非极性(中性)溶剂预浸。浸涂溶液可对应于,例如,在约70重量%的溶剂比如四氢呋喃中含有约18重量%PVDF的溶液。可在升高的温度下进行浸涂,比如50℃至100℃。在浸涂之后,可在类似的升高的温度下进行水洗。在基材上形成的PVDF层可随后被交联,如上所述的那样。在从交联环境中取出结构体后,可通过用温暖的去离子水冲洗该结构体多次来清洗该结构体以去除过量的碱。这可避免不锈钢基材暴露于酸性环境。最后,交联的聚合物结构体可暴露于如上所述的热解条件以形成不对称膜结构体,其中选择性层对应于热解期间形成的碳膜并且基材或支撑层对应于不锈钢层或结构体。

[0077] 碳氢化合物逆向渗透

[0078] 如本发明描述的不对称的膜可基于碳氢化合物逆向渗透用于进行膜分离。碳氢化合物逆向渗透一般是指选择性膜分离,其中对含有至少两种碳氢化合物或含碳氢的组分的

碳氢化合物液体进行分离。含碳氢的组分是指含有碳和氢的化合物,其还可含有杂原子,比如氧或氮。在一些方面,含碳氢的化合物被定义为包括具有高达大致相当数目的碳原子和杂原子(即不同于碳或氢的原子)的化合物。具有大致相同数目的碳原子和杂原子的含碳氢的化合物的实例可包括,但不限于,糖和/或其他碳水化合物。在一些替代方面中,在逆向渗透或正向渗透分离中用作组分的含碳氢的化合物可被限制为杂原子比碳原子少的含碳氢的化合物。

[0079] 执行该工艺(方法)使得被分离的碳氢化合物或含碳氢的组分在进料和渗透物两者中都为液相。在本发明中,逆向渗透方法被定义为这样的方法,该方法使得对于沿着膜的长度的至少一个位置,被分离的碳氢化合物分子(和/或含碳氢的分子)在进料和渗透物两者中都为液相。在一些方面,在进料中可存在其他组分,其取决于浓度、温度、和压力,可在进料或渗透物中产生两相液/气混合物。可存在的非碳氢化合物或含碳氢的气态分子物质的实例包括氢气、氮气、二氧化碳、一氧化碳、硫化氢。其他轻质碳氢化合物组分比如甲烷、乙烷、乙烯、丙烷或丁烷,取决于压力、温度和浓度可在进料或渗透物中产生两相液/气混合物。另一种可存在的非碳氢化合物为水或水蒸汽。

[0080] 基于无定型的孔网络相互连通的性质,孔网络的具有最小中值孔径的实质孔径峰可确定可穿过选择性层的化合物的有效尺寸。具有小于孔网络的最小中值孔径的分子尺寸的第一组分可选择性地穿过膜结构的选择性层,同时具有大于最小中值孔径的分子尺寸的第二组分可以减少的或最小化的量穿过选择性层。

[0081] 在碳氢化合物逆向渗透中,基于分子尺寸差别,将第一碳氢化合物(或含碳氢的)组分与第二碳氢化合物(或含碳氢的)组分分离。不受任何特定理论的束缚,据信基于相互连通的无定型的孔网络的性质,渗透物质具有通过网络的多个扩散路径,因此使得较快/较小的扩散分子能够超越(pass)较慢/较大的分子通过较大的孔或通过相连接的替代途径。这与结晶孔结构相反,在结晶孔结构中孔通道可由于较慢的扩散/较大的分子而变得堵塞。这样的对比在液相分离中是特别重要的,其中孔满载渗透物质。

[0082] 为了进行逆向渗透分离,膜结构的进料侧的压力可以是足够大的以克服“渗透压”、或可倾向导致更高纯度的溶液以使材料跨过膜转移至较低纯度的溶液的驱动力。在低于渗透压的压力下,跨过膜转移的渗透物的量可为受限制的。碳氢化合物(或含碳氢的)组分的渗透压可取决于在向所述膜的进料中组分的性质和组分的浓度。用于克服渗透压的合适的进料压力的实例可以是至少约30巴(3.0MPa)、或至少约35巴(3.5MPa)、或至少约40巴(4.0MPa)、或至少约50巴(5.0MPa),和/或高达约200巴(20MPa)或更小、或约170巴(17MPa)或更小、或约150巴(15MPa)或更小。

[0083] 在选择性碳氢化合物逆向渗透中,渗透物中的至少一种碳氢化合物和/或含碳氢的组分的液相摩尔分数可大于进料中的至少一种碳氢化合物和/或含碳氢的组分的液相摩尔分数。在一些方面,当进料中的摩尔浓度范围为0.1%至10%时,在液相中的该组分的摩尔分数在渗透物中可大至少200%;当进料中的摩尔浓度范围为10%至20%时,在液相中的该组分的摩尔分数在渗透物中可大至少100%;当进料中的摩尔浓度范围为20%至40%时,在液相中的该组分的摩尔分数在渗透物中可大至少75%;当进料中的摩尔浓度范围为40%至60%时,在液相中的该组分的摩尔分数在渗透物中可大至少50%;当进料中的摩尔浓度范围为60%至80%时,在液相中的该组分的摩尔分数在渗透物中可大至少20%;且当进料

中的摩尔浓度范围为80%至90%时,在液相中的该组分的摩尔分数在渗透物中可大至少10%。优选地,当进料中的摩尔浓度范围为0.1%至10%时,在液相中的该组分的摩尔分数在渗透物中可大至少500%且当进料中的摩尔浓度范围为10%至20%时,在液相中的该组分的摩尔分数在渗透物中可大至少250%。

[0084] 膜性能的另一度量可以是进料中一对碳氢化合物或含碳氢的组分的选择性。二元选择性被定义为它们在流出膜组件的渗透物中的摩尔浓度比例除以进料中的浓度。对于一对分子A和B,可选择分子使得选择性大于或等于1,其中:

[0085] 选择性 = $[x_A(\text{渗透物}) / x_B(\text{渗透物})] / [x_A(\text{进料}) / x_B(\text{进料})]$

[0086] 其中 $x_A(\text{渗透物})$ 为A在渗透物中的摩尔分数, $x_B(\text{渗透物})$ 为B在渗透物中的摩尔分数, $x_A(\text{进料})$ 为A在进料中的摩尔分数,且 $x_B(\text{进料})$ 为B在进料中的摩尔分数。优选膜以逆向渗透方法运行使得存在至少一对碳氢化合物和/或含碳氢的组分,其选择性大于2、或5、或10、或20、或40、或100。这可使用这样的膜实现:a)膜的最小中值孔径在可分离分子A和B的范围内,b)膜具有低缺陷密度,和c)可以提供用于选择性渗透的热力学驱动的足够高的跨膜压力运行的膜。跨膜压力可以是至少约10巴、或至少约20巴、或至少约50巴、或至少约100巴。任选地但优选地,进料跨过膜的流速可以是足够快的使得选择性分离会在合理的商业时间尺度上发生。

[0087] 对于碳氢化合物逆向渗透,进料在大于渗透物被排出的压力至少2巴的压力下可流过膜。更优选进料处于大于渗透物压力至少5巴的压力、或大于渗透物压力至少10巴的压力、或大于渗透物压力至少50巴的压力、或大于渗透物压力至少100巴的压力、或大于渗透物压力至少200巴的压力。优选随着跨膜压力(进料和渗透物之间的压力差)从2巴提高至5巴、或从2巴提高至10巴、或从2巴提高至20巴、或从2巴提高至100巴,被选择性地运输通过膜的分子物质的通量提高。

[0088] 如上注意到的和定义的,在逆向渗透分离中,被分离的碳氢化合物和/或含碳氢的物质在沿着膜长度的至少一个点的膜的进料和渗透物两侧的液相中。在一种运行模式中,被分离的碳氢化合物或含碳氢的物质在被引入至膜组件的进料的液相中并且至少一种被分离的物质主要在被排出膜组件的渗透物的液相中。渗透物中的压力可以是足够高的,使得碳氢化合物物质在沿着膜的渗透物一侧的至少一个点处于液相中。渗透物压力可以是0.25巴绝对压力或更高。在一种运行模式中,渗透物压力可以在1至5巴绝对压力的范围内,其可减少、最小化、或消除在膜的渗透物一侧对于真空的需求。

[0089] 在多个方面中,用于碳氢化合物逆向渗透分离的温度可以是约0℃至约300℃的任意实用温度。用于给定的分离的温度可取决于渗透物组分的性质和滞留物的性质。取决于该方面,分离温度可为约0℃至约100℃、或约50℃至约150℃、或约100℃至约200℃、或约150℃至约250℃、或约200℃至约300℃。替代地,分离温度可为至少约0℃、或至少约25℃、或至少约50℃、或至少约75℃、或至少约100℃、或至少约125℃、或至少约150℃、或至少约175℃、或至少约200℃,和/或约300℃或更小、或约275℃或更小、或约250℃或更小、或约225℃或更小、或约200℃或更小、或约175℃或更小、或约150℃或更小、或约125℃或更小、或约100℃或更小。

[0090] 如上所述,膜结构体的无定型的孔网络可允许在逆向渗透条件下分离。膜结构体的另一考虑可以是提供足够的结构稳定性以保持膜结构体在逆向渗透条件下的完整性。膜

结构体的至少一部分结构支撑可由第二多孔层提供。任选地,可通过使用额外的非膜材料提供额外的支撑以支撑或包装膜结构体。

[0091] 提供额外的结构完整性另一种选择可以是使用中空纤维膜结构体。中空纤维膜结构体的环状性质可允许膜结构体为自支撑的。在构造的一种实例中,多个中空纤维膜结构体可位于分离体积中。用于分离的进料可被引入到该体积中。来自膜分离的渗透物可进入中空纤维膜的中空通道(bore)。中空纤维的通道内的渗透物可随后被运出分离体积。

[0092] 水逆向渗透分离和其他涉及无机组分的分离

[0093] 如本发明描述的不对称的膜可用于进行基于渗透的膜分离,比如水逆向渗透或水正向渗透。水逆向渗透和/或正向渗透一般是指选择性膜分离,其中对含有至少一种除了水之外的组分的含水(液体)混合物进行分离。额外的组分可对应于离子组分,酸性组分,和/或含碳氢的组分。因为本发明的膜与聚合物型膜相比具有增强的化学稳定性,潜在地可进行多种含水分离。

[0094] 在一些分离中,基于离子组分的较大的“净离子直径”,可将水与溶解在水中的离子组分分离。例如,水逆向渗透可用于从盐水、半咸(brackish)水、和/或含氯的水生产饮用水。这初始来看可显得令人惊奇,因为水分子的有效直径可显得大于钠离子或氯离子。然而,含水溶液中的离子物质不能被典型地以单独的离子运输跨过膜,比如以单独的 Na^+ 或 Cl^- 离子的形式。相反,含水溶液中的离子物质可典型地具有大量数目的额外的水分子与离子配位以便使离子电荷稳定化。离子与使离子稳定化的配位水分子一起可被称作水合离子。为了使水合离子穿过膜,离子和使离子稳定化的配位水分子两者可被要求一起穿过。水合离子的有效直径可显著地大于离子自身的尺寸。结果是,可基于单独的水分子和以水稳定化的离子的尺寸之间的尺寸差通过逆向渗透使水与多种类型的离子化合物分离。例如,多种水合离子的尺寸可以是至少约6.0埃,使得具有约3.0埃至约6.0埃的最小实质孔径的选择性层可适合用于逆向渗透分离,比如至少约3.5埃、或至少约4.0埃、或至少约4.5埃、或至少约5.0埃和/或约6.0埃或更小、或约5.5埃或更小、或约5.0埃或更小、或约4.5埃或更小。特别地,可使用具有约3.0埃至约6.0埃、或约4.0埃至约6.0埃、或约3.5埃至约5.5埃的最小实质孔径的选择性层进行水与多种类型水合离子的逆向渗透分离。类似类型的选择性层可允许将水与碳氢化合物和/或含碳氢的化合物分离。

[0095] 除了将水与氯化钠分离以外,逆向渗透和/或正向渗透可更一般地被用来将水与多种离子化合物/水合离子分离。其他实例可包括,但不限于,将水与酸,比如硫酸、硝酸、盐酸、有机酸、和/或其他酸分离。还其它实例可对应于将水与多种其他类型的在水中解离的盐分离。将水与多种类型的酸/盐/其他离子化合物分离可基于使用这样的选择性层,其最小实质孔径足够大以允许运输水(例如,大于约3.0埃)且足够小以减少、最小化、或排除酸/盐/其他离子化合物和/或由酸/盐/其他离子化合物在含水溶液中形成的对应的水合离子的运输。另外或替代地,将水与多种类型的碳氢化合物/含碳氢的化合物分离可基于使用这样的选择性层,其最小实质孔径足够大以允许运输水(例如,大于约3.0埃)且足够小以减少、最小化、或排除碳氢化合物和/或含碳氢的化合物的运输。

[0096] 为了进行逆向渗透分离,膜结构进料侧的压力可以是足够大的以克服“渗透压”、或可倾向导致更高纯度的溶液使材料跨过膜转移至较低纯度的溶液的驱动力。在低于渗透压的压力下,跨过膜转移的渗透物的量可为受限制的。对水的渗透压可取决于含水溶液中

离子化合物的性质和浓度,其中较低的离子化合物浓度对应于较低的渗透压。作为实例,海水可典型地具有约35g/L、或约3.5重量%的总盐浓度(NaCl加其他盐)。对海水的渗透压可典型地为大于约20巴表压(~ 2.0 MPa表压),例如约23巴表压(~ 2.3 MPa表压)至约26巴表压(~ 2.6 MPa表压)。为了对海水进行水逆向渗透分离,可使用大于渗透压的压力,比如至少约2.0MPa表压、或至少约2.6MPa表压的压力。在水逆向渗透期间的分离速率可通过提高分离工艺的进料压力而被提高。实用的进料压力可以是大致为渗透压两倍的压力。因此,至少约4.0MPa表压、或至少约4.5MPa表压、或至少约5.0MPa表压的进料压力可为合适的。

[0097] 另外或替代地,水逆向渗透可用于将水与碳氢化合物/含碳氢的化合物分离。在一些分离中,可基于溶解在水中的碳氢化合物/含碳氢的组分的较大的分子直径分离水。在一些分离中,碳氢化合物/含碳氢的组分可对应于溶液的大多数,其中基于分子直径被分离的水是少量或痕量的。可执行所述方法使得被分离的水/含碳氢的组分在进料和渗透物两者中都在液相中。

[0098] 用于水逆向渗透分离而克服渗透压的合适的进料压力的实例可取决于水相对于进料中存在的其他组分的相对浓度。在一些方面,包括占大多数的碳氢化合物和/或含碳氢的组分进料还可包括水。水的量可仅对应于痕量,比如小于约1重量%、或小于约0.1重量%、或可存在大量的水,比如约0.1重量%至约30重量%、或约0.1重量%至约20重量%、或约约1.0重量%至约10重量%。在这样的方面中,水逆向渗透分离可对应于将相对较小的水与较大浓度的一种或多种排除的组分分离。这可导致显著的渗透压。为了得到大于渗透压的进料压力以允许分离发生,还可提高进料压力。用于低水含量进料的水逆向渗透分离而克服渗透压的合适的进料压力的实例可以是至少约100巴表压(~ 10 MPa表压)、或至少约150巴表压(~ 15 MPa表压)、或至少约200巴表压(~ 20 MPa表压)、或至少约250巴表压(~ 25 MPa表压),和/或约400巴表压(~ 40 MPa表压)或更小、或约350巴表压(~ 35 MPa表压)或更小、或约300巴表压(~ 30 MPa表压)或更小、或约250巴表压(~ 25 MPa表压)或更小。特别地,用于低水含量进料的水逆向渗透分离的进料压力可为约10MPa表压至约40MPa表压、或约10MPa表压至约25MPa表压、或约20MPa表压至约40MPa表压。

[0099] 在一些方面,包括占大多数的水的进料还可包括离子组分和/或碳氢化合物/含碳氢的组分,还可包括水。除了水之外的组分的浓度可对应于仅痕量,比如小于约1重量%、或小于约0.1重量%、或可存在大量的除水以外的组分,比如约0.1重量%至约30重量%、或约0.1重量%至约20重量%、或约约1.0重量%至约10重量%。在这样的方面中,水逆向渗透分离可对应于分离相对稀的水溶液以形成具有仍较高的水浓度的渗透物。用于高水含量进料的水逆向渗透分离而克服渗透压的合适的进料压力的实例可以是至少约10巴表压(1.0MPa表压)、或至少约15巴表压(~ 1.5 MPa表压)、或至少约20巴表压(~ 2.0 MPa表压)、或至少约25巴表压(~ 2.5 MPa表压)、或至少约30巴表压(3.0MPa表压),和/或高达约100巴表压(~ 10 MPa表压)或更小、或约70巴表压(~ 7.0 MPa表压)或更小、或约50巴表压(~ 5.0 MPa表压)或更小。特别地,用于水逆向渗透分离的进料压力可为约10巴表压(~ 1.0 MPa表压)至约100巴表压(~ 10 MPa表压)、或约15巴表压(~ 1.5 MPa表压)至约70巴表压(~ 7.0 MPa表压)、或约10巴表压(~ 1.0 MPa表压)至约50巴表压(~ 5.0 MPa表压)。

[0100] 更一般地,用于水逆向渗透分离而克服渗透压的合适的用于进料的进料压力的实例可以是至少约10巴表压(1.0MPa表压)、或至少约15巴表压(~ 1.5 MPa表压)、或至少约20

巴表压(~2.0MPa表压)、或至少约25巴表压(~2.5MPa表压)、或至少约30巴表压(3.0MPa表压)、或至少约35巴表压(3.5MPa表压)、或至少约40巴表压(4.0MPa表压)、或至少约50巴表压(5.0MPa表压),和/或高达约200巴表压(20MPa表压)或更小、或约170巴表压(17MPa表压)或更小、或约150巴表压(15MPa表压)或更小。特别地,用于水逆向渗透分离的进料压力更一般地可为约15巴表压(~1.5MPa表压)至约200巴表压(~20MPa表压)、或约40巴表压(~4.0MPa表压)至约200巴表压(~20MPa表压)、或约50巴表压(~5.0MPa表压)至约150巴表压(~15MPa表压)。

[0101] 在水逆向渗透中,渗透物中的水的液相摩尔分数可大于进料中的水的液相摩尔分数。在一些方面,当进料中的摩尔浓度范围为0.1%至10%时,在液相中的水的摩尔分数在渗透物中可大至少200%;当进料中的摩尔浓度范围为10%至20%时,在液相中的水的摩尔分数在渗透物中可大至少100%;当进料中的摩尔浓度范围为20%至40%时,在液相中的水的摩尔分数在渗透物中可大至少75%;当进料中的摩尔浓度范围为40%至60%时,在液相中的水的摩尔分数在渗透物中可大至少50%;当进料中的摩尔浓度范围为60%至80%时,在液相中的水的摩尔分数在渗透物中可大至少20%;且当进料中的摩尔浓度范围为80%至90%时,在液相中的水的摩尔分数在渗透物中可大至少10%。优选地,当进料中的摩尔浓度范围为0.1%至10%时,在液相中的水的摩尔分数在渗透物中可大至少500%;且当进料中的摩尔浓度范围为10%至20%时,在液相中的水的摩尔分数在渗透物中可大至少250%。

[0102] 膜性能的另一度量可以是水相对于进料中其他化合物的膜选择性。在多个方面中,膜可以逆向渗透方法运行,使得存在至少一种水合离子/含碳氢的化合物,其选择性为至少2、或至少5、或至少10、或至少20、或至少40、或至少100。这可使用这样的膜实现,a)膜的孔径在可将水与水合离子/含碳氢的化合物分离的范围内,b)膜具有低缺陷密度,和c)可以提供用于选择性渗透的热力学驱动的足够高的跨膜压力运行。跨膜压力可为至少约10巴表压(~1.0MPa表压)、或至少约20巴表压(~2.0MPa表压)、或至少约50巴表压(~5.0MPa表压)、或至少约100巴表压(~10MPa表压)。任选地但优选地,进料跨过膜的流速可以是足够快的使得选择性分离会在合理的商业时间尺度上发生。

[0103] 对于水逆向渗透,进料在大于渗透物被排出的压力至少约2巴表压(~0.2MPa表压)的压力下可流过膜。更优选地,进料可处于大于渗透物压力至少约5巴表压(~0.5MPa表压)的压力、或大于渗透物压力至少约10巴表压(~1.0MPa表压)的压力、或大于渗透物压力至少约50巴表压(~5.0MPa表压)的压力、或大于渗透物压力至少约100巴表压(~10MPa表压)的压力、或大于渗透物压力至少200巴表压(~20MPa表压)的压力。优选随着跨膜压力(进料和渗透物之间的压力差)从~0.2MPa表压提高至~0.5MPa表压、或从~0.2MPa表压提高至~1.0MPa表压、或从~0.2MPa表压提高至~2.0MPa表压、或从~0.2MPa表压提高至~10MPa表压,通过膜运输的水的通量提高。

[0104] 如上注意到的和定义的,在逆向渗透分离中,被分离的水可在沿着膜长度的至少一个点的膜的进料和渗透物两侧上的液相中。渗透物压力可以是0.25巴绝对压力(~25kPa绝对压力)或更高。在一种运行模式中,渗透物压力可在1.0至5.0巴绝对压力(~0.1MPa绝对压力至~0.5MPa绝对压力)的范围内,其可减少、最小化、或消除在膜的渗透物一侧对真空的需求。在多个方面中,用于水逆向渗透分离的温度可以是约4℃至约90℃的任意实用温度。

[0105] 所属领域技术人员会认识到上述用于水逆向渗透的条件和考虑还可应用于许多实例中以基于正向渗透而分离。

[0106] 可通过水逆向渗透(和/或正向渗透)促进的分离实例可包括,但不限于:i)水纯化:这包括但不限于从盐水、半咸水、或含氯的水生产饮用水。ii)从含水的酸去除水以浓缩酸。这样的实例是浓缩硫酸。iii)从产生作为副产物的水的碳氢化合物转化过程去除水,比如来改进所产生的碳氢化合物转化产物的纯度。iv)醇/水分离,比如可允许比可经由蒸馏实现的高的醇纯度。v)从来自发酵或生物转化工艺的产物流去除水,比如来改进发酵和/或生物转化产物的纯度。

[0107] 另外或替代地,可将碳氢化合物和/或含碳氢的化合物与不同于水的无机化合物分离。将碳氢化合物/含碳氢的化合物与无机化合物(包括水合无机离子)分离可在水的存在下发生,或分离环境可包括低量或痕量的水、或分离环境可以是无水的。出于使用多孔膜或其他多孔分离结构分离的目的,如本发明描述的无机化合物可包括,但不限于,酸、盐、其他化合物、与一种或多种配体(包括有机和/或无机配体)络合的金属、和/或具有100埃或更小的有效尺寸的其他化合物。与一种或多种配体络合的金属的实例可以是均相催化剂。

[0108] 用于将碳氢化合物/含碳氢的化合物与无机化合物分离的温度可对应于如上所述的用于碳氢化合物逆向渗透(和/或正向渗透)的条件。用于含碳氢的化合物/无机化合物逆向渗透分离的合适的进料压力的实例可以是至少约10巴表压(1.0MPa表压)、或至少约15巴表压(~1.5MPa表压)、或至少约20巴表压(~2.0MPa表压)、或至少约25巴表压(~2.5MPa表压)、或至少约30巴表压(3.0MPa表压)、或至少约35巴表压(3.5MPa表压)、或至少约40巴表压(4.0MPa表压)、或至少约50巴表压(5.0MPa表压)、和/或高达约200巴表压(20MPa表压)或更小、或约170巴表压(17MPa表压)或更小、或约150巴表压(15MPa表压)或更小。特别地,进料压力可为约15巴表压(~1.5MPa表压)至约200巴表压(~20MPa表压)、或约40巴表压(~4.0MPa表压)至约200巴表压(~20MPa表压)、或约50巴表压(~5.0MPa表压)至约150巴表压(~15MPa表压)。可进行分离以产生富含含碳氢的化合物或无机化合物的渗透物,取决于化合物的相对分子尺寸。

[0109] 碳膜分离的应用

[0110] 多种碳氢化合物分离可潜在地按照如本发明描述的碳氢化合物逆向渗透分离进行。潜在的分离的实例包括,但不限于:

[0111] 1)将对二甲苯与邻二甲苯和间二甲苯分离。如下所述,对二甲苯具有约5.8埃的分子直径,而邻二甲苯和间二甲苯具有约6.8埃的直径。如下的膜可被用于此类分离,膜的选择性层的最小实质孔径在这些分子直径值之间,比如最小实质孔径约6.0埃至约6.5埃、或约6.0埃至约7.0埃、或约6.0埃至约6.8埃。

[0112] 2)将对二甲苯与对二乙苯分离。在用于将对二甲苯与其他C₈化合物分离的模拟移动床分离器中,在脱附期间对二乙苯被用来替换床中的对二甲苯。虽然该分离可通过蒸馏进行,但是逆向渗透分离可允许从对二乙苯脱附剂回收额外的对二甲苯。对二甲苯具有约5.8埃的分子直径,而对二乙苯具有约6.7埃的分子直径。如下的膜可被用于此类分离,膜的选择性层的最小实质孔径在这些分子直径值之间,比如最小实质孔径约6.0埃至约7.0埃(或约6.0埃至约6.8埃)。

[0113] 3)支化的石蜡对直链的石蜡以及单支化的石蜡从多支化的石蜡中。例如,可将2,

2,4-三甲基戊烷(辛烷值相对较高的化合物)与异丁烷、或其他碳氢化合物物流分离。2,2,4-三甲基戊烷可对应于来自用于生产烷基化汽油的烷基化反应的期望的产物。为了驱动该反应,可经常使用过量的异丁烷进行烷基化反应。用于将2,2,4-三甲基戊烷和/或其他期望的烷基化汽油产物与烷基化反应物分离的常规方法可涉及能量密集的蒸馏塔。相反,如本发明描述的膜分离可允许基于分子直径将烷基化汽油产物与烷基化反应物分离。作为另一实例,可将异丁烷与含石蜡或烯烃的物流分离。可基于化合物的相对尺寸选择用于将支化的石蜡与直链的石蜡分离、或用于将单支化的石蜡与多支化的石蜡分离的膜。作为潜在的分选实例,2,2,4-三甲基戊烷具有约6.3埃的分子直径。异丁烷具有约4.9埃的分子直径。几种小型正构石蜡,比如正庚烷和正丁烷,可具有约4.3埃的分子直径。为了将2,2,4-三甲基戊烷与异丁烷分离,具有大致在这些分子直径值之间的最小实质孔径的选择性层可为合适的,比如最小实质孔径约5.1埃至约6.6埃(或约5.1埃至约6.4埃)。为了将支化的石蜡比如异丁烷与小型正构石蜡比如正丁烷分离,具有约4.5埃至约5.2埃(或约4.5埃至约5.0埃)的最小实质孔径的选择性层可为合适的。

[0114] 4) 将正庚烷(或其他 C_4 - C_{10} 正构石蜡)与甲苯分离。小型正构石蜡(C_4 - C_{10})的辛烷值与类似尺寸的碳氢化合物比如甲苯相比可以是相对较低的。单环芳族结构比如甲苯可通常具有约5.8埃或更大的分子直径。因此,具有约4.5埃至约6.1埃(或约4.5埃至约5.9埃)的最小实质孔径的选择性层可适合用于将小型正构石蜡与多种单环芳族化合物分离。

[0115] 5) 将 C_4 - C_8 石蜡或烯烃与 C_{10} - C_{20} 石蜡或烯烃分离。由于较大的碳氢化合物主要处于不同于相对直链的构象,随着脂族碳氢化合物的链长度提高,分子尺寸开始提高。

[0116] 6) 乙醇与多种汽油组分。虽然乙醇含有杂原子(氧),其是可根据本发明描述的逆向渗透方法分离的含碳氢的化合物。当被用作燃料时,乙醇可对应于辛烷值相对较高的组分。将乙醇与其他汽油组分分离可允许选择性分离汽油的高辛烷部分。这可允许,例如,形成较高辛烷的燃料储存器,较高辛烷的燃料可按照需要被输送至高压压缩比发动机。乙醇具有约4.5埃的分子直径。使用具有约4.7埃至约6.1埃(或约4.7埃至约5.9埃)的最小实质孔径的选择性层,可将乙醇与较高、较低的辛烷值组分(比如单环芳族化合物)分离。在此类分离期间,汽油的一些其他小分子直径组分也可随着乙醇一起被分离出来。

[0117] 7) 将支化的烯烃与碳氢化合物混合物分离。在此类分离中,支化的烯烃为滞留物且直链的石蜡和/或直链的烯烃流向渗透物。

[0118] 8) 分离烯烃/石蜡混合物。可通过碳氢化合物逆向渗透分离直链的烯烃/石蜡混合物比如乙烷/乙烯、或丙烷/丙烯、或正丁烷/正丁烯。分离中的选择性可来自分子动力学直径的差别,其大约为0.5埃。这些混合物可处于充分的压力和足够低的温度。使用具有3.2和4.2埃之间的孔径的膜,直链的烯烃可选择性地优先于直链的石蜡渗透通过膜。

[0119] 9) 将酮与碳氢化合物混合物分离。酮在工业上被生产并且具有作为溶剂,聚合物前体、和药物的用途。一些工业上使用的和/或重要的酮为丙酮、甲基乙基酮和环己酮。在工业上,最重要的常见的生产技术涉及碳氢化合物的氧化,通常用空气。例如,可通过环己烷的有氧氧化生产环己酮。在形成环己酮之后,可使用合适的膜将环己酮产物(较大动力学直径)与环己烷(较小动力学直径)分离。作为另一实例,可通过空气氧化用丙烯烷基化苯形成的枯烯(cumene)制备丙酮。在一些方面,如本发明描述的膜制剂和方法可通过渗透比枯烯小的丙烯和苯纯化枯烯产物。适合用于二甲苯分离的膜也可适合将枯烯与丙烯和/或苯分

离。在一些方面,当枯烯被氧化以形成丙酮时,可使用如本发明描述的膜和方法将丙酮与苯酚(枯烯氧化的另一主要产物)分离。

[0120] 10) 将碳氢化合物醇、有机酸、和酯与均相催化剂分离。加氢甲酰化是一种使用均相催化剂的方法的实例。加氢甲酰化反应涉及通过使一氧化碳和氢气(合成气)与含有烯属不饱和度的碳化合物反应制备氧化的有机化合物。可溶于水和有机物的铑的络合物是用于加氢甲酰化的最有效的催化剂之一。均相催化剂可以是高度选择性的,但是由于与将均相催化剂与产物混合物分离相关的问题,传统上在工业方法中的使用受到限制。例如,均相铑催化剂可被用来催化加氢甲酰化反应以从烯烃产生醛。配位的铑催化剂(例如用三苯基膦配位的铑)可选择性地生产直链的末端醛,其可转而被用来生产具有约12个碳的可生物降解的清净剂。当对丙烯进行加氢甲酰化以生产丁醛时,丙烯和丁醛的沸点是足够的低的使得可使用蒸馏将均相铑催化剂与加氢甲酰化产物混合物分离,同时减少或最小化催化剂降解的量。然而,对于较大的烯烃,已经研究的将均相铑催化剂与产物混合物分离的蒸馏、相平衡、和结晶方法要么使得不可接受部分的铑催化剂失活,要么在产物中损失了过多的铑。在一些方面,如本发明描述的膜和方法可至少部分地克服该困难。当以逆向渗透或正向渗透模式使用时,如本发明描述的膜可将铑催化剂与加氢甲酰化产物分离。具有等于用于二甲苯分离的孔径或最多小2埃的孔径的膜可产生合适的尺寸排阻分离。更一般地,这样的均相催化剂可具有至少约10埃、或可能至少约20埃或更大的有效分子直径。结果是,具有大于加氢甲酰化产物(例如,大于约5.0埃)但小于约10埃的最小实质孔径的选择性层可适合于将均相催化剂与反应产物分离。在分离之后,可将均相催化剂(比如对应于铑络合物的催化剂)循环回加氢甲酰化反应器。这可允许每次通过的催化剂损失小于0.01%。

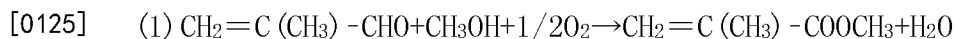
[0121] 11) 精炼烷基化:在精炼加工中,可用低分子量烯烃(主要是丙烯和丁烯的混合物)在酸催化剂比如硫酸或氢氟酸的存在下使异丁烷烷基化。另外或替代地,酸催化剂可以是固体酸催化剂的形式。反应时异丁烷对烯烃的高比例可减少或最小化可产生较低辛烷的产物的副反应。分离方法可通过允许异丁烷循环回进料被用来促进提供反应时异丁烷对烯烃的高比例。在多个方面中,如本发明描述的膜可用作分离方法的一部分来浓缩来自作为所述方法的进料的精炼流的异丁烷,和/或将异丁烷与烷基化产物(比如2,2,4-三甲基戊烷)分离,和/或将丙烯和丁烷与含有烯烃的物流分离以提供用于烷基化单元的进料。另外地或替代地,如本发明描述的膜可用于分离和回收酸催化剂。例如,对于涉及硫酸作为催化剂的方法,可进行第一膜分离以将水合硫酸根离子和/或硫酸与由烷基化反应形成的较大的碳氢化合物分离。可随后使用具有选择性层的第二膜,所述选择性层具有这样的最小实质孔径,其可允许水和较小的碳氢化合物穿过进入渗透物,同时将硫酸根离子/硫酸保留在滞留物中。这可允许将酸催化剂回收到有足够充当用于烷基化的催化剂的强度的回收的酸产物中。

[0122] 12) IPA生产:用于异丙醇(IPA)生产的两种主要路径涉及丙烯的水合。路径之一为使用硫酸间接水合丙烯,而另一种路径对应于直接水合丙烯。可使用低质量的(即,低纯度)丙烯进料进行使用硫酸的间接丙烯水合。直接水合丙烯可受益于更高纯度的丙烯进料。在生产丙烯之后,两种方法可需要一些类型的产物分离方法用于将异丙醇与水和其他副产物分离。使用蒸馏将异丙醇与其他反应产物分离可以是困难的,因为异丙醇和水形成共沸物。在多个方面中,如本发明描述的膜可用于将异丙醇与水通过水逆向渗透分离而分离的分离

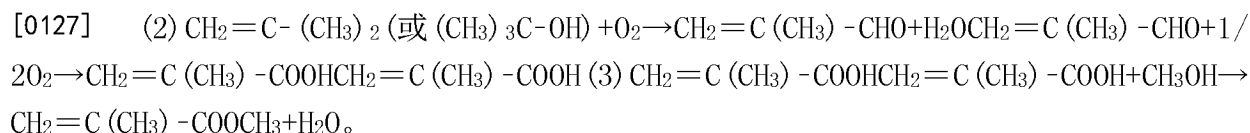
方法中。在涉及间接方法的方面中,分离也可被任选地用于重新形成硫酸并且控制其在生产过程中的酸强度。

[0123] 13) 甲醇生产:粗甲醇在来自合成气(CO、CO₂和氢气的混合物)的催化反应过程中产生。本发明描述的膜和方法可提供从粗甲醇产物中去除水的手段。

[0124] 14) 甲基丙烯酸甲酯生产:用于甲基丙烯酸甲酯(MMA)生产的商业路径之一涉及异丁烯醛的直接氧化酯化。此路径的简化化学反应为:



[0126] 在方程式(1)中,水作为副产物产生。本发明描述的膜/分离方法可用于从产物物流去除水以纯化甲基丙烯酸甲酯产物。这可为有益的,因为膜分离方法可减少或最小化通过蒸馏将反应产物与水/甲醇分离的需要。蒸馏方法在将甲醇和/或水与甲基丙烯酸甲酯产物分离中可具有困难,因为,例如,可形成多种共沸物。另一种商业路径可涉及直接氧化方法,其对应于用空气两步氧化异丁烯或叔丁基醇以生产甲基丙烯酸,接着用甲醇酯化以生产MMA。此路径的简化化学反应为:



[0128] 再次地,水在方程式(3)中作为副产物产生。本发明描述的膜/分离方法可用于从产物流去除水以纯化甲基丙烯酸甲酯产物同时避免试图使用蒸馏以分离形成共沸物的化合物的困难。

[0129] 15) 硫酸浓缩:通过使用本发明描述的膜/分离方法以从酸中去除酸溶性油(ASO),硫酸可从约70重量% H₂SO₄再生至约85重量%或约96重量%硫酸。酸溶性油据信对应于由于烷基化期间副反应形成的高分子量产物。酸溶性油可对应于相对于由硫酸形成硫酸和/或水合离子分子直径较大的化合物。如本发明描述的,具有至少约5.0埃和/或约10埃或更小的最小实质孔径的膜可适合用于将硫酸与酸溶性油分离。

[0130] 碳氢化合物正向渗透

[0131] 如本发明描述的不对称的膜可用于进行基于碳氢化合物正向渗透的膜分离。碳氢化合物正向渗透一般是指选择性膜分离,其中对含有至少两种碳氢化合物和/或含碳氢的组分的液体进行分离,并且使用分子物质或分子物质的混合物的排出物流(draw stream),其清扫膜的渗透物一侧。该排出物质或分子物质的混合物在本发明中会被称作排出溶剂。排出溶剂在膜的渗透物一侧与进料同向或对向流动。排出溶剂一般优选与进料对向流动。

[0132] 在多个方面中,可执行正向渗透方法使得被分离的碳氢化合物和/或含碳氢的组分沿着膜的长度的至少一个位置在进料和渗透物两者中都在液相中。在一种运行模式中,被分离的碳氢化合物或含碳氢的物质在被引入至膜组件的进料的液相中并且至少一种被分离的物质主要在被排出膜组件的渗透物的液相中。排出溶剂可为液相或气相。如本发明所述,进行正向渗透方法使对于在沿着膜的长度的至少一个位置,被分离的分子在进料和渗透物两者中都在液相中。

[0133] 在选择性碳氢化合物正向渗透中,至少一种组分在无排出溶剂的基础上测定的液相摩尔分数在渗透物中大于在进料中。在无排出溶剂的基础上,在一些方面,当进料中的摩尔浓度范围为0.1%至10%时,在液相中的该组分的摩尔分数在渗透物中可大至少200%;

当进料中的摩尔浓度范围为10%至20%时,在液相中的该组分的摩尔分数在渗透物中可大至少100%;当进料中的摩尔浓度范围为20%至40%时,在液相中的该组分的摩尔分数在渗透物中可大至少75%;当进料中的摩尔浓度范围为40%至60%时,在液相中的该组分的摩尔分数在渗透物中可大至少50%;当进料中的摩尔浓度范围为60%至80%时,在液相中的该组分的摩尔分数在渗透物中可大至少20%;并且当进料中的摩尔浓度范围为80%至90%时,在液相中的该组分的摩尔分数在渗透物中可大至少10%。优选地,当进料中的摩尔浓度范围为0.1%至10%时,在液相中的该组分的摩尔分数在渗透物可大至少500%;且当进料中的摩尔浓度范围为10%至20%时,在液相中的该组分的摩尔分数在渗透物中可大至少250%。

[0134] 膜性能的另一度量可以是进料中一对碳氢化合物或含碳氢的组分的膜选择性。在多个方面中,膜可以正向渗透方法运行,使得存在至少一对碳氢化合物或含碳氢的组分,其选择性为至少2、或至少5、或至少10、或至少20、或至少40、或至少100。这可使用这样的膜实现,a)膜的孔径在可分离分子A和B的范围内,b)膜具有低缺陷密度,和c)可以提供用于选择性渗透的热力学驱动的足够高的跨膜压力运行。跨膜压力可以是至少约10巴、或至少约20巴、或至少约50巴、或至少约100巴。任选地但优选地,进料跨过膜的流速可以是足够快的使得选择性分离会在合理的商业时间尺度上发生。

[0135] 对于碳氢化合物正向渗透,进料可在大于渗透物被排出的压力至少2巴的压力下流过膜。优选进料可处于大于渗透物压力至少5巴的压力、或大于渗透物压力至少10巴的压力、或大于渗透物压力至少50巴的压力、或大于渗透物压力至少100巴的压力、或大于渗透物压力至少200巴的压力。优选随着跨膜压力(进料和渗透物之间的压力差)从2巴提高至5巴或从2巴提高至10巴、或从2巴提高至20巴、或从2巴提高至100巴,通过膜选择性运输的分子物质的通量可提高。

[0136] 渗透物中的压力可以是足够的,使得碳氢化合物物质在沿着膜的渗透物一侧的至少一个位置是在液相中的。渗透物压力可以是0.25巴绝对压力或更高。在一些方面,渗透物压力可在1至5巴绝对压力的范围内。这可减少、最小化、或消除在膜的渗透物一侧所需的真空。

[0137] 在多个方面中,用于碳氢化合物正向渗透分离的温度可以是约0℃至约300℃的任意实用温度。用于给定的分离的温度可取决于渗透物组分的性质和滞留物的性质。取决于该方面,分离温度可为约0℃至约100℃、或约50℃至约150℃、或约100℃至约200℃、或约150℃至约250℃、或约200℃至约300℃。替代地,分离温度可为至少约0℃、或至少约25℃、或至少约50℃、或至少约75℃、或至少约100℃、或至少约125℃、或至少约150℃、或至少约175℃、或至少约200℃,和/或约300℃或更小、或约275℃或更小、或约250℃或更小、或约225℃或更小、或约200℃或更小、或约175℃或更小、或约150℃或更小、或约125℃或更小、或约100℃或更小。

[0138] 碳氢化合物加压渗透蒸发和加压蒸汽渗透提取

[0139] 如本发明描述的不对称的膜可用于进行基于碳氢化合物加压渗透蒸发或加压蒸汽渗透提取的膜分离。碳氢化合物加压渗透蒸发或碳氢化合物加压蒸汽渗透提取一般是指选择性膜分离,其中对含有至少两种碳氢化合物和/或含碳氢的组分的加压碳氢化合物液体进料进行分离。进料压力可大于1.25巴绝对压力、或大于5巴绝对压力、或大于10巴绝对

压力、或大于20巴绝对压力、或大于100巴绝对压力。优选随着进料压力从5巴绝对压力提高至10巴绝对压力、或从10巴绝对压力提高至20巴绝对压力、或从20巴绝对压力提高至100巴绝对压力,通过膜选择性运输的分子物质的通量提高。在碳氢化合物加压渗透蒸发或碳氢化合物加压蒸汽渗透提取两者中,被分离的碳氢化合物或含碳氢的物质在沿膜的渗透物一侧的至少一个位置主要在蒸汽相中。渗透物压力可以在0.1至10巴绝对压力的范围内,取决于所述方法运行的温度。用于给定的分离的温度可取决于渗透物的性质和滞留物的性质。取决于该方面,分离温度可为约0℃至约100℃、或约50℃至约150℃、或约100℃至约200℃、或约150℃至约250℃、或约200℃至约300℃。在渗透物一侧产生蒸汽相的足够高的温度下运行所述方法是必要的。

[0140] 可在无排出溶剂的情况下进行碳氢化合物加压蒸汽渗透蒸发并且可在排出溶液的帮助下进行碳氢化合物加压蒸汽渗透提取,所述排出溶液可被引入到气相或液相中。一般排出溶剂在膜的渗透物一侧被引入。

[0141] 在选择性碳氢化合物加压蒸汽渗透提取或选择性碳氢化合物加压渗透蒸发中,在无排出溶剂的基础上测定的至少一种组分的摩尔分数在渗透物中的大于在进料中。在无排出溶剂的基础上,在一些方面,当进料中的摩尔浓度范围为0.1%至10%时,该组分的摩尔分数在渗透物中可大至少200%;当进料中的摩尔浓度范围为10%至20%时,该组分的摩尔分数在渗透物中可大至少100%;当进料中的摩尔浓度范围为20%至40%时,该组分的摩尔分数在渗透物中可大至少75%;当进料中的摩尔浓度范围为40%至60%时,该组分的摩尔分数在渗透物中可大至少50%;当进料中的摩尔浓度范围为60%至80%时,该组分的摩尔分数在渗透物中可大至少20%;并且当进料中的摩尔浓度范围为80%至90%时,该组分的摩尔分数在渗透物中可大至少10%。在优选的方面中,当进料中的摩尔浓度范围为0.1%至10%时,该组分的摩尔分数在渗透物中可大至少500%,并且当进料中的摩尔浓度范围为10%至20%时,该组分的摩尔分数在渗透物中可大至少250%。

[0142] 膜性能的另一度量可以是进料中一对碳氢化合物和/或含碳氢的组分的选择性。优选膜以碳氢化合物加压渗透蒸发或加压蒸汽渗透提取方法运行,使得存在至少一对碳氢化合物或含碳氢的选择性大于2、或5、或10、或20、或40、或100。这可使用这样的膜实现,a)膜的孔径在可分离分子A和B的范围内,b)膜具有低缺陷密度,和c)可以提供用于选择性渗透的热力学驱动的足够高的跨膜压力运行。跨膜压力可以是至少约10巴、或至少约20巴、或至少约50巴、或至少约100巴。任选地但优选地,进料跨过膜的流速可以是足够快的使得选择性分离会在合理的商业时间尺度上发生。

[0143] 其他运行模式

[0144] 本领域技术人员可设计提供以任意便利的方式组合碳氢化合物逆向渗透,碳氢化合物正向渗透,碳氢化合物加压渗透蒸发和/或碳氢化合物加压蒸汽渗透提取的方法。

[0145] 构造实施例:二甲苯分离

[0146] 图1至4示意性地显示可如何使用如本发明描述的膜结构体对二甲苯分离/纯化回路进行改进的实例。图1显示典型的对二甲苯回收回路的实例。在图1中,包括C₈+芳族化合物的混合物的输入物流110通入蒸馏塔120用于将较高沸点化合物125(即,C₉+)与C₈化合物123分离。在被引入到蒸馏塔120之前,可将C₈+异构体物流145添加至输入物流110。注意到C₈化合物的物流123典型地包括乙苯。C₈化合物的物流123随后进入对二甲苯回收单元130以分

离成更高纯度的对二甲苯物流133和贫乏对二甲苯的提余物或滤出物135。对二甲苯回收单元130可以是,例如,模拟移动床分离器。提余物135可被引入至异构化单元140中用于将对二甲苯和间二甲苯转化为所需的对二甲苯产物。异构化单元还可接受氢气输入物流141并且产生额外的副产物苯/甲苯物流147和轻质气体149。在该方法期间,如果提余物135中存在乙苯,可制备额外的C₉₊化合物。结果是,由异构化单元140产生的C₈₊异构体流145在引入到对二甲苯回收单元130之前,可在蒸馏塔120中被蒸馏。

[0147] 使用碳氢化合物逆向渗透膜可允许用于对二甲苯分离的构造中的几种类型的改进。图2显示一类改进的实例。在图2中,来自图1的对二甲苯回收单元130已经被一系列碳氢化合物逆向渗透膜250取代。在图2中,提余物235对应于来自逆向渗透膜250的组合的提余物,而更高纯度的对二甲苯物流233对应于来自最终逆向渗透膜250的渗透物。任选地,单个逆向渗透膜250可足以实现更高纯度的对二甲苯物流233的所需的纯度。可使用碳氢化合物逆向渗透膜实现的高渗透速率和对二甲苯选择性可允许膜分离提供商业纯化速率和/或可减少或最小化分离阶段的数目或纯化所需的单元的数目。

[0148] 图3显示另一变体,其中碳氢化合物逆向渗透膜360被用来将C₈₊异构体物流145从异构化单元140分离。这可允许生产富含对二甲苯的物流363和可返回蒸馏塔的贫对二甲苯的C₈₊物流365。在图3中显示的设置中,向输入物流110添加贫对二甲苯的C₈₊物流365导致对二甲苯含量较低的组合的流。结果是,来自蒸馏塔120的C₈物流323可与提余物335一起被引入至异构化单元140中。来自碳氢化合物逆向渗透膜360的富含对二甲苯的物流363是通入对二甲苯回收单元130用于形成富含对二甲苯的产物133的物流。

[0149] 图4显示另一变体,其中图2和3的特征被组合。在图4中,C₈₊异构体物流145通过一系列碳氢化合物逆向渗透膜,比如碳氢化合物逆向渗透膜460、461和462。使用多个碳氢化合物逆向渗透膜可允许生产更高纯度的对二甲苯物流433同时潜在地消除对单独的对二甲苯回收单元的需要。在图4中,来自逆向渗透膜461和462的滞留物物流468和469与来自蒸馏塔120的C₈物流323一起返回至异构化单元140。来自逆向渗透膜460的滞留物435返回至蒸馏塔120。

[0150] 实施例-表征PVDF中空纤维膜结构体

[0151] 通过使用具有如上所述的两种类型PVDF溶液的同环形喷丝头形成中空纤维不对称膜结构体。制备包含溶剂,非溶剂,和聚合物的聚合物溶液。对于芯部聚合物溶液,二甲基乙酰胺(DMAc)被用作溶剂并且氯化锂(LiCl)和水的混合物被用作非溶剂。对于壳部聚合物溶液,二甲基乙酰胺和四氢呋喃的混合物被用作溶剂且乙醇被用作非溶剂。对于芯部和壳部聚合物溶液两者,聚(亚乙烯基)氟化物被用作聚合物源。经由非溶剂相反转技术产生不对称的双层中空纤维。前述聚合物溶液被挤出通过喷丝头进入非溶剂淬火浴并且以所需的速度被进一步带到纺丝鼓上。

[0152] 在形成中空纤维结构体之后,在没有事先交联的情况下热解一些中空纤维结构。其他中空纤维结构体暴露于交联随后被热解。

[0153] 图5显示了交联的中空纤维结构体(顶部系列)或交联并且随后在550℃在氩气气氛中热解的中空纤维结构体(底部系列)的SEM显微照片。如图5中显示的,中空纤维结构体的芯部部分的多孔性质在热解后保留在最终的中空纤维膜结构体中。这允许原来存在于中空纤维结构体中的不对称的结构(致密壳部,多孔芯部)在被用来形成中空纤维膜结构的热

解后被保存。

[0154] 图5中显示的被保存的不对称膜结构体与图6中SEM显微照片中显示的结构体相反,图6中的结构体显示当没有使用交联时,在热解之前和之后的中空纤维结构体。在左侧显微照片中,显示热解前的中空纤维结构体。外部壳部层和多孔芯部之间的孔隙度差异在显微照片中是可见的。右侧显微照片显示热解后的结构。因为没有进行交联,芯部中的孔结构已经崩溃,产生整体上对称的致密结构。

[0155] 图16提供关于在热解前交联PVDF结构体的影响的额外细节。图16显示对于交联的和未交联的结构体两者,热解过程期间的平坦和中空的纤维结构体的结构模量。如图16中所示,在热解前没有交联的PVDF结构体实际上具有较高的初始结构模量值。然而,加热未交联的结构体快速降低结构模量,直到结构模量在约100℃的温度达到零。在零的结构模量,PVDF结构体获得流体状的性质。该结构模量的损失据信对应于当在热解前没有进行交联时芯部孔隙度的损失。相比之下,交联的结构体在接近100℃的温度下实现最大结构模量。进一步加热交联的结构体导致渐近地接近约500MPa的结构模量值。

[0156] 在热解前使用交联还影响在壳部层中形成的无定型的孔结构的性质。图7显示对于在有和没有交联的情况下形成的中空纤维膜结构体在热解之后的壳部层的孔径分布(在本文替代地称作孔宽度)。图7中的孔径分布衍生自氮气物理吸附(BET)。如图7中所示,当在没有事先交联的情况下对PVDF中空纤维结构体进行热解时,所产生的壳部层具有中值尺寸为约5.2埃的单峰孔径分布。当在交联之后进行热解时,所产生的壳部层具有双峰孔分布,其中中值孔径为6.3埃和8.2埃。因此,交联中空纤维结构体提供多种益处。除了如图5中所示的那样在热解之后保持结构体的不对称性质之外,在热解前进行交联还提高了孔径分布中的最小孔径峰的中值孔径。

[0157] 图8显示原样形成的(as formed)中空纤维结构体、在交联之后的结构体、和在交联和热解之后的结构体的壳部层的氮气物理吸附数据。如图8所示,当最初形成时,壳部层具有最小的表面积。交联可轻微的提高表面积,然而交联的表面的表面积呈现类似于最初形成时的表面的表面积。基于小于50cm²/g的表面积值,原样形成的(as formed)壳部和在交联之后的壳部具有最少量的孔结构。相比之下,在交联和热解之后,壳部层具有大于700cm²/g的表面积。这表明热解导致形成显著的孔结构。

[0158] 在交联和热解PVDF中空纤维结构之后形成的显著的孔网络可用于分子的碳氢化合物逆向渗透分离。用于分离的合适的分子可具有相对于孔网络的6.2埃最小中值孔径的合适的尺寸。图9显示对于对二甲苯(5.8埃)和邻二甲苯(6.8埃)的作为压力的函数的单一化合物渗透通量的实例。图9还显示基于单一化合物渗透值的期望的相对选择性。如图9所示,期望的或理想的选择性随着对膜的进料压力提高而提高。图10显示对于额外的化合物苯、甲苯、和乙苯的渗透率值。如图10所示,对二甲苯具有与甲苯和乙苯相当的渗透率值。这与苯的较高渗透率和邻二甲苯的较低渗透率相反。

[0159] 图11显示基于向膜的进料中的组分的分压的对二甲苯和邻二甲苯扩散率。基于膜样品中的实时摄入而计算图11中的扩散率值。膜材料被置于连接至微量天平的石英盘中。随着样品暴露于流动的氮气物流中的二甲苯的不同的相对压力,每分钟测量一次样品的重量。图11还显示扩散率值的比例。如图11所示,对二甲苯的扩散率在相似条件下约比邻二甲苯扩散率大一个数量级。图12显示作为压力的函数的吸附的对二甲苯和邻二甲苯重量百分

比是相似的。不同于基于溶剂化作用,对二甲苯和邻二甲苯之间扩散率的差异是基于各自化合物经由孔网络穿过壳部层的能力。

[0160] 图9和10显示单组份通量和在550℃热解之后形成的膜结构体的理想选择性。图13显示膜结构体的理想选择性如何基于热解温度变化而变化。在图13中,空心符号对应于作为对二甲苯在450℃、500℃、和550℃的渗透率的函数的理想选择性。实心符号对应于对二甲苯和邻二甲苯的50/50组成或90/10组成的测量值。如图13所示,提高热解目标温度造成用于分离对二甲苯和邻二甲苯的选择性提高。不受特定理论的束缚,这据信是归因于孔径分布中的峰变窄。这可造成整体上降低的流过壳部层的速率,但可允许提高对二甲苯跨过壳部层渗透的选择性。还注意到图13中测量的多组分选择性高于预期的基于单组份值的选择性。这是令人惊奇地结果,因为对于一些类型的膜,多组分选择性可倾向于低于基于单组份测量的期望的选择性。

[0161] 对于图13所示的测量数据点,图14显示所产生的渗透物中的对二甲苯含量。如图14所示,膜对于形成具有提高的对二甲苯浓度的渗透物是有效的。随着进料压力提高,渗透物中的对二甲苯浓度也提高。对于90/10比例的进料,在较高的压力下,形成接近99重量%纯度的对二甲苯渗透物。

[0162] 对于图13所示的数据点,图15提供渗透物中的对二甲苯的选择性相对于跨过膜结构体的总通量的对比。在图15中,还示出对于多种MFI构架类型的常规结晶分子筛相对于渗透物通量的选择性。如上文注意到的,结晶孔结构体可能不适合用于对应于碳氢化合物逆向渗透的液相条件。相反,结晶膜需要气相分离条件。这导致较低的跨膜渗透速率,如图15所示。因为在液相条件下进行碳氢化合物逆向渗透,该渗透速率比图15所示的常规MFI构架类型分子筛在气相条件下的渗透高大约一个数量级。

[0163] 实施例-包括多孔金属结构的膜结构体

[0164] 图17显示由不锈钢颗粒和PVDF的挤出混合物形成的单层中空纤维结构体的实例。不锈钢颗粒为由SS316L不锈钢组成的大致为球形的颗粒。颗粒具有约3.0μm的平均直径(特征长度)。不锈钢颗粒和PVDF的混合物被挤出以形成具有约320μm的外部直径和约215μm的内部直径的挤出的中空纤维结构体。这大致对应于厚度约53μm。挤出的中空纤维结构体随后根据温度程序被烧结。在将挤出的中空纤维结构体的温度在约7-8小时的时间提高至1100℃之后,挤出的中空纤维结构体在约1100℃的温度下被烧约1小时以形成多孔金属膜结构,如图18所示。选择烧结过程的长度以允许部分烧结金属颗粒以形成多孔金属膜结构。图19显示根据以上工序使用多种烧结温度和不锈钢金属颗粒和聚合物粘合剂的多种混合物(按重量)形成的多孔金属结构的孔径分布。图19中所示的重量百分比对应于不锈钢金属颗粒相对于金属颗粒加上聚合物粘合剂的总重量的百分比。如图19所示,多孔金属结构的孔网络中的孔的平均孔径呈现基本上没有基于烧结温度和/或基于金属和粘合剂的相对量而变化。然而,在形成多孔金属结构时提高烧结温度确实呈现减少可用的孔的总体积,基于随着温度提高而降低的峰强度。这种可用的孔体积的减少据信对应于用于渗透的可用的孔通道数目的减少。

[0165] 多孔金属膜结构随后使用浸涂工序用Matrimid®5218涂覆以形成涂层。使用以二氯甲烷平衡的15重量%聚合物溶液(即,在二氯甲烷溶剂中的15重量%聚合物)浸涂多孔金属膜结构体。所产生的涂层在约550℃的温度热解约120分钟(在合适的温度程序之后上

升至550℃)以形成如图20所示的不对称膜结构。热解方法类似于如本发明描述的不对称的膜的热解。在热解之后,不对称膜结构的选择性层具有3和4埃之间的最小中值孔径峰。具有约7cm活性长度的不对称膜结构体的单根纤维被装入组件用于表征不对称膜结构体。纤维对He/N₂的选择性为约13.8,这据信表明不对称膜结构体基本上没有中孔(或更大的孔)缺陷。

[0166] 还在22℃以及在用于甲苯和正庚烷两种组分的类似的压力下,基于两种组分的单组份液相渗透表征对应于不对称膜结构体的纤维。甲苯和正庚烷在逆向渗透条件下通过膜的单组份渗透作为时间的函数被示于图21中。图21显示甲苯能够穿过不对称膜结构体,而正庚烷渗透的量更加受限。对于图21所示的稳态单组份渗透量,单组份甲苯液相渗透率为约 $5.09 \times 10^{-15} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$,而单组份正庚烷液相渗透率为约 $6.04 \times 10^{-17} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 。这对应于甲苯相对于正庚烷的选择性为约84。这可看起来是令人惊奇的结果,因为甲苯的常规分子直径为约5.8埃而正庚烷的常规分子直径为约4.3埃。然而,由于甲苯环主要是平面性质的,在一些取向中甲苯的表观分子直径可小于正庚烷是可能的。另外或替代地,多孔碳膜可能具有一些类似于沥青质材料的表面性质。正庚烷在沥青质材料中相对低的溶解度与具有降低的渗透率的正庚烷有关是可能的。基于上文注意到的13.8的He/N₂选择性(衍生自单组份渗透率),据信多孔碳膜相对不含缺陷,且因此不认为甲苯主要是在中孔性质的通道中运输的。基于图21,对于通过逆向渗透将甲苯与正庚烷分离,据信通过提高用于分离条件的压力可强化甲苯向渗透物中的运输速率。

[0167] 额外的实施例

[0168] 在多个方面中,本发明描述的不对称的膜的益处可与这样的能力相关,即形成薄的选择性膜层(比如具有0.08μm至5.0μm的厚度的选择性层)同时还提供结构上稳定的膜结构体。注意到可形成更厚形式的选择性膜层,比如40μm或更厚的厚度的选择性膜层。这种更厚形式的选择性膜层可具有足够结构完整性以允许在没有单独的支承层的情况下使用选择性膜层。组分在逆向或正向渗透条件下穿过这样更厚的膜层的渗透速率可不足以允许商业规模的分离。然而,这种更厚膜层可用于展示(证明)可使用本发明所述的不对称膜结构体的可行的分离类型

[0169] 形成单个多孔碳层的实例可以基于煅烧单层PVDF膜结构体。不对称多孔PVDF中空纤维从对应于低沸点溶剂(四氢呋喃,THF)和高沸点溶剂(二甲基乙酰胺,DMAc)混合物的聚合物溶液纺丝而来。THF和DMAc之间的重量比被保持在8:2且乙醇被用作非溶剂。所述溶液包括25重量%PVDF、14.6重量%DMAc、58.4重量%THF、和2重量%乙醇。聚合物溶液在旋转混合器中在55℃混合3-5天。聚合物溶液随后被转移至高压注射泵中并且使用干喷湿法纺丝条件对中空纤维纺丝。表1显示了用于进行中空纤维纺丝的合适的条件的实例。原纺(as-spun)纤维以去离子水-甲醇-己烷的顺序进行溶剂交换且随后进一步在真空箱中干燥。所产生的纤维随后适合在类似于那些用于形成不对称膜结构体的条件下交联和煅烧。

[0170] 表1-PVDF中空纤维纺丝参数

[0171]

芯液(通道流体, bore fluid) 组成(w/w)	THF/DMAc/水	16/4/80
芯部(core)流速(毫升/小时)		400
芯液流速(毫升/小时)		360–480
气隙(cm)		30
鼓收取速率(米/分钟)		30
纺丝温度(°C)		55
淬火浴温度(°C)		50

[0172] 额外的实施例A-使用单个多孔碳层的乙醇/甲苯和甲苯/均三甲基苯分离

[0173] 在以下实施例中,由Matrimid®聚合物形成的单个膜层被用于在逆向/正向渗透条件下将乙醇与甲苯分离。以下条件可被认为是基于用于造成跨膜渗透的压力的逆向渗透条件。然而,以下条件还可以类似于基于使用清扫物流以从膜的渗透物一侧去除渗透的产物的正向渗透条件。注意到用于分离的压力驱动力可对应于渗透压、液压、或这两者。

[0174] Matrimid®的中空纤维作为单层纤维被挤出。根据与上文描述的用于煅烧不对称膜结构体以形成多孔碳层的工序类似的工序煅烧挤出的纤维。所产生的多孔碳中空纤维长大约104mm、外部直径大约230 μ m、内部直径大约150 μ m、且壁厚度大约40 μ m。使用14个多孔碳中空纤维制备具有外壳和管构造的分离组件。

[0175] 分离组件被用于对50体积%/50体积%的甲苯和乙醇的混合物进行分离。甲苯和乙醇的混合物在纤维的外部(外壳侧)以4ml/分钟的速率在179巴表压(17.9MPa表压)的压力和约21°C的温度下循环。在甲苯/乙醇混合物的流达到稳态之后,纤维的内部体积(通道侧或管侧)填充有处于约1巴表压(0.1MPa表压)的压力的异辛烷。异辛烷充当排出溶液以提供正向渗透效果,连同膜的外壳侧和通道侧之间180巴的液压差一起作用。

[0176] 在用异辛烷排出溶液填充通道之后约24小时,从渗透物侧和滞留物侧取出样品用于分析。由于分离组件中中空纤维膜的单(选择性)层厚度(>40 μ m),跨膜运输的渗透物总量对应于小于暴露于分离组件的进料的0.1体积%。然而,逆向/正向渗透分离期间收集的渗透物表明渗透物中相对于甲苯的乙醇浓度的显著提高。注意到异辛烷排出溶液在反方向上跨膜的逆扩散是微不足道的(滞留物中检出~0.0001体积%异辛烷)。在渗透物中乙醇对甲苯(体积/体积)的分离因子比例为5.14,按照 $\{(X_{乙醇}/X_{甲苯})_{渗透物}/(X_{乙醇}/X_{甲苯})_{滞留物}\}$ 测定,其中“X”是渗透物或滞留物中的组分的体积。这对应于穿过膜的渗透物组成为83.7体积%乙醇和16.3体积%甲苯。虽然跨过膜的通量是低的,但结果证明了多孔碳层用于将乙醇与甲苯分离的适当性。据信作为不对称膜结构体的一部分引入类似的多孔碳层,如本发明描述的,将允许以类似的选择性但以更适合商业规模分离的渗透速率将乙醇与甲苯分离。

[0177] 使用上述组件但以提高的液压进行第二个分离。进料,排出溶液,以及其他条件类似于以上情况,除了大约200巴(20MPa表压)的液压。由于压力提高,在渗透物中乙醇对甲苯

的分离因子比例(体积/体积)为6.9(87.3体积%乙醇,12.7体积%甲苯)。这证明了现有技术中对于逆向渗透方法已知的,通过提高施加的液压而提高分离中较快的渗透物质的分离因子的能力。

[0178] 使用上述组件进行第三个分离,但用不同的溶液用于分离。对于第三个分离,与使用乙醇/甲苯混合物相反,在纤维的外部(外壳侧)在180巴表压(18MPa表压)的压力和约21℃的温度下循环50体积%/50体积%的甲苯和均三甲基苯的混合物。排出溶液其他分离条件类似于以上情况。在25.5小时之后,取出滞留物侧和渗透物侧的样品用于分析。类似于乙醇/甲苯分离,跨膜的渗透物的流对进料的流的比例小于0.1体积%。用于分离的分离因子比例 $\{(X_{\text{甲苯}}/X_{\text{均三甲基苯}})_{\text{渗透物}}/(X_{\text{甲苯}}/X_{\text{均三甲基苯}})_{\text{滞留物}}\}$ 为57.6(98.8体积%甲苯,1.7%均三甲基苯),表明相对于均三甲基苯的甲苯渗透的高选择性。

[0179] 额外的实施例B-使用单个多孔碳层逆向渗透分离盐水

[0180] 在以下实施例中,由Matrimid®聚合物形成的或由聚偏二氟乙烯聚合物形成的单个膜层被用于在逆向渗透条件下将水与盐水进料分离。

[0181] 对于使用Matrimid®聚合物的分离,在类似于那些上述条件的条件下形成单层中空纤维膜。用于形成初始单层中空纤维聚合物结构体的聚合物溶液包括58.9重量%*n*-甲基吡咯烷酮(NMP)、14.9重量%乙醇、和26.2重量%Matrimid®。通过首先向容器添加NMP、然后添加乙醇,且然后添加聚合物形成溶液。然后将容器封闭并且将组分在加热灯下混合以提供约40℃至约50℃的温度。进行混合直到形成单一相。然后将聚合物溶液转移到高压注射泵中并且使用干喷湿法纺丝条件对中空纤维纺丝。用于形成Matrimid®中空纤维的条件示于表2中。

[0182] 表2:Matrimid®中空纤维纺丝参数

[0183]

聚合物(芯部)流速(毫升/小时)	180
通道流速(毫升/小时)	60
芯液组成	NMP/H ₂ O 96重量%/4重量%
鼓收取速率(m/分钟)	50
水浴温度(℃)	50
纺丝温度(℃)	50
气隙(cm)	18.5

[0184] 在形成中空纤维之后,中空纤维被浸入在去离子水中三天,每天换一次水。经清洗的中空纤维随后在甲醇中浸入三次,其中每30分钟更换甲醇(总的甲醇浸入时间1.5小时)。经甲醇清洗的纤维随后浸入正己烷中,使用与甲醇浸入相同的时间表。在己烷清洗之后,纤维随后被空气干燥2-3小时,接着在真空箱中在低于100kPa绝对压力的压力下(即,真空下干燥)在80℃干燥过夜。

[0185] 在真空干燥后,干燥的聚合物中空纤维被转化为多孔碳膜中空纤维。干燥的聚合物中空纤维被切成合适的长度以适应管式炉。该纤维随后被放置在不锈钢网床上。使用‘U’形镍线(wire)使床上的纤维稳定化。管式炉随后被封闭并且在室温下用400ml/分钟的Ar冲刷该炉直到氧气水平低至10vppm。在实现所需的氧气水平之后,在整个热解过程中保持Ar流速。根据以下加热曲线使该炉温度的上升而进行热解:a) 50℃-250℃:加热速率13.3℃/

分钟;b) 250℃-535℃:加热速率3.8℃/分钟;和c) 535℃-550℃:加热速率0.25℃/分钟。550℃的最终的热解温度随后被保持额外2个小时。所产生的多孔碳中空纤维随后允许在该炉内冷却。所产生的多孔碳中空纤维具有272.4μm的外部直径和160.2μm的内部直径。

[0186] 所产生的多孔碳中空纤维随后被用作逆向渗透分离盐水的膜。通过混合gMorton®细海盐与去离子水制备2重量%盐水溶液。盐水溶液的电导率为47.9mS/cm。盐水在700psig (4.8MPa表压) 的液压下暴露于纤维的外部。所产生的跨中空纤维的通量为 8.1×10^{-4} L/m²-hr,其中脱盐率(salt rejection rate)为62.4% (即,渗透水包括比进料至膜的盐水少62.4重量%的盐)。脱盐率基于渗透物的电导率测定。在逆向渗透条件下脱海盐的能力证明了使用多孔碳膜将水与含有多种离子盐的溶液分离的能力。

[0187] 使用多孔碳膜进行用于对盐水进行逆向渗透分离的额外的测试,所述多孔碳膜根据类似于以上额外的实施例A中的那些条件由PVDF制得。注意到额外的实施例A中的多孔碳膜显示出大于6的将He与N₂分离的选择性,而此实施例中使用的用于盐水逆向渗透的多孔碳膜具有约3的He对N₂的选择性。不受任何特定理论的束缚,将He对N₂分离的较低的选择性据信归因于膜中的缺陷,这可导致一些通过膜的非选择性流。

[0188] 由PVDF中空纤维形成的多孔碳膜在类似于以上所述的条件下被用于盐水分离。通过将Morton®细海盐与去离子水混合制备2重量%盐水溶液。盐水溶液电导率为47.9mS/cm。以0.16mg/s的速率在纤维的外部循环盐水。在300psig (2.1MPa表压) 和500psig (3.4MPa表压) 的液压下进行逆向渗透分离。在2.1MPa表压下,跨膜的渗透物的通量为0.084L/m²-hr,这对应于约0.16mg/s的质量流速。脱盐率为~8.0%。在3.4MPa表压下,渗透物的质量流速为约0.36mg/s,但脱盐率为~5.5%。在提高的压力下较低的脱盐率据信反映了膜内存在缺陷,还如He相对于N₂的选择性降低表明的那样。特别地,如额外的实施例A中所示,随着压力提高,将乙醇与甲苯分离的选择性提高,如从逆向渗透方法所预期的那样。然而,一般还已知非选择性的流(比如透膜缺陷)可随着压力提高导致选择性降低。脱除一部分海盐的能力据信表明存在一些通过逆向渗透的分离,其中膜中缺陷的影响随着压力提高而提高。

[0189] 额外的实施方式

[0190] 实施方式1.一种通过渗透分离水的方法,包括:对包括水和包含碳氢化合物、含碳氢的化合物、离子化合物、无机化合物、或其组合的第二组分的进料物流进行膜分离,以形成富含第一组分的渗透物和贫乏第一组分的滞留物,其中进行膜分离包括在逆向渗透条件下或正向渗透条件下使含碳氢的物流暴露于包括第一膜层和第二膜层的膜结构体,逆向渗透条件或正向渗透条件包括至少1.0MPa表压的进料压力,所述第二膜层包括多孔碳层,所述多孔碳层具有包括最小实质孔径峰的孔径分布,所述最小实质孔径峰具有约3.0埃至约6.0埃的中值孔径。

[0191] 实施方式2.一种分离进料物流的方法,包括:对包括第一组分和第二组分的进料物流进行膜分离,以形成富含第一组分的渗透物和贫乏第一组分的滞留物,第一组分和第二组分包括碳氢化合物、含碳氢的化合物、无机化合物、或其组合,进料物流包括5重量%至95重量%的第一组分,其中进行膜分离包括在逆向渗透条件下或正向渗透条件下使进料物流暴露于包括第一膜层和第二膜层的膜结构体,逆向渗透条件或正向渗透条件包括至少0.2MPa表压的进料压力,第二膜层包括多孔碳层,所述多孔碳层具有包括最小实质孔径峰的孔径分布,所述最小实质孔径峰具有约3.0埃至约50埃、或约3.0埃至约10埃、或约5.8埃

至约6.8埃的中值孔径。

[0192] 实施方式3.实施方式1或2的方法,其中对应于最小中值孔径的实质孔径峰具有这样的中值孔径,当膜结构体暴露于用于分离的液体时,其与当膜结构体未暴露于用于分离的液体时的中值孔径相差10%或更小、或5%或更小、或2%或更小。

[0193] 实施方式4.以上实施方式中任一种的方法,其中逆向渗透条件或正向渗透条件包括约200巴表压(~20MPa表压)或更小的进料压力。

[0194] 实施方式5.以上实施方式中任一种的方法,其中逆向渗透条件或正向渗透条件包括约15巴表压(~1.5MPa表压)至约200巴表压(~20MPa表压)、或约40巴表压(~4.0MPa表压)至约200巴表压(~20MPa表压)、或约50巴表压(~5.0MPa表压)至约150巴表压(~15MPa表压)的进料压力。

[0195] 实施方式6.以上实施方式中任一种的方法,其中进料物流包括小于约1.0重量%,或小于约0.1重量%的水;或其中进料物流包括约0.1重量%至约30重量%,或约0.1重量%至20重量%、或约1.0重量%至约10重量%的水,且任选地其中逆向渗透条件或正向渗透条件包括约10巴表压(~1.0MPa表压)至约100巴表压(~10MPa表压)、或约15巴表压(~1.5MPa表压)至约70巴表压(~7.0MPa表压)、或约10巴表压(~1.0MPa表压)至约50巴表压(~5.0MPa表压)的进料压力。

[0196] 实施方式7.以上实施方式中任一种的方法,其中进料物流包括小于约1.0重量%的第二组分、或小于约0.1重量%的第二组分、或约0.1重量%至约30重量%的第二组分、或约0.1重量%至20重量%的第二组分、或约1.0重量%至约10重量%的第二组分,且任选地其中逆向渗透条件包括约10MPa表压至约40MPa表压、或约10MPa表压至约25MPa表压、或约20MPa表压至约40MPa表压的进料压力。

[0197] 实施方式8.以上实施方式中任一种的方法,其中第一膜层和第二膜层包括多孔碳层,或其中第一膜层包括多孔金属结构体(即,多孔金属层)且第二膜层包括多孔碳层。

[0198] 实施方式9.以上实施方式中任一种的方法,其中最小实质孔径峰具有约4.0埃至约6.0埃、或约3.5埃至约5.5埃的中值孔径。

[0199] 实施方式10.实施方式2-9中任一种的方法,其中第一组分包括硫酸且第二组分包括酸溶性油,且任选地其中最小实质孔径峰具有约5.0埃至约10埃的中值孔径。

[0200] 实施方式10.以上实施方式中任一种的方法,其中最小实质孔径峰具有约6.0埃至约7.0埃的中值孔径,其中第一组分包括对二甲苯或其组合。

[0201] 实施方式11.以上实施方式中任一种的方法,其中第二组分包括均相催化剂,且任选地其中其中最小实质孔径峰具有约4.0埃至约7.0埃的中值孔径。

[0202] 实施方式12.以上实施方式中任一种的方法,其中最小实质孔径峰具有约4.5埃至约6.1埃、或约4.5埃至约5.2埃、或约4.7埃至约6.1埃的中值孔径,且任选地其中a)第一组分包括乙醇,b)第一组分包括异丁烷,和/或c)第二组分包括2,2,4三甲基戊烷。

[0203] 实施方式13.以上实施方式中任一种的方法,其中第二组分包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、或其组合。

[0204] 实施方式14.以上实施方式中任一种的方法,其中最小实质孔径峰具有约3.0埃至约6.0埃、或约4.0埃至约6.0埃、或约3.5埃至约5.5埃的中值孔径,且任选地其中i)第一组分为水且第二组分为异丙醇或ii)第一组分包括C₄-C₈石蜡且第二组分包括C₁₀-C₂₀石蜡。

[0205] 实施方式15.以上实施方式中任一种的方法,其中最小实质孔径峰具有约3.2埃至约4.2埃的中值孔径且任选地其中第一组分包括乙烯、丙烯和正丁烯中的至少一种,且第二组分包括乙烷、丙烷和正丁烷中的至少一种(例如,其中第一组分包括乙烯且第二组分包括乙烷、或其中第一组分包括丙烯且第二组分包括丙烷、或其中第一组分包括正丁烯且第二组分包括正丁烷)。

[0206] 实施方式16.实施方式2-15中任一种的方法,其中第一组分和第二组分包括碳氢化合物异构体。

[0207] 实施方式17.以上实施方式中任一种的方法,其中第一膜层具有至少 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积,孔具有至少20nm的中值孔径。

[0208] 实施方式18.以上实施方式中任一种的方法,其中第二膜层具有至少约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、或至少约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 、或至少约 $300\text{m}^2/\text{g}$ 、或至少约 $400\text{m}^2/\text{g}$ 、或至少约 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积。

[0209] 实施方式19.一种用于分离碳氢化合物和/或含碳氢的化合物的方法,包括:对包括第一组分和第二组分的含碳氢的物流进行膜分离,以形成富含第一组分的渗透物和贫乏第一组分的滞留物,含碳氢的物流包括5重量%至95重量%的第一组分,其中进行膜分离包括使含碳氢的物流暴露于包括多个多孔碳层的膜结构体,所述膜结构体的第一膜层具有至少 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔的孔体积,其中中值孔径为至少20nm的,所述膜结构体的第二膜层具有至少约 $300\text{m}^2/\text{g}$ (或至少约 $400\text{m}^2/\text{g}$ 、或至少约 $500\text{m}^2/\text{g}$)的BET表面积,第二膜层具有包括最小实质孔径峰的孔径分布,所述最小实质孔径峰具有约5.8埃至约6.8埃、或约6.0埃至约6.5埃的中值孔径。

[0210] 实施方式20.实施方式19的方法,其中含碳氢的物流包括来自二甲苯异构化工艺的流出物流、碳氢化合物物流、或其组合。

[0211] 实施方式21.实施方式19或20的方法,其中含碳氢的物流包括 C_8+ 芳族化合物,含碳氢的物流包括5重量%至95重量%的对二甲苯,第一组分为对二甲苯且第二组分为间二甲苯和邻二甲苯中的至少一种。

[0212] 实施方式22.以上实施方式中任一种的方法,其中第一组分和第二组分之间的尺寸差为约3.0埃或更小、或约2.0埃或更小、或约1.1埃或更小。

[0213] 实施方式23.以上实施方式中任一种的方法,其中最小实质孔径峰在半峰高处的峰宽为第一组分和第二组分之间的尺寸差的约75%或更小、或约50%或更小。

[0214] 实施方式24.以上实施方式中任一种的方法,其中进行膜分离包括使进料物流在逆向渗透条件下暴露于膜结构体。

[0215] 实施方式25.以上实施方式中任一种的方法,其中,在液相中的第一组分的摩尔分数在渗透物中可:

[0216] 大至少200%,当进料中的摩尔浓度范围为0.1%至10%时,

[0217] 大至少100%,当进料中的摩尔浓度范围为10%至20%时,

[0218] 大至少75%,当进料中的摩尔浓度范围为20%至40%时,

[0219] 大至少50%,当进料中的摩尔浓度范围为40%至60%时,

[0220] 大至少20%,当进料中的摩尔浓度范围为60%至80%时,

[0221] 大至少10%,当进料中的摩尔浓度范围为80%至90%时,

[0222] 或以上两种或多种的组合。

[0223] 实施方式26.以上实施方式中任一种的方法,其中选择性被定义为

[0224] $\text{选择性} = [x_A(\text{渗透物}) / x_B(\text{渗透物})] / [x_A(\text{进料}) / x_B(\text{进料})]$

[0225] 其中 $x_A(\text{渗透物})$ 为A在渗透物中的摩尔分数, $x_B(\text{渗透物})$ 为B在渗透物中的摩尔分数, $x_A(\text{进料})$ 为A在进料中的摩尔分数,且 $x_B(\text{进料})$ 为B在进料中的摩尔分数,且其中在渗透条件下第一组分相对于第二组分的选择性大于2、或5、或10、或20、或40、或100。

[0226] 实施方式27.以上实施方式中任一种的方法,其中膜结构体包括中空纤维膜结构体。

[0227] 实施方式28.以上实施方式中任一种的方法,其中膜结构体的第二膜层具有约3微米或更小或约1微米或更小、或约0.5微米或更小的厚度。

[0228] 实施方式29.以上实施方式中任一种的方法,其中膜结构体包括在300℃下至少约200MPa的储能模量、或在100℃下至少约300MPa的储能模量、或在200℃下至少约300MPa的储能模量。

[0229] 实施方式30.以上实施方式中任一种的方法或膜结构,其中中值孔径为中值孔宽度,其中孔径峰为孔宽度峰,和/或其中孔径分布为孔宽度分布。

[0230] 实施方式31.以上实施方式中任一种的方法,其中,在液相中的第一组分的摩尔分数在渗透物中可

[0231] 大至少200%,当进料中的摩尔浓度范围为0.1%至10%时,

[0232] 大至少100%,当进料中的摩尔浓度范围为10%至20%时,

[0233] 大至少75%,当进料中的摩尔浓度范围为20%至40%时,

[0234] 大至少50%,当进料中的摩尔浓度范围为40%至60%时,

[0235] 大至少20%,当进料中的摩尔浓度范围为60%至80%时,

[0236] 大至少10%,当进料中的摩尔浓度范围为80%至90%时,

[0237] 或以上两种或多种的组合。

[0238] 实施方式32.以上实施方式中任一种的方法,其中选择性被定义为

[0239] $\text{选择性} = [x_A(\text{渗透物}) / x_B(\text{渗透物})] / [x_A(\text{进料}) / x_B(\text{进料})]$

[0240] 其中 $x_A(\text{渗透物})$ 为A在渗透物中的摩尔分数, $x_B(\text{渗透物})$ 为B在渗透物中的摩尔分数, $x_A(\text{进料})$ 为A在进料中的摩尔分数,且 $x_B(\text{进料})$ 为B在进料中的摩尔分数,且其中在渗透条件下第一组分相对于第二组分的选择性大于2、或5、或10、或20、或40、或100。

[0241] 实施方式33.以上实施方式中任一种的方法,其中对于分子尺寸比最小实质孔径峰的中值孔径大如下中的至少一种的碳氢化合物:i) 约0.5-0.6埃,ii) 约1.0-1.2埃,iii) 约2.0-2.2埃,iv) 约5.0-5.3埃,所述碳氢化合物在20℃和100℃之间的温度和在a) 2MPa和5.5MPa之间的压力以及b) 50kPa和1000kPa之间的压力中的至少一种下的渗透率 $N_i / (P^{\text{进料}} - P^{\text{渗透物}})$:a) 在进料压力翻倍时提高小于5倍且在进料压力为四倍时提高小于10倍;或b) 在进料压力翻倍时提高小于3倍或在进料压力为四倍时提高小于6倍;或c) 在进料压力翻倍时提高小于2倍且在进料压力为四倍时提高小于4倍;或d) 在进料压力翻倍时提高小于1.15倍且在进料压力为四倍时提高小于1.25倍。

[0242] 实施方式34.一种分离碳氢化合物和/或含碳氢的化合物的方法,包括:对包括第一组分和第二组分含碳氢的物流进行膜分离,以形成富含第一组分的渗透物和贫乏第一组分的滞留物,第一组分和第二组分为碳氢化合物异构体,含碳氢的物流包括5重量%至95重

量%的第一组分,其中进行膜分离包括使含碳氢的物流在渗透蒸发条件下或渗透提取条件下暴露于包括第一膜层和第二膜层的膜结构体,第二膜层具有包括最小实质孔径峰的孔径分布,所述最小实质孔径峰具有约3.0埃至约50埃的中值孔径,且其中对应于最小中值孔径的实质孔径峰具有这样的中值孔径:当膜结构体暴露于用于分离的液体时,其与当膜结构体未暴露于用于分离的液体时的中值孔径相差10%或更小、或5%或更小、或2%或更小。

[0243] 实施方式35.实施方式33的方法,其中第一膜层和第二膜层包括多孔碳层、或其中第一膜层包括多孔金属结构体且第二膜层包括多孔碳层。

[0244] 虽然已经参照具体的实施方式描述和说明了本发明,但是本领域的普通技术人员将会理解,本发明本身可以应用于本文未必示出的变化。因此,为了确定本发明的真正范围,应该仅仅参考所附的权利要求。

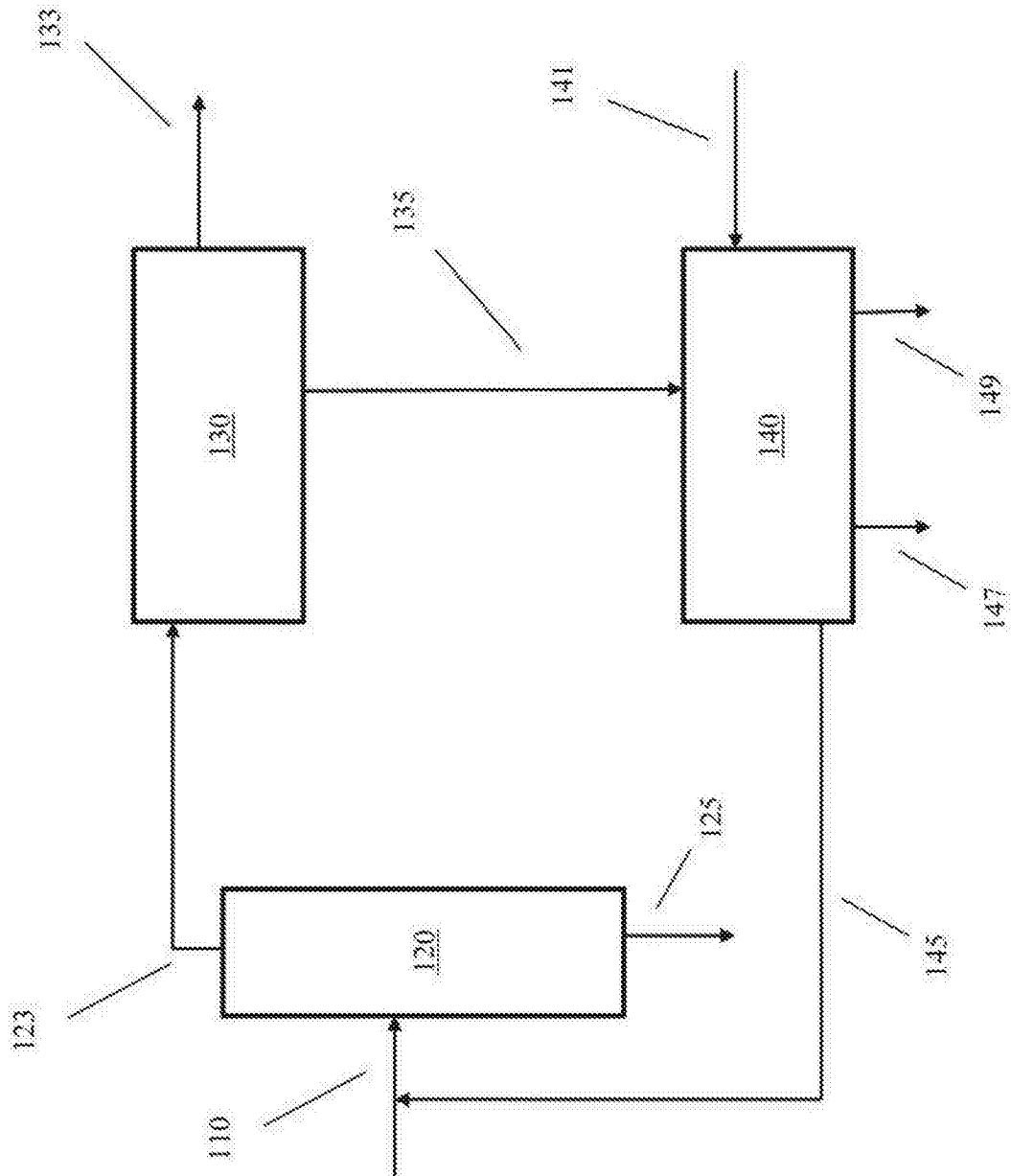


图1

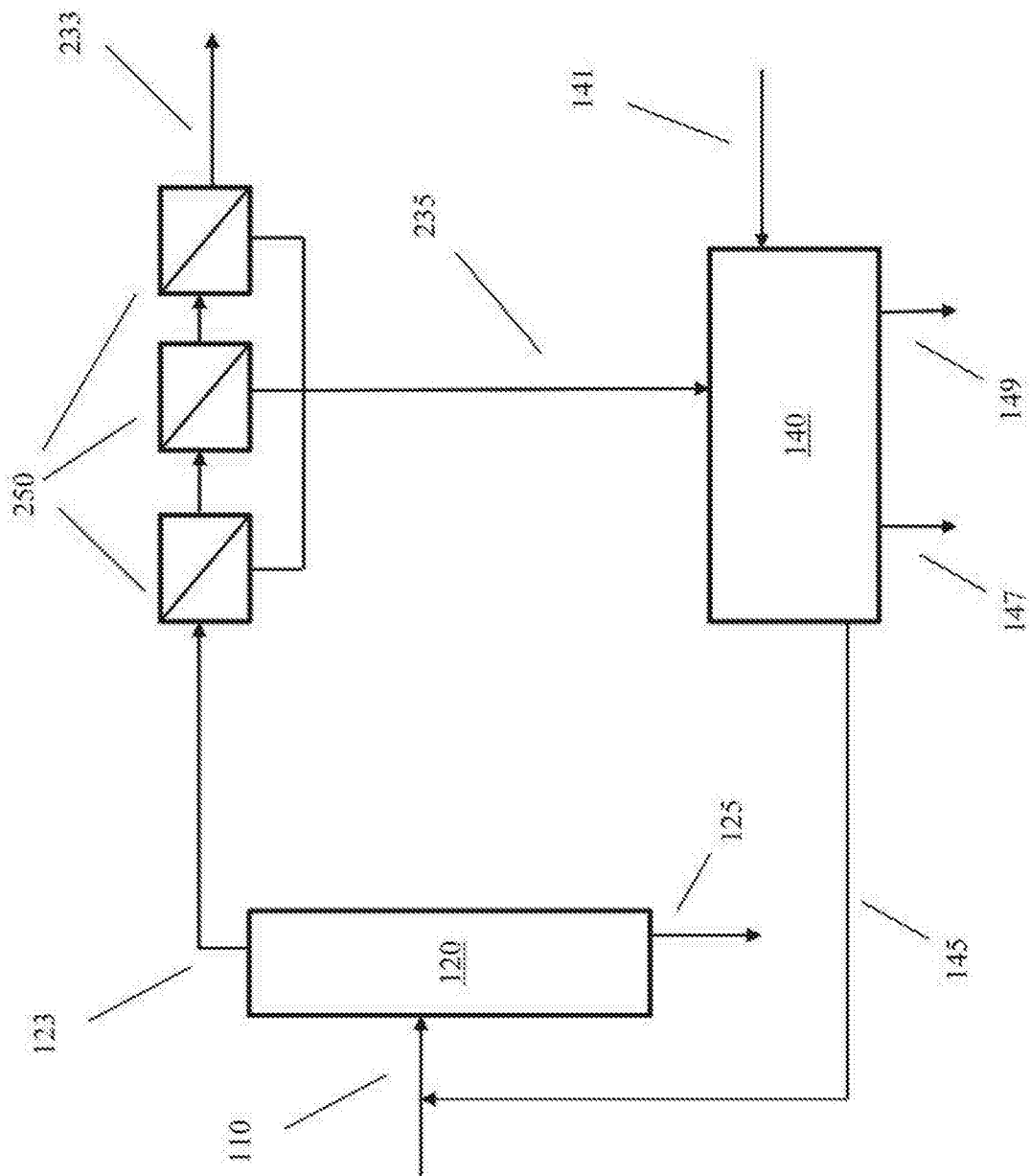


图2

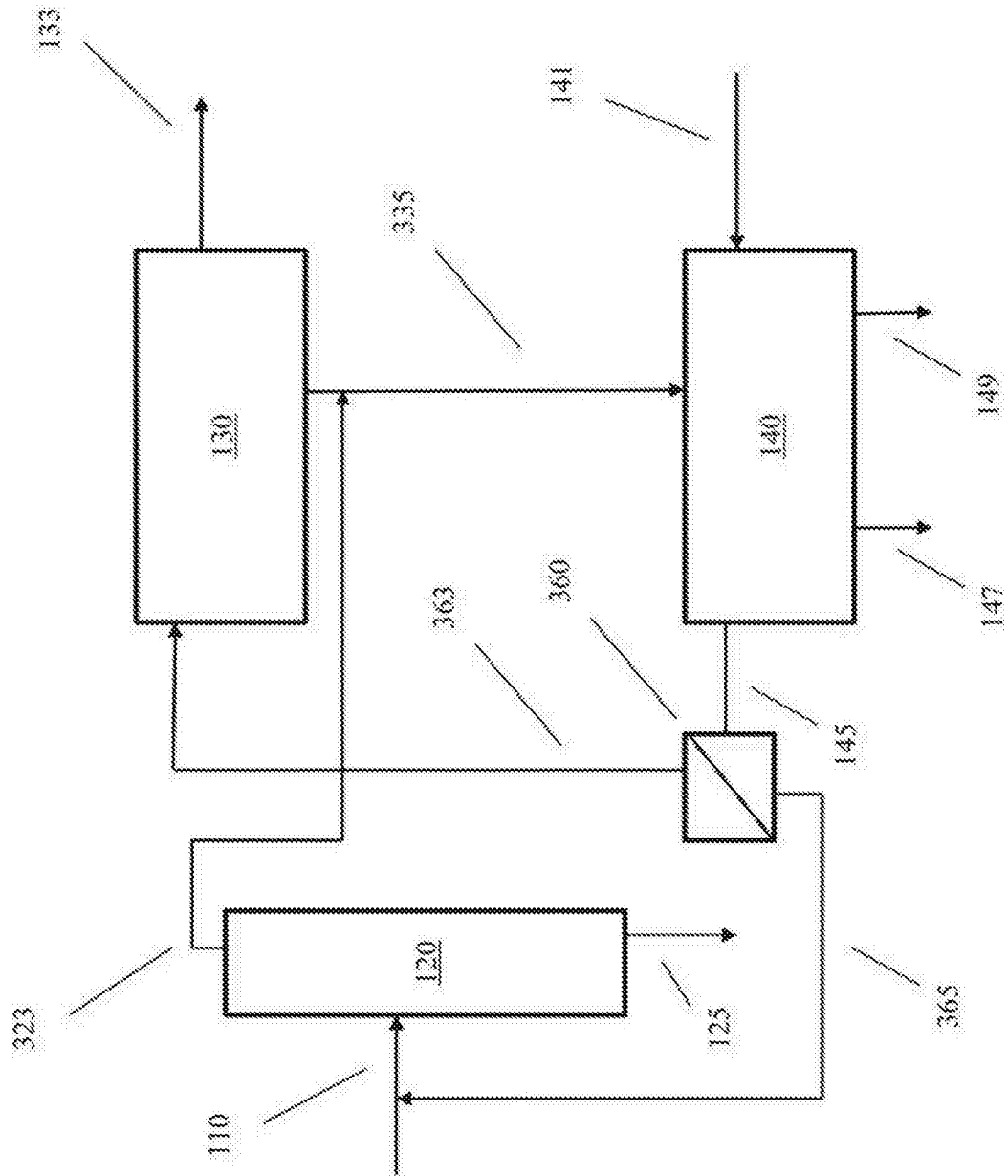


图3

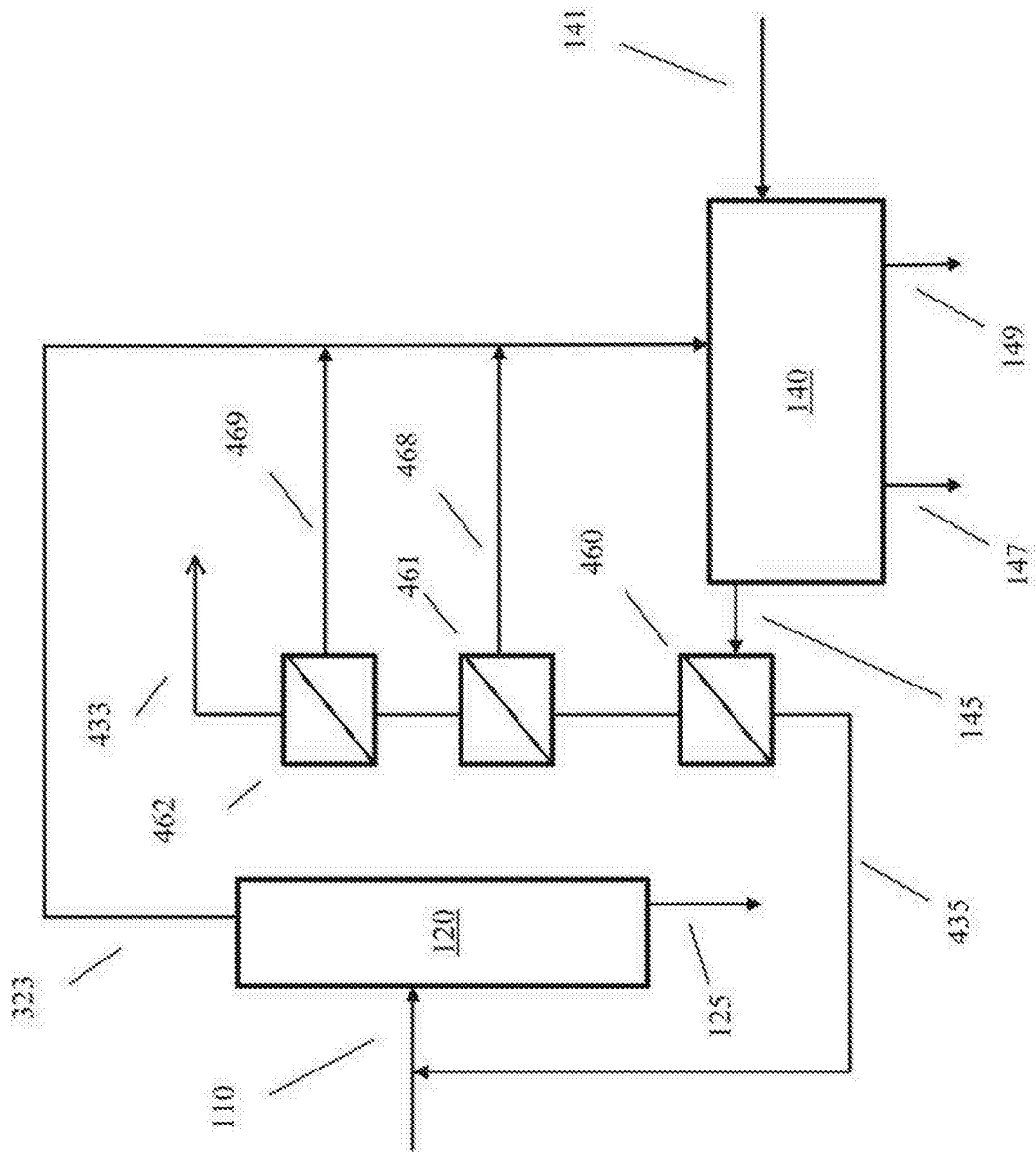


图4

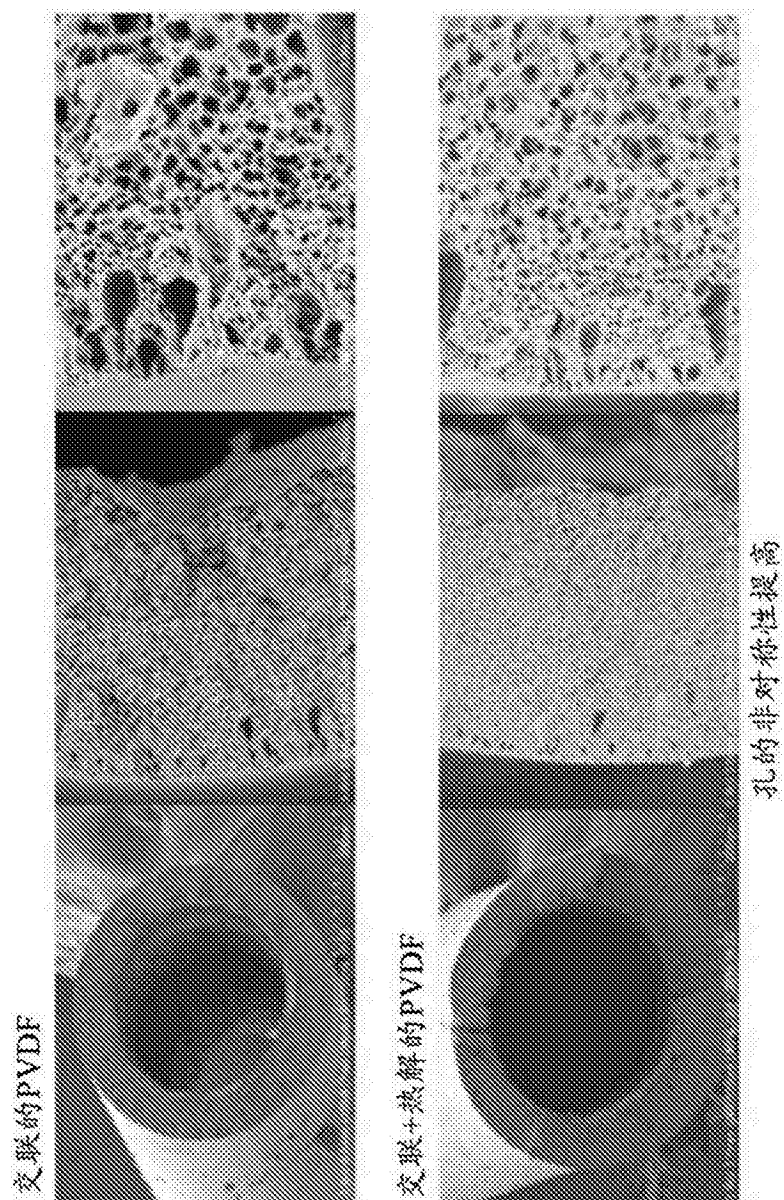
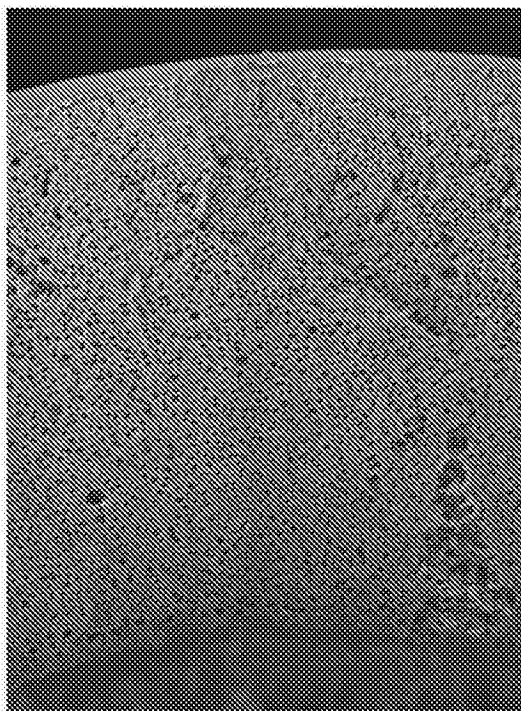


图5

在500-600℃热解



来自其的热解的纤维



纺丝纤维(未交联的)

图6

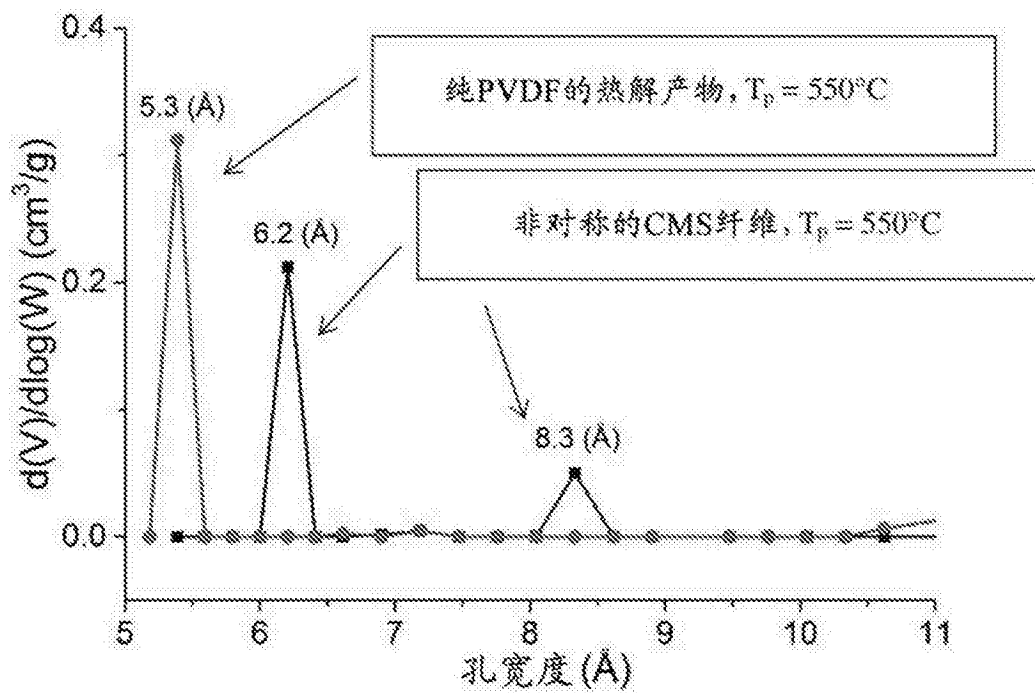


图7

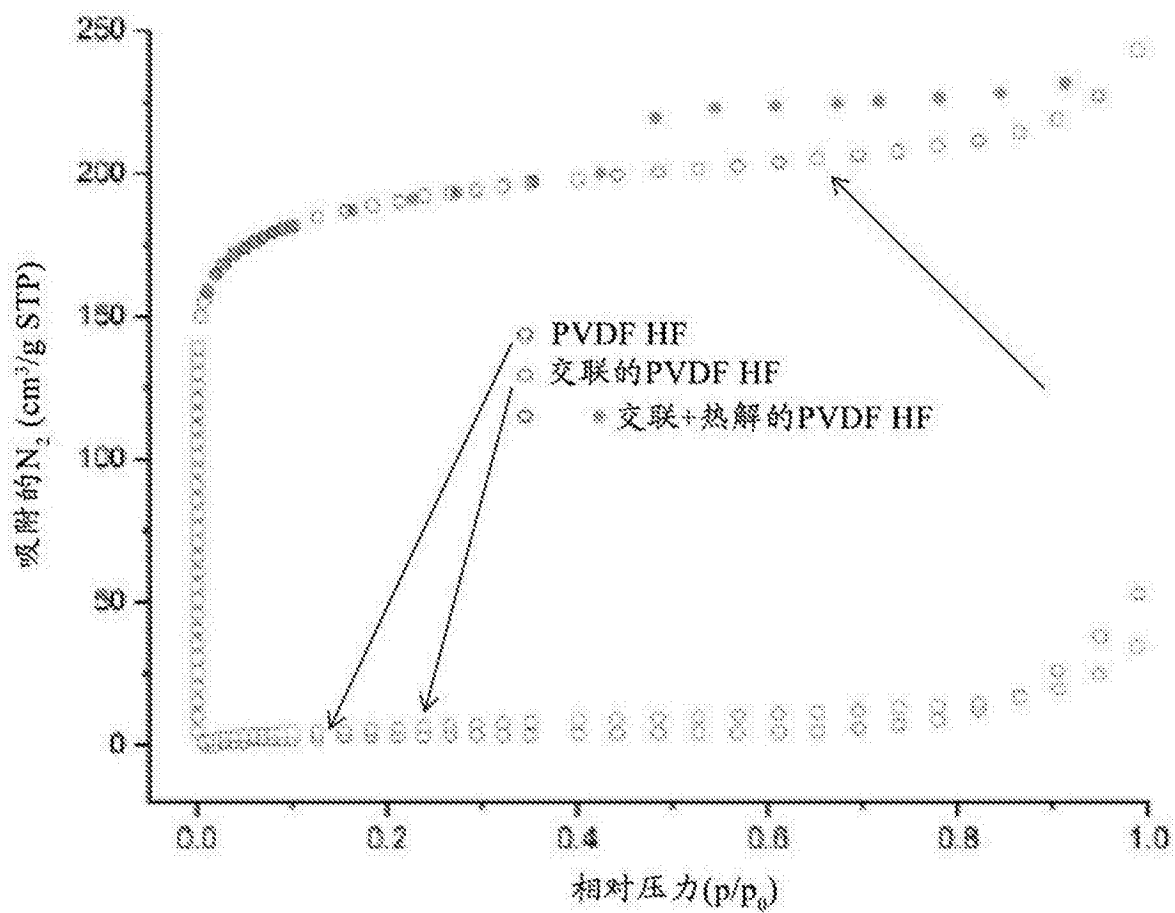


图8

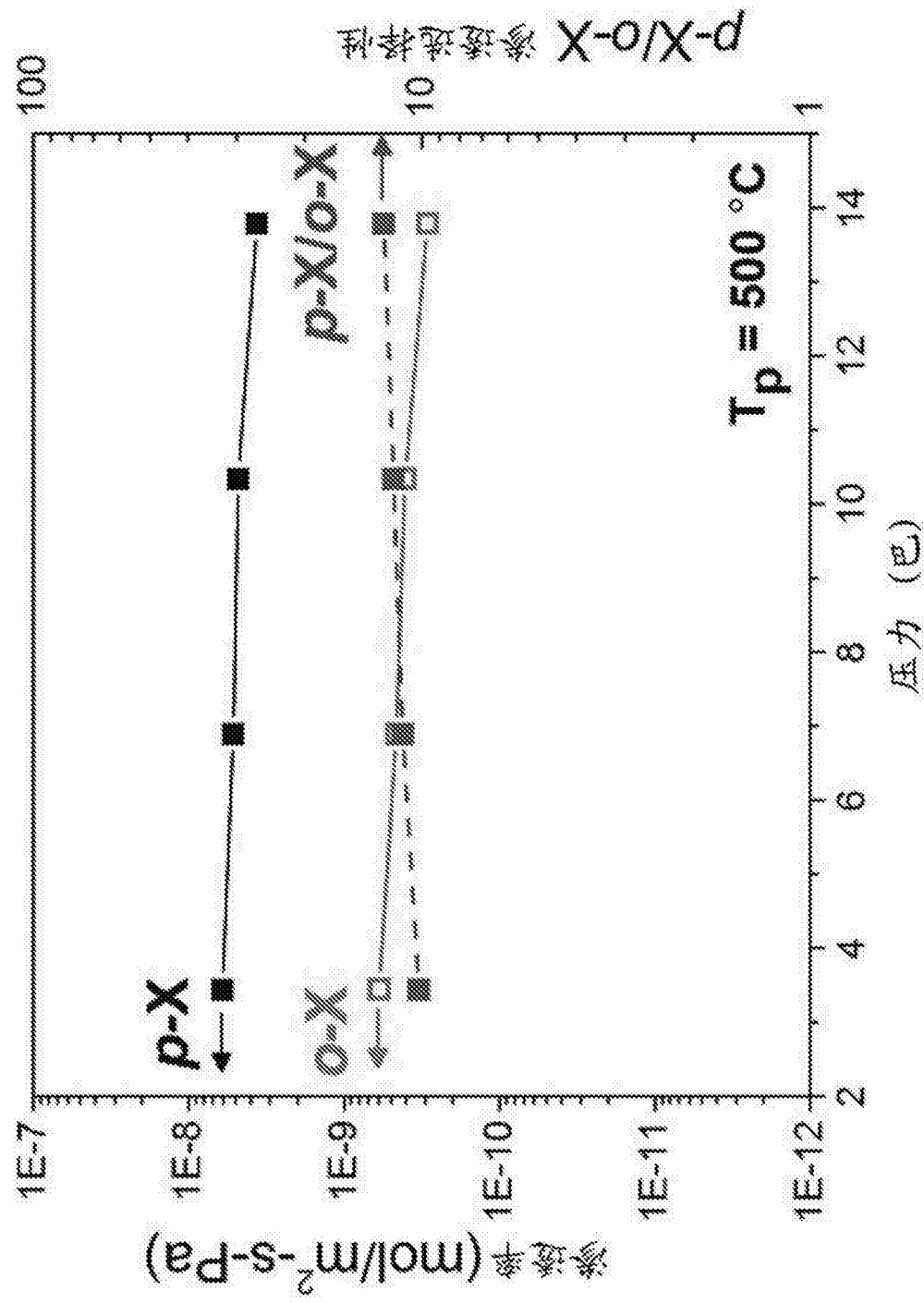


图9

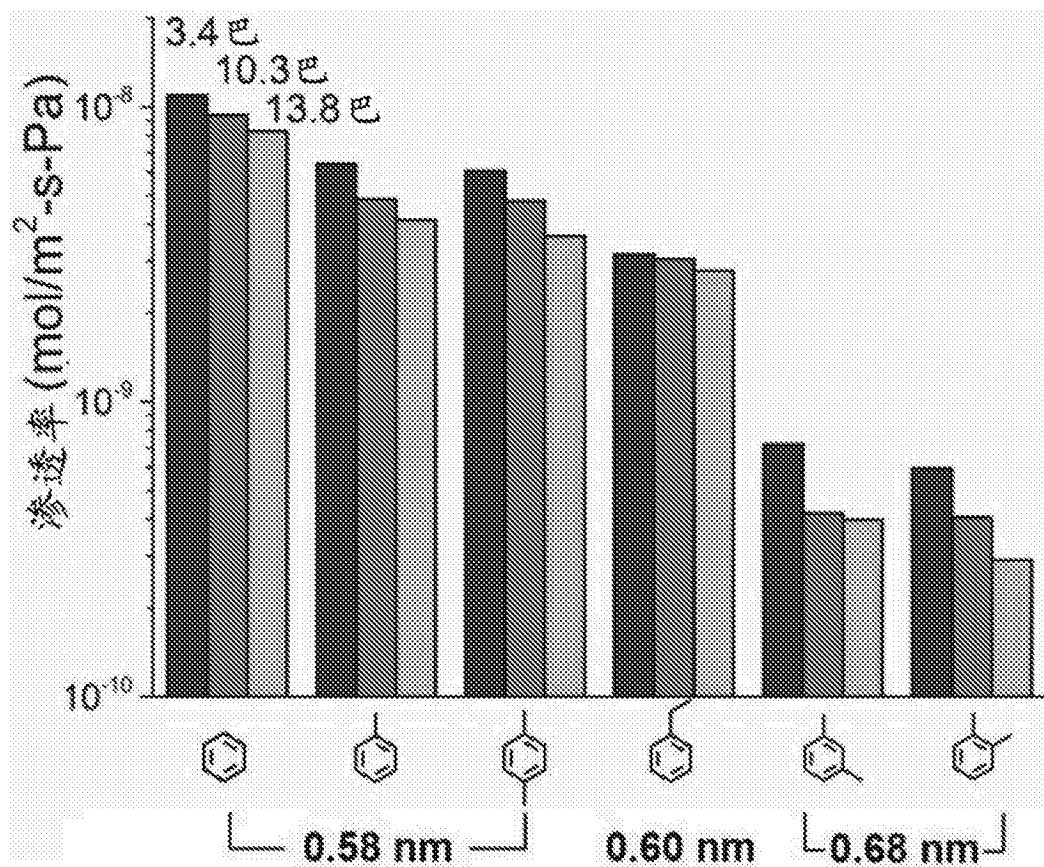


图10

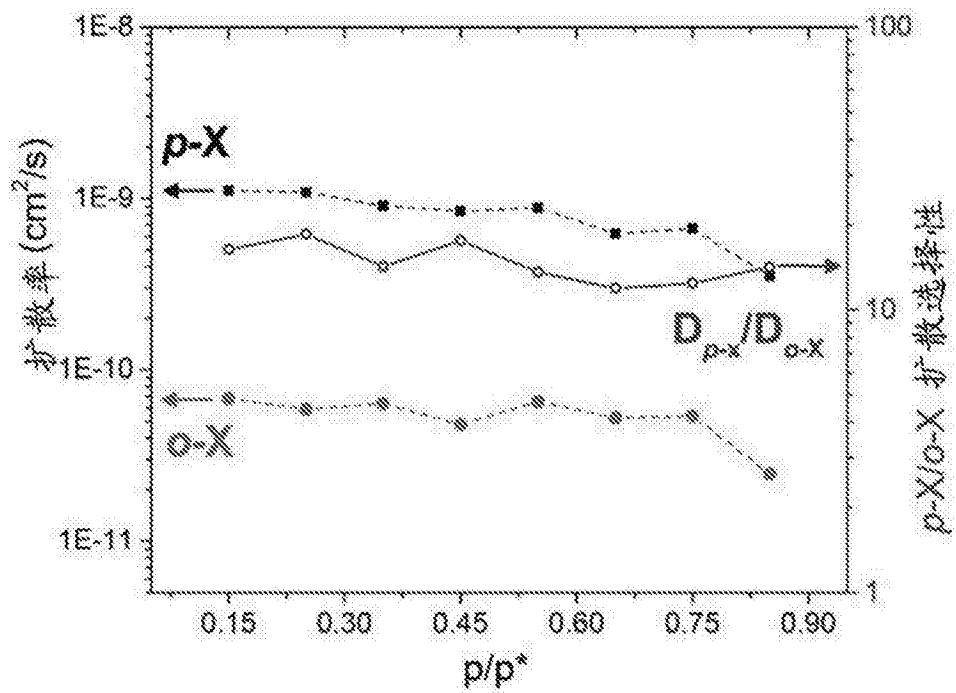


图11

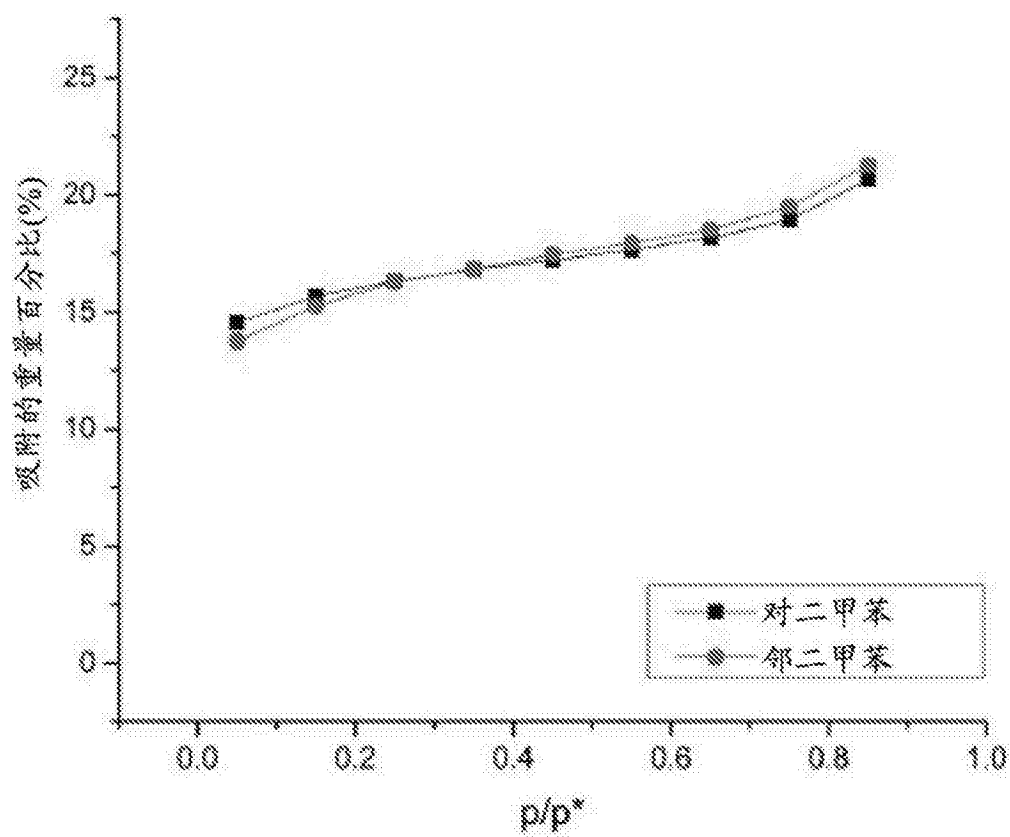


图12

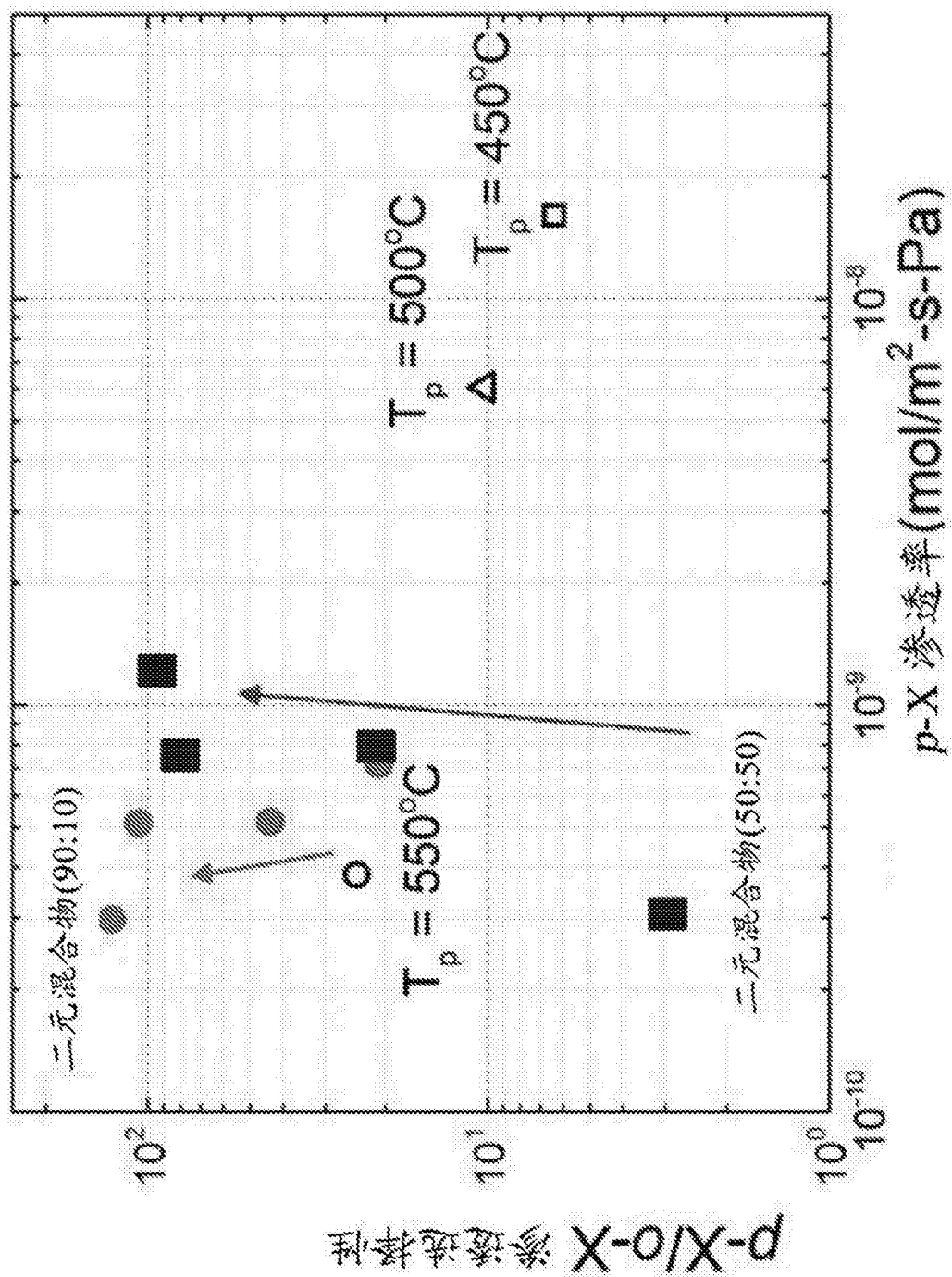


图13

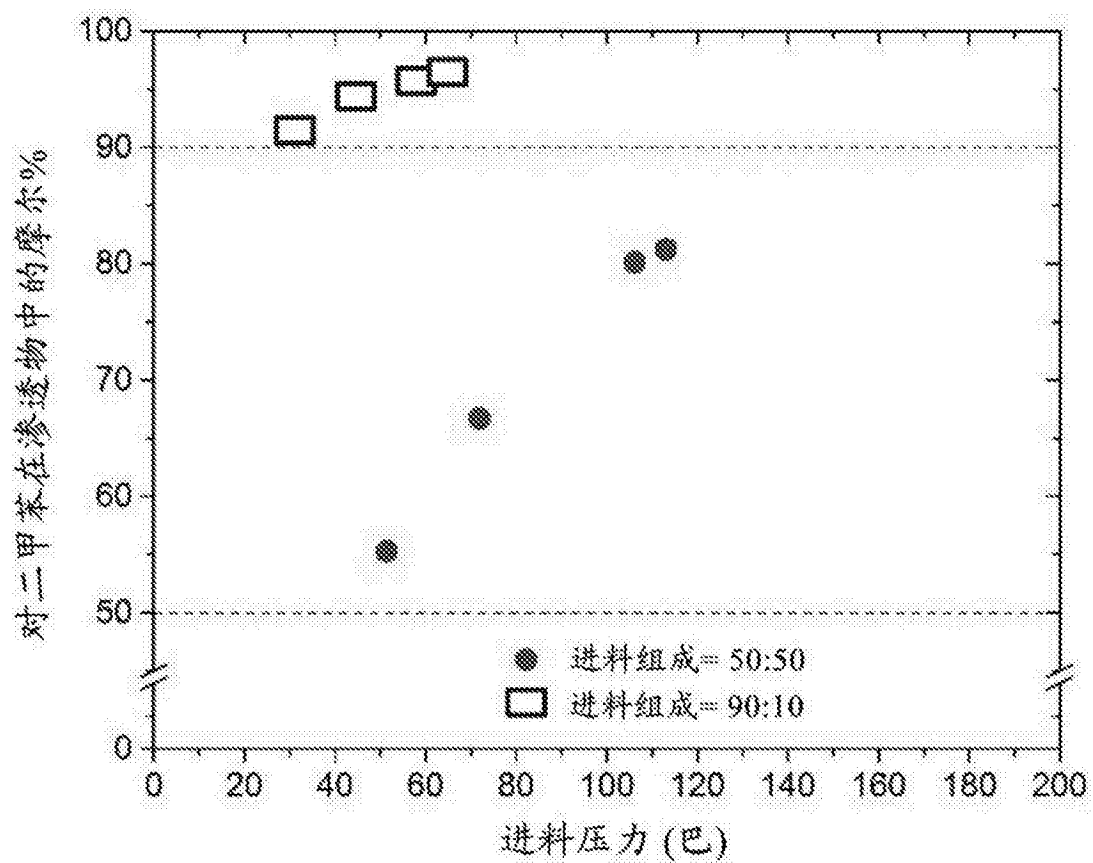


图14

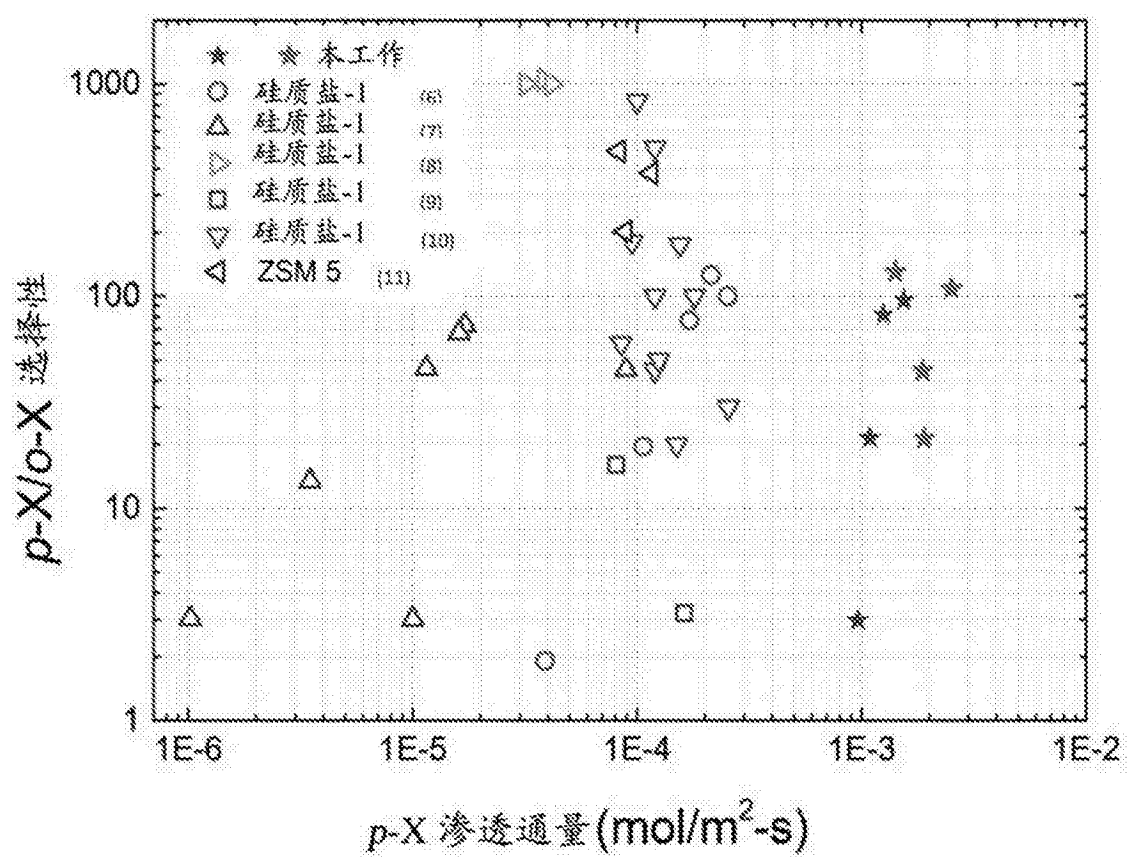


图15

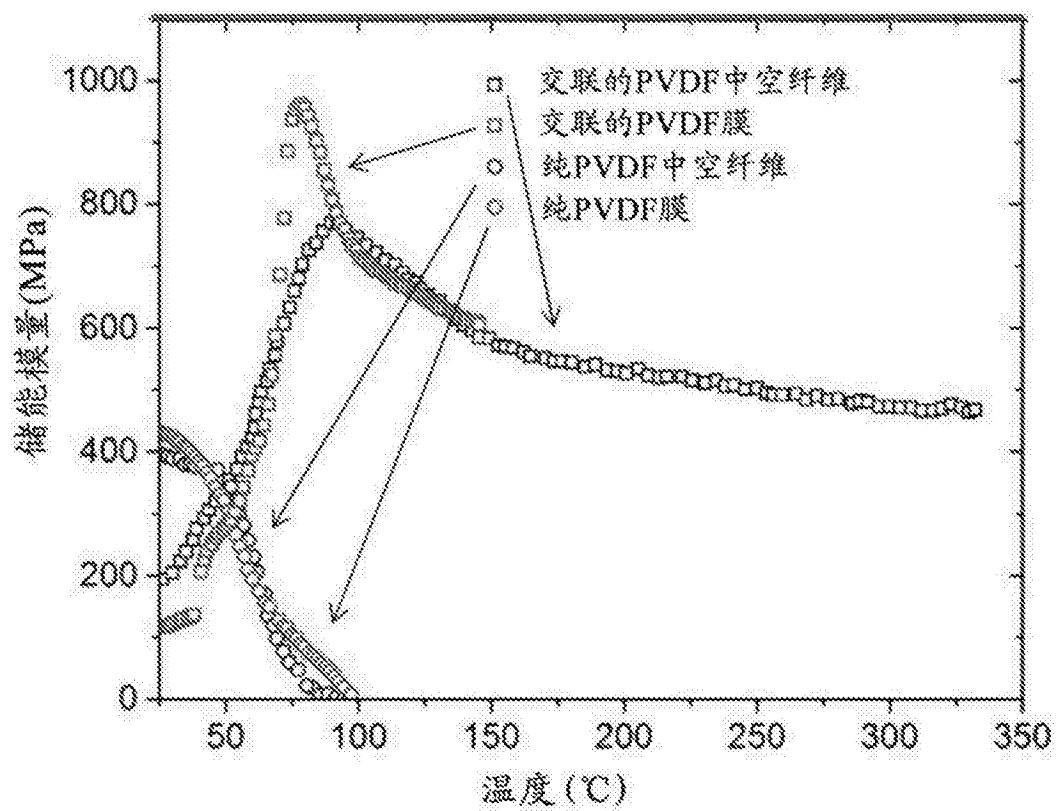


图16

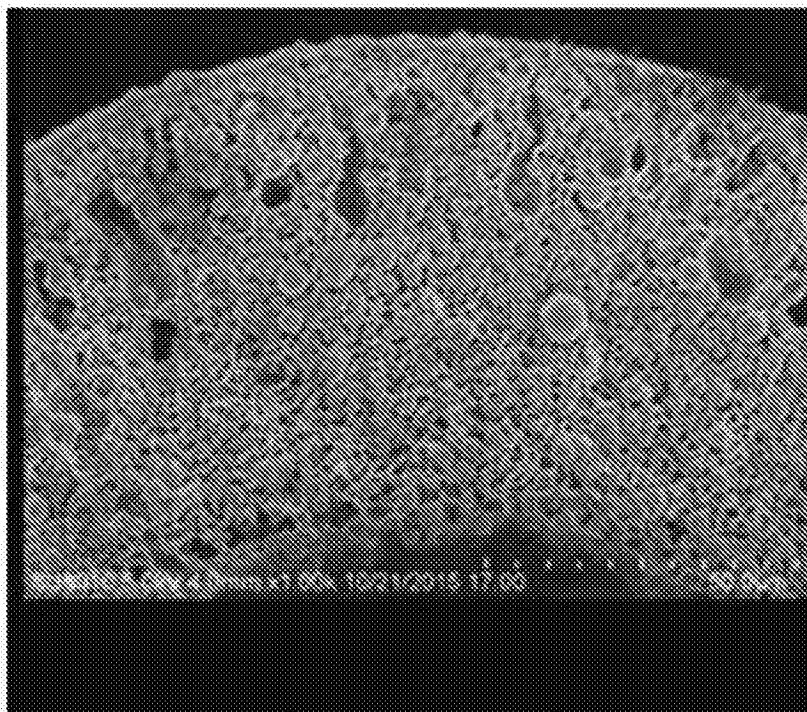


图17

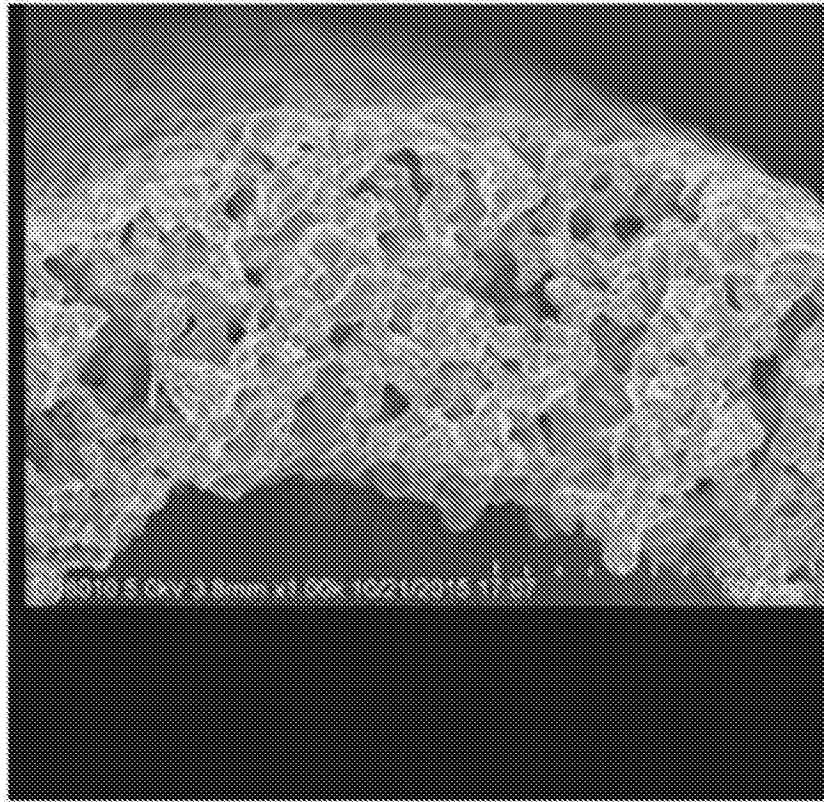


图18

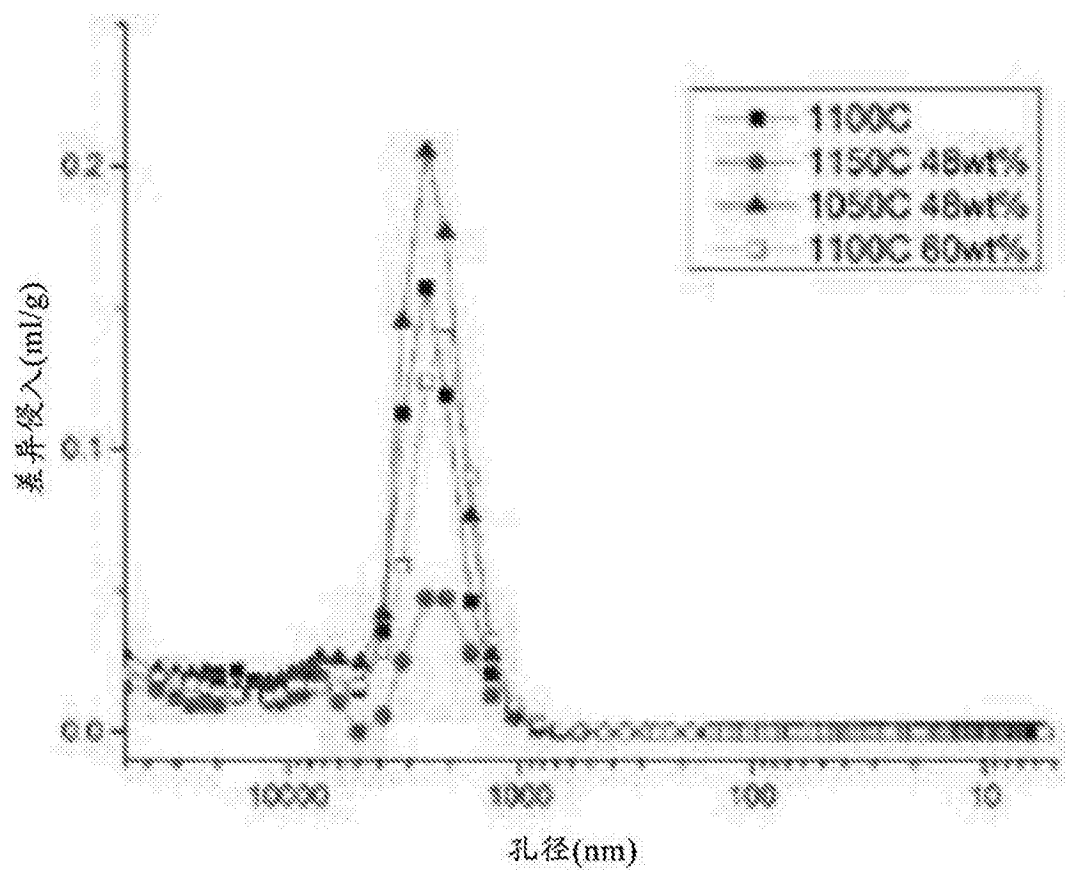


图19

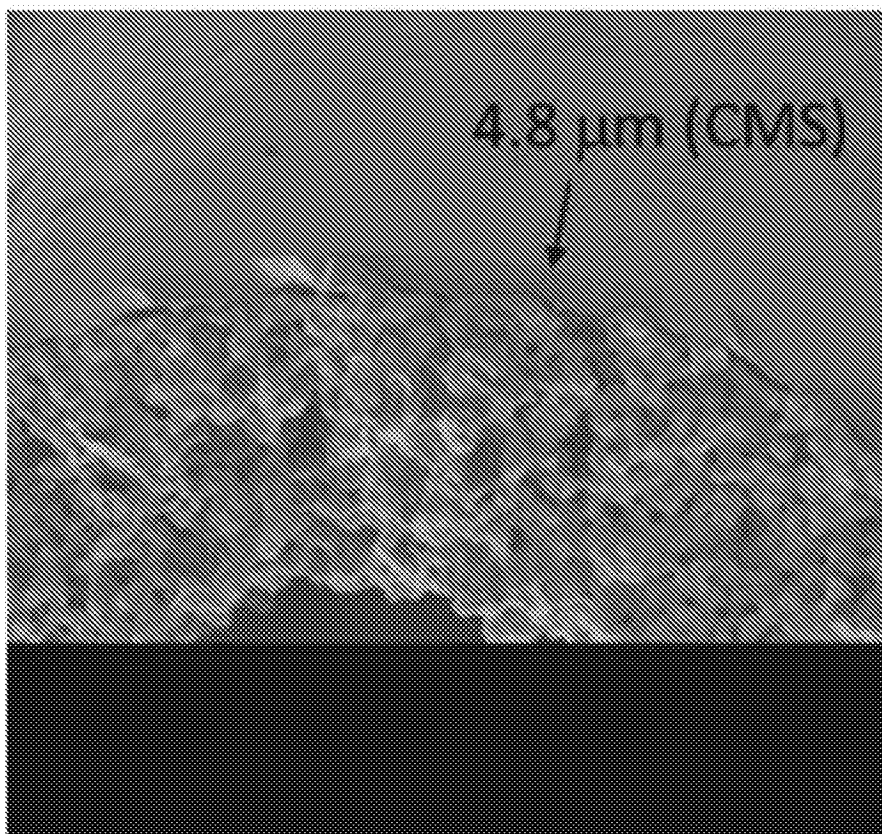


图20

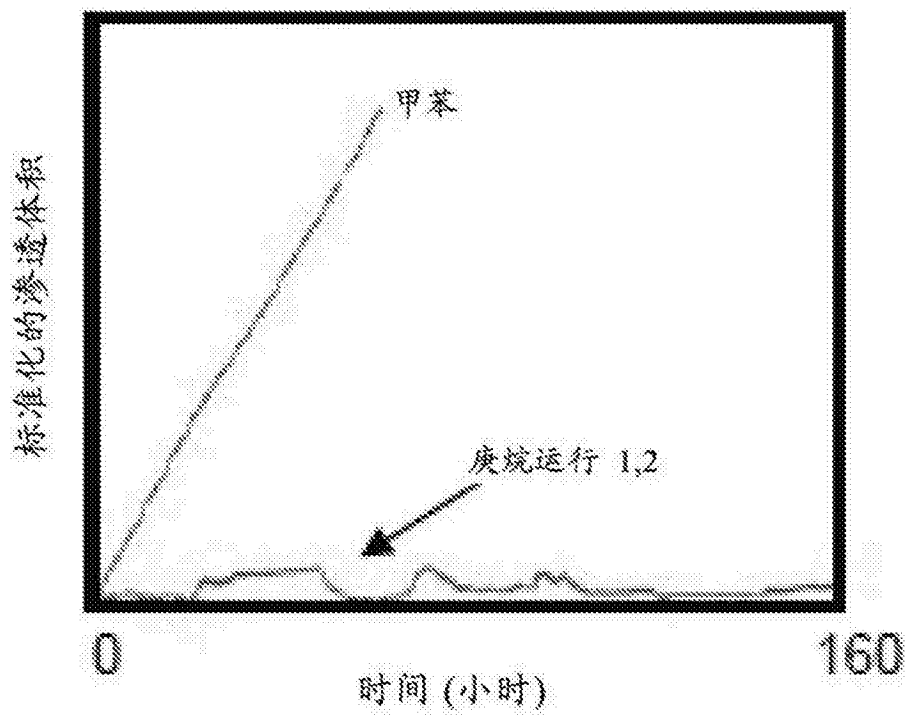


图21