



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01D 53/22 (2020.02); B01D 69/12 (2020.02); B01D 71/02 (2020.02); C07C 7/144 (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2018121221, 10.11.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.11.2016

Дата регистрации:
25.05.2020

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
13.11.2015 US 62/254,792;
27.07.2016 US 62/367,168;
27.07.2016 US 62/367,175

(43) Дата публикации заявки: 13.12.2019 Бюл. № 35

(45) Опубликовано: 25.05.2020 Бюл. № 15

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 13.06.2018

(86) Заявка РСТ:
US 2016/061251 (10.11.2016)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2017/083473 (18.05.2017)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

МАККУЛ Бенджамин А. (US),
ДЕКМАН Гарри В. (US),
ЛАЙВЛИ Райан П. (US),
КОХ Донг-Еун (US)

(73) Патентообладатель(и):

ЭКСОНМОБИЛ РИСЕРЧ ЭНД
ИНДЖИНИРИНГ КОМПАНИ (US),
ДЖОРДЖИЯ ТЕК РИСЕРЧ
КОРПОРЕЙШН (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: EP 0428052 A2, 22.05.1991. NITESH
BHUWANIA et al., "Engineering substructure
morphology of asymmetric carbon molecular
sieve hollow fiber membranes", CARBON, Vol.
76, 01 September 2014 (2014-09-01), page 417-434.
JACOB E. KORESH et al., "Molecular Sieve
Carbon Permselective Membrane. Part I.
Presentation of a New Device for Gas Mixture
(см. прод.)

(54) МЕМБРАНЫ ДЛЯ ОБРАТНОГО ОСМОСА УГЛЕВОДОРОДОВ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к мембранам для различных процессов отделения, таких как отделение посредством обратного осмоса, и соответствующим способам получения и применения таких мембран. Мембранная структура для обратного осмоса углеводородов, содержащая первый мембранный слой и второй мембранный слой, первый мембранный слой имеет объем пор по меньшей мере 0,2 см³/г пор со средним размером пор по меньшей мере 20 нм,

второй мембранный слой содержит пористый углеродный слой, имеющий удельную поверхность по БЭТ по меньшей мере около 100 м²/г, второй мембранный слой имеет распределение пор по размеру, причем распределение пор по размеру второго мембранного слоя содержит пик наименьшего размера пор, включающий по меньшей мере 5 об.% от объема пор, имеющий средний размер пор от около 3,0 ангстрем до около 10 ангстрем,

или пик наименьшего размера пор, включающий по меньшей мере 5 об.% от объема пор, имеющий ширину пика на половине высоты пика около 1,0 ангстрем или менее, или их комбинацию.

Технический результат – повышение эффективности разделения. 3 н. 11 з.п. ф-лы, 2 табл., 21 ил.

(56) (продолжение):

Separation", SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol. 18, No. 8, 05 June 1983. US 4685940 A, 11.08.1987. US 2011155662 A1, 30.06.2011. RU 2365403 C1, 27.08.2009.

R U 2 7 2 1 9 1 5 C 2

R U 2 7 2 1 9 1 5 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01D 53/22 (2006.01)**B01D 69/12** (2006.01)**B01D 71/02** (2006.01)**C07C 7/144** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01D 53/22 (2020.02); B01D 69/12 (2020.02); B01D 71/02 (2020.02); C07C 7/144 (2020.02)(21)(22) Application: **2018121221, 10.11.2016**(24) Effective date for property rights:
10.11.2016Registration date:
25.05.2020

Priority:

(30) Convention priority:
13.11.2015 US 62/254,792;
27.07.2016 US 62/367,168;
27.07.2016 US 62/367,175(43) Application published: **13.12.2019 Bull. № 35**(45) Date of publication: **25.05.2020 Bull. № 15**(85) Commencement of national phase: **13.06.2018**(86) PCT application:
US 2016/061251 (10.11.2016)(87) PCT publication:
WO 2017/083473 (18.05.2017)Mail address:
129090, Moskva, ul. B.Spasskaya, 25, stroenie 3,
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i
Partnery"

(72) Inventor(s):

MCCOOL, Benjamin, A. (US),
DECKMAN, Harry, W. (US),
LIVELY, Ryan, P. (US),
KOH, Dong-Yeun (US)

(73) Proprietor(s):

EXXONMOBIL RESEARCH AND
ENGINEERING COMPANY (US),
GEORGIA TECH RESEARCH
CORPORATION (US)(54) **MEMBRANES FOR REVERSE OSMOSIS OF HYDROCARBONS AND A METHOD FOR PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to membranes for various separation processes, such as reverse osmosis separation, and corresponding methods of producing and using such membranes. Membrane structure for reverse osmosis of hydrocarbons, comprising a first membrane layer and a second membrane layer, the first membrane layer has a pore volume of at least 0.2 cm³/g of pores having an average pore size of at least 20 nm, the second membrane layer comprises a porous carbon

layer, having BET specific surface area of at least about 100 m²/g, second membrane layer has pore size distribution, wherein the pore size distribution of the second membrane layer comprises a peak of the smallest pore size, comprising at least 5 vol % of the pore volume, having an average pore size of about 3.0 angstroms to about 10 angstroms, or peak of the least size of pores, including at least 5 vol % of pore volume, having peak width at half peak height of about 1.0 angstroms or less, or a combination thereof.

EFFECT: technical result is higher efficiency of separation.

14 cl, 2 tbl, 21 dwg

R U 2 7 2 1 9 1 5 C 2

R U 2 7 2 1 9 1 5 C 2

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

[0001] Это описание относится к мембранам для различных процессов отделения, таких, как отделение посредством обратного осмоса, и соответствующим способам получения и применения таких мембран.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0002] Многие процессы очистки нефти и нефтепродуктов и производства химических продуктов включают один или несколько процессов отделения для отделения желательных продуктов. Мембранные процессы отделения являются потенциально желательным способом отделения вследствие низкой потребности в энергии для выполнения отделения. Однако применение мембранных процессов отделения ограничено случаями, в которых подходящая мембрана имеется в наличии для выполнения отделения в промышленном масштабе.

[0003] Отделение пара-ксилола от других C_8 ароматических углеводородов является примером отделения, которое затруднено для выполнения посредством разделения в соответствии с точкой кипения. Современные промышленные способы включают селективную кристаллизацию или хроматографию с псевдодвижущимся слоем, чтобы отделять пара-ксилол от орто- и мета-ксилола. Эти способы являются энергоемкими и/или машиноемкими.

[0004] Патент США 4510047 описывает мембраны из регенерированной целлюлозы для применения в отделении обратным осмосом углеводородсодержащих соединений, таких, как ароматические экстракционные растворители. Мембраны из регенерированной целлюлозы подвержены разбуханию пор в присутствии таких растворителей.

[0005] Патент США 4571444 описывает способы отделения алкилароматических соединений от ароматических растворителей при применении асимметричных мембран из полиимидных волокон. Мембрана описана как являющаяся применимой для по меньшей мере частичного отделения бензола, толуола и/или этилбензола от однокольцевых ароматических соединений, который алкилированы C_8 - C_{20} алкильной группой.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0006] В различных аспектах, предоставлена мембранная структура, содержащая первый мембранный слой и второй мембранный слой. Первый мембранный слой может содержать пористый углеродный слой и/или пористую металлическую структуру. Необязательно, пористый углеродный слой или пористая металлическая структура могут иметь объем пор по меньшей мере $0,2 \text{ м}^3/\text{г}$ пор со средним размером пор по меньшей мере 20 нм. Второй мембранный слой мембранной структуры может содержать пористый углеродный слой, имеющий удельную поверхность по БЭТ по меньшей мере около $100 \text{ м}^2/\text{г}$ (или по меньшей мере около $300 \text{ м}^2/\text{г}$), данный второй мембранный слой имеет распределение пор по размеру, содержащее пик наименьшего существенного размера пор, имеющий средний размер пор от около 3,0 ангстрем до около 50 ангстрем. Необязательно, пик наименьшего существенного размера пор может иметь средний размер пор от около 3,0 ангстрем до около 10 ангстрем или от около 5,8 ангстрем до около 6,8 ангстрем. Необязательно, мембранная структура может являться половолоконной мембранной структурой. Необязательно, пик существенного размера пор, соответствующий наименьшему среднему размеру пор, может иметь средний размер пор, когда мембранная структура подвергается воздействию жидкости для отделения, который отличается на 10% или менее (или 5% или менее или 2% или менее)

от среднего размера пор, когда мембранная структура не подвергается воздействию жидкости для отделения.

[0007] В некоторых аспектах, предоставлен способ получения мембранной структуры, содержащей первый мембранный слой и второй мембранный слой. В аспектах, где мембранная структура содержит несколько пористых углеродных слоев, способ может включать формирование мембранной структуры, содержащей первый мембранный слой и второй мембранный слой, первый мембранный слой имеет объем пор по меньшей мере $0,02 \text{ см}^3/\text{г}$ пор со средним размером пор по меньшей мере 20 нм, второй мембранный слой, содержащий частично фторированный этиленовый и/или

пропиленовый полимер, имеет удельную поверхность по БЭТ менее чем $50 \text{ м}^2/\text{г}$; сшивание мембранной структуры, чтобы сформировать сшитую мембранную структуру, имеющую динамический модуль упругости по меньшей мере около 200 МПа при 100°C ; пиролиз сшитой мембранной структуры при температуре пиролиза от около 450°C до около 650°C в по существу инертной атмосфере, чтобы сформировать пиролизованную мембранную структуру, первый мембранный слой пиролизованной мембранной

структуры имеет объем пор по меньшей мере $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$ пор со средним размером пор по меньшей мере 20 нм, второй мембранный слой пиролизованной мембранной структуры имеет удельную поверхность по БЭТ по меньшей мере около $100 \text{ м}^2/\text{г}$ (или по меньшей мере около $300 \text{ м}^2/\text{г}$), второй мембранный слой имеет распределение пор по размеру, содержащее пик наименьшего существенного размера пор, имеющий средний размер пор от около 3,0 ангстрем до около 50 ангстрем. Необязательно, пик наименьшего существенного размера пор может иметь средний размер пор от около 3,0 ангстрем до около 10 ангстрем или от около 5,8 ангстрем до около 6,8 ангстрем.

Необязательно, мембранная структура может являться полволоконной мембранной структурой. Необязательно, первый мембранный слой и второй мембранный слой могут каждый независимым образом представлять собой полимер, содержащий полиимидный полимер, частично фторированный этиленовый полимер, частично фторированный пропиленовый полимер, полиимидный полимер, полиамид-имидный полимер, полиэфиримидный полимер или их комбинацию. Необязательно, первый мембранный слой и/или второй мембранный слой может быть частично фторированным этиленовым и/или пропиленовым полимером, таким, как поливинилиденфторид.

[0008] В аспектах, где мембрана содержит первый мембранный слой, представляющий собой пористую металлическую структуру, и второй мембранный слой, представляющий собой пористый углеродный слой, способ может включать формирование экструдированной структуры, отлитой структуры или их комбинации, содержащей смесь металлических частиц, имеющих характеристический размер от около 2,0 мкм до около 5,0 мкм, и связующее, данное связующее необязательно является полимерным связующим. Экструдированная структура, отлитая структура или их комбинация могут затем быть обожжены при температуре от около 800°C до около 1300°C , чтобы сформировать пористую металлическую структуру, имеющую объем пор по меньшей мере около $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$ пор со средним размером пор по меньшей мере около 20 нм.

Полимерный слой может затем быть сформирован на поверхности пористой металлической структуры. Необязательно, полимерный слой может быть сшитым. Необязательно сшитый полимер может затем быть пиролизован при температуре пиролиза от около 450°C до около 650°C в по существу инертной атмосфере, чтобы сформировать асимметричную мембранную структуру, содержащую пиролизованный

полимерный слой, данный пиролизированный полимерный слой имеет удельную поверхность по БЭТ по меньшей мере около 100 м²/г, данный пиролизированный полимерный слой имеет распределение пор по размеру, содержащее пик наименьшего существенного размера пор, имеющий средний размер пор от около 3,0 ангстрем до
 5 около 50 ангстрем. Необязательно, пик наименьшего существенного размера пор может иметь средний размер пор от около 3,0 ангстрем до около 10 ангстрем или от около 5,8 ангстрем до около 6,8 ангстрем. Необязательно, мембранная структура может являться половолоконной мембранной структурой. Необязательно, полимер может
 10 содержать полиимидный полимер, частично фторированный этиленовый полимер, частично фторированный пропиленовый полимер, полиимидный полимер, полиамидимидный полимер, полиэфиримидный полимер или их комбинацию. Необязательно, полимер может являться частично фторированным этиленовым и/или пропиленовым полимером, таким, как поливинилиденфторид.

[0009] В еще одних аспектах, могут быть предоставлены способы применения
 15 мембранной структуры для отделения компонентов, такие, как способы выполнения отделения при условиях жидкой фазы. Отделение жидкой фазы может представлять собой, например, отделение обратным осмосом или прямым осмосом. Способы могут включать выполнение мембранного отделения для исходного потока, содержащего
 20 первый компонент и второй компонент. В зависимости от аспекта, первый компонент и второй компонент могут содержать углеводород, углеводородсодержащее соединение, неорганическое соединение или их комбинацию. Например, в некоторых аспектах первый компонент может являться водой. В других аспектах, первый компонент и
 25 второй компонент могут являться углеводородсодержащими и/или углеводородными соединениями. Исходный поток может включать, например, от 5 масс.% до 95 масс.% первого компонента. Отделение может приводить в результате к образованию пермеата, обогащенного первым компонентом, и ретентата, обедненного первым компонентом. Мембранное отделение может быть выполнено посредством подвергания исходного
 30 потока воздействию мембранной структуры, содержащей первый мембранный слой и второй мембранный слой при условиях обратного осмоса или условиях прямого осмоса, условия обратного осмоса или условия прямого осмоса включают давление исходной среды по меньшей мере 0,2 МПа изб. давл., второй мембранный слой содержит пористый
 35 углеродный слой, имеющий распределение пор по размеру, содержащее пик наименьшего существенного размера пор, имеющий средний размер пор от около 3,0 ангстрем до около 50 ангстрем. Необязательно, мембрана может являться мембранной структурой, описанной в данном документе, и/или мембранной структурой, сформированной в соответствии со способом получения мембранной структуры, описанным в данном документе.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

[0010] Фиг. 1 схематически показывает конфигурацию процесса для отделения потока
 40 пара-ксилола повышенной чистоты от входного потока смешанных ароматических соединений.

[0011] Фиг. 2 схематически показывает конфигурацию процесса, включающего мембрану для обратного осмоса углеводородов для отделения потока пара-ксилола
 45 повышенной чистоты от входного потока смешанных ароматических соединений.

[0012] Фиг. 3 схематически показывает конфигурацию процесса, включающего мембрану для обратного осмоса углеводородов для отделения потока пара-ксилола повышенной чистоты от входного потока смешанных ароматических соединений.

[0013] Фиг. 4 схематически показывает конфигурацию процесса, включающего

мембрану для обратного осмоса углеводородов для отделения потока пара-ксилола повышенной чистоты от входного потока смешанных ароматических соединений.

[0014] Фиг. 5 показывает примеры асимметричных мембранных структур.

[0015] Фиг. 6 показывает примеры мембранной структуры, сформированной из несшитого поливинилиденфторида перед пиролизом и после него.

[0016] Фиг. 7 схематически показывает примеры распределений пор по размерам для пористых углеродных мембранных структур, образованных пиролизом поливинилиденфторидных мембранных структур с предварительным сшиванием и без него.

[0017] Фиг. 8 показывает примеры физической адсорбции N_2 на поливинилиденфторидных и пористых углеродных мембранных структурах.

[0018] Фиг. 9 показывает величины однокомпонентной проницаемости для различных однокольцевых ароматических соединений для асимметричной пористой углеродной мембранной структуры.

[0019] Фиг. 10 показывает величины однокомпонентной проницаемости для различных однокольцевых ароматических соединений для асимметричной пористой углеродной мембранной структуры.

[0020] Фиг. 11 показывает величины коэффициента диффузии для пара-ксилола и орто-ксилола для асимметричной пористой углеродной мембранной структуры.

[0021] Фиг. 12 показывает адсорбцию как функцию давления для пара-ксилола и орто-ксилола для асимметричной пористой углеродной мембранной структуры.

[0022] Фиг. 13 показывает результаты отделения углеводорода обратным осмосом для смесей 50:50 и 90:10 пара-ксилола и орто-ксилола.

[0023] Фиг. 14 показывает результаты отделения углеводорода обратным осмосом для смесей 50:50 и 90:10 пара-ксилола и орто-ксилола.

[0024] Фиг. 15 показывает результаты отделения углеводорода обратным осмосом для смесей 50:50 и 90:10 пара-ксилола и орто-ксилола.

[0025] Фиг. 16 показывает величины динамического модуля упругости для поливинилиденфторидных мембранных структур со сшиванием и без него.

[0026] Фиг. 17 показывает пример экструдированной структуры, сформированной экструзией смеси металлических частиц и полимерного связующего.

[0027] Фиг. 18 показывает пористую металлическую структуру, сформированную спеканием экструдированной структуры Фиг. 17.

[0028] Фиг. 19 показывает распределения пор по размеру для пористых металлических структур.

[0029] Фиг. 20 показывает пример асимметричной мембранной структуры.

[0030] Фиг. 21 показывает примеры однокомпонентной проницаемости через асимметричную мембранную структуру для толуола и н-гептана.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

[0031] В различных аспектах, предоставлены асимметричные мембранные структуры, которые применимы, например, для обратного осмоса углеводородов для небольших углеводородов. В конкретном примере, асимметричная мембранная структура может иметь аморфный пористый каркас с минимальным или контролируемым размером пор, который применим для отделения пара-ксилола (п-ксилол) от орто-ксилола (о-ксилола) и мета-ксилола (м-ксилола). Также предоставлены способы получения асимметричной мембранной структуры из поливинилиденфторида (или другого частично фторированного мономера). Примером применимой асимметричной мембранной структуры может являться полволоконная мембрана. Когда полимер применяют,

чтобы сформировать мембранную структуру, мембранная структура может быть затем сшита и/или пиролизována перед применением. Сшивание мембранной структуры может стабилизировать различные части мембранной структуры, с тем результатом, что желательные свойства достигаются и/или поддерживаются во время последующей стадии пиролиза. Пиролиз может быть затем применен, чтобы преобразовать полимерную мембранную структуру в пористую углеродную структуру с увеличенным отношением углерода к водороду.

[0032] В этом рассмотрении, обозначение «C_x» относится к углеводородному потоку, имеющему по меньшей мере 50 масс.% углеводородов, содержащих «x» атомов углерода. Обозначение «C_{x+}» относится к углеводородному потоку, имеющему по меньшей мере 50 масс.% углеводородов, содержащих «x» или более атомов углерода. Для этих определений, углеводородный поток определяют как включающий потоки, где по меньшей мере часть соединений в потоке содержат гетероатомы, иные, чем углерод и водород.

Асимметричная мембранная структура

[0033] В различных аспектах, мембраны, описанные в данном документе, могут являться мембранами, имеющими асимметричную мембранную структуру. В асимметричной мембранной структуре первый мембранный слой может являться селективным слоем, в то время как второй мембранный слой может являться пористым опорным распределительным слоем. В аспектах, где полимер первоначально применяют, чтобы сформировать мембранную структуру, если не указано иное, свойства, описанные в этом разделе, соответствуют свойствам мембранной структуры после любого сшивания и/или пиролиза.

[0034] Первый мембранный слой или селективный слой может иметь аморфную структуру с взаимосвязанными порами. Аморфная структура с взаимосвязанными порами может обеспечивать возможность селективного отделения соединений на основании молекулярного размера при условиях, подходящих для обратного осмоса углеводородов. Поскольку прохождение проникающих компонентов через селективный слой ограничено во время отделения, селективный слой может быть сравнительно тонким, чтобы поддерживать желательную скорость переноса через мембрану. Например, толщина селективного слоя может составлять от около 0,08 мкм до около 5 мкм. В зависимости от аспекта, толщина селективного слоя может составлять от около 0,1 мкм до около 5 мкм или от около 0,1 мкм до около 3 мкм или от около 0,1 мкм до около 2,0 мкм или от около 0,1 мкм до около 1,5 мкм или от около 0,1 мкм до около 1,0 мкм или от около 0,1 мкм до около 0,5 мкм.

[0035] Для того, чтобы предоставлять достаточное количество пор для транспортировки, селективный слой может иметь площадь поверхности, при измерении посредством адсорбции азота (БЭТ), по меньшей мере около 100 м²/г или по меньшей мере около 200 м²/г или по меньшей мере около 300 м²/г или по меньшей мере около 500 м²/г или по меньшей мере около 600 м²/г или по меньшей мере около 700 м²/г пор, имеющих размер пор между 5 ангстрем и 100 ангстрем или между 5 и 75 ангстрем или между 5 и 50 ангстрем или между 5 ангстрем и 35 ангстрем или между 5 ангстрем и 20 ангстрем. Поры в селективном слое могут иметь любой тип распределения пор по размеру, такой, как одномодальное распределение, бимодальное распределение или многомодальное распределение.

[0036] На основании отчасти взаимосвязанного характера аморфной пористой структуры, характеристики транспортировки селективного слоя могут быть определены

на основании пика существенного размера пор в распределении пор по размеру (таким, как распределение пор по ширине), соответствующего наименьшему среднему размеру пор. Пик существенного размера пор определен в данном документе как пик в распределении пор по размеру, соответствующий по меньшей мере 5 об.% от объема пор. Размер пор, соответствующий максимальной высоте пика размера пор в распределении пор по размеру, может быть назван средним размером пор. Ширина пика размера пор может быть охарактеризована на основании ширины пика размера пор на половине максимальной высоты.

[0037] В зависимости от природы селективного слоя, пик существенного размера пор, соответствующий наименьшему среднему размеру пор, может иметь средний размер пор от 3,0 ангстрем до 50 ангстрем или от 3,0 ангстрем до 20 ангстрем или от 5 ангстрем до 50 ангстрем или от 5,0 ангстрем до 20 ангстрем или от 10 ангстрем до 50 ангстрем или от 10 ангстрем до 20 ангстрем. Например, в некоторых аспектах, пик существенного размера пор, соответствующий наименьшему среднему размеру пор, может иметь средний размер пор от 3 ангстрем до 10 ангстрем или от 3,0 ангстрем до 9,0 ангстрем или от 3,0 ангстрем до 8,0 ангстрем или от 3,0 ангстрем до 7,0 ангстрем или от 3,0 ангстрем до 6,0 ангстрем или от 4,0 ангстрем до 10 ангстрем или от 4,0 ангстрем до 9,0 ангстрем или от 4,0 ангстрем до 8,0 ангстрем или от 4,0 ангстрем до 7,0 ангстрем или от 4,0 ангстрем до 6,0 ангстрем или от 5,0 ангстрем до 10 ангстрем или от 5,0 ангстрем до 9,0 ангстрем или от 5,0 ангстрем до 8,0 ангстрем или от 5,0 ангстрем до 7,0 ангстрем или от 5,0 ангстрем до 6,0 ангстрем или от 6,0 ангстрем до 11 ангстрем или от 6,0 ангстрем до 10 ангстрем или от 6,0 ангстрем до 9,0 ангстрем или от 6,0 ангстрем до 8,0 ангстрем или от 6,0 ангстрем до 7,0 ангстрем. В других аспектах, пик существенного размера пор, соответствующий наименьшему среднему размеру пор, может иметь средний размер пор от 10 ангстрем до 15 ангстрем или от 15 ангстрем до 20 ангстрем. В еще одних аспектах, пик существенного размера пор, соответствующий наименьшему среднему размеру пор, может иметь средний размер пор от 10 ангстрем до 20 ангстрем или от 20 ангстрем до 30 ангстрем или от 30 ангстрем до 40 ангстрем или от 40 ангстрем до 50 ангстрем.

[0038] Для отделения орто-ксилола и/или мета-ксилола от пара-ксилола и/или этилбензола селективный слой может иметь пик существенного размера пор, соответствующий наименьшему среднему размеру пор, от около 5,8 ангстрем до около 6,8 ангстрем или от около 6,0 ангстрем до около 7,0 ангстрем или от около 6,0 ангстрем до около 6,8 ангстрем. В качестве примера, селективный слой может иметь пик существенного размера пор, соответствующий наименьшему среднему размеру пор, от около 6,0 ангстрем до около 6,5 ангстрем, например, около 6,2 ангстрем.

[0039] Следует заметить, что различные размеры пор, описанные выше, соответствуют размерам пор, присутствующих в селективном слое, когда мембранная структура подвергается воздействию жидкости, и когда жидкость не присутствует. Например, пик существенного размера пор, соответствующий наименьшему среднему размеру пор, может иметь размер, который, когда жидкость для отделения присутствует, отличается на 10% или менее или 5% или менее или 2% или менее от размера, когда мембранная структура не подвергается воздействию жидкости для отделения. В этом состоит отличие от различных «разбухаемых» полимерных мембранных структур, которые проявляют изменение (типично увеличение) в размере пор, когда подвергаются воздействию жидкости для отделения. Жидкость для отделения может представлять собой отделяемый компонент или растворитель и/или носитель для отделяемых компонентов. Примеры подходящих растворителей включают, однако без ограничения

ими, воду, углеводороды, который являются жидкими при 25°C и 1 бар (100 кПа), спирты, который являются жидкими при 25°C и 1 бар (100 кПа), или их комбинации.

[0040] Другой способ характеристики аморфного пористого каркаса может быть основан на ширине пика существенного размера пор, являющегося наименьшим средним размером пор. Ширина распределения пор по размеру для наименьшего среднего размера пор может влиять на способность селективного слоя действовать в качестве мембраны для отделения. Для эффективного отделения, ширина пика с наименьшим средним размером пор может быть охарактеризована по отношению к разнице в молекулярных диаметрах отделяемых целевых соединений. В некоторых аспектах, ширина пика существенного размера пор, соответствующего наименьшему среднему размеру пор, (т.е. на половине высоты пика) может составлять от около 75% или менее от разницы в молекулярном диаметре между целевыми соединениями для отделения или около 60% или менее или около 50% или менее или около 40% или менее. Целевые соединения для отделения могут быть также определены отчасти на основании относительных молекулярных диаметров и относительных молекулярных масс соединений. В некоторых аспектах, разница в относительных молекулярных диаметрах для целевых соединений для отделения может составлять около 3,0 ангстрем или менее или около 2,5 ангстрем или менее или около 2,0 ангстрем или менее или около 1,5 ангстрем или менее или около 1,1 ангстрем или менее. В качестве дополнения или альтернативы, молекулярные массы целевых соединений для отделения могут отличаться на около 20 г/моль или менее или около 15 г/моль или менее или около 10 г/моль или менее. Следует заметить, что для некоторых видов отделения целевые соединения могут иметь около такую же молекулярную массу (т.е. молекулярные массы для отделения отличаются на менее чем 0,1 г/моль). Примером является отделение п-ксилола от м-ксилола и/или о-ксилола. В этом рассмотрении, целевые соединения, которые имеют практически такую же молекулярную массу в пределах чувствительности 0,1 г/моль, определены как включенные в определение соединений, которые отличаются на около 20 г/моль или менее или около 15 г/моль или менее или около 10 г/моль или менее.

[0041] Второй слой может предоставлять структурную опору для первого слоя, наряду с тем, что он имеет достаточно открытый пористый каркас, чтобы предоставлять возможность протекания вязкой среды через второй слой внутри пористой структуры. Это может представлять собой наличие среднего размера пор во втором слое по меньшей мере около 20 нм, однако любой подходящий размер пор вплоть до десятков микрон может потенциально быть применимым при условии, что пористая структура является структурно устойчивой при условиях обратного осмоса. В некоторых аспектах, подходящий объем пор для второго слоя может составлять по меньшей мере около 0,2 см³/г или по меньшей мере около 0,3 см³/г. Толщина второго слоя может быть любой подходящей толщиной, которая предоставляет подходящую структурную опору, например, от 20 микрон до 200 микрон.

[0042] Другим индикатором структурной целостности может являться динамический модуль упругости для мембранной структуры. В различных аспектах, мембранная структура может иметь динамический модуль упругости по меньшей мере около 100 МПа или по меньшей мере около 200 МПа или по меньшей мере около 300 МПа или по меньшей мере около 400 МПа, при температуре 100°C или температуре 200°C или 300°C.

[0043] В зависимости от того, каким образом мембранная структура изготовлена, переходная область может присутствовать между первым селективным слоем и вторым опорным распределительным слоем. Переходная область может иметь любую

подходящую толщину, однако она обычно она будет составлять около несколько микрон или менее. В некоторых аспектах, переходная область может иметь градиент свойств пор, являющийся переходом от свойств первого селективного слоя к свойствам второго опорного распределительного слоя.

5 [0044] Другой способ характеристики мембранной структуры основан на исследованиях перемещения одного компонента. Одним из применений исследований перемещения одного компонента является характеристика плотности дефектов мембраны. В различных аспектах мембранные структуры, описанные в данном документе, могут соответствовать мембранным структурам с низкими плотностями
10 дефектов. Без установления связи с какой-либо конкретной теорией, полагают, что мембранные структуры, состоящие из частично фторированных полимеров, могут быть сформированы с низкими плотностями дефектов, например, посредством прядения частично фторированного полимера, чтобы образовать половолоконную мембранную структуру. Низкая плотность дефектов от мембранной структуры из частично
15 фторированного полимера может быть перенесена к пористой углеродной мембранной структуре, которая сформирована после пиролиза. Пиролиз мембранной структуры из частично фторированного полимера и/или сшивание такой мембранной структуры может также способствовать уменьшению количества дефектов, присутствующих в мембранной структуре.

20 [0045] Дефекты предоставляют неселективные пути проникновения через мембрану, которые могут снижать, уменьшать или минимизировать селективность мембраны для желательного отделения. Протекание через эти неселективные пути проникновения может увеличиваться значительным образом, когда перепад давления на мембране увеличен. Это увеличение является пропорционально более быстрым, чем увеличение
25 перепада давления на мембране. Плотность дефектов в мембранной структуре может быть охарактеризована посредством исследований проницаемости, в которых исходная среда находится под давлением, и пермеат отводится при атмосферном давлении ($p^{\text{пермеата}} \sim 14,7$ фунтов на кв. дюйм (101,4 кПа)). Температура исследований может быть выбрана таким образом, что исходная среда и пермеат находятся в жидкой фазе.
30 Предпочтительные температуры для исследований могут находиться между 0°C и 200°C; или между 10°C и 150°C; или между 20°C и 100°C; или между 25°C и 75°C. Молярный поток, N_i , (моль/м²·с), через мембрану измеряют как функцию давления исходной среды ($p^{\text{исходной среды}}$). Первоначальные давления исходной среды для исследований
35 могут быть выбраны таким образом, что $p^{\text{исходной среды}}$ по меньшей мере в 3 раза выше, чем $p^{\text{пермеата}}$ или по меньшей мере в 6 раз выше, чем $p^{\text{пермеата}}$ или предпочтительно по меньшей мере в 10 раз выше, чем $p^{\text{пермеата}}$. В некоторых аспектах, характеристика может быть начата при таком высоком давлении исходной среды, насколько это
40 возможно. Оно может находиться в интервале от 200 до 800 фунтов на кв. дюйм (абс. давл.) (1,38-5,52 МПа) или от 400 фунтов на кв. дюйм (абс. давл.) до 750 фунтов на кв. дюйм (абс. давл.) (2,76-5,17 МПа). В высококачественной мембране с подходящим количеством дефектов проницаемость, $N_i/(p^{\text{исходной среды}} - p^{\text{пермеата}})$, может
45 увеличиваться менее чем в 5 раз, когда давление исходной среды увеличено в два раза и менее чем в 10 раз, когда давление исходной среды увеличено в четыре раза. В мембране более высокого качества с меньшим количеством дефектов проницаемость, $N_i/(p^{\text{исходной среды}} - p^{\text{пермеата}})$, может увеличиваться менее чем в 3 раза, когда давление

исходной среды увеличено в два раза или менее чем в 6 раз, когда давление исходной среды увеличено в четыре раза. В мембране очень высокого качества с еще меньшим количеством дефектов проницаемость, $N_i/(p^{\text{исходной среды}} - p^{\text{пермеата}})$, может изменяться

менее чем в 2 раза, когда давление исходной среды увеличено в два раза и менее чем в 4 раза, когда давление исходной среды увеличено в четыре раза. В мембране даже еще более высокого качества с еще меньшим количеством дефектов проницаемость,

$N_i/(p^{\text{исходной среды}} - p^{\text{пермеата}})$, изменяется менее чем в 1,15 раза, когда давление исходной среды увеличено в два раза и менее чем в 1,25 раза, когда давление исходной среды

увеличено в четыре раза. Также возможно охарактеризовать качество мембраны при применении давлений пермеата в интервале между 0,5 и 10 бар абс. давл. (50-1000 кПа абс. давл.) или 1 и 5 бар абс. давл. (100-500 кПа абс. давл.), при условии, что пермеат находится в жидкой фазе. Соответственно, качество мембраны может быть в основном охарактеризовано для давлений между около 50 кПа и 1000 кПа или между около 1,0

МПа и около 5,5 МПа или между около 2,0 МПа и около 5,0 МПа. При выполнении исследований однокомпонентной проницаемости, чтобы охарактеризовать плотность дефектов мембраны, обычно предпочтительным является применение молекул, которые имеют минимальный размер, несколько больший, чем характеристический размер пор мембраны. В этом рассмотрении, характеристический размер мембраны с аморфной

мембранной структурой с взаимосвязанными порами может соответствовать среднему размеру пор наименьшего существенного пика в распределении размера пор (т.е. ширины пор). В идеальном случае минимальный молекулярный размер составляет

около на 0,5-0,6 ангстрем больше, чем характеристический размер пор в мембране, или составляет около на 1,0-1,2 ангстрем больше, чем характеристический размер пор в

мембране, или составляет около на 2,0-2,2 ангстрем больше, чем характеристический размер пор в мембране, или составляет около на 5,0-5,3 ангстрем больше, чем характеристический размер пор в мембране, или составляет около на 10,0-10,4 ангстрем больше, чем характеристический размер пор в мембране. Минимальный размер

широкого диапазона молекул представлен в литературе. В качестве дополнения или альтернативы, специалисты в данной области техники могут вычислить минимальный молекулярный размер при применении квантовохимических расчетов. Для мембраны с характеристическим размером около 6 ангстрем, орто-ксилол может быть применен, чтобы охарактеризовать плотность дефектов, поскольку он имеет минимальный молекулярный размер около на 0,5-0,6 ангстрем больше, чем характеристический

размер.

[0046] Для мембраны с подходящим числом дефектов размер пор может также быть охарактеризован посредством выполнения исследований однокомпонентной проницаемости с молекулами двух различных размеров. Молекулы выбирают, чтобы охватить с двух сторон диапазон характеристического размера пор мембраны. Для

мембраны с узким распределением пор по размеру молекулы могут различаться в их минимальном размере на от 0,5 до 2 ангстрем. Для мембраны с более широким распределением пор по размеру молекулы могут быть выбраны таким образом, что их минимальный размер различается на от 2 до 4 ангстрем. Для мембраны с более широким распределением пор по размеру минимальный молекулярный размер может

различаться на от 4 до 20 ангстрем. Для подходящей мембраны для обратного осмоса отношение однокомпонентных проницаемостей, измеренных при одних и тех же

условиях температуры и давления при перепаде давления на мембране, $(p^{\text{исходной среды}} - p^{\text{пермеата}})$

- $p_{\text{пермеата}}$), больше чем 10 бар абс. давл. (1 МПа абс. давл.), может быть применено, чтобы охарактеризовать распределение пор по размеру. В различных аспектах, отношение однокомпонентных проницаемостей может составлять более чем 2, предпочтительно более чем 6, более предпочтительно более чем 10 и еще более предпочтительно более чем 20 для по меньшей мере одной пары молекул, применяемых, чтобы охарактеризовать распределение по размеру пор мембраны. Необязательно, сравнительные исследования однокомпонентной проницаемости могут быть выполнены при более высоких перепадах давления на мембране, таких, как перепады давления на мембране по меньшей мере 20 бар абс. давл. (2 МПа абс. давл.) или по меньшей мере 30 бар абс. давл. (5 МПа абс. давл.) или по меньшей мере 50 бар абс. давл. (5 МПа абс. давл.) или по меньшей мере 100 бар абс. давл. (10 МПа абс. давл.). Ширина распределения пор по размеру может затем быть взята из наименьшей разницы молекулярного размера, которая создает подходящее отношение проницаемостей. Для мембраны с характеристическим размером около 6 ангстрем сравнение однокомпонентной проницаемости для пара-ксилола и орто-ксилола может быть применено, чтобы охарактеризовать размер пор. Мембраны с отношением однокомпонентных проницаемостей, измеренных при одних и тех же условиях температуры и давления с применением перепада давления на мембране, более чем 2 рассматривают как являющиеся селективными, при отношении более чем 10 их рассматривают как очень селективные, при отношении более чем 20 их рассматривают как чрезвычайно селективные.

Пример получения асимметричной структуры - половолоконной структуры

[0047] В одном из способов получения асимметричной мембранной структуры, имеющей первый (селективный) слой и второй (пористый опорный) слой, может быть первоначально изготовлена асимметричная половолоконная структура. Подходящим материалом для формирования асимметричной половолоконной структуры является поливинилиденфторид (PVDF). Другие частично фторированные этиленовые полимеры, частично фторированные пропиленовые полимеры и частично фторированные этилен-пропиленовые сополимеры могут также являться подходящими материалами. В этом описании, частично фторированный этиленовый полимер определяют как этиленовый полимер, имеющий среднее число атомов фтора на мономерное звено от 1 до 3. Подобным образом, частично фторированный пропиленовый полимер определяют как пропиленовый полимер, имеющий среднее число атомов фтора на углеродную пару основной цепи полимера от 1 до 3.

[0048] В других аспектах, другие виды полимеров могут также быть применимыми для формирования асимметричной мембранной структуры. Другие примеры подходящих полимеров могут включать, однако без ограничения ими, полиимидные полимеры (такие, как Matrimid® 5218, доступный от компании Ciba Specialty Chemicals), полиамид-имидные полимеры (такие, как полимеры Torlon®, доступные от компании Solvay Specialty Polymers), полиэфиримидные полимеры (такие, как смолы Ultem®, доступные от компании SABIC) и частично или полностью фторированные полиэтиленовые и/или полипропиленовые полимеры (или сополимеры), такие, как поливинилиденфторид или политетрафторэтилен. В более общем плане, подходящие полимеры могут включать стеклообразные полимеры, полимеры с высокой внутренней микропористостью и/или полимеры, которые известны как образующие пористую углеродную структуру, когда сшитый полимер подвергают воздействию условий пиролиза.

[0049] Половолоконная асимметричная мембранная структура может быть сформирована посредством соосной фильеры с применением двух видов растворов

поливинилиденфторида (PVDF) (или растворов другого частично фторированного полимера). Для процесса прядения двухслойного полого волокна могут быть приготовлены растворы полимера, содержащие растворитель, осадитель и полимер. Для раствора полимера для основы диметилацетамид (DMAc) может быть применен в качестве растворителя, и смесь хлорида лития (LiCl) и воды может быть применена в качестве осадителей. Для раствора полимера для оболочки смесь диметилацетамида и тетрагидрофурана может быть применена в качестве растворителей, и этанол может быть применен в качестве осадителя. Для растворов полимера как для основы, так и для оболочки поливинилиденфторид может быть применен в качестве источника полимера. Асимметричные двухслойные полые волокна могут быть созданы посредством технологии фазовой инверсии осадителем, которая известна как прядение сухой вытяжкой с влажным охлаждением. Вышеуказанные растворы полимеров могут быть экструдированы через фильеру в охлаждающую ванну с осадителем при последующем наматывании на прядильный барабан при желательной скорости.

[0050] В различных аспектах, слой оболочки и слой основы в полотоволоконной структуре могут быть дополнительно обработаны, чтобы сформировать первый слой и второй слой, как описано выше. Примеры подходящей обработки могут включать сшивание полимера и пиролиз сшитого полимера. Перед дополнительной обработкой, слой основы может быть пористым слоем, подобным пористому или второму слою мембранной структуры. В некоторых аспектах, объем пор слоя основы перед дополнительной обработкой может составлять по меньшей мере около $0,02 \text{ см}^3/\text{г}$, при объеме пор, соответствующем порам со средним размером пор по меньшей мере около 20 нм. Перед дополнительной обработкой, слой оболочки может быть плотным слоем, однако слой оболочки может иметь иную пористую структуру, чем первый слой, как описано выше. Например, когда поливинилиденфторид (PVDF) применяют в качестве полимера, слой оболочки перед дополнительной обработкой может иметь площадь поверхности (по адсорбции азота в соответствии с методом БЭТ) около $100 \text{ м}^2/\text{г}$ или менее или около $50 \text{ м}^2/\text{г}$ или менее или около $30 \text{ м}^2/\text{г}$ или менее. Этот вид низкой площади поверхности может указывать на слой оболочки с ограниченной проницаемостью вследствие ограниченного наличия пор.

Сшивание полимерной структуры

[0051] В аспектах, где асимметричную мембранную структуру формируют при применении полимера, такого, как полимер, образованный из частично фторированного этилена или пропилена, мембранная структура может быть сшитой. Может быть применен любой подходящий способ сшивания, применимый для сшивания как первого плотного слоя (оболочки), так и второго пористого слоя (основы).

[0052] Примером подходящего способа сшивания может являться погружение мембранной структуры в раствор для сшивания на базе метанола. Раствор для сшивания может быть образован посредством растворения гидроксида натрия и п-ксилилендиамина в метаноле. Дополнительно, порошки оксида магния могут быть добавлены к раствору в качестве поглотителя HF. Мембранная структура может быть погружена в раствор и медленно перемешиваться при комнатной температуре в течение желательного периода времени, например, от 12 часов до 96 часов. В некоторых аспектах, выбор другого агента для сшивания может приводить в результате к другому наименьшему среднему размеру пор в селективном слое.

[0053] Перед и/или после сшивания мембранной структуры (такой, как полотоволоконная структура) растворитель может быть подвергнут обмену и высушен.

Примерами подходящих текучих сред для обмена растворителя являются метанол и вода. Примером процедуры сушки может быть сушка при давлении менее чем 100 кПа или менее чем 10 кПа или менее чем 1 кПа, при температуре между 50°C и 150°C.

Пиролиз полимерной мембранной структуры

5 [0054] После любого необязательного сшивания полимерная мембранная структура может быть пиролизована. Пиролиз полимерной мембранной структуры может преобразовывать по меньшей мере часть полимерной структуры до более карбонизированного материала. Другими словами, отношение углерода к водороду в мембранной структуре может быть увеличено. После пиролиза, слои мембранной
10 структуры могут быть названы пористыми углеродными слоями. В зависимости от размера пор, селективный слой может в качестве альтернативы быть назван углеродным молекулярным ситом.

[0055] Пиролиз может быть выполнен посредством нагревания мембранной структуры в инертной атмосфере, такой, как атмосфера, содержащая азот и/или
15 благородный газ (например, аргон). Атмосфера может иметь уменьшенное или минимизированное содержание кислорода, например, менее чем 50 млн⁻¹ (объемн.) или менее чем 10 млн⁻¹ (объемн.). Во время пиролиза, мембранная структура может быть нагрета в инертной атмосфере в соответствии с желательным профилем нагревания до тех пор, пока не будет достигнута целевая температура. Целевая температура для
20 пиролиза может находиться между 400°C и 650°C. Например, температура пиролиза может составлять по меньшей мере около 400°C или по меньшей мере около 450°C или по меньшей мере 500°C или по меньшей мере 550°C и/или около 650°C или менее или около 600°C или менее. Целевая температура может поддерживаться в течение
25 некоторого периода времени, например, от 0,5 часа до 5 часов. Профиль нагревания для достижения целевой температуры может быть любым подходящим профилем. Необязательно, профиль нагревания может включать несколько скоростей нагревания. Например, первоначальное повышение температуры может выполняться при повышенной скорости, например, 10°C/мин, при скорости повышения температуры,
30 уменьшенной до одной или нескольких более низких величин, когда температура в печи для пиролиза приближается к целевой температуре. Обычно скорость повышения температуры может находиться в интервале от 0,1 °C/мин до 25 °C/мин при таком числе величин скорости повышения температуры, насколько это желательно, в зависимости от характера желательного профиля. Необязательно, профиль нагревания может
35 поддерживать одну или несколько температур, иных, чем целевая температура пиролиза, в течение некоторого периода времени.

Пример получения асимметричной структуры - пористой металлической опорной основы

[0056] В предшествующем примере, двухслойную полуволоконную структуру
40 формировали посредством применения процесса двухслойного прядения. Другим вариантом изготовления асимметричной структуры может являться первоначальное формирование полуволоконной структуры и последующее добавление покровного слоя для того, чтобы предоставлять асимметричную структуру. Это может обеспечивать отдельные условия технологического процесса для основы или первого слоя и
45 дополнительного покровного слоя, например, более жесткие условия для слоя основы или более жесткие условия для дополнительного покровного слоя.

[0057] При формировании асимметричной структуры посредством первоначального формирования полуволоконной структуры и последующего добавления покровного слоя, первоначальная полуволоконная структура может являться структурой с

металлическими волокнами или волокнами, усиленными металлом. Например, металлические частицы могут быть смешаны со связующем, таким, как полимерное связующее, для экструзии при применении устройства для прядения полого волокна. Результирующее экструдированное полое волокно может затем быть обожжено/спечено, чтобы удалить связующее и образовать пористую металлическую структуру. В более общем плане, пористая металлическая структура может быть сформирована при применении процесса любого подходящего типа, который делает возможной экструзию (или иное формирование) слоя или иной структуры. Например, смесь металлических частиц и полимерного связующего может быть экструдирована, чтобы сформировать лист желательной толщины. Лист может затем быть обожжен, как описано ниже, чтобы удалить полимерную часть и сформировать пористую металлическую опорную структуру, имеющую (приблизленно) форму экструдированного листа. Асимметричная структура может затем быть сформирована посредством осаждения покровного слоя из желательного полимера на листе пористой металлической опорной структуры. В качестве другого примера, смесь металлических частиц и полимерного связующего может быть подвергнута литью, чтобы сформировать структуру, имеющую желательную форму, такую как половолоконную форму. После обжига/спекания для формирования пористой металлической структуры, покровный слой из полимера может быть добавлен к поверхности пористой металлической структуры, чтобы сделать возможным формирование асимметричной мембранной структуры.

[0058] Подходящие металлические частицы могут включать, однако без ограничения ими, металлические частицы, содержащие и/или состоящие из нержавеющей стали, никеля, хрома, меди, серебра, золота, платины, палладия и их комбинаций. Металлические частицы могут иметь среднюю характеристическую длину от около 2,0 мкм до около 5,0 мкм. Для частиц, имеющих приблизительно сферическую форму, включающую такие формы, как эллипсоиды или оваллоиды, характеристическая длина может являться длиной частицы вдоль по меньшей мере одной оси для частицы. Примеры могут включать диаметр для сферы или длину вдоль большой оси овала. Для частиц, имеющих неправильную форму и/или имеющих форму цилиндрического типа (с одной осью, являющейся значительно большей, чем другая ось), характеристическая длина может являться наибольшей длиной, связанной с любой ориентацией частицы. Следует заметить, что характеристическая длина для частиц может влиять на размер пор в результирующей пористой опоре из пористого металла.

[0059] Полимеры могут являться подходящим связующим для металлических частиц. Примеры подходящих связующих могут включать, однако без ограничения ими, частично фторированные полимеры, как описано выше. Количество металлических частиц по отношению к связующему может быть любым подходящим количеством, которое делает возможной экструзию смеси металлических частиц и связующего. В различных аспектах, объемное отношение и/или массовое отношение металла к связующему в смеси может составлять от около 0,5 (больше связующего, чем металла) до около 5. Смесь металла и связующего может являться композицией предшественника.

[0060] После экструзии или литья для образования полого волокна, плоского слоя или листа или иной экструдированной/отлитой структуры, полученная экструдированная/отлитая структура может быть обожжена и/или спечена при подходящих условиях, чтобы образовать пористую металлическую (мембранную) структуру. Спекание для формирования пористой металлической структуры может являться частичным спеканием. Во время обжига, часть композиции предшественника, являющаяся полимером (или другим связующим), может быть удалена. Во время и/или

после удаления связующего спекание может быть выполнено, чтобы сделать возможным слияние металлических частиц, чтобы образовать пористую металлическую структуру. Пористая металлическая мембранная структура может быть необязательно спечена в течение дополнительного времени. Результирующая пористая металлическая структура может затем оставаться по существу в неизменной форме во время последующего осаждения/формирования селективного слоя. Пористая металлическая структура может являться вторым или структурным опорным распределительным слоем конечной двухслойной мембранной структуры. После обжига и/или спекания пористая металлическая структура может иметь средний размер пор от около 0,5 до около 5,0 мкм. После обжига и/или спекания пористая металлическая мембранная структура может иметь другие свойства, указанные выше для второго или структурного опорного распределительного слоя.

[0061] Обжиг и/или спекание экструдированной/отливой структуры могут быть выполнены при температуре, которая является подходящей для разложения полимера или другого связующего. Температура для обжига и/или спекания может также быть подходящей для спекания металлических частиц, чтобы образовать непрерывную мембранную структуру (т.е. пористую металлическую мембранную структуру). В некоторых аспектах, обжиг и спекание могут быть выполнены в соответствии с единственной температурной программой или профилем для нагревания экструдированной/отливой структуры. В таких аспектах, спекание может быть применено в отношении как обжига для разложения полимера/связующего, так и спекания металлических частиц.

[0062] В аспектах, где выполняют отдельные процессы обжига и спекания, температура обжига может составлять от около 400°C до около 800°C или от около 450°C до около 700°C. Обжиг может быть выполнен в кислородсодержащей атмосфере, которая может способствовать разложению полимера или другого связующего. Обжиг может быть выполнен в течение подходящего периода времени, который подходит для разложения или иного удаления связующего, например, от около 10 минут до около 10 часов или от около 1 часа до около 8 часов. Во время и/или после удаления полимера или другого связующего металлические частицы могут быть спечены, чтобы образовать пористую металлическую структуру. Условия спекания могут включать температуру от около 800°C до около 1300°C или от около 900°C до около 1200°C. Атмосферой спекания может являться кислородсодержащая атмосфера или инертная атмосфера, такая как атмосфера азота или благородного газа. Спекание может быть выполнено в течение от около 1 часа до около 24 часов. Следует заметить, что формирование металлической пористой мембранной структуры не требует температуры спекания, которая выше температуры плавления металла. Необязательно, условия спекания могут быть по существу аналогичными условиям обжига.

[0063] Одним из вариантов увеличения температуры экструдированной/отливой структуры может быть увеличение температуры экструдированной структуры в соответствии с температурной программой или температурным профилем. Температурная программа может включать последовательность шагов программы. В качестве примера, температурная программа для спекания экструдированного слоя при 1100°C может начинаться при первой скорости повышения температуры около 5 °C/мин при температурах между 50°C и 200°C. Скорость повышения температуры может затем быть уменьшена до около 1 °C/мин между 200°C и 300°C. Скорость повышения температуры может затем быть увеличена до около 5°C/мин между 300°C и 400°C. Скорость повышения температуры может затем быть уменьшена до около 1 °C/мин

между 400°C и 600°C. Скорость повышения температуры может затем быть увеличена до около 5°C/мин между 600°C и 1100°C. Когда достигнута температура около 1100°C, температура может затем поддерживаться в течение желательного периода времени, такого как около 60 минут. Само собой разумеется, могут быть применены другие комбинации скоростей повышения, температур для изменения скорости повышения, конечной температуры и/или продолжительности времени при конечной температуре. В качестве дополнения или альтернативы, одно или несколько дополнительных температурных плато (т.е. со скоростью повышения около 0°C/мин) может также быть включено перед достижением конечной температуры. Такие плато могут поддерживаться в течение подходящей или желательной продолжительности времени. В качестве дополнения или альтернативы, конечная температура температурной программы может быть ниже, чем температура, достигнутая ранее в температурной программе.

[0064] После формирования пористой металлической структуры полимерный слой может быть сформирован на пористой металлической структуре, например, посредством осаждения. Осажденный полимерный слой может стать селективным слоем для двухслойной мембранной структуры. Без установления связи с какой-либо конкретной теорией, полагают, что поскольку пористая металлическая структура может предоставлять структурно и химически стабильный опорный распределительный слой, условия для формирования селективного слоя могут быть менее жесткими. В дополнение к этому, основа из опорного распределительного слоя может потенциально способствовать поддержанию структурной целостности для селективного слоя во время формирования селективного слоя. Эти свойства могут создавать возможность для формирования селективных слоев при применении полимеров, которые могут не подходить для непосредственного формирования двухслойной полволоконной структуры, как описано выше. Например, полиимидные материалы, такие, как полимеры Matrimid®, могут быть подходящими для формирования селективного слоя на пористом металлическом опорном распределительном слое. Поскольку пористая металлическая структура обожжена предварительно, пористая металлическая структура может предоставлять опору для селективного полимерного слоя во время формирования пористого каркаса углеродной мембраны. Например, одним потенциальным затруднением с формированием асимметричной полволоконной структуры может являться то, что селективный слой может пластифицироваться и разрушаться перед конечным отжигом/пиролизом полволоконной структуры. Сшивание может помогать в избегании этого результата, однако требование применения полимеров, которые образуют подходящий селективный слой после сшивания, может ограничивать виды селективных слоев, которые могут быть сформированы. Применение пористой металлической мембранной опоры может предоставлять возможность селективному (полимерному) слою пластифицироваться и разрушаться во время отжига/пиролиза селективного слоя, чтобы образовывать углеродную мембрану, наряду с поддержанием ее достаточно тонкой, чтобы служить в качестве селективного слоя. Это может создавать возможность для применения в селективном слое полимеров, которые не являются сшитыми, при условии, что несшитые полимеры могут образовывать углеродную мембранную структуру со стабильным пористым каркасом.

[0065] Полимеры Matrimid® могут быть применены, чтобы сформировать селективный слой, имеющий размер приблизительно 3-4 ангстрем, для пористого каркаса. Другие примеры подходящих полимеров для формирования селективного слоя могут включать, однако без ограничения ими, полиимидные полимеры (такие, как Matrimid® 5218,

доступный от компании Ciba Specialty Chemicals), полиамид-имидные полимеры (такие, как полимеры Torlon®, доступные от компании Solvay Specialty Polymers), полиэфиримидные полимеры (такие, как смолы Ultem®, доступные от компании SABIC) и частично или полностью фторированные полиэтиленовые и/или полипропиленовые полимеры (или сополимеры), такие, как поливинилиденфторид или политетрафторэтилен. В более общем плане, подходящие полимеры могут включать стеклообразные полимеры, полимеры с высокой внутренней микропористостью и/или полимеры, которые известны как образующие пористую углеродную структуру, когда сшитый полимер подвергают воздействию условий пиролиза.

[0066] Одним из вариантов осаждения полимерного слоя на пористую металлическую структуру может являться применение процесса нанесения покрытия погружением. Пористая металлическая структура может быть погружена в раствор полимера, содержащий желательный полимер для селективного слоя. Пористая металлическая структура может затем быть извлечена при подходящей скорости, чтобы сделать возможным формирование покровного слоя желательной толщины на пористой металлической мембранной структуре. В некоторых аспектах, подходящая скорость вытягивания для нанесения покрытия погружением может составлять от около 1 см/с до около 10 см/с. В качестве примера, пористая металлическая структура, являющаяся половолоконной, может иметь полимерный слой, осажденный на внешнюю область полого волокна посредством нанесения покрытия погружением. Конец полого волокна может являться закрытым концом. Закрытый конец может быть сформирован любым подходящим способом, например, посредством физического уплотнения конца эпоксидной смолой или другим уплотнительным материалом. Полое волокно может быть погружено в раствор полимера, начиная с закрытого конца, с тем результатом, что покровный слой формируют на внешней стороне полого волокна.

[0067] Покровный слой, сформированный на пористой металлической структуре, может затем быть высушен и/или пиролизован, чтобы образовать селективный слой. Сушка может представлять собой необязательный первоначальный процесс, где растворитель удаляют из покровного слоя при температурах около 100°C или менее и необязательно при давлениях ниже около 100 кПа (абс. давл.). Пиролиз может быть выполнен посредством нагревания мембранной структуры в инертной атмосфере, такой, как атмосфера, содержащая азот и/или благородный газ (например, аргон). Атмосфера может иметь уменьшенное или минимизированное содержание кислорода, например, менее чем 50 млн⁻¹ (объемн.) или менее чем 10 млн⁻¹ (объемн.). Во время пиролиза, мембранная структура может быть нагрета в инертной атмосфере в соответствии с желательным профилем нагревания до тех пор, пока не будет достигнута целевая температура. Целевая температура для пиролиза может находиться между 400°C и 650°C. Например, температура пиролиза может составлять по меньшей мере около 400°C или по меньшей мере около 450°C или по меньшей мере 500°C или по меньшей мере 550°C и/или около 650°C или менее или около 600°C или менее. Целевая температура может поддерживаться в течение некоторого периода времени, например, от 0,5 часа до 5 часов. Профиль нагревания для достижения целевой температуры может быть любым подходящим профилем. Необязательно, профиль нагревания может включать несколько скоростей нагревания. Например, первоначальное повышение температуры может выполняться при повышенной скорости, например, 10°C/мин, при скорости повышения температуры, уменьшенной до одной или нескольких более низких величин, когда температура в печи для пиролиза приближается к целевой температуре. Обычно скорость повышения температуры может находиться в интервале от 0,1°C/мин

до 25°C/мин при таком числе величин скорости повышения температуры, насколько это желательно, в зависимости от характера желательного профиля. Необязательно, профиль нагревания может поддерживать одну или несколько температур, иных, чем целевая температура пиролиза, в течение некоторого периода времени.

5 [0068] В качестве примера, температурная программа для пиролиза при 500°C может начинаться при первой скорости повышения температуры около 10 °C/мин при температурах между 50°C и 250°C. Скорость повышения температуры может затем быть уменьшена до около 4°C/мин между 200°C и 485°C. Скорость повышения температуры может затем быть дополнительно уменьшена до около 0,2°C/мин между 10 485°C и 500°C. Когда достигнута температура около 500°C, температура может затем поддерживаться в течение желательного периода времени, такого как около 120 минут. Само собой разумеется, могут быть применены другие комбинации скоростей повышения, температур для изменения скорости повышения, конечной температуры и/или продолжительности времени при конечной температуре. В качестве дополнения 15 или альтернативы, одно или несколько дополнительных температурных плато (т.е. со скоростью повышения около 0°C/мин) может также быть включено перед достижением конечной температуры. Такие плато могут поддерживаться в течение подходящей или желательной продолжительности времени. В качестве дополнения или альтернативы, конечная температура температурной программы может быть ниже, чем температура, 20 достигнутая ранее в температурной программе.

[0069] Пиролиз покровного слоя может приводить в результате к формированию асимметричной мембранной структуры. Асимметричная мембранная структура может практически не содержать мезопористых дефектов. Одним из вариантов для 25 характеристики асимметричной мембранной структуры в отношении мезопористых дефектов может являться определение относительных степеней проницаемости He и N₂ в системе для проникновения газа при постоянном давлении. Например, данные о проницаемости однокомпонентной газовой фазы могут быть собраны при давлении выше по потоку от мембраны около 100 фунтов на кв. дюйм (абс. давл.) (~700 кПа (абс. давл.)) и температуре около 35°C. Степени проницаемости однокомпонентной газовой 30 фазы могут затем быть определены для двух разных компонентов, таких как He и N₂. Отношение степени проницаемости He к степени проницаемости N₂ может затем быть сравнено с селективностью по Кнудсену для проницаемости He/N₂ через большие поры при низких давлениях около 3,7. В различных аспектах, отношение степеней 35 проницаемости для He по отношению к N₂ для асимметричной мембранной структуры может составлять по меньшей мере около 8,0 или по меньшей мере около 10 или по меньшей мере около 12, например, вплоть до около 100 или более.

[0070] Другой вариант для характеристики асимметричной мембранной структуры может быть основан на проницаемости однокомпонентной жидкой фазы. Например, 40 асимметричная мембранная структура может быть погружена и/или заполнена жидкостью, исследуемой в отношении проницаемости. На стороне селективного слоя асимметричной мембранной структуры может затем быть создано повышенное давление при постоянной величине при применении жидкости. Во время повышения давления, может являться желательным ограничение скорости повышения давления до величины 45 менее порогового значения, например, менее, чем около 200 кПа/мин, для того, чтобы уменьшить или минимизировать возможность повреждения мембраны во время повышения давления. Расход в установившемся состоянии при давлении может затем быть измерен спустя некоторое время, чтобы определить степень проницаемости жидкой

фазы для данной жидкости.

[0071] В качестве примера, структура предшественника (металлические частицы плюс связующее) для пористой волокнистой основы из нержавеющей стали может быть экструдирована, как описано выше. Экструзия может включать прохождение/экструдирование структуры через капиллярные кварцевые трубки, чтобы получить прямолинейную основу из нержавеющей стали. Структура предшественника может быть обожжена при $\sim 600^{\circ}\text{C}$ в течение ~ 30 минут, чтобы удалить углерод из полимерного связующего, наряду с минимизацией окисления. В более общем плане, полный температурный профиль для выполнения обжига может быть выбран таким образом, что общая усадка структуры из нержавеющей стали (длина и диаметр) составляет около 65%. Результирующая основа из нержавеющей стали может затем быть подвергнута нанесению покрытия погружением, как описано выше. Перед нанесением покрытия погружением основа может быть предварительно вымочена с применением неполярного (нейтрального) растворителя. Раствор для нанесения покрытия погружением может являться, например, раствором, содержащим около 18 масс.% поливинилиденфторида (PVDF) в около 70 масс.% растворителя, такого как тетрагидрофуран. Нанесение покрытия погружением может быть выполнено при повышенной температуре, такой как от 50°C до 100°C . После нанесения покрытия погружением промывка водой может быть выполнена при подобной повышенной температуре. Слой поливинилиденфторида (PVDF), сформированный на основе, может затем быть сшит, как описано выше. После удаления структуры из окружающей среды для сшивания, структура может быть промыта посредством промывания структуры несколько раз теплой деионизированной водой, чтобы удалить избыточное основание. Это позволяет избежать подвергания основы из нержавеющей стали воздействию кислой окружающей среды. В заключение, структура сшитого полимера может быть подвергнута воздействию условий пиролиза, как описано выше, чтобы сформировать асимметричную мембранную структуру, где селективный слой является углеродной мембраной, сформированной во время пиролиза, и основа или опорный распределительный слой является слоем или структурой из нержавеющей стали.

Обратный осмос углеводов

[0072] Асимметричная мембрана, описанная в данном документе, может быть применена для выполнения мембранных процессов отделения, основанных на обратном осмосе углеводов. Обратный осмос углеводов обычно относится к селективному мембранному отделению, где отделение выполняют для углеводородной жидкости, содержащей по меньшей мере два углеводородных или углеводородсодержащих компонента. Углеводородсодержащие компоненты относятся к соединениям, содержащим углерод и водород, которые могут также содержать гетероатомы, такие как кислород или азот. В некоторых аспектах, углеводородсодержащие соединения определяют как включающие соединения, имеющие, вплоть до около равных количеств, атомы углерода и гетероатомы (т.е. атомы, отличающиеся от углерода или водорода). Примеры углеводородных соединений, имеющих около равные количества атомов углерода и гетероатомов, могут включать, однако без ограничения ими, сахара и/или другие углеводы. В некоторых альтернативных аспектах, углеводородсодержащие соединения, применяемые в качестве компонентов в отделении обратным осмосом или прямым осмосом, могут быть ограничены углеводородсодержащими соединениями, имеющими меньше гетероатомов, чем атомов углерода.

[0073] Процесс выполняют таким образом, что отделяемые углеводородные или

углеводородсодержащие компоненты находятся в жидкой фазе как в исходной среде, так и в пермеате. В этом рассмотрении, процесс обратного осмоса определяют как такой процесс, в котором для по меньшей мере одной позиции вдоль длины мембраны, отделяемые углеводородные молекулы (и/или углеводородсодержащие молекулы) находятся в жидкой фазе как в исходной среде, так и в пермеате. В некоторых аспектах, могут иметься другие компоненты в исходной среде, которые в зависимости от концентрации, температуры и давления, могут создавать двухфазную смесь жидкость/газ в исходной среде или пермеате. Примеры газообразных молекулярных компонентов, которые могут присутствовать и которые не являются углеводородными или углеводородсодержащими компонентами, включают водород, азот, диоксид углерода, монооксид углерода, сульфид водорода. Другие легкие углеводородные компоненты, такие метан, этан, этилен, пропан или бутан, могут в зависимости от давления, температуры и концентрации создавать двухфазную смесь жидкость/газ в исходной среде или пермеате. Другим неуглеводородным соединением, которое может присутствовать, является вода или водяной пар.

[0074] На основании взаимосвязанного характера аморфного пористого каркаса, пик существенного размера пор, имеющий наименьший средний размер пор, для пористого каркаса может определять эффективный размер соединений, которые могут проходить через селективный слой. Первый компонент, имеющий молекулярный размер менее чем наименьший средний размер пор пористого каркаса, может селективным образом проходить через селективный слой мембранной структуры, в то время как второй компонент, имеющий молекулярный размер более чем наименьший средний размер пор, может проходить через селективный слой в уменьшенном или минимизированном количестве.

[0075] При обратном осмосе углеводородов первый углеводородный (или углеводородсодержащий) компонент отделяют от второго углеводородного (или углеводородсодержащего) компонента на основании разницы в молекулярном размере. Без установления связи с какой-либо конкретной теорией, полагают, что на основании природы взаимосвязанного аморфного пористого каркаса проникающие компоненты имеют множество диффузионных маршрутов через каркас, делая тем самым возможным более быстрое/меньшее диффундирование молекул для их более медленного/большого прохождения через поры большего размера или через связанные альтернативные пути проникновения. В этом состоит отличие от кристаллической пористой структуры, где каналы пор могут стать засоренными вследствие более медленного диффундирования/большой величины молекул. Это различие является особенно важным при отделении жидкой фазы, где поры полностью загружены проникающими компонентами.

[0076] Для того, чтобы выполнить отделение обратным осмосом, давление на входной стороне мембранной структуры может быть достаточно большим, чтобы преодолеть «осмотическое давление», или движущую силу, которая проявляет тенденцию к вызыванию перемещения раствора более высокой чистоты, чтобы перенести материал к раствору более низкой чистоты через мембрану. При давлениях ниже осмотического давления количество пермеата, перемещаемого через мембрану, может быть ограничено. Осмотическое давление для углеводородного (или углеводородсодержащего) компонента может зависеть от природы компонента и концентрации компонента в потоке исходной среды к мембране. Примеры подходящих давлений исходной среды для преодоления осмотического давления могут составлять по меньшей мере около 30 бар (3,0 МПа) или по меньшей мере около 35 бар (3,5 МПа) или по меньшей мере около 40 бар (4,0 МПа) или по меньшей мере около 50 бар (5,0 МПа) и/или вплоть до около

200 бар (20 МПа) или менее, или около 170 бар (17 МПа) или менее или около 150 бар (15 МПа) или менее.

[0077] В селективном обратном осмосе углеводородов мольная доля жидкой фазы по меньшей мере одного углеводородного и/или углеводородсодержащего компонента может быть больше в пермеате, чем в исходной среде. В некоторых аспектах, мольная доля этого компонента в жидкой фазе может составлять по меньшей мере на 200% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 0,1% до 10%, на 100% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 10% до 20%, на 75% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 20% до 40%, на 50% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 40% до 60%, на 20% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 60% до 80%, и на 10% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 80% до 90%. Предпочтительно, мольная доля этого компонента в жидкой фазе может составлять по меньшей мере на 500% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 0,1% до 10%, и на 250% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 10% до 20%.

[0078] Другим показателем для эксплуатационных качеств мембраны может являться селективность для пары углеводородных или углеводородсодержащих компонентов в исходной среде. Бинарную селективность определяют как отношение их молярных концентраций в пермеате, вытекающем из мембранного модуля, деленных на концентрацию в исходной среде. Для пары молекул А и В, молекулы могут быть выбраны таким образом, что селективность составляет больше или равна 1 в соответствии со следующей формулой:

$$\text{Селективность} = [\chi_A (\text{Пермеат}) / \chi_B (\text{Пермеат})] / [\chi_A (\text{Пермеат}) / \chi_B (\text{Пермеат})]$$

[0079] где χ_A (Пермеат) является мольной долей А в пермеате, χ_B (Пермеат) является мольной долей В в пермеате, χ_A (Исходная среда) является мольной долей А в исходной среде, и χ_B (Исходная среда) является мольной долей В в исходной среде.

Предпочтительно, чтобы мембрана функционировала в процессе обратного осмоса таким образом, что имеется по меньшей мере одна пара углеводородных и/или углеводородсодержащих компонентов, для которых селективность составляет более чем 2 или 5 или 10 или 20 или 40 или 100. Это может быть достигнуто при применении мембраны, которая а) имеет наименьший средний размер пор в интервале, который может разделять молекулы А и В, б) которая имеет низкую плотность дефектов и с) которая может функционировать при перепаде давления на мембране, достаточно высоким для того, чтобы предоставлять термодинамический привод для селективной проницаемости. Перепады давления на мембране могут составлять по меньшей мере около 10 бар (1 МПа) или по меньшей мере около 20 бар (2 МПа) или по меньшей мере около 50 бар (5 МПа) или по меньшей мере около 100 бар (10 МПа). Необязательно, однако предпочтительно, скорость потока исходной среды через мембрану может быть достаточно высокой, с тем результатом, что селективное отделение будет происходить при приемлемом в промышленном масштабе периоде времени.

[0080] Для обратного осмоса углеводородов, исходная среда может протекать через мембрану при давлении по меньшей мере на 2 бар (200 кПа) выше, чем давление, при котором пермеат отводится. Более предпочтительно, исходная среда находится при давлении по меньшей мере на 5 бар (500 кПа) выше, чем давление пермеата, или по

меньшей мере на 10 бар (1 МПа) выше, чем давление пермеата, или по меньшей мере на 50 бар (5 МПа) выше, чем давление пермеата, или по меньшей мере на 100 бар (10 МПа) выше, чем давление пермеата, или по меньшей мере на 200 бар (20 МПа) выше, чем давление пермеата. Предпочтительно, чтобы поток молекулярных компонентов, селективным образом перемещаемых через мембрану, увеличивался, когда перепад давления на мембране (разность давлений между исходной средой и пермеатом) увеличивается от 2 бар (200 кПа) до 5 бар (500 кПа) или от 2 бар (200 кПа) до 10 бар (1 МПа) или от 2 бар (200 кПа) до 20 бар (2 МПа) или от 2 бар (200 кПа) до 100 бар (10 МПа).

[0081] Как указано и определено выше, при отделении обратным осмосом отделяемые углеводородные и/или углеводородсодержащие компоненты находятся в жидкой фазе как на стороне исходной среды, так и на стороне пермеата мембраны для по меньшей мере одной позиции вдоль длины мембраны. В одном режиме функционирования, отделяемые углеводородные или углеводородсодержащие компоненты, находящиеся в жидкой фазе исходной среды, вводятся в мембранный модуль, и по меньшей мере один из отделяемых компонентов, находящийся в основном в жидкой фазе пермеата, выводится из мембранного модуля. Давление в пермеате может быть достаточным для того, чтобы углеводородные компоненты находились в жидкой фазе для по меньшей мере одной позиции вдоль стороны пермеата мембраны. Давление пермеата может составлять 0,25 бар абс. давл. (25 кПа абс. давл.) или более. В одном режиме функционирования давление пермеата может находиться в интервале от 1 до 5 бар абс. давл. (100-500 кПа абс. давл.), что может уменьшать, минимизировать или устранять необходимость в вакуумировании на стороне пермеата мембраны.

[0082] В различных аспектах, температура для отделения углеводорода обратным осмосом может являться любой подходящей температурой от около 0°C до около 300°C. Температура для данного отделения может зависеть от природы компонента, являющегося пермеатом, и природы ретентата. В зависимости от аспекта, температура отделения может составлять от около 0°C до около 100°C или от около 50°C до около 150°C или от около 100°C до около 200°C или от около 150°C до около 250°C или от около 200°C до около 300°C. В качестве альтернативы, температура отделения может составлять по меньшей мере около 0°C или по меньшей мере около 25°C или по меньшей мере около 50°C или по меньшей мере около 75°C или по меньшей мере около 100°C или по меньшей мере около 125°C или по меньшей мере около 150°C или по меньшей мере около 175°C или по меньшей мере около 200°C и/или около 300°C или менее или около 275°C или менее или около 250°C или менее или около 225°C или менее или около 200°C или менее или около 175°C или менее или около 150°C или менее или около 125°C или менее или около 100°C или менее.

[0083] Как описано выше, аморфный пористый каркас мембранной структуры может создавать возможность для отделения при условиях обратного осмоса. Другим фактором, принимаемым во внимание в отношении мембранной структуры, может являться предоставление достаточной структурной устойчивости, чтобы поддерживать целостность мембранной структуры при условиях обратного осмоса. По меньшей мере часть структурной опоры для мембранной структуры может быть предоставлена вторым пористым слоем. Необязательно, дополнительная опора может быть предоставлена посредством применения дополнительных немембранных материалов, чтобы поддерживать или размещать мембранную структуру.

[0084] Другим вариантом для предоставления дополнительной структурной целостности может являться применение полволоконной мембранной структуры.

Кольцеобразная природа половолоконной мембранной структуры может предоставлять возможность мембранной структуре являться самоподдерживаемой. В одном примере конфигурации, несколько половолоконных мембранных структур может быть
 5 в данный объем. Пермеат от мембранного отделения может вводиться в каналы половолоконных мембран. Пермеат внутри каналов полых волокон может затем быть перемещен из объема отделения.

Отделения воды обратным осмосом и другие отделения, включающие неорганический компонент

10 [0085] Асимметричная мембрана, описанная в данном документе, может быть применена для выполнения мембранных процессов отделения, основанных на осмосе, таком, как обратный осмос воды или прямой осмос воды. Обратный осмос и/или прямой осмос воды, как правило, относится к селективному мембранному отделению, в котором отделение выполняют на водной (жидкой) смеси, содержащей по меньшей мере один
 15 компонент в дополнение к воде. Дополнительный компонент может являться ионным компонентом, кислотным компонентом и/или углеводородсодержащим компонентом. Поскольку мембрана по данному изобретению обладает улучшенной химической стабильностью по сравнению с полимерными мембранами, имеются различные водные разделения, которые потенциально могут быть выполнены.

20 [0086] В некоторых видах отделения, вода может быть отделена от ионных компонентов, растворенных в воде, на основании большего «ионного диаметра нетто» ионного компонента. Например, обратный осмос воды может быть применен для получения питьевой воды от соленых вод, жестких вод и/или вод, содержащих хлор. Это может первоначально показаться неожиданным, поскольку эффективный диаметр
 25 молекулы воды может представляться большим, чем ион натрия или ион хлора. Однако ионные компоненты в водном растворе не могут обычно быть перемещены через мембрану в качестве одиночного иона, такого как в форме индивидуального иона Na^+ или Cl^- . Вместо этого ионные компоненты в водном растворе могут обычно иметь
 30 значительное число дополнительных молекул воды, координированных с ионом для того, чтобы стабилизировать заряд иона. Ион вместе с координированными молекулами воды, стабилизирующими ион, может называться гидратированным ионом. Для того, чтобы выполнить прохождение гидратированного иона через мембрану, может потребоваться совместное пропускание так иона, так и координированных молекул
 35 воды, стабилизирующих ион. Эффективный диаметр гидратированного иона может быть существенно больше размера иона самого по себе. В результате, вода может быть отделена от различных видов ионных соединений посредством обратного осмоса на основании разницы в размере между отдельными молекулами воды и размером иона, стабилизированного водой. Например, размер различных гидратированных ионов
 40 может составлять по меньшей мере около 6,0 ангстрем, так что селективные слои с наименьшим существенным размером пор от около 3,0 ангстрем до около 6,0 ангстрем могут быть подходящими для отделения обратным осмосом, например, с размером по меньшей мере около 3,5 ангстрем или по меньшей мере около 4,0 ангстрем или по
 45 меньшей мере около 4,5 ангстрем или по меньшей мере около 5,0 ангстрем и/или около 6,0 ангстрем или менее или около 5,5 ангстрем или менее или около 5,0 ангстрем или менее или около 4,5 ангстрем или менее. В частности, отделение обратным осмосом воды от различных видов гидратированных ионов может быть выполнено при применении селективного слоя, имеющего наименьший существенный размер пор от около 3,0 ангстрем до около 6,0 ангстрем или от около 4,0 ангстрем до около 6,0

ангстрем или от около 3,5 ангстрем до около 5,5 ангстрем. Подобные виды селективных слоев могут создавать возможность для отделения воды от углеводородных и/или углеводородсодержащих соединений.

[0087] В дополнение к отделению воды от хлорида натрия, обратный осмос и/или
 5 прямой осмос может быть в более общем плане применен для отделения воды от различных ионных соединений/гидратированных ионов. Другие примеры могут включать, однако без ограничения ими, отделение воды от кислот, таких, как серная кислота, азотная кислота, хлористоводородная кислота, органические кислоты и/или
 10 другие кислоты. Также другие примеры могут представлять собой отделение воды от различных других видов солей, которые диссоциированы в воде. Отделение воды от различных видов кислот/солей/других ионных соединений может быть основано на применении селективного слоя, имеющего наименьший существенный размер пор, который является достаточно большим, чтобы сделать возможным перемещение воды, (например, более чем около 3,0 ангстрем) и достаточно малым, чтобы уменьшить,
 15 минимизировать или исключить перемещение кислот/солей/других ионных соединений и/или соответствующих гидратированных ионов, сформированных в водном растворе посредством кислот/солей/других ионных соединений. В качестве дополнения или альтернативы, отделение воды от различных видов углеводородных/
 углеводородсодержащих соединений может быть основано на применении селективного
 20 слоя, имеющего наименьший существенный размер пор, который является достаточно большим, чтобы сделать возможным перемещение воды, (например, более чем около 3,0 ангстрем) и достаточно малым, чтобы уменьшить, минимизировать или исключить перемещение углеводородных и/или углеводородсодержащих соединений.

[0088] Для того, чтобы выполнить отделение обратным осмосом, давление на входной
 25 стороне мембранной структуры может быть достаточно большим, чтобы преодолеть «осмотическое давление», или движущую силу, которая проявляет тенденцию к вызыванию перемещения раствора более высокой чистоты, чтобы перенести материал к раствору более низкой чистоты через мембрану. При давлениях ниже осмотического давления количество пермеата, перемещаемого через мембрану, может быть ограничено.
 30 Осмотическое давление для воды может зависеть от природы и концентрации ионных соединений в водном растворе, при более низких концентрациях ионных соединений, соответствующих более низким осмотическим давлениям. В качестве примера, морская вода может типично иметь общую концентрацию солей (NaCl плюс другие соли) около 35 г/л или около 3,5 масс.%. Осмотическое давление для морской воды может типично
 35 составлять более чем около 20 бар изб. давл. (~2,0 МПа изб. давл.), например, от около 23 бар изб. давл. (~2,3 МПа изб. давл.) до около 26 бар изб. давл. (~2,6 МПа изб. давл.). Для того, чтобы выполнить отделение воды обратным осмосом для морской воды, может быть применено давление выше, чем осмотическое давление, такое, как давление по меньшей мере около 2,0 МПа изб. давл. или по меньшей мере около 2,6 МПа изб.
 40 давл. Скорость отделения во время обратного осмоса воды может быть увеличено посредством увеличения давления исходной среды для процесса отделения. Подходящим давлением исходной среды может быть давление, которое около в два раза больше осмотического давления. Соответственно, могут быть подходящими давления исходной среды по меньшей мере около 4,0 МПа изб. давл. или по меньшей мере около 4,5 МПа
 45 изб. давл. или по меньшей мере около 5,0 МПа изб. давл.

[0089] В качестве дополнения или альтернативы, обратный осмос воды может быть применен, чтобы отделять воду от углеводородных/углеводородсодержащих соединений. В некоторых отделениях, вода может быть отделена на основании большего

молекулярного диаметра углеводородных/углеводородсодержащих компонентов, растворенных в воде. В некоторых отделениях, углеводородные/углеводородсодержащие компоненты могут являться основной частью раствора, при небольшом или следовом количестве воды, которую отделяют на основании молекулярного диаметра. Процесс может быть выполнен таким образом, что разделяемые вода/углеводородсодержащие компоненты находятся в жидкой фазе как в исходной среде, так и в пермеате.

[0090] Примеры подходящих давлений исходной среды для преодоления осмотического давления для отделения воды обратным осмосом может зависеть от относительных концентраций воды в сравнении с другими компонентами, которые присутствуют в исходной среде. В некоторых аспектах, исходная среда, включающая в качестве основной части углеводородные и/или углеводородсодержащие компоненты, может также включать воду. Количество воды может соответствовать лишь следовым количествам, таким как менее чем около 1 масс.% или менее чем около 0,1 масс.%, или большее количество воды может присутствовать, такое как от около 0,1 масс.% до около 30 масс.% или от около 0,1 масс.% до около 20 масс.% или от около 1,0 масс.% до около 10 масс.%. В таких аспектах, отделение воды обратным осмосом может являться отделением сравнительно небольшого количества воды от большей концентрации одного или нескольких исключаемых компонентов. Это может приводить к значительному осмотическому давлению. Для того, чтобы иметь давление исходной среды, которое выше, чем осмотическое давление, чтобы сделать возможным выполнение отделения, давление исходной среды может также быть увеличено. Примеры подходящих давлений исходной среды для преодоления осмотического давления для отделения воды обратным осмосом для исходной среды с низким содержанием воды могут составлять по меньшей мере около 100 бар изб. давл. (~10 МПа изб. давл.) или по меньшей мере около 150 бар изб. давл. (~15 МПа изб. давл.) или по меньшей мере около 200 бар изб. давл. (~20 МПа изб. давл.) или по меньшей мере около 250 бар изб. давл. (~25 МПа изб. давл.) и/или около 400 бар изб. давл. (~40 МПа изб. давл.) или менее или около 350 бар изб. давл. (~35 МПа изб. давл.) или менее или около 300 бар изб. давл. (~30 МПа изб. давл.) или менее или около 250 бар изб. давл. (~25 МПа изб. давл.) или менее. В частности, давление исходной среды для отделения воды обратным осмосом для исходной среды с низким содержанием воды может составлять от около 10 МПа изб. давл. до около 40 МПа изб. давл. или от около 10 МПа изб. давл. до около 25 МПа изб. давл. или от около 20 МПа изб. давл. до около 40 МПа изб. давл.

[0091] В некоторых аспектах, исходная среда, включающая в качестве основной части воду, может также включать ионные компоненты, и/или углеводородные/углеводородсодержащие компоненты могут также включать воду. Концентрация компонентов, иных, чем вода, может соответствовать лишь следовым количествам, таким как менее чем около 1 масс.% или менее чем около 0,1 масс.%, или большее количество компонентов, иных, чем вода, может присутствовать, такое как от около 0,1 масс.% до около 30 масс.% или от около 0,1 масс.% до около 20 масс.% или от около 1,0 масс.% до около 10 масс.%. В таких аспектах, отделение воды обратным осмосом может являться отделением сравнительно разбавленного раствора воды, чтобы сформировать пермеат, имеющий еще более высокую концентрацию воды. Примеры подходящих давлений исходной среды для преодоления осмотического давления для отделения воды обратным осмосом для исходной среды с высоким содержанием воды могут составлять по меньшей мере около 10 бар изб. давл. (1,0 МПа изб. давл.) или по меньшей мере около 15 бар изб. давл. (~1,5 МПа изб. давл.) или по меньшей мере около 20 бар изб. давл. (~2,0 МПа изб. давл.) или по меньшей мере около 25 бар изб. давл.

(~2,5 МПа изб. давл.) или по меньшей мере около 30 бар изб. давл. (3,0 МПа изб. давл.) и/или вплоть до около 100 бар изб. давл. (~10 МПа изб. давл.) или менее или около 70 бар изб. давл. (~7,0 МПа изб. давл.) или менее или около 50 бар изб. давл. (~5,0 МПа изб. давл.) или менее. В частности, давление исходной среды для отделения воды обратным осмосом может составлять от около 10 бар изб. давл. (~1,0 МПа изб. давл.) до около 100 бар изб. давл. (~10 МПа изб. давл.) или от около 15 бар изб. давл. (~1,5 МПа изб. давл.) до около 70 бар изб. давл. (~7,0 МПа изб. давл.) или от около 10 бар изб. давл. (~1,0 МПа изб. давл.) до около 50 бар изб. давл. (~5,0 МПа изб. давл.).

[0092] В более общем плане, примеры подходящих давлений исходной среды для преодоления осмотического давления для отделения воды обратным осмосом для исходной среды могут составлять по меньшей мере около 10 бар изб. давл. (1,0 МПа изб. давл.) или по меньшей мере около 15 бар изб. давл. (~1,5 МПа изб. давл.) или по меньшей мере около 20 бар изб. давл. (~2,0 МПа изб. давл.) или по меньшей мере около 25 бар изб. давл. (~2,5 МПа изб. давл.) или по меньшей мере около 30 бар изб. давл. (3,0 МПа изб. давл.) или по меньшей мере около 35 бар изб. давл. (3,5 МПа изб. давл.) или по меньшей мере около 40 бар изб. давл. (4,0 МПа изб. давл.) или по меньшей мере около 50 бар изб. давл. (5,0 МПа изб. давл.) и/или вплоть до около 200 бар изб. давл. (20 МПа изб. давл.) или менее или около 170 бар изб. давл. (17 МПа изб. давл.) или менее или около 150 бар изб. давл. (15 МПа изб. давл.) или менее. В частности, давление исходной среды в более общем плане для отделения воды обратным осмосом может составлять от около 15 бар изб. давл. (~1,5 МПа изб. давл.) до около 200 бар изб. давл. (~20 МПа изб. давл.) или от около 40 бар изб. давл. (~4,0 МПа изб. давл.) до около 200 бар изб. давл. (~20 МПа изб. давл.) или от около 50 бар изб. давл. (~5,0 МПа изб. давл.) до около 150 бар изб. давл. (~15 МПа изб. давл.).

[0093] В обратном осмосе воды молярная доля жидкой фазы воды может быть больше в пермеате, чем в исходной среде. В некоторых аспектах, молярная доля воды в жидкой фазе может составлять по меньшей мере на 200% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 0,1% до 10%, на 100% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 10% до 20%, на 75% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 20% до 40%, на 50% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 40% до 60%, на 20% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 60% до 80%, и на 10% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 80% до 90%. Предпочтительно, молярная доля воды в жидкой фазе может составлять по меньшей мере на 500% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 0,1% до 10%, и на 250% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 10% до 20%.

[0094] Другим показателем для эксплуатационных качеств мембраны может являться селективность мембраны для воды по отношению к другому(им) соединению(ям) в исходной среде. В различных аспектах, мембрана может функционировать в процессе обратного осмоса таким образом, что имеется по меньшей мере один гидратированный ион/одно углеводородсодержащее соединение, для которого селективность составляет по меньшей мере 2 или по меньшей мере 5 или по меньшей мере 10 или по меньшей мере 20 или по меньшей мере 40 или по меньшей мере 100. Это может быть достигнуто при применении мембраны, которая а) имеет размер пор в интервале, который может отделять воду от гидратированного иона/углеводородсодержащего соединения, б)

которая имеет низкую плотность дефектов и с) которая может функционировать при перепаде давления на мембране, достаточно высоким для того, чтобы предоставлять термодинамический привод для селективной проницаемости. Перепады давления на мембране могут составлять по меньшей мере около 10 бар изб. давл. (~1,0 МПа изб. давл.) или по меньшей мере около 20 бар изб. давл. (~2,0 МПа изб. давл.) или по меньшей мере около 50 бар изб. давл. (~5,0 МПа изб. давл.) или по меньшей мере около 100 бар изб. давл. (~10 МПа изб. давл.). Необязательно, однако предпочтительно, скорость потока исходной среды через мембрану может быть достаточно высокой, с тем результатом, что селективное отделение будет происходить при приемлемом в промышленном масштабе периоде времени.

[0095] Для обратного осмоса воды, исходная среда может протекать через мембрану при давлении по меньшей мере около на 2 бар изб. давл. (~0,2 МПа изб. давл.) выше, чем давление, при котором пермеат отводится. Более предпочтительно, исходная среда может находиться при давлении по меньшей мере около на 5 бар изб. давл. (~0,5 МПа изб. давл.) выше, чем давление пермеата, или по меньшей мере около на 10 бар изб. давл. (~1,0 МПа изб. давл.) выше, чем давление пермеата, или по меньшей мере около на 50 бар изб. давл. (~5,0 МПа изб. давл.) выше, чем давление пермеата, или по меньшей мере около на 100 бар изб. давл. (~10 МПа изб. давл.) выше, чем давление пермеата, или по меньшей мере 200 бар изб. давл. (~20 МПа изб. давл.) выше, чем давление пермеата. Предпочтительно, чтобы поток воды, перемещаемой через мембрану, увеличивался, когда перепад давления на мембране (разность давлений между исходной средой и пермеатом) увеличивается от ~0,2 МПа изб. давл. до ~0,5 МПа изб. давл. или от ~0,2 МПа изб. давл. до ~1,0 МПа изб. давл. или от ~0,2 МПа изб. давл. до ~2,0 МПа изб. давл. или от ~0,2 МПа изб. давл. до ~10 МПа изб. давл.

[0096] Как указано и определено выше, при отделении обратным осмосом отделяемая вода может находиться в жидкой фазе как на стороне исходной среды, так и на стороне пермеата мембраны для по меньшей мере одной позиции вдоль длины мембраны. Давление пермеата может составлять 0,25 бар абс. давл. (25 кПа абс. давл.) или более. В одном режиме функционирования давление пермеата может находиться в интервале от 1,0 до 5,0 бар абс. давл. (от ~0.1 МПа абс. давл. до ~0.5 МПа абс. давл.), что может уменьшать, минимизировать или устранять необходимость в вакуумировании на стороне пермеата мембраны. В различных аспектах, температура для отделения воды обратным осмосом может являться любой подходящей температурой от около 4°C до около 90°C.

[0097] Специалистам в данной области техники будут понятно, что условия и признаки, описанные выше для обратного осмоса воды, могут также применяться во многих случаях для отделений, основанных на прямом осмосе.

[0098] Примеры отделений, которые могут быть облегчены посредством обратного осмоса воды (и/или прямого осмоса) могут включать, однако без ограничения ими: i) Очистку воды: Это включает, однако без ограничения, производство питьевой воды от соленых вод, жестких вод или вод, содержащих хлор. ii) Удаление воды из водных кислот, чтобы концентрировать кислоту. Примером этого является концентрирование серной кислоты. iii) Удаление воды от процессов конверсии углеводов, которые производят воду в качестве побочного продукта, например, чтобы улучшить чистоту результирующего продукта от конверсии углеводов. iv) Отделение спирт/вода, например, чтобы сделать возможным получение спирта более высокой чистоты, чем та, что может быть достигнута дистилляцией. v) Удаление воды из потоков продуктов, полученных от процессов ферментации или биоконверсии, например, чтобы улучшить чистоту продукта ферментации и/или биоконверсии.

[0099] В качестве дополнения или альтернативы, углеводородные и/или углеводородсодержащие соединения могут быть отделены от неорганических соединений, отличных от воды. Отделение углеводородных/углеводородсодержащих соединений от неорганических соединений (включающих гидратированные неорганические ионы) может происходить в присутствии воды, или окружающая среда для отделения может включать низкие или следовые количества воды, или окружающая среда для отделения может быть безводной. Неорганические соединения, описанные в данном документе, могут включать, однако без ограничения ими, кислоты, соли, другие ионные соединения, металлы, связанные в комплекс с одним или несколькими лигандами (включая органические и/или неорганические лиганды), и/или другие соединения, которые имеют эффективный размер 100 ангстрем или менее, для целей отделения при применении пористой мембраны или другой пористой структуры для отделения. Примером металла, связанного в комплекс с одним или несколькими лигандами, может являться гомогенный катализатор.

[00100] Температура для отделения углеводородных/углеводородсодержащих соединений от неорганических соединений может соответствовать условиям, описанным выше для обратного осмоса углеводородов (и/или прямого осмоса). Примерами подходящих давлений исходной среды для отделения обратным осмосом углеводородсодержащего соединения/неорганического соединения могут являться по меньшей мере около 10 бар изб. давл. (1,0 МПа изб. давл.) или по меньшей мере около 15 бар изб. давл. (~1,5 МПа изб. давл.) или по меньшей мере около 20 бар изб. давл. (~2,0 МПа изб. давл.) или по меньшей мере около 25 бар изб. давл. (~2,5 МПа изб. давл.) или по меньшей мере около 30 бар изб. давл. (3,0 МПа изб. давл.) или по меньшей мере около 35 бар изб. давл. (3,5 МПа изб. давл.) или по меньшей мере около 40 бар изб. давл. (4,0 МПа изб. давл.) или по меньшей мере около 50 бар изб. давл. (5,0 МПа изб. давл.), и/или вплоть до около 200 бар изб. давл. (20 МПа изб. давл.) или менее или около 170 бар изб. давл. (17 МПа изб. давл.) или менее или около 150 бар изб. давл. (15 МПа изб. давл.) или менее. В частности, давление исходной среды может составлять от около 15 бар изб. давл. (~1,5 МПа изб. давл.) до около 200 бар изб. давл. (~20 МПа изб. давл.) или от около 40 бар изб. давл. (~4,0 МПа изб. давл.) до около 200 бар изб. давл. (~20 МПа изб. давл.) или от около 50 бар изб. давл. (~5,0 МПа изб. давл.) до около 150 бар изб. давл. (~15 МПа изб. давл.). Отделение может быть выполнено, чтобы получить в результате пермеат, который обогащен углеводородсодержащим соединением или неорганическим соединением, в зависимости от относительных молекулярных размеров соединений.

Применения процессов отделения углеродными мембранами

[00101] Различные отделения углеводородов могут быть потенциально выполнены в качестве отделений углеводородов обратным осмосом, как описано в данном документе. Примеры возможных отделений включают, однако не ограничиваются ими:

[00102] 1) Отделение пара-ксилола от о-ксилола и м-ксилола. Как описано ниже, пара-ксилол имеет молекулярный диаметр около 5,8 ангстрем, наряду с тем, что о-ксилол и м-ксилол имеют диаметры около 6,8 ангстрем. Мембраны, имеющие селективный слой с наименьшим существенным размером пор между этими величинами молекулярного диаметра, например, наименьшим существенным размером пор от около 6,0 ангстрем до около 6,5 ангстрем или от около 6,0 ангстрем до около 7,0 ангстрем или от около 6,0 ангстрем до около 6,8 ангстрем, могут быть применены для этого вида отделения.

[00103] 2) Отделение пара-ксилола от пара-диэтилбензола. В сепараторах с

псевдодвижущимся слоем для отделения пара-ксилола от других C_8 -соединений пара-диэтилбензол применяют, чтобы вытеснять пара-ксилол в слое во время десорбции. Наряду с тем, что это отделение может быть выполнено посредством дистилляции, отделение обратным осмосом может делать возможным извлечение дополнительного п-ксилола из десорбента пара-диэтилбензола. Пара-ксилол имеет молекулярный диаметр около 5,8 ангстрем, в то время как пара-диэтилбензол имеет молекулярный диаметр около 6,7 ангстрем. Мембраны, имеющие селективный слой с наименьшим существенным размером пор между этими величинами молекулярного диаметра, например, наименьшим существенным размером пор от около 6,0 ангстрем до около 7,0 ангстрем (или от около 6,0 ангстрем до около 6,8 ангстрем), могут быть применены для этого вида отделения.

[00104] 3) Разветвленные парафины в отличие от линейных парафинов и моноразветвленные парафины от мультиразветвленных парафинов. Например, 2,2,4-триметилпентан (соединения со сравнительно высоким октановым числом) может быть отделен от изобутана или других углеводородных потоков. 2,2,4-триметилпентан может являться желательным продуктом от реакции алкилирования для получения алкилированного бензина. Для того, чтобы способствовать данной реакции, реакция алкилирования может часто быть выполнена при применении избытка изобутана. Обычные способы отделения 2,2,4-триметилпентана и/или других желательных продуктов алкилированного бензина от реагентов алкилирования могут включать энергоемкие дистилляционные колонны. Вместо этого, мембранное отделение, как описано в данном документе, может создавать возможность для отделения продуктов алкилированного бензина от реагентов алкилирования на основании молекулярного диаметра. В качестве другого примера, изобутан может быть отделен от потоков, содержащих парафин или олефин. Мембрана для отделения разветвленных парафинов от линейных парафинов или моноразветвленных парафинов от мультиразветвленных парафинов может быть выбрана на основании относительного размера соединений. В качестве примеров потенциальных отделений, 2,2,4-триметилпентан имеет молекулярный диаметр около 6,3 ангстрем. Изобутан имеет молекулярный диаметр около 4,9 ангстрем. Некоторые небольшие по размеру н-парафины, такие как н-гептан и н-бутан, могут иметь молекулярный диаметр около 4,3 ангстрем. Для отделений 2,2,4-триметилпентана от изобутана, может являться подходящим селективный слой с наименьшим существенным размером пор около между этими величинами молекулярного диаметра, например, наименьшим существенным размером пор от около 5,1 ангстрем до около 6,6 ангстрем (или от около 5,1 ангстрем до около 6,4 ангстрем). Для отделений разветвленных парафинов, таких как изобутан, от небольших н-парафинов, таких как н-бутан, может являться подходящим селективный слой с наименьшим существенным размером пор от около 4,5 ангстрем до около 5,2 ангстрем (или от около 4,5 ангстрем до около 5,0 ангстрем).

[00105] 4) Отделение н-гептана (или других C_4 - C_{10} н-парафинов) от толуола. Октановое число небольших н-парафинов (C_4 - C_{10}) может быть относительно низким по сравнению с другими углеводородами подобного размера, такими как толуол. Однокольцевые ароматические структуры, такие как толуол, могут часто иметь молекулярный диаметр около 5,8 ангстрем или более. Соответственно, селективный слой с наименьшим существенным размером пор от около 4,5 ангстрем до около 6,1 ангстрем (или от около 4,5 ангстрем до около 5,9 ангстрем) может быть подходящим для отделения небольших н-парафинов от различных однокольцевых ароматических

углеводородов.

[00106] 5) Отделение C_4 - C_8 парафинов или олефинов от C_{10} - C_{20} парафинов или олефинов. Когда длина цепи алифатических углеводородов увеличивается, молекулярный размер начинает увеличиваться вследствие того, что углеводороды
5 большего размера в основном находятся в иных конформациях, чем сравнительно прямая цепь.

[00107] 6) Этанол от различных бензиновых компонентов. Хотя этанол содержит гетероатом (кислород), он является углеводородсодержащим соединением, которое может быть отделено в соответствии со способами обратного осмоса, описанными в
10 данном документе. При применении в качестве топлива, этанол может являться сравнительно высокооктановым компонентом. Отделение этанола от других компонентов бензина может создавать возможность для селективного отделения высокооктановой части бензина. Это может предоставлять возможность, например, создания хранилища более высокооктанового топлива, которое может быть передано
15 по требованию к двигателю с высокой степенью сжатия. Этанол имеет молекулярный диаметр около 4,5 ангстрем. Этанол может быть отделен от компонентов большего размера, с более низким октановым числом (таких как однокольцевые ароматические углеводороды) при применении селективного слоя с наименьшим существенным размером пор от около 4,7 ангстрем до около 6,1 ангстрем (или от около 4,7 ангстрем
20 до около 5,9 ангстрем). Во время этого типа отделения, некоторые другие компоненты бензина с небольшим молекулярным диаметром могут также быть отделены наряду с этанолом.

[00108] 7) Отделение разветвленных олефинов от углеводородных смесей. В этом типе отделения разветвленные олефины являются ретентатом, а линейные парафины
25 и/или линейные олефины протекают к пермеату.

[00109] 8) Разделение смесей олефин/парафин. Смеси линейный олефин/парафин, такие, как этан/этилен или пропан/пропилен или н-бутан/н-бутилен может быть разделены обратным осмосом углеводородов. Селективность в отделении может быть
30 связана с различием в кинетических диаметрах молекул, которое составляет около 0,5 ангстрем. При достаточном давлении и достаточно низкой температуре эти смеси могут существовать. Посредством мембран, имеющих размеры пор между 3,2 и 4,2 ангстрем, линейные олефины могут селективным образом проходить через мембрану вместо линейного парафина.

[00110] 9) Отделение разветвленных олефинов от углеводородных смесей. Кетоны
35 производят в промышленных масштабах, и они имеют применение в качестве растворителей, предшественников полимеров и фармацевтических продуктов. Некоторыми из промышленно применяемых и/или важных кетонов являются ацетон, метилэтилкетон и циклогексанон. В промышленном отношении наиболее важная обычная технология производства включает окисление углеводородов, часто
40 посредством воздуха. Например, циклогексанон может быть получен посредством аэробного окисления циклогексана. После формирования циклогексанона, циклогексаноновый продукт (с большим кинетическим диаметром) может быть отделен от циклогексана (с меньшим кинетическим диаметром) при применении подходящей мембраны. В качестве другого примера, ацетон может быть получен посредством
45 окисления кислородом воздуха кумола, который образован алкилированием бензола пропиленом. В некоторых аспектах, составы мембран и способы, описанные в данном документе, могут очищать кумоловый продукт посредством прохождения пропилена и бензола, которые меньше, чем кумол. Мембраны, подходящие для отделения ксилола,

могут также быть применимыми для отделения кумола от пропилена и/или бензола. В некоторых аспектах, когда кумол окисляют, чтобы сформировать ацетон, ацетон может быть отделен от фенола (другого основного продукта окисления кумола) при применении мембраны и способов, описанных в данном документе.

5 [00111] 10) Отделение углеводов, спиртов, органических кислот и сложных эфиров от гомогенных катализаторов. Гидроформилирование является примером процесса, который применяет гомогенный катализатор. Реакции гидроформилирования включают приготовление окисгенированных органических соединений посредством
10 реакционного взаимодействия монооксида углерода и водорода (синтез-газа) с углеродными соединениями, имеющими олефиновую ненасыщенность. Вода и органические растворимые комплексы родия относятся к наиболее эффективным катализаторам для гидроформилирования. Гомогенные катализаторы могут быть высокоселективными, однако обычно они имеют ограниченное применение в
15 промышленных процессах вследствие проблем, связанных с отделением гомогенных катализаторов от смесей продуктов. Например, гомогенные родиевые катализаторы могут быть применены, чтобы катализировать реакции гидроформилирования для получения альдегидов от алкенов. Лигандные родиевые катализаторы (например, родий, связанный с лигандами трифенилфосфина) могут селективным образом создавать линейные терминальные альдегиды, которые, в свою очередь могут быть применены
20 для получения биodeградируемых детергентов с около 12 атомов углерода. Когда гидроформилирование выполняют для пропилена, чтобы получить бутаналь, точки кипения пропилена и бутанала являются достаточно низкими, так что дистилляция может быть применена, чтобы отделять гомогенные родиевые катализаторы от смеси продуктов гидроформилирования, наряду с уменьшением или минимизированием
25 величины деградации катализатора. Однако для алкенов большей величины дистилляция, фазовое уравнивание и процессы кристаллизации, которые были исследованы, чтобы отделять гомогенный родиевый катализатор от смеси продуктов, либо деактивируют неприемлемую часть родиевых катализаторов, либо теряют слишком много родия в продукте. В некоторых аспектах, мембраны и способы, описанные в
30 данном документе, могут по меньшей мере частично преодолеть это затруднение. При применении в способе обратного осмоса или прямого осмоса, мембраны, описанные в данном документе, могут отделять родиевые катализаторы от продукта гидроформилирования. Мембраны с размерами пор, равными тем, что применяют для отделения ксилолов или не менее чем на 2 ангстрем меньше, могут создавать подходящий
35 размер для эксклюзивного отделения. В более общем плане, такие гомогенные катализаторы могут иметь эффективные диаметры молекул по меньшей мере около 10 ангстрем или возможно по меньшей мере около 20 ангстрем или более. В результате, селективный слой с наименьшим существенным размером пор, который больше, чем продукты гидроформилирования (например, более чем около 5,0 ангстрем), однако
40 меньше чем около 10 ангстрем, может быть подходящим для отделения гомогенных катализаторов от реакционных продуктов. После отделения, гомогенный катализатор (такой как катализатор, являющийся комплексами родия) может быть возвращен в реактор гидроформилирования. Это может обеспечивать потери катализатора менее чем 0,01% за проход.

45 [00112] 11) Очистка алкилированием: При рафинирующей обработке, изобутан может быть алкилирован с применением низкомолекулярных алкенов (главным образом смеси пропилена и бутена) в присутствии кислотного катализатора, такого как серная кислота или фтористоводородная кислота. В качестве дополнения или альтернативы, кислотный

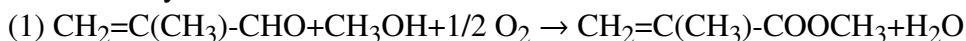
катализатор может быть в форме твердотельного кислотного катализатора. Высокое отношение изобутана к алкену при реакционном взаимодействии может уменьшать или минимизировать побочные реакции, что может приводить в результате к продукту с более низким октановым числом. Процесс отделения может быть применен, чтобы способствовать предоставлению высокого отношения изобутана к алкену при реакционном взаимодействии посредством предоставления возможности рециркулирования изобутана обратно к исходной среде. В различных аспектах, мембрана, описанная в данном документе, может быть применена в качестве части процесса отделения, чтобы концентрировать изобутан от потоков рафинировочного завода в качестве исходной среды для данного процесса и/или отделять изобутан от алкилированных продуктов (таких как 2,2,4-триметилпентан) и/или отделять пропилен и бутан от потоков, содержащих олефин, для того, чтобы предоставлять исходную среду к узлу для алкилирования. В качестве дополнения или альтернативы, одна или несколько мембран, описанных в данном документе, могут быть применены для отделения и повторного применения кислотного катализатора. Например, для процесса, включающего серную кислоту в качестве катализатора, первое мембранное отделение может быть выполнено, чтобы отделять гидратированные сульфатные ионы и/или серную кислоту от углеводородов большего размера, образованных посредством реакции алкилирования. Вторая мембрана может затем быть применена с селективным слоем, имеющим наименьший существенный размер пор, который может предоставлять возможность прохождения воды и углеводородов меньшего размера через нее в пермеат, наряду с тем, что сульфатные ионы/серная кислота удерживаются в ретентате. Это может делать возможным повторное применение кислотного катализатора в извлеченном кислотном продукте, имеющего достаточную эффективность, чтобы действовать в качестве катализатора для алкилирования.

[00113] 12) Получение изопропилового спирта (IPA): Два основных технологических маршрута для получения изопропилового спирта (IPA) включают гидратирование пропилена. Одним из маршрутов является не прямое гидратирование пропилена при применении серной кислоты, в то время как другой маршрут является прямым гидратированием пропилена. Непрямое гидратирование пропилена при применении серной кислоты может быть выполнено при применении подачи пропилена низкого качества (т.е. низкой чистоты). Прямое гидратирование пропилена может предоставлять выгоду от подачи пропилена повышенной чистоты. После получения пропилена, оба процесса могут требовать применения процессов отделения некоторых видов продуктов для отделения изопропилового спирта от воды и одного или нескольких других побочных продуктов. Отделение изопропилового спирта от других реакционных продуктов при применении дистилляции может быть затруднено, поскольку изопропиловый спирт и вода образуют азеотропную смесь. В различных аспектах, одна или несколько мембран, описанных в данном документе, могут быть применены в процессах отделения для отделения изопропилового спирта от воды посредством отделения воды обратным осмосом. В аспектах, включающих не прямой процесс, отделения могут необязательно также быть применены, чтобы восстанавливать серную кислоту и регулировать для нее крепость кислоты в производственном процессе.

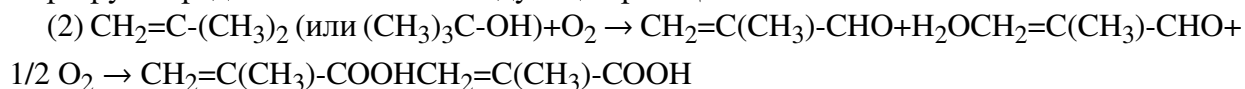
[00114] 13) Получение метанола: Неочищенный метанол получают в каталитическом реакционном процессе от синтез-газа (смеси CO, CO₂ и водорода). Мембрана и способы, описанные в данном документе, могут предоставлять средство для удаления воды из неочищенного метанольного продукта.

[00115] 14) Получение метилметакрилата: Один из коммерческих технологических

маршрутов для получения метилметакрилата (ММА) включает прямую окислительную эстерификацию метакролеина. Упрощенная химическая реакция для этого маршрута является следующей:



[00116] В Уравнении (1) вода производится в качестве побочного продукта. Мембраны/процессы отделения, описанные в данном документе, могут быть применены для удаления воды из потока продукта, чтобы очистить метилметакрилатный продукт. Это может быть выгодным, поскольку процесс мембранного отделения может уменьшать или минимизировать необходимость в отделении реакционных продуктов от воды и метанола посредством дистилляции. Процессы дистилляции могут иметь затруднения в отделении метанола и/или воды от метилметакрилатных продуктов вследствие, например, различных азеотропных смесей, которые могут образовываться. Другой коммерческий маршрут может включать способ прямого окисления, являющийся двухстадийным окислением изобутилена или трет-бутилового спирта посредством воздуха, чтобы получить метакриловую кислоту, с последующей эстерификацией метанолом, чтобы получить метилметакрилат (ММА). Упрощенная химия этого маршрута представляет собой следующие реакции:



[00117] Опять же, вода производится в качестве побочного продукта в Уравнении (3). Мембраны и/или способы, описанные в данном документе, могут быть применены для удаления воды из потока продукта, чтобы очистить метилметакрилатный продукт, наряду с избеганием затруднений, связанных с попыткой применения дистилляции для разделения соединений, которые образуют азеотропные смеси.

[00118] 15) Концентрирование серной кислоты: Серная кислота может быть регенерирована от около 70 масс.% H_2SO_4 до около 85 масс.% или около 96 масс.% серной кислоты посредством применения мембран и/или способов, описанных в данном документе, чтобы удалять кислоторастворимые масла (ASO) из кислоты. Полагают, что кислоторастворимые масла являются высокомолекулярными продуктами, образованными вследствие побочных реакций во время алкилирования. Кислоторастворимые масла могут являться соединениями с большей величиной молекулярного диаметра по сравнению с серной кислотой и/или гидратированными ионами, образованными серной кислотой. Как описано в данном документе, мембраны с наименьшим существенным размером пор по меньшей мере около 5,0 ангстрем и/или около 10 ангстрем или менее могут быть подходящими для отделения серной кислоты от кислоторастворимых масел.

Прямой осмос углеводов

[00119] Асимметричная мембрана, описанная в данном документе, может быть применена для выполнения мембранных процессов отделения, основанных на прямом осмосе углеводов. Прямой осмос углеводов обычно относится к селективному мембранному отделению, где отделение выполняют для углеводородной жидкости, содержащей по меньшей мере два углеводородных или углеводородсодержащих компонента, и применяют отводящий поток молекулярного компонента или смеси молекулярных компонентов, который протекает по стороне пермеата мембраны. Этот извлекаемый компонент или смесь молекулярных компонентов будет называться в данном документе как отводящий растворитель. Отводящий растворитель протекает

на стороне пермеата мембраны либо в прямотоке, либо в противотоке по отношению к исходной среде. Обычно, предпочтительным является протекание отводящего растворителя в противотоке по отношению к исходной среде.

5 [00120] В различных аспектах, процесс прямого осмоса может быть выполнен таким образом, что отделенные углеводородные и/или углеводородсодержащие компоненты находятся в жидкой фазе как в исходной среде, так и в пермеате для по меньшей мере одной позиции вдоль длины мембраны. В одном режиме функционирования, отделяемые углеводородные или углеводородсодержащие компоненты, находящиеся в жидкой фазе исходной среды, вводятся в мембранный модуль, и по меньшей мере один из 10 отделяемых компонентов, находящийся в основном в жидкой фазе пермеата, выводится из мембранного модуля. Отводящий растворитель может находиться в жидкой или газообразной фазе. Как определено в данном документе, процесс прямого осмоса протекает таким образом, что, для по меньшей мере одной позиции вдоль длины мембраны, отделенные молекулы находятся в жидкой фазе как в исходной среде, так 15 и в пермеате.

[00121] В селективном прямом осмосе углеводородов молярная доля жидкой фазы, определенная без учета отводящего растворителя для по меньшей мере одного компонента, больше в пермеате, чем в исходной среде. Без учета отводящего растворителя, в некоторых аспектах молярная доля этого компонента в жидкой фазе 20 может составлять по меньшей мере на 200% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 0,1% до 10%, на 100% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 10% до 20%, на 75% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 20% до 40%, на 50% больше в пермеате, когда молярная 25 концентрация в исходной среде находится в интервале от 40% до 60%, на 20% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 60% до 80%, и на 10% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 80% до 90%. Предпочтительно, молярная доля этого компонента в жидкой фазе может составлять по меньшей мере на 500% больше в 30 пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 0,1% до 10%, и на 250% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 10% до 20%.

[00122] Другим показателем для эксплуатационных качеств мембраны может являться селективность мембраны для пары углеводородных или углеводородсодержащих 35 компонентов в исходной среде. В различных аспектах, мембрана может функционировать в процессе прямого осмоса таким образом, что имеется по меньшей мере одна пара углеводородных или углеводородсодержащих компонентов, для которой селективность составляет по меньшей мере 2 или по меньшей мере 5 или по меньшей мере 10 или по меньшей мере 20 или по меньшей мере 40 или по меньшей мере 100. Это 40 может быть достигнуто при применении мембраны, которая а) имеет размер пор в интервале, который может разделять молекулы А и В, б) которая имеет низкую плотность дефектов и с) которая может функционировать при перепаде давления на мембране, достаточно высоким для того, чтобы предоставлять термодинамический привод для селективной проницаемости. Перепады давления на мембране могут 45 составлять по меньшей мере около 10 бар (1 МПа) или по меньшей мере около 20 бар (2 МПа) или по меньшей мере около 50 бар (5 МПа) или по меньшей мере около 100 бар (10 МПа). Необязательно, однако предпочтительно, скорость потока исходной среды через мембрану может быть достаточно высокой, с тем результатом, что

селективное отделение будет происходить при приемлемом в промышленном масштабе периоде времени.

[00123] Для прямого осмоса углеводородов, исходная среда может протекать через мембрану при давлении по меньшей мере на 2 бар (200 кПа) выше, чем давление, при котором пермеат отводится. Предпочтительно, исходная среда может находиться при давлении по меньшей мере на 5 бар (500 кПа) выше, чем давление пермеата, или по меньшей мере на 10 бар (1 МПа) выше, чем давление пермеата, или по меньшей мере на 50 бар (5 МПа) выше, чем давление пермеата, или по меньшей мере на 100 бар (10 МПа) выше, чем давление пермеата, или по меньшей мере на 200 бар (20 МПа) выше, чем давление пермеата. Предпочтительно, чтобы поток молекулярных компонентов, селективным образом перемещаемых через мембрану мог увеличиваться, когда перепад давления на мембране (разность давлений между исходной средой и пермеатом) увеличивается от 2 бар (200 кПа) до 5 бар (500 кПа) или от 2 бар (200 кПа) до 10 бар (1 МПа) или от 2 бар (200 кПа) до 20 бар (2 МПа) или от 2 бар (200 кПа) до 100 бар (10 МПа).

[00124] Давление в пермеате может быть достаточным для того, чтобы углеводородные компоненты находились в жидкой фазе для по меньшей мере одной позиции вдоль стороны пермеата мембраны. Давление пермеата может составлять 0,25 бар абс. давл. (25 кПа абс. давл.) или более. В некоторых аспектах, давление пермеата может быть в интервале от 1 до 5 бар абс. давл. (100-500 кПа абс. давл.). Это может уменьшать, минимизировать или устранять необходимость в вакуумировании на стороне пермеата мембраны.

[00125] В различных аспектах, температура для отделения углеводорода прямым осмосом может являться любой подходящей температурой от около 0°C до около 300°C. Температура для данного отделения может зависеть от природы компонента, являющегося пермеатом, и природы ретентата. В зависимости от аспекта, температура отделения может составлять от около 0°C до около 100°C или от около 50°C до около 150°C или от около 100°C до около 200°C или от около 150°C до около 250°C или от около 200°C до около 300°C. В качестве альтернативы, температура отделения может составлять по меньшей мере около 0°C или по меньшей мере около 25°C или по меньшей мере около 50°C или по меньшей мере около 75°C или по меньшей мере около 100°C или по меньшей мере около 125°C или по меньшей мере около 150°C или по меньшей мере около 175°C или по меньшей мере около 200°C и/или около 300°C или менее или около 275°C или менее или около 250°C или менее или около 225°C или менее или около 200°C или менее или около 175°C или менее или около 150°C или менее или около 125°C или менее или около 100°C или менее.

Первапорация углеводорода под давлением и перстракция сжатого углеводородного пара

[00126] Асимметричная мембрана, описанная в данном документе, может быть применена для выполнения мембранных процессов отделения, основанных на первапорации углеводорода под давлением или перстракции сжатого углеводородного пара. Первапорация углеводорода под давлением или перстракция сжатого углеводородного пара в основном относится к селективному мембранному отделению, где отделение выполняют для исходной углеводородной жидкой среды, находящейся под давлением, которая содержит по меньшей мере два углеводородных и/или углеводородсодержащих компонента. Давление исходной среды может составлять более чем 1,25 бар абс. давл. (125 кПа абс. давл.) или более чем 5 бар абс. давл. (500 кПа абс. давл.) или более чем 10 бар абс. давл. (1 МПа абс. давл.) или более чем 20 бар

абс. давл. (2 МПа абс. давл.) или более чем 100 бар абс. давл. (10 МПа абс. давл.). Предпочтительно, чтобы поток молекулярных компонентов, селективным образом перемещаемых через мембрану, увеличивался, когда давление исходной среды увеличивается от 5 бар абс. давл. (500 кПа абс. давл.) до 10 бар абс. давл. (1 МПа абс. давл.) или от 10 бар абс. давл. (1 МПа абс. давл.) до 20 бар абс. давл. (2 МПа абс. давл.) или от 20 бар абс. давл. (2 МПа абс. давл.) до 100 бар абс. давл. (10 МПа абс. давл.). Как в случае первапарации углеводорода под давлением, так и в случае перстракции сжатого углеводородного пара, отделяемые углеводородные и/или углеводородсодержащие компоненты находятся преимущественно в паровой фазе для по меньшей мере одной позиции вдоль стороны пермеата мембраны. Давления пермеата могут находиться в интервале от 0,1 до 10 бар абс. давл. (10-1000 кПа абс. давл.) в зависимости от температуры, при которой протекает процесс. Температура для данного отделения может зависеть от природы пермеата и природы ретентата. В зависимости от аспекта, температура отделения может составлять от около 0°C до около 100°C или от около 50°C до около 150°C или от около 100°C до около 200°C или от около 150°C до около 250°C или от около 200°C до около 300°C. Необходимо выполнять процесс при температуре, достаточно высокой, чтобы получать паровую фазу на стороне пермеата.

[00127] Пervaпарация сжатого углеводородного пара может быть выполнена без отводящего растворителя, и перстракция сжатого углеводородного пара может быть выполнена посредством отводящего раствора, который может быть введен в газообразную или жидкую фазу. Обычно отводящий растворитель вводят на стороне пермеата мембраны.

[00128] При селективной перстракции сжатого углеводородного пара или селективной первапарации углеводорода под давлением молярная доля жидкой фазы, определенная без учета отводящего растворителя для по меньшей мере одного компонента, больше в пермеате, чем в исходной среде. Без учета отводящего растворителя, в некоторых аспектах молярная доля этого компонента может составлять по меньшей мере на 200% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 0,1% до 10%, на 100% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 10% до 20%, на 75% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 20% до 40%, на 50% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 40% до 60%, на 20% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 60% до 80%, и на 10% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 80% до 90%. В предпочтительном аспекте, молярная доля этого компонента может составлять по меньшей мере на 500% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 0,1% до 10%, и на 250% больше в пермеате, когда молярная концентрация в исходной среде находится в интервале от 10% до 20%.

[00129] Другим показателем для эксплуатационных качеств мембраны может являться селективность пары углеводородных и/или углеводородсодержащих компонентов в исходной среде. Предпочтительно, чтобы мембрана функционировала в процессе первапарации углеводорода под давлением или перстракции сжатого пара таким образом, что имеется по меньшей мере одна пара углеводородных или углеводородсодержащих компонентов, для которых селективность составляет более чем 2 или 5 или 10 или 20 или 40 или 100. Это может быть достигнуто при применении мембраны, которая а) имеет размер пор в интервале, который может разделять молекулы

А и В, b) которая имеет низкую плотность дефектов и с) которая может функционировать при перепаде давления на мембране, достаточно высоким для того, чтобы предоставлять термодинамический привод для селективной проницаемости. Перепады давления на мембране могут составлять по меньшей мере около 10 бар (1 МПа) или по меньшей мере около 20 бар (2 МПа) или по меньшей мере около 50 бар (5 МПа) или по меньшей мере около 100 бар (10 МПа). Необязательно, однако предпочтительно, скорость потока исходной среды через мембрану может быть достаточно высокой, с тем результатом, что селективное отделение будет происходить при приемлемом в промышленном масштабе периоде времени.

Другие операционные процессы

[00130] Специалисты в данной области техники могут разработать технологии, которые предусматривают комбинации обратного осмоса углеводородов, прямого осмоса углеводородов, первапорации углеводорода под давлением и/или перстрекции сжатого углеводородного пара любым подходящим образом.

Пример конфигурации: Отделения ксилола

[00131] Фиг. 1-4 схематически показывают пример того, каким образом контур отделения/очистки ксилола может быть модифицирован при применении мембранных структур, описанных в данном документе. Фиг. 1 показывает пример типичного контура для извлечения пара-кислота. На Фиг. 1, входной поток 110, содержащий смесь C_{8+}

ароматических углеводородов, проходит в дистилляционную колонну 120 для отделения соединений 125 с более высокой точкой кипения (т.е. C_{9+}) от C_8 соединений 123. Поток 145 C_{8+} изомеризата может быть добавлен ко входному потоку 110 перед введением в дистилляционную колонну 120. Следует заметить, что поток 123 C_8 соединений обычно

включает этилбензол. Поток 123 C_8 соединений затем пропускают в узел 130 извлечения пара-кислота для разделения на поток 133 пара-кислота повышенной чистоты и поток 135, являющийся рафинатом или фильтратом, который обеднен пара-кислотом. Узел 130 извлечения пара-кислота может быть, например, сепаратором с псевдодвижущимся слоем. Рафинат 135 может быть введен в узел изомеризации 140 для преобразования орто- и мета-кислота в желательный пара-кислотный продукт. Узел изомеризации может также принимать водородный входной поток 141 и создавать поток 147 дополнительных побочных продуктов бензола/толуола и поток 149 легкого газа. Во время этого процесса, если этилбензол присутствует в рафинате 135, дополнительные C_{9+} соединения могут быть образованы. В результате, поток 145 C_{8+} изомеризата, образованный узлом изомеризации 140, может быть дистиллирован в дистилляционной колонне 120 перед введением в узел 130 извлечения пара-кислота.

[00132] Применение мембран для обратного осмоса углеводородов может предоставлять возможность для нескольких видов улучшений в конфигурации для отделения пара-кислота. Фиг. 2 показывает пример одного вида улучшения. На Фиг. 2, узел 130 извлечения пара-кислота на Фиг. 1 заменен последовательностью мембран 250 для обратного осмоса углеводородов. На Фиг. 2, рафинат 235 является объединенным рафинатом от мембран 250 обратного осмоса, наряду с тем, что поток 233 пара-кислота повышенной чистоты является пермеатом от конечной мембраны 250 обратного осмоса. Необязательно, единственной мембраны 250 обратного осмоса может быть достаточно для достижения желательной чистоты для потока 233 пара-кислота повышенной чистоты. Высокие степени проницаемости и селективность для пара-кислота, которые могут быть достигнуты при применении мембраны для обратного осмоса углеводородов, могут делать возможным мембранное отделение

для того, чтобы предоставлять коммерческие технические степени очистки, и/или могут уменьшать или минимизировать число стадий или узлов отделения, которые требуются для очистки.

[00133] Фиг. 3 показывает другой вариант, где мембрану 360 для обратного осмоса углеводов применяют, чтобы отделять поток 145 C₈₊ изомеризата от узла
 5 изомеризации 140. Это может обеспечивать получение потока 363, обогащенного пара-ксилолом, и потока 365 C₈₊, обедненного пара-ксилолом, который может быть возвращен в дистилляционную колонну. В конфигурации, показанной на Фиг. 3, добавление потока 365 C₈₊, обедненного пара-ксилолом, во входной поток 110 приводит
 10 к объединенному потоку, который имеет более низкое содержание пара-ксилола. В результате, C₈ поток 323 от дистилляционной колонны 120 может быть введен в узел изомеризации 140 вместе с рафинатом 335. Поток 363, обогащенный пара-ксилолом, от мембраны 360 для обратного осмоса углеводов является потоком, проходящим
 15 в узел 130 извлечения пара-ксилола для образования продукта 133, обогащенного пара-ксилолом.

[00134] Фиг. 4 показывает еще один вариант, где характерные черты Фиг. 2 и 3 объединены. На Фиг. 4, поток 145 C₈₊ изомеризата проходит через последовательность
 20 мембран для обратного осмоса углеводов, таких как мембраны 460, 461 и 462 для обратного осмоса углеводов. Применение нескольких мембран для обратного осмоса углеводов может делать возможным получение потока 433 пара-ксилола повышенной чистоты, наряду с потенциальным устранением необходимости в отдельном узле извлечения пара-ксилола. На Фиг. 4, потоки 468 и 469 ретентата от мембран 461
 и 462 обратного осмоса возвращают в узел изомеризации 140 вместе с C₈ потоком 323
 25 от дистилляционной колонны 120. Ретентат 435 от мембраны 460 обратного осмоса возвращают в дистилляционную колонну 120.

Пример - Характеризация полуволоконных мембранных структур из поливинилиденфторида (PVDF)

[00135] Полуволоконные асимметричные мембранные структуры формировали
 30 посредством применения соосной фильеры с применением двух видов растворов поливинилиденфторида (PVDF), как описано выше. Приготавливали растворы полимера, содержащие растворитель, осадитель и полимер. Для раствора полимера для основы диметилацетамид (DMAc) применяли в качестве растворителя, и смесь хлорида лития (LiCl) и воды применяли в качестве осадителей. Для раствора полимера для оболочки
 35 смесь диметилацетамида и тетрагидрофурана применяли в качестве растворителей, и этанол применяли в качестве осадителя. Для растворов полимера как для основы, так и для оболочки поливинилиденфторид применяли в качестве источника полимера. Асимметричные двухслойные полые волокна создавали посредством технологии фазовой инверсии осадителем. Вышеуказанные растворы полимеров экструдировали
 40 через фильеру в охлаждающую ванну с осадителем при последующем наматывании на прядильный барабан при желательной скорости.

[00136] После формирования полуволоконных структур, некоторые полуволоконные структуры пиролизировали без предварительного сшивания. Другие полуволоконные
 45 структуры подвергали сшиванию и затем пиролизировали.

[00137] Фиг. 5 показывает полученные посредством сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) микрофотографии полуволоконных структур, которые были сшиты (верхний ряд) или сшиты и затем пиролизированы при 550°C в атмосфере аргона (нижний ряд). Как показано на Фиг. 5, пористая природа части, являющейся основой

половолоконной структуры, сохранена в конечной половолоконной мембранной структуре после пиролиза. Это делает возможным для асимметричной структуры (плотная оболочка, пористая основа), первоначально наличествующей в половолоконной структуре, сохранение после того как пиролиз применен, чтобы

5 сформировать половолоконную мембранную структуру.

[00138] Сохраненная асимметричная мембранная структура, показанная на Фиг. 5, отличается от структуры, показанной на микрофотографиях СЭМ на Фиг. 6, которая показывает половолоконную структуру перед пиролизом и после него, когда сшивание не применяют. На левой микрофотографии половолоконная структура показана перед

10 пиролизом. Разница в пористости между внешним слоем оболочки и пористой основой видна на микрофотографии. Правая микрофотография показывает структуру после пиролиза. Поскольку сшивание не было выполнено, пористая структура в основе разрушена, приведя к симметричной плотной структуре на всем протяжении.

[00139] Фиг. 16 предоставляет дополнительные подробности, относящиеся к влиянию сшивания структуры поливинилиденфторида (PVDF) перед пиролизом. Фиг. 16

показывает динамический модуль упругости плоских и половолоконных структур во время процесса пиролиза для сшитых и несшитых структур. Как показано на Фиг. 16, поливинилиденфторидные (PVDF) структуры, которые не были сшиты перед пиролизом, как ни странно, имеют более высокую первоначальную величину динамического модуля

20 упругости. Однако нагревание несшитых структур быстро уменьшает динамический модуль упругости, до тех пор, пока динамический модуль упругости не достигает нуля при температуре около 100°C. При динамическом модуле упругости, равном нулю, поливинилиденфторидная (PVDF) структура приобретает флюидоподобные свойства. Эта потеря динамического модуля упругости, как полагают, соответствует потере

25 пористости для основы, когда сшивание не выполняют перед пиролизом. В противоположность этому, сшитые структуры достигают максимального динамического модуля упругости при температурах вблизи 100°C. Дальнейшее нагревание сшитых структур приводит к величинам динамического модуля упругости, которые асимптотически достигают около 500 МПа.

[00140] Применение сшивания перед пиролизом также влияет на природу аморфной пористой структуры, сформированной в слое оболочки. Фиг. 7 показывает распределение пор по размеру (в качестве альтернативы называемом здесь как ширина пор) для слоя оболочки после пиролиза для половолоконных мембранных структур, сформированных со сшиванием и без него. Распределение пор по размеру на Фиг. 7

35 получали от физической адсорбции азота (по БЭТ). Как показано на Фиг. 7, когда пиролиз выполняли для поливинилиденфторидной (PVDF) половолоконной структуры без предварительного сшивания, результирующий слой оболочки имел одномодальное распределение пор по размеру со средним размером около 5,2 ангстрем. Когда пиролиз выполняли после сшивания, результирующий слой оболочки имел бимодальное

40 распределение пор со средними размерами пор 6,3 ангстрем и 8,2 ангстрем. Соответственно, сшивание половолоконной структуры предоставляет множество преимуществ. Кроме того, для поддержания асимметричной природы структуры после пиролиза, как показано на Фиг. 5, выполнение сшивания перед пиролизом также увеличивает средний размер пор для пика наименьшего размера пор в распределении

45 пор по размеру.

[00141] Фиг. 8 показывает данные для физической адсорбции азота для слоя оболочки половолоконной структуры как есть после формования, структуры после сшивания и структуры после сшивания и пиролиза. Как показано на Фиг. 8, слой оболочки имеет

минимальную площадь поверхности, когда первоначально сформирован. Сшивание может незначительно увеличивать площадь поверхности, однако в других отношениях площадь поверхности сшитой поверхности представляется подобной площади поверхности, когда поверхность первоначально сформирована. На основании величин

площади поверхности менее чем $50 \text{ см}^2/\text{г}$, и оболочка как есть после формования и оболочка после сшивания имеют минимальное количество пористой структуры. В противоположность этому, после сшивания и пиролиза слой оболочки имеет площадь поверхности более чем $700 \text{ см}^2/\text{г}$. Это указывает, что пиролиз вызывает формирование по существу пористой структуры.

[00142] По существу пористый каркас, сформированный после сшивания и пиролиза поливинилиденфторидной (PVDF) полуволоконной структуры, может быть применен для отделения обратным осмосом углеводородных молекул. Пригодные молекулы для отделения могут иметь подходящие размеры по отношению к 6,2 ангстрем, наименьшему среднему размеру пор пористого каркаса. Фиг. 9 показывает пример проницаемости для одного соединения (левая вертикальная ось) для пара-ксилола (5,8 ангстрем) и орто-ксилола (6,8 ангстрем) как функции давления. Фиг. 9 также показывает ожидаемую относительную селективность (правая ось) на основании величин проницаемости для одного соединения. Как показано на Фиг. 9, ожидаемая или идеальная селективность увеличивается, когда давление исходной среды к мембране увеличивается. Фиг. 10 показывает величины проницаемости для различных изомеров ксилола, а также для дополнительных соединений бензола, толуола и этилбензола, при 340 кПа (абс. давл.), 1030 кПа (абс. давл.) и 1380 кПа (абс. давл.). Как показано на Фиг. 10, пара-ксилол имеет величины проницаемости, сравнимые с толуолом (и отчасти сравнимые с этилбензолом). В этом состоит отличие от более высоких величин проницаемости для бензола и более низких величин проницаемости для мета-ксилола и орто-ксилола.

[00143] Фиг. 11 показывает коэффициент диффузии пара-ксилола и орто-ксилола на основании парциального давления компонента в исходной среде к мембране. Величины коэффициента диффузии на Фиг. 11 рассчитывали на основании реального времени поглощения в образце мембраны. Материал мембраны помещали в кварцевую чашку, прикрепленную к микровесам. Массу образца измеряли один раз в минуту, когда образец подвергали воздействию различных относительных давлений ксилола в потоке протекающего азота. Фиг. 11 также показывает отношение величин коэффициента диффузии. Как показано на Фиг. 11, коэффициент диффузии для пара-ксилола около на порядок величины больше, чем коэффициент диффузии орто-ксилола при сходных условиях. Фиг. 12 показывает, что массовый процент адсорбированного вещества для пара-ксилола и орто-ксилола как функции давления является сходным. Вместо базирования на сольватации, разница в коэффициенте диффузии между пара-ксилолом и орто-ксилолом основана на способности соответствующих соединений к перемещению через слой оболочки посредством пористого каркаса.

[00144] Фиг. 9 и 10 показывают однокомпонентные потоки и идеальные селективности для мембранных структур, сформированных после пиролиза при 550°C . Фиг. 13 показывает, как идеальные селективности мембранной структуры изменяются на основании изменений в температуре пиролиза. На Фиг. 13, пустые символы соответствуют идеальным селективностям как функции однокомпонентной проницаемости п-ксилола при 450°C , 500°C и 550°C . Сплошные символы соответствуют измеренным величинам для смеси 50/50 или смеси 90/10 п-ксилола и о-ксилола. Как показано на Фиг. 13, увеличение целевой температуры пиролиза вызывает увеличение селективности для отделения пара-ксилола и орто-ксилола. Без намерения установления

связи с конкретной теорией полагают, что это является следствием сужения пиков в распределении пор по размеру. Это может приводить к общей уменьшенной скорости потока через слой оболочки, однако может создавать возможность для увеличенной селективности для проницаемости пара-ксилола через слой оболочки. Также следует

заметить, что измеренные многокомпонентные селективности на Фиг. 13 выше, чем прогнозируемые селективности, основанные на однокомпонентных величинах. Это является неожиданным результатом, поскольку для некоторых видов мембран, многокомпонентные селективности могут являться, как правило, более низкими, чем прогнозируемые селективности, основанные на однокомпонентных измерений.

[00145] Фиг. 14 показывает результирующее содержание пара-ксилола в пермеате для точек измеренных данных, показанных на Фиг. 13. Как показано на Фиг. 14, мембрана являлась эффективной для формирования пермеата с увеличенной концентрацией пара-ксилола. Когда давление исходной среды увеличивали, концентрация пара-ксилола в пермеате также была увеличена. Для исходной среды с соотношением

90/10, при более высоких давлениях образовывали пермеат пара-ксилола, который имел чистоту, близкую к 99 масс.%.

[00146] Фиг. 15 предоставляет сравнение селективности для пара-ксилола в пермеате по отношению к общему потоку через мембранную структуру для точек данных, показанных на Фиг. 13. На Фиг. 15 также показаны селективности по отношению к потоку пермеата для различных обычных кристаллических молекулярных сит с каркасной структурой типа MFI. Как указано выше, кристаллические пористые структуры могут не быть пригодными для применения в условиях жидкой фазы, соответствующих обратному осмосу углеводородов. Вместо этого, кристаллические мембраны требуют условий отделения в газовой фазе. Это приводит к более низкой степени проницаемости через мембрану, как показано на Фиг. 15. Поскольку обратный осмос углеводородов выполняют при условиях жидкой фазы, степень проницаемости около на порядок величины выше, чем проницаемость при условиях газовой фазы для обычных молекулярных сит с каркасной структурой типа MFI, показанных на Фиг. 15.

Пример - Мембранная структура, включающая пористую металлическую структуру

[00147] Фиг. 17 показывает пример однослойной полуволоконной структуры, сформированной из экструзионной смеси из частиц нержавеющей стали и поливинилиденфторида (PVDF). Частицы нержавеющей стали были около сферическими частицами, состоящими из нержавеющей стали SS316L. Частицы имели средний диаметр (характеристическую длину) около 3,0 мкм. Смесь частиц нержавеющей стали и поливинилиденфторида (PVDF) экструдировали, чтобы сформировать экструдированную полуволоконную структуру, имеющую внешний диаметр около 320 мкм и внутренний диаметр около 215 мкм. Это около соответствует толщине около 53 мкм.

Экструдированную полуволоконную структуру затем спекали в соответствии с температурной программой. После увеличения температуры экструдированной полуволоконной структуры до 1100°C на протяжении около 7-8 часов, экструдированную полуволоконную структуру спекали при температуре около 1100°C в течение около 1 часа, чтобы сформировать пористую металлическую мембранную структуру, показанную на Фиг. 18. Продолжительность процесса спекания выбирали, чтобы создать возможность для частичного спекания металлических частиц, чтобы сформировать пористую металлическую мембранную структуру. Фиг. 19 показывает распределение пор по размеру для пористых металлических структур, сформированных в соответствии с вышеуказанной процедурой при применении различных температур спекания и различных смесей (по массе) металлических частиц из нержавеющей стали

и полимерного связующего. Массовые проценты, показанные на Фиг. 19, относятся к массовому проценту металлических частиц из нержавеющей стали по отношению к общей массе металлических частиц плюс полимерное связующее. Как показано на Фиг. 19, средний размер пор для пор в пористом каркасе пористой металлической структуры не проявляет по существу изменения в зависимости от температуры спекания и/или в зависимости от относительных количеств металла и связующего. Однако увеличение температуры спекания при формировании пористой металлической структуры приводит к проявлению уменьшения общего объема доступных пор, как это видно на основании уменьшенной интенсивности пика с увеличением температуры. Полагают, это уменьшение в объеме доступных пор соответствует уменьшению числа доступных каналов пор для проникновения.

[00148] Пористую металлическую мембранную структуру затем покрывали Matrimid® 5218, чтобы сформировать покровный слой при применении процедуры нанесения покрытия погружением. Пористую металлическую мембранную структуру подвергали нанесению покрытия погружением при применении 15 масс.%-ного раствора полимера, сбалансированного дихлорметаном, (т.е. 15 масс.% полимере в дихлорметановом растворителе). Результирующий покровный слой пиролизовали при температуре около 550°C в течение около 120 минут (после подходящей температурной программы для повышения до 550°C), чтобы сформировать асимметричную мембранную структуру, показанной на Фиг. 20. Способ пиролиза был в других отношениях подобен пиролизу асимметричной мембраны, описанному в данном документе. После пиролиза селективный слой асимметричной мембранной структуры имел наименьший средний пик размера пор между 3 и 4 ангстрем. Одинокое волокно асимметричной мембранной структуры с активной длиной около 7 см загружали в модуль для характеристики асимметричной мембранной структуры. Селективность He/N₂ волокна составляла около 13,8, что, как полагают, указывает на то, что асимметричная мембранная структура практически не содержала мезопористых (или большей величины) дефектов.

[00149] Волокно, соответствующее асимметричной мембранной структуре, также характеризовали на основании проницаемости однокомпонентной жидкой фазы толуола и н-гептана при 22°C и сходном давлении для обоих компонентов. Однокомпонентная проницаемость толуола и н-гептана через мембрану при условиях обратного осмоса как функция времени представлена на Фиг. 21. Фиг. 21 показывает, что толуол был в состоянии проходить через асимметричную мембранную структуру, в то время как количество проникающего н-гептана было более ограниченным. Для установившегося состояния величин однокомпонентной проницаемости, представленных на Фиг. 21, проницаемость однокомпонентной жидкой фазы толуола составляла около $5,09 \times 10^{-15}$ моль/(м²·с·Па), наряду с тем, что проницаемость однокомпонентной жидкой фазы н-гептана составляла около $6,04 \times 10^{-17}$ моль/(м²·с·Па). Это соответствует селективности для толуола по отношению к н-гептану около 84. Это может представляться неожиданным результатом, поскольку обычный молекулярный диаметр толуола составляет около 5,8 ангстрем, в то время как обычный молекулярный диаметр н-гептана составляет около 4,3 ангстрем. Однако вследствие в основном планарной природы кольца толуола, может быть возможно, что в некоторых ориентациях кажущийся молекулярный диаметр толуола может быть меньше, чем н-гептана. В качестве дополнения или альтернативы, пористая углеродная мембрана может иметь некоторое сходство в поверхностных свойствах с асфальтовым материалом. Возможно, что сравнительно низкая растворимость н-гептана в асфальтовых

материалах связана с уменьшенной проницаемостью н-гептана. На основании селективности He/N₂ 13,8 (полученной от однокомпонентной проницаемости), приведенной выше, полагают, что пористая углеродная мембрана сравнительно свободна от дефектов, и поэтому не полагают, что толуол преимущественно перемещается в мезопористых каналах. На основании Фиг. 21, для отделения толуола от н-гептана посредством обратного осмоса, полагают, что скорость перемещения толуола в пермеат может быть увеличена посредством увеличения давления для условий отделения.

Дополнительные примеры

[00150] В различных аспектах, преимущества асимметричных мембран, описанных в данном документе, могут быть связаны со способностью формирования тонкого селективного мембранного слоя (такого как селективный слой толщиной от 0,08 мкм до 5,0 мкм), наряду с тем, что, кроме того, предоставляется структурно устойчивая мембранная структура. Следует заметить, что более толстые варианты селективных мембранных слоев могут быть сформированы, такие как селективный мембранный слой толщиной 40 мкм или более. Такие более толстые варианты селективного мембранного слоя могут иметь достаточную структурную целостность, чтобы делать возможным применение селективного мембранного слоя без отдельного опорного распределительного слоя. Степень проницаемости компонентов, проходящих через такой более толстый мембранный слой при условиях обратного или прямого осмоса, может быть недостаточной для обеспечения отделения в промышленных масштабах. Однако такие более толстые мембранные слои могут быть применены, чтобы демонстрировать виды отделения, которые выполнимы при применении асимметричных мембранных структур, описанных в данном документе.

[00151] Пример формирования одиночного пористого углеродного слоя может быть основан на обжиге одиночного слоя поливинилиденфторидной (PVDF) мембранной структуры. Асимметрично пористое поливинилиденфторидное (PVDF) полое волокно формировали из раствора полимера, являющегося смесью растворителя с низкой точкой кипения (тетрагидрофурана, THF) и растворителя с высокой точкой кипения (диметилацетамида, DMAc). Массовое отношение между тетрагидрофураном (THF) и диметилацетамидом (DMAc) поддерживали при 8:2, и этанол применяли в качестве осадителя. Раствор включал 25 масс.% поливинилиденфторида (PVDF), 14,6 масс.% диметилацетамида (DMAc), 58,4 масс.% тетрагидрофурана (THF) и 2 масс.% этанола. Раствор полимера перемешивали в ротационном смесителе в течение 3-5 дней при 55°C. Раствор полимера затем перемещали в шприцевой насос высокого давления, и полое волокно формировали при применении условий прядения сухой вытяжкой с влажным охлаждением. Таблица 1 показывает пример подходящих условий для выполнения прядения полого волокна. Спряденные волокна подвергали обмену растворителя в последовательности деионизированная вода - метанол - гексан и затем дополнительно сушили в вакуумной печи. Результирующие волокна затем применяли для сшивания и обжига при условиях, подобных тем, что были использованы для формирования асимметричной мембранной структуры.

Таблица 1 - Параметры прядения поливинилиденфторидного (PVDF) полого волокна

Композиция текучей среды через канал (масса/массу)	Тетрагидрофуран (THF)/диметилацетамид (DMAc)/вода	16/4/80
Расход для основы (мл/ч)		400
Расход текучей среды в канале (мл/ч)		360-480
Воздушный зазор (см)		30

Скорость наматывания на барабан (м/мин)		30
Температура прядения (°C)		55
Температура закалочной ванны (°C)		50

Дополнительный пример А - Отделения этанола/толуола и толуола/мезитилена при применении одиночного пористого углеродного слоя

[00152] В последующем примере, одиночный мембранный слой, сформированный из полимера Matrimid®, был применен, чтобы отделять этанол от толуола при условиях обратного/прямого осмоса. Условия, указанные ниже, могут рассматриваться как условия обратного осмоса, основанного на повышенном давлении, применяемом, чтобы вызывать проникновение через мембрану. Однако условия, указанные ниже, могут также быть сходными с условиями прямого осмоса, основанного на применении отдувочного потока, чтобы удалять продукты пермеата от стороны пермеата мембраны. Следует заметить, что движущая сила давления для отделения может являться осмотическим давлением, гидравлическим давлением или ими обоими.

[00153] Полые волокна Matrimid® экструдировали в качестве однослойного волокна. Экструдированные волокна обжигали в соответствии с процедурой, сходной с процедурами, описанными выше, для обжига асимметричной мембранной структуры, чтобы сформировать пористый углеродный слой. Результирующие пористые углеродные полые волокна были около 104 мм длиной, имели внешний диаметр около 230 мкм, внутренний диаметр около 150 мкм и толщину стенки около 40 мкм. Сепарационный модуль, имеющий кожухотрубные конфигурации, изготавливали при применении 14 пористых углеродных полых волокон.

[00154] Сепарационный модуль применяли, чтобы выполнить отделение 50 об.%/50 об.% смеси толуола и этанола. Смесь толуола и этанола циркулировали на внешней стороне (стороне оболочки) волокон при расходе 4 мл/мин при давлении 179 бар изб. давл. (17,9 МПа изб. давл.) и температуре около 21°C. После достижения установившегося состояния для протекания смеси толуол/этанол внутренний объем (канала или внутритрубного пространства) волокон заполняли изооктаном при давлении около 1 бар изб. давл. (0,1 МПа изб. давл.). Изооктан действовал в качестве отводящего раствора для того, чтобы предоставлять эффект прямого осмоса, действующий совместно с разностью гидравлического давления 180 бар (18 МПа) между стороной оболочки и стороной канала мембраны.

[00155] Около через 24 часа после заполнения канала изооктановым отводящим раствором образцы извлекали со стороны пермеата и стороны ретентата для анализа. Вследствие толщины одиночного (селективного) слоя половолоконной мембраны в сепарационном модуле (>40 мкм), общее количество пермеата, перемещенного через мембрану, соответствовало менее чем 0,1 об.% исходной среды, которая подвергалась воздействию сепарационного модуля. Однако пермеат, собранный во время отделения обратным/прямым осмосом, показывал значительное увеличение в концентрации этанола по сравнению с толуолом в пермеате. Следует заметить, что обратная диффузия изооктанового отводящего раствора через мембрану в противоположном направлении являлась пренебрежимо малой (~0,0001 об.% изооктана, обнаруженного в ретентате). Отношение коэффициентов разделения этанола к толуолу в пермеате (об./об.) составляло 5,14, при определении посредством $\{(X_{\text{этанол}}/X_{\text{толуол}})_{\text{пермеат}}/(X_{\text{этанол}}/X_{\text{толуол}})_{\text{ретентат}}\}$, где «X» представляет собой объем компонента пермеате или ретентате. Это соответствует 83,7 об.% этанола и 16,3 об.% толуола для состава пермеата, который был перемещен через мембрану. Хотя поток через мембрану был низким, результаты демонстрируют пригодность пористого углеродного слоя для отделения этанола от

толуола. Полагают, что включение подобного пористого углеродного слоя в качестве части асимметричной мембранной структуры, как описано в данном документе, предоставило бы возможность для отделения этанола от толуола при сходной селективности, однако при степенях проницаемости, которые более подходят для

5 промышленных масштабов отделения.
 [00156] Второе отделение выполняли при применении модуля, описанного выше, однако при увеличенном гидравлическом давлении. Исходная среда, отводящий раствор и другие условия были сходны с вышеуказанными, за исключением того, что гидравлическое давление составляло около 200 бар (20 МПа изб. давл.). Вследствие
 10 увеличенного давления, отношение коэффициентов разделения этанола к толуолу в пермеате (об./об.) составляло 6,9 (87,3 об.% этанола, 12,7 об.% толуола). Это демонстрирует возможность, известную в данной области техники для процессов обратного осмоса, увеличения коэффициента разделения для более быстро проникающих компонентов при отделении посредством увеличения приложенного гидравлического
 15 давления.

[00157] Третье отделение выполняли при применении модуля, описанного выше, однако с другим раствором для отделения. Для третьего отделения, вместо применения смеси этанол/толуол, смесь 50 об.%/50 об.% толуола и мезитилена циркулировали на внешней стороне (стороне оболочки) волокон при давлении 180 бар изб. давл. (18 МПа
 20 изб. давл.) и температуре около 21°C. Другие условия отделения отводящего раствора были в остальном подобны вышеуказанным. Образцы стороны ретентата и со стороны пермеата извлекали по прошествии 25,5 часов для анализа. Подобно отделению этанол/толуол отношение потока пермеата через мембрану к потоку исходной среды составляло менее чем 0,1 об.%. Отношение коэффициентов разделения
 25 $\{(X_{\text{толуол}}/X_{\text{мезитилен}})_{\text{пермеат}}/(X_{\text{толуол}}/X_{\text{мезитилен}})_{\text{ретентат}}\}$ для отделения составляло 57,6 (98,8 об.% толуола, 1,7% мезитилена), что показывает высокую селективность для проницаемости толуола по отношению к мезитилену.

Дополнительный пример В - Разделения обратным осмосом соленой воды при применении одиночных пористых углеродных слоев

30 [00158] В последующих примерах, одиночный мембранный слой, сформированный из полимера Matrimid® или сформированный из поливинилиденфторидного полимера применяли, чтобы отделять воду от исходной соленой воды при условиях обратного осмоса.

[00159] Для отделений при применении полимера Matrimid®, однослойную
 35 половолоконную мембрану формировали при условиях, сходных с теми, что описаны выше. Раствор полимера для формирования первоначальной однослойной половолоконной полимерной структуры включал 58,9 масс.% н-метилпирролидона (NMP), 14,9 масс.% этанола и 26,2 масс.% Matrimid®. Раствор формировали посредством первоначального добавления н-метилпирролидона (NMP), затем этанола и затем
 40 полимера в сосуд. Сосуд затем герметизировали, и компоненты смешивали под лампой для обогрева для того, чтобы предоставлять температуру от около 40°C до около 50°C. Смешивание выполняли до тех пор, пока не была сформирована единственная фаза. Раствор полимера затем перемещали в шприцевой насос высокого давления, и полое волокно формировали при применении условий прядения сухой вытяжкой с влажным
 45 охлаждением. Условия для формирования полого волокна из Matrimid® представлены в Таблице 2.

Таблица 2: Параметры прядения полого волокна из Matrimid®

Расход полимера (для основы) (мл/ч)	180
Расход текучей среды в канале (мл/ч)	60
Композиция текучей среды через канал	н-метилпирролидон (NMP)/H ₂ O 96 масс.%/4 масс.%
Скорость наматывания на барабан (м/мин)	50
Температура водяного термостата (°C)	50
Температура прядения (°C)	50
Воздушный зазор (см)	18,5

[00160] После формирования полых волокон, полые волокна вымачивали в деионизированной воде в течение трех дней, заменяя воду раз в день. Промытые полые волокна затем вымачивали три раза в метаноле, при замене метанола каждые 30 минут (общее время вымачивания метанолом 1,5 часа). Волокна, вымоченные метанолом, затем вымачивали в н-гексане при применении такого же режима, что и для вымачивания метанолом. После промывки гексаном волокна затем сушили воздухом в течение 2-3 часов, с последующей сушкой при 80°C в течение ночи в вакуумной печи при давлении ниже 100 кПа (абс. давл.) (т.е. сушкой в вакууме).

[00161] После вакуумной сушки, высушенные полимерные полые волокна преобразовывали в полое волокно пористой углеродной мембраны. Высушенные полимерные полые волокна нарезали на куски подходящей длины, чтобы соответствовать трубчатой печи. Волокна затем размещали на сетчатой основе из нержавеющей стали. U-образную никелевую проволоку применяли, чтобы стабилизировать волокна на основе. Трубчатую печь затем герметизировали и печь продували Ar при 400 мл/мин при комнатной температуре до тех пор, пока уровень кислорода не был понижен до 10 млн⁻¹ (объемн.). После достижения желательного уровня кислорода, расход потока Ar поддерживали на всем протяжении процесса пиролиза. Пиролиз выполняли посредством повышения температуры печи в соответствии со следующим профилем нагрева: а) 50°C - 250°C: скорость нагрева 13,3°C/мин; б) 250°C - 535°C: скорость нагрева 3,8°C/мин; и с) 535°C - 550°C: скорость нагрева 0,25°C/мин. Конечную температуру пиролиза 550°C затем поддерживали в течение 2 дополнительных часов. Результирующим пористым углеродным полым волокнам затем предоставляли возможность охлаждения внутри печи. Результирующие пористые углеродные полые волокна имели внешний диаметр 272,4 мкм и внутренний диаметр 160,2 мкм.

[00162] Результирующее пористое углеродное полое волокно затем применяли в качестве мембраны для разделения обратным осмосом соленой воды. 2 масс.%-ный раствор соленой воды приготавливали посредством смешивания мелкозернистой морской соли Morton® с деионизированной водой. Удельная электропроводность раствора соленой воды составляла 47,9 мСм/см. Соленую воду приводили в контактирование с внешней стороной волокна при гидравлическом давлении 700 фунтов на кв. дюйм изб. давл. (4,8 МПа изб. давл.). Результирующий поток через полое волокно составлял $8,1 \times 10^{-4}$ л/(м²·ч) при коэффициенте задержания соли 62,4% (т.е. водный пермеат включал на 62,4 масс.% меньше соли, чем исходная соленая вода, подаваемая к мембране). Коэффициент задержания соли определяли на основании удельной электропроводности пермеата. Способность к непроницаемости морской соли при условиях обратного осмоса демонстрирует возможность применения пористой углеродной мембраны для отделения воды от растворов, содержащих различные ионные соли.

[00163] Дополнительные испытания для выполнения отделений обратным осмосом на соленой воде выполняли при применении пористой углеродной мембраны,

изготовленной из поливинилиденфторида (PVDF), в соответствии с условиями, подобными тем, что приведены в Дополнительном примере А выше. Следует заметить, что пористые углеродные мембраны в Дополнительном примере А проявляли селективность для отделения He от N₂ более чем 6, в то время как пористая углеродная мембрана, примененная в этом примере для обратного осмоса соленой воды, имела лишь селективность около 3 для He по отношению к N₂. Без установления связи с какой-либо конкретной теорией, полагали, что более низкая селективность для отделения He по отношению к N₂ обусловлена дефектами в мембране, которые могут приводить к некоторому неселективному протеканию через мембрану.

[00164] Пористую углеродную мембрану, сформированную из поливинилиденфторидного (PVDF) полого волокна, применяли для разделения соленой воды при условиях, подобных тем, что описаны выше. 2 масс. %-ный раствор соленой воды приготавливали посредством смешивания мелкозернистой морской соли Morton® с деионизированной водой. Удельная электропроводность раствора соленой воды составляла 47,9 мСм/см. Соленая вода циркулировала на внешней стороне волокна при расходе 0,16 мг/с. Отделение обратным осмосом выполняли при гидравлических давлениях 300 фунтов на кв. дюйм изб. давл. (2,1 МПа изб. давл.) и 500 фунтов на кв. дюйм изб. давл. (3,4 МПа изб. давл.). При 2,1 МПа изб. давл. поток пермеата через мембрану составлял 0,084 л/(м²·ч), что соответствовало массовому расходу около 0,16 мг/с. Коэффициент задержания соли составлял ~8,0%. При 3,4 МПа изб. давл. массовый расход пермеата составлял около 0,36 мг/с, однако при коэффициенте задержания ~5,5%. Более низкий коэффициент задержания при увеличенном давлении, как полагают, отражает присутствие дефектов внутри мембраны, как было также показано посредством пониженной селективности для He по отношению к N₂. В частности, как показано в Дополнительном примере А, селективность для отделения этанола от толуола увеличивается с увеличением давления, как и следовало ожидать от процесса обратного осмоса. Однако также общеизвестно, что неселективное протекание (такое, как через мембрану с дефектами) может приводить к уменьшениям в селективности с увеличением давления. Способность к непропусканию части морской соли, как полагают, указывает на наличие некоторого отделения посредством обратного осмоса, при влиянии дефектов в мембране, возрастающем при увеличении давления.

Дополнительные варианты осуществления

[00165] Вариант осуществления 1. Способ получения мембранной структуры, включающий: формирование асимметричной поволоконной мембранной структуры, содержащей основу из частично фторированного этиленового и/или пропиленового полимера (необязательно поливинилиденфторида), окружающую канал, и оболочку из частично фторированного этиленового и/или пропиленового полимера (необязательно поливинилиденфторида), окружающую основу, основа имеет объем пор по меньшей мере около 0,02 см³/г пор со средним размером пор по меньшей мере около 20 нм, оболочка имеет удельную поверхность по БЭТ менее чем около 20 м²/г; сшивание поволоконной структуры, чтобы сформировать сшитую поволоконную структуру, имеющую динамический модуль упругости по меньшей мере около 200 МПа при 100°C; пиролиз сшитой поволоконной структуры при температуре пиролиза от около 450°C до около 650°C в по существу инертной атмосфере, чтобы сформировать пиролизованную поволоконную мембранную структуру, основа пиролизованной поволоконной мембранной структуры имеет объем пор по меньшей мере около 0,2

см³/г пор со средним размером пор по меньшей мере около 20 нм, оболочка имеет удельную поверхность по БЭТ по меньшей мере около 300 м²/г (или по меньшей мере около 400 м²/г или по меньшей мере около 500 м²/г), оболочка имеет распределение пор по размеру, содержащее пик наименьшего существенного размера пор, имеющий средний размер пор от около 5,8 ангстрем до около 6,8 ангстрем или от около 6,0 ангстрем до около 6,5 ангстрем.

[00166] Вариант осуществления 2. Способ получения мембранной структуры, включающий: формирование мембранной структуры, содержащей первый мембранный слой и второй мембранный слой, данная мембранная структура необязательно содержит поволоконную мембранную структуру, первый мембранный слой имеет объем пор по меньшей мере 0,02 см³/г пор со средним размером пор по меньшей мере 20 нм, второй мембранный слой, содержащий частично фторированный этиленовый и/или

пропиленовый полимер, имеет удельную поверхность по БЭТ менее чем 50 м²/г; сшивание мембранной структуры, чтобы сформировать сшитую мембранную структуру, имеющую динамический модуль упругости по меньшей мере около 200 МПа при 100°C; пиролиз сшитой мембранной структуры при температуре пиролиза от около 450°C до около 650°C в по существу инертной атмосфере, чтобы сформировать пиролизованную мембранную структуру, первый мембранный слой пиролизованной мембранной

структуры имеет объем пор по меньшей мере 0,2 см³/г пор со средним размером пор по меньшей мере 20 нм, второй мембранный слой пиролизованной мембранной

структуры имеет удельную поверхность по БЭТ по меньшей мере около 300 м²/г (или

по меньшей мере около 400 м²/г или по меньшей мере около 500 м²/г), второй мембранный слой пиролизованной мембранной структуры имеет распределение пор по размеру, содержащее пик наименьшего существенного размера пор, имеющий средний размер пор от около 3,0 ангстрем до около 50 ангстрем или от около 3,0 ангстрем до около 10 ангстрем или от около 5,8 ангстрем до около 6,8 ангстрем, где

первый мембранный слой и второй мембранный слой содержат полиимидный полимер, частично фторированный этиленовый полимер, частично фторированный пропиленовый полимер, полиимидный полимер, полиамид-имидный полимер, полиэфиримидный полимер или их комбинацию, предпочтительно частично фторированный этиленовый и/или пропиленовый полимер.

[00167] Вариант осуществления 3. Способ получения асимметричной мембранной структуры, включающий: формирование экструдированной структуры, отлитой структуры или их комбинации, содержащей смесь металлических частиц, имеющих характеристический размер от около 2,0 мкм до около 5,0 мкм, и связующее, данное связующее необязательно является полимерным связующим; обжиг экструдированной структуры, отлитой структуры или их комбинации при температуре от около 800°C до около 1300°C, чтобы сформировать пористую металлическую структуру, имеющую

объем пор по меньшей мере около 0,2 см³/г пор со средним размером пор по меньшей мере около 20 нм; формирование полимерного слоя на поверхности пористой металлической структуры; и пиролиз полимерного слоя при температуре пиролиза от

около 450°C до около 650°C в по существу инертной атмосфере, чтобы сформировать асимметричную мембранную структуру, содержащую пиролизованный полимерный слой, данный пиролизованный полимерный слой имеет удельную поверхность по БЭТ по меньшей мере около 100 м²/г, пиролизованный полимерный слой имеет распределение

пор по размеру, содержащее пик наименьшего существенного размера пор, имеющий средний размер пор от около 3,0 ангстрем до около 50 ангстрем или от около 3,0 ангстрем до около 10 ангстрем, где экструдированная структура, отлитая структура или их комбинация необязательно содержит по меньшей мере одну из половолоконной, 5
экструдированной листовой и отлитой структуры.

[00168] Вариант осуществления 4. Способ по варианту осуществления 3, где полимерный слой необязательно содержит полиимидный полимер, частично фторированный этиленовый полимер, частично фторированный пропиленовый полимер, полиимидный полимер, полиамид-имидный полимер, полиэфиримидный полимер или 10
их комбинацию.

[00169] Вариант осуществления 5. Способ по варианту осуществления 3 или 4, где а) металлические частицы содержат нержавеющей сталь, никель, хром, медь, серебро, золото, платину, палладий или их комбинацию; б) смесь металлических частиц и связующего имеет массовое отношение металлических частиц к связующему от около 0,5 до около 5,0; или с) комбинацию а) и б). 15

[00170] Вариант осуществления 6. Способ по любому из вариантов осуществления 3-5, где способ дополнительно включает сшивание полимерного слоя, чтобы сформировать сшитый полимерный слой, имеющий динамический модуль упругости по меньшей мере около 200 МПа при 100°C, где пиролиз полимерного слоя включает 20
пиролиз сшитого полимерного слоя или где полимерный слой имеет динамический модуль упругости по меньшей мере около 200 МПа при 100°C перед пиролизом, пиролиз необязательно выполняют без предварительного сшивания полимерного слоя.

[00171] Вариант осуществления 7. Способ по любому из вышеуказанных вариантов осуществления, где слой оболочки (или второй мембранный слой или полимерный 25
слой) имеет толщину около 3 микрон или менее или около 1 микрон или менее или около 0,5 микрон или менее.

[00172] Вариант осуществления 8. Способ по любому из вариантов осуществления 2-7, где второй мембранный слой (или полимерный слой) имеет распределение пор по размеру, содержащее пик наименьшего существенного размера пор, имеющий средний 30
размер пор от около 3,0 ангстрем до около 5,0 ангстрем или от около 5,0 ангстрем до около 7,0 ангстрем или от около 7,0 ангстрем до около 10 ангстрем.

[00173] Вариант осуществления 9. Способ по любому из вариантов осуществления 2-7, где второй мембранный слой (или полимерный слой) имеет распределение пор по размеру, содержащее пик наименьшего существенного размера пор, имеющий средний 35
размер пор от около 10 ангстрем до около 20 ангстрем или от около 20 ангстрем до около 30 ангстрем или от около 30 ангстрем до около 40 ангстрем или от около 40 ангстрем до около 50 ангстрем.

[00174] Вариант осуществления 10. Способ по любому из вышеуказанных вариантов осуществления, где пик наименьшего существенного размера пор имеет ширину пика 40
на половине высоты пика около 1,0 Ангстрем или менее или около 0,8 ангстрем или менее или около 0,5 ангстрем или менее.

[00175] Вариант осуществления 11. Способ по любому из вышеуказанных вариантов осуществления, где сшивание включает подвергание мембранной структуры или полимерного слоя воздействию раствора для сшивания на основе метанола.

[00176] Вариант осуществления 12. Способ по любому из вышеуказанных вариантов осуществления, где сшивание включает подвергание мембранной структуры или полимерного слоя воздействию п-ксилилендиамина в качестве агента для сшивания.

[00177] Вариант осуществления 13. Способ по любому из вышеуказанных вариантов

осуществления, где по существу инертная атмосфера содержит около 50 млн^{-1} (объемн.) или менее O_2 .

[00178] Вариант осуществления 14. Способ по любому из вышеуказанных вариантов осуществления, где динамический модуль упругости составляет по меньшей мере около 200 МПа при 200°C или по меньшей мере около 300 МПа при 100°C или по меньшей мере около 300 МПа при 200°C .

[00179] Вариант осуществления 15. Способ по любому из вышеуказанных вариантов осуществления, где пик существенного размера пор, соответствующий наименьшему среднему размеру пор, имеет средний размер пор, когда мембранная структура или асимметричная мембранная структура подвергается воздействию жидкости для отделения, который отличается на 10% или менее или 5% или менее или 2% или менее от среднего размера пор, когда мембранная структура или асимметричная мембранная структура не подвергается воздействию жидкости для отделения, данная жидкость для отделения необязательно является компонентом для отделения и/или необязательно содержит растворитель для компонента для отделения, данный растворитель содержит воду, спирт, который является жидким при 25°C и 100 кПа, углеводород, который является жидким при 25°C и 100 кПа, или их комбинацию.

[00180] Вариант осуществления 16. Мембранная структура, содержащая несколько пористых углеродных слоев, данные несколько пористых углеродных слоев включают первый мембранный слой и второй мембранный слой, первый мембранный слой имеет объем пор по меньшей мере $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$ пор со средним размером пор по меньшей мере 20 нм, второй мембранный слой имеет удельную поверхность по БЭТ по меньшей мере около $300 \text{ м}^2/\text{г}$ (или по меньшей мере около $400 \text{ м}^2/\text{г}$ или по меньшей мере около $500 \text{ м}^2/\text{г}$), второй мембранный слой имеет распределение пор по размеру, содержащее пик наименьшего существенного размера пор, имеющий средний размер пор от около 5,8 ангстрем до около 6,8 ангстрем или от около 6,0 ангстрем до около 6,5 ангстрем.

[00181] Вариант осуществления 17. Мембранная структура, содержащая несколько пористых углеродных слоев, данные несколько пористых углеродных слоев включают первый мембранный слой и второй мембранный слой, первый мембранный слой имеет объем пор по меньшей мере $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$ пор со средним размером пор по меньшей мере 20 нм, второй мембранный слой имеет удельную поверхность по БЭТ по меньшей мере около $100 \text{ м}^2/\text{г}$, второй мембранный слой имеет распределение пор по размеру, содержащее пик наименьшего существенного размера пор, имеющий средний размер пор от около 3,0 ангстрем до около 50 ангстрем или от около 3,0 ангстрем до около 10 ангстрем.

[00182] Вариант осуществления 18. Мембранная структура, содержащая первый мембранный слой и второй мембранный слой, первый мембранный слой содержит пористую металлическую структуру, имеющую объем пор по меньшей мере $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$ пор со средним размером пор по меньшей мере 20 нм, второй мембранный слой содержит пористый углеродный слой, имеющий удельную поверхность по БЭТ по меньшей мере около $100 \text{ м}^2/\text{г}$, второй мембранный слой имеет распределение пор по размеру, содержащее пик наименьшего существенного размера пор, имеющий средний размер пор от около 3,0 ангстрем до около 50 ангстрем или от около 3,0 ангстрем до около 10 ангстрем.

[00183] Вариант осуществления 19. Мембранная структура по варианту осуществления

17 или 18, где второй мембранный слой имеет удельную поверхность по БЭТ по меньшей мере около $200 \text{ м}^2/\text{г}$ или по меньшей мере около $300 \text{ м}^2/\text{г}$ или по меньшей мере около $400 \text{ м}^2/\text{г}$ или по меньшей мере около $500 \text{ м}^2/\text{г}$.

5 [00184] Вариант осуществления 20. Мембранная структура по любому из вариантов осуществления 17-19, где второй мембранный слой имеет распределение пор по размеру, содержащее пик наименьшего существенного размера пор, имеющий средний размер пор от около 3,0 ангстрем до около 5,0 ангстрем или от около 5,0 ангстрем до около 7,0 ангстрем или от около 7,0 ангстрем до около 10 ангстрем.

10 [00185] Вариант осуществления 21. Мембранная структура по любому из вариантов осуществления 17-19, где второй мембранный слой имеет распределение пор по размеру, содержащее пик наименьшего существенного размера пор, имеющий средний размер пор от около 10 ангстрем до около 20 ангстрем или от около 20 ангстрем до около 30 ангстрем или от около 30 ангстрем до около 40 ангстрем или от около 40 ангстрем до около 50 ангстрем.

15 [00186] Вариант осуществления 22. Мембранная структура по любому из вариантов осуществления 16-21, где мембранная структура содержит полволоконную мембранную структуру.

20 [00187] Вариант осуществления 23. Мембранная структура по варианту осуществления 22, где второй мембранный слой имеет толщину около 3 микрон или менее или около 1 микрон или менее или около 0,5 микрон или менее.

25 [00188] Вариант осуществления 24. Мембранная структура по любому из вариантов осуществления 16-23, где динамический модуль упругости мембранной структуры составляет по меньшей мере около 200 МПа при 300°C или по меньшей мере около 300 МПа при 100°C или по меньшей мере около 300 МПа при 200°C .

30 [00189] Вариант осуществления 25. Мембранная структура по любому из вариантов осуществления 16-24, где пик существенного размера пор, соответствующий наименьшему среднему размеру пор, имеет средний размер пор, когда мембранная структура подвергается воздействию жидкости для отделения, который отличается на 10% или менее или 5% или менее или 2% или менее от среднего размера пор, когда мембранная структура не подвергается воздействию жидкости для отделения, данная жидкость для отделения необязательно является компонентом для отделения и/или необязательно содержит растворитель для компонента для отделения, данный растворитель содержит воду, спирт, который является жидким при 25°C и 100 кПа, углеводород, который является жидким при 25°C и 100 кПа, или их комбинацию.

35 [00190] Вариант осуществления 26. Мембранная структура по любому из вариантов осуществления 16-25, где для углеводородов с молекулярным размером более, чем средний размер пор пика наименьшего существенного размера пор, на по меньшей мере одну величину из i) около 0,5-0,6 ангстрем, ii) около 1,0-1,2 ангстрем, iii) около 2,0-2,2 ангстрем, iv) около 5,0-5,3 ангстрем, проницаемости $N_i/(p^{\text{исходной среды}} - p^{\text{пермеата}})$ углеводородов при температурах между 20°C и 100°C и по меньшей мере одной величине из а) давлений между 2 МПа и 5,5 МПа и б) давлений между 50 кПа и 1000 кПа, увеличиваются в соответствии с коэффициентом а) менее чем 5, когда давление исходной среды удвоено, и менее чем 10, когда давление исходной среды увеличено в четыре
40
45
раза; или в соответствии с коэффициентом б) менее чем 3, когда давление исходной среды удвоено, и менее чем 6, когда давление исходной среды увеличено в четыре раза; или в соответствии с коэффициентом с) менее чем 2, когда давление исходной среды удвоено, и менее чем 4, когда давление исходной среды увеличено в четыре раза; или

в соответствии с коэффициентом d) менее чем 1,15, когда давление исходной среды удвоено, и менее чем 1,25, когда давление исходной среды увеличено в четыре раза.

[00191] Вариант осуществления 27. Способ отделения углеводородных и/или углеводородсодержащих соединений, включающий: выполнение мембранного разделения углеводородсодержащего потока, содержащего первый компонент и второй компонент, углеводородсодержащего потока, содержащего от 5 масс.% до 95 масс.% первого компонента, чтобы сформировать пермеат, обогащенный первым компонентом, и ретентат, обедненный первым компонентом, где выполнение мембранного разделения включает подвергание углеводородсодержащего потока воздействию мембранной структуры, содержащей первый мембранный слой и второй мембранный слой, первый мембранный слой содержит по меньшей мере один пористый углеродный слой и пористую металлическую структуру, первый мембранный слой имеет объем пор по меньшей мере $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$ пор со средним размером пор по меньшей мере 20 нм, второй мембранный слой мембранной структуры имеет удельную поверхность по БЭТ по меньшей мере около $300 \text{ м}^2/\text{г}$ (или по меньшей мере около $400 \text{ м}^2/\text{г}$ или по меньшей мере около $500 \text{ м}^2/\text{г}$), второй мембранный слой имеет распределение пор по размеру, содержащее пик наименьшего существенного размера пор, имеющий средний размер пор от около 3,0 ангстрем до около 50 ангстрем или от около 3,0 ангстрем до около 10 ангстрем или от около 5,8 ангстрем до около 6,8 ангстрем или от около 6,0 ангстрем до около 6,5 ангстрем.

[00192] Вариант осуществления 28. Применение мембранной структуры по любому из вариантов осуществления 16-26 и/или мембранной структуры, полученной по любому из вариантов осуществления 1-15, для выполнения мембранного отделения.

[00193] Вариант осуществления 29. Мембранная структура по любому из вышеуказанных вариантов осуществления, где средний размер пор является средней шириной пор, где пика размера пор является пиком ширины пор и/или где распределение пор по размеру является распределением пор по ширине.

[00194] Наряду с тем, что данное изобретение было описано и проиллюстрировано посредством ссылки на частные случаи осуществления изобретения, средним специалистам в данной области техники будет понятно, что данное изобретение допускает варианты, не обязательно проиллюстрированные в данном документе. По этой причине, следовательно, ссылка должна быть сделана исключительно на прилагаемую формулу изобретения для целей определения истинного объема данного изобретения.

(57) Формула изобретения

1. Мембранная структура для обратного осмоса углеводородов, содержащая первый мембранный слой и второй мембранный слой, первый мембранный слой имеет объем пор по меньшей мере $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$ пор со средним размером пор по меньшей мере 20 нм, второй мембранный слой содержит пористый углеродный слой, имеющий удельную поверхность по БЭТ по меньшей мере около $100 \text{ м}^2/\text{г}$, второй мембранный слой имеет распределение пор по размеру, причем распределение пор по размеру второго мембранного слоя содержит пик наименьшего размера пор, включающий по меньшей мере 5 об.% от объема пор, имеющий средний размер пор от около 3,0 ангстрем до около 10 ангстрем, или пик наименьшего размера пор, включающий по меньшей мере 5 об.% от объема пор, имеющий ширину пика на половине высоты пика около 1,0 ангстрем или менее, или их комбинацию.

2. Структура по п. 1, где первый мембранный слой содержит пористый углеродный слой, или где первый мембранный слой содержит пористую металлическую структуру.

3. Структура по п. 1, где второй мембранный слой имеет удельную поверхность по БЭТ по меньшей мере около $300 \text{ м}^2/\text{г}$; или где второй мембранный слой имеет толщину от около 3 микрон или менее; или их комбинацию.

4. Структура по п. 1, где структура содержит полуволоконную мембранную структуру; или где второй мембранный слой имеет распределение пор по размеру, содержащее пик наименьшего размера пор, включающий по меньшей мере 5 об.% от объема пор, имеющий средний размер пор от около 5,8 ангстрем до около 6,8 ангстрем; или их комбинацию.

5. Структура по п. 1, где пик размера пор, соответствующий наименьшему среднему размеру пор, имеет средний размер пор, когда структура подвергается воздействию жидкости для отделения, который отличается на 10% или менее от среднего размера пор, когда структура не подвергается воздействию жидкости для отделения, жидкость для отделения содержит растворитель для компонента для отделения, растворитель содержит воду, спирт, который является жидким при 25°C и 100 кПа, углеводород, который является жидким при 25°C и 100 кПа, или их комбинацию.

6. Способ получения мембранной структуры для обратного осмоса углеводов, включающий:

формирование мембранной структуры, содержащей первый мембранный слой и второй мембранный слой, первый мембранный слой имеет объем пор по меньшей мере $0,02 \text{ см}^3/\text{г}$ пор со средним размером пор по меньшей мере 20 нм, второй мембранный слой имеет удельную поверхность по БЭТ менее чем $50 \text{ м}^2/\text{г}$;

сшивание мембранной структуры для формирования сшитой мембранной структуры, имеющей динамический модуль упругости по меньшей мере около 200 МПа при 100°C ;

пиролиз сшитой мембранной структуры при температуре пиролиза от около 450°C до около 650°C в по существу инертной атмосфере для формирования пиролизованной мембранной структуры, первый мембранный слой пиролизованной мембранной

структуры имеет объем пор по меньшей мере $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$ пор со средним размером пор по меньшей мере 20 нм, второй мембранный слой пиролизованной мембранной

структуры имеет удельную поверхность по БЭТ по меньшей мере около $300 \text{ м}^2/\text{г}$, второй мембранный слой пиролизованной мембранной структуры имеет распределение пор по размеру, содержащее пик наименьшего размера пор, включающий по меньшей мере 5 об.% от объема пор, имеющий средний размер пор от около 3,0 ангстрем до около 50 ангстрем,

где первый мембранный слой и второй мембранный слой содержат полиимидный полимер, частично фторированный этиленовый полимер, частично фторированный пропиленовый полимер, полиимидный полимер, полиамид-имидный полимер, полиэфиримидный полимер или их комбинацию.

7. Способ получения мембранной структуры для обратного осмоса углеводов, включающий:

формирование экструдированной структуры, отлитой структуры или их комбинации, содержащей смесь металлических частиц, имеющих характеристический размер от около 2,0 мкм до около 5,0 мкм, и связующее;

обжиг экструдированной структуры, отлитой структуры или их комбинации при температуре от около 800°C до около 1300°C для формирования пористой металлической

структуры, имеющей объем пор по меньшей мере около $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$ пор со средним размером пор по меньшей мере около 20 нм;

формирование полимерного слоя на поверхности пористой металлической структуры;

и

пиролиз полимерного слоя при температуре пиролиза от около 450°C до около 650°C в по существу инертной атмосфере для формирования асимметричной мембранной структуры, содержащей пиролизированный полимерный слой, пиролизированный полимерный слой имеет удельную поверхность по БЭТ по меньшей мере около $100 \text{ м}^2/\text{г}$, пиролизированный полимерный слой имеет распределение пор по размеру, содержащее пик наименьшего размера пор, включающий по меньшей мере 5 об.% от объема пор, имеющий средний размер пор от около 3,0 ангстрем до около 50 ангстрем.

8. Способ по п. 7, дополнительно включающий сшивание полимерного слоя для формирования сшитого полимерного слоя, имеющего динамический модуль упругости по меньшей мере около 200 МПа при 100°C ; или где полимерный слой имеет динамический модуль упругости по меньшей мере около 200 МПа при 100°C перед пиролизом, причем пиролиз необязательно выполняют без предварительного сшивания полимерного слоя оболочки; или их комбинацию.

9. Способ по п. 6 или 8, где сшивание включает подвергание мембранной структуры или полимерного слоя воздействию раствора для сшивания на основе метанола; или где сшивание включает подвергание мембранной структуры или полимерного слоя воздействию п-ксилилендиамина в качестве агента для сшивания; или их комбинацию.

10. Способ по любому из пп. 7-9, где полимерный слой содержит полиимидный полимер, частично фторированный этиленовый полимер, частично фторированный пропиленовый полимер, полиимидный полимер, полиамид-имидный полимер, полиэфиримидный полимер или их комбинацию; или где металлические частицы содержат нержавеющую сталь, никель, хром, медь, серебро, золото, платину, палладий или их комбинацию, смесь металлических частиц и связующего имеет массовое отношение металлических частиц к связующему от около 0,5 до около 5,0; или их комбинацию.

11. Способ по любому из пп. 6-10, где второй мембранный слой пиролизованной мембранной структуры или пиролизированный полимерный слой имеет распределение пор по размеру, содержащее пик наименьшего размера пор, включающий по меньшей мере 5 об.% от объема пор, имеющий средний размер пор от около 3,0 ангстрем до около 10 ангстрем; или где пик наименьшего размера пор, включающий по меньшей мере 5 об.% от объема пор, имеет ширину пика на половине высоты пика около 1,0 ангстрем или менее; или их комбинацию.

12. Способ по любому из пп. 6-11, где второй мембранный слой пиролизованной мембранной структуры или пиролизированный полимерный слой имеет толщину от около 3 микрон или менее; или где второй мембранный слой пиролизованной мембранной структуры или пиролизированный полимерный слой имеет распределение пор по размеру, содержащее пик наименьшего размера пор, включающий по меньшей мере 5 об.% от объема пор, имеющий средний размер пор от около 5,8 ангстрем до около 6,8 ангстрем; или их комбинацию.

13. Способ по любому из пп. 6-12, где полимерный слой или второй мембранный слой содержит частично фторированный полиэтилен и/или частично фторированный полипропилен; или где полимерный слой или второй мембранный слой содержит поливинилиденфторид.

14. Способ по любому из пп. 6-13, где а) динамический модуль упругости составляет

по меньшей мере около 300 МПа при 100°C или по меньшей мере около 200 МПа при 200°C или их комбинацию; b) где структура содержит половолоконную мембранную структуру; или c) способ включает комбинацию a) и b).

5

10

15

20

25

30

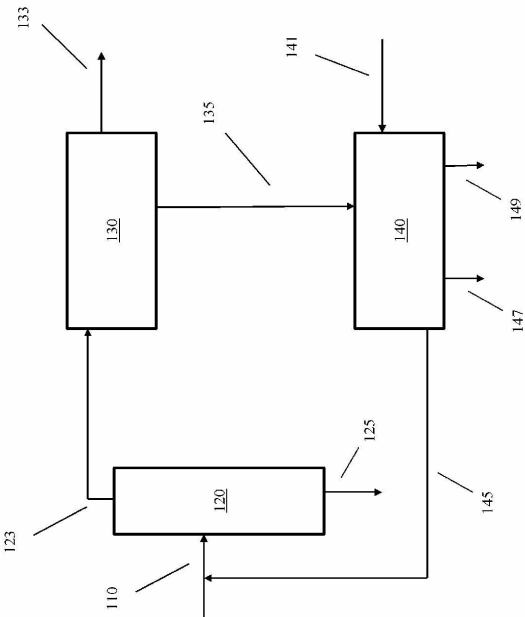
35

40

45

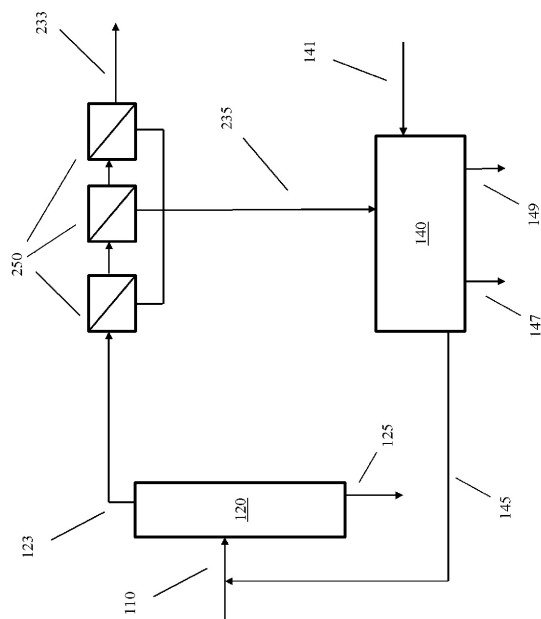
1

1/21

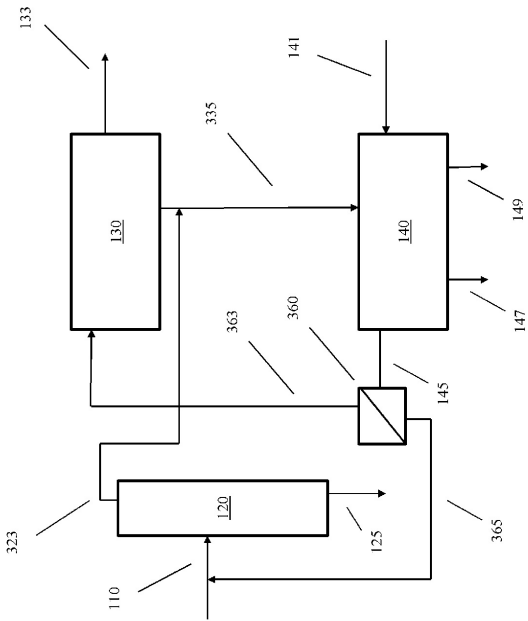


ФИГ. 1

2

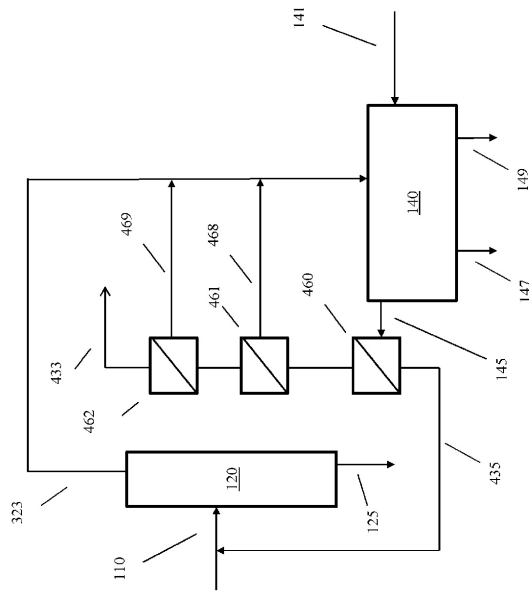


ФИГ. 2

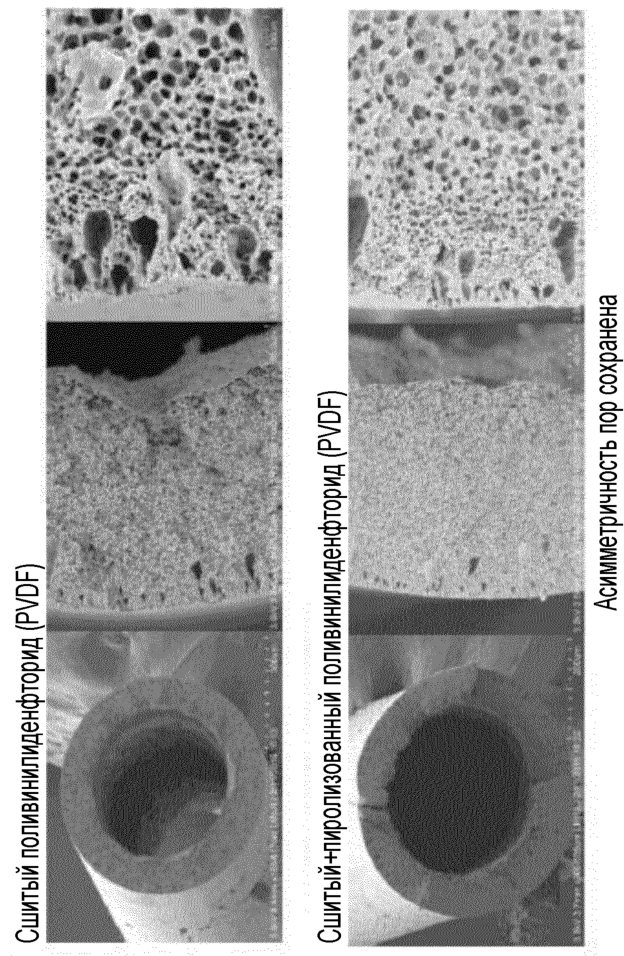


ФИГ. 3

4/21



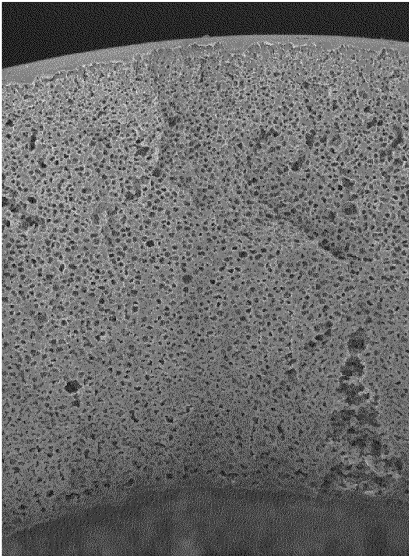
ФИГ. 4



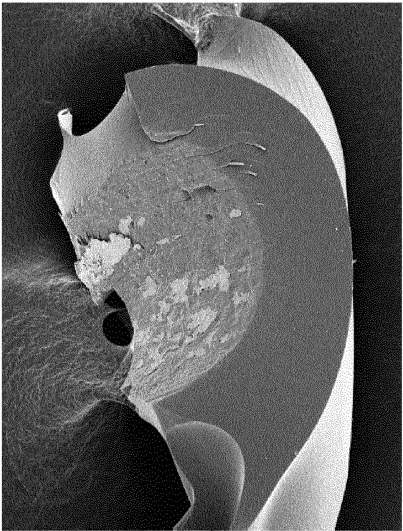
ФИГ. 5

6/21

Пиролиз при 500 – 600 °С

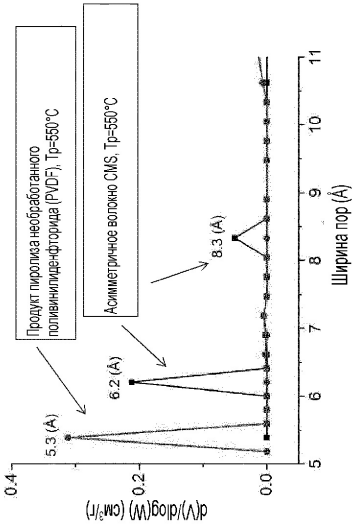


Спряденное волокно (несшитое)

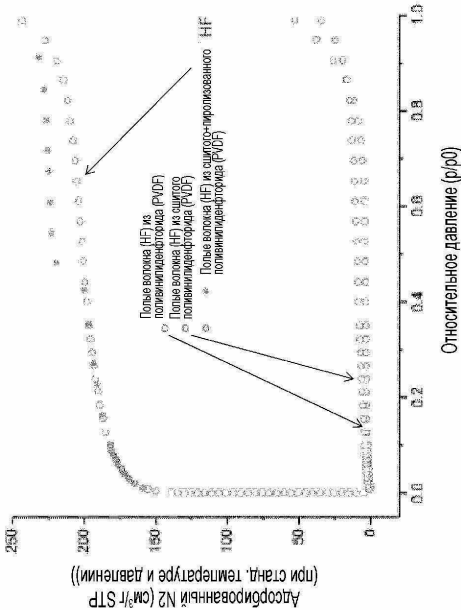


Пиролизованное волокно
от этого волокна

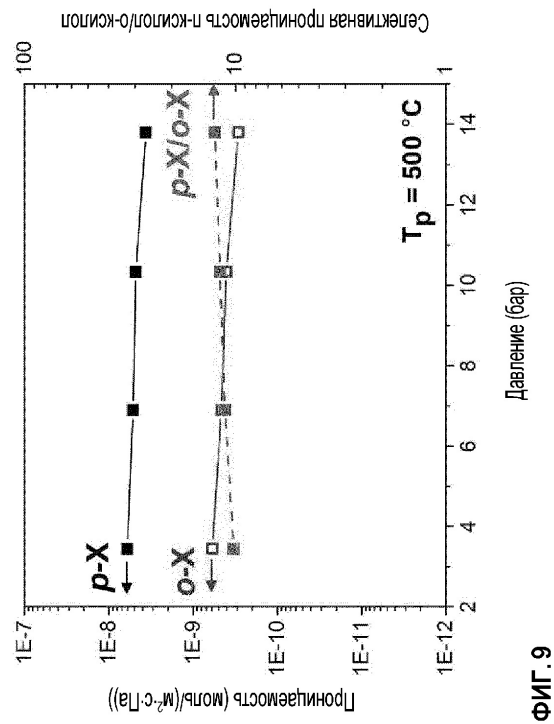
ФИГ. 6



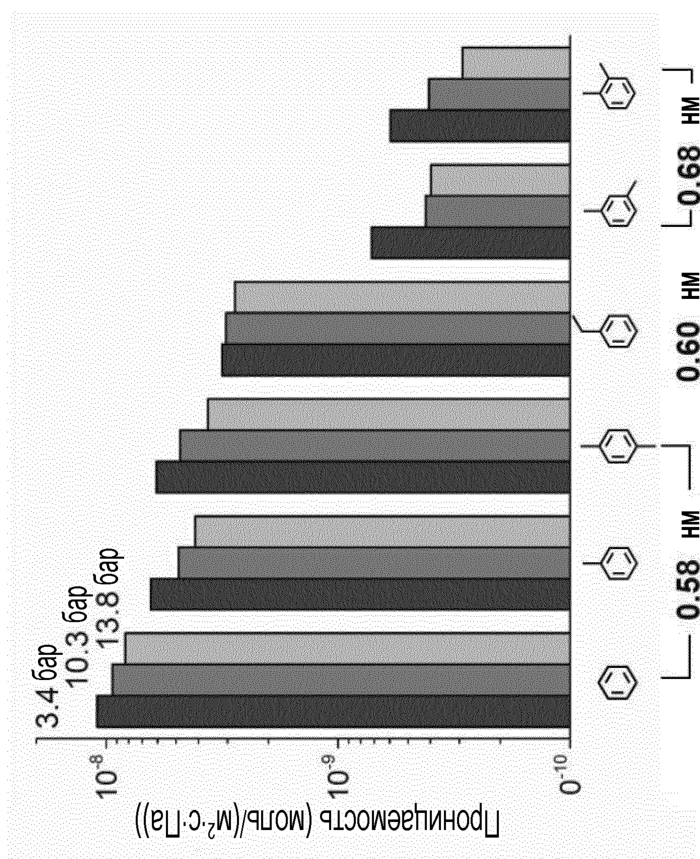
ФИГ. 7



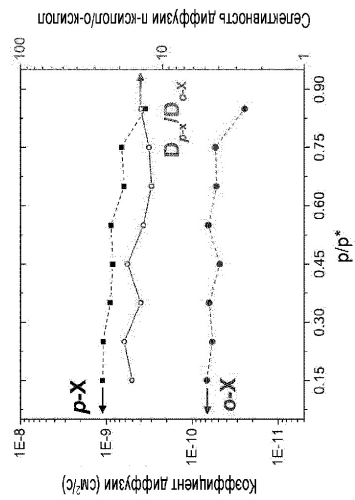
ФИГ. 8



10/21

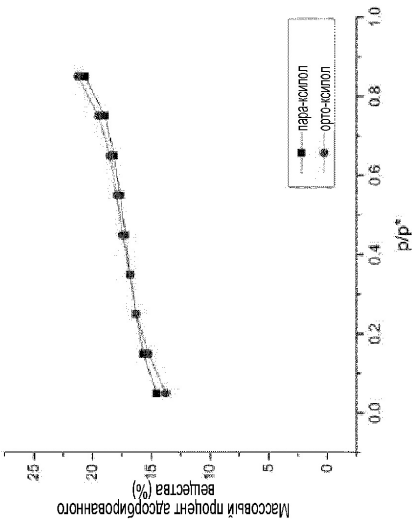


ФИГ. 10

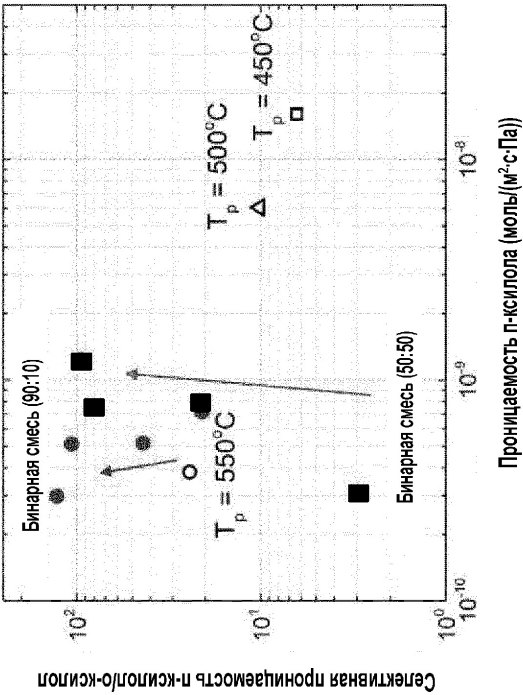


ФИГ. 11

12/21

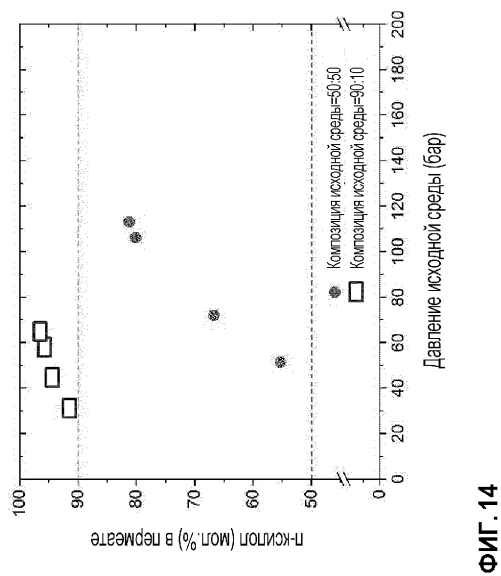


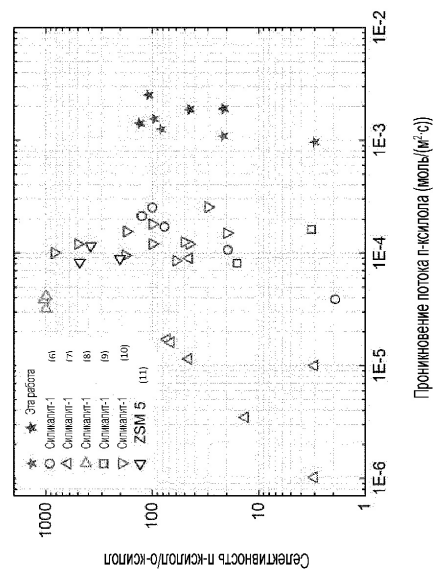
ФИГ. 12



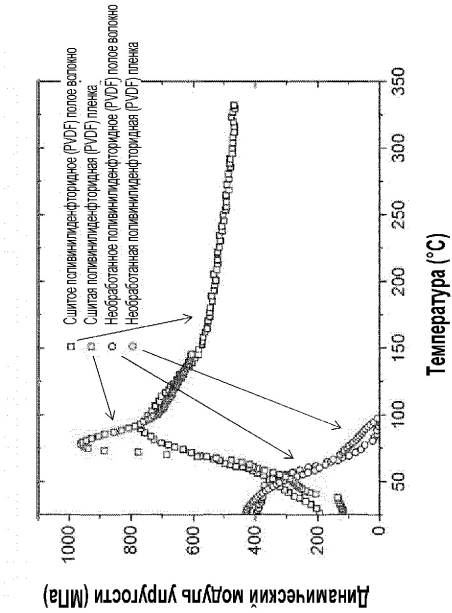
ФИГ. 13

14/21



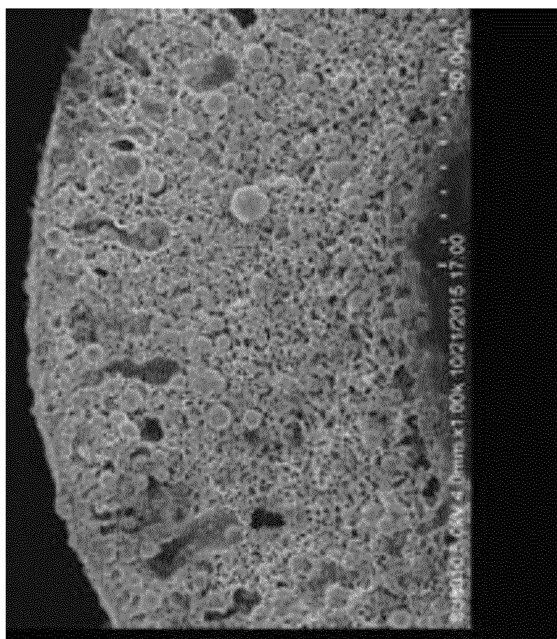


ФИГ. 15



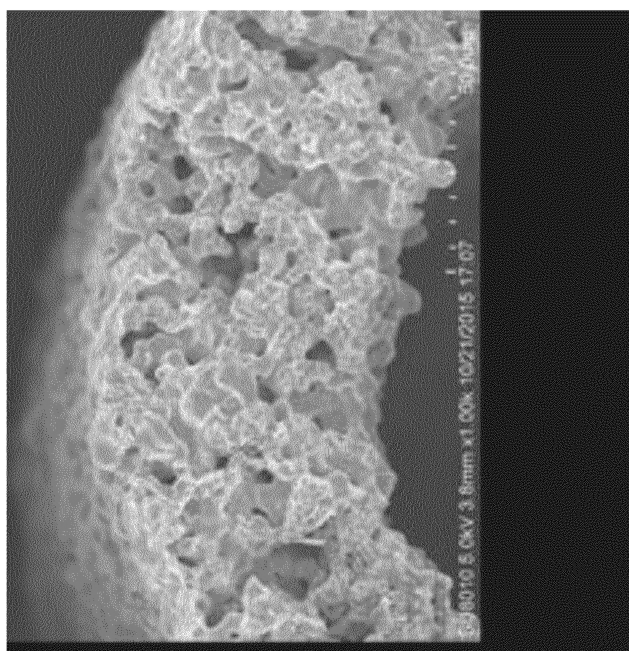
ФИГ. 16

17/21



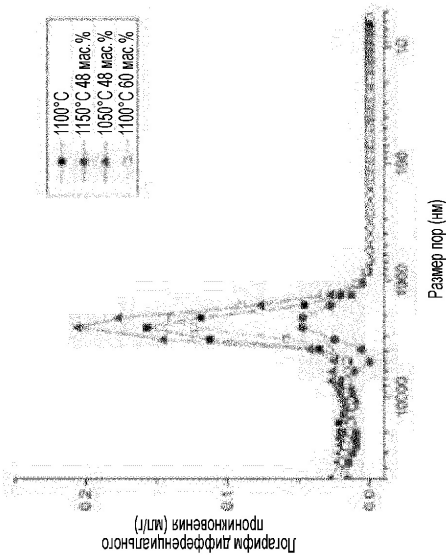
ФИГ. 17

18/21



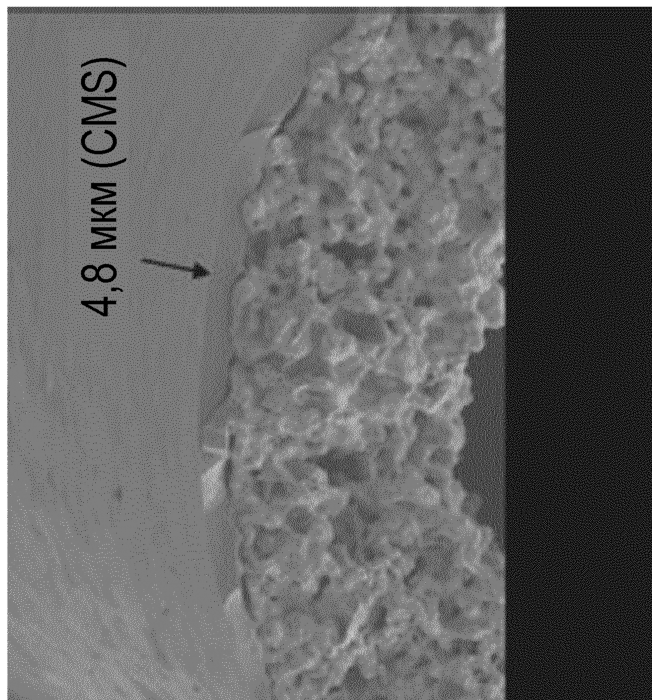
ФИГ. 18

19/21



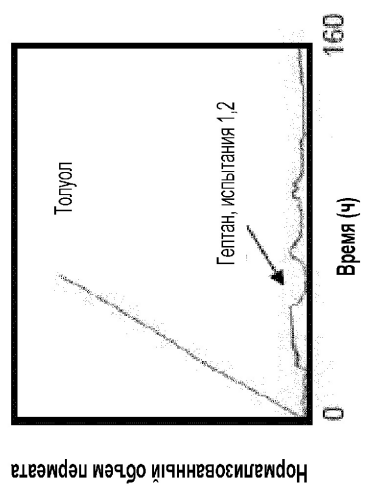
ФИГ. 19

20/21



ФИГ. 20

21/21



ФИГ. 21