[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01D 53/22 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580043656.0

[43] 公开日 2007 年 12 月 5 日

[11] 公开号 CN 101084052A

[22] 申请日 2005.11.18
[21] 申请号 200580043656.0
[30] 优先权
[32] 2004.11.19 [33] US [31] 10/994,063
[86] 国际申请 PCT/US2005/041918 2005.11.18
[87] 国际公布 WO2006/055817 英 2006.5.26
[85] 进入国家阶段日期 2007.6.19
[71] 申请人 切夫里昂美国公司
地址 美国加利福尼亚
[72] 发明人 S·J·米勒 A·库珀曼
D·Q·武
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 邓 毅

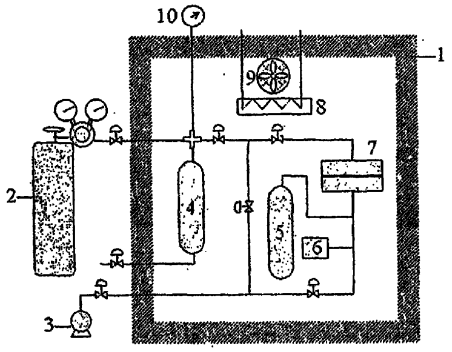
权利要求书 4 页 说明书 26 页 附图 1 页

[54] 发明名称

具有中孔颗粒的混合基质膜及其制备方法

[57] 摘要

公开了从气体组分的混合物中分离气体组分的混合基质膜。该膜包括连续相聚合物与散布于该聚合物中的无机多孔颗粒，优选分子筛。该聚合物具有至少 20 的 CO_2/CH_4 选择性，该多孔颗粒具有至少 0.1cc STP/g 的中孔隙率。与由纯聚合物制备的膜相比，该混合基质膜的渗透性提高至少 30%，而选择性的任何降低不超过 10%。该多孔颗粒可以包括、但不限于分子筛例如 CVX－7 和 SSZ－13 和/或其它具有所需中孔隙率的分子筛。还公开了制备该混合基质膜的方法。此外，公开了使用具有中孔颗粒的混合基质膜从气体组分的混合物中分离气体组分的方法。



平膜气体渗透装置的示意图

1、用于流体分离的混合基质膜，包括:

连续相聚合物与散布于其中的无机分子筛，该聚合物具有至少 20 的 CO_2/CH_4选择性和该分子筛具有至少 0.1cc STP/g 的中孔隙率;

与由纯聚合物制备的膜相比，该混合基质膜的 CO_2渗透性提高至少 30%，而选择性的任何降低不超过 10%。

2、如权利要求 1 所述的膜，其中:

该分子筛具有至少 0.15cc STP/g 的中孔隙率。

3、如权利要求 1 所述的膜，其中:

与由纯聚合物制备的膜相比，渗透性提高至少 50%，而选择性的任何降低不超过 10%。

4、如权利要求 1 所述的膜，其中:

该聚合物具有至少 30 的 CO_2/CH_4选择性。

5、如权利要求 1 所述的膜，其中:

该膜中的分子筛的载量为 20－50 体积%。

6、如权利要求 1 所述的膜，其中:

该聚合物包括取代或未取代的聚合物并且选自聚砜; 聚苯乙烯类，包括含苯乙烯的共聚物，包括丙烯腈-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物和苯乙烯-乙烯基苄基卤化物共聚物; 聚碳酸酯; 纤维素聚合物，包括乙酸丁酸纤维素、丙酸纤维素、乙基纤维素、甲基纤维素、硝基纤维素; 聚酰胺和聚酰亚胺，包括芳基聚酰胺和芳基聚酰亚胺; 聚醚; 聚醚酰亚胺; 聚醚酮; 聚芳醚，包括聚苯醚和聚二甲苯醚; 聚（酯酰胺-二异氰酸酯）; 聚氨酯; 聚酯（包括聚芳酯），包括聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚甲基丙烯酸烷基酯，聚丙烯酸酯，聚（对苯二甲酸亚苯基酯）; 聚吡咯酮; 聚硫化物; 由除了上述以外的具有α-烯属不饱和键的单体制备的聚合物，包括聚乙烯，聚丙烯，聚（1-丁烯），聚（4-甲基-1-戊烯），聚乙烯基类，包括聚氯乙烯，聚氟乙烯，聚偏二氯乙烯，聚偏二氟乙烯，聚乙烯醇，聚乙烯基酯包括聚乙酸乙烯酯和聚丙酸乙烯酯，聚

乙烯基吡啶，聚乙烯基吡咯烷酮，聚乙烯基醚，聚乙烯基酮，聚乙烯基醛包括聚乙烯醇缩甲醛和聚乙烯醇缩丁醛，聚乙烯基酰胺，聚乙烯基胺，聚乙烯基氨基甲酸酯，聚乙烯基脲，聚磷酸乙烯酯和聚硫酸乙烯酯；聚烯丙基类；聚苯并苯并咪唑；聚酰肼；聚噁二唑；聚三唑；聚苯并咪唑；聚碳化二亚胺；聚膦嗪；以及互聚物，包括含有上述的重复单元的嵌段互聚物，包括丙烯腈-溴乙烯-对磺基苯基甲基烯丙基醚的钠盐的三元共聚物；以及含有任何上述聚合物的接枝物和共混物，其中提供取代聚合物的典型取代基包括卤素，包括氟、氯和溴；羟基；低级烷基；低级烷氧基；单环芳基；和低级酰基。

7、如权利要求 1 所述的膜，其中：

该连续相聚合物选自聚醚酰亚胺，聚酰亚胺，6FDA/BPDA-DAM，6FDA-6FpDA 和 6FDA-IPDA。

8、如权利要求 1 所述的膜，其中：

该分子筛选自 CVX-7 和 SSZ-13。

9、如权利要求 1 所述的膜，其中：

该分子筛选自铝磷酸盐（A1PO）、硅铝磷酸盐（SAPO）、金属-铝磷酸盐（MeAPO）、元素铝磷酸盐（E1APO）、金属-硅铝磷酸盐（MeAPSO）和元素硅铝磷酸盐（E1APSO）中的至少一种。

10、如权利要求 1 所述的膜，其中：

该分子筛是小孔分子筛。

11、如权利要求 1 所述的膜，其中：

该分子筛的结构为 AEI、CHA、ERI、LEV、AFX、AFT 和 GIS 中的至少一种。

12、从含有气体组分的混合物的原料流中分离气体组分的方法，该方法包括：

(a) 提供混合基质膜，该混合基质膜包括连续相聚合物和散布于其中的分子筛，该膜具有进料侧和渗透物侧，该聚合物具有至少 20 的 CO_2/CH_4 选择性，该分子筛具有至少 0.1cc STP/g 的中孔隙率；和

(b) 将含有第一和第二气体组分的混合物的原料流引入到该膜的

进料侧，从进料侧排出第一气体组分贫化的渗余物料流，以及从渗透物侧排出富含第一气体组分的渗透物料流；

与由纯聚合物制备的膜相比，该混合基质膜的 CO_2 渗透性提高至少30%，而选择性的任何降低不超过10%。

13、如权利要求12所述的方法，其中：

所分离的气体组分是二氧化碳和甲烷。

14、如权利要求12所述的方法，其中：

该分子筛是小孔分子筛。

15、如权利要求12所述的方法，其中：

该分子筛的结构为AEI、CHA、ERI、LEV、AFX、AFT和GIS中的至少一种。

16、如权利要求12所述的方法，其中：

该分子筛选自CVX-7和SSZ-13。

17、如权利要求12所述的方法，其中：

该分子筛具有至少0.15cc STP/g的中孔隙率。

18、如权利要求12所述的方法，其中：

与由纯聚合物制备的膜相比，该混合基质膜的渗透性提高至少50%，而选择性的任何降低不超过10%。

19、如权利要求12所述的方法，其中：

该聚合物具有至少30的 CO_2/CH_4 选择性。

20、制备混合基质膜的方法，包括：

将无机分子筛与聚合物在溶液中混合，该无机分子筛具有至少0.1cc STP/g的中孔隙率和该聚合物具有至少20的 CO_2/CH_4 选择性；

形成分子筛散布于该聚合物连续相中的混合基质膜；

与由纯聚合物制备的膜相比，该混合基质膜的 CO_2 渗透性提高至少30%，而选择性的任何降低不超过10%。

21、如权利要求20所述的方法，其中：

该分子筛的中孔隙率为至少0.15cc STP/g。

22、如权利要求20所述的方法，其中：

该纯聚合物具有至少 30 的选择性。

23、如权利要求 20 所述的混合基质膜，其中：

形成混合基质膜的步骤包括将含有所述无机分子筛和聚合物的溶液纺丝为中空纤维。

具有中孔颗粒的混合基质膜及其制备方法

技术领域

本发明一般涉及用于分离流体的膜，更尤其涉及包括提高膜的分离能力的多孔颗粒的那些膜。

发明背景

许多参考文献教导了使用混合基质膜，该膜包括连续相聚合物载体与分散于其中的多孔颗粒。实例包括 Rojey 等人的 US 专利 No.4,925,459 和 Kulprathipanja 等人的 US 专利 No.5,127,925。这些膜尤其可用于从含有至少两种气体组分（通常不同有效直径）的混合物或原料流分离气体。

膜性能用穿越该膜的气体组分的通量来表征。该通量可以表示为称为渗透性（P）的量，它是既定组分的压力-和厚度-标称化的通量。气体混合物的分离通过允许一种组分的渗透速率（即更高渗透性）快于另一种组分的渗透性的膜材料来实现。在渗透料流中富集一种组分（相比于另一种组分）的膜的效率可以表示为称为选择性的量。选择性被定义为穿越该膜的气体组分的渗透性的比率（即，P_A/P_B，其中 A 和 B 是该两种组分）。膜的渗透性和选择性是膜材料本身的材料性能，因此，这些性能理想地与进料压力、流量和其它工艺条件是恒定的。然而，渗透性和选择性均是温度依赖的。希望膜材料具有对所需组分的高选择性（效率），同时保持对所需组分的高渗透性（生产率）。

在适当条件下，添加多孔颗粒可以提高所需气体组分通过聚合物膜的相对有效的渗透性（和/或降低其它气体组分的有效渗透性），从而提高聚合物膜材料的气体分离（选择性）。如果通过将多孔颗粒引入到连续相聚合物中而显著改进了选择性，即，大约 10％或更高，那么混合基质膜可以被描述为表现了“混合基质效应”。下面将详细描

述选择性提高试验。

所述“混合基质膜”概念在诸如 US 专利 Nos. 6,503,295; 6,562,110; 和 6,508,860 和 US 专利公开 Nos. 2002/0056369 和 2002/0053284 之类的出版物中有描述－使用多孔分子筛实体来提高分离性能。所谓的“混合基质效应”依据以下原理：具有孔隙尺寸能够区分聚合物基质内的渗透物的高尺寸-和形状-选择性分子筛（例如沸石或碳分子筛）的引入可以显著改进该混杂膜的总选择性。这种增强的选择性可以比单独使用纯聚合物作为膜可获得的选择性要高得多。

使用这种混合基质膜的一个重要问题是膜的选择性-生产率折衷选择。当优化膜的最大选择性和最大生产率时，遇到了该折衷选择。一般，这两种性能是相互冲突的。换句话说，选择性较高的膜一般具有较低的生产率，而较低选择性的膜一般提供了较高的生产率。

理想地，混合基质膜具有高渗透性。这将允许具有最小量的处理表面积的膜分离大量的混合气体。从经济上来看，与用较便宜的纯聚合物制备或使用较便宜的聚合物/分子筛颗粒（其生产率明显较低）制备的大得多的膜相比，更昂贵的聚合物和/或多孔颗粒可用于较小尺寸的膜中。还有，与使用仅由纯聚合物制备的膜的情况相比，所述膜的选择性应该没有明显损失。

本发明解决了上述混合基质膜中为了获得高选择性而损失膜生产率（渗透性）的缺陷。

发明概述

本发明包括用于从含有气体组分的混合物的原料流中分离流体组分的混合基质膜。该膜包括连续相聚合物与散布于其中的无机多孔颗粒。当以纯聚合物制备的膜的形式存在时，该聚合物具有至少 20 的 CO_2/CH_4 选择性。该多孔颗粒（优选分子筛）具有至少 0.1cc STP/g 或甚至至少 0.15cc STP/g 的中孔隙率。相比于由纯聚合物制备的膜，该混合基质膜的渗透性提高至少 30%，而选择性的任何降低不超过 10%。在某些情况下，渗透性和选择性均可提高。还有，在某些情况下，

相比于由纯聚合物制备的膜，渗透性提高至少 50%，而选择性的任何降低不超过 10%。优选地，该膜中的分子筛的载量是 10－40wt%。该分子筛可以是小孔分子筛。优选的分子筛的实例是 CVX-7 和 SSZ-13，当然，它们具有所需较高的中孔隙率水平。

在本发明中还教导了从混合气体组分的原料流中分离气体组分的方法。该方法包括提供混合基质膜的第一步，该混合基质膜含有聚合物和散布于其中的多孔颗粒（优选分子筛）。该膜具有进料侧和渗透物侧。当以纯聚合物制备的膜的形式存在时，该聚合物具有至少 20 的 CO_2/CH_4 选择性。所述颗粒具有至少 0.1cc STP/g 的中孔隙率。相比于由纯聚合物制备的膜，该混合基质膜的渗透性提高至少 30%，而选择性的任何降低不超过 10%。

分离气体组分的第二步是将包括第一和第二气体组分的原料流引入到该膜的进料侧，从该进料侧排出第一气体组分贫化的渗余物料流以及从该膜的渗透物侧排出富含第一气体组分的渗透物料流。优选的所要分离的气体组分包括二氧化碳和甲烷。

还描述了制备混合基质膜的方法。将无机多孔颗粒(优选分子筛)，与在溶液中的聚合物混合。该无机多孔颗粒具有至少 0.1cc STP/g 的中孔隙率，该聚合物具有至少 20 的选择性。用散布于该聚合物的连续相中的多孔颗粒形成了混合基质膜。相比于用纯聚合物制备的膜，该混合基质膜的渗透性提高至少 30%，而选择性的任何降低不超过 10%。该膜可以按各种形式制成，包括、但不限于平片或中空纤维。

本发明的目的是提供含有具有较高水平中孔隙率的无机多孔颗粒的混合基质膜，与没有中孔颗粒或具有较低水平的中孔隙率的颗粒的类似膜相比，提供了增高的膜生产率，但不显著损失选择性，从而与常规膜相比，每单位膜成本的生产率提高。

另一个目的是提供混合基质膜，该膜采用具有对于分离气体混合物中的气体来说的高选择性和进一步在聚合物中分散有多孔颗粒的连续相聚合物，该多孔颗粒提供了大量的通过该膜的一部分厚度的非选择性通路，从而相比于由纯聚合物制备的膜而言提高了该混合基质膜

的渗透性。

附图简要说明

图 1 是用于测试特定膜的渗透性和选择性的分离系统的示意图。

实施本发明的最佳方式

根据本发明制备的混合基质膜包括分散于连续相聚合物中的无机多孔颗粒。该无机多孔颗粒理想地具有在标准温度和压力下至少 0.10 立方厘米/克的最低中孔隙率（cu.cm.STP/g）。与单纯的连续相聚合物的膜相比，该膜表现了显著增高的渗透性，但选择性没有明显损失。在一些情况下，选择性和渗透性均提高。

一般，中孔颗粒具有横截面尺寸为大约 10－100Å 的孔隙，这显著大于所要分离的气体的有效直径。这些气体一般为大约 2.6－4Å。例如，二氧化碳和甲烷具有 3.3Å 和 3.8Å 的有效直径。下面将详细描述评价分子筛的中孔隙率的定量试验。

虽然不希望束缚于特定理论，但认为，多孔颗粒中存在的中孔通过减小气体在穿越该膜时所必需通过的聚合物的距离或厚度而提高了渗透性。该中孔在膜内形成了气体能够快速通过的非选择性体积或通路。该膜保持了显著的选择性，因为气体必需通过高选择性聚合物载体。有效的是，该膜的颗粒中存在的中孔允许混合基质膜具有较薄的膜的生产率（渗透性）。然而，就拉伸强度来说，与较薄的纯聚合物膜相比，该混合基质膜具有更高的强度。

首先描述具有高选择性并且能够支撑多孔颗粒的连续相聚合物。然后，说明所要引入到连续相聚合物中的无机多孔颗粒的实例。接下来描述采用聚合物和多孔颗粒制备混合基质膜的方法。最后，提供了实施例。这些实施例表明，根据本发明制备的混合基质膜具有比常规膜相对高的渗透性，但没有显著损害选择性。在一个优选实施方案中，该膜可用于分离含有二氧化碳和甲烷的气体混合物。

I. 聚合物选择

可以使用允许所需分离的气体例如二氧化碳和甲烷通过的适当选择的聚合物。优选地，该聚合物允许所需气体的一种或多种以不同于其它组分的速率透过该聚合物，从而使得各种气体之一（例如二氧化碳）以比另一种气体例如甲烷更快的速率透过该聚合物。

为了用于制备分离 CO_2 和 CH_4 的混合基质膜，最优选的聚合物包括 Ultem® 1000，Matrimid® 5218，6FDA/BPDA-DAM，6FDA-6FpDA 和 6FDA-IPDA（全部为聚酰亚胺）。6FDA/BPDA-DAM 和 6FDA-IPDA 可以从特拉华州 Wilmington 的 E. I. du Pont de Nemours and Company 获得，并且在 US 专利 No. 5,234,471 中有述。Matrimid® 5218 可以从纽约 Brewster 的 Advanced Materials 市购。Ultem® 1000 可以从印第安纳州 Mont Vernon 的 General Electric Plastics 市购。

适合的聚合物的实例包括取代或未取代的聚合物，可以选自聚砜类；聚苯乙烯类，包括含苯乙烯的共聚物，例如丙烯腈-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物和苯乙烯-乙烯基苄基卤化物共聚物；聚碳酸酯；纤维素聚合物，例如乙酸丁酸纤维素、丙酸纤维素、乙基纤维素、甲基纤维素、硝基纤维素等；聚酰胺和聚酰亚胺，包括芳基聚酰胺和芳基聚酰亚胺；聚醚；聚醚酰亚胺；聚醚酮；聚芳醚，例如聚苯醚和聚二甲苯醚；聚（酯酰胺-二异氰酸酯）；聚氨酯；聚酯（包括聚芳酯），例如聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚甲基丙烯酸烷基酯，聚丙烯酸酯，聚（对苯二甲酸亚苯基酯）等；聚吡咯酮；聚硫化物；由除了上述以外的具有α-烯属不饱和键的单体制备的聚合物，例如聚乙烯，聚丙烯，聚（1-丁烯），聚（4-甲基-1-戊烯），聚乙烯基类，例如聚氯乙烯，聚氟乙烯，聚偏二氯乙烯，聚偏二氟乙烯，聚乙烯醇，聚乙烯基酯例如聚乙酸乙烯酯和聚丙酸乙烯酯，聚乙烯基吡啶，聚乙烯基吡咯烷酮，聚乙烯基醚，聚乙烯基酮，聚乙烯基醛例如聚乙烯醇缩甲醛和聚乙烯醇缩丁醛，聚乙烯基酰胺，聚乙烯基胺，聚乙烯基氨基甲酸酯，聚乙烯基脲，聚磷酸乙烯酯和聚硫酸乙烯酯；聚烯丙基类；聚苯并苯并咪唑；聚酰肼；聚噁二唑；聚三唑；聚苯并咪唑；聚碳化二亚胺；聚膦

嗪等；以及互聚物，包括含有上述的重复单元的嵌段互聚物，例如丙烯腈-溴乙烯-对磺基苯基甲基烯丙基醚的钠盐的三元共聚物；以及含有任何上述聚合物的接枝物和共混物。提供取代聚合物的典型取代基包括卤素，例如氟、氯和溴；羟基；低级烷基；低级烷氧基；单环芳基；低级酰基等。优选的是，所述膜表现了在 35℃下至少大约 20 和更优选至少 30 的二氧化碳/甲烷选择性。

优选地，所述聚合物是硬质玻璃状聚合物，与橡胶状聚合物或软质玻璃状聚合物相反。玻璃状聚合物与橡胶状聚合物的不同之处在于聚合物链的链段运动的速率。玻璃态的聚合物不具有使橡胶状聚合物具有它们的液体状性质和在大距离（>0.5nm）范围内快速调节链段构型的能力的快速分子运动。玻璃状聚合物以缠结分子链与固定分子骨架处于冻结构象的非平衡态存在。玻璃化转变温度（Tg）是橡胶态或玻璃态之间的区分点。在 Tg 以上，聚合物以橡胶态存在；在 Tg 以下，聚合物以玻璃态存在。通常，玻璃状聚合物提供了供气体扩散的选择性环境，并且有利于气体分离应用。硬质玻璃状聚合物描述了分子内旋转活动度有限并且通常特征在于具有高玻璃化转变温度(Tg>150℃)的带有硬质聚合物链骨架的聚合物。

在硬质玻璃状聚合物中，扩散系数往往占主要地位，并且玻璃状膜往往对于小的低沸点分子具有选择性。优选的膜由硬质玻璃状聚合物材料制备，它使二氧化碳（和氮气）优先于甲烷和其它轻质烃类通过。这种聚合物在本领域中是公知的，例如在 Monsanto 的 US 专利 No.4,230,463 和 DuPont 的 US 专利 No.3,567,632 中有描述。适合的膜材料包括聚酰亚胺、聚砜和纤维素聚合物。

II. 中孔颗粒

本发明的无机多孔颗粒优选具有至少 0.10cc STP/g 的中孔隙率。为了获得甚至更高的渗透性，所述分子筛可以具有 0.15cc STP/g 或更高的中孔隙率。对于本说明书来说，中孔隙率被定义为该多孔颗粒的总孔隙体积和中孔体积之间的差。微孔体积使用 ASTM D4365-95 测定。

总孔隙体积是在 0.99P/P_0下吸附的 N_2气体的量（cu.cm.STP/g）。术语“无机”是指，颗粒在其骨架内基本上不含碳。相反，颗粒的骨架通常取决于二氧化硅或氧化铝。对于本说明书和所附权利要求书来说，中孔颗粒是指具有至少 0.10cc STP/g 的中孔隙率的颗粒。非中孔颗粒被定义为具有低于 0.10ccSTP/g 的中孔隙率的颗粒。

中孔颗粒可以是中孔径分子筛，例如 ZSM-5，如在 US 专利 No.3,702,886 中所述；或大孔径分子筛，例如沸石 Y，如在 US 专利 No.4,401,556 中所述。另外，分子筛可以是根据 US 专利 No.5,098,684 合成的中孔分子筛如 MCM41。

这里所使用的短语“中孔径”是指，所述实施方案的分子筛的通道的晶体自由直径为大约 4.0－7.1Å。分子筛的通道的晶体自由直径的说明例如公开在 C.Baerlocher 等人编辑的“Atlas of Zeolite Framework Types”，第五次再版（2001）中，有关沸石和其它类似非沸石分子筛的晶体自由直径的内容引入这里供参考。

这里使用的短语“大孔径”是指所述实施方案的分子筛的通道的晶体自由直径大于 7.1Å。

然而，更优选地，所述分子筛是小孔分子筛。这些分子筛具有晶体自由直径小于 4.0Å 的孔隙。最优选的小孔分子筛是具有最大次要自由直径(minor free diameter)为 3.0－4.0Å 的那些。

理想地，所述分子筛的总粒度也是小的。粒度是指数均粒度。本文所使用的符号“μ”表示按微米或μm 计的长度的衡量标准。按本文所述的小颗粒的粒度计，该长度衡量标准是颗粒的标称或平均直径的衡量标准，假定它们近似球形，或者在长条状颗粒的情况下，该长度为粒度。许多分析方法可供专业人员来测定小颗粒的粒度。一种这样的方法使用库尔特计数器，该仪器采用由在孔的两侧的铂电极产生的电流来计数通过该孔的各个颗粒的数目并测定其粒度。库尔特计数器在 J.K. Beddow 编辑，Particle Characterization in Technology，第 1 卷，Applications and Microanalysis，CRC Press，Inc.，1984，第 183-186 页以及 T.Allen，Particle Size Measurement，London:

Chapman and Hall, 1981, 第 392-413 页中有详细描述。还可以使用声频筛－它根据粒度通过垂直振动空气柱和在分子筛叠层上的重复机械脉冲的结合而分离颗粒－来测定在本发明的方法中使用的颗粒的粒度分布。声频筛例如在 T. Allen, Particle Size Measurement, London: Chapman and Hall, 1981, 第 175-176 页中有描述。所述平均粒度还可以通过激光散射法例如使用 Malvern MasterSizer 仪器来测定。平均粒度然后可以按各种公知方式计算，包括:

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

其中 z_i 是其长度落入间距 L_1 范围内的颗粒的数目。对于本发明来说，平均粒度被定义为数均。

所述粒度理想地为 0.2－3.0 微米，更优选 0.2－1.5 微米，甚至更优选 0.2－0.7 微米。较小的粒度被认为提供了更高的膜拉伸强度。优选地，分子筛被合成为具有小于 1 微米和更优选小于 0.5 微米的数均粒度。虽然不优选，但在合成之后可以减小粒度，例如通过高剪切湿磨或球磨。

通过电子显微镜测定的微晶粒度理想地为 0.03－0.5 微米，更优选 0.03－0.3 微米，甚至更优选 0.03－0.2 微米。据信，在分子筛聚集颗粒内的小微晶粒度有助于高的中孔隙率。

分子筛结构类型可以通过它们的结构类型代码来鉴别，该结构类型代码由 IZA 结构委员会根据 IUPAC 委员会制定的关于沸石命名法的规则来指定。每一种独特的骨架拓扑结构用由三个大写字母组成的结构类型代码来表示。优选在本发明中使用的分子筛包括具有 IZA 结构名称为 AEI、CHA、ERI、LEV、AFX、AFT 和 GIS 的分子筛。这种小孔分子筛的组合物的实例包括含有某些铝磷酸盐（A1PO）、硅铝磷酸盐（SAPO）、金属-铝磷酸盐（MeAPO）、元素铝磷酸盐（E1AP0）、金属-硅铝磷酸盐（MeAPSO）和元素硅铝磷酸盐（E1APSO）的沸石、非沸石分子筛（NZMS）。

以下表 1 给出了可以在本发明中使用的小孔分子筛的非限制性实例。表 1 包括描述了可以如何合成分子筛的 US 专利和参考文献。这些 US 专利和参考文献由此全文引入供参考。

在本发明中使用的最优选分子筛是 CVX-7 的分子筛，它是 ERI 结构的硅铝磷酸盐分子筛。优选的 CVX-7 合成方法的更详细的说明在以下实施例 5 中描述。通常，制备中孔 CVX-7 的合成条件包括在合成混合物中的以下摩尔比:

$SiO_2/Al_2O_3 = 0 - 0.2$

$P_2O_5/Al_2O_3 = 0.7 - 1.2$

$HF/Al_2O_3 = 0 - 2$

$Mg^{+2}/Al_2O_3 = 0 - 0.1$

有机物$/Al_2O_3 = 0.6 - 5.0$

$H_2O/Al_2O_3 = 30 - 150$

优选的有机物为环己基胺。优选的种子含量为 0.5－10wt%。合成温度优选是 175－210℃，在较高温度下的 12 小时到在较低温度下的 7 天。

另一高度优选的分子筛颗粒是中孔 SSZ-13。实施例 1 中描述了合成中孔 SSZ-13 的一个实例。还有，高度优选的分子筛包括 SAPO-17、MeAPSO-17、SAPO-34、SAPO-44 和 SAPO-47。MeAPSO-17 分子筛非限制性地例如可以具有金属成分，包括钛、镁、铬、镍、铁、钴和钒。

表 1

分子筛的实例

IZA 结构类型	材料	孔隙的主要和次要晶体自由直径（Å）	描述合成的参考文献
AEI	AlPO-18	3.8×3.8	US 专利 No. 4,310,440
AEI	SAPO-18	3.8×3.8	US 专利 No. 4,440,871 US 专利 No. 5,958,370
CHA	AlPO-34	3.8×3.8	Acta Crystallogr., C50, 852-854 (1994)
CHA	SAPO-34	3.8×3.8	US 专利 No. 4,440,871
CHA	SAPO-44	3.8×3.8	US 专利 No. 4,440,871
CHA	SAPO-47	3.8×3.8	US 专利 No. 4,440,871 Pluth, J.J. & Smith, J.V.J. Phys. Chem, 93, 6516-6520 (1989)
ERI	AlPO-17	5.1×3.6	US 专利 No. 4,503,023
ERI	SAPO-17	5.1×3.6	US 专利 No. 4,778,780 US 专利 No. 4,440,871
ERI	CVX-7	5.1×3.6	在以下实施例 5 中描述
LEV	SAPO-35	4.8×3.6	US 专利 No. 4,440,871
AFX	SAPO-56	3.6×3.4	US 专利 No. 5,370,851
AFT	AlPO-52	3.8×3.2	US 专利 No. 4,851,204
GIS	SAPO-43	4.5×3.1 4.8×2.8	US 专利 No. 4,440,871
MER	沸石 W	5.1×3.4 3.5×3.1 3.6×2.7	Sherman, J.D., ACS Sym. Ser., 40, 30(77).
DDR	ZSM-58	4.4×3.6	US 专利 No. 4,698,217
CHA	SSZ-13	3.8×3.8	US 专利 No. 4,544,538
CHA	SSZ-62	3.8×3.8	US 专利 No. 6,709,644

III. 形成混合基质膜的方法

分子筛可以任选、但优选通过添加少量的所需基质聚合物或与用于基质相的有机聚合物混溶的任何适合的“施胶剂”来“涂底漆”（或“上胶”）。通常，在将分子筛分散于适合的溶剂并且通过超声搅拌器源进行超声处理之后添加该少量的聚合物或“施胶剂”。任选地，可以将该聚合物或“施胶剂”在其中不溶的非极性非溶剂加入到该稀

悬浮液中，以引发该聚合物沉淀到分子筛上。“涂底漆”的分子筛可以通过过滤来移去，并通过任何常规方式干燥（例如在真空烘箱内），之后再分散于适合的溶剂中用于流延。该少量的聚合物或“施胶剂”在分子筛表面上提供了初始的薄涂层（即边界层），这将有助于制备与该聚合物基质相容的颗粒。

在一个优选实施方案中，使用所要加入到最终混合基质膜中的总聚合物材料量的大约10％来给分子筛“涂底漆”。将该淤浆搅拌和混合优选大约6－7小时。在混合后，将所要添加的剩余量的聚合物沉积到该淤浆中。分子筛的量和所添加的聚合物的量将决定最终混合基质膜中的“载量”（或固体颗粒浓度）。在不限制本发明的情况下，分子筛的载量优选是大约10到大约60体积%，更优选大约20到大约50体积%。为了获得所需粘度，溶剂中的聚合物溶液浓度优选是大约5到大约25wt%。最后，再次通过任何适当的方式将该淤浆充分搅拌和混合大约12小时。

在将颗粒引入到聚合物薄膜中之前用少量的聚合物将颗粒“涂底漆”的这种技术被认为制备了与该聚合物薄膜更相容的颗粒。还认为这促进了颗粒和聚合物之间的更大亲合力/粘合力，并且可以消除混合基质膜中的缺陷。

所述混合基质膜通常通过流延含有颗粒和所需聚合物的均匀淤浆来形成（如下所述）。该淤浆例如可以使用均化器和/或超声来混合，以最大程度将颗粒分散于聚合物或聚合物溶液中。该流延方法优选通过三步来完成：

（1）将所述溶液浇注于平坦而水平的表面（优选玻璃表面）上；

（2）从该溶液中缓慢且基本上完全蒸发掉溶剂以形成固体膜；和

（3）将该膜干燥。

为了控制膜厚度和面积，优选将所述溶液浇注于金属环模具内。缓慢蒸发溶剂优选通过覆盖该面积并且限制蒸发溶剂的通量来进行。一般，蒸发要大约12小时完成，但取决于所用溶剂，可以更长。优选从该平坦表面上取下固体膜，并将其放入真空烘箱内干燥。真空烘箱

的温度优选设定在大约 50 到大约 110℃（或该溶剂的标准沸点以上大约 50℃），以除去剩余溶剂和退火最终的混合基质膜。

最终干燥的混合基质膜可以进一步在其玻璃化转变温度（Tg）以上退火。该混合基质膜的 Tg 可以通过任何适当的方法（例如差示扫描量热法）来测定。该混合基质膜可以固定在平坦表面上，并放入高温真空烘箱内。真空烘箱（例如 Thermcraft®炉管）内的压力优选为大约 0.01mmHg 到大约 0.10mmHg。优选地，将该系统抽空，直到压力为 0.05mmHg 或更低为止。程控加热程序，使得优选在大约 2－3 小时内温度达到该混合基质膜的 Tg。然后将温度优选升高到 Tg 以上大约 10 到大约 30℃，但最优选大约 20℃，并且在该温度下保持大约 30 分钟到大约 2 小时。在加热周期结束后，在真空下将该混合基质膜冷却到环境温度。

所得混合基质膜是有效从包括所需组分和其它组分的气体混合物中分离一种或多种气体组分的膜材料。在一个非限制性应用实例中，所得膜具有分离二氧化碳与甲烷的能力，可透过这些物质，并且具有足以在工业提纯中使用的强度、耐热性、耐久性和耐溶剂性。

IV. 包括膜的分离系统

所述膜可以采取本领域已知的任何形式，例如中空纤维、管形和其它膜形状。一些其它膜形状包括螺旋卷、褶状物、平片或多边形管。多中空纤维膜管因为它们的相对大的流体接触面积而是优选的。可以通过增加其它管或管曲面来进一步增加接触面积。还可以通过增加流体湍流或旋流改变气流来增加接触。

对平片膜而言，混合基质选择性层的厚度是大约 0.001 到 0.005 英寸，优选大约 0.002 英寸。在非对称中孔纤维形式中，混合基质选择性表层的厚度优选是大约 1,000 到大约 5,000Å。连续聚合物相中的分子筛的载量是大约 10 到大约 60 体积%，更优选大约 20 到大约 50 体积%。

提供良好气体选择性，例如二氧化碳/甲烷选择性的优选的玻璃状

材料往往具有较低渗透性。优选的膜形式因此是整体蒙皮或复合非对称性中空纤维，这能够提供非常薄的选择性表层和高填充密度，从而促进了大的膜面积的利用。还可以使用中空管。

可以使用片材来制造平整的叠层渗透器，它包括交替地被进料-渗余物隔板和渗透物隔板所分隔的许多膜层。这些层可以沿着它们的边缘粘合，以确定独立的进料-渗余物区和渗透物区。这类设备在 US 专利 No.5,104,532 中有描述，该专利的内容由此引入供参考。

所述膜可以引入到分离系统中，该分离系统包括穿孔外壳，该穿孔外壳包围一个或多个含有该混合基质膜的内管。所述外壳和内管可以用包装(packing)围绕，以分隔出污染物收集区。

在一种操作方式中，气体混合物经由污染物收集区通过穿孔外壳内的穿孔进入该分离系统。该气体混合物向上通过所述内管。当气体混合物通过内管时，该混合物中的一种或多种组分通过选择性膜从内管渗出并进入污染物收集区。

所述膜可以引入到滤筒（cartridge）内，用于从气体混合物中渗透污染物。污染物可以通过膜渗透出来，而所需的组分继续在膜顶部的外面。所述膜可以在穿孔管内叠置以形成内管，或可以互连成自支撑管。叠层膜元件的每一个可以设计成渗透该气体混合物中的一种或多种组分。例如，一个膜可以设计用于除去二氧化碳，第二个膜用于除去硫化氢，而第三件膜用于除去氮气。所述膜可以不同配置方式叠层以便按不同顺序从气体混合物中除去各种组分。

可以将不同组分脱除到单一污染物收集区中，并一起处理，或者它们可以脱除到不同的区中。取决于特定应用，所述膜可以按串联或并联构型或它们的组合布置。

所述膜可以用常规取回技术例如绳索、盘管或泵送来取出和替换。除了替换外，所述膜元件可以通过泵送气体、液体、洗涤剂或其它材料通过该膜来原位清洗，以除去在膜表面上积聚的材料。

取决于特定应用，包括本文所述的膜的气体分离系统可以具有不同长度。所述气体混合物可以遵循内向外的流路流过这些膜，其中该

混合物流入到膜管的内部，所要除去的组分从该管渗透出来。或者，所述气体混合物可以遵循外向内的流路流过该膜。

为了防止或减少可能破坏的液体或颗粒污染物和膜之间的接触，可以使流动的气体混合物在外管内旋转或打漩。该旋转可以按任何已知的方式来获得，例如使用一个或多个螺旋形偏转装置。可以提供排气口来除去和/或取样从气体混合物中除去的组分。

V. 提纯方法

含有所要分离的气体（例如二氧化碳和甲烷）的混合物可以通过经由混合基质膜（例如按任何以上构型）的气相方法来富集。

优选的富集所述混合物的条件包括使用大约 25－200℃的温度和大约 50-5,000psia 的压力。这些条件可以根据原料流使用常规实验来改变。

其它气体混合物可以用以上任何构型的混合基质膜提纯。例如，应用包括富集空气中的氮气或氧气，从甲烷料流中除去氮气或氢气，或从合成气料流中除去一氧化碳。所述混合基质膜还可以用于从炼油料流和其它工艺料流（例如来自链烷烃的催化脱氢中的脱氢反应流出物的工艺料流）中分离氢气。一般，所述混合基质膜可以在采用例如包括氢、氮、甲烷、二氧化碳、一氧化碳、氩和氧的气体混合物的任何分离方法中使用。还有，所述膜可以用于分离乙烯和乙烷以及分离丙烯和丙烷。可以分离的气体是具有允许分子筛通过的动力学直径的那些。气体分子的动力学直径（本文还称为“分子尺寸”）是公知的，分子筛中的空隙的动力学直径也是公知的，例如在 D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Wiley (1974)中有描述，该文献的内容由此引入供参考。

VI. 膜评价

平坦的混合基质膜的渗透性测量可以使用测压法或等容法来进行。用于在致密而平坦的聚合物薄膜上进行渗透性测量的装置在

O'Brien 等人，*J. Membrane Sci.*，29，229(1986)和 Costello 等人，*Ind. Eng. Chem. Res.*，31，2708(1992)中有描述，这些文献的内容由此引入供参考。所述渗透系统包括含有上游和下游用的两个容量接收器(receiver volume)的恒温室，膜池，下游用的 MKS Baratron® 绝对压力转换器（0－10 托或 0－100 托范围），上游用的模拟或数字高压计（0－1000psia），焊接不锈钢管，Nupro®波纹管密封阀和 Cajon VCR®金属面密封连接。所述恒温室的温度可以调节，用于在 25-75℃的范围内进行渗透测量。

图 1 示出了渗透试验装置的示意图，其中 1 是加热室，2 是供气筒，3 是真空泵，4 是进料容量接受器，5 是渗透物容量接收器，6 是压力转换器，7 是膜池，8 是恒温控制加热器，9 是风扇和 10 是压力计。

平坦的膜可以用具有用于透过该膜的圆形、预切割的、暴露区域的粘合铝罩遮盖。还采用在膜和铝罩之间的界面处施用 5 分钟环氧树脂来防止粘合铝罩和膜之间的非选择性气流。测定膜厚度（用高分辨率测微计）和膜渗透表面积（通过图像扫描和面积计算软件）。

在将所述环氧树脂干燥大约 12 到大约 24 小时后，可以将遮盖的膜放入到渗透池内和渗透系统内。将该渗透系统的上游和下游段都抽空大约 24 到 48 小时，以除去（“脱气”）吸附到该膜内的任何气体或蒸汽。膜的渗透试验可以通过用所需气体（纯气体或气体混合物）在所需压力下加压上游来进行。渗透速率可以使用已知的下游（渗透物）容量由 MKS Baratron®绝对压力转换器随时间的压力升高来测定。压力升高数据用高精度数据采集硬件/软件取对数（或者，用速度调节的带状图记录器绘图）。当测试气体混合物进料时，渗透物料流用气相色谱法分析以测定组成。按照既定气体的渗透试验，在下一气体的渗透试验之前用一整夜对上游和下游段两者进行评价。

可以制订一个试验来证明适当和成功地制备了可生产具有增强渗透性能的混合基质膜的分子筛。该试验包括使用试验聚合物和规定载量的分子筛颗粒制备样品混合基质膜，以及与没有添加分子筛的相同试验聚合物的膜（即由纯聚合物制备的膜）比较 CO_2/CH_4 渗透选择性。该试验在

35℃和 50psia 的跨由纯聚合物制备的膜的压差下进行。CO_2/CH_4渗透选择性通过求得 CO_2的渗透性与 CH_4的渗透性的比率来测定。

气体渗透剂“i”的渗透性是通过该膜的该组分的压力-和厚度-标称化通量，用以下表达式定义:

$$P_i = \frac{N_i \cdot l}{\Delta p_i}$$

其中 P_i是组分 i 的渗透性，1 是膜层的厚度，N_i是通过该膜的组分 i 的通量（每单位膜面积的体积流量），以及Δp_i是组分 i 的分压驱动力（上游与下游之间的分压差）。渗透性常用惯用的单位 Barrer 来表示（1Barrer = 10^{-10} cm^3(STP) ·cm /cm^2 ·s·cm Hg）。渗透性测量可以使用测压法或等容法来进行。用于进行膜渗透测量的装置在 O'Brien 等人，*J. Membrane Sci.*，29，229(1986)和 Costello 等人，*Ind. Eng. Chem. Res.*，31，2708(1992)中有描述，这些文献的内容由此引入供参考。

纯气体 CO_2和 CH_4或气体混合物（例如 10%CO_2/90%CH_4）的渗透试验用混合基质膜进行。该混合基质膜采用大约 50psia 的上游压力和真空下游用每一种气体单独测试。在渗透系统内保持大约 35℃的温度。纯气体 CO_2和 CH_4或气体混合物（例如 10%CO_2/90%CH_4）的类似渗透试验用所制备的没有添加分子筛颗粒的相同试验聚合物的膜来进行。为了证明用本文所述的方法适当地生产和制备了分子筛颗粒，该混合基质膜应该表现出比单独的试验聚合物膜的 CO_2/CH_4渗透性增高 30%或更多的 CO_2/CH_4渗透性，并且选择性的任何降低相比于纯聚合物膜不超过 10%。

虽然以上试验就混合基质膜的 CO_2和 CH_4渗透性和选择性进行，但本发明涵盖了使用含有中孔颗粒的混合基质膜进行任何流体分离的方法。

VII. 实施例

实施例 1: 中孔 SSZ-13 颗粒的合成

根据 US 专利 No.4,544,538,用 N,N,N-三甲基-1-金刚烷铵阳离子作为结晶模板或结构导向剂来制备具有高的中孔隙率的 SSZ-13 颗粒。

二氧化硅源是 HiSil 233（PPG），氧化铝源 Reheis F-2000。试剂摩尔比如下所示：

$SiO_2/Al_2O_3 = 37$

$OH^-/SiO_2 = 0.38$

$Na^+/SiO_2 = 0.20$

有机物/$SiO_2 = 0.18$

$H_2O/SiO_2 = 17$

结晶通过在 160℃下搅拌 6 天来进行。在过滤、洗涤和煅烧之后，产物具有 0.494cc STP/g 的总孔体积，0.295cc STP/g 的微孔体积和 0.199cc STP/g 的中孔体积。微孔分析根据 ASTM D4365-95 进行，而“中孔体积”被定义为总孔体积和微孔体积之间的差。

对比例 A：非中孔 SSZ-13 颗粒的合成

类似于实施例 1 按以下试剂摩尔比制备另一 SSZ-13。

$SiO_2/Al_2O_3 = 39$

$OH^-/SiO_2 = 0.41$

$Na^+/SiO_2 = 0.21$

有机物/$SiO_2 = 0.21$

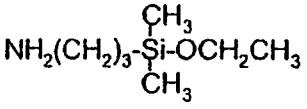
$H_2O/SiO_2 = 50$

在该情况下，SiO_2 源是 Cab-o-Sil M-5（Cabot）。结晶通过在 160℃下搅拌 6 天来进行。在过滤、洗涤和煅烧之后，产物具有 0.372cc STP/g 的总孔体积，0.299cc STP/g 的微孔体积和 0.073cc STP/g 的中孔体积。微孔分析根据 ASTM D4365-95 进行，而“中孔体积”被定义为总孔体积和微孔体积之间的差。

实施例 2：混合基质膜的制备

使用 SSZ-13 沸石颗粒作为分散相制备混合基质膜。在聚合物中分散之前，首先用硅烷偶联剂表面改性 SSZ-13 沸石颗粒。所使用的硅烷偶联剂是 3-氨基丙基二甲基乙氧基硅烷（APDMES），并且具有以下化

学结构:



硅烷化程序如下进行。制备异丙醇（ACS 合格等级）和蒸馏水的比率（体积）为 95:5 的 200mL 溶液。在独立的 500mL 容器内，将 4.0g 的硅烷偶联剂（3-氨基丙基二甲基乙氧基硅烷或 APDMES）加入到 2g 的 SSZ-13 沸石中。将第一步制备的异丙醇溶液加入到该 500mL 容器内，形成淤浆。SSZ-13/APDMES/异丙醇/水淤浆用超声变幅杆（ultrasonic horn）（Sonics and Materials）按 5 分钟间隔（5 分钟超声处理，随后 5 分钟停止）超声处理，共计 30 分钟超声处理/30 分钟停止时间。

在超声处理之后，将淤浆在高速下（~9000rpm）离心 1 小时，在底部留下了沉淀的固体，在顶部留下了异丙醇/水液体混合物。一旦离心结束，滗析异丙醇/水液体，留下了底部的沉淀固体（APDMES-硅烷化 SSZ-13）。将 100mL 的新鲜异丙醇加入到沉淀固体中，形成了淤浆，根据以上第三步将该淤浆超声处理 1 小时（30 分钟超声处理/30 分钟停止）。在超声处理后，将该淤浆在高速下（~9,000rpm）离心 1 小时，留下了在底部的沉淀固体（APDMES-硅烷化 SSZ-13）和顶部的异丙醇液体。用另外 2 个等份的异丙醇重复以上离心程序。将该 APDMES-硅烷化 SSZ-13 从容器刮除到铝箔衬里的陪替氏培养皿内，在真空烘箱中于 150℃下干燥过夜。留置分子筛直至准备引入到薄膜中为止。

按以下步骤形成在 Ultem® 1000 聚合物基质内含有 18wt%APDMES-硅烷化 SSZ-13 分子筛的混合基质膜。将总共 0.250g 的 APDMES-硅烷化 SSZ-13 颗粒（由以上硅烷化制备）加入到含有大约 5mL 的 CH_2Cl_2 溶剂的 40mL 管形瓶内。将淤浆中的颗粒用高强度超声变幅杆（VibraCell™, Sonics & Materials, Inc.）在管形瓶内超声处理大约 2 分钟。用机械振荡器将该淤浆充分搅拌和混合大约 1 小时。将总共 0.125g 的干燥 Ultem® 1000 聚合物加入到管形瓶内的淤浆中。用机

械振荡器将该管形瓶充分混合大约 2 小时。接下来，将 1.00g 的干燥 Ultem® 1000 聚合物加入到该淤浆溶液中，以形成具有 18wt%载量的 APDMES-硅烷化 SSZ-13 颗粒的溶液。用机械振荡器将该管形瓶再次充分混合大约 16 小时。设置一个可封闭的塑料手套袋(Instruments for Research and Industry®, Cheltenham, PA)，用大约 200mL 的 CH_2Cl_2 溶剂接近饱和。将 Ultem/APDMES-硅烷化 SSZ-13 淤浆溶液倾注于置于塑料手套袋内的平坦、清洁、水平的流平玻璃表面上。该接近饱和的环境减慢了 CH_2Cl_2 的蒸发。

使用流延刀/刮刀来刮涂或“流延”所述溶液，形成均匀厚度的湿膜。所得液体薄膜用倒置玻璃盖盘覆盖，以进一步减慢蒸发和防止接触灰尘等。来自聚合物薄膜中的 CH_2Cl_2 溶剂在大约 12 小时期间内缓慢蒸发。从该玻璃基材上取下测量厚度为大约 35 微米的干燥薄膜。将所得混合基质膜在真空烘箱内在 150℃下干燥大约 12 小时。

实施例 3: 使用中孔 SSZ-13 颗粒制备混合基质膜

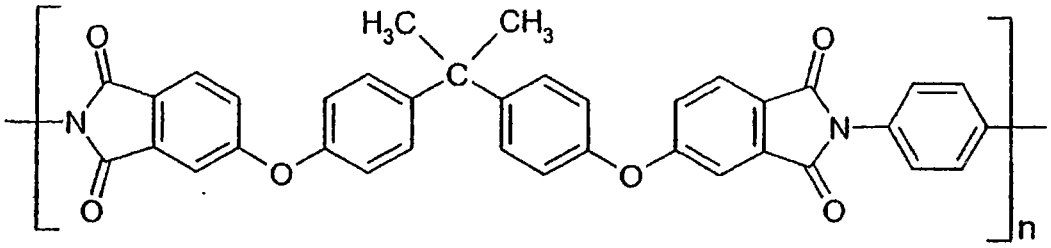
用由实施例 1 制备的中孔 SSZ-13 颗粒来制备混合基质膜。如实施例 2 所述，在分散到 Ultem® 1000 聚合物基质相中之前，这些中孔 SSZ-13 颗粒首先用 APDMES 硅烷化。该混合基质膜在 Ultem® 1000 基质内含有 18wt% APDMES-硅烷化中孔 SSZ-13 颗粒，并且以与实施例 2 相同的方式制备。

对比例 B: 用非中孔 SSZ-13 颗粒制备 Ultem 混合基质膜

用由对比例 A 制备的非中孔 SSZ-13 颗粒来制备混合基质膜。如实施例 2 所述，在分散到 Ultem® 1000 聚合物基质相中之前，这些非中孔 SSZ-13 颗粒首先用 APDMES 硅烷化。该混合基质膜在 Ultem® 1000 基质内含有 18wt% APDMES-硅烷化非中孔 SSZ-13 颗粒，并且以与实施例 2 相同的方式制备。

对比例 C: Ultem® 1000 的纯聚合物膜的制备

Ultem® 1000 是聚醚酰亚胺，从印第安纳州 Mount Vernon 的 General Electric Plastics 市购。下面示出了它的化学结构:



通过溶液流延形成纯 Ultem® 1000 膜。首先将 Ultem® 1000 在真空烘箱内在 110℃下干燥一整夜。接下来，将 0.55g 的干燥 Ultem® 1000 聚合物加入到 40mL 管形瓶内的 5mL CH_2Cl_2 溶剂中。用机械振荡器将该管形瓶充分搅拌和混合大约 1 小时，以确保该聚合物溶于溶液中。将该聚合物溶液倾注于置于控制环境内（例如塑料手套袋）的平坦、清洁、水平的流平玻璃表面上。使用流延刀/刮刀来刮涂或“流延”该溶液，形成均匀厚度的湿膜。将该液体薄膜用倒置玻璃盖盘覆盖，以减慢蒸发和防止接触灰尘等。来自聚合物薄膜中的溶剂在大约 12 小时期间内缓慢蒸发。从玻璃基材上取下测量厚度为大约 30 微米的干燥薄膜。将所得纯 Ultem® 1000 膜在真空烘箱内在 150℃下干燥大约 12 小时。

采用在前面的“膜评价”部分中所述的装置和程序来测定 Ultem® 1000 纯聚合物膜的渗透性能。在渗透试验期间，使用含有 10% CO_2/90% CH_4 的气体混合物作为进料气。纯 Ultem® 1000 膜的上游或进料侧在 50psia 的压力下接触该气体混合物。纯 Ultem® 1000 膜的下游或渗透物侧保持在真空下，导致 50psia 的跨该纯 Ultem® 1000 膜的压差驱动力。在渗透系统保持在 35℃的恒温的情况下，用压力升高法测定通过该膜的气体的渗透速率，用气相色谱法（HP6890）分析渗透气体的组成。在表 2 中示出各种气体渗透性和气体之间的总选择性的结果。

表 2

纯 Ultem® 1000 膜

气体组分	渗透性（$10^{-10}cm^3(STP)\cdot cm/cm^2\cdot s\cdot cm\ Hg$）	选择性
CH_4	0.038	CO_2/CH_4=39.2
CO_2	1.49	

从表 2 中的渗透性值可以看出，在 35℃下纯 Ultem® 1000 膜的 CO_2/CH_4 渗透性比率（选择性）是 39.2。

实施例 4：使用中孔和非中孔 SSZ-13 颗粒的混合基质膜的渗透试验

通过渗透试验评价由实施例 3 和对比例 B 的 Ultem® 1000-SSZ-13 混合基质膜（18wt%SSZ-13）获得的试样切片。实施例 3 采用 APDMES-硅烷化中孔 SSZ-13 沸石颗粒，而对比例 B 采用 APDMES-硅烷化非中孔 SSZ-13 沸石颗粒。将每一实施例的试样切片切割为适当大小和尺寸，并将其用于渗透试验池中（如在“膜评价”部分中所述）来测定含有 10 % CO_2/90 % CH_4 的混合气体混合物的渗透性和分离系数。Ultem® 1000-SSZ-13 混合基质膜的上游侧在 50psia 的压力下接触该气体混合物。Ultem® 1000-SSZ-13 混合基质膜的下游侧保持在真空下，导致 50psia 的跨该 Ultem® 1000-SSZ-13 混合基质膜的压差驱动力。在渗透系统保持在 35℃的恒温的情况下，用压力升高法测定通过该膜的气体的渗透速率，用气相色谱法（HP6890）分析渗透气体的组成。在表 3 中示出了这些 Ultem® 1000-SSZ-13 混合基质膜的 CO_2 气体渗透性和总 CO_2/CH_4 选择性的结果。将该数据与针对对比例 C 的纯 Ultem® 1000 膜评价的那些结果进行比较。

表 3

Ultem® 1000-SSZ-13 混合基质膜

（中孔对非中孔 SSZ-13）

膜	CO_2渗透性 ($10^{-10}cm^3(STP)\cdot cm/cm^2\cdot s\cdot cm\ Hg$)	选择性 CO_2/CH_4	所用 SSZ-13 分子筛的中孔体积 (cc STP/g)
纯 Ultem® 1000（对比例 C）	1.49	39.2	-
Ultem® 1000-SSZ-13（中孔 SSZ-13，18wt%）混合基质膜（实施例 3）	5.01	46.8	0.199
Ultem® 1000-SSZ-13（非中孔 SSZ-13，18wt%）混合基质膜（对比例 B）	1.67	38.7	0.073

与对比例 C 的纯 Ultem® 薄膜的相应值比较，Ultem® 1000-SSZ-13（使用中孔 SSZ-13）混合基质膜显示出高 20% 的 CO_2/CH_4选择性和高 236% 的 CO_2渗透性。因此，该混合基质膜表现了混合基质效应。添加这些 APDMES-硅烷化中孔 SSZ-13 沸石颗粒为该混合基质膜提供了超过该纯聚合物膜的有益的性能提高。

相反，Ultem® 1000-SSZ-13 混合基质膜（使用非中孔 SSZ-13 颗粒）的 CO_2/CH_4渗透性比率（选择性）为 38.7。对该混合基质膜没有发现混合基质效应或选择性提高，因为该 CO_2/CH_4选择性与在对比例 C 中对纯 Ultem® 1000 聚合物膜所测定的值（CO_2/CH_4选择性 39.2）相比没有提高。此外，该 Ultem® 1000-SSZ-13 混合基质膜的 CO_2渗透性仅仅比对比例 C 的纯 Ultem® 膜的相应 CO_2渗透性高 12%。这些性能结果与使用中孔 SSZ-13 颗粒的 Ultem® 1000-SSZ-13 混合基质膜（实施例 3）的提高的分离性能相反。

因此，添加高的中孔隙率（定义为高于 0.1ccSTP/g）分子筛颗粒为该混合基质膜提供了超过由纯聚合物制备的膜的有益且显著的渗透性提高。此外，渗透性或生产率的提高显著高于引入“低”的中孔隙率分子筛颗粒的膜。

实施例 5：中孔 CVX-7 颗粒的合成

根据以下工序合成具有 ERI 骨架结构的硅铝磷酸盐分子筛 CVX-7。首先，在强力搅拌下，将 634g 的研磨至 100(US)目的异丙醇铝(Chattem Chemical, Inc.) 加入到 1,600g 的去离子水中。将该混合物搅拌 2 小时。接下来，在强力搅拌下，将 352g 的正磷酸(85wt%水溶液，EMS)缓慢加入到该异丙醇铝/水混合物中。将所得混合物强烈共混 30 分钟。

在下一步中，在搅拌下将 31.2g 的胶态二氧化硅 LUDOX AS-30(Du Pont)加入到该混合物中，随后添加 64.8g 的 48wt%氢氟酸(Baker)。将所得混合物搅拌 1 小时。最后，将 155g 的环己基胺(Aldrich)加入到该混合物中，随后搅拌 30 分钟。该制剂用 7g 按制备原样(as-made)的 SAPO-17 接种。该材料根据 US 专利 No.4,440,871 制备。最终混合物的 pH 为 4.8。将 2,000g 的该混合物转移到一个 1 加仑不锈钢套筒内，将该套筒放入到搅拌反应器中。该材料在 200℃和 150rpm 搅拌下合成 42 小时。

产物混合物的 pH 为 7.1。通过真空过滤和随后用 1.5 加仑的 HCl/甲醇溶液(1 份甲醇比 5 份的 0.05M HCl)洗涤和用 2 加仑的水冲洗来从母液中分离出产物。将产物在室温下干燥过夜。此后，产物用以 1℃/分钟的速度从室温升高至 630℃的温度煅烧。将该混合物在 630℃下保持 6 小时，然后使之冷却到室温。所得产物的 PXRD 图形属于毛沸石型材料。该产物具有 0.1 的二氧化硅与氧化铝的摩尔比，通过 ICP 整体元素分析来测定。

用来自该批料的 CVX-7 沸石颗粒进行微孔分析(ASTM D4365-95)。结果在表 4 中示出。

表 4

CVX-7 的微孔分析 (ASTM D4365-95)

	CVX-7	中孔体积 (cc STP/g)
微孔体积 (cc STP/g)	0.199	0.105
总孔体积 (cc STP/g)	0.304	

来自该批料的 CVX-7 颗粒表现了高度的(定义为大于 0.1cc STP/g)的中孔隙率。

实施例 6：使用中孔 CVX-7 颗粒的混合基质膜的制备

使用实施例 5 合成的中孔 CVX-7 颗粒作为分散相制备混合基质膜。如前所述，使用如对比例 C 所述的 Ultem® 1000 作为混合基质膜中的聚合物连续基质相。制备在 Ultem® 1000 基质内含有 18wt% CVX-7 颗粒的混合基质膜。然而，这些 CVX-7 分子筛颗粒具有较低的二氧化硅与氧化铝摩尔比（0.1），是非硅烷化的；因此，它们不需要硅烷偶联剂来获得显著的混合基质效应。它们按“合成原样”使用，无需用任何硅烷偶联剂进一步表面改性。相反，SSZ-13 分子筛具有高二氧化硅与氧化铝比率，在没有硅烷化的情况下没有提供令人满意的混合基质效应。

按下列步骤形成 Ultem® 1000-CVX-7 混合基质膜。首先，将 0.250g 的非硅烷化 CVX-7 颗粒加入到含有约 5mL CH_2Cl_2 溶剂的 40mL 管形瓶内，以产生淤浆。在管形瓶内用高强度超声变幅杆（VibraCell™，Sonics & Materials，Inc.）将该淤浆中的颗粒超声处理大约 2 分钟。在机械振荡器上将该淤浆充分搅拌和混合大约 1 小时。将 0.160g 的干燥 Ultem® 1000 聚合物加入到管形瓶内的淤浆中。然后在机械振荡器上将该管形瓶充分混合大约 2 小时。将 1.003g 的干燥 Ultem® 1000 聚合物加入到该淤浆溶液中，以形成具有 18wt%载量的非硅烷化 CVX-7 颗粒的溶液。在机械振荡器上将该管形瓶再次充分混合大约 16 小时。设置一个可封闭的塑料手套袋（Instruments for Research and Industry®，Cheltenham，PA），用大约 200mL 的 CH_2Cl_2 溶剂接近饱和。

将 Ultem/非硅烷化 CVX-7 淤浆溶液倾注于置于塑料手套袋内的平坦、清洁、水平的流平玻璃表面上。该接近饱和的环境减慢了 CH_2Cl_2 的蒸发。使用流延刀/刮刀来刮涂或“流延”该溶液，形成均匀厚度的湿膜。所得液体薄膜用倒置玻璃盖盘覆盖，以进一步减慢蒸发和防止接触灰尘等。来自聚合物薄膜中的 CH_2Cl_2 溶剂在大约 12 小时期间内缓慢蒸发。从该玻璃基材上取下测量厚度为大约 35 微米的干燥薄膜。将所得混合基质膜在真空烘箱内在 150℃下干燥大约 12 小时。

实施例 7：使用中孔 CVX-7 颗粒的混合基质膜的渗透试验

通过渗透试验评价由实施例 6 的 Ultem® 1000-CVX-7 混合基质膜（18wt%中孔 CVX-7）获得的试样切片。将该试样切片切割为适当大小和尺寸，并将其用于渗透试验池中（如在“膜评价”部分中所述）来测定含有 10% CO_2/90% CH_4 的混合气体混合物的渗透性和分离系数。Ultem® 1000-CVX-7 混合基质膜的上游侧在 50psia 的压力下接触该气体混合物。该混合基质膜的下游侧保持在真空下，导致 50psia 的跨该混合基质膜的压差驱动力。在渗透系统保持在 35℃的恒温的情况下，用压力升高法测定通过该膜的气体的渗透速率，用气相色谱法（HP6890）分析渗透气体的组成。在表 5 中示出了这些混合基质膜的 CO_2 气体渗透性和总 CO_2/CH_4 选择性的结果。将该数据与针对对比例 C 的纯 Ultem® 1000 膜评价的那些结果进行比较。

表 5

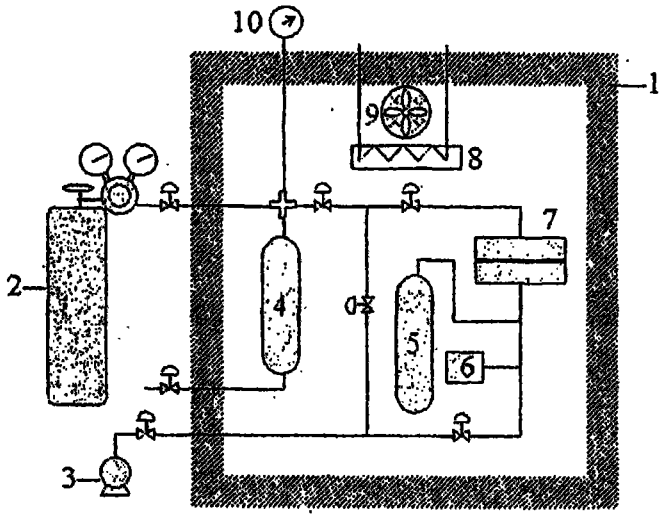
Ultem® 1000-CVX-7（中孔 CVX）混合基质膜

膜	CO_2 渗透性 (10^{-10} cm^3(STP) ·cm /cm^2·s·cm Hg)	选择性 CO_2/CH_4	所用 CVX-7 分子筛的中孔体积 (cc STP/g)
纯 Ultem® 1000(对比例 C)	1.49	39.2	-
Ultem® 1000-CVX-7（中孔 CVX-7 颗粒，18wt%）混合基质膜（实施例 6）	3.08	62.9	0.105

Ultem® 1000-CVX-7 混合基质膜的 CO_2/CH_4 渗透性比率（选择性）为 62.9。Ultem® 1000-CVX-7 混合基质膜的 CO_2/CH_4 选择性和 CO_2 渗透性与对纯 Ultem® 1000 薄膜所测定的值（在对比例 C 中检测）相比有所提高。因此，该混合基质膜表现了混合基质效应。与纯 Ultem® 1000 薄膜的相应值比较，该含有 18wt%中孔 CVX-T 颗粒的 Ultem® 1000-CVX-7 混合基质膜具有高 60% 的 CO_2/CH_4 选择性和高 107% 的 CO_2 渗透性。添加这些非硅烷化中孔 CVX-7 颗粒为该混合基质膜提供了超过该纯聚合物膜的有益的性能提高。因此，与添加具有低的中孔隙率的分子筛颗粒相比，添加高的中孔隙率（定义为高于 0.1ccSTP/g）分子筛颗粒为该混合基质膜提供了超过纯聚合物膜的有益且显著的渗透

性提高。

虽然在以上说明书中描述了本发明的某些优选实施方案，以及为了说明的目的给出了许多细节，但本领域的技术人员所显而易见的是，很容易对本发明做出调整，本文所述的某些其它细节可以显著改变而不偏离本发明的基本原理。例如，虽然实施例描述了 CO_2 和 CH_4 气体分离，但本发明涵盖了用于任何流体分离的含有中孔颗粒的混合基质膜以及制备和使用含有中孔颗粒的混合基质膜的方法。



平膜气体渗透装置的示意图

图1