



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110121387 B

(45) 授权公告日 2022. 04. 29

(21) 申请号 201780064719.3

(22) 申请日 2017.10.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110121387 A

(43) 申请公布日 2019.08.13

(30) 优先权数据
15/299,880 2016.10.21 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.04.19

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/056951 2017.10.17

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/075494 EN 2018.04.26

(73) 专利权人 PPG工业俄亥俄公司
地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 郭群晖 J·C·彼得斯

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038
代理人 冯奕

(51) Int.Cl.
B01D 63/14 (2006.01)
C02F 101/32 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 103611437 A, 2014.03.05
CN 105722584 A, 2016.06.29
US 2014246356 A1, 2014.09.04
CN 103987448 A, 2014.08.13
CN 103958038 A, 2014.07.30

审查员 孙瑞娟

权利要求书1页 说明书19页 附图1页

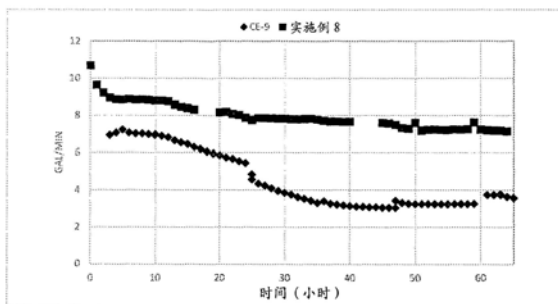
(54) 发明名称

使用具有过滤和吸附性能的微孔材料的烃废物流净化方法

(57) 摘要

本发明涉及处理含烃废物流来形成含烃保留物和含水渗透物(其基本上没有烃)的方法。该方法包括将该含烃废物流送过微孔膜来产生含烃保留物和含水渗透物。该膜包含基本上疏水性的聚合物基质和分布遍及基质的基本上亲水性的精细分散的颗粒填料。该聚合物基质具有体积平均直径小于1.0微米的孔,和至少50%的孔的平均直径小于0.35微米。

实施例 8 和 CE-9 之间的料筒渗透物速率比较



1. 一种处理包含0.1-1.0重量%的烃的含烃废物流以形成基本上没有烃的含水渗透物和含烃保留物的方法，
其中所述方法包含将含烃废物流送过微孔膜以产生含水渗透物和含烃保留物，
其中所述膜包含基本上疏水性的聚合物基质和分布遍及所述基质的基本上亲水性的精细分散的颗粒填料，其中所述聚合物基质具有体积平均直径小于1.0微米的孔，和
其中至少70%的孔的平均直径小于0.35微米。
2. 权利要求1的方法，其中所述膜包含至少35体积%的互连孔的网络，所述孔在整个膜中连通。
3. 权利要求1的方法，其中所述膜处于片材形式。
4. 权利要求1的方法，其中所述聚合物基质具有体积平均直径为0.03-0.5微米的孔。
5. 权利要求1的方法，其中所述精细分散的颗粒填料包含选自下面的无机填料材料：二氧化硅、氧化铝、氧化钙、氧化锌、氧化镁、氧化钛、氧化锆及其混合物。
6. 权利要求5的方法，其中所述精细分散的颗粒填料包含二氧化硅。
7. 权利要求6的方法，其中所述精细分散的颗粒填料包含沉淀二氧化硅，其在该聚合物基质中的存在量是10-90重量%。
8. 权利要求1的方法，其中所述聚合物基质包含聚烯烃。
9. 权利要求1的方法，其中所述填料的表面已经用这样的官能团进行了改性，所述官能团与流体流中的一种或多种材料反应或者吸附该一种或多种材料。
10. 权利要求9的方法，其中所述填料的表面已经用亲水性官能团进行了改性。
11. 权利要求1的方法，其中所述含烃废物流包含0.2-0.75重量%的烃。
12. 权利要求1的方法，其中所述含水渗透物包含小于百万分之50份的烃。
13. 权利要求1的方法，其中所述的膜封装在过滤器组件中。
14. 权利要求13的方法，其中所述过滤器组件选自褶状过滤器和螺旋错流过滤器。

使用具有过滤和吸附性能的微孔材料的烃废物流净化方法

[0001] 交叉参考的相关申请

[0002] 本申请要求2016年10月21日提交的美国部分继续实用新型专利申请No. 15/299880的权益,其在此以其全部引入作为参考。

发明领域

[0003] 本发明涉及使用具有过滤和吸附性能的微孔材料的含烃废物流净化方法。

[0004] 发明背景

[0005] 根据美国能源部,每年在美国有210亿加仑的附产的水由油气井中抽出。来自于井的天然“油”实际上是油/水/气的多相流体。通常,每个烃井和井流出物中都存在全部三种流体。

[0006] 因为它的价值和因为环境考虑,油需要与这种流出物分离。这通常是通过在大的槽中重力沉降来进行的,这需要资金和大的空间,而大空间并非总是能够现场获得。气体容易在机械分离器中分离或者通过在存储容器中降压来分离。在重油和许多乳化流体体系的情况下,通过加热掉轻质馏分和根本性搅动它们的分子结构将粗流体加热以改变油和水的密度,从而使这些流体能够更容易分离。水因此是副产物。

[0007] 虽然附产的水是常见的,但是它是一种有害废物,对操作者而言是很大的负担,并且必须处置掉,这有时候是困难的。传统上可以送到小沟或者木桶中的水现在必须用管道送到非常大的存储容器中。在离岸位置,那些容器连接到水线以上部分或者通过软管挂到旧的、改装过的存储船上。将这种废水存储数日以分离油和水。所形成的含水产物仍然包含一些油和其他可能的污染物。这种程序不仅是昂贵的,而且它是耗时的、危险的和耗能的。在离岸海底环境中,储水容器是不可行的。

[0008] 目前的水线以上的水-油分离方法是很慢的,环境不友好的并且在加热中消耗了大量的能量。最终的残留水必须处置掉,不能直接排放到海洋中。所存储的水经常必须用化学品处理来降低相表面张力和引起分离,这产生了来自于化学品处置和可能的溢漏的额外风险。所产生的离岸水的体积可能处于每天每个井数千桶的量级。处理设施通常是正在生产的占用空间的很大部分。附产的水经常重新注入地下,因为水线以上存储是非同小可的问题。在任何处置之前,充分除去可疑的化学品和残油是管理机构例如美国环保局(EPA)所关心的过程。

[0009] 在海底作业中,如上所述,不存在可用于工业的大体积水存储选项。分离是很低效的:大量的油包水在海底分离后保留在溶液中,形成低效的分离和最终低的烃回收率。更关键地,因为缺乏足够的驻留时间,油在水中的浓度很高(在5%的范围),这将导致原油与所生产的水一起注入处置井中。因而,该处置区最后会堵塞,并且因为要额外的处置而变得低效。此外,泵入处置区中的水包油对于作业公司和获得税费的联邦政府二者来说都是产品和利润的损失。

[0010] 令人期望的是提供一种简单的,不昂贵的技术,其能够克服前述不足。这样的技术可以节约数十亿美元的工业运行和维护成本,并且增加利润和节约空间。此外,该方法可以

消除许多的环境问题。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明涉及一种处理包含大于0且高到2重量%的烃的含烃废物流以形成含水渗透物(其基本上没有烃)和含烃保留物的方法,其中该方法包含将含烃废物流送过微孔膜以产生含水渗透物和含烃保留物。该膜包含基本上疏水性的聚合物基质和分布遍及所述基质的基本上亲水性的精细分散的颗粒填料。该聚合物基质具有体积平均直径小于1.0 微米的孔,并且至少50%的孔的平均直径小于0.35微米。

附图说明

[0013] 图1是本文中公开的实验料筒(实施例8)和对比料筒(CE-9)的料筒渗透物速率的图。

[0014] 图2是本文中公开的实验料筒(实施例8)和对比料筒(CE-9)的渗透物中的油浓度的图。

[0015] 发明详述

[0016] 除了任何操作实施例或者另有指示之处外,表示说明书和权利要求中表达成分的量、反应条件等的全部数字被理解为在全部的情况中是用术语“大约”修正的。因此,除非有相反的指示,否则下面的说明书和附加的权利要求中阐明的数字参数是近似的,其可以根据本发明所寻求获得的期望的性能而变化。最起码,和并非试图将等同原则的应用限制于权利要求范围,每个数字参数应当至少按照所报告的有效数字的数值和通过使用通常的四舍五入技术来解释。

[0017] 虽然阐明本发明宽的范围的数字范围和参数是近似值,但是在具体实施例中所述的数值是尽可能精确来报告的。但是任何数值本质上包含了由它们各自的测试测量中存在的标准偏差所必然形成的某些误差。

[0018] 同样,应当理解这里所述的任何数字范围意欲包括处于其中的全部的子范围。例如范围“1-10”意欲包括在所述的最小值1和所述的最大值10之间(并包括其)的全部子范围,即,具有等于或者大于1 的最小值和等于或者小于10的最大值。

[0019] 作为本说明书和附加的权利要求中所用的,冠词“一个”、“一种”和“该”包括复数指代物,除非明确和不含糊地限定到一个指代物。

[0020] 本文所提出的本发明的每个不同实施方案和实施例被理解为对于本发明的范围是非限定性的。

[0021] 如下面的说明书和权利要求中所用的,下面的术语具有下面所示的含义。

[0022] 用“聚合物”表示包括均聚物和共聚物,和低聚物的聚合物。用“复合材料”表示两种或者更多种不同材料的组合。

[0023] 作为本文使用的,“由…形成”表示开放含义,例如“包含”所述的语言。同样,“由一系列所述组分形成的”组合物意在表示包含至少这些所述组分的组合物,并且在该组合物形成过程中可以进一步包含其他的未描述的组分。

[0024] 作为本文使用的,术语“聚合的无机材料”表示这样的聚合物材料,其具有基于非碳元素的主链重复单元。更多信息参见James Mark 等人,Inorganic Polymers,Prentice Hall Polymer Science and Engineering Series,(1992) 第5页,将其明确在此引入作为

参考。此外,作为本文使用的,术语“聚合的有机材料”表示合成的聚合物材料,半合成的聚合物材料和天然聚合物材料,其全部具有基于碳的主链重复单元。

[0025] 作为本文使用的,“有机材料”表示含碳的化合物,其中该碳通常键合到自身上和键合到氢上,并且经常也键合到其他元素上,和不包括二元化合物例如碳氧化物,碳化物,二硫化碳等;这样的三元化合物如金属氰化物,金属羰基化物,光气,羰基硫等;和含碳离子化合物例如金属碳酸盐例如碳酸钙和碳酸钠。参见R.Lewis,Sr., Hawley's Condensed Chemical Dictionary (第12版,1993) 第761-762 页,和M.Silberberg,Chemistry The Molecular Nature of Matter and Change (1996) 第586页,将其明确在此引入作为参考。

[0026] 作为本文使用的,术语“无机材料”表示非有机材料的任何材料。

[0027] 作为本文使用的,“热塑性”材料是这样的材料,其当曝露于热时软化,并且当冷却到室温时返回它的初始条件。作为本文使用的,“热固性”材料是这样的材料,其当加热或者固化时不可逆的凝固或者“固化”。

[0028] 作为本文使用的,“微孔材料”或者“微孔片状材料”表示具有互连孔的网络的材料,其中当基于无涂层、无印刷油墨、无浸渍剂和预先键合时,孔的体积平均直径(即平均孔尺寸)是0.001-1.0微米,并且占材料的至少5体积%,如下所述那样。

[0029] 用“塑性体”表示表现出塑性和弹性性能二者的聚合物。

[0030] 用术语“乳液”表示两种液体相的胶体悬浮液,其中一种液滴悬浮在另外一种液体中。在本发明的大部分实施方案中,一种液体是含水液体。这样的乳液可以是不稳定的或者任选地通过表面活性剂或者本领域已知的其他乳液稳定剂来稳定。

[0031] 如上所述,本发明涉及一种处理含烃废物流来形成含烃保留物和含水渗透物(其基本上没有烃)的方法。该方法包含将含烃废物流送过微孔膜以产生含烃保留物和含水渗透物。该膜包含基本上疏水性的聚合物基质和分布遍及所述基质的基本上亲水性的精细分散的颗粒填料,其中所述聚合物基质具有体积平均直径小于1.0微米的孔并且至少25%的孔的平均直径小于0.3微米。

[0032] 如上所述,所述膜包含基本上疏水性的聚合物基质(如下讨论的) 和分布遍及该基质的基本上亲水性的精细分散的颗粒填料。

[0033] 适用于本发明方法的膜典型地包括微孔材料。合适的微孔膜通常包含:

[0034] (a) 聚烯烃基质材料,其存在量是至少2重量%,

[0035] (b) 亲水性的精细分散的微粒状基本上水不溶性的填料,例如以下所述的那些,其遍及基质分布,该填料占微孔材料重量的约10%-约 90%,其中填料与聚烯烃的重量比大于0.3;和

[0036] (c) 至少35体积%的互连孔的网络,其遍及微孔材料地连通。该微孔材料通常通过下面的方法制备:

[0037] (i) 将聚烯烃基质材料(a),填料(b)和加工增塑剂混合,直到获得基本上均匀的混合物;

[0038] (ii) 将该混合物,任选与另外的加工增塑剂一起引入螺杆挤出机的加热筒中和将混合物挤出穿过片材模头以形成连续片材;

[0039] (iii) 将通过模头形成的连续片材向前输送到一对加热的压光机辊,其协同作用以形成厚度小于离开模头的连续片材的连续片材;

[0040] (iv) 任选地在至少一个拉伸方向拉伸该连续片材到高于弹性限度,其中该拉伸在步骤(ii)和/或步骤(iii)期间或者紧随其后进行,但是在步骤(v)之前;

[0041] (v) 将片材送到第一萃取区,在这里所述加工增塑剂通过用有机液体萃取而被充分除去;

[0042] (vi) 将连续片材送到第二萃取区,在这里残留的有机萃取液体通过蒸汽和/或水被充分除去;

[0043] (vii) 将该连续片材送过干燥机来充分除去残留水和其余的残留有机萃取液体;和

[0044] (viii) 任选地在至少一个拉伸方向拉伸该连续片材高于弹性限度,其中该拉伸是在步骤(v)、步骤(vi)和/或步骤(vii)期间或者之后进行以形成微孔材料。

[0045] 应当注意的是虽然聚合物基质材料可以如上所述在膜片材制备中在挤出机中加热和熔融,但是它是未烧结的;即用“烧结”表示这样的步骤,其引起材料例如聚合物或者树脂的各个粒子在固体多孔基质中粘附在一起,而无需分别引入的粘结剂,同时在加热时在很大程度上保持了它们作为离散粒子的各自属性。烧结可以在聚合物粒子上通过在例如150°C温度下在烘箱中加热一定时间来允许粒子彼此粘附而进行,例如至少1小时。相反,本发明方法的膜中所用的聚合物基质材料经历了熔融,以使得在本发明所用膜的制备中不再发生单个聚合物粒子属性的保留。

[0046] 用于所述膜的微孔材料可以包含聚烯烃基质。该聚烯烃基质在该微孔材料中的存在量是至少2重量%。聚烯烃是衍生自至少一种烯属不饱和单体的聚合物。在本发明的某些实施方案中,该基质包含塑性体。例如该基质可以包含衍生自丁烯,己烯和/或辛烯的塑性体。合适的塑性体可以商标名“EXACT”获自ExxonMobil Chemical。

[0047] 该基质可以包含衍生自至少一种烯属不饱和单体的不同的聚合物,其可以用于代替塑性体或者与之组合。例子包括衍生自乙烯,丙烯和/或丁烯的聚合物例如聚乙烯,聚丙烯和聚丁烯。高密度和/或超高分子量聚烯烃例如高密度聚乙烯也是合适的。

[0048] 该聚烯烃基质可以包含乙烯和丁烯的共聚物。

[0049] 超高分子量(UHMW)聚烯烃的非限定性例子可以包括基本上线性的UHMW聚乙烯或者聚丙烯。由于UHMW聚烯烃不是具有无穷大分子量的热固性聚合物,因此它们在技术上被归类为热塑性材料。

[0050] 超高分子量聚丙烯可以包含基本上线性的超高分子量全同立构聚丙烯。通常,这样的聚合物的全同立构度是至少95%,例如至少98%。

[0051] 虽然对于UHMW聚乙烯的特性粘度的上限没有特别限制,但是在一种非限定性例子中,该特性粘度可以是18-39分升/克,例如18-32分升/克。虽然对于UHMW聚丙烯的特性粘度的上限没有特别限制,但是在一种非限定性例子中,该特性粘度可以是6-18分升/克,例如7-16分升/克。

[0052] 在本发明中,特性粘度是通过将UHMW聚烯烃的几种稀溶液的比浓粘度或者比浓对数粘度(inherent viscosities)外推到0浓度来测定的,其中溶剂是新蒸馏的十氢化萘,向其中已经加入了0.2重量%的3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸新戊烷四酯[CAS注册号No.6683-19-8]。UHMW聚烯烃的比浓粘度或者比浓对数粘度是由在135°C使用Ubbelohde No.1粘度计根据ASTM D4020-81的通用程序(除了使用不同浓度的几种稀溶液之外)所获得

的相对粘度来确定的。

[0053] UHMW聚乙烯的名义分子量经验上根据下面的等式与该聚合物的特性粘度相关：

$$[0054] \quad M=5.37 \times 10^4 [\eta]^{1.37}$$

[0055] 其中M是名义分子量和 $[\eta]$ 是UHMW聚乙烯的特性粘度，以分升/克表达。类似地，UHMW聚丙烯的名义分子量经验上根据下面的等式与该聚合物的特性粘度相关：

$$[0056] \quad M=8.88 \times 10^4 [\eta]^{1.25}$$

[0057] 其中M是名义分子量和 $[\eta]$ 是UHMW聚丙烯的特性粘度，以分升/克表达。

[0058] 可以使用基本上线性的超高分子量聚乙烯和低分子量聚乙烯的混合物。在某些实施方案中，该UHMW聚乙烯的特性粘度是至少10分升/克，和该低分子量聚乙烯的ASTM D 1238-86条件E熔融指数小于50克/10分钟，例如小于25克/10分钟，例如小于15克/10分钟，和ASTM D 1238-86条件F熔融指数是至少0.1克/10分钟，例如至少0.5克/10分钟，例如至少1.0克/10分钟。在这种实施方案中UHMW聚乙烯的用量（重量%）描述在美国专利No. 5196262的第1栏第52行到第2栏第18行，其公开内容在此引入作为参考。更具体地，所用的UHMW聚乙烯的重量百分比是与美国专利No. 5196262的图6相关来描述的；即参考图6的多边形ABCDEF, GHCI或者JHCK, 该图在此引入作为参考。

[0059] 低分子量聚乙烯 (LMWPE) 的名义分子量低于UHMW聚乙烯。LMWPE 是热塑性材料，并且许多不同的类型是已知的。一种分类方法是根据 ASTM D 1248-84 (1989年重新批准) 通过密度来分类，所述密度以克/立方厘米来表达，并四舍五入到最接近的千位。LMWPE的密度的非限定性例子见于下表A中。

[0060] 表A

类型	缩写	密度, g/cm ³
低密度聚乙烯	LDPE	0.910-0.925
中密度聚乙烯	MDPE	0.926-0.940
高密度聚乙烯	HDPE	0.941-0.965

[0062] 上表A中所列的任何或者全部聚乙烯可以用作微孔材料基质中的 LMWPE。可以使用HDPE, 因为它相比于MDPE或者LDPE会是更具线性的。制造不同的LMWPE的方法是公知的和文献广泛记载的。它们包括高压方法, 飞利浦石油公司方法, 标准石油公司 (印第安纳州) 方法和齐格勒方法。LMWPE的ASTM D1238-86条件E (即190°C和2.16kg负荷) 熔融指数小于大约50克/10分钟。通常条件E熔融指数小于大约25克/10分钟。该条件E熔融指数可以小于大约15克/10分钟。LMWPE的ASTM D1238-86条件F (即190°C和21.6kg负荷) 熔融指数是至少0.1克/10分钟。在许多情况中, 条件F熔融指数是至少0.5克/10分钟, 例如至少1.0克/10分钟。

[0063] UHMWPE和LMWPE可以一起占微孔材料的聚烯烃聚合物的至少65重量%, 例如至少85重量%。同样, UHMWPE和LMWPE也可以一起占微孔材料的聚烯烃聚合物的基本上100重量%。

[0064] 该微孔材料可以包含聚烯烃, 其包含超高分子量聚乙烯, 超高分子量聚丙烯, 高密度聚乙烯, 高密度聚丙烯或者其混合物。

[0065] 如果期望, 则其他热塑性有机聚合物也可以存在于该微孔材料基质中, 只要它们的存在不会以不利方式实质性影响微孔材料基材的性能。可以存在的其他热塑性聚合物的

量取决于这样的聚合物的性质。通常,如果分子结构包含极少的支化、极少的长侧链和极少的大体积侧基,则相比于大量的支化、许多长侧链或者许多大体积侧基,可以使用更大量的其他热塑性有机聚合物。热塑性有机聚合物的非限定性例子(其任选地可以存在于微孔材料基质中)包括低密度聚乙烯,高密度聚乙烯,聚(四氟乙烯),聚丙烯,乙烯和丙烯的共聚物,乙烯和丙烯酸的共聚物,和乙烯和甲基丙烯酸的共聚物。如果期望,则含羧基的共聚物的全部或者一部分的羧基可以用钠,锌等中和。通常,该微孔材料包含至少70重量%的UHMW聚烯烃,基于基质重量计。在一种非限定性实施方案中,上述其他热塑性有机聚合物在微孔材料基质中基本不存在。

[0066] 如前所述,本发明的膜进一步包含基本上亲水性的精细分散的颗粒填料,其分布遍及整个基质。用“基本上亲水性的”表示填料具有极性和具有与水和其他极性物质相互作用的倾向,但是不溶于其中。

[0067] 合适的填料可以包括有机填料例如亲水性聚合物,亲水性微球,亲水性生物聚合物等。合适的无机填料的非限定性例子可以包括硅质填料和非硅质填料。这样的填料可以包括二氧化硅,氧化钛,氧化铁,氧化钙,氧化铜,氧化锌,氧化锑,氧化锆,氧化镁,氧化铝,二硫化钼,硫化锌,硫酸钡,硫酸锶,碳酸钙,碳酸镁和氢氧化镁的粒子。在一种具体实施方案中,该精细分散的颗粒填料包含选自下面的无机填料材料:二氧化硅,氧化铝,氧化钙,氧化锌,氧化镁,氧化钛,氧化锆及其混合物。

[0068] 在本发明的具体实施方案中,该颗粒填料包含二氧化硅粒子,例如沉淀二氧化硅粒子。重要的是将沉淀二氧化硅与硅胶区别开,因为这些不同的材料具有不同的性能。在这方面可以参考R.K.Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, 纽约(1979)。Library of Congress Catalog No. QD 181.S 6144, 其整个公开内容在此引入作为参考。特别是注意第15-29, 172-176, 218-233, 364-365, 462-465, 554-564和578-579页。硅胶通常是在低pH时,通过用酸来酸化可溶性金属硅酸盐(典型的是硅酸钠)的水溶液来商业生产的。所用的酸通常是强无机酸例如硫酸或者盐酸,尽管有时候使用二氧化碳。由于在粘度较低时凝胶相和周围的液相之间的密度基本上没有差异,因此凝胶相不沉淀出来,也就是说它不沉淀。硅胶因此可以描述为胶体无定形二氧化硅的连续粒子的非沉淀的、粘着的、硬质的三维网络。细分的状态从大的固体物质到亚微观粒子,和水合度从几乎无水的二氧化硅到含有100份水/份二氧化硅重量量级的软凝胶物质。

[0069] 沉淀二氧化硅通常是通过将可溶性金属硅酸盐,通常是碱金属硅酸盐例如硅酸钠的水溶液,和酸合并来商业生产的,使得胶体粒子将在弱碱性溶液中生长和通过所形成的可溶性碱金属盐的碱金属离子而凝结。可以使用不同的酸,包括无机酸,但是优选的酸是二氧化碳。在不存在凝结剂时,二氧化硅在任何pH都不从溶液中沉淀。用于产生沉淀的凝结剂可以是在胶体二氧化硅粒子形成过程中产生的可溶性碱金属盐,它可以是电解质例如可溶性无机或者有机盐,或者它可以是二者的组合。

[0070] 沉淀二氧化硅因此可以描述为胶体无定形二氧化硅的最终粒子的沉淀聚集体,其在制备过程的任何时刻尚未作为宏观凝胶而存在。该聚集体的尺寸和水合度可以广泛变化。

[0071] 沉淀二氧化硅粉末不同于硅胶,其已经粉碎并通常具有更大的开放结构,即更高的比孔体积。但是,通过Brunauer, Emmet, Teller (BET) 方法使用氮气作为吸附剂所测量的

沉淀二氧化硅的比表面积通常低于硅胶。

[0072] 许多不同的沉淀二氧化硅可以用于本发明,但是优选的沉淀二氧化硅是通过使用合适的酸例如硫酸、盐酸或者二氧化碳从硅酸钠水溶液中沉淀而获得的那些。这样的沉淀二氧化硅本身是已知的,并且生产它们的方法详细描述在美国专利No.2940830和德国专利 No.3545615中,将其整个内容在此引入作为参考,包括特别是制造沉淀二氧化硅的方法和产物的性能。

[0073] 本发明所用的沉淀二氧化硅可以通过包括下面的连续步骤的方法来生产:

[0074] (a) 制备具有期望碱度的含水碱金属硅酸盐的初始储液,并且将其加入到装备有用于加热反应器内容物的装置的反应器中(或者在其中制备),

[0075] (b) 将该反应器内的初始储液加热到期望的反应温度,

[0076] (c) 将酸化剂和另外的碱金属硅酸盐溶液在搅拌下同时加入该反应器,同时将反应器内容物的碱度值和温度保持在期望的值,

[0077] (d) 停止所述碱金属硅酸盐向反应器的添加,并且加入另外的酸化剂来将所形成的沉淀二氧化硅的悬浮液的pH调节到期望的酸值,

[0078] (e) 将该反应器中的沉淀二氧化硅与反应混合物分离,将其清洗以除去副产物盐,和

[0079] (f) 干燥以形成沉淀二氧化硅。

[0080] 经清洗的二氧化硅固体然后使用常规的干燥技术来干燥。这样的技术的非限定性例子包括烘箱干燥,真空烘箱干燥,旋转干燥器,喷雾干燥,或者旋转闪蒸干燥。喷雾干燥器的非限定性例子包括旋转雾化器和喷嘴喷雾干燥器。喷雾干燥可以使用任何合适类型的雾化器来进行,特别是涡轮机、喷嘴、液体压力或者双流体雾化器。

[0081] 经清洗的二氧化硅固体可以不处于适于喷雾干燥的条件。例如经清洗的二氧化硅固体会过于粘稠而无法喷雾干燥。在上述方法的一方面,该清洗的二氧化硅固体例如清洗的滤饼与水混合而形成液体悬浮液,并且如果需要,该悬浮液的pH用稀酸或者稀碱例如氢氧化钠从6 调节到7,例如6.5,然后供给到喷雾干燥器的入口喷嘴。

[0082] 二氧化硅的干燥温度可以广泛变化,但是将低于二氧化硅的熔合温度。典型地,该干燥温度将高于50°C到小于700°C,例如高于100°C,例如200°C-500°C。在上述方法的一方面,该二氧化硅固体在入口温度是大约400°C和出口温度是大约105°C的喷雾干燥器中干燥。干燥的二氧化硅的游离水含量可以变化,但是通常是大约1-10wt%,例如 4-7wt%。作为本文使用的,术语“游离水”表示通过将它在100°C-200°C,例如105°C下加热24小时而可以从二氧化硅中除去的水。

[0083] 该干燥的二氧化硅也可以直接向前输送到造粒机,在这里将它压实和粒化来获得粒子产品。干燥的二氧化硅也可以经受常规的减尺寸技术,例如研磨和粉碎。还可以使用流体能量研磨,其使用空气或者过热蒸汽作为工作流体。所获得的沉淀二氧化硅通常处于粉末形式。

[0084] 最经常地,该沉淀的二氧化硅是旋转干燥的或者喷雾干燥的。已经观察到旋转干燥的二氧化硅粒子表现出比喷雾干燥的二氧化硅粒子更大的结构完整性。在生产微孔材料过程中,与喷雾干燥的粒子相比,它们在挤出和其他随后的加工过程中不太可能破裂成更小的粒子。旋转干燥的粒子的粒度分布在加工过程中的变化没有喷雾干燥的粒子那样大。

喷雾干燥的二氧化硅粒子是比旋转干燥的粒子更易碎的,这经常在加工过程中提供了较小的粒子。可以使用特定粒度的喷雾干燥的二氧化硅,以使得膜中的最终粒度分布对于水通量不具有有害效应。在某些实施方案中,该二氧化硅是经增强的;即,具有结构完整性,以使得孔隙率在挤出后得以保存。更优选的是这样的沉淀二氧化硅,其中二氧化硅粒子的初始数目和初始二氧化硅粒度分布在膜制作过程中所施加的应力下基本上不变,以使得最终膜中存在宽的粒度分布。不同类型的干燥的二氧化硅和不同尺寸的二氧化硅的混合物可以用于为膜提供独特性能。例如,具有双峰粒度分布的二氧化硅的混合物会特别适于某些分离方法。可以预期的是任何类型的施加到二氧化硅上的外力可以用于影响和调节粒度分布,这为最终的膜提供了独特的性能。

[0085] 填料粒子的表面可以通过本领域公知的任何方式来改性,其包括但不限于使用本领域已知的技术来化学或者物理改变它的表面特性。例如该填料可以用防污组分例如聚乙二醇、羧基甜菜碱、磺化甜菜碱及其聚合物、其混合化合价的分子、低聚物和聚合物及其混合物来表面处理。另一实施方案可以是填料的混合物,其中一种已经用带正电荷的组分进行了处理,而另一种已经用带负电的组分进行了处理。该填料也可以用官能团例如阳离子或者阴离子来表面改性,其允许使用微孔膜来有目的除去流体流中的特定污染物。还可以使用未处理的填料粒子。用亲水涂料涂覆的填料粒子会减少污垢和可以取消预润湿加工。用疏水涂料涂覆的填料粒子也可以减少污垢,并且会帮助系统脱气和排空。

[0086] 合适的填料粒子例如沉淀二氧化硅粒子典型的平均最终粒度是 1-100nm。

[0087] 由于孔的存在,该填料粒子特别是二氧化硅粒子的表面积被认为是外表面积和内表面积二者。这样的表面积会对性能产生明显影响。高表面积填料是非常小粒度的材料,具有高空隙度的材料或者表现出两种特性二者的材料。通常,填料本身的表面积是大约125-大约700 平方米/克 (m^2/g),其是通过Brunauer, Emmett, Teller (BET) 方法根据ASTM C 819-77使用氮气作为被吸附物来测定的,但是通过在130°C下对所述系统和样品除气1小时来进行修饰。通常,BET表面积是大约190-350 m^2/g ,更通常地,合适的填料微粒特别是二氧化硅微粒表现出BET表面积是351-700 m^2/g 。

[0088] BET/CTAB的商是整体填料粒子(例如沉淀二氧化硅)表面积(其包括仅仅较小分子例如氮气(BET)可到达的孔中所含的表面积)与外表面积(CTAB)之比。这种比率典型地被称作是微孔隙率的度量。高微孔隙率值(即高BET/CTAB商值)是高比例的内表面(其是小氮气分子可到达的(BET表面积),但是大粒子不可到达)与外表面(CTAB)之比。

[0089] 已经表明在它的制备过程中填料例如沉淀二氧化硅内所形成的结构(即孔)会影响性能。这种结构的两种测量是上述沉淀二氧化硅的 BET/CTAB表面积之比,和沉淀二氧化硅的孔尺寸分布的相对宽度(γ)。孔尺寸分布的相对宽度(γ)是沉淀二氧化硅粒子内分布了多宽的孔尺寸的指示。 γ 值越低,则沉淀二氧化硅粒子内孔的孔尺寸分布越窄。

[0090] 二氧化硅CTAB值可以使用CTAB溶液和下文所述方法来测定。该分析是使用Metrohm 751 Titrino自动滴定计(其装备有Metrohm Interchangeable“Snap-In”50毫升滴定管)和Brinkmann PC 910 型探针比色计(其装备有550nm滤光片)来进行的。另外,使用Mettler Toledo HB 43或者等价物来测定二氧化硅的105°C水分损失,并且Fisher Scientific Centrifric™ 225型离心机可以用于分离二氧化硅和残留的CTAB溶液。过量的CTAB可以通过用Aerosol OT®溶液自动滴定来测定,直到获得最大浊度,其可以用探针比色

计来检测。最大浊度点取为对应于150的毫伏读数。知道给定重量的二氧化硅所吸附的CTAB的量和CTAB分子所占据的空间,就可以计算二氧化硅的外比表面积并且作为平方米每克来报告,基于干重计。

[0091] 测试和制备所需的溶液包括pH 9.6的缓冲剂,鲸蜡基[十六烷基]三甲基溴化铵(CTAB),二辛基磺化琥珀酸钠(Aerosol OT)和1N氢氧化钠。该pH 9.6的缓冲溶液可以通过将3.101g正硼酸(99%;Fisher Scientific,Inc.,工业级,结晶)溶解在1L容量瓶中来制备,该容量瓶含有500毫升去离子水和3.708克氯化钾固体(Fisher Scientific,Inc.,工业级,结晶)。使用滴定管加入36.85毫升的1N氢氧化钠溶液。将该溶液混合和稀释到所述体积。

[0092] CTAB溶液是在称重皿上使用 $11.0\text{g} \pm 0.005\text{g}$ 粉末化CTAB(鲸蜡基三甲基溴化铵,也称作十六烷基三甲基溴化铵,Fisher Scientific Inc.,工业级)来制备的。将该CTAB粉末转移到2L烧杯中,并且将所述称重皿用去离子水冲洗。将大约700毫升的pH 9.6缓冲溶液和1000 毫升蒸馏水或者去离子水加入该2L烧杯中,并且用磁搅拌棒搅拌。可以盖上该烧杯,并且在室温搅拌直到CTAB粉末完全溶解。将该溶液转移到2L容量瓶,用去离子水冲洗该烧杯和搅拌棒。使得气泡消散,并且将该溶液用去离子水稀释到所述体积。加入大的搅拌棒,并且将该溶液在磁搅拌器上混合大约10小时。CTAB溶液可以在24小时后使用,并且仅仅使用15天。Aerosol OT[®](二辛基磺化琥珀酸钠,Fisher Scientific Inc.,100%固体)溶液可以使用 $3.46\text{g} \pm 0.005\text{g}$ 来制备,将其置于称重皿上。将该称重皿上的Aerosol OT[®]冲洗到包含大约1500 毫升去离子水和大搅拌棒的2L烧杯中。将该Aerosol OT[®]溶液溶解和冲洗到2L容量瓶。将该溶液稀释到容量瓶中的2L体积标记处。在使用前使得该Aerosol OT[®]溶液老化最少12天。该Aerosol OT[®]溶液的存储寿命从制备日起算是2个月。

[0093] 在表面积样品制备之前,应当检查CTAB溶液的pH,并且根据需要使用1N氢氧化钠溶液调节到pH为 9.6 ± 0.1 。对于测试计算,应当制备空白样品,并且对其进行分析。将5毫升的CTAB溶液移液,并且将55毫升去离子水加入150毫升烧杯和在Metrohm 751 Titrino自动滴定计上分析。将自动滴定计设定程序以用下面的参数测定空白样品和所述样品:测量点密度=2,信号漂移=20,平衡时间=20秒,开始体积=0ml,停止体积=35ml,和固定端点=150mV。将滴定管尖端和比色计探针置于溶液表面紧下面,进行定位,以使得尖端和光探针路径长度被完全浸没。所述尖端和光探针二者应当距离烧杯底部是基本上等距的,并且彼此不接触。使用最小的搅拌(在Metrohm 728搅拌器上设定为1),则在每个空白样品和所述样品测定和用Aerosol OT[®]溶液开始滴定之前,将比色计设定为100%T。端点可以记录为在150mV的滴定剂体积(ml)。

[0094] 对于测试样品的制备,将大约0.30克粉末化二氧化硅称重到含有搅拌棒的50毫升容器中。使粒化的二氧化硅样品成湍流(riffled)(在研磨和称重之前)以获得代表性的子样品。使用研磨咖啡类型的研磨机来研磨粒化的材料。然后将30毫升的pH调节的CTAB溶液移液到含有0.30克粉末化二氧化硅的样品容器中。该二氧化硅和CTAB溶液然后在搅拌器上混合35分钟。当混合完成时,将二氧化硅和CTAB溶液离心分离20分钟以分离二氧化硅和多余的CTAB溶液。当离心分离完成时,将该CTAB溶液移液到清洁的容器中减去所分离的固

体,称作“离心分离物”。为了样品分析,将50毫升去离子水置于含有搅拌棒的 150毫升烧杯中。然后将10毫升的样品离心分离物移液到同一烧杯中进行分析。使用与用于空白样品溶液相同的技术和程序化的程序来分析样品。

[0095] 为了测定水分含量,将大约0.2克的二氧化硅称重到Mettler Toledo HB 43上,同时测定CTAB值。将该水分分析仪设定程序到105℃,使用关闭5干燥标准。水分损失记录为最接近+0.1%。

[0096] 外表面积是使用下面的等式来计算的,

$$[0097] \quad \text{CTAB 表面积 (基于干燥)} [\text{m}^2/\text{g}] = \frac{(2V_0 - V) \times (4774)}{(V_0 W) \times (100 - \text{Vol})}$$

[0098] 其中,

[0099] V_0 = 用于空白滴定的Aerosol OT[®]的体积,单位ml。

[0100] V = 用于样品滴定的Aerosol OT[®]的体积,单位ml。

[0101] W = 样品重量,克。

[0102] Vol = 水分损失% (Vol 表示“挥发物”)。

[0103] 典型地,本发明中所用的二氧化硅粒子的CTAB表面积是 120-500m²/g。通常,该二氧化硅表现出CTAB表面积是170-280m²/g。更通常的,该二氧化硅表现出CTAB表面积是281-500m²/g。

[0104] 在本发明的某些实施方案中,沉淀二氧化硅的BET值将是这样的值,即,BET表面积(平方米/克)相比于CTAB表面积(平方米/克)的商等于或者大于1.0。通常,BET:CTAB之比是1.0-1.5。更通常地,BET:CTAB之比是1.5-2.0。

[0105] 本申请实施例中所报告的BET表面积值是根据 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 方法,依照ASTM D1993-03来测定的。BET表面积可以通过从用Micromeritics TriStar 3000 仪器进行的氮气吸附等温线测量的五个相对压力点拟合来测定。流动Prep-060TM站提供热和连续气流来制备用于分析的样品。在氮气吸附之前,将该二氧化硅样品通过在流动氮气(P5等级)中加热到160℃的温度至少一 (1) 小时来干燥。

[0106] 该填料粒子可以占微孔材料的10-90重量%。例如,这样的填料粒子可以占微孔材料的25-90重量%,例如微孔材料的30-90重量%,或者微孔材料的40-90重量%,或者微孔材料的50-90重量%,和甚至微孔材料的60-90重量%。该填料典型地在本发明的微孔材料中的存在量是微孔材料的25-大约85重量%。通常,微孔材料中填料与聚烯烃的重量比大于0.3,经常是1.4-3.5:1。或者,该微孔材料中填料与聚烯烃的重量比可以大于4:1,例如高到10:1。

[0107] 本发明方法所用的膜中所用的微孔材料进一步包含互连孔的网络,其遍及整个微孔材料连通。孔的体积平均直径小于1.0微米,例如体积平均直径是0.01-0.9微米,或者0.02-0.7微米,或者0.02-0.5 微米,或者0.03-0.5微米。此外,至少50%,例如至少55%或者至少 60%或者至少70%的孔的平均直径小于0.35微米。

[0108] 基于无浸渍剂时,这样的孔可以占微孔材料的至少15体积%,例如至少20-95体积%,或者至少25-95体积%,或者35-70体积%。通常,孔占微孔材料的至少35体积%,或者甚至至少45体积%。这样的高孔隙率在整个微孔材料中提供了更高的表面积,这相应地促

进了从流体流中除去污染物和流体流穿过膜的更高的通量速率。

[0109] 作为本文和权利要求中所用的,微孔材料的孔隙率(也称作空隙体积,表达为体积%)是根据下面的等式测定的:

$$[0110] \quad \text{孔隙率} = 100[1 - d_1/d_2]$$

[0111] 其中 d_1 是样品的密度,其是由样品重量和获自样品尺寸测量的样品体积来测定的,和 d_2 是样品的固体部分的密度,其是由样品重量和样品的固体部分的体积来测定的。其固体部分的体积使用 Quantachrome StereopycnometerTM (Quantachrome Corp.) 根据随附的操作手册来测定。

[0112] 所述微孔材料的孔的体积平均直径或者平均孔尺寸可以通过汞孔隙率法使用 Auto Pore III 孔隙率计 (Micromeritics, Inc.) 根据随附的操作手册来测定。用于单个扫描的体积平均孔半径是通过孔隙率计自动测定的。在操作孔隙率计时,在高压范围(绝对压力138千帕到绝对压力227兆帕)进行扫描。如果在该高压范围的下端(138-250千帕绝对压力)发生大约2%或者更低的总侵入体积,则体积平均孔直径取为通过孔隙率计所测定的体积平均孔半径的两倍。别的情况下,在低压范围(7-165千帕绝对压力)进行另外的扫描,并且体积平均孔直径是根据下面的等式计算的:

$$[0113] \quad d = 2[v_1 r_1 / w_1 + v_2 r_2 / w_2] / [v_1 / w_1 + v_2 / w_2]$$

[0114] 其中 d 是体积平均孔直径, v_1 是在高压范围侵入的汞的总体积, v_2 是在低压范围侵入的汞的总体积, r_1 是由高压扫描所测定的体积平均孔半径, r_2 是由低压扫描所测定的体积平均孔半径, w_1 是进行高压扫描的样品的重量,和 w_2 是进行低压扫描的样品的重量。所述孔的体积平均直径典型地小于1.0微米,并且可以是例如0.001-0.7微米,例如0.02-0.7微米,或者0.02-0.5微米,或者0.3-0.7微米。同样,如前所述,至少50%的孔的平均直径可以是至少0.35微米。在使用上述程序测定体积平均孔直径过程中,有时候要注意所测定的最大孔半径。这取自低压范围扫描,如果运行的话;否则它取自高压范围扫描。最大孔直径是最大孔半径的两倍。由于一些生产或者处理步骤例如涂覆方法,印刷方法,浸渍方法和/或结合方法,会导致填充微孔材料的至少一些孔,并且因为这些方法中的一些不可逆地压缩了所述微孔材料,所以在应用一种或多种这样的生产或者处理步骤之前,测定微孔材料的关于孔隙率、孔的体积平均直径和最大孔直径的参数。

[0115] 孔隙率还可以使用型号4340的Gurley密度计来测量,其是由 GPI Gurley Precision Instruments of Troy (纽约) 制造的。所报告的孔隙率值是流过样品的空气速率的度量或者它是对于流过样品的空气阻力的度量。这种方法的测量单位是“Gurley秒”,并且表示使用压力差为4.88英寸的水将100cc空气送过1平方英寸面积的时间,单位秒。较低的值对应于较低的空气流动阻力(允许更多的空气自由送过)。在本发明中,所述测量是使用用于4340型自动密度计的手册中所列的程序来进行的。

[0116] 在本发明的某些实施方案中,为了制备微孔材料,将填料,聚合物粉末(聚烯烃聚合物),加工增塑剂和少量润滑剂和抗氧化剂混合,直到获得基本上均匀的混合物。形成该混合物所用的填料与聚合物粉末的重量比基本上与要生产的微孔材料基材的相同。所述混合物与另外的加工增塑剂一起引入螺杆挤出机的加热筒中。连接到该挤出机的是模头例如片材模头以形成期望的最终形状。

[0117] 在一种示例性制造方法中,所述材料形成片材或者膜,并且将通过模头形成的连

续片材或者膜向前输送到一对加热的压延机辊,其协同作用以形成厚度小于离开模头的连续片材的连续片材。最终厚度会取决于期望的终端应用。该微孔材料的厚度可以是0.7-18密耳(17.8-457.2微米),并且表现出基于乙醇的鼓泡点是1-80psi。

[0118] 在某些实施方案中,离开压延机辊的片材然后在至少一个拉伸方向上拉伸高于弹性限度。拉伸可以可选择地在离开片材模头期间或者之后或者在压延过程中进行,或者多次进行,但是它通常在萃取之后进行。拉伸的微孔材料基材可以通过在高于弹性限度的至少一个拉伸方向上拉伸中间体或者最终的产物来进行。通常,拉伸比是至少大约1.1。在许多情况中,拉伸比是至少大约1.3,例如至少大约1.5。通常,拉伸比是大约1.5-大约15。通常,拉伸比是大约1.7-大约10。优选该拉伸比是大约2-大约6。

[0119] 完成拉伸的温度可以广泛变化。拉伸可以在大约环境室温下完成,但是通常使用升高的温度。中间产物可以在拉伸之前、之中和/或之后通过任何广泛的多种技术来加热。这些技术的例子包括辐射加热,例如通过电加热或者燃气红外加热器所提供的,对流加热例如通过再循环热空气所提供的,和传导加热例如通过与加热辊接触所提供的。用于温控目的所测量的温度可以根据所用设备和个人喜好来改变。例如,可以放置测温装置来获得红外加热器的表面温度,红外加热器内部温度,红外加热器和中间产品之间的位置的空气温度,在所述设备内位置处循环热空气的温度,进入或者离开所述设备的热空气的温度,拉伸方法所用辊表面温度,进入或者离开这样的辊的传热流体的温度,或者膜表面温度。通常,控制所述温度以使得中间产物大致均匀拉伸,以使得拉伸的微孔材料的膜厚度的变化(如果有的话)处于可接受的限度内,和使得处于那些限度之外的拉伸的微孔材料的量是可接受的低的。很显然,用于控制目的的温度可以或者可以不接近于中间产品本身的那些,因为它们取决于所用设备的性质,测温装置的位置,和要测量它的温度的物质或者物体的性能。

[0120] 鉴于加热装置的位置和拉伸过程中常用的线速度,在纵贯中间产品厚度上可以存在或者不存在变化的温度梯度。同样,因为这样的线速度,测量这些温度梯度是不切实际的。当出现时,变化的温度梯度的存在使得不能合理地表示单个膜温度。因此,可以测量的膜表面温度能最佳地用于表征中间产品的热条件。

[0121] 它们在拉伸过程中沿着中间产品的宽度通常是大致相同的,虽然它们可以有意变化,例如来补偿沿着片材具有楔形横截面的中间产品。在拉伸过程中沿着片材长度的膜表面温度可以大约相同或者它们可以不同。

[0122] 拉伸完成时的膜表面温度可以广泛变化,但是通常它们使得中间产品是大致均匀拉伸的,如上所述那样。在大部分情况中,拉伸过程中膜表面温度是大约20°C-大约220°C。通常,这样的温度是大约50°C-大约200°C。大约75°C-大约180°C是优选的。

[0123] 拉伸可以根据期望在单个步骤或者多个步骤进行。例如当中间产品是在单个方向拉伸时(单轴拉伸),该拉伸可以通过单个拉伸步骤或者一系列拉伸步骤完成,直到获得期望的最终拉伸比。类似地,当该中间产品是在两个方向拉伸时(双轴拉伸),拉伸可以通过单个双轴拉伸步骤或者一系列双轴拉伸步骤来进行,直到获得期望的最终拉伸比。双轴拉伸也可以通过一系列的在一个方向上的一个或多个单轴拉伸步骤和在另一方向上的一个或多个单轴拉伸步骤来完成。双轴拉伸步骤(其中中间产品是在两个方向上同时拉伸的)和单轴拉伸步骤可以以任何次序系列来进行。大于两个方向的拉伸也可考虑。可以看到,步骤

的不同的排列是相当多的。其他步骤例如冷却,加热,烧结,退火,盘卷,退卷等可以根据期望任选地包括于整体方法中。

[0124] 不同类型的拉伸设备是公知的,并且可以用于完成中间产品的拉伸。单轴拉伸通常是通过在两个辊之间拉伸来完成的,其中该第二或者下游辊以比第一或者上游辊更大的圆周速度旋转。单轴拉伸也可以在常规的展幅机上完成。双轴拉伸可以通过在展幅机上在两个不同方向上同时拉伸来完成。但是,更常规地,双轴拉伸是如下来完成的:首先如上所述在两个不同旋转的辊之间单轴拉伸,随后在不同的方向上使用展幅机单轴拉伸,或者使用展幅机双轴拉伸。最常用类型的双轴拉伸中两个拉伸方向是大致彼此成直角的。在拉伸连续片材的大部分情况中,一个拉伸方向是至少大致平行于片材的长轴(机器方向)和另一拉伸方向是至少大致垂直于机器方向并且是处于片材的平面内的(横向)。

[0125] 在加工增塑剂萃取之前或者之后,拉伸片材容许比常规加工的微孔材料中更大的孔尺寸,因此使得该微孔材料特别适用于本发明的微滤膜。还据信在萃取加工增塑剂之前拉伸所述片材使得加工后的热收缩最小化。

[0126] 将所述产品送到第一萃取区,在这里将加工增塑剂通过用有机液体萃取而基本上除去,所述有机液体是加工增塑剂的良溶剂,是有机聚合物的劣溶剂,并且挥发性大于该加工增塑剂。通常但非必需,该加工增塑剂和有机萃取液体二者基本上与水是不混溶的。所述产品然后被送到第二萃取区,在这里残留的有机萃取液体通过蒸汽和/或水基本上被除去。所述产品然后送过强制通风干燥机来基本上除去残留的水和剩余的残留有机萃取液体。从该干燥机,所述微孔材料可以在它处于片材形式时送到拾取辊(take-up roll)。

[0127] 所述加工增塑剂在60°C下对于热塑性有机聚合物具有很少的溶剂化效应,在大约100°C量级的升高的温度下仅仅具有中等的溶剂化效应,和在大约200°C量级的升高的温度下具有明显的溶剂化效应。它在室温下是液体和通常它是加工油例如石蜡油,环烷油或者芳香油。合适的加工油包括满足ASTM D 2226-82,类型103和104的要求的那些。最常用的是根据ASTM D 97-66(1978年重新批准)倾点小于22°C或者小于10°C的那些油。合适的油的例子包括Shellflex®412和Shellflex®371油(Shell Oil Co.),其是衍生自环烷原油的溶剂精炼和氢化处理的油。可以预期的是其他材料,包括邻苯二甲酸酯增塑剂例如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二环己基酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯和邻苯二甲酸二(十三烷基)酯将起到令人满意的加工增塑剂的效果。

[0128] 存在许多可以使用的有机萃取液体。合适的有机萃取液体的例子包括1,1,2-三氯乙烯,全氯乙烯,1,2-二氯乙烷,1,1,1-三氯乙烷,1,1,2-三氯乙烷,二氯甲烷,氯仿,异丙醇,二乙醚和丙酮。

[0129] 在上述的生产微孔材料基材的方法中,当填料带有较多的加工增塑剂时会有利于挤出和压延。所述填料粒子吸附和保持加工增塑剂的能力是填料表面积的函数。所以,填料典型地具有上述的高表面积。由于令人期望的是将填料基本上保持在微孔材料基材中,因此当通过上述方法来生产微孔材料基材时,所述填料应当基本上不溶于加工增塑剂和基本上不溶于有机萃取液体。

[0130] 残留的加工增塑剂含量通常小于所得到的微孔材料的15重量%,并且这可以通过使用相同或者不同的有机萃取液体进一步萃取而甚至进一步降低到例如小于5重量%的水

平。

[0131] 所得到的微孔材料可以被进一步加工,这取决于期望的应用。例如,亲水性或者疏水性涂料可以施用到微孔材料表面以调节所述材料的表面能。同样,该微孔材料可以粘附到载体层例如玻纤层来提供另外的结构完整性,这取决于具体的终端用途。在至少一个拉伸方向上另外任选地拉伸所述连续片材也可以在步骤(ii)的挤出时的任何步骤之中或者紧随其后而进行。在微滤膜生产中,典型地,拉伸步骤是在增塑剂萃取后进行的。

[0132] 如上所述制备的微孔材料适于用作本发明方法中的膜,并且能够从流体流中除去尺寸0.05-1.5微米的微粒。所述膜还用于从流体流中通过吸附和/或通过根据分子尺寸的物理排阻来除去分子污染物,这允许将含烃废物流分离成含烃保留物和含水渗透物。

[0133] 所述膜可以处于片材形式或者封装(即作为部件)在过滤器组件中。可以使用本领域已知的任何合适的过滤器组件,并且上述膜用作分离介质。封装在过滤器组件中的膜可以处于任何实际构造中;它典型地被构造得使得与正处理的流体接触的接触面积最大化,例如通过褶皱化来实现。合适的过滤器组件的非限定性例子包括螺旋错流过滤器,如美国专利No.8454829中所述的;将该参考文献的图1-8和第4栏第46行到第8栏第47行引入作为参考。本发明的方法包含将含烃废物流与上述膜接触,典型地通过将料流送过该膜来接触,以形成含烃保留物。该保留物的烃浓度高于处理的含烃废物流。还形成的是基本上没有烃的含水渗透物。作为本文涉及通过本发明的方法所生产的含水渗透物而使用的,用“基本上没有烃”表示含水渗透物包含小于百万分之50份(ppm)的烃,例如小于45ppm,或者小于40ppm,或者小于30ppm,或者小于25ppm,或者小于20ppm烃。通过本发明的方法所生产的含水渗透物被充分净化除去了游离的、溶解的或者乳化的烃。

[0134] 所述含烃废物流可以依次通过几个这样的膜;但是,单个通过足以产生上述纯度,因此使得本发明的方法优于常规的使用常规的过滤器和膜的分离方法。

[0135] 打算通过本发明的方法处理的含烃废物流包含烃和含水相二者。例子包括原油井流出物(内陆和离岸产油流出物二者)例如压裂(fracking)流出物和常规的石油钻探流出物。来自于石油生产的其他原油井流出物例如废水流(包括油气钻探泥浆,钻探添加剂,聚丙烯酰胺聚合物和其他烃基井添加剂和油生产卤水)也是合适的流体乳液。本发明的方法可以用于处理包含任何重量%的烃和/或水的含烃废物流。例如,本发明的方法可以用于处理包含烃和水的废物流,并且所述烃占废物流的至少0.1重量%,例如至少0.2重量%,或者至少0.5重量%,例如至少1重量%,例如至少2重量%,例如至少5重量%。例如本发明的方法可以用于处理包含大于0至高到2重量%烃和至少98重量%水的含烃废物流。例如,本发明的方法可以用于处理包含0.1-2.0%烃,例如0.1-1.5%烃,或者0.1-1.0%烃,或者0.2-0.75%烃的含烃废物流。

[0136] 在本发明中,通量速率可以表达为加仑/(ft²x psi x 天)(GFD/psi)。所述流体,要处理的含烃废物流通常以通量速率0.05-20GFD/psi送过膜。同样,要处理的废物流可以送过串联的几个膜,但是因为用于本发明方法的膜的高效率,因此单次通过一般足以实现符合工业标准的含水渗透物纯度,如上面定量描述的那样。此外在某些实施方案中,该含烃废物流在送过膜之前没有经历任何分离方法例如在一个或多个连续槽中沉降,蒸馏或者离心分离。初步分离方法不是必需的。

[0137] 在本发明的方法中,要处理的含烃废物流与上述膜接触。废物流的含水相通过所

述膜,形成含水渗透物。烃相不通过所述膜而形成含烃保留物。该含烃保留物可以再循环通过膜至少一次,要么以其自身来进行以进一步纯化,要么通过与另外的未处理的含烃废物流供料混合来进行。

[0138] 配置在平行过滤器组件中的多个膜可以用于本发明方法中来实现期望的流速,例如至少125加仑/分钟的流速。已经观察到,当用于处理油井流出物时在运行过程中所述膜上出现了最少的结垢,这与用于油井流出物的常规分离技术形成对照。用于本发明方法的膜相比于常规分离系统明显更耐结垢。所以在本发明的某些实施方案中,含烃废物流在所述方法中的流速在微滤膜的至少168小时使用期内是至少 125加仑/分钟。

[0139] 特别值得注意的是所述膜可以表现出烃保留率,并且通过本发明的方法所生产的保留物和含水渗透物的纯度通常独立于(i)送过所述膜的含水相的通量速率,和(ii)膜的孔尺寸。虽然不打算受限于理论,但是据信流体废物流的不同相和所述膜的各自亲水性和疏水性组分之间的表面相互作用有助于所述膜的烃保留率和通过本发明方法所产生的含水渗透物的纯度。在下面的实施例中更具体描述本发明,其仅仅用于说明目的,因为其中诸多的改变和变化将是本领域技术人员显而易见的。

实施例

[0140] 部分I:制备拉伸的片状微孔材料

[0141] 下面实施例中所用的微孔膜是两步制备的。首先,根据前述程序制备微孔膜。微孔膜A根据US2014/0069862的实施例2制备。微孔膜 B根据US2014/0069862的实施例3制备。微孔膜C根据 US2014/0069862的实施例3的程序,使用1000份二氧化硅和1330份 **TUFFLO®6056** (市售自PPC Lubricants) 来制备。

[0142] 然后拉伸上述膜以产生具有期望的性能和孔尺寸的膜。通过Parkinson Technologies, Inc.使用Marshall and Williams双轴定向塑料加工系统来进行拉伸。材料的机器方向定向(MDO)拉伸(如果指明的话)是通过加热特定的膜材料和将它在机器方向上在一系列保持在表1所列温度的辊子上拉伸来完成的。

[0143] 在MDO拉伸后和横向定向(TDO)拉伸(如果指明的话)是通过根据表1所列温度条件加热所形成的片材,和在横向(或者交叉)方向上在展幅机框架上拉伸来进行的,所述展幅机框架由两个水平的链轨组成,在其上夹子和链组件将所述材料保持在合适的地方。

[0144] 表1. 拉伸的微孔膜制备

实施例		1	2	3	4	CE-5
微孔片材材料		A	B	B	C	B
[0145] MDO	拉伸辊 (°C)	-	132	132	132	132
	退火辊 (°C)	-	141	141	141	141
	冷却 (°C)	-	25	25	25	25
	缓慢牵引速度 (FPM)	-	10.4	10.4	10.4	10.4
	快的辊速 (FPM)	-	35	35	30	30
TDO	拉伸比	1	-	2	4	4
	预热 (°C)	132	-	132	141	132
	拉伸 (°C)	132	-	132	141	132
	退火 (°C)	132	-	132	141	132
	线速度 (FPM)	30	-	35	30	35

[0146] 对比膜实施例:

[0147] CE-5是在上表1中所制备的拉伸膜。

[0148] CE-6是GE-Osmonics **ULTRAFILIC**[®]膜,一种处理的聚丙烯腈膜,由Sterlitech公司市售,用于油/水分离。

[0149] CE-7是**HFM**[®]180,一种聚偏二氟乙烯超滤膜,市售自Sterlitech 公司。

[0150] 部分II:膜材料和物理性能

[0151] 实施例和对比例中所提及的膜材料的物理性能汇总在表2中。

[0152] 表2.膜材料的物理性能

实施例	厚度 ¹ (μm)	Gurley 孔 隙率 ² (s)	鼓泡点 ³ (bar)	MW 截 止	平均孔尺 寸 ³ (μm)	累积孔数<0.35 微米(%)
1	135	40	3.6	N/A	0.15	100
2	200	150	4.5	N/A	0.10	100
[0153] 3	80	180	4.8	N/A	0.08	100
4	70	25	1.7	N/A	0.36	67
CE-5	76	20	1.6	N/A	0.39	0
CE-6	198	854	N/A	20-50K	0.01 ⁴	未知
CE-7	210	416	N/A	100K	n/a	未知

[0154] ¹厚度使用Ono Sokki厚度量规EG-225测定。所报告的厚度是9个测量的平均值。

[0155] ²孔隙率用4340型Gurley密度计根据使用说明测量,其是由纽约GPI Gurley Precision Instruments of Troy制造的。

[0156] ³依照ASTM F 316-03,使用Quantachrome Instruments制造的Porometer 3G。在测试前使用获自Quantachrome Instruments的**POROFEL**[®]润湿流体来润湿所述膜。

[0157] ⁴如产品文献所报告的

[0158] 部分III:油/水错流分离测试

[0159] 水通量测试使用获自Sterlitech公司(WA)的CF-042型错流测试室设备来进行,如

下面的实施例中所述。测试是在原油/水制剂上,以0.125%,0.25%,0.5%和0.75%重量的原油含量来实施的。每个油浓度的水错流测试结果中的原油分别显示在表4,5,6,7和8中。

[0160] 部分IIIA:模拟含水原油制剂

[0161] 对于每个油浓度,将8加仑去离子水加入供料槽中,并且用压力 30psi压缩空气驱动的5英寸叶片搅拌。将下表3所列的所示量的盐缓慢加入该供料槽中。将水和盐通过恒定搅拌30min来混合,直到形成均匀溶液。

[0162] 表3.在含水制剂中的盐组成

	盐	重量份
[0163]	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.92
	MgSO_4	0.15
[0164]	NaCl	4.58
	NaNO_3	0.74
	$\text{FeCl}_3(50\%)$	0.01
	K_2CO_3	0.02
	十二烷基硫酸钠 (SDS)	0.01

[0165] 然后将所示量的德克萨斯州原油(“Texas Raw Crude Oil”,获自德克萨斯州Midland的Texas Raw Crude)缓慢加入该供料槽来分别获得0.125%,0.25%,0.50%和0.75重量%的原油含量。通过在下述错流分离测试过程中用空气驱动的电机连续搅拌来保持所述制剂。

[0166] 部分IIIB:错流分离测试

[0167] 在微孔膜上的水通量测试是用上述的四种浓度原油/水制剂来进行的。对于每个测试,膜有效面积是 42cm^2 。设备带有处于平行测试线中的4个室。每个室装备有阀门来打开或者关闭供料流和调控流速,其在全部分测试中设定为1.5GPM(加仑/分钟)。压力表位于该设备的入口和出口处。压力保持在15psi跨膜压力(TMP)。所述测试设备装备有温控器来保持温度 $25 \pm 2^\circ\text{C}$,并且结果作为加仑/($\text{ft}^2 \times \text{psi} \times \text{天}$)来报告,即,24小时(GFD/psi)。在30min测试后收集渗透物样品。该渗透物的油含量依照EPA方法413.2测量。油保留率(R)使用下式测定: $R = 100 * (C_{\text{供料}} - C_{\text{渗透物}}) / C_{\text{供料}}$,其中 $C_{\text{供料}}$ 是供料流中的油浓度和 $C_{\text{渗透物}}$ 是渗透物中的油浓度。在每个原油浓度下的错流分离测试结果分别显示在下表4,5,6和7中。

[0168] 表4. 0.125%的含水油错流分离

膜	通量 (GFD/psi)	浊度 ⁴ (NTU)	油保留 率 (%)	渗透物中的 油浓度 (ppm)
1	18.83	1	99.7	3.6
2	5.88	2	99.5	6.1
4	24.08	1	99.8	3.2
CE-5	16.83	4	98.8	15
CE-6	1.96	4	99.3	9.0

CE-7	5.60	9	96.6	43
------	------	---	------	----

[0171] ⁴浊度是使用购自Hach公司的2100型AN Laboratory Turbidimeter测量的。

[0172] 表5. 0.25%的含水油错流分离

膜	通量 (GFD/psi)	浊度 (NTU)	油保留率 (%)	渗透物中的油 浓度 (ppm)
1	11.21	5	99.2	19
2	5.88	1	99.7	7.6
3	3.88	2	99.8	4.5
4	15.0	1	99.9	3.3
CE-5	15.69	5	98.8	29
CE-6	0.84	7	99.0	25
CE-7	2.69	6	96.4	89

[0174] 表6. 0.50%的含水油错流分离

膜	通量 (GFD/psi)	浊度 (NTU)	油保留 率 (%)	渗透物中的油浓度 (ppm)
1	8.40	10	98.9	28
2	3.92	5	99.2	20
CE-5	12.33	20	98.6	35
CE-6	0.45	17	99.0	25
CE-7	0.50	16	96.2	95

[0176] 表7. 0.75%的含水油错流分离

膜	通量 (GFD/psi)	浊度 (NTU)	油保留 率 (%)	渗透物中的油 浓度 (ppm)
[0177] 1	5.60	13	99.4	42
2	2.80	7	99.4	45
CE-5	11.21	37	98.7	94
CE-6	0.22	N/A ⁵	N/A ⁵	N/A ⁵
[0178] CE-7	0.28	N/A ⁵	N/A ⁵	N/A ⁵

[0179] ⁵不足的收集到的渗透物。

[0180] 部分IV:油/水料筒分离测试

[0181] 水通量测试还使用了用实验膜和聚丙烯腈膜制作的8040螺旋缠绕料筒来进行,如下所述那样。8040料筒用实施例1的膜制作,其包含有效膜作用面积是275ft²,使用了金刚石供料衬垫和热塑性网状外套。这是作为实施例8提出的。对于对比例CE-9,GE MW 8040C1066 料筒购自Lenntech BV。这个料筒使用了上面示意为CE-6的 ULTRAFILIC膜。测试是在原油/水制剂上进行的,由0.25重量%的原油含量开始。

[0182] 部分IVA:水包油废物流制剂

[0183] 用于料筒分离测试的含水油制剂是以与部分IIIA中所述相同比例来制备的,获得300加仑溶液和0.25重量%的原油含量。通过在下述料筒分离测试过程中用空气驱动的电机连续搅拌来保持所述制剂。

[0184] 部分IVB:料筒分离测试

[0185] 在微孔膜上的水通量测试是用上述实验(实施例8)和对比(CE-9)料筒来进行的。供料流入口控制在90-105加仑/分钟,并且料筒跨膜压力(TMP)保持在8-12psi。渗透物通量速率是随时间变化来记录的,并且以加仑/分钟来报告。所述测试一次连续运行大约12小时,停止一整夜。在测试过程中,渗透物中的溶液和来自于流动出口的溶液二者直接流回到300加仑槽中。将另外的340g油以每8小时使用时间加入所述槽中。该渗透物中的油含量是依照EPA方法413.2来测量的。图1和图2显示了料筒渗透物速率和渗透物中油浓度的结果。

[0186] 表4-7的数据显示与市售的聚丙烯腈和聚偏二氟乙烯膜相比,本发明的微孔膜具有实现从渗透物中充分除去油,同时保持良好的通量速率的能力。在图1和图2的市售类型料筒构造中进一步展示本发明膜的坚固性,这里与实施例8相比,市售的聚丙烯腈料筒CE-9组件在从渗透物中除去油方面显示出经时降低的流动性和降低的效率,所述料筒是用实施例1的膜来配置的。

[0187] 虽然在上面出于说明目的已经描述了本发明的具体实施方案,但是对本领域技术人员来说很显然可以对本发明的细节进行诸多改变,而不脱离附加的权利要求所定义的本发明的范围。

实施例 8 和 CE-9 之间的料筒渗透物速率比较

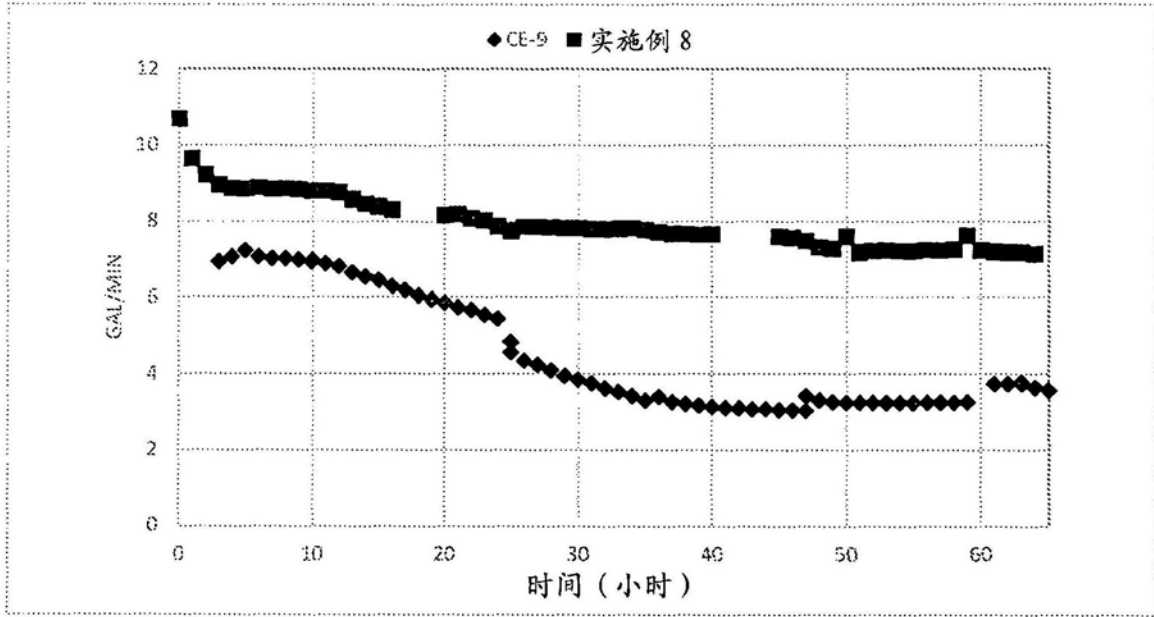


图1

实施例 8 和 CE-9 之间的渗透物中油浓度对比

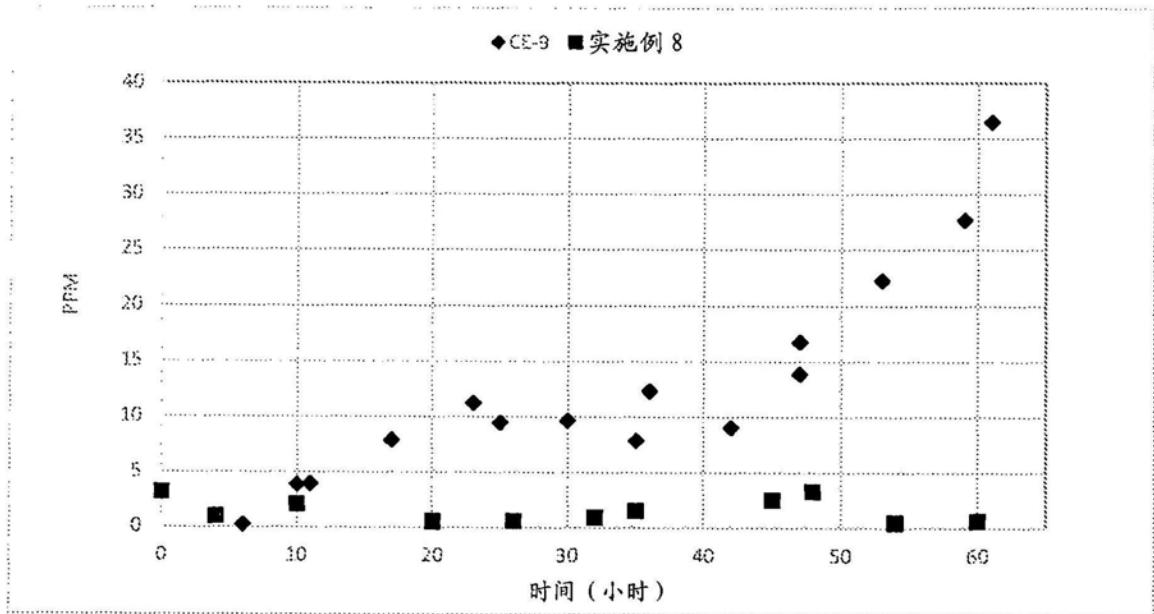


图2