



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **7803860**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze voor de vervaardiging van minerale poreuze en doordringbare membranen, die door een poreus substraat zijn ondersteund.**

⑤1 Int.Cl.: B01D 59/14, B01D 13/04, C04B 35/44, C04B 38/06.

⑦1 Aanvrager: Commissariat a l'Energie Atomique te Parijs, Frankrijk.

⑦4 Gem.: Ir. J.W.B. van Assen
Octrooibureau Van Assen
Konijnenlaan 22
2243 ER Wassenaar.

②1 Aanvraag Nr. 7803860.

②2 Ingediend 12 april 1978.

③2 Voorrang vanaf 12 april 1977.

③3 Land van voorrang: Frankrijk (FR).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 7710924 .

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 1 augustus 1986.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

78A01

Aanvrager: Commissariat à l'Energie Atomique,
29, Rue de la Fédération, 75015 Parijs, Frankrijk.

Uitvinders: Jean CHARPIN
38bix, Avenue René Coty 75014, Parijs, Frankrijk
André GRANGEON
Les Coquettes 84600 VALREAS, Frankrijk
Francis PEJOT
17, Avenue de la République 84420, Piolenc, Frankrijk
Pierre PLURIEN
37, Parc d'Ardenay 91120 Palaiseau, Frankrijk
Bernard RASNEUR
3, Allée du Mocher 78320 Le Mesnil Saint Denis,
Frankrijk
Serge RICHARD
Quartier Saint Pancra 30130 Pont Saint Esprit,
Frankrijk
René VEYRE
3, Impasse du Château 26200 Montelimar, Frankrijk

Titel: Werkwijze voor de vervaardiging van minerale poreuze
en doordringbare membranen, die door een poreus
substraat zijn ondersteund.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de
vervaardiging van minerale poreuze en doordringbare membranen, die
door een poreus substraat zijn ondersteund.

5 Een van de klassieke werkwijzen voor de vervaardiging van
dit type membraan bestaat in het laten afzetten op een poreus en
doordringbaar substraat uitgaande van een suspensie in een vloeistof
van korrels of agglomeraten van korrels in poedervorm, van
een of meer actieve lagen van een enkelvoudig of gemengd oxyde,
10 gevolgd door drogen, samenpersen en fritten van het zo verkregen
geheel. Volgens de bekende werkwijzen is de samenpersbewerking
onvermijdelijk: deze samenpersing is immers nodig om een reorganisatie
van de afgezette laag of lagen op het substraat te verwezenlijken
om een homogene microporeuze textuur te verkrijgen, die
15 geen macroporositeit toont, en om een goede mechanische weerstand

7803360

te verkrijgen door de cohesie binnen de laag of de lagen te vergroten en, eventueel, een hechting op het substraat te vergroten.

De werkwijze volgens de uitvinding stelt in staat minerale poreuze en doordringbare membranen, ondersteund door een poreus substraat te verkrijgen, volgens een eenvoudige bewerking dan die welke hiervoor is beschreven, in het bijzonder omdat het niet nodig is een samenpersbewerking uit te voeren.

De werkwijze voor de vervaardiging van een mineraal poreus en doordringbaar membraan volgens de uitvinding is in het bijzonder daardoor gekenmerkt dat men op een poreus doordringbaar substraat een dunne laag van een gepeptiseerde gel van een hydroxyde van tenminste aluminium afzet, men het aldus verkregen membraan droogt, en men het vervolgens aan een bakbewerking tussen 500°C en 1100°C onderwerpt.

Volgens de uitvinding kan de gebruikte gel hetzij een gepeptiseerde aluminiumhydroxyde gel zijn, hetzij een gepeptiseerde gel van een gemengd hydroxyde van aluminium dat in staat is om, na pyrolyse, een aluminiumspinel te vormen, zoals b.v. een gepeptiseerde gel van een gemengde hydroxyde van aluminium en magnesium.

Volgens de werkwijze van de uitvinding wordt de gepeptiseerde aluminiumoxydegel of de gepeptiseerde gemengde aluminium- en magnesiumhydroxydegel op een poreus doordringbaar substraat afgezet volgens de techniek van het overtrekken.

Men zal zich herinneren dat de overtrektechniek toegepast voor het afzetten van een suspensie van vaste deeltjes in een vloeistof, bestaat in het in contact brengen van de inwendige en/of uitwendige wand van het poreuze substraat met een suspensie die in staat is de laag te vormen die men op het poreuze substraat wenst af te zetten. Nauwkeuriger gezegd geschiedt dit in contact brengen door het substraat met een bak die deze suspensie van vaste deeltjes bevat, in verbinding te brengen; de bak is van een vervormbaar membraan voorzien dat het mogelijk maakt onder invloed van de druk van een fluïdum, volumevariaties op het inwendige van de bak over te brengen, wat het stijgen of dalen van de suspensie van de vaste deeltjes langs het poreuze substraat teweeg brengt.

7803860

Na droging van het aldus verkregen geheel, gevolgd door thermische behandeling tussen 500 en 1100°C, verkrijgt men een mineraal doordringbaar membraan dat een op een poreus substraat afgezette dunne actieve laag bevat, welke dunne laag microporeus en homogeen is en een dikte van enkele microns en een poreuze textuur van enkele tientallen Angström vertoont; men past deze textuur aan de beoogde toepassing van het membraan aan.

De poreuze en doordringbare substraten die men volgens de werkwijze van de uitvinding gebruikt, moeten op het oppervlak dat bestemd is om de gellaag te ontvangen, een poreuze structuur vertonen met een poriestraal kleiner dan 2μ , en onregelmatigheden van de toestand van het oppervlak kleiner dan enkele microns om resp. een belangrijke binnendringing van de gel in de poriën van het substraat, en, de vorming van spleten of macroporeuze gebreken te vermijden. Deze substraten moeten tegelijkertijd een goed mechanisch gedrag, een grote permeabiliteit, en een bevredigende toestand van het oppervlak vertonen, en samengesteld zijn uit een grove drager die poriën met grote straal (van 4 tot 20μ b.v.) vertoont, welke drager door een dun laagje van enkele tientallen micron is bedekt dat een veel fijnere (van 0.05 tot 2μ) textuur heeft en kunnen van metaal (b.v. van nikkel) of van keramisch materiaal (van aluminiumoxyde b.v.) zijn.

Men stelt de viscositeit van de gebruikte gel in om een geschikte bevochtigbaarheid van deze gel op het substraat te verkrijgen. Deze instelling van de viscositeit kan geschieden hetzij door de concentratie van de gel te wijzigen (door deze gel of tijdens zijn bereiding te verdunnen) hetzij door er een verdikkingsmiddel aan toe te voegen.

De bereiding van een aluminiumhydroxyde-gel kan b.v. op de volgende manier geschieden: men gaat uit van een aluminiumalcoholaat dat aluminium-tert.butylaat of -isopropylaat kan zijn; men laat dit aluminiumalcoholaat ^{een hydrolyse} met een grote overmaat water (aantal molen H_2O /aantal molen Al in de buurt van 100) ondergaan, bij een temperatuur van ongeveer 80°C. Men bewerkstelligt vervolgens een peptisering van het aldus verkregen gehydrateerde aluminiumoxyde, eveneens bij een temperatuur van ongeveer 80°C, in tegenwoordigheid

7803860

van een sterk zuur zoals chloorwaterstofzuur of perchloorzuur gedurende enkele uren tot drie dagen. Men verkrijgt een gepeptiseerde gel ook sol genaamd (colloïdale suspensie) die doorzichtig is. In de handel komen dergelijke aluminiumhydroxyde/solen (boehmietsol) voor. De concentratie van de gepeptiseerde gel, verkregen door indamping, kan als functie van de hoeveelheid die men op het poreuze substraat wenst af te zetten, worden ingesteld; de maximale concentratie van de gel wordt verkregen bij een concentratieverhouding van sterk zuur/alcoholaat van ongeveer 0.07.

Men zet deze gepeptiseerde aluminiumhydroxyde gel op het poreuze substraat, dat de hierboven gegeven eigenschappen bezit, af volgens de overtrektechniek b.v. Het aldus verkregen geheel wordt vervolgens bij matige temperatuur gedroogd, en wordt vervolgens aan een thermische behandeling bij een temperatuur van 500°C tot 1100°C blootgesteld. De thermische behandeling heeft een dubbele rol: eerst om het hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ in gekristalliseerd Al_2O_3 om te zetten, waarvoor een minimum temperatuur van ongeveer 500°C nodig is, vervolgens om volgens de beoogde toepassing, de afmetingen van de poriën door fritten in te stellen door de temperatuur in het traject van 500°C tot 1100°C te wijzigen. Aldus verkrijgt men bij een temperatuur van 500°C gedurende één uur een microporeuze laag aluminiumoxyde met de γ -structuur met een gemiddelde poriëstraal van ongeveer 20 Å, en bij een temperatuur van 850°C gedurende één uur, verkrijgt men een microporeuze laag γ -aluminiumoxyde met een gemiddelde poriëstraal van ongeveer 40 Å. De porositeit is ongeveer 62 tot 65%.

De doordringbaarheid voor stikstof van het aldus verkregen membraan kan variëren van 200 tot 3000.10⁻⁷ molen/cmHg/cm²/min. voor dikten van de microporeuze laag variërende van 15 tot 2 μ.

De bereiding van een gel van een gemengd hydroxyde kan geschieden door hydrolyse van een aluminiumalcoholaat, gevolgd door toevoeging van een zout van het gekozen metaal. Dit metaal, dat in staat is met aluminium de spinelstructuur te geven, kan b.v. magnesium, kobalt, koper, ijzer, mangaan of nikkel zijn. In het geval van magnesium kan men b.v. een acetaat, een isopropylaat,

7803860

een perchloraat van magnesium, dat van tevoren in water is opgelost, toevoegen. Men kiest de hoeveelheid magnesium zodanig, dat na bakken boven 800°C een spinel met de formule $n \text{ Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}$, waarin n groter of gelijk is aan 1, wordt verkregen. Men bewerkstelligt vervolgens

5 een peptisering in tegenwoordigheid van een sterk zuur zoals chloorwaterstofzuur of perchloorzuur gedurende enkele uren tot drie dagen. Na indamping van de verkregen colloïdale suspensie om deze te concentreren, verkrijgt men een sol van een gemengd hydroxyde die men door een filter, met poriën van ongeveer 0.4μ kan filtreren, om een volmaakte homogeniteit daarvan te verzekeren. Men zou de peptisering van het aluminiumhydroxyde ook voor de toevoeging van het zout van het andere metaal kunnen bewerkstelligen.

Na instelling van de viscositeit van deze gel, zet men deze gel, b.v. door de overtrektechniek op het poreuze en doordringbare hierboven aangegeven substraat af. Het geheel wordt vervolgens bij 15 matige temperatuur gedroogd, vervolgens bij een temperatuur boven 800°C die tot 1100°C kan gaan, gebakken. De thermische behandeling heeft gelijk een dubbele rol: eerst de omzetting van het gemengde hydroxyde in een gemengde oxyde met de spinelstructuur te verzekeren wat een minimum temperatuur van 800°C vereist, en vervolgens 20 het instellen, afhankelijk van de beoogde toepassing, van de afmeting van de poriën door fritten door de temperatuur in het gebied van 800°C tot 1100°C in te stellen.

Zo heeft voor een baktemperatuur van 850°C gedurende één uur de zo verkregen microporeuze laag een homogene spinelstructuur 25 en bezit een gemiddelde poriestraal van ongeveer $40 \text{ \AA}$, en voor een baktemperatuur van 1000°C gedurende één uur een gemiddelde poriestraal van ongeveer $50 \text{ \AA}$.

Volgens een voordelige uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding, kan men, als het membraan eenmaal klaar is, 30 de afzetting van een tweede laag gepeptiseerdgel bewerkstelligen, wat in staat stelt eventuele fouten als gevolg van een gebrek bij de bevochtiging gedurende de eerste afzethewerking, vullen; dit stelt eveneens in staat eventuele spleten die gedurende de bakking 35 van de eerste afzetting kunnen worden gevormd, te vullen.

Ter beter begrip van de uitvinding volgen nu enkele voorbeelden van de uitvoering van de beschouwde werkwijze. Natuurlijk

7803860

hebben deze voorbeelden geen enkel beperkend karakter ten opzichte van de uitvinding.

VOORBEELD I

Men vervaardigt een mineraal doordringbaar membraan door afzetting van een monolaag van een gepeptiseerde gel van een gemengd
5 hydroxyde van aluminium en magnesium, overeenkomend met de verhouding $\text{Al/Mg} = 6$, op het poreuze en doordringbare substraat. Deze vervaardiging geschiedt op de volgende manier.

Men gaat uit van een boehmiet~~sol~~ gesuspenderd in water met 30g oxyde per liter.

10 Men verdunt deze oplossing tot 150% in water dat gepermutteerd en vervolgens gedestilleerd is. Men voegt aan deze oplossing een waterige oplossing van magnesiumacetaat toe, in de verhoudingen van 40 delen boehmiet~~sol~~ op 100 delen van een oplossing van magnesiumacetaat van 81 g/l.

15 Twee poreuze substraten a en b in de vorm van een buis van α aluminiumoxyde worden gebruikt; zij bevatten op hun inwendig oppervlak een bekleding waarvan de gemiddelde stralen van de poriën hetzij 0.4μ hetzij 0.6μ zijn, (deze bekleding is afgezet op een drager met een straal van de poriën van 6μ) ; daarmee komen
20 bulloscopische doorlaatdrukken voor een perfusie hoeveelheid lucht van $120 \cdot 10^{-3}$ mol/mn, overeen van 600 mb en 490 mb, wat overeenkomt met een juist meetbare hoeveelheid zwakke plekken groter dan resp. 0.8μ en 0.96μ .

25 De gel wordt volgens de overtrektechniek op het inwendige oppervlak van het substraat aangebracht. Het geheel wordt dan gedurende 15 uren bij de temperatuur van de omgeving gedroogd en in een atmosfeer met een vochtigheid van 60%. Daarna bakt men gedurende een uur bij 850°C . Men verkrijgt aldus een membraan dat een laag met de spinel $3 \text{ Al}_2\text{O}_3$, MgO -structuur draagt, waarvan de
30 kenmerken in de hieronder volgende tabel A zijn gegeven.

7803860

T A B E L A

Drager	Kenmerken van de drager		Kenmerken van het membraan	
	Gemiddelde straal van de poriën van het oppervlak van de drager	Doorlaatdruk bij alcohol- bulloscopie ₃ bij 120.10 ⁻³ mol/mn	Permeabiliteit voor stikstof (10 ⁻⁷ mol/cmHg/ cm ² /mn)	Poriestraal bij gas- permeame- trie
a	0,4 μ	600 mb	3 800	70 Å
b	0,6 μ	490 mb	-	>100 Å

VOORBEELD II

Men vervaardigt een doordringbaar mineraal membraan door afzetting van een monolaag van een gepeptiseerde gel van een gemengd hydroxyde van aluminium en magnesium op een poreus en doordringbaar substraat.

Men gebruikt een boehmietsol gelijk aan die welke als uitgangsprодукt in Voorbeeld I werd genomen en men filtreert hem op een filter met poriedimensies van 0,4 μ . Men verdunt deze sol in 100% water en 50% alcohol. Vervolgens voegt men er een waterige oplossing van magnesiumacetaat aan toe in de verhoudingen van 40 delen boehmietsol op 10 delen magnesiumacetaatoplossing van 81g/l.

Het gebruikte poreuze substraat is van het type a van Voorbeeld I.

De aldus verkregen gepeptiseerde gemengde gel wordt door de overtrektechniek op het binnenoppervlak van de drager afgezet bij de temperatuur van de omgeving.

Men droogt vervolgens het geheel gedurende 15 uren bij de omgevingstemperatuur, in een atmosfeer met een vochtigheidsgraad van 60%; vervolgens bakt men het geheel gedurende 1 uur bij 850°C.

De volgende tabel B geeft de kenmerken van het verkregen membraan met de homogene spinelstructuur $3 \text{ Al}_2\text{O}_3, \text{ MgO}$.

7803960

T A B E L B

	Dikte van de laag	Permeabiliteit voor stikstof (10^{-7} mol/cmHg/cm ² /mn	Poriestralen van de laag, gemeten bij gas-permeametrie tussen 7 bar en 14 bar	Gemiddelde straal van de poriën van de laag	Porositeit van de laag
5	4 <i>M</i>	800 à 1100	27 Å	37 Å	63%

10 Het verkregen membraan vertoont, wanneer het voor het verrijken door gasdiffusie een natuurlijk mengsel van Argon 36 en Argon 40 wordt gebruikt een scheidingsdoeltreffendheid van 0,749 tot 0,722.

VOORBEELD III

15 Men vervaardigt een doordringbaar mineraal membraan van een spinel $3 \text{ Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}$ door afzetting van een dubbellaag gepeptiseerde gel op een poreus substraat.

20 Men neemt het in Voorbeeld II vervaardigde membraan en men brengt een tweede laag van dezelfde gepeptiseerde gel aan en op dezelfde manier als in Voorbeeld II. Deze laag wordt vervolgens gedroogd en gebakken zoals in Voorbeeld II.

De Tabel C hieronder geeft de kenmerken van het aldus verkregen membraan.

T A B E L C

	Permeabiliteit voor stikstof (10^{-7} mol/cmHg/cm ² /mn)	Poriestraal gemeten bij gas-permeametrie tussen 7 bar en 14 bar	Scheidingsdoeltreffendheid van een natuurlijk argonmengsel
25	750	20 Å	0,755

30 Men ziet bij vergelijking van de gegevens van deze tabel met die van Tabel B, dat een membraan dat twee lagen draagt een zwakkere permeametrie vertoont en een grotere scheidingsdoeltreffendheid van een argonmengsel.

VOORBEELD IV

Men bereidt een doordringbaar mineraal membraan van een

7803860

spinel $3 \text{ Al}_2\text{O}_3, \text{ MgO}$ door afzetting van een monolaag van een gepeptiseerde gel op een poreus substraat.

Men gebruikt een boehmietsol, gelijk aan die welke als uitgangsprодукt in de Voorbeelden I tot III werd gebruikt. En men
 5 filtreert de sol op een filter met poriedimensies van $0,4 \mu$. Men verdunt deze sol in 75% water. Men voegt vervolgens een organisch bindmiddel, t.w. polyvinylalcohol toe, in verhoudingen van 20 tot 30 gewichtsprocent met betrekking tot het gewicht van het aluminiumoxyde. Vervolgens voegt men een waterige oplossing van magnesium-
 10 acetaat van 8lg/l toe, in verhoudingen van 40 delen boehmietsol op 100 delen magnesiumacetaat. De gepeptiseerde gel wordt onder vacuum van gassen vrijgemaakt in tegenwoordigheid van butanol.

Het gebruikte poreuze substraat is van het type a van Voorbeeld I.

15 De gepeptiseerde gel wordt volgens de overtrektechniek bij de omgevingstemperatuur op het binnenoppervlak van het substraat afgezet.

Het aldus verkregen geheel wordt gedurende drie uren bij 80°C in een stoof gedroogd, daarna wordt tot 600°C gebakken met
 20 een snelheid van temperatuurstijging van 25°C/h om het organische bindmiddel te verwijderen, daarna met een temperatuurstijgsnelheid van 100°C/h tot aan 850°C ; men laat het gedurende ongeveer 1 uur op deze temperatuur van 850°C .

Tabel D hieronder geeft de kenmerken van het verkregen
 25 membraan met spinel $3 \text{ Al}_2\text{O}_3, \text{ MgO}$ -structuur.

T A B E L D

Dikte van de laag	Permeabiliteit voor stikstof ($10^{-7} \text{ mol/cmHg/cm}^2/\text{mn}$)	Permeametrische straal van de laag
10μ	620	$45 \text{ \AA}$

30 Men ziet dat door deze techniek, volgens welke men bovendien een organisch bindmiddel gebruikt, men dikkere continue lagen verkrijgt, maar minder doordringbaar dan die verkregen in de voorgaande voorbeelden.

7803860

VOORBEELD V

Men vervaardigt een doordringbaar mineraal membraan van een spinel $6 \text{ Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}$ door afzetting van een monolaag van een gepeptiseerde gel op een poreus substraat.

Men gebruikt een boehmietsol die gelijk is aan die van de Voorbeelden I tot III en men filtreert deze sol op een filter met gemiddelde poriedimensies van $0,4 \mu$. Men verdunt deze sol vervolgens in 50% water. Men brengt vervolgens een waterige oplossing van magnesiumacetaat van 8 g/l in in de verhoudingen van 80 delen boehmietsol op 10 delen magnesiumacetaat. De gel wordt vervolgens onder vacuum ontgast in tegenwoordigheid van butanol.

Het gebruikte substraat is van het type a van Voorbeeld I.

Men zet de gepeptiseerde gel op het inwendige oppervlak van het substraat door de overtrektechniek bij de omgevingstemperatuur af. Het zo verkregen geheel wordt in de omgevingslucht gedroogd gedurende 12 uren en bij 950°C gedurende een uur gebakken met een snelheid van de stijging van de temperatuur van 100°C/h .

De hieronder volgende Tabel E geeft de kenmerken van het aldus verkregen membraan met homogene spinel $6 \text{ Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}$ structuur.

T A B E L E

Permeabiliteit voor stikstof ($10^{-1} \text{ mol/cmHg/cm}^2/\text{mn}$)	Permeametrische straal van de laag
1200	$60 \text{ \AA}$

Men ziet dat door toevoeging van geringer hoeveelheden magnesiumacetaat men een aluminium/spinel $n \text{ Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}$ kan verkrijgen waarin n groter is dan 3.

VOORBEELD VI

Men vervaardigt een doordringbaar mineraal membraan door afzetting van een monolaag van een gepeptiseerde gel van een gemengd hydroxyde van aluminium en magnesium op een poreus en doordringbaar substraat.

De in de voorafgaande voorbeelden gebruikte boehmietsol wordt op een filter met gemiddelde poriedimensies van $0,4 \mu$ gefiltreerd. Men verdunt de sol vervolgens in 100% water en 50% alcohol. Men

7303860

voegt er een waterige oplossing van magnesiumacetaat van 81g/l toe in de verhoudingen van 40 delen boehmietsol op 100 delen magnesiumacetaat. Men ontgast deze sol vervolgens onder vacuum in tegenwoordigheid van butanol.

- 5 Het gebruikte buisvormige substraat van aluminiumoxyde bezit op het inwendige oppervlak een gemiddelde poriestraal van 500 Å.

- 10 De sol wordt op het binnenoppervlak van het substraat afgezet volgens de overtrektechniek bij de temperatuur van de omgeving. Het zo verkregen geheel wordt in de omgevingslucht gedroogd gedurende 12 uren en vervolgens gedurende 1 uur bij 850°C gebakken met een snelheid van temperatuurstijging van 100°C/h.

De volgende tabel F geeft de kenmerken van het verkregen membraan.

15

T A B E L F

Permeabiliteit voor stikstof (10^{-1} mol/cmHg/cm ² /mn)	Permeametrische straal van de laag	Scheidingsdoeltreffendheid van een natuurlijk argonmengsel
700 à 800	50 Å	0,706

VOORBEELD VII

- 20 Men vervaardigt een doordringbaar mineraal membraan door afzetting van een monolaag van een gepeptiseerde aluminiumhydroxydegel op een poreus substraat.

- 25 Een boehmietsol van 70 g/l wordt op een filter met poriedimensies van 3 μ gefiltreerd. Men concentreert deze sol vervolgens door verdamping van water tot waarden gelegen tussen 150 en 250 g/l. De viscositeit van de zo geconcentreerde sol ligt tussen 150 en 200cp. Men ontgast vervolgens de sol onder vacuum in tegenwoordigheid van butanol.

- 30 De gebruikte poreuze buisvormige drager is van α -aluminiumoxyde en heeft in het inwendige oppervlak een gemiddelde straal van de poriën van 0,4 μ .

Men zet vervolgens volgens de overtrektechniek op het inwendige oppervlak van de drager de zo geconcentreerde sol af bij de omgevingstemperatuur.

Het zo verkregen geheel wordt gedurende 12 uren in de

7803860

omgevingslucht gedroogd, vervolgens bij 600°C met een snelheid van temperatuurstijging van 100°C/h gebakken. Het wordt vervolgens gedurende 1 uur op 600°C gehouden.

De volgende tabel G geeft de kenmerken van het verkregen membraan met de γ -aluminiumoxyde structuur.

T A B E L G

Dikte van de laag	Permeabiliteit voor stikstof 10^{-7} mol/cmHg/cm ² /mn)	Permeametrische straal van de laag
10 à 15 μ	300	40 Å

10 VOORBEELD VIII

Men vervaardigt een sol met gebruik van magnesiumperchloraat als magnesiumzout waarbij men hetzij chloorwaterstofzuur, hetzij perchloorzuur voor de peptisering gebruikt.

15 Men gaat uit van een secundair aluminiumbutylaat dat in een reactor is gehydrolyseerd, met een grote overmaat water (100 molen H₂O op 1 mol alcoholaat) gedurende ongeveer 2 uur.

Men voegt een hoeveelheid magnesiumperchloraat toe om een molaire verhouding Al/Mg = 6 te verkrijgen.

Men bewerkstelligt vervolgens een peptisering met terugloop:

- 20 - hetzij in tegenwoordigheid van chloorwaterstofzuur met concentraties van chloorwaterstofzuur $\frac{\text{aantal moleculen HCl}}{\text{aantal moleculen alcoholaat}}$ dat kan variëren van 0,09 tot 0,15;
- hetzij in tegenwoordigheid van perchloorzuur met concentraties perchloorzuur $\frac{\text{aantal moleculen HClO}_4}{\text{aantal moleculen alcoholaat}}$
- 25 dat kan variëren van 0,09 tot 0,20.

De peptiseertijd varieert van 2 uren tot 4 dagen. Men neemt een troebel worden van de oplossing waar na enkele uren peptisering.

30 In alle gevallen is de spinelstructuur 3 Al₂O₃·MgO verkregen voor baktemperaturen variërende van 850°C tot 1000°C gedurende 1 uur.

De onderstaande tabel H vat de texturen samen van monsters die zijn verkregen en gemeten volgens de methode BJH (Barret, Joyner, Halenda; JACS 73, 373 (1951).

7803860

T A B E L H

Peptisering in tegenwoordigheid

van HCl met $\frac{\text{aantal molen HCl}}{\text{aantal molen alcoholaat}} = 0,09$

	gemiddelde textuurstraal	specifiek oppervlak
bakken 1 h - 800°C	35 Å	153 m ² g ⁻¹
1 h - 850°C	40 Å	134 m ² g ⁻¹
1 h - 900°C	46 Å	117 m ² g ⁻¹

Peptisering in tegenwoordigheid

van HClO₄ met $\frac{\text{aantal molen HClO}_4}{\text{aantal molen alcoholaat}} = 0,09$

	gemiddelde textuurstraal	specifiek oppervlak
bakken 1 h - 800°C	25 Å	145 m ² g ⁻¹
1 h - 850°C	25 Å	134 m ² g ⁻¹
1 h - 900°C	28 Å	98 m ² g ⁻¹
1 h - 1000°C	30,5 Å	86 m ² g ⁻¹

Men verkrijgt dus dankzij de werkwijze van de uitvinding na thermische behandeling microporeuze lagen die sterk aan het substraat hechten, geen heterogeniteit vertonen, noch wat betreft de dikte, noch wat betreft de doordringbaarheid, en die geen spleten noch macroporiën vertonen. Al naar de gekozen temperaturen en tijden van bakken verkrijgt men zeer homogene poriestralen die kunnen gaan van 20 tot 500 Å.

Men kiest het gebruik van de minerale permeabele membranen verkregen volgens de werkwijze van de uitvinding, als functie van hun permeabiliteitskenmerken en van de gemiddelde waarden van hun poriestralen. Bij voorkeur worden membranen met permeabiliteiten van 200 tot 600.10⁻⁷ mol/cmHg/cm²/mn, verbonden met gemiddelde poriestralen minder dan 50 Å, voor de scheiding van gas of gas-isotopen gebruikt. Daartegenover worden membranen met zeer belangrijke permeabiliteiten die tot 4000.10⁻⁷ mol/cmHg/cm²/mn, kunnen gaan samen met gemiddelde poriestralen van 50 tot 200 Å, bij voorkeur voor ultrafiltratie of filtratie in het algemeen gebruikt.

7803860

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de vervaardiging van een poreus en doordringbaar mineraal membraan, met het kenmerk, dat men op een poreus doordringbaar substraat een dunne laag van een gepeptiseerde gel van een hydroxyde van tenminste aluminium afzet, men het zo verkregen membraan droogt, het vervolgens aan een bakken bij een temperatuur tussen 500°C en 1100°C onderwerpt.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de gebruikte gel door een gepeptiseerde gel van aluminiumhydroxyde wordt gevormd.
3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de gebruikte gel wordt gevormd door een gepeptiseerde gel van een gemengd aluminiumhydroxyde dat in staat is na pyrolyse een aluminiumspinel te vormen.
4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de gebruikte gel door een gepeptiseerde gel van een gemengd hydroxyde van aluminium en magnesium wordt gevormd.
5. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de bereiding van de gepeptiseerde aluminiumhydroxyde/gel geschiedt door hydrolyse van een aluminiumalcoholaat, vervolgens door peptisering van het zo gevormde gehydrateerde aluminiumoxyde in tegenwoordigheid van een sterk zuur, gekozen uit de groep omvattende chloorwaterstofzuur en perchloorzuur.
6. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de bereiding van een gepeptiseerde gel van een gemengd hydroxyde van aluminium geschiedt door hydrolyse van een aluminiumalcoholaat, toevoeging aan de verkregen oplossing van een zout van een metaal gekozen uit de groep omvattende magnesium, kobalt, koper, ijzer, mangaan, nikkel, vervolgens het peptiseren van de verkregen oplossing in tegenwoordigheid van een sterk zuur, gekozen uit de groep omvattende chloorwaterstofzuur en perchloorzuur.
7. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de bereiding van een gepeptiseerde gel van een gemengd aluminiumhydroxyde geschiedt door hydrolyse van een aluminiumalcoholaat, peptisering van de verkregen oplossing in tegenwoordigheid van een sterk zuur gekozen uit de groep omvattende chloorwaterstofzuur en

7803860

perchloorzuur, gevolgd door toevoeging van een metaalzout, gekozen uit de groep omvattende magnesium, kobalt, koper, ijzer, mangaan, nikkel.

8. Werkwijze volgens een van de conclusies 6 of 7, met het kenmerk, dat het magnesiumzout door magnesiumacetaat wordt gevormd.

9. Werkwijze volgens een van de conclusies 6 of 7, met het kenmerk, dat het magnesiumzout door magnesiumperchloraat wordt gevormd.

10. Werkwijze volgens een van de conclusies 1-9, met het kenmerk, dat het oppervlak van het substraat waarop men de laag gepeptiseerde gel afzet, een poriestraal minder dan 2 micron bezit.

11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het substraat wordt gevormd door een drager die poriestralen van 4 tot 20 micron vertoont, welke drager bedekt is met een dunne laag die poriestralen van 0,05 tot 2 micron vertoont.

12. Werkwijze volgens een van de conclusies 10 of 11, met het kenmerk, dat het poreuze substraat door een keramisch materiaal wordt gevormd.

13. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat het poreuze substraat van α -aluminiumoxyde is.

14. Werkwijze volgens een van de conclusies 10 of 11, met het kenmerk, dat het poreuze substraat van een metaal zoals nikkel is.

15. Werkwijze volgens een van de conclusies 1-14, met het kenmerk, dat men de laag gepeptiseerde gel op het substraat aanbrengt door overtrekken.

16. Poreus en permeabel mineraal membraan verkregen met de werkwijze volgens een van de conclusies 1-15.

17. Toepassing van het membraan volgens conclusie 16 voor de isotope gasscheiding, voor filtratie en voor ultrafiltratie.

XXXXXXXX

7803860