



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101534929 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 19

(21) 申请号 200780041151. X

B01D 67/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 11. 06

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

299988/2006 2006. 11. 06 JP

WO 0197956 A1, 2001. 12. 27,

US 5782959 A, 1998. 07. 21,

EP 1258283 A1, 2002. 11. 20,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 05. 05

US 2005013933 A1, 2005. 01. 20,

JP 2002066280 A, 2002. 03. 05,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2007/071869 2007. 11. 06

WO 9503885 A1, 1995. 02. 09,

CN 1956770 A, 2007. 05. 02,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/056803 EN 2008. 05. 15

审查员 钱林

(73) 专利权人 日本碍子株式会社

地址 日本爱知县

(72) 发明人 市川明昌 武野省吾 野野川正巳

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

公司 11243

代理人 张敬强

(51) Int. Cl.

B01D 53/22 (2006. 01)

B01D 63/06 (2006. 01)

B01D 69/12 (2006. 01)

B01D 71/02 (2006. 01)

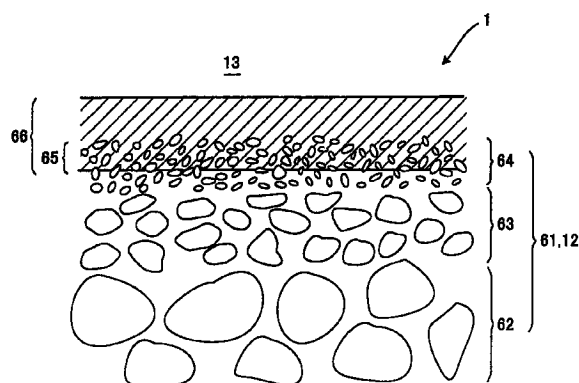
权利要求书1页 说明书8页 附图5页

(54) 发明名称

分离膜-多孔材料复合物及用于制造所述复合物的方法

(57) 摘要

一种在流量和选择性方面改进的分离膜-多孔材料复合物 (1), 其包括多孔陶瓷材料和形成在所述多孔材料上的分离膜, 其中, 具有 1mm 或更小厚度的复合物层 (65) 被设置在作为密集层 (64) 的多孔材料 (61) 和分离膜 (66) 之间的界面处, 分离膜被形成为碳薄膜同时维持多孔材料内部增加的压力以避免碳层前体渗透进孔。



1. 一种制备分离膜-多孔材料复合物的方法，
所述分离膜-多孔材料复合物包括多孔材料和形成在所述多孔材料表面上的分离膜，
其中，具有 1mm 或更小厚度的复合物层作为用于分离膜的下层被设置在所述多孔材料和所述分离膜之间的界面处，并且所述复合物层的至少一部分由与用于所述分离膜的材料相同的材料制成，
其中，在制备多孔材料之后，
这样制备的多孔材料经受以下步骤：在压力施加到所述多孔材料的孔内部的状态中，使后来变成分离膜的分离膜溶液或前体溶液与所述多孔材料的表面接触至少一次。
2. 根据权利要求 1 所述的制备分离膜-多孔材料复合物的方法，其中，在所述步骤中的所述接触通过将多孔材料浸渍到后来变成分离膜的分离膜溶液或前体溶液中进行。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备分离膜-多孔材料复合物的方法，其中，压力通过将加压气体供到所述多孔材料的孔中来施加。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备分离膜-多孔材料复合物的方法，其中，所述压力为 1 到 1000kPa 的压力。
5. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备分离膜-多孔材料复合物的方法，其中，所述多孔材料具有整体形状。
6. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备分离膜-多孔材料复合物的方法，其中，所述分离膜为分子筛碳薄膜。
7. 根据权利要求 1 所述的制备分离膜-多孔材料复合物的方法，其中，所述复合物层被设置在形成在所述多孔材料上的密集层和所述分离膜之间的界面处。
8. 根据权利要求 1 所述的制备分离膜-多孔材料复合物的方法，其中，所述复合物层具有 0.01 到 500 μm 的厚度。
9. 一种用于在多孔材料表面上形成分离膜的方法，其中，所述方法包括以下步骤：在通过将加压气体供到孔中来将 1 到 1000kPa 的压力施加到多孔材料的孔内部的情况下，使后来变成分离膜的分离膜溶液或前体溶液与所述多孔材料的表面接触，其中，具有 1mm 或更小厚度的复合物层作为用于分离膜的下层被设置在所述多孔材料和所述分离膜之间的界面处，并且所述复合物层的至少一部分由与用于所述分离膜的材料相同的材料制成，上述复合物层是构成所述多孔材料的材料和用于所述分离膜的材料以混合状态存在于所述界面处，其中，用于所述分离膜的材料朝向所述多孔材料的孔的内部渗入被抑制。

分离膜 – 多孔材料复合物及用于制造所述复合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具有多孔材料和形成在多孔材料表面上的分离膜的分离膜 – 多孔材料复合物, 并且涉及用于制造所述分离膜 – 多孔材料复合物的方法。

背景技术

[0002] 在分子水平下, 存在对从多种物质的混合物 (例如气体) 中选择分离特定物质 (例如气体) 的技术需求。作为符合所述需求的过滤器, 通常已知采用聚砜、硅、聚酰胺、聚酰亚胺等作为分离膜的过滤器。

[0003] 但是, 由于这些材料的分离膜为聚合物树脂, 因此存在有限的混合物受到分离的问题, 因为薄膜在混合物中含有有机溶剂时易于改变质量并且变差。

[0004] 因此, 近几年来, 已经提出具有作为形成在多孔材料 (多孔基底) 上的分离膜的碳薄膜的过滤器, 所述过滤器在化学稳定性和耐热性方面很出色 (参见日本专利 No. 3647985)。

[0005] 但是, 实际上通过多孔材料表面上形成碳薄膜制造的过滤器关于流量和选择性 (分离因子 α) 不令人满意, 显示出需要改进。

[0006] 通常, 目标一直是保持流量来改进选择性, 保持选择性来改进流量和同时改进流量和选择性。据发现, 特别当碳薄膜通过浸渍法形成在多孔材料上时, 碳薄膜形成较厚, 并且由此流量倾向于降低。

[0007] 另外, 如日本专利 No. 3647985 中所公开的, 在使用硅溶胶浸渍多孔材料 (多孔基底) 的表面并且在其上形成碳薄膜的方法中, 由于形成溶胶层, 因此碳薄膜的孔直径增加。因此, 关于具有分子直径为 0.43nm 或更大并且例如 C_3H_8/C_3H_6 的相对高分子量的一些物质 (例如气体), 选择性改进。但是, 已经发现, 关于工业有用的具有相对小分子量的物质, 例如 CO_2/CH_4 , N_2/O_2 和水 /EtOH, 选择性易于变差。另外, 已经意识到, 由于硅溶胶造成的压力损失的影响导致的低流量。

发明内容

[0008] 考虑到前述情况和目的发明本发明, 以提供用于获得一种过滤器的方式, 所述过滤器具有多孔材料和其上的分离膜 (例如碳薄膜), 并且与传统的过滤器相比较具有改进的流量和选择性。作为反复研究的结果, 已经发现, 上述问题可通过在导致完成本发明的分离膜 – 多孔材料复合物 (可用于过滤器) 的生产过程中, 在特定条件下, 通过多孔材料表面上形成分离膜来解决。

[0009] 即, 根据本发明, 提供一种分离膜 – 多孔材料复合物, 包括多孔材料和形成在所述多孔材料表面上的分离膜, 其中, 具有 1mm 或更小厚度的复合物层作为用于分离层的下层被设置在所述多孔材料和所述分离膜之间的界面处, 并且所述复合物层的至少一部分由与用于所述分离层的材料相同的材料制成。

[0010] 本说明书中的复合物层意思是以这样的方式形成的层: 当分离膜最终形成在多孔

材料上时,使用于分离膜的前体溶液渗入一部分多孔材料中,特别是一部分密集层中,同时将压力施加到多孔材料中的孔的内部,从而形成一层,在所述层中,期望以尽可能同质的状态,使用于分离膜层的材料与用于在所述多孔材料和分离膜之间的界面处的多孔材料材料混合。即,复合层意思是其中构成多孔材料的材料和用于分离膜的材料都以混合状态存在于所述多孔材料和分离膜之间的界面处的部分。

[0011] 在本发明的分离膜-多孔材料复合物中,复合层具有优选 500 μm 或更小的厚度,更优选 0.01 到 500 μm 的厚度,进一步优选 100 μm 或更小的厚度,并且特别优选 0.01 到 10 μm 的厚度。

[0012] 在本发明的分离膜-多孔材料复合物中,所述多孔材料优选具有整体形状。

[0013] 在本发明的分离膜-多孔材料复合物中,所述分离膜优选为分子筛碳薄膜。

[0014] 根据本发明,进一步提供一种由前述任一分离膜-多孔材料复合体构成的并且能够从乙醇中分离水的陶瓷过滤器。另外,提供一种陶瓷过滤器,其由前述任一分离膜-多孔材料复合体构成,并且能够在分子水平下分离例如除了水和乙醇等液体混合物之外的氧气和氮气等气体混合物。

[0015] 根据本发明,还提供一种用于制备包括多孔材料和形成在所述多孔材料表面上的分离膜的复合物的方法,其中,在制备多孔材料之后,所述多孔材料经受以下步骤:在压力施加到所述多孔材料的孔内部的状态下,使后来变成分离膜的分离膜溶液或前体溶液与多孔材料的表面接触至少一次,以将所述复合物层的厚度保持在预定水平。

[0016] 在用于制备本发明的分离膜-多孔材料复合物的方法中,优选在前面提到的步骤中的所述接触通过将多孔材料浸渍到后来变成分离膜的分离膜溶液或前体溶液中(浸渍法)进行。

[0017] 在用于制备本发明的分离膜-多孔材料复合物的方法中,还优选压力通过将加压气体供到所述多孔材料的孔中来施加。

[0018] 在用于制备本发明的分离膜-多孔材料复合物的方法中,压力优选为 1 到 1000kPa,更优选为 10 到 500kPa,并且特别优选为 50 到 100kPa。

[0019] 用于制备本发明的分离膜-多孔材料复合物的方法适于使用在多孔材料具有整体形状的情况中。

[0020] 用于制备本发明的分离膜-多孔材料复合物的方法适于使用在分离膜为分子筛碳薄膜的情况中。

[0021] 根据本发明,还提供一种用于在多孔材料表面上形成分离膜的方法,其中,所述方法包括以下步骤:在通过将加压气体供到孔中来将 1 到 1000kPa 的压力施加到多孔材料的孔内部的情况下,使后来变成分离膜的分离膜溶液或前体溶液与所述多孔材料的表面接触。

[0022] 由于形成在多孔材料和分离膜之间的界面处的复合物层在本发明的分离膜-多孔材料复合物中具有 1mm 或更小的厚度,因此包括复合物层部分的分离膜的全部厚度与如各种类型的过滤器传统具有的分离膜-多孔材料复合体相比较较薄。由于复合物层具有小的分离膜有效区域,因此其具有特别大的压力损失。而且,由于复合物层部分较厚,因此传统的过滤器具有大的压力损失。因此,其中使用本发明的分离膜-多孔材料复合物的过滤器在混合物分离时具有合计小的压力损失和高流量。

[0023] 在用于制备本发明的分离膜-多孔材料复合物的方法中,多孔材料经受以下步骤:在压力施加到多孔材料的孔内部的状态中,使后来变成分离膜的前体溶液与多孔材料的表面接触至少一次。当后来变成分离膜的前体 (precursor) 溶液与多孔材料的表面接触时,多孔材料的孔内部处于加压状态。因此,用于前体的溶液 (后文有时称为前体溶液) 很难从多孔材料的表面渗入孔中,并且几乎所有的前体溶液保留在多孔材料的表面上,并且形成分离膜,同时非常薄的复合物层形成在其间的界面处。因此,根据用于制备本发明的分离膜-多孔材料复合物的方法,具有均匀厚度的非常薄的复合物层可形成在多孔材料和分离膜之间的界面处。而且,与在没有使多孔材料的孔内部加压的情况下制备的分离膜相比较,包括与多孔材料复合形成的复合物层部分的整个分离膜可具有均匀的厚度,并且当然可制成很薄。

[0024] 另外,在用于制备本发明的分离膜-多孔材料复合物的方法中,由于包括复合物层的整个分离膜可形成得很薄,因此仅需要少量的用于形成分离膜的前体溶液。

[0025] 而且,在用于制备本发明的分离膜-多孔材料复合物的方法中,可能使用浸渍法作为优选模式,其中多孔材料浸渍在后来变成分离膜的前体溶液中。即使使用该方法,分离膜在多孔材料表面上没有形成得较厚,没有产生降低流量的因素。

[0026] 即使通过本发明的用于在多孔材料表面上形成分离膜的方法,可获得类似于通过将前体渗入多孔材料的孔中,同时将压力施加到多孔材料的孔中制备本发明的分离膜-多孔材料复合物的方法的效果。即,作为用于制备本发明分离膜-多孔材料复合物的方法的实施例,包括本发明的用于在多孔材料表面上形成分离膜的方法。

[0027] 由于可获得本发明的分离膜-多孔材料复合物,因此本发明的用于在多孔材料表面上形成分离膜的方法和用于制备本发明的分离膜-多孔材料复合物的方法表现出出色的效果。

[0028] 由于通过应用本发明的用于在多孔材料表面上形成分离膜的方法或用于制备本发明的分离膜-多孔材料复合物的方法制备的本发明的分离膜-多孔材料复合物在将压力施加到多孔材料的孔中以控制前体溶液从多孔材料的表面渗入孔中的情况下制备,因此包括复合物层部分的整个分离膜较薄,并且具有均匀的厚度。因此,本发明的分离膜-多孔材料复合物除了上面描述的高流量外,在选择性方面也很出色。

[0029] 如果具有多孔材料和形成在所述多孔材料表面上的分离膜的复合物 (分离膜-多孔材料复合物) 通过传统方法,例如其中压力没有施加到多孔材料的孔中的浸渍法制备,代替使用本发明的用于在多孔材料表面上形成分离膜的方法或用于制备本发明的分离膜-多孔材料复合物的方法,则后来变成分离膜的前体溶液从多孔材料的表面渗入孔中。由于在渗透范围中具有由多孔材料的凹凸表面造成的差异,因此有时不可能获得具有均匀厚度的分离膜。使用这样的分离膜-多孔材料复合物的过滤器无论如何具有变差的分离性能。但是,根据通过本发明的用于在多孔材料表面上形成分离膜的方法或用于制备本发明的分离膜-多孔材料复合物的方法制备的本发明的分离膜-多孔材料复合物,不会产生这样的问题,并且可获得具有满意流量和满意选择性的过滤器。

[0030] 通过本发明的用于在多孔材料表面上形成分离膜的方法或用于制备本发明的分离膜-多孔材料复合物的方法制备的本发明的分离膜-多孔材料复合物可具有均匀厚度的薄膜,没有形成如日本专利 No. 3647985 中公开的溶胶层。因此,其可表现出甚至对于具有

相对小分子量的系列的高选择性和工业上的高使用性,例如 CO_2/CH_4 , N_2/O_2 和 $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ 。由于不存在由溶胶层造成的压力损失的影响,因此流量也很高。另外,即使在溶胶层上形成分离膜的情况下,通过使用本发明的用于在多孔材料表面上形成分离膜的方法或用于制备本发明的分离膜-多孔材料复合物的方法,仍可抑制分离膜的成分渗入溶胶层中,并且由此可获得高流量。

附图说明

[0031] 图 1 是显示用于形成碳薄膜的设备的全部机械和工具的框图;

[0032] 图 2 是显示图 1 中所示设备的容器内部的详细视图;

[0033] 图 3 是显示示例(对比示例 1)中多孔材料的横截面的照片;

[0034] 图 4 是显示示例(示例 1)中多孔材料的横截面的照片;

[0035] 图 5 是显示本发明分离膜-多孔材料复合物的整个实施例的立体视图。

[0036] 图 6 是显示本发明分离膜-多孔材料复合物的实施例的胞室的内壁横截面的放大部分的示意图。

[0037] 附图标记说明

[0038] 1:分离膜-多孔材料复合物,2:隔壁,15&16:端面,17:外周面,20:容器,22:密封剂,23:衬垫,24:加压气体,25:前体(precursor)溶液,26:罐,27:调节阀,28:泵,61:多孔材料,62:基底,63:中间层,64:密集层,65:复合物,66:碳薄膜

具体实施方式

[0039] 下文将参照附图描述本发明的实施例。但是,本发明决不限于这些实施例,并且在本领域技术人员的基础上,可将落在不偏离本发明主旨的范围内的各种改变、修改、改进和更换添加到这些实施例。例如,附图显示了本发明的优选实施例。但是,由附图或附图中显示的信息显示的实施例没有将限制强加在本发明上。在执行或检查本发明时,可采用本说明书描述的类似方式或等同替代。但是优选和适当的方式如下所述:

[0040] 首先将描述本发明的分离膜-多孔材料复合物。图 5 和 6 为显示本发明分离膜-多孔材料实施例的视图。图 5 是显示整体的立体视图,图 6 是显示胞室的内壁横截面的放大部分的示意图。

[0041] 图 5 中所示的分离膜-多孔材料复合物 1 具有总体上圆柱状外形和沿轴向具有构成流体通道的多个胞室(cells)13 的整体形状(类似莲藕状)。由为多孔体 61 的隔壁 12 分开的每一个胞室 13 具有垂直于轴向的圆形横截面。胞室 13 的内壁表面上形成分子筛碳薄膜的碳薄膜 66。内壁表面意指隔壁 12 的表面,其基本上形成胞室 13 的开放空间。

[0042] 在分离膜-多孔材料复合物 1 中,例如,当作为分离目标的水和乙醇混合物从入口侧上的端面 15 被引入到胞室 13 中时,构成混合物的水由形成在胞室 13 的内壁表面上的碳薄膜 66 选择性地分离,穿过隔壁 12,并且在混合物到达出口侧上的端面 16 之前从分离膜-多孔材料复合物 1 的最外周面 17 排出。即,混合物可分为作为一种物质的水和作为另一种物质的乙醇。因而,分离膜-多孔材料复合物 1 可例如用作具有用于水和乙醇的高分离性能的过滤器。

[0043] 如图 6 中所示,分离膜-多孔材料复合物 1 为具有多孔材料 61(隔壁 12)和作为

形成在多孔材料 61 (隔壁 12) 表面上的分离膜的碳薄膜 66 的复合物。多孔材料 61 从内侧由具有平均微粒直径为 10 到 100 μm 且平均孔径为 1 到 30 μm 的基底 62、具有平均孔径为 0.1 到 3 μm 的中间层和具有平均孔径为 0.01 到 0.5 μm 的密集层 64 构成。碳薄膜 66 形成在密集层 64 的表面上。复合物 65 形成在密集层 64 (多孔材料 61) 和碳薄膜 66 的界面处, 并且具有 0.00001 到 1mm 的厚度。

[0044] 接下来将通过制备前述分离膜 - 多孔材料复合物 1 的情况的示例描述用于制备分离膜 - 多孔材料复合物的方法。通过说明, 将描述用于在本发明的多孔材料表面上形成分离膜的方法。首先, 通过已知方法获得多孔材料 61。例如, 具有整体形状的基底 62 通过使多孔材料经受挤压成型, 并且随后通过烧结形成。然后, 使用多孔材料通过过滤膜形成方法在基底 62 的表面上形成中间层 63 和密集层 64, 随后通过烧结获得多孔材料 61。其中形成中间层 63 和密集层 64 的基底 62 的表面为胞室 13 的内壁表面。

[0045] 作为用于基底 62 的多孔材料, 可使用铝, 因为几乎没有由腐蚀或温度变化造成的孔径变化, 并且可获得足够的强度。代替铝, 可采用堇青石、莫来石、碳化硅等。

[0046] 作为用于中间层 63 和密集层 64 的多孔材料, 可使用与用于基底 62 的相同的材料。微粒, 例如形成中间层 63 的铝微粒具有比例如形成基底 62 的铝微粒的微粒更小的平均微粒直径; 微粒, 例如形成密集层 64 的铝微粒具有比例如形成中间层 63 的铝微粒的微粒更小的平均微粒直径。当中间层 63 和密集层 64 通过过滤膜形成方法形成时, 每一种多孔材料用作通过混合具有 0.3 到 10 μm 的期望平均微粒直径的铝微粒等框架微粒、玻璃粉末未烧结助剂和具有例如预定比率水的溶剂的粘接剂获得的浆料 (slurry)。期望浆料相对于构成浆料的无机物含量具有 2 到 10% 质量百分比含量的粘接剂。

[0047] 接下来, 碳薄膜 66 (分离膜) 形成在上面获得的多孔材料 61 的表面上。其中形成碳薄膜 66 的多孔材料 61 的表面为之前形成中间层 63 和密集层 64 的胞室 13 的内壁表面和隔壁 12 的表面。碳薄膜 66 可通过使碳薄膜 66 的前体溶液与多孔材料 61 的表面接触形成薄膜来形成, 所述薄膜在约 400 到 1000 $^{\circ}\text{C}$, 优选约 700 $^{\circ}\text{C}$ 在氮气氛中碳化。碳化可在代替氮气氛的氩、氢等还原气氛中, 在真空状态中进行。当碳化在低于 400 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行, 作为分子筛薄膜的选择性和渗透性比率可能由于不充分的碳化而降低。另一方面, 当碳化在高于 1000 $^{\circ}\text{C}$ 下进行, 渗透率可能由于孔直径的收缩而降低。碳薄膜 66 可在一次或重复操作中形成。

[0048] 图 1 和 2 是显示用于通过浸渍法形成碳薄膜 66 的设备的视图。图 1 是显示全部机械和工具的框图, 图 2 是显示图 1 中所示的容器内部的详细视图。图 1 中所示的设备 10 形成用于将多孔材料 61 浸渍到前体溶液 25 中的相同的条件。设备 10 由其中具有多孔材料 61 的容器 20、存储前体溶液 25 的罐 26、用于将前体溶液 25 从罐 26 供到容器 20 的泵 28 和用于调节被从未示出的加压气体供给单元发送到容器 20 的加压气体 24 的压力的调节阀 27 构成。如图 2 中所示, 在容器 20 中装有具有端面 15 和 16 的多孔材料 61, 在端面 15 和 16 由衬垫 23 与外周面 17 隔离的状态中, 所述端面 15 和 16 都由玻璃材料密封剂 22 密封。

[0049] 使用图 1 和 2 中所示的设备, 在多孔材料 61 如上所述装入容器 20 中的状态中, 加压气体通过操纵调节阀 27 注入多孔材料 61 的孔中。加压气体在 1 到 1000kPa 的压力下注入。这使得多孔材料 61 中的压力也约 1 到 1000kPa, 即使在多孔材料 61 中产生压力损失。然后, 操作泵 28 来将前体溶液 25 供到胞室 13 的内部, 例如从装在容器 20 中的多孔材料 61

的端面 16 侧到端面 15 侧。然后,泵 28 停止打开,或泵 28 反向操作来将过剩的前体溶液 25 从胞室 13 去除。因而,由前体溶液 25 形成的后来将变成碳薄膜 66 的薄膜可形成在胞室 13 的内壁表面上(多孔材料 61 的表面)。由于多孔材料 61 的孔的内部此时由加压气体加压,因此抑制前体溶液渗入多孔材料 61(密集层 64)的内部(孔的内部),并且不形成厚的复合层 65。含有复合层 65 部分的碳薄膜 66 为具有均匀厚度的平直薄膜,并且由此可获得高分离因子,同时抑制流量降低。

[0050] 为了形成作为分离膜的碳薄膜 66,可采用例如旋涂或喷涂等方式代替浸渍法作为使前体溶液 25 与多孔材料 61 的表面接触的方式。在多孔材料具有如本实施例的整体形状的情况下,碳薄膜可容易地通过浸渍法形成。这里,术语“前体”意思是能够在喷涂或浸渍后通过例如烧结产物转变为分离膜的材料。因而,在碳薄膜的情况中,前体包括例如酚醛树脂、三聚氰胺树脂、尿素树脂、呋喃树脂、聚酰亚胺树脂和环氧树脂的热固树脂;例如聚乙烯的热塑树脂;纤维素树脂,或这些树脂的前体物质。

[0051] 因而,用于碳薄膜 66 的前体溶液 25 可通过将上面提到的材料的任意一种溶解到例如甲醇、丙酮、四氢呋喃、NMP 和甲苯的有机溶剂;水等中来制备。当形成前体溶液 25 的薄膜时,根据含在溶液中的树脂种类,可采用适当的热处理。氩、氦或氮可用作加压气体 24。当然,硅溶胶可指定为用于分离膜的溶液的示例性示例。其他的用于碳薄膜的前体可包括用于形成沸石薄膜的原材料,所述沸石薄膜在将沸石籽晶应用多孔材料上之后通过使用热水合成(hydrothermal synthesis)形成。

[0052] 在本说明书中,平均孔直径(μm)通过汞渗入法测量。平均孔直径为使用 X 射线透射式微粒尺寸分布测量设备(在下面描述的示例中为由 Shimazu Corporation 生成的 Sedigraph 5000-02 型)测量的 50%微粒直径值。

[0053] 示例

[0054] 下文将在示例的基础上更详细地描述本发明。但是,本发明决不限于这些示例。

[0055] 示例 1

[0056] 尽管通过挤压和烧结形成,但是制备的一种具有整体形状的基底,具有 10 到 100 μm 的平均微粒直径和 1 到 30 μm 的平均孔直径。接下来,在基底胞室的内壁表面上,通过过滤膜形成方法沉积具有 0.3 到 10 μm 平均微粒直径的铝微粒,随后通过烧结来形成具有 10 到 1000 μm 的厚度和 0.1 到 3 μm 的平均孔尺寸的中间层。在中间层上,通过过滤膜形成方法进一步沉积具有 0.3 到 1 μm 平均微粒直径的铝微粒,随后通过烧结来形成具有 1 到 100 μm 厚度和 0.01 到 0.5 μm 平均孔直径的密集层。因而获得多孔材料。

[0057] 接下来,使用图 1 和 2 中所示的设备 10,具有 1kPa 压力的氦气被注入多孔材料的孔中,并且通过加压孔内部,碳薄膜前体溶液通过浸渍法形成在多孔材料胞室的内壁表面上,并且在氦气氛中在 700℃ 下碳化,以进一步在密集层上形成碳薄膜。因而获得分离膜-多孔材料复合物。

[0058] 上面获得的分离膜-多孔材料复合物通过水-乙醇全蒸发(pervaporation)法评估。作为测试条件, H_2O :EtOH 的比率为 10:90%质量百分比,并且所提供的液体具有 75℃ 的温度。表 1 显示用于形成碳薄膜的前体溶液的消耗量和全蒸发性能(分离因子和流量)。另外,图 4 显示在多孔材料胞室内壁表面上形成碳薄膜前体溶液的步骤中多孔材料横截面的照片。在示例 1 中,两个分离膜-多孔材料复合体在相同的条件下制备,并且图 4 显

示了其中一个的横截面照片。

[0059] 示例 2

[0060] 分离膜-多孔材料复合物以与示例 1 中相同的方式制备,不同之处在于孔 内部由具有 50kPa 压力的氦气加压并且注入多孔材料的孔中。分离膜-多孔材料复合物在与示例 1 中相同的条件下通过水-乙醇全蒸发法评估。表 1 显示了用于形成碳薄膜的前体溶液消耗量和全蒸发性能(分离因子和流量)。

[0061] 示例 3

[0062] 分离膜-多孔材料复合物以与示例 1 中相同的方式制备,不同之处在于孔内部由具有 100kPa 压力的氦气加压并且注入多孔材料的孔中。分离膜-多孔材料复合物在与示例 1 中相同的条件下通过水-乙醇全蒸发法评估。表 1 显示了用于形成碳薄膜的前体溶液消耗量和全蒸发性能(分离因子和流量)。

[0063] 示例 4

[0064] 分离膜-多孔材料复合物以与示例 1 中相同的方式制备,不同之处在于孔内部由具有 1000kPa 压力的氦气加压并且注入多孔材料的孔中。分离膜-多孔材料复合物在与示例 1 中相同的条件下通过水-乙醇全蒸发法评估。表 1 显示了用于形成碳薄膜的前体溶液消耗量和全蒸发性能(分离因子和流量)。

[0065] 对比示例 1

[0066] 两个分离膜-多孔材料复合体以与示例 1 中相同的方式制备,不同之处在于孔内部没有加压,分离膜通过渗入前体溶液形成。分离膜-多孔材料复合体在与示例 1 中相同的条件下通过水-乙醇全蒸发法评估。表 1 显示了用于形成碳薄膜的前体溶液消耗量和全蒸发性能(分离因子和流量)。另外,图 3 显示了在多孔材料胞室内壁表面上形成碳薄膜前体溶液的步骤中多孔材料横截面的照片。在对比示例 1 中,两个分离膜-多孔材料复合体在相同的条件下制备,并且图 3 显示了其中一个的横截面照片。如从图 3 中可知,可观察到围绕孔存在的黑色染色的相对较厚层,而在上面提到的图 4 的横截面的情况中,几乎观察不到围绕孔存在的黑色染色的厚层。该差别能在过滤性能中带来大的改进。

[0067] 对比示例 2

[0068] 分离膜-多孔材料复合物以与示例 1 中相同的方式制备,不同之处在于孔内部由具有 1500kPa 压力的氦气加压并且注入多孔材料的孔中,分离膜通过渗入前体溶液形成。分离膜-多孔材料复合物在与示例 1 中相同的条件下通过水-乙醇全蒸发法评估。表 1 显示了用于形成碳薄膜的前体溶液消耗量和全蒸发性能(分离因子和流量)。

[0069] 表 1

[0070]

	施加的压力 (kPa)	分离因子 α H ₂ O/EtOH	流量 (kg/m ² h)	前体溶液消耗 量 (g)
示例 1	1	200	0.9	2.0
示例 2	50	2000	0.9	1.5
示例 3	100	1200	1.0	1.2
示例 4	1000	800	1.1	1.0
对比示例 1	0	120	0.8	2.4
对比示例 2	1500	40	1.0	0.9

[0071] 示例 5

[0072] 接下来,使用图 1 和 2 中所示的设备 10,具有 1kPa 压力的氦气被注入多孔材料的孔中,并且对孔内部加压,碳薄膜的前体溶液通过浸渍法形成在多孔材料胞室的内壁表面上,并且在氮气氛中在 700℃下碳化来进一步在密集层上形成碳薄膜。因而,获得分离膜-多孔材料复合物。

[0073] 讨论

[0074] 如表 1 中示例 1 到 4 的结果中所示,通过在使用前体溶液形成薄膜时加压孔的内部并将具有 1 到 1000kPa 压力的加压气体注入多孔材料的孔中制备的分离膜-多孔材料复合体可被赋予良好的分离性能。这在与通过没有加压的传统方法制备的分离膜-多孔材料复合体(对比示例 1)的分离性能比较中显而易见。另外,从示例 1 到 4 的结果可理解对所获得的其中优先权被给与分离因子 α 或流量可通过调节压力来调节的分离膜-多孔材料复合物的说明。另一方面,如对比示例 2 的结果所示,应理解,当孔中的压力变得太高时不可能获得良好的分离性能。这意味着由于低分离因子 α 和前体溶液的低消耗量形成了不具有碳薄膜的部分。

[0075] 工业适用性

[0076] 根据本发明的分离膜-多孔材料复合物可广泛用于例如从多种物质(例如气体)混合物选择性地分离特定物质(例如气体)的过滤器。

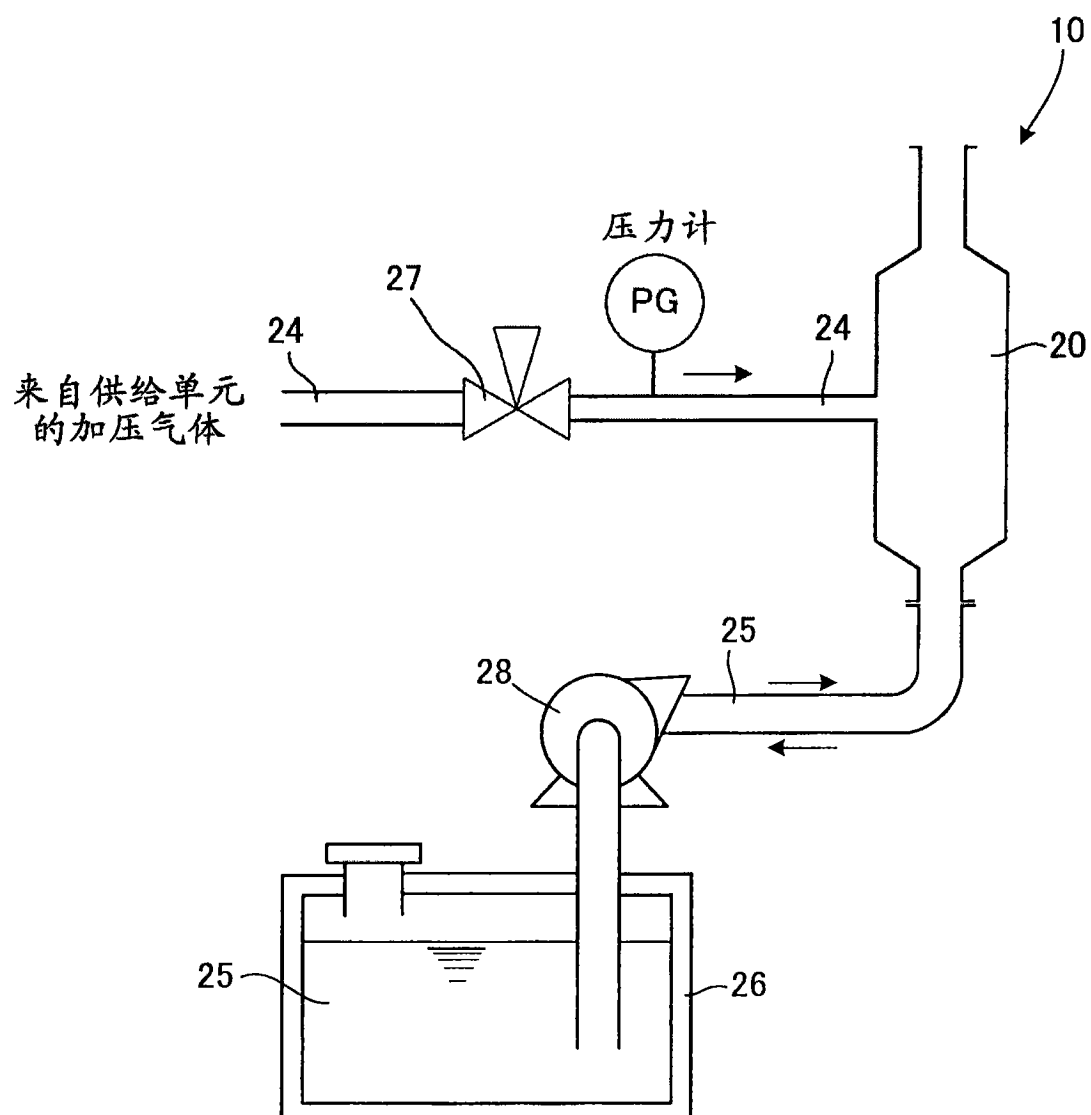


图 1

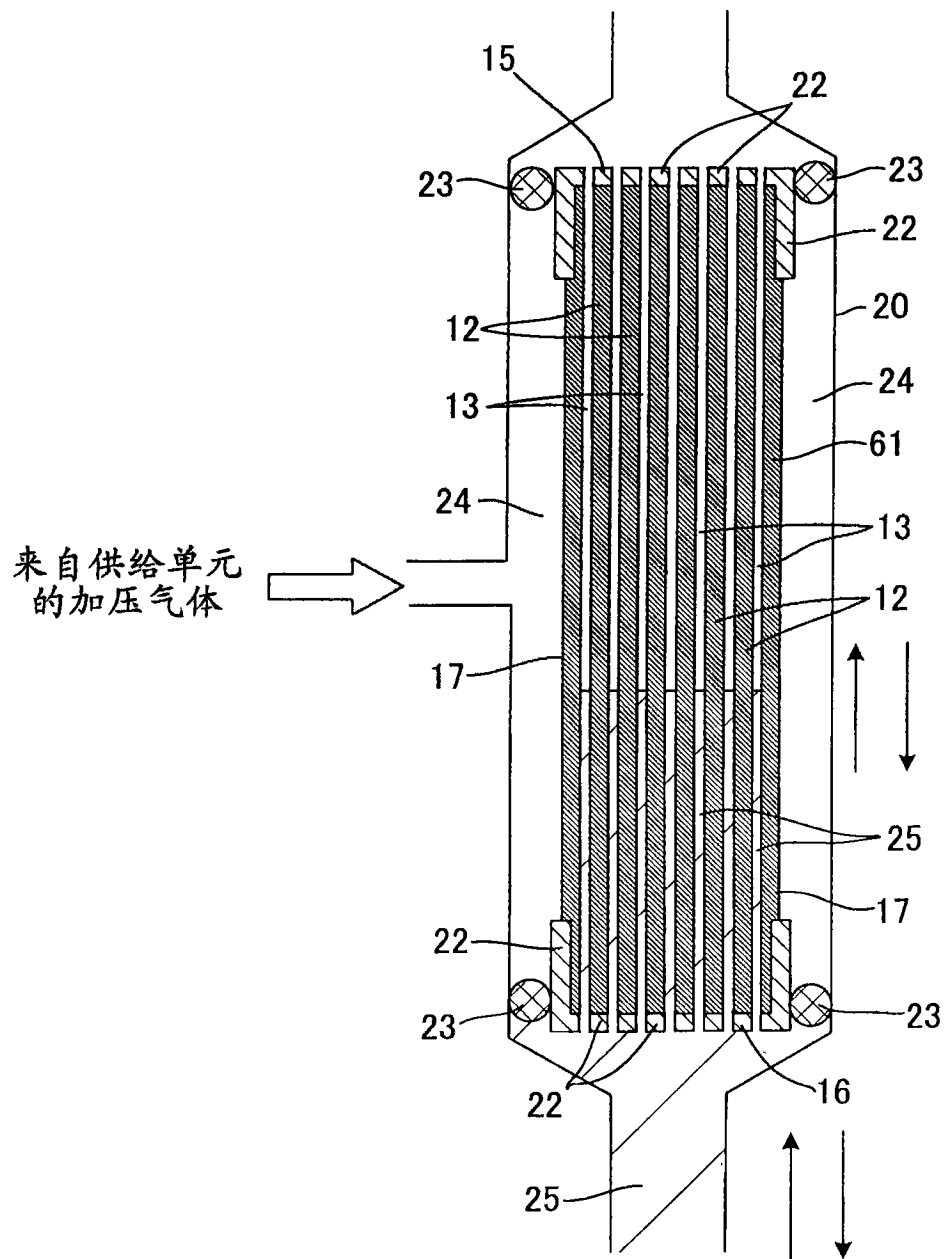


图 2

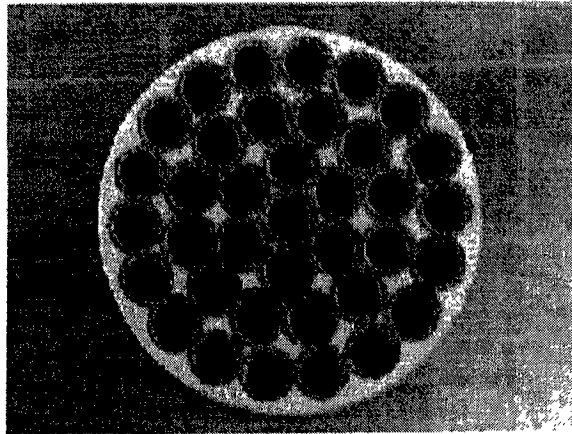


图 3

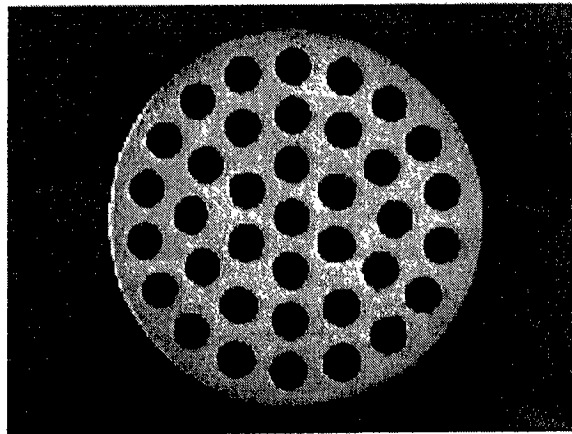


图 4

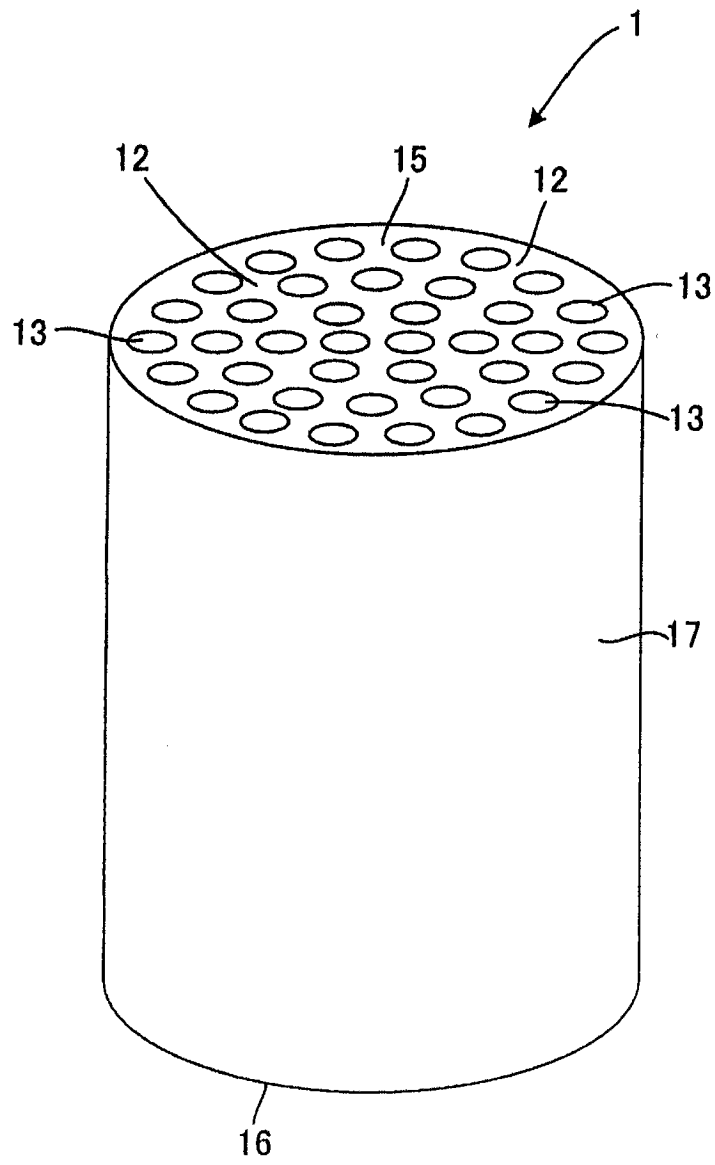


图 5

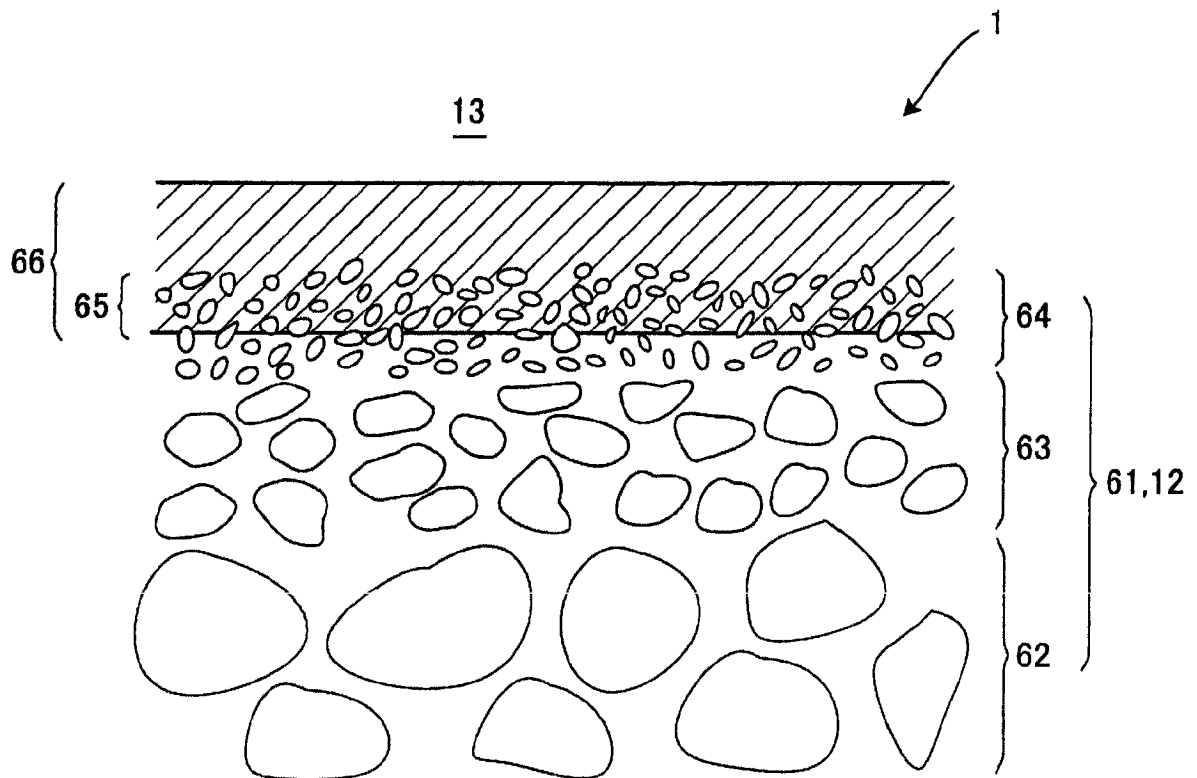


图 6