(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 694 34 846 T2** 2007.03.15

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 808 655 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **694 34 846.5**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 112 823.6**
(96) Europäischer Anmeldetag: **25.04.1994**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.11.1997**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **13.09.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.03.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***B01J 20/18*** (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01)
C01B 33/20 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
93303187 23.04.1993 EP

(73) Patentinhaber:
ExxonMobil Research and Engineering Co., Annandale, N.J., US

(74) Vertreter:
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL, SE

(72) Erfinder:
Deckman, Harry William, Clinton, New Jersey 08801, US; Jacobson, Allan Joseph, Houston, Texas 77005, US; McHenry, James Alexander, Washington, New Jersey 08801, US; Keizer, Klass, 7511 MB Enschede, NL; Burggraaf, Anthonie Jan, 7548 AM Boekelo, NL; Vroon, Zeger Alexander Eduard Pieter, 5627 VG Eindhoven, NL; Czarnetzki, Lothar Ruediger, 2352 AK Leiderdorp, NL; Lai, Wenyth Frank, Bridgewater 08807 New Jersey, US; Bons, Antonie Jan, 3010 Kessel-Lo, BE; Mortier, Wilfried Jozef, 3010 Kessel-Lo, BE; Verduijn, Johannes Petrus, 3061 Leefdaal, BE; Corcoran, Jr., Edward William, Easton, Pennsylvania 18042, US

(54) Bezeichnung: **Molekularsiebschichten und Verfahren zu ihrer Herstellung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Molekularsiebe, insbesondere kristalline Molekularsiebe und diese enthaltende Schichten. Insbesondere betrifft die Erfindung eine Schicht, insbesondere eine Träger-gestützte Schicht, die Teilchen eines kristallinen Molekularsiebs enthält.

[0002] Molekularsiebe haben viele Anwendungen in physikalischen, physikalisch-chemischen und chemischen Verfahren, insbesondere als selektive Sorptionsmittel, die Trennung von Komponenten in Mischungen bewirken, und als Katalysatoren. Bei diesen Anwendungen muss die kristallographisch-definierte Porenstruktur innerhalb des Molekularsieb-Materials gewöhnlich offen sein, und es ist dann eine Voraussetzung dass jegliches Strukturleitendes Mittel oder Templat, das bei der Herstellung des Molekularsiebs verwendet wurde, entfernt wird, gewöhnlich durch Calcinierung.

[0003] Unzählige Materialien sind zur Wirkung als Molekularsiebe bekannt, unter denen Zeolithe eine gut bekannte Klasse bilden. Beispiele von Zeolithen und anderen zur Verwendung in der Erfindung geeigneten Materialien werden nachfolgend angegeben.

[0004] Wenn Molekularsiebe als Adsorptionsmittel oder Katalysatoren verwendet werden, liegen sie oft in körniger Form vor. Jedenfalls enthält das Korn gewöhnlich eine Nicht-Molekularsieb-Porenstruktur, die Massentransfer durch das Korn verbessert. In jedem Fall enthält das Korn gewöhnlich eine Nicht-Molekularsieb-Porenstruktur, die den Massentransfer durch das Korn verbessert.

[0005] Der Träger kann kontinuierlich, z.B. in Form einer Scheibe, oder diskontinuierlich, z.B. in Form von Körnern vorliegen. Die Molekularsieb-Kristalle können eine derartige Größe haben, dass die Poren offen bleiben, obwohl die Poren des Trägers durch die Kristalle besetzt sind. Alternativ kann das Molekularsieb die Poren in einem Ausmaß besetzen, dass sie effektiv geschlossen sind; in diesem Fall kann eine Molekularsieb-Membran folgen, wenn der Träger kontinuierlich ist.

[0006] Daher kann in Abhängigkeit der gewählten Anordnung und der Art und Größe des durch das Molekularsieb zu kontaktierenden Materials, Material durch die Masse des Molekularsieb-Materials vollständig durch die Poren des Molekularsiebmaterials hindurchtreten, oder vollständig durch den Zwischenraum einzelner Teilchen des Molekularsieb-Materials, oder teilweise durch die Poren und teilweise durch die Zwischenräume.

[0007] Molekularsiebschichten mit einem Durchtrittsweg ausschließlich durch die Molekularsieb-Kristalle sind für eine Anzahl von größen- und formselektiven Trennungen vorgeschlagen worden. Molekularsieb-Kristalle-enthaltende Membranen sind auch als Katalysatoren vorgeschlagen worden mit dem Vorteil, dass sie, falls gewünscht, Katalyse und Trennung gleichzeitig durchführen können.

[0008] In der EP-A-135 069 ist eine Kompositmembran offenbart, die einen porösen Träger umfasst, der ein Metall, z.B. gesinterten Edelstahl, ein anorganisches Material oder ein Polymer sein kann, dessen eine Oberfläche mit einem ultradünnen (weniger als 25 nm) Zeolithfilm kombiniert ist. Im entsprechenden US-Patent 4 699 892 ist insbesondere erwähnt, dass der Zeolith nicht teilchenförmig ist. In der EP-A-180 200 ist eine zusammengesetzte Membran offenbart, die einen Zeolith verwendet, der Mikrofiltration ausgesetzt wurde, um alle Teilchen von 7,5 nm und größer zu entfernen. Die Membran wird durch Imprägnieren eines porösen Trägers mit der ultrafiltrierten Zeolithlösung hergestellt, wobei eine Verteilung der Zeolithkristalle in der Porenstruktur resultiert.

[0009] In der EP-A- 481 660, die eine ausführliche Diskussion früherer Bezugnahmen auf Membranen enthält, ist eine Zeolithmembran aus einem porösen Träger offenbart, wobei behauptet wird, dass die Zeolithkristalle eine im Wesentlichen kontinuierlichen Schicht über dem Träger bilden und direkt an den Träger gebunden sind. Die Membran wird gebildet, indem der Träger in ein Synthesegel getaucht wird, wobei mehrmaliges Eintauchen verwendet wird, um sicherzustellen, dass jegliche feinen Löcher durch die in den Poren gebildeten Zeolithkristalle verschlossen werden.

[0010] Zeolithe mit einer kleinen Teilchengröße und engen Größenverteilung werden zur Verwendung in Komposit-Polydimethylsiloxan-Membranen in J. Mem. Sci. 73 (1992), Seiten 119 bis 128 von Meng-Dong Jia et al. offenbart; allerdings ist die Kristallgröße, obgleich gleichmäßig, im Bereich von 200 bis 500 nm. Bein et al. offenbart in Zeolites, Facts, Figures, Future, Elsevier, 1989, Seiten 887 bis 896 die Herstellung von Zeolith-Y-Kristallen mit einer Größe von etwa 250 nm und ihre Einbettung in einer glasartigen Lithiumoxidmatrix. Noch kleinere Größen, wie 2 bis 10 nm, sind in WO 92/19574 geplant.

[0011] In Zeolites, 1992, Band 12, Seite 126 beschreiben Tsikoyiannis und Haag die Bildung von Membranen aus Zeolith-Synthesegelen aus sowohl porösen, als auch nicht-porösen Trägern; wenn der Träger nicht porös ist, z.B. Polytetrafluorethylen oder Silber, ist die Membran von dem Träger trennbar. Wenn der Träger porös ist, z.B. eine Vycor®-poröse Glasscheibe, ist die Membran stark an die Oberfläche gebunden, wobei Zeolithkristallisation in den Poren durch Voreintauchen der Scheibe in Wasser verhindert wird.

[0012] Unzählige weitere Verfahren zur Bildung von Membranen wurden vorgeschlagen.

[0013] In der EP-A-397 216 sind Verfahren zur Herstellung von Aluminiumfilmen mit einer Dicke im Bereich von 0, 01 bis 2 μm auf einer porösen Trägerschicht beschrieben, die rissfrei und frei von nadelförmigen Löchern sind, wobei die Verfahren Bürsten-Sprüh-Eintauch-Drehbeschichten, elektrophoretische und thermophoretische Verfahren einschließen. Die Membranen können vorbehandelt sein.

[0014] In der EP-A-0 511 739 sind Verfahren zur Herstellung von synthetischen Filmen mit Zeolithkristallkörpern auf Auminium-Oxid-Trägern beschrieben. Die Aluminium-Oxid-Träger haben einen durchschnittlichen Durchmesser von 0,1 bis 3,0 μm.

[0015] In der EP-A-0 149 343 werden Zeolith-beschichtete Substrate und insbesondere Zeolith-beschichtete, magnetisierbare Teilchen beschrieben. Die Substratteilchen werden in der Reaktionsmischung in einem Versuch gerüttelt, eine Zeolithschicht über der gesamten Oberfläche der Substratteilchen zu bilden.

[0016] Ungeachtet der Vorschläge in dieser Literatur und den Patenten, besteht weiterhin ein Bedarf an einer Trägergestützten, anorganischen Molekularsiebschicht mit kontrollierbarer Dicke, die, falls gewünscht, eine Dicke im Größenbereich von nur wenigen μm aufweist. Daher besteht auch ein Bedarf an einem Verfahren zur Herstellung einer derartigen Schicht, wobei die Gleichförmigkeit der Schichtdicke kontrollierbar ist, auch wenn die Schicht dünn ist.

[0017] Eine derartige Schicht und ein Verfahren zu deren Herstellung ermöglicht die Herstellung einer Anzahl nützlicher Produkte, einschließlich Membranen, die aufgrund ihrer Gleichförmigkeit und Dünnheit vorhersagbare Eigenschaften haben und eine hohe Strömung erlauben.

[0018] Es wurde nun gefunden, dass eine derartige trägergestützte Schicht unter Verwendung eines kristallinen Molekularsiebs mit sehr kleiner Teilchengröße als Ausgangsmaterial erhältlich ist, vorzugsweise mit einer Größe, sodass eine wahre kolloidale Dispersion der Teilchen erhalten werden kann, und vorzugsweise auch mit einer schmalen Teilchengrößeverteilung.

[0019] Erfindungsgemäß wird eine Schicht bereitgestellt, die eine geträgerte anorganische Schicht umfasst, die angrenzende Teilchen eines Molekularsiebs umfasst, wobei die Teilchen eine durchschnittliche Teilchengröße im Bereich von 20 nm bis 1 μm aufweisen.

[0020] Vorteilhafterweise ist gemäß eines ersten erfindungsgemäßen Aspekts die durchschnittliche Teilchengröße im Bereich von 20 bis 500 nm und vorzugsweise im Bereich von 20 bis 300 nm. Alternativ ist die durchschnittliche Teilchengröße so, dass mindestens 5% der Kristall-Elementarzellen an der Kristalloberfläche sind.

[0021] Die Schicht umfasst Molekularsiebteilchen, die gegebenenfalls mit einer Haut eines anderen Materials beschichtet sind; diese sind gemäß Elektronenmikroskopie als individuelle Teilchen identifizierbar (obgleich sie, wie unten angedeutet, zusammengewachsen sein können). Die Schicht ist, mindestens nach Aktivierung, mechanisch zusammenhängend und unelastisch. Innerhalb der Zwischenräume zwischen den Teilchen in dieser unelastischen Schicht, kann eine Fülle von Nicht-Molekularsieb-Poren existieren, die offen oder teilweise offen sein können, um den Durchtritt von Material durch oder innerhalb der Schicht zu ermöglichen, oder sie können vollständig verschlossen sein, wodurch Durchtritt durch die Schicht nur durch die Poren in den Teilchen ermöglicht wird.

[0022] Vorteilhafterweise ist die Teilchengrößeverteilung so, dass 95% der Teilchen eine Größe innerhalb ± 33% des Mittels aufweisen, vorzugsweise sind 95% innerhalb ± 15% des Mittels, vorzugsweise innerhalb ± 10% des Mittels und insbesondere sind 95% innerhalb ± 7,5% des Mittels.

[0023] Es ist verständlich, dass die Teilchengröße des die Schicht bildenden Molekularsieb-Materials kontinuierlich oder stufenweise mit der Entfernung von dem Träger variieren kann. In einem derartigen Fall ist das Erfordernis der Gleichförmigkeit erfüllt, wenn die Teilchengrößeverteilung innerhalb der definierten Grenze bei

einer gegebenen Entfernung von dem Träger ist, obwohl vorteilhafterweise die Teilchengrößeverteilung innerhalb der definierten Grenze bei jedem gegebenen Punkt von dem Träger ist.

[0024] Die Verwendung von Molekularsieb-Kristallen mit kleiner Teilchengröße und vorzugsweise homogener Teilchengrößeverteilung erleichtert die Herstellung einer dreidimensionalen Struktur, die, falls gewünscht, dünn sein kann, jedoch weiterhin von kontrollierter Dicke ist.

[0025] Die Teilchen sind mechanisch zusammenhängend, d.h. im Wesentlichen jedes Teilchen, einschließlich jede möglicherweise vorhandene Haut, ist in Kontakt mit einem oder mehreren seiner Nachbarn, wie durch elektronische Mikroskopie, vorzugsweise hochauflösende Mikroskopie veranschaulicht wird, obwohl nicht notwendigerweise in Kontakt mit all seinen nächsten Nachbarn. Ein derartiger Kontakt kann gemäß einiger Ausführungsformen derart sein, dass die benachbarten Kristallteilchen zusammengewachsen sind, vorausgesetzt, dass sie ihre Identität als individuelle Kristallteilchen beibehalten. Vorteilhafterweise ist die dreidimensionale Struktur eher Granulat-geträgert, als Matrix-geträgert, in den Ausführungsformen, wo die Schicht nicht im Wesentlichen aus den Molekularsiebteilchen besteht.

[0026] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind die Teilchen in der Schicht dicht gepackt.

[0027] Eine erfindungsgemäße Schicht kann aufgebaut sein, um Durchlässe zwischen den Teilchen zu enthalten, die durch oder in die Schicht eine Nicht-Molekularsieb-Porenstruktur liefern. Solch eine Schicht kann im Wesentlichen aus den Teilchen bestehen oder eine andere Komponente enthalten, die schlicht als Matrix bezeichnet werden kann, die, während sie die Teilchen umgibt, nicht vollständig oder dicht umgibt, sodass alle Wege um die Teilchen geschlossen sind. Alternativ, kann die Schicht so aufgebaut sein, dass eine vorhandene Matrix solche Wege vollständig verschließt, mit dem Ergebnis, dass der einzige Weg durch oder in die Schicht durch die Teilchen ist.

[0028] Es ist verständlich, dass die Bezugnahme hier auf einen Träger einer Schicht sowohl kontinuierliche als auch diskontinuierliche Träger einschließt.

[0029] Die Bezugnahme auf die Größe in dieser Beschreibung ist auf die längste Dimension des Teilchens und die Teilchengrößen werden durch direkte Abbildung mit dem Elektronenmikroskop bestimmt. Die Teilchengrößeverteilung kann durch Untersuchung von Scanning- oder Transmissionselektronenmikroskopie-Abbildungen, vorzugsweise von Gitteraufnahmen und Analyse der Teilchengröße einer angemessen großen Population von Teilchen bestimmt werden.

[0030] Als Molekularsieb kann man ein Silikat, Metallsilikat, Aluminiumsilikat, Aluminiumphosphat, Siliciumaluminiumphosphat, Metallaluminiumphosphat, Metallaluminiumphosphosilikat oder Galliumsilikat erwähnen.

[0031] Das bevorzugte Molekularsieb hängt von der gewählten Verwendung, beispielsweise Trennung, katalytischen Anwendungen und kombinierter Reaktion/Abtrennung ab. Es gibt viele Wege, die Eigenschaften von Molekularsieben maßzuschneidern, beispielsweise Strukturtyp, chemische Zusammensetzung, Ionenaustausch und Aktivierungsverfahren.

[0032] Repräsentative Beispiele sind Molekularsiebe-/Zeolithe der Strukturtypen AFI, AEL, BEA, CHA, EUO, FAU, FER. KFI, LTA, LTL, MAZ, MOR, MFI, MEL, MTW, OFF und TON.

[0033] Einige der obigen Materialien werden häufig in der Literatur als Zeolithe bezeichnet, obwohl sie keine wahren Zeolithe sind, und dieser Begriff wird in der nachfolgenden Beschreibung breit verwendet.

[0034] Eine erfindungsgemäße, trägergestützte Schicht kann auf eine Vielzahl von verschiedenen Wegen hergestellt werden. Gemäß einer Ausführungsform stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Schicht durch Absetzen auf einem Träger auf einer kolloidalen Zeolithsuspension bereit. Die kolloidale Zeolithsuspension ist durch Herstellen einer wässrigen Synthesemischung, die eine Siliciumdioxid-Quelle und ein Mittel zur Steuerung der organischen Struktur in einer ausreichenden Menge enthält, um im Wesentlichen vollständige Auflösung der Siliciumdioxid-Quelle in der Mischung bei der Siedetemperatur der Mischung zu bewirken, und Kristallisation aus der Synthesemischung erhältlich. Die Synthesemischung enthält zusätzlich eine Quelle einer anderen Komponente oder anderer Komponenten, falls in dem Zeolith vorhanden.

[0035] Die Teilchengröße der gebildeten Kristalle kann durch die Kristallisationstemperatur oder jeglichem anderen Verfahren gesteuert werden, das Kristalle mit sehr gleichförmiger Teilchengröße liefert, in einer Größe,

sodass eine stabile kolloidale Suspension erhalten werden kann. Eine stabile kolloidale Suspension ist eine, in der keine sichtbare Trennung beim Stehenlassen für eine längere Zeitdauer, z.B. einen Monat, auftritt. Details eines Verfahrens zur Herstellung der oben genannten kolloidalen Suspension sind in der ebenfalls anhängigen Anmeldung Nr. PCT/EP92/02386 erhältlich, auf die hier vollständig Bezug genommen wird.

[0036] Die Erfindung liefert auch eine trägergestützte Schicht, die durch das obige Verfahren hergestellt wurde.

[0037] Gemäß bevorzugten, erfindungsgemäßen Verfahren wird das Siliciumoxid vorteilhafterweise in die Synthesemischung als Kieselsäurepulver eingebracht.

[0038] Das organische strukturleitende Mittel wird vorteilhafterweise in die Mischung in Form einer Base, insbesondere in Form eines Hydroxids eingebracht, jedoch kann ein Salz, z.B. ein Halogenid, insbesondere ein Bromid verwendet werden.

[0039] Das strukturleitende Mittel kann beispielsweise das Hydroxid oder Salz von Tetramethylammonium (TMA), Tetraethylammonium (TEA), Triethylmethylammonium (TEMA), Tetrapropylammonium (TPA), Tetrabutylammonium (TBA), Tetrabutylphosphonium (TBP), Trimethylbenzylammonium (TMBA), Trimethylcetylammonium (TMCA), Trimethylneopentylammonium (TMNA), Triphenylbenzylphosphonium (TPBP), Bispyrrolidinium (BP), Ethylpyridin (EP), Diethylpiperidin (DEPP) oder ein substituiertes Azoniabicyclooctan, z.B. Methyl- oder Ethyl-substituiertes Quinuclidin oder 1,4-Diazoniabicyclo-2,2,2)-octan.

[0040] Bevorzugte strukturleitende Mittel sind die Hydroxide von TMA, TEA, TPA und TBA.

[0041] Weitere Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Schichten, einschließlich spezifischer Verfahren zur Absetzung des Molekularsiebs auf dem Träger und Nachbehandlung der resultierenden Schicht, werden nachfolgend angegeben.

[0042] Die Dicke der Molekularsiebschicht ist vorteilhafterweise im Bereich von 0,1 bis 20 μm, vorzugsweise 0,1 bis 15 μm, bevorzugter von 0,1 bis 2 μm. Vorteilhafterweise ist die Dicke der Schicht und die Teilchengröße des Molekularsiebs so, dass die Schichtdicke mindestens zweimal die Teilchengröße ist, was eher zu einer Schicht führt, die mehrere Teilchen dick ist, als eine Monoschicht von Teilchen.

[0043] Vorteilhafterweise ist die Schicht im Wesentlichen frei von feinen Löchern, z.B. im Wesentlichen frei von Öffnungen der größten Ausmessung größer als 0,1 μm. Vorteilhafterweise ist höchstens 0,1% und bevorzugt höchstens 0,0001% der Oberfläche mit solchen Öffnungen besetzt.

[0044] In Abhängigkeit der beabsichtigten Verwendung der Schicht kann ein größerer oder kleinerer Teil der Schichtoberfläche von Makroporen besetzt sein, Öffnungen mit einer höchsten Ausmessung von mindestens 0,1 μm, jedoch größer als 1 nm. Die Makroporen können durch Zwischenräume zwischen den Kristallen des Molekularsiebs gebildet sein, wenn die Schicht im Wesentlichen aus dem Molekularsieb besteht, und anderswo, wenn die Schicht Molekularsieb und andere Komponenten umfasst. Solche Schichten können unter anderem zur Ultrafiltration, katalytischen Umwandlung und Trennungen auf Basis von Unterschieden im Molekulargewicht (Knudsen-Diffision) und wahrhaftig für jegliche Verfahren verwendet werden, bei denen eine hohe Oberfläche wichtig ist.

[0045] In der Schicht sind vorteilhafterweise große Bereiche deren Oberfläche durch kristallin-gebundene Mikroporen besetzt, d.h. Poren mit einer Größe zwischen 0,2 und 1 nm, in Abhängigkeit des bestimmten, verwendeten Molekularsiebs. Poren der Größe innerhalb des Mikroporenbereichs resultieren beispielsweise wenn die Schicht eine zusätzliche Komponente, zu der aus kolloidalen Molekularsiebteilchen abgeleiteten enthält. Gemäß einer weiteren Ausführungsform, die insbesondere für die Ultrafiltration geeignet ist, enthält die Schicht Nanoporen, d.h. Poren im Bereich zwischen 1 und 10 nm.

[0046] Die Trägerschicht kann entweder nichtporös oder vorzugsweise porös sein und kann kontinuierlich oder teilchenförmig sein. Als Beispiele für nichtporöse Träger können Glas, Quarzglas, und Kieselgel, Silicium, dichte Keramik, beispielsweise Ton, und Metalle genannt werden. Als Beispiele poröser Träger können poröses Glas, gesinterte poröse Metalle, z.B. Stahl oder Nickel (die Porengrößen typischerweise im Bereich von 0,2 bis 15 μm aufweisen) und insbesondere anorganische Oxide, z.B. α-Aluminiumoxid, Titanoxid, eine Aluminiumoxid/Zirkoniumoxid-Mischung oder Cordierit genannt werden.

[0047] An der Oberfläche in Kontakt mit der Schicht kann der Träger Poren von Dimensionen bis zum 50-Fachen der Schichtdicke aufweisen, vorzugsweise sind die Porendimensionen jedoch mit der Schichtdicke vergleichbar.

[0048] Vorteilhafterweise ist der Träger poröses α-Aluminiumoxid. Typischerweise hat dieses eine Oberflächenporengröße im Bereich von 0,08 bis 10 μm, vorzugsweise 0,08 bis 1 μm, insbesondere 0,08 bis 0,16 μm und vorteilhafterweise eine schmale Porengrößeverteilung. Der Träger kann mehrschichtig sein; beispielsweise zur Verbesserung der Massentransfercharakteristiken der Schicht kann nur die Oberflächenregion des Trägers in Kontakt mit der Schicht Poren mit kleinem Durchmesser aufweisen, während der Rest des Trägers im Hinblick auf die Oberfläche, die von der Schicht abgewandt ist, Poren mit großem Durchmesser aufweisen können. Ein Beispiel eines solchen Mehrschichtträgers ist eine α-Aluminiumoxidscheibe mit Poren von etwa 1 μm Durchmesser, die mit einer Schicht von α-Aluminiumoxid beschichtet sind, mit Porengrößen von etwa 0,08 μm.

[0049] Die Erfindung liefert auch eine Struktur, in der der Träger, insbesondere ein kontinuierlicher, poröser Träger, die Molekularsiebschicht auf jeder Seite des Trägers aufweist, wobei die Schichten auf den beiden Seiten gleich oder unterschiedlich sein können.

[0050] Der Träger kann im Wesentlichen aus dem Molekularsiebmaterial bestehen, und besteht vorteilhafterweise für viele Anwendungen daraus, oder er kann ein Komposit des Molekularsiebmaterials und Einschubmaterials sein, das auch anorganisch ist. Das Einschubmaterial kann das Trägermaterial sein. Wenn die Schicht ein Komposit ist, kann es, wie oben angedeutet, Makroporen und Mikroporen enthalten, die durch Molekularsieb-Anteile, durch Anteile von zwischengelagertem Material oder sowohl durch Molekularsieb, als auch durch eingelagertes Material gebunden sind. Das Material kann auf den Träger gleichzeitig mit oder nach Ablagerung des Molekularsiebs aufgetragen werden und kann beispielsweise durch ein Sol-Gel-Verfahren gefolgt von thermischen Härten aufgetragen werden. Geeignete Materialien umfassen beispielsweise anorganische Oxide, z.B. Siliciumoxid, Aluminiumoxid und Titanoxid.

[0051] Das eingelagerte Material ist vorteilhafterweise in einem genügend geringem Anteil des Gesamtmaterials der Schicht vorhanden, das die Molekularsiebteilchen durchgängig sind.

[0052] Die Erfindung liefert zusätzliche bevorzugte Verfahren zur Herstellung einer Schicht.

[0053] Die vorliegende Erfindung liefert daher auch ein Verfahren zur Herstellung einer Schicht, die ein kristallines Molekularsieb auf einem porösen Träger umfasst, bei dem der poröse Träger zur Bildung einer Barriereschicht an einer Oberfläche davon vorbehandelt und eine Reaktionsmischung auf den Träger aufgetragen wird, die eine kolloidale Suspension von Molekularsieb-Kristallen mit einer Durchschnittlichen Teilchengröße von höchstens 100 nm und vorteilhafterweise einer Teilchenverteilung, sodass mindestens 95% der Teilchen eine Größe innerhalb ± 15%, vorzugsweise ± 10%, insbesondere ± 7,5% des Durchschnitts aufweisen, kolloidales Siliciumoxid und gegebenenfalls ein organisches strukturleitendes Mittel zur Bildung einer trägergestützten Molekularsiebschicht umfasst, und, falls gewünscht oder notwendig, die resultierende Schicht aktiviert wird.

[0054] Die Aktivierung entfernt das Templat und kann durch Calcinierung, Ozonbehandlung, Plasmabehandlung oder chemische Extraktion wie Säureextraktion erreicht werden.

[0055] Die Erfindung liefert auch eine durch das Verfahren gebildete trägergestützte Schicht.

[0056] Die Barriereschicht wirkt, um zu verhindern, dass Wasser in der wässrigen Reaktionsmischung vorzugsweise in die Poren des Trägers in einem solchen Ausmaß eindringt, dass die Siliciumoxid- und Zeolithteilchen eine dicke Gelschicht auf dem Träger bilden.

[0057] Die Barriereschicht kann temporär oder permanent sein. Als eine temporäre Schicht kann ein Imprägnierungsfluid erwähnt werden, das während Auftragung der Reaktionsmischung in den Poren gehalten und nach solch einer Auftragung und jeglicher nachfolgenden Behandlung leicht entfernt werden kann.

[0058] Wie unten angedeutet ist gemäß diesem und anderen Aspekten der Erfindung Drehbeschichtung ein vorteilhaftes Verfahren zur Auftragung der Reaktionsmischung auf den Träger. Das imprägnierende Fluid sollte daher eines sein, das während des Drehens in den Poren verbleibt, wenn dieses Verfahren verwendet wird; daher müssen die Drehgeschwindigkeit, Porengröße und physikalischen Eigenschaften des Fluids bei der Auswahl des Fluids berücksichtigt werden.

[0059] Das Fluid sollte auch mit der Reaktionsmischung kompatibel sein; beispielsweise, wenn die Reaktionsmischung polar ist, sollte das Barrierefluid ebenfalls polar sein. Wenn die Reaktionsmischung vorteilhafterweise eine wässrige Reaktionsmischung ist, wird vorteilhafterweise Wasser als Barriereschicht verwendet.

[0060] Zur Verbesserung der Penetration kann die Fluidbarriere bei vermindertem Druck oder erhöhter Temperatur aufgetragen werden. Wenn Drehbeschichtung verwendet wird, wird der mit dem Barrierefluid behandelte Träger vorteilhafterweise für eine Zeit und eine Geschwindigkeit gedreht, die überschüssiges Oberflächenfluid, jedoch kein Fluid aus den Poren entfernt. Vorzeitiges Verdampfen von Fluid aus den äußersten Poren während der Behandlung kann verhindert werden, indem eine mit dem flüssigen Dampf gesättigte Atmosphäre bereitgestellt wird.

[0061] Als eine temporäre Barriereschicht, die beispielsweise für einen α-Aluminiumoxidträger geeignet ist, kann insbesondere Wasser oder Glykol erwähnt werden. Als eine permanente Barriere, die für einen α-Aluminiumoxidträger geeignet ist, kann Titanoxid, γ-Aluminiumoxid oder eine α-Aluminiumoxid-Beschichtung mit kleiner Porengröße erwähnt werden.

[0062] Die kolloidale Suspension von Molekularsieb-Kristallen wird vorteilhafterweise durch das oben beschriebene Verfahren hergestellt, d.h., dass in der PCT-Anmeldung EP/92/02386 beschriebene. Das kolloidale Siliciumoxid kann durch im Stand der Technik bekannte Verfahren hergestellt werden; siehe beispielsweise Brinker und Scherer, Sol-Gel-Science, Academic Press, 1990. Ein bevorzugtes Verfahren ist durch die Säurehydrolyse von Tetraethylorthosilikat. Das organische strukturleitende Mittel, wenn verwendet, ist vorteilhafterweise eines der oben genannten.

[0063] Wie oben erwähnt, wird die Reaktionsmischung vorteilhafterweise durch Drehbeschichtung auf den Träger aufgetragen, wobei die Viskosität der Mischung und die Drehgeschwindigkeit die Beschichtungsdicke steuern. Die Mischung wird vorteilhafterweise zunächst mit einem stationären Träger kontaktiert, danach, nach einer kurzen Kontaktzeit, wird der Träger mit der gewünschten Geschwindigkeit gedreht. Nach dem Drehen wird das Siliciumoxid vorteilhafterweise durch Aufbewahren der Trägergestützten Schicht in einer sehr feuchten Umgebung gealtert und anschließend getrocknet, vorteilhafterweise zunächst bei Raumtemperatur und dann in einem Ofen.

[0064] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer Schicht bereitgestellt, die ein kristallines Molekularsieb auf einem porösen Träger umfasst, bei dem auf den Träger eine kolloidale Suspension von Molekularsiebkristallen durch Eintauchen aufgebracht wird, die eine durchschnittliche Teilchengröße von höchstens 100 nm aufweisen, und vorteilhafterweise eine Teilchengrößeverteilung, sodass mindestens 95% der Teilchen eine Größe innerhalb ± 15%, vorzugsweise ± 10%, bevorzugt ± 7,5% des Durchschnitts aufweisen, Trocknen des resultierenden Gels auf dem Träger und, falls gewünscht oder notwendig, Aktivierung der resultierenden Schicht.

[0065] Die Erfindung liefert auch eine durch das Verfahren hergestellte Schicht.

[0066] Gemäß dieser erfindungsgemäßen Ausführungsform ist der pH-Wert der Suspension ein wichtiger Faktor. Beispielsweise neigen kolloidale Silikatkristalle bei einem pH-Wert oberhalb von 12 zur Auflösung im Medium. Die Haftung der Schicht an dem Träger wird verbessert, wenn der pH-Wert vermindert wird, wobei eine akzeptable Haftung zwischen einem pH-Wert von 7 und 11, eine gute Haftung bei einem pH-Wert zwischen 4,0 und 7 und eine sehr gute Haftung bei einem pH-Wert unterhalb von 4,0 erhalten wird, obwohl bei einem zu niedrigem pH-Wert Agglomerisierung der Teilchen auftreten kann.

[0067] Die Haftung der Schicht an ihren Träger kann durch die Einbringung eines organischen Bindemittels oder Tensids in die Suspension verbessert werden, wobei die Anwesenheit einer geeigneten Menge davon auch das Auftreten von Rissen in der Endschicht vermindern kann. Unter den Bindemitteln können Polyvinylalkohol (PVA), vorteilhafterweise mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 100 000, vorzugsweise von 1000 bis 10 000 und insbesondere im Bereich von 3000, und Hydroxyalkylcellulose, insbesondere Hydroxypropylcellulose (HPC), vorteilhafterweise mit einem Molekulargewicht von 50 000 bis 150 000 und vorzugsweise im Bereich von 100 000 erwähnt werden.

[0068] Ein geeigneter Anteil von Kristallen in der Suspension kann einfach durch Routineexperimente ermittelt werden; wenn der Anteil zu niedrig ist, wird eine kontinuierliche Schicht nicht zuverlässig. gebildet, während, wenn er zu hoch ist, neigt die Schicht dazu, nach Aktivierung Risse zu enthalten. Für Silikalit vorteilhafte untere und obere Grenzen sind 0,5% (vorzugsweise 0,75%) bzw. 1,5%.

[0069] Die Zeit, die der Träger in der Suspension eingetaucht ist, beeinflusst auch die Schichtdicke und ihre Qualität. Vorteilhafterweise ist die Eintauchzeit höchstens 15 Sekunden mit einer Lösung, die 1,1 Gew.-% Silikalitkristalle enthält; ein Eintauchen von 1 bis 10 Sekunden ergibt eine rissfreie Schicht der Dicke von 0,7 bis 3 μm.

[0070] In unserer ebenfalls anhängigen Anmeldung PCT/EP92/02330, auf die hier vollständig Bezug genommen wird, ist die Bildung einer wässrigen Synthesemischung offenbart, die eine Quelle von teilchenförmigen Siliciumoxid, in der die Teilchen vorteilhafterweise einen durchschnittlichen Durchmesser von höchstens 1 μm aufweisen, Keime eines MFI-Zeoliths mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von höchstens 100 nm in Form einer kolloidalen Suspension, ein organisches Strukturleitendes Mittel und eine Quelle für Fluor oder eines Alkalimetalls enthält, wobei die Synthesemischung eine Alkalinität, ausgedrückt als Molverhältnis von OH^-:SiO_2 von höchstens 0,1 aufweist. Kristallisation dieser Synthesemischung liefert sehr gleichmäßige, kleine Zeolithkristalle. Der Anteil an Keimen, auf Basis des Gewichts der Mischung wird als von 0,05 bis 1700 wppm angegeben. Die Synthesemischung enthält zusätzlich eine Quelle jeglicher anderer Zeolithkomponente.

[0071] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann ein keimbildendes Verfahren verwendet werden. Gemäß dieser Ausführungsform liefert die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Schicht, die ein kristallines Molekularsieb auf einem porösen Träger umfasst, wobei auf den Träger eine Schicht aufgebracht oder gebildet wird, die amorphes Siliciumoxid enthält, das Keime eines Zeoliths mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von höchstens 100 nm und vorteilhafterweise eine Teilchengrößeverteilung aufweist, sodass mindestens 95% der Teilchen eine Größe innerhalb ± 15%, vorzugsweise ± 10%, vorzugsweise ± 7,5% des Mittels aufweisen, die Schicht hydrothermaler Kristallisation unterworfen wird und, falls gewünscht oder notwendig, die kristallisierte Schicht aktiviert wird.

[0072] Nochmals, andere zur Bildung der Zeolithschicht nützliche Komponenten können vorhanden sein. Solche Komponenten können beispielsweise ein organisches strukturleitendes Mittel einschließen, das in Salzform vorliegen kann.

[0073] Die Erfindung stellt auch eine trägergestützte Schicht bereit, die durch das Verfahren hergestellt wurde.

[0074] Der Träger wird vorzugsweise durch Eintauchbeschichten oder Drehbeschichten auf die Schicht aufgebracht oder darauf gebildet, vorteilhafterweise im Wesentlichen wie oben beschrieben.

[0075] Wenn Eintauchbeschichten verwendet wird, wird der Träger vorteilhafterweise in eine Lösung getaucht, die amorphes Siliciumoxid in kolloidaler Form enthält, vorteilhafterweise mit einer Teilchengröße von höchstens 0,1 μm; die Schicht kann, falls gewünscht, andere zur Bildung der finalen Zeolithschicht nützliche Komponenten enthalten. Wenn Drehbeschichten verwendet wird, kann das Siliciumoxid eine größere Teilchengröße aufweisen, ist jedoch vorteilhafterweise kolloidal.

[0076] Die Schichtdicke in dieser Stufe, nach Tauchbeschichtung oder Drehbeschichtung, ist vorteilhafterweise im Bereich von 0,1 bis 20 μm.

[0077] Hydrothermale Kristallisation zur Bildung der Zeolithschicht wird vorteilhafterweise durch Eintauchen der Schicht in eine unten beschriebene Lösung und Erwärmen für eine zur Bewirkung von Kristallisation erforderliche Zeit und Temperatur durchgeführt.

[0078] Die Lösung enthält vorteilhafterweise alle zur Bildung eines Zeolithen erforderlichen Komponenten oder nur solche notwendigen Komponenten, die jedoch nicht bereits in der Schicht auf dem Träger vorhanden sind. Im letzteren Falle bilden sich keine Kristalle in der Lösung, die klar bleibt und wiederverwendet werden kann.

[0079] Nach der Kristallisation kann die trägergestützte Schicht gewaschen, getrocknet und auf normale Weise aktiviert werden.

[0080] Durch diese erfindungsgemäße Ausführungsform wird eine dichte, homogene und rissfreie trägergestützte Schicht erhalten. Eine 1 μm dicke Zeolithschicht mit einer Korngröße von 100 bis 300 nm kann einfach erhalten werden.

[0081] Gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform werden die Molekularsiebkristalle in situ

auf dem Träger hergestellt. Gemäß dieser Ausführungsform stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Schicht bereit, die ein kristallines Molekularsieb auf einem porösen Träger umfasst, bei dem eine Synthesemischung hergestellt wird, die eine Siliciumoxidquelle und ein organisches, strukturleitendes Mittel vorzugsweise in Form eines Hydroxids in einer ausreichenden Menge enthält, um im Wesentlichen vollständige Auflösung der Siliciumoxidquelle in der Mischung bei Siedetemperatur der Mischung zu bewirken, der Träger in der Synthesemischung eingetaucht wird, Zeolith aus der Synthesemischung auf den Träger kristallisiert wird und, falls gewünscht oder notwendig, die kristallisierte Beschichtung aktiviert wird.

[0082] Die Erfindung stellt auch eine trägergestützte Schicht bereit, die durch das Verfahren hergestellt wurde.

[0083] Diese Synthesemischung enthält auch eine Quelle anderer Komponenten, wenn in dem Zeolith vorhanden.

[0084] Vorteilhafterweise wird die Kristallisation bei einer Temperatur von weniger als 120°C bewirkt, um kolloidales Material zu erhalten. Wie in PCT/EP92/02386 angedeutet, ist die resultierende Teilchengröße der Kristalle um so kleiner, je geringer die Kristallisationstemperatur ist. Für in Anwesenheit einer Aluminiumoxidquelle hergestellte Zeolithe kann die Teilchengröße auch variiert werden, indem der Aluminiumoxidgehalt variiert wird. Die Auswirkung der Variierung des Aluminiumoxidgehalts ist allerdings nicht der gleiche für alle Zeolithe; beispielsweise variiert die Teilchengröße in Zeolith β umgekehrt proportional zum Aluminiumoxidgehalt, während das Verhältnis eines MFI-Struktur-Zeoliths mit dem Aluminiumoxidgehalt direkt proportional ist.

[0085] Das gemäß diesem erfindungsgemäßen Aspekt verwendete Substrat kann jegliches der oben Beschriebenen in Verbindung mit anderen Verfahren sein; ein α-Aluminiumoxid-Träger wird vorteilhafter verwendet; die Porengröße kann mit der beabsichtigten Verwendung der Schicht variieren; eine Porengröße im Bereich von 100 nm bis 1,5 μm kann gebräuchlich verwendet werden. Es sollte darauf geachtet werden, dass unnötiges Schwächen des Trägers beispielsweise durch Kontrollieren von verlängerter Aussetzung, zu hohen Temperaturen und Alkalinität verhindert wird.

[0086] Obwohl die verschiedenen erfindungsgemäßen Verfahren, die oben beschrieben wurden, eine trägergestützte Schicht von guter Qualität liefern, kann die resultierende Schicht immer noch Öffnungen enthalten, die größer als für die beabsichtigte Verwendung des Produkts gewünscht sind. Beispielsweise sind Öffnungen unerwünscht, die größer als die durch das Molekulargesieb selbst sind, wenn die trägergestützte Schicht für bestimmte Arten von Trennverfahren verwendet werden soll, da sie zu einer größeren Fließgeschwindigkeit führen, als gewünscht und durch die Trennung vorgegeben. In diesem Fall kann die trägergeschützte Schicht einem Reparaturverfahren ausgesetzt werden. Bei diesem Verfahren kann die trägergeschützte Schicht einem der vielen Reparaturverfahren ausgesetzt werden, die dem Fachmann bekannt sind.

[0087] Es ist daher erfindungsgemäß eine trägergestützte Schicht herzustellen, indem zunächst eines der erfindungsgemäßen und oben beschriebenen schichtbildenden Verfahren durchgeführt wird und nachfolgend die Schicht durch ein per se bekanntes Verfahren repariert wird.

[0088] Vorzugsweise wird die Reparatur allerdings durchgeführt, indem die trägergestützte Schicht einem Herstellungsverfahren der Erfindung ausgesetzt wird.

[0089] Die Erfindung stellt daher auch ein Verfahren zur Herstellung einer trägergestützten Schicht bereit, bei dem eines der obigen trägerbildenden Verfahren zweimal oder öfter durchgeführt wird, oder bei dem die oben durchgeführten Verfahren ein oder mehrmals durchgeführt und ein anderes Verfahren, einmal oder mehrmals durchgeführt, sich anschließt, oder bei dem eines der Verfahren zwei- oder mehrmals durchgeführt wird, wobei dazwischen eines oder mehrere der oben beschriebenen Verfahren ein- oder mehrmals durchgeführt wird. Die Erfindung stellt auch eine trägergestützte Schicht, insbesondere einen Membranbereich, die durch solch ein Verfahren hergestellt ist.

[0090] Die erfindungsgemäßen Schichten und durch die erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schichten können gemäß per se bekannten Verfahren behandelt werden, um ihre Eigenschaften einzustellen, z.B. durch Dampfen, Ionenaustausch zur Einbringung verschiedener Kationen oder Anionen, durch chemische Modifizierung, z.B. Ablagerung von organischen Verbindungen auf den Kristallen oder in die Poren des Molekularsiebs oder durch Einbringung eines Metalls.

[0091] Die Schichten können in Form einer Membran verwendet werden, die hier zur Beschreibung einer Bar-

riere mit Trennungseigenschaften verwendet wird, zur Trennung von Fluid- (gasförmig, flüssig oder gemischt)-Mischungen, beispielsweise Trennung eines Einsatzmaterials für eine Reaktion von einer Einsatzmaterialmischung oder in katalytischen Anwendungen, die, falls gewünscht, katalytische Umwandlung eines Reaktanten oder mehrerer Reaktanten und Trennung der Reaktionsprodukte kombinieren kann.

[0092] Unter Verwendung einer Membran durchgeführte Trennungen, die eine erfindungsgemäße Schicht umfasst, umfassen beispielsweise Trennung von geradkettigen Alkanen von gleichsiedenden Kohlenwasserstoffen, beispielsweise geradkettigen Alkanen von Isoalkanen wie in C_4- bis C_6-Mischungen und n-C_{10}- bis C_{16}-Alkanen von Kerosin; Trennung von aromatischen Verbindungen voneinander, insbesondere Trennung von C_8-aromatischen Isomeren voneinander, insbesondere p-Xylol aus einer Mischung von Xylolen und, gegebenenfalls, Ethylbenzol und Trennung von Aromaten mit unterschiedlichen Kohlenstoffzahlen, beispielsweise Mischungen von Benzol, Toluol und gemischten C_8-Aromaten, Trennung von aromatischen Verbindungen von aliphatischen Verbindungen, insbesondere aromatischen Molekülen mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen von C_5- bis C_{10}- (Naphthabereich)-Aliphaten; Trennung von olefinischen Verbindungen von gesättigten Verbindungen, insbesondere leichten Alkenen von Alkan/Alken-Mischungen, insbesondere Ethen von Ethan und Propen von Propan; Entfernung von Wasserstoff aus Wasserstoffenthaltenden Strömen, insbesondere aus leichten Raffinerie- und petrochemischen Gasströmen, insbesondere C_2- und leichtere Komponenten; und Alkohole von wässrigen Strömen.

[0093] Trennung von Heteroatom-Verbindungen von Kohlenwasserstoffen wie Alkoholen und Schwefel-enthaltenden Materialien wie H_2S und Mercaptanen.

[0094] Die erfindungsgemäße trägergestützte Schicht kann als eine Membran in solchen Trennungen verwendet werden, ohne das Problem, dass es in Kontakt mit den zu trennenden Materialien beschädigt wird. Weiterhin werden viele dieser Trennungen bei erhöhten Temperaturen durchgeführt, so hoch wie 500°C, und es ist ein Vorteil der trägergestützten Schicht der vorliegenden Erfindung, dass sie bei solchen erhöhten Temperaturen verwendet werden kann.

[0095] Die vorliegende Erfindung liefert daher auch ein Verfahren zur Trennung einer Fluidmischung, bei dem eine Mischung mit einer Seite einer erfindungsgemäßen Schicht in Form einer Membran unter Bedingungen in Kontakt gebracht wird, dass mindestens eine Komponente der Mischung eine andere Steady-State-Permeabilität durch die Beschichtung als eine andere Komponente hat und eine Komponente oder Mischung von Komponenten von der anderen Seite der Schicht gewonnen wird.

[0096] Einige spezielle Reaktionssysteme, in denen diese Membranen vorteilhaft zur selektiven Trennung entweder im Reaktor oder aus dem Reaktorauslass sind, umfassen: selektive Entfernung einer p-Xylol-reichen Mischung aus dem Reaktor, Reaktorprodukt, Reaktoreinsatz oder anderen Orten in einem Xylol-Isomerisierungsverfahren; selektive Trennung von Aromatenfraktionen oder bestimmten Aromatenmolekül-reichen Strömen von katalytischen Reformern oder andere Aromaten-bildenden Verfahren wie leichte Alkane- und Alkene-Dehydrocyclisierungsverfahren (z.B. C_3-C_7-Paraffinen zu Aromaten von Verfahren wie Cyclar), Methanol zu Benzin und katalytischen Crackverfahren; selektive Trennung von Benzol-reichen Fraktionen von Raffinierungs- und chemischen Anlagenströmen und -verfahren; sekektive Trennung von Olefinen oder speziellen Olefinfraktionen von Reformierungsverfahren und chemischen Umwandlungseinheiten, einschließlich katalytischen und thermalen Cracken, Olefinisomerisationsverfahren, Methanol-zu-Olefinverfahren, Naphtha-zu-Olefin-Umwandlungsverfahren, Alkandehydrierungsverfahren wie Propandehydrierung zu Propylen; selektive Entfernung von Wasserstoff aus Raffinerie- und chemischen Strömen und -verfahren wie katalytischen Reformieren; Alkandehydrierung, katalytisches Cracken, thermales Cracken, leichte Alkan/Alken-Dehydrocyclisierung; Ethylbenzoldehydrierung, Paraffindehydrierung; selektive Trennung von molekularen Isomeren in Verfahren wie Butanisomerisierung, Butylenisomerisierung, Paraffinisomerisierung, Olefinisomerisierung; selektive Trennung von Alkoholen von wässrigen Strömen und/oder anderen Kohlenwasserstoffen; selektive Trennung von Produkten bimolekularer Reaktionen, in denen das Gleichgewicht die Umwandlung zu den gewünschten Produkten beschränkt, z.B. MTBE-Herstellung aus Methanol und Isobutylen, Ethylenbenzol aus Ethylen und Benzol und Cumen aus Propylen und Benzol; selektive Entfernung von 2,6-Dimethylnaphthalin aus Mischungen aus alkansubstituierten Naphthalinen während der Alkylierung und/oder Isomerisierung.

[0097] Die Erfindung liefert ferner ein Verfahren zur katalytischen und chemischen Reaktion, bei dem ein Einsatzmaterial mit einer erfindungsgemäßen Schicht unter katalytischen Umwandlungsbedingungen in Kontakt gebracht wird, die in aktiver katalytischer Form vorliegt, und Gewinnung einer Zusammensetzung, die mindestens ein Umwandlungsprodukt umfasst.

[0098] Die Erfindung ferner ein Verfahren zur Katalyse einer chemischen Reaktion, bei der ein Einsatzmaterial mit einer Seite einer erfindungsgemäßen Schicht unter katalytischen Umwandlungsbedingungen in Kontakt gebracht wird, die in Form einer Membran und in aktiver katalytischer Form vorliegt, und von einer gegenüberliegenden Seite der Schicht mindestens ein Umwandlungsprodukt gewonnen wird, vorteilhafterweise in einer Konzentration, die sich von seiner Gleichgewichtskonzentration in der Reaktionsmischung unterscheidet.

[0099] Die folgenden Beispiele illustrieren die Erfindung:

Beispiel 1

[0100] Dieses Beispiel illustriert die Herstellung einer Schicht durch Drehbeschichten mit einer temporären Barriereschicht.

[0101] Eine poröse α-Aluminumoxidscheibe, Durchmesser 25 mm, Dicke 3 mm, Porengröße 80 nm, wird 3 Tage in entmineralisiertes Wasser getaucht. Die eingetauchte Scheibe wird in den Spannbereich eines CONVAC Modell MTS-4-Drehers eingebracht und heißes Wasser wird in das Verfahrensgefäß eingebracht, um die Feuchtigkeit der Atmosphäre zu erhöhen. Die Scheibe wird mit 4000 UpM 30 Sekunden gedreht.

[0102] Die Scheibe wird dann sofort mit einer Aufschlämmung bedeckt, die 25 Gew.-% Ludox® AS-40 kolloidales Siliciumoxid und 75 Gew.-% einer wässrigen Dispersion umfasst, die 6,5 Gew.-% kolloidales Silicalit-(MFI)-Zeolith enthält, durchschnittliche Teilchengröße beträgt 50 nm. 10 Sekunden nach dem Kontakt zwischen Aufschlämmung und der Scheibe wird die Scheibe 30 Sekunden bei 4000 UpM gedreht. Die Scheibe und die resultierende Siliciumoxid-Zeolithschicht werden in einem geschlossenen Gefäß bei einer relativen Feuchtigkeit nahe 100 3 Stunden gehalten, um das Siliciumoxid zu altern, bei Raumtemperatur 2 Stunden getrocknet und anschließend in einem Ofen bei 110°C 2 Stunden getrocknet.

[0103] Unter einem optischen Mikroskop sah die resultierende Siliciumoxid-Zeolithschicht weich, rissfrei und homogen aus. Scanning Electron Macroscopy (SEM) eines Ausschnitts durch die Träger-geschützte Schicht zeigt eine etwa 1 μm dicke Schicht, die Zeolithteilchen von gleichförmiger Größe enthält – siehe **Fig. 1**. Die Homogenität und Kontinuität der Schicht, gekoppelt mit ihrer Dünnheit, belegt, dass die resultierende Struktur nach Calcinierung eine erfindungsgemäße Schicht bilden wird.

[0104] In einem Vergleichsexperiment wurde die Scheibe, anstelle des Eintauchens, bei 150°C 12 Stunden in Luft getrocknet, wobei die anderen Verfahrensstufen gleich blieben. Wie aus dem SEM-Ausschnitt in **Fig. 2** ersichtlich ist, ist die resultierende Schicht etwa 50 μm dick. Sie enthält auch Risse und ist nicht stark an das Substrat gebunden, wodurch sie zur Verwendung als Schicht unbrauchbar ist.

Beispiel 2

[0105] Dieses Beispiel illustriert die Herstellung einer Schicht durch Drehbeschichtung unter Verwendung einer permanenten Barriereschicht.

[0106] Der Träger umfasste eine α-Aluminiumoxid-Basis mit einer Barriereschicht aus γ-Aluminiumoxid und wurde wie folgt hergestellt:
Eine Aufschlämmung wurde durch 60-stündiges Kugelmahlen von 800 g Al_2O_3 in 50 ml destilliertem Wasser hergestellt, das 4,3 ml Salzsäure enthielt, um Aluminiumteilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 0,5 μm zu liefern. Die Aufschlämmung wurde entgast, in Formen gegossen und bei Raumtemperatur 3 Tage getrocknet. Die gegossenen Teile wurden mit 5°C/min auf 1200°C erwärmt und dann 2 Stunden bei 1200°C gebrannt. Die gebrannten Stücke wurden dann vorne und hinten auf eine Dicke von etwa 3 mm poliert. Die γ-Aluminiumoxid-Beschichtung wurde durch Eintauchen des α-Aluminiumoxid-Stücks in eine kolloidale Suspension von Boehmit aufgebracht, die durch Hydrolyse von Aluminiumoxid-sec-butoxid in 600 ml Wasser und 0,76 ml Salpetersäure hergestellt wurde. Die Boehmitschicht wurde in γ-Aluminiumoxid durch Erwärmen auf 400°C mit einer Geschwindigkeit von 10°C/Stunde und 24-stündigem Halten umgewandelt. Das beschichtete Produkt liefert einen Träger.

[0107] Ein Kieselgel wurde aus Tetraethylorthosilikat, Wasser und Salzsäure hergestellt und bei 50°C 90 Minuten gealtert.

[0108] Die Suspension von Silicalit 1, mittlere Teilchengröße 55 nm, Teilchengrößebereich 40 bis 70 nm, die 8,7 Gew.-% kolloidale Kristalle in wässriger TPAOH enthielt, pH 10,3, wurde hergestellt und eine Beschich-

tungsaufschlämmung durch Mischen gleicher Gewichte der Suspension und des Gels gebildet. Die resultierende Aufschlämmung wurde auf den Träger bei 400 UpM drehbeschichtet.

[0109] Die resultierende Struktur wurde dann mit einer Erwärmungsgeschwindigkeit von 20°C/Stunde auf 600°C erwärmt. Die finale Schichtstruktur ist hochkant und von der oberen Oberfläche in Fig. 3 und Fig. 4 gezeigt. Die Hochkant-Ansicht zeigt, dass die Schichtdicke etwa 0,2 µm beträgt und die Aufsicht zeigt die Anordnung der Kristalle in der Schicht, und dass die Kristalle in die Schicht nur kleiner oder keiner Änderung der Kristallgröße und -form eingebracht sind.

Beispiel 3

[0110] Dieses Beispiel illustriert die Verwendung einer erfindungsgemäßen Schicht bei der Trennung einer Kohlenwasserstoffmischung.

[0111] Die Schicht gemäß Beispiel 2 wurde zur Trennung einer äquimolaren Mischung von Toluol, m-Xylol, n-Octan und Isooctan verwendet. Die Mischung wurde in einem kontinuierlichen Fluss auf die Schichtseite der Beschichtungsstruktur aufgetragen. Ein Gasstrahl (Argon 40–500 ml/min) wurde auf die Trägerschichtseite der Schichtstruktur geleitet und Proben durch ein Gas genommen, das mit einer 10' × 1/8"- (etwa 3 m × 3 mm)-Edelstahl, GP 5% SP1200/5% Benton 34 auf 100/120 Supelcoport-Säule arbeitete. Der Gesamtdruckabfall durch die Schicht betrug 1000 kPa. Die Analyse der GC-Daten zeigt, dass der Schichtdurchtritt einen erhöhten Aromatengehalt in Relation zum Einsatzmaterialgehalt enthielt. Repräsentative Messwerte bei einer Temperatur von 180°C sind in Fig. 5 gezeigt. Die Kurve zeigt die relativen Konzentrationen von Toluol, m-Xylol, n-Octan und Isooctan als eine Funktion der abgelaufenen Zeit. Der größte Trennungsfaktor wird bei Toluol/Isooctan mit einem Wert von 10 beobachtet. Der Gesamtfluss an Kohlenwasserstoff durch die Schicht entspricht 100 kg/m^2/Tag beim Start und nach 16 Stunden bei einem Mittel von 40 kg/m^2/Tag.

Beispiele 4 bis 26

[0112] Diese Beispiele zeigen die Herstellung einer Schicht durch Tauchbeschichtung.

[0113] In jedem der folgenden Beispiele wurde eine kolloidale MFI-Zeolithkristall-Suspension mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 70 nm verwendet, gemeinsam mit einem α-Aluminiumoxid-Träger mit γ-Aluminiumoxid-Oberfläche, wie in Beispiel 2 beschrieben. Nach dem Tauchen wurde die trägergestützte Schicht bei 40°C 3 Stunden getrocknet, bei einer relativen Feuchtigkeit von 60%. Jede Schicht wurde mit 10°C/Stunde auf 550°C erwärmt, bei dieser Temperatur 3 Stunden zur Bewirkung von Calcinierung erhalten und auf Raumtemperatur mit 20°C/Stunde abgekühlt.

Beispiele 4 bis 9

[0114] Diese Beispiele wurden mit einer Eintauchzeit von 5 Sekunden, einer Konzentration von Zeolith von 1,1% und 1,6 g/l Hydroxypropylcellulose durchgeführt, wobei der pH-Wert durch Zugabe von kleiner Mengen einer molaren HNO_3-Lösung variiert wird, wobei der Effekt des pH-Werts auf die Adhäsion gezeigt wird.

Beispiel-Nr.	pH	Adhäsion
4	3,6	sehr gut
5	5,2	gut
6	7,6	akzeptabel
7	9,1	akzeptabel
8	10,6	akzeptabel
9	11,7	schlecht

[0115] Die Beobachtung des Adhäsionsstandards war subjektiv; die Zeolithschichtdicke variierte zwischen 1,5 und 2 µm, bestimmt gemäß SEM.

Beispiele 10 bis 14

[0116] Diese Beispiele wurden mit einer Eintauchzeit von 5 Sekunden, einer Zeolithkonzentration von 1,1%, einem pH-Wert von 3,5 und mit unterschiedlichen Bindemitteln/Tensiden durchgeführt.

Beispiel-Nr.	Additiv	Konzentration g/l	Beobachtung Ad; Konti
10	PVA, M = 72 000	20	Sehr schlecht; Risse
11	PVA, M = 3000	20	Akzeptabel; kontinuierlich
12	HPC, M = 100 000	1,6	Sehr gut; kontinuierlich
13	PVA, M = 3000	20 }	Gut; kontinuierlich
	HPC, M = 100 000	1,6 }	
14	kein		

Ad = Haftung
Konti = Kontinuität der Schicht
Kont = kontinuierlich

Beispiele 15 bis 20

[0117] In diesen Beispielen wurden die Effekte der Eigenschaften der Schicht untersucht, die durch Variation der Zeolithkonzentrationen resultierten; die Eintauchzeit betrug 5 Sekunden, der pH-Wert betrug 3,5; Additiv war HPC, 1,6 g/l.

Beispiel-Nr.	Zeolithkonzentration g/l	Schichtdicke µm	Beobachtung
15	0,1	-	nicht kontinuierlich
16	0,5	-	nicht kontinuierlich
17	0,8	1,0	kontinuierlich, wenige Risse
18	1,1	2,5	kontinuierlich, wenige Risse
19	1,6	5,0	kontinuierlich, Risse
20	2,1	6,5	kontinuierlich, Risse

Beispiele 21 bis 26

[0118] In diesen Beispielen wurde die Auswirkung der Eintauchzeit untersucht; der pH-Wert betrug 3,0, das Additiv war HPC bei 1,6 g/l, Zeolithgehalt 1,1%.

Beispiel-Nr.	Eintauchzeit (Sekunde)	Schichtdicke (µm)	Beobachtung
21	1	0,7 bis 1,1	keine Risse
22	3	1,5 bis 2	keine Risse
23	6	2	keine Risse
24	10	2 bis 3	keine Risse
25	20	3,5	Risse
26	60	6,5 bis 7	Risse

[0119] Die Versuche zeigen, dass Tauchbeschichtungen gute, kontinuierliche Schichten von geringer Dicke liefern kann; Reparieren zur Entfernung von Rissen kann durch mehrfache Anwendungen bewirkt werden.

Beispiel 27

[0120] Dieses und das nachfolgende Beispiel illustrieren die Herstellung einer Schicht unter Verwendung hydrothermaler Kristallisationsverfahren.

[0121] In diesem Beispiel enthielt die Alterlösung alle Zeolithbildenden Bestandteile.

[0122] Die Synthesemischung wurde aus den folgenden Komponenten (in Gewichtsteilen) hergestellt:

Kolloidale ZSM-5-Suspension, 50 nm durchschnittliche Teilchengröße, 6,5 Gew.-% ZSM-5	18,79
Tetrapropylammoniumbromid (TPABr)	1,55
Ludox AS®40 kolloidales Siliciumoxid 6,25Ü	6,25

[0123] Unter Verwendung des Barriere-bildenden und Spinnbeschichtungsverfahren gemäß Beispiel 1 wurde eine Wasser-getränkte α-Aluminiumoxid-Scheibe mit 80 nm (Durchmesser)-Poren mit einem Teil der Synthesemischung drehbeschichtet. Die beschichtete Scheibe wird in einen Autoklaven überführt und mit dem Rest der Synthesemischung bedeckt. Der Autoklav wurde in einen Ofen überführt, auf 260°C 2 Stunden erwärmt, bei dieser Temperatur 120 Stunden gehalten und auf Raumtemperatur gekühlt.

[0124] Die gekühlte, beschichtete Scheibe wurde mit fließendem Leitungswasser 4 Stunden gewaschen, zweimal mit entmineralisiertem Wasser und dann zwei weitere Male bei 80°C gewaschen.

[0125] Die Scheibe wurde durch Erwärmen in einem Ofen bei 110°C/Stunde auf 110°C erwärmt, 5 Stunden bei 110°C gehalten und bei Raumtemperatur abkühlen gelassen. Calcinierung wurde durch Erwärmen mit 10°C/Stunde auf 550°C, belassen dieser Temperatur für 16 Stunden und Abkühlen mit 60°C/Stunde auf Raumtemperatur durchgeführt.

[0126] Aus optischen und SEM-Beobachtungen – siehe Fig. 6 – ist die resultierende Schicht etwa 1 µm dick und rissfrei mit einer finalen Korngröße von 100 bis 300 nm.

Beispiel 28

[0127] Gemäß diesem Beispiel enthielt die Alterslösung nur solce Bestandteile, die nicht schon in der Schicht vorhanden waren.

[0128] Eine Synthesemischung wurde aus den folgenden Komponenten in Gewichtsanteilen hergestellt:

Kolloidale Silicalit 1 Suspension, 20 bis 30 nm Teilchengrößeverteilung, 7,2 Gew.-% Feststoffe, einschließlich im Zeolith vorhandenes Templat	20,00
Ludox AS®40 kolloidales Siliciumoxid	20,00
Entmineralisiertes Wasser	22,50

[0129] Eine α-Aluminiumoxid-Scheibe wurde 5 Sekunden in die Lösung getaucht und sofort in einen Autoklaven eingebracht und mit einer Alterslösung bedeckt, pH-Wert 11,5 mit einer molaren Zusammensetzung von 6, 36 $(NH_4)_2O$/1 TPABr/130 H_2O/0, 96 NHO_3. Der Autoklav wurde in einen Ofen bei 152°C gestellt und dort 7 Tage belassen. Nach Entfernung aus dem Autoklaven wurde die Scheibe wiederholt mit entmineralisiertem Wasser bei 70°C gewaschen, bis die Leitfähigkeit des letzten Waschwassers 10 µS/cm betrug. Die Scheibe wurde dann bei 40°C, relative Feuchtigkeit 60%, einige Stunden getrocknet, gefolgt von Trocknen 1 Stunde bei 105°C.

[0130] Die visuelle Inspektion zeigte, dass die Scheibe sehr homogen und weich war, mit keiner sichtbaren Terrassenbildung oder Graduation. In dem SEM war sichtbar, dass die Schicht die Kristalleigenschaften von Silicalit aufwies – siehe **Fig. 7** – mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 100 nm; der Querschnitt **Fig. 8** – zeigt eine Schichtdicke von etwa 10 µm an.

Beispiel 29

[0131] Dieses Beispiel illustriert die in situ-Bildung von Zeolithkristallen auf einem Träger.

[0132] Die Syntheselösung wurde aus den folgenden Komponenten hergestellt, deren Teile in Gewichtsanteilen angegeben sind:

TPAOH (20 Gew.-% in Wasser)	41,02
NaOH-Pellets	0,58
SiO_2-Pulver (10% aus Wasser)	8,94

[0133] Das Natriumhydroxid wurde in der TPAOH-Lösung bei Raumtemperatur aufgelöst, das Siliciumoxid zugegeben und die Mischung bis zum Sieden unter starkem Rühren erwärmt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Die Lösung wurde abgekühlt, Gewichtsverlust mit entmineralisiertem Wasser ausgeglichen und einen 0,45 µm-Filter filtriert. Die molare Zusammensetzung der Synthesemischung war:

0,52 Na_2O/1,50 $(TPA)_2O$/10 SiO_2/142 H_2O

[0134] Ein Viertel einer α-Aluminium-Scheibe, Porengröße 1 µm, Durchmesser 47 mm, wurde 2 Stunden bei 150°C luftgetrocknet und gewogen. 25,05 g Syntheselösung wurden auf die Scheibe in einem 150 ml Edelstahl-Autoklaven gegossen. Der Autoklav wurde in einen Ofen gelegt, auf 150°C im Verlaufe 1 Stunde aufgewärmt und bei dieser Temperatur 24 Stunden belassen.

[0135] Nach Kühlen der Autoklaven wurde der Träger entfernt, wiederholt mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und an Luft bei 150°C 2 Stunden getrocknet. Eine Erhöhung des Scheibengewichts von 6,9% wurde bemerkt.

[0136] Die getrocknete Scheibe wurde dann mit 2°C/min auf eine Temperatur von 475°C erwärmt und bei dieser Temperatur 6 Stunden in Luft erwärmt. Der Vergleich von SEMs der ursprünglichen Aluminiumoxid-Oberfläche **Fig. 9** – und der calcinierten Schicht **Fig. 10** – zeigt, dass die Oberfläche der Scheibe mit zusammengewachsenen sphärischen Kristallen von etwa 0,4 µm Größe beschichtet ist, die die typischen Kristalleigenschaften von Silicalit zeigen.

Beispiel 30

[0137] Beispiel 29 wurde mit der Ausnahme wiederholt, dass die Kristallisation 19 Stunden bei 98°C stattfand. Ein SEM – **Fig. 11** – zeigt wieder eine homogene Beschichtung der Scheibenoberfläche, jedoch ist die Kristallgröße jetzt kleiner, zwischen 0,2 und 0,3 µm.

Beispiel 31

[0138] Eine Syntheselösung wurde wie in Beispiel 29 beschrieben hergestellt. Der Träger war ein α-Aluminumoxid-Substrat mit einer Porengröße von 160 nm; dieser wurde bei 185°C getrocknet, auf den Boden eines 300 ml Edelstahl-Autoklaven platziert, mit 220,4 g Syntheselösung bedeckt und der Autoklav 24 Stunden bei 120°C belassen. Nach dem Waschen, Trocknen und Calcinieren bei 475°C 12 Stunden in Luft, wurde die Trägergestützte Schicht durch SEM untersucht. Die Photographien **Fig. 12** bis **Fig. 14** zeigen die Oberfläche, **Fig. 15** zeigt ein Querschnitt – zeigen eine gleichförmige Beschichtung von 0,3 µm – zusammengewachsenen

Silicalit-Kristallen und eine Schichtdicke von etwa 0,5 µm.

Beispiel 32

[0139] Dieses Beispiel illustriert die Herstellung einer Zeolithschicht durch zwei in situ-Kristallisationsstufen bei 120°C.

[0140] Der Träger umfasst eine poröse α-Aluminiumoxid-Scheibe mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 160 nm, die mindestens auf einer Seite poliert ist. Nach dem Polieren wird der Träger eingetaucht in entmineralisiertes Wasser gelagert bis einen Tag vor Herstellung der Zeolithschicht. Dann wird der Träger in einen Ofen eingebracht, mit einer Geschwindigkeit von 1°C/min auf 400°C erwärmt, 4 Stunden bei 400°C gehalten und abgekühlt.

[0141] Für die erste Kristallisationsstufe wird eine Synthesemischung hergestellt durch Mischen von Siliciumoxid (Baker, >99,75 reines SiO_2), Tetrapropylammoniumhydroxid (TPAOH, Fluka practical grade, 20% in Wasser), NaOH (Merck, 99,99 rein) und entmineralisiertes Wasser, um 100 ml einer Mischung mit folgender molarer Zusammensetzung zu erhalten:

10 SiO_2/1,5 $(TPA)_2O$/0,53 Na_2O/142 H_2O.

[0142] Die Mischung wird auf einer Kochplatte 5 Minuten gekocht unter starkem Rühren. Dann wird die Mischung von der Kochplatte genommen und zum Abkühlen stehen gelassen, wonach H_2O zur Kompensierung von Dampfverlusten während des Siedens zugegeben. Die trockene Trägerscheibe wird dann aus dem Ofen genommen und auf den Boden eines Edelstahl-Autoklaven mit der polierten Seite nach oben gestellt. Die Synthesemischung wird nahe der Scheibe in den Autoklaven gegossen, welche schließlich in der Mischung eingetaucht wird. Der Autoklav wird geschlossen und in einen Ofen 72 Stunden bei 120°C gestellt. Nach Entfernung aus dem Autoklaven wird die Scheibe 5 bis 10 Mal mit entmineralisiertem Wasser von 70°C gewaschen.

[0143] Für die zweite Kristallisationsstufe wird eine zur für die erste Stufe beschriebene identische Mischung hergestellt. Die Scheibe wird in einen sauberen Autoklaven platziert, während sie noch nass ist, in derselben Orientierung, wie in der ersten Stufe, und frische Synthesemischung wird in den Autoklaven gegossen, sodass die Scheibe vollständig eingetaucht ist. Der Autoklav wird verschlossen und in einen Ofen 72 Stunden bei 120°C gegeben. Nach Entfernung aus dem Autoklaven wird die Scheibe 5 bis 10 Mal in entmineralisiertem Wasser von 70°C gewaschen. Nach dem Waschen wird die Scheibe in Luft bei 30°C 1,5 Tage getrocknet. Dann wird die Scheibe in Luft mit einer Geschwindigkeit von 10°C/Stunde auf 550°C erwärmt, 16 Stunden bei dieser Temperatur belassen und mit einer Geschwindigkeit von 20°C/Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0144] Röntgenbeugung (XRD)-Analyse zeigt, dass Zeolithkristalle vom MFI-Typ sowohl auf der oberen, als auch auf der unteren Oberfläche der Scheibe gebildet wurden, wobei die Intensität der XRD-Signale eine Zeolithschichtdicke von einigen µm nahelegt. Scanning Electron Microscope (SEM)-Bilder zeigen, dass eine dichte Schicht, 3 bis 5 µm dick, an der oberen Oberfläche der Scheibe gebildet wurde, wie auch an der unteren Oberfläche der Scheibe.

Beispiele 33, 34, 35 und 36

[0145] Diese Beispiele illustrieren die Erhöhung der gebildeten Zeolithmenge auf dem Träger mit Erhöhung der Zahl der Kristallisationsstufen. Die Herstellung ist identisch zu der von Beispiel 32, die Zahl der Kristallisationsstufen variiert von 1 bis 4.

[0146] Die XRD-Muster wurden von diesen Scheiben nach Trocknung, jedoch vor Wärmebehandlung bei 550°C erhalten. Ein Vergleich der XRD-Muster zeigt, dass mit jeder Stufe die Höhe der MFI-Zeolithsignale sich erhöht, während die Höhe der α-Aluminiumoxid-Signale fällt, wie in der folgenden Tabelle gezeigt ist, bei der die Intensitätsverhältnisse sich auf das Verhältnis zwischen der Intensität des MFI (501))051)(431)-Signals und des α-Aluminiumoxid (012)-Signals bezieht:

Beispiel	Anzahl der Stufen	Verhältnis
33	1	0,37
34	2	0,71
35	3	1,41
36	4	2,78

[0147] Dies zeigt an, dass die Menge an Zeolith auf der Scheibe mit jeder Kristallisationsstufe steigt.

Beispiel 37

[0148] Dieses Beispiel beschreibt die Helium-Permeationseigenschaften von Scheiben, die unter Verwendung von einem oder zwei Kristallisationsstufen, ähnlich wie Beispiel 32, hergestellt wurden, wobei die erste Kristallisationsstufe bei 120°C und die zweite Kristallisationsstufe bei 90°C durchgeführt wurde.

[0149] Heliumpermeation durch die Scheibe wurde durch Messung von Gesamtdrücken im Bereich von 1 bis 3 bar durchgeführt. Scheiben, die unter Verwendung einer einzelnen Kristallisationsstufe bei 120°C hergestellt wurden, zeigten Helium-Permeationen von mehreren 100 mmol/sm^{2}bar, die mit dem Druck erhöht wurden. Scheiben, die unter Verwendung von zwei Kristallisationsstufen (120°C und 90°C) hergestellt wurden, zeigten allerdings Helium-Permeationen von wenigen 10 mmol/sm^{2}bar, die über den Druckbereich von 1 bis 3 bar konstant sind.

Beispiel 38

[0150] Die gemäß dem Verfahren gemäß Beispiel 32 hergestellte Membran wurde in einem Halter montiert und ein "Wickel-Kallenbach"-Test wurde durchgeführt. Eine Gasmischung aus 49,9% n-Butan, 49,9% Methan und 0,2% i-Butan wurde über eine Seite der Membran geführt, wobei die andere Seite kontinuierlich mit einem trockenen Helium-Strom gespült wurde. Beide Seite der Membran wurden bei Atmosphärendruck gehalten. Die Analysen beider Gasströme durch einen on-line-Gaschromatographen wurden ausgewertet und zu den entsprechenden Fließgeschwindigkeiten durch die Membran umgewandelt. Selektivitäten sind gegeben durch: S=(C1(perm)/C1(ret))/(C2(perm)/C2(ret)), wobei C1 und C2 Konzentrationen der Komponenten 1 und 2 sind und Permeat und Rückhalteströme (retentate streams) durch perm bzw. ret angegeben werden. Die berechneten Fließgeschwindigkeiten und Selektivitäten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

T [C]	Methanfluss [mol/m^{2}s] *10^4	n-Butanfluss [mol/m^{2}s] *10^3	S (n-Butan/ Methan)
25	1,35	2,44	18,07
50	2,15	2,67	12,42
75	2,78	2,81	10,11
100	4,94	3,14	6,36
125	8,75	3,36	3,84
150	13,1	3,40	2,60
175	17,1	3,24	1,89
200	21,3	3,07	1,44

(Hinweis:
E. Wicke und R. Kallenbach, Surface diffusion of carbon dioxide in activated charcoals, Kolloid Z., 97 (1941), 135)

Beispiel 39

[0151] Eine gemäß dem Verfahren gemäß Beispiel 32 hergestellte Membran wurde für eine Untersuchung verwendet, die ähnlich der in Beispiel 38 war. Eine Gasmischung von 48,3% Methan und 51,7% i-Butan wurde als Einsatzmaterialstrom verwendet. Die berechneten Fließgeschwindigkeiten und Selektivitäten sind in der

folgenden Tabelle angegeben.

T [C]	Methanfluss [mol/m^{2}s] *10^4	i-Butanfluss [mol/m^{2}s] *10^5	S (Methan/ n-Butan)
25	1,29	7,18	1,92
50	2,38	7,29	3,49
75	3,76	7,41	5,43
100	4,90	9,38	5,59
125	6,29	13,2	5,10
150	8,42	17,7	5,09
175	12,2	22,3	5,86
200	17,8	25,7	7,41

Beispiel 40

[0152] Eine gemäß den in Beispiel 32 beschriebenen Verfahren hergestellte Membran wurde für einen ähnlichen Versuch, wie in Beispiel 38 verwendet. Eine Gasmischung von 50,0% n-Butan und 50,0% i-Butan wurde als Einsatzmaterialstrom verwendet. Die berechneten Fließgeschwindigkeiten. und Selektivitäten sind in der folgenden Tabelle angegeben:

T [C]	n-Butanfluss [mol/m^{2}s] *10^3	i-Butanfluss [mol/m^{2}s] *10^4	S (n-Butan/ i-Butan)
25	1,33	0,26	51,95
50	1,66	0,71	23,55
75	1,99	0,82	24,21
100	2,29	1,21	18,93
125	2,24	1,60	14,00
150	2,45	1,85	13,24
175	2,28	1,89	12,06
200	2,26	2,06	10,97

Beispiel 41

[0153] Eine gemäß der Beschreibung in Beispiel 32 hergestellte Membran wurde für eine ähnliche Untersuchung, wie in Beispiel 38, verwendet. Eine Gasmischung, die 0,31% p-Xylol, 0,26% o-Xylol und Methan als Rest enthielt, wurde als Einsatzmaterialstrom verwendet. Die berechneten Fließgeschwindigkeiten und Selektivitäten sind in der folgenden Tabelle angegeben:

T [C]	p-Xylolfluss [mol/m^{2}s] *10^6	o-Xylolfluss [mol/m^{2}s] *10^7	S (p-Xylol/ o-Xylol)
100	3,54	0,49	60,10
150	3,43	0,66	43,46
175	3,33	0,92	30,49
200	3,02	1,22	20,76

Beispiel 42

[0154] Eine gemäß der Beschreibung in Beispiel 32 hergestellte Membran wurde für einen Versuch verwendet, der ähnlich zu dem in Beispiel 38 war. Eine Gasmischung, die 5,5% Benzol, 5,5 Cyclohexan und Methan

als Rest enthielt, wurde als Einsatzmaterialstrom verwendet. Die berechneten Fließgeschwindigkeiten und Selektivitäten sind in der folgenden Tabelle angegeben:

T [C]	Benzolfluss [mol/m^{2}s] *10^7	Cyclohexanfluss [mol/m^{2}s] *10^7	S (Benzol/ Cyclohexan)
25	2,64	0,53	5,01
50	3,03	0,66	4,60
75	4,61	0,92	4,99
100	5,67	1,98	2,86
125	9,23	3,20	2,88
150	9,49	4,48	2,12
175	10,9	3,30	3,30
200	17,8	4,48	3,97

Beispiel 43

[0155] Eine gemäß der Beschreibung in Beispiel 32 hergestellte Membran wurde für einen ähnlichen Versuch, wie der in Beispiel 38 verwendet. Eine Gasmischung, die 7,6% n-Hexan, 15,4% 2,2-Dimethylbutan und Methan als Rest enthielt, wurde als Einsatzmaterialstrom verwendet. Die berechneten Fließgeschwindigkeiten und Selektivitäten sind in der folgenden Tabelle angegeben:

T [C]	n-Hexanfluss [mol/m^{2}s] *10^4	2,2-Dimethylbutanfluss [mol/m^{2}s] *10^7	S (Benzol/ Cyclohexan)
20	1,2	1,9	600
50	1,5	2,3	640
100	3,1	2,7	1150
150	3,0	1,9	1560
200	2,4	1,2	2090

Beispiel 44

[0156] Dieses Beispiel illustriert das Wachstum der Zeolithbeschichtungen durch mehrfache Kristallisationen, ohne Erneuerung der Synthesemischung wie in Beispiel 32, wobei jedoch die Kristallisationstemperatur stufenweise erhöht wird.

[0157] Eine poröse α-Aluminiumoxid-Scheibe mit einem Porendurchmesser von 160 nm und auf einer Seite poliert, wurde in vier gleich große Teile geschnitten. Die Teile wurden gewogen und mit der polierten Seite nach oben auf Teflonringe gelegt, die auf dem Boden eines Edelstahl-Autoklaven ruhten. In den Autoklaven wurden 70,22 g einer Syntheselösung mit einer molaren Zusammensetzung von

10 SiO_2/1,56 $(TPA)_2O$/0,275 Na_2O/147 H_2O

gegossen.

[0158] Der offene Autoklav wurde in einen Exsikkator gelegt, der dann während 0,5 Stunden evakuiert wurde, um die Penetration der Syntheselösung in die Scheiben zu erhöhen. Dann wurde der Autoklav aus dem Exsikkator entnommen, verschlossen und in einem Ofen bei Raumtemperatur gebracht. Der Ofen wurde in wenigen Minuten auf 90°C erwärmt und bei dieser Temperatur 48 Stunden belassen. Der Autoklav wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt, geöffnet und einer der Trägerstücke wurde entfernt. Der Autoklav wurde verschlossen und bei Raumtemperatur in einen Ofen eingebracht. Der Ofen wurde auf 100°C in wenigen Minuten erwärmt und 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Der Autoklav wurde danach abgekühlt und das zweite Teil entfernt. Der Temperaturzyklus wurde zweimal wiederholt, zunächst 24 Stunden bei 130°C und dann 24 Stunden bei 150°C. Die vier Teile der Scheibe wurden alle mit entmineralisiertem Wasser von 70°C gewaschen, bis das Waschwasser eine Leitfähigkeit von 6 µS/cm aufwies, bei 105°C getrocknet und in einem Ex-

sikkator auf Raumtemperatur gekühlt. Es wurde beobachtet, dass das Gewicht der Scheiben mit jeder Alterungsstufe erhöht wurde, wie in der folgenden Tabelle gezeigt:

Scheibennummer	Temperaturgeschichte [°C]	Gewichtszunahme %
1	90	0,88
2	90 + 110	2,04
3	90 + 110 + 130	3,50
4	90 + 110 + 130 + 150	5,63

[0159] Die XRD-Analyse zeigte, dass mit jeder Alterungsstufe die Intensität der Zeolithsignale sich erhöhte im Vergleich zu Intensität der α-Aluminiumoxid-Signale, wie in der folgenden Tabelle gezeigt:

Scheibennummer	Signalintensitätsverhältnis: Signal bei d = 0,385 nm (MFI)/ Signal bei d = 0, 348 nm (Al_2O_3)
1	0,190
2	0,217
3	0, 236
4	0,322

[0160] Die Ergebnisse zeigen, dass mit jeder Alterungsstufe bei einer höheren Temperatur neue Zeolithkristalle auf den Träger abgelagert werden.

Patentansprüche

1. Geträgerte anorganische Schicht, die angrenzende Teilchen eines kristallinen Molekularsiebs umfasst, wobei die Teilchen eine durchschnittliche Teilchengröße im Bereich von 20 nm bis 1 µm aufweisen.

2. Schicht gemäß Anspruch 1, wobei die Teilchengröße der Molekularsiebkristalle in der Schicht im Bereich von 20 bis 500 nm, vorteilhafterweise von 20 bis 300 nm beträgt.

3. Schicht nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Teilchengrößeverteilung so ist, dass mindestens 95% der Teilchen eine Größe innerhalb ± 33% des Mittels, vorteilhafterweise ± 10% des Mittels und bevorzugt ± 7,5% des Mittels aufweisen.

4. Schicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Schichtedicke im Bereich von 0,1 bis 20 µm, vorteilhafterweise 0,1 bis 15 µm, vorteilhafterweise 0,1 bis 2 µm beträgt.

5. Schicht nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Schicht hauptsächlich Nanoporen enthält, d.h., Poren zwischen 1 und 10 nm.

6. Schicht nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Schicht hauptsächlich Mikroporen enthält, d.h. Poren zwischen 0,2 und 1 nm.

7. Schicht nach Anspruch 1, wobei die Schicht Molekularsiebkristalle in einer Teilchenmatrix enthält, wobei die Porenstruktur durch die Zwischenräume zwischen den Teilchen, zwischen den Kristallen und zwischen den Teilchen und den Kristallen definiert wird, wobei die Porenstruktur vorteilhafterweise eine Größe zwischen 0,1 und 1 nm aufweist.

8. Schicht nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Molekularsieb ein Zeolith ist.

9. Schicht nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Schicht eine Membran ist.

10. Verfahren zur Herstellung einer Schicht gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 durch Ablagerung auf einem Träger aus einer kolloidalen Zeolithsuspension.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei die geträgerte Zeolithschicht nach ihrer Ablagerung auf dem Träger aktiviert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, wobei die kolloidale Suspension Zeolithkristalle mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von höchstens 100 nm aufweist, wobei das resultierende Gel auf dem Träger getrocknet wird und, falls gewünscht oder notwendig, die resultierende Schicht aktiviert wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, wobei der Träger porös ist und das Verfahren die Vorbehandlung des porösen Trägers zur Bildung einer Barriereschicht an einer Oberfläche davon umfasst, und eine Reaktionsmischung auf den porösen Träger aufgebracht wird, die kolloidale Suspension von Zeolithkristallen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von höchsten 100 nm, kolloidales Siliciumoxid und gegebenenfalls ein organisches Struktur-Leitmittel, sowie, falls gewünscht oder notwendig, die resultierende Zeolithschicht calciniert wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Barriere eine temporäre Barriere ist und vorteilhafterweise Wasser ist.

15. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Barriere eine permanente Barriere mit kleinerer Porengröße als der Träger ist.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 15, wobei die Suspension oder die Reaktionsmischung auf den Träger durch Rotations- oder Tauchbeschichtung aufgebracht wird.

17. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem auf dem Träger eine Schicht aufgebracht oder gebildet wird, die amorphes Siliciumoxid umfasst, das Keime eines Zeoliths enthält mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von höchstens 100 nm, die Schicht zu thermaler Kristallisation unterworfen wird und, falls gewünscht oder notwendig, die kristallisierte Schicht aktiviert wird.

18. Verfahren zur Trennung einer Fluidmischung, wobei die Mischung mit einer Seite der Schicht gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 unter Bedingungen kontaktiert wird, sodass mindestens eine Komponente der Mischung eine andere Dauerzustandspermeabilität durch die Schicht, als die einer anderen Komponente aufweist, und eine Komponente oder Mischung von Komponenten von der anderen Seite der Schicht gewonnen wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die Trennung die eines Einsatzstromes oder einer Reaktion aus einem Einsatzstrom ist.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 oder 19, worin p-Xylol aus einer Xylolmischung abgetrennt wird.

21. Verfahren zur Katalyse einer chemischen Reaktion, bei dem ein Einsatzmaterial mit einer Schicht gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 kontaktiert wird, die in einer aktiven katalytischen Form vorliegt, unter katalytischen Umwandlungsbedingungen, und eine Zusammensetzung gewonnen wird, die mindestens ein Umwandlungsprodukt enthält.

22. Verfahren zur Katalyse einer chemischen Reaktion, bei dem ein Einsatzmaterial mit einer Seite der Schicht gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 in Kontakt gebracht wird, die in Form einer Membran und in aktiver katalytischer Form vorliegt, unter katalytischen Umwandlungsbedingungen, und von einer entgegengesetzten Seite der Schicht mindestens ein Umwandlungsprodukt gewonnen wird, vorteilhafterweise in einer Konzentration, die von seiner Gleichgewichtskonzentration in der Reaktionsmischung unterschiedlich ist.

23. Verfahren zur Herstellung einer geträgerten Schicht gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem eines der Schichtbildenden Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 17 zweimal oder öfter durchgeführt wird, oder bei dem eines dieser Verfahren einmal oder öfter durchgeführt wird und durch ein anderes Verfahren gefolgt wird, das einmal oder öfter durchgeführt wird.

Es folgen 9 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG.1

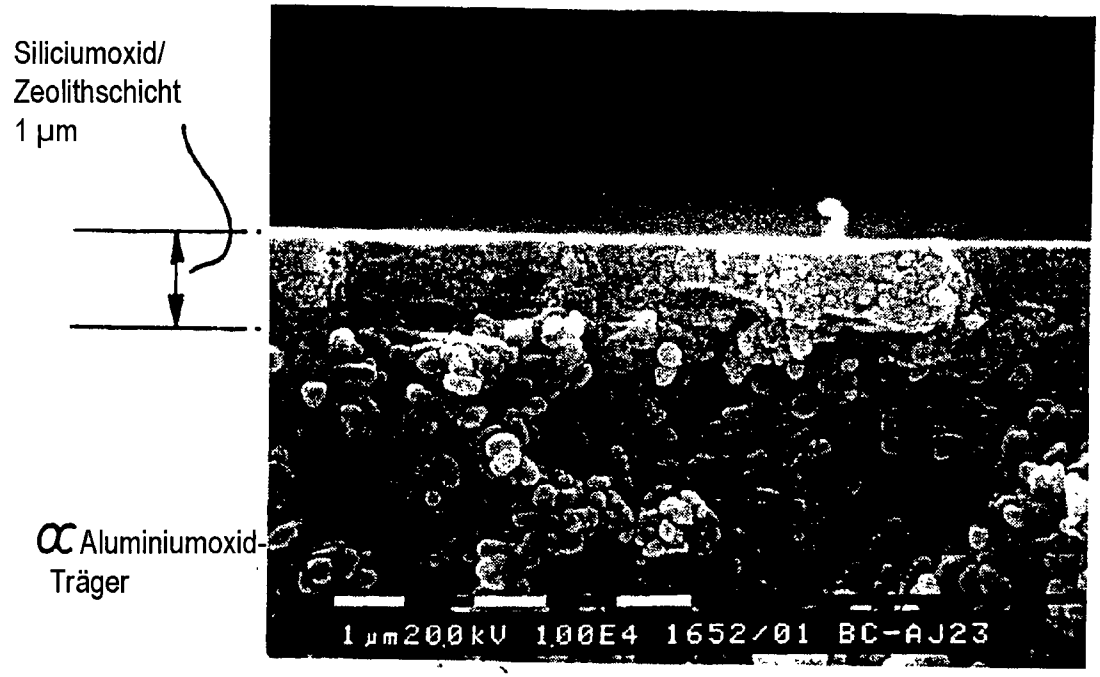

FIG.2

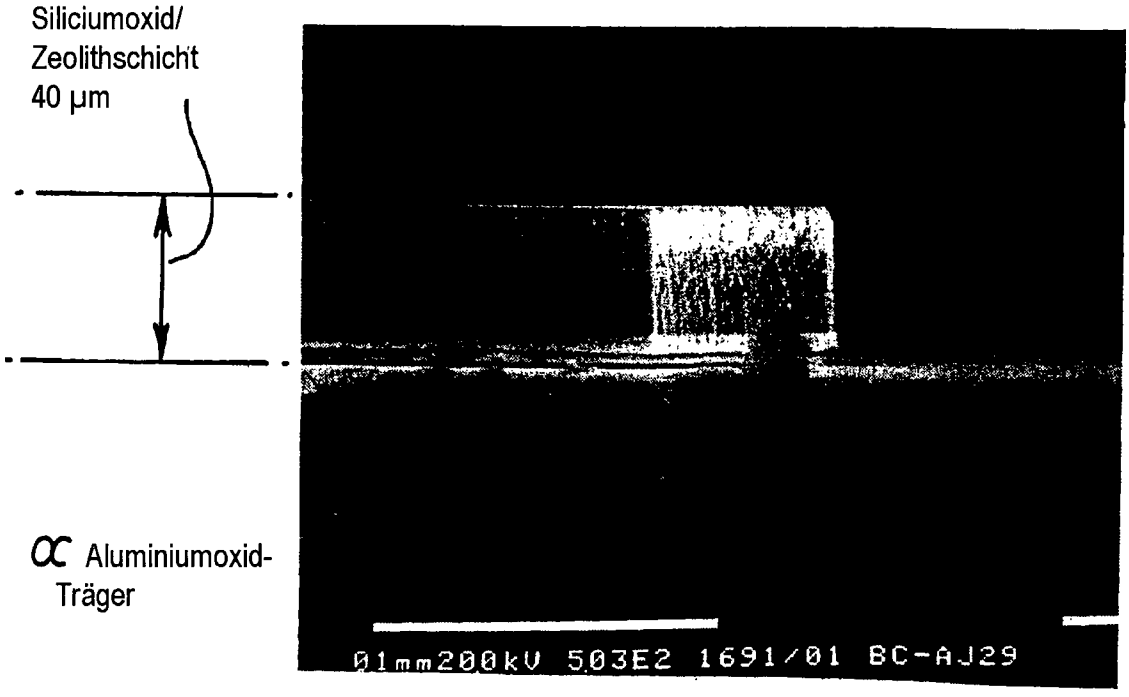

FIG. 3

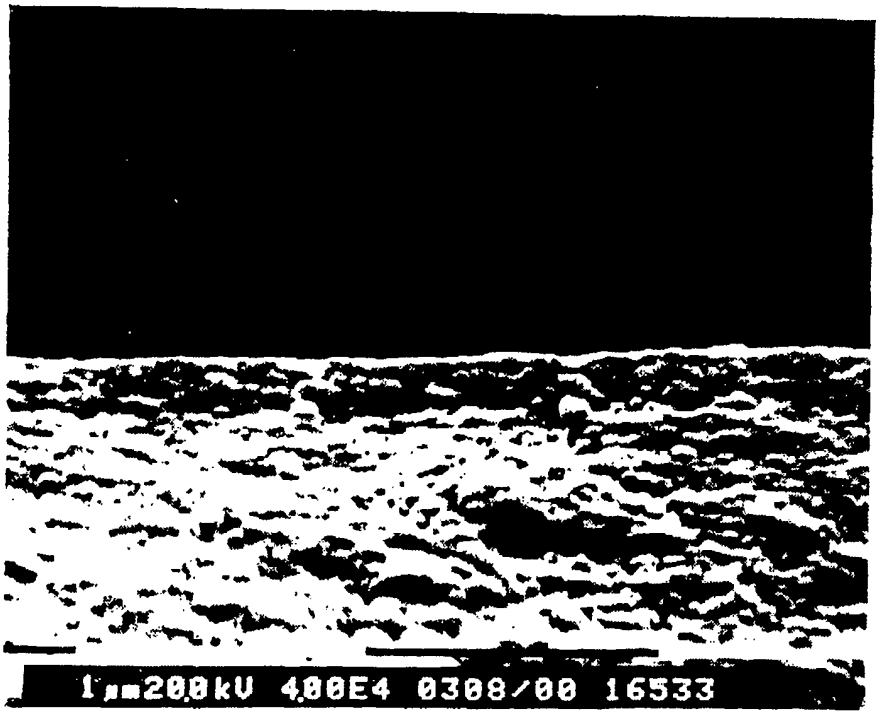

FIG. 4

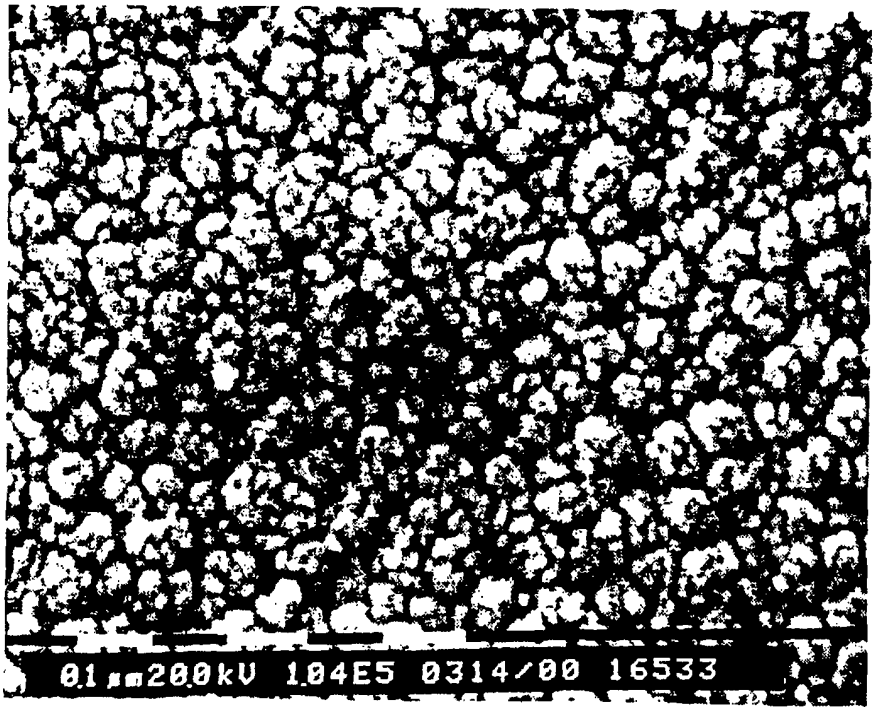

FIG.5

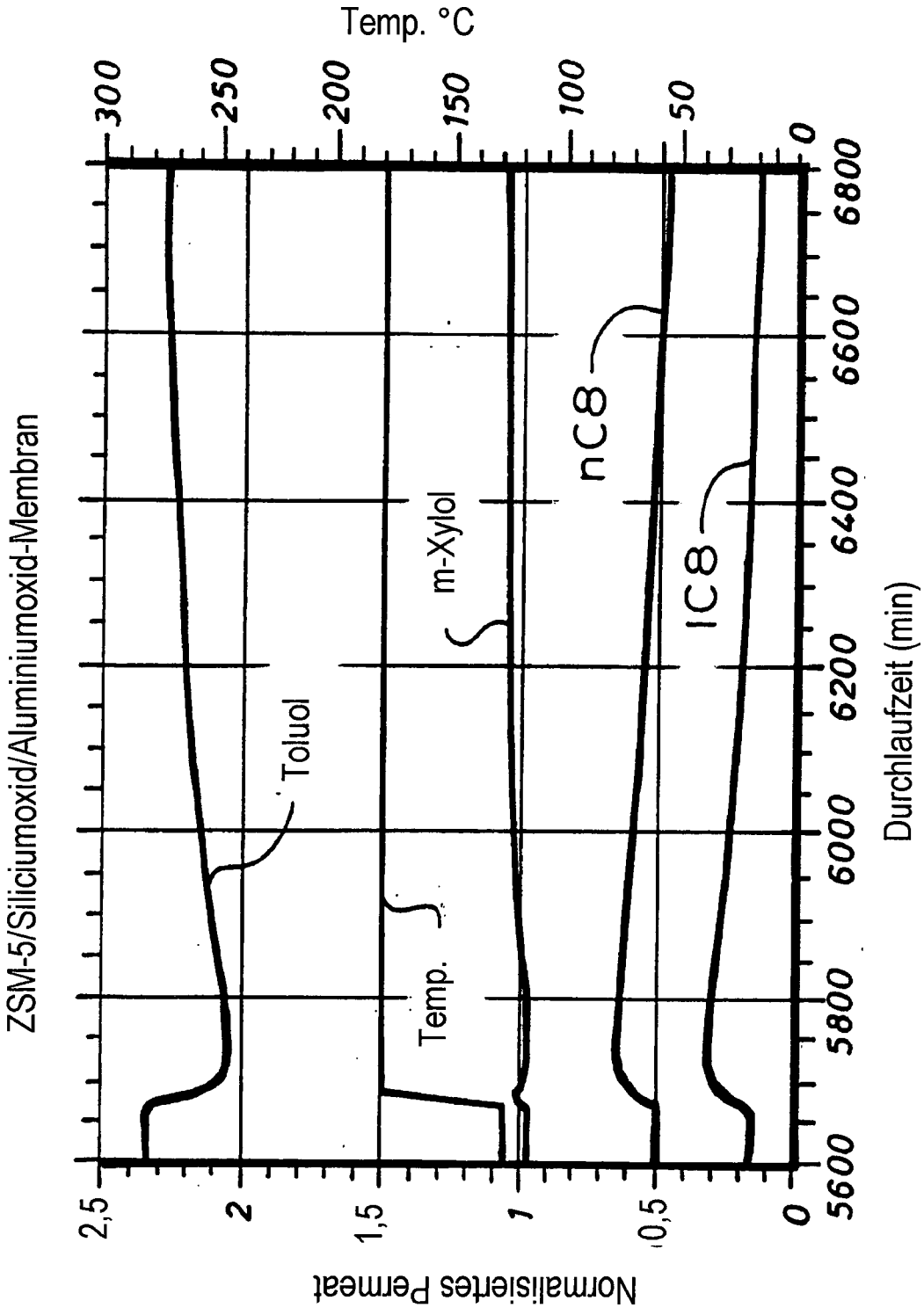
ZSM-5/Siliciumoxid/Aluminiumoxid-Membran
Temp. °C
300
250
200
150
100
50
0
Toluol
m-Xylol
Temp.
nC8
IC8
2,5
2
1,5
1
0,5
0
Normalisiertes Permeat
5600
5800
6000
6200
6400
6600
6800
Durchlaufzeit (min)

FIG.6

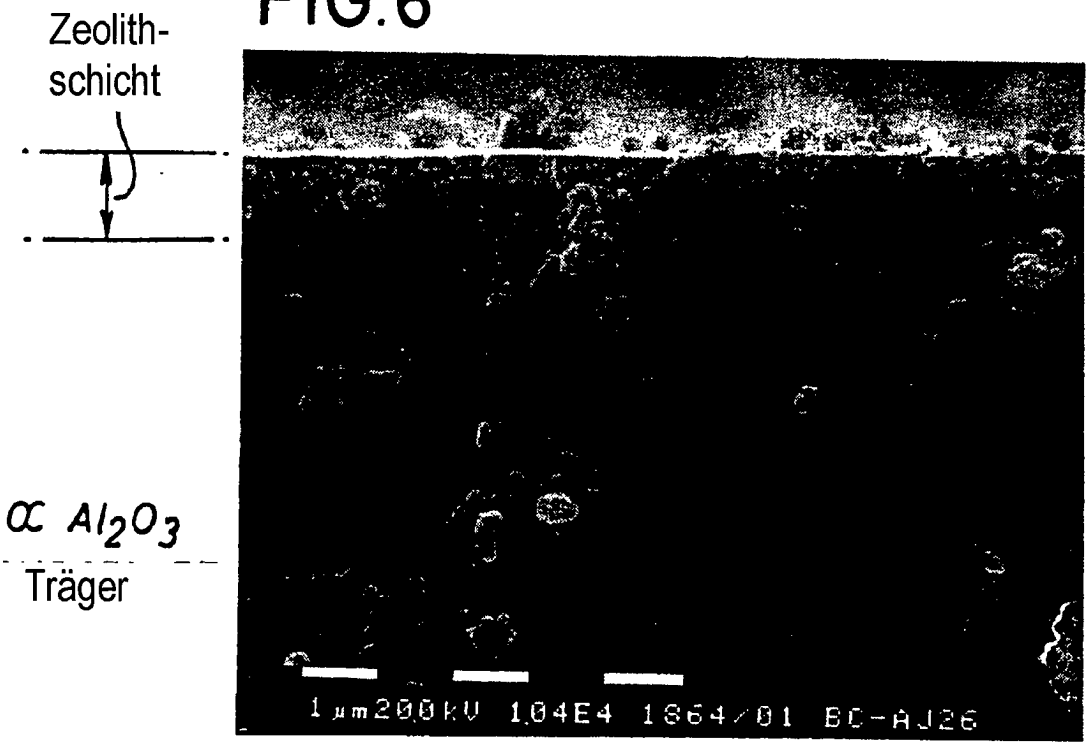

FIG.7

x 40 000



FIG. 8

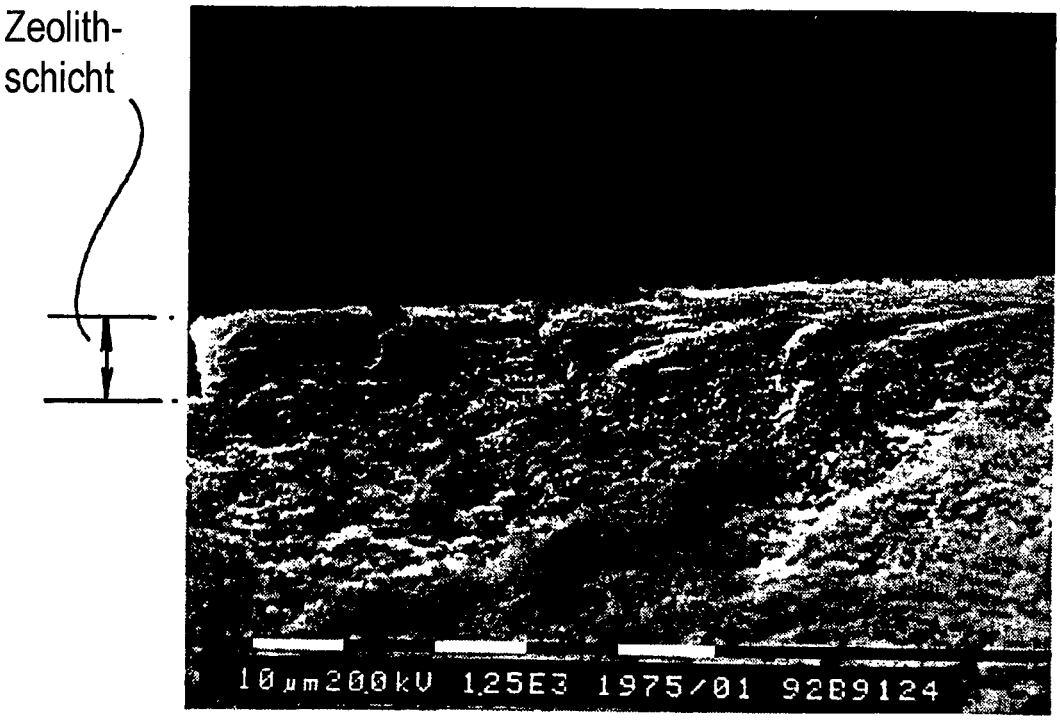
Zeolith-
schicht
10µm20.0kV 1.25E3 1975/01 9289124
α - Al_2O_3
Träger

FIG. 9 x 5000



FIG. 10 x 5000

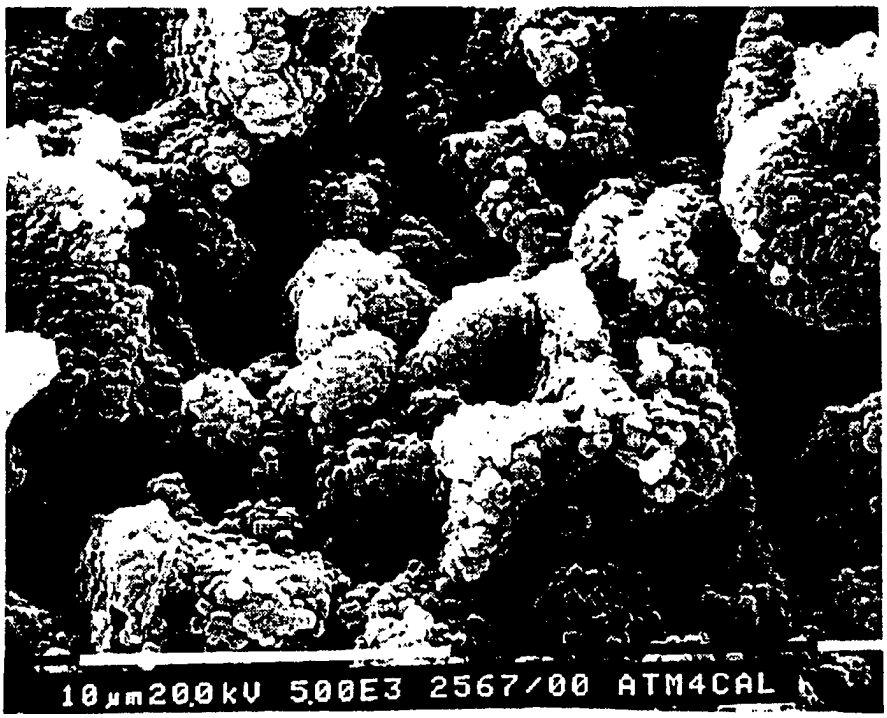

FIG.11 x 10 000

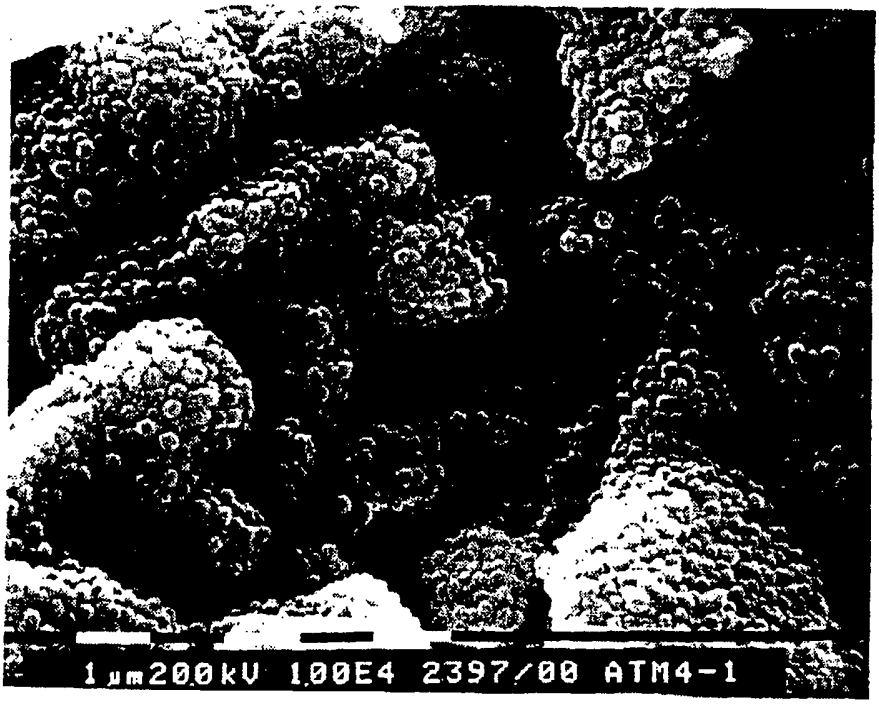

FIG.12 x 156

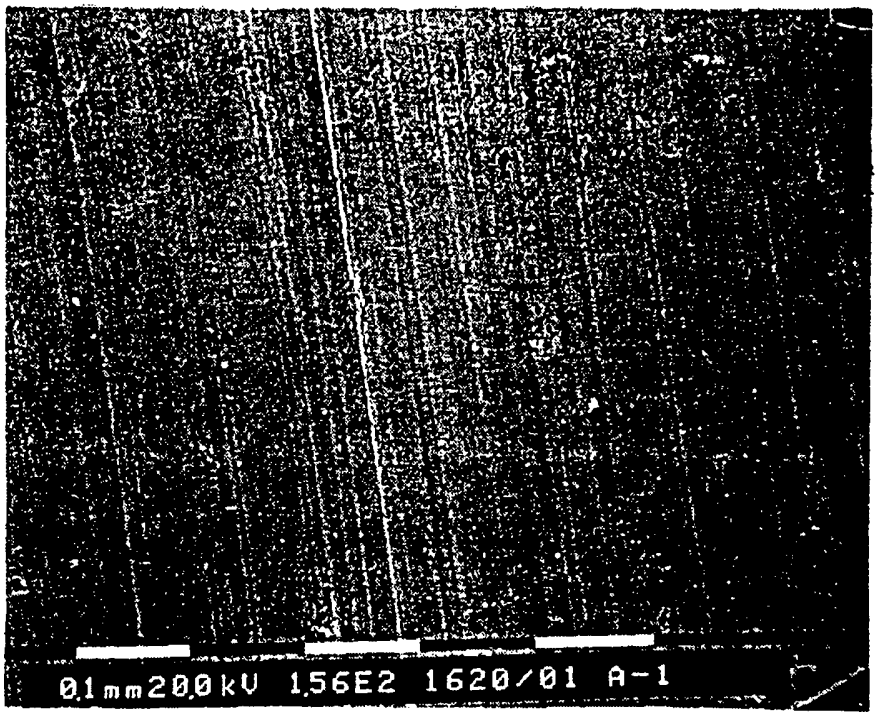

FIG.13 x 10 000

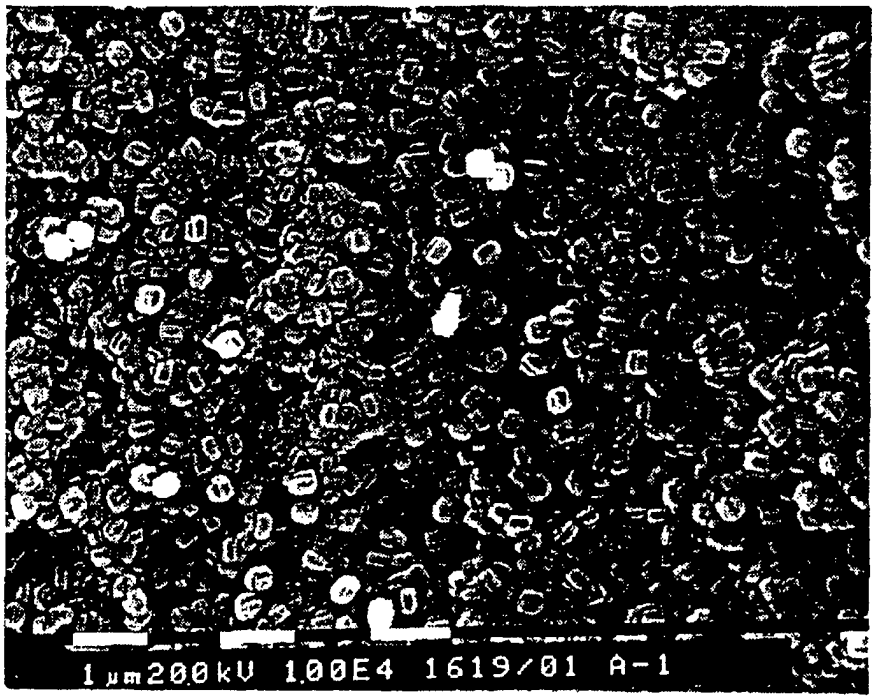

FIG.14 x 80 000

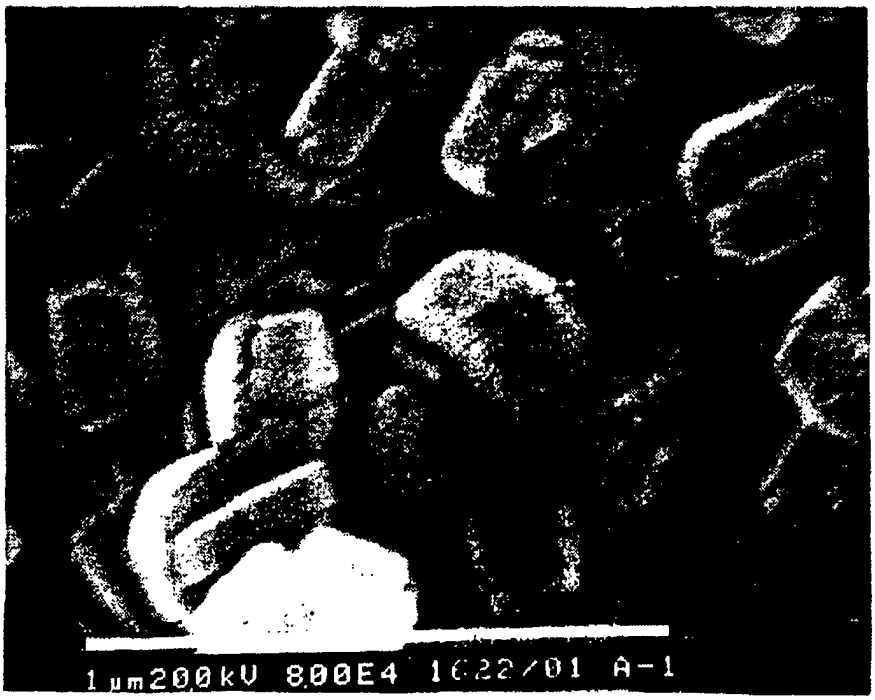

FIG.15

