(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2020 107 261 A1** 2020.09.24

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2020 107 261.9**
(22) Anmeldetag: **17.03.2020**
(43) Offenlegungstag: **24.09.2020**

(51) Int Cl.: ***B01D 71/02*** (2006.01)
C01B 39/48 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
10-2019-0030645 18.03.2019 KR

(71) Anmelder:
KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION, Seoul, KR

(74) Vertreter:
dompatent von Kreisler Selting Werner - Partnerschaft von Patentanwälten und Rechtsanwälten mbB, 50667 Köln, DE

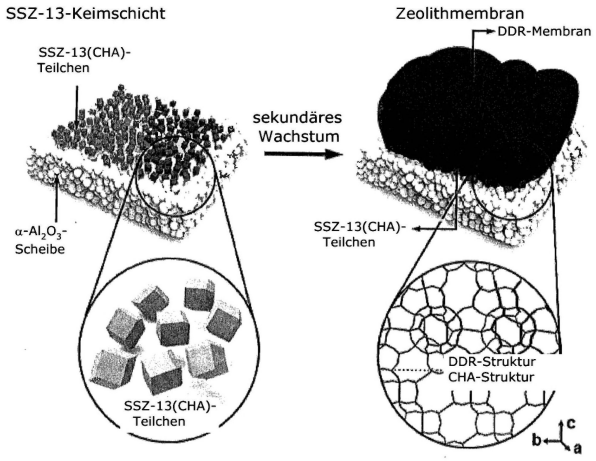
(72) Erfinder:
Choi, Jungkyu, Seoul, KR; Lee, Kwan Young, Seoul, KR; Jeong, Yang-Hwan, Seoul, KR

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von heterogenen Zeolithmembranen**

(57) Zusammenfassung: Offenbart sind eine heterogene Zeolithmembran und ein Verfahren zu ihrer Herstellung und insbesondere eine heterogene Zeolithmembran, die eine CHA und eine DDR-Zeolithstruktur aufweist, indem man Keimteilchen zu einer Kristallstruktur wachsen lässt, die von der der Zeolithmembran verschieden ist, und damit CO_2/N_2 und CO_2/CH_4 auch unter feuchten Bedingungen trennen kann, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ein Verfahren zum Abfangen und Entfernen von Kohlendioxid unter Verwendung der Membran.



Beschreibung

Fachgebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine heterogene Zeolithmembran und auf ein Verfahren zu ihrer Herstellung und insbesondere auf eine heterogene Zeolithmembran, die die zwei Zeolithstrukturen Chabazit (CHA) und Decadodecasil 3 rhomboedrisch (DDR) aufweist, die jeweils selektiv Kohlendioxid abtrennen können und damit CO_2/N_2 und CO_2/CH_4 auch unter feuchten Bedingungen trennen können, auf ein Verfahren zu ihrer Herstellung und auf ein Verfahren zum Abfangen und Entfernen von Kohlendioxid unter Verwendung der Membran.

Stand der Technik

[0002] Zeolithe sind kristalline Aluminosilicat-Materialien, die regelmäßige und starre mikroporöse Strukturen aufweisen. Da die Größe der Porenstrukturen derjenigen von permanenten Gasen nahekommt, kann ein Zeolith, wenn er richtig ausgewählt ist, als Molekularsieb wirken, das analog zu einem herkömmlichen Sand/Stein/Kies-Sieb, das auf Baustellen verwendet wird, funktioniert. Tatsächlich haben Zeolithmembranen ein hohes Potential zur Verwendung bei der Unterscheidung winziger Unterschiede zwischen der Form und Größe von permanenten Gasen, so dass man eine energieeffiziente Gastrennung erreicht (Jeon, M.Y. et al., Nature 2017, 543, 690-691; Tung, C.T.P. et al., Science 2011, 334, 1533-1538).

[0003] Unter den Zeolithmembranen treten bei Zeolithmembranen mit einer DDR-Kristallstruktur die Probleme der Schwierigkeit beim Synthetisieren von DDR-Keimteilchen und der sehr geringen Reproduzierbarkeit auf. Auch wenn Teilchen mit DDR-Struktur synthetisiert werden, gibt es die Einschränkung, dass es schwierig ist, DDR-Keimteilchen zu erhalten, die die für die Verwendung als Keimteilchen geeignete Gleichmäßigkeit und Größe aufweisen. Somit sind solche Zeolithmembranen trotz ihres großen Potentials als Membran zur Verwendung in angewandten industriellen Verfahren ungeeignet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es bis heute kein robustes Verfahren gibt, mit dem sich hochleistungsfähige Zeolithmembranen mit DDR-Struktur reproduzierbar herstellen lassen. Obwohl es möglich ist, dass eine mit Hilfe eines Verfahrens, das auf Keimwachstum (oder sekundärem Wachstum) beruht, synthetisierte Zeolithmembran eine reproduzierbare Trennleistung aufweisen kann, ist eine reproduzierbare Produktion von Membranen mit hoher Trennfähigkeit unter Verwendung von Zeolithkristallen mit DDR-Struktur sehr selten, auch wenn dieses Verfahren angewendet wird.

[0004] Zeolithmembranen werden gewöhnlich mit Hilfe eines Keimwachstumsverfahrens hergestellt. In diesem Fall werden Keimteilchen, die dieselbe Zeolithkristallstruktur aufweisen wie der Zeolith, der die Membran bildet, gleichmäßig auf einem porösen Träger (der als Keimschicht dient) abgeschieden, und dann wird eine Membran kontinuierlich wachsen gelassen. Daher sollte, um Zeolithmembranen mit einer CHA- oder DDR-Struktur mit Hilfe herkömmlicher Verfahren herzustellen, die Kristallstruktur des Zeolithen, der die Keimteilchen bildet, dieselbe sein wie die Kristallstruktur des Zeolithen, der die Membran bildet. Bereits beschriebene Verfahren zum Synthetisieren von DDR-Zeolithteilchen sind jedoch kompliziert und schwierig, schlecht reproduzierbar und nur eingeschränkt in der Lage, eine geeignete Teilchengröße zu realisieren. Die Nachteile dieser Verfahren zum Synthetisieren von Keimteilchen mit einer DDR-Struktur machen es schwierig, mit dem Keimwachstumsverfahren unter Verwendung derselben eine kontinuierliche DDR-Zeolithmembran herzustellen.

[0005] Die Literatur zu Verfahren zum Synthetisieren von Zeolithteilchen mit einer DDR-Struktur und früher beschriebene Verfahren lehren, dass es schwierig ist, Zeolithteilchen mit einer DDR-Struktur reproduzierbar zu synthetisieren (den Exter et al., Stud. Surf. Sci. Catal., 1994, 84, 1159-1166; Gucuyener et al., J. Mater. Chem., 2011, 21, 18386-18397; Kim et al., Chem. Commun., 2013, 49, 7418-7420). Außerdem berichten auch dann, wenn Keimteilchen mit einer DDR-Struktur durch ein herkömmliches Verfahren synthetisiert werden, mehrere Literaturstellen, dass durch Keimwachstum unter Verwendung von synthetisierten DDR-Teilchen hergestellte Zeolithmembranen mit einer DDR-Struktur eine sehr geringe Kohlendioxid/Stickstoff-Trennleistung aufweisen.

[0006] Das koreanische Patent Nr. 10-1927889 offenbart eine Membran mit einer DDR-Struktur. Außerdem offenbaren die US-Patente Nr. 9,901,882, 6,953,493 und 7,282,082 eine unter Verwendung von Zeolithen hergestellte CHA- oder DDR-Zeolithmembran, wobei die Kristallstruktur der Keimteilchen dieselbe ist wie die Kristallstruktur der darauf gebildeten Membran. Bei diesem Verfahren werden DDR-Zeolith-Keimteilchen verwendet, die unter Verwendung eines herkömmlichen Keimwachstumsverfahrens schwierig und kompliziert mit derselben Struktur wie die Membran zu synthetisieren sind, so dass eine Membran mit einer DDR-Struktur entsteht, und daher ist es schwierig, eine Zeolithmembran herzustellen.

[0007] Daher haben die Erfinder als Ergebnis ausgedehnter Bemühungen, diese Probleme zu lösen, herausgefunden, dass eine heterogene Zeolithmembran, die sowohl CHA- als auch DDR-Zeolithkristallstrukturen aufweist und unter Verwendung von Zeolithteilchen mit CHA-Struktur, einer repräsentativen Zeolithkristallstruktur, die in hohem Maße reproduzierbar ist und leicht synthetisiert werden kann, als Keimteilchen und durch Wachsenlassen der Keimteilchen zu einer Kristallstruktur, die von der der Zeolithmembran verschieden ist, hergestellt ist, wirksamer für die Kohlendioxidabtrennung ist als eine herkömmliche Zeolithmembran und insbesondere auch unter feuchten Bedingungen eine hohe CO_2/N_2- und CO_2/CH_4-Trennleistung aufweist. Auf der Basis dieses Ergebnisses wurde die vorliegende Erfindung fertiggestellt.

Kurzbeschreibung der Erfindung

[0008] Daher wurde im Hinblick auf die obigen Probleme die vorliegende Erfindung fertiggestellt, und es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, eine Membran bereitzustellen, die sowohl unter trockenen als auch unter feuchten Bedingungen eine höhere CO_2/N_2- und CO_2/CH_4-Trennleistung aufweist als herkömmliche Zeolithmembranen, und ein Verfahren zu ihrer Herstellung anzugeben.

[0009] Es ist ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Abtrennung von CO_2 unter Verwendung der Membran anzugeben.

[0010] Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung können die obigen und weitere Ziele erreicht werden durch die Angabe eines Verfahrens zur Herstellung einer heterogenen Zeolithmembran, umfassend: (a) Bilden einer Keimschicht durch Abscheiden von Zeolithteilchen mit einer CHA-Struktur auf einem Träger; und (b) Herstellen einer heterogenen DDR@CHA-Zeolithmembran durch Durchführen einer Hydrothermalsynthese auf dem Träger, der die Keimschicht aufweist, in Gegenwart einer DDR-Vorläuferlösung.

[0011] Gemäß einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer heterogenen Zeolithmembran angegeben, umfassend: (a) Bilden einer Keimschicht durch Abscheiden von Zeolithteilchen mit einer DDR-Struktur auf einem Träger; und (b) Herstellen einer heterogenen CHA@DDR-Zeolithmembran durch Durchführen einer Hydrothermalsynthese auf dem Träger, der die Keimschicht aufweist, in Gegenwart einer CHA-Vorläuferlösung.

[0012] Gemäß einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine nach dem Verfahren hergestellte heterogene Zeolithmembran bereitgestellt, wobei die CHA- und die DDR-Zeolithstruktur in der Zeolithmembran koexistieren.

[0013] Gemäß noch einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Abtrennung von CO_2 aus einem Gemisch, das CO_2 und ein Molekül, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus CH_4, N_2, O_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6 und C_3H_8 besteht, enthält, unter Verwendung der heterogenen Zeolithmembran angegeben.

Figurenliste

[0014] Die obigen und weitere Ziele, Merkmale und andere Vorteile der vorliegenden Erfindung werden anhand der folgenden ausführlichen Beschreibung, wenn sie in Verbindung mit den Begleitzeichnungen genommen wird, besser verständlich:

Fig. 1 ist ein schematisches Diagramm, das eine heterogene DDR@CHA-Membran gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 2 ist ein SEM-Bild, das eine Membran zeigt, die durch heterogenes Epitaxialwachstum als kontinuierliche Membran mit einer Keimschicht in der Membran gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erhalten wurde;

Fig. 3 ist ein Bild, das CHA- und DDR-Zeolithe zeigt, die in einer Zeolithmembran identifiziert wurden, welche durch heterogenes Epitaxialwachstum gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erhalten wurde;

Fig. 4 ist eine Graphik, die die Kohlendioxid-Permselektivität und Stabilität einer DDR@CHA-Membran zeigt, die durch heterogenes Epitaxialwachstum gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erhalten wurde;

Fig. 5 ist ein Bild, das durch Visualisierung innerer Defekte einer DDR@CHA-Membranreihe erhalten wurde, die durch heterogenes Epitaxialwachstum gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erhalten wurde;

Fig. 6 ist eine Graphik, die die Trennleistung der DDR@CHA-Membran zeigt, die durch heterogenes Epitaxialwachstum gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erhalten wurde;

Fig. 7 ist eine Graphik, die die Größenverteilung von SSZ-13-Keimteilchen (Zeolith des CHA-Typs) zeigt, welche für die Bildung einer Keimschicht gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet wurden;

Fig. 8 ist ein Bild, das Elektronenbeugungsmuster und Simulationsmuster der Zeolithmembran zeigt, die durch heterogenes Epitaxialwachstum gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erhalten wurde;

Fig. 9 ist ein Bild, das CHA- und DDR-Zeolith zeigt, der in DDR@CHA_4d gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung identifiziert wurde;

Fig. 10 ist ein schematisches strukturelles Modell eines Zeolithen des DDR-Typs, der durch Epitaxialwachstum aus Zeolith des CHA-Typs an einer Grenzfläche gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erhalten werden kann;

Fig. 11 zeigt die Ergebnisse von SEM und XRD bei einer DDR-Keimschicht gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung und der DDR-Keimschicht, die durch heterogenes Epitaxialwachstum unter Verwendung einer synthetischen CHA-Lösung erhalten wurde;

Fig. 12 zeigt die Ergebnisse von SEM und XRD bei der Membran, die ausgehend von der SSZ-13-Keimschicht mit einer synthetischen MFI-Lösung gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erhalten wurde;

Fig. 13 ist ein Bild, das die Oberflächenmorphologie, chemische Zusammensetzung und Hydrophobie der DDR@CHA-Membranreihe gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 14 ist ein Bild, das die Hydrophobie der DDR@CHA-Membranreihe gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 15 zeigt die Ergebnisse von XRD für die DDR@CHA-Membranreihe, die durch das heterogene Epitaxialwachstum gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erhalten wurde;

Fig. 16 zeigt einen CPO-Wert der DDR@CHA-Membran in Abhängigkeit von der Zeit des sekundären Wachstums gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

Fig. 17 ist eine Graphik, die die CO_2/N_2-Trennleistung in Abhängigkeit von der Zeit des sekundären Wachstums gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 18 ist eine Graphik, die die CO_2/N_2-Trennleistung in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung eines Einsatzgases gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 19 ist eine Graphik, die die Wirkung der molaren CO_2/N_2-Zusammensetzung in einem Einsatzgemisch auf die CO_2/N_2-Trennleistung gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 20 ist eine Graphik, die die Ergebnisse eines Langzeitstabilitätstests von DDR@CHA_10d unter feuchten Bedingungen gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 21 ist ein Bild, das das Ergebnis der Analyse der FCOM-Merkmale der DDR@CHA-Membranreihe gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt; und

Fig. 22 ist ein Bild, das das Ergebnis der Analyse der FCOM-Merkmale der DDR@CHA-Membranreihe gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt.

Bester Weg zur Durchführung der Erfindung

[0015] Wenn es nicht anders definiert ist, haben alle hier verwendeten technischen und wissenschaftlichen Ausdrücke dieselbe Bedeutung, wie es der Fachmann auf dem Gebiet, zu dem die vorliegende Offenbarung gehört, versteht. Im Allgemeinen ist die hier verwendete Nomenklatur in der Technik wohlbekannt und wird üblicherweise verwendet.

[0016] In einem Versuch, das Problem der Schwierigkeit beim Herstellen einer reproduzierbaren DDR-Zeolithmembran mit hoher Trennleistung aufgrund der Schwierigkeit, bei der Produktion von Zeolithmembranen Keimteilchen mit einer DDR-Struktur herzustellen, zu überwinden, wird eine heterogene Zeolithmembran, die sowohl CHA- als auch DDR-Zeolithkristallstrukturen aufweist, unter Verwendung von Zeolithteilchen mit CHA-Struktur, einer repräsentativen Zeolithkristallstruktur, die in hohem Maße reproduzierbar ist und leicht synthe-

tisiert werden kann, als Keimteilchen und durch Wachsenlassen der Keimteilchen zu einer Kristallstruktur, die von der der Zeolithmembran verschieden ist, hergestellt, und es zeigt sich, dass die heterogene Zeolithmembran wirksamer für die Kohlendioxidabtrennung ist als eine herkömmliche Zeolithmembran und insbesondere auch unter feuchten Bedingungen eine hohe CO_2/N_2- und CO_2/CH_4-Trennleistung aufweist.

[0017] Daher gibt die vorliegende Erfindung in einem Aspekt ein Verfahren zur Herstellung einer heterogenen Zeolithmembran an, umfassend: (a) Bilden einer Keimschicht durch Abscheiden von Zeolithteilchen mit einer CHA-Struktur auf einem Träger; und (b) Herstellen einer heterogenen DDR@CHA-Zeolithmembran durch Durchführen einer Hydrothermalsynthese auf dem Träger, der die Keimschicht aufweist, in Gegenwart einer DDR-Vorläuferlösung.

[0018] Daher gibt die vorliegende Erfindung in einem anderen Aspekt ein Verfahren zur Herstellung einer heterogenen Zeolithmembran an, umfassend: (a) Bilden einer Keimschicht durch Abscheiden von Zeolithteilchen mit einer DDR-Struktur auf einem Träger; und (b) Herstellen einer heterogenen CHA@DDR-Zeolithmembran durch Durchführen einer Hydrothermalsynthese auf dem Träger, der die Keimschicht aufweist, in Gegenwart einer CHA-Vorläuferlösung.

[0019] In der gesamten Beschreibung der vorliegenden Erfindung wird die heterogene Zeolithmembran durch „Membranstruktur@Keimteilchenstruktur“ unter Verwendung des Symbols „@“ dargestellt. Zum Beispiel kann eine heterogene Zeolithmembran mit einer DDR-Membran bei Verwendung von Keimteilchen mit einer CHA-Struktur durch „DDR@CHA“ dargestellt werden.

[0020] Ein schematisches Diagramm, das ein Verfahren zur Herstellung einer heterogenen DDR@CHA-Zeolithmembran zeigt, die eine Membran mit einer DDR-Struktur aufweist, welche wirksam für die Kohlendioxidabtrennung ist, wobei Keimteilchen mit einer CHA-Struktur gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden, ist in **Fig. 1** gezeigt.

[0021] Das Verfahren des sekundären Wachstums zur Bildung der Zeolithmembran bezieht sich auf das gesamte Verfahren einschließlich der Abscheidung von Zeolithkeimteilchen auf der Oberfläche eines porösen Trägers und des Auffüllens der Lücken zwischen den Keimteilchen durch Hydrothermalbehandlung. Die stringenten Bedingungen für ein Epitaxialwachstum zu demselben Typ von Kristallen wie die Keimschicht beschränken jedoch den Typ der hohen Niveaus der Zeolithmembran. In Anbetracht dessen wurde zum ersten Mal eine Abscheidung und Wachstum zwischen heterogenen Kristallen versucht, indem man eine ZSM-58-Membran (Zeolith des DDR-Typs), die eine große Menge Siliciumoxid enthält, auf der SSZ-13-Keimschicht (Zeolith des CHA-Typs) erzeugte. Dies ist auf die strukturelle Ähnlichkeit von CHA- und DDR-Zeolithen zurückzuführen. Die resultierende Membran weist eine ausgezeichnete CO_2-Permselektivität auf. Außerdem umfasst die heterogene Zeolithmembran hauptsächlich DDR-Zeolithe, die eine große Menge Siliciumoxid enthalten und somit auch in Gegenwart von Wasserdampf die hohe CO_2-Permselektivität effizient aufrechterhalten.

[0022] Die vorliegende Erfindung gibt ein Verfahren an, mit dem sich reproduzierbar eine heterogene DDR@CHA-Zeolithmembran mit hoher Trennleistung synthetisieren lässt, wobei als Keime SSZ-13-Teilchen verwendet werden, die relativ leicht zu synthetisieren sind und eine einfache CHA-Struktur aufweisen, im Unterschied zu einem herkömmlichen Produktionsverfahren, bei dem Keimteilchen verwendet werden, die dieselbe DDR-Struktur wie die Kristallstruktur der Membran aufweisen.

[0023] Außerdem gibt die vorliegende Erfindung ein Verfahren an, mit dem sich reproduzierbar eine kontinuierliche heterogene CHA@DDR-Zeolithmembran synthetisieren lässt, indem man ausgehend von einer Keimschicht, die aus Keimteilchen mit einer DDR-Struktur in entgegengesetzter Richtung zusammengesetzt ist, eine CHA-Struktur induziert. Das heißt, es kann eine heterogene Zeolithmembran, in der CHA- und DDR-Zeolithstrukturen in einer einzigen Zeolithmembran koexistieren, hergestellt werden.

[0024] Repräsentative Vorteile der Verwendung von Keimteilchen des CHA-Typs für heterogene Zeolithmembranen sind wie folgt.

(1) Die Hydrothermalsynthesezeit (7 Tage) von SSZ-13-Keimteilchen ist kürzer als die Hydrothermalsynthesezeit (25 Tage) von DDR-Keimteilchen. Dies bringt einen wirtschaftlichen Vorteil, da Hydrothermalsynthesereaktionen hohe Temperaturen erfordern.

(2) Die Lösung für die Synthese von DDR-Keimteilchen enthält zwei organische Strukturderivate und ist somit im Vergleich zu SSZ-13-Keimteilchen, die nur ein organisches Strukturderivat erfordern, nicht wirtschaftlich.

(3) DDR-Keimteilchen mit geringer Reproduzierbarkeit vergeuden organische Strukturderivate und reduzieren die Wirtschaftlichkeit, da organische Strukturderivate für die Synthese von Keimteilchen erforderlich sind.

(4) Die Syntheselösung für die Herstellung von DDR-Keimteilchen beinhaltet ein Herstellungsverfahren bei 95°C, einer hohen Temperatur, während die Syntheselösung für SSZ-13-Keimteilchen das gesamte Herstellungsverfahren bei Raumtemperatur ermöglicht.

(5) Keimteilchen für die Herstellung von Membranen sollten klein und gleichmäßig sein. Es ist schwierig, die Teilchengröße von DDR-Keimteilchen zu steuern, während es leicht ist, die Teilchengröße von SSZ-13-Keimteilchen.

[0025] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Syntheselösung mit einem Si/Al-Verhältnis von 5 bis ∞ verwendet, um Keimteilchen zu synthetisieren, die SSZ-13-Zeolith mit einer CHA-Struktur aufweisen, oder um eine zu bildende Membran zu synthetisieren. Eine optimale heterogene Zeolithmembran, die sowohl CHA- als auch DDR-Strukturen aufweist, kann unter Verwendung derselben hergestellt werden.

[0026] In der vorliegenden Erfindung kann die DDR-Vorläuferlösung aus SiO_2, organischem Strukturleitmittel, Na_2O, H_2O und Al_2O_3 in einem Stoffmengenverhältnis von 100:1 bis 1000:0 bis 500:10 bis 100000:0 bis 10 zusammengesetzt sein, und das organische Strukturleitmittel kann eines oder mehrere umfassen, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Methyltropiniumiodid, Methyltropiniumbromid, Methyltropiniumfluorid, Methyltropiniumchlorid, Methyltropiniumhydroxid, Chinuclidinium, Ethylendiamin und Adamantylamin besteht.

[0027] In der vorliegenden Erfindung kann die DDR-Vorläuferlösung vorzugsweise aus SiO_2, Methyltropiniumsalz, Na_2O, H_2O und Al_2O_3 in einem Stoffmengenverhältnis von 100:1 bis 1000:0 bis 500:10 bis 100000:0 bis 10 zusammengesetzt sein.

[0028] In der vorliegenden Erfindung kann die CHA-Vorläuferlösung aus einem organischen Strukturleitmittel, SiO_2, H_2O, Na_2O und Al_2O_3 in einem Stoffmengenverhältnis von 1 bis 100:100:1000 bis 20000:1 bis 50:0 bis 10 zusammengesetzt sein, und das organische Strukturleitmittel kann eines oder mehrere umfassen, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus TMAdaOH (N,N,N-Trimethyl-adamantylammoniumhydroxid), TMAdaBr (N,N,N-Trimethyladamantylammo-niumbromid), TMAdaF (N,N,N-Trimethyladamantylammoniumfluorid), TMAdaCI (N,N,N-Trimethyladamantylammoniumchlorid), TMAdaI (N,N,N-Trimethylada-mantylammoniumiodid), TEAOH (Tetraethylammoniumhydroxid), TEABr (Tetraethylammoniumbromid), TEAF (Tetraethylammoniumfluorid), TEACI (Tetraethylammoniumchlorid), TEAI (Tetraethylammoniumiodid), Dipropylamin und Cyclohexylamin besteht.

[0029] In der vorliegenden Erfindung kann der Träger, bei dem es sich um eine Keramik handelt, wenigstens eines umfassen, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus α-Aluminiumoxid, γ-Aluminiumoxid, Polypropylen, Polyethylen, Polytetrafluorethylen, Polysulfon, Polyimid, Siliciumoxid, Glas, Mullit, Zirkoniumoxid, Titanoxid, Yttriumoxid, Ceroxid, Vanadiumoxid, Silicium, Edelstahl, Kohlenstoff, Calciumoxid und Phosphoroxid besteht.

[0030] In der vorliegenden Erfindung kann in Schritt (b) die Hydrothermalsynthese bei einer Temperatur von 100 bis 200 °C während 12 bis 300 Stunden durchgeführt werden.

[0031] In der vorliegenden Erfindung kann das Verfahren weiterhin eine Trocknung nach der Hydrothermalsynthese von Schritt (b) umfassen.

[0032] In der vorliegenden Erfindung zeigt sich, dass die nach dem Verfahren hergestellte heterogene Zeolithmembran während der Trennung von Kohlendioxid/ Stickstoff und der Trennung von Kohlendioxid/Methan zur Methanveredelung aus dem Abgas nach der Verbrennung durch Bildung der Kristallstruktur der Keimteilchen, die von der der Membran verschieden ist, effektiv Kohlendioxid allein abtrennen kann.

[0033] In einem anderen Aspekt stellt die vorliegende Erfindung eine nach dem Verfahren hergestellte heterogene Zeolithmembran bereit, wobei die CHA- und die DDR-Zeolithstruktur in der Zeolithmembran koexistieren.

[0034] In einem anderen Aspekt gibt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Abtrennung von CO_2 aus einem Gemisch, das CO_2 und ein Molekül, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus CH_4, N_2, O_2, C2H4, C_2H_6, C_3H_6 und C_3H_8 besteht, enthält, unter Verwendung der heterogenen Zeolithmembran an.

[0035] Bei der Verwendung der CHA-Zeolithmembran gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst die Abtrennung von Kohlendioxid die Gesamtheit von Abtrennung, Abfangen und Entfernen von Kohlendioxid.

[0036] Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf Beispiele ausführlicher beschrieben. Für den Fachmann ist es jedoch offensichtlich, dass diese Beispiele nur zur Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung angegeben werden und nicht als den Umfang der vorliegenden Erfindung einschränkend anzusehen sind.

Beispiel

Herstellungsbeispiel 1: Herstellung einer heterogenen DDR@CHA-Membran Synthese von SSZ-13(CHA)-Teilchen

[0037] SSZ-13-Keimteilchen (Zeolith des CHA-Typs) wurden im Einklang mit einer Modifikation eines zuvor beschriebenen Verfahrens synthetisiert (H. Kalipcilar et al., Chem. Mater. 14, 3458-3464 (2002); H. Robson, Microporous Mesoporous Mater. 22, 551-551 (1998)). Herkömmliche SSZ-13-Teilchen (ca. 0,7 µm und ca. 5 µm) sind nicht nur zu groß zur Verwendung als Keimteilchen, sondern haben auch zwei Teilchengrößenverteilungen, und zur Bildung einer gleichmäßigen Keimschicht sollten Keimteilchen mit einer geringen und gleichmäßigen Größe verwendet werden. Ein modifiziertes Syntheseverfahren mit reduzierter molarer Konzentration an destilliertem Wasser führte zur Synthese von kleinen (ungefähr 230 nm) und gleichmäßig großen SSZ-13-Teilchen. N,N,N-Trimethyl-1-adamantammoniumhydroxid (TMAdaOH, 25%, Sachem) wurde in eine Polypropylenflasche, die destilliertes Wasser enthielt, injiziert. Dann wurde Natriumhydroxid zu der Lösung gegeben (= 98% Plätzchen, Sigma-Aldrich). Das synthetisierte Gemisch wurde 20 Minuten lang mit Hilfe eines Mischers (JeioTech, Si-300R) homogenisiert. Dann wurde kolloidale Kieselsäure des Typs LUDOX® HS-40 (40 Gew.-% Suspension in H_2O, Sigma-Aldrich) als Siliciumoxid-Rohstoff langsam zu dem Gemisch getropft, das dann bis zur Homogenität gerührt wurde. Schließlich wurde Aluminiumhydroxid (analysenrein, Sigma-Aldrich) in dem Gemisch gelöst. Das synthetisierte Gemisch wurde 2 Tage lang bei Raumtemperatur weiter gerührt. Die endgültige molare Zusammensetzung der Syntheselösung war 100 SiO_2: 20 NaOH: 5 $Al(OH)_3$: 20 TMAdaOH: 1600 H_2O, und der ursprüngliche Gehalt an destilliertem Wasser in der Literatur war 4400 (H. Kalipcilar et al., Chem. Mater. 14, 3458-3464 (2002)). Anschließend wurde der hergestellte Synthesevorläufer in eine Teflonhülse (45 ml) übergeführt, und die Hülse wurde in einen Edelstahlautoklaven gestellt. Der Autoklav wurde in einen Ofen (Pluskolab, PL_HV_250) übergeführt, auf 160°C vorgeheizt und mit 45 U/min rotieren gelassen. Nach 7 Tagen wurde die Synthese beendet, indem man den Autoklaven in Leitungswasser tauchte, um ihn abzukühlen. Das harte Produkt wurde gewonnen, nachdem man fünfmal eine Reihe von (1) Zentrifugation (Zentrifuge; Hanil Science Industrial, Combi-514R), (2) Hinzufügen von destilliertem Wasser und (3) Dispersion in frischem destillierten Wasser durchlaufen hatte. Die gewonnenen Teilchen wurden in einem Trocknungsofen (Pluskolab, HB-502M) bei 70°C getrocknet und mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 °C/min 12 Stunden lang bei 550°C kalziniert, während für einen Luftstrom (200 ml/min) in einen Ofen (Pluskolab, CRF-M20-UP) gesorgt wurde.

Bildung einer SSZ-13(CHA)-Keimschicht

[0038] Etwa 0,03 g Keimteilchen aus kalziniertem SSZ-13 (Zeolith des CHA-Typs) wurden zu 40 ml Ethanol gegeben, um eine Keimsuspension herzustellen. Die Suspension wurde 20 Minuten lang beschallt (JeioTech, UC-10), wobei man eine homogene Dispersion in einem konischen Zentrifugenröhrchen (50 ml Volumen; Falcon) erhielt, und die homogene Dispersion wurde in eine Petrischale gegossen. Dann wurde die polierte Oberfläche der α-Al_2O_3-Scheibe 30 Sekunden lang mit einer Suspension, in der Keimteilchen suspendiert waren, in Kontakt gebracht. Dann wurde die α-Al_2O_3-Scheibe langsam angehoben, während die Oberfläche der Suspension gewischt wurde, und die Scheibe wurde 30 Sekunden lang getrocknet. Dieses Tauchbeschichtungsverfahren wurde viermal wiederholt, um die Oberfläche vollständig zu bedecken. Die mit Keimteilchen beschichtete α-Al_2O_3-Scheibe wurde mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 °C/min 4 Stunden lang bei 450 °C in einem Ofen kalziniert.

Synthese des organischen Strukturleitmittels (SDA) für die DDR@CHA-Membran-produktion

[0039] Methyltropiniumiodid (MTI) ist als organisches Strukturleitmittel für die Synthese von ZSM-58 (Zeolith des DDR-Typs) bekannt (J. Kuhn et al., Microporous Mesoporous Mater. 120, 12-18 (2009)). MTI wurde durch Methylierung von Tropin (98%, Alfa Aesar) mit Iodmethan (99%, Sigma-Aldrich) hergestellt. Für diese Reaktion wurden zuerst 200 ml Ethanol in einen 500-ml-Rundkolben, der an einen Rückflusskühler angeschlossen war, gegossen. Dann wurden 50 g Tropin unter Rühren mit einem Magnetrührstab in Ethanol gelöst. Vor der Reaktion wurde der Kolben mit Aluminiumfolie eingewickelt, um für eine dunkle Umgebung zu sorgen, und

Argon wurde in den Kolben geleitet, um eine inerte Umgebung zu gewährleisten. Dann wurden 51 g Iodmethan unter Rühren mit einem Magnetrührstab zu dem Kolben getropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktion 3 Tage lang bei Raumtemperatur durchgeführt. Während der Reaktion wurde die Lösung mit einem Magnetrührstab ständig gerührt, und der Kolben wurde mit Teflonband abgedichtet, um die inerten Bedingungen aufrechtzuerhalten. Das resultierende Produkt wurde als weißes Pulver erhalten, durch Vakuumfiltration filtriert und mit einer großen Menge Ethanol gewaschen, wobei man ein hochreines Produkt erhielt. Das gewonnene feste Pulver wurde vor der Verwendung etwa 1 Tag klang in einem Ofen bei 70 °C getrocknet.

Sekundäres Wachstum von ZSM-58(DDR)-Zeolith auf SSZ-13(CHA)-Keimschicht

[0040] Ein sekundäres Wachstum der Keimschicht aus SSZ-13 (Zeolith des CHA-Typs) wurde mit der Syntheselösung durchgeführt, um die Synthese von ZSM-58 (Zeolith des DDR-Typs) aus reinem Siliciumoxid zu induzieren. Zuerst wurde MTI in destilliertem Wasser gelöst. Zur Homogenisierung wurde eine Polypropylenflasche 20 Minuten lang beschallt. Dann wurde ein Siliciumoxid-Rohstoff (LUDOX® HS-40 kolloidale Kieselsäure, 40 Gew.-% Suspension in H_2O, Sigma-Aldrich) schnell zu der in Wasser gelösten MTI-Lösung gegeben. Die Lösung wurde 12 Stunden lang in einem Mischer gründlich gemischt. Der Einfachheit halber wird diese Lösung „Lösung A“ genannt. Gleichzeitig wurde eine vorbestimmte Menge Natriumhydroxid (= 98% Plätzchen, Sigma-Aldrich) in destilliertem Wasser gelöst und etwa 12 Stunden lang mit einem Schüttelkasten weiter gemischt. Diese Lösung wird „Lösung B“ genannt. Die hergestellten Lösungen A und B wurden miteinander gemischt und dann über einen zusätzlichen Zeitraum von ungefähr 12 Stunden in dem Schüttelkasten stehen gelassen, bis das undurchsichtige Gemisch, das man unmittelbar nach dem Mischen beobachtete, eine klare Lösung wurde. Die endgültige molare Zusammensetzung der Syntheselösung war 70 SiO_2: 23 NaOH: 17, 5 MTI: 2800 H_2O. Das Stoffmengenverhältnis von destilliertem Wasser zu der Syntheselösung von ZSM-58 (Zeolith des DDR-Typs) beträgt Lösung A : Lösung B gleich 1:4. Etwa 30 ml der hergestellten Syntheselösung wurden in eine Teflonhülse (45 ml) gegossen, die eine mit Keimteilchen beschichtete α-Al_2O_3-Scheibe enthielt. Die keimbeschichtete Oberfläche der α-Al_2O_3-Scheibe wurde unter Verwendung eines Teflonhalters mit einer Neigung nach unten gerichtet. Die Teflonhülse, die die Scheibe enthielt, wurde in einen Edelstahlautoklaven gestellt, und der Autoklav wurde in einen auf 130 °C vorgeheizten Ofen übergeführt. Die Reaktion wurde unter statischen Bedingungen durchgeführt. Der Hydrothermalverfahren des sekundären Wachstums wurde unterschiedlich lange (4, 6, 8, 10 bzw. 12 Tage) durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Autoklav herausgenommen und schnell mit Leitungswasser abgekühlt. Die Scheibenprobe wurde herausgenommen, und dann wurde die synthetisierte Membran mit einer ausreichenden Menge destilliertem Wasser gewaschen und bei 100 °C in einem Ofen (HYSC, DO-42) weitergetrocknet. Schließlich wurde die getrocknete Membranprobe thermisch aktiviert, indem man 12 Stunden lang eine Kalzinierung bei 550 °C in einem Ofen bei einer Luftströmungsgeschwindigkeit von 200 $ml \cdot min^{-1}$ durchführte. Für die Kalzinierung wurde ein langsames Kalzinierungsprogramm mit einer Temperaturzunahmegeschwindigkeit von 0,2°C/min verwendet, das ausgewählt wurde, um die Bildung von Defekten in der Membranprobe zu minimieren. Der Einfachheit halber wird die kalzinierte Zeolithmembran als „DDR@CHA_xd“ bezeichnet, wobei CHA für eine SSZ-13-Keimschicht steht, DDR für ein ZSM-58-Teil nach sekundärem Wachstum steht und x für die Zeit des hydrothermalen sekundären Wachstums (Tage) steht.

Sekundäres Wachstum einer DDR-Keimschicht unter Verwendung einer CHA-Zeolith-Syntheselösung

[0041] Die rasterelektronenmikroskopischen Bilder in den **Fig. 11A** und **Fig. 11b** zeigen, dass die DDR-Keimschicht gleichmäßig gebildet wurde. Im Einklang mit dem schon früher beschriebenen Verfahren wurden rautenförmige DDR-Teilchen aus reinem Siliciumoxid mit einer Größe von 820 ± 150 nm synthetisiert und auf einer α-Al_2O_3-Scheibe abgeschieden (E. Kim et al., J. Mater. Chem. A5, 11246-11254 (2017)). Das Röntgenbeugungsmuster, das der DDR-Keimschicht von **Fig. 11E** entsprach, zeigte, dass die gebildete Keimschicht eine reine DDR-Zeolithphase aufwies. Außerdem sind rasterelektronenmikroskopische Bilder und Röntgenbeugungsmuster der DDR-Keimschicht nach dem sekundären Wachstum unter Verwendung der SSZ-13-Syntheselösung während 6 Tagen in C und E von **Fig. 11** gezeigt. Die endgültige molare Zusammensetzung der für das sekundäre Wachstum der DDR-Keimschicht verwendeten SSZ-13-Syntheselösung (Si/Al = 20) war 20 NaOH: 5 $Al(OH)_3$: 100 SiO_2: 20 TMAdaOH: 8800 H_2O, und die Hydrothermalreaktion wurde 6 Tage lang bei 160 °C durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Membranprobe mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 0,2°C/min 12 Stunden lang bei 550 °C in einem Ofen bei einer Luftströmungsgeschwindigkeit von 200 $ml \cdot min^{-1}$ kalziniert. Rasterelektronenmikroskopische Bilder zeigen, dass die SSZ-13-Membran eine kontinuierliche Schicht auf der DDR-Keimschicht bildete (**Fig. 11C** und **Fig. 11D**). Außerdem erscheinen nach 6 Tagen Hydrothermalreaktion eindeutig Röntgenbeugungspeaks, die CHA-Zeolithen entsprechen, im Röntgenbeugungsmuster (**Fig. 11E)**. Das Röntgenbeugungsmuster der CHA@DDR-Membran umfasst immer noch

den (101)-Reflex des Röntgenbeugungsmusters der DDR-Keimschicht in dem in den 2e-Bereich von 5° bis 8, 5° ausgedehnten Röntgenbeugungsmuster.

Beispiel 1: Bestimmung von Merkmalen einer heterogenen Zeolithmembran

[0042] Rasterelektronenmikroskopische Bilder (SEM) wurden mit Hilfe der Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FE-SEM, Hitachi S-4300) von Pt-beschichteten Proben erhalten. Für die Pt-Beschichtung wurden die Proben 30 Sekunden lang mit bei 30 mA erzeugtem Pt beschichtet, wobei man ein Ionensputtergerät des Typs Hitachi E-1045 verwendete. Außerdem wurden Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) unter Verwendung eines FE-SEM des Typs Hitachi S-4800 erhalten. Die Querschnittsmembranproben wurden zuerst durch einen doppelstrahlfokussierten Ionenstrahl (DB-FIB) eines TESCAN LYRA3 XMH SEM erzeugt, und die Proben wurden mit einer Kohlenstoff- und Pt-Schicht beschichtet, um Schäden durch den Strahl vor der Einwirkung des fokussierten Ionenstrahls zu verhindern. Dann wurde der fokussierte Ionenstrahl, bei dem Ga-Ionen verwendet wurden, auf die Querschnittsprobe mit einer geringen Dicke von 100 nm angewendet, die für eine Analyse durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) geeignet war. Dann wurden ein transmissionselektronenmikroskopisches Querschnittsbild, ein rasterelektronenmikroskopisches Bild und Beugungsmuster von Zeolithteilen des CHA- und DDR-Typs in einem Rasterelektronenmikroskop-Mikrosondenmodus unter Verwendung der präparierten Querschnittsprobe erhalten. Zu diesem Zweck wurde FEI XFEG-Titan themis Double Cs & Mono TEM verwendet. Aus Gründen der Klarheit wurden, wenn die Zonenachse und der Millersche Index zweistellig waren, wurde das Leerzeichen zwischen den Zahlen eingeschlossen. Röntgenbeugungsmuster (XRD) wurden durch ein Diffraktometer des Typs Rigaku Modell D/Max-2500V/PC Diffraktometer unter Verwendung von Cu-Kα-Strahlung (λ = 0,154 nm) erhalten. Um die Ergebnisse der Röntgenbeugungsmuster zu vergleichen, wurden simulierte Röntgenbeugungsmuster von CHA- und DDR-Zeolithen aus reinem Siliciumoxid durch Kristallinformationsdateien (CIFs) über Mercury-Software (Cambridge Crystallographic Data Centre; CCDC) erhalten. Kristallinformationsdateien für CHA- und DDR-Zeolithen aus reinem Siliciumoxid wurden von der Website der International Zeolite Association (IZA) (http://www.iza-online.org) heruntergeladen. Der kristallographische präferentielle Orientierungswert (CPO) wurde durch Analysieren des Röntgenbeugungsmusters gemäß einem zuvor beschriebenen Verfahren erhalten (E. Kim et al., Angew. Chem. Int. Edit. 52, 5280-5284 (2013)). Außerdem wurde, um die Hydrophobie der Membranprobe zu bewerten, der Kontaktwinkel von Wassertröpfchen auf der Oberfläche des Separators gemessen, wobei man ein Kontaktwinkelanalysegerät des Typs SEO Phoenix-300 verwendete.

[0043] Die Trennleistung der DDR@CHA-Membran wurde in einem Wicke-Kallenbach-Modus getestet, wobei der Gesamtdruck im Zustrom- und Permeationsbereich auf 1 atm gehalten wurde. Im Zustrombereich beträgt der Partialdruck der zwei Gemische von CO_2:N_2 oder CO_2:CH_4 50,5 kPa : 50,5 kPa unter trockenen Bedingungen (bezeichnet als Trocken-CO_2:N_2 = 50:50 oder Trocken-CO_2:CH_4 = 50:50). Außerdem wurden unter feuchten Bedingungen 3 kPa Wasserdampf hinzugefügt, so dass der Partialdruck der zwei Gemische von CO_2:N_2 oder CO_2:CH_4 49 kPa betrug (bezeichnet als Nass-CO_2:N_2 = 50:50 oder Nass-CO_2:CH_4 = 50:50). Außerdem wurde der Partialdruck von simuliertem Rauchgas von Kraftwerken, die fossile Brennstoffe verbrennen (T.C. Merkel et al., J. Membr. Sci. 359, 126-139 (2010); D. Singh et al., Energy Convers. Manag. 44, 3073-3091 (2003); D.M. D'Alessandro et al., Angew. Chem. Int. Edit. 49, 6058-6082 (2010)) unter trockenen Bedingungen auf 15,2 kPa CO_2: 85,8 kPa N_2 gesetzt (als „Trocken-CO_2:N_2 = 15:85“ bezeichnet) und unter feuchten Bedingungen auf 14,7 kPa CO_2:83,3 kPa N_2: 3 kPa H_2O-Dampf (als „Nass-CO_2:N_2 = 15: 85“ bezeichnet). Schließlich wurden 5 kPa CO_2 : 96 kPa N_2 unter trockenen Bedingungen (als „Trocken-CO_2:N_2 = 5:95“ bezeichnet) und 4,9 kPa CO_2: 93,1 kPa N_2: 3 kPa H_2O-Dampf (als „nass-CO_2:N_2 = 5:95“ bezeichnet) in dem Einsatzgasgemisch verwendet, das verwendet wurde, um die Zusammensetzung von Rauchgasen in gasverbrennenden Kraftwerken zu simulieren (M. Mofarahi et al., Energy 33, 1311-1319 (2008); X.C. Xu et al., Fuel Process. Technol. 86, 1457-1472 (2005); M. Halmann et al., Energy 31, 3171-3185 (2006); O. Bolland et al., Energy Convers. Manag. 33, 467-475 (1992)). Die Gesamtströmungsrate des Einsatzgases und des Spülgases wurden auf 100 ml·min^{-1} eingestellt. Im Permeationsteil wurde das permeierte Gas ständig durch das Spülgas ausgespült, so dass CO_2/N_2 in einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) übergeführt wurde, und CO_2/CH_4 wurde einem Gaschromatographen (GC; eine CO_2/N_2-Analyse wurde unter Verwendung eines Young Lin (YL) **6100** GC-Systems durchgeführt, und eine CO_2/CH_4-Analyse wurde unter Verwendung eines YL 6500 GC-Systems durchgeführt), der mit einem gepulsten Entladungsionisierungsdetektor (PDD) ausgestattet war, zugeführt. Insbesondere Methan und Wasserstoff (~ 5 ml/min) wurden zu dem Spülstrom des Permeatgases zugegeben, das als interner Standard verwendet wurde, um die Permeanz des CO_2/N_2- und des CO_2/CH_4-Gemisches zuverlässig zu berechnen.

[0044] Eine Analyse von DDR@CHA_xd durch konfokale Fluoreszenzlichtmikroskopie (FCOM) (G. Bonilla et al., J. Membr. Sci. 182, 103-109 (2001)) unter Verwendung eines Konfokalmikroskops der Art ZEISS LSM 700

und eines Feststofflasers (555 nm Wellenlänge) wurde verwendet, um die innerhalb der Membran versteckte Defektstruktur zu studieren. Ein Fluorescein-Natriumsalz (Sigma-Aldrich) wurde als Färbemolekül verwendet, und seine Molekülgröße betrug etwa 1 nm (J. Choi et al., Science 325, 590-593 (2009)). Aus diesem Grund ist die Porengröße (0,36 × 0,43 nm^2) von Zeolithen des DDR-Typs kleiner oder gleich der Größe des Defekts. Membranproben wurden angefärbt, während man sie in Kontakt mit einer 1 mM Fluorescein-Natriumsalz-Lösung stehen ließ, um sie für die Analyse vorzubereiten. Insbesondere ließ man die Oberfläche der Membran 4 Tage lang in Kontakt der Färbelösung, wobei man ein Modul des Osmosetyps verwendete (T. Lee et al., J. Membr. Sci. 436, 79-89 (2013)). Nachdem das Färbeverfahren beendet war, wurden FCOM-Bilder der angefärbten DDR@CHA_xd-Proben entlang der Filmdicke von der Membranoberfläche bis zur Grenzfläche zwischen der Membran und dem α-Al_2O_3-Träger erhalten.

[0045] **Fig. 2A** zeigt ein rasterelektronenmikroskopisches (SEM) Bild der Teilchen, die so synthetisiert wurden, dass ihr Si/Al-Verhältnis auf ca. 20 eingestellt wurde. Die mittlere Größe dieser Teilchen beträgt 230 ± 70 nm (**Fig. 7**), was für die Verwendung als Keimteilchen auf einem porösen Träger sehr gut geeignet ist. Es zeigte sich, dass die in **Fig. 2C** gezeigten synthetisierten Teilchen in Röntgenbeugungsmustern (XRD) in einer CHA-Zeolithphase vorlagen, die als Standard-Oil-Synthetic-Zeolite-13 (SSZ-13) bekannt ist. **Fig. 2B** zeigt, dass die SSZ-13-Teilchen auf der Oberfläche der porösen α-Al_2O_3-Scheibe dicht und gut dispergiert sind, so dass eine gleichmäßige SSZ-13-Keimschicht entsteht. Das Röntgenbeugungsmuster, das in **Fig. 2C** der SSZ-13-Keimschicht entspricht, zeigt, dass eine gleichmäßige Schicht von hochreinen und kristallinen SSZ-13-Teilchen auf der α-Al_2O_3-Scheibe entstanden sind. Der Einfachheit halber wird die durch heterogenes Epitaxialwachstum gewachsene Membran als „DDR@CHA_xd“ bezeichnet, wobei CHA für eine SSZ-13-Keimschicht steht, DDR für ein ZSM-58-Teil nach dem sekundären Wachstum steht und schließlich x für die sekundäre Wachstumszeit der Hydrothermalreaktion steht. Die **Fig. 2D** und **Fig. 2E** zeigen Hydrothermalwachstum (d.h. DDR@CHA_6d) während 6 Tagen in der in **Fig. 2B** gezeigten Keimschicht, wobei die Syntheselösung die Synthese von ZSM-58 (Zeolith des DDR-Typs) ermöglicht, bewirkt, dass die SSZ-13-Keimschicht aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu dem Zeolith des DDR-Typs effektiv bedeckt wird. Das Röntgenbeugungsmuster von **Fig. 2E** zeigte, dass die SSZ-13-Keimschicht und das Teil mit der DDR-Struktur in einem tieferen Teil bzw. höheren Teil einer Membran mit einer Dicke von mehreren Mikrometern (ca. 4,3 µm) koexistieren. Es ist zu erkennen, dass die heterogene Zeolithmembran nach dem sekundären Wachstum der SSZ-13-Schicht (Zeolith des CHA-Typs) unter Verwendung der ZSM-58-Syntheselösung (Zeolith des DDR-Typs) gebildet wurde. Weiterhin zeigen die **Fig. 2G** und **Fig. 2H**, dass eine kontinuierliche Membran mit einer erhöhten Gesamtdicke von 7 µm (**Fig. 2H)** gebildet wurde, nachdem man die Zeit des Hydrothermalwachstums auf 10 Tage verlängerte, was zu einer Zunahme des Teils mit der DDR-Struktur des DDR@CHA_10d führte. Da der Hauptteil der DDR-Bestandteil oder das Korn ist, scheint fast kein Röntgenbeugungspeak zu erscheinen, der der SSZ-13-Schicht von DDR@CHA_10d entspricht (**Fig. 21**), was bedeutet, dass die SSZ-13-Schicht innerhalb der Membran gut enthalten ist und schwierig nachzuweisen ist.

[0046] Wie gut der strukturell an die SSZ-13-Impfschicht gebundene ZSM-58-Zeolith identifiziert wurde, um eine kontinuierliche Verbundmembran zu bilden. Insbesondere wurde Wert darauf gelegt, die Kompatibilität durch TEM-basierte Visualisierung der Grenzfläche zwischen den ZSM-58-Körnern und der SSZ-13-Impfschicht und des dazu benachbarten Bereichs zu untersuchen. STEM-Bilder der **Fig. 2C** und **Fig. 2D** und TEM-Bilder von **Fig. 3B** wurden unter Verwendung des Querschnitts-DDR@CHA_6d des in **Fig. 3A** gezeigten stark vergrößerten SEM-Bildes erhalten. Punkte mit unterschiedlichem Kontrast (220 ± 60 nm, berechnet aus 21 dunklen Punkten in **Fig. 3C**), die in den **Fig. 3B** und **Fig. 3C** durch orangefarbene Pfeile am Boden der Membran angezeigt werden, lassen sich leicht im gesamten Querschnittsbild beobachten. Ihr Ort in der Nähe der α-Al_2O_3-Scheibe zeigt an, dass diese Punkte mit SSZ-13-Keimteilchen mit einer Größe von 230 nm zusammenhängen. Unregelmäßige, aber sphärische Formen dieser Punkte mit unterschiedlichem Kontrast sind identisch mit denen der Keimteilchen, wie in den **Fig. 2A** und **Fig. 2B** gezeigt ist. Anschließend wurden Beugungsmuster aus dem Bereich, der in **Fig. 3D** in einem dunklen Punkt durch „E“ repräsentiert wird (und vermutlich mit SSZ-13-Keimteilchen zusammenhängt), und dem Bereich, der zwischen den dunklen Punkten durch „F“ repräsentiert wird (und vermutlich mit heterogen gewachsenen DDR-Körnern assoziiert ist, um die CHA- und DDR-Zeolithbereiche in DDR@CHA_6d zu unterscheiden), erhalten. Die resultierenden Beugungsmuster zusammen mit dem entsprechenden simulierten Muster (repräsentiert durch rote Punkte) sind in den **Fig. 3E** und **Fig. 3F** gezeigt. Es zeigte sich, dass das Beugungsmuster von **Fig. 3E** sehr gut dem simulierten Beugungsmuster entspricht, das dem CHA-Zeolith entspricht, der eine [4 1 14]-Zonenachse aufweist. Ähnlich entspricht das Beugungsmuster von **Fig. 3F** gut dem simulierten Beugungsmuster entspricht, das dem DDR-Zeolith entspricht, der eine [871]-Zonenachse aufweist. Insbesondere sind das simulierte Beugungsmuster für die [4 1 14]-Zonenachse des CHA-Zeolithen und die [871]-Zonenachse des DDR-Zeolithen neben dem Beugungsmuster gezeigt, das durch das Experiment von **Fig. 9** erhalten wurde. Diese Analyse auf TEM-Basis zeigt, dass die DDR@CHA-Membran zwei heterogene Kristallstrukturen aufweist (DDR als Hauptteil und CHA

als Keimschicht), und somit wird die DDR@CHA-Membran durch gemeinsames Wachstum zwischen SSZ-13-Teilchen zusammen mit der DDR-Phase gebildet. Ähnlich umfasste das STEM-Bild von DDR@CHA_4d (siehe das Querschnitts-SEM-Bild von **Fig. 9A)**, das wegen der kurzen Wachstumszeit nicht signifikant wachsen konnte, ebenfalls die oben genannten dunklen Punkte (**Fig. 4B)**. Außerdem belegte die Strukturanalyse des Elektronenbeugungsmusters die Koexistenz von CHA- und DDR-Zeolithphasen innerhalb von DDR@CHA_4d (**Fig. 9C** und **Fig. 9D**).

[0047] Ein valides Strukturmodell zur Erklärung des heterogenen Epitaxialwachstums an der Grenzfläche zwischen Zeolithen des CHA- und DDR-Typs wurden auf der Basis des heterogenen Epitaxialwachstums in **Fig. 10** vorgeschlagen. Insbesondere weisen Zeolithen sowohl des CHA- als auch des DDR-Typs dreieckige Kristalle der hexagonalen Kristallfamilie auf und haben die Raumgruppe R3m (α = 90°, β = 90°, γ = 120° zusammen mit a = b ≠ c). Außerdem sei angemerkt, dass die Längen in Richtung a und b der Elementarzelle sehr ähnlich sind (CHA-Zeolith, a: 13,6750 Å, b: 13,6750 Å, c: 14,7670 Å und DDR-Zeolith, a: 13,7950 Å, b: 13,7950 Å, c: 40,7500 Å). Im Falle von gemeinsamem Wachstum entlang der c-Achse gilt die strukturelle Ähnlichkeit zwischen CHA- und DDR-Zeolithen als Schlüssel für die Bildung von DDR-Zeolithen und kontinuierlichen Verbundmembranen ausgehend von SSZ-13-Keimschichten durch heterogenes Epitaxialwachstum. Wie erwartet, schritt die Synthese in anderen Syntheserichtungen gut voran (d.h. heterogenes Epitaxialwachstum mit dem CHA-Zeolithen als Hauptteil ausgehend von der DDR-Keimschicht) (**Fig. 11**). **Fig. 12** zeigt die Ergebnisse von SEM und XRD, die an einer Membran durchgeführt wurden, welche ausgehend von der SSZ-13-Keimschicht zusammen mit der MFI-Syntheselösung gewachsen ist. Die **Fig. 12A** und **Fig. 12B** zeigen rasterelektronenmikroskopische Bilder von α-Al_2O_3-Scheiben, die mit SSZ-13-Keimteilchen (Zeolith des CHA-Typs) beschichtet sind, nach sekundärem Wachstum unter Verwendung einer anderen MFI-Syntheselösung, und die endgültigen molaren Zusammensetzungen und Bedingungen des hydrothermalen sekundären Wachstums waren (A) 40 SiO_2: 9 TPAOH: 9500 H_2O: 160 EtOH während 1 Tag bei 175°C im Falle von C4 MFI@CHA (A. Gouzinis et al., Chem. Mater. 10, 2497-2504 (1998)) und (B) 60 SiO_2: 9 TPAOH: 9500 H_2O: 240 EtOH während 2 Tagen bei 175 °C im Falle von C6 MFI@CHA (J. Choi et al., Angew. Chem. Int. Edit. 45, 1154-1158 (2006)). Außerdem sind die Röntgenbeugungsmuster von C4-MFI@CHA- und C6-MFI@CHA-Membranen in (C) zusammen mit simulierten Röntgenbeugungsmustern von CHA- und MFI-Zeolithen aus reinem Siliciumoxid gezeigt. Das Symbol * steht für den Röntgenbeugungspeak der α-Al_2O_3-Scheibe. Durch das Hydrothermalwachstum in der SSZ-13-Keimschicht unter Verwendung der Syntheselösung des MFI-Zeolithen entsteht jedoch keine kontinuierliche Membran, da es keine strukturelle Ähnlichkeit zwischen den beiden Zeolithen gab (**Fig. 12**).

[0048] Die Merkmale der DDR@CHA-Membranreihe (DDR@CHA_xd; x = 4, 6, 10, 12) wurden bestimmt (Tabelle 1, **Fig. 13** bis **Fig. 16**). Mit zunehmender Zeit des sekundären Wachstums wurde die Oberfläche der Membran aufgrund der größeren Korngröße allmählich dichter. Außerdem nahmen mit zunehmender Zeit des sekundären Wachstums alle Membraneigenschaften, wie Dicke, Hydrophobie und Ausrichtung außerhalb der Ebene allmählich zu.

Beispiel 2: Bestimmung der CO_2-Permselektivität einer DDR@CHA-Membran

[0049] Wenn das CO_2/N_2-Gemisch in demselben Verhältnis unter trockenen Bedingungen von A nach E in **Fig. 17** zugeführt wurde, sind die Durchlässigkeit für CO_2- und N_2-Moleküle und die entsprechenden Trennfaktoren als Funktion der Temperatur gezeigt. Zum besseren Vergleich ist die Trennleistung der DDR@CHA-Membranreihe, die bei 30°C, wo der höchste CO_2/N_2-Trennfaktor beobachtet wird, gemessen wurde, in **Fig. 17F** gezeigt. DDR@ CHA_4d weist den niedrigen maximalen CO_2/N_2-Trennfaktor von ca. 1,1 und somit die geringste Trennleistung in der DDR@CHA-Membranreihe auf. Dies bedeutet, dass DDR@CHA_4d nicht ausreichend zusammengewachsen ist. Das weitere Wachstum der Membran verursachte jedoch eine monotone Zunahme des CO_2/N_2-Trennfaktors und sorgte nach 10 Tagen für einen maximalen Trennfaktor. Anscheinend war das Membranwachstum nach 10 Tagen beinahe gesättigt (was gut dem in Tabelle 1 gezeigten Verhalten der Dicke entspricht).

[0050] Die Trennleistung von DDR@CHA_10d als Funktion der Temperatur der CO_2/N_2- und CO_2/CH_4-Zweikomponentengemische mit derselben Konzentration ist in den Graphiken der **Fig. 4A** und **Fig. 4D** gezeigt. Insbesondere ging man davon aus, dass sowohl trockene Bedingungen (**Fig. 4A** und **Fig. 4C**) als auch feuchte Bedingungen (**Fig. 4B** und **Fig. 4D**), die Wirkung der drittgrößten Menge von Wasserdampf in Biogas (assoziiert mit der CO_2/CH_4-Trennung) und Rauchgasen (assoziiert mit der CO_2/N_2-Trennung), die in Wärmekraftwerken erzeugt werden, auf die Trennleistung bestimmen. Zuerst nahm unter trockenen Bedingungen die CO_2-Durchlässigkeit mit steigender Temperatur monoton zu, während sich die Durchlässigkeit für andere Permeationskomponenten (N_2 oder CH_4) mit der Temperatur nicht veränderte. Das CO_2-Durchlässigkeitsverhalten als Funktion der Temperatur war in den CO_2/N_2- und CO_2/CH_4-Gemischen sehr ähnlich, was einen großen Bei-

trag der präferentiellen Adsorption von CO_2 bedeutet (E. Kim et al., Chem. Eng. J. 306, 876-888 (2016)). Dieses Trennverhalten ähnlich dem von herkömmlichen ZSM-58-Membranen mit homogenen Kristallstrukturen zeigt an, dass der DDR-Zeolith eine Hauptkomponente in der DDR@CHA-Verbundmembran ist. Die höchsten Trennfaktoren für die CO_2/N_2- und CO_2/CH_4-Trennung wurden bei der niedrigsten Temperatur von 30 °C beobachtet, und insbesondere betrugen die maximalen Trennfaktoren 15,2 ± 0,4 für CO_2/N_2 und 279 ± 38 für CO_2/CH_4. Obwohl der Größenunterschied zwischen N_2- (0,364 nm) und CH_4-Molekülen (0,38 nm) sehr gering ist, ist die Differenz der ihnen entsprechenden Trennfaktoren groß, was bedeutet, dass die Molekularsiebfähigkeit gegenüber der Größe des durchgelassenen Moleküls sehr empfindlich ist.

[0051] Im Vergleich zu den trockenen Bedingungen wurde das inhärente Durchlässigkeitsverhalten der Komponente (N_2 oder CH_4) und des langsam permeierenden CO_2 unter feuchten Bedingungen beobachtet (**Fig. 4B** und **Fig. 4D**). Insbesondere wird davon ausgegangen, dass die Durchlässigkeit für alle permeierenden Komponenten (CO_2, N_2 und CH_4) im niedrigen Temperaturbereich von 30 bis 100 °C aufgrund der Hemmung von auf der Membranoberfläche adsorbierten Wassermolekülen unter feuchten Bedingungen abnimmt (M.P. Bernal et al., AIChE J. 50, 127-135 (2004)). Als die Temperatur von 30 °C auf 75 °C zunahm, wurde die Adsorption von Wasserdampf schwächer, und die Durchlässigkeit für CO_2 und andere Komponenten und die entsprechenden Trennfaktoren nahmen allmählich zu. Diese kehrte zu demselben Wert zurück, der unter den trockenen Bedingungen beobachtet wurde (**Fig. 4A** und **Fig. 4C**). Tatsächlich kehrten die Durchlässigkeit und der Trennfaktor bei 100 °C oder mehr unter feuchten Bedingungen vollständig zu denselben Werten zurück wie die unter trockenen Bedingungen erhaltenen Durchlässigkeit und Trennfaktor. Interessanterweise war die Abnahme der CO_2-Durchlässigkeit aufgrund von Wasserdampf größer als die Durchlässigkeit für andere Komponenten, die sehr langsam penetrieren, was zu einer Abnahme des entsprechenden Trennfaktors im Temperaturbereich von 30 bis 75 °C unter feuchten Bedingungen führt. Dennoch ist auch dann, wenn Wasserdampf vorhanden ist, die CO_2-Durchlässigkeitsselektivität von DDR@CHA_10d sehr hoch. Wenn man die Tatsache berücksichtigt, dass der CO_2/N_2-Trennfaktor 9,1 ± 3,6 beträgt, der CO_2/CH_4-Trennfaktor bei 50 °C 78 ± 9 beträgt und Rauchgas und Biogas aus Kohlekraftwerken Wasserdampf unter einem Druck von bis zu ca. 12 kPa im Temperaturbereich von etwa 50 bis 60 °C enthalten (D. Singh et al., Energy Convers. Manag. 44, 3073-3091 (2003); T.C. Merkel et al., J. Membr. Sci. 359, 126-139 (2010); E. Ryckebosch et al., Biomass Bioenergy 35, 1633-1645 (2011); P. Weiland et al., Appl. Microbiol. Biotechnol. 85, 849-860 (2010)), weist das hydrophobe DDR@CHA_10d eine zuverlässige CO_2-Durchlässigkeitsselektivität auf, und somit kann man erwarten, dass es auf diesem Gebiet angewendet wird. Außerdem ist die realistischere Trennleistung von DDR@CHA_10d unter den Abgasbedingungen nach der Verbrennung fast dieselbe wie die in den **Fig. 4A** und **Fig. 4B** gezeigten Werte. DDR@CHA_10d zeigt aufgrund des linearen Adsorptionsverhaltens für CO_2-Moleküle ein fast lineares Ansprechverhalten auf Veränderungen des Kohlendioxid-Partialdrucks in dem Gasgemisch (**Fig. 18** und **Fig. 19**). Dies unterstützt die zuverlässige und flexible Verfügbarkeit von DDR@CHA_10d in Bezug auf verschiedene oder schwankende molare Zusammensetzungen von CO_2-Molekülen.

Tabelle 1: Dicke und Kontaktwinkel von Wassertropfen auf DDR@CHA-Membranen

Probe	Dicke (µm)	Kontaktwinkel von Wassertropfen (°)
DDR@CHA_4d	2,8 ± 0,3	19
DDR@CHA_6d	4,3 ± 0,4	48
DDR@CHA_8d	6,0 ± 0,4	73
DDR@CHA_10d	7,0 ± 0,3	83
DDR@CHA_12d	7,8 ± 0,4	100

[0052] Zu den Hauptvorteilen der Verwendung von Zeolithmembranen gehören Robustheit und Eignung für langfristige und praktikable Anwendungen. Im Robustheitsexperiment wurde DDR@CHA_10d derselben Konzentration von CO_2/N_2 bei 50 °C und 75 °C ausgesetzt, was typische Rauchgastemperaturen unter feuchten Bedingungen sind (**Fig. 20A)**. Bei DDR@CHA_10d gab es bei jeder Temperatur **3** Tage lang weder Deaktivierung noch Leistungsabbau, was auf die Robustheit der Membran hinweist. Außerdem wurde die Wirkung der relativen Feuchtigkeit auf die Leistungsfähigkeit von DDR@CHA_10d bestimmt (**Fig. 20B)**. Insbesondere wurde nach 6 Stunden Messen bei 50 °C unter trockenen Bedingungen (d.h. 0% relative Feuchtigkeit) mit einer simulierten Rauchgaszusammensetzung von CO_2:N_2 = 15:85 die Trennleistung in Abhängigkeit von der relativen Feuchtigkeit (ca. 26%, ca. 60%, ca. 100%) 12 Stunden lang bei 50 °C gemessen (**Fig. 20B)**. Bei jeder relativen Feuchtigkeit wurden die CO_2-Durchlässigkeit und der CO_2/N_2-Trennfaktor durch DDR@CHA_10d gut aufrechterhalten, was zeigt, dass die hydrophobe Zeolithmembran die wünschenswerten Eigenschaf-

ten aufweist. Außerdem wurde die CO_2-Durchlässigkeitsselektivität von DDR@CHA_10d für Rauchgas unter tatsächlichen feuchten Bedingungen ähnlich wie denen von Kohlekraftwerken mit einem Wasserdampfdruck von ca. 12 kPa (relative Feuchtigkeit 100%) bei 50 °C (**Fig. 4E)** bestimmt. Anfangsexperimente über bis zu zwei Tage zeigen eine zuverlässige CO_2-Durchlässigkeitsselektivität und den entsprechenden CO_2/N_2-Trennfaktor von 17. Außerdem wurde ein Versuch unternommen, die Deaktivierung zu beschleunigen, indem man das Experiment 2 Tage lang bei einer erhöhten Temperatur von 200 °C durchführt. Dennoch wurde die CO_2-Durchlässigkeitsselektivität von DDR@CHA_10d weitere 2 Tage lang gut aufrechterhalten (**Fig. 4E)**, was eine hohe langfristige Stabilität stark vermuten lässt. In derselben Weise wurde die Durchlässigkeitsselektivität von DDR@CHA_10d bei 50 °C für ein CO_2/CH_4-Gemisch derselben Konzentration unter feuchten Bedingungen, die einen Wasserdampfdruck von ca. 12 kPa aufweisen (**Fig. 4F)**, gemessen. Dieses Langzeitstabilitätsexperiment beweist eindeutig die Robustheit von DDR@CHA_10d, die für eine zuverlässige Verwendung in tatsächlichen Trennverfahren wesentlich ist.

[0053] Durchlässigkeitsexperimente mit DDR@CHA_10d wurden neben der CO_2/Stickstoff-Zusammensetzung in äquimolaren Konzentrationen auch mit anderen CO_2/N_2-Mischverhältnissen durchgeführt (CO_2:N_2 = 15:85 und CO_2:N_2 = 5:95), die denen von Rauchgasemissionen aus Kraftwerken durch Kohle- und Erdgasverbrennung ähnlich sind (**Fig. 18**). Es sei angemerkt, dass das Durchlässigkeitsverhalten von CO_2 und N_2-Molekülen sowohl unter feuchten als auch trockenen Bedingungen ähnlich dem in den **Fig. 4A** und **Fig. 4B** beobachteten ist, was ein lineares Ansprechverhalten von DDR@CHA_10d auf die Partialdruckveränderung von CO_2- und N_2-Molekülen anzeigt. Insbesondere beträgt der höchste CO_2/N_2-Trennfaktor bei 30 °C unter trockenen Bedingungen 17,0 ± 1,0 für die Zusammensetzung CO_2:N_2 = 15:85 und beträgt 20,0 ± 1,3 (**Fig. 18C**) für die Zusammensetzung CO_2:N_2 = 5:95, im Vergleich zu 15,2 ± 0,4 (**Fig. 4A)** für die Zusammensetzung CO_2:N_2 = 50:50 (**Fig. 18A)**. Mit abnehmendem Partialdruck des CO_2-Moleküls nahm die CO -Durchlässigkeit leicht zu, und der maximale CO_2/N_2-Trennfaktor nahm allmählich zu. Als Grund dafür wird davon ausgegangen, dass mit zunehmender Steigung der Adsorptionsisotherme, wenn der CO_2-Partialdruck niedrig ist, die Adsorptionsfähigkeit, die CO_2 favorisiert, zunimmt (E. Kim et al., Chem. Eng. J. 306, 876-888 (2016); S. Himeno et al., Ind. Eng. Chem. Res. 46, 6989-6997 (2007)). Ähnlich beträgt der CO_2/N_2-Trennfaktor 13,9 ± 1, 3 (**Fig. 18B)** für CO_2:N_2 = 15:85 und beträgt 16,5 ± 3,1 für CO_2:N_2 = 5:95 ± 3,1 (**Fig. 18D**) bei 50 °C unter feuchten Bedingungen, die typisch für Rauchgasbedingungen sind.

[0054] Fig. 19 zeigt den molaren Fluss und die Durchlässigkeit für CO_2- und N_2-Moleküle im Einklang mit der Stoffmengenverhältniszusammensetzung der CO_2-Moleküle im Zufuhrgemisch bei 30 °C zusammen mit den entsprechenden CO_2/N_2-Trennfaktoren. Der Partialdruck von Kohlendioxid im Zufuhrgemisch nahm zu, aber der molare Fluss von Kohlendioxid nahm nicht stark zu. Somit nahm die entsprechende CO_2-Durchlässigkeit unter trockenen Bedingungen monoton ab (**Fig. 19A** und **Fig. 19C**). Dagegen nimmt der molare Fluss von N_2-Molekülen mit steigendem Partialdruck zu, und N_2-Moleküle weisen unter trockenen Bedingungen eine fast konstante Durchlässigkeit auf (**Fig. 19A** und **Fig. 19C**). Dies kann dem hohen Adsorptionsverhalten für CO_2 bei dem oben genannten niedrigen Druck zuzuschreiben sein, während die Adsorptionsisotherme von N_2 bis zu 1 bar im Einklang mit dem Henry-Gesetz stets einem linearen Verhalten folgt (E. Kim et al., Chem. Eng. J. 306, 876-888 (2016)). Der molare Fluss von CO_2-Molekülen unter feuchten Bedingungen ist geringer als unter trockenen Bedingungen, nimmt aber mit zunehmendem Partialdruck linear zu, so dass die Kohlendioxidmoleküle eine konstante Durchlässigkeit aufweisen (**Fig. 19B** und **Fig. 19D**). Dagegen ist der molare Fluss der N_2-Moleküle fast konstant, die Permeabilität bei niedrigen Zusammensetzungen von CO_2-Molekülen nimmt zu, und gleichzeitig nimmt der CO_2/N_2-Trennfaktor zu (**Fig. 19B** und **Fig. 19D**). Obwohl CO_2/N_2-Trennfaktoren bei unterschiedlichen Konzentrationen der Kohlendioxidmoleküle variabel sind, kann die Verwendung von hydrophoben DDR@CHA-Membranen für hohe CO_2/N_2-Trennfaktoren (größer oder gleich 10) bei einem Sättigungsdampfdruck und bei 30 °C sorgen.

Beispiel 3: Bestimmung der Defektstruktur einer DDR@CHA-Membran

[0055] Fig. 5 zeigt SEM- und FCOM-Bilder der Querschnitte und Oberseiten von DDR@CHA_6d und DDR@CHA_10d. Insbesondere zeigten DDR@CHA_6d und DDR@CHA_10d erhebliche Unterschiede in der CO_2-Durchlässigkeitsselektivität unter trockenen Bedingungen, und daher wurden diese beiden Membranen für die FCOM-Analyse ausgewählt (**Fig. 17B** und **Fig. 17D**). Fluorescein-Natriumsalze mit einer Größe von etwa 1 nm (J. Choi et al., Science 325, 590-593 (2009); S. Hong et al., Chem. Mater. 30, 3346-3358 (2018)) können nicht in Zeolithporen eindringen (kleiner als etwa 1 nm), können aber intakt Zugang zu Defekten in Zeolithmembranen erhalten (E. Kim et al., J. Mater. Chem. A 5, 11246-11254 (2017); S. Hong et al., Chem. Mater. 30, 3346-3358 (2018); G. Bonilla et al., J. Membr. Sci. 182, 103-109 (2001)). Eindeutig weisen sowohl DDR@CHA_6d als auch DDR@CHA_10d Defekte auf, die sich bis zur Grenzfläche zwischen der DDR@CHA-Membran und der α-Al_2O_3-Scheibe erstrecken. Bezüglich des Auftretens dieser Defekte ist DDR@CHA_6d in Bezug auf

deren Dichte und Häufigkeit bemerkenswert, was bedeutet, dass DDR@CHA_6d mehr Defekte aufweist als DDR@CHA_10d. Dieses Verhalten ist im oberen FCOM-Bild von DDR@CHA_6d und DDR@CHA_10d von **Fig. 5** offensichtlicher. Tatsächlich steht die Dichte der Defekte in direktem Zusammenhang mit der selektiven CO_2-Trennleistung, die in den **Fig. 4** und **Fig. 17** gezeigt ist. DDR@CHA_10d weist weniger Defekte auf als DDR@CHA_6d und zeigt damit unter trockenen Bedingungen viel höhere CO_2/N_2-Trennfaktoren (DDR@CHA_10d: ca. 15,2 vs. DDR@CHA_6d: ca. 6,0). Zum Vergleich sind die FCOM-Ergebnisse (DDR@CHA_8d und DDR@CHA_12d) der verschiedenen Membranen in den **Fig. 21** und **Fig. 22** zusammen mit den Ergebnissen von DDR@CHA_6d und DDR@CHA_10d gezeigt. Als die Zeit des sekundären Wachstums von 6 Tagen auf 12 Tage zunahm, nahm die Membrandicke monoton zu und erreichte nach 10 Tagen einen Sättigungszustand, aber der Grad der Defekte nahm tendenziell monoton ab und nahm bis zu 10 Tage lang stetig ab und änderte sich am Ende nicht mehr. Dies deutet darauf hin, dass die weitere erhöhte Dicke aufgrund des zusätzlichen Zusammenwachsens der DDR-Körner in der DDR@CHA-Verbundstruktur zu bevorzugen ist, um die Rissbildung nach dem Kalzinierungsvorgang zu vermeiden.

Beispiel 4: Bewertung der Trennleistung von DDR(&CHA 10d

[0056] Die bei etwa 60 °C gemessene CO_2/N_2- und CO_2/CH_4-Trennleistung von DDR@CHA_10d ist zusammen mit anderen Zeolithmembranen, die in der Literatur beschrieben sind, gezeigt (**Fig. 6A** und **Fig. 6B)**. Insbesondere zeigt **Fig. 6** die sowohl unter trockenen (ausgefüllt) als auch unter feuchten (leer) Bedingungen gemessene Leistungsfähigkeit der Zeolithmembran. DDR@CHA_10d, das durch heterogenes Epitaxialwachstum entstanden ist, zeigt sowohl unter trockenen als auch unter feuchten Bedingungen eine ausgezeichnete Trennleistung. Außerdem weist DDR@CHA_10d eine bessere oder gleiche Trennleistung auf wie Zeolithmembranen des CHA-Typs, die als Einkristalle gewachsen sind (CHA: S. Hong et al., Chem. Mater. 30, 3346-3358 (2018); S. Hong et al., Chem. Mater. 30, 3346-3358 (2018); SSZ-13: N. Kosinov et al., J. Mater. Chem. A 2, 13083-13092 (2014); SAPO-34: Y. Chen et al., J. CO_2 Util. 18, 30-40 (2017); DDR: L. Wang et al., J. Membr. Sci. 539, 152-160 (2017); ZSM-58: E. Kim et al., J. Mater. Chem. A 5, 11246-11254 (2017); und FAU-Typ: X.H. Gu et al., Ind. Eng. Chem. Res. 44, 937-944 (2005)). Dies zeigt die Zuverlässigkeit des in der vorliegenden Erfindung verwendeten Verfahrens zur Bildung von Verbundmembranen. Unter trockenen Bedingungen zeigte DDR@CHA_10d die gleiche oder eine bessere Trennleistung als Membranen des CHA- und DDR-Zeolithtyps (**Fig. 6A)**. Dagegen zeigen Zeolithmembranen des FAU-Typs (NaY), die Hydrophilie aufweisen, unter trockenen Bedingungen geringfügig höhere CO_2/N_2-Trennfaktoren, aber unter feuchten Bedingungen erheblich verschlechterte CO_2/N_2-Trennfaktoren. Der eindeutige Grund dafür ist, dass Wasserdampfadsorption gegenüber einer Adsorption des CO_2-Moleküls präferiert ist. Obwohl die Verwendung von hochgradig hydrophilen FAU-Zeolithen als Membrankomponenten unter trockenen Bedingungen ein bevorzugter Ansatz ist, sind solche Membranen nicht geeignet, um eine hohe CO_2-Durchlässigkeitsselektivität unter feuchten Bedingungen zu gewährleisten. Besonders bevorzugt zeigt das durch effektives heterogenes Epitaxialwachstum erhaltene hydrophobe DDR@CHA_10d auch in einer tatsächlichen Rauchgaszusammensetzung eine hohe Leistungsfähigkeit (der Wasserdampfdruck beträgt ca. 12 kPa in einer Zusammensetzung von CO_2:N_2 = 15: 85 bei 50 °C) (**Fig. 6A)**.

[0057] Außerdem zeigte DDR@CHA_10d einen sehr hohen CO_2/CH_4-Trennfaktor von 238 (bei 50 °C) unter trockenen Bedingungen bei der tatsächlichen Biogastemperatur von 50 bis 60 °C im Vergleich zu anderen Zeolithmembranen (**Fig. 6B)**. Dies deutet stark darauf hin, dass die DDR@CHA-Verbundmembran zuverlässig gebildet wurde. Wie während der CO_2/N_2-Trennung beobachtet wurde, erhielt DDR@CHA_10d bei 50 °C unter feuchten Bedingungen einen hohen CO_2/CH_4-Trennfaktor aufrecht (78 bei einem Wasserdampfdruck von ca. 3 kPa und 145, was höher ist, bei einem Wasserdampfdruck von ca. 12 kPa) (**Fig. 6B)**. **Fig. 6B** zeigt eindeutig, dass DDR@CHA_10d eine größere CO_2/CH_4-Trennleistung aufweist als andere Zeolithmembranen, und belegt die Zuverlässigkeit des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung zur Gewährleistung von Hydrophobie bei der Synthese von Membranen. Außerdem zeigt DDR@CHA_10d die beste CO_2/CH_4-Trennung bei einem Sättigungswasserdampfdruck (ca. 12 kPa) und bei 50 °C. Dennoch sollte die derzeitige CO_2-Durchlässigkeit von DDR@CHA_10d unter feuchten Bedingungen, die mit der Größe des Membranmoduls assoziiert ist, für die praktische Anwendung um wenigstens eine Größenordnung erhöht werden. Wie aus der geringfügigen Veränderung der CO_2-Durchlässigkeit zwischen DDR@CHA_xd (x = 6, 8, 10, 12) in **Fig. 17F** geschlossen werden kann, wird die endgültige Durchlässigkeit der DDR@CHA-Membranreihe durch den Trägerwiderstand stark beeinflusst und eingeschränkt. Daher besteht der nächste Schritt hin zur praktischen Anwendung darin, eine DDR@CHA-Verbundmembran auf einem Träger mit hoher Durchlässigkeit herzustellen.

[0058] Insgesamt hat sich das Konzept des heterogenen Epitaxialwachstums für die kontinuierliche Produktion von Zeolithmembranen mit hoher Leistungsfähigkeit als wirksam erwiesen. Insbesondere wird dies als erste Alternative und zuverlässiges Verfahren angesehen, um CO_2-durchlässigkeitsselektive DDR@CHA-Verbund-

membranen zu erhalten. Im Unterschied zu herkömmlichen Verfahren ist das heterogene Epitaxialwachstum der Keimschicht aus SSZ-13 (Zeolith des CHA-Typs) zusammen mit der Syntheselösung, die die Synthese des Zeoliths des DDR-Typs induziert, ein hochgradig reproduzierbares Verfahren, mit dem sich eine Verbundmembran bilden lässt, die einen Hauptteil der DDR-Phase umfasst. Insbesondere ist die strukturelle Ähnlichkeit zwischen den Zeolithen des CHA- und des DDR-Typs entscheidend für das Wachstum von heterogenen Epitaxialwachstumsmembranen. Vorzugsweise zeigte die in der vorliegenden Erfindung hergestellte Verbundmembran eine ausgezeichnete CO_2-Durchlässigkeitsselektivität für die binären CO_2/N_2- und CO_2/CH_4-Gemische. Da die Oberfläche der Membran hochgradig hydrophob ist, hielt die Membran auch unter feuchten Bedingungen eine hohe CO_2-Durchlässigkeitsselektivität aufrecht. Die Leistungsfähigkeit ist unter den Trennleistungen herkömmlicher Zeolithmembranen am höchsten, und sie zeigt eine während eines tatsächlichen Trennverfahrens besonders hohe Leistungsfähigkeit in Bezug auf die Auftrennung eines Gasgemischs unter feuchten Bedingungen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0059] Die heterogene Zeolithmembran gemäß der vorliegenden Erfindung weist im Vergleich zu herkömmlichen Zeolithmembranen sowohl unter trockenen als auch unter feuchten Bedingungen eine hohe Kohlendioxid/Stickstoff- und Kohlendioxid/Methan-Trennleistung auf. Außerdem umfasst die heterogene Zeolithmembran CHA- und DDR-Zeolith mit ausgezeichneter Fähigkeit zum Abfangen von Kohlenstoff, und somit weist sie eine hohe Kohlendioxid-Trennleistung auf.

[0060] Obwohl spezielle Konfigurationen der vorliegenden Erfindung ausführlich beschrieben wurden, wird der Fachmann anerkennen, dass diese Beschreibung angegeben wird, um bevorzugte Ausführungsformen zur Veranschaulichung darzulegen, und sie sollte nicht so angesehen werden, als schränke sie den Umfang der vorliegenden Erfindung ein. Daher ist der wesentliche Umfang der vorliegenden Erfindung durch die beiliegenden Ansprüche und deren Äquivalente definiert.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- KR 101927889 [0006]
- US 9901882 [0006]
- US 6953493 [0006]
- US 7282082 [0006]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Jeon, M.Y. et al., Nature 2017, 543, 690-691; Tung, C.T.P. et al., Science 2011, 334, 1533-1538 [0002]
- Exter et al., Stud. Surf. Sci. Catal., 1994, 84, 1159-1166; Gucuyener et al., J. Mater. Chem., 2011, 21, 18386-18397 [0005]
- Kim et al., Chem. Commun., 2013, 49, 7418-7420 [0005]
- H. Kalipcilar et al., Chem. Mater. 14, 3458-3464 (2002) [0037]
- H. Robson, Microporous Mesoporous Mater. 22, 551-551 (1998) [0037]
- J. Kuhn et al., Microporous Mesoporous Mater. 120, 12-18 (2009) [0039]
- E. Kim et al., Angew. Chem. Int. Edit. 52, 5280-5284 (2013) [0042]
- T.C. Merkel et al., J. Membr. Sci. 359, 126-139 (2010) [0043]
- D. Singh et al., Energy Convers. Manag. 44, 3073-3091 (2003) [0043]
- D.M. D'Alessandro et al., Angew. Chem. Int. Edit. 49, 6058-6082 (2010) [0043]
- M. Mofarahi et al., Energy 33, 1311-1319 (2008) [0043]
- X.C. Xu et al., Fuel Process. Technol. 86, 1457-1472 (2005) [0043]
- M. Halmann et al., Energy 31, 3171-3185 (2006); O. Bolland et al., Energy Convers. Manag. 33, 467-475 (1992) [0043]
- G. Bonilla et al., J. Membr. Sci. 182, 103-109 (2001) [0044, 0055]
- J. Choi et al., Science 325, 590-593 (2009) [0044, 0055]
- T. Lee et al., J. Membr. Sci. 436, 79-89 (2013) [0044]
- A. Gouzinis et al., Chem. Mater. 10, 2497-2504 (1998) [0047]
- M.P. Bernal et al., AIChE J. 50, 127-135 (2004) [0051]
- E. Kim et al., Chem. Eng. J. 306, 876-888 (2016) [0053, 0054]
- S. Himeno et al., Ind. Eng. Chem. Res. 46, 6989-6997 (2007) [0053]
- S. Hong et al., Chem. Mater. 30, 3346-3358 (2018) [0055, 0056]
- E. Kim et al., J. Mater. Chem. A 5, 11246-11254 (2017) [0055, 0056]
- N. Kosinov et al., J. Mater. Chem. A 2, 13083-13092 (2014) [0056]
- Y. Chen et al., J. CO_2 Util. 18, 30-40 (2017) [0056]
- L. Wang et al., J. Membr. Sci. 539, 152-160 (2017) [0056]
- X.H. Gu et al., Ind. Eng. Chem. Res. 44, 937-944 (2005) [0056]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer heterogenen Zeolithmembran, umfassend:
(a) Bilden einer Keimschicht durch Abscheiden von Zeolithteilchen mit einer CHA-Struktur auf einem Träger; und
(b) Herstellen einer heterogenen DDR@CHA-Zeolithmembran durch Durchführen einer Hydrothermalsynthese auf dem Träger, der die Keimschicht aufweist, in Gegenwart einer DDR-Vorläuferlösung.

2. Verfahren zur Herstellung einer heterogenen Zeolithmembran, umfassend:
(a) Bilden einer Keimschicht durch Abscheiden von Zeolithteilchen mit einer DDR-Struktur auf einem Träger; und
(b) Herstellen einer heterogenen CHA@DDR-Zeolithmembran durch Durchführen einer Hydrothermalsynthese auf dem Träger, der die Keimschicht aufweist, in Gegenwart einer CHA-Vorläuferlösung.

3. Verfahren zur Herstellung einer heterogenen Zeolithmembran gemäß Anspruch 1, wobei die DDR-Vorläuferlösung SiO_2, organisches Strukturleitmittel, Na_2O, H_2O und Al_2O_3 in einem Stoffmengenverhältnis von 100:1 bis 1000:0 bis 500:10 bis 100000:0 bis 10 umfasst und das organische Strukturleitmittel wenigstens eines umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Methyltropiniumiodid, Methyltropiniumbromid, Methyltropiniumfluorid, Methyltropiniumchlorid, Methyltropiniumhydroxid, Chinuclidinium, Ethylendiamin und Adamantylamin besteht.

4. Verfahren zur Herstellung einer heterogenen Zeolithmembran gemäß Anspruch 2, wobei die CHA-Vorläuferlösung ein organisches Strukturleitmittel, SiO_2, H_2O, Na_2O und Al_2O_3 in einem Stoffmengenverhältnis von 1 bis 100:100:1000 bis 20000:1 bis 50:0 bis 10 umfasst und das organische Strukturleitmittel wenigstens eines umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus TMAdaOH (N,N,N-Trimethyladamantylammoniumhydroxid), TMAdaBr (N,N,N-Trimethyladamantylammoniumbromid), TMAdaF (N,N,N-Trimethyladamantylammoniumfluorid), TMAdaCl (N,N,N-Trimethyladamantylammoniumchlorid), TMAdaI (N,N,N-Trimethylada-mantylammoniumiodid), TEAOH (Tetraethylammoniumhydroxid), TEABr (Tetraethylammoniumbromid), TEAF (Tetraethylammoniumfluorid), TEACl (Tetraethylammoniumchlorid), TEAI (Tetraethylammoniumiodid), Dipropylamin und Cyclohexylamin besteht.

5. Verfahren zur Herstellung einer heterogenen Zeolithmembran gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Träger wenigstens einer ist, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus α-Aluminiumoxid, γ-Aluminiumoxid, Polypropylen, Polyethylen, Polytetrafluorethylen, Polysulfon, Polyimid, Siliciumoxid, Glas, Mullit, Zirkoniumoxid, Titanoxid, Yttriumoxid, Ceroxid, Vanadiumoxid, Silicium, Edelstahl, Kohlenstoff, Calciumoxid und Phosphoroxid besteht.

6. Verfahren zur Herstellung einer heterogenen Zeolithmembran gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei Schritt (b) bei einer Temperatur von 100 bis 200 °C während 12 bis 300 Stunden durchgeführt wird.

7. Verfahren zur Herstellung einer heterogenen Zeolithmembran gemäß Anspruch 1 oder 2, weiterhin umfassend eine Trocknung nach der Hydrothermalsynthese von Schritt (b).

8. Heterogene Zeolithmembran, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die CHA- und die DDR-Zeolithstruktur in der Zeolithmembran koexistieren.

9. Verfahren zur Abtrennung von CO_2 aus einem Gemisch, das CO_2 und ein Molekül, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus CH4, N2, O2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6 und C_3H_8 besteht, enthält, unter Verwendung der heterogenen Zeolithmembran gemäß Anspruch 8.

10. Verfahren zur Abtrennung von CO_2 gemäß Anspruch 9, das bei einer Temperatur von 25 bis 200 °C unter trockenen oder feuchten Bedingungen durchgeführt wird.

Es folgen 17 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

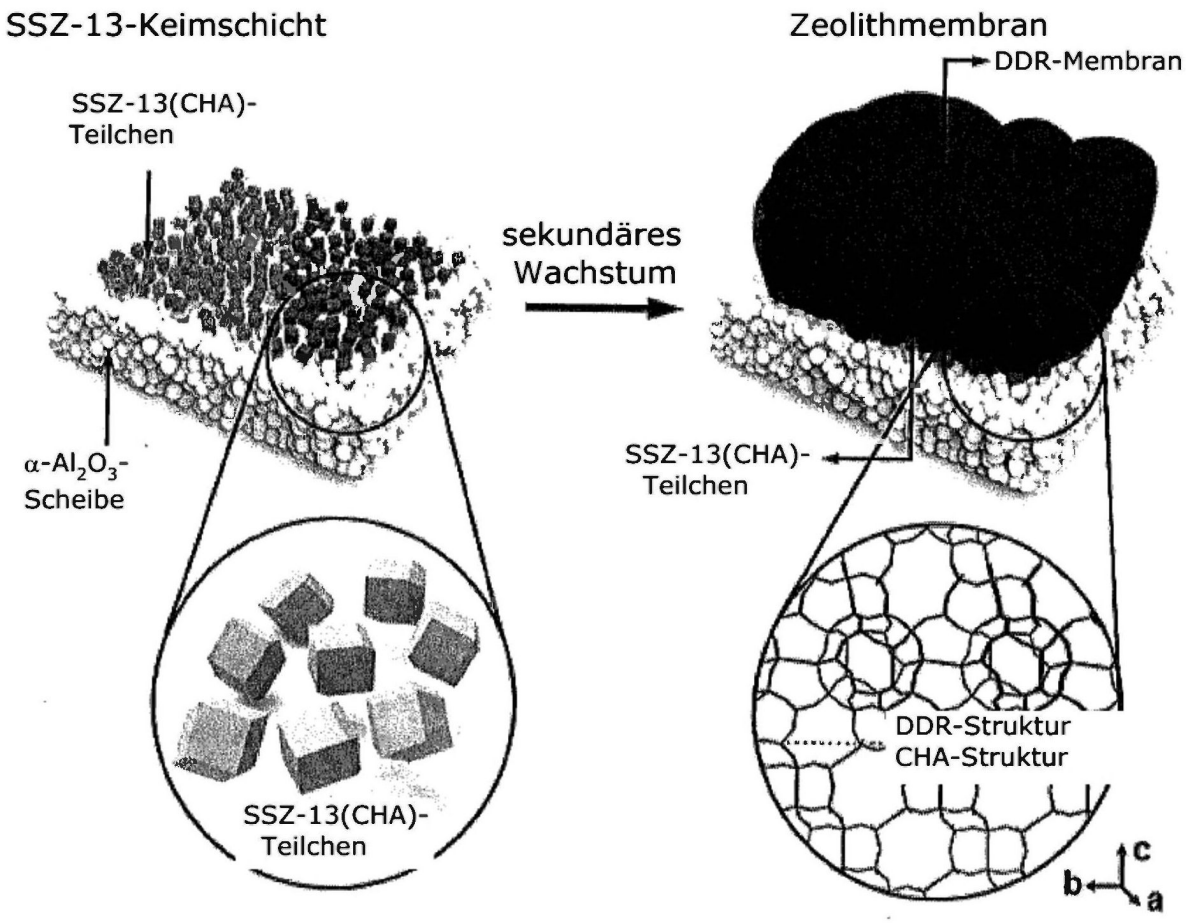


Fig. 2

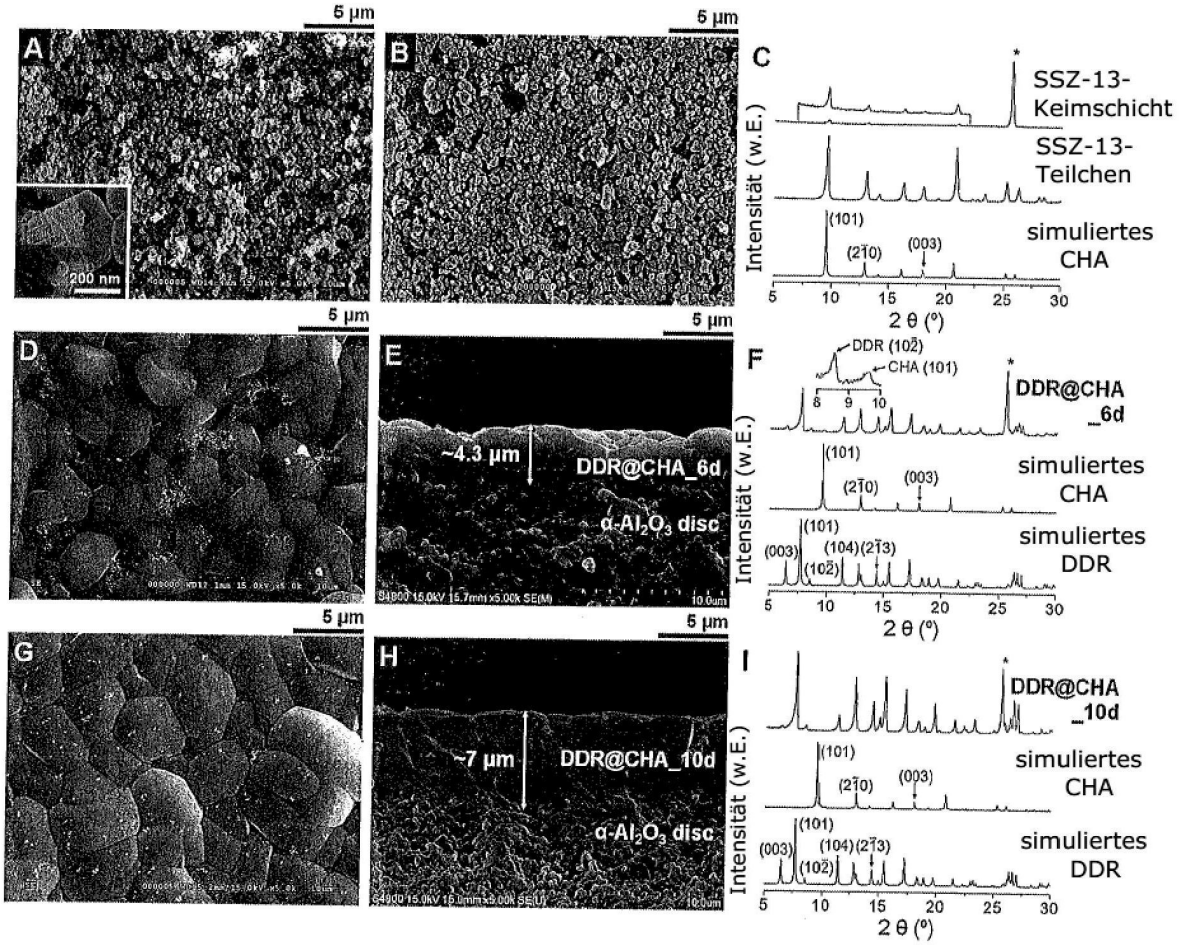

A
B
C
D
E
F
G
H
I
5 µm
200 nm
SSZ-13-Keimschicht
SSZ-13-Teilchen
simuliertes CHA
simuliertes DDR
Intensität (w.E.)
2 θ (°)
DDR (10$\bar{2}$)
CHA (101)
DDR@CHA_6d
DDR@CHA_10d
~4.3 µm
~7 µm
α-Al$_2$O$_3$ disc

FIG. 3

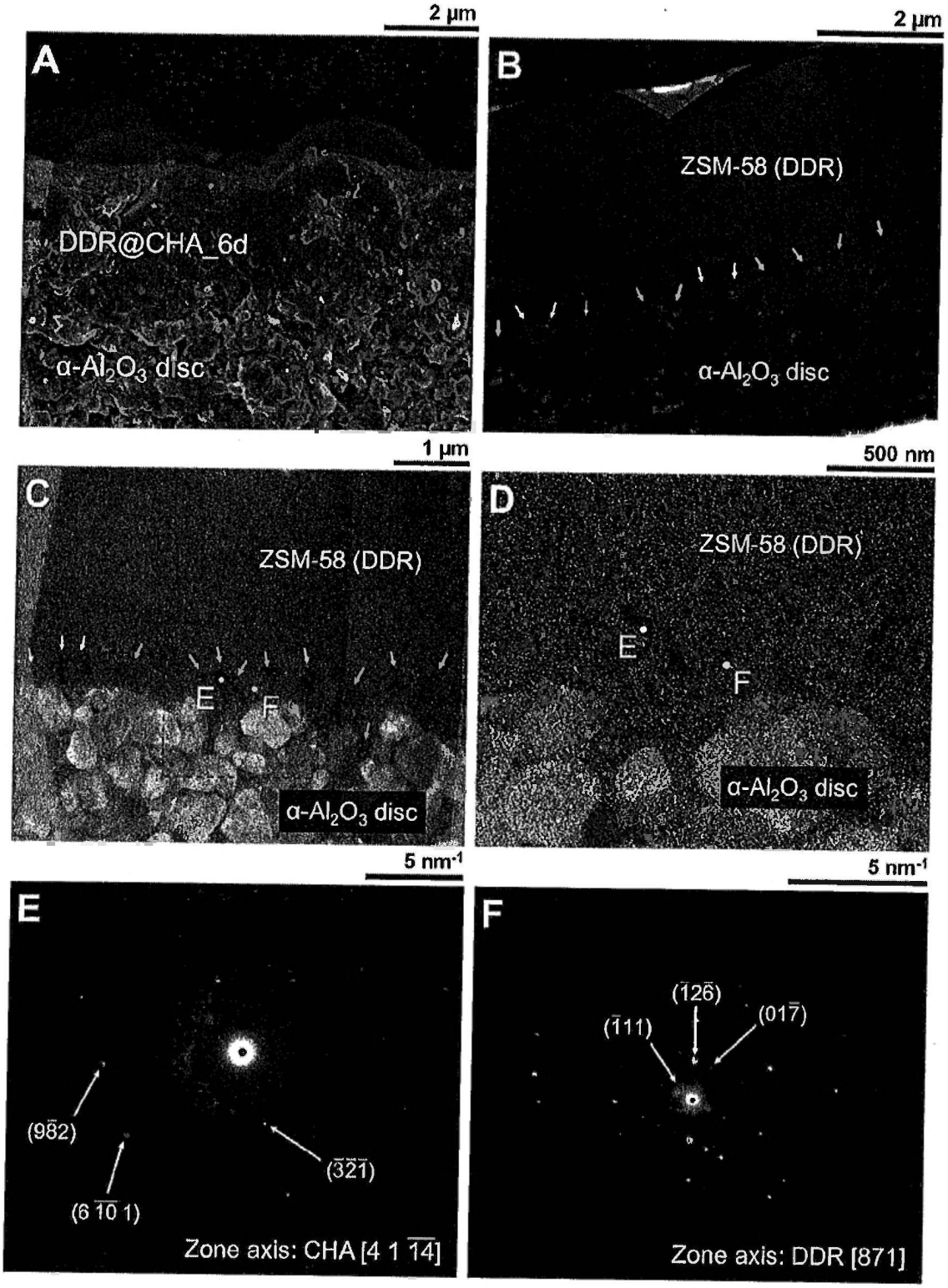

2 µm
A
DDR@CHA_6d
α-Al2O3 disc
2 µm
B
ZSM-58 (DDR)
α-Al2O3 disc
1 µm
C
ZSM-58 (DDR)
E
F
α-Al2O3 disc
500 nm
D
ZSM-58 (DDR)
E
F
α-Al2O3 disc
5 nm-1
E
(9 8 2)
(6 10 1)
(3 2 1)
Zone axis: CHA [4 1 14]
5 nm-1
F
(1 2 6)
(1 1 1)
(0 1 7)
Zone axis: DDR [871]

FIG. 4

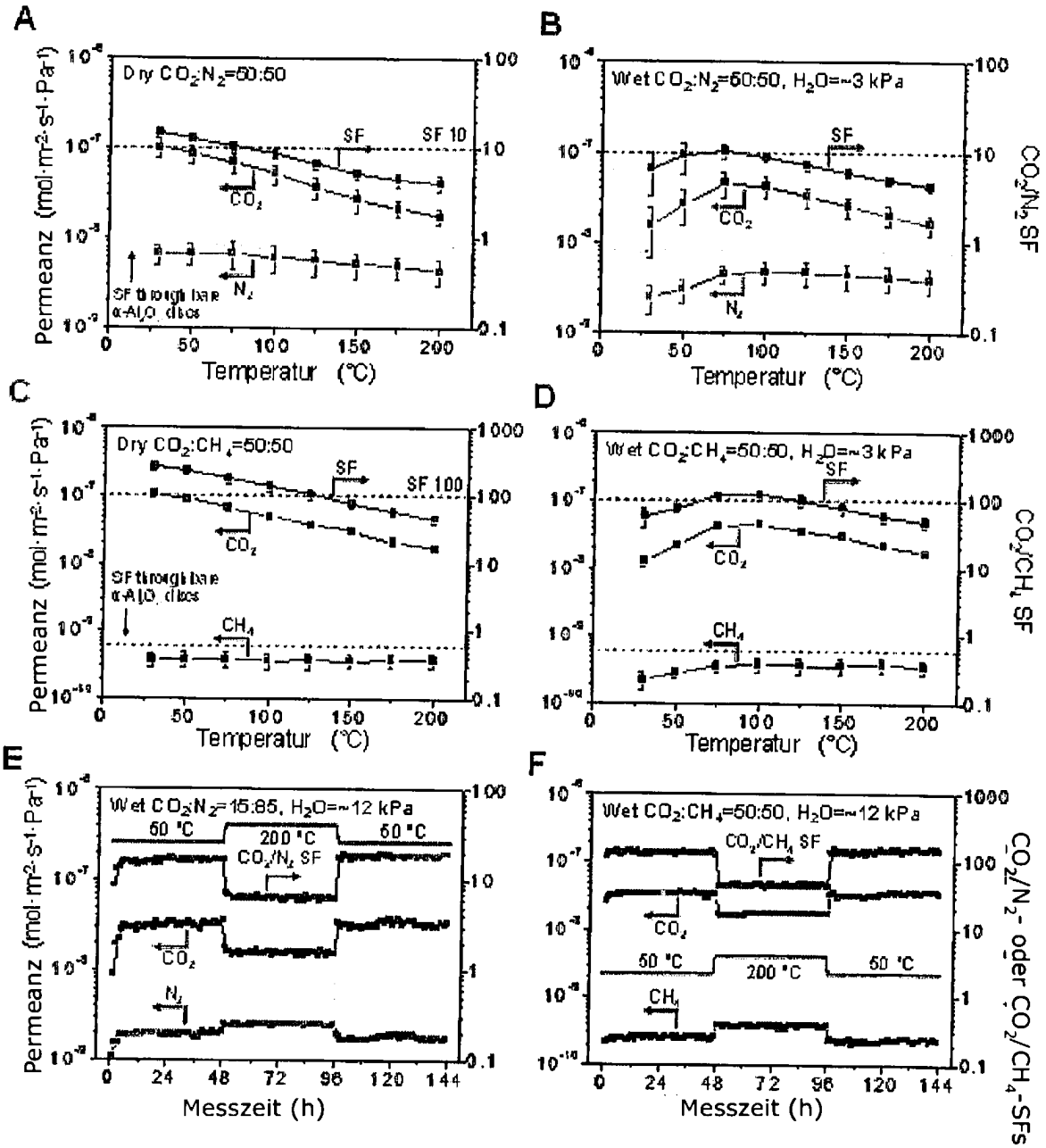

A
Dry CO2:N2=50:50
SF
SF 10
CO2
N2
SF through bare α-Al2O3 discs
Permeanz (mol·m-2·s-1·Pa-1)
Temperatur (°C)
B
Wet CO2:N2=50:50, H2O=~3 kPa
SF
CO2
N2
CO2/N2 SF
Temperatur (°C)
C
Dry CO2:CH4=50:50
SF
SF 100
CO2
SF through bare α-Al2O3 discs
CH4
Permeanz (mol·m-2·s-1·Pa-1)
Temperatur (°C)
D
Wet CO2:CH4=50:50, H2O=~3 kPa
SF
CO2
CH4
CO2/CH4 SF
Temperatur (°C)
E
Wet CO2:N2=15:85, H2O=~12 kPa
60 °C
200 °C
60 °C
CO2/N2 SF
CO2
N2
Permeanz (mol·m-2·s-1·Pa-1)
Messzeit (h)
F
Wet CO2:CH4=50:50, H2O=~12 kPa
CO2/CH4 SF
CO2
50 °C
200 °C
50 °C
CH4
CO2/N2- oder CO2/CH4-SFs
Messzeit (h)

FIG. 5

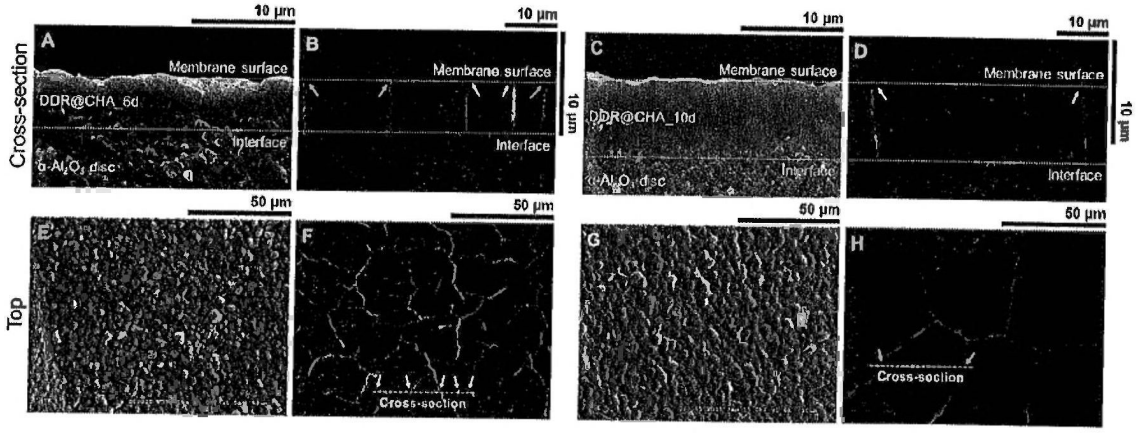

10 μm
A
Membrane surface
DDR@CHA_6d
Interface
α-Al2O3 disc
B
C
DDR@CHA_10d
D
10 μm
Cross-section
50 μm
E
F
G
H
Top
Cross-section

FIG. 6

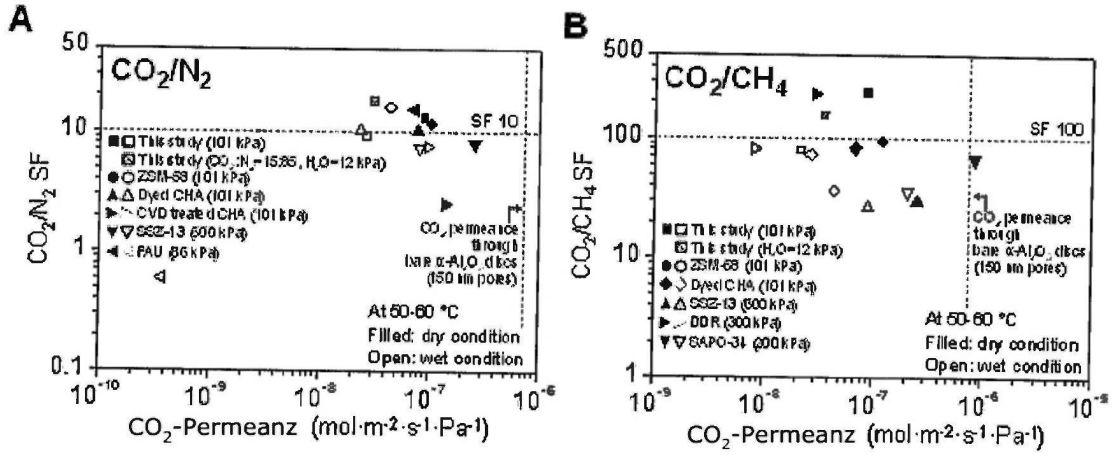

A
CO2/N2
SF 10
This study (101 kPa)
This study (CO2:N2=15/85, H2O=12 kPa)
ZSM-58 (101 kPa)
Dyed CHA (101 kPa)
CVD treated CHA (101 kPa)
SSZ-13 (600 kPa)
PAU (96 kPa)
CO2 permeance through bare α-Al2O3 discs (150 nm pores)
At 50-60 °C
Filled: dry condition
Open: wet condition
CO2/N2 SF
CO2-Permeanz (mol·m-2·s-1·Pa-1)
B
CO2/CH4
SF 100
This study (101 kPa)
This study (H2O=12 kPa)
ZSM-58 (101 kPa)
Dyed CHA (101 kPa)
SSZ-13 (600 kPa)
DDR (300 kPa)
SAPO-34 (600 kPa)
CO2 permeance through bare α-Al2O3 discs (150 nm pores)
At 50-60 °C
Filled: dry condition
Open: wet condition
CO2/CH4 SF
CO2-Permeanz (mol·m-2·s-1·Pa-1)

FIG. 7

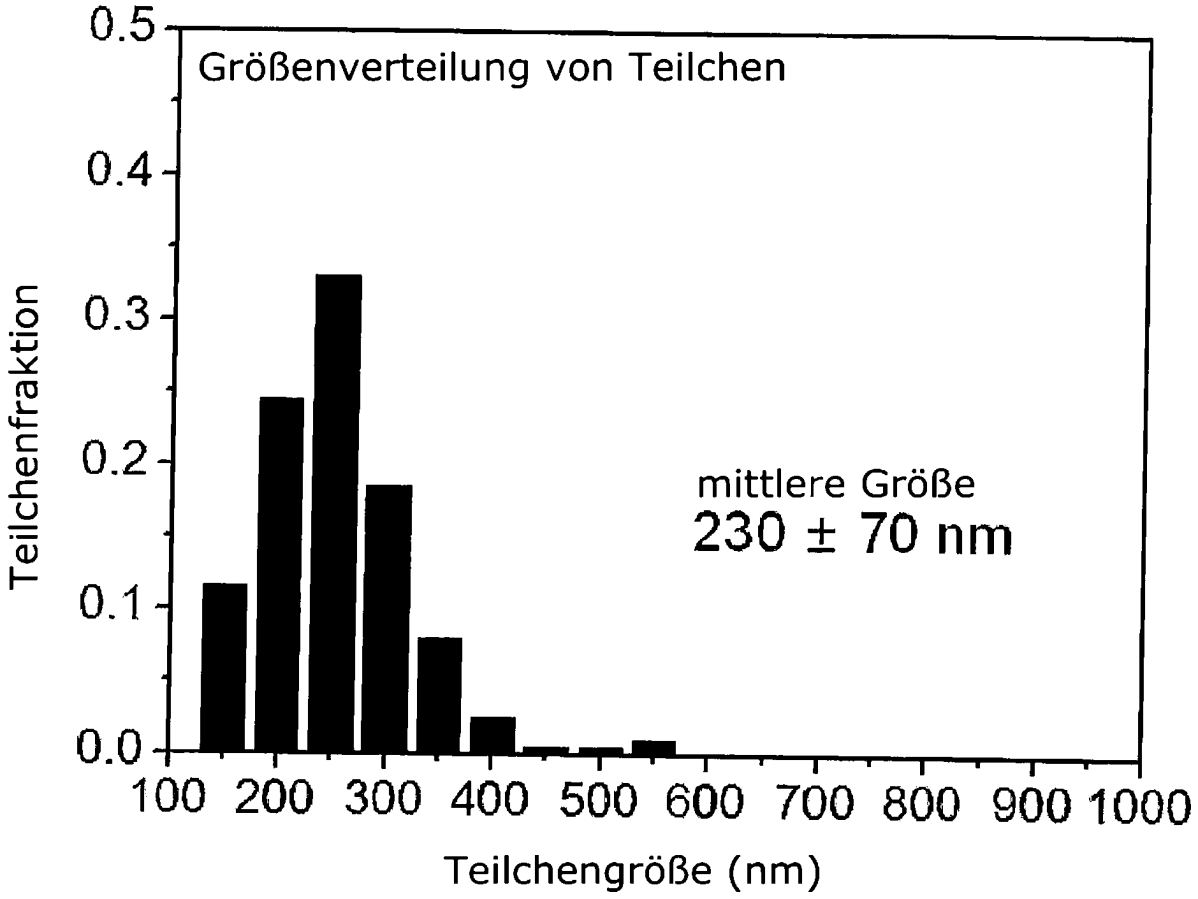

Größenverteilung von Teilchen
mittlere Größe
230 ± 70 nm
Teilchenfraktion
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000
Teilchengröße (nm)

FIG. 8

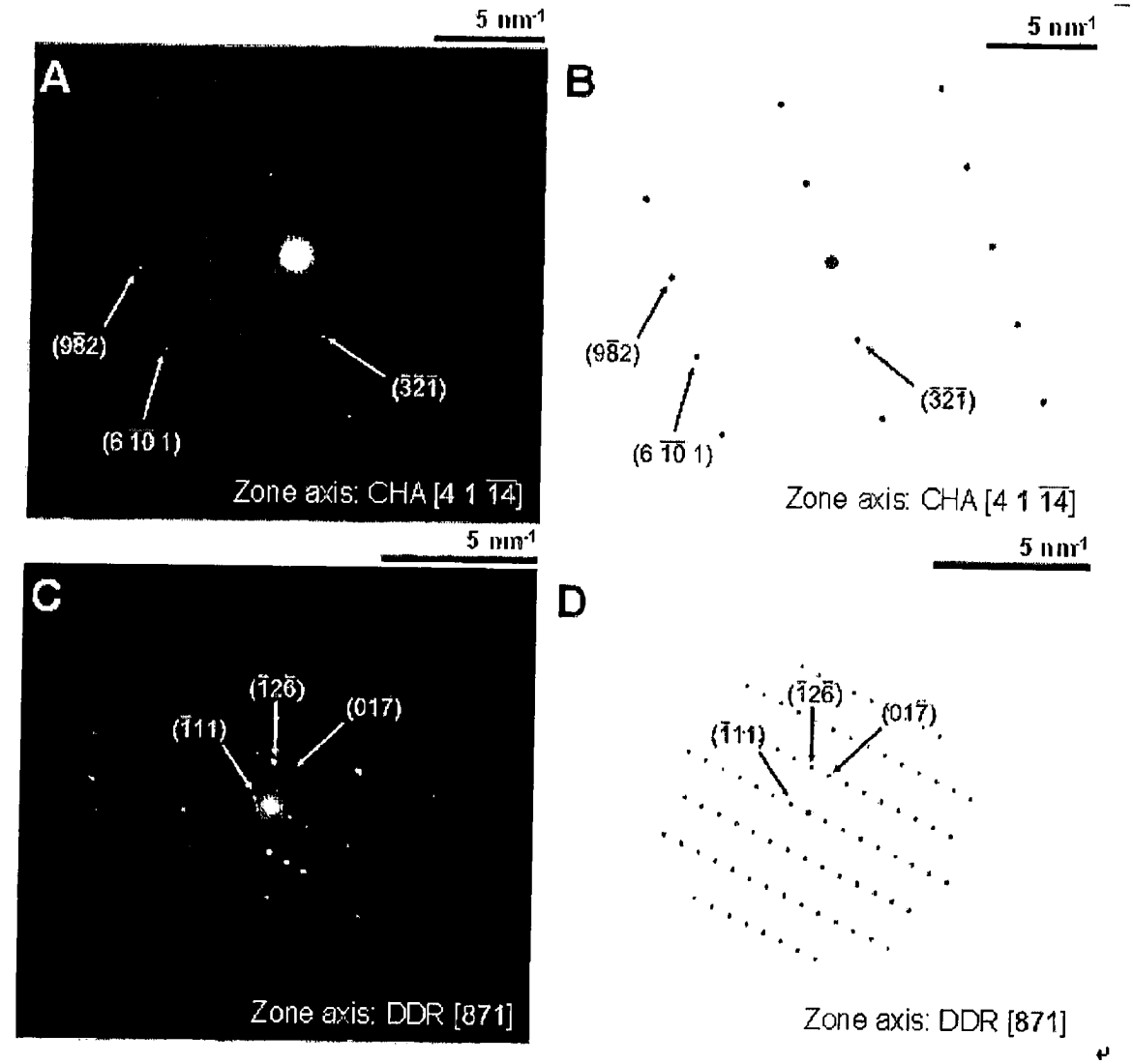

5 nm-1
A
(9$\bar{8}$2)
(6 $\bar{1}$0 1)
($\bar{3}$2$\bar{1}$)
Zone axis: CHA [4 1 $\bar{1}$4]
5 nm-1
B
(9$\bar{8}$2)
(6 $\bar{1}$0 1)
($\bar{3}$2$\bar{1}$)
Zone axis: CHA [4 1 $\bar{1}$4]
5 nm-1
C
($\bar{1}$2$\bar{6}$)
($\bar{1}$11)
(017)
Zone axis: DDR [871]
5 nm-1
D
($\bar{1}$2$\bar{6}$)
($\bar{1}$11)
(017)
Zone axis: DDR [871]

FIG. 9

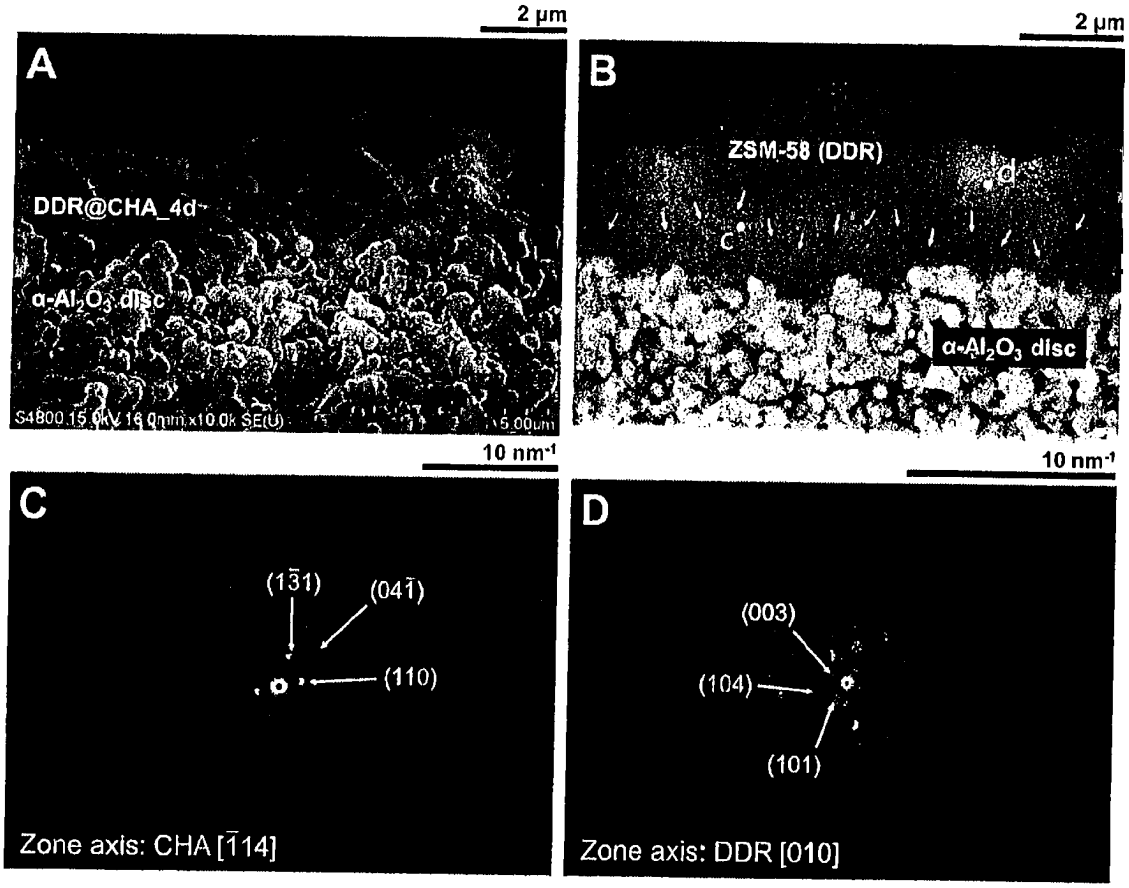

2 µm
A
DDR@CHA_4d
α-Al2O3 disc
2 µm
B
ZSM-58 (DDR)
d
c
α-Al2O3 disc
10 nm-1
C
(1$\bar{3}$1)
(04$\bar{1}$)
(110)
Zone axis: CHA [$\bar{1}$14]
10 nm-1
D
(003)
(104)
(101)
Zone axis: DDR [010]

FIG. 10

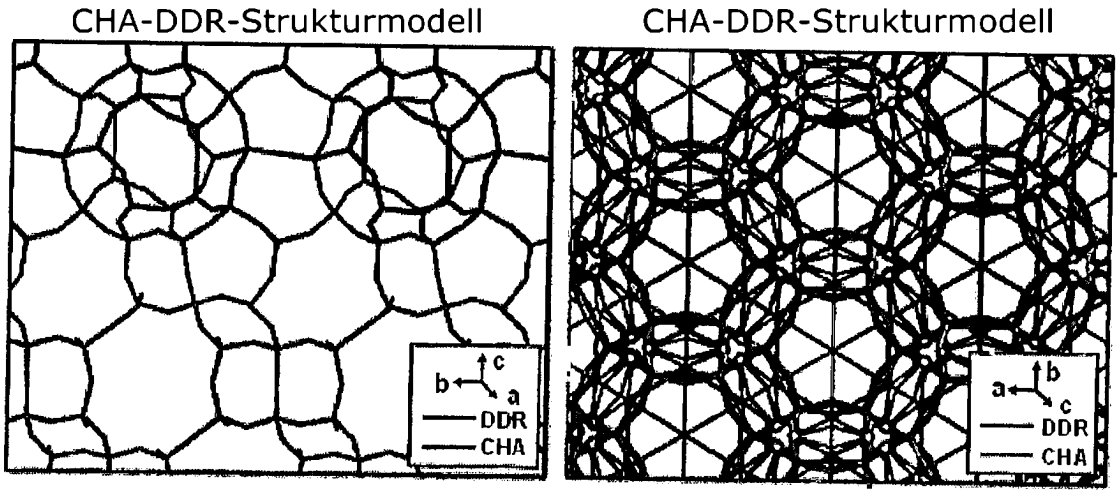

CHA-DDR-Strukturmodell
b
c
a
DDR
CHA
CHA-DDR-Strukturmodell
a
b
c
DDR
CHA

FIG. 11

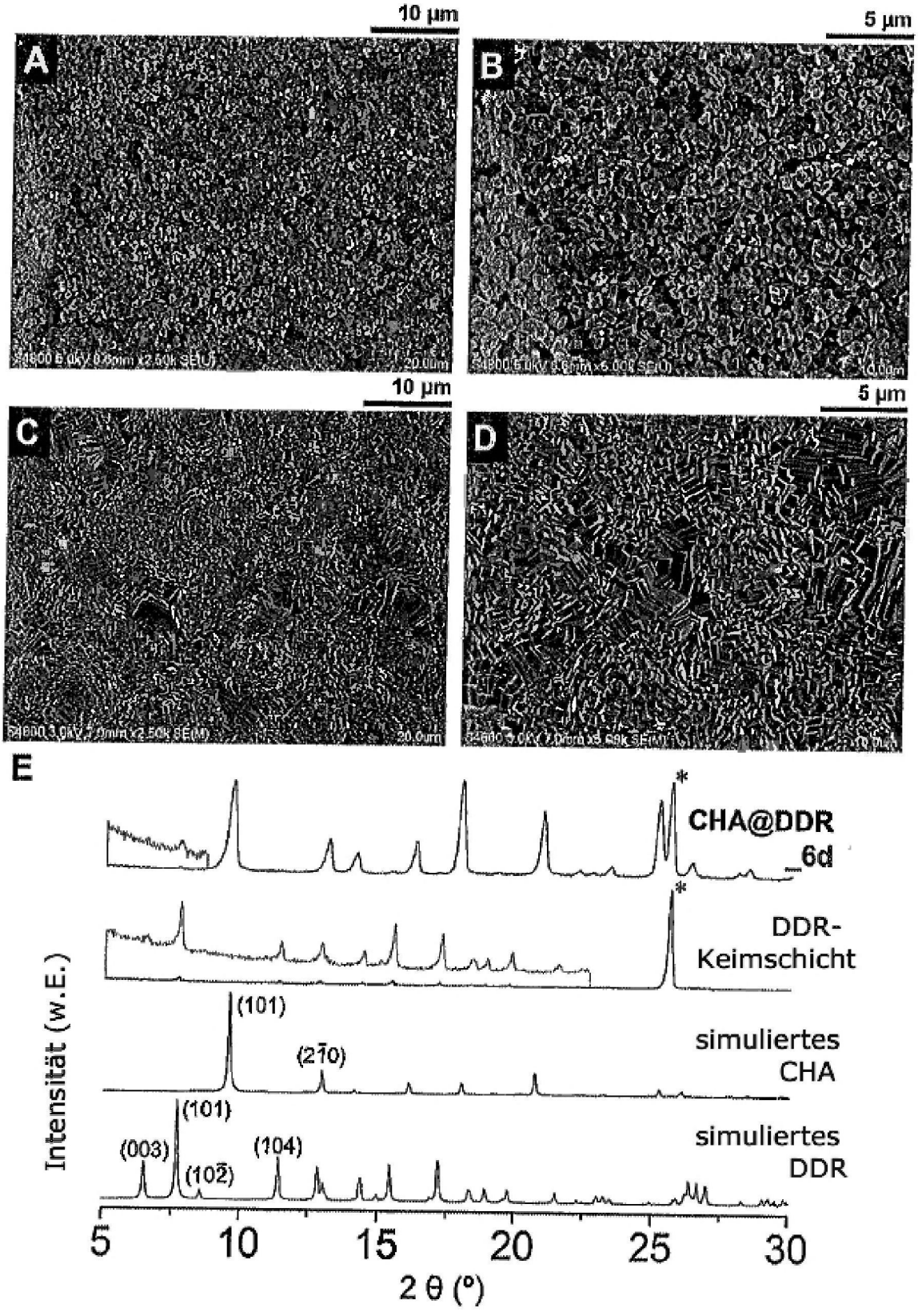

10 µm
A
5 µm
B
10 µm
C
5 µm
D
E
CHA@DDR
_6d
DDR-
Keimschicht
(101)
(2$\bar{1}$0)
simuliertes
CHA
(101)
(003)
(104)
(10$\bar{2}$)
simuliertes
DDR
Intensität (w.E.)
5
10
15
20
25
30
2 θ (°)

FIG. 12

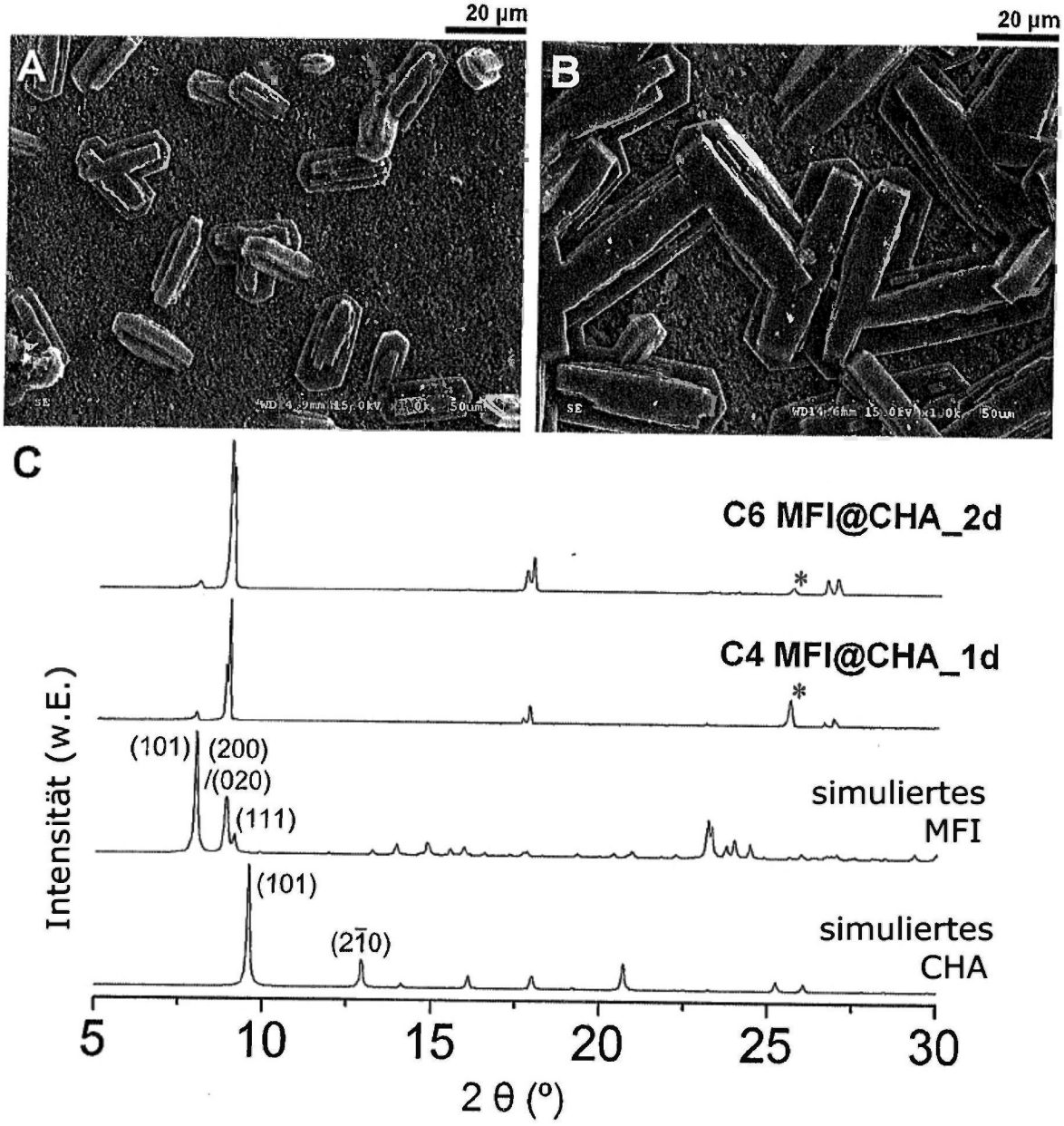

20 µm
A
20 µm
B
C
C6 MFI@CHA_2d
C4 MFI@CHA_1d
(101)
(200)
/(020)
(111)
simuliertes
MFI
(101)
(2$\bar{1}$0)
simuliertes
CHA
Intensität (w.E.)
5
10
15
20
25
30
2 θ (°)

FIG. 13

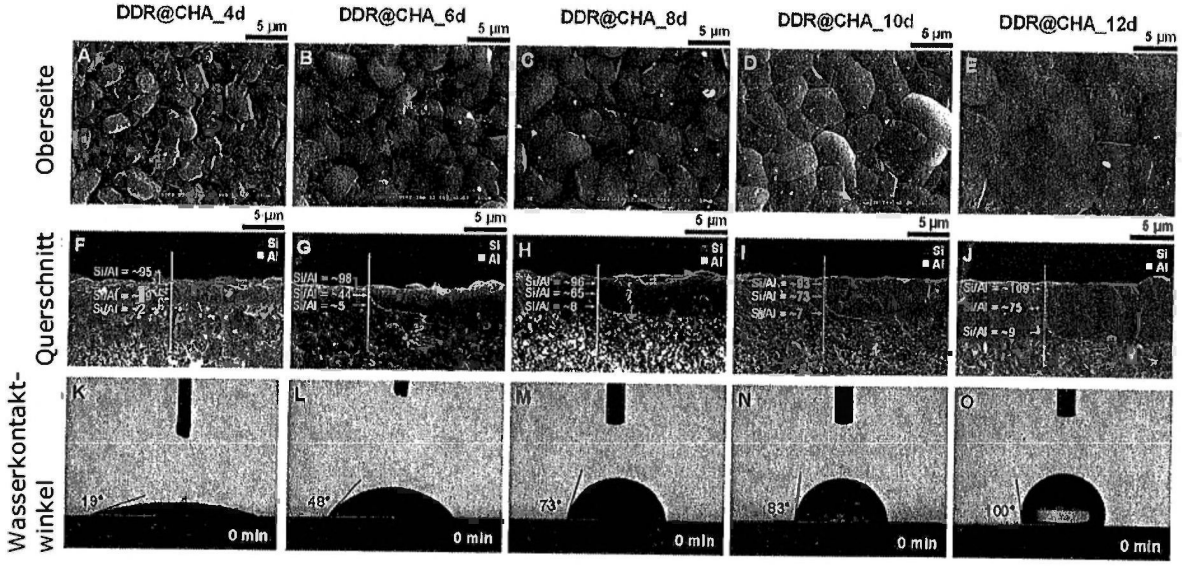

DDR@CHA_4d
DDR@CHA_6d
DDR@CHA_8d
DDR@CHA_10d
DDR@CHA_12d
5 µm
Oberseite
Querschnitt
Wasserkontakt-winkel
Si
Al
0 min

FIG. 14

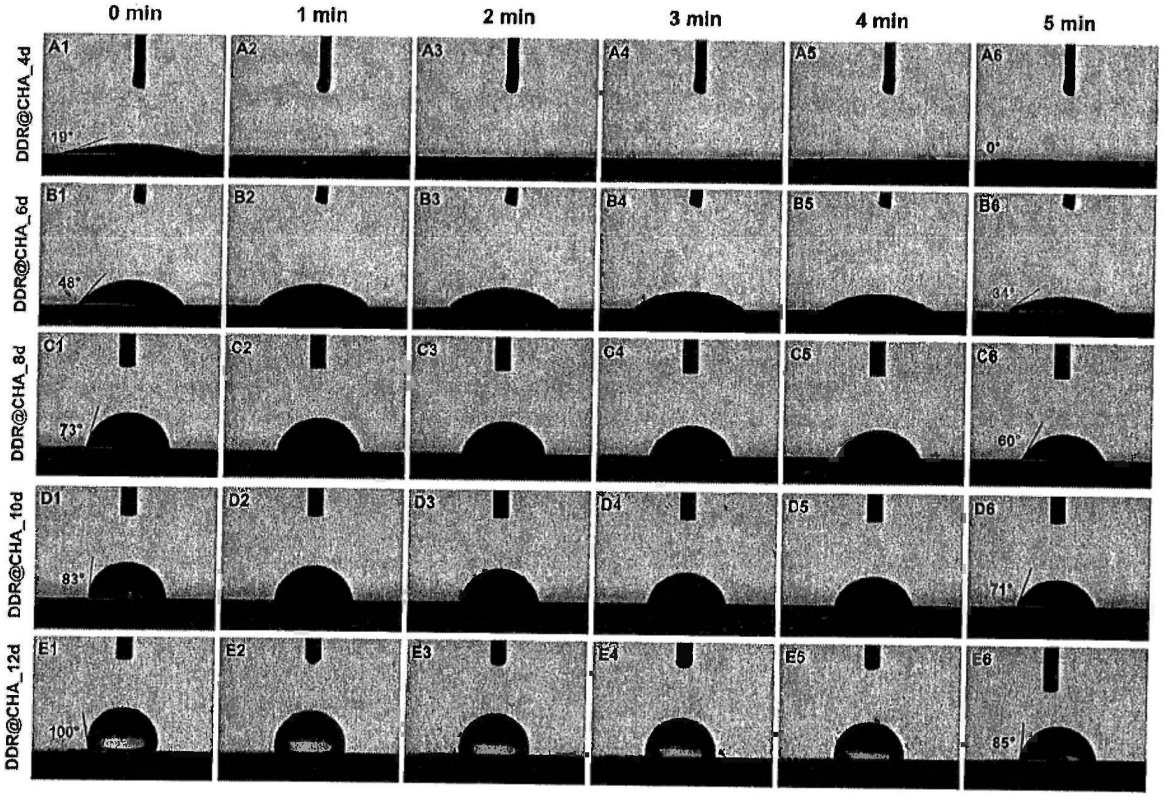

0 min
1 min
2 min
3 min
4 min
5 min
DDR@CHA_4d
DDR@CHA_6d
DDR@CHA_8d
DDR@CHA_10d
DDR@CHA_12d

FIG. 15

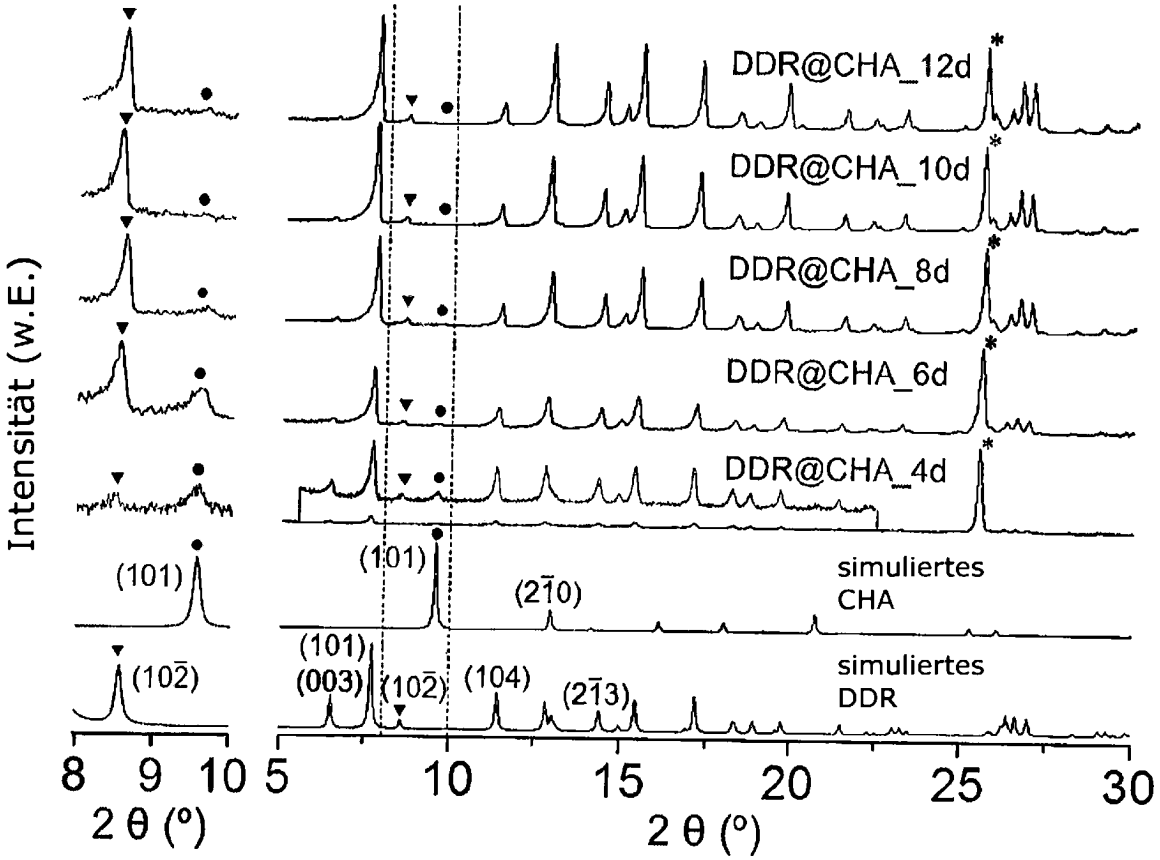

Intensität (w.E.)
DDR@CHA_12d
DDR@CHA_10d
DDR@CHA_8d
DDR@CHA_6d
DDR@CHA_4d
(101)
(10$\bar{2}$)
(101)
(2$\bar{1}$0)
simuliertes CHA
(101)
(003)
(10$\bar{2}$)
(104)
(2$\bar{1}$3)
simuliertes DDR
8 9 10
2 θ (°)
5 10 15 20 25 30
2 θ (°)

FIG. 16

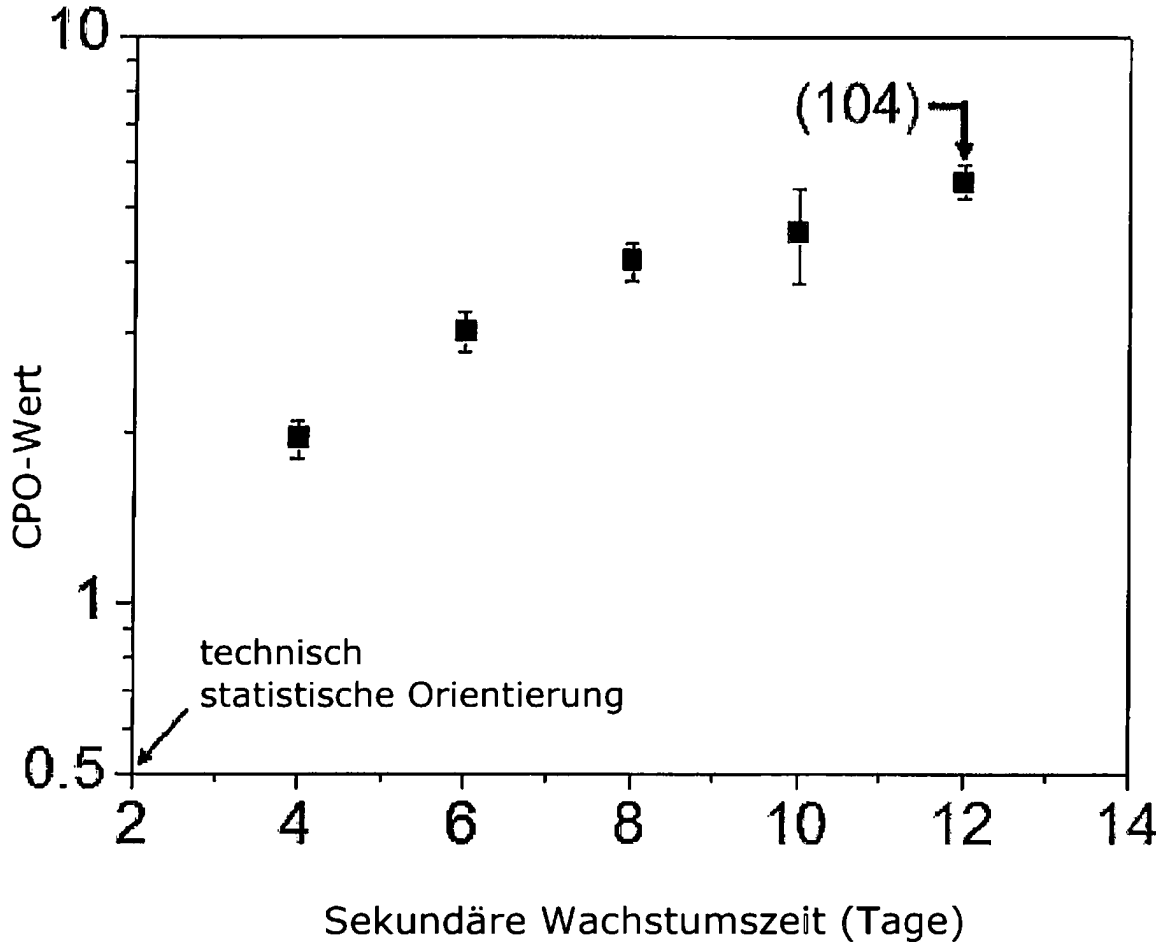

10
1
0.5
CPO-Wert
(104)
technisch
statistische Orientierung
2
4
6
8
10
12
14
Sekundäre Wachstumszeit (Tage)

FIG. 17

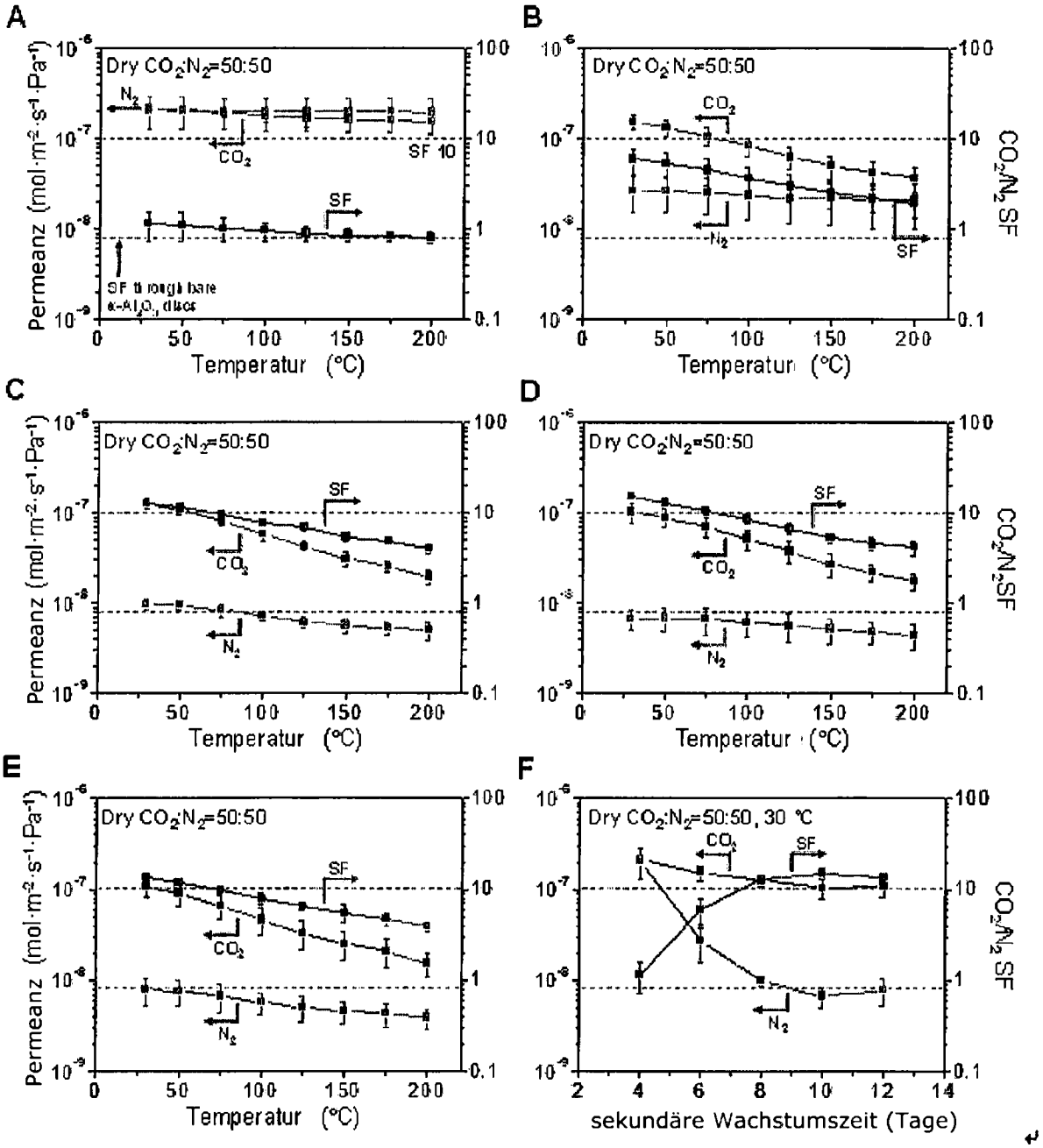

A
B
C
D
E
F
Dry CO2:N2=50:50
Dry CO2:N2=50:50, 30 °C
Permeanz (mol·m-2·s-1·Pa-1)
CO2/N2 SF
Temperatur (°C)
sekundäre Wachstumszeit (Tage)
N2
CO2
SF
SF 10
SF through bare α-Al2O3 discs

FIG. 18

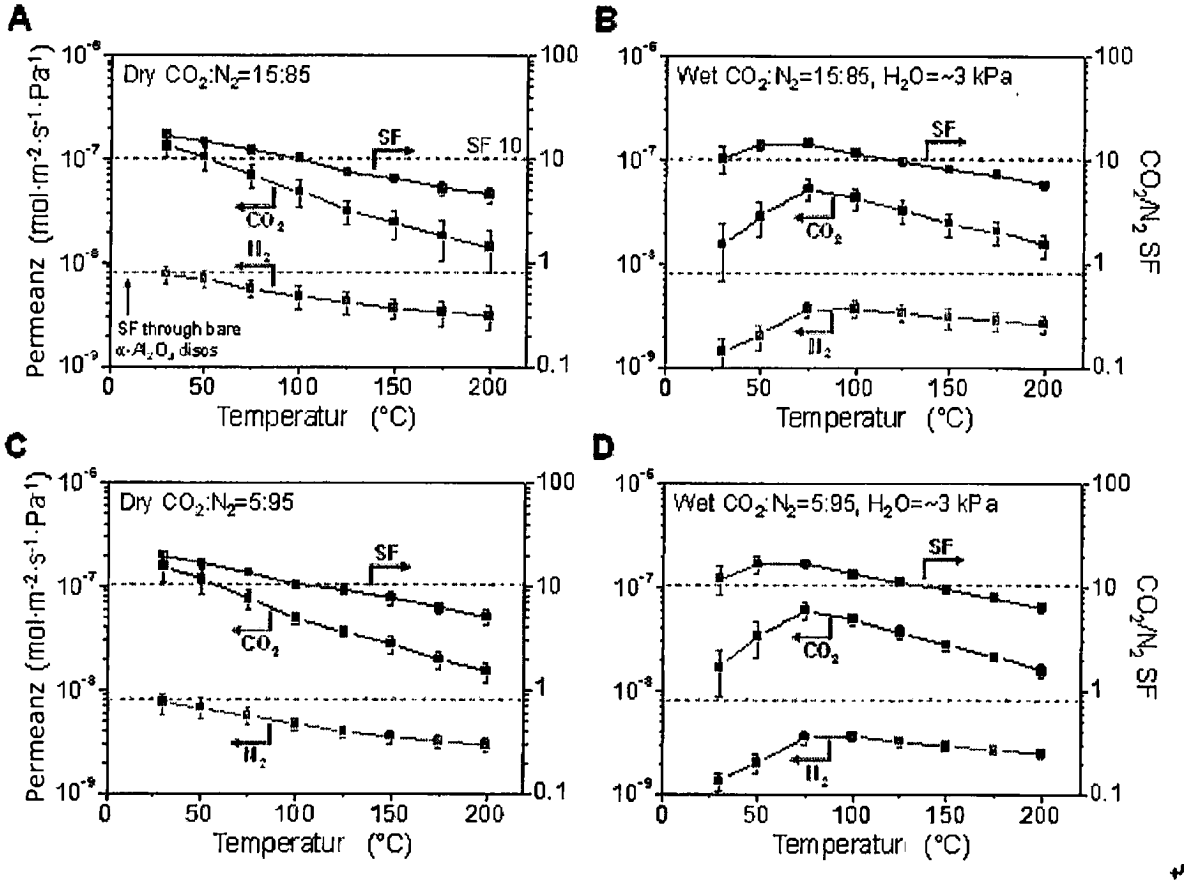

A
Dry CO2:N2=15:85
SF
SF 10
CO2
H2
SF through bare α-Al2O3 disos
Permeanz (mol·m-2·s-1·Pa-1)
Temperatur (°C)
B
Wet CO2:N2=15:85, H2O=~3 kPa
CO2/N2 SF
C
Dry CO2:N2=5:95
D
Wet CO2:N2=5:95, H2O=~3 kPa

FIG. 19

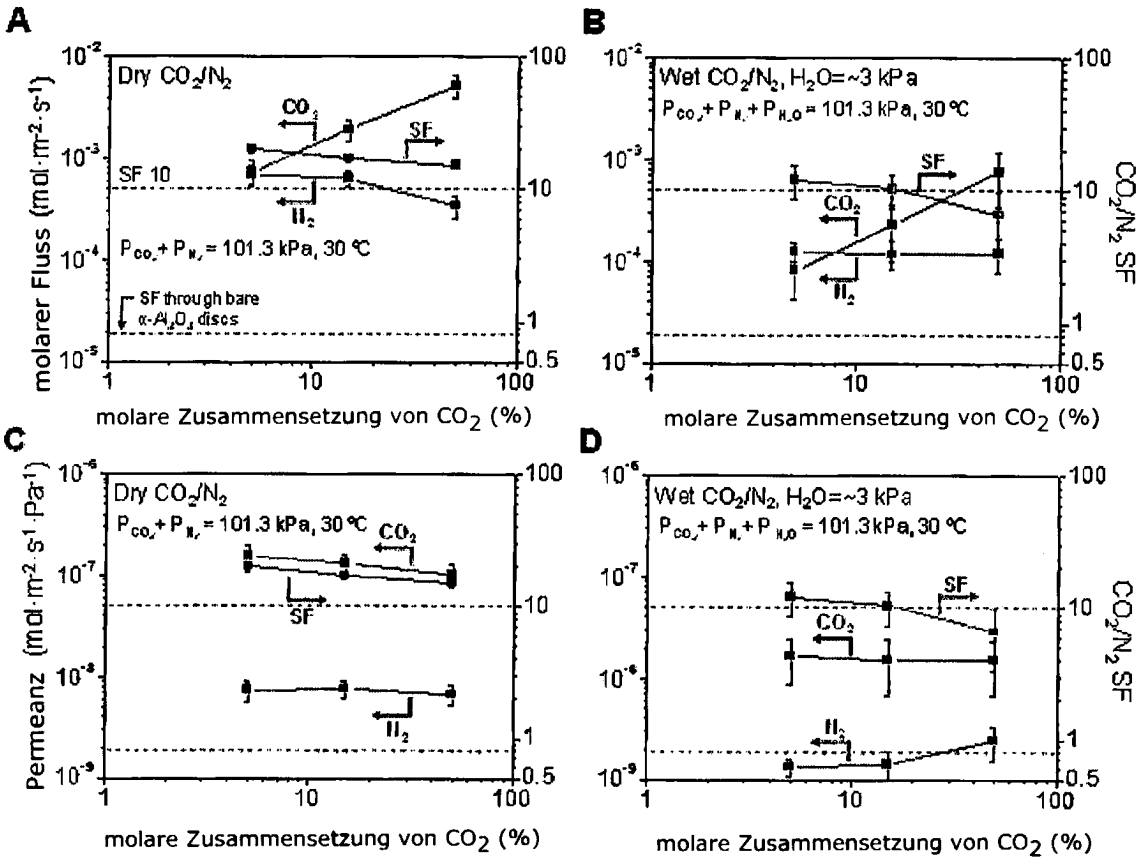

A
B
C
D
Dry CO2/N2
Wet CO2/N2, H2O=~3 kPa
Pco2+PN2+PH2O = 101.3 kPa, 30 °C
SF 10
SF through bare α-Al2O3 discs
molarer Fluss (mol·m-2·s-1)
Permeanz (mol·m-2·s-1·Pa-1)
CO2/N2 SF
molare Zusammensetzung von CO2 (%)
CO2
SF
H2

FIG. 20

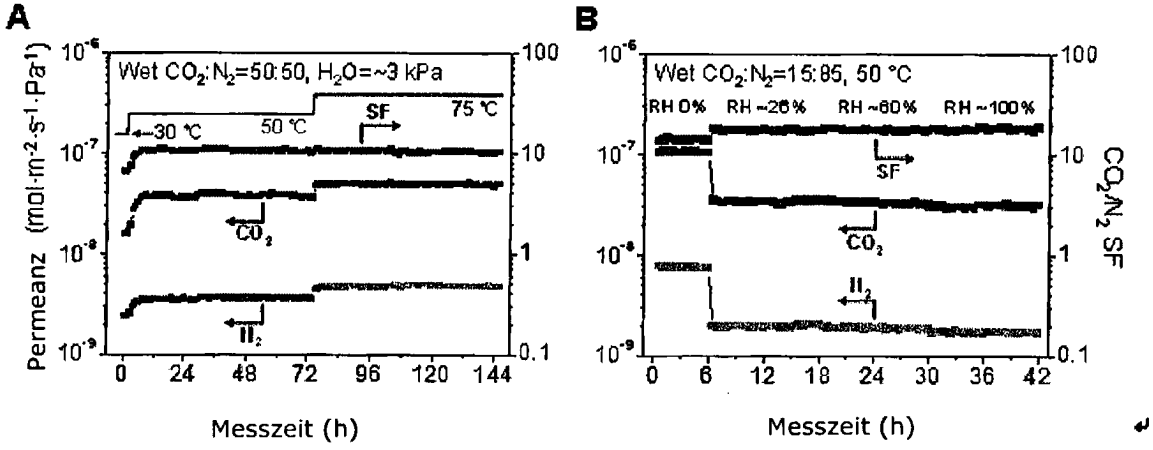

A
B
Wet CO2:N2=50:50, H2O=~3 kPa
Wet CO2:N2=15:85, 50 °C
30 °C
50 °C
75 °C
RH 0%
RH ~26%
RH ~60%
RH ~100%
SF
CO2
H2
Permeanz (mol·m-2·s-1·Pa-1)
CO2/N2 SF
Messzeit (h)

FIG. 21

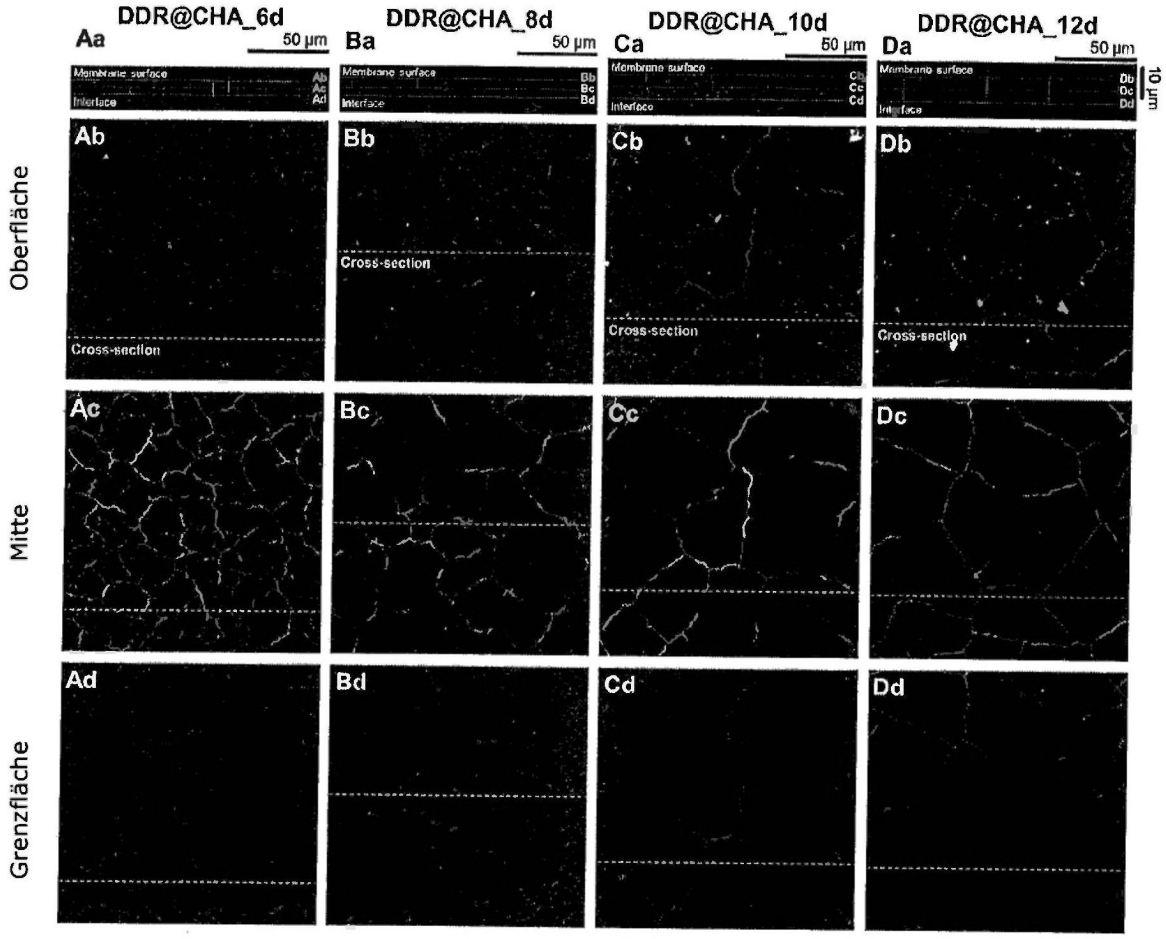
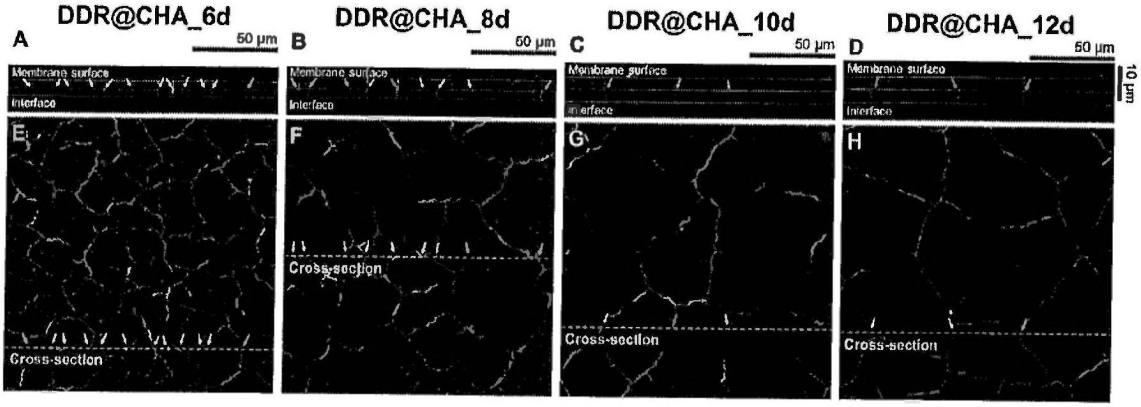


FIG. 22



Das Dokument wurde durch die Firma Jouve erstellt.