

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Juli 2005 (28.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/068056 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01D 69/10**,
69/12, 71/02

07629 Hermsdorf (DE). **CARO, Jürgen** [DE/DE]; Mühlenstr. 32, 13129 Berlin (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/000270

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck, Bösl, Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Januar 2005 (13.01.2005)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 001 975.4 13. Januar 2004 (13.01.2004) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MEMBRANE PRODUCTION METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MEMBRANEN

(57) **Abstract:** Disclosed is a method for producing membranes comprising at least one solid layer on one side of a porous support by treating the side of the support, which is to be coated, with a synthetic solution that forms the solid layer. The inventive method is characterized in that the space located behind the side of the porous support, which is not to be coated, is filled with an inert fluid during the production of the solid layer on the porous support, "behind" being from the perspective of the support. The pressure and/or the temperature of the fluid is/are selected such that the synthetic solution is essentially prevented from entering in contact with the side of the porous support, which is not to be coated.

(57) **Zusammenfassung:** Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Membranen, die mindestens eine Feststoffschicht auf einer Seite eines porösen Trägers enthalten, durch Behandeln der zu beschichtenden Seite des Trägers mit einer die Feststoffschicht ausbildenden Syntheselösung, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung der Feststoffschicht auf dem porösen Träger der Raum, der sich vom Träger aus betrachtet hinter der nicht zu beschichtenden Seite des porösen Trägers befindet, mit einem inerten Fluid gefüllt wird, wobei der Druck und/oder die Temperatur des Fluids so gewählt werden, dass ein Kontakt der Syntheselösung mit der nicht zu beschichtenden Seite des porösen Trägers im Wesentlichen verhindert wird.

WO 2005/068056 A1

Verfahren zur Herstellung von Membranen

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Membranen, die mindestens eine Funktionsschicht auf mindestens einem porösen Träger enthalten, durch Behandeln der zu beschichtenden Seite des Trägers mit einer Syntheselösung.

Verfahren zur Herstellung von Membranen sind bekannt. So beschreibt beispielsweise die 10 US 6,090,289 ein Verfahren zur Herstellung von Zeolithmembranen, wobei das Verfahren das Inkontaktbringen von Molekularsiebkristallen mit einer Partikelgröße von mindestens 1 μm mit einem Trägermaterial, das Inkontaktbringen des so beschichteten Trägermaterials mit einer Molekularsiebsyntheselösung und eine abschließende Hydrothermalsynthese des beschichteten Trägers umfasst.

15 US 6,177,373 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Zeolithmembranen, bei dem Mikrokristalle des Molekularsiebs auf dem Trägermaterial in einem ersten Schritt als eine Monoschicht aufgetragen werden. In einem sich anschließenden zweiten Verfahrensschritt erfolgt ein Kristallwachstum zu einem dünnen, kontinuierlichen und dichten Film auf dem 20 Trägermaterial.

Beide Verfahren des Standes der Technik werden im Allgemeinen so durchgeführt, dass das Trägermaterial mit einer Lösung (Syntheselösung), aus der unter hydrothermalen Bedingungen Zeolithkristalle entstehen, in Kontakt gebracht wird.

25 WO 00/20105 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von mikroporösen Membranen auf meso- und/oder makroporösen keramischen Mehrkanalrohren, wobei nur die Kanäle, nicht aber die Außenseite des Elements beschichtet sind. Bei derartigen Herstellungsverfahren besteht die Aufgabe, den Kontakt der Syntheselösung mit bestimmten Oberflächen des porösen Trägermaterials zu vermeiden bzw. dessen Porenstruktur von der Syntheselösung freizuhalten, damit diese Oberfläche nicht von der abzuscheidenden Schicht bedeckt wird.

EP 1 144 099, die ein Verfahren zur Herstellung von Membranen beschreibt, löst diese Aufgabe dadurch, dass das poröse Trägermaterial vor dem Inkontaktbringen mit der Syntheselösung mit einer inerten Lösung imprägniert wird.

US 6,090,289 und US 6,177,373 lösen diese Aufgabe dadurch, dass der Träger vor dem Inkontaktbringen mit der Syntheselösung an den Stellen, die nicht beschichtet werden sol-

- len, mit einer temporären oder bleibenden Barrièreschicht versehen wird. Diese Barrièreschicht verhindert das Eindringen der Syntheselösung in die Poren des Trägers an den nicht zu beschichtenden Stellen. Die temporäre Barrièreschicht wird nach der Behandlung des Trägermaterials mit der Syntheselösung wieder entfernt. Dieses kann beispielsweise durch
- 5 Verdampfen erfolgen. Beispiele für geeignete temporäre Barrièreschichten sind Wasser oder Glykol. Eine bleibende Barrièreschicht verbleibt demgegenüber nach dem Inkontaktbringen des Trägermaterials mit der Syntheselösung auf dem porösen Träger. Beispiel hierfür sind Metalloxide.
- 10 Nachteilig an den zuvor genannten Barrièreschichten ist, dass deren Aufbringung einen zusätzlichen Arbeitsschritt bedingt. Im Falle der temporären Barrièreschicht ist darüber hinaus noch ein weiterer Arbeitsschritt zur Entfernung der Barrièreschicht notwendig.
- 15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit, ein Verfahren zur Herstellung von Membranen bereitzustellen, welches es ermöglicht, nur bestimmte Bereiche des Trägermaterials zu beschichten und welches die aufwendigen Verfahren des Standes der Technik vermeidet.
- 20 Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Membranen, die mindestens eine Feststoffschicht auf einer Seite eines porösen Trägers enthalten, durch Behandeln der zu beschichtenden Seite des Trägers mit einer die Feststoffschicht ausbildenden Syntheselösung.
- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung der Feststoffschicht auf dem porösen Träger der Träger selbst teilweise oder vollständig sowie der Raum, der sich mit der nicht zu beschichtenden Seite des porösen Trägers in Kontakt befindet, mit einem inerten Fluid gefüllt ist, wobei der Druck und/oder die Temperatur des Fluids so gewählt wird, dass ein Kontakt der Syntheselösung mit der nicht zu beschichteten Seite des porösen Trägers im Wesentlichen verhindert wird. Dabei ist der Begriff Syntheselösung nicht auf klare Lösungen beschränkt; vielmehr können die Syntheselösungen
- 30 bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch kolloidal gelöste oder partikuläre Bestandteile enthalten.

Unter im Wesentlichen wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, dass mindestens 90 %, vorzugsweise mindestens 95 %, besonders bevorzugt mindestens 99 %, der nicht zu beschichtenden Seite des porösen Trägers mit der Syntheselösung nicht bedeckt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für die Herstellung von so genannten Komposit-Membranen für Stofftrennungen. Diese Membranen bestehen im Allgemeinen aus einem Träger, der aus einem oder mehreren makro- und/oder mesoporösen Schichten aufgebaut ist, und einer Trennschicht, die porenfrei oder mikroporös ist oder Poren aufweist, die kleiner als die des Trägers sind. Die Trennschicht, die meist nur einen geringen Teil der Membrandicke ausmacht, bewirkt dabei die Stofftrennung, während das Trägermaterial die mechanische Stabilität der Membran sicherstellt. Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Membranen sind vorzugsweise organischer, organisch/anorganischer oder anorganischer Natur. Besonders bevorzugt ist, wenn die Membran 10 anorganischer Natur ist.

Beschichtungsverfahren

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Membranen durch Behandeln der zu beschichtenden Seite des porösen Trägers mit einer Syntheselösung hergestellt, wobei der Träger selbst teilweise oder vollständig sowie der Raum, der sich mit der nicht zu beschichtenden Seite des porösen Trägers in Kontakt befindet, mit einem inertem Fluid gefüllt wird, und wobei der Druck und/oder die Temperatur des Fluids so gewählt werden, dass ein Kontakt der Syntheselösung mit der nicht zu beschichtenden Seite des porösen Trägers verhindert wird.

Dabei ist es bevorzugt, dass der Zustand des Fluids durch den Druck des Fluids eingestellt wird. So ist besonders bevorzugt, dass der Druck des Fluids auf einem Wert gehalten wird, der mindestens dem Druck der Syntheselösung entspricht, wenn der von Syntheselösung 25 und Trägermaterial gebildete Randwinkel kleiner 90° ist. Ist der Randwinkel von Syntheselösung und Trägermaterial größer 90° , so ist es bevorzugt, dass der Druck des Fluids auf einem Wert gehalten wird, der höchstens dem Druck der Syntheselösung entspricht. Ist der von Syntheselösung und Trägermaterial gebildete Randwinkel 90° , so ist der Druck des Fluids gleich dem Druck der Syntheselösung. Bezuglich der Definition des Randwinkels 30 wird auf Kohlrausch, Praktische Physik, 21. Auflage 1960, Bd. I, S. 188 verwiesen.

Wird eine wässrige Syntheselösung verwendet, so gilt: Wenn der Träger hydrophil ist, so ist der Randwinkel kleiner 90° , da die Membran benetzt wird. Wenn der Träger hydrophob ist, so ist der Randwinkel größer 90° .

Dabei kann die Einstellung des Drucks beliebig, beispielsweise durch hydrostatische Anordnungen, Pumpen, Ventile, Druckgasbehälter oder geeigneten Kombinationen davon, erfolgen.

- 5 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass die Temperaturdifferenz zwischen Fluid und der Syntheselösung höchstens 20 °C, besonders bevorzugt höchstens 10 °C, insbesondere höchstens 5 °C, beträgt.

In Fällen, in denen eine Diffusion von Komponenten der Syntheselösung in das Fluid 10 und/oder umgekehrt möglich ist, kann die Syntheselösung und/oder das Fluid mit den Komponenten, deren Eindiffusion jeweils verhindert oder gebremst werden soll, vollständig oder teilweise vorgesättigt werden. Unter einer teilweisen Vorsättigung der Syntheselösung bzw. des Fluids wird verstanden, dass das Fluid mit jeweils mindestens 50 %, vorzugsweise mindestens 90 %, besonders bevorzugt mindestens 99 %, bezogen auf die Sättigungsgrenze der 15 Komponente, deren Eindiffusion verhindert oder gebremst werden soll, im jeweiligen Fluid oder des Fluid in der die jeweiligen Syntheselösung, vorgesättigt wird.

Wird beispielsweise eine wässrige Syntheselösung und ein gasförmiges Fluid verwendet, so kann das gasförmige Fluid vor der Abscheidung der Schicht auf dem Träger mit Wasser 20 vorgesättigt werden. Genauso ist es möglich, dass entweder das Fluid oder die Syntheselösung mit einem anderen, aber inerten Substrat gesättigt wird.

Während der Abscheidung der Syntheselösung auf dem Träger kann die Syntheselösung ruhen, ein- oder mehrmalig bewegt oder ausgetauscht oder, in einer besonders bevorzugten 25 Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, mindestens 90 %, vorzugsweise mindestens 95 %, der für die Herstellung der Trennschicht benötigten Zeit in einer gerichteten Bewegung gehalten werden. Damit wird verhindert, dass während der Kontaktzeit der Syntheselösung mit dem Träger eine lokale Verarmung an membranbildendem Material auftritt und die so verursachten lokalen Dichteunterschiede zu Konvektionsströmungen und 30 zu Fluktuationen der Konzentration führen, die in ihrer Wirkung schwer zu berechnen sind und eine reproduzierbare Herstellung, insbesondere sehr dünner Trennschichten, erschweren. Eine solche Membransynthese mit einer gerichteten Bewegung ist beispielsweise beschrieben in: H. Richter, I. Voigt, G. Fischer, P. Puhlfürß, 7th International Conference on Inorganic Membranes, Dalian, China, June 23-26, 2002; Separation and Purification Technology 32 (2003) 133-138).

Wenn die Syntheselösung sich in einer gerichteten Bewegung in dem erfindungsgemäßen Verfahren befindet, so sollte die Strömungsgeschwindigkeit der Syntheselösung vorzugsweise 0,001 bis 100 cm/min, besonders bevorzugt 0,01 bis 10 cm/min, insbesondere 0,01 bis 5 cm/min, betragen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Strömungsgeschwindigkeit so eingestellt, dass der Druckverlust der Syntheselösung beim Überströmen des Trägers vorzugsweise kleiner 0,1 bar, besonders bevorzugt kleiner 0,01 bar, insbesondere kleiner 0,002 bar, ist.

Dabei kann die Überströmung mit Syntheselösung im einfachen Durchgang erfolgen, d. h. die Lösung wird mittels Schwerkraft oder durch eine Pumpe aus einem Reservoir über den Träger und von dort in ein Sammelgefäß geführt. Alternativ kann die Syntheselösung aber auch über den Träger im Kreis gepumpt werden. Ferner ist es möglich, die Syntheselösung zwischen zwei Reservoirs über den Träger unter Verwendung von Pumpen oder von Gasdruck hin und her zu führen.

Die Beschichtung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 100 bis 250 °C, besonders bevorzugt 140 bis 210 °C, insbesondere 170 bis 190 °C

Der Träger ist während der Beschichtung mit dem membranbildenden Material der Syntheselösung vorzugsweise in eine Vorrichtung eingebaut.

Während des Herstellvorgangs kann die zu beschichtende Oberfläche des Trägermaterials senkrecht, schräg oder waagerecht, vorzugsweise waagerecht, in der Vorrichtung, eingebaut sein, wobei die zuletzt genannte Variante wegen der Vergleichmäßigung der Druckdifferenz zwischen Syntheselösung und Fluid besonders vorteilhaft ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Membranen, die mindestens eine Schicht auf mindestens einem porösen Träger enthalten, durch Behandeln der zu beschichtenden Seite des Trägers mit einer Syntheselösung kann in einem Gesamtverfahren zur Herstellung einer Membran eingebunden sein. Ein dem erfindungsgemäßen Verfahren vorgelagerter Schritt kann dabei die Aufbringung von Kristallisationskeimen auf dem Träger sein. Ein nachgelagerter Schritt kann beispielsweise die thermische Behandlung der Membran zur Entfernung von flüchtigen oder thermisch zersetzbaren Komponenten, gegebenenfalls nach einer Spülung zwecks Entfernung von Komponenten, die die thermische Beständigkeit beeinträchtigen, sein.

Falls die Aufbringung von Kristallisationskeimen vor dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt, so kann dieses beispielsweise durch eine hydrothermale Kristallisation erfolgen. So sind Verfahren zur Hydrothermalsynthese von zeolithischen Keimschichten dem Fachmann an sich bekannt. Eine hierfür geeignete Lösung kann eine Si-Quelle, eine Aluminium-
5 Quelle, eine Alkali-Quelle, ein Templat und Wasser enthalten. Ein Beispiel dafür ist die Verwendung von SiO_2 , NaOH , Tetrapropylammoniumverbindungen als Templat und Wasser.

An die Beschichtung schließt sich gegebenenfalls auch ein Spülen der hergestellten Membran, beispielsweise mit Wasser, vorzugsweise mit destilliertem Wasser, an.
10

Die Abdichtung des von der Syntheselösung gefüllten Raumes von dem mit Fluid gefülltem Raum kann entweder mittels Dichtungen aus organisch-polymerem Material, beispielsweise aus PTFE, aus Elastomeren wie Viton® oder Kalrez®, oder aus Graphit bzw. Verbundmaterialien erfolgen. Alternativ ist es auch möglich, dass der Träger Bestandteil eines Körpers ist, der den von der Syntheselösung gefüllten Raum von dem mit Fluid gefülltem Raum abtrennt, wie es beispielsweise bei einer Anordnung der Fall ist, bei der der poröse keramische Träger Teil eines vollkeramischen Moduls ist.
15

20 Die oben erwähnte thermische Nachbehandlung kann beispielsweise in Abhängigkeit von der Art der Abdichtung, gegebenenfalls nachdem die erzeugte Membran aus der für die Beschichtung verwendeten Vorrichtung ausgebaut wurde, durchgeführt werden. Alternativ ist es aber auch möglich, dass die Vorrichtung, in die der Träger während der Beschichtung gegebenenfalls eingebaut war, ebenfalls der Temperung unterworfen wird.
25

Feststoffsicht

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren auf dem porösen Träger aufgebrachte Feststoffsicht ist vorzugsweise porenfrei, mikroporös oder weist Poren auf, die kleiner sind als die Poren der Trägerschicht. In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die Porengröße der in dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schicht auf dem Träger 0,3 bis 100 nm, besonders bevorzugt 0,4 bis 10 nm, insbesondere 0,4 bis 1 nm.
30

35 Die auf dem porösen Träger aufgebrachte Schicht eignet sich insbesondere zur Stofftrennung. Beispiele hierfür sind Gastrennungen, wie die Abtrennung von Wasserstoff oder Sauerstoff aus Gasgemischen, die Abtrennung von Wasserdampf aus dampf- bzw. gasförmigen

Gemischen, die Trennung von Olefinen und Parafinen, die Trennung von Aromaten und Aliphaten und die Trennung linearer und verzweigter Kohlenwasserstoffe.

5 Darüber hinaus sollten sich die Schichten vorzugsweise zur Abtrennung von Wasser aus flüssigen Gemischen mittels Pervaporation und für die Nano-, Mikro- oder Ultrafiltration von flüssigen Gemischen eignen.

10 Es ist besonders bevorzugt, dass die Schicht, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren auf dem porösen Träger aufgezogen wird, aus einem kristallinen oder amorphen Material besteht. Besteht die Schicht aus einem kristallinen Material, so ist dieses vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zeolithen oder gemischt leitenden Oxiden mit Perowskit- oder Perowskit-ähnlicher Struktur. Besteht die auf dem Trägermaterial aufgebrachte Schicht aus einem amorphen Material, so ist dieses amorphe Material vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Metalloxiden, beispielsweise amorphen Silika, Titania oder Zirkonia.

15

Fluid

20 Das im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Fluid ist vorzugsweise flüssig oder gasförmig.

25 Wenn das in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Fluid gasförmig ist, so ist es vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Luft und Stickstoff. Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein flüssiges Fluid verwendet wird, so ist es bevorzugt, dass die Flüssigkeit kein membranbildendes Material enthält. Das Fluid kann, falls es sich um eine Flüssigkeit handelt, beispielsweise ausgewählt sein aus der Gruppe, bestehend aus Wasser und Flüssigkeiten, die mit der Syntheselösung eine Mischungslücke bilden.

Träger

30 Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete poröse Träger besteht vorzugsweise aus einem Material ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aluminiumoxiden, Titanoxiden, Zirkoniumoxiden, Magnesiumoxiden, Metallen und Kohlenstoff. Weiter ist bevorzugt, dass das Trägermaterial Metalle in Form poröser Sinterkörper enthält. Dabei soll das Trägermaterial die mechanische Stabilität der erfindungsgemäß hergestellten Membran im Wesentlichen sicherstellen.

35

Das Material des porösen Trägers weist vorzugsweise Porendurchmesser von 1 nm bis 100 µm besonders bevorzugt 5 nm bis 10 µm auf, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform der Träger aus mehreren Bereichen mit unterschiedlichen mittleren Porendurchmessern aufgebaut ist und die mittleren Porendurchmesser zu der zu beschichtenden Seite des Trägers 5 hin abnehmen.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Trägermaterialien können die Form von Einzelrohren haben, wobei die Beschichtung auf der Außen- oder, besonders vorteilhaft, auf der Innenseite erfolgt. Alternativ ist es allerdings auch möglich, alle dem Fachmann an sich bekannten Mehrkanalelemente, bei denen die Beschichtung im Allgemeinen 10 auf der Innenseite der Kanäle erfolgt, zu verwenden. Darüber hinaus ist es möglich, dass es sich bei dem Trägermaterial um Kapillare oder um Flachkörper handelt, wobei insbesondere bei den Kapillaren eine Beschichtung auf der Außen- oder, besonders bevorzugt, der Innenseite erfolgt.

15 Die Enden des Trägers sind vorzugsweise so vorbehandelt, dass ein Stofftransport zwischen der zu beschichtenden und der nicht zu beschichtenden Seite des Trägers, der nicht über die zu beschichtende bzw. die beschichtete Seite des Trägers stattfindet, unterdrückt wird. Dies kann z.B. durch Aufbringen eines dichten Materials wie z.B. einem der an sich bekannten 20 Glaslöte geschehen, das den Träger mindestens an der Stelle, an der er während der Synthese eingedichtet ist und an der Stelle, an der die im erfindungsgemäßen Verfahren erzeugte Membran eingedichtet ist, bedeckt. Im Falle einer rohrförmigen bzw. Mehrkanal-Geometrie des Trägers bedeckt dabei das dichte Material bevorzugt auch die Stirnfläche des Rohres bzw. Mehrkanalelements.

25 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Membranen, die eine Feststoffschicht auf einem porösen Träger enthalten.

30 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Membranen für Gastrennungen, beispielsweise für die Abtrennung von Wasserstoff oder Sauerstoff aus Gasgemischen, der Abtrennung von Wasserdampf aus dampf- bzw. gasförmigen Gemischen, die Trennung von Olefinen und Paraffinen, die Trennung von Aromaten und Aliphaten, die Trennung von linearen und verzweigten Kohlenwasserstoffen. Weitere Verwendungen für die durch das erfindungsgemäße 35 Verfahren hergestellten Membranen sind die Abtrennung von Wasser aus flüssigen Gemis-.

schen mittels Pervaporation und die Nano-, Ultra- oder Mikrofiltration von flüssigen Gemischen.

Darüber hinaus können die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Membranen oder die erfindungsgemäßen Membranen in so genannten Membranreaktoren eingesetzt werden, bei denen mindestens ein Reaktant, beispielsweise Wasserstoff oder Sauerstoff, über die Membran dem Reaktionsraum, beispielsweise einer Katalysatorschüttung, zugeführt wird oder mindestens ein Reaktionsprodukt, beispielsweise Wasserstoff, über die Membran dem Reaktionsraum, beispielsweise einer Katalysatorschüttung, entzogen wird.

10

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

A u s f ü h r u n g s b e i s p i e l e

Beispiel 1:

- 5 Ein Einkanalrohr der Fa. Inocermic (Hermsdorf, Deutschland) aus α -Al₂O₃ (Außendurchmesser 10 mm, Innendurchmesser 7 mm, Länge 300 mm) mit asymmetrischem Aufbau und einem mittleren Poredurchmesser von 60 nm auf der Innenseite, an beiden Enden auf eine Länge von jeweils 20 mm mit einem Glasüberzug versehen, wird zunächst wie folgt bekeimt:

10

Die Keimsuspension wird nach dem Verfahren von Persson et al. (Zeolites 14 (1994), 557 ff) durch hydrothermale Kristallisation aus einer Lösung der molaren Zusammensetzung
9 Tetrapropylammoniumhydroxid (1M wässrige Lösung, Fa. Sigma),
25 SiO₂ (Köstrosol 0830, Chemiewerk Köstritz),
15 360 H₂O,
100 EtOH
über 2 Wochen bei 60 °C hergestellt.

20

Die kolloidalen Keimkristalle werden durch Zentrifugieren von der Mutterlösung getrennt, mehrfach mit Wasser gewaschen und anschließend auf einen Feststoffanteil von 2 Massen-% eingestellt.

25

Die Bekeimung des o. g. Einkanalrohres erfolgt nach einem von Hedlund et al. (in H. Chon, S.-K. Ihm, Y. S. Uh (Eds.), Progress in Zeolites and Microporous Materials, Elsevier, Amsterdam, 1997, 2203 ff.) beschriebenen Verfahren, wobei das Einkanalrohr für 10 min in eine 0,4 gew.-%ige Lösung des kationischen Polymers Redifloc 4150 (Fa. Nobel AB, Schweden) und anschließend für weitere 10 min in die Seedlösung eingetaucht wird. Nach jedem Arbeitsschritt wird der Träger mit destilliertem Wasser gespült. Das so behandelte Einkanalrohr wird zwecks Trocknung 12 Stunden bei Raumtemperatur an der Luft liegen gelassen
30 und dann getempert, indem es mit 1 K/min bis auf 450 °C aufgeheizt, eine Stunde lang bei 450 °C gehalten und anschließend mit 1 K/min wieder abgekühlt wird.

35

Danach wird das Einkanalrohr in einen Apparat A derart eingebaut, dass das Rohr das Innenvolumen des Apparats in einen Rohrinnen- und einen Rohraußenraum teilte, die mittels zwei im Bereich der beiden Verglasungen das Rohr umgebenden O-Ringen (Viton®) gegenüber abgedichtet sind. Der Apparat verfügt über eine Zuleitung zum Rohrinnenraum an dem einen Ende des Rohres und eine Ableitung aus dem Rohrinnenraum an dem anderen

Ende des Rohres sowie eine Zuleitung zum Rohraußenraum. Der Apparat ist Teil einer Syntheseapparatur, die so aufgebaut ist, dass der Apparat senkrecht steht, seine untenliegende Zuleitung zum Rohrinnenraum über eine Leitung mit einem Vorlagebehälter B verbunden ist und seine obenliegende Ableitung aus dem Rohraußenraum über eine Leitung mit einem 5 Kühler K (Rohrschlange, in Kühlwasser getaucht) verbunden ist, an den sich eine Vorrichtung zur Druckhaltung, z.B. ein Nadelventil, anschließt. Der Vorlagebehälter B verfügte an der obersten Stelle über eine Zuleitung. Diese Zuleitung sowie die Zuleitung zum Rohraußenraum des Apparats A sind über Leitungen über ein T-Stück mit dem Reduzierventil einer Stickstoffflasche verbunden. Der Apparat A sowie ca. 300 mm der Leitung zu der zum Rohrinnenraum führenden Zuleitung sind in ein thermostatisierbares Ölbad getaucht. 10

In den Vorlagebehälter wird eine Syntheselösung mit folgender molarer Zusammensetzung eingefüllt:

0,035 Tetrapropylammoniumbromid („purum“, Fa. Fluka),
15 1 SiO₂ (Köstrosol 0830, Chemiewerk Köstritz),
85 H₂O,
0,035 Na₂O (als NaOH-Plätzchen, Fa. Merck).

Die Zuleitung zum Vorlagebehälter B und die Zuleitung zum Rohraußenraum des Apparats 20 A werden getrennt über Leitungen mit den Reduzierventilen zweier Stickstoffflaschen verbunden. An dem mit der Zuleitung zum Vorlagebehälter B verbundenen Reduzierventil wird ein Druck von 9 bar (Überdruck) und an dem mit der Zuleitung zum Rohraußenraum des Apparats A verbundenen Reduzierventil ein Druck von 9,5 bar (Überdruck) eingestellt. Das Ölbad, in dem sich der Apparat A befindet, wird auf 150 °C aufgeheizt. Das Nadelventil nach dem Kühler K wird geöffnet, so dass sich eine Durchströmung der Anordnung von 25 Behälter B über den Apparat A und den Kühler K ergibt. Das Nadelventil wird so eingestellt, dass sich im Einkanalrohr eine Strömungsgeschwindigkeit von 0,25 cm/min ergibt, wobei die Messung der durchgestromten Menge mittels eines nach dem Nadelventil platzierten kalibrierten Auffanggefäßes erfolgt. Die Durchströmung wird für 72 Stunden aufrechterhalten. Danach wird die Ölbadtemperatur innerhalb 30 min auf 90 °C abgesenkt. Die 30 Membran wird aus dem Apparat A ausgebaut, mit 5 l destilliertem Wasser durchspült und anschließend bei 450 °C für unter Luft getempert, indem mit 1 K/min bis auf 450 °C aufgeheizt, eine Stunde lang bei 450 °C gehalten und anschließend mit 1 K/min wieder abgekühlt wird.

35

Mit der so hergestellten Membran werden Permeationsmessungen mit Wasserstoff und Schwefelhexafluorid durchgeführt. Die Messung erfolgt in einer Testzelle, in der die Memb-

ran mittels O-Ringen aus Viton eingedichtet wird. Zunächst wird die Zelle auf 110 °C aufgeheizt. Danach wird der Feedraum der Testzelle (Innenseite des Membranrohrs) und der Permeatraum (Außenseite des Membranrohrs) bis zu einem Druck von 10^{-4} mbar absolut evakuiert und bei diesem Druck für 30 min gehalten. Nachfolgend wird die Feedseite mit 5 dem Messgas (H₂ oder SF₆) gefüllt, so dass sich ein Feeddruck von 1 bar absolut ergibt. Aus dem zeitlichen Verlauf des Druckanstiegs auf der Permeatseite wird die Permeanz Q für das jeweilige Gas berechnet. Diese ergibt sich aus der Anfangssteigung des zeitlichen Verlaufs des Permeatdrucks nach folgender Gleichung

10
$$Q = V_{\text{Permeat}} / (R T) * (d p_{\text{Permeat}} / d t)_{t=0}$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

15 Die dort aufgeführte Permeanz ist definiert als Flussdichte des jeweiligen Gases, geteilt durch die transmembrane Druckdifferenz.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel):

20 Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, mit dem Unterschied, dass das Einkanalrohr vor Einbau in den Apparat A mit Teflonband umwickelt wird und die Außenseite während der Synthese mit Syntheselösung beaufschlagt ist.

Die Ergebnisse der Permeationsmessungen mit der so hergestellten Membran sind ebenfalls in Tabelle 1 dargestellt.

25

Der Vergleich der Messdaten zeigt, dass die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Membran bei ungefähr gleicher Permselektivität eine deutlich höhere Permeanz für beide Einzelstoffe zeigt.

30 Tabelle 1:

Herstellverfahren gemäß Beispiel	H ₂ -Permeanz	SF ₆ -Permeanz	Permselektivität
	Mol/(m ² h bar)	Mol/(m ² h bar)	H ₂ /SF ₆
1	705	36	19,4
2	426	22	19,7

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Membranen, die mindestens eine Feststoffschicht auf einer Seite eines porösen Trägers enthalten, durch Behandeln der zu beschichtenden Seite des Trägers mit einer die Feststoffschicht ausbildenden Syntheselösung, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung der Feststoffschicht auf dem porösen Träger der Träger selbst teilweise oder vollständig sowie der Raum, der sich mit der nicht zu beschichtenden Seite des porösen Trägers in Kontakt befindet, mit einem inerten Fluid gefüllt ist, wobei der Druck und/oder die Temperatur des Fluids so gewählt werden, dass ein Kontakt der Syntheselösung mit der nicht zu beschichtenden Seite des porösen Trägers im Wesentlichen verhindert wird.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger ein Material enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Aluminiumoxiden, Titanoxiden, Zirkoniumoxiden, Magnesiumoxid, Metallen und Kohlenstoff.
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Fluid gasförmig ist und ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Luft und Stickstoff.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Fluid flüssig ist und ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasser und Flüssigkeiten, die mit der Syntheselösung eine Mischungslücke bilden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck des Fluids während der Herstellung der Feststoffschicht auf einem Wert gehalten wird, der mindestens dem Druck der Syntheselösung entspricht, wenn der von Syntheselösung und Trägermaterial gebildete Randwinkel kleiner 90 ° ist.
25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck des Fluids während der Herstellung der Feststoffschicht auf einem Wert gehalten wird, der höchstens dem Druck der Syntheselösung entspricht, wenn der von Syntheselösung und Trägermaterial gebildete Randwinkel größer 90 ° ist.
30
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht aus einem kristallinen Material besteht, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Zeolithen oder gemischt leitenden Oxiden mit Perowskit- oder Perowskit-ähnlicher Struktur.
35

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht aus einem amorphen Material besteht, das ausgewählt ist aus der Gruppe der Metalloxide.

5 9. Membran, erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 8.

10. Verwendung der Membran gemäß Anspruch 9 zur Stofftrennung mittels Gaspermeation, Pervaporation und für die Nano-, Ultra- oder Mikrofiltration von flüssigen Gemischen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/000270A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D69/10 B01D69/12 B01D71/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ^o	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 472 016 B1 (SOCIETE DES CERAMIQUES TECHNIQUES) 29 October 2002 (2002-10-29) cited in the application the whole document -----	1-10

 Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 March 2005	30/03/2005

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Luethe, H
--	-------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational Application No
PCT/EP2005/000270

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 6472016	B1 29-10-2002	FR	2786710 A1	09-06-2000
		AT	234665 T	15-04-2003
		AU	1279700 A	26-06-2000
		CA	2290248 A1	04-06-2000
		CN	1272391 A	08-11-2000
		DE	69906141 D1	24-04-2003
		DE	69906141 T2	29-01-2004
		EP	1144099 A1	17-10-2001
		WO	0033948 A1	15-06-2000
		JP	2000225327 A	15-08-2000
		KR	2000052414 A	25-08-2000
		NO	20012635 A	01-08-2001
		PL	336967 A1	05-06-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PT/EP2005/000270

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01D69/10 B01D69/12 B01D71/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 472 016 B1 (SOCIETE DES CERAMIQUES TECHNIQUES) 29. Oktober 2002 (2002-10-29) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
18. März 2005	30/03/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Luethe, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationales Aktenzeichen
 PCT/EP2005/000270

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6472016	B1 . 29-10-2002	FR 2786710 A1	09-06-2000
		AT 234665 T	15-04-2003
		AU 1279700 A	26-06-2000
		CA 2290248 A1	04-06-2000
		CN 1272391 A	08-11-2000
		DE 69906141 D1	24-04-2003
		DE 69906141 T2	29-01-2004
		EP 1144099 A1	17-10-2001
		WO 0033948 A1	15-06-2000
		JP 2000225327 A	15-08-2000
		KR 2000052414 A	25-08-2000
		NO 20012635 A	01-08-2001
		PL 336967 A1	05-06-2000