

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



PCT



(10) 国际公布号

WO 2012/010069 A1

(43) 国际公布日
2012 年 1 月 26 日 (26.01.2012)

(51) 国际专利分类号:

B01D 71/02 (2006.01) C07C 29/78 (2006.01)
B01D 61/36 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
C07C 31/08 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2011/077183

(22) 国际申请日: 2011 年 7 月 15 日 (15.07.2011)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

2010102359792 2010 年 7 月 19 日 (19.07.2010) CN

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 大连理工大学 (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国辽宁省大连甘井子区凌工路 2 号化工学院, Liaoning 116024 (CN)。

(72) 发明人; 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 王金渠 (WANG, Jin-qu) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号化工学院, Liaoning 116024 (CN)。 杨建华 (YANG, Jianhua) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号化工学院, Liaoning 116024 (CN)。 盛春光 (SHENG, Chunguang) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号化工学院, Liaoning 116024 (CN)。 周志辉 (ZHOU, Zhihui) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号化工学院, Liaoning 116024 (CN)。 陈赞 (CHEN, Zan) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号化工学院, Liaoning 116024 (CN)。 鲁金明 (LU,

Jinming) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号化工学院, Liaoning 116024 (CN)。 殷德宏 (YIN, Dehong) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号化工学院, Liaoning 116024 (CN)。 张艳 (ZHANG, Yan) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号化工学院, Liaoning 116024 (CN)。

(74) 代理人: 大连理工大学专利中心 (PATENT CENTER OF DUT); 中国辽宁省大连甘井子凌工路 2 号, Liaoning 116024 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

[见续页]

(54) Title: SYNTHESIS METHOD OF NAA ZEOLITE MOLECULAR SIEVE MEMBRANE ON MACROPORE CARRIER

(54) 发明名称: 一种在大孔载体上 NaA 沸石分子筛膜的合成方法

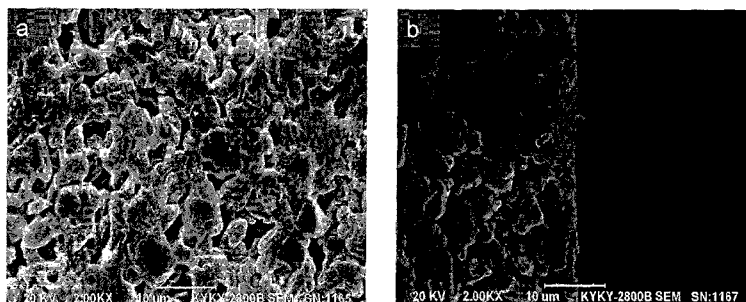


图 1 / Fig. 1

(57) Abstract: A synthesis method of NaA zeolite molecular sieve membrane on macropore carrier comprises coating a continuous and uniform crystal seed layer on the surface of the macropore carrier by using thermo-dipping and brush-coating method. The growth and separation performance of the synthesized membrane can be regulated with different grain sizes of the crystal seeds. A synthesis liquid is prepared according to the molar ratio of $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}=1-20:2-5:1:100-1000$. Dynamically hydrothermal crystallization is performed in a rotary oven to synthesize the NaA zeolite molecular sieve membrane with excellent separation performance. The synthesized NaA molecular sieve membrane has excellent separation performance, high reusability and suitability for large-scale application.

[见续页]

WO 2012/010069 A1



CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, **本国际公布:**
TG)。

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(57) 摘要:

一种在大孔载体上 NaA 沸石分子筛膜的合成方法,通过热浸渍-擦涂法在大孔载体表面上涂覆一连续均匀的晶种层,并通过晶种晶粒大小的不同,调控合成膜的生长及膜的分离性能。按照 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}=1-20:2-5:1:100-1000$ 摩尔比配制合成液,在旋转烘箱中进行动态水热晶化合成分离性能优异的 NaA 沸石分子筛膜。所合成的 NaA 分子筛膜分离性能优良、重复性高、适合规模化应用。

说明书

发明名称：一种在大孔载体上NaA沸石分子筛膜的合成方法

[1] 技术领域

[2] 本发明涉及一种沸石分子筛膜的合成方法，尤其是涉及在大孔载体上利用热浸渍法预涂晶种后制备性能优良的 NaA 沸石分子筛膜。

[3] 背景技术

[4] 渗透蒸发（PV）是近二十年迅速发展起来的一种膜分离技术，它利用二元或多元液体混合物中各组分在分离膜上的吸附（或溶解或筛分）及扩散性能的不同实现混合物的分离，由渗透蒸发的原理可知，渗透蒸发膜分离过程不受汽液平衡的限制，因此对于那些用传统分离手段难以处理的近沸、共沸物的分离具有独特的优越性。另外，对于混合物中某些微量组分的脱除，渗透蒸发更显示出高的分离效率，同时与传统的精馏、吸收、萃取等分离方法相比，渗透蒸发具有无法比拟的优点，如设备和操作简单、污染小、能耗低、分离效率高等优点。然而现在所用的渗透蒸发膜多为有机高分子膜，此类材料存在着化学稳定性、热稳定性和机械稳定性差的缺点，而且难以获得高的通量和选择性，从而使其应用领域受到了限制。

[5] 沸石分子膜是利用多孔材料作为载体，将沸石分子筛生长在其表面，它具有均一的孔径且孔径大小与分子尺寸相近、表面特性可调、耐高温，化学稳定性好，抗溶剂性和微生物腐蚀能力强，强度高耐磨损、易清洗等优良特性、使得其在高温，较大的压力梯度，以及处于具有一定强度的酸碱介质或生物侵蚀等苛刻的操作环境下使用，具有了得天独厚的优势。沸石分子筛膜成为最具潜力最有前途膜之一，其制备与应用研究成为膜科学与技术的研究热点和前沿。

[6] NaA 沸石分子筛膜是具有三维八元环孔道体系，结晶孔道直径为 $4.1\text{\AA} \times 4.1\text{\AA}$ ，组成中 Si/Al 比（指摩尔比）为 1:1，具有极强的亲水性，这些特性使其在广泛的浓度范围内对有机物脱水中表现了优异的理想的分子筛分选择性和极高的渗透通量，从而在分离有机溶剂混合物时，从 NaA 膜中透过的组分只有水，渗透通量是有机膜 1-2 两个数量级，这使 NaA 沸石膜在处理有机物脱水时，可以包

含共沸物在内的广泛的浓度区域进行高效分离，使其应用范围广阔，使产品的纯度能达到更高的需求。同样重要的是，由于分子筛本身固有的耐高温，化学稳定性好，抗溶剂性和微生物腐蚀能力强等优异的物理特性，NaA沸石膜可以用在高温，强溶剂，生物腐蚀性强等条件和环境下的操作。NaA沸石分子筛的这些优异特性是有机膜无可比拟的，使其在脱除各种有机物中的水及精制有机物中具有广泛应用。

[7] 发明内容

[8] 本发明要解决的技术问题是针对市场提供的大孔载体，通过提供一种新型的晶种涂覆方法即两步晶种法辅助的二次生长法，在大孔载体表面上制备了高性能、高重复性的NaA沸石分子筛膜，并将其应用于渗透蒸发脱除乙醇中的水。

[9] 将NaOH、NaAlO₂、硅溶胶和去离子水按顺序添加，并通过剧烈搅拌和陈化得到合成液，然后将处理好的载体管通过两步晶种法即首先用热浸渍法将NaA大晶种涂敷至载体表面，然后用提拉或旋转涂晶法将NaA小晶种涂敷到 α -Al₂O₃、不锈钢或莫来石等大孔载体上；或采用涂敷大晶种、不涂敷小晶种，而后通过二次修补合成法得到高性能NaA沸石分子筛膜。通过晶种晶粒大小的不同所起作用的不同，调控合成膜的生长及膜的分离性能，在旋转烘箱中进行动态水热晶化合成分离性能优异的NaA沸石分子筛膜。大晶种的晶粒大小比载体平均孔径稍小，该晶种起修饰大孔孔径减小载体孔径的作用，使NaA沸石能在载体表面形成一致密连续的NaA沸石膜，同时防止大量NaA沸石分子筛在载体孔内生成，导致膜的通量减小，同时起诱导NaA沸石分子筛生长的作用，小晶种则主要起诱导NaA沸石分子筛在载体表面生成一致密性和分离性能更佳的NaA沸石分子筛膜。用扫描电镜和XRD来表征制备的膜，用NaA膜渗透蒸发分离乙醇中的水来评价膜的分离性能。

[10] 本发明的技术方案如下：

[11] 将处理好的载体管通过两步晶种法即首先用热浸渍法将NaA大晶种涂敷至载体表面，然后用提拉或旋转涂晶法将NaA小晶种涂敷到 α -Al₂O₃、不锈钢或莫来石等大孔载体上；或采用涂敷大晶种、不涂敷小晶种，其它合成条件与同时涂敷大小晶种法的两步晶种法保持相同，而后通过二次修补合成法得到高性能

NaA 沸石分子筛膜； NaA 沸石 分子筛 膜按照如下方式制备： $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}=1:2.5-5:25-50:500-1000$ 摩尔比配制成合成液，利用水热合成 在大孔载体上 制得；合成温度为 $80-100^\circ\text{C}$ ，合成时间为 $3-6\text{h}$ ；对于存在 二次修补合成的情况，二次修补时晶化温度、晶化时间为 $90-100^\circ\text{C}$ 、 $2-4\text{h}$ ，其摩尔比配方为： $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}=1:2:2:100-150$ ，最终也可获得高性能的 NaA 沸石膜。制备好的 NaA 分子筛 膜用去离子水浸泡至中性，合成好的膜用去离子水反复冲洗至中性后自然晾干，也可以放入 $20-100^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 $6-24\text{h}$ 后保存待用。

[12] 其中载体管的孔尺寸可以介于 $0.1\mu\text{m}$ 到 $4\mu\text{m}$ ，孔隙率为 $30-50\%$ 。NaA 大晶种是指尺寸可以为 $1-3\mu\text{m}$ 的 NaA 沸石分子筛晶粒。NaA 小晶种是指尺寸可以为 $50-600\text{nm}$ 的 NaA 沸石分子筛晶粒。

[13] 所述热浸渍法是指把在温度为 $50-200^\circ\text{C}$ 的条件下预热过的载体管放入配制好的大晶种溶液中，浸渍时间为 $10-50\text{s}$ ，晶种液中晶种的浓度为 $2-10\text{wt.}\%$ ，将晶种涂敷至载体表面；该方法是利用载体管内热空气的急剧冷却形成负压，使晶种液中的晶种吸附到载体管的表面孔道中。

[14] 所合成 NaA 沸石分子筛膜渗透蒸发进行乙醇脱水时，在乙醇的浓度为 $50-99\text{wt.}\%$ 的范围内，分离性能优良、重复性高，适合规模化应用。

[15] 本发明的效果益处是：提供了一种晶种负载在大孔载体上的方法，并通过晶种的大小来调控 NaA 沸石膜的生长，克服了在大孔载体上不易成膜的难点，在国内市场上可得的膜的长度为 $5-120\text{cm}$ 的大孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等材质的载体表面上制备了致密连续高性能的 NaA 沸石膜，该膜渗透蒸发进行乙醇脱水时，在乙醇的浓度为 $50-99\text{wt.}\%$ 的范围内，分离性能优良、重复性高、适合规模化应用，具有重要的工业应用价值及实际意义。

[16] 附图说明

[17] 图 1 是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体管 SEM 图片的表面图 a 和截面图 b。

[18] 图 2 是合成的 NaA 膜的 SEM 图片的表面图 a 和截面图 b。

[19] 图 3 是合成的 NaA 膜的 SEM 图片的表面图 a 和截面图 b。

[20] 图 4 是合成的 NaA 膜的 XRD 图片。

[21] 图中：* 为载体管 Al_2O_3 特征峰。

[22] 图 5 是渗透蒸发流程图。

[23] 具体实施方式

[24] 实施例 1

[25] 步骤 1、载体管预处理

[26] 为 本发明实施例中所用载体管为南京工业大学提供的公称孔径为 $2-3\ \mu\text{m}$ ，孔隙率为 30-40% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管，或广东佛山陶瓷研究所或揭西顺利科技公司提供的公称孔径为 $2-3\ \mu\text{m}$ ，孔隙率为 30-40% 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管，管长为 80cm。

[27] 将载体管表面依次用 600# 与 800# 的防水砂纸进行打磨，直至载体表面光滑，然后分别用酸、碱超声震荡以清除载体孔内残留物，并用去离子水洗至中性后自然晾干，最后在 $150\ ^\circ\text{C}$ 温度下烘干备用。

[28] 步骤 2、载体晶种层的制备

[29] 1. (1) 采用热浸渍法，在处理好的载体管上涂敷大晶种：将自制的晶粒尺寸为 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 的 NaA 分子筛以 1K/min 的速度升温至 $550\ ^\circ\text{C}$ ，并保持 4h，以除去分子筛中有机模板剂，然后将其配置成 10% 的晶种水溶液，迅速将已经在 $180\ ^\circ\text{C}$ 温度下烘了 4h 的载体管浸渍到上述的晶种液中，浸渍时间为 20s，之后将涂有晶种的载体管放在 $50\sim 100\ ^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥，最后用脱脂棉轻轻擦除载体表面多余的分子筛。

[30] 1. (2) 利用提拉法对上述的载体管二次涂敷小晶种：将自制的小晶粒平均尺寸 400 nm 的 NaA 分子筛，同样以 1K/min 的速度升温至 $550\ ^\circ\text{C}$ ，并保持 4h，以除去分子筛中的模板剂，然后配制成 2% 的晶种水溶液，接着将涂完大晶种的载体管浸渍到该晶种液中，浸渍时间为 20s，最后将该载体放在 $50\sim 100\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥，以备合成之用。

[31] 步骤 3、NaA 沸石分子筛膜的制备

[32] 称取 1.9g 的 NaAlO_2 和 35.6g 的 NaOH 溶解于 156.5g 的去离子水中，待澄清后缓慢滴加 9.3g 硅溶胶 ($\text{SiO}_2\ \text{wt.}\% = 26.0$, $\text{Na}_2\text{O}\ \text{wt.}\% = 0.05$) 并充分搅拌直至变为澄清溶液，该溶液即为合成膜用的母液，其各组分组成为 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:5:50:1000$ 。之后，将涂有晶种的载体两端用聚四氟乙烯塞堵住两端垂直放进不锈钢反应釜中，并加入上述配置好的合成液，密封后将釜固定在 $80\ ^\circ\text{C}$ 旋转

烘箱中加热晶化 5h 后取出，冷却至室温，取出膜管并用去离子水洗涤至中性，烘干。烘干后的 NaA 沸石分子筛膜晶体结构和膜表面形貌经由 SEM 照片（附图 2）与 XRD（附图 4）分析得以证实，得到的 NaA 膜计为 M1。

[33] **实施例 2**

[34] 步骤 1、载体管预处理同实施例 1 中步骤 1。

[35] 步骤 2、载体晶种层的制备：本次只采用热浸渍-擦涂法将大晶种涂覆至载体表面，不涂覆小晶种。步骤同实施例 1 中步骤 2 中过程 (1)。

[36] 步骤 3、NaA 沸石分子筛膜的制备

[37] 同实施例 1 中步骤 3，得到的 NaA 膜为 M2，即为修补前 M2。由于只涂覆了大晶种，一步晶化合成的 NaA 沸石膜的分离选择性有待提高，为了进一步提高 NaA 沸石膜的分离性能，采用两步晶化合成。如上所述，第一步合成过程完全同于实施例 1 中步骤 3。而第二步合成则改变条件及配方，具体实施过程如下：在 200 ml 的烧杯中将 6.80 g NaAlO_2 和 2.072 g NaOH 充分溶解于 107.875 g 水中，强烈搅拌 1 h，再将 15.385 g 硅溶胶 (SiO_2 wt.% = 26.0 wt.%, Na_2O =0.05%) 缓慢加入到上面搅拌好的铝酸盐中，然后继续搅拌 3 h 制成白色乳状溶胶合成液，其各组分的组成为 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}=1:2:2:120$ 。将第一步合成的膜管两端用聚四氟乙烯塞子堵死并垂直放入不锈钢反应釜中，然后将上述合成液转移到晶化釜中，接着将釜固定到 100 °C 的旋转烘箱中，晶化一定时间后取出，冷却至室温，取出膜管并用去离子水洗涤至中性，烘干。烘干后的 NaA 沸石分子筛膜表面形貌经由 SEM 照片（附图 3）分析得以证实，得到的 NaA 膜为修补后的 M2。从图中可以看出第二步合成只是对第一不合成的膜存在的缺陷进行了修补。

[38] **实施例 3**

[39] 将处理好的 NaA 沸石分子筛膜安装到膜分离器中，两端用耐腐蚀的氟胶 O 型垫圈密封，分离原料液浓度为 50.0-99.0wt.% 的乙醇水溶液或异丙醇水溶液循环供至膜的壳层，膜的管侧抽真空。在温度为 70 °C 时，渗透侧的真空度为 200-400Pa 的条件下，测定膜的通量和分离系数。经气相色谱对原料组分、渗透组分和渗余组分进行分析，膜的通量是通过收集特定时间 10-60 分钟间经液氮

冷凝的渗透物测定其重量和渗透组分的组成而计算获得。膜的渗透汽化性能分别用渗透通量 J 及分离系数 α 表示。原料液和渗透液的组成用 Agilent 公司生产的 HP6890 + 型气相色谱进行分析，色谱柱 HP-5，固定相为苯甲基硅烷，柱长 30 m，内径 0.32 mm， H_2 为载气，使用热导检测。渗透通量 J 分离系数 α 按下式计算：

$$[40] \quad J = \frac{M}{A \Delta t}$$

(1)

$$[41] \quad \alpha_{ij} = \frac{Y_i/Y_j}{X_i/X_j}$$

(2)

[42] 其中， M 为经过一定时间 Δt (h)，膜的透过侧收集到的总重量 (kg)， A 为膜的有效面积 (m^2)， J 为膜的总渗透通量，组分的渗透通量由总渗透通量及其组成算出。 i 为组分水， j 为不易透过组分乙醇或异丙醇料侧和透过侧物质的质量百分比组成， α 为分离系数，表示膜的水对醇类分离系数。

[43] 对实施例 1 和实施例 2 合成的膜管分别进行乙醇/水体系或异丙醇/水体系渗透蒸发性能研究，其流程如图 3 所示，其中 (a) 磁力搅拌器 (b) 恒温油浴 (c) 膜管 (d) 膜组件 (e) 乙醇/水原料液 (f) 冷阱 (g) 液氮 (h) 硅真空管 (i) 真空缓冲瓶 (j) 铁架台 (k) 真空表 (l) 真空泵。对于乙醇或异丙醇质量分数为 90wt.% 的乙醇/水体系，操作温度为 70 °C，渗透侧的真空度为 200-400Pa 的条件下合成的 M1 和二次修补后膜 M2 的分离系数在 5000- ∞ 之间，渗透通量在 1.45-1.81kg/m²h。表现出良好的分离性能，具有重要的工业应用价值和实际意义。

[44] 表1 合成的NaA膜M1 渗透蒸发乙醇水溶液分离性能

[45]

[Table 1]

Concentration [wt.%]	Separation Temperature [°C]	Water Flux [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]	Separation factor $\alpha_{H_2O/EtOH}$ [-]
85.0	70	2.87	∞
90.0	70	1.81	46246
95.0	70	1.00	37886

[46] 表2 合成的NaA膜M1 渗透蒸发异丙醇水溶液分离性能

[47] [Table 2]

Concentration [wt.%]	Separation Temperature [°C]	Flux [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]	Separation factor $\alpha_{H_2O/IPA}$ [-]
85.0	70	2.15	∞
90.0	70	1.60	∞
95.0	70	0.88	10458

[48] 表3 合成的NaA膜M2渗透蒸发乙醇水溶液分离性能

[49] [Table 3]

Concentration [wt.%]	Separation Temperature [°C]	Flux [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]	Separation factor $\alpha_{H_2O/EtOH}$ [-]		
修补前					
90.0	70	2.18	200		
修补后					
90.0	70	1.45	5000		

权利要求书

[权利要求 1]

1、一种在大孔载体上 NaA 沸石分子筛膜的制备方法，其特征在于如下步骤，

(1) 将处理好的载体管利用两步晶种法预涂大小晶种得到高性能 NaA 沸石分子筛膜；或采用涂敷大晶种、不涂敷小晶种，而后通过二次修补合成法得到高性能 NaA 沸石分子筛膜；

(2) NaA 沸石分子筛膜按照如下方式制备： $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}=1:2.5-5:25-50:500-1000$ 摩尔比配制成合成液，利用水热合成在大孔载体上制得；NaA 沸石膜的晶化是在旋转烘箱中动态进行，温度为 $80-100^\circ\text{C}$ ，合成时间为 $3-6\text{h}$ ；

对于存在二次修补合成的情况，二次修补时晶化温度、晶化时间为 $90-100^\circ\text{C}$ 、 $2-4\text{h}$ ，其摩尔比配方分别为： $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}=1:2:2:100-150$ ；

(3) 制备好的 NaA 分子筛膜用去离子水浸泡至中性，干燥。

2. 按照权利要求1所述的制备方法，其特征在于载体管的孔尺寸介于 $0.1\ \mu\text{m}$ 到 $4\ \mu\text{m}$ ，孔隙率为30-50%。

3、按照权利要求1或2所述的制备方法，其特征在于 两步晶种法涂敷的NaA晶种尺寸不同，大晶种是尺寸为 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 的 NaA 沸石分子筛晶粒，小晶种是尺寸为 $50\sim 600\ \text{nm}$ 的 NaA 沸石分子筛晶粒。

4、按照权利要求1或2的制备方法，其特征在于 两步晶种法为热浸渍法，其浸渍用载体管的温度为 $50-200^\circ\text{C}$ ，浸渍时间为 $10-50\ \text{s}$ ，晶种液中晶种的浓度为 $2-10\ \text{wt.}\%$ 。

5、按照权利要求3的制备方法，其特征在于 两步晶种法为热浸渍法，其浸渍用载体管的温度为 $50-200^\circ\text{C}$ ，浸渍时间为 $10-50\ \text{s}$ ，晶种液中晶种的浓度为 $2-10\ \text{wt.}\%$ 。

6、按照权利要求 1 或 2 的制备方法，其特征在于 制备的 NaA 沸石膜渗透蒸发进行乙醇脱水时，在乙醇的浓度为 $50.0-99.0\text{wt.}\%$ 的

范围内，分离性能优良、重复性高，适合规模化应用。

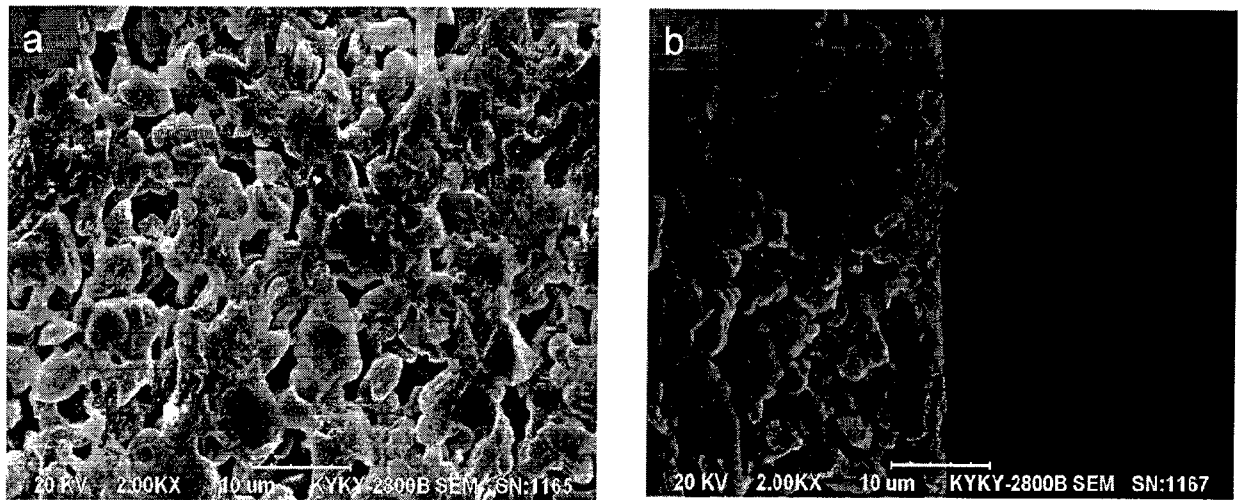


图 1

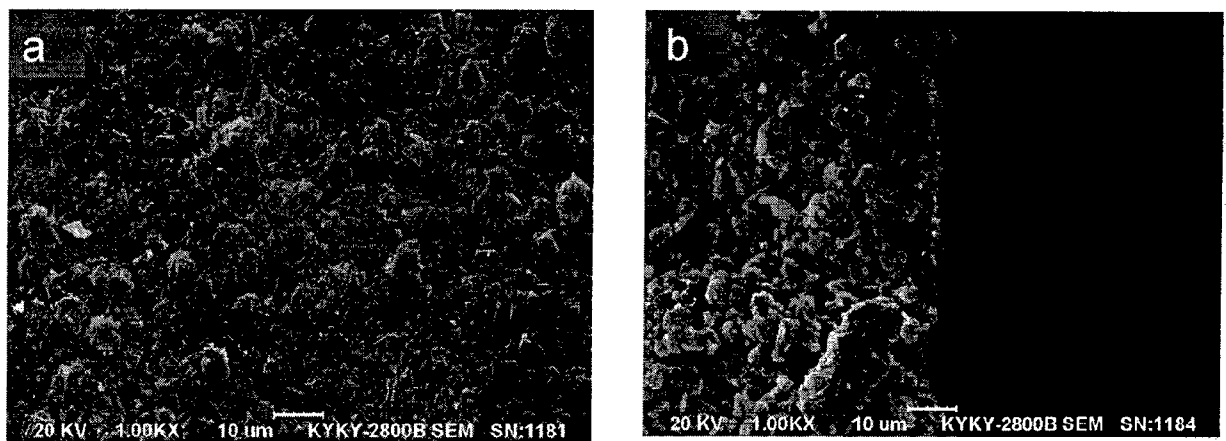


图 2

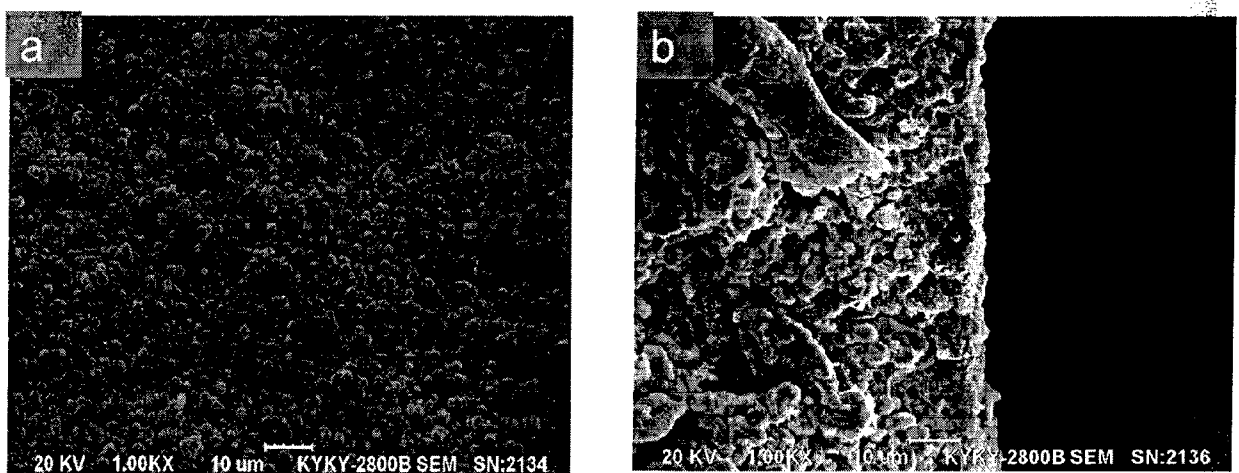


图 3

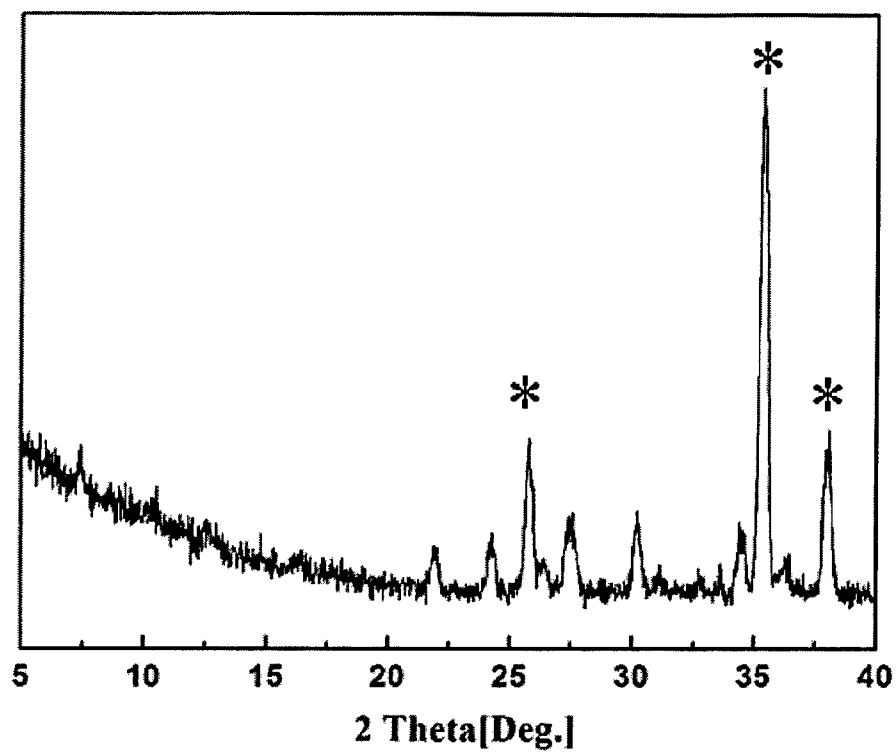


图 4

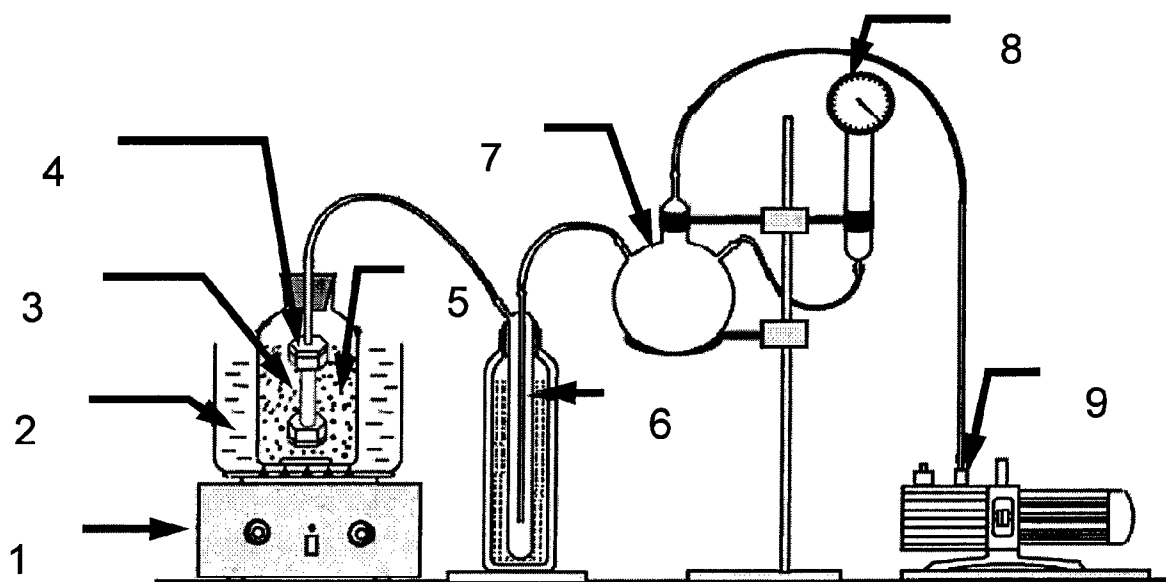


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2011/077183

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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: B01D; C07C

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 practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: NaA, supporter, carrier, zeolite, molecular sieve, membrane, crystal, seed, hydrothermal, crystallization, secondary growth, repair

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	CN101890306A (UNIV DALIAN TECHNOLOGY) 24 Nov. 2010(24.11.2010) claims 1-6, description, paragraphs [0006], [0007] and [0022]-[0037]	1-6
A	CN101721920A (UNIV DALIAN TECHNOLOGY) 09 Jun. 2010(09.06.2010) the whole document	1-6
A	CN101219346A (UNIV JIANGXI NORMAL) 16 Jul. 2008(16.07.2008) the whole document	1-6
A	CN101318108A (UNIV JILIN) 10 Dec. 2008(10.12.2008) the whole document	1-6
A	EP1157735A2 (INST ANGEWANDTE CHEM BERLIN-ADLERSHOF EV) 28 Nov. 2001(28.11.2001) the whole document	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 28 Sep. 2011(28.09.2011)	Date of mailing of the international search report 27 Oct. 2011(27.10.2011)
Name and mailing address of the ISA The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. (86-10)62019451	Authorized officer GUO, Yanhua Telephone No. (86-10)62084842

International application No.
PCT/CN2011/077183

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/077183

Continuation of: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER on the second sheet

B01D 71/02 (2006.01) i

B01D 61/36 (2006.01) i

C07C 31/08 (2006.01) i

C07C 29/78 (2006.01) i

B01D 67/00 (2006.01) i

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: B01D; C07C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 大连理工大学, 载体, NaA, 沸石, 分子筛, 膜, 晶种, 水热, 晶化, 二次生长, 修补, supporter, carrier, zeolite, molecular sieve, membrane, crystal, seed, hydrothermal, crystallization, secondary growth, repair

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
P, X	CN101890306A (大连理工大学) 24.11 月 2010(24.11.2010) 权利要求 1-6, 说明书中第[0006]、[0007]和[0022]-[0037]段	1-6
A	CN101721920A (大连理工大学) 09.6 月 2010(09.06.2010) 全文	1-6
A	CN101219346A (江西师范大学) 16.7 月 2008(16.07.2008) 全文	1-6
A	CN101318108A (吉林大学) 10.12 月 2008(10.12.2008) 全文	1-6
A	EP1157735A2 (INST ANGEWANDTE CHEM BERLIN-ADLERSHOF EV) 28.11 月 2001(28.11.2001) 全文	1-6



其余文件在 C 栏的续页中列出。



见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

28.9 月 2011(28.09.2011)

国际检索报告邮寄日期

27.10 月 2011 (27.10.2011)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

郭彦华

电话号码: (86-10) 62084842

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/077183

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101890306A	24.11.2010	无	
CN101721920A	09.06.2010	无	
CN101219346A	16.07.2008	无	
CN101318108A	10.12.2008	无	
EP1157735A2	28.11.2001	DE10027685A1	06.12.2001
		DE10027685B4	10.11.2005

续：第 2 页 A. 主题的分类

B01D 71/02 (2006.01) i

B01D 61/36 (2006.01) i

C07C 31/08 (2006.01) i

C07C 29/78 (2006.01) i

B01D 67/00 (2006.01) i