



(10) **DE 10 2020 117 510 A1** 2021.01.07

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2020 117 510.8**

(22) Anmeldetag: **02.07.2020**

(43) Offenlegungstag: **07.01.2021**

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

B01D 53/22 (2006.01)

B01J 20/18 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

10-2019-0079984 03.07.2019 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; Hong, Sung-Won, Seoul, KR**

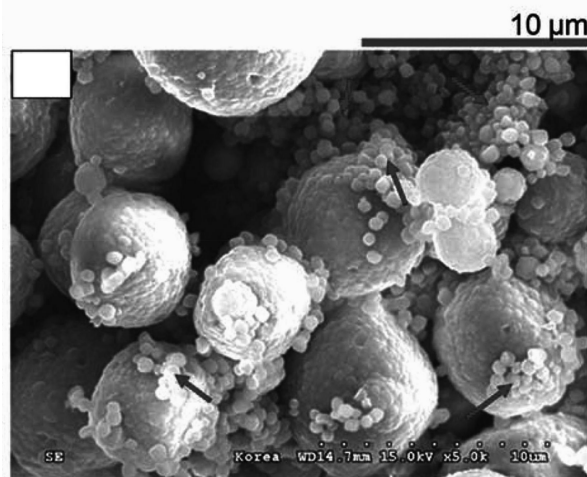
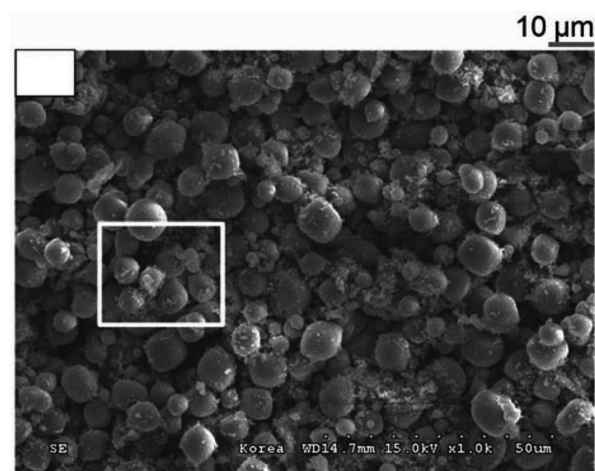
Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

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

CO₂-selektiven Membranen durch Steuerung des Kalzinierungsverfahrens einschließlich Rapid Thermal Processing und dadurch hergestellte Membran

(57) Zusammenfassung: Offenbart sind ein Verfahren zur Herstellung von kohlendioxidselektiven Trennmembranen durch Steuerung der Kalzinierungsbedingungen einschließlich Rapid Thermal Processing und dadurch hergestellte Trennmembranen. Insbesondere offenbart sind ein Verfahren zur Herstellung von kohlendioxidselektiven Trennmembranen, die die CO₂-Permselektivität verbessern können, insbesondere in Gegenwart von Wasser im Zufuhr gas eine ausgezeichnete CO₂-Permselektivität aufweisen, indem sie unter Verwendung von Rapid Thermal Processing die Größe von Fehlern in den Trennmembranen steuern, dadurch hergestellte Trennmembranen und ein Verfahren zum Auffangen und Entfernen von Kohlendioxid unter Verwendung der Trennmembranen.



Beschreibung

Fachgebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von kohlendioxidselektiven Trennmembranen durch Steuerung der Kalzinierungsbedingungen einschließlich Rapid Thermal Processing und auf dadurch hergestellte Trennmembranen. Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung von kohlendioxidselektiven Trennmembranen, die die CO₂-Permselectivität und Trennleistung verbessern, indem sie unter Verwendung von Rapid Thermal Processing die Größe von Fehlern in den Trennmembranen steuern, und auf dadurch hergestellte Membranen.

Stand der Technik

[0002] Das nach der Verbrennung erfolgende Abfangen von Kohlenstoff aus dem Rauchgasstrom von mit fossilem Brennstoff befeuerten Kraftwerken erfordert die effektive Abtrennung von CO₂ aus der Hauptrauchgaskomponente N₂ (J.A. Mason et al., *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3030-3040; J.D. Figueroa et al., *J. Greenh. Gas Control* 2 (2008) 9-20; P. Bollini et al., *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 15100-15120). Somit wird die CO₂-Abtrennung auf Membranbasis als Alternative zu dem herkömmlichen energieintensiven CO₂-Abfang auf Aminbasis angesehen (L. Zhao et al., *J. Membr. Sci.* 325 (2008) 284-294; T.C. Merkel et al., *J. Membr. Sci.* 359 (2010) 126-139; H.B. Zhai et al., *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 3006-3014). Insbesondere zeigen Zeolithe, wenn man sie passend auswählt, ausgezeichnete Molekularsiebwirkungen für die CO₂/N₂-Trennleistung (S. Himeno et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6989-6997; H. Kalipcilar et al., *Chem. Mater.* 14 (2002) 3458-3464; E. Kim et al., *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability* 5 (2017) 11246-11254). Weiterhin ist die Erhaltung der hohen Trennleistung in wasserhaltigen Zuströmen in hohem Maße wünschenswert (K. Adil et al., *A Benchmark Study for Evaluating Physical Adsorbents*, *Adv. Mater.* 29 (2017) 10), da ein zusätzliches Entfeuchtungsverfahren unvermeidlich die erforderliche Energiemenge erhöht (M.T. Snider et al., *Micropor. Mesopor. Mater.* 192 (2014) 3-7). Geeignete Zeolithe können direkt auf die CO₂-Trennung von CH₄ (einem größeren Molekül als N₂) angewendet werden, die eng mit der Biogas- und Erdgasveredelung assoziiert ist (B. Yuan et al., *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 5474-5480; Q. Sun et al., *Renew. Sust. Energ. Rev.* 51 (2015) 521-532; S. R. Venna et al., *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 76; P. Nugent et al., *Nature* 495 (2013) 80-84).

[0003] Unter den Zeolithen sind Zeolithe mit achteckigen Ringen (8MR) (maximale Porengröße 0,43 nm) (D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*, John Wiley & Sons, Inc., 1974) einschließlich Zeolithen des Chabazit(CHA)- und Decadodecasil-3R(DDR)-Typs in hohem Maße wünschenswert, um die geringe Größendifferenz zwischen CO₂ (0,33 nm) und N₂ (0,364 nm) zu unterscheiden (N. Kosinov et al., *J. Membr. Sci.* 499 (2016) 65-79). Trotz des hohen Potentials hängt die Synthese von Zeolithmembranen im Wesentlichen unvermeidlich von einem Versuch-und-Irrtum-Ansatz ab, der erhebliche Bemühungen vieler Forscher erfordert. Im Allgemeinen werden Zeolithtrennmembranen durch Keimwachstum und Hydrothermalsynthese synthetisiert. Nach der Ablagerung von Zeolithteilchen, die als Keime wirken, auf einem porösen Träger wird eine kontinuierliche Trennmembran durch eine Hydrothermalreaktion in einem Zeolith-Synthesesol erhalten. Obwohl das Verfahren des sekundären Wachstums ein zuverlässiges Syntheseverfahren ist, das verbreitet verwendet wird (Y.S. Lin et al., *Purif. Methods* 31 (2002) 229-379; M.A. Snyder et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* 46 (2007) 7560-7573), sind die resultierenden Zeolithtrennmembranen auch in Anbetracht des Erscheinungsbilds auf der Basis der SEM-Auflösung ständig fehlerhaft und weisen aufgrund des unselektiven und schwachen Wegs, der durch diese Fehler verursacht wird, häufig eine schlechte Trennleistung auf (E. Kim et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* 52 (2013) 5280-5284).

[0004] Tatsächlich zeigen SSZ-13-Membranen (Zeolith des CHA-Typs; 0,37 × 0,42 nm²) hohe CO₂/N₂-Trennleistungen. Zunächst berichteten Kalipcilar et al. über die Eignung von SSZ-13-Membranen für eine effektive CO₂/N₂-Trennung, wobei man bei ~30 °C einen maximalen CO₂/N₂-Trennfaktor (SF) von 10 erhält (H. Kalipcilar et al., *Chem. Mater.* 14 (2002) 3458-3464). Es sind jedoch mehrere in-situ-Syntheseschritte notwendig, um eine hohe CO₂/N₂-Trennleistung zu erreichen. In einer früheren Studie (N. Kosinov et al., *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability* 2 (2014) 13083-13092) zeigten auf α-Al₂O₃-Kapillarröhrchen gefertigte SSZ-13-Membranen eine bemerkenswerte CO₂/N₂-Trennleistung. Vorzugsweise führte die Anwesenheit von H₂O zu einer Erhöhung des CO₂/N₂-SF auf Kosten einer reduzierten CO₂-Durchlässigkeit. CHA-Zeolith kann auf CO₂/N₂, die aus der Rauchgas- und Biogasveredelung (CO₂/CH₄) ausgeleitet wurden, angewendet werden, und Rauchgas oder Biogas enthält immer 10 Vol.-% Wasser, wodurch eine zusätzliche Feuchtigkeitsentfernung während des Trennvorgangs erforderlich ist. Da der Trennvorgang zusätzliche Energie und Aufwand für die Feuchtigkeitsentfernung erfordert, ist es notwendig, eine Trennmembran zu entwi-

ckeln, die die Trennleistung des Separators aufrechterhält, ohne Feuchtigkeit aus dem Zustrom zu entfernen. Vor Kurzem zeigte sich, dass sekundäres Wachstum in einem Fluoridmedium effektiv ist, um Hochleistungs-zeolithmembranen des CHA-Typs zu erhalten, anscheinend durch Reduzieren der intrinsischen Fehler in der Zeolithstruktur (K. Kida et al., *Purif. Technol.* 197 (2018) 116-121; L. Yu et al., *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability* 6 (2018) 6847-6853). Insbesondere TMAdaF, das unter Verwendung einer Kombination aus dem herkömmlichen Strukturleitmittel (SDA) N,N,N-Trimethyl-1-adamantanammoniumhydroxid (TMAdaOH) und Fluorwasserstoffsäure (HF) synthetisiert wurde, ist entscheidend für die Synthese von CHA-Trennmembranen mit ausgezeichneter CO₂-Perm-selektivität und einem hohen molaren CO₂-Fluss ($\sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$) unter trockenen Bedingungen. Im Vergleich zu dem trockenen Zufuhr gas zeigten die CHA-Trennmembranen, wenn sie auch vermutlich hydrophob sind, mäßige CO₂/CH₄-SFs (~ 10 -20) in Bezug auf wasserdampfhaltiges Zufuhr gas (L. Yu et al., *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability* 6 (2018) 6847-6853). Silikatische SSZ-13-Trennmembranen sind immer noch wünschenswert, um im Vergleich zu dem feuchten Zufuhr gas eine hohe CO₂/N₂-Trennleistung aufrechtzuerhalten, da die Adsorption von Wasserdampf an der äußeren/inneren Membranoberfläche nicht ausgeprägt ist.

[0005] Obwohl es zuverlässiger ist als simultanes Wachstum, erfordert sekundäres Wachstum eine Optimierung, insbesondere in Bezug auf das große Hydrothermalwachstum für einen hohen Bedeckungsgrad der Keimschicht oder ausreichendes internes Wachstum der Keimteilchen. Was wesentlich ist, die frisch synthetisierten Membranen sind zwar scheinbar gut miteinander verwachsen, doch behalten sie häufig nicht die ursprüngliche Membrankontinuität bei, in erster Linie wegen der Notwendigkeit einer thermischen Aktivierung, d.h. Kalzinierung (R. Bedard et al., *Annual Reviews: Palo Alto*, 2018; Band 48, S. 83-110). Dementsprechend reduziert dies die Erfolgsrate des Membranbildungsvorgangs auf Basis des sekundären Wachstums. Die Trennleistung von Zeolithmembranen hängt stark von der Fehlerstruktur ab und wird dementsprechend durch die Kalzinierung der frisch synthetisierten Zeolithmembranen beeinflusst. Als Verfahren zur Optimierung der Fehlerstruktur erwies sich das Rapid Thermal Processing (RTP) im Gegensatz zur herkömmlichen langsamen Kalzinierung als effektiv zum Reduzieren der Fehler in Zeolithmembranen des MFI-Typs (J. Choi et al., *Science* 325 (2009) 590-593; T. Lee et al., *J. Membr. Sci.* 436 (2013) 79-89). Außerdem ist die kurze Verarbeitungszeit bei RTP ein weiterer Vorteil (M.C. Schillo et al., *J. Membr. Sci.* 362 (2010) 127-133; D.K. Wang et al., *J. Membr. Sci.* 456 (2014) 192-201). Die Verwendung von RTP vor der langsamen Kalzinierung (J. Choi et al., *Science* 325 (2009) 590-593) oder anstelle der langsamen Kalzinierung (W.C. Yoo et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* 49 (2010) 8699-8703) ermöglicht die reproduzierbare Herstellung von verschiedenen Mikrodefektstrukturen in Zeolithmembranen des MFI-Typs. Tatsächlich trägt der geringe Anteil von Fehlern (in der Größenordnung von $\sim 0,1$ -1%) in Zeolithmembranen erheblich zum endgültigen molaren Fluss eines gewünschten Moleküls bei (S. Hong et al., *Chem. Mater.* 30 (2018) 3346-3358; D. Korelskiy et al., *Materials for Energy and Sustainability* 5 (2017) 7295-7299; S. Karimi et al., *J. Membr. Sci.* 489 (2015) 270-274). Dies beweist die Wichtigkeit des Verständnisses der quantitativen Wirkung von Fehlern auf die endgültige Membranleistung und gewährleistet gleichzeitig ein zuverlässiges Verfahren zum Reduzieren und Steuern des Ausmaßes der Fehler (M. Lee et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 3946-3960). Obwohl sich in einer neueren Studie zeigte, dass eine RTP-behandelte SAPO-34-Trennmembran eine verbesserte CO₂-Permselectivität aufweist (M. Lee et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 3946-3960), erfordert ihre Fähigkeit, die hohe Leistung von wasserdampfhaltigem Zufuhr gas zu bewahren, eine nähere Untersuchung.

[0006] Daher fanden die Erfinder als Ergebnis großer Anstrengungen, diese Probleme zu lösen, heraus, dass die Größe von Fehlern reduziert werden kann und somit die CO₂-Permselectivität verbessert werden kann, wenn man Rapid Thermal Processing (RTP) für das Verfahren der Herstellung einer Zeolithtrennmembran verwendet, und insbesondere kann eine hohe CO₂-Permselectivität in Gegenwart von Feuchtigkeit im Zufuhr gas erhalten werden. Die vorliegende Erfindung wurde auf der Grundlage dieses Ergebnisses fertiggestellt.

Kurzbeschreibung der Erfindung

[0007] Daher wurde die vorliegende Erfindung im Hinblick auf die obigen Probleme gemacht, und es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, eine Trennmembran bereitzustellen, die sowohl unter trockenen als auch unter feuchten Bedingungen eine höhere CO₂-Permselectivität als herkömmliche Zeolithtrennmembranen aufweist, und ein Verfahren zu ihrer Herstellung anzugeben.

[0008] Es ist ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Abtrennung von CO₂ unter Verwendung der Trennmembran anzugeben.

[0009] Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung können die obigen und weitere Ziele erreicht werden durch die Angabe eines Verfahrens zur Herstellung einer CHA-Zeolithtrennmembran mit einer gesteuerten

Größe der Fehler, umfassend: (a) Hinzufügen eines Trägers, auf dem eine CHA-Teilchen-Keimschicht abgeschieden ist, zu einer Syntheselösung für Zeolithwachstum, die ein organische Struktur induzierendes Mittel sowie Si und Al als Rohstoffe enthält, und dann Durchführen einer Hydrothermalsynthese, (b) Durchführen einer schnellen Kalzinierung bei einer Temperatur von 700 bis 1200°C während 10 Sekunden bis 5 Minuten nach der Hydrothermalsynthese und (c) Durchführen einer Niedertemperaturkalzinierung durch Erhitzen auf eine niedrige Temperatur von 450 bis 550 °C.

[0010] Gemäß einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine nach dem Verfahren hergestellte CHA-Zeolithtrennmembran bereitgestellt.

[0011] Gemäß noch einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Abtrennung von CO₂ aus einem Gemisch, das CO₂ und ein Molekül, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus CH₄, N₂, O₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ und C₃H₈ besteht, enthält, unter Verwendung der CHA-Zeolithtrennmembran angegeben.

Figurenliste

[0012] 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. 1A zeigt SEM-Bilder in (a) niedriger und (b) hoher Vergrößerung, die SSZ-13-Teilchen einer Trennmembran gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigen, und **Fig. 1B** ist ein schematisches Diagramm, das eine RTP-Vorrichtung gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 2 zeigt (a) ein SEM-Draufsichtbild einer SSZ-13-Keimschicht, (b) ein SEM-Draufsichtbild von RC_L, (c) ein SEM-Querschnittsbild von RC_L und (d) die XRD-Muster von SSZ-13-Keimteilchen, der SSZ-13-Keimschicht und von RC_L, zusammen mit XRD-Mustern von Siliciumoxid-CHA-Zeolith gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

Fig. 3 zeigt SEM-Draufsichtsbilder von (a) C_H, (b) C_L, (c) RC_H und (d) RC_L gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

Fig. 4 zeigt XRD-Muster von C_H, C_L, RC_H und RC_L zusammen mit dem simulierten XRD-Muster von Siliciumoxid-CHA-Zeolithen gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

Fig. 5 zeigt SEM-Querschnittsbilder von (a) C_H, (b) C_L, (c) RC_H und (d) RC_L zusammen mit einer EDX-Analyse der Si- und Al-Zusammensetzungen, die entlang der gelben Linien gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erhalten wurden;

Fig. 6 zeigt Kontaktwinkel von Wassertropfen auf (a) C_H und (b) RC_L als Funktion der Zeit gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

Fig. 7 zeigt die Durchlässigkeiten für CO₂- und N₂-Gemische und entsprechende CO₂/N₂-SFs als Funktion der Temperatur in Bezug auf C_L und RC_H unter (a)&(c) trockenen (50:50 DRY) und (b)&(d) feuchten (50:50 WET) Bedingungen, (e) die Ergebnisse eines Langzeitstabilitätstests für die Trennleistung von RC_L bei 50°C unter feuchten Bedingungen (50:50 WET) während 3 Tagen und (f) die Durchlässigkeit für CO₂ und N₂ und die entsprechenden CO₂/N₂-SFs, die unter Rauchgasbedingungen (15:85 WET) gemessen und über RC_L simuliert wurden, gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

Fig. 8 zeigt Durchlässigkeiten für CO₂ und N₂ und entsprechende CO₂/N₂-SFs als Funktion der Temperatur in Bezug auf C_L und RC_H unter (a)&(c) trockenen (50:50 DRY) und (b)&(d) feuchten (50:50 WET) Bedingungen gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

Fig. 9 zeigt Durchlässigkeiten für CO₂ und CH₄ und entsprechende CO₂/CH₄-SFs als Funktion der Temperatur in Bezug auf C_L und RC_H unter (a)&(c) trockenen (50:50 DRY) und (b)&(d) feuchten (50:50 WET) Bedingungen gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

Fig. 10 zeigt die Langzeitstabilität und Durchlässigkeit für (a)-(b) binäre CO₂/N₂- und (c)-(d) CO₂/CH₄-Gemische in Bezug auf RC_L unter feuchten Bedingungen gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

Fig. 11 zeigt Querschnittsansichts- und Draufsicht-SEM-Bilder (1. Reihe) und FCOM-Bilder (2.-4. Reihe) von C_H (obere zwei Spalten) und RC_L (untere zwei Spalten) gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

Fig. 12 zeigt Querschnittsansichts- (1. Reihe) und Draufsicht-FCOM-Bilder (2.-4. Reihe) von C_H (links) und RC_L (rechts) gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

Fig. 13 zeigt Bilder, die dadurch erhalten wurden, dass man eine Bildverarbeitung mit den in **Fig. 11** und **Fig. 12** gezeigten FCOM-Bildern von (a1)-(a2) C_H und (b1)-(b2) RC_L gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung durchgeführt hat;

Fig. 14 zeigt die Porosität von Nichtzeolithteilen und Zeolithteilen und die Gesamtmenge von deren CO₂- und N₂-Durchlässigkeit in Bezug auf die SSZ-13-Trennmembran, wobei durch die Nachbehandlung von C_H und RC_L weniger Fehler erhalten wurden (S. Hong et al., Chem. Mater. 30 (2018) 3346-3358);

Fig. 15 zeigt quantitative Werte, die durch FCOM erhalten wurden, und die Größe von Fehlern von (a) C_H und (b) RC_L, die mit Hilfe von eindimensionaler Transmissionsmodellierung gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung geschätzt wurden, und (c) und (d) die Porosität von Fehlern von C_H und RC_L und den Anteil der Durchlässigkeit von Fehlern an der Gesamt-CO₂- und-N₂-Durchlässigkeit, je nach der geschätzten Größe des Fehlers gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung; und

Fig. 16 zeigt (a) einen CO₂/N₂-Trennfaktor vs. CO₂-Durchlässigkeit und (b) einen CO₂/CH₄-Trennfaktor vs. CO₂-Durchlässigkeit unter verschiedenen trockenen und feuchten Bedingungen in Bezug auf RC_L zusammen mit anderen Zeolithmembranen in der Literatur (NaY [X.H. Gu et al., Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 937-944], DDR [E. Kim et al., Materials for Energy and Sustainability 5 (2017) 11246-11254], durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) behandeltes CHA [E. Kim et al., Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 14828-14836] und SSZ-13 [N. Kosinov et al., Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability 2 (2014) 13083-13092; S. Hong et al., Chem. Mater. 30 (2018) 3346-3358]).

Bester Weg zur Durchführung der Erfindung

[0013] 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.

[0014] Es hat sich gezeigt, dass dann, wenn die Größe von Fehlern während des Vorgangs der Herstellung einer Zeolithtrennmembran unter Verwendung von Rapid Thermal Processing (RTP) reduziert wird, die CO₂-Permselektivität im Vergleich zu einer herkömmlichen Zeolithtrennmembran verbessert werden kann; insbesondere kann eine hohe CO₂-Permselektivität in Gegenwart von Feuchtigkeit im Zufuhr gas erhalten werden.

[0015] In einem Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung also ein Verfahren zur Herstellung einer CHA-Zeolithtrennmembran, bei der die Größe der Fehler gesteuert ist, umfassend: (a) Hinzufügen eines Trägers, auf dem eine CHA-Teilchen-Keimschicht abgeschieden ist, zu einer Syntheselösung für Zeolithwachstum, die ein organische Struktur induzierendes Mittel sowie Si und Al als Rohstoffe enthält, und dann Durchführen einer Hydrothermalsynthese, (b) Durchführen einer schnellen Kalzinierung bei einer Temperatur von 700 bis 1200 °C während 10 Sekunden bis 5 Minuten nach der Hydrothermalsynthese und (c) Durchführen einer Niedertemperaturkalzinierung durch Erhitzen auf eine niedrige Temperatur von 450 bis 550 °C.

[0016] In der vorliegenden Erfindung kann die Mikrostruktur einer fehlerhaften hydrophoben SSZ-13-Membran als Koordinator für eine effektive Gastrennung für die CO₂-Abtrennung durch ein Kalzinierungsverfahren auf der Basis von RTP angewendet werden.

[0017] Tatsächlich bewirkt das RTP im Unterschied zu einer herkömmlichen langsamen Kalzinierung eine Reduktion des Auftretens von Fehlern in SSZ-13-Trennmembranen. Daher kann die CO₂-Permselektivität der mit RTP behandelten SSZ-13-Trennmembran im Vergleich zu der langsam kalzinierten SSZ-13-Membran verbessert werden. Diese Verbesserung ist noch ausgeprägter, wenn im Zufuhr gas Wasserdampf vorhanden ist. Weiterhin wurde die Bildanalyse durch konfokale Fluoreszenzlichtmikroskopie-Bildgebung als Permeationsmodell ergänzt, um ein quantitatives Verständnis der experimentell eindringenden Menge der CO₂-Moleküle durchzuführen. Offensichtlich zeigte sich, dass eine Reduktion der Größe des Fehlers durch eine Kombination der RTP-behandelten SSZ-13-Membran, obwohl die langsam kalzinierte SSZ-13-Membran eine ähnliche Zahl von Fehlern enthält, entscheidend ist, um eine hohe Leistung zu erreichen.

[0018] Das Verfahren zur Herstellung einer CHA-Zeolithtrennmembran mit einer gesteuerten Größe der Fehler gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst die folgenden Schritte und kann unter Verwendung der in **Fig. 1B** gezeigten RTP-Ausrüstung gemäß der vorliegenden Erfindung durchgeführt werden:

(a) Hinzufügen eines Trägers, auf dem eine CHA-Teilchen-Keimschicht abgeschieden ist, zu einer Syntheselösung für Zeolithwachstum, die ein organische Struktur induzierendes Mittel sowie Si und Al als Rohstoffe enthält, und Durchführen einer Hydrothermalsynthese;

(b) Durchführen einer schnellen Kalzinierung bei einer Temperatur von 700 bis 1200°C während 10 Sekunden bis 5 Minuten nach der Hydrothermalsynthese; und

(c) Durchführen einer Niedertemperaturkalzinierung durch Erhitzen auf eine Temperatur von 450 bis 550 °C.

[0019] Das heißt, das Verfahren umfasst eine Hydrothermalsynthese, eine schnelle Kalzinierung und eine langsame Kalzinierung. In der vorliegenden Erfindung wird nach der Hydrothermalsynthese eine schnelle Kalzinierung bei einer Temperatur von 700 bis 1200 °C, vorzugsweise 1000 bis 1200 °C, während 10 Sekunden bis 5 Minuten, vorzugsweise 30 Sekunden bis 5 Minuten und besonders bevorzugt 1 Minute bis 1 Minute 30 Sekunden durchgeführt. Wenn eine schnelle Kalzinierung innerhalb der oben definierten Temperatur- und Zeitbereiche durchgeführt wird, gibt es die Wirkung, dass das Auftreten und die Größe von Fehlern reduziert werden.

[0020] In der vorliegenden Erfindung kann die Niedertemperaturkalzinierung von Schritt (c) eine langsame Kalzinierung sein, bei der mit einer Steigerungsrate von 0,1 bis 5 °C/min während 12 bis 100 Stunden erhitzt wird.

[0021] In der vorliegenden Erfindung kann das Stoffmengenverhältnis von Si/Al 5 bis 1000, vorzugsweise 10 bis 500 und am meisten bevorzugt 20 bis 200 betragen.

[0022] In der vorliegenden Erfindung kann der Träger wenigstens einen umfassen, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Aluminiumoxid, wie α -Aluminiumoxid oder γ -Aluminiumoxid, Polypropylen, Polyethylen, Polytetrafluorethylen, Polysulfon, Polyimid, Siliciumoxid, Glas, Mullit, Zirkoniumoxid, Titanoxid, Yttriumoxid, Ceroxid, Vanadiumoxid, Silicium, Edelstahl und Kohlenstoff besteht.

[0023] In der vorliegenden Erfindung kann das organische Strukturleitmittel eines oder mehrere umfassen, die aus der Gruppe ausgewählt sind, 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-Trimethyladamantylammoniumiodid), TEAOH (Tetraethylammoniumhydroxid), TEABr (Tetraethylammoniumbromid), TEAF (Tetraethylammoniumfluorid), TEACl (Tetraethylammoniumchlorid), TEAI (Tetraethylammoniumiodid) und Cyclohexylamin besteht.

[0024] In der vorliegenden Erfindung kann die Syntheselösung zum Zeolithwachstum aus einem Stoffmengenverhältnis von TMAdaOH:SiO₂:H₂O:Na₂O:Al₂O₃ von 1 bis 100:100:1000 bis 20000:0,5 bis 50:0 bis 10 bestehen.

[0025] In der vorliegenden Erfindung zeigt sich, dass die Fehlerstruktur der hydrophoben SSZ-13-Trennmembran mit Hilfe von RTP gesteuert werden kann. Insbesondere wurde die Fehlergröße effektiv reduziert. Im Vergleich zu der herkömmlichen kalzinierten SSZ-13-Trennmembran wies die RTP-behandelte SSZ-13-Trennmembran eine deutliche CO₂-Permselektivität für CO₂/N₂- und CO₂/CH₄-Gemische auf. Die maximalen SFs von CO₂/N₂ und CO₂/CH₄ bei 30°C betrugen 4,8 bzw. 22,2. Besonders bevorzugt wies die RTP-behandelte SSZ-13-Trennmembran unter feuchten Bedingungen einen maximalen verstärkten CO₂/N₂- (10,1) oder CO₂/CH₄-SF (43,7) bei 50°C (typische Temperatur von Rauchgas und Biogas-Abgas) auf. Man erkennt, dass die SSZ-13-Trennmembran trotz der Anwesenheit von Wasser im Zufuhr gas geeignet ist, eine hohe CO₂-Permselektivität zu erhalten, wenn die Fehlerstruktur in geeigneter Weise eingestellt wird, um die Verschlechterung der Trennleistung wegen des Fehlers zu senken.

[0026] In der vorliegenden Erfindung wurde bestätigt, dass die nach dem Verfahren hergestellte CHA-Zeolith-trennmembran durch die Temperatur oder den Druck des Abgases nicht beeinflusst wurde, aber unter wasserhaltigen Zufuhrbedingungen in der Lage war, eine höhere CO₂-Trennleistung zu erreichen und aufrechtzuhalten.

[0027] In einem anderen Aspekt stellt die vorliegende Erfindung eine nach dem Verfahren hergestellte CHA-Zeolithtrennmembran mit einem gesteuerten Fehler bereit.

[0028] Die nach dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellte CHA-Zeolithtrennmembran kann die Größe von Fehlern von 4 nm auf 2 nm reduzieren.

[0029] In einem anderen Aspekt gibt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Abtrennung von CO₂ aus einem Gemisch, das CO₂ und ein Molekül, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus CH₄, N₂, O₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ und C₃H₈ besteht, enthält, unter Verwendung der CHA-Zeolithtrennmembran an.

[0030] In der vorliegenden Erfindung kann die Trennung bei einer Temperatur von 30 bis 200°C unter trockenen Bedingungen und 30 bis 200°C unter feuchten Bedingungen durchgeführt werden.

[0031] In der vorliegenden Erfindung kann der CO₂/N₂-Trennfaktor des wasserhaltigen Abgases 10 bis 30 betragen, und der CO₂/CH₄-Trennfaktor zur Veredelung von wasserhaltigem Biogas kann 10 bis 80 betragen.

[0032] Bei der Verwendung der CHA-Zeolithtrennmembran gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst die Abtrennung von Kohlendioxid die Abtrennung, den Abfang und die Entfernung von Kohlendioxid.

[0033] Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung ausführlicher unter Bezugnahme auf Beispiele beschrieben. Der Fachmann wird sich jedoch darüber im Klaren sein, dass diese Beispiele nur zur Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung angegeben werden und nicht als den Umfang der vorliegenden Erfindung einschränkend anzusehen sind.

Beispiel

Produktionsbeispiel 1: Produktion einer CHA-Trennmembran

Synthese von Keimkristallen

[0034] SSZ-13-Zeolithteilchen wurden gemäß einem beschriebenen Verfahren synthetisiert (H. Kalipcilar et al., Chem. Mater. 14 (2002) 3458-3464). Insbesondere wurde N,N,N-Trimethyl-1-adamantanammoniumhydroxid (25 Gew.-% in Wasser, TMAOH, SACHEM, Inc.) zu deionisiertem (DI) Wasser gegeben. Dann wurden die angegebenen Mengen an Natriumhydroxid, Aluminiumhydroxid und pyrogener Kieselsäure (CAB-O-Sil® M-5, Cabot Corporation) zu dem Lösungsmittel gegeben. Die endgültige molekulare SiO₂:TMAOH:Al(OH)₃:NaOH:H₂O-Zusammensetzung des Synthesol betrug 100:20:5:20:4400. Das Synthesol wurde über Nacht bei Raumtemperatur in einer Schüttelmaschine (Lab Companion, SI-300R) gemischt. Anschließend wurde das Synthesol zu einer Teflonhülse in einem Autoklaven bewegt. Die Hydrothermalreaktion wurde 3 Tage lang bei 160°C durchgeführt, und das Ergebnis wurde in Leitungswasser getaucht. SSZ-13-Teilchen wurden aufgefangen, indem man Zentrifugieren und Waschen mit DI-Wasser fünfmal wiederholte. Die erhaltenen SSZ-13-Teilchen wurden 12 Stunden bei ~500°C mit einer Steigerungsrate von 1 °C/min unter einem Luftstrom von 200 ml/min kalziniert. Die Analyse durch induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) zeigt ein Si/Al-Verhältnis von ~17,5 in den SSZ-13-Teilchen an.

Keimschichtbildung

[0035] SSZ-13-Teilchen wurden mit Hilfe eines Tauchbeschichtungsverfahrens auf porösen α-Al₂O₃-Scheiben abgeschieden. Die Suspension wurde dadurch hergestellt, dass man die SSZ-13-Teilchen (ca. 0,05 g) zu Ethanol (40 ml) gab und anschließend 20 Minuten lang einer Ultraschallbehandlung unterzog. Wegen der ausgeprägten bimodalen Größenverteilung (etwa kleiner als 1 µm oder größer als 1 µm) der SSZ-13-Teilchen (**Fig. 1A**) wurde die Suspension 5 Minuten lang stehen gelassen, damit die größeren Teilchen auf den Boden des Behälters absinken konnten. Für die Abscheidung der Keimteilchen wurde die polierte Oberfläche einer α-Al₂O₃-Scheibe 30 Sekunden lang mit der Suspension in Kontakt gebracht, horizontal von der Lösung weg in eine vertikale Position gleiten gelassen und 30 Sekunden lang vertikal weitergetrocknet. Dieser Vorgang wurde viermal wiederholt. Die bekeimte α-Al₂O₃-Scheibe wurde 4 Stunden lang bei 450°C mit einer Steigerungsrate von 1 °C/min unter einem Luftstrom von 200 ml/min kalziniert.

SSZ -13-Schichtwachstum

[0036] Die kalzinierte Keimschicht wurde mit Hilfe des Verfahrens des sekundären Wachstums weiter zusammenwachsen gelassen, was eine endgültige molare SiO₂:Al(OH)₃:NaOH:TMAOH:H₂O-Zusammensetzung von 100:5:20:20:8800 ergab. Die Herstellung des Synthesols für das sekundäre Wachstum wurde im Einklang mit dem oben beschriebenen Verfahren durchgeführt. Das hergestellte Sol wurde zuerst in eine Teflon-

hülse gegossen, in der die mit kalziniertem SSZ-13 bekeimte α -Al₂O₃-Scheibe unter einem Winkel platziert worden war, wobei die Keimseite nach unten gewandt ist. Dann wurde hydrothermales Wachstum 3 Tage lang bei 160 °C durchgeführt. Schließlich wurde der Autoklav aus dem Ofen genommen und mit Leitungswasser abgeschreckt.

Rapid Thermal Processing der frisch synthetisierten SSZ-13-Schichten

[0037] Die frisch synthetisierten Schichten wurden weiterhin thermisch behandelt, um die Poren innerhalb der SSZ-13-Teilchen zu öffnen. In einem Versuch, die Mikrostruktur der SSZ-13-Trennmembranen abzustimmen, wurden die frisch synthetisierten Schichtproben einem RTP ausgesetzt, und anschließend erfolgte eine herkömmliche langsame Kalzinierung. Für das RTP wurde eine frisch synthetisierte Schicht in einem Vakuum in ein Quarzrohr gegeben, und der vorerhitzte Ofen (im Allgemeinen auf 1000 °C oder weniger) wurde schnell zu der Schicht bewegt, um ein RTP zu simulieren. Die RTP-behandelte Schicht wurde abkühlen gelassen. Ein schematisches Diagramm des RTP-Verfahrens ist in **Fig. 1B** gezeigt. Die RTP-behandelten SSZ-13-Trennmembranen wurden weiterhin langsam kalziniert durch (1) Erhitzen von Raumtemperatur auf 550 °C mit einer Steigerungsrate von 0,5 °C/min unter einem Luftstrom von 200 ml/min und dann Stehenlassen des Ergebnisses bei der entsprechenden Temperatur während 12 Stunden oder (2) Erhitzen von Raumtemperatur auf 450 °C mit einer Steigerungsrate von 0,2 °C/min und dann Stehenlassen des Ergebnisses bei der entsprechenden Temperatur während 40 Stunden. Die resultierenden Membranen werden als RC_H oder RC_L bezeichnet, wobei R und C RTP bzw. herkömmliche langsame Kalzinierung angeben, und H und L Temperaturen von 550 °C bzw. 450 °C angeben, die für die herkömmliche langsame Kalzinierung verwendet werden. In der Analyse gibt C in C_H oder C_L eine herkömmliche langsame Kalzinierung an.

Beispiel 1: Charakterisierung einer SSZ-13-Trennmembran

[0038] Röntgenbeugungsmuster (XRD) wurden unter Verwendung eines XRD 3003 (SEIFERT) in einer Theta/2-Theta-Konfiguration erhalten. Rasterelektronenmikroskopische (SEM) Bilder wurden unter Verwendung eines Feldemissionsrasterelektronenmikroskops (FE-SEM, Hitachi S-4300/S-4800) erfasst. Eine Pt-Beschichtung wurde unter Verwendung eines Ionenzerstäubers (Hitachi E-1030) aufgetragen. Eine energiedispersive Röntgenanalyse (EDX, Hitachi S-4800) wurde durchgeführt, um Informationen über die chemischen Gehalte entlang der Dicke der SSZ-13-Membran, d.h. von der Membranoberfläche zur Grenzfläche der Membran und des α -Al₂O₃-Trägers, zu erhalten. Um die Fehlerstruktur in den SSZ-13-Membranen sichtbar zu machen, wurde eine Analyse durch konfokale Fluoreszenzlichtmikroskopie (FCOM, Zeiss LSM-700) mit einem Feststofflaser (555 nm Wellenlänge) verwendet. Zu diesem Zweck wurde eine Membranprobe mit dem Fluorescein-Natriumsalz (C₂₀H₁₀Na₂O₅, Sigma-Aldrich (Produkt-Nr.: F6377)) gefärbt, wobei ein Farbstoffkontakter des Osmosetyps verwendet wurde. Ausführliche Informationen bezüglich des Moduls des Osmosetyps findet man in T. Lee et al., J. Membr. Sci. 436 (2013) 79-89. Das Konzept beinhaltet, dass die Farbstoffmoleküle einen Durchmesser von 1 nm oder mehr aufweisen (J. Choi et al., Science 325 (2009) 590-593), was kleiner als die Fehlergröße (≥ 1 nm), aber größer als die Zeolithpore (≤ 1 nm) ist, und selektiv in die Fehler in der Zeolithmembran eindringen können. In der vorliegenden Erfindung wurden die Membranen für eine intensive Untersuchung der Fehlerstruktur während unterschiedlicher Zeitdauern von 12, 24 und 60 Stunden gefärbt. Die resultierenden FCOM-Bilder wurden weiterhin verwendet, um die quantitativen Eigenschaften der Fehlerstruktur in den SSZ-13-Membranen über Bildverarbeitung und 1-D-Permeationsmodellierungsanalyse zu erhalten.

[0039] Der Wicke-Kallenbach-Modus wurde eingesetzt, um die Permeationsraten von CO₂ und N₂ (oder CH₄) zu messen. Der Gesamtdruck sowohl auf der Zufuhrseite als auch auf der Permeationsseite wurde auf 1 atm gehalten. Um die Wirkung von Wasserdampf auf die Membran zu untersuchen, wurde das Zufuhrgas angefeuchtet. Insbesondere betrugen die Partialdrücke von CO₂/N₂/H₂O (oder CO₂/CH₄/H₂O) in dieser Reihenfolge 48,5 kPa/48,5 kPa/3 kPa. CO₂/N₂ oder CO₂/CH₄ wurden der Membran mit einer Gesamtströmungsgeschwindigkeit von 100 ml·min⁻¹ auf trockener Basis zugeführt, und diese Gemische wurden durch die Membranprobe dringen gelassen. Das resultierende Permeat wurde durch He-Spülgas (100 ml·min⁻¹) transportiert und wurde mit Hilfe eines Gaschromatographie(GC)-Systems (YL 6100 für CO₂/N₂ und YL 6500 für CO₂/CH₄, Young Lin Instruments, Südkorea), das mit einer Füllkörpersäule (6 ft × 1/8" Porapak T für CO₂/N₂ und 30 m × 0,320 mm GS-GasPro für CO₂/CH₄) und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) für CO₂/N₂ und einem Pulsentladungsisolierungsdetektor (PDD) für CO₂/CH₄ ausgestattet war, prozessgekoppelt analysiert. Für eine zuverlässige Analyse wurden ca. 5 ml·min⁻¹ CH₄ für CO₂/N₂- und H₂ für CO₂/CH₄-Messungen zu dem durchgespülten Permeatgasstrom zugeleitet, bevor er das GC-System erreichte. Der Einfachheit halber wurden die molaren Zusammensetzungswerte für beide Trennungen unter trockenen und feuchten (3 kPa Wasserdampf) Bedingungen als (x:y DRY) bzw. (x:y WET) bezeichnet, wobei x und y die molaren Zusammensetzungen von CO₂ bzw. N₂ (oder CH₄) auf Trockenbasis angeben. Außerdem werden der Einfachheit halber die bei 30 °C

gemessenen Durchlässigkeiten für CO₂-Moleküle und die entsprechenden CO₂/N₂-SFs unter trockenen und feuchten Bedingungen als DRY oder WET CO₂-Durchlässigkeiten bzw. DRY oder WET CO₂/N₂-SFs bezeichnet. Weiterhin wurden Permeationsmessungen bei 50°C durchgeführt, während die relative Feuchtigkeit variiert wurde (0%, ~26%, ~60% und ~100%, entsprechend 0, 3, 7 bzw. 12 kPa), um die Wirkung des Wasserdampfgehalts auf die Trennleistung von RC_L zu beobachten. Weiterhin wurden Permeationstests bei einem Wasserdampfdruck von 12 kPa bei unterschiedlichen Temperaturen ((1) 3 Tage 50°C, (2) 2 Tage 200°C, (3) 3 Tage 50°C) zur Bestimmung der Langzeitstabilität von RC_L durchgeführt.

[0040] Fig. 2a zeigt, dass eine kontinuierliche Keimschicht wohlgeformt war. Fig. 2d zeigt eindeutig, dass die Keimschicht aus reinen SSZ-13-Teilchen bestand. Trotz der ausgeprägten bimodalen Größenverteilung der synthetisierten SSZ-13-Teilchen (Fig. 1A) erkennt man, dass auf der porösen α -Al₂O₃-Scheibe selektiv kleinere Teilchen abgeschieden wurden, die eine kontinuierliche Keimschicht bilden. Insbesondere hatten die Teilchen, die die Keimschicht bildeten, eine mittlere Größe von $0,40 \pm 0,13 \mu\text{m}$ (Tabelle 1).

Tabelle 1

Proben	Keimteilchengröße (µm)	Korngröße (µm)	DRY CO ₂ -Durchlässigkeiten × 10 ⁷ (mol·m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹) ^d	DRY CO ₂ /N ₂ -SF ^d	WET CO ₂ -Durchlässigkeiten × 10 ⁷ (mol·m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹) ^d	WET CO ₂ /N ₂ -SF ^d	Lit.
SSZ-13_P	0,27 ^a ± 0,11	2,94 ± 0,28	1,86	2,3	0,82	1,2	[1]
	0,59 ^b ± 0,23						
SSZ-13_G	0,39 ± 0,16	N/A ^c	1,43	4,6	0,37	10	[2]
C_H	0,40 ± 0,13	4,89 ± 1,76	2,94	2,9	0,98	1,3	vorliegende Erfindung
RC_L		4,62 ± 1,15	1,54	4,8	0,53	8,3	vorliegende Erfindung
Literatur 1. J.A. Mason et al., Energy Environ. Sci. 4 (2011) 3030-3040.							
Literatur 2. J.D. Figueroa et al., Int. J. Greenh. Gas Control 2 (2008) 9-20.							
^a Teilchengröße in der kürzesten Abmessung wurde gemessen.							
^b Teilchengröße in der längsten Abmessung wurde gemessen.							
^c Die Körner waren für die Schätzung von Korngrößen nicht klar genug definiert.							
^d Diese Leistungswerte wurden in Bezug auf das äquimolare binäre CO ₂ /N ₂ -Gemisch bei 30 °C erhalten.							

[0041] Anschließend führte das hydrothermale Wachstum der Keimschicht zur erfolgreichen Bildung von kontinuierlichen SSZ-13-Membranen (Fig. 2b-d und Fig. 3-4). Obwohl vier verschiedene Wärmebehandlungen auf dieselbe Art von frisch synthetisierter SSZ-13-Schicht angewendet wurden, waren die resultierenden Draufsicht-SEM-Bilder bei SEM-Auflösung nicht voneinander unterscheidbar (Fig. 2b-c und Fig. 3). Die Membranähnlichkeit ist auch anhand ihrer vergleichbaren XRD-Muster zu erkennen (Fig. 2d und Fig. 4). Von der Membranreihe, die in der vorliegenden Erfindung in Betracht gezogen wird, sind die Ergebnisse für RC_L in Fig. 2b-d gezeigt. Die in Fig. 2a gezeigte SSZ-13-Keimschicht war gut zusammengewachsen und hatte eine endgültige Dicke von ca. 3 μm . Das entsprechende XRD-Muster in Fig. 2d weist auf eine zufällige Orientierung von RC_L hin, wie es für die anderen Membranen beobachtet wurde (Fig. 4). Außerdem bestätigen die EDX-Analysen aller vier Membranproben die ähnlichen chemischen Zusammensetzungen entlang der Membrandicke (Fig. 5). Insbesondere nahm der Al-Gehalt von der Membranoberfläche zur Grenzfläche der Membran und der α -Al₂O₃-Scheibe monoton zu, während der Gehalt an Si-Atomen durch die gesamte Schichtdicke fast konstant war. Dieser Trend stand im Einklang mit den chemischen Profilen von SSZ-13-Membranen, die unter Verwendung eines Synthesevorläufers mit einem nominellen Si/Al-Verhältnis von ca. 20 gefertigt wurden (E. Kim et al., Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 14828-14836). Ein geringfügiger Unterschied zwischen der SSZ-13-Membran und der Membran der früheren Studie, die von den Erfindern durchgeführt wurde (E. Kim et al.,

Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 14828-14836), war die Verwendung der plättchenartigen CHA-Teilchen als Bestandteil der Keimschicht.

[0042] Weiterhin wurde der Kontaktwinkel gemessen, indem man Wassertropfchen auf die Oberfläche der Membran tropfen ließ, um die Hydrophobie von C_H und RC_L zu bewerten. **Fig. 6** zeigt eindeutig, dass selbst Membranen, die unmittelbar nach derselben Synthese erhalten wurden, nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen unterschiedliche Trennmembranmerkmale aufweisen (erster Kontaktwinkel: 80° für RC_L und 24° für C_H). Insbesondere kann RC_L als hydrophob gelten und erwies sich als vergleichbar mit der SSZ-13-Membran, die in einer früheren Studie von den Erfindern mit einem Synthesevorläufer mit einem nominellen Si/Al-Verhältnis von ca. 100 synthetisiert wurde (Q. Sun et al., *Renew. Sust. Energ. Rev.* 51 (2015) 521-532). Weiterhin werden Wassertropfen, wenn sie von oben auf C_H tropfen gelassen werden, allesamt nach 2 Minuten von der Trennmembran aufgesogen, was bedeutet, dass eine merkliche Menge an Fehlern in C_H vorhanden ist. Dagegen breiten sich die Tröpfchen zwar allmählich über die Oberfläche aus, bleiben aber nach 5 Minuten noch auf der Oberfläche. Dies ist ein starker Beleg dafür, dass RC_L weniger Fehler aufweist als C_H.

Beispiel 2: Eigenschaften der Permeation durch SSZ-13-Membranen

[0043] Alle vier Membranen, die ähnliche Membraneigenschaften aufweisen, wurden weiter getestet, um ihre Trennleistung in Bezug auf äquimolare binäre CO₂/N₂-Gemische sowohl unter trockenen als auch feuchten Bedingungen zu bewerten (**Fig. 7a-d** und **Fig. 8**). Zuerst zeigte keine der beiden herkömmlicherweise kalzierten SSZ-13-Membranen (C_H in **Fig. 7a** und C_L in **Fig. 8a**) gute CO₂-Permselectivitäten, und sie hatten maximale CO₂/N₂-SFs bei 30°C von ca. 2,9 bzw. ca. 4,4. Tatsächlich zeigten die in der früheren Studie von den Erfindern mit einem Synthesevorläufer mit einem Si/Al-Verhältnis von 20 synthetisierten CHA-Membranen (D. Korelskiy et al., *Materials für Energy und Sustainability* 3 (2015) 12500-12506) eine sehr schlechte Leistung, was auf die Bedeutung der Wahl eines geeigneten Si/Al-Verhältnisses hinweist. Interessanterweise zeigte keine der beiden Membranen eine Verbesserung der Trennleistung im feuchten Zustrom; die maximalen CO₂/N₂-SFs von C_H (**Fig. 7b**) und C_L (**Fig. 8b**) betrugen ca. 1,8 bzw. ca. 3,6. Diese maximalen CO₂/N₂-SFs wurden sowohl bei C_H als auch C_L bei ca. 75 °C beobachtet, da der mitzugeführte Wasserdampf, der die Adsorption und Diffusion von CO₂ in komplizierter Weise behindern kann, die Durchlässigkeit für CO₂ im Vergleich zu den niederen Temperaturen 30°C und 50°C leicht senkte. Dennoch lässt dieses Ergebnis die Anwesenheit von ausgeprägten nichtzeolithischen Regionen, d.h. Fehler sowohl bei C_H als auch C_L, vermuten, und dementsprechend konnte die einfache Veränderung der Kalzinierungstemperatur auf 450 oder 550°C die negativen Wirkungen der Fehler auf die Trennleistung nicht wettmachen. Insbesondere wurde die CO₂-Durchlässigkeit erheblich gesenkt, anscheinend wegen der hemmenden Wirkung der adsorbierten Wassermoleküle. Dagegen nahm die N₂-Durchlässigkeit nicht so viel ab, anscheinend weil die N₂-Moleküle nur schwach an den SSZ-13-Membranen adsorbiert wurden (äußere und innere Oberfläche), so dass die zusätzliche Adsorption von Wassermolekülen den Transport von N₂ in der fehlerhaften Membran nicht vereitelte (E. Kim et al., *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 14828-14836).

[0044] Dagegen zeigten RTP-behandelte SSZ-13-Membranen (RC_L in **Fig. 7c** und RC_H in **Fig. 8c**) einige Verbesserung in den CO₂-Permselectivitäten unter trockenen Bedingungen. Insbesondere betrugen die entsprechenden maximalen CO₂/N₂-SFs bei 30°C ca. 4,8 ± 0,8 für RC_L und ca. 4,4 ± 0,5 für RC_H, was etwas höher war als bei den Gegenstücken, die bei denselben Temperaturen kalziniert wurden (ca. 4,4 ± 1,7 für C_L und ca. 2,9 ± 0,4 für C_H). Dies weist darauf hin, dass RTP die Fehlerstruktur der RTP-behandelten SSZ-13-Membran veränderte, was anscheinend den Grad der Fehler reduziert. Insbesondere zeigten beide RTP-behandelten Membranen stark verbesserte maximale CO₂/N₂-SFs von ca. 10,1 ± 2,0 für RC_L und ca. 7,9 ± 1,9 für RC_H bei 50°C unter feuchten Bedingungen (**Fig. 7d** und **Fig. 8d**), während die gemessenen CO₂/N₂-SFs bei derselben Temperatur ca. 3,5 für C_L und ca. 1,6 für C_H betrugen (**Fig. 8b** und **Fig. 7b**). Interessanterweise wurde der maximale CO₂/N₂-SF in diesem Fall bei 50°C und nicht bei 30°C beobachtet, da die CO₂-Durchlässigkeit bei 30°C erheblich gesenkt war, wobei die Adsorption von Wassermolekülen an und in den SSZ-13-Zeolithen so stark war, dass die entsprechende Hemmung des Transports von CO₂-Molekülen ausgeprägt war. Diese Temperaturverschiebung in dem maximalen CO₂/N₂-SF zwischen trockenen und feuchten Bedingungen ist ähnlich derjenigen, die in einer früheren Studie von den Erfindern für die leistungsfähige SSZ-13 Membran beobachtet wurde (E. Kim et al., *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 14828-14836). In dieser Hinsicht ist dies das erste Mal, dass RTP auf SSZ-13-Membranen angewendet wurde, um ihre Trennleistung zu verbessern.

[0045] Einer der Vorteile von anorganischen Zeolithen ist ihre Robustheit, und diese ist eine Voraussetzung für eine zuverlässige langfristige Anwendung (N. Kosinov et al., *J. Membr. Sci.* 499 (2016) 65-79; B. Zhu et al., *J. Membr. Sci.* 453 (2014) 126-135; H.B. Wang et al., *J. Membr. Sci.* 450 (2014) 425-432). Somit wurde RC_L, das die beste Leistung in Bezug auf den feuchten Zustrom zeigte (**Fig. 7d**), 3 Tage lang bei 50 °C

unter feuchten Bedingungen weitergetestet, um seine Eignung für die langfristige Verwendung zu bewerten (**Fig. 7e**). Wie erwartet, wies RC_L eine stetige CO₂-Permselektivität auf, was seine Eignung für die praktische Anwendung bewies. Außerdem wurde die Leistung von RC_L in Bezug auf einen realistischeren Zustrom (15:85 WET) bewertet, der so gewählt wurde, dass er den von einem Kohlekraftwerk emittierten Rauchgasstrom nachbildete (**Fig. 7f**). Bemerkenswerterweise war die Leistung von **Fig. 7f** fast identisch mit der bezüglich des Zustromgases von 50:50 WET von **Fig. 7d**. Diese lineare Reaktion auf die Änderung des CO₂-Partialdrucks kann dem fast linearen Adsorptionsverhalten von CO₂ in SSZ-13-Zeolithen zugeschrieben werden (E. Kim et al., Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 14828-14836). Außerdem zeigen lineare Ergebnisse der RTP-behandelten SSTP-13-Membranen mit CO₂-Permselektivität, dass die Membranen für die CO₂-Abtrennung in verschiedenen Gebieten, wie denen von Rauchgasen (ca. 3-4 Vol-% CO₂) aus Erdgas (R.W. Baker et al., Int. J. Greenh. Gas Control 66 (2017) 35-47; R. L. Siegelman et al., Energy Environ. Sci. (2019) Advance Article, 10.1039/C9EE00505F) oder Abgas (ca. 20-40 Vol.-% CO₂) aus der Stahl- und Zementindustrie (R.W. Baker et al., Ind. Eng. Chem. Res. 57 (2018) 15963-15970; X.Z. He, Energy Sustain. Soc. 8 (2018) 14), geeignet sind.

[0046] Zusammen mit dem CO₂/N₂-Gemisch wurde RC_L weiterhin bezüglich seiner Fähigkeit bewertet, CO₂ unter trockenen und feuchten Bedingungen von CH₄ abzutrennen (**Fig. 9**). Da RC_L unter trockenen Bedingungen nur eine mäßige CO₂/N₂-Trennleistung zeigte (maximaler CO₂/N₂-SF von 4,8) (**Fig. 7c**), zeigte es auch eine mäßige CO₂/CH₄-Trennleistung; der maximale CO₂/CH₄-SF bei 30°C betrug ca. 19,4 ± 4,6. Außerdem wurde festgestellt, dass der maximale CO₂/CH₄-SF, der wünschenswerterweise bei 50°C beobachtet wurde (einer typischen Temperatur eines Biogas-Abgases), unter feuchten Bedingungen stark verbessert war; d.h. ein CO₂/CH₄-SF von ca. 19,4 ± 4,5 unter trockenen Bedingungen vs. ca. 43,7 ± 5,1 unter feuchten Bedingungen. Anscheinend wurde der Transport des größeren CH₄-Moleküls durch die adsorbierten Wassermoleküle signifikant gehemmt.

[0047] Außerdem wurde sowohl in CO₂/N₂- als auch in CO₂/CH₄-Trennverfahren bewertet, wie RC_L auf verschiedene Mengen Wasserdampf reagierte (**Fig. 10a** und **Fig. 10c**). Zu diesem Zweck wurde der Dampfdruck von H₂O in dem Zufuhr gas bei 50°C (repräsentative Temperatur sowohl für Rauchgas als auch für Biogas) von 3 auf 7 bis 12 kPa erhöht. Obwohl die CO₂-Durchlässigkeit in beiden Fällen mit zunehmendem Wasserdampfdruck abnahm, war der Grad der Reduktion der Durchlässigkeit bei den langsam durchdringenden Komponenten N₂ und CH₄ ausgeprägt, was zu einer monotonen Zunahme der CO₂-Permselektivität mit zunehmendem Wasserdampfdruck führte. Interessanterweise war der Trend der reduzierten CO₂-Durchlässigkeit ähnlich wie bei einer hydrophoben CHA-Membran (mit einem Anfangswasserkontaktwinkel von 80°), der früher von den Erfindern untersucht wurde (M. Lee et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 11 (2019) 3946-3960). Weiterhin wurde die hohe Trennleistung von RC_L bei einem Sättigungswasserdampfdruck von 12 kPa bei 50°C gut aufrechterhalten (**Fig. 10b** und **Fig. 10d**). Selbst nachdem RC_L 2 Tage lang einer viel höheren Temperatur von 200°C ausgesetzt worden war, behielt es seine ursprüngliche CO₂-Permselektivität weitere 3 Tage lang bei 50°C für die Trennung sowohl von CO₂/N₂ als auch von CO₂/CH₄ bei (**Fig. 10b** und **Fig. 10d**). Dies weist stark auf die Robustheit von SSZ-13-Membranen bezüglich Kohlenstoffabgangsvorgängen wegen der hohen chemischen und thermischen Stabilität von anorganischen Zeolithmembranen hin (D. Korelskiy et al., Materials für Energy und Sustainability 3 (2015) 12500-12506).

Beispiel 3: Untersuchung der Fehlerstruktur durch FCOM

[0048] Neben den CO₂-Permselektivitäten aller vier Membranproben wurden die nichtzeolithische Struktur und Fehlerstruktur dieser Proben näher untersucht, um den ausgeprägten Unterschied in der CO₂-Trennleistung zu verstehen. Zu diesem Zweck wurden unter den vier Proben C_H und RC_L ausgewählt, die unter feuchten Bedingungen die schlechteste (**Fig. 7b**) bzw. die beste (**Fig. 7d**) CO₂/N₂-Trennleistung zeigten. **Fig. 11** zeigt die FCOM-Bilder von C_H und RC_L, die nach unterschiedlichen Färbedauern von 12, 24 und 60 Stunden erhalten wurden. Zum Vergleich sind Querschnitts- und Draufsicht-SEM-Bilder zusammen gezeigt. Zuerst wies C_H, das eine sehr geringe CO₂-Permselektivität mit einem maximalen CO₂/N₂-SF von 2,9 zeigte (**Fig. 7a**), miteinander verbundene Risse auf, nachdem es 12 Stunden lang gefärbt wurde, und diese Risse verliefen hinunter bis zur Grenzfläche der SSZ-13-Membran und der α-Al₂O₃-Scheibe (**Fig. 11a2-b2**), wie es in **Fig. 11a2-a4** durch die gelben Pfeile angezeigt wird. Die Rissmerkmale, die nach 12 h Färben beobachtet wurden, wurden bis zu 60 h Färben gut erhalten; insbesondere waren die Risse, die sich hinunter bis zur Grenzfläche ausbreiteten, leicht zu beobachten, wie es durch die gelben Pfeile angezeigt wird. Außer den FCOM-Bildern sind in den Querschnitts-FCOM-Bildern in **Fig. 11** die eingefügten Bilder des Färbeprozesses gezeigt und lieferten weitere Informationen bezüglich der Fehler. Trotz der ähnlichen Rissmerkmale von C_H bis zu 60 Stunden zeigten die Bilder, dass die Farbstoffmoleküle Zugang zu mehr Fehlern hatten und nach 24 Stunden sogar durch die Fehler hindurch bis zur Permeatseite drangen.

[0049] Dagegen zeigte RC_L nach 12 h Färben keine eindeutigen Risse (**Fig. 11c2-d2**), obwohl schwache dünne Risse sichtbar waren. Färben über 24 Stunden zeigte die Rissmerkmale deutlicher. Diese Risse, wenn auch nicht ausgeprägt, breiteten sich bis hinunter zur Grenzfläche aus, wie in **Fig. 11c3** durch den gelben Pfeil angezeigt wird. Nach 60 Stunden Färben wurden die Risse in RC_L schließlich sichtbar, wie in **Fig. 11c4-d4** gezeigt ist, und in **Fig. 11a4-b4** waren die Risse mit denen in C_H vergleichbar. Dennoch bestätigt das eingefügte Bild in **Fig. 11c4**, dass erhebliche Mengen der Farbstoffmoleküle in RC_L nicht durch die Fehler traten, da das Wasser auf der unteren Permeatseite klar blieb. Dies deutet darauf hin, dass der Grad der Fehler in RC_L geringer war als in C_H.

[0050] Durch die FCOM-Technik wurde der deutliche Unterschied in den Fehlerstrukturen der C_H- und RC_L-Membran sichtbar (**Fig. 11**). Insbesondere weisen die kinetischen FCOM-Messungen, die nach Trocknen während unterschiedlicher Zeitdauern erhalten wurden, darauf hin, dass RC_L und C_H eine ähnliche Anzahl von Fehlern aufweisen, aber die Größe der Fehler in C_H war viel größer als in RC_L. Dementsprechend zeigte RC_L eine bessere CO₂/N₂-Trennleistung; der maximale CO₂/N₂-SF betrug 4,8 (**Fig. 7c**) vs. 2,9 für C_H (**Fig. 7a**). Ein solcher Unterschied in den Defektstrukturen spiegelte sich in der beträchtlichen Diskrepanz in den CO₂/N₂-Trennleistungen von C_H und RC_L in Bezug auf das feuchte Zufuhrgas wider (**Fig. 7b** und **Fig. 7d**). Anscheinend waren die Fehleroberflächen in RC_L mit physisorbierten Wassermolekülen bedeckt, und somit wurde die intrinsische Rolle der SSZ-13-Membran wiederhergestellt (M.J. Diaz-Cabanias et al., Chem. Commun. (1998) 1881-1882; S. Hong et al., Chem. Mater. 30 (2018) 3346-3358). Tatsächlich ist die Hydrophobie von RC_L, das einen Anfangswasserkontaktwinkel von 80° aufwies, wünschenswert, um hohe CO₂-Permselektivitäten zu gewährleisten, anscheinend über eine effektive Fehlerblockierung durch adsorbierte Wassermoleküle. Dagegen war die Fehlergröße von C_H für die Physisorption von Wassermolekülen in dieser Weise zu groß, um eine günstige CO₂-Trennleistung zu erreichen.

Beispiel 4: Quantitatives Verständnis der Wirkung von Fehlern auf die CO₂/N₂-Trennleistung

[0051] Der Grad der Fehler wurde weiter quantifiziert, indem man eine Bildverarbeitung an den FCOM-Bildern von C_H und RC_L durchführte, die in **Fig. 11** und **Fig. 12** gezeigt ist. Diese Analyse ist nützlich, um die Beiträge des zeolithischen Teils und des fehlerhaften Teils der endgültigen Permeationsrate von CO₂-Molekülen, die in **Fig. 7A** und **Fig. 7C** gezeigt ist, zu trennen. Insbesondere wurden die extrahierten quantitativen Eigenschaften (hauptsächlich der Flächenanteil und die Schlängelung) der Fehlerstrukturen, die in den zwei Typen von Membranen vorhanden sind, durch die Modellierung des molekularen Transports über die fehlerhaltige Zeolithmembran hinweg ergänzt (S. Hong et al., Chem. Mater. 30 (2018) 3346-3358). Die resultierenden Eigenschaften, die für die Fehlerstruktur relevant sind, sind in Tabelle 2 zusammengefasst, und die schematischen Fehlerstrukturen wurden rekonstruiert, indem man eine Bildverarbeitung bei den FCOM-Bildern durchführt (**Fig. 13**). Außerdem fasst **Fig. 14** die Porositäten des zeolithischen und des fehlerhaften Teils und deren Beitrag zu der endgültigen CO₂-Permeationsrate zusammen. In der vorliegenden Erfindung wird das Verfahren zur Messung der Fehlergröße von SSZ-13 verbessert. In einem Versuch, die intrinsische Permeabilität der Trennmembran vorherzusagen, wurde die Permeationsmenge von CO₂ oder N₂ in der gefärbten SSZ-13-Membran, für die in der Literatur keine Fehler angenommen werden (S. Hong et al., Chem. Mater. 30 (2018) 3346-3358), ständig erhöht, und für jede Situation wurde die Größe des Fehlers vorhergesagt, indem man die Differenz zwischen der gemessenen Permeationsmenge und der theoretischen Permeationsmenge von C_H und RC_L analysierte. Zu diesem Zeitpunkt wurde angenommen, dass sich die Permeabilität sowohl für CO₂ als auch für N₂ durch den Fehler hindurch auf die Knudsen-Diffusion bezieht. Als Ergebnis wurden Kurven für die Fehlergrößen von C_H und RC_L als Funktion der erhöhten CO₂- oder N₂-Permeationsrate für die SSZ-13-Membranen, die mit dem oben genannten Färben behandelt wurden, erhalten (**Fig. 15A-B**). Für C_H und RC_L können die Porosität des Fehlers, die jeweils der Fehlergröße entspricht, und die Permeabilität für CO₂ oder N₂, die durch den Fehler treten, berechnet werden (**Fig. 15C-D**). Die endgültige Fehlergröße für C_H und RC_L wurde am Schnittpunkt der beiden Kurven bestimmt (in **Fig. 15a-b** durch den schwarze Kästchen angezeigt), und die Porosität der entsprechenden Fehler und die Permeabilität für CO₂ und N₂ durch die Fehler hindurch sind in **Fig. 14** gezeigt. Ausführliche Informationen zur Fehlerstruktur von C_H und RC_L (**Fig. 14**) sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Obwohl die Porosität und der Fehlergrad von C_H und RC_L ähnlich sind, erklärt der Unterschied in der Fehlergröße (ca. 3,9 nm für C_H und ca. 2,2 nm für RC_L) andere Beiträge zur endgültigen CO₂-Permeabilität. Tatsächlich ist gemäß **Fig. 7A** die große Fehlergröße von C_H, die eine sehr geringe Leistungsfähigkeit aufweist, der Schlüssel zur Bereitstellung von immerhin 16% im Gegensatz zu ca. 8% des unerwünschten Wegs in RC_L (**Fig. 14**). Anschließend wird der Ansatz zur Vorhersage von Fehlergrößen in der vorliegenden Erfindung das zur Charakterisierung der Fehlerstruktur Permporometrieverfahren verglichen und ergänzt (D. Korelskiy., J. Mater. Chem. A 5 (2017) 7295-7299; S. Karimi et al., J. Membr. Sci. 489 (2015) 270-274).

[0052] Die Strukturen und Eigenschaften der Zeolithmembranen sind eine Funktion des Kombinierens der Komponenten der Syntheselösung mit deren molarem Verhältnis (z.B. Si/Al-Verhältnis). Daher sind beträchtliche Bemühungen erforderlich, um optimale Synthesebedingungen zu finden, um eine leistungsfähige Zeolithtrennmembran zu fertigen. Obwohl das RTP-Verfahren nicht alle Arten von schlechten Zeolithtrennmembranen verbessert, kann dieses Verfahren als eines von zuverlässigen Ansätzen gelten, um die Fehlerstrukturen zu verändern und die Leistung der Trennmembranen zu verbessern.

Tabelle 2

Ausführliche Informationen zu Fehlerstrukturen in C_H und RC_L, die mittels Durchführung von Bildverarbeitung an FCOM-Ergebnissen erhalten werden.										
Membranproben	Nominelles Si/Al-Verhältnis in der Syntheselösung	Schlämge-lung (z-Richtung)	Flächenanteil ^a	Analyse von Fehlern einer gefärbten SSZ-13-Trennmembran mittels molarem CO ₂ - und N ₂ -Fluss ^b						Literatur
				Fehlergröße (nm)	Porosität (%) ^c	molarer CO ₂ -Fluss durch zeolithische Poren (mmol/m ² /s) ^d	molarer CO ₂ -Fluss durch Fehler (mmol/m ² /s) ^d	molarer N ₂ -Fluss durch zeolithische Poren (mmol/m ² /s) ^d	molarer N ₂ -Fluss durch Fehler (mmol/m ² /s) ^d	
SSZ-13_P	20	1,35	0,054	2,8	0,19	6,7	2,5	0,58	3,5	[1]
SSZ-13_G	100	1,10	0,069	1,8	0,15	5,9	0,8	0,48	1,1	[2]
C_H	20	1,12	0,030	3,9	0,14	12,4	2,4	1,1	4,1	vorliegende Erfindung
RC_L	20	1,38	0,033	2,2	0,09	7,9	0,7	0,66	1,0	vorliegende Erfindung
Literatur 1. M. Lee et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 11 (2019) 3946-3960. Literatur 2. S. Hong et al., Chem. Mater. 30 (2018) 3346-3358. ^a Der Flächenanteil der Fehler wurde dadurch erhalten, dass man die Anzahl der fehlerhaften Pixel durch die Gesamtzahl der Pixel in einem FCOM-Bild dividiert. ^b Die molaren Flüsse von CO₂ und N₂ der farbstoffbehandelten SSZ-13-Trennmembran, bei denen kein Fehler angenommen wurde, wurden kontinuierlich erhöht, bis dieselbe Fehlergröße erhalten wurde (ausführliche Informationen sind in Fig. 15 genannt). ^c Die Porosität der Fehler wurde dadurch erhalten, dass man die Größe der Fehler, den Flächenanteil und einen Korrekturfaktor miteinander multipliziert. Der Korrekturfaktor ist der Kehrwert der Pixelauflösung und beträgt in der vorliegenden Erfindung 1/80 nm⁻¹. ^d Die molaren Flüsse durch die zeolithischen Poren und Fehler beruhten auf den Messungen einer Membranprobe in Bezug auf das trockene äquimolare binäre CO₂/N₂-Gemisch bei 30 °C, wie es in Fig. 7a (für C_H) und 7c (für RC_L) angegeben ist.										

Beispiel 5: Vergleich der Trennleistung mit Literaturdaten

[0053] Schließlich wurden die CO₂/N₂- und CO₂/CH₄-Trennleistungen der RC_L-Membran mit denjenigen von in der Literatur beschriebenen Zeolithmembranen verglichen. Für einen fairen Vergleich versuchten die Erfinder in **Fig. 16**, nur die CO₂/N₂- und CO₂/CH₄-Trennleistung von Zeolithmembranen, die sowohl bezüglich trockenem als auch feuchtem Zufuhrsgas bei ca. 40 bis 50 °C getestet wurden, zu bestimmen. Zuerst zeigte die

hydrophile NaY-Membran unter feuchten Bedingungen eine sehr schlechte CO_2/N_2 -Trennleistung (**Fig. 16a**), anscheinend wegen der starken Adsorption von Wassermolekülen in NaY-Zeolithen, die somit den Transport von CO_2 -Molekülen durch die Membran signifikant hemmt. Dagegen zeigte hydrophobes RC_L stark verbesserte CO_2/N_2 -SFs von 4,8 unter trockenen Bedingungen bis 10,1 unter feuchten Bedingungen. Insbesondere wurde festgestellt, dass RC_L unter feuchten Bedingungen eine vergleichbare Leistung zeigt wie andere Zeolithmembranen. Dies belegt die nützliche Rolle von RTP beim Reduzieren der Fehlergröße und somit Verbessern der Trennleistung. Ansonsten war die entsprechende Trennleistung sehr gering, wie man bei C_H (**Fig. 7a-b**) und C_L (**Fig. 16a-b**) erkennt.

[0054] Dieser Trend wurde auch bei der CO_2/CH_4 -Trennleistung beobachtet (**Fig. 16b**). Obwohl RC_L unter trockenen Bedingungen bei 50°C keinen sehr hohen CO_2/CH_4 -SF zeigte (ca. 19,4), führte die Zugabe von Wasserdampf zu dem Zufuhrgas zu einem erhöhten CO_2/CH_4 -SF (ca. 43,7). Dies belegt auch die günstige Rolle von RTP beim Reduzieren der Fehlergröße, und die resultierende Leistung war mit der von anderen Zeolithmembranen vergleichbar (**Fig. 16b**). Dies deutet auf eine wünschenswerte Hydrophobie der SSZ-13-Membranen in der vorliegenden Erfindung hin, solange ihre Fehler eingedämmt werden; insbesondere sollten entweder die Fehlerdichte oder ihre Größe gesenkt werden.

[0055] Die vorliegende Erfindung bewies, dass die Fehlerstruktur von hydrophoben SSZ-13-Membranen mit Hilfe von RTP gesteuert werden kann; insbesondere wurde die Fehlergröße effektiv gesenkt. Im Vergleich zu herkömmlicherweise kalzinierten SSZ-13-Membranen zeigte die resultierende RTP-behandelte SSZ-13-Membran merklich verbesserte CO_2 -Permselektivitäten in Bezug auf sowohl CO_2/N_2 - als auch CO_2/CH_4 -Gemische; maximale CO_2/N_2 - und CO_2/CH_4 -SFs von 4,8 und 22,2 bei 30 °C. Vorzugsweise lieferte diese RTP-behandelte SSZ-13-Membran stark verbesserte maximale CO_2/N_2 - (10,1) und CO_2/CH_4 -SFs (43,7) bei 50°C (einer repräsentativen Temperatur von Rauchgas- und Biogas-Abgasströmen) in Gegenwart des feuchten Zufuhrgases. Dies deutet stark darauf hin, dass durch geeignete Steuerung der Fehlerstruktur, um deren Wirkung auf die Trennleistung zu reduzieren, die entsprechenden, weniger fehlerbehafteten SSZ-13-Membranen hohe CO_2 -Permselektivitäten erreichen kann.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0056] Die vorliegende Erfindung kann die Größe von Fehlern in einer hydrophoben Trennmembran effektiv reduzieren, wodurch diese eine ausgezeichnete CO_2 -Permselektivität für CO_2/N_2 - und CO_2/CH_4 -Gemische im Vergleich zu einer nach einem herkömmlichen Verfahren kalzinierten Trennmembran.

[0057] Insbesondere weist die Trennmembran gemäß der vorliegenden Erfindung unter feuchten Bedingungen einen stark verbesserten maximalen CO_2/N_2 - und CO_2/CH_4 -SF auf und weist trotz der Gegenwart von Wasser im Zufuhrgas eine hohe CO_2 -Permselektivität auf, wodurch man eine CHA-Zeolithtrennmembran mit einer hohen CO_2/N_2 - und CO_2/CH_4 -Trennleistung erhält.

[0058] Obwohl spezielle Konfigurationen der vorliegenden Erfindung ausführlich beschrieben wurden, wird sich der Fachmann darüber im Klaren sein, dass diese Beschreibung angegeben wird, um bevorzugte Ausführungsformen zu Veranschaulichungszwecken darzulegen, und nicht als den Umfang der vorliegenden Erfindung einschränkend angesehen werden sollte. Daher ist der wesentliche Umfang der vorliegenden Erfindung durch die begleitenden 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 Nicht-Patentliteratur

- J.A. Mason et al., Energy Environ. Sci. 4 (2011) 3030-3040 [0002]
- J.D. Figueroa et al., J. Greenh. Gas Control 2 (2008) 9-20 [0002]
- P. Bollini et al., J. Mater. Chem. 21 (2011) 15100-15120 [0002]
- L. Zhao et al., J. Membr. Sci. 325 (2008) 284-294 [0002]
- T.C. Merkel et al., J. Membr. Sci. 359 (2010) 126-139 [0002]
- H.B. Zhai et al., Environ. Sci. Technol. 47 (2013) 3006-3014 [0002]
- S. Himeno et al., Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 6989-6997 [0002]
- H. Kalipcilar et al., Chem. Mater. 14 (2002) 3458-3464 [0002, 0004, 0034]
- E. Kim et al., Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability 5 (2017) 11246-11254 [0002]
- K. Adil et al., A Benchmark Study for Evaluating Physical Adsorbents, Adv. Mater. 29 (2017) 10 [0002]
- M.T. Snider et al., Micropor. Mesopor. Mater. 192 (2014) 3-7 [0002]
- B. Yuan et al., Environ. Sci. Technol. 47 (2013) 5474-5480 [0002]
- Q. Sun et al., Renew. Sust. Energ. Rev. 51 (2015) 521-532 [0002, 0042]
- S. R. Venna et al., J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 76 [0002]
- P. Nugent et al., Nature 495 (2013) 80-84 [0002]
- E. Kim et al., Angew. Chem., Int. Ed. 52 (2013) 5280-5284 [0003]
- N. Kosinov et al., Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability 2 (2014) 13083-13092 [0004]
- K. Kida et al., Purif. Technol. 197 (2018) 116-121; L. Yu et al., Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability 6 (2018) 6847-6853 [0004]
- L. Yu et al., Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability 6 (2018) 6847-6853 [0004]
- R. Bedard et al., Annual Reviews: Palo Alto, 2018; Band 48, S. 83-110 [0005]
- J. Choi et al., Science 325 (2009) 590-593; T. Lee et al., J. Membr. Sci. 436 (2013) 79-89 [0005]
- M.C. Schillo et al., J. Membr. Sci. 362 (2010) 127-133; D.K. Wang et al., J. Membr. Sci. 456 (2014) 192-201 [0005]
- J. Choi et al., Science 325 (2009) 590-593 [0005, 0038]
- W.C. Yoo et al., Angew. Chem., Int. Ed. 49 (2010) 8699-8703 [0005]
- S. Hong et al., Chem. Mater. 30 (2018) 3346-3358; D. Korelskiy et al., Materials for Energy and Sustainability 5 (2017) 7295-7299; S. Karimi et al., J. Membr. Sci. 489 (2015) 270-274 [0005]
- M. Lee et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 11 (2019) 3946-3960 [0005, 0052]
- S. Hong et al., Chem. Mater. 30 (2018) 3346-3358 [0012, 0051, 0052]
- X.H. Gu et al., Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 937-944 [0012]
- E. Kim et al., Materials for Energy and Sustainability 5 (2017) 11246-11254 [0012]
- E. Kim et al., Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 14828-14836 [0012, 0041, 0043, 0044]
- N. Kosinov et al., Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability 2 (2014) 13083-13092; S. Hong et al., Chem. Mater. 30 (2018) 3346-3358 [0012]
- T. Lee et al., J. Membr. Sci. 436 (2013) 79-89 [0038]
- N. Kosinov et al., J. Membr. Sci. 499 (2016) 65-79; B. Zhu et al., J. Membr. Sci. 453 (2014) 126-135; H.B. Wang et al., J. Membr. Sci. 450 (2014) 425-432 [0045]
- R.W. Baker et al., Int. J. Greenh. Gas Control 66 (2017) 35-47; R. L. Siegelman et al., Energy Environ. Sci. (2019) Advance Article, 10.1039/C9EE00505F [0045]
- R.W. Baker et al., Ind. Eng. Chem. Res. 57 (2018) 15963-15970; X.Z. He, Energy Sustain. Soc. 8 (2018) 14 [0045]
- D. Korelskiy et al., Materials für Energy und Sustainability 3 (2015) 12500-12506 [0047]
- M.J. Diaz-Cabanas et al., Chem. Commun. (1998) 1881-1882; S. Hong et al., Chem. Mater. 30 (2018) 3346-3358 [0050]
- (S. Hong et al., Chem. Mater. 30 (2018) 3346-3358 [0051]
- D. Korelskiy., J. Mater. Chem. A 5 (2017) 7295-7299; S. Karimi et al., J. Membr. Sci. 489 (2015) 270-274 [0051]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer CHA-Zeolithtrennmembran mit einer gesteuerten Größe der Fehler, umfassend:

- (a) Hinzufügen eines Trägers, auf dem eine CHA-Teilchen-Keimschicht abgeschieden ist, zu einer Syntheselösung für Zeolithwachstum, die ein organische Struktur induzierendes Mittel sowie Si und Al als Rohstoffe enthält, und dann Durchführen einer Hydrothermalsynthese,
- (b) Durchführen einer schnellen Kalzinierung bei einer Temperatur von 700 bis 1200°C während 10 Sekunden bis 5 Minuten nach der Hydrothermalsynthese und
- (c) Durchführen einer Niedertemperaturkalzinierung durch Erhitzen auf eine niedrige Temperatur von 450 bis 550 °C.

2. Verfahren zur Herstellung einer CHA-Zeolithtrennmembran gemäß Anspruch 1, wobei die Niedertemperaturkalzinierung von Schritt (c) eine langsame Kalzinierung ist, bei der mit einer Steigerungsrate von 0,1 bis 5 °C/min während 12 bis 100 Stunden erhitzt wird.

3. Verfahren zur Herstellung einer CHA-Zeolithtrennmembran gemäß Anspruch 1, wobei das Stoffmengenverhältnis von Si/Al 5 bis 1000 beträgt.

4. Verfahren zur Herstellung einer CHA-Zeolithtrennmembran gemäß Anspruch 1, wobei der Träger wenigstens einen umfasst, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Aluminiumoxid, wie α -Aluminiumoxid oder γ -Aluminiumoxid, Polypropylen, Polyethylen, Polytetrafluorethylen, Polysulfon, Polyimid, Siliciumoxid, Glas, Mullit, Zirkoniumoxid, Titanoxid, Yttriumoxid, Ceroxid, Vanadiumoxid, Silicium, Edelstahl und Kohlenstoff besteht.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das organische Strukturleitmittel eines oder mehrere umfasst, die aus der Gruppe ausgewählt sind, 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-Trimethyladamantylammoniumiodid), TEAOH (Tetraethylammoniumhydroxid), TEABr (Tetraethylammoniumbromid), TEAF (Tetraethylammoniumfluorid), TEACl (Tetraethylammoniumchlorid), TEAI (Tetraethylammoniumiodid) und Cyclohexylamin besteht.

6. Verfahren zur Herstellung einer CHA-Zeolithtrennmembran gemäß Anspruch 1, wobei die Syntheselösung zum Zeolithwachstum aus einem Stoffmengenverhältnis von TMAdaOH:SiO₂:H₂O:Na₂O:Al₂O₃ von 1 bis 100: 100:1000 bis 20000:0,5 bis 50:0 bis 10 besteht.

7. CHA-Zeolithtrennmembran mit einer gesteuerten Fehlergröße, hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.

8. Verfahren zur Abtrennung von CO₂ aus einem Gemisch, das CO₂ und ein Molekül, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus CH₄, N₂, O₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ und C₃H₈ besteht, enthält, unter Verwendung der CHA-Zeolithtrennmembran gemäß Anspruch 7.

9. Verfahren zur Abtrennung von CO₂ gemäß Anspruch 8, wobei die Trennung bei einer Temperatur von 30 bis 200 °C unter trockenen Bedingungen und 30 bis 200 °C unter feuchten Bedingungen durchgeführt werden.

Es folgen 36 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

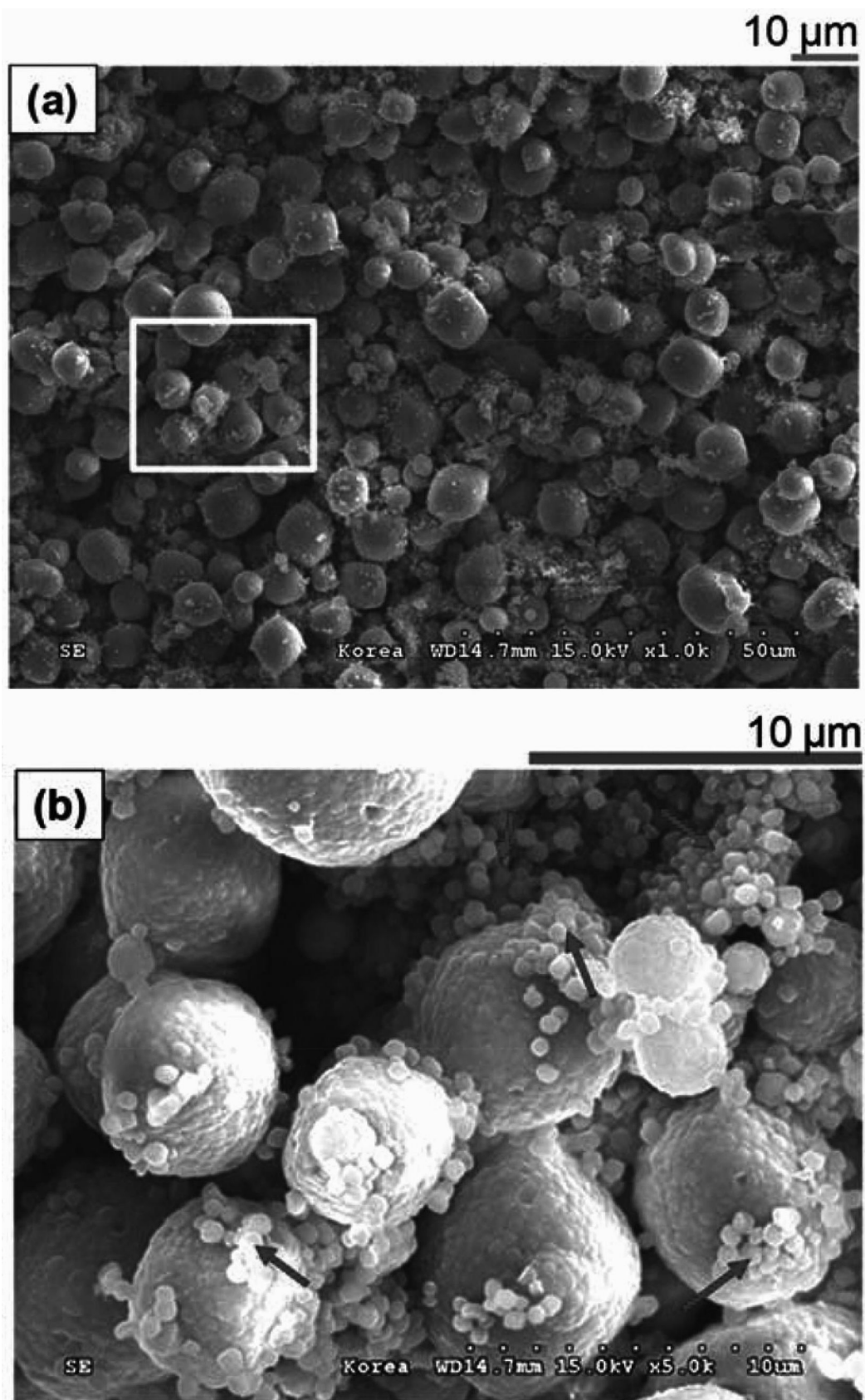


Fig. 1A

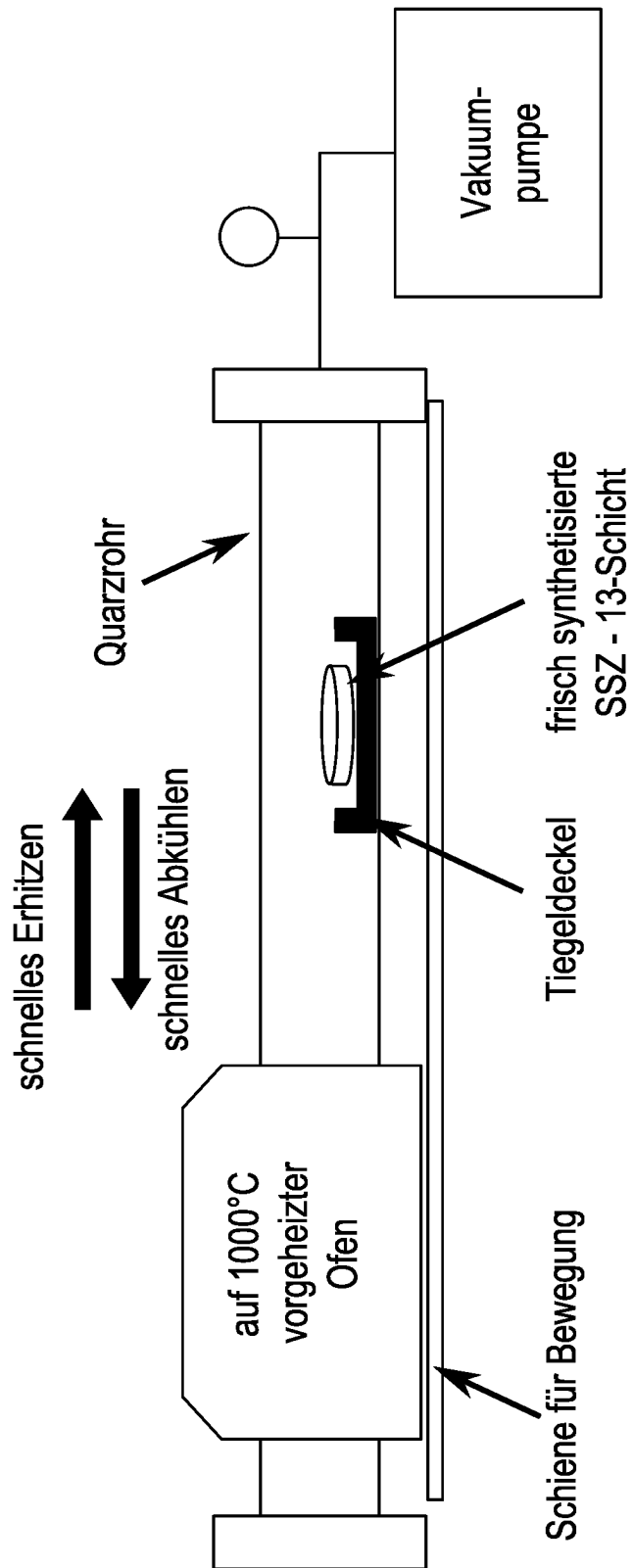


Fig. 1B

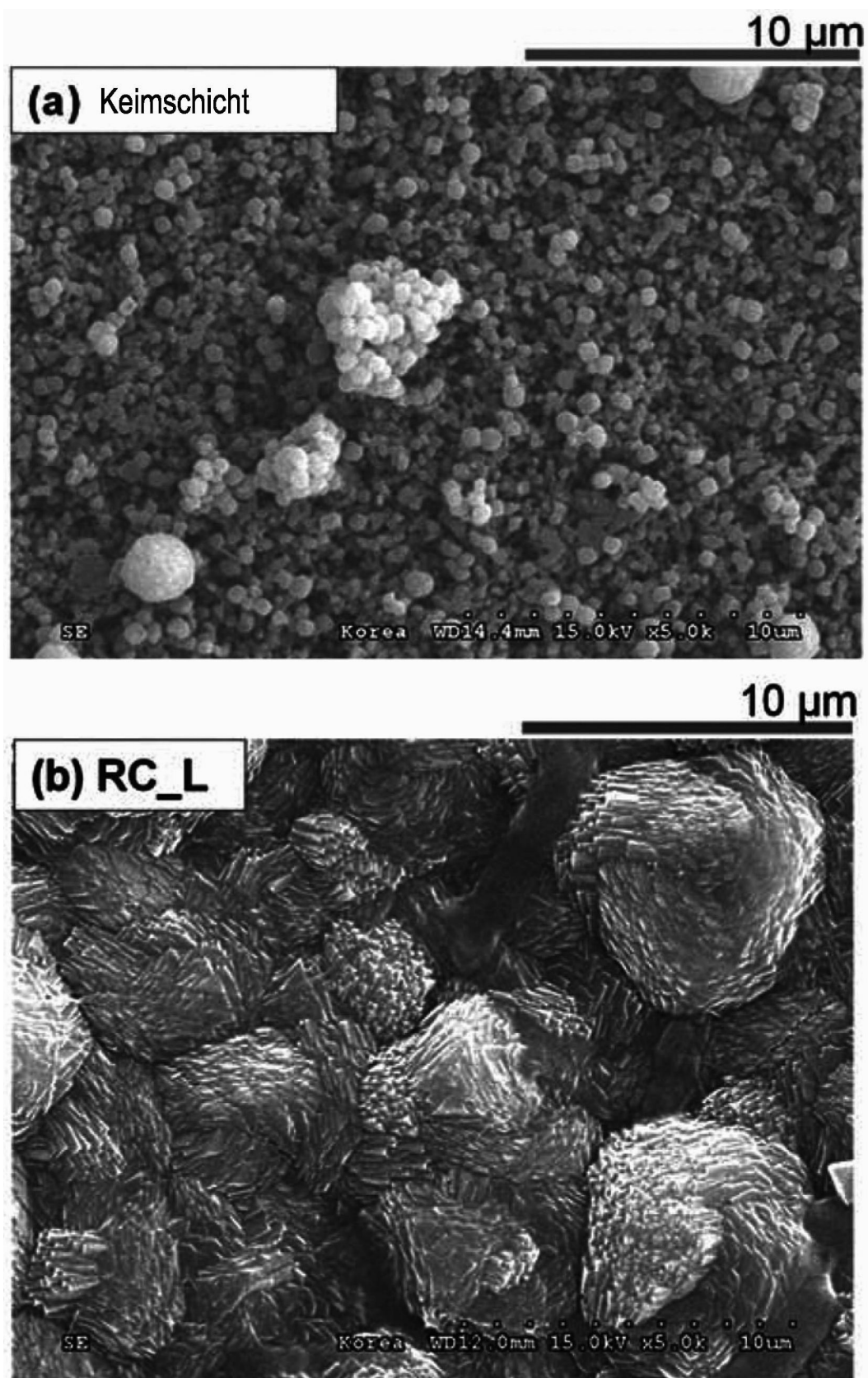


Fig. 2

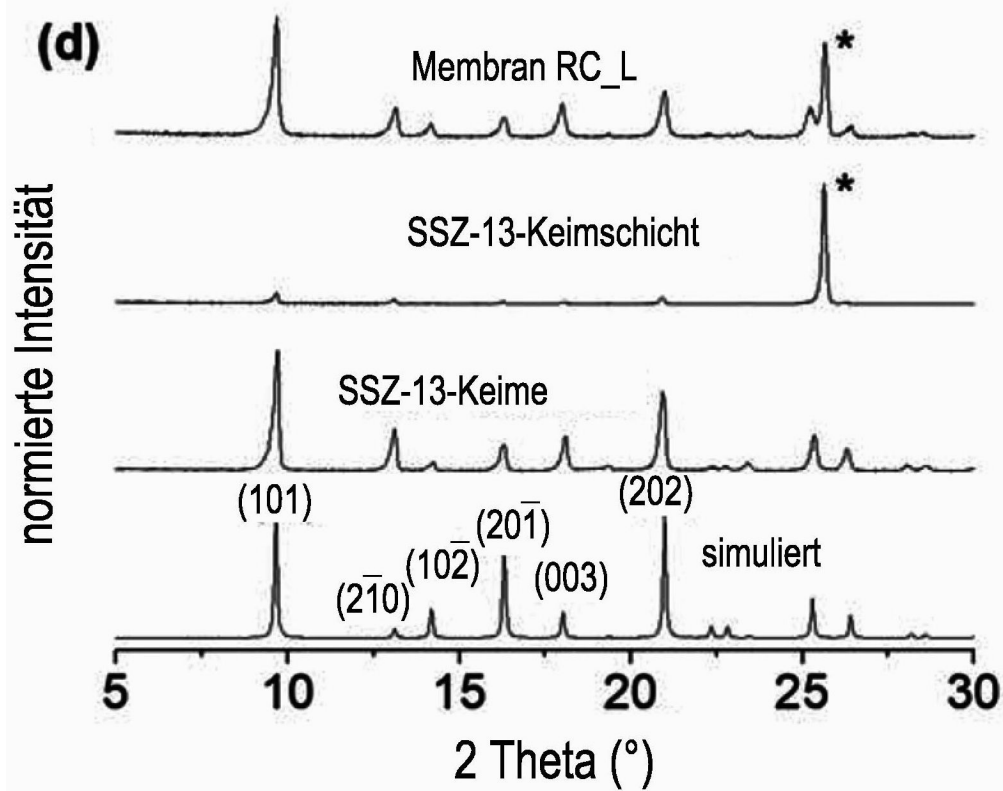
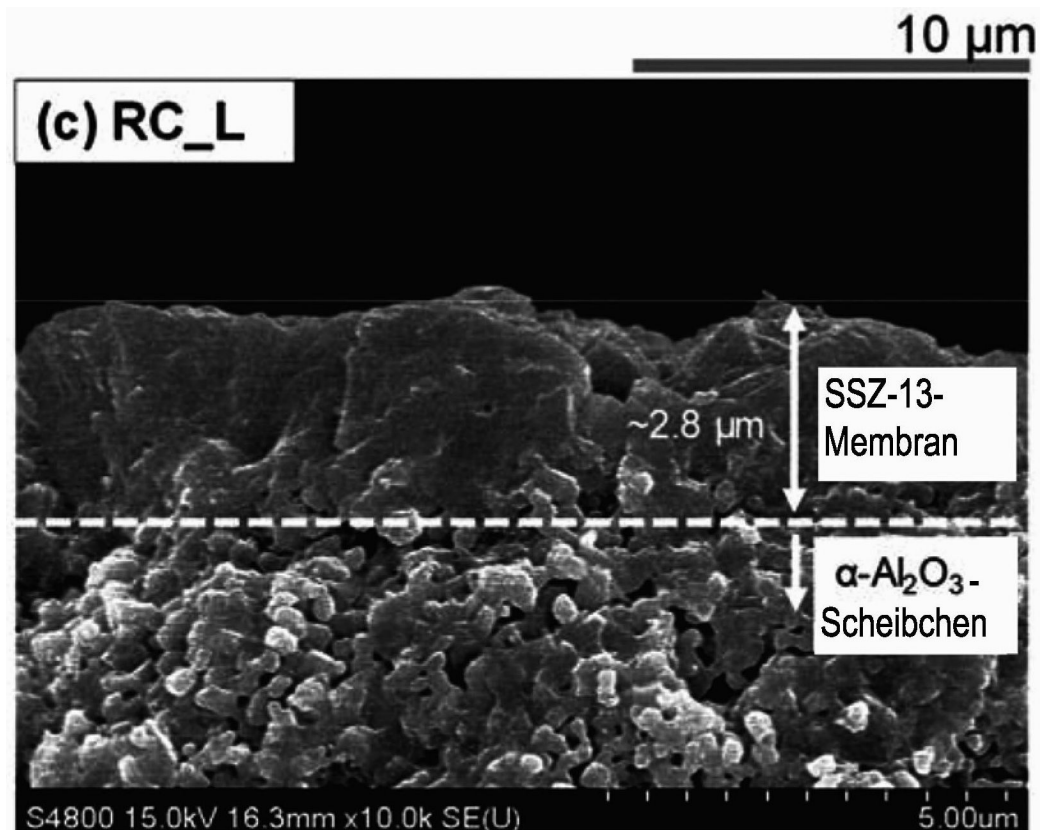


Fig. 2

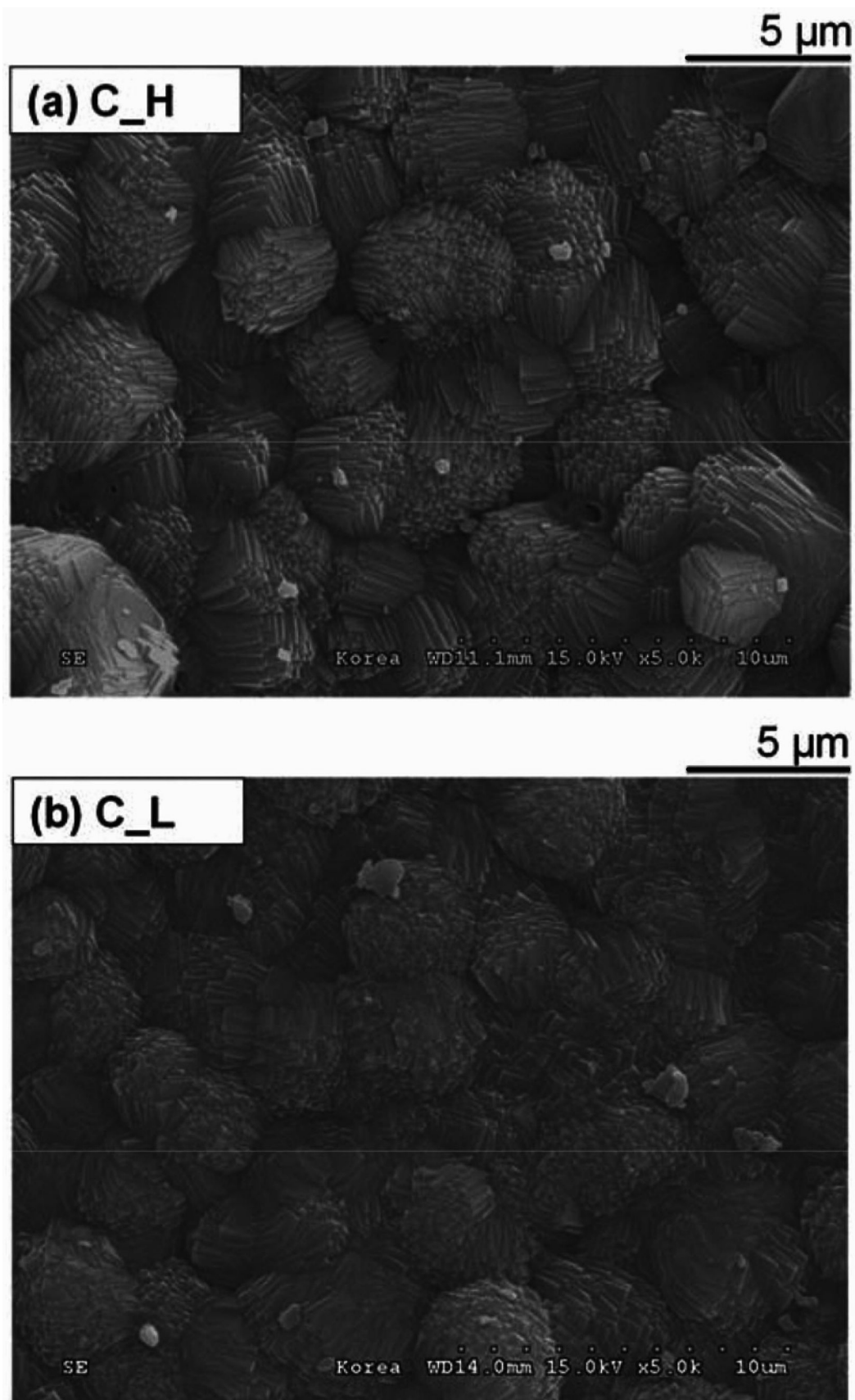


Fig. 3

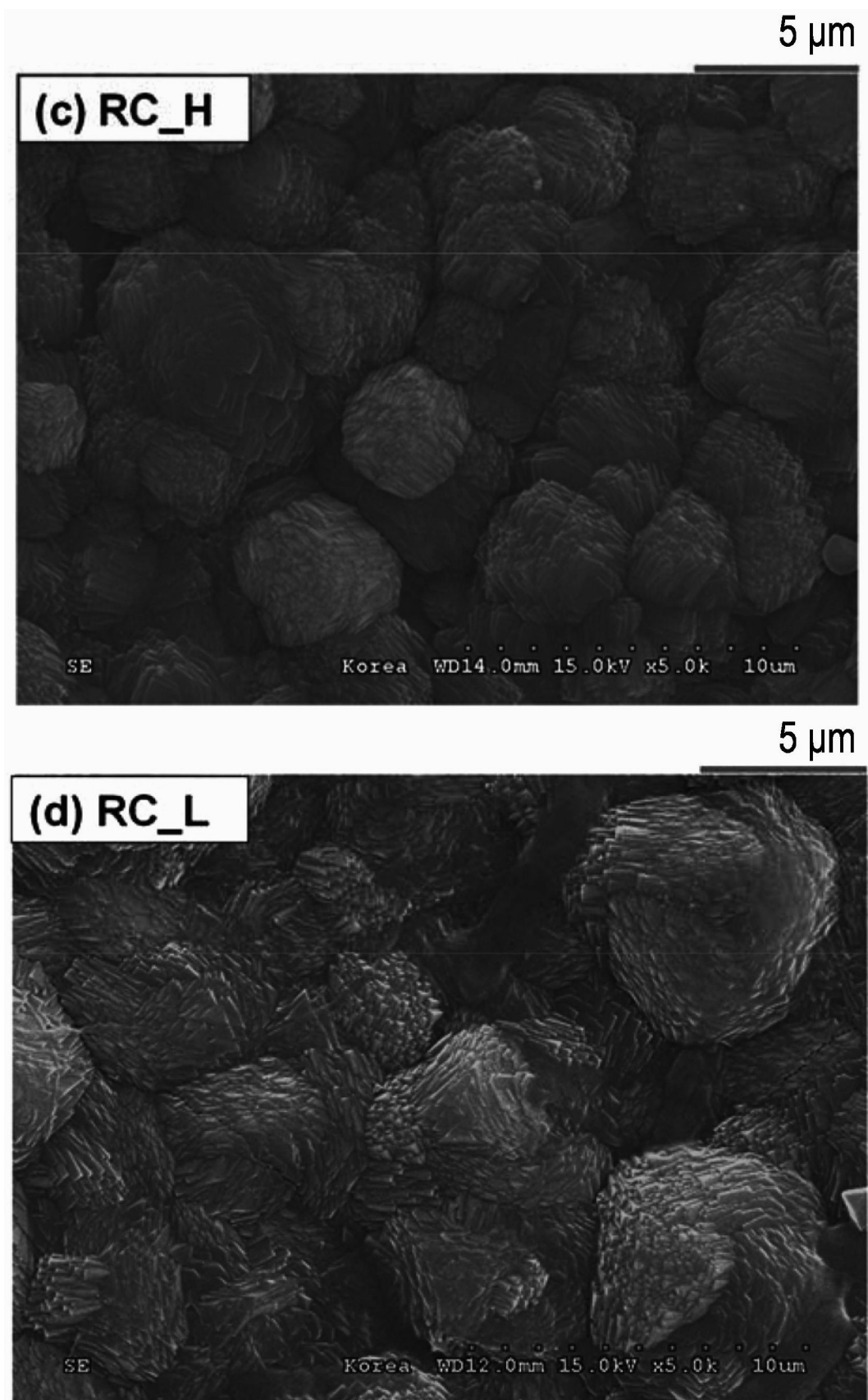


Fig. 3

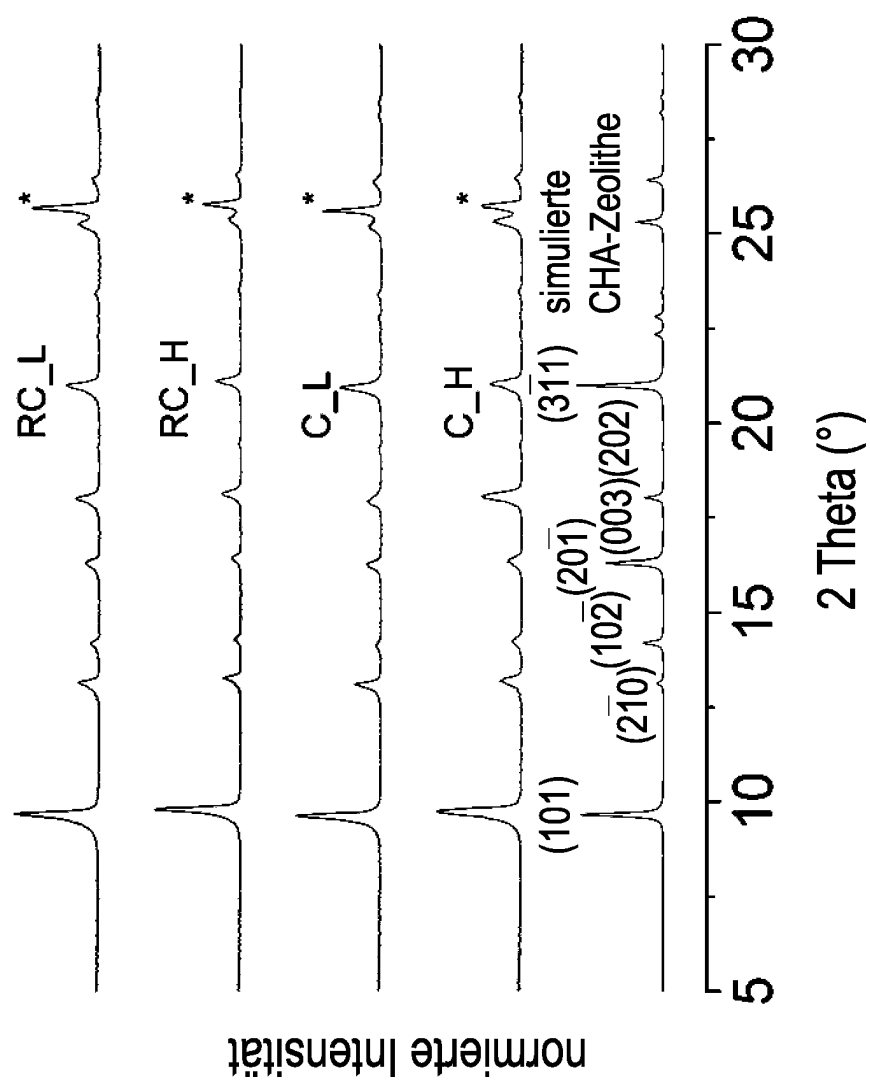


Fig. 4

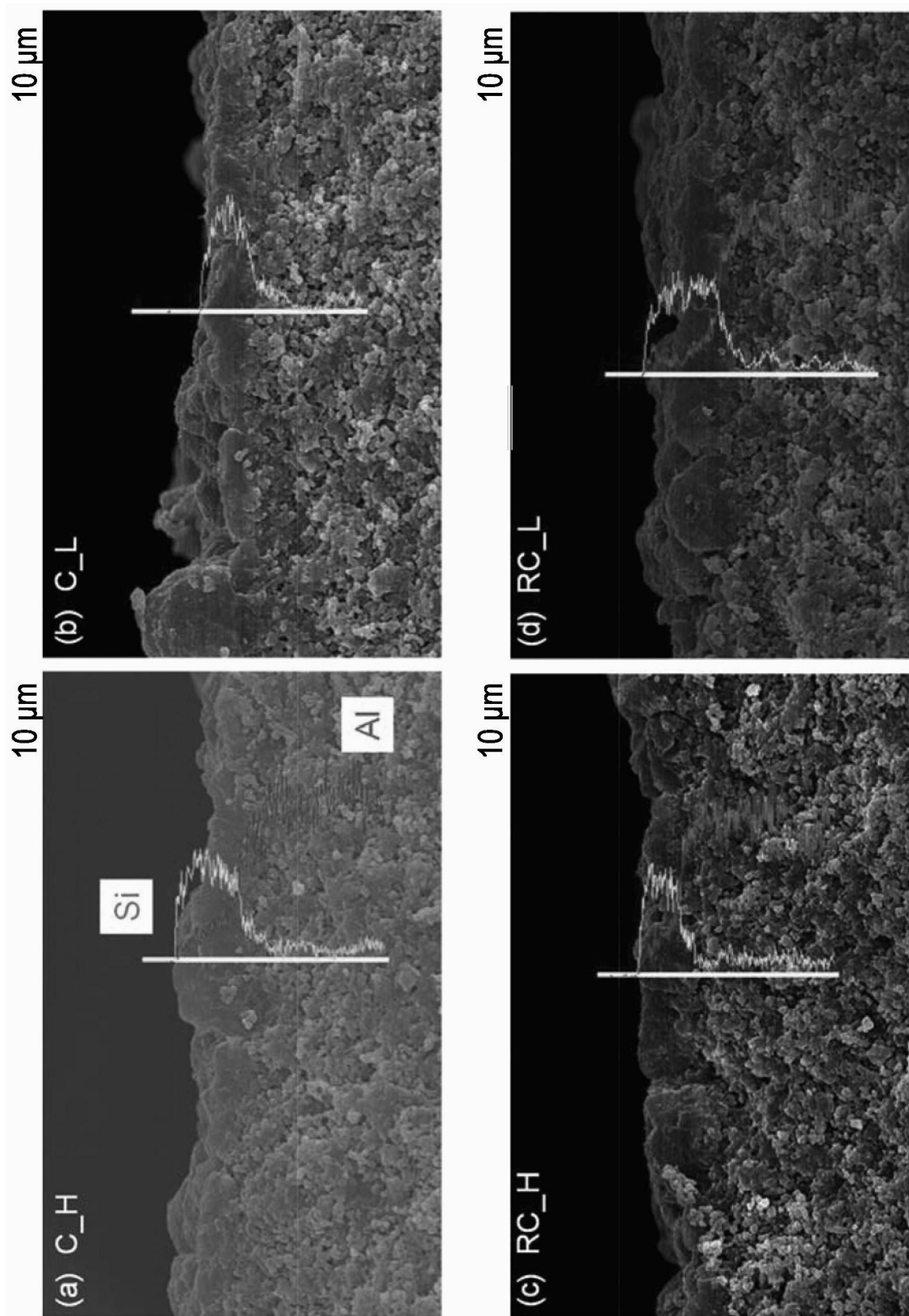


Fig. 5

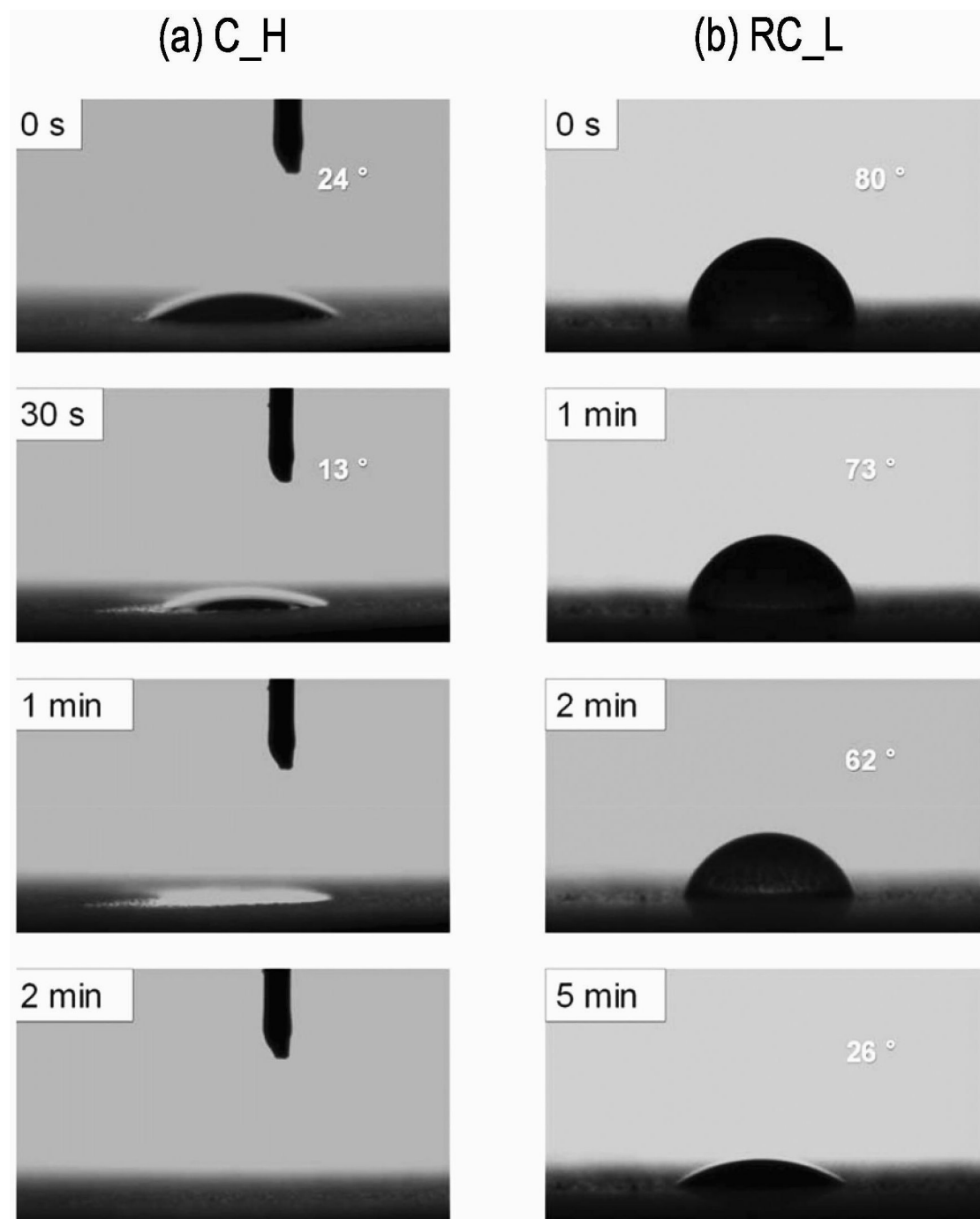


Fig. 6

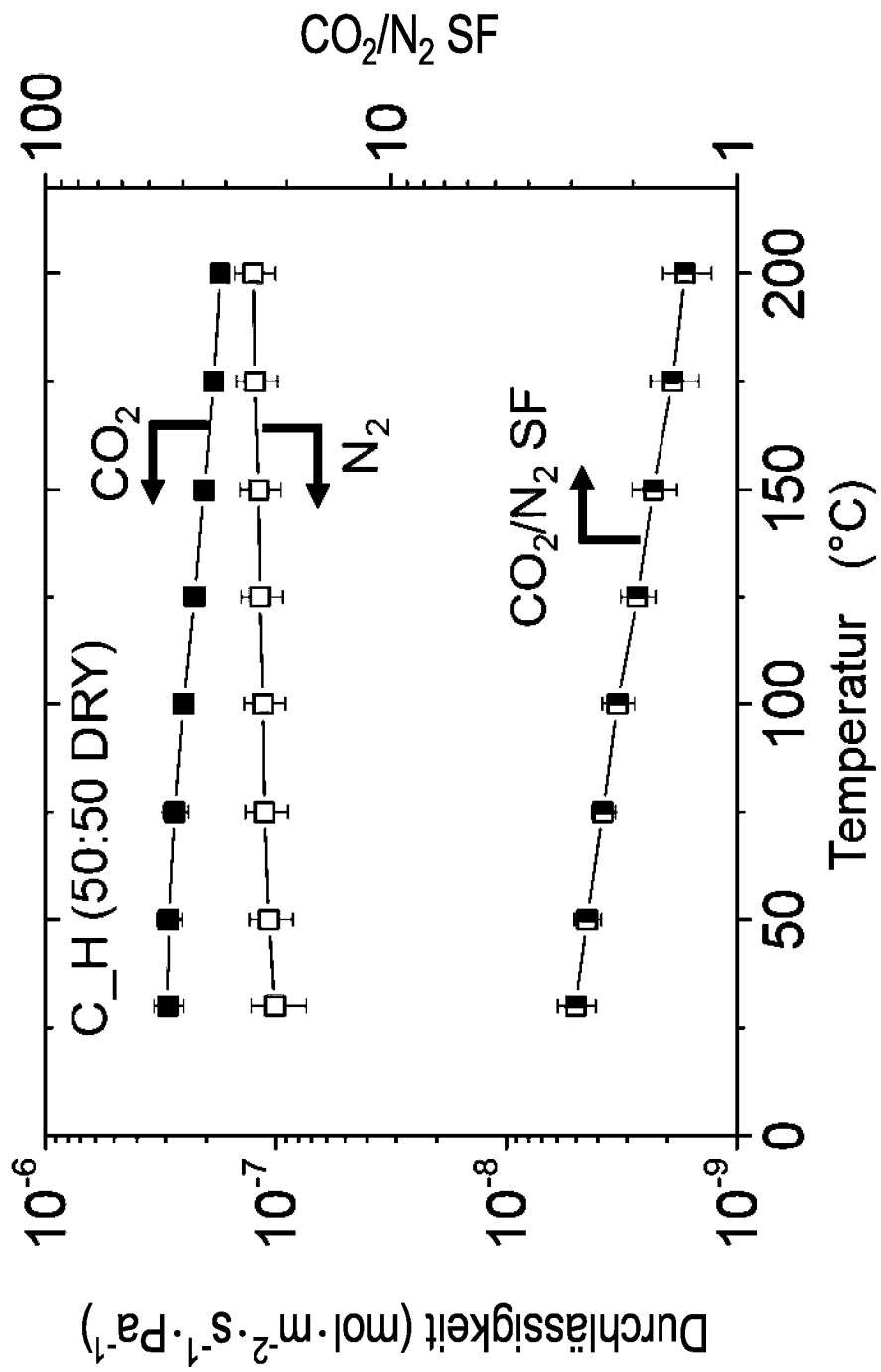


Fig. 7a

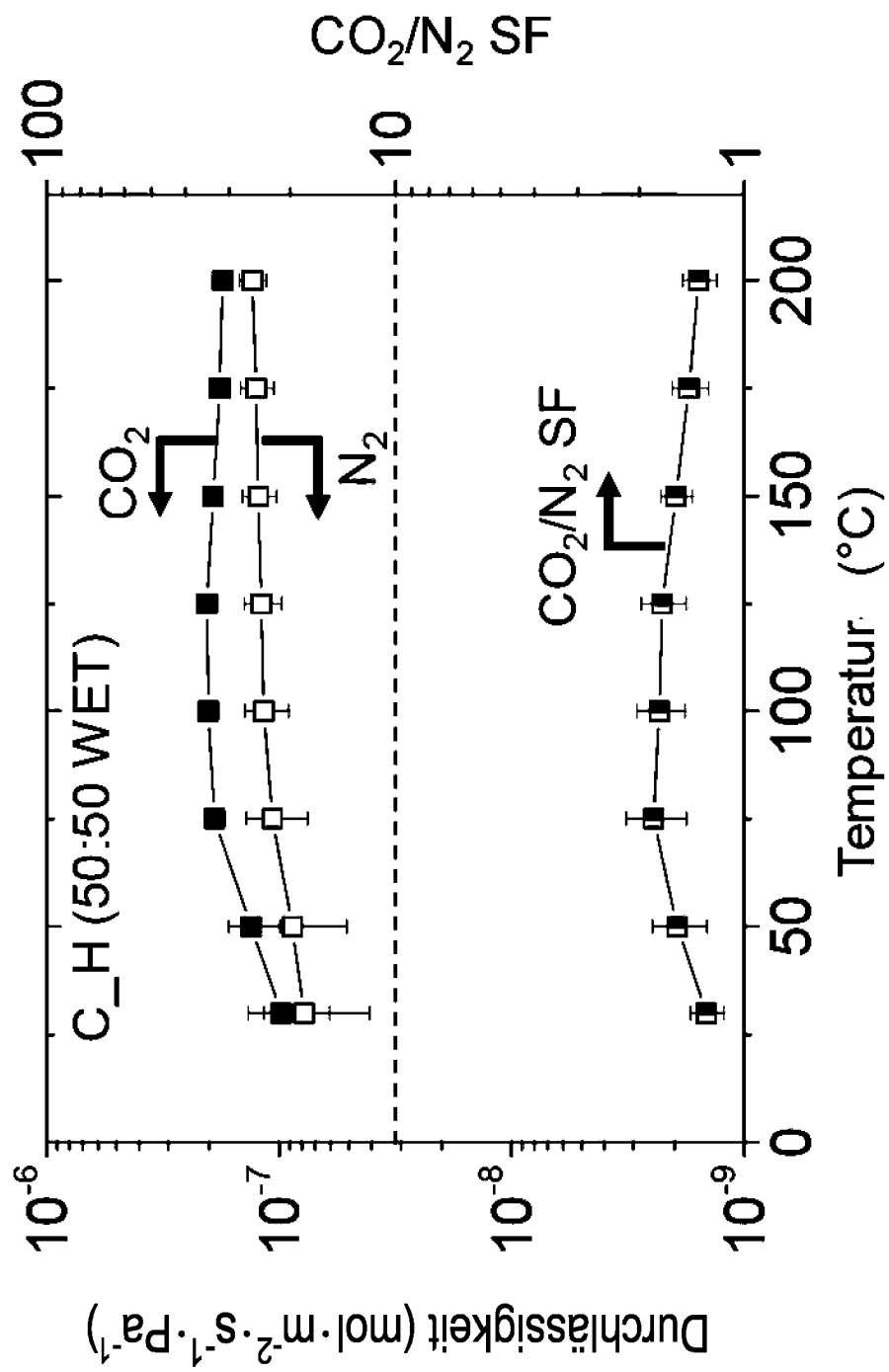


Fig. 7b

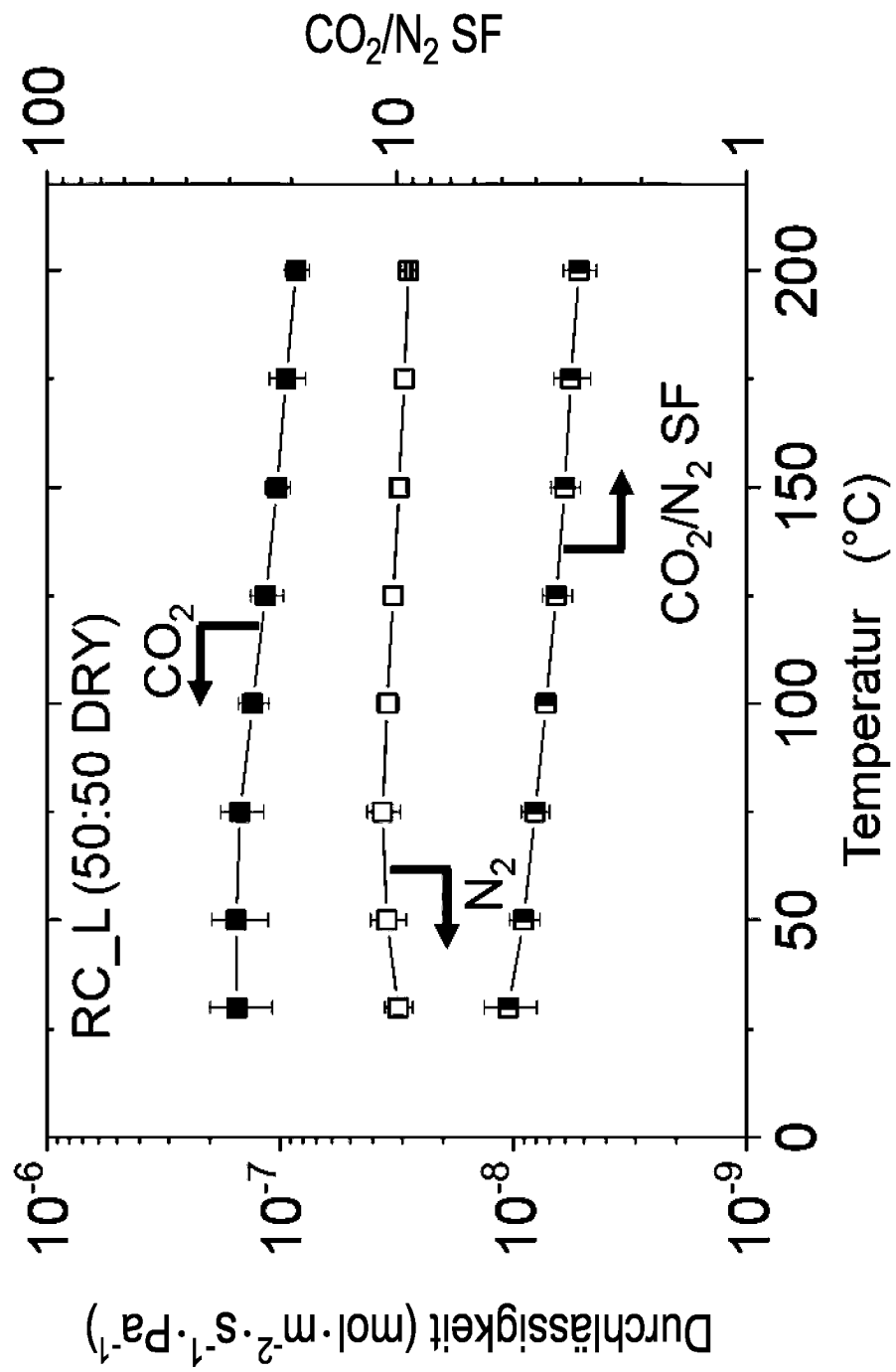


Fig. 7c

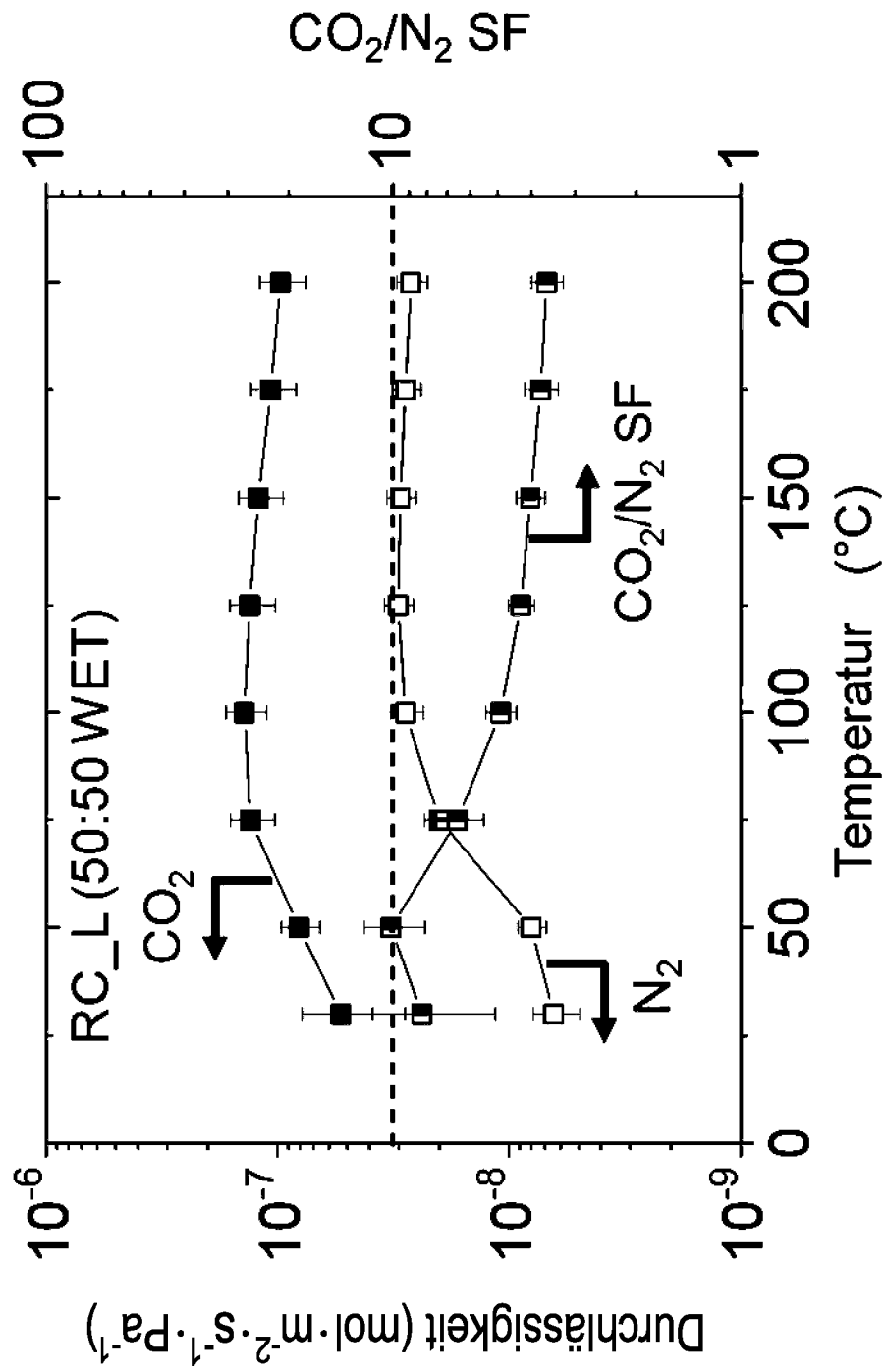


Fig. 7d

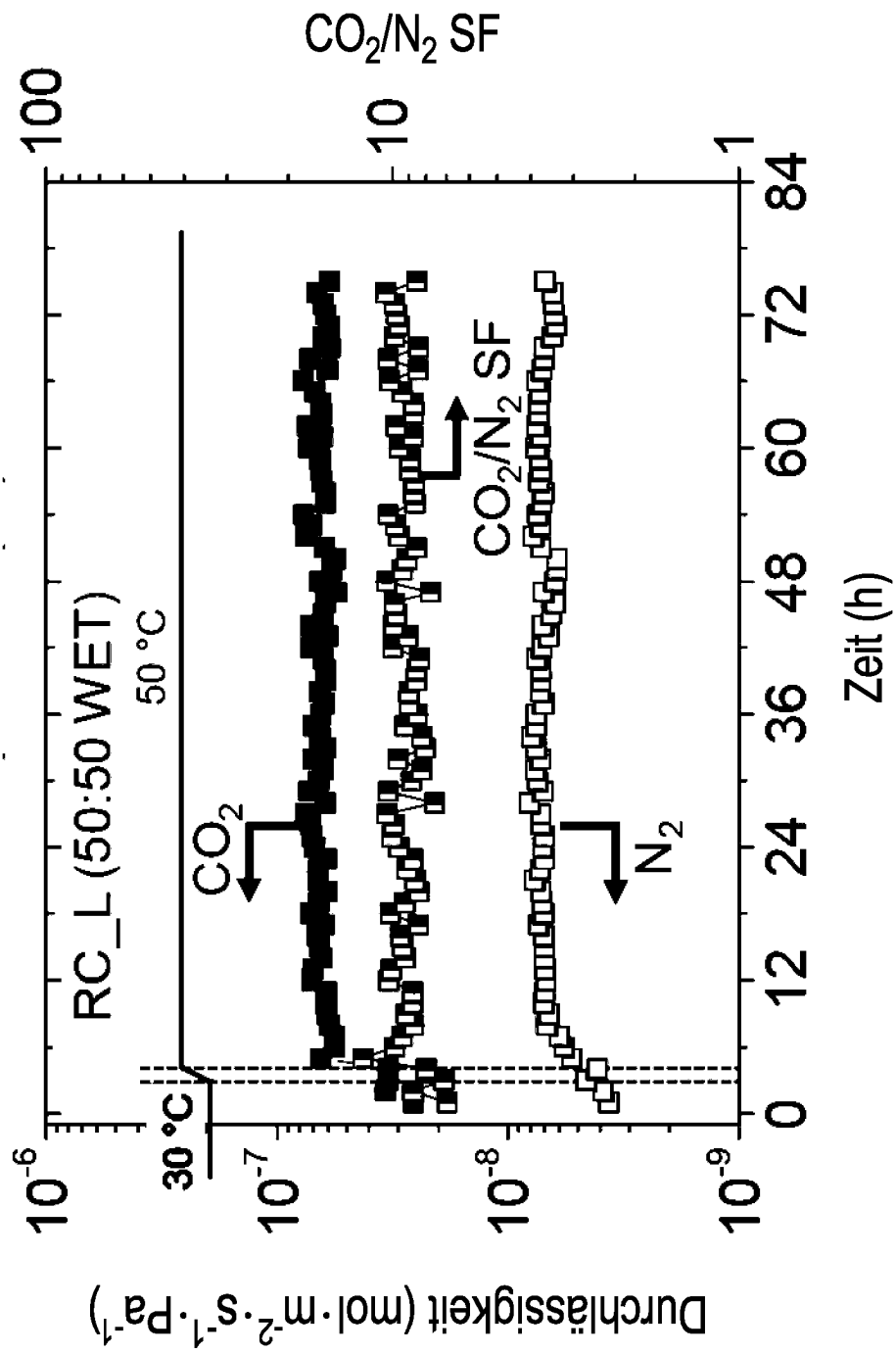


Fig. 7e

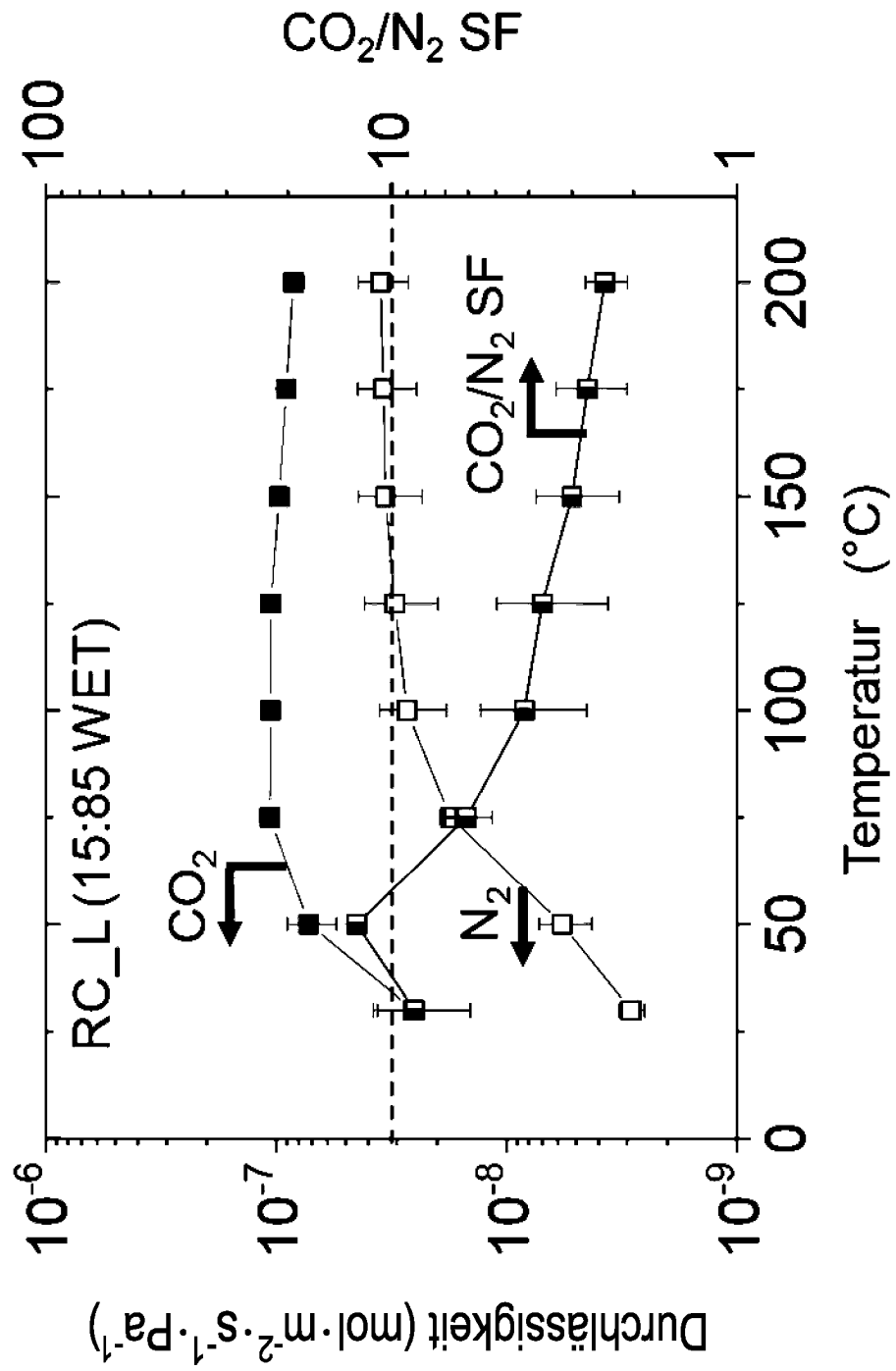


Fig. 7f

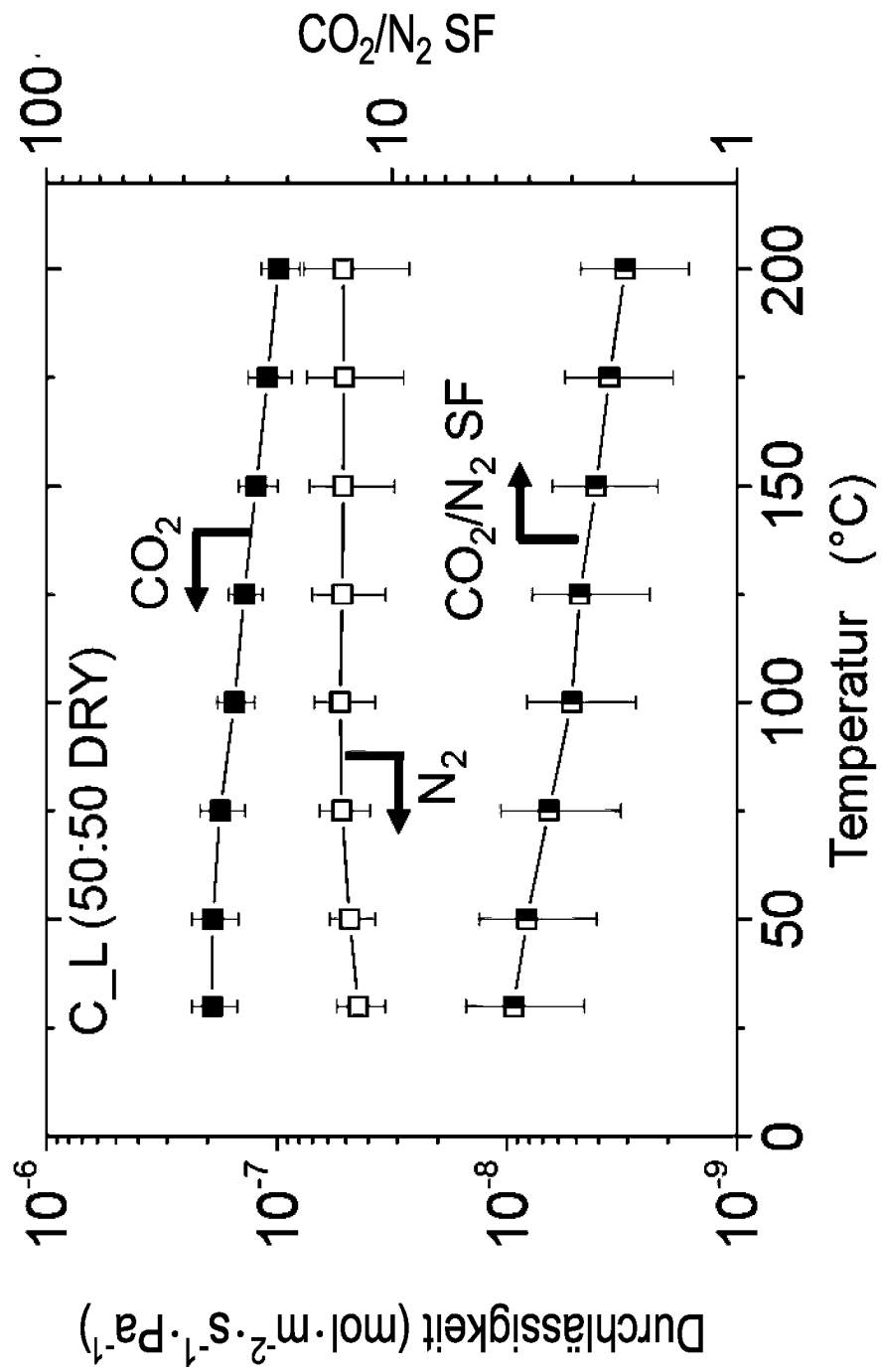


Fig. 8a

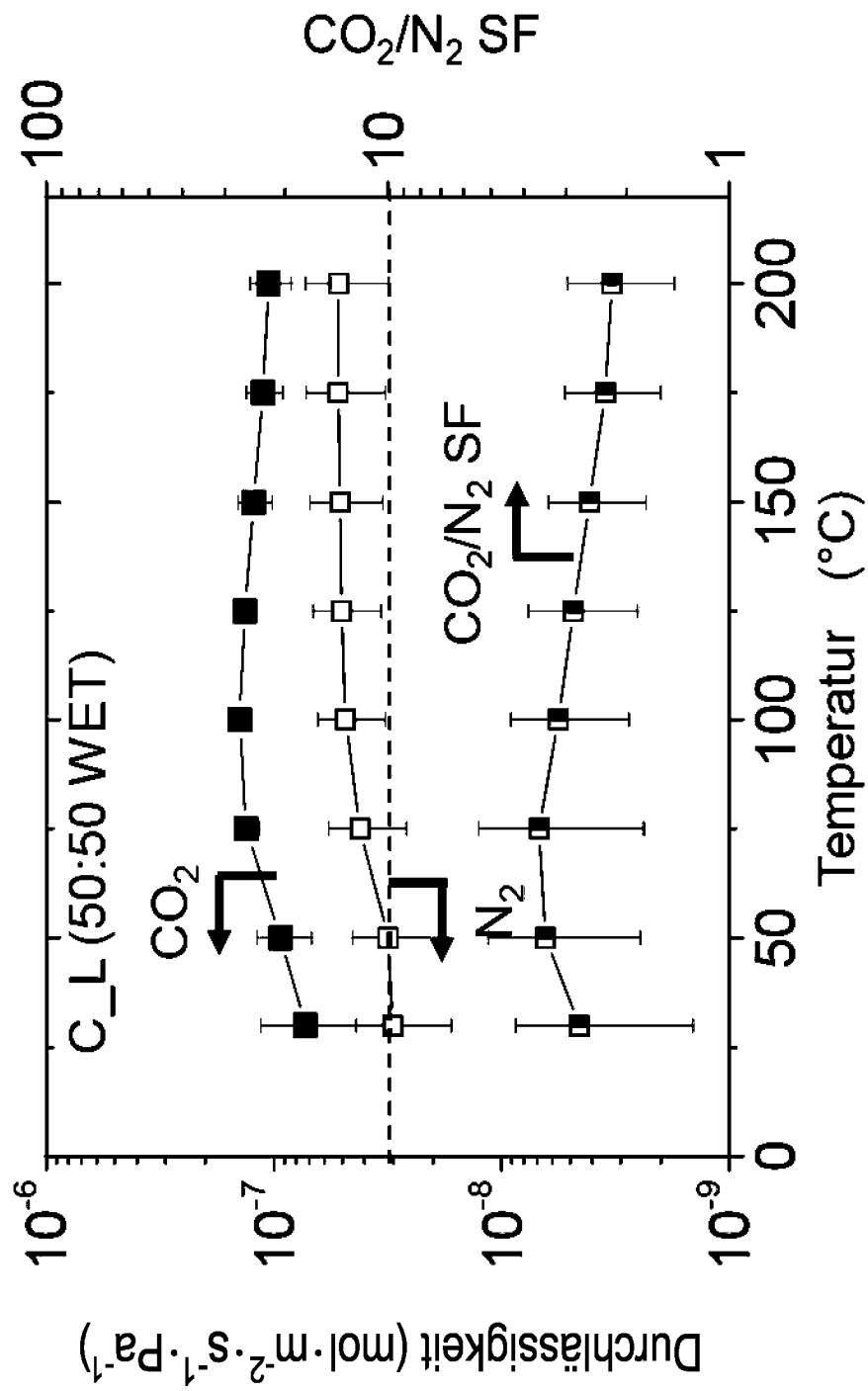


Fig. 8b

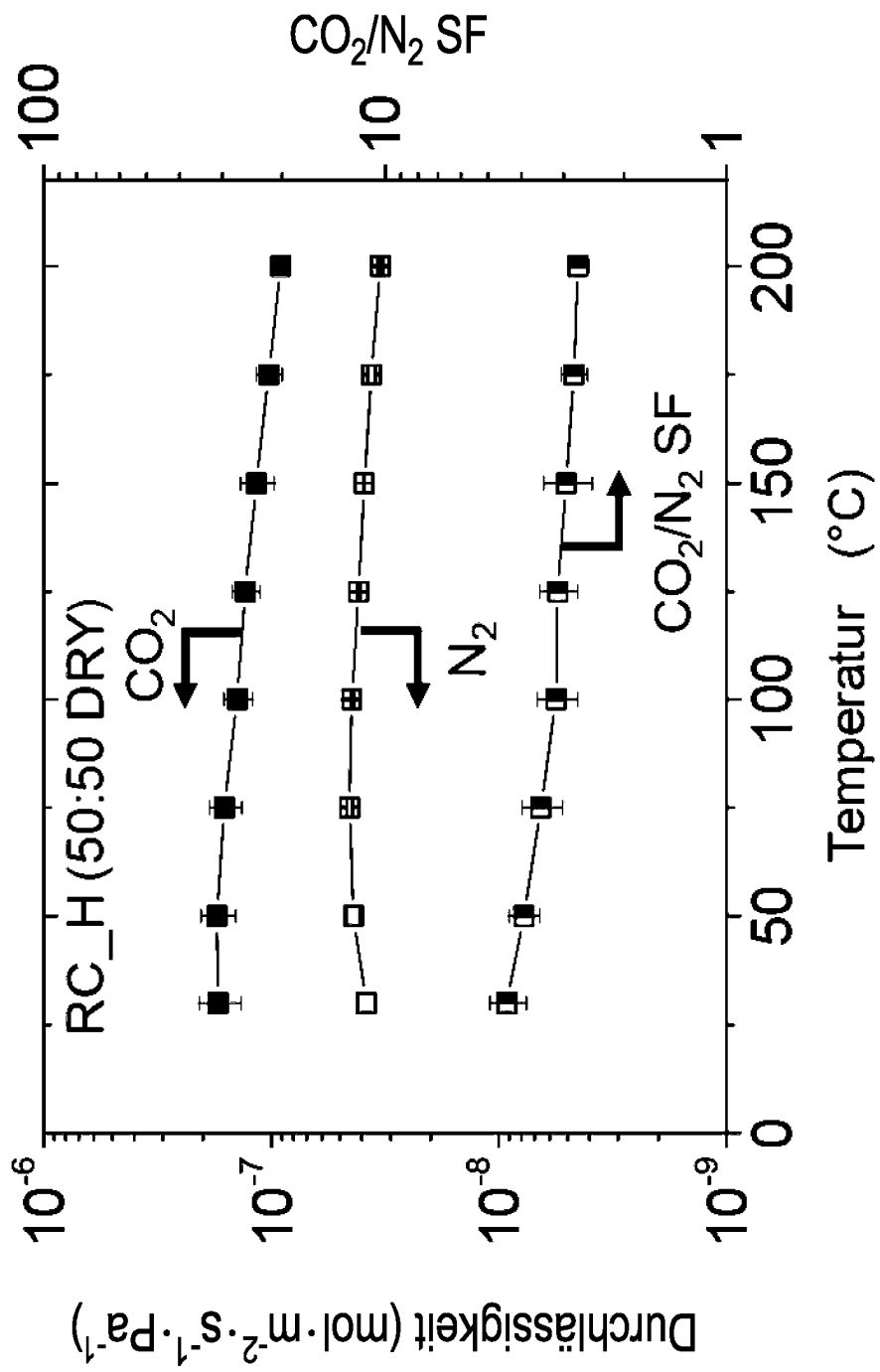


Fig. 8c

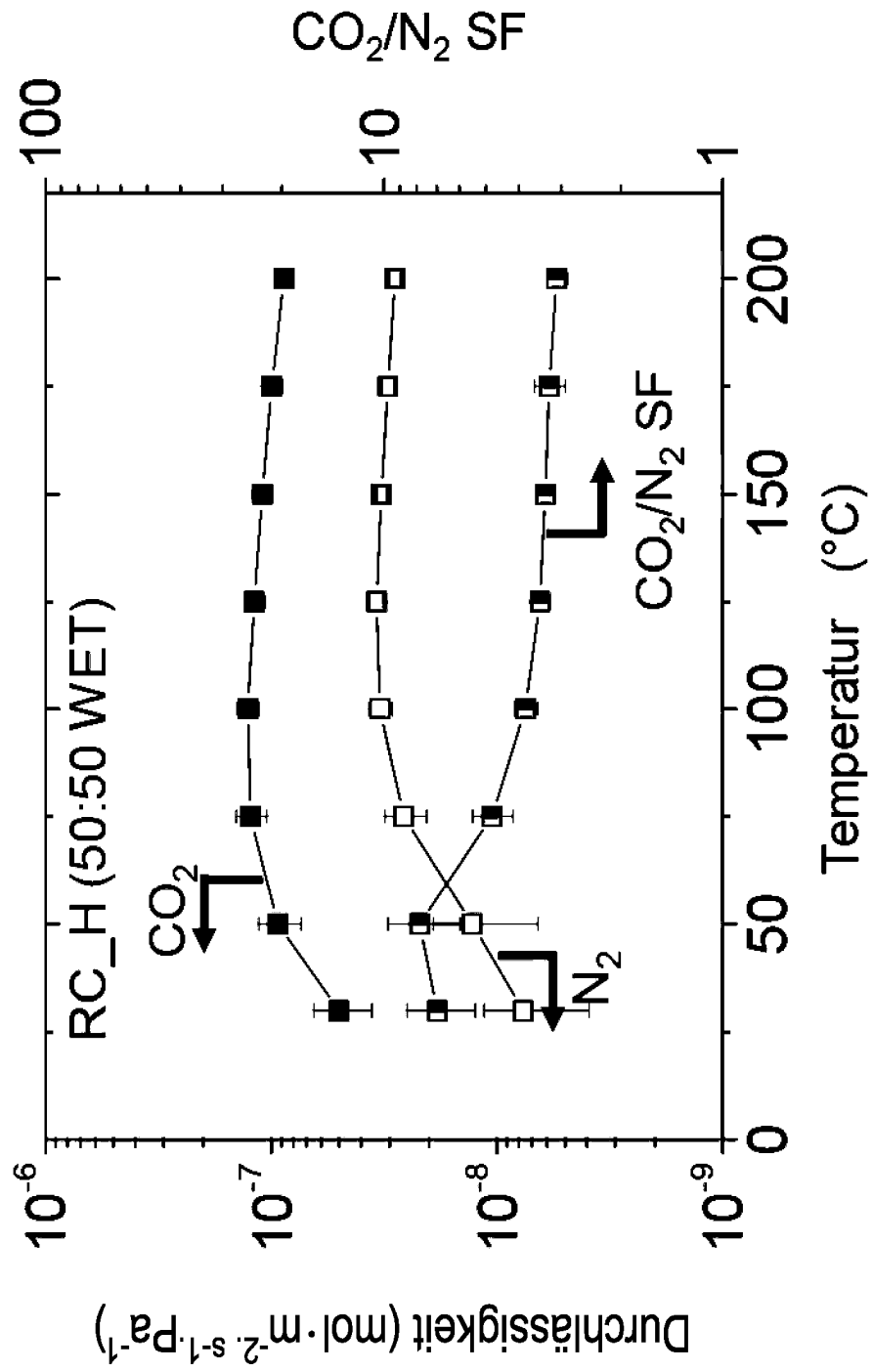


Fig. 8d

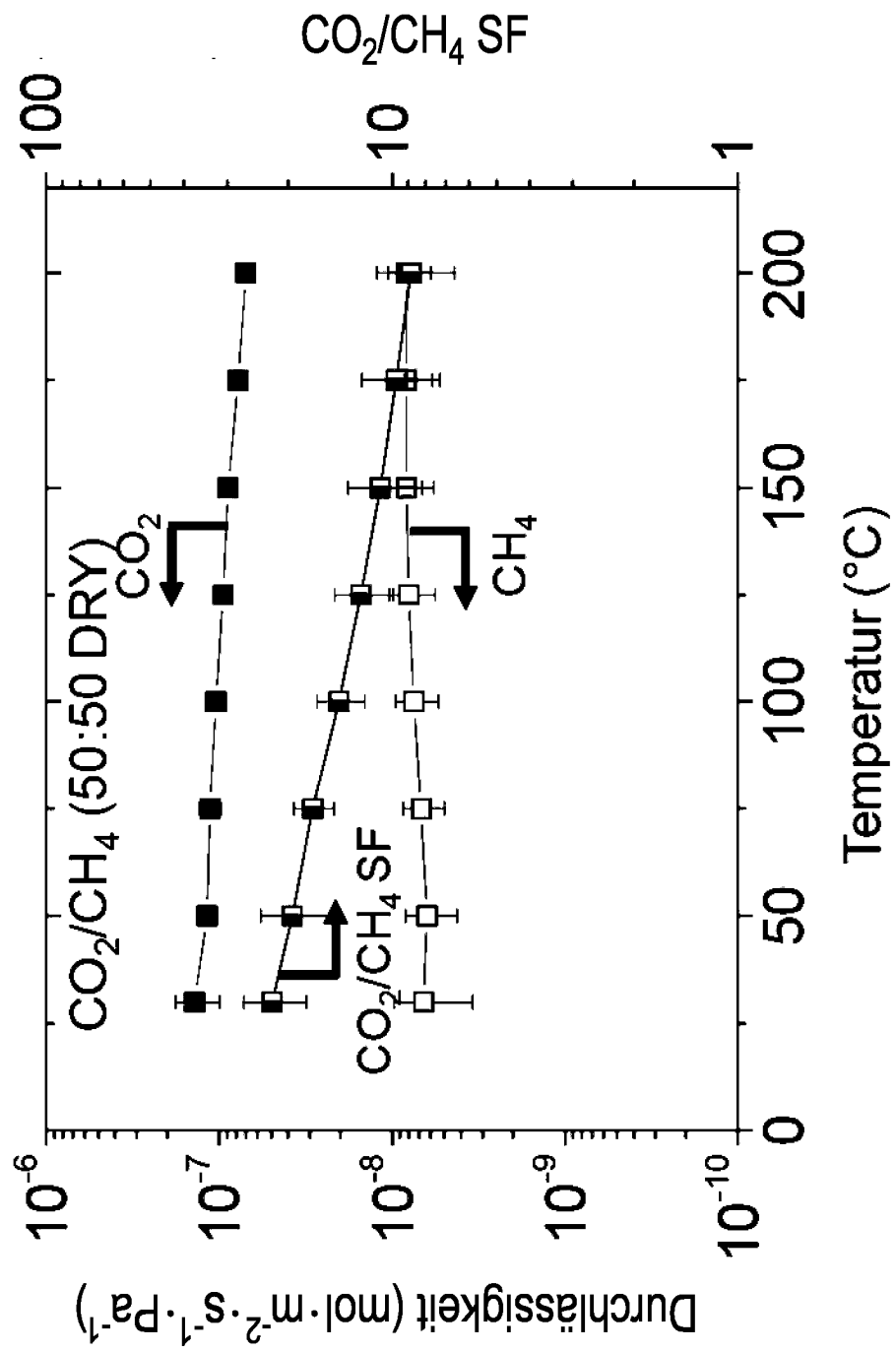


Fig. 9a

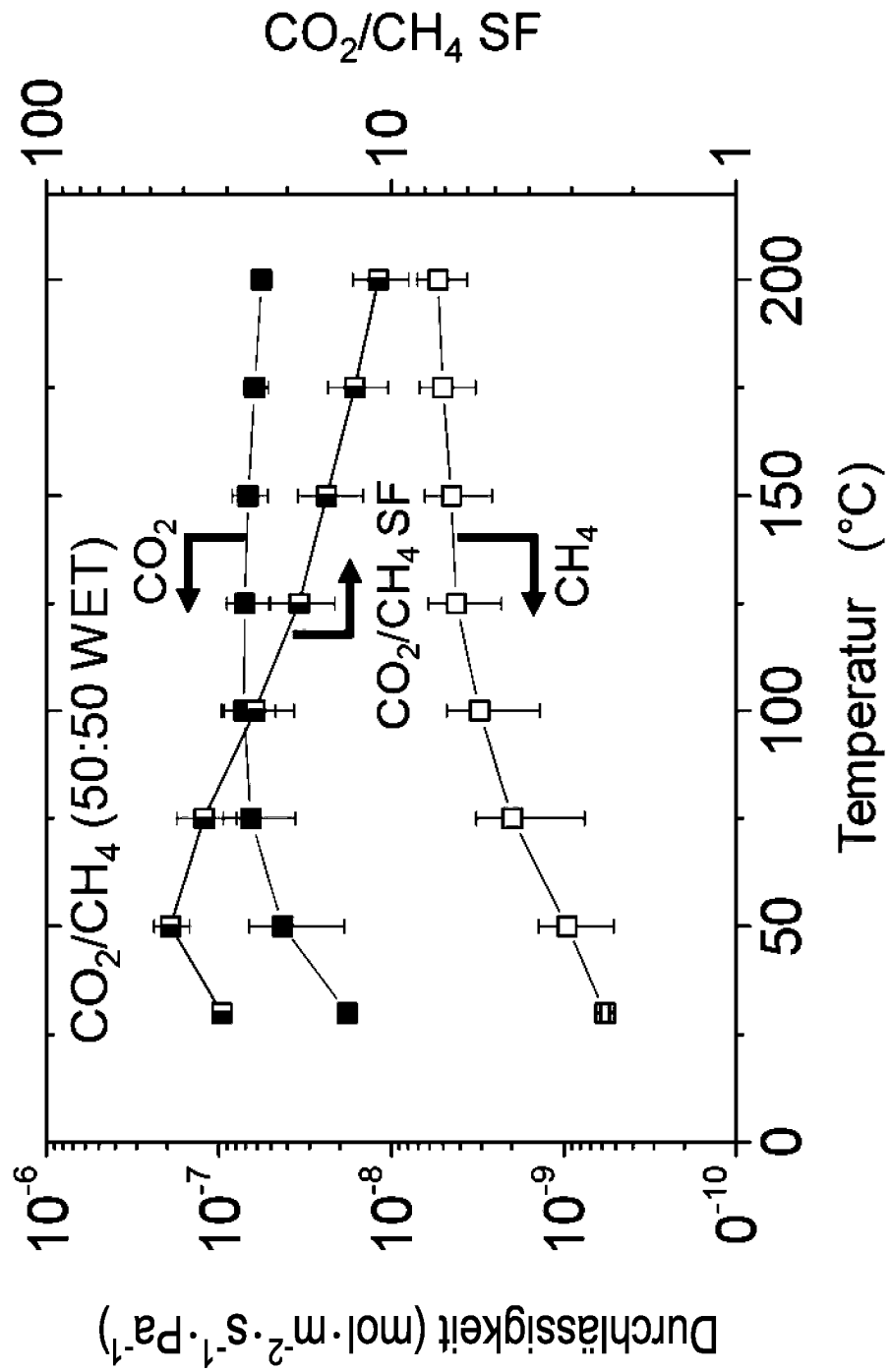


Fig. 9b

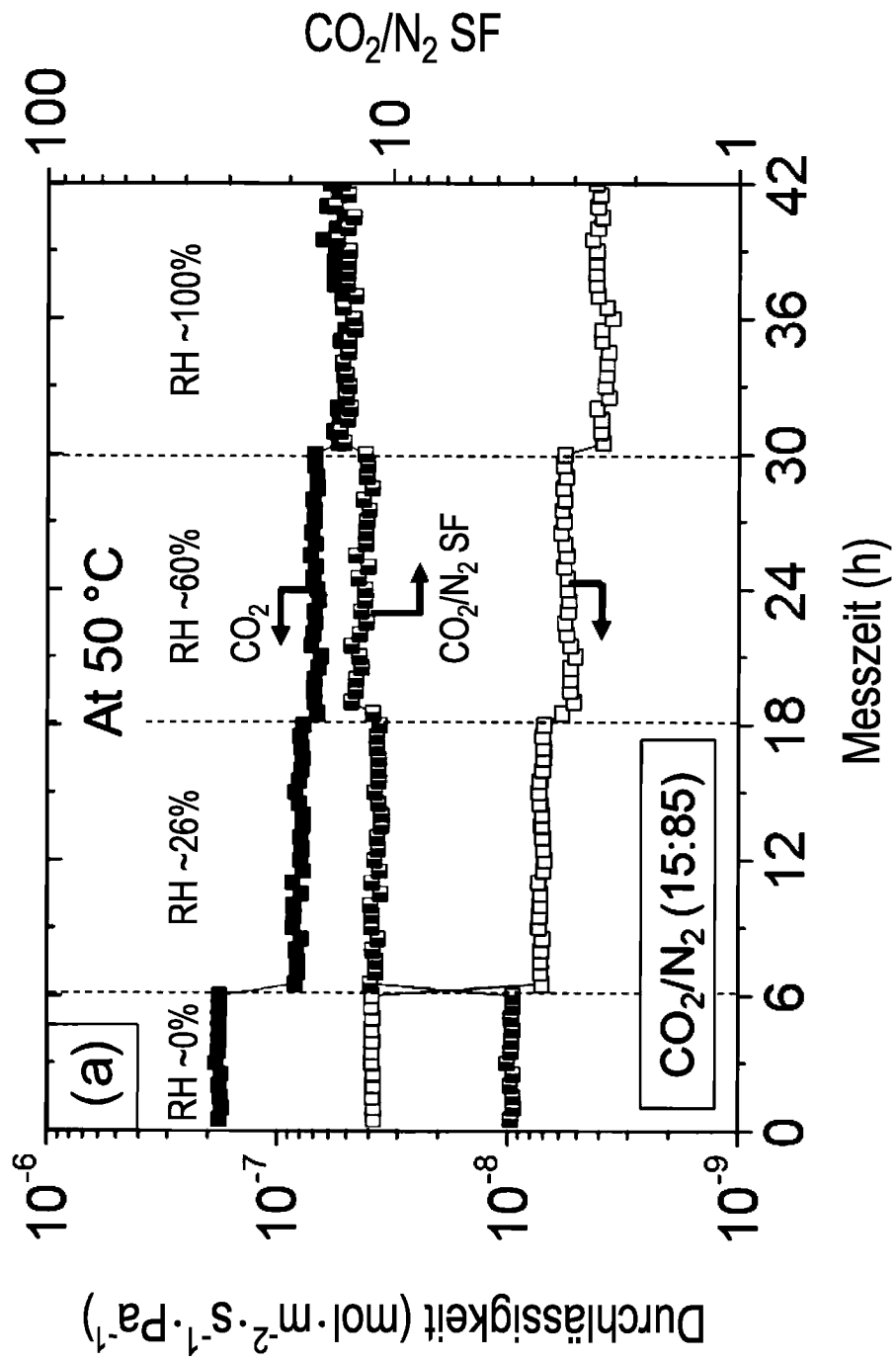


Fig. 10a

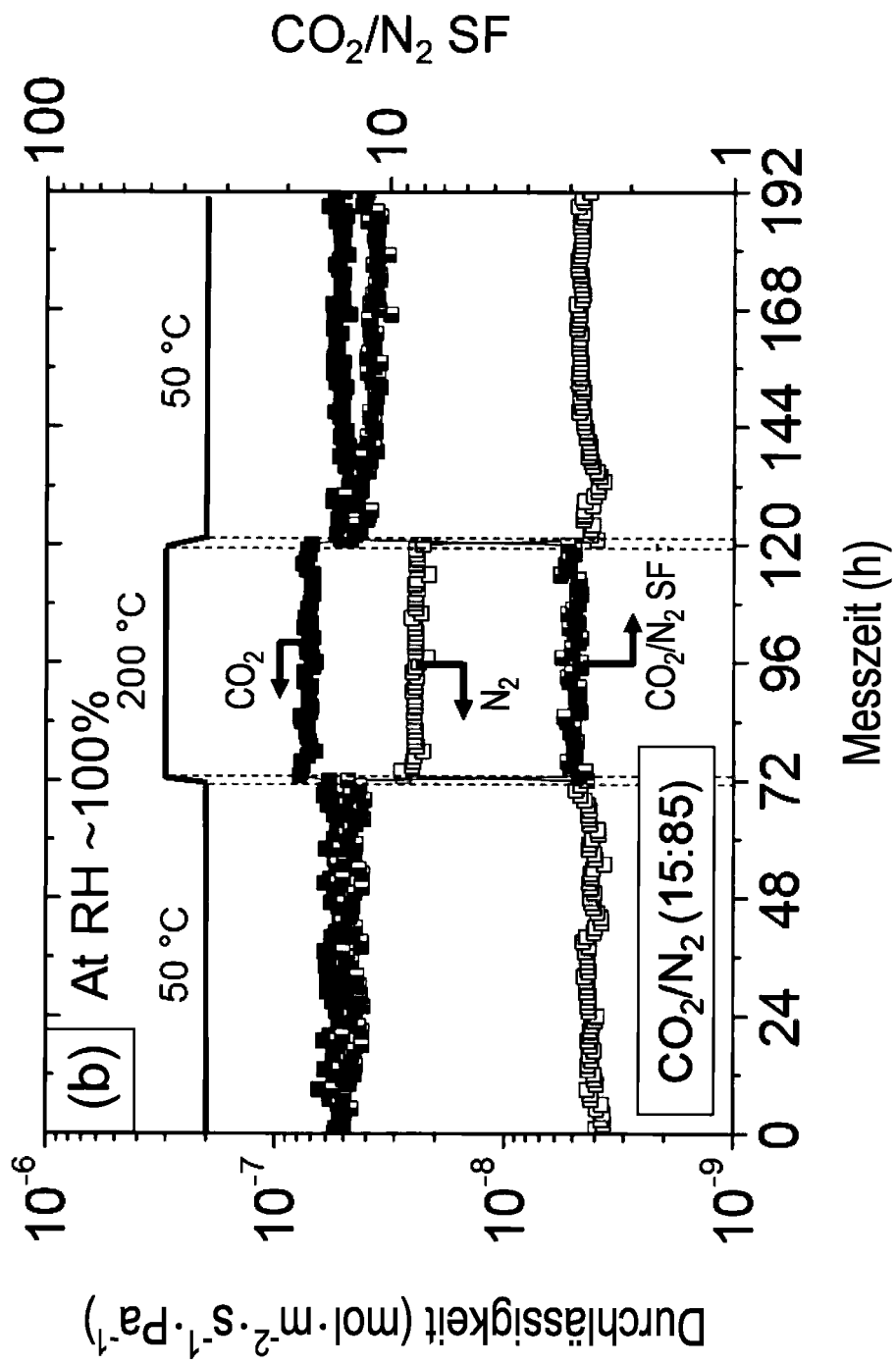


Fig. 10b

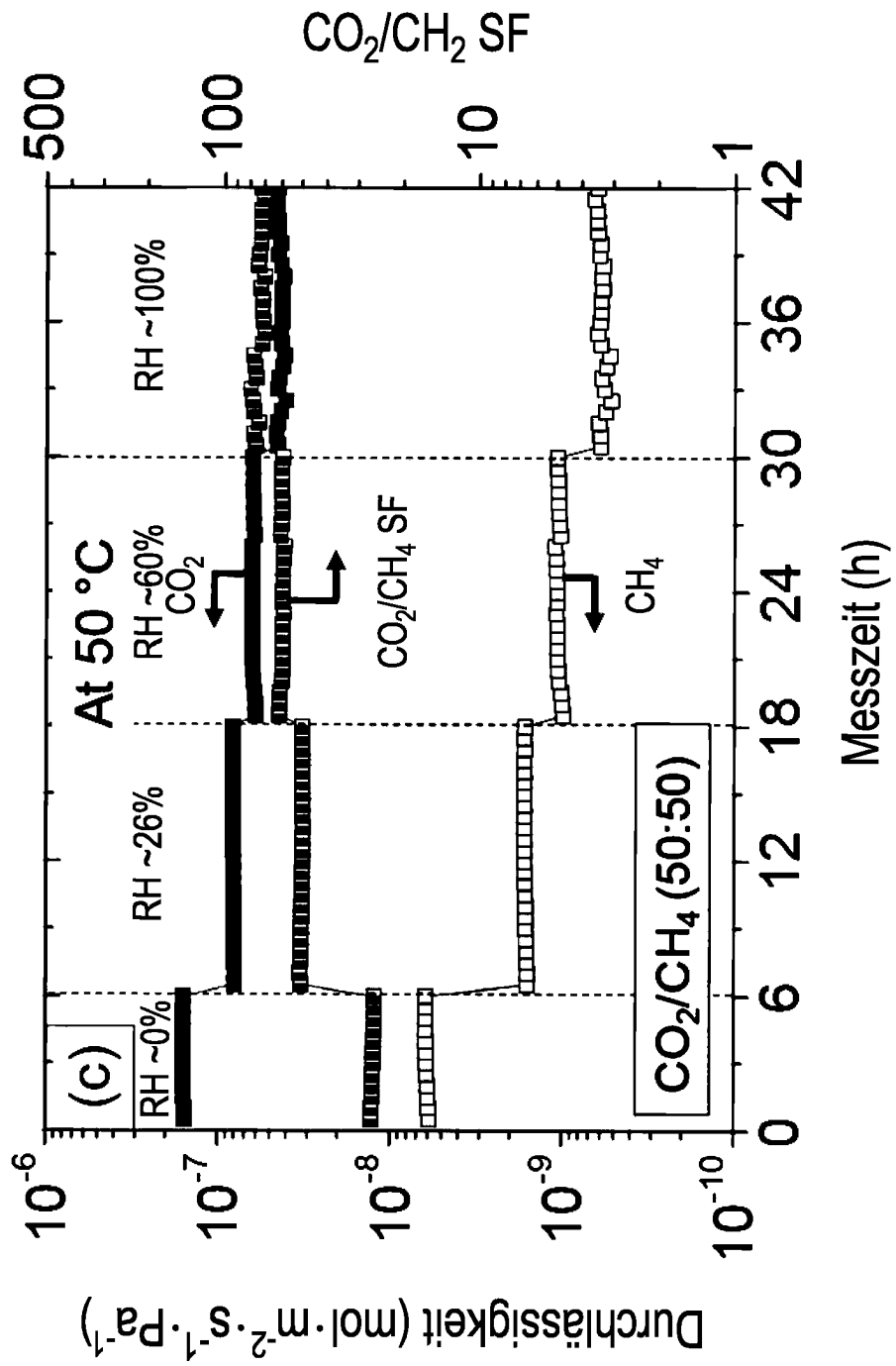


Fig. 10c

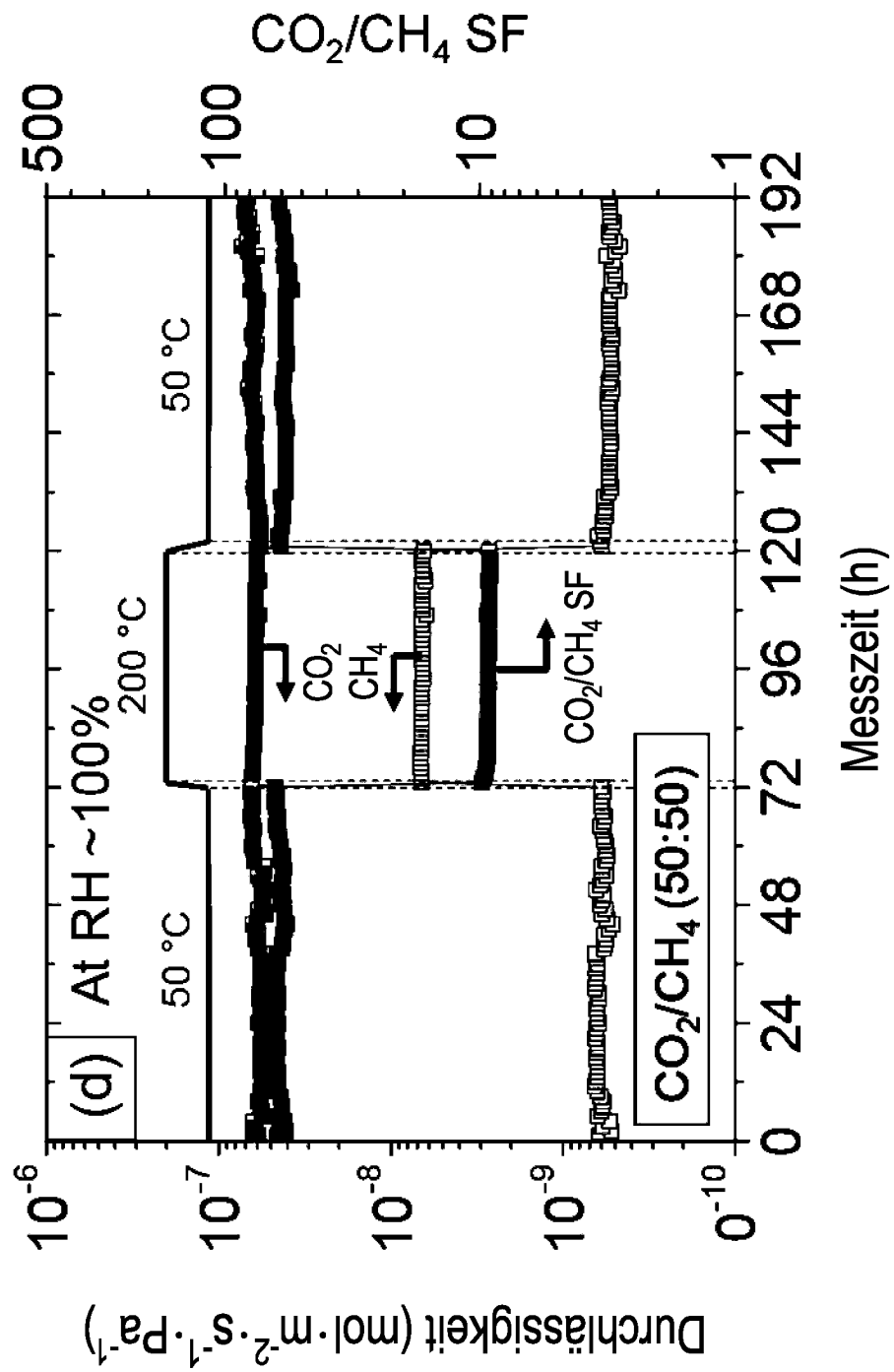


Fig. 10d

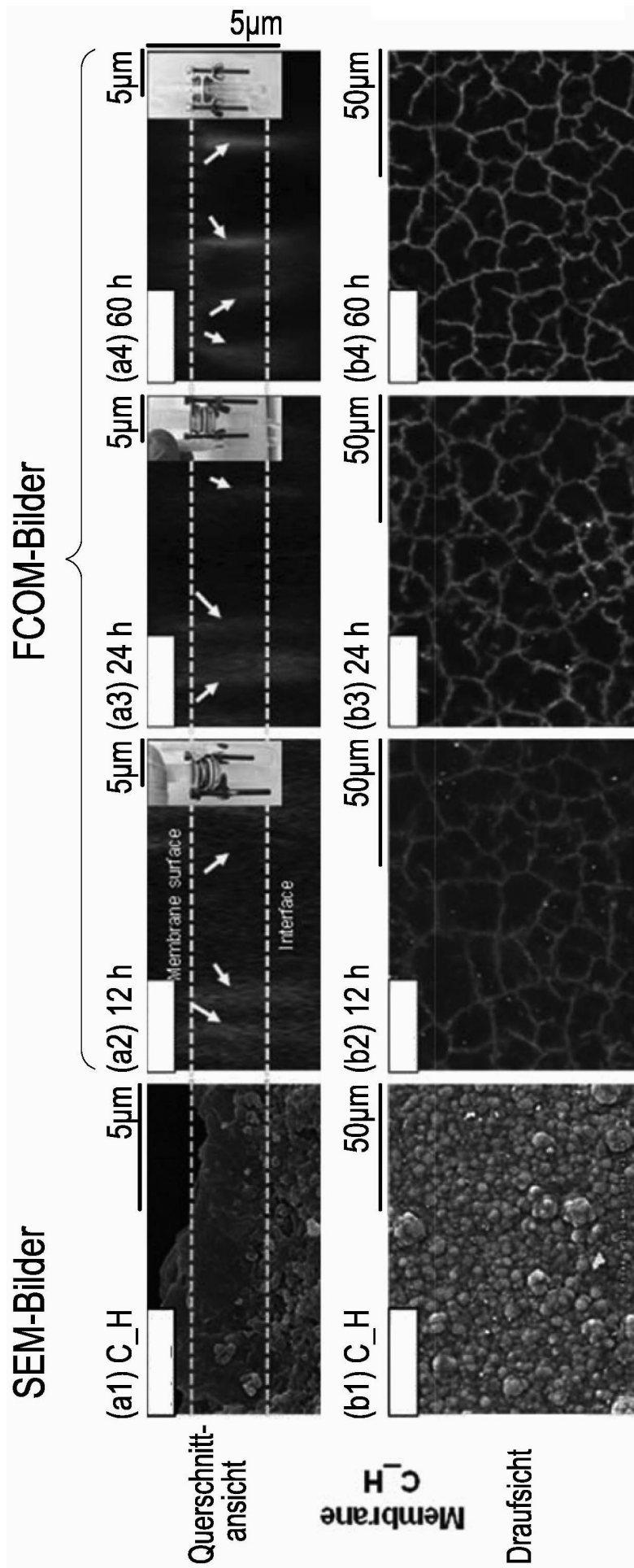


Fig. 11

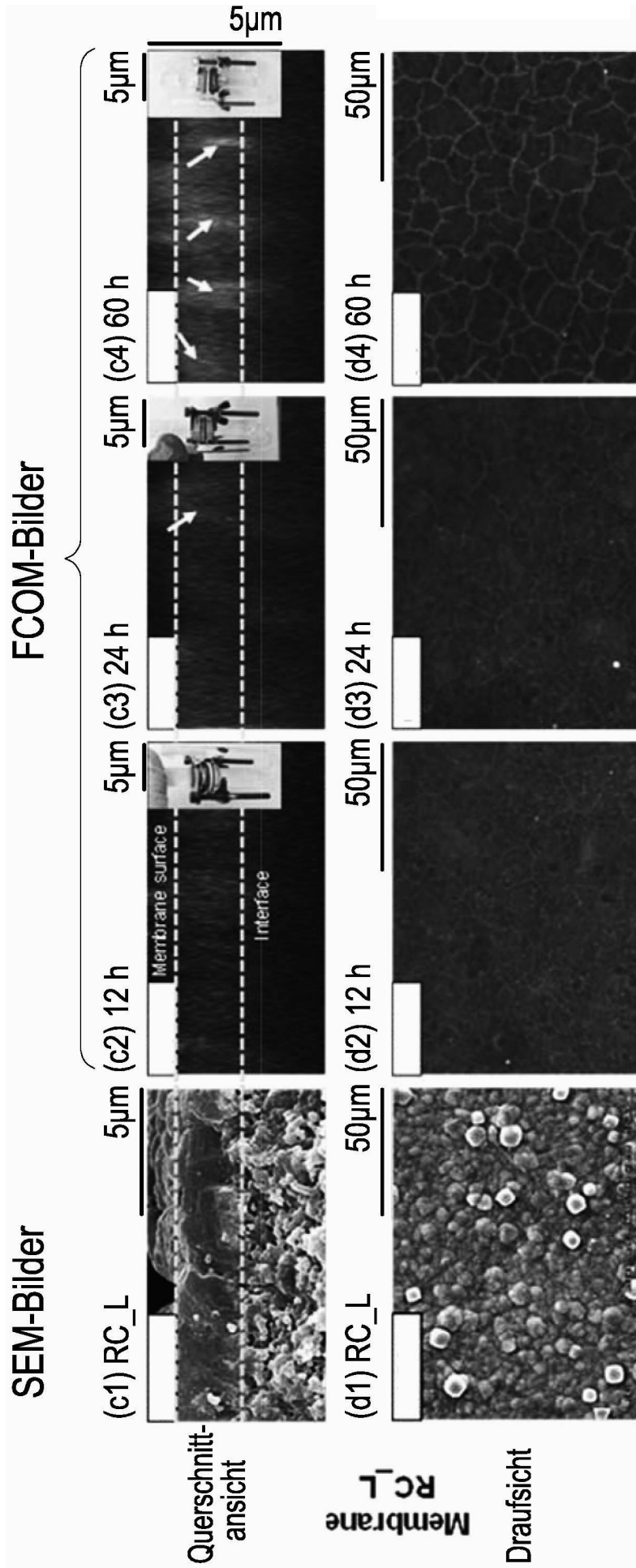


Fig. 11

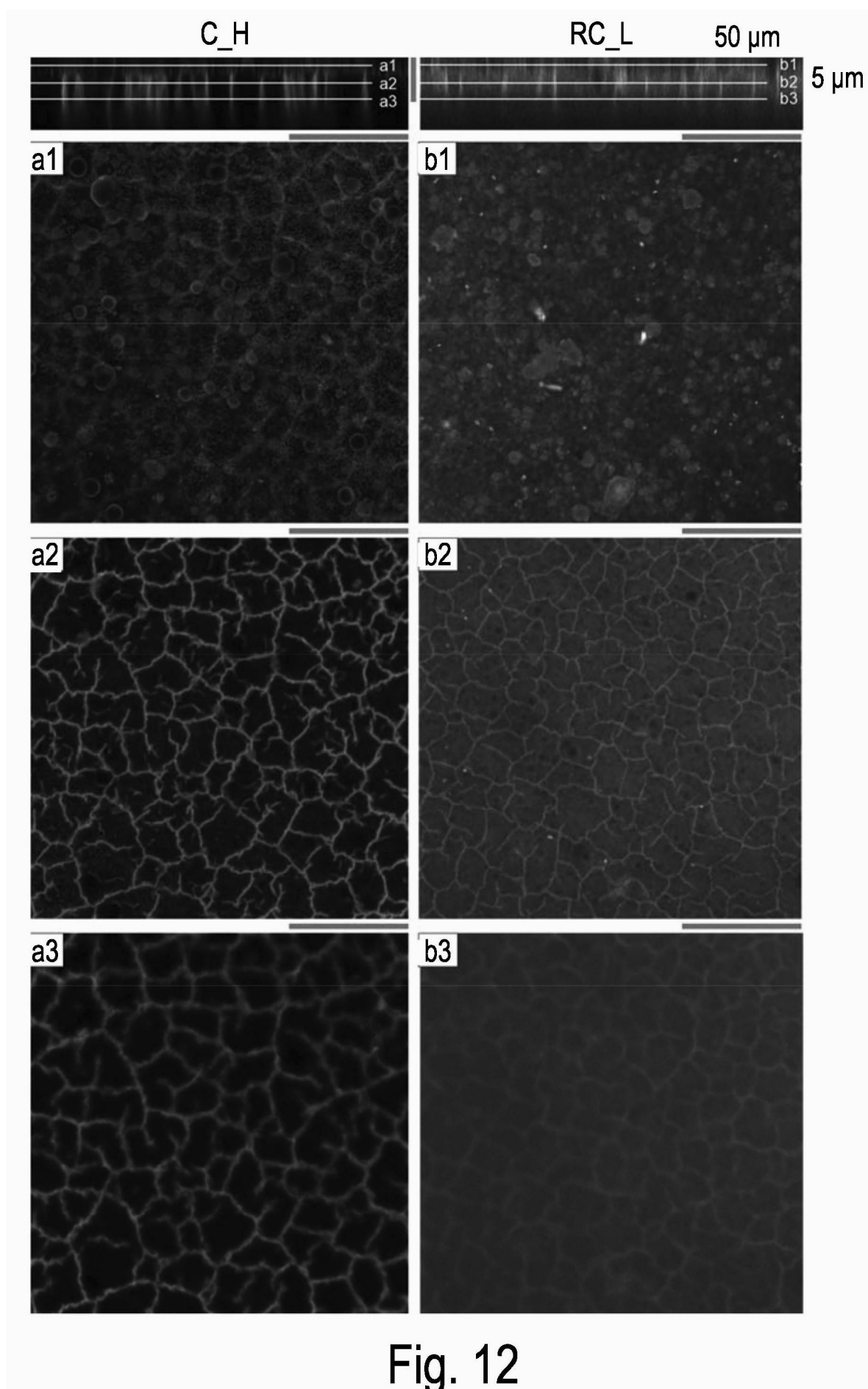


Fig. 12

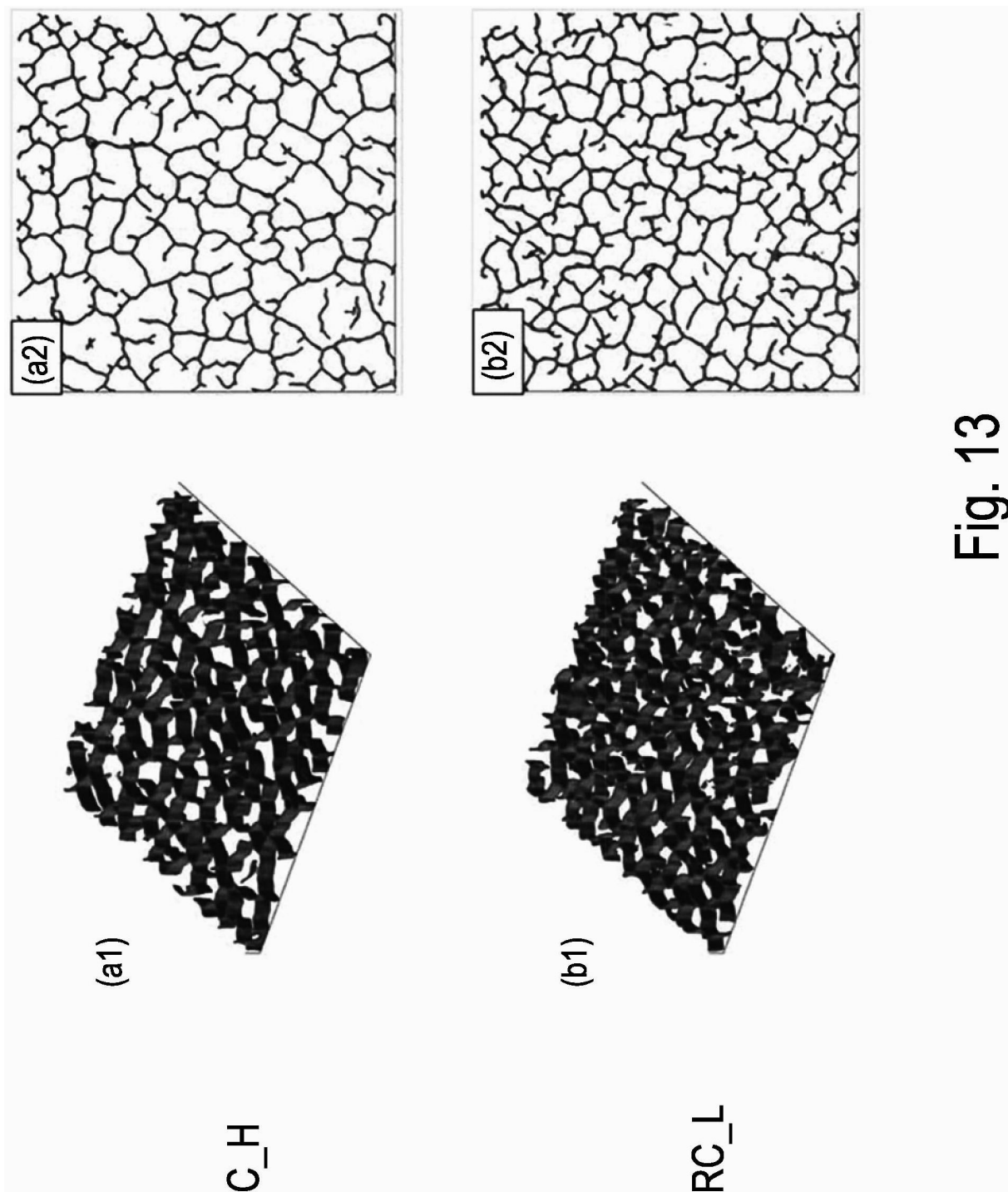


Fig. 13

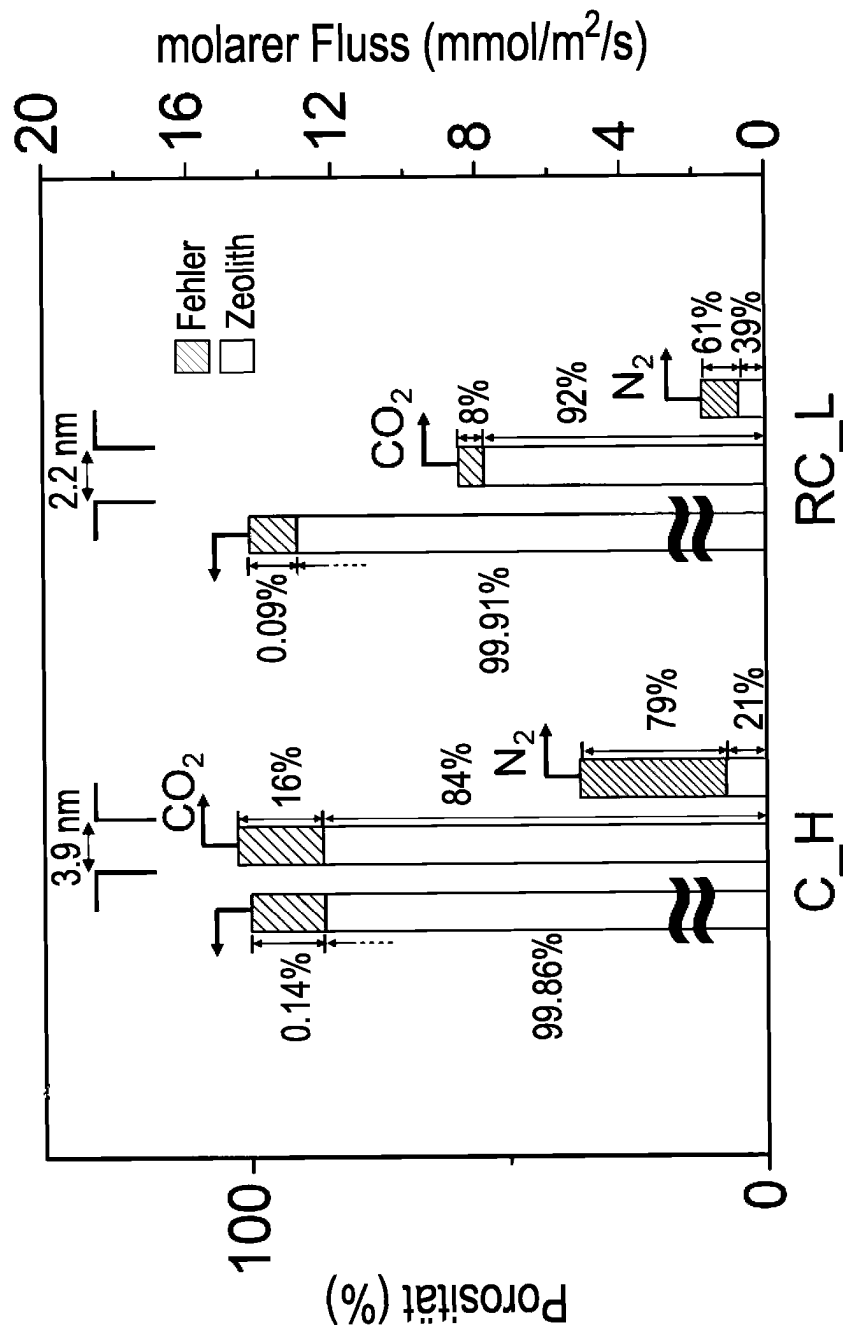


Fig. 14

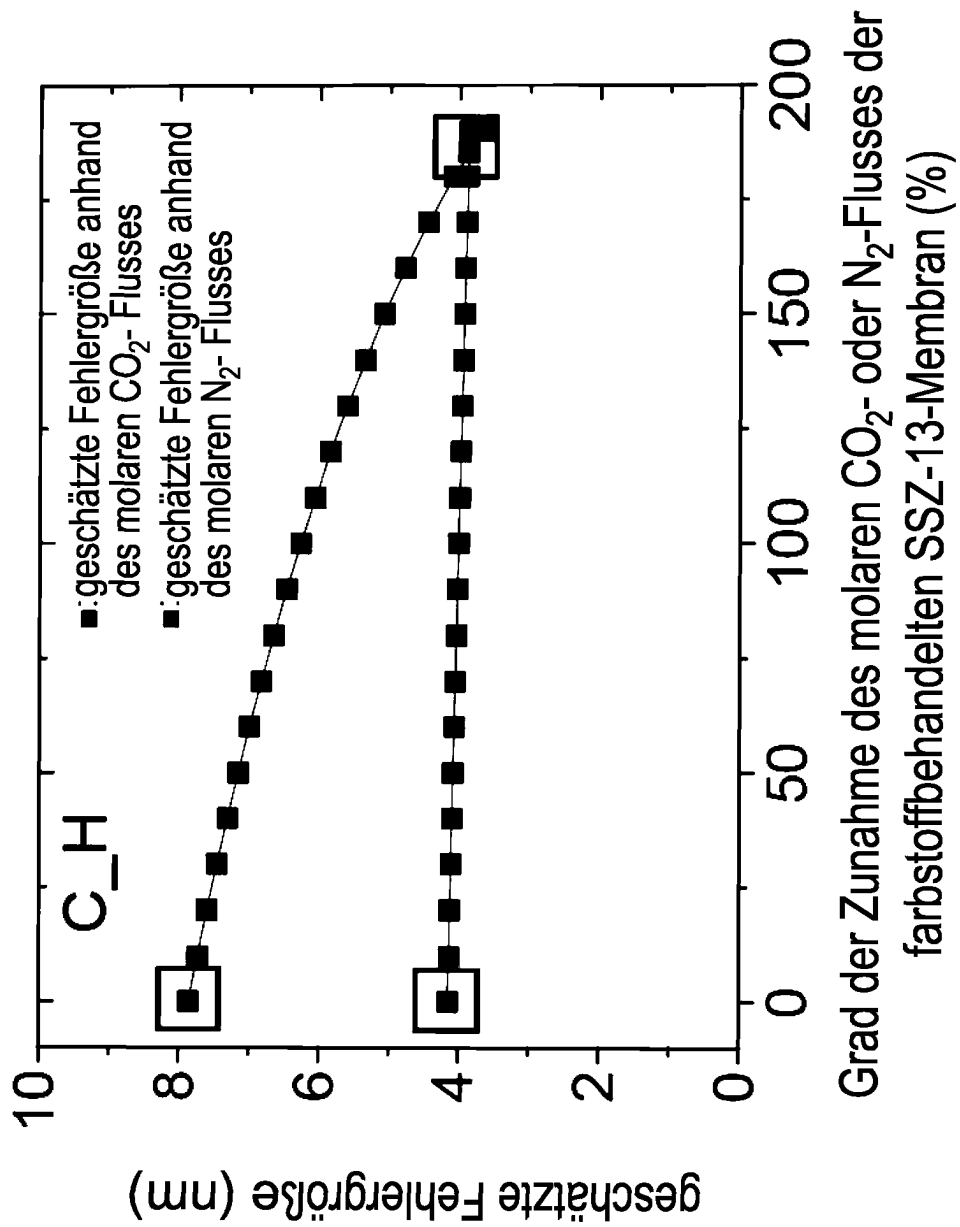


Fig. 15a

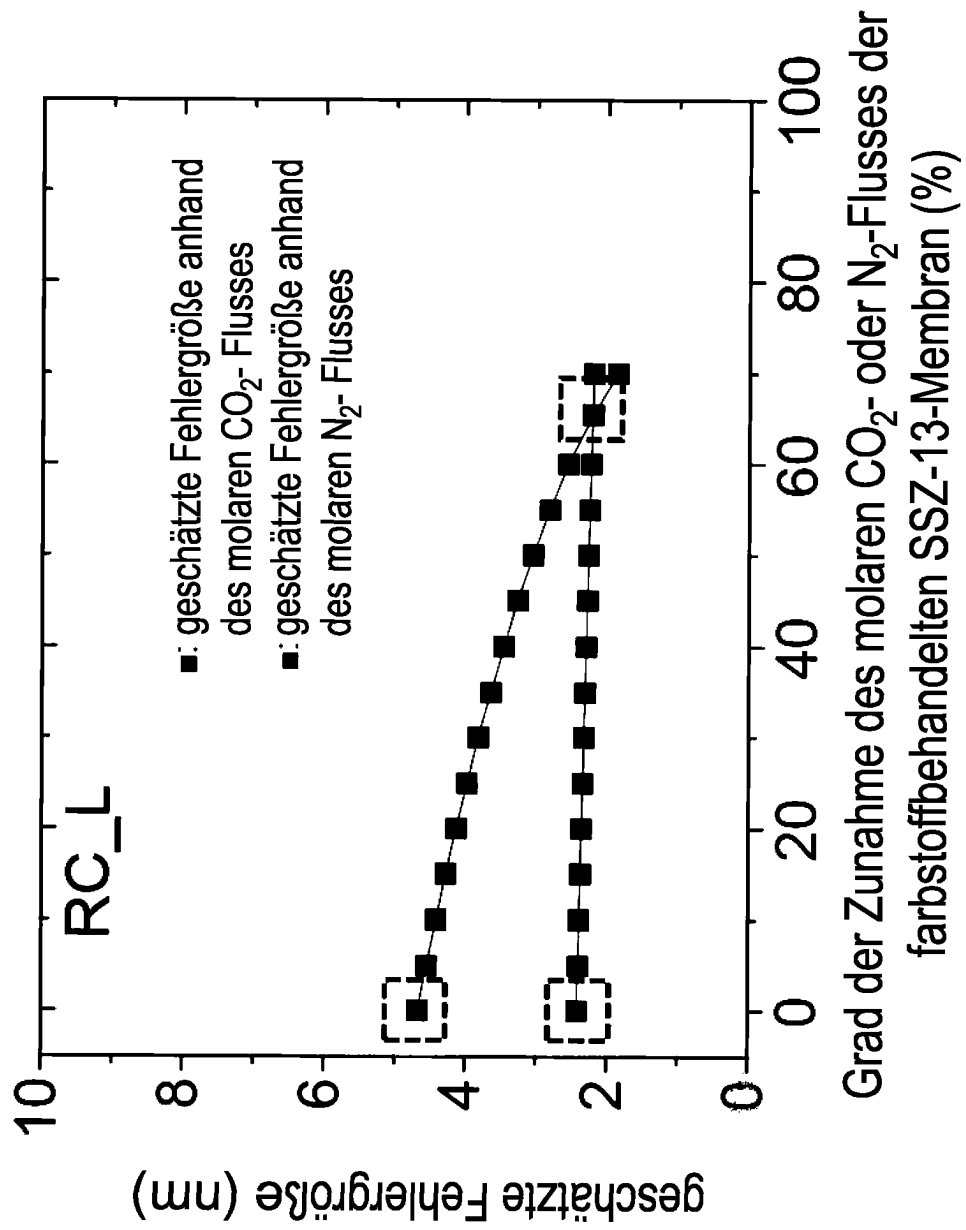


Fig. 15b

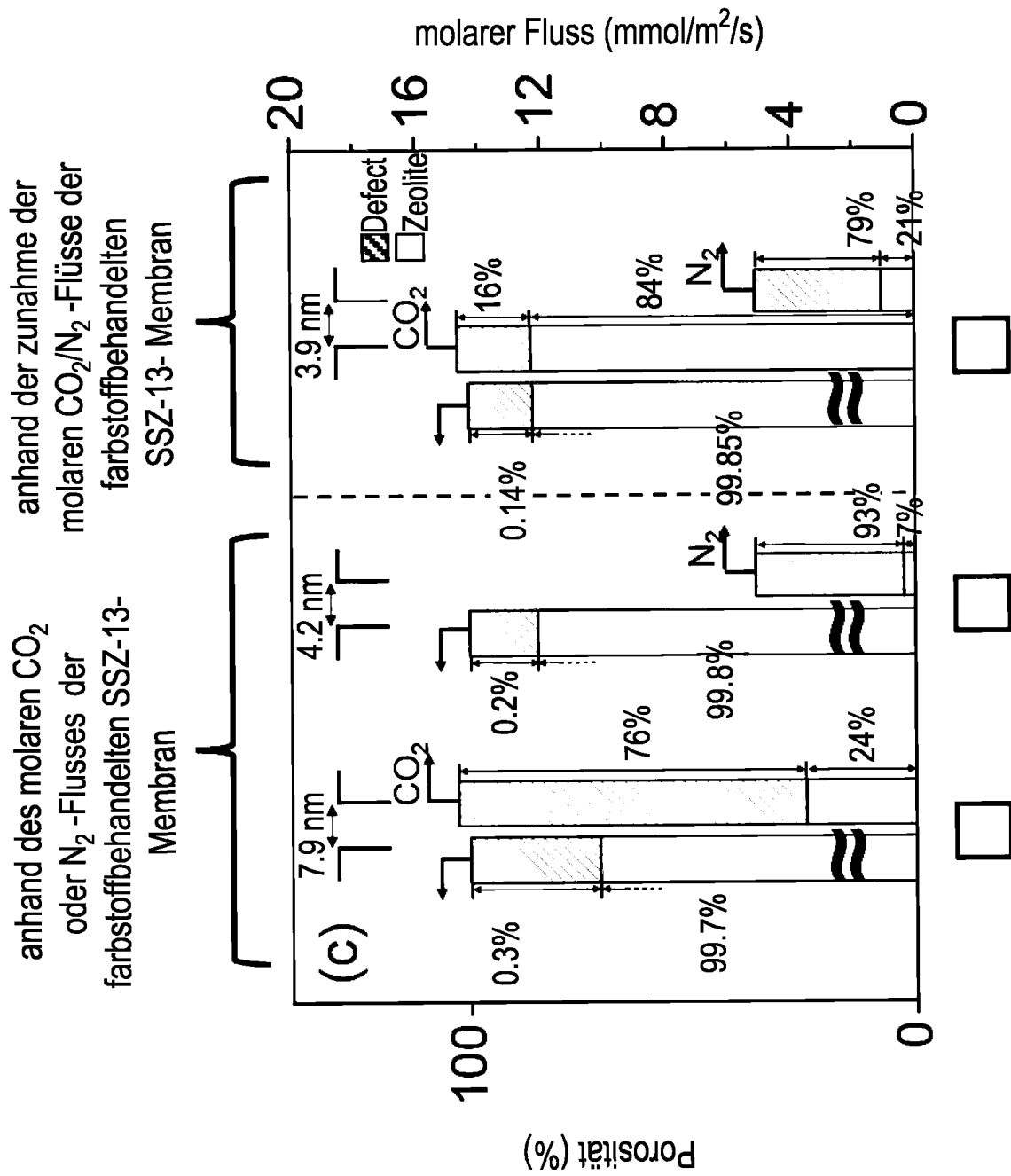


Fig. 15c

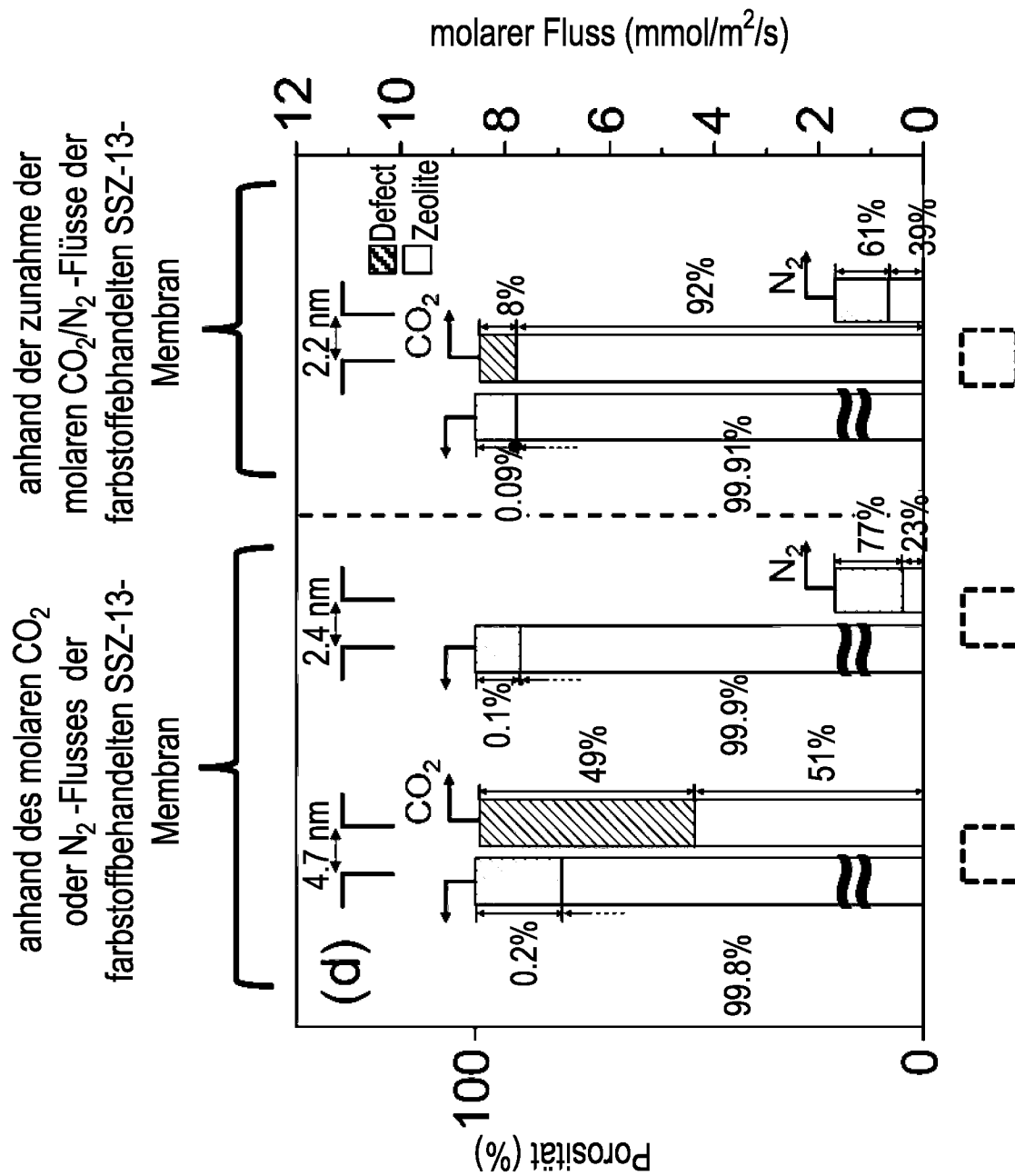


Fig. 15d

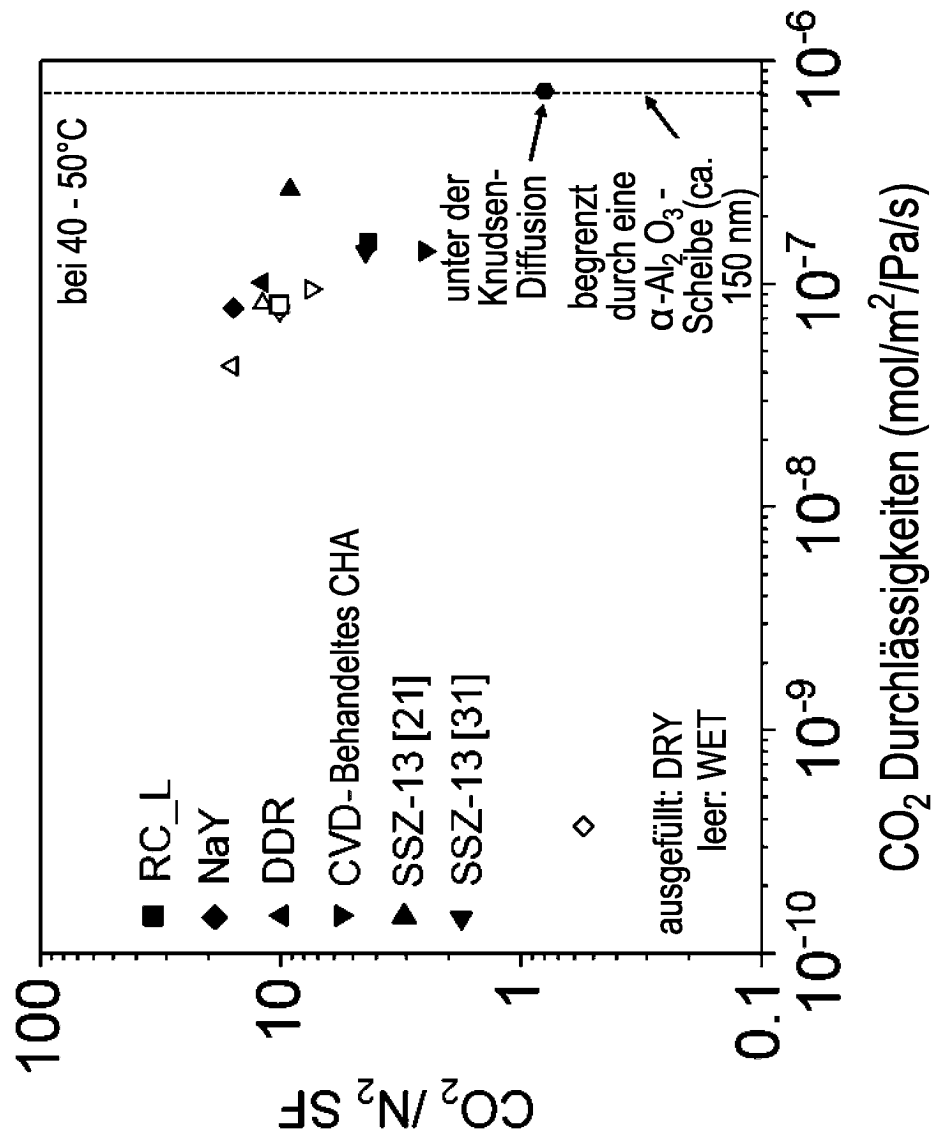


Fig. 16a

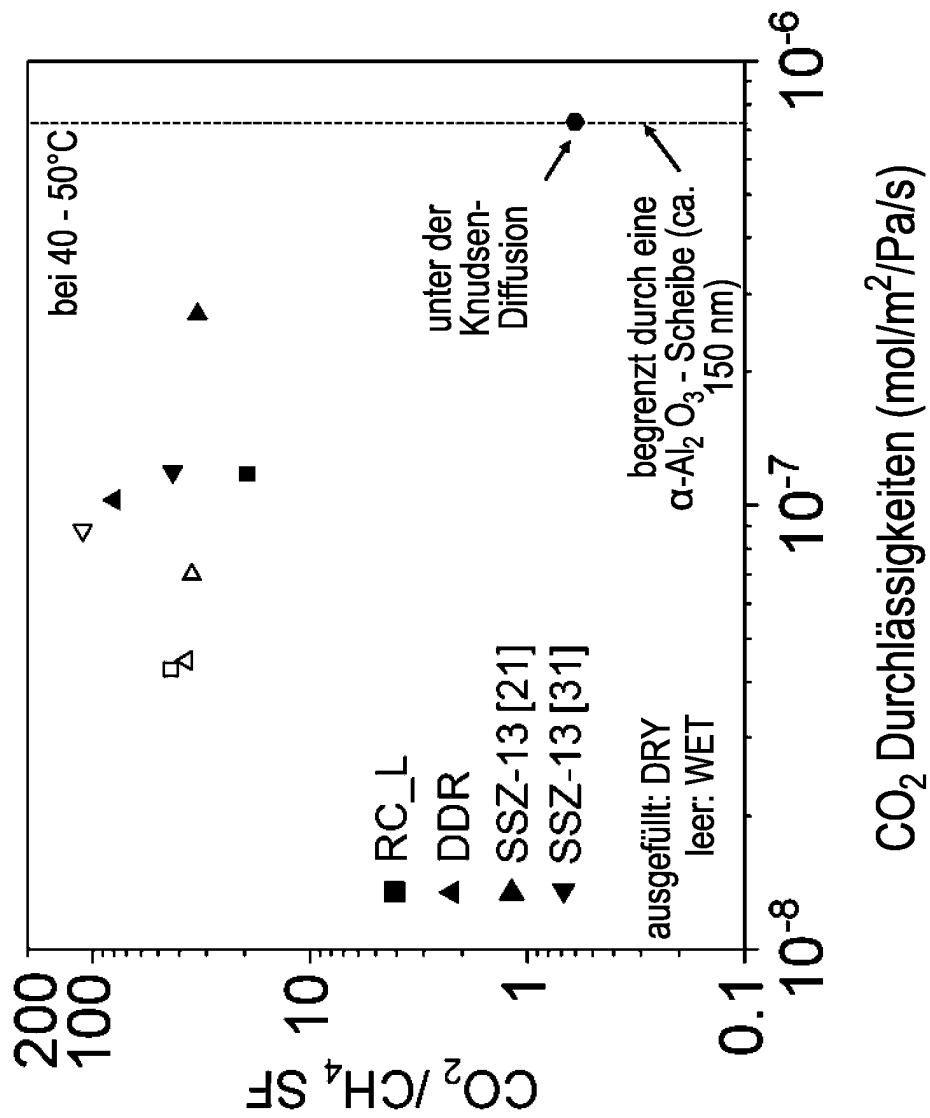


Fig. 16b