

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C04B 38/06 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780045584.2

[43] 公开日 2009 年 10 月 14 日

[11] 公开号 CN 101558025A

[22] 申请日 2007.12.11

[21] 申请号 200780045584.2

[30] 优先权

[32] 2006.12.11 [33] US [31] 60/874,070

[86] 国际申请 PCT/US2007/025306 2007.12.11

[87] 国际公布 WO2008/073417 英 2008.6.19

[85] 进入国家阶段日期 2009.6.10

[71] 申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 A·K·科利尔 刘 伟 J·王
J·L·威廉姆斯

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 沙永生 王 颖

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 5 页

[54] 发明名称

α -氧化铝无机膜载体及其制备方法

[57] 摘要

本发明描述制备用于例如无机膜的 α -氧化铝载体的组合物。描述了控制氧化铝和成孔剂粒度和其它工艺变量的方法，这有助于所得 α -氧化铝无机膜载体获得需要的孔隙率、孔分布和强度性质。

1. 一种组合物，其包含：

50-90 重量%的 α -氧化铝颗粒；

10-30 重量%的有机成孔剂颗粒；和

1-15 重量%的烧结助剂。

2. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述 α -氧化铝的平均粒度是 15 微米或更大。

3. 如权利要求 2 所述的组合物，其特征在于，所述 α -氧化铝的平均粒度是 15-50 微米。

4. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，还含有有机交联剂。

5. 如权利要求 4 所述的组合物，其特征在于，所述有机交联剂选自下组：有机试剂、表氯醇、环多胺低聚物和紫罗烯。

6. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述烧结助剂选自下组：勃姆石溶胶、氧化铝有机化合物、 TiO_2 、 CuO 、 MnO_2 、 MgO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、胶体氧化铝、 SiO_2 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 浆和钠氧化铝。

7. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述有机成孔剂是淀粉。

8. 如权利要求 7 所述的组合物，其特征在于，所述淀粉选自下组：芭蕉芋淀粉、土豆淀粉、菜豆淀粉、玉米淀粉、米淀粉和西米淀粉。

9. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述有机成孔剂的平均粒度是 7-45 微米。

10. 一种形成 α -氧化铝载体的方法，该方法包括：

提供批料组合物，所述组合物包含 50-90 重量%的 α -氧化铝颗粒、10-30 重量%的有机成孔剂颗粒和 1-15 重量%的烧结助剂；

使所述批料成形以形成生坯体；和

烧结所述生坯体以形成 α -氧化铝载体。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，包括通过以下方式提供批料组合物：使 50-90 重量% α -氧化铝颗粒、10-30 重量%有机成孔剂颗粒和 1-15 重量%烧结助剂组合，并混合所述 α -氧化铝颗粒、有机成孔剂颗粒

和烧结助剂以提供均匀的混合物。

12. 如权利要求 10 所述的方法, 其特征在于, 烧结生坯体包括在 1500-2000℃ 的温度下加热生坯体 1-16 小时。

13. 如权利要求 10 所述的方法, 其特征在于, 烧结生坯体包括在 1600-1775℃ 的温度下加热生坯体 8-16 小时。

14. 如权利要求 10 所述的方法, 其特征在于, 所述有机成孔剂是淀粉。

15. 如权利要求 14 所述的方法, 其特征在于, 所述淀粉选自下组: 芭蕉芋淀粉、土豆淀粉、菜豆淀粉、玉米淀粉、米淀粉和西米淀粉。

16. 如权利要求 10 所述的方法, 其特征在于, 使批料成形包括通过挤出模头挤出批料。

17. 一种 α -氧化铝载体, 其平均孔径为 6-15 微米, 孔径分布(d_{ps})如下式所述为 0.50-1.70:

$$d_{ps} = (dp_{90} - dp_{10}) / dp_{50};$$

其中, dp_{10} 是 10% 孔体积具有更小孔径的孔径尺寸;

dp_{50} 是 50% 孔体积具有更小孔径的孔径尺寸; 并且

dp_{90} 是 90% 孔体积具有更小孔径的孔径尺寸。

18. 如权利要求 17 所述的 α -氧化铝载体, 其特征在于, d_f 如下式所述为 0.20-0.60:

$$d_f = (dp_{50} - dp_{10}) / dp_{50}.$$

19. 如权利要求 17 所述的 α -氧化铝载体, 其特征在于, 含有第一端、第二端和具有由多孔壁确定的表面并且从所述第一端至第二端延伸通过载体的内部通道。

20. 如权利要求 19 所述的 α -氧化铝载体, 其特征在于, 所述 α -氧化铝载体是蜂窝状整体形式。

α -氧化铝无机膜载体及其制备方法

背景技术

本申请要求享有2006年12月11日提交(律师诉讼事务表第SP06-172P号)、题为“ α -氧化铝无机膜载体及其制备方法”的临时申请第60/874070号的优先权,该申请以其整体通过引用结合于此。

技术领域

本发明一般涉及 α -氧化铝无机膜载体,更具体地,通过控制氧化铝和/或成孔剂粒度以及其它工艺变量控制 α -氧化铝无机膜载体的孔隙率、孔分布和强度特征。

背景技术

在膜分离领域,沉积在多孔载体上的薄的多孔材料被广泛用于液体介质的微滤和超滤以及气体分离。所述多孔载体用于为薄的多孔材料提供机械强度。

多孔陶瓷载体上可以沉积无机涂料以形成用于例如环境工业、生物工业、食品饮料工业、半导体工业、化学工业、石油化学工业、天然气和能源工业中的例如过滤和分离应用的膜结构。这些工业经常需要纯化的气体/蒸汽或纯化的液体,它们的来源是由不同的气体和/或液体/颗粒组合组成的混合的原料流。具体的例子包括氢气的纯化和分离、二氧化碳气体的隔离、油/水混合物的过滤、废水处理、酒类和榨汁的过滤、从流体流中过滤细菌和病毒、从生物体中分离乙醇、生产用于半导体和微电子工业的高纯气体和水。

膜载体用于为膜/涂料沉积提供高几何表面积填充密度,同时,如果载体具有高渗透性、强度、化学稳定性、热稳定性和结构均一性,则是有利的。

在共同拥有的美国专利申请公开第 2006/0090649 号中详细描述了整块无机膜产品概念和宏观设计参数。这种设计相比常规设计的优点是表面积填充密

度高并且其几何简易性使工程技术简化。在该设计配置中，有利的是载体具有高渗透性和高强度。

共同拥有的欧洲专利第 0787524 号涉及富铝红柱石膜载体设计。所述富铝红柱石膜载体被设计成 0.2 μm 平均孔径的蜂窝体并用于制造膜组件。

共同拥有的美国专利第 5223318 号涉及制备用于膜载体的二氧化钛基质。

众所周知，高纯度的 α -氧化铝在酸性、碱性和其它反应性环境中具有高化学稳定性，并且还具有高热稳定性和高湿热稳定性。高纯度的 α -氧化铝用于各种无机膜的研究中，是制备膜载体的优选材料。人们已经开发出通常为单管形式的氧化铝膜并将其用于核反应器应用的铀的同位素分离。Abe, Fumio; Mori, Hiroshi. “无机多孔膜(Inorganic porous membranes)” (日本 NGK 绝缘器有限公司 (NGK Insulators, Ltd.)) 日本公开特许公报(1990)，涉及使用玻璃粘合剂制备多通道结构的 α -氧化铝载体的方法。颇尔公司(Pall Corporation)提供产品名为曼布勒洛克斯(Membralox)® 的单管式或多通道式氧化铝载体。然而，这些已有的多通道产品具有大的通道尺寸(> 2 mm)，因此表面积填充密度低、孔隙率低(< 36%)。

人们需要一种具有高纯度、大孔径、高孔隙率和均匀的孔分布的整块结构式的 α -氧化铝载体，以利于提供能用于各种膜过滤应用的膜载体。 α -氧化铝载体的高纯度可用于维持化学稳定性，因为杂质通常使氧化铝更具反应性。大孔径和高孔隙率可用于例如提供高渗透性和高热稳定性。同时，孔结构和孔分布应很好地平衡以维持机械强度和结构均匀。

发明内容

本发明公开用于制备具有大孔径和高孔隙率的高纯度 α -氧化铝整块(monolith)载体的组合物和方法，所述载体可用作例如无机膜载体以及用于其它应用。

本发明的一个实施方式是包含 50-90 重量% α -氧化铝颗粒、10-30 重量% 有机成孔剂颗粒和 1-15 重量% 烧结助剂的组合物。

本发明的另一个实施方式是形成 α -氧化铝载体的方法。该方法包括：提供包含 50-90 重量% α -氧化铝颗粒、10-30 重量% 有机成孔剂颗粒和 1-15 重量%

烧结助剂的批料组合物；使该批料成形，形成生坯体；烧结该生坯体，形成 α -氧化铝载体。

本发明的其它实施方式是如下式所述，平均孔径为 6-15 微米、孔径分布为 0.50-1.70 的 α -氧化铝载体：

$$d_{ps} = (dp_{90} - dp_{10}) / dp_{50};$$

其中， dp_{10} 是 10% 孔体积具有更小孔径的孔径尺寸；

dp_{50} 是 50% 孔体积具有更小孔径的孔径尺寸；并且

dp_{90} 是 90% 孔体积具有更小孔径的孔径尺寸。

根据本发明，所述 α -氧化铝载体的单个载体结构具有一种或多种所需的性质，诸如用于膜沉积的高几何表面积填充密度、高孔隙率、高渗透性、高强度、化学稳定性、热稳定性、结构均匀、孔径分布窄等。

本发明的其它特征和优点将在随后的具体描述中叙述，本领域的技术人员会从这些描述中容易地明白或通过实施本文描述的发明(包括随后的具体描述、权利要求以及附图)而认识到其中的一部分。

应该理解，以上的综述和随后的详细描述的本发明的实施方式都旨在如要求保护地，为理解本发明的本质和特征提供一种概观或框架。附图被包括在内以提供对本发明的进一步理解，附图被包括在说明书内并构成说明书的一部分。附图举例说明了本发明的各种实施方式，并与叙述一起用于解释本发明的构思和操作。

附图简述

单独从以下的具体说明或伴随附图可以很好地理解本发明。

图 1 显示示例性的 α -氧化铝载体的渗透性随平均孔径的变化和窄的孔径分布。

图 2 显示氧化铝粒度对根据一些实施方式所得的 α -氧化铝载体的最终孔径和孔径分布的影响。

图 3 显示有机成孔剂粒度对根据一些实施方式所得的 α -氧化铝载体的最终孔径和孔径分布的影响。

图 4 显示烧结温度对根据一些实施方式所得的 α -氧化铝载体的孔径和孔径分布的影响。

图 5 显示本发明的两种组合物与各种常规对照材料的孔隙率结果的比较。

发明详述

现在我们将具体涉及本发明的各种实施方式，在附图中例举了这些实施方式的实例。在任何可能的情况下，所有附图中使用相同的附图标记来指代相同或相似的部分。

本发明的一个实施方式是包含 50-90 重量% α -氧化铝颗粒、10-30 重量%有机成孔剂颗粒和 1-15 重量%烧结助剂的组合物。在一个实施方式中，所述组合物还包含流体组分，例如水、一种或多种油和它们的组合。根据一个实施方式，其它组分可以是粘合剂材料、例如甲基纤维素或类似物。这些材料可以单独使用或组合使用以提供 100 重量%总重量百分数中的剩余重量百分数。

另一种实施方式是形成 α -氧化铝载体的方法，该方法包括：提供包含 50-90 重量% α -氧化铝颗粒、10-30 重量%有机成孔剂颗粒和 1-15 重量%烧结助剂的批料组合物；使该批料成形，形成生坯体；烧结该生坯体，形成 α -氧化铝载体。

根据本发明，所述 α -氧化铝整块载体具有一种或多种以下性质：

- a) 孔径为 6-15 μm ；
- b) 通过 $d_f = (dp_{50} - dp_{10})/dp_{50}$ 测得的孔径分布(d_{ps})为 0.30 或更小；
- c) 通过破裂模量(MOR)测得的强度为 2000 psi 或更大，例如大于约 5000 psi；
- d) 透水性为 50000 L/h/m²/bar 或更大；和/或
- e) N₂ 渗透性为 10000 sccm/cm²/bar 或更大。

根据本发明， α -氧化铝无机载体的粒度分布(PSD)可以用下式来描述：

$$\text{PSD} = (\text{PD}_{90} - \text{PD}_{10}) / \text{PD}_{50};$$

其中，PD₁₀ 是 10% 颗粒体积具有更小粒度的粒度尺寸；

DP₅₀ 是 50% 颗粒体积具有更小粒度的粒度尺寸；并且

PD₉₀ 是 90% 颗粒体积具有更小粒度的粒度尺寸。粒度可以通过激光衍射技术使用例如麦奇克(Microtrac)粒度分析仪来测量。

在另一个实施方式中，α-氧化铝载体的平均孔径为 6-15 微米，孔径分布如下式所述为 0.50-1.70：

$$d_{ps} = (dp_{90} - dp_{10}) / dp_{50};$$

其中，dp₁₀ 是 10% 孔体积具有更小孔径的孔径尺寸；

dp₅₀ 是 50% 孔体积具有更小孔径的孔径尺寸；并且

dp₉₀ 是 90% 孔体积具有更小孔径的孔径尺寸。

有利地，控制孔径分布的较小孔径部分(等于小于 dp₅₀ 的分布部分)较狭窄。这所谓的“d-因子”(d_f)在本文中用于度量和表征孔径分布的较小孔径部分的狭窄度。d-因子用下式表示：

$$d_f = (dp_{50} - dp_{10}) / dp_{50};$$

其中，dp₁₀ 和 dp₅₀ 如上定义。

在一个实施方式中，α-氧化铝载体的 d-因子为 0.20-0.60。

根据一个实施方式，α-氧化铝载体包含第一端、第二端和具有由多孔壁确定的表面并通过载体从所述第一端延伸至第二端的内部通道。根据另一个实施方式，所述α-氧化铝载体是蜂窝状整体形式。包含“内部通道”的α-氧化铝载体包括含有一条内部通道的载体和含有多条内部通道，诸如从第一端至第二端延伸通过载体的多条平行的内部通道的载体。

总体积百分孔隙率(P)是 α-氧化铝整块载体的孔隙率，可以通过本领域众所周知的水银孔隙率测定法来测量。本发明的 α-氧化铝整块载体的特征可以是 $P \geq 35\%$ ，例如 $35\% \leq P \leq 65\%$ ；或 $40\% \leq P \leq 65\%$ ，例如 $40\% \leq P \leq 55\%$ 。

如图 1 所示，为了获得提高的渗透性，高纯度的 α-氧化铝整块载体关于它们的最终目标微结构 10 应具有较大的平均孔径和较狭窄的孔分布，例如为多孔介质内流体输送提高渗透性所需的孔径分布。通过减小实验批料组合物，例如如图 1 中所示的批料组合物 12(其具有含有 15 重量% 芭蕉芋淀粉(Canna starch)和平均粒度为 5.8 μm 的 α-氧化铝的组合物)中常见的双峰分布(在 1600℃ 的烧结温度下加工)和增加平均孔径来获得目标微结构 10。由批料组合物 12 制成的

α -氧化铝整块载体的特征如下： $P=45.28\%$ 、 $dp_{50}=3.39\ \mu m$ 、 $dp_{10}=0.95\ \mu m$ 、 $dp_{90}=5.45\ \mu m$ 和 $d_f=0.72$ 。

通过控制批料组合物性质，例如氧化铝的大小和形状、成孔剂的尺寸和容量、其它批料组分(即交联剂)和烧结过程的温度和时间可以实现减小或消除双峰分布和增加所得 α -氧化铝整块载体的平均孔径。

以下的实施例说明根据本发明形成高纯度 α -氧化铝整块载体的组合物和加工该组合物的方法。

示例性组合物

根据一些实施方式，所述组合物包含以下组分：

- 1)50-90 重量% α -氧化铝颗粒；
- 2)10-30 重量%有机成孔剂颗粒；和
- 3)1-15 重量%烧结助剂。

关于组分 1)，根据一个实施方式， α -氧化铝占总组合物的 50-90 重量%，例如 60-70 重量%。氧化铝粒度对所得 α -氧化铝载体的最终孔径和孔径分布的影响如图 2 中的图所示。在该实施例中，在两种批料组合物中使用 15 重量%芭蕉芋淀粉成孔剂。在第一种组合物 16 中，平均氧化铝粒度是 $5.8\ \mu m$ ，而在第二种组合物 14 中，平均氧化铝粒度是 $20\ \mu m$ 。当淀粉和其它变量保持恒定时，增加平均氧化铝粒度造成平均孔径增加。如图 2 中的图明白地显示地，具有更大平均粒度的氧化铝前体材料有利于在所得 α -氧化铝载体中产生更大的平均孔径(7-10 μm)。

根据一个实施方式，所述 α -氧化铝的平均粒度是 15 微米或更大。根据另一个实施方式，所述 α -氧化铝的平均粒度是 15-50 微米。

关于组分 2)，根据一个实施方式，有机成孔剂占总组合物的 10-30 重量%，例如 20-30 重量%。根据一个实施方式，有机成孔剂是淀粉。在另一个实施方式中，所述淀粉选自芭蕉芋淀粉、土豆淀粉、菜豆淀粉、玉米淀粉、米淀粉和西米淀粉。在一个实施方式中，有机成孔剂的平均粒度是 7-45 μm ，例如 10-25 μm 。

有机成孔剂平均粒度对批料组合物 18 和 20(它们的有机成孔剂粒度大于氧化铝的粒度)的最终孔径和孔径分布的影响显示在图 3 中的图表中。批料组合

物 18 包含粒度为 $6.8\ \mu\text{m}$ 的氧化铝和粒度为 $47\ \mu\text{m}$ 的芭蕉芋淀粉。批料组合物 20 包含粒度为 $6.8\ \mu\text{m}$ 的氧化铝和粒度为 $32\ \mu\text{m}$ 的西米淀粉。由批料组合物 18 制成的 α -氧化铝整块载体的特征如下：孔隙率=45.28%、 $\text{dp}_{50}=3.39\ \mu\text{m}$ 、 $\text{dp}_{10}=0.95\ \mu\text{m}$ 、 $\text{dp}_{90}=5.45\ \mu\text{m}$ 和 $d_f=0.72$ 。由批料组合物 20 制成的 α -氧化铝整块载体的特征如下：孔隙率=45.95%、 $\text{dp}_{50}=4.47\ \mu\text{m}$ 、 $\text{dp}_{10}=1.03\ \mu\text{m}$ 、 $\text{dp}_{90}=5.92\ \mu\text{m}$ 和 $d_f=0.77$ 。

当有机成孔剂粒度(PS)大于氧化铝粒度(PS)时，在 α -氧化铝载体中观察到双峰孔径分布。总的平均孔径不是由有机成孔剂尺寸而是由氧化铝/有机成孔剂颗粒填充性质决定。为了使不希望出现的双峰孔径分布(d_{ps})最小，最好选择 PS 氧化铝 > PS 成孔剂。由于改进了颗粒填充，总孔隙率和孔径随着成孔剂容量增加而增大，而孔径分布变得更窄。

片状的氧化铝颗粒当与有机成孔剂混合时易于在挤出过程中聚集，造成双峰孔径分布。通过使片状氧化铝与球形有机成孔剂混合，可以最大程度地减少这种现象。氧化铝和有机成孔剂的颗粒形状类似有助于使孔径分布更窄。

关于组分 3)，根据一个实施方式，所述烧结助剂占总组合物的 1-15 重量%，例如 5-10 重量%。根据一个实施方式，烧结助剂选自勃姆石溶胶、氧化铝有机化合物、 TiO_2 、 CuO 、 MnO_2 、 MgO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、胶体氧化铝、 SiO_2 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 浆和钠氧化铝($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Na}_2\text{O}$)。示例性烧结助剂的来源的例子如下：来自 AL20 的胶体氧化铝，来自钛酸四异丙酯(TPT)的 TiO_2 ，来自乙酸铜或硝酸铜的 CuO ，来自乙酸锰、硝酸锰或草酸锰的 MnO_2 ，来自乙酸镁或硝酸镁的 MgO ，来自胶体氧化锆的 ZrO_2 ，来自钇盐的 Y_2O_3 和来自 AL20 的胶体氧化铝。烧结助剂用于降低 α -氧化铝的熔点。

使用烧结助剂能使孔径分布变窄并增加所得 α -氧化铝载体的强度。然而，在挤出批料中引入非铝添加剂将降低所得蜂窝状整体的纯度并且可能降低化学稳定性。因此，含有 Al 金属元素的烧结助剂是有利的，部分是因为这种添加剂中的 Al 在成形的生坯体被烧结后转化为 α -氧化铝结晶相，这不影响最终的 α -氧化铝载体的化学纯度。

根据一个实施方式，组合物还含有有机交联剂。根据一个实施方式，有机交联剂选自有机试剂、表氯醇、环多胺低聚物和紫罗烯。有机交联剂，例如表

氯醇、环多胺低聚物、紫罗烯、由博生公司(Bercen, Inc.)生产的博赛特(BERSET)® 2700 或类似物可用于使有机成孔剂交联。

根据另一个实施方式,组合物含有成形助剂,它可以包括润滑剂、粘合剂和/或溶剂媒介。甲基纤维素(Methocel)是一种示例性的粘合剂。水是示例性的溶剂媒介。

例如用于本发明的 α -氧化铝载体的批料组合物所用的示例性组合物显示在表 1 中。

示例性氧化铝膜载体组合物							
实施例编号	1	2	3	4	5	6	7
组合物代码	XFN167	WIJ167	JCK166	WIS167	WII167	WJE167	WKS167
成孔剂							
淀粉类型	玉米	菜豆	芭蕉芋	芭蕉芋	大米	菜豆	大米
重量%淀粉	18.2	25	15	15	15	25	5
淀粉平均粒度(μ)	15	23	48	48	7	23	7
无机原材料							
氧化铝类型	阿尔坎 (Alcan) C701	塞麦克顿 (Sumicorundum) AA18	诺顿 (Norton) 7921	诺顿 (Norton) 7921	塞麦克顿 (Sumicorundum) AA18	塞麦克顿 (Sumicorundum) AA18 +625 目	塞麦克顿 (Sumicorundum) AA18
氧化铝(重量%)	91.06	100	100	100	100	100	100
氧化铝平均粒度(μ)	5.8	20	18	18	20	23	20
勃姆石 γ -氧化铝(重量%)	9.1	-	-	-	-	-	-
胶体 γ -氧化铝溶液(AL20)重量%	25	31	0	33	0	25	0
有机材料							
甲基纤维素	5	4.5	4	4	4	4.5	4
Liga	0.8	1	0.5	0.5	0	1	0
Emulsia T (妥尔油、TEA、水)	0	0	0	0	10	0	10
博赛特(Bereset) 2700	0	0	0	0	12	0	12

表 1

制备 α -氧化铝载体的示例性方法

根据一些实施方式,合成 α -氧化铝载体的方法包括以下步骤:

- 1)提供批料组合物,所述组合物包含 50-90 重量% α -氧化铝颗粒、10-30 重量%有机成孔剂颗粒和 1-15 重量%烧结助剂;
- 2)使所述批料成形以形成生坯体;和
- 3)烧结所述生坯体以形成 α -氧化铝载体。

关于步骤 1),根据一个实施方式,所述方法还包含通过以下方式提供批料组合物:使 50-90 重量% α -氧化铝颗粒、10-30 重量%有机成孔剂颗粒和 1-15

重量%烧结助剂组合，并混合 α -氧化铝颗粒、有机成孔剂颗粒和烧结助剂以提供均匀的混合物。

关于步骤 2)，根据一个实施方式，所述方法包含通过挤出模头挤出批料。成形可以通过本领域普遍已知的几种挤出方法来实现，例如，如美国专利第 6080348 号中所述地，从双螺杆挤出机或柱塞式挤出机通过挤出模头挤出混合物。

本发明的批料组合物可以以多种几何形状挤出，产生用于多种应用(水过滤、空气过滤、液体分离等)的有用的 α -氧化铝载体。有用的几何形状包括例如包含 1 mm 圆形通道或孔、孔密度为 100-600 孔/平方英寸(cpsi)的蜂窝状整体结构，其中，所述通道基本上相互平行并且可以在广泛的厚度内生成。

关于步骤 3)，根据一个实施方式，所述方法包括使生坯体烧结，其中，烧结包括在 1500-2000℃的温度下加热或浸泡生坯体 1-16 小时，例如 8-16 小时。在该实施例中，虽然烧结温度是 1600℃，但是根据应用，烧结温度可以是 1500-2000℃，例如 1550-1780℃。通常，更高的烧结温度造成更高的强度、更小的孔隙率和更均匀的孔分布。

根据另一个实施方式，烧结生坯体包括在 1600-1775℃的温度下加热生坯体 8-16 小时。

烧结温度对孔径和孔径分布的影响显示在图 4 中。增加烧结温度会减小孔隙率和平均孔径，但是也会显著增加强度。在均热温度(soaking temperature)下保持长时间会减小孔隙率和平均孔径而增加孔径分布。因此，优选在均热温度下保持更短的时间。批料组合物 24 包含粒度为 20 μm 的氧化铝和 15 重量%的芭蕉芋淀粉。使挤出的 α -氧化铝载体干燥，然后在 1600℃烧制。批料组合物 22 包含粒度为 20 μm 的氧化铝和 15 重量%的芭蕉芋淀粉。使挤出的 α -氧化铝载体干燥，然后在 1750℃烧制。由批料组合物 24 制成的 α -氧化铝整块载体的特征如下：P=64.6%、 dp_{50} =10.07 μm 、 dp_{10} =5.13 μm 、 dp_{90} =14.02 μm 和 d_f =0.49。由批料组合物 22 制成的 α -氧化铝整块载体的特征如下：P=55.2%、 dp_{50} =9.94 μm 、 dp_{10} =5.40 μm 、 dp_{90} =13.10 μm 和 d_f =0.46。

图 5 中的数据显示使用本发明所述的方法制备的两种组合物(表 1 中所示的组合物 3 26 和组合物 7 28)与对照 30(康宁(Corning)公司的富铝红柱石)的孔隙率结果的比较。

通过以下方式得到具有理想的孔结构($dp_{50} = 7\mu\text{m}$ - $15\mu\text{m}$ 、孔隙率=43%-50%、 $(dp_{50}-dp_{10})/dp_{50} < 0.25$)的 α -氧化铝载体: 使用更大的氧化铝颗粒($> 20\mu\text{m}$), 更小粒度的淀粉成孔剂($< 10\mu\text{m}$), 氧化铝和淀粉颗粒形状类似, 最大容量的淀粉(5-15 重量%), 并且在交联剂诸如紫罗烯或如上所述的烧结助剂的存在下在更高的温度(1775°C)烧结 8-16 小时。

表 2 显示使用本发明所述的方法制备的 α -氧化铝载体与对照材料的透水性和 N_2 渗透性数据的比较。

批料组合物	3	3	对照	对照
挤出批料	芭蕉芋淀粉	芭蕉芋淀粉	芭蕉芋淀粉	西米淀粉
	18 μm 氧化铝	18 μm 氧化铝	Al15 氧化铝	Al15 氧化铝
烧制温度	1600 $^{\circ}\text{C}$	1750 $^{\circ}\text{C}$	1600 $^{\circ}\text{C}$	1600 $^{\circ}\text{C}$
孔隙率 %	64.6	55.2	50.3	46.0
浸入孔体积, cc/g	0.41	0.32	0.22	0.22
中值直径(dp_{50}), μm	10.1	9.9	3.7	4.5
$dp_{10\mu\text{m}}$	5.1	5.4	1.0	1.0
$dp_{90\mu\text{m}}$	14.0	13.1	6.2	5.9
$(dp_{50}-dp_{10})/dp_{50}$	0.5	0.5	0.7	0.8
22 $^{\circ}\text{C}$ 的纯水渗透性				
渗透, L/h/m ² /bar	122,137	128,200	11,545	16,181
22 $^{\circ}\text{C}$ 的纯 N_2 气体渗透性				
渗透, sccm/cm ² /bar	12,934	13,130	2,556	2,792

表 2

使表 2 中所述的批料组合物挤出, 成为单通道形式以测量内在渗透性。表 2 还显示, 因根据本发明的方法进行制备而具有所需性质(即高孔隙率、大平均孔径、较小的孔径分布)的 α -氧化铝载体相对具有不利的性质的对照材料, 水和氮气渗透性大大提高——接近一个数量级。

批料组合物中 α -氧化铝和成孔剂的特性, 特别是粒度和颗粒形状和烧结工艺参数造就 α -氧化铝无机膜载体的总孔分布。表 3 中显示了例子。

示例性膜载体-性质							
实施例编号	1	2	3	4	5	6	7
组合物代码	XFN167	WIJ167	JCK166	WIS167	WII167	WJE167	WKS167
均热温度(℃)	1600	1775	1750	1750	1750	1750	1775
浸泡时间(小时)	8	8	16	16	8	8	8
烧制后的性质							
MOR 杆(psi)	7930.5	2724.5	2174	6636	1945.7	2441.2	2443.2
主要相	刚玉	刚玉	刚玉	刚玉	刚玉	刚玉	刚玉
孔隙率(%)	47.16	50.49	55.12	48.5	48.3	50.6	43.98
d1 (μ)	0.4	2.54		1.56	2.78	2.61	
dp10 (m)	1.06	5.78	5.31	3.21	5.43	5.9	4.69
dp50 (m)	2.31	9.5	10.52	6.43	6.91	9.66	6.07
cdp90 (m)	2.78	11.1	13.46	8.62	16.39	11.55	6.71
df = (dp50-dp10)/dp50	0.54	0.39	0.50	0.50	0.21	0.39	0.23
db = (dp90-dp10)/dp50	0.74	0.56	0.77	0.84	1.59	0.58	0.33

表 3

基于对颗粒填充在孔形成中的作用的理解,使用基本原理设计挤出批料组合物以优化孔径分布。可以使用两个高斯函数来描述最终的孔径分布。 α -氧化铝颗粒填充形成并主要影响具有细平均孔径的宽高斯分布,而淀粉成孔剂粒度和分布易于形成并影响窄高斯分布。孔径分布窄、平均孔径较大的氧化铝载体可以通过仔细地选择材料(氧化铝和淀粉粒度、粒度分布、颗粒形状和体积,以及选择烧结试剂)和能够通过影响边界扩散来控制颗粒填充的工艺优化(浸泡时间和烧结温度)来制备。

利用对影响单无机组分(氧化铝)体系微结构优化的因子的这种理解,本发明的 α -氧化铝载体显示非常狭窄的孔分布

(($dp_{50} - dp_{10}/dp_{50} = 0.21$), 比对照材料小很多), 有效地用淀粉成孔剂填充氧化铝颗粒填充间隙, 并且在包括的烧结助剂诸如 AL20(一种 50 纳米的氧化铝)的存在下在接近氧化铝熔点的温度下烧制。这种高渗透性的 α -氧化铝载体的平均孔径大于 6 μm 、孔隙率大于 43%、强度高(MOR 或破裂模量大于 5000 psi)。

本发明提高合适的膜载体以促进(以上引用的)美国专利申请公开 2006/0090649 中所述的产品概念, 还适合支持纳米尺寸的针状晶体富铝红柱石膜以形成共同拥有的美国专利申请第 11/585477 号中所述的无机膜。与富铝红柱石基无机膜载体材料相比, 本发明的 α -氧化铝载体具有更大的孔隙率、更大

的平均孔径、更窄的孔径分布、更高的机械强度和更高的耐化学性。本发明的 α -氧化铝的结构均一性(就窄孔径分布而言)比对照材料更佳。

对于本领域的技术人员来说,很显然可以对本发明作各种修改和变化,而这不脱离本发明的精神和范围。因此,本发明意欲涵盖本发明的修改形式和变化形式,只要这些修改形式和变化形式落在附加的权利要求和它们的等同物的范围内。

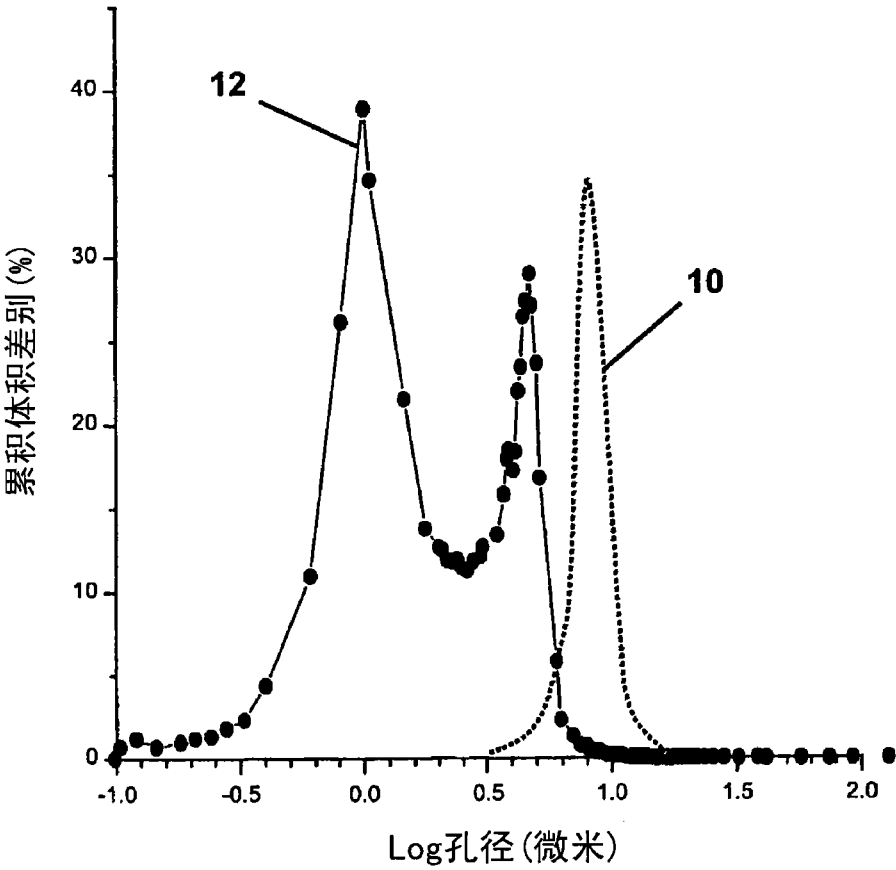


图 1

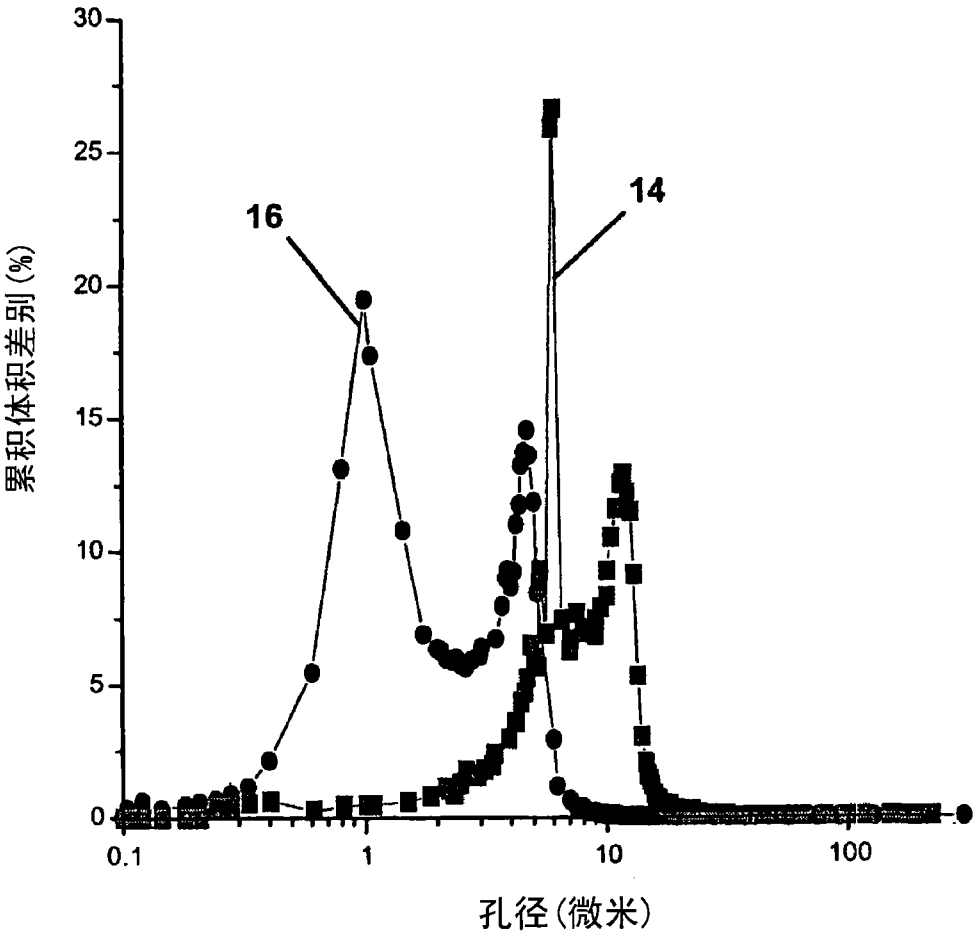


图 2

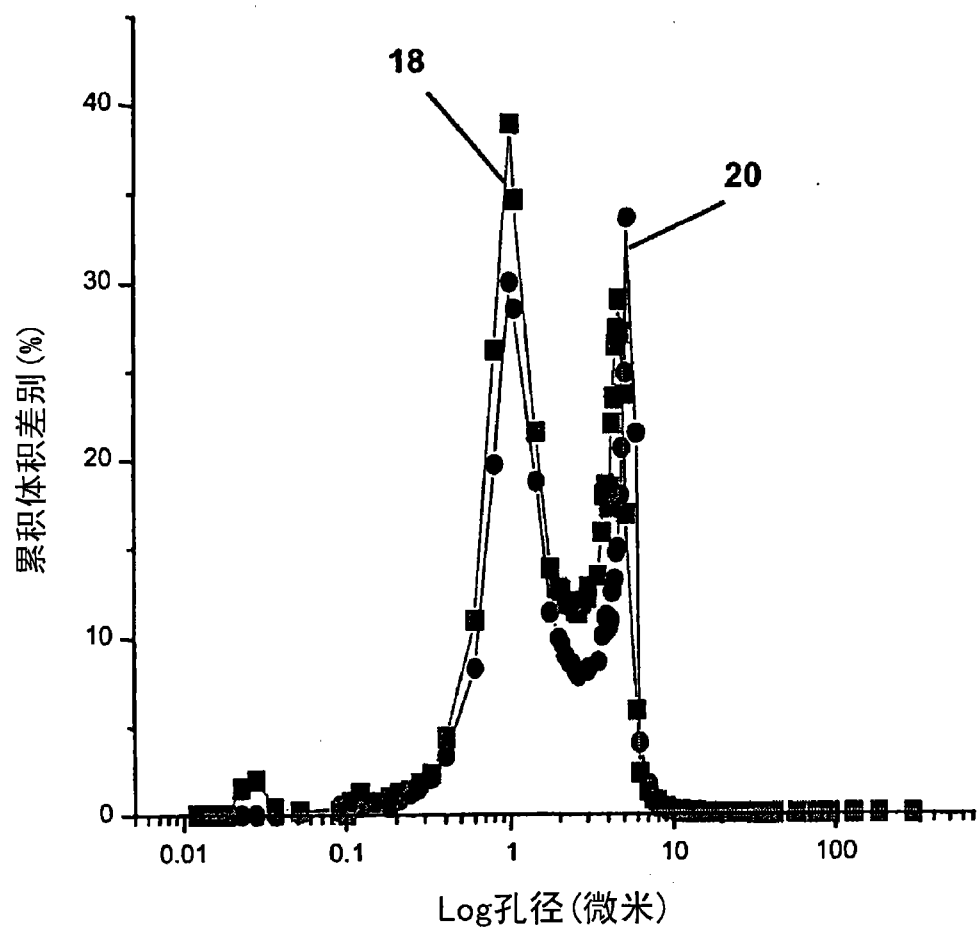


图 3

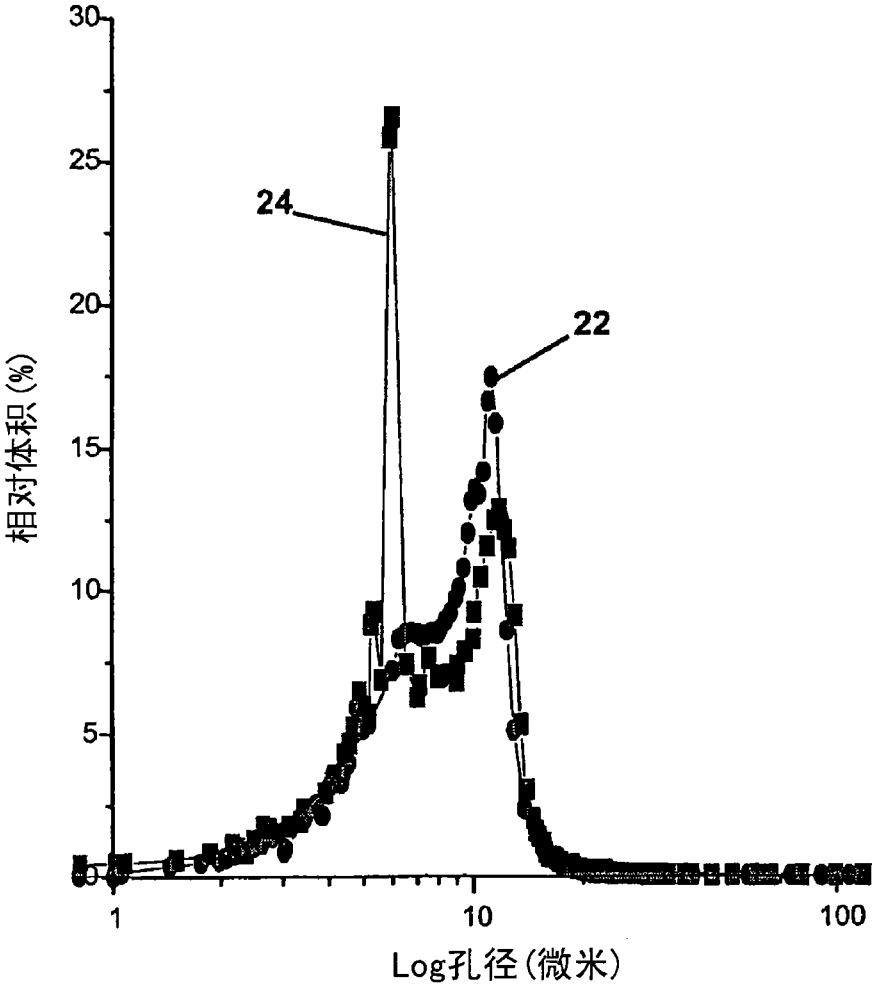


图 4

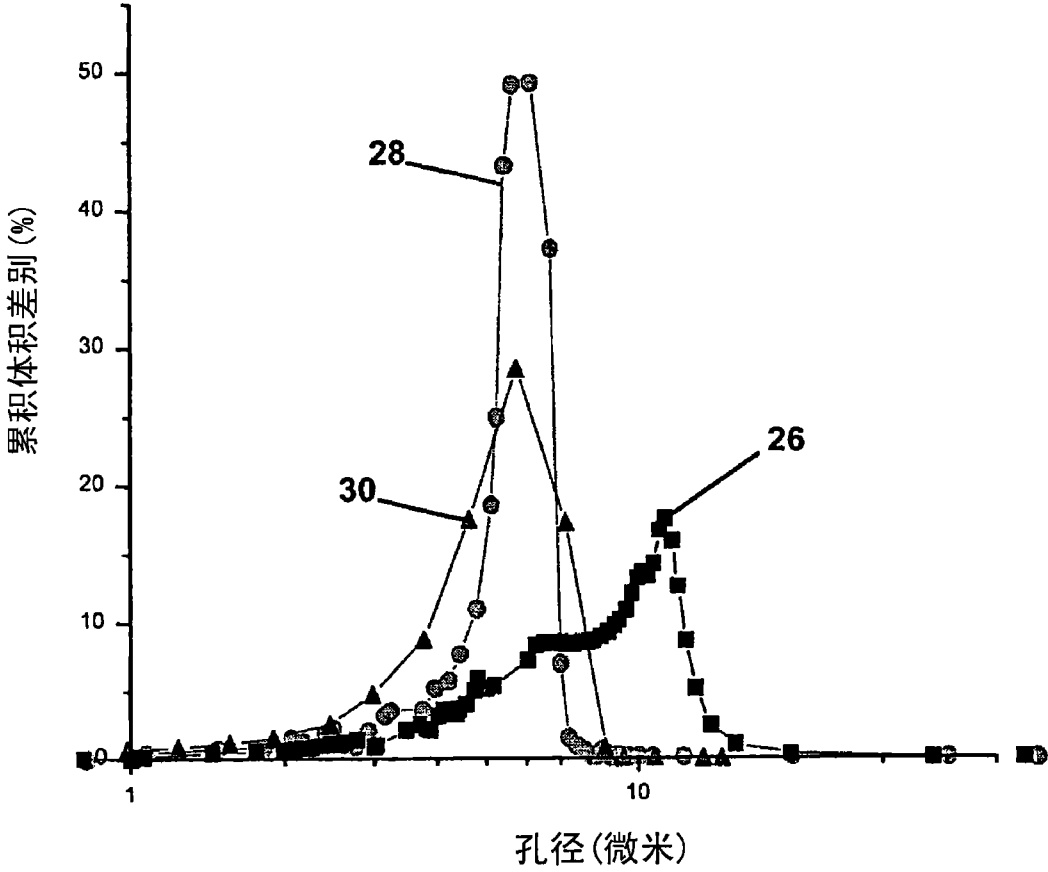


图 5