



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111065447 B

(45) 授权公告日 2022.10.21

(21) 申请号 201880057766.X

(22) 申请日 2018.09.05

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111065447 A

(43) 申请公布日 2020.04.24

(30) 优先权数据

1714269.6 2017.09.05 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.03.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/073913 2018.09.05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/048505 EN 2019.03.14

(73) 专利权人 J·赫德伦

地址 瑞典吕勒奥

专利权人 A·霍姆格伦 余良

(72) 发明人 J·赫德伦 A·霍姆格伦 余良

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 宋珂 庞东成

(51) Int.Cl.

B01D 69/04 (2006.01)

B01D 69/10 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01)

B01J 29/40 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 20/18 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

B01D 63/06 (2006.01)

B01J 35/06 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2016031715 A1, 2016.02.04

US 2017056834 A1, 2017.03.02

审查员 杨吉娜

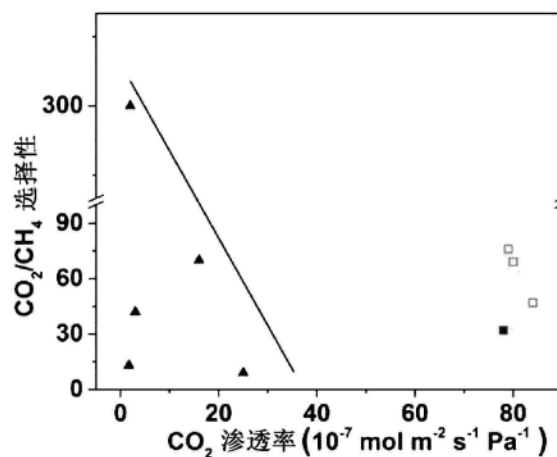
权利要求书2页 说明书19页 附图21页

(54) 发明名称

负载型沸石膜和制备方法

(57) 摘要

本发明涉及在多孔基材上生产包含沸石和/或类沸石晶体的结晶膜的方法。该方法包括以下步骤：提供多孔载体；通过用包含一种或多种阳离子聚合物的组合物处理而对所述多孔载体的至少顶层的表面进行改性；通过用包含一种或多种疏水剂的组合物处理而使所述多孔载体的至少外表面疏水；使所述经处理的多孔载体经受包含沸石和/或类沸石晶体的组合物，从而使沸石和/或类沸石晶体沉积并附着在所述经处理的多孔载体上，并在所述经处理的多孔载体上生长包含沸石和/或类沸石晶体的晶体膜，并煅烧。结晶膜可用于多种领域，例如用于膜、催化剂等的生产。



1. 一种在基材或多孔载体上生产包含沸石和/或类沸石晶体的结晶膜的方法,所述方法包括以下步骤:

- a) 对基材或多孔载体进行电荷改性,
- b) 然后使经电荷改性的基材或多孔载体疏水,
- c) 将颗粒状沸石和/或类沸石晶体沉积到经电荷改性的疏水的基材或多孔载体上,并且
- d) 从所沉积的颗粒状沸石和/或类沸石晶体生长包含沸石和/或类沸石晶体的结晶膜,以在基材或多孔载体上提供包含沸石和/或类沸石晶体的结晶膜。

2. 如权利要求1所述的方法,其中,在对所述载体进行电荷改性之前,用溶剂、溶液或其组合浸渍所述基材或多孔载体。

3. 如权利要求1所述的方法,其中,使用一种或多种阳离子材料进行电荷改性。

4. 如权利要求3所述的方法,其中,至少一种阳离子材料是一种或多种阳离子聚合物。

5. 如权利要求4所述的方法,其中,将所述基材或多孔载体浸入阳离子聚合物的溶液中。

6. 如权利要求5所述的方法,其中,所述溶液是氨水溶液。

7. 如权利要求6所述的方法,其中,包含阳离子聚合物的氨水溶液的pH为7至12。

8. 如权利要求6所述的方法,其中,包含阳离子聚合物的氨水溶液的pH为7至10。

9. 如权利要求6所述的方法,其中,包含阳离子聚合物的氨水溶液的pH为pH 8、pH 8.5或pH 9.5。

10. 如权利要求1至9中任一项所述的方法,其中,使用包含一种或多种异羟肟酸酯和/或一种或多种硅烷的疏水剂使所述基材或多孔载体疏水。

11. 如权利要求10所述的方法,其中,所述硅烷为有机硅烷、烷基硅烷、含氢硅烷、二烷基硅烷、氟化烷基硅烷、氟化二烷基硅烷、全氟化烷基硅烷、氟化烷氧基硅烷、氯硅烷、氟化氯硅烷或其组合。

12. 如权利要求10所述的方法,其中所述疏水剂选自以下化合物中的一种或多种:异羟肟酸辛酯、异羟肟酸癸酯、异羟肟酸十二烷基酯、十八烷基三氢硅烷、苯基三甲氧基硅烷、三乙氧基丙基硅烷、1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷、1H,1H,2H,2H-全氟癸基三氯硅烷、三甲基辛基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、1H,1H,2H,2H-全氟十六烷基甲基二氯硅烷、1H,1H,2H,2H-全氟辛基三甲氧基硅烷或其组合。

13. 如权利要求1至9中任一项所述的方法,其中所述沸石和/或类沸石晶体选自包括硅沸石-1、沸石A、沸石B、沸石L、Y、X、ZSM-22、ZSM-11、ZSM-5、ZSM-2、LTA、SAPO-34、DDR、丝光沸石、菱沸石、八面沸石、方钠石、镁碱沸石、MFI和钙十字沸石的组。

14. 如权利要求1至9中任一项所述的方法,其中,所述多孔载体是不对称的,并且顶层是电荷改性的。

15. 如权利要求1至9中任一项所述的方法,其中,所述基材或多孔载体的顶表面是电荷改性的。

16. 如权利要求1至9中任一项所述的方法,其中,步骤(a)至(c)的产物不经煅烧而用于所述方法的后续步骤中。

17. 一种在基材或多孔载体上的结晶膜,其包含基材或多孔载体材料,所述基材或多孔

载体材料具有：在所述基材或多孔载体材料上的电荷改性材料的第一沉积层、在所述第一沉积层上的疏水剂的沉积层和在所述疏水剂的沉积层上的由沸石籽晶水热生长的结晶沸石膜。

18. 一种包含沸石晶体的结晶膜，其能够通过权利要求1至16中任一项所述的方法获得。

19. 一种制品膜、催化剂、传感器、吸附剂和/或电极，其包含权利要求18所述的结晶膜。

20. 一种复合各向异性膜，其包括能够通过权利要求1至16中任一项所述的方法获得的结晶膜，所述结晶膜包含沉积在基材或多孔载体上的沸石。

负载型沸石膜和制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备负载型沸石膜的方法,并且涉及由该方法提供的负载型沸石膜,特别是涉及一种使用可在其上生长沸石膜的多孔基材的预处理的方法。

背景技术

[0002] 分子筛可以例如根据它们的化学组成和它们的结构性质而分类为各种类别。一组特别感兴趣的分子筛是包含沸石和类沸石材料的组。沸石和类沸石材料可以经由合成制备。经常制备的沸石骨架是MFI骨架,该骨架在环中具有10个T原子,从而具有适于许多应用的孔径。该骨架可以以纯二氧化硅形式制备,即,T原子仅是硅原子。在这种情况下,该结构表示为硅沸石-1。但是,如果某些硅原子被铝原子取代,则该结构表示为ZSM-5。US 3,702,886 (1972) 公开了一种制备Si/Al比为2.5至50的结晶ZSM-5沸石的方法。从那时起,专利文献中已经要求保护具有更高比例的MFI沸石。较高的Si/Al比意味着亲水性较低的结构,而硅沸石-1具有疏水特性(US 4,061,724 (1977))。在合成沸石和类沸石材料时,将模板或结构导向剂加入到反应混合物中,以将结晶导向所需的骨架。例如,氢氧化四丙基铵通常用作MFI沸石合成中的模板。

[0003] 本领域中描述了许多用于制造无机催化剂和薄膜的负载材料的方法。涂有薄沸石膜的载体在膜分离、传感器技术、催化、电化学和离子交换等领域得到了应用。

[0004] 使用水热合成技术在多孔载体上制备负载型沸石膜的方法和所得的负载型沸石膜具有并且表现出许多严重的问题。首先,用于沸石材料生长的合成溶液中的物质可能会侵入并沉积在多孔载体中,从而导致载体孔隙率降低,这由气体或液体分子通过完整结构(载体+沸石膜)的渗透降低来证明。其次,载体材料在所使用的合成条件下可能不是惰性的,导致来自载体的原子溶解至不可接受的程度,然后这些原子可能干扰沸石的预期结构。第三,在优选煅烧以从合成膜中去除结构导向剂的情况下,由于沸石膜的热膨胀性质的差异,载体中侵入和沉积的物质可能导致在膜和载体中形成裂纹。

[0005] 在本领域中已经进行了各种尝试来解决这些问题,这些尝试都不是完全令人满意的或引入其他问题和挑战。

[0006] W094/25151和Gavalas等“Use of diffusion barriers in the preparation of supported zeolite ZSM-5 membranes”, Journal of Membrane Science, 126 (1997), 53-65, 描述了阻挡层的使用,该阻挡层可防止所用的水性涂料悬浮液中的水进入载体的孔的程度使得二氧化硅和沸石颗粒在载体上形成厚的凝胶层。阻挡层可以是临时的或永久的。临时的阻挡层是液体,例如水或乙二醇。这些方法是复杂的,不能产生令人满意的负载型沸石层。

[0007] W097/33684公开了一种在多孔 α -氧化铝基材上生产包含硅沸石-1晶体的结晶膜的方法,该方法包括通过使所述基材的表面与水溶性阳离子聚合物(Berocell 6100)反应而对所述基材的表面进行改性,从而使所述基材的表面带正电,因此具有亲水性。随后,将硅沸石-1的微晶附着到具有与微晶的电荷相反的表面电荷的基材上,并最终通过水热结晶

使结晶膜在载体上生长。没有公开减少沸石侵入基材的孔中的措施。

[0008] W0 2004/080889公开了多孔 α -氧化铝陶瓷基材上生产包含沸石MFI晶体的结晶膜的方法,所述陶瓷基材已通过下述过程进行改性:用中孔二氧化硅涂覆,随后用硅烷偶联剂(3-氯丙基三甲氧基硅烷)涂覆,然后用MFI籽晶涂覆经改性的表面,并最终通过水热结晶而生长结晶膜。没有公开减少侵入的措施。

[0009] 在W0 00/53298中,描述了一种掩蔽技术,其涉及诸如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等聚合物和用石蜡填充载体,除去PMMA并将阳离子聚合物附着到裸露的基材表面上。这是相当耗时且实际上复杂的过程。然而,该掩蔽步骤的显著缺点不仅是掩蔽基材所需的时间,还在于深度精度和掩蔽效率。另外,该方法难以应用于具有复杂几何形状的载体,例如实际应用中需要的多通道管。该方法导致蜡不完全填充载体,随后来自合成溶液的物质侵入和/或在水热合成过程中的膜生长到载体孔中。与合成溶液在载体中的部分侵入有关的另一个问题以下事实,即,合成大量沸石骨架膜所需的条件如此严格,以致于基材部分溶解或蚀刻。因此,铝可能会从未掩蔽或未完全掩蔽的 α -氧化铝基材的顶层溶解,导致不希望产生的沸石结构。这种掩蔽概念的另一个问题是缺乏对合成膜厚度的控制,因为来自合成溶液的物质侵入可能在不同的合成膜/薄膜之间以及同一膜/薄膜的不同部分之间发生变化。

[0010] W02014140291公开了一种多孔 α -氧化铝基材上生产包含沸石和/或类沸石晶体的结晶膜的方法,该方法包括首先用疏水剂使多孔载体疏水,然后用两亲物或阳离子聚合物使疏水表面改性,然后将硅沸石-1微晶沉积到载体上。随后,通过水热处理在载体上生长结晶膜。尽管用这种方法可获得通常令人满意的结果,但两亲物和/或阳离子聚合物在疏水性载体上的不均匀覆盖会导致硅沸石-1微晶在载体上的不均匀覆盖,并在膜合成过程中引起膜缺陷。

[0011] 因此,在本领域中仍需要生产膜和薄膜,其避免或最小化与在多孔载体上制备包含沸石晶体的膜的已知方法相关的上述问题。本领域中还普遍需要提供替代方法来制造沸石晶体的负载型膜,特别是使用对多孔载体进行预处理并随后将籽晶沉积在其上的沸石膜。在本领域中还需要生产具有低缺陷量、高渗透率的最终产品的膜,该膜具有高再现性和可忽略的从载体中的原子浸出。

发明内容

[0012] 现在,本发明通过提出一种允许在多孔或无孔载体上制备薄沸石膜的新方法来克服或至少减轻本领域中的问题,该新方法避免或减少多孔载体的侵入,同时提供使最终沸石膜产品中的缺陷最小化,改善合成沸石膜的再现性和渗透性。

[0013] 令人惊讶地发现,如果以某种方式处理和制备载体,则所得的负载型沸石膜具有有利的高品质。已经发现,如果在沸石晶体沉积和随后的水热沸石膜合成之前以特定的方式对载体进行化学改性,则产生包含沸石晶体的结晶膜,该结晶膜具有迄今尚未达到的性质。

[0014] 本发明提供了一种在载体上沉积籽晶之前预处理载体的新型改进方法。关键步骤是,优选通过用电荷改性剂如阳离子聚合物处理来对载体进行电荷改性,然后使载体疏水,之后则是沸石晶体沉积和随后的水热结晶沸石膜合成。

[0015] 本文公开的新型改进方法几乎没有缺陷,实现了高渗透性、高再现性,原子从载体

中的浸出可忽略,沸石膜的性质一起超过了先前获得的结果。高再现性是生产工业应用所需的大量膜的必要条件。该方法还使得能够制备管状膜和具有复杂几何形状的膜,这对于工业应用是必需的。

[0016] 本发明提供的表面改性方法或预处理方法特别适用于多孔固体载体,但也可用于无孔载体或基材。

[0017] 因此,本发明提供一种生产用于沉积包括沸石和/或类沸石晶体的结晶膜的基材或多孔载体的方法,所述方法包括以下步骤:

[0018] a) 对基材或多孔载体进行电荷改性,并且

[0019] b) 然后使经电荷改性的基材或多孔载体疏水。

[0020] 因此,本发明还提供一种在基材或多孔载体上生产包含沸石和/或类沸石晶体的结晶膜的方法,所述方法包括以下步骤:

[0021] a) 对基材或多孔载体进行电荷改性,

[0022] b) 然后使经电荷改性的基材或多孔载体疏水,

[0023] c) 将颗粒状沸石和/或类沸石晶体沉积到经电荷改性的疏水的基材或多孔载体上,并且

[0024] d) 从所述沉积的颗粒状沸石和/或类沸石晶体生长包含沸石和/或类沸石晶体的结晶膜,以在基材或多孔载体上提供包含沸石和/或类沸石晶体的结晶膜。

[0025] 优选的是在本发明的方法中,基材或多孔载体经电荷改性为具有正电荷。优选的是,通过利用对基体或多孔载体的化学处理而对基体或多孔载体进行电荷改性。最优选地,通过用包含一种或多种阳离子聚合物的组合物处理而对基材或多孔载体进行电荷改性。

[0026] 优选的是,将对基材或多孔载体的电荷改性控制为使得至少多孔载体的顶层和/或顶表面是相反电荷。在该情况下,基材或多孔载体的顶层被认为是接近或位于沸石晶体和后续沸石膜可位于其上的表面的限定区域。例如,这可以在不对称多孔载体中的细孔顶层的外表面上。

[0027] 优选的是,通过用包含一种或多种使载体疏水的化学物质(例如疏水剂)的组合物处理,而使经电荷改性的基材或多孔载体疏水。使基材或多孔载体疏水可以称为疏水化。在一个实施方式中,基材或多孔载体的疏水化如W02014140291中所述,通过引用并入其与疏水性表面的制造有关的公开内容。

[0028] 本发明还提供可通过本发明的方法获得的基材或多孔载体。

[0029] 本发明还提供了一种基材或多孔载体,其包括基材或多孔载体材料,所述基材或多孔载体材料具有沉积的电荷改性材料的第一层和疏水剂的第二层。

[0030] 本发明还提供了在基材或多孔载体上的结晶膜,其包括基材或多孔载体材料,所述基材或多孔载体材料具有电荷改性材料的第一沉积层、疏水剂的沉积层和由沸石和/或类沸石籽晶水热生长的结晶沸石和/或类沸石膜。

[0031] 本发明还提供了包含沸石和/或类沸石晶体的结晶膜,其可以通过本发明的方法获得。

[0032] 本发明还提供了包含本发明的结晶膜的制品膜、催化剂、传感器、吸附剂和/或电极。

[0033] 可用作膜的基材的载体可以是具有任何孔隙率的物质,或者是具有明确的规则孔

隙的多孔载体以及具有天然或合成孔隙的载体。本文生产的膜可用于膜分离、传感器技术、催化、电化学和/或离子交换领域。在本文提供的方法中使用的载体可以选自包含以下或由其组成的组：玻璃、烧结金属、金属合金、钢、镍、硅、贵金属、碳、聚合物、无机氧化物、 α -氧化铝、 γ -氧化铝、二氧化钛、氧化锆、二氧化硅、氧化铝/氧化锆混合物、铝硅酸盐、堇青石、沸石或类沸石材料、硅沸石-1、硫化锌。多孔载体也可以是纤维材料，例如玻璃纤维、陶瓷纤维、碳纤维、石墨纤维、纤维素纤维、金属纤维以及各种聚合物纤维。所有载体可以通过本领域已知的方法生产。

[0034] 用于本文的多孔载体的实例包括多孔 α -氧化铝的圆盘(直径25mm,厚度3mm),其包括具有100nm孔的30 μ m厚的顶层和具有3 μ m孔的3mm厚的基层。具有不同孔尺寸的层的这种载体可以称为不对称载体。但是,本文提供的方法非常适合于具有复杂几何形状的载体材料,例如管状载体或多通道管或蜂窝。用于本文的多孔管状载体的实例包括多孔 α -氧化铝管(长度为100mm,外径为10mm,内径为7mm),其包括具有100nm孔的30 μ m厚的顶层和具有3 μ m孔的1.5mm厚的基层。

[0035] 用于本文的多孔管状载体的另一实例包括多孔 α -氧化铝管(长度为500mm,外径为10mm,内径为7mm),其包括介于具有100nm孔的30 μ m厚的顶层和具有3 μ m孔的1.5mm厚的基层之间的具有600nm孔的30 μ m层。

[0036] 多孔载体可以包括从纳米到微米范围的孔径,例如从0.9nm至10 μ m。载体可以是多层的,例如,为了改善载体的传质特性,仅与籽晶的多层或单层接触的载体表面区域可具有小直径的孔,而朝向远离顶部的表面的载体的大部分可具有大直径的孔。这些可以被称为不对称多孔载体,其中从载体的顶表面或层到底表面或层的孔径不对称。

[0037] 用沸石和/或类沸石膜涂覆的无孔载体的实例包括固体硅晶片、石英、氧化铝、锆、金刚石、硫化锌、硒化锌、二氧化锆、铝硅酸盐和贵金属。这样的载体可以用于传感器技术领域。所述沸石和/或类沸石晶体可选自自由硅沸石-1、沸石A、沸石 β 、沸石L、Y、X、ZSM-25、ZSM-22、ZSM-11、ZSM-5、ZSM-2、LTA、SAPO-34、DDR、丝光沸石、菱沸石、方钠石、镁碱沸石和钙十字沸石组成的组,但不限于此。本文还提供了其另外的实例。

[0038] 当使用本发明的方法时,以及当使用多孔载体时,即使在已经使载体材料的表面疏水之后,所述多孔载体仍将保持多孔。这不同于本领域中使用的其他方法(除了W02014140291),例如当用蜡掩盖载体时。此外,在本发明中,保护了接近整个载体材料,尤其是载体材料的最关键部分,即包含小孔的材料的顶层或顶面,所述小孔以前很难使用现有的掩蔽方法完全保护。不希望受到理论的束缚,这可能是由于以下事实:与非常大的孔相比,在掩蔽程序中使用的粘性流体更难以进入非常小的孔,并且随着孔尺寸的减小,该困难会增加。另外,平均孔径为例如100nm的载体的顶层还包含远小于100nm的孔。

[0039] 此外,本发明中将籽晶沉积在与载体相关的疏水性表面上,其与本领域已知的先前方法(除了W02014140291)是不同的,因为本文提出的沉积是将亲水性籽晶沉积在与载体相关的疏水性表面上,其在疏水化之前的步骤中已经进行了电荷改性。令人惊讶的是,亲水性籽晶不仅被吸引到疏水性表面上,而且还保持牢固地附着,以随后用于水热合成。此行为是反直观的。

[0040] 在将基材或载体用于本发明的方法之前,优选的是,将其煅烧和/或用合适的溶剂(例如丙酮)清洗。该步骤是在需要时确保将载体从可能的污染物中纯化。在煅烧期间,当使

用时,将载体(例如 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)从室温缓慢加热至约500℃。在这样的温度下,使载体煅烧约6小时,然后将其冷却至室温。加热和冷却分别花费约6小时。进行该步骤从而将任何有机残留物从载体除去,这是本领域中使用的步骤。

[0041] 当存在结晶沸石膜时,也可以在本发明方法的最后进行煅烧。

[0042] 优选地,这些是在本发明的方法中使用的仅有的煅烧实例;因此,在步骤(a)、(b)或(c)中的每一个完成时,每个阶段的产物无需煅烧就可移至工艺的下一个阶段。这确保了在即将用于步骤(d)生长结晶膜之前的步骤(c)的最终产物已经保留了其所需的疏水性。(a)至(c)任一阶段的煅烧都会破坏该所需的性质。

[0043] 在本发明的方法中,可以在电荷改性之前用溶剂浸渍多孔载体;这可以通过用溶剂、溶液或其组合填充多孔载体的孔来实现;例如水;醇,例如乙醇、丙醇、异丙醇或丁醇;氨水溶液或其组合。这些材料可以并且优选在疏水化步骤之前被除去。可替代地,本发明的方法还可以利用掩蔽程序,该掩蔽程序使用更粘的材料来掩蔽载体的高孔隙率区域,然后对顶层进行电荷改性。可以并且优选在疏水化步骤之前除去这种掩蔽材料。以此方式,通过浸渍或掩蔽,可以将电荷改性仅集中在载体的顶层和/或顶表面上,特别是当使用不对称载体时。

[0044] 在本文提供的本发明的方法中,优选通过用阳离子材料处理基材或多孔载体来实现对基材或多孔载体的电荷改性。阳离子材料是指可以沉积在载体或多孔基材的表面上以向该基材或多孔载体提供正电荷的任何材料。优选地,阳离子材料具有一定的组成和足够的分子量,以使其在随后的用于除去过量的阳离子材料或含有沉积材料的阳离子材料的清洗步骤之后,保持沉积在基材或多孔载体上。优选地,阳离子材料是两性离子分子或阳离子聚合物,最优选是阳离子聚合物,例如具有各种电荷密度和分子量的聚合物。阳离子聚合物可以具有重复单元,例如在主链中具有羟基的季胺。这种聚合物的实例是具有重复单元 $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]^{n+}$ 的聚(二甲胺-表氯醇-乙二胺共聚物),分子量为75,000g/mol,由Sigma-Aldrich销售。合适的阳离子聚合物的其他实例是例如聚(二烯丙基二甲基氯化铵)和聚乙烯亚胺。

[0045] 阳离子材料优选从阳离子材料在合适溶剂中的溶液或分散体中沉积出。理想地,溶液或分散体的表面张力使得其可以至少润湿多孔载体的顶表面,并且当存在时浸渍和润湿多孔载体的顶层。包含阳离子聚合物的氨水溶液可以是pH值为7、8、9、10、11、12或在这些值之间的任何pH值如7.4、8.5、9.4、10.5或11.4的溶液。

[0046] 优选用合适的溶液、溶剂或混合物清洗经电荷改性的载体,以除去过量的阳离子材料或含有阳离子材料的溶液或分散体。一种合适且优选的清洗剂是氨溶液。清洗后,优选将经电荷改性的基材或载体干燥。

[0047] 优选通过用能够使基材或多孔载体的表面疏水的材料进行处理来使经电荷改性的基材或多孔载体疏水。优选的是,使经电荷改性的多孔载体疏水的步骤在多孔载体上进行,其中其所有孔均敞开且未掩蔽或被浸渍。因此,疏水化可以并且优选地确实发生在多孔载体的所有内表面和外表面上。

[0048] 当用于使多孔载体的表面疏水时,化合物或试剂在本文中称为疏水剂。

[0049] 疏水剂可以是任何疏水剂,其在随后的处理步骤(例如在水热合成条件下的籽晶沉积或膜生长)中基本上保留在载体表面上,并且在这样的工艺条件下,优选在工艺期间基

本上是稳定的。

[0050] 疏水剂可包含以下中的一种或多种：异羟肟酸酯、氟化烷基硅烷、全氟化烷基硅烷、烷氧基硅烷、氯硅烷、二烷基硅烷、苯基烷基硅烷、具有取代基的苯基烷基硅烷或它们的组合。

[0051] 疏水剂可以选自但不限于：异羟肟酸辛酯，异羟肟酸癸酯，异羟肟酸十二烷基酯，异羟肟酸十六烷基酯，二烷基二氯硅烷如甲基辛基二氯硅烷、癸基甲基二氯硅烷、十二烷基甲基二氯硅烷和十八烷基甲基二氯硅烷；三乙氧基丙基硅烷，苯基三甲氧基硅烷；或烷基烷氧基硅烷，例如辛基三甲氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、十二烷基三乙氧基硅烷、十八烷基三氢硅烷和十六烷基三乙氧基硅烷，或部分氟化或氟化的烷基硅烷如1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基三乙氧基硅烷、1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基三氯硅烷、1H, 1H, 2H, 2H-全氟十二烷基三乙氧基硅烷、1H, 1H, 2H, 2H-全氟十六烷基甲基二氯硅烷、1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基三甲氧基硅烷、1H, 1H, 2H, 2H-全氟十二烷基三乙氧基硅烷或它们的组合。

[0052] 疏水剂可以溶解在非水性溶剂中，例如乙醇、丙醇或任何其他醇，并且溶液的低粘度使得溶液可以进入载体的全部或至少大部分孔中，由此这使其疏水。通过将基材或多孔载体浸入疏水剂的溶液或分散体中来实现疏水化。

[0053] 在疏水化步骤之后，可以用溶液或溶剂清洗经疏水化的基材或多孔载体，以除去过量的疏水剂或疏水剂溶液/分散体。在该清洗步骤（其优选可以用醇如乙醇进行）之后，将经处理的基材或多孔载体干燥。

[0054] 在本文提供的方法中，经电荷改性的疏水载体在直接或间接面对沸石的任何表面上都可以是疏水的。仍然，基材或多孔载体的一些表面可能不呈现疏水性，例如覆盖多孔管状载体两端的釉料。因此，当提到“使表面的至少一部分疏水”或“使所述多孔载体的至少外表面疏水”或“使所述多孔基材的至少一部分疏水”时，这仍然意味着如本文先前所定义的，多孔载体的表面满足疏水性的标准并且实际上不允许载体的孔的任何侵入。因此，这也可以称为使载体的表面，即多孔或无孔载体疏水，其中沸石晶体直接或间接附着在所述表面上。在实验部分提供了使表面疏水的实例。

[0055] 作为生长结晶沸石膜的第一步，将籽晶沉积在经电荷改性的疏水基材或多孔载体上。这些通常以分散体的形式提供到基材或多孔基材上，以在其上形成层，例如单层或多层晶体。在第二步中，使包含籽晶的层或单层与合成混合物接触，该合成混合物包含将籽晶生长为期望骨架结构的膜所需的所有原料或起始原料。晶体的接种和生长发生在疏水性基材或多孔载体上。因此，在第一步中，形成沸石晶体的层或单层或多层，其可被视为形成最终结晶沸石膜的中间产物。该中间产物本身可以用作催化层，并且本发明的一个方面提供了包括这种层的经处理的载体以及制备这种载体层的方法。本发明的方法提供了高品质的结晶沸石籽晶的单层、亚单层、亚双层、双层或多层，优选为高品质的单层。

[0056] 在本发明的优选方法中，然后使该层或单层或多层沸石籽晶通过水热处理生长或用于生长成膜。因此，中间籽晶类产物然后在最终的负载型结晶沸石膜内。

[0057] 本文用作籽晶的沸石晶体可以指的是长度小于1000nm的晶体，例如小于500nm，例如小于200nm，例如小于100nm，但不限于此，其长度可以通过使用扫描电子显微镜来确定。可以通过本领域已知的任何合适的方法来制备晶体，例如公开于W0 94/05597的国际申请PCT/SE93/00715中公开的方法。该文献描述了一种方法，通过该方法可以合成适用于制备

单层结构的离散分子筛微晶的胶体悬浮液。分子筛,例如沸石或结晶性微孔金属硅酸盐,通常是通过将组成明确的硅酸盐溶液进行水热处理而合成的。该组成以及诸如温度、时间和压力等合成参数决定了产物的类型和获得的晶体形状。

[0058] 合适的籽晶可以根据W0 93/08125中提出的方法或本领域技术人员已知的其他方法来制备。可以使用的分子筛(沸石)的代表包括但不限于以下结构类型的分子筛:AFI、AEL、BEA、CHA、SAPO-34、EUO、FAU(包括沸石X和沸石Y)、FER、KFI、LTA、LTL、MAZ、MOR、MEL、MTN、MTT、DDR、MTW、OFF、TON沸石 β 、方钠石、镁碱沸石、钙十字沸石,尤其是MFI沸石。Si/Al比大于200的MFI沸石在本文中称为硅沸石-1。上面的一些材料虽然不是真正的沸石,但在文献中经常这样提及,并且术语沸石在本文中广泛用于包括这样的材料。

[0059] 此外,用于产生沸石晶体的籽晶并随后使籽晶生长成膜的原料可以选自任何具有足够反应性以产生如本文先前所述的骨架结构的化合物。用于生产沸石晶体的合适的硅源的实例例如硅醇盐、水合硅酸盐、沉淀二氧化硅粉末、热解法二氧化硅和胶体二氧化硅溶胶。合适的铝源是铝醇盐,例如异丙醇铝、金属铝和铝酸盐。原料的其他实例是硅的单体形式(例如原硅酸四乙酯)和铝的单体形式(例如异丙醇铝)。例如,国际申请W093/08125中描述了形成沸石和/或类沸石晶体的合成混合物。在该方法中,通过以足以引起二氧化硅源基本上完全溶解的比例煮沸二氧化硅源和有机结构导向剂的水溶液来制备合成混合物。如果使用有机结构导向剂,则可以有利地将其引入合成混合物中,其为碱的形式,特别是氢氧化物的形式,或盐的形式,例如卤化物,特别是溴化物或氟化物。如果期望或需要,可以使用碱及其盐的混合物来调节混合物的pH。如果将碱用作结构导向剂,则可以通过加入HF将混合物的pH有利地调节至接近中性。产生晶体的其他方法例如描述于PCT/EP96/03096、PCT/EP96/03097和PCT/EP96/0309698中。

[0060] 沸石晶体可以通过氢氧化物途径或氟化物途径或其组合来生产。这样的方法是本领域已知的。

[0061] 当沉积并附着到经处理的基材或多孔载体的表面上时,沸石晶体可以以分散体的形式存在。在本文中当提及沉积时,这包括提供任何形式的沸石晶体或使其与所讨论的载体接触的分散体,例如将载体浸渍或浸入晶体或包含晶体的分散体中,或类似方法,或将含有所述晶体的分散体倒在所述载体上。此外,可以以本文提供的方法将诸如多孔载体等载体完全或部分浸渍或浸入溶液或分散体中。在本文中,合成混合物或分散体等可互换使用。

[0062] 本发明的方法用于在基材或多孔载体上提供了高品质的沸石籽晶层。沉积在基材或多孔载体表面上的致密微晶层对于结晶沸石膜如薄膜的生长和共生而言是重要的。如果将微晶沉积为稀疏的亚单层,则结晶沸石的生长和共生将提供较厚的沸石膜。较厚的沸石膜将损害气体和液体分子通过例如膜的渗透。较薄的薄膜不会共生,并且会遭受诸如晶界缺陷等缺陷的困扰。

[0063] 从籽晶水热生长膜的过程是现有技术众所周知的,因此在此仅作简要描述。在本文提供的方法中,可通过使包含沸石晶体层的载体与合成溶液、凝胶或分散体等接触,来进行结晶沸石膜的生长,所述合成溶液、凝胶或分散体等包含用于制备沸石晶体从而以化学方式产生目的骨架结构的原料,以及合成所需的任何结构导向剂。此后,使所述沸石晶体生长成例如如本文提供的结晶膜等结构。该处理可以在例如特氟隆内衬的高压釜中进行,直到形成约500nm厚的膜,对于作为矿化剂的基于OH⁻的沸石膜,这可能需要在88℃下进行约

70小时。

[0064] 由于多孔载体的所述疏水性,所述合成溶液将完全不渗透,或者至少仅在有限的程度上渗透到所述多孔载体的孔中,因此,几乎不发生或不发生溶解物质从合成溶液侵入,其会在载体的孔中形成非晶和/或结晶相。载体的侵入将降低材料的渗透性,因为载体的孔隙率通常为40%以下。本文提供的方法促进了在载体表面上明确定义的薄沸石膜的合成而几乎没有或没有侵入,这有利于在所有可能的应用中控制膜的厚度以及合成膜的性能,所述可能的应用例如为选择性分离工艺、催化膜反应器、选择性化学传感器、选择性电化学以及由沸石和类沸石晶体制备膜。

[0065] 本发明的方法提供了所述晶体的水热处理导致薄的沸石膜的生长,所述沸石膜在结合有紧密堆积的沸石晶体的(单)层的载体表面上具有例如500nm的厚度。该方法提供了通过牢固附着的沸石晶体的层或单层而牢固附着于载体的共生沸石薄膜。包含沉积在多孔载体上的沸石的结晶膜的特征在于,多孔载体的孔不含侵入物质,例如二氧化硅。所得的负载型结晶沸石膜可以是复合各向异性膜,其包括所述结晶膜,所述结晶膜包括沉积在多孔载体上的结晶沸石膜。

[0066] 本发明的方法对于生产具有受控厚度并且在多孔载体上的侵入最小的薄膜特别有用。薄膜是指平均厚度小于约10 μ m的膜,例如小于约1 μ m,例如约0.5 μ m。

[0067] 本文制备和提及的“沸石和/或类沸石晶体”不包含容易定义的结晶固体家族,但可以是国际沸石协会结构委员会(<http://www.iza-structure.org/>)批准的任何骨架类型的晶体。这样的沸石具有大的内部孔体积、分子大小的孔、晶体结构的规则性以及多样化的骨架化学组成的特征,使其成为具有高活性和选择性的催化剂、吸附剂、离子交换剂和分子筛[J.D.Sherman.Proc.Natl.Acad.Sci.USA.2000May 23;97(11);6236.]。本文所用的术语晶体还指由国际沸石协会结构委员会(<http://www.iza-structure.org/>)批准的任何骨架类型的沸石和类沸石材料的所有合成晶体。可以通过本文公开的方法生产的沸石和/或类沸石晶体的代表包括但不限于以下结构类型的那些:AFI、AEL、BEA、CHA、EUO、FAU、FER、KFI、LTA、LTL、MAZ、MOR、MEL、MTN、MTT、MTW、OFF、SOD、TON,尤其是MFI沸石。落入上述框架内的其他实例包括硅沸石-1、TS-1、ZSM-5以及方钠石、A、 β 、L、Y、X、ZSM-22、ZSM-11、ZSM-2和SAPO-34沸石。以上材料中的一些虽然不是真正的沸石,但在文献中经常这样提及,并且术语沸石在本文中广泛用于包括这样的材料。此外,每当在本文中提及一种或多种晶体等时,这显然也意指本文定义的骨架类型的多个晶体。本文中的晶体也可以称为微晶体。为了简洁起见,在本申请中,术语“沸石”在使用时也涵盖“类沸石”。

[0068] 沸石和类沸石材料是具有非常规则的分子尺寸的孔结构的微孔固体。通道的尺寸控制可进入沸石孔的分子或离子物质的最大尺寸。通道的孔径通常由环的尺寸定义,其中例如术语“8-环”是指由8个T原子和8个氧原子构成的闭环。沸石和类沸石材料具有多孔结构,可以容纳多种阳离子,例如Na⁺、K⁺、Ca²⁺和Mg²⁺等。这些阳离子易于交换,这解释了为什么沸石可以用作离子交换剂。

[0069] 用于本发明的载体可以是多孔的或无孔的,并且也可以称为基材材料,并且通常并且优选地形成所生产的最终产品的一部分。可能存在这样的应用,其中在合成后去除了用于制造结晶沸石膜的初始基材,从而提供了自立式结晶沸石材料。

[0070] “多孔载体”是用于提供机械稳定性以生产本文提出的薄结晶膜的载体,其中所述

载体包括一定的孔隙率。这些多孔载体通常包含两个以上不同的层。多孔载体的细颗粒薄顶层通常具有约1至1000nm的孔径,并支撑沸石膜,而粗颗粒的厚底层或基层则通常具有微米范围内的较大孔,例如1 μ m至10 μ m,例如3 μ m。载体的孔径有利地引起低压降,同时仍为膜提供机械稳定性。本文提出的载体的表面改性可以对任何合适的多孔或无孔载体进行。

[0071] 本文所称的“结晶膜”是结晶结构,其特征在于表现出所合成框架结构的X射线衍射图特征。

[0072] 本文所称的“疏水性表面”是在水滴、载体/基材和气相相遇的三相接触线上表现出90°或更大的静态接触角的载体表面。可以使用配备有电荷耦合器件(CCD)相机的FibroDat 1121/1122系统测量静态接触角。优选地,使用体积接近4 μ L的水滴。

[0073] 在本文中,术语“单层”是指包含沉积在载体上的离散晶体的单晶体厚的层。晶体和其他材料(如果存在)可以紧密堆积以提供传统的单层。或者,晶体和其他材料(如果存在)不紧密堆积,因此以亚单层存在。所需的精确堆积密度在一定程度上取决于晶体的性质以及从这些晶体中生长出所需的膜。在单层中晶体的堆积密度在任何情况下都应使得能够使沸石膜的薄层从晶体中生长和互生。然而,本文公开的方法不限于仅沉积亚单层或单层,因为还可以从亚双层、双层或多层中生长膜。

[0074] 在本文中,术语“附着”、“粘附”和“贴附”是指晶体与经电荷改性的疏水性基材或多孔载体之间的吸引相互作用。

[0075] 在该文件中,术语“顶层”是指多孔载体的细颗粒层,其通常表现出约1nm至1000nm的孔径并支撑沸石膜。术语“顶表面”是指在其上沉积沸石晶体的基材或多孔载体表面。

[0076] 术语“侵入”是指材料在多孔载体的孔中的不希望的沉积。该材料可以是源自合成溶液或源自其他来源的非晶或结晶材料。籽晶可能生长入载体的孔中,这导致载体被结晶和/或非晶材料侵入。理想地,该膜应仅覆盖载体的最外部,并且载体的孔应完全开放,即,载体的侵入应最小。

[0077] 在本文中提及的术语“渗透率”由以下单位定义: 10^{-7} mol/(m²·s·Pa)。

[0078] 在本文中提及的术语“缺陷”可以是相邻晶粒之间的晶间孔、针孔、裂纹,破裂的晶内Si-O-Si键或其组合。如[Permporometry analysis of zeolite membranes, Journal of Membrane Science 345 (2009) 276]中所述,通过渗透孔度计法(permporometry)测量缺陷。

[0079] 在本文中,术语“分散体”、“溶液”和“混合物”可以互换使用,并且是指存在于水溶液或非水溶液/混合物/分散体中的一种或多种化合物。

[0080] 本文所用的术语“薄膜”和“膜”可以互换使用,并且是指具有分离特性的屏障,用于分离流体混合物,例如气体、液体或其混合物。

[0081] 在本文中,术语“结构体”、“物品”和“对象”可互换使用。

[0082] 在本文中,nm代表纳米,mm代表毫米。

[0083] 应当注意,本文中提到的材料、浓度和任何范围等的所有实例即使未特别提及也适用于本发明的所有方面。

附图说明

[0084] 图1. 在根据本发明所述的新型改进方法(实施例1)改性的多孔 α -氧化铝载体表面的顶层上的水滴的CCD(电荷耦合器件)相机图像。测得的接触角为116°。

[0085] 图2a.根据实施例2改性的多孔 α -氧化铝载体表面的顶层上的致密堆积单层中的硅沸石-1晶体的扫描电子显微镜图像。

[0086] 图2b.根据实施例2改性的多孔 α -氧化铝载体表面的顶层上致密堆积的硅沸石-1晶体的扫描电子显微镜图像。

[0087] 图3a.实施例3中所述的根据现有技术改性的多孔 α -氧化铝载体表面的顶层上的水滴的CCD相机图像。

[0088] 图3b.实施例3中所述的根据现有技术改性的多孔 α -氧化铝载体表面的顶层上的水滴的CCD相机图像,但在用阳离子聚合物溶液处理后仅冲洗一次。

[0089] 图4a.如实施例4中所述的根据现有技术改性的多孔 α -氧化铝载体表面的顶层上的水滴的CCD相机图像。

[0090] 图4b.如实施例4中所述的根据现有技术改性的多孔 α -氧化铝载体表面的顶层上的硅沸石-1晶体的扫描电子显微镜图像。

[0091] 图5a.如实施例5中所述的根据现有技术合成的煅烧沸石MFI膜的表面的扫描电子显微镜图像。

[0092] 图5b.在渗透测试实验中测得的氢渗透率与正己烷相对蒸气压的关系图,其说明了诸如针孔等大缺陷对沸石膜渗透率的影响(上迹线),以及没有诸如针孔等大缺陷的膜的渗透率行为(下迹线)。

[0093] 图6.如实施例6中所述的根据现有技术在掩蔽之后在多孔 α -氧化铝载体的顶层上合成的硅沸石-1膜的扫描电子显微镜图像。

[0094] 图7.如实施例8中所述的根据本发明制备的多孔10cm α -氧化铝管状载体的顶层上合成的硅沸石-1膜的扫描电子显微镜图像。

[0095] 图8.如实施例9中所述的根据本发明制备的多孔50cm α -氧化铝管状载体的顶层上合成的硅沸石-1膜的扫描电子显微镜图像。

[0096] 图9.如实施例10中所述的根据本发明制备的具有19个通道的多孔 α -氧化铝载体的顶层上合成的硅沸石-1膜的扫描电子显微镜图像。

[0097] 图10a.如实施例11中所述的根据本发明制备的多孔 α -氧化铝盘状载体的顶层上合成的ZSM-5膜的扫描电子显微镜图像。

[0098] 图10b.如实施例11中所述的根据本发明制备的ZSM-5膜的XRD图谱。

[0099] 图11.如实施例12中所述的根据本发明制备的多孔 α -氧化铝盘状载体的顶层上合成的ZSM-5膜的扫描电子显微镜图像;

[0100] 图12a.如实施例13中所述的根据本发明制备的多孔 α -氧化铝盘状载体的顶层上合成的CHA膜的横截面的扫描电子显微镜图像。

[0101] 图12b.如实施例13中所述的根据本发明制备的CHA膜的XRD图谱。

[0102] 图13a.如实施例14中所述的根据本发明制备的多孔 α -氧化铝盘状载体的顶层上合成的FAU膜的横截面的扫描电子显微镜图像。

[0103] 图13b.如实施例14中所述的根据本发明合成的FAU膜的XRD图谱。标有星号的反射来自载体。

[0104] 图14.显示了报告的关于CO₂/CH₄分离的最佳文献数据(实心三角形)和根据本发明实施例15制备的膜的数据(用正方形表示)。

[0105] 图15.对于实施例16中描述的管状MFI膜测量的,在渗透孔度计法实验中测量的氦渗透率与正己烷的相对蒸气压的关系图。

[0106] 实验部分

[0107] 实施例1.

[0108] 在空气中在500℃下煅烧多孔 α -氧化铝(直径25mm,厚度3mm)的圆盘状载体5小时,所述盘状载体设置有具有100nm孔的30nm厚顶层和具有3 μ m孔的3mm厚基层,以去除可能影响 α -氧化铝与后续步骤中使用的化学物质之间相互作用的所有有机物质。通过浸渍使多孔载体填充经过滤的蒸馏水,然后用经过滤的水性阳离子聚合物(聚(二甲胺-表氯醇-乙二胺共聚物),1重量%水溶液,pH 8)溶液处理载体30分钟。在聚合物水溶液中30分钟后,用0.1M氨水溶液将载体冲洗4次,随后在105℃的烘箱中干燥2小时后,将载体浸入1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷的2.5重量%的乙醇溶液中1小时。随后,将载体浸入乙醇(99.7%)中四次,之后将该乙醇更换为新乙醇。将该程序重复6次。在105℃的烘箱中干燥2小时后,用配备CCD相机的FibroDat 1121/1122系统测量一滴(4 μ L) MilliQ水与盘状载体之间的接触角。根据FibroDat软件,测得的接触角(θ)为116°(图1)。在用1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷处理之前,接触角太低,以致于无法用FibroDat系统测量(<10°),液滴迅速消失在盘状载体中。

[0109] 实施例2.

[0110] 在空气中在500℃下煅烧如实施例1所述的多孔 α -氧化铝盘状载体5小时。在通过浸渍使多孔载体填充经过滤的蒸馏水后,将载体浸入含有1重量%的阳离子聚合物(聚(二甲胺-表氯醇-乙二胺共聚物),平均分子量为75000,来自Aldrich)的水性溶液中。使用25重量%的氨水溶液将聚合物水溶液的pH调节至8。在聚合物水溶液中30分钟后,用0.1M氨水溶液将载体冲洗4次,随后在105℃的烘箱中干燥2小时后,将载体浸入1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷的2.5重量%的乙醇溶液中1小时。随后,将载体浸入乙醇(99.7%)中四次,之后将该乙醇更换为新乙醇。将该程序重复6次。在105℃的烘箱中干燥2小时后,将疏水性载体浸入含有1重量%的硅沸石-1晶体的水性分散体中,所述晶体的平均直径为约50nm。使晶体沉积在载体表面上,进行10分钟。用0.1M氨水冲洗后,将载体在空气中在500℃下煅烧5小时。

[0111] 使用FEI Magellan 400场发射仪器通过扫描电子显微镜(SEM)检查分子筛晶体在载体上的沉积。在记录SEM图像之前,样品未涂覆任何涂层。如图2a和2b所示,载体表面覆盖有致密堆积的硅沸石-1晶体层,其适合于生长和共生沸石膜。在图2a中,放大率是50000倍,在图2b中,放大率是100000倍。载体的所有部分均覆盖有同等致密的硅沸石-1籽晶层。

[0112] 实施例3.现有技术比较

[0113] 在空气中在500℃下煅烧多孔 α -氧化铝(直径25mm,厚度3mm)的圆盘状载体5小时,所述盘状载体设置有具有100nm孔的30nm厚顶层和具有3 μ m孔的3mm厚基层。然后通过本领域已知的掩蔽方法(WO 00/53298)处理载体,该方法包括两个步骤:第一步涉及使具有100nm孔的顶表面涂覆聚(甲基丙烯酸甲酯)的层,第二步是在升高的温度下用熔融的烃蜡填充载体内部。烃蜡在冷却后固化。随后,将聚(甲基丙烯酸甲酯)溶解在丙酮中,并用0.1M NH₃水溶液冲洗表面,然后用配备有CCD相机的FibroDat 1121/1122系统测量一滴(4 μ L) milliQ水与干盘状载体之间的接触角。接触角为92°。预期该值会受到烃蜡测量的疏水性的

影响(接触角 $\theta=107^\circ$)。它表明被探测的表面由疏水部分(蜡)和亲水部分(α -氧化铝)组成,即从表面能的角度来看,该表面是异质的。然后用含有1重量%阳离子聚合物(聚(二甲胺-表氯醇-乙二胺共聚物),平均分子量为75000,来自Aldrich)的调节为pH 8的水性溶液处理载体,以逆转载体表面的电荷。然后将载体在4种不同的0.1M氨水溶液中冲洗,并在层流工作台上在环境温度下干燥12小时。

[0114] 用阳离子聚合物处理后测得的接触角为 87° (图3a)。该值表明,在用阳离子聚合物溶液处理后,载体表面变为亲水性的。为了进一步阐明阳离子聚合物的作用,重复用阳离子聚合物处理载体,通过将载体浸入0.1M NH_3 水溶液中一次来将载体表面上过量的聚合物冲洗掉,然后在环境温度下在层流工作台上干燥12小时。显然,由于载体表面上阳离子聚合物的浓度较高,较少的冲洗导致接触角为 64° ,从而使载体表面更亲水(图3b)。

[0115] 实施例4. 现有技术比较

[0116] 在空气中在 500°C 下煅烧多孔 α -氧化铝(直径25mm,厚度3mm)的圆盘状载体5小时,所述盘状载体设置有具有100nm孔的30nm厚顶层和具有 $3\mu\text{m}$ 孔的3mm厚基层。首先将煅烧的载体浸入2.5重量%的1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷的乙醇(作为溶剂)溶液中(WO 2014140291)。浸渍时间为1小时。在这段时间之后,根据实施例1中所述的程序,用乙醇冲洗载体,并在 105°C 的烘箱中干燥2小时。然后将疏水性载体浸入包含1重量%的实施例1-3中使用的阳离子聚合物的氨水溶液(pH=8)中30分钟,并在4种不同的0.1M氨水溶液中冲洗。在 105°C 的烘箱中干燥2小时后,使用配备CCD相机的FibroDat 1121/1122系统测量接触角。根据FibroDat软件,测得的接触角为 130° (图4a)。疏水性表面在用阳离子聚合物处理之前的接触角为 145° ,表明附着的阳离子聚合物使表面的疏水性降低。随后,将载体浸入包含平均直径为约50nm的硅沸石-1晶体的1重量%的水性分散体中。使晶体沉积在载体表面上,进行10分钟。用0.1M氨水冲洗后,将载体在空气中在 500°C 下煅烧5小时。

[0117] 使用FEI Magellan 400场发射仪器,通过扫描电子显微镜检查分子筛晶体在载体表面上的沉积。在记录SEM图像之前,样品未涂覆任何涂层。如图4b所示,载体表面覆盖有硅沸石-1晶体的亚单层,该覆盖层不适合于沸石膜的生长和共生。载体的某些斑点没有被硅沸石-1晶体覆盖。这些没有籽晶的空斑可能会在合成膜中产生针孔和/或阻止膜中晶体的共生。

[0118] 实施例5. 现有技术比较

[0119] 在空气中在 500°C 下煅烧多孔 α -氧化铝的管状载体,其具有 $L=100\text{mm}$ 、 $D_{\text{外径}}=10\text{mm}$ 和 $D_{\text{内径}}=7\text{mm}$ 的几何形状。该管设置有具有100nm孔的 $30\mu\text{m}$ 厚的内层和具有 $3\mu\text{m}$ 孔的外层。首先将经煅烧的载体浸入2.5重量%的1H,1H,2H,2H全氟癸基三乙氧基硅烷的乙醇(作为溶剂)中。浸渍时间为1小时。在这段时间之后,将载体浸入乙醇(99.7%)中四次,然后将乙醇更换为新乙醇。将该程序重复6次。随后,将疏水性管状载体在 105°C 的烘箱中干燥2小时,然后将载体浸入含有1重量%阳离子聚合物(聚(二甲胺-表氯醇-乙二胺共聚物),平均分子量为75000,来自Aldrich)的水性溶液中。使用25重量%的氨水溶液将聚合物水溶液的pH调节至8。在聚合物水溶液中30分钟后,通过将载体浸入氨溶液4次而用0.1M氨水溶液冲洗载体,然后将溶液更换为新鲜溶液。将该过程重复4次。随后,将管状载体用含有平均直径为约50nm的硅沸石-1晶体的重量%水性分散体处理。使晶体沉积在载体表面上,进行10分钟。用0.1M氨水冲洗后,将载体浸入组成为 $25\text{SiO}_2:3\text{TPAOH}:100\text{EtOH}:1450\text{H}_2\text{O}$ 的合成溶液中,并在

88℃的油浴中水热处理71小时。冷却后,用0.1M氨水冲洗薄膜复合各向异性膜,以从膜表面除去松散结合的晶体和低聚物。在煅烧之前,膜的单气体氦渗透率测量为0.17,这证明了膜中存在诸如针孔等缺陷。完美的膜在煅烧之前会具有零渗透率,因为沸石孔被模板分子阻塞。膜的表面通过扫描电子显微镜来仔细研究。大部分表面看来没有缺陷,但是在某些位置可以观察到膜中的针孔。膜中针孔的代表性图像如图5a所示。针孔是由籽晶层中空斑导致的(实施例4)。图5b显示了氦渗透率相对于正己烷相对蒸气压的曲线图,该曲线是在根据实施例5制备的膜(上迹线)和根据本发明的实施例8制备的膜(下迹线)的渗透孔度计法实验中测得的。如本领域中所述[Permporometry analysis of zeolite membranes, Journal of Membrane Science. 345 (2009) 276],在渗透孔度计法实验中,在正己烷相对蒸气压为(p/p_0) = 1时测得的氦渗透率表明了膜中诸如针孔等缺陷的数量。根据实施例5制备的膜在该相对蒸气压下具有1.4的高氦渗透率(图5b,上迹线),表明存在诸如针孔等缺陷。

[0120] 实施例6. 现有技术比较

[0121] 将实施例1中所述的多孔 α -氧化铝盘状载体用丙酮、乙醇和0.1M氨水彻底冲洗,以除去附着至基材表面的灰尘和任何有机分子。然后通过本领域已知的掩蔽方法(W000/53298)处理载体,该方法包括两个步骤:第一步涉及使具有100nm孔的顶表面涂覆聚(甲基丙烯酸甲酯)的薄层,在第二步中,用烃蜡填充其余的载体。随后,将聚(甲基丙烯酸甲酯)溶解在丙酮中,并用0.1M NH_3 水溶液冲洗表面,然后用含有1重量%阳离子聚合物(聚(二甲胺-表氯醇-乙二胺共聚物),平均分子量为75000,来自Aldrich)的调节为pH 8的水性溶液处理载体,以逆转载体表面的电荷。用0.1M氨水冲洗载体后,通过将其浸入1重量%硅沸石-1分散体中10分钟来完成载体表面的接种。接种后,将载体用0.1M NH_3 水溶液冲洗4次,以去除多余的籽晶。将经接种的载体浸入组成为 $25\text{SiO}_2:3\text{TPAOH}:100\text{EtOH}:1500\text{H}_2\text{O}$ 的合成溶液中,并在100℃的油浴中水热处理36小时。冷却后,将样品用0.1M NH_3 水溶液冲洗,以从膜表面除去松散结合的晶体和低聚物。

[0122] 图6中示出了煅烧膜的横截面的代表性扫描电子显微镜图像。可以检测到来自合成溶液的侵入;载体中氧化铝晶粒之间的孔被部分或全部填充了来自用于膜生长的合成溶液的沸石或硅酸盐。这是因为聚(甲基丙烯酸甲酯)渗透到100nm的孔中,或者烃蜡没有完全到达聚(甲基丙烯酸甲酯)涂层。由于氧化铝载体的孔隙率通常仅为约40%,因此侵入将大大降低膜的渗透性。而且,侵入使得难以优化所合成膜的厚度,并且还可能导致载体的浸出。

[0123] 使用本领域描述的方法[J. Membr. Sci. 360 (2010) 265-275],使用能量色散光谱法(EDS)测量膜的整个横截面的Si/Al比。取决于位置,Si/Al比在45至133的范围内变化。这表明载体的掩蔽是不均匀的。虽然合成混合物不含铝,但由于氧化铝载体的掩蔽不完全,所以许多铝从载体中浸出并掺入了生长的薄膜中。因此,不可能通过该现有技术方法在氧化铝载体上制备具有高Si/Al比的MFI膜。

[0124] 实施例7.

[0125] 在空气中在500℃下煅烧如实施例1所述的多孔 α -氧化铝盘状载体5小时。在用蒸馏水填充载体后,将载体浸入含有溶解在氨水溶液(pH=8.5)的1重量%阳离子聚合物(聚(二甲胺-表氯醇-乙二胺共聚物),平均分子量为75000,来自Aldrich)的溶液中。在聚合物水溶液中10分钟后,将载体用0.1M氨水溶液冲洗,然后在放置在层流工作台的热板上

(110℃)干燥2小时后,将载体完全浸入2.5重量%的1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷的乙醇溶液中1小时。之后,将载体浸入乙醇(99.7%)中4次,然后将乙醇更换为新乙醇。将该程序重复六次。在放置在层流工作台上的热板上(110℃)再次干燥2小时后,将载体完全浸入含有1重量%的硅沸石-1晶体的水性分散体(pH 10)中,所述晶体的平均直径为约50nm。使晶体沉积在载体表面上,进行10分钟。用0.1M氨水溶液冲洗后,将载体完全浸入摩尔组成为 $25\text{SiO}_2:3\text{TPAOH}:100\text{EtOH}:1500\text{H}_2\text{O}$ 的合成溶液中,并在100℃的油浴中水热处理36小时。冷却后,将样品用0.1M NH_3 水溶液冲洗,以从膜表面除去松散结合的晶体和低聚物。

[0126] 使用在现有技术中描述的方法(EDS)[J.Membr.Sci.360(2010)265-275],在载体的不同位置测量膜的整个横截面的Si/Al比。取决于位置,Si/Al比在97至152之间变化。在实施例6(现有技术)中用EDS测量的Si/Al比小于在实施例7中用EDS测量的Si/Al比,说明与现有技术(实施例6)相比,用本文公开的方法可以制备具有更高的Si/Al比(较少的亲水性)的MFI膜。

[0127] 实施例8.

[0128] 在空气中在500℃下煅烧多孔 α -氧化铝的管状载体,其具有 $L=100\text{mm}$ 、 $D_{\text{外径}}=10\text{mm}$ 和 $D_{\text{内径}}=7\text{mm}$ 的几何形状。该载体设置有具有100nm孔的30 μm 厚的顶层和具有3 μm 孔的1.5mm厚的基层。在这些层之间,还存在具有中等孔径的30-40 μm 厚的层。使多孔载体填充经过滤的蒸馏水,然后将其浸入含有1重量%的阳离子聚合物(聚(二甲胺-表氯醇-乙二胺共聚物),平均分子量为75000,来自Aldrich)的水性溶液中30分钟。使用25重量%的氨水溶液将聚合物水溶液的pH调节至8。随后,将陶瓷管浸入填充有经过滤的0.1M NH_3 溶液的6根特氟隆管中各10次,从而用经过滤的0.1M NH_3 溶液冲洗管状载体,然后在层流工作台上干燥12小时。然后,将整个载体用经过滤的2.5重量%的1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷的乙醇(作为溶剂)溶液处理1小时。在该处理之后,将整个载体用经过滤的乙醇(99.7%)冲洗1小时(6个聚四氟乙烯管,在每个管中用经过滤的乙醇冲洗 $\times 10\text{min}$),并在层流工作台上干燥12小时。随后,将管状载体用经过滤的1重量%的含有硅沸石-1晶体的水性分散体(pH 10)进行处理,所述晶体的平均直径为约50nm。使晶体沉积在基材表面上进行15分钟。用0.1M氨水溶液冲洗后,将载体浸入摩尔组成为 $25\text{SiO}_2:3\text{TPAOH}:100\text{EtOH}:1450\text{H}_2\text{O}$ 的合成溶液中,并在油浴中于88℃水热处理71小时。冷却后,将样品用经过滤的0.1M NH_3 水溶液冲洗,以从膜表面除去松散结合的晶体和低聚物。煅烧之前膜的单气体氮渗透率低于0.02,证明该膜基本上没有裂纹和针孔。

[0129] 图7中示出了煅烧膜的横截面的代表性扫描电子显微镜图像。如图7所示,载体的孔是完全开放的。通过在横截面的各个位置记录许多SEM图像,不能检测到载体的沸石侵入,这意味着合成溶液不能穿透载体的疏水性屏障。

[0130] 图5b显示了在渗透孔度计法实验中测量的,根据本发明的实施例8制备的膜的氮渗透率相对于正己烷的相对蒸气压的曲线图(下迹线)。与根据实施例5中的现有技术制备的膜相比,根据本发明的实施例8制备的膜在相对压力 $p/p_0=1$ 下具有低得多的氮渗透率,仅为0.17,这证实了诸如针孔等缺陷数量少得多。

[0131] 实施例9.

[0132] 在空气中在500℃下煅烧多孔 α -氧化铝的管状载体,其具有 $L=100\text{mm}$ 、 $D_{\text{外径}}=10\text{mm}$ 和 $D_{\text{内径}}=7\text{mm}$ 的几何形状。该管设置有具有100nm孔的30 μm 厚的内层和具有3 μm 孔的1.5mm厚

的外层。在这些层之间存在具有中等孔径的30-40 μm 厚的层。使多孔载体填充经过滤的蒸馏水,然后将其浸入含有1重量%的阳离子聚合物(聚(二甲胺-表氯醇-乙二胺共聚物),平均分子量为75000,来自Aldrich)的水性溶液中30分钟。使用25重量%的氨水溶液将聚合物水溶液的pH调节至8。随后,将陶瓷管浸入填充有经过滤的0.1M NH_3 溶液的6根特氟隆管中各10次,从而用经过滤的0.1M NH_3 溶液冲洗管状载体,然后在层流工作台上干燥12小时。然后,将整个管用经过滤的2.5重量%的1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷的乙醇(作为溶剂)溶液处理1小时。在该处理之后,将整个载体用经过滤的乙醇(99.7%)冲洗1小时(6个聚四氟乙烯管,在每个管中用经过滤的乙醇冲洗 $\times 10\text{min}$),并在层流工作台上干燥12小时。随后,将管状载体用经过滤的1重量%的含有硅沸石-1晶体的水性分散体(pH 10)进行处理,所述晶体的平均直径为约50nm。使晶体沉积在基材表面上,进行15分钟。用0.1M氨水溶液冲洗后,将载体浸入摩尔组成为 $25\text{SiO}_2:3\text{TPAOH}:100\text{EtOH}:1450\text{H}_2\text{O}$ 的合成溶液中,并在高压釜中于88 $^{\circ}\text{C}$ 水热处理56小时。冷却后,将样品用经过滤的0.1M NH_3 水溶液冲洗,以从膜表面除去松散结合的晶体和低聚物。煅烧之前膜的单气体氦渗透率低于0.02,证明该膜基本上没有大的缺陷,例如针孔。

[0133] 图8中示出了煅烧膜的横截面的代表性扫描电子显微镜图像。如图8所示,载体的孔是完全开放的。通过在横截面的各个位置记录许多SEM图像,不能检测到载体的沸石侵入,这意味着合成溶液不能穿透载体的疏水性屏障。这说明本文公开的方法也适用于制备大的单通道膜。

[0134] 实施例10.

[0135] 在空气中在500 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧多孔 α -氧化铝的管状载体,其具有19个通道和 $L=500\text{mm}$ 、 $D_{\text{外径}}=25\text{mm}$ 且通道直径为3.5mm的几何形状。每个通道都设置有具有100nm孔的30 μm 厚的内层/顶层,和具有3 μm 孔的外层/基层。使多孔载体填充经过滤的蒸馏水,然后将其浸入含有1重量%的阳离子聚合物(聚(二甲胺-表氯醇-乙二胺共聚物),平均分子量为75000,来自Aldrich)的水性溶液中30分钟。使用25重量%的氨水溶液将聚合物水溶液的pH调节至8。随后,将陶瓷管浸入填充有经过滤的0.1M NH_3 溶液的6根特氟隆管中各10次,从而用经过滤的0.1M NH_3 溶液冲洗管状载体,然后在层流工作台上干燥12小时。然后,将载体完全浸没在经过滤的2.5重量%的1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷的乙醇(作为溶剂)溶液中1小时。在该处理之后,将整个载体用经过滤的乙醇(99.7%)冲洗1小时(6个聚四氟乙烯管,在每个管中用经过滤的乙醇冲洗 $\times 10\text{min}$),并在层流工作台上干燥12小时。随后,将管状载体用经过滤的1重量%的含有硅沸石-1晶体的水性分散体(pH 10)进行处理,所述晶体的平均直径为约50nm。使晶体沉积在基材表面上,进行15分钟。用0.1M氨水溶液冲洗后,将载体浸入摩尔组成为 $25\text{SiO}_2:3\text{TPAOH}:100\text{EtOH}:1450\text{H}_2\text{O}$ 的合成溶液中,并在高压釜中于88 $^{\circ}\text{C}$ 水热处理56小时。冷却后,将样品用经过滤的0.1M NH_3 水溶液冲洗,以从膜表面除去松散结合的晶体和低聚物,并在空气中在500 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧。

[0136] 图9中示出了煅烧膜的横截面的代表性扫描电子显微镜图像。如图9所示,载体的孔是完全开放的。通过在横截面的各个位置记录许多SEM图像,不能检测到载体的沸石侵入,这意味着合成溶液不能穿透载体的疏水性屏障。这说明本文公开的方法也适用于制备大的多通道膜。

[0137] 实施例11.

[0138] 在空气中在500℃下煅烧如实施例1所述的多孔 α -氧化铝盘状载体5小时。在用蒸馏水填充载体后,将载体浸入含有溶解在氨水溶液(pH=8.5)中的1重量%阳离子聚合物(聚(二甲胺-表氯醇-乙二胺共聚物),平均分子量为75000,来自Aldrich)的溶液中。在聚合物水溶液中10分钟后,将载体用0.1M氨水溶液冲洗,然后在置于层流工作台上的热板上(110℃)干燥2小时后,将载体完全浸入2.5重量%的1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷的乙醇溶液中1小时。之后,将载体浸入乙醇(99.7%)中4次,然后将乙醇更换为新乙醇。将该程序重复六次。在置于层流工作台上的热板上(110℃)再次干燥2小时后,将载体完全浸入含有1重量%的硅沸石-1晶体的水性分散体(pH 10)中,所述晶体的平均直径为约50nm。使晶体沉积在载体表面上,进行10分钟。用0.1M氨水溶液冲洗后,将载体完全浸入摩尔组成为 $25\text{SiO}_2:0.25\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{TPAOH}:1\text{Na}_2\text{O}:100\text{EtOH}:1600\text{H}_2\text{O}$ 的合成溶液中,并在100℃的油浴中水热处理22小时。使用异丙醇铝($\geq 98.0\%$,Aldrich)作为铝源,以在合成混合物中获得50的Si/Al比,并使用氢氧化钠(NaOH , ≥ 99.0 ,Merck)来增加溶液的碱度。冷却后,将样品用0.1M NH_3 水溶液冲洗,以从膜表面除去松散结合的晶体和低聚物,并在空气中在500℃下煅烧。

[0139] 图10a中示出了Si/Al比为50的所得ZSM-5膜的横截面的代表性扫描电子显微镜图像。如图10a所示,载体的孔是完全开放的,并且通过在横截面的各个位置记录许多SEM图像,不能检测到载体的沸石侵入,这意味着合成溶液不能穿透载体的疏水性屏障。这说明可以用本发明公开的方法来制备具有较高铝含量的MFI沸石膜,即ZSM-5膜。

[0140] 图10b显示了用PANalytical Empyrean X射线衍射仪测量的ZSM-5膜的XRD图谱。如实施例11中所述,根据本发明制备膜。衍射图验证MFI结构,并且来自MFI结构的反射用适当的密勒指数标记,而来自载体的反射用“ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”标记。

[0141] 实施例12.

[0142] 在空气中在500℃下煅烧如实施例1所述的多孔 α -氧化铝盘状载体5小时。在用蒸馏水填充载体后,将载体浸入含有溶解在氨水溶液(pH=8.5)中的1重量%阳离子聚合物(聚(二甲胺-表氯醇-乙二胺共聚物),平均分子量为75000,来自Aldrich)的溶液中。在聚合物水溶液中10分钟后,将载体用0.1M氨水溶液冲洗,然后在置于层流工作台上的热板上(110℃)干燥2小时后,将载体完全浸入2.5重量%的1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷的乙醇溶液中1小时。其后,将载体浸入乙醇(99.7%)中4次,然后将乙醇更换为新乙醇。将该程序重复六次。在置于层流工作台上的热板上(110℃)再次干燥2小时后,将载体完全浸入含有1重量%的硅沸石-1晶体的水性分散体(pH 10)中,所述晶体的平均直径为约50nm。使晶体沉积在载体表面上,进行10分钟。用0.1M氨水溶液冲洗后,将载体完全浸入摩尔组成为 $25\text{SiO}_2:0.50\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{TPAOH}:1\text{Na}_2\text{O}:100\text{EtOH}:1600\text{H}_2\text{O}$ 的合成溶液中,并在150℃的油浴中水热处理14小时。使用异丙醇铝($\geq 98.0\%$,Aldrich)作为铝源,以在合成混合物中获得25的Si/Al比,并使用氢氧化钠(NaOH , ≥ 99.0 ,Merck)来增加溶液的碱度。冷却后,将样品用0.1M NH_3 水溶液冲洗,以从膜表面除去松散结合的晶体和低聚物,并在空气中在500℃下煅烧。

[0143] 图11中示出了Si/Al比为25的ZSM-5膜的横截面的代表性扫描电子显微镜图像。如图11所示,载体的孔是完全开放的,并且通过在横截面的各个位置记录许多SEM图像,不能检测到载体的沸石侵入,这意味着合成溶液不能穿透载体的疏水性屏障。这说明可以用本发明公开的方法来制备具有较高铝含量的MFI沸石膜,即ZSM-5膜。

[0144] 实施例13.

[0145] 在空气中在500℃下煅烧如实施例1所述的多孔 α -氧化铝盘状载体5小时。在用蒸馏水填充载体后,将载体浸入含有溶解在氨水溶液(pH=8.5)中的1重量%阳离子聚合物(聚(二甲胺-表氯醇-乙二胺共聚物),平均分子量为75000,来自Aldrich)的溶液中。在聚合物水溶液中10分钟后,将载体用0.1M氨水溶液冲洗,然后,在烘箱中于105℃下干燥2小时后,将载体浸入2.5重量%的1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷的乙醇溶液中1小时。其后,将载体浸入乙醇(99.7%)中4次,然后将乙醇更换为新乙醇。将该程序重复六次。在烘箱中于105℃干燥2小时后,将载体浸入含有1重量%的菱沸石晶体的水性分散体中,所述菱沸石晶体根据动态光散射的平均粒径为约178nm。菱沸石晶体是由较大的晶体通过研磨制备的。使晶体沉积在载体表面上,进行10分钟。用0.1M氨水溶液冲洗后,将载体完全浸入摩尔组成为 $1\text{SiO}_2:1,4\text{N},\text{N},\text{N}$ -三甲基-1-金刚烷基氟化铵: $8\text{H}_2\text{O}$ 的合成溶液中,并在160℃的油浴中水热处理12小时。冷却后,将样品用0.1M NH_3 水溶液冲洗,以从膜表面除去松散结合的晶体和低聚物。

[0146] 图12a中示出了经煅烧CHA膜的横截面的代表性扫描电子显微镜图像。如由图12a中的代表性SEM图像所说明的,载体的孔是完全开放的,不能检测到载体的侵入。在横截面的不同位置记录了许多SEM图像,结果相似。这表明,即使CHA沸石膜的合成是在高温高压下于高压釜中进行的,合成溶液也不能穿透载体的疏水屏障。

[0147] 图12b显示了如实施例13所述根据本发明制备的CHA膜的XRD图谱,证实了CHA结构。来自CHA膜的反射通过适当的密勒指数指示,而来自氧化铝载体的反射用“ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”指示。

[0148] 实施例14.

[0149] 在空气中在500℃下煅烧如实施例1所述的多孔 α -氧化铝盘状载体6小时。在用蒸馏水填充载体后,将载体浸入含有溶解在氨水溶液(pH=10)中的1重量%阳离子聚合物(聚(二甲胺-表氯醇-乙二胺共聚物),平均分子量为75000,来自Aldrich)的溶液中。在聚合物水溶液中10分钟后,将载体用0.1M氨水溶液冲洗,然后,在烘箱中于105℃下干燥2小时后,将载体浸入2.5重量%的1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷的乙醇溶液中1小时。其后,将载体浸入乙醇(99.7%)中4次,然后将乙醇更换为新乙醇。将该程序重复六次。在烘箱中于105℃干燥2小时后,将载体浸入含有0.5重量%FAU晶体的经过滤($0.45\mu\text{m}$)的水性分散体中。浸渍时间为10分钟。在接种的载体用0.1M氨水溶液冲洗后,将其浸入摩尔组成为 $80\text{Na}_2\text{O}:1\text{Al}_2\text{O}_3:9\text{SiO}_2:5000\text{H}_2\text{O}$ 的合成溶液中,并在100℃的油浴中水热处理3小时。冷却后,将样品用0.1M NH_3 水溶液冲洗,以从合成溶液中除去附着至膜表面的松散结合的晶体。

[0150] 经煅烧的FAU膜的横截面的扫描电子显微镜图像显示,载体的孔是完全开放的,并且通过在横截面的各个位置记录许多SEM图像,不能检测到载体的沸石侵入,这意味着合成溶液不能穿透载体的疏水性屏障(图13a)。图13b显示了根据实施例14合成的FAU膜的XRD图谱,证实了FAU结构。标有“#”的反射来自FAU结构,而标有“*”的反射源自多孔 α -氧化铝载体。

[0151] 实施例15.

[0152] 在空气中在500℃下煅烧如实施例1所述的多孔 α -氧化铝盘状载体5小时。在用蒸馏水填充载体后,将载体浸入含有溶解在氨水溶液(pH=10)中的1重量%阳离子聚合物(聚(二甲胺-表氯醇-乙二胺共聚物),平均分子量为75000,来自Aldrich)的溶液中。在聚合物

水溶液中10分钟后,将载体用0.1M氨水溶液冲洗,然后,在烘箱中于105℃下干燥2小时后,将载体浸入2.5重量%的1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷的乙醇溶液中1小时。其后,将载体浸入乙醇(99.7%)中4次,然后将乙醇更换为新乙醇。将该程序重复六次。在烘箱中于105℃干燥2小时后,将载体浸入含有1重量%菱沸石的水性分散体中,所述菱沸石根据动态光散射的平均粒径为约20至300nm。使晶体沉积在载体表面上,进行10分钟。用0.1M氨水溶液冲洗后,将载体完全浸入摩尔组成为 $1.0\text{SiO}_2:0.35\text{N,N,N-三甲基-1-金刚烷基氟化铵}:160.0\text{H}_2\text{O}$ 的合成溶液中,并在160℃的油浴中水热处理36小时。冷却后,将样品用0.1M NH_3 水溶液冲洗,以从膜表面除去松散结合的晶体和低聚物。

[0153] 通过CHA膜在6-10巴的进料压力和1-2巴的渗透压力下在253-320K的温度下分离 CO_2/CH_4 的等摩尔气体混合物。在图14中以正方形示出了对于实施例15中制备的膜记录的典型的 CO_2/CH_4 选择性与 CO_2 渗透率的数据。在图14中,实心正方形表示室温分离数据,空心正方形表示在低于室温(253-263K)的温度下记录的分离数据。图14还显示了文献中公布的SSZ-13和SAPO-34膜(实心三角形)的最佳分离数据,所述文献即,来自S.Li, J.L.Falconer and R.D.Noble, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, 110, 310-317; H.Kalipcilar, T.C.Bowen, R.D.Nobel and J.L.Falconer, *Chem.Mater.*, 2002, 14, 3458-3464; N.Kosinov, C.Auffret, C.Güçüyener, B.M.Szyja, J.Gascon, F.Kapteijn and E.J.M.Hensen, *J.Mater.Chem.A*, 2014, 2, 13083; E.Kim, W.Cai, H.Baik and J.Choi, *Angew.Chem.Int.Ed.*, 2013, 52, 5280-5284; Y.Tian, L.Fan, Z.Wang, S.Qui and G.Zhu, *J.Mater.Chem.*, 2009, 19, 7698; R.Zhou, E.W.Ping, H.H.Funke, J.L.Falconer and R.D.Noble, *J.Membr.Sci.*, 2013, 444, 384。

[0154] 高渗透性和高选择性的组合使我们的膜比报道的其他无机膜分离效率高得多。

[0155] 实施例16。

[0156] 根据实施例8中所述的方法制备根据实施例8的多孔 α -氧化铝管状载体并进行接种。在用0.1M氨水溶液冲洗后,将载体浸入摩尔组成为 $25\text{SiO}_2:3\text{TPAOH}:100\text{EtOH}:1450\text{H}_2\text{O}$ 的合成溶液中,并在88℃的油浴中水热处理71小时。冷却后,将MFI膜用经过滤的0.1M NH_3 水溶液冲洗,以从膜表面除去松散结合的晶体和低聚物。煅烧前MFI膜的单气体氮渗透率低于0.02,证明该膜基本上没有裂纹和针孔。

[0157] 图15显示了根据实施例16制备的MFI膜的渗透孔度计法实验中测得的氮渗透率相对于正己烷的相对蒸气压的图,氮渗透率在煅烧后为约0.01,相对蒸气压为1,这远低于根据实施例5中的现有技术制备的MFI膜。

[0158] 通过实施例16中所述的MFI膜在室温下以10巴的进料压力和1巴的渗透压分离 CO_2/H_2 等摩尔气体混合物。在进料压力为10巴时,测得的 CO_2/H_2 选择性为20, CO_2 渗透率高达99。高选择性表明管状膜基本上没有缺陷,并且非常高的渗透率表明膜是非常薄且可渗透的。

[0159] 在整个说明书和权利要求书中,词语“包括”和“包含”以及词语的变体,例如“含有”和“具有”,是指“包括但不限于”,并且不旨在(且不排除)其他组件、整数或步骤。

[0160] 在整个说明书和权利要求书中,单数涵盖复数,除非上下文另外要求。特别地,在使用不定冠词的情况下,除非上下文另外要求,否则本说明书应理解为考虑复数以及单数。结合本发明的特定方面、实施方式或实施例描述的特征、整数、特征、化合物应理解为适用

于本文所述的任何其他方面、实施方式或实施例,除非与其不相容。

[0161] 本说明书中公开的所有特征(包括任何所附权利要求、摘要和附图)和/或如此公开的任何方法或过程的所有步骤,可以以任何组合进行组合,除了其中至少一些这些特征和/或步骤中的一个互斥的。除非另有明确说明,否则本说明书中公开的每个特征(包括任何所附权利要求、摘要和附图)可以由具有相同、等同或相似目的的替代特征代替。因此,除非另有明确说明,否则所公开的每个特征仅是一系列等同或相似特征的实例。

t=0.980 B=1.80 H=1.44 V=3.44 A=116.2 ID=0000948.

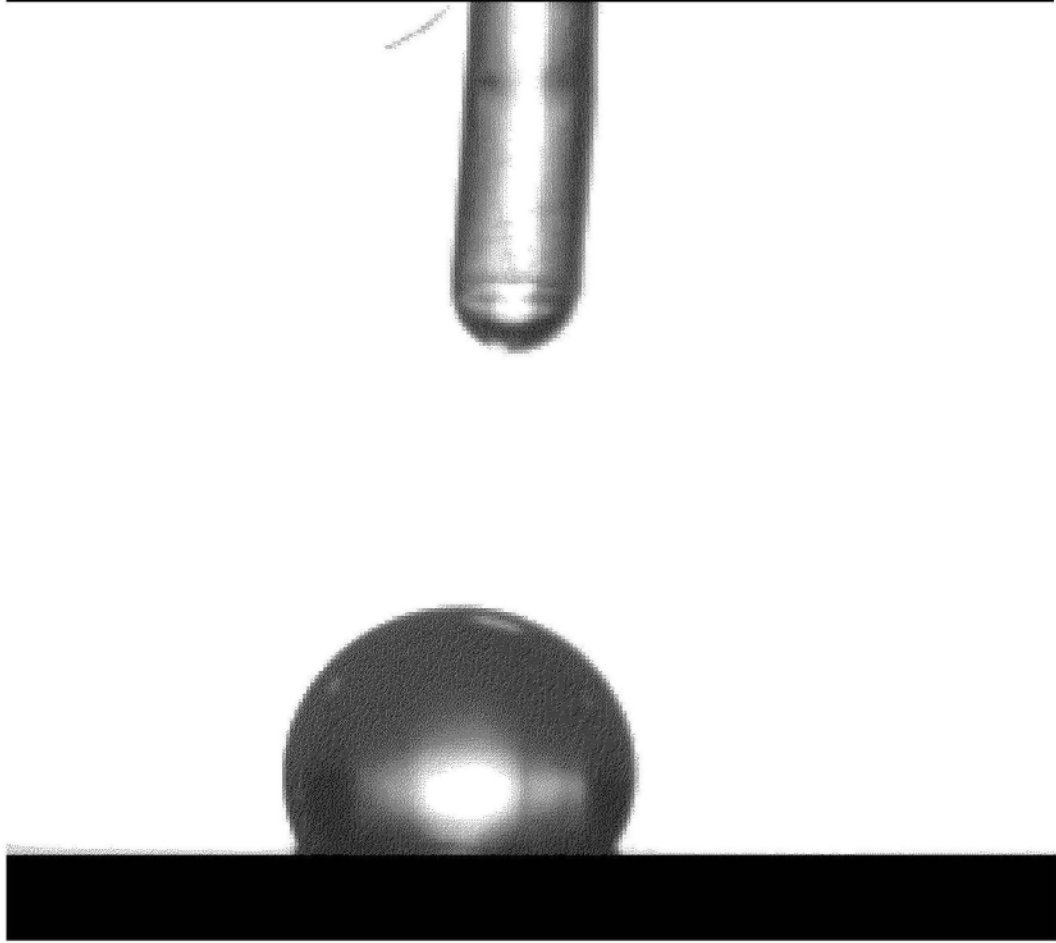


图1

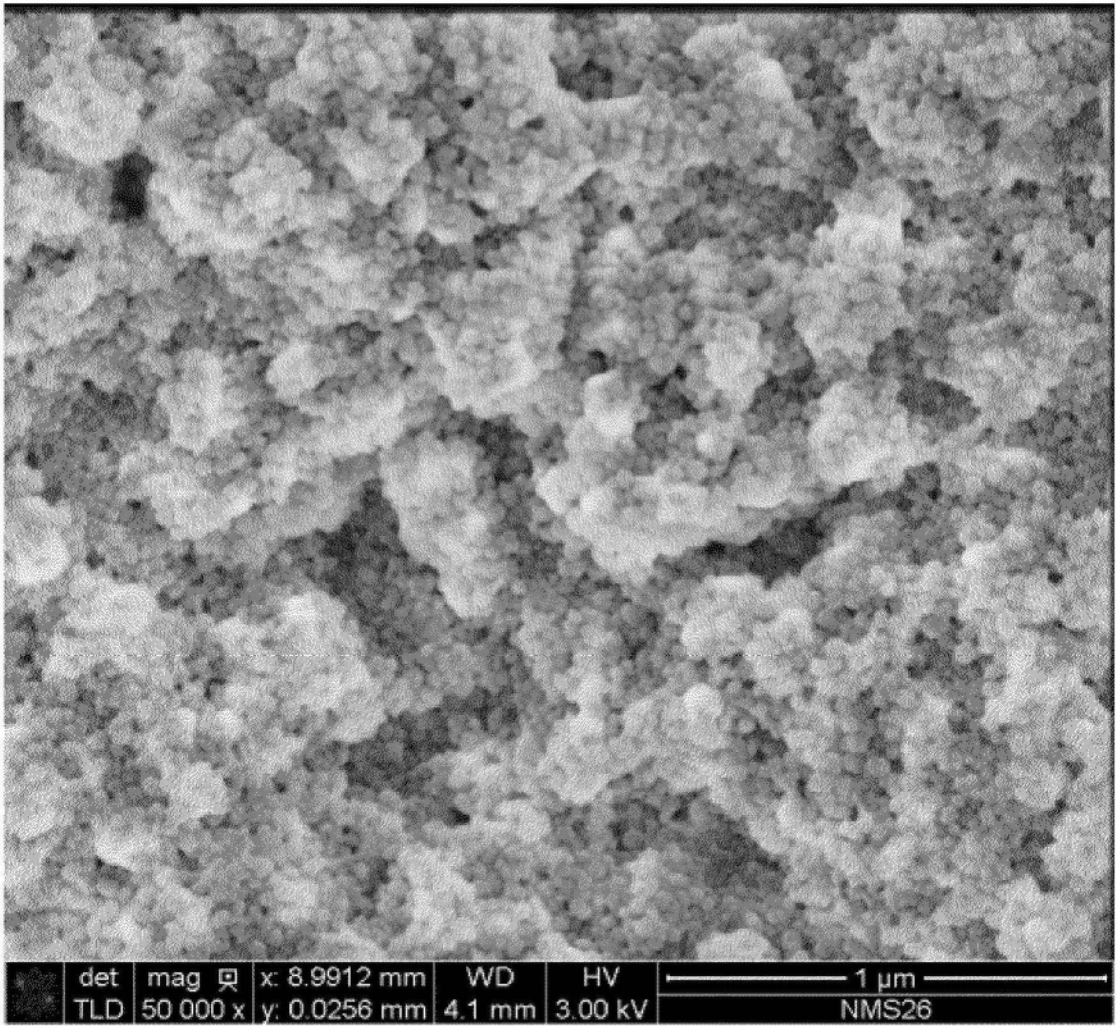


图2a

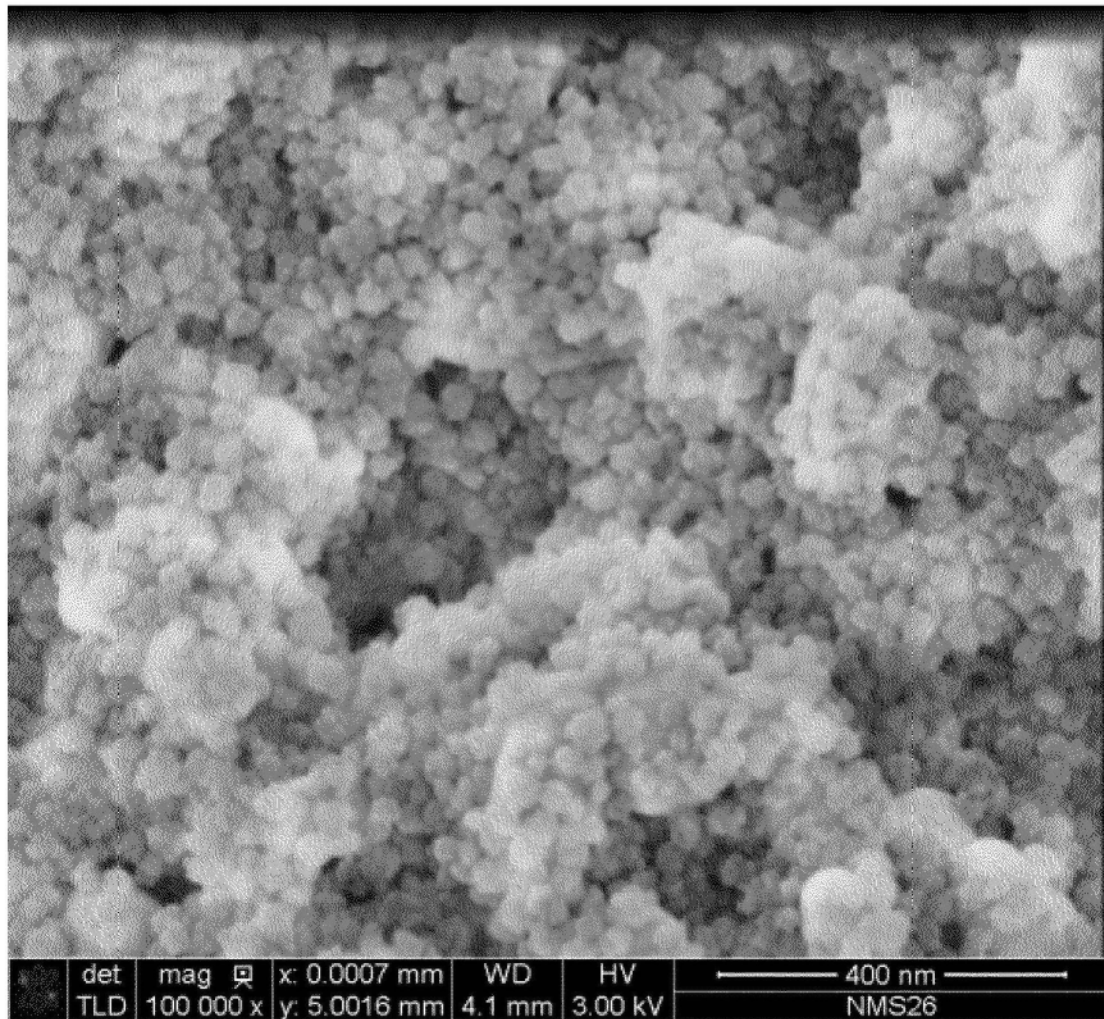


图2b

t=0.980 B=2.48 H=1.17 V=3.71 A=87.0 ID=00009529

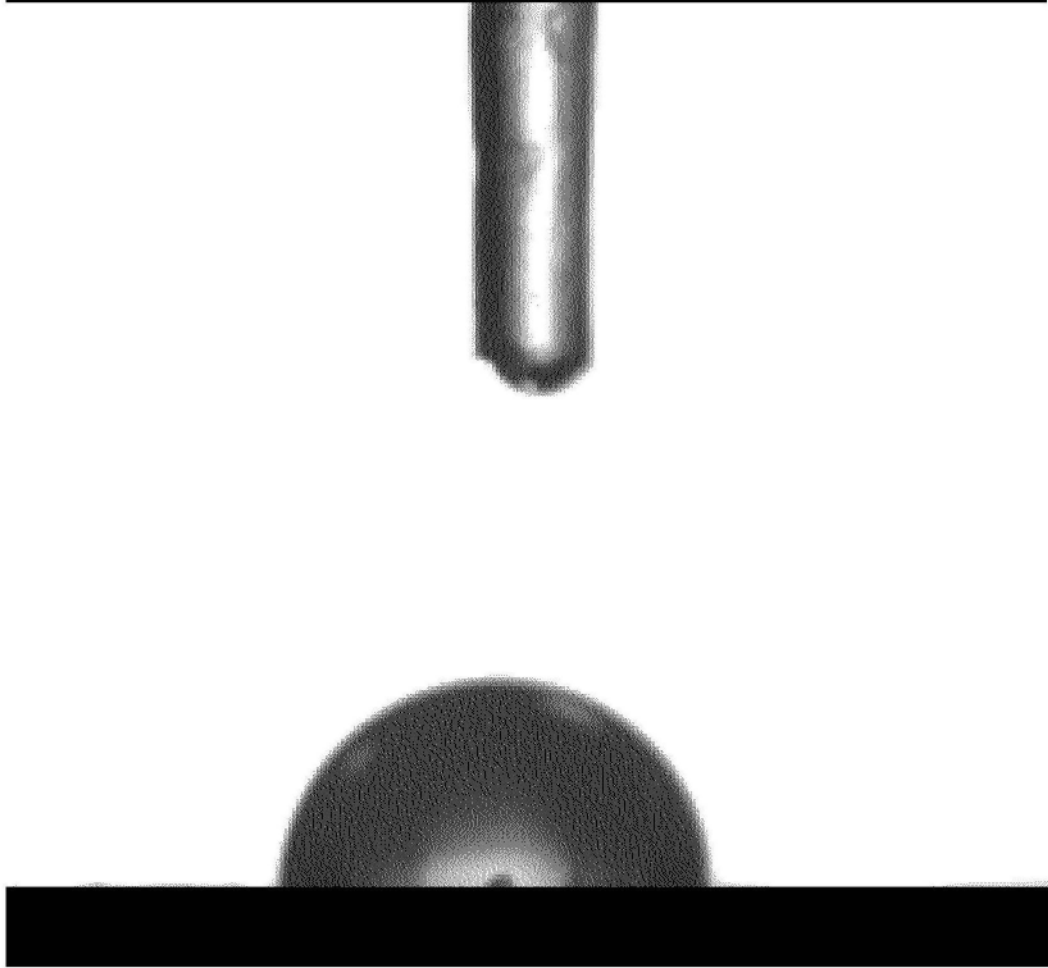


图3a

t=0.980 B=2.88 H=0.90 V=3.34 A=64.4 ID=00009546

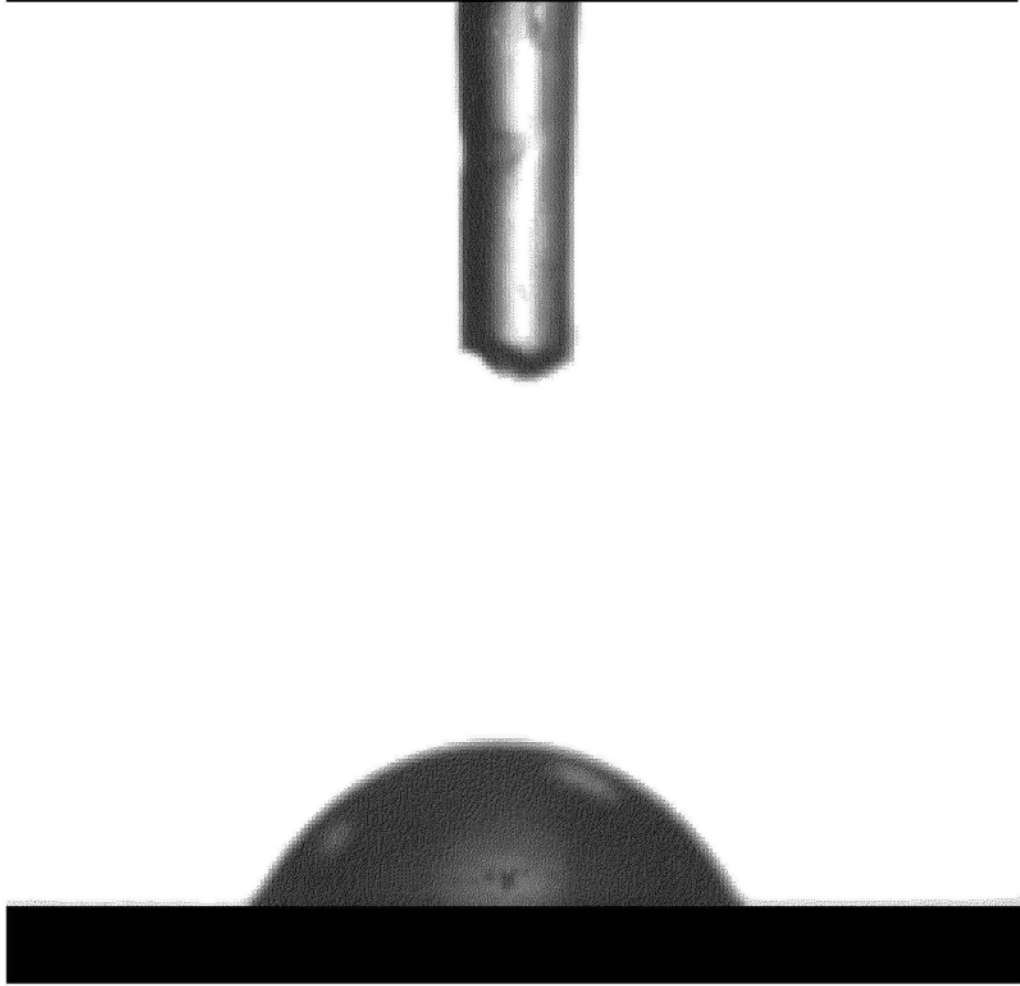


图3b

t=0.980 B=1.54 H=1.64 V=4.08 A=130.5 ID=00009501

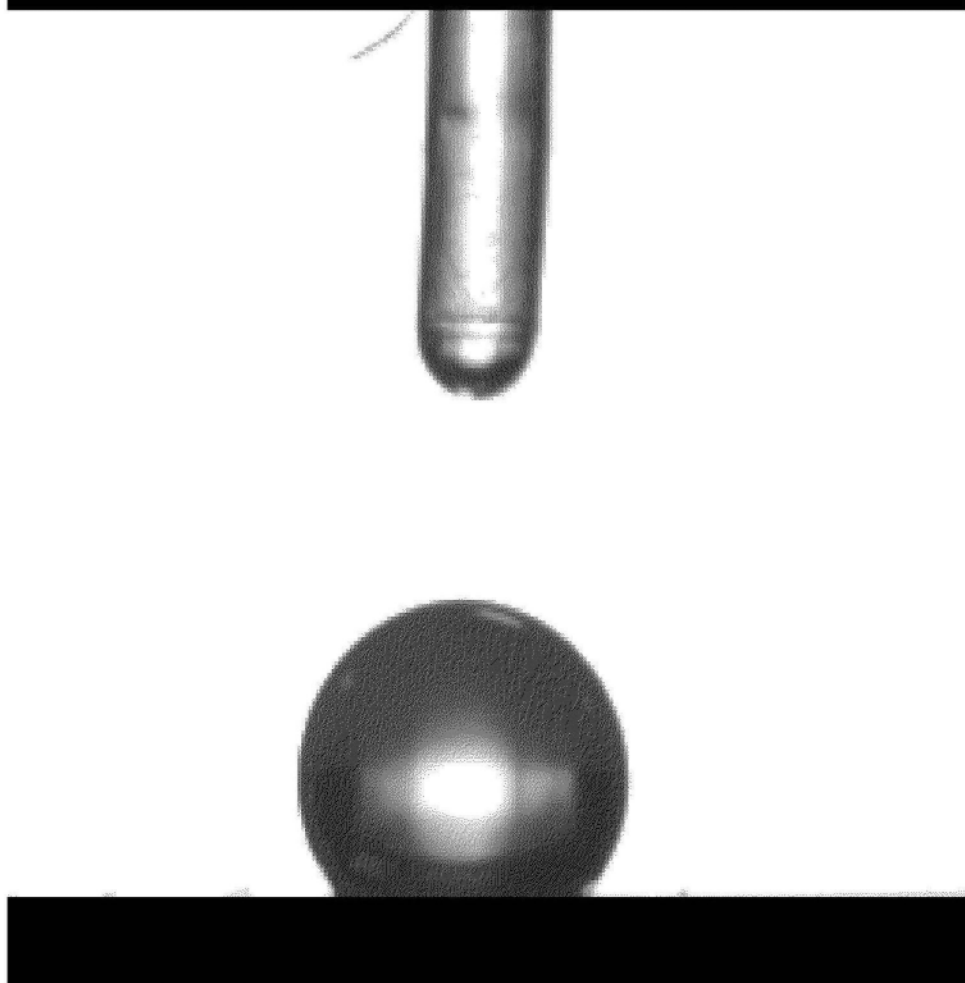


图4a

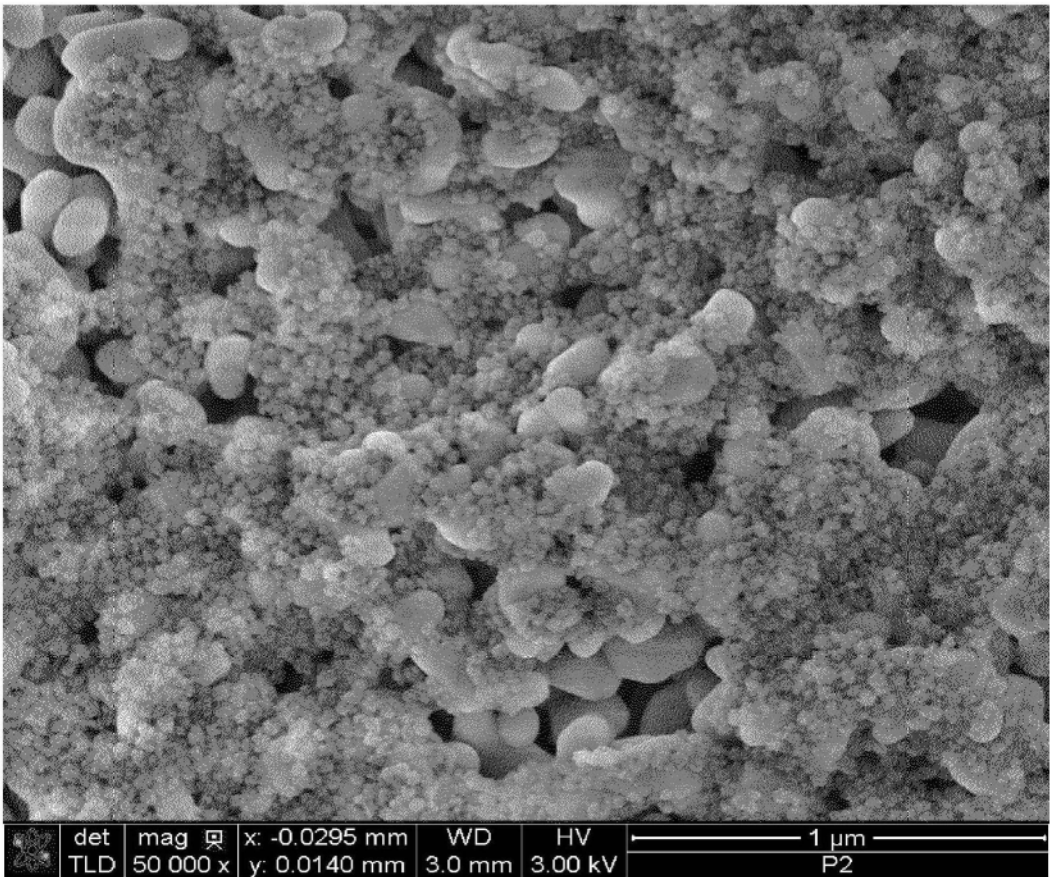


图4b

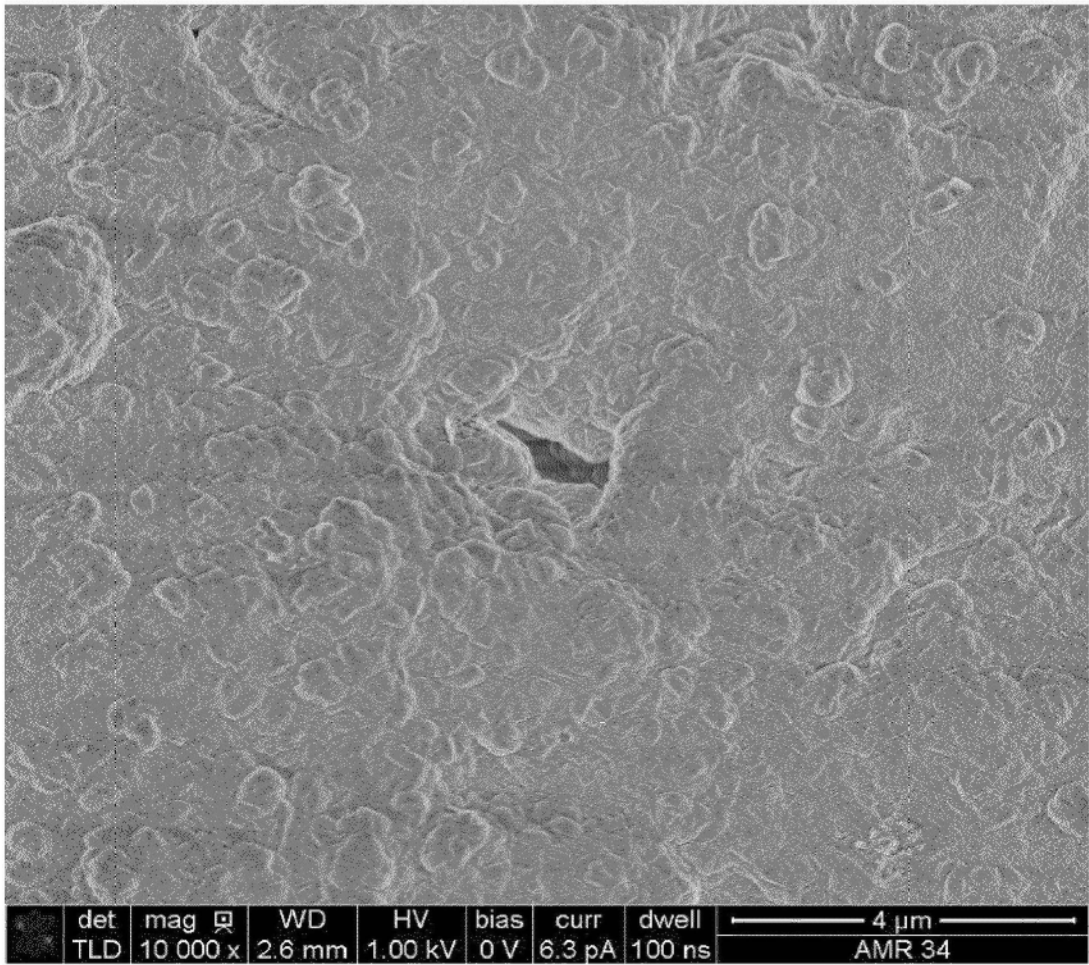


图5a

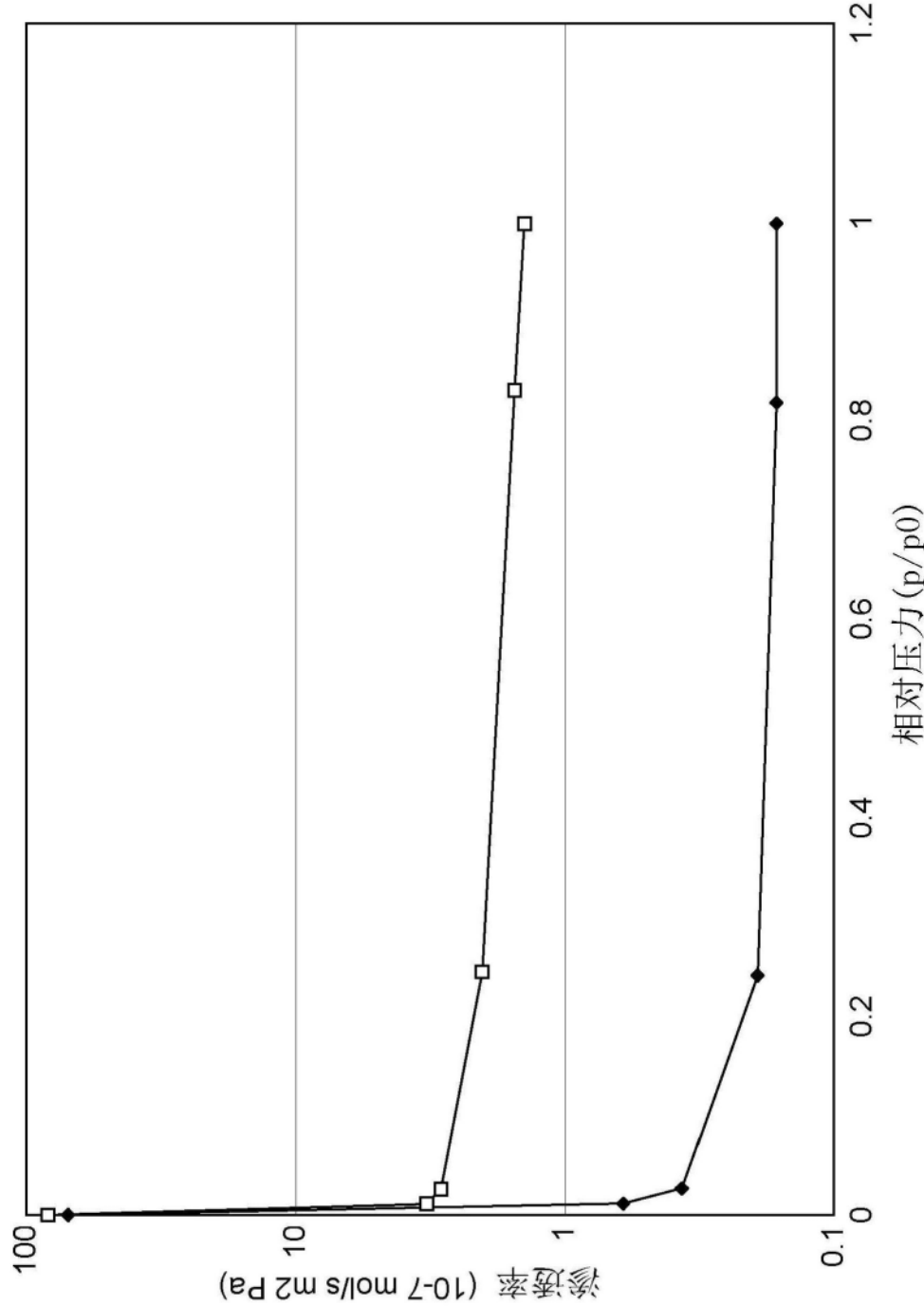


图5b

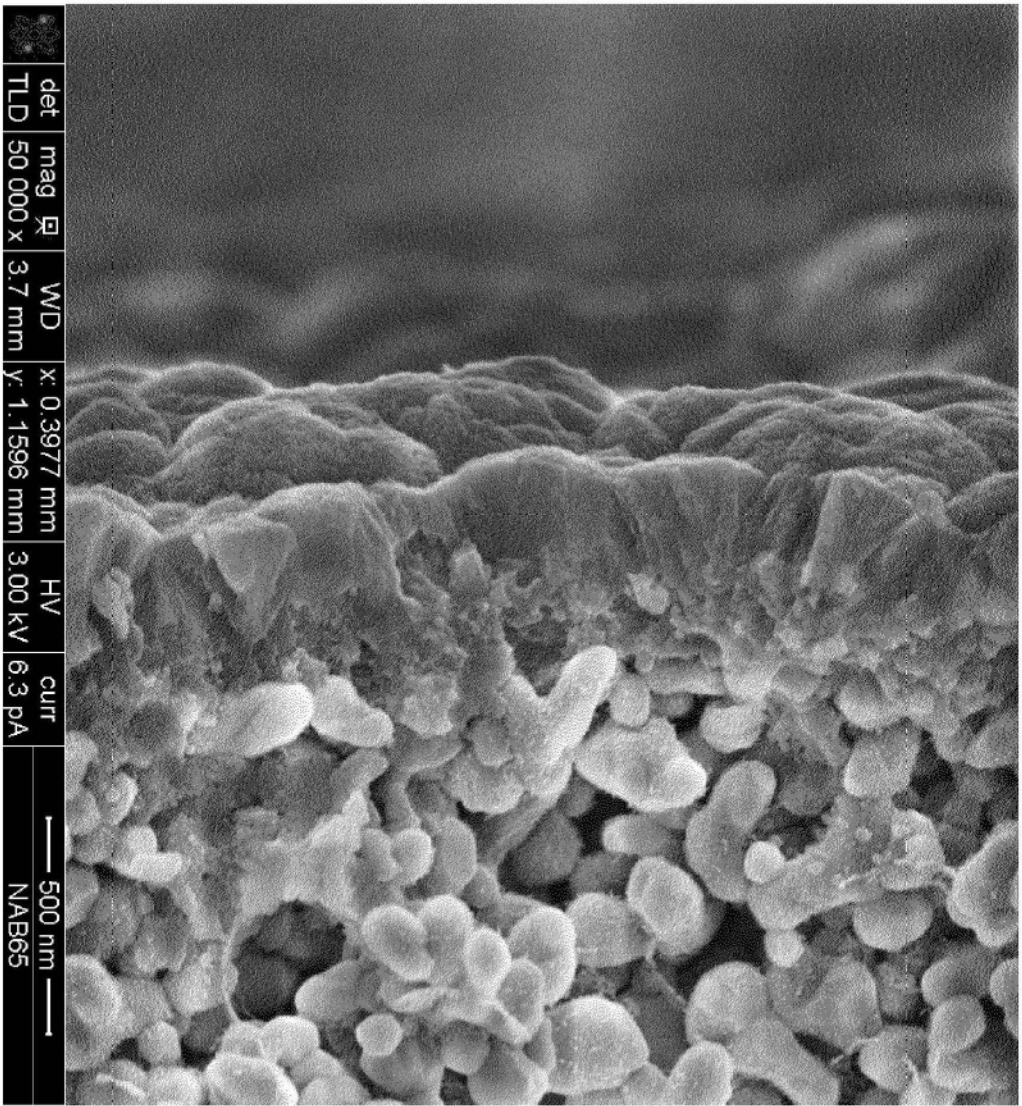


图6

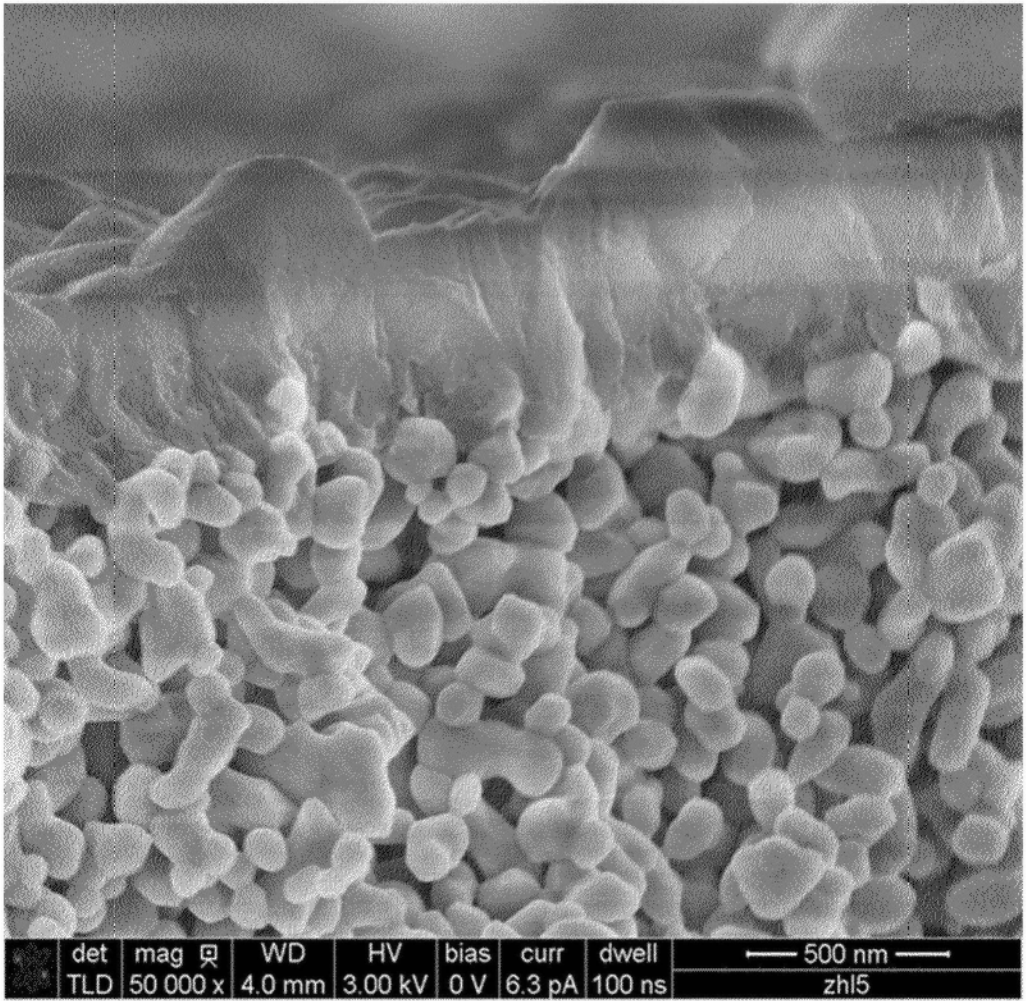


图7

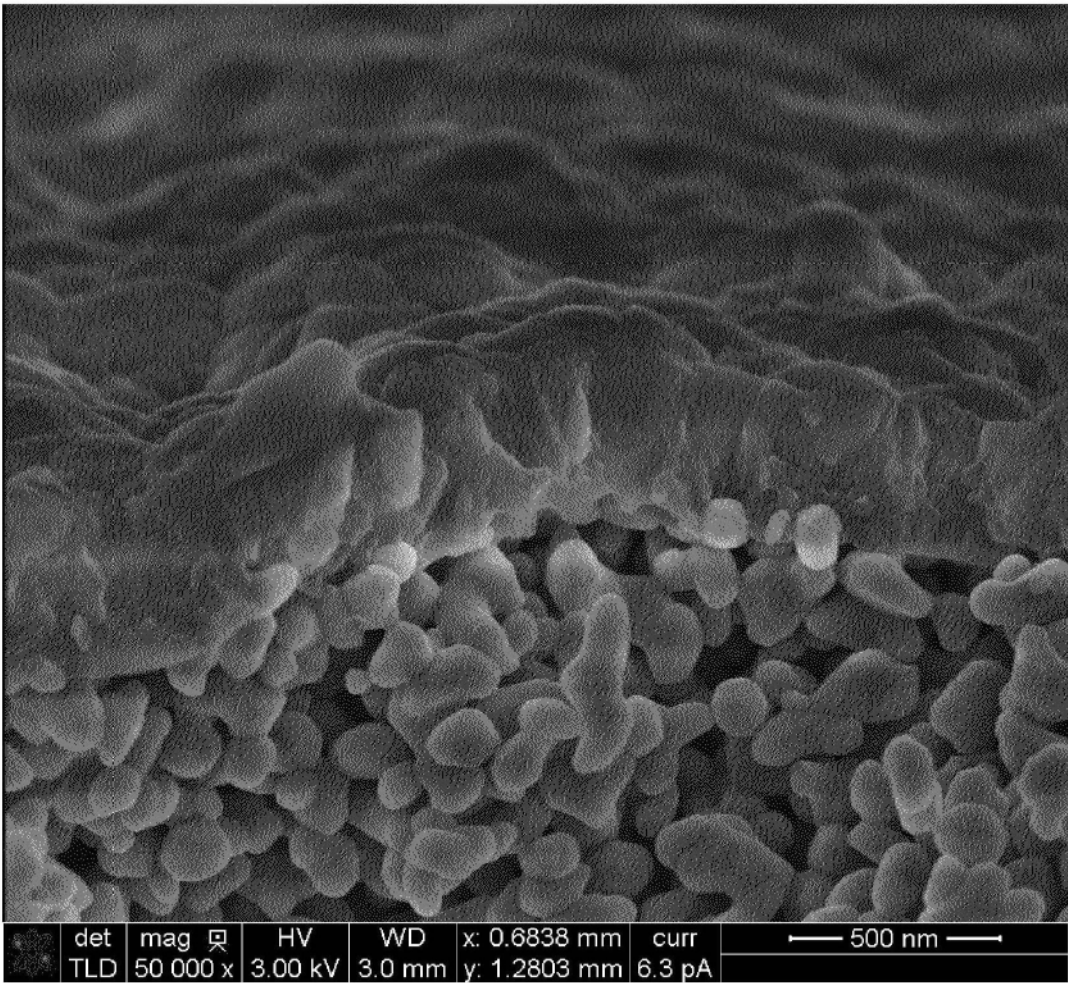


图8

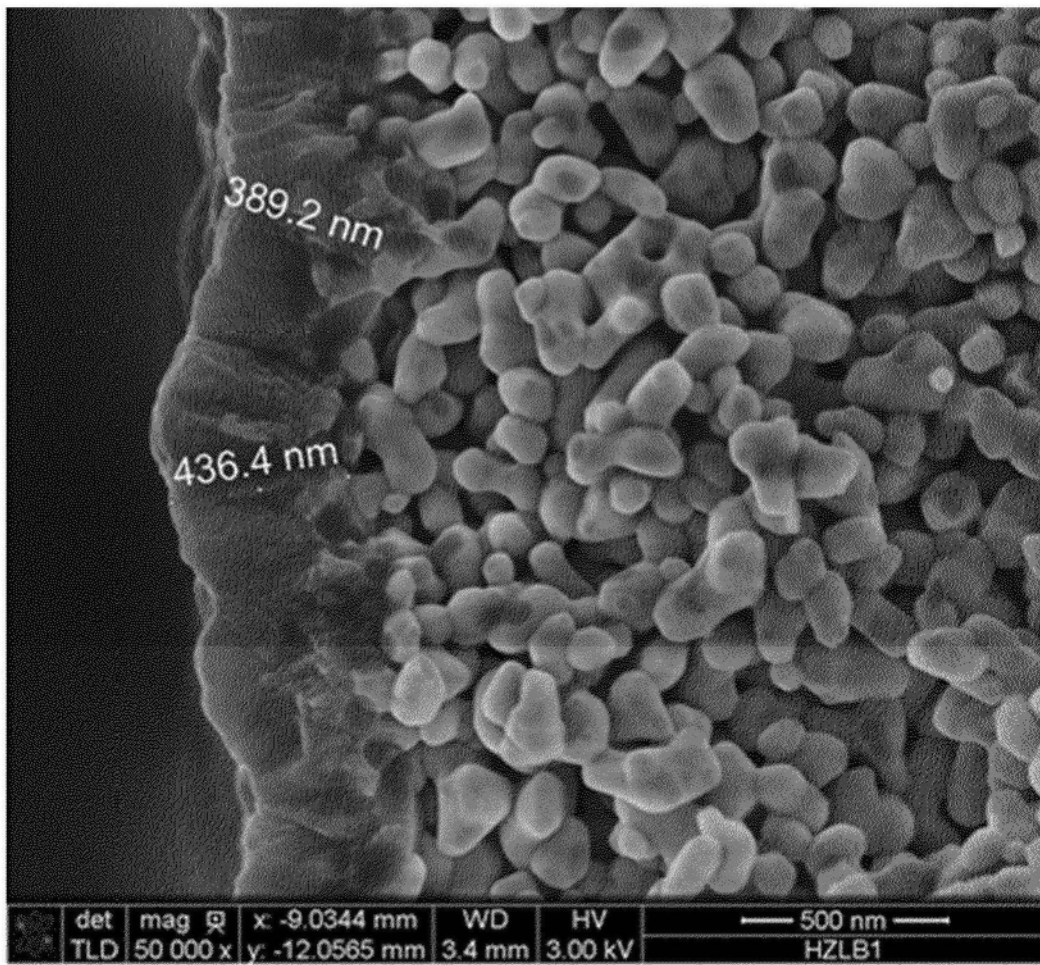


图9

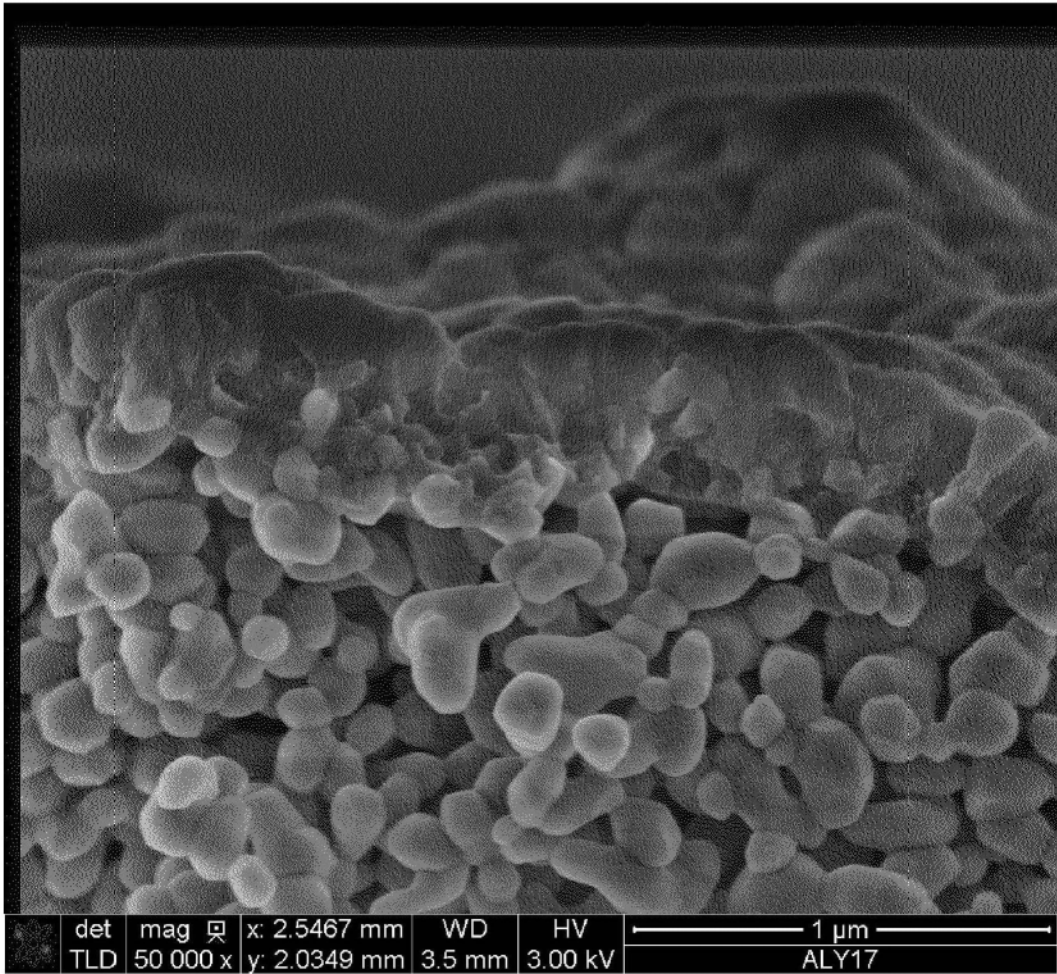


图10a

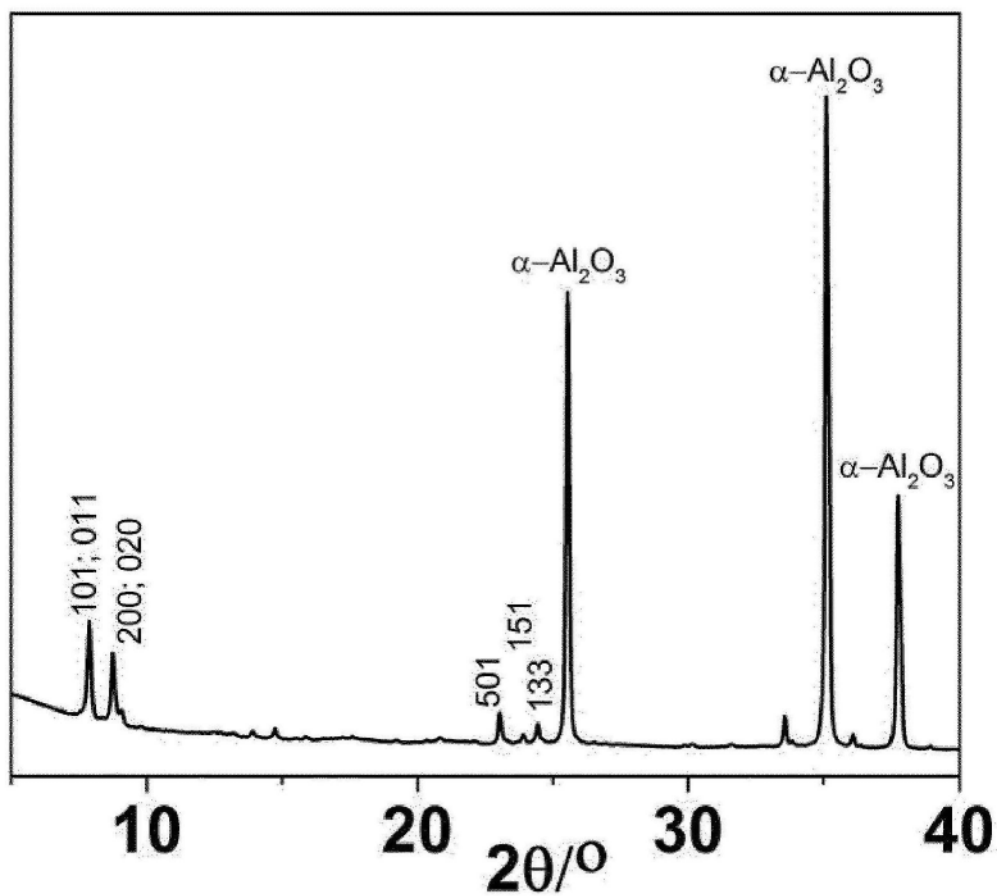


图10b

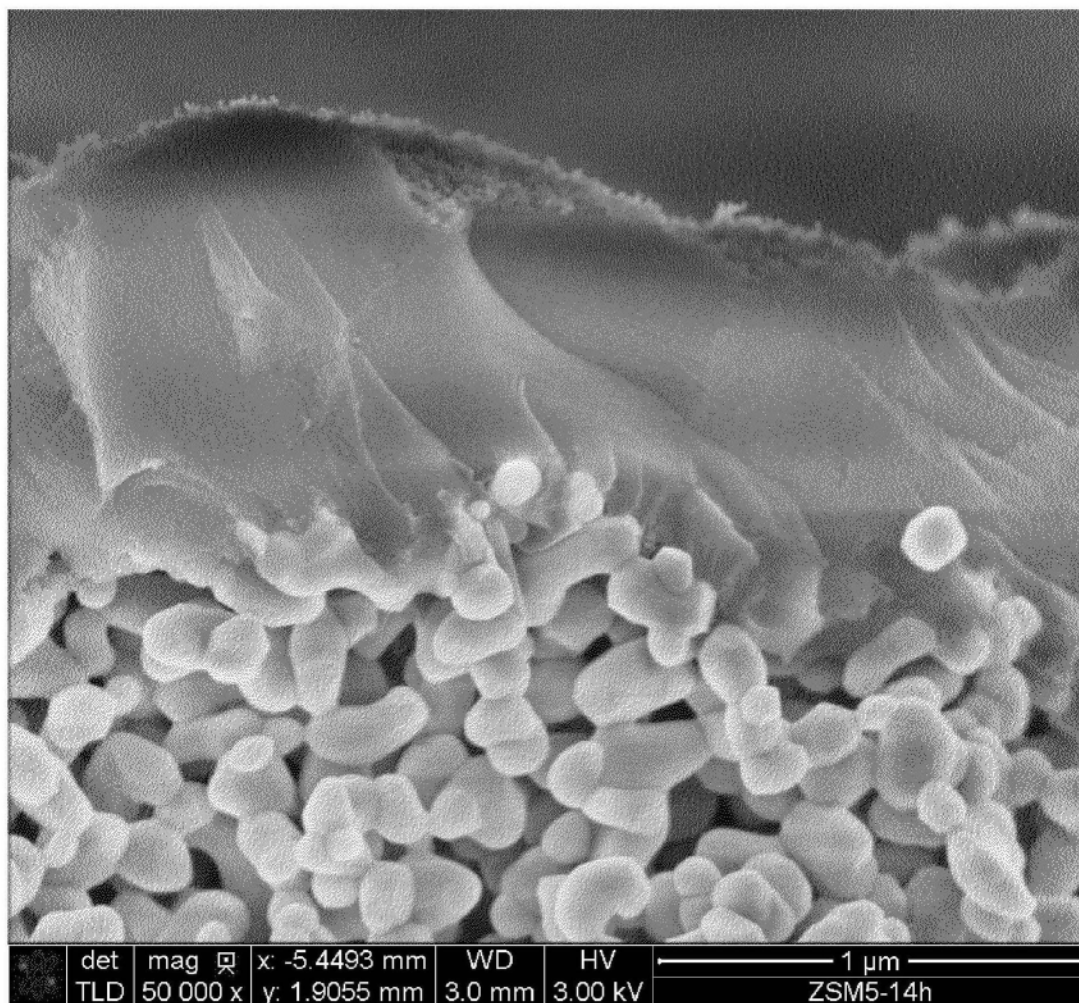


图11

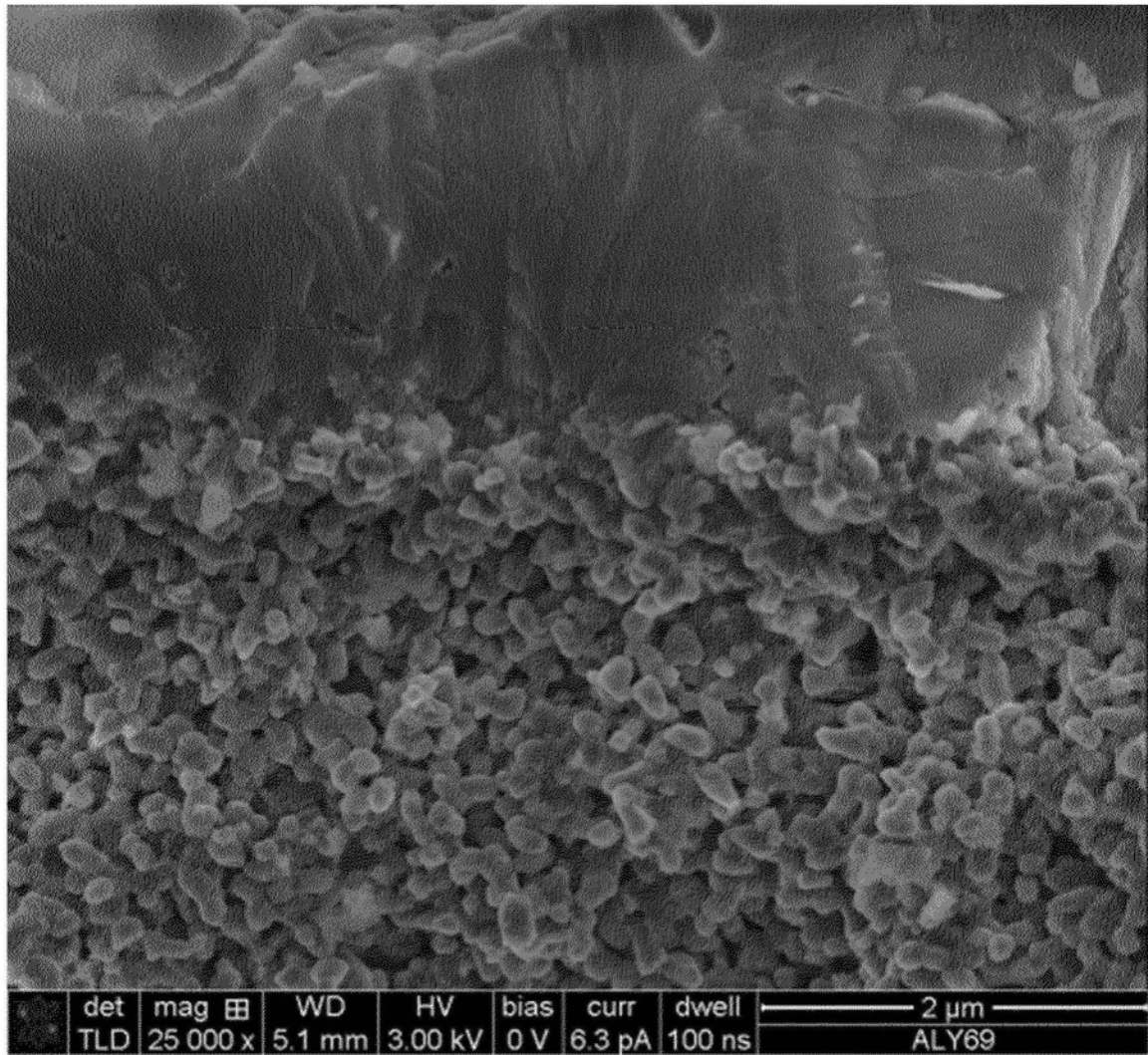


图12a

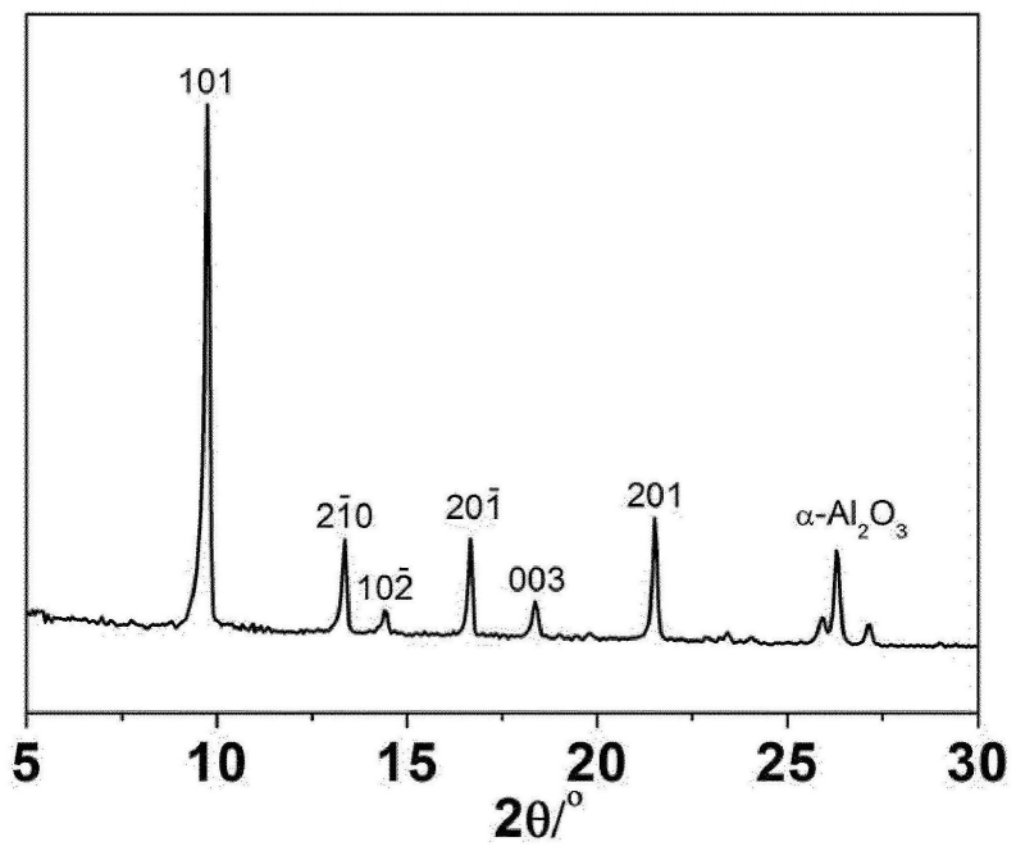


图12b

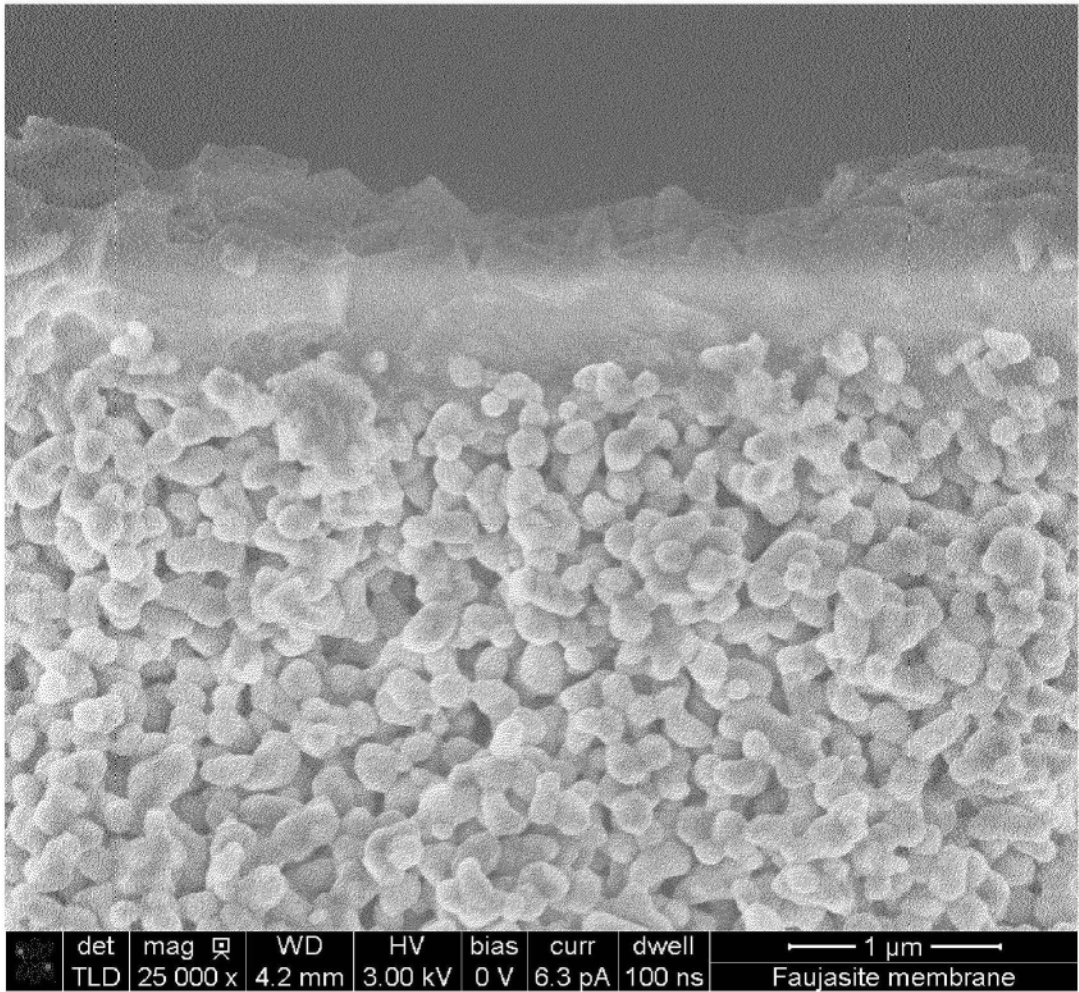


图13a

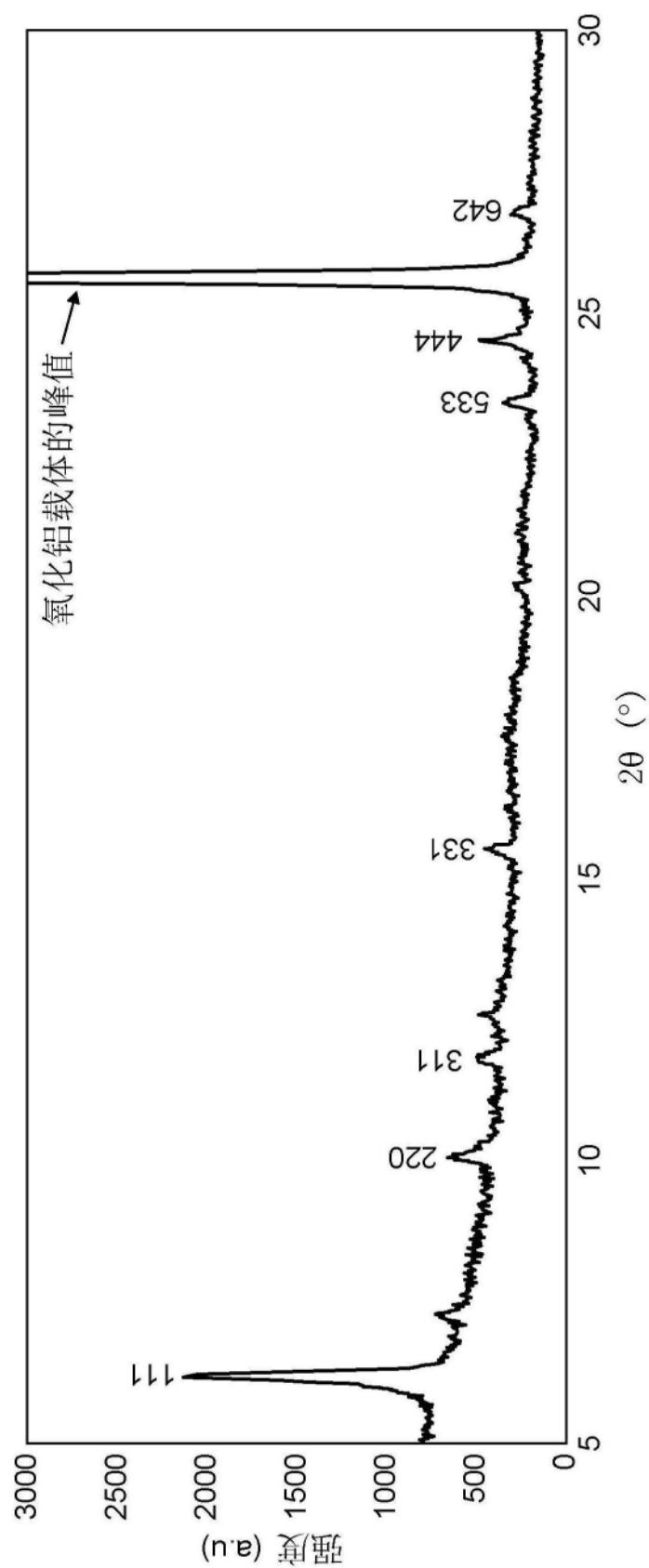


图13b

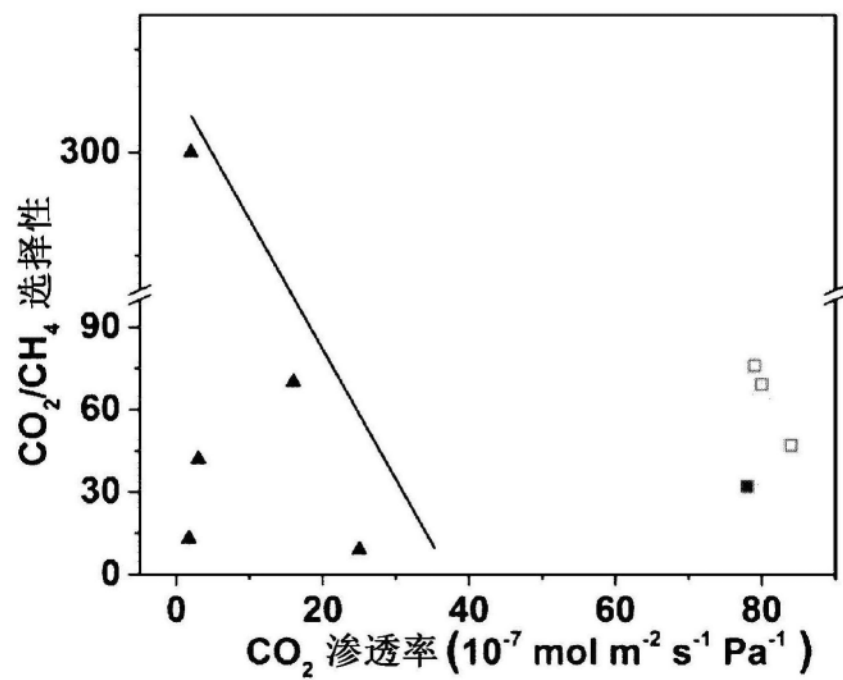


图14

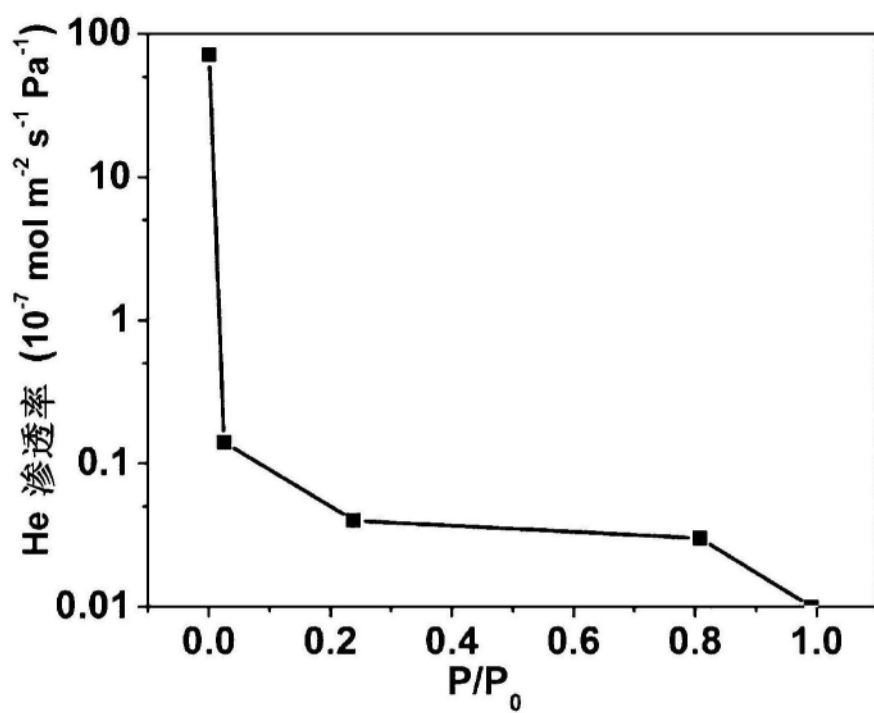


图15