

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580002323.3

[51] Int. Cl.

*B01D 69/10 (2006.01)*

*B01D 69/12 (2006.01)*

*B01D 71/02 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2009年2月18日

[11] 授权公告号 CN 100462132C

[22] 申请日 2005.1.13

[21] 申请号 200580002323.3

[30] 优先权

[32] 2004.1.13 [33] DE [31] 102004001975.4

[86] 国际申请 PCT/EP2005/000270 2005.1.13

[87] 国际公布 WO2005/068056 德 2005.7.28

[85] 进入国家阶段日期 2006.7.13

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 S·比特利希 H·福斯 G·舒赫

A·迪芬巴赫尔 M·诺亚克

R·舍弗尔 I·福格特

H·里克特 J·卡罗

[56] 参考文献

US4784769A 1988.11.15

US6472016B1 2002.10.29

US5529690A 1996.6.25

审查员 武立民

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书1页 说明书10页

[54] 发明名称

膜的制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种膜的制备方法，所述膜包含至少一个位于多孔基底一侧之上的固体层，所述方法通过使用形成所述固体层的合成溶液处理基底欲涂覆的那个侧面进行。本发明方法的特征在于在所述多孔基底上制备所述固体层时，由惰性流体填充空间，其中所述空间从基底看去，位于多孔基底不欲涂覆的那个侧面之后。所述流体的压力和/或温度这样选择，使得基本上防止所述合成溶液与多孔基底不欲涂覆的那个侧面相接触。

1、一种膜的制备方法，所述膜包含至少一个位于多孔基底一侧之上的固体层，所述方法通过使用形成所述固体层的合成溶液处理基底的欲涂覆的那个侧面进行，其中，在所述多孔基底上制备所述固体层时，所述基底自身被惰性流体部分地或全部地填充，并且与多孔基底的不欲涂覆的那个侧面相接触的空间被惰性流体填充，其中所述流体的压力和/或温度这样选择，使得防止所述合成溶液与多孔基底的不欲涂覆的那个侧面接触，并且其中所述流体是气体。

2、依据权利要求1的方法，其中所述基底含有选自氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化镁、金属和碳的材料。

3、依据权利要求1或2的方法，其中所述流体选自空气和氮气。

4、依据权利要求1或2的方法，其中当由合成溶液和基底材料构成的接触角小于 $90^\circ$ 时，在制备所述固体层期间使所述流体压力保持在与合成溶液的压力相应的值。

5、依据权利要求1或2的方法，其中当由合成溶液和基底材料构成的接触角大于 $90^\circ$ 时，在制备所述固体层期间使所述流体压力保持在与不大于合成溶液的压力相应的值。

6、依据权利要求1或2的方法，其中所述层由结晶材料构成，所述结晶材料选自沸石、或具有钙钛矿或者类钙钛矿结构的混合传导性氧化物。

7、依据权利要求1或2的方法，其中所述层由选自金属氧化物的无定形材料组成。

8、一种可通过依据权利要求1或2的方法获得的膜。

9、依据权利要求8的膜用于通过气体渗透或全蒸发来分离物质以及用于液体混合物的纳米过滤、超滤或微滤的用途。

10、依据权利要求8的膜用于气体混合物的纳米过滤、超滤或微滤的用途。

## 膜的制备方法

本发明涉及一种膜的制备方法，所述膜包含至少一个位于至少一个多孔基底上的功能层，所述方法通过使用合成溶液处理基底的欲被涂覆的那个侧面进行。

制备膜的方法是公知的。例如，US 6,090,289 描述了一种制备沸石膜的方法，该方法包括将粒径至少为  $1\mu\text{m}$  的分子筛晶体与基底材料接触，将这样涂覆的基底材料和分子筛合成溶液接触，并且最后使所涂覆的基底经受水热法合成。

US 6,177,373 描述了一种制备沸石膜的方法，其中在第一步中将分子筛的微晶以单层形式施加到基底材料上。在随后的第二步中，使晶体生长，以在基底材料上获得薄的、连续的且致密的膜。

现有技术的这两种方法通常是以这样的方式来实施的，以使得基底材料与在水热条件下能从中形成沸石晶体的溶液（合成溶液）接触。

WO 00/20105 描述了一种在中孔和/或大孔陶瓷多通道管中制备微孔膜的方法，其中仅仅涂覆所述管道，而不涂覆该元件的外侧。在这种制备方法中，目的是避免合成溶液与多孔基底材料的某些表面接触，或者是保持其孔隙结构中无合成溶液，以使得该表面不被欲沉积的层所覆盖。

EP 1 144 099 描述了一种制备膜的方法，其在所述材料与合成溶液接触之前，通过使用惰性溶液浸渍多孔基底材料来实现这个目的。

US 6,090,289 和 US 6,177,373 通过在所述基底与合成溶液接触之前，给基底不欲涂覆的部分提供临时或持久的阻隔层，来实现这个目的。这个阻隔层阻止了合成溶液渗透到基底不欲涂覆的部分的孔隙中。在使用合成溶液处理基底材料之后，再将临时的阻隔层除去。例如，这可以通过蒸发来实现。合适的临时阻隔层实例为水或乙二醇。在另一方面，在基底材料

与合成溶液接触之后，持久的阻隔层仍保留在多孔基底之上。这种持久的阻隔层的实例为金属氧化物。

上述阻隔层的缺陷在于它的施用需要附加操作。在临时阻隔层的情形中，此外还需要进一步的操作以除去所述阻隔层。

本发明的目的是提供一种制备膜的方法，其使得只涂覆基底材料的特定区域成为可能，并且避免了现有技术的复杂工艺步骤。

我们发现此目的可以通过一种膜的制备方法来实现，其中所述膜包含至少一个位于多孔基底一侧之上的固体层，其中所述方法通过使用形成所述固体层的合成溶液来处理基底的欲被涂覆的那个侧面进行。

在这种新方法中，在多孔基底上制备固体层期间，所述基底自身被惰性流体部分地或全部地填充，并且与多孔基底的不欲涂覆的那个侧面相接触的空间被所述惰性流体填充，其中所述流体的压力和/或温度这样选择，使得基本上防止所述合成溶液与多孔基底的不欲涂覆的那个侧面接触。术语“合成溶液”并不限于透明溶液；而是在这种新方法中，合成溶液也可以含有胶体或微粒组份。

在本发明内容中，将“基本上”理解成：至少90%、优选至少95%、特别优选至少99%的多孔基底上不欲涂覆的那个侧面不被所述合成溶液覆盖。

这种新方法特别适用于制备用于分离物质的复合膜。这些膜通常由基底和分离层组成，其中所述基底由一种或多种大孔和/或中孔层组成，所述分离层是无孔的或微孔的，或者具有小于基底孔隙的孔隙。通常只占膜厚度一小部分的分离层实现物质的分离，同时基底材料确保膜的机械稳定性。通过这种新方法制备的膜优选为有机的、有机/无机的、或无机的。特别优选膜为无机的。

## 涂覆方法

在这种新方法中，通过使用合成溶液处理多孔基底的欲涂覆的那个侧面来制备所述膜。所述基底自身被惰性流体部分地或全部地填充，并且与

多孔基底的不欲涂覆的那个侧面相接触的空间被所述惰性流体填充，其中所述流体的压力和/或温度这样选择，以便防止所述合成溶液与多孔基底的不欲涂覆的那个侧面接触。

优选的是，通过流体的压力来确定所述流体的状态。这样，特别优选的是，当由合成溶液和基底材料形成的接触角小于  $90^\circ$  时，将所述流体的压力保持在至少与合成溶液的压力相应的数值。如果合成溶液与基底材料的接触角大于  $90^\circ$ ，则优选的是将所述流体压力保持在与不大于所述合成溶液的压力相应的数值。如果合成溶液与基底材料的接触角为  $90^\circ$ ，那么所述流体压力等于所述合成溶液的压力。关于接触角的定义，参见 Kohlrausch, *Praktische Physik*, 1960 年第 21 版，第 I 卷，第 188 页。

如果使用含水合成溶液，下列情形是适用的：如果基底为亲水性的，那么接触角由于所述膜被润湿而小于  $90^\circ$ 。如果基底为疏水性的，那么接触角大于  $90^\circ$ 。

可以按照任意所期望的方式来确定压力，例如，通过静水压装置、泵、阀门、压缩气体容器或其合适的组合。

在本发明另一个实施方式中，优选的是，流体与合成溶液之间的温度差不大于  $20^\circ\text{C}$ 、特别优选不大于  $10^\circ\text{C}$ 、特别是不大于  $5^\circ\text{C}$ 。

在合成溶液的组份向流体的扩散和/或在相反方向上的扩散是可能的情况下，合成溶液和/或流体可以被那些在所有情况下其扩散会受抑制或降低的组份全部或部分地预饱和。合成溶液或流体的部分预饱和含义是，在有所情况下，所述流体被预饱和至少 50%、优选至少 90%、特别优选至少 99%，基于其扩散会受抑制或降低的、在各个流体中或者在各个合成溶液中的流体的组份的饱和极限计。

例如如果使用含水合成溶液和气态流体，则可以在基底上沉积所述层之前用水来预饱和气态流体。也可以使用流体或合成溶液中的一种来饱和另一种，但是惰性基底除外。

在基底上沉积合成溶液期间，合成溶液可以是静止的、一次或多次流动的或替换的，或者在这种新方法的特别优选实施方式中，在特定方向上

保持流动至少 90%、优选至少 95% 的制备分离层所需的时间。这抑制了在合成溶液与基底接触时间内发生的成膜材料的局部损耗，和抑制由于导致对流和浓度波动而引起的局部密度差，其难以推算它们的效果和难以制备可再现的产物，特别是在非常薄的分离层中更困难。这种在特定方向上移动的膜合成方法例如描述于 H. Richter, I. Voigt, G. Fischer, P. Puhlfürß, 7<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Membranes, Dalian, China, 2002 年 6 月 23-26 日; Separation and Purification Technology 第 32 卷 (2003), 第 133-138 页。

如果在这种新方法中所述合成溶液在特定的方向上流动，合成溶液的流动速率应优选为 0.001 ~ 100cm/min、特别优选为 0.01 ~ 10cm/min、特别是 0.01 ~ 5cm/min。在这种新方法的另一个优选实施方式中，设定所述流动速率，使得合成溶液在流过基底时，合成溶液的压降优选小于 0.1 巴、特别优选小于 0.01 巴、特别是小于 0.002 巴。

合成溶液可以单向流过，也就是通过重力或泵从基底之上的容器中将溶液进料，并且从此处流到收集容器中。但是作为另一种选择，也可以通过泵将合成溶液在基底上循环。此外可能的是，使用泵或气压将合成溶液在基底之上的两个容器之间来回流过。

优选地在 100 ~ 250℃、特别优选为 140 ~ 210℃、特别是 170 ~ 190℃ 下进行涂覆。

在使用合成溶液的成膜材料涂覆期间，优选将基底装配在设备之中。

在制备过程期间，可以将欲涂覆的基底材料表面垂直地、倾斜地或水平地、优选水平地装配于设备之中，最后提及的变型是特别有益的，因为平衡了合成溶液与流体之间的压力差。

这种用于制备膜的新方法可以整合到用于制备膜的全过程中，其中所述膜含有至少一个位于至少一个多孔基底之上的层，其中所述方法通过使用合成溶液处理基底的欲涂覆的那个侧面进行。在这种新方法之前的步骤可以是在基底上施加结晶核。后续步骤可以是例如用于除去挥发性或可热降解性组份的膜的热处理步骤，如果合适，可以在用于除去会损害热稳定

性的组份的清洗步骤之后进行。

如果在这种新方法之前施加结晶核，这例如可以通过水热结晶法来进行。这样，用于沸石种子层的水热合成的方法对于本领域技术人员来说是公知的。适用于这种目的的溶液可以含有硅源、铝源、碱源、模板和水。这种溶液的实例是使用  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{NaOH}$ 、作为模板的四丙基铵化合物和水。

如果合适，也可以在涂覆之后，通过例如水、优选蒸馏水来清洗所制备的膜。

被合成溶液填充的空间与被流体填充的空间的隔离可以通过包含有机聚合物材料的密封剂，例如包含 PTFE、包含如 Viton<sup>®</sup> 或 Kalrez<sup>®</sup> 的弹性体，或通过含石墨或复合材料的密封剂来进行。或者，基底也可以是将被合成溶液填充的空间从被流体填充的空间分隔出的主体的一部分，例如是这样一种排列情形，其中多孔陶瓷基底是整个陶瓷模块的一部分。

上述热后处理例如可以作为隔离方法的功能来实施，如果合适，在从用于涂覆的装置中移出所制备的膜之后实施。但是，也可以是加热在涂覆期间已装配有所述基底的装置。

## 固体层

在这种新方法中施加到多孔基底上的固体层优选为无孔的、微孔的、或者具有小于基底层孔隙的孔隙。在本发明特别优选的实施方式中，在这种新方法中在基底上制备的所述层的孔径为 0.3 ~ 100nm、优选为 0.4 ~ 10nm、特别是 0.4 ~ 1nm。

施加到多孔基底上的所述层特别适用于分离物质。其实例为气体分离，例如从气体混合物中分离氢气或氧气，从蒸汽或气态混合物中分离水蒸汽，烯烃与烷烃的分离，芳族化合物与脂肪族化合物的分离，和线性与支化烃化合物的分离。

此外，所述层也应优选适用于通过全蒸发从液态混合物中分离水，和适用于流体混合物的纳米过滤、微滤或超滤。

特别优选的是，在这种新方法中施加到多孔基底上的所述层由结晶或

无定形材料组成。如果所述层由结晶材料组成，其优选选自沸石、或具有钙钛矿或者类钙钛矿结构的混合导体氧化物。如果施加到多孔基底上的所述层由无定形材料组成，所述无定形材料优选选自金属氧化物，例如无定形硅石、二氧化钛或氧化锆。

## 流体

在这种新方法中所使用的流体优选为液态的或气态的。

如果在这种新方法中所使用的流体为气态的，其优选选自空气和氮气。如果在这种新方法中使用液态流体，则优选的是，所述液体不含成膜材料。如果其为液态的，所述流体可以例如选自水和能与所述合成溶液形成混溶性区的液体。

## 基底

在这种新方法中所使用的多孔基底优选由选自氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化镁、金属和碳的材料组成。进一步优选的是，基底材料含有多孔烧结体形式的金属。基底材料应基本上确保依据本发明所制备的膜的机械稳定性。

多孔基底材料优选具有的孔径为  $1\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ 、特别优选为  $5\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ ，在优选实施方式中，所述基底由具有不同平均孔径的多个区组成，并且平均孔径沿着基底的欲涂覆的那个侧面递减。

通过这种新方法涂覆的所述基底材料可以具有单管形态，在外侧、或者特别有益地在内侧上进行涂覆。但是作为另一选择，也可以使用本领域技术人员公知的所有多通道元件，并且通常在这些通道的内侧上进行涂覆。此外，所述基底材料也可以包含毛细管或扁平体，其中在外侧、或者特别优选地在内侧上进行涂覆，特别是在毛细管情形中。

优选对所述基底的边缘进行预处理，使得在基底的欲涂覆的那个侧面与不欲涂覆的那个侧面之间的、且不通过基底的欲涂覆的那个侧面或已涂覆侧发生的传质受到抑制。例如，其可以通过施加致密材料例如一种本质

上已知的玻璃焊剂来进行，其中所述致密材料至少在合成期间被密封的部分上，和在将新方法中所制备的膜密封于其中的部分上，覆盖所述基底。在管状或多通道几何形状的基底情形中，所述致密材料优选也覆盖管材或多通道元件的端面。

本发明此外还涉及通过这种新方法制备的、并且在多孔基底上含有固体层的膜。

本发明此外还涉及通过这种新方法制备的所述膜的用途，用于气体分离，例如从气体混合物中分离氢气或氧气，从蒸汽或气态混合物中分离水蒸汽，烯烃与烷烃的分离，芳族化合物与脂肪族化合物的分离，和线性与支化烃化合物的分离。通过这种新方法制备的所述膜的其它用途是用于通过全蒸发从液态混合物中分离水，和用于流体混合物的纳米过滤、微滤或超滤。

此外，通过这种新方法所制备的膜、或这种新型膜可以用于膜反应器中，其中通过所述膜将至少一种反应物例如氢气或氧气进料到反应区例如催化床中，或者通过所述膜将至少一种反应产物例如氢气从反应区例如催化床中移出。

下列实施例阐述了本发明。

## 实施例

### 实施例 1

首先对单通道管材如下进行种子化，所述单通道管材来自 Inocermic (Hermsdorf, 德国)，其包含  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (外径 10mm、内径 7mm、长度 300mm) 并且具有不对称结构，且内部平均孔径为 60nm，在所有情况下，在 20mm 长的两端上施加玻璃涂层：

通过 Persson 等 (Zeolites 第 14 卷 (1994)，第 557 页及以下各页) 的方法制备所述种子悬浮液，其通过在 60℃ 下耗时 2 周，从具有下列摩尔组成的溶液中进行水热结晶来制备：

9 份的氢氧化四丙基铵 (1M 的水溶液，来自 Sigma)，

25 份的  $\text{SiO}_2$  (Köstrosol 0830, Chemiewerk Köstritz),

360 份的  $\text{H}_2\text{O}$ ,

100 份的 EtOH.

通过离心从母液中分离出胶体种子晶体, 用水清洗涤数次, 于是获得固含量为 2% 质量。

上述单通道管材的种子化通过由 Hedlund 等 (于 H. Chon, S.-K. Ihm, Y.S. Uh (编辑), Progress in Zeolites and Microporous Materials, Elsevier, Amsterdam, 1997 年, 第 2203 页及以下各页) 描述的方法来进行, 将单通道管材浸渍在 0.4% 重量浓度的阳离子聚合物 Redifloc 4150 (来自 Nobel AB, Sweden) 溶液中 10 分钟, 并随后在种子溶液中浸渍另外 10 分钟。在每个操作之后, 用蒸馏水清洗所述基底。将以这种方式处理的单通道管材放置在室温空气中干燥 12 小时, 并随后以 1K/min 加热到 450℃, 在 450℃ 下保持 1 小时, 并随后以 1K/min 再次冷却。

随后以这样的方式将单通道管材装配在装置 A 中, 使得所述管材将装置内部容积分隔为内管空间和外管空间, 其通过在两个玻璃涂层区域中的管材周围的两个 O 形密封圈 (Viton<sup>®</sup>) 将彼此分隔开来。所述装置在管材一端上具有进料到内管空间的管线和在管材另一端上具有从内管空间中出料的管线, 和进料到外管空间的管线。所述装置是合成装置的一部分, 其中这样设计所述合成装置, 以使得所述装置垂直站立、通过管线将进料到内管空间的底部管线连接到容器 B 上、并且通过管线将从外管空间出料的顶部管线连接到冷凝器 K 上 (浸渍在冷却水中的盘管), 其中将用于保持压力的装置 (如针形阀) 与冷凝器连接。所述容器 B 在最高点具有进料管线。将该进料管线与进料到装置 A 外管空间的管线通过管线相连, 并且通过 T 形接头连接到氮气瓶的减压阀上。将装置 A 和约 300mm 的与进料到内管空间的管线连接的管线浸渍在恒温油浴中。

将具有下列组成的合成溶液引入容器中:

0.035 份的溴化四丙基铵 (purum, 来自 Fluka),

1 份的  $\text{SiO}_2$  (Köstrosol 0830, Chemiewerk Köstritz),

85 份的  $H_2O$ ,

0.035 份的  $Na_2O$  (作为  $NaOH$  球粒, 来自 Merck)。

通过管线将容器 B 的进料管线和装置 A 外管空间的进料管线分别连接到两个氮气瓶的减压阀上。在连接到容器 B 的进料管线上的减压阀上设定 9 巴 (表压) 的压力, 并且在连接到装置 A 外管空间的进料管线上的减压阀上设定 9.5 巴 (表压) 的压力。将其中存在装置 A 的油浴加热到  $150^\circ C$ 。将冷凝器 K 下游的针形阀打开, 使得形成由容器 B 出发通过装置 A 和冷凝器 K 的排列的流动。调节针形阀, 使得在单通道管材中所获得的流动速率为  $0.25\text{cm}/\text{min}$ , 通过位于针形阀下游的校准收集容器来测量已流过的数量。保持流动 72 小时。随后在 30 分钟内将油浴温度降低到  $90^\circ C$ 。从装置 A 中移出所述膜, 使用 5 升蒸馏水彻底清洗, 并随后在  $450^\circ C$  在空气中以  $1\text{K}/\text{min}$  加热到  $450^\circ C$ , 并在  $450^\circ C$  下保持 1 小时, 随后以  $1\text{K}/\text{min}$  再次冷却。

将这样制备的膜用于进行氢气和六氟化硫的渗透测量。在试验槽中进行测试, 通过 VitonO 形密封圈将所述膜密封于试验槽中。首先, 将试验槽加热到  $110^\circ C$ 。其后, 将试验槽的进料空间 (膜管内部) 和渗透空间 (膜管外部) 抽空到  $10^{-4}$  毫巴 (绝对值), 并且保持该压力 30 分钟。随后使用测试气体 ( $H_2$  或  $SF_6$ ) 填充进料侧, 使得所获得的进料压力为 1 巴 (绝对值)。从渗透侧上压力变量随时间函数的增加来计算各个气体的渗透值  $Q$ 。其依据下列等式, 从渗透压变量随时间函数的初始增加来获得。

$$Q = V_{\text{渗透}} / (RT) \cdot (dp_{\text{渗透}} / dt)_{t=0}$$

结果示于表 1 中。

这里所述的渗透值定义为各个气体的通量密度除以跨膜压差。

## 实施例 2 (对比实施例)

除了在装配到装置 A 中之前将聚四氟乙烯 (Teflon) 带缠绕在所述单通道管材上并且在合成期间使其外侧与合成溶液接触之外, 本工艺步骤如实施例 1 中所述的那样。

这样制备的膜的渗透测量结果同样也示于表 1 中。

测量数据的比较显示，在大约相同的选择渗透性下，通过这种新方法制备的膜对于两种物质都具有显著更高的渗透值。

表 1

依据实施例的制备方法	H <sub>2</sub> 渗透值	SF <sub>6</sub> 渗透值	选择渗透性
	mol/(m <sup>2</sup> h 巴)	mol/(m <sup>2</sup> h 巴)	H <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub>
1	705	36	19.4
2	426	22	19.7