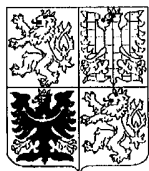


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20.03.1999**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **03.06.1998**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/19824666**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.06.2000**
(Věstník č. 6/2000)
(86) PCT číslo: **PCT/DE99/00876**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/62624**

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 362

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

B 01 D 71/02

(71) Přihlašovatel:

CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR
TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH, Marl,
DE;

(72) Původce:

Hying Christian, Rhede, DE;
Hörpel Gerhard, Nottuln, DE;
Penth Bernd, Lebach, DE;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní třída 32, Praha 1,
11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Hydrofóbní kompozit propustný pro látku,
způsob jeho výroby a jeho použití**

(57) Anotace:

Kompozit na bázi průlinčitého nosiče, který má uvnitř a alespoň na jedné straně jednu anorganickou složku, která v podstatě obsahuje sloučeninu kovu s alespoň jedním prvkem 3. až 7. Hlavní skupiny periodické soustavy a povrch kompozitu nese vrstvu z hydrofobního materiálu, který má teplotu měknutí pod 500 °C. Způsob výroby spočívá v tom, že se na průlinčitý nosič nanáší suspenze, která obsahuje alespoň jednu anorganickou složku a suspenze se zahřátím na nosiči zpevní. Použití hydrofobního kompozitu jako membrány pro membránovou destilaci, parní permeaci, membránovou filtraci a v membránovém reaktoru.

Hydrofóbní kompozit propustný pro látku, způsob jeho výroby a jeho použití

Oblast techniky

Vynález se týká kompozitu propustného pro látku, který má hydrofóbní vlastnosti, způsobu výroby tohoto kompozitu propustného pro látku a jeho použití.

Dosavadní stav techniky

Hydrofóbní materiály propustné pro látku jsou známy již dlouho. Zde je třeba jmenovat především membrány z teflonu (Gore-Tex®), ale také z jiných organických polymerů. Ty jsou vhodné ve velké oblasti použití, při kterém jde o to, aby prostup látky porézním materiálem nastával jen ve formě plynu nebo páry, ne však ve formě kapaliny. Tyto materiály se vyrábějí protahováním teflonových fólií, přičemž vznikají nejmenší trhliny, které pak jsou odpovědné za průchod páry popř. plynu. Prostřednictvím hydrofóbního materiálu se zadržují kapičky vody, aby nepronikaly na základě velkého povrchového napětí a chybějící smáčitelnosti povrchů hydrofóbních materiálů do pórů.

Takovéto hydrofóbní materiály jsou vhodné pro permeaci plynu a páry, ale také pro membránovou destilaci. Kromě toho se používají v mnoha oblastech jako inertní filtrační materiály.

Nevýhodou těchto materiálů však je stále omezená oblast teplot jejich použití. Naproti tomu anorganické filtrační materiály jsou vysoce teplotně stabilní, ale často také

hydrofilní.

Prostřednictvím dodatečné hydrofobizace nejrůznějších anorganických substrátů pomocí reaktivních složek jako silanů nebo alkylových a fluoroalkylových sloučenin nebo vylučováním z prekurzorů z plynné fáze (CVD) jsou četné látky hydrofobizovatelné, hydrofobizace je však možná jenom v následné výrobní operaci. To je dost nákladné, takže hydrofobizace v průběhu vlastního výrobního procesu anorganických filtračních materiálů by byl výhodná. Kromě toho není možné, popř. je možné jen se značnými náklady, hydrofobizovat velké plochy pomocí CVD-techniky.

Podstata vynálezu

Cílem předloženého vynálezu proto bylo nalézt kompozit propustný pro látku, který vykazuje hydrofóbní vlastnosti a má mnohem menší póry a mnohem vyšší teplotní stabilitu než známé materiály. K tomu je třeba vytvořit jednoduchý způsob výroby takového kompozitu.

S překvapením bylo zjištěno, že kompozit propustný pro látku na bázi alespoň jednoho průlinčitého nosiče propustného pro látku, který má alespoň na jedné straně nosiče a uvnitř nosiče alespoň jednu anorganickou složku, která obsahuje v podstatě alespoň jednu sloučeninu z kovu, polokovu nebo směsného kovu s alespoň jedním prvkem 3. až 7. hlavní skupiny, může být jednoduchým způsobem hydrofobizován metodou sol-gel, a takovýto kompozit vykazuje vysokou teplotní stabilitu.

Předmětem předloženého vynálezu je tedy kompozit propustný pro látku na bázi alespoň jednoho průlinčitého

nosiče propustného pro látku, který má alespoň na jedné straně nosiče a uvnitř nosiče anorganickou složku, která obsahuje v podstatě alespoň jednu sloučeninu z kovu, polokovu a/nebo směsného kovu s alespoň jedním prvkem 3. až 7. hlavní skupiny, který se vyznačuje tím, že vykazuje hydrofóbní vlastnosti.

Předmětem předloženého vynálezu je také způsob výroby kompozitu podle některého z nároků 1 až 9, při kterém se na alespoň jeden průlinčitý nosič propustný pro látku uvádí alespoň jedna suspenze, která obsahuje alespoň jednu sloučeninu kovu, polokovu nebo směsného kovu s alespoň jedním prvkem 3. až 7. hlavní skupiny a sol, a tato suspenze se prostřednictvím alespoň jednoho zahřátí na nosičovém materiálu nebo v něm nebo na něm i v něm zpevní, přičemž alespoň jedna z použitých složek vykazuje hydrofóbní vlastnosti a/nebo se do solu a/nebo do suspenze přidává alespoň jeden hydrofóbní materiál a/nebo hydrofobizační prostředek.

Předmětem předloženého vynálezu je také použití kompozitu podle alespoň jednoho z nároků 1 až 9 jako membrány pro membránovou destilaci.

Kompozitní materiál podle vynálezu má tu výhodu, že je možno jej použít i při vyšších teplotách než dosud známé materiály. Tím se otevírají četné možnosti použití, kde lze nasadit kompozit podle vynálezu.

Způsob podle vynálezu má kromě toho tu výhodu, že umožňuje vyrobit hydrofóbní kompozity, aniž by bylo nutno provádět dodatečné nákladově, časově a/nebo energeticky náročné pracovní operace.

Kompozit podle vynálezu je dále popsán na příkladných provedeních, aniž by se kompozit podle vynálezu na ně omezoval.

Kompozit podle vynálezu, propustný pro látku, který vykazuje hydrofóbní vlastnosti, má jako bázi alespoň jeden průlinčitý nosič propustný pro látku. Nosič má alespoň na jedné straně nosiče a uvnitř nosiče alespoň jednu anorganickou složku, která obsahuje v podstatě alespoň jednu sloučeninu alespoň jednoho kovu, polokovu nebo směsného kovu s alespoň jedním prvkem 3. až 7. hlavní skupiny. Vnitřkem nosiče se v předloženém vynálezu rozumí duté prostory nebo póry v nosiči.

S výhodou jsou vnitřní nebo vnější nebo vnitřní i vnější povrchy kompozitu podle vynálezu opatřeny hydrofóbními vrstvami. Tyto vrstvy mohou obsahovat alespoň alkylové, fluoroalkylové a/nebo arylové skupiny. Vnitřní a/nebo vnější povrchy kompozitu však mohou být opatřeny také vrstvou vosku a/nebo polymeru. Polymerní vrstvy mohou obsahovat hydrofóbní materiály, zvolené ze skupiny zahrnující polyetylen, polyvinylchlorid, polystyren, polytetrafluoretylen, polyvinylidenfluorid, polyvinylidenchlorid, polyizopren, polybutadien, tepelně upravený polyimid, tepelně upravený polyeterimid, polysulfon, polyetersulfon, polyakrylát, polyimidazol nebo směs těchto polymerů. Hydrofóbní materiál přítomný v hydrofóbní vrstvě má s výhodou bod tání a/nebo měknutí pod 500 °C.

Kompozit podle vynálezu, který vykazuje hydrofóbní vlastnosti, obsahuje s výhodou 0,0001 až 40 % hmotn., zvláště výhodně 0,01 až 20 % hmotn. hydrofóbního materiálu.

Vždy podle způsobu výroby kompozitu podle vynálezu s hydrofóbními vlastnostmi se může hydrofóbní materiál chemicky a fyzikálně nebo chemicky nebo fyzikálně lišit od materiálu použitého při výrobě kompozitu.

Podle vynálezu může mít průlinčitý a pro látku propustný nosič meziprostory o velikosti 1 nm až 500 μm . Meziprostory mohou být póry, oka, díry, meziprostory krystalové mřížky, nebo dutiny. Nosič může vykazovat alespoň jeden materiál, zvolený ze skupiny zahrnující uhlík, kovy, slitiny, sklo, keramiku, minerální látky, plasty, amorfni látky, přírodní produkty, kompozity, nebo jejich kombinace. Nosiče, které vykazují výše uvedené materiály, mohou být modifikovány chemickými, tepelnými nebo mechanickými úpravami nebo kombinací těchto úprav. Kompozit má s výhodou nosič, který vykazuje alespoň jeden kov, přírodní vlákno nebo plast, modifikovaný alespoň jedním postupem mechanického tváření popř. úpravou, jako například tažením, rozpichováním, valchováním, válcováním, protahováním nebo kováním. Zvláště výhodně vykazuje kompozit alespoň jeden nosič, který má alespoň protkaná, slepená, zplstěná nebo keramicky spojená vlákna, nebo alespoň sintrovaná nebo slepená tvarová tělesa, kuličky nebo částice. Podle jiného výhodného provedení je možno použít perforovaného nosiče. Nosiče propustné pro látku mohou být také takové, které jsou učiněny propustnými pro látku úpravou pomocí laseru nebo iontového paprsku.

Může být výhodné, když nosič vykazuje vlákna z alespoň jednoho materiálu zvoleného ze skupiny zahrnující uhlík, kovy, slitiny, sklo, keramiku, minerální látky, plasty, amorfni látky, kompozity, přírodní produkty, nebo vlákna

z alespoň jedné kombinace těchto materiálů, jako například azbest, skelná vlákna, uhlíková vlákna, kovové dráty, ocelové dráty, skalní vlna, polyamidová vlákna, kokosová vlákna, povlečená vlákna. S výhodou se používají nosiče, které vykazují utkaná vlákna z kovu nebo slitin. Jako vlákna z kovu mohou sloužit také dráty. Zvláště výhodně má kompozit nosič, který vykazuje alespoň jednu tkaninu z oceli nebo ušlechtilé oceli, například tkaniny vyrobené tkaním z ocelových drátů, ocelových vláken, drátů nebo vláken z ušlechtilé oceli, která má šířku oka s výhodou 5 až 500 μm , zvláště výhodně 50 až 500 μm a nejvýhodněji 70 až 120 μm .

Nosič kompozitu však může vykazovat také tahokov s velikostí pórů 5 až 500 μm . Podle vynálezu však může nosič vykazovat také alespoň jeden zrnitý, sintrovaný kov, sintrované sklo nebo kovové rouno se šířkou pórů 0,1 μm až 500 μm , s výhodou 3 až 60 μm .

Kompozit podle vynálezu má s výhodou alespoň jeden nosič, který vykazuje alespoň hliník, křemík, kobalt, mangan, zinek, vanad, molybden, indium, olovo, vizmut, stříbro, zlato, nikl, měď, železo, titan, platinu, ušlechtilou ocel, ocel, mosaz, slitinu těchto materiálů nebo materiál povlečený Au, Ag, Pb, Ti, Ni, Cr, Pt, Pd, Rh, Ru a/nebo Ti.

Anorganická složka přítomná v kompozitu podle vynálezu může vykazovat alespoň jednu sloučeninu alespoň jednoho kovu, polokovu nebo směsného kovu s alespoň jedním prvkem 3. až 7. hlavní skupiny periodického systému, nebo alespoň jednu směs těchto sloučenin. Přitom mohou sloučeniny kovů, polokovů nebo směsných kovů vykazovat alespoň prvky

vedlejších skupin a 3. až 5. hlavní skupiny nebo alespoň prvky vedlejších skupin nebo 3. až 5. hlavní skupiny, přičemž tyto sloučeniny mohou vykazovat velikost částic 0,001 až 25 μm . S výhodou vykazuje anorganická složka alespoň jednu sloučeninu prvku 3. až 8. vedlejší skupiny nebo alespoň jednoho prvku 3. až 5. hlavní skupiny s alespoň jedním z prvků Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C, Ga, Al nebo B nebo alespoň jednu sloučeninu prvku 3. až 8. vedlejší skupiny a alespoň jednoho prvku 3. až 5. hlavní skupiny s alespoň jedním z prvků Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C, Ga, Al nebo B nebo směs těchto sloučenin. Zvláště výhodně vykazuje anorganická složka alespoň jednu sloučeninu alespoň jednoho z prvků Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb nebo Bi s alespoň jedním z prvků Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, C, Si, Ge nebo Ga, například TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , BC, SiC, Fe_3O_4 , SiN, SiP, nitridy, sírany, fosfidy, silicidy, spinely nebo ytrito-hlinité granáty, nebo některý z těchto prvků samotný. Anorganická složka může vykazovat také hlinitokřemičitany, aluminiumfosfáty, zeolity nebo částečně vyměněné zeolity, například ZSM-5, Na-ZSM-5 nebo Fe-ZSM-5 nebo amorfni mikroporézní směsné oxidy, které mohou obsahovat až 20 % nehydrolyzovatelných organických sloučenin, například vanadično-křemičité sklo nebo skla obsahující oxid hlinitý-oxid křemičitý-seskvioxid metyl-křemičitý.

S výhodou je alespoň jedna anorganická složka tvořena frakcí o velikosti částic 1 až 250 nm nebo 260 až 10 000 nm.

Může být výhodné, když kompozit podle vynálezu má alespoň dvě frakce velikosti částic alespoň jedné anorganické složky. Rovněž může být výhodné, když kompozit podle vynálezu má alespoň dvě frakce velikosti částic

alespoň dvou anorganických složek. Poměr velikosti částic může činit 1:1 až 1:10 000, s výhodou 1:1 až 1:100. Množstevní poměr velikostních frakcí v kompozitu může být s výhodou 0,01:1 až 1:0,01.

Propustnost kompozitu podle vynálezu pro látku je omezena, prostřednictvím velikosti částic použité alespoň jedné anorganické složky, na částice určité maximální velikosti.

Suspenze, obsahující anorganické složky, jejichž prostřednictvím lze získat kompozit podle vynálezu, může obsahovat alespoň jednu kapalinu, zvolenou z vody, alkoholu a kyseliny, nebo jejich kombinace.

Podle zvláště výhodného provedení může být kompozit s hydrofóbními vlastnostmi podle vynálezu vytvořen ohebný, bez narušení anorganické složky zpevněné uvnitř nosiče a/nebo na nosiči. S výhodou je hydrofóbní kompozit ohebný na nejmenší poloměr 1 mm.

Velikosti pórů pro látku propustného kompozitu, vykazujícího hydrofóbní vlastnosti, je s výhodou 1 nm až 0,5 μm .

Způsob výroby kompozitu propustného pro látku podle vynálezu podle alespoň jednoho z nároků 1 až 9 bude v následujícím popsán na příkladě, aniž by se vynález na toto provedení omezoval.

Podle vynálezu je možno využít metod hydrofobizace, které se používají například pro textilie (D.Knittel, E.Schollmeyer; Melliand Textilber (1998), 79(5), 362-363),

při nepatrné změně receptury, také pro porézní kompozity propustné pro látku, které jsou popsány např. v PCT/EP98/05939. Za tím účelem se kompozity propustné pro látku upravují roztokem, který obsahuje alespoň jednu hydrofóbní látku. Může být výhodné, když roztok obsahuje jako rozpouštědlo vodu, s výhodou okyselenou pomocí kyseliny, s výhodou kyseliny octové nebo solné, na pH 1 až 3, a/nebo alkohol, s výhodou etanol. Podíl okyselené vody popř. alkoholu v rozpouštědle může činit 0 až 100 % obj. S výhodou je podíl vody v rozpouštědle 0 až 60 % obj. a podíl alkoholu 40 až 100 % obj. Do rozpouštědla se pro vytvoření roztoku přidá 0,1 až 30 % hmotn., s výhodou 1 až 10 % hmotn. hydrofóbní látky. Jako hydrofóbní látky mohou být použity např. silany. Překvapivě nastává dobrá hydrofobizace nejen pomocí silně hydrofóbních prostředků, jako například pomocí trietoxysilanu, ale pro dosažení požadovaného efektu je zcela dostačující pomocí metyltriethoxysilanu nebo i-butyltriethoxysilanu. Roztoky se pro rovnoměrné rozdělení hydrofóbních látek v roztoku míchají při pokojové teplotě.

Úprava kompozitu propustného pro látku se může provádět máčením, natíráním, stříkáním nebo jinými vhodnými postupy. Po úpravě kompozitu roztokem se suší při teplotě 50 až 200 °C, s výhodou při teplotě 80 až 150 °C. Po vysušení se získá pro látku propustný kompozit, který vykazuje hydrofóbní vlastnosti.

S výhodou se použije kompozit popsáný v PCT/EP98/05939. Při tomto způsobu výroby kompozitu propustného pro látku se na alespoň jeden průlinčitý nosič propustný pro látku uvádí alespoň jedna suspenze, která obsahuje alespoň jednu anorganickou složku, tvořenou alespoň jednou sloučeninou

kovu, polokovu nebo směsného kovu s alespoň jedním prvkem 3. až 7. hlavní skupiny, a tato suspenze se prostřednictvím alespoň jednoho zahřátí na nosičovém materiálu nebo v něm nebo na něm i v něm zpevní.

Při tomto způsobu může být výhodné uvádět suspenzi na alespoň jeden nosič a do něho, nebo také na nosič nebo do něho, natištěním, nalisováním, vtlačáním navalováním, stěrkováním, natíráním, ponořením, stříkáním nebo nalitím.

Průlinčitý a pro látku propustný nosič, na který nebo do kterého, nebo na který a do kterého se uvádí alespoň jedna suspenze, může vykazovat alespoň jeden materiál, zvolený ze skupiny zahrnující uhlík, kovy, slitiny, keramiku, minerální materiály, plasty, amorfnní látky, přírodní produkty, sendvičové látky, kompozity nebo alespoň jednu kombinaci těchto materiálů. Nosiče propustné pro látku mohou být také takové, které jsou učiněny propustnými pro látku úpravou pomocí laseru nebo iontového paprsku. Jako nosiče mohou být s výhodou použity tkaniny z vláken nebo drátů z výše uvedených materiálů, např. tkaniny z kovů nebo plastů.

Použitá suspenze, která může obsahovat alespoň jednu anorganickou složku a alespoň jeden sol oxidu kovu, alespoň jeden sol oxidu polokovu nebo alespoň jeden sol oxidu směsného kovu nebo směs těchto solů, může být vytvořena suspendováním alespoň jedné anorganické složky v alespoň jednom takovémto solu.

Soly se získávají hydrolýzou alespoň jedné sloučeniny, s výhodou alespoň jedné sloučeniny kovu, alespoň jedné sloučeniny polokovu nebo alespoň jedné sloučeniny směsného

kovu alespoň jednou kapalinou, pevnou látkou nebo plynem, přičemž může být výhodné, když se jako kapalina použije např. voda, alkohol nebo kyseliny, jako pevná látka led, nebo jako plyn vodní pára, nebo alespoň jedna kombinace těchto kapalin, pevných látek nebo plynů. Rovněž může být výhodné sloučeninu, která se hydrolyzuje, uvést před hydrolýzou do alkoholu nebo kyseliny nebo kombinace těchto kapalin. Hydrolyzovanou sloučeninou je s výhodou alespoň jeden dusičnan kovu, chlorid kovu, uhličitán kovu, sloučenina alkoholátu kovu nebo alespoň jedna sloučenina alkoholátu polokovu, zvláště výhodně alespoň jeden alkoholát kovu, dusičnan kovu, chlorid kovu, uhličitán kovu nebo alespoň jeden alkoholát polokovu zvolený ze sloučenin prvků Ti, Zr, Al, Si, Sn, Ce a Y, nebo lanthanidů a aktinidů, např. alkoholát titanu, např. propylát titanu, alkoholát křemíku, alkoholát zirkonia, nebo dusičnan kovu, např. dusičnan zirkonia.

Může být výhodné provádět hydrolýzu s alespoň polovičním molárním poměrem vody, vodní páry nebo ledu, vztaženo na hydrolyzovatelné skupiny hydrolyzované sloučeniny. Hydrolyzovaná sloučenina může být peptizována pomocí alespoň jedné organické nebo anorganické kyseliny, s výhodou pomocí 10 až 60% organické nebo anorganické kyseliny, zvláště výhodně pomocí minerální kyseliny, zvolené z kyseliny sírové, kyseliny solné, kyseliny chloristé, kyseliny fosforečné a kyseliny dusičné nebo směsi těchto kyselin.

Je možno použít nejen výše uvedené soly, ale také soly dostupné na trhu, např. sol dusičnanu titanu, sol dusičnanu zirkonia nebo sol oxidu křemičitého.

Může být výhodné, když se suspenduje alespoň jedna anorganická složka, která má velikost částic 1 až 10 000 nm, v alespoň jednom solu. S výhodou se suspenduje anorganická složka, která vykazuje alespoň jednu sloučeninu, zvolenou ze sloučenin kovů, sloučenin polokovů, sloučenin směsných kovů směsných sloučenin kovů s alespoň jedním prvkem 3. až 7. hlavní skupiny, nebo alespoň jednu směs těchto sloučenin. Zvláště výhodně se suspenduje alespoň jedna anorganická složka, která vykazuje alespoň jednu sloučeninu zvolenou z oxidů prvků vedlejších skupin nebo prvků 3. až 5. hlavní skupiny, s výhodou oxid zvolený z oxidů prvků Sc, Y, Ti, Zr, Nb, Ce, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb a Bi, např. Y_2O_3 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2 , Al_2O_3 . Anorganické složky mohou obsahovat. Anorganické složky mohou obsahovat také hlinitokřemičitany, aluminiumfosfáty, zeolity nebo částečně vyměněné zeolity, například ZSM-5, Na-ZSM-5 nebo Fe-ZSM-5 nebo amorfní mikroporézní směsné oxidy, které mohou obsahovat až 20 % nehydrolyzovatelných organických sloučenin, například vanadično-křemičité sklo nebo skla oxid hlinitý-oxid křemičitý-seskvioxid metylkřemičitý.

Hmotnostní podíl suspendované složky s výhodou činí 0,1 až 500násobek použité hydrolyzované sloučeniny.

Vhodnou volbou velikostí částic suspendovaných sloučenin v závislosti na velikosti pórů, děr nebo meziprostorů průlinčitého nosiče propustného pro látku, ale také tloušťkou vrstvy kompozitu podle vynálezu jakož i množstevním poměrem sol-rozpouštědlo-oxid kovu lze optimalizovat nepřítomnost trhlin v kompozitu podle vynálezu.

Při použití síťové tkaniny s velikostí oka např. 100 μm

mohou být k potlačení výskytu trhlin s výhodou suspenze, které vykazují suspendovanou sloučeninu s velikostí částic alespoň $0,7\text{ }\mu\text{m}$. Obecně by měl být poměr velikosti částic k velikosti ok popř. pórů 1:1000 až 50:1000. Kompozit podle vynálezu může mít s výhodou tloušťku 5 až $1000\text{ }\mu\text{m}$, zvláště výhodně 50 až $150\text{ }\mu\text{m}$. Suspenze solu a suspendovaných sloučenin vykazuje s výhodou hmotnostní poměr solu k suspendovaným sloučeninám 0,1:100 až 100:0,1, s výhodou 0,1:10 až 10:0,1.

Suspenze, přítomná na nosiči nebo v něm nebo na nosiči i v něm se může zpevnit prostřednictvím zahřátí tohoto spojení na 50 až $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Podle zvláště výhodné varianty provedení způsobu podle vynálezu se toto spojení vystaví na 10 min až 5 hodin teplotě 50 až $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Podle dalšího zvláštního provedení způsobu podle vynálezu se toto spojení vystaví po dobu 1 sekundy až 10 minut teplotě 100 až $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Zahřívání spojení se může podle vynálezu provádět pomocí ohřátého vzduchu, horkého vzduchu, infračerveným zářením, mikrovlnným zářením nebo elektricky vyvíjeným teplem. Podle zvláštního provedení vynálezu může být výhodné, když se zahřívání spojení provádí za využití nosičového materiálu jako elektrického odporového topení. K tomu účelu může být nosič prostřednictvím alespoň dvou kontaktů připojen ke zdroji proudu. Vždy podle výkonu zdroje proudu a výšky vloženého napětí se při zapnutém proudu nosič zahřívá a suspenze, přítomná na jeho povrchu, se tímto zahříváním zpevňuje.

Podle zvláštního provedení způsobu podle vynálezu se může pro látku propustný kompozit, který vykazuje hydrofóbní vlastnosti, vyrábět tak, že se při způsobu výroby kompozitu

propustného pro látku, popsaném výše popř. v PCT/EP98/05939, použije suspenze, do níž jsou přidány jemně dispergované vosky a/nebo polymery. Při zpevňování solu popř. suspenze se vosky a/nebo polymery při teplotách pod 500 °C nataví a ukládají se jako tenký film kolem každé anorganické částice, takže celý vnitřní a vnější povrch kompozitu je pokryt tenkou vrstvou vosku a/nebo polymeru. K tomu je možno použít téměř všechny známé polymery nebo vosky, které se taví a/nebo stávají schopnými tečení pod 500 °C, jako například polyetylen, polypropylen, polyvinylchlorid, polystyren, polytetrafluoretylen, polyvinylidenfluorid, polyvinylidenchlorid, polyizopren, polybutadien, polyimid, polyeterimid, polysulfon, polyetersulfon, polyakrylát, polymetakrylát, polyimidazol nebo směs těchto polymerů. Vosky a/nebo polymery nemusí být hydrofóbními materiály, ale plně postačuje, když získají hydrofóbní vlastnosti během fáze ohřevu při teplotě až 500 °C prostřednictvím chemické a/nebo fyzikální změny struktury.

Podle dalšího provedení způsobu podle vynálezu je možno kompozity propustné pro látku vyrábět tak, že se k výše popsanému solu nebo výše popsané suspenzi, kterou se nosič upravuje výše popsaným, popř. v PCT/EP98/05939 popsaným způsobem, přidávají alkyl-, aryl- nebo fluoroalkylsilany. Při procesu zpevňování dochází k částečnému, avšak dosatečnému orientování alkyl-, aryl- nebo fluoralkylových řetězců, takže se povrchy stanou hydrofóbními. Temperování až na 500 °C nevede k žádné významné degradaci alkylových složek. Takovýto hydrofobizovaný pro látku propustný kompozit může být použit při teplotách až 250 °C.

Popsaným způsobem výroby pro látku postupných kompozitů, které vykazují hydrofóbní vlastnosti, je možno

získat materiály s velikostí pórů v rozmezí 1 nm až 0,5 μm , které jsou zcela hydrofobizované.

Kompozity propustné pro látku podle alespoň jednoho z nároků 1 až 9, které vykazují hydrofóbní vlastnosti, je možno použít v různých oblastech separace látek. V té souvislosti je třeba jmenovat především dále popsaná použití, aniž by se použití kompozit na ně omezovalo.

Kompozity podle vynálezu je možno využít jako membrány při membránové destilaci. Membrány používané při membránové destilaci se vyznačují tím, že kapalná směs látek, která se má prostřednictvím destilace rozdělit, membránu nesmáčí. Současně musí membrány být teplotně velmi stabilní a nesmějí se měnit při vyšších teplotách. Zvýšení destilační teploty navíc má často také technologické výhody. Pro látku propustné kompozity podle vynálezu, které mají hydrofóbní vlastnosti, při membránové destilaci předčí známé membrány, neboť mohou být nasazeny v širší oblasti teplot, aniž by podléhaly změně svých vlastností, a zároveň mohou být vyrobeny v širokém rozmezí velikosti pórů a s tloušťkami menšími než 100 μm .

Kompozit podle vynálezu je možno použít rovněž při pervaporaci. Stejně jako při membránové destilaci má použití popsaných hydrofóbních pro látku propustných kompozitů podle vynálezu při membránové destilaci také technologické výhody. Popsané kompozity při organofilní pervaporaci předčí obvyklé materiály svou vyšší tepelnou stabilitou. Prostřednictvím zvláštního vytvoření hydrofóbního kompozitu propustného pro látku skrze něj putují organické molekuly rychleji než voda, takže je možno selektivně oddělovat organické látky z vodných roztoků.

Kompozit podle vynálezu sekromě toho může použít jako membrána při parní permeaci. Tento postup, podobný pervaporaci, je založen na stejném permeačním mechanismu prostřednictvím selektivní membrány jako pervaporace, takže je zřejmé, že také zde je pomocí zvláštního vytvoření kompozitu možné oddělování organické látky. Přitom má zvláštní význam teplotní stabilita kompozitu, neboť při parní permeaci se rovněž pracuje při dost vysokých teplotách.

Kompozity podle vynálezu mohou být použity také jako membrány pro podporu zavádění plynů do kapalin. Při zavádění plynů do vodných kapalin vyvstává problém, že bublinky plynu jsou často velmi velké a mají tak reletivně malý povrch. To je možno zlepšit prostřednictvím použití membrán pro zavádění vzduchu nebo jiných plynů do těchto tekutin. Přitom se plyn protlačuje do tekutiny skrze póry membrány. Velmi malé bublinky (v závislosti na použitém poloměru pórů membrány) mají mnohem větší měrný povrch než bublinky, zaváděné do tekutiny jinými technikami (M.J.Semmens, C.J.Gantzer, M.J.Bonnette; US 5 674 433). Musí ovšem být použity tlaky větší než je „bublinový bod“ příslušné membrány (vždy podle velikosti pórů 30 až 40 bar). Při použití hydrofóbních kompozitů propustných pro látku při takovémto provzdušňování hydrofilní tekutiny musí být tlak pouze větší než hydrostatický tlak kapaliny, aby kapalina nemohla vnikat do pórů a aby tak nedocházelo k efektu zaplnění pórů a následnému zvýšení „bublinového bodu“.

Kompozity podle vynálezu mohou být použity rovněž k zakoncentrování produktů citlivých vůči teplotě. Zakoncentrování nebo odvodnění produktů velmi citlivých vůči

teplotě se může provádět prostřednictvím zvláštní modulární konfigurace za využití hydrofóbního kompozitu propustného pro látku. Přitom se zakoncentrovávaná tekutina (např. ovocná šťáva) vede podél jedné strany hydrofóbní dělící stěny, a kolem druhé strany se vede zvlášť vyrobený koncentrovaný solný roztok. Na základě toho, že se jedná o hydrofóbní dělící stěnu, nedochází ke styku mezi oběma kapalinami. Prostřednictvím plynového prostoru pórů však dochází k výměně vodní páry, takže na základě rozdílného osmotického tlaku přijímá solný roztok vodu a odvodňovaný produkt vodu odevzdává.

Kompozit podle vynálezu je rovněž možno použít k membránové filtraci. Při filtraci nejrůznějších produktů pomocí membrány často vyvstává problém, že účinek filtrace závisí na vytvoření povrchové vrstvy. Toto takzvané „fouling“ (zanášení, naplavování) se může potlačit prostřednictvím použití velmi hydrofilních membrán, ale také se může potlačit prostřednictvím použití hydrofóbních filtračních materiálů. Tok při filtraci se zvyšuje při použití hydrofóbních kompozitů propustných pro látku především tehdy, když se filtruje organická fáze a naplavená vrstva sestává z velmi hydrofilních úsad. Zvýšení výkonnosti prostřednictvím použití hydrofóbních kompozitů propustných pro látku může při této konstelaci ležet v oblasti 10 až 80 %.

Kompozity podle vynálezu mohou nalézt použití také jako membránové reaktory. Při určitých konstrukčních formách membránových reaktorů může být výhodné použít hydrofóbní membrány. Ty jsou v membránových reaktorech výhodné, když je třeba navzájem dělit hydrofóbní a hydrofilní složky reakční směsi, nebo když se mají selektivně přidávat skrze membránu.

V těchto případech jsou hydrofóbní pro látku propustné kompozity podle vynálezu velmi vhodné, neboť, jak již bylo výše uvedeno, vykazují konstantní vlastnosti v široké oblasti teplot. Kompozity podle vynálezu mohou být použity např. jako membrány v membránových reaktorech, ve kterých probíhá oxidace aromátů, např. přímá oxidace benzenu na fenol.

Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1 znázorňuje možnost použití hydrofóbního pro látku propustného kompozitu podle vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Na obr. 1 je schematicky znázorněn zakoncentrovávací článek. Je rozdělen prostřednictvím hydrofóbního kompozitu M propustného pro látku na dvě komory. Do jedné komory proudí kapalina A1, z níž se má odtahovat voda. Může to být např. ovocná šťáva. Do druhé komory proudí kapalina B1, která má přijímat vodu. Touto kapalinou může být např. koncentrovaný solný roztok. Prostřednictvím hydrofóbního kompozitu propustného pro látku může voda z ovocné šťávy přecházet ve formě páry do koncentrovaného solného roztoku. Protože oba roztoky (A1 a B1) obsahují převážně vodu, nenastává vzhledem k hydrofóbním vlastnostem kompozitu přímé promíchávání roztoků. Obohacený roztok A2 se vypouští z jedné komory, a solný roztok B2, který zachytil vodu, se vypouští z druhé komory.

Kompozit podle vynálezu, způsob jeho výroby podle vynálezu a jeho použití bude popsán na následujících příkladech, aniž by se vynález na ně omezoval.

Příklad 1.1 Výroba kompozitu způsobem popsaným v PCT/EP98/05939

120 g tetraizopropylátu titanu bylo intenzivně mícháno se 140 g deionizovaného ledu až do nejjemnějšího rozdrožení vznikající sraženiny. Po přidavku 100 g 25% kyseliny solné bylo mícháno až do vyčiření fáze, poté bylo přidáno 280 g α -oxidu hlinitého typu CT3000SG firmy Alcoa, Ludwigshafen, a bylo dále mícháno po několik dní až do rozdrožení agregátů. Následně byla suspenze v tenké vrstvě nanесena na kovovou síť a v nejkratším čase zpevněna při 550 °C.

Příklad 1.2.a Hydrofobizace předem připraveného kompozitu

Kompozit vyrobený podle příkladu 1.1. byl ponořen do roztoku, sestávajícího z následujících složek: 1 % Dynasilanu F 8261, 2 % VE-vody, okyselené kyselinou octovou na pH 2,5, a 97 % etanolu. Před použitím bylo nutno roztok 5 h míchat při pokojové teplotě. Po odkapání přebytečného roztoku byl kompozit vysušen při 80 až 150 °C a poté použit.

Příklad 1.2.b Hydrofobizace předem připraveného kompozitu

Kompozit vyrobený podle příkladu 1.1. byl ponořen do roztoku, sestávajícího z následujících složek: 5 % metyltriethoxysilanu, 0,5 % kyseliny solné 35%, 40 % etanolu a 54,5 % VE-vody. Před použitím bylo nutno roztok asi 10 min míchat při pokojové teplotě. Po odkapání přebytečného roztoku byl kompozit vysušen při 80 až 150 °C a poté použit.

Příklad 1.3.a.1 Hydrofobizace přidáním silanů do solu při výrobě kompozitu

50 g tetraizopropylátu titanu a 40 g Dynasilanu F 8261

bylo intenzivně mícháno se 130 g deionizovaného ledu až do nejjemnějšího rozdužení vznikající sraženiny. Po přidavku 100 g 25% kyseliny solné bylo mícháno až do vyčiření fáze, poté bylo přidáno 280 g α -oxidu hlinitého typu CT3000SG firmy Alcoa, Ludwigshafen, a bylo dále mícháno po 3 dny až do rozdužení agregátů. Následně byla suspenze v tenké vrstvě nanесena na síť z ušlechtilé oceli a v nejkratším čase zpevněna při 500 °C.

**Příklad 1.3.a.2 Hydrofobizace přidáním silanů do solu
při výrobě kompozitu**

50 g tetraizopropylátu titanu a 30 g i-butyl-trietoxysilanu bylo intenzivně mícháno se 130 g deionizovaného ledu až do nejjemnějšího rozdužení vznikající sraženiny. Po přidavku 100 g 25% kyseliny solné bylo mícháno až do vyčiření fáze, poté bylo přidáno 280 g α -oxidu hlinitého typu CT3000SG firmy Alcoa, Ludwigshafen, a bylo dále mícháno po několik dní až do rozdužení agregátů. Následně byla suspenze nanесena na drátěnou síť a v nejkratším čase zpevněna při 500 °C.

**Příklad 1.3.a.3 Hydrofobizace přidáním silanů do solu
při výrobě kompozitu**

50 g tetraizopropylátu titanu a 30 g metyltrietoxysilanu bylo intenzivně mícháno se 130 g deionizovaného ledu až do nejjemnějšího rozdužení vznikající sraženiny. Po přidavku 100 g 25% kyseliny solné bylo mícháno až do vyčiření fáze, a bylo přidáno 280 g α -oxidu hlinitého typu CT3000SG firmy Alcoa, Ludwigshafen, a mícháno po několik dní až do rozdužení agregátů. Následně byla suspenze nanесena na drátěnou síť a v nejkratším čase

zpevněna při 550 °C.

**Příklad 1.3.b.1 Hydrofobizace přidáním silanů do solu
při výrobě kompozitu**

60 g tetraortokřemičitanu a 40 g Dynasilanu F 8261 bylo intenzivně mícháno se 120 g deionizovaného ledu až do nejjemnějšího rozdružení vznikající sraženiny. Po přidavku 40 g 65% kyseliny dusičné bylo mícháno až do vyčiření fáze. Bylo přidáno 280 g α -oxidu hlinitého typu CT530SG firmy Alcoa, Ludwigshafen, a mícháno po 3 dny až do rozdružení agregátů. Následně byla suspenze v tenké vrstvě nanесena na hliníkovou síť a v nejkratším čase zpevněna při 500 °C.

**Příklad 1.3.b.2 Hydrofobizace přidavkem silanů k solu
při výrobě kompozitu**

Pokus z příkladu 1.1.b.1 byl opakován, avšak bylo použito 40 g metyltrioxysilanu místo Dynasilanu F 8261.

**Příklad 1.3.b.3 Hydrofobizace přidavkem silanů k solu
při výrobě kompozitu**

Pokus z příkladu 1.1.b.1 byl opakován, avšak bylo použito 40 g i-butyltrietoxysilanu Dynasilanu F 8261.

**Příklad 1.4.a.1 Hydrofobizace přidavkem vosků a/nebo
polymerů**

80 g tetraizopropylátu titanu bylo hydrolyzováno pomocí 20 g vody a vzniklá sraženina byla peptizována pomocí 120 g kyseliny dusičné (25%). Roztok byl míchán až do vyčiření a po přidavku 40 g oxidu titaničitého firmy Degussa (P25) a

5 g práškového polytetrafluoretylenu bylo dále mícháno až do rozdělení aglomerátů. Následně byla tato suspenze nanášena na porézní nosič podle příkladu 1.1 a v nejkratším čase zpevněna při 500 °C.

**Příklad 1.4.a.2 Hydrofobizace přídavkem vosků a/nebo
polymerů**

Byl opakován pokus s parametry jako v příkladu 1.4.a.1. Místo 5 g polytetrafluoretylenu bylo použito 5 g polyetylenu.

**Příklad 1.4.a.3 Hydrofobizace přídavkem vosků a/nebo
polymerů**

Byl opakován pokus s parametry jako v příkladu 1.4.a.1. Místo 5 g polytetrafluoretylenu bylo použito 5 g polypropylenu.

Příklad 1.4.b Hydrofobizace přídavkem vosků a/nebo polymerů

80 g tetraizopropylátu titanu bylo hydrolyzováno pomocí 20 g vody a vzniklá sraženina byla peptizována pomocí 120 g kyseliny dusičné (25%). Roztok byl míchán až do vyčištění a po přídavku 40 g oxidu titaničitého firmy Degussa (P25) a 15 g práškového polyimidu bylo mícháno až do rozdělení aglomerátů. Následně byla tato suspenze nanášena na porézní nosič podle příkladu 1.1 a v nejkratším čase zpevněna při 500 °C. Dobrá hydrofobizace nastala v tomto případě teprve po úplné přeměně (karbonizaci a imidizaci) polyimidu.

Příklad 1.5 Měření úhlu smáčení

V následující tabulce jsou uvedeny výsledky stanovení úhlu smáčení metodou ulpělé kapky, pro vodu proti vzduchu, stanovených na kompozitech vyrobených v příkladech 1.1 až 1.4.b.

Příklad	hydrofobizující složka	úhel smáčení (°)
1.1	---	0
1.2.a	Dynasilan F 8261	145
1.2.b	metyltriethoxysilan	136
1.3.a.1	Dynasilan F 8261	139
1.3.a.2	metyltriethoxysilan	134
1.3.a.3	i-butyltriethoxysilan	110
1.3.b.1	Dynasilan F 8261	141
1.3.b.2	metyltriethoxysilan	134
1.3.b.3	i-butyltriethoxysilan	109
1.4.a.1	polytetrafluorethylen	148
1.4.a.2	polyetylen	132
1.4.a.3	polypropylen	136
1.4.b	polyimid	108

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kompozit propustný pro látku na bázi alespoň jednoho průlinčitého nosiče propustného pro látku, který má alespoň na jedné straně nosiče a uvnitř nosiče alespoň jednu anorganickou složku, která v podstatě obsahuje sloučeninu z kovu, polokovu nebo směsného kovu s alespoň jedním prvkem 3. až 7. hlavní skupiny, **vyznačující se tím**, že kompozit má hydrofóbní vlastnosti.

2. Kompozit podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že vnitřní a/nebo vnější povrchy kompozitu nesou hydrofóbní vrstvy.

3. Kompozit podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že vnitřní a/nebo vnější povrchy kompozitu nesou vrstvu obsahující alespoň alkylovou, fluoroalkylovou a/nebo arylovou skupinu.

4. Kompozit podle alespoň jednoho z nároků 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že kompozit má na vnitřních a/nebo vnějších površích vrstvu vosku a/nebo polymeru.

5. Kompozit podle alespoň jednoho z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že hydrofóbní materiál obsažený v hydrofóbních vrstvách má bod tání a/nebo měknutí pod 500 °C.

6. Kompozit podle alespoň jednoho z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že hydrofóbní vrstvy obsahují alespoň jeden hydrofóbní materiál, zvolený ze skupiny zahrnující

polyetylen, polypropylen, polyvinylchlorid, polystyren, polytetrafluoretylen, polyvinylidenfluorid, polyvinylidenchlorid, polyizopren, polybutadien, tepelně upravený polyimid, tepelně upravený polyeterimid, polysulfon, polyetersulfon, polyetersulfon, polyakrylát, polymetakrylát, polyimidazol nebo směs těchto polymerů.

7. Kompozit podle alespoň jednoho z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že hydrofóbní kompozit propustný pro látku obsahuje 0,0001 až 40 % hmotn. hydrofóbního materiálu.

8. Kompozit podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že hydrofóbní kompozit propustný pro látku obsahuje 0,01 až 20 % hmotn. hydrofóbního materiálu..

9. Kompozit podle alespoň jednoho z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že hydrofóbní materiál se chemicky a fyzikálně nebo chemicky i fyzikálně liší od materiálu použitého při výrobě komozitu.

10. Způsob výroby pro látku propustného kompozitu podle některého z nároků 1 až 9, při kterém se na alespoň jeden průlinčitý nosič propustný pro látku uvádí alespoň jedna suspenze, která obsahuje alespoň jednu anorganickou složku, kterou je alespoň jedna sloučenina kovu, polokovu nebo směsného kovu s alespoň jedním prvkem 3. až 7. hlavní skupiny a sol, a tato suspenze se prostřednictvím alespoň jednoho zahřátí na nosičovém materiálu nebo v něm nebo na něm i v něm zpevní, **vyznačující se tím**, že alespoň jedna z použitých anorganických složek vykazuje hydrofóbní vlastnosti a/nebo se do solu a/nebo do suspenze přidává alespoň jeden hydrofóbní materiál a/nebo hydrofobizační prostředek.

11. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že sol a/nebo suspenze obsahuje hydrofóbní materiály, hydrofóbní částice a/nebo hydrofobizující látky.

12. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 10 až 11, **vyznačující se tím**, že hydrofóbní materiály nebo částice mají bod tání nebo měknutí pod 500 °C.

13. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 10 až 12, **vyznačující se tím**, že jako hydrofóbní materiál se použije vosk a/nebo polymer a/nebo alkyl-, fluoroalkyl- a/nebo arylsilan.

14. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 10 až 13, **vyznačující se tím**, že jako hydrofóbní materiál se použije polyetylen, polypropylen, polyvinylchlorid, polystyren, polytetrafluoretylen, polyvinylidenfluorid, polyvinylidenchlorid, polyizopren, polybutadien, polyimid, polyeterimid, polysulfon, polyetersulfon, polyakrylát, polymetakrylát, polyimidazol nebo směs těchto polymerů..

15. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 10 až 14, **vyznačující se tím**, že se použije sol, který obsahuje 0,001 % hmotn. až 50,0 % hmotn. hydrofóbního nebo hydrofobizujícího materiálu.

16. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 10 až 14, **vyznačující se tím**, že se použije sol, který obsahuje 0,01 % hmotn. až 25 % hmotn. hydrofóbního nebo hydrofobizujícího materiálu.

17. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 10 až 16,

vyznačující se tím, že hydrofóbní popř. hydrofobizující materiál nebo polymer nebo vosk se prostřednictvím úpravy chemicky a fyzikálně nebo chemicky nebo fyzikálně mění.

18. Použití kompozitu podle alespoň jednoho z nároků 1 až 9 jako membrány pro membránovou destilaci.

19. Použití kompozitu podle alespoň jednoho z nároků 1 až 9 při pervaporaci.

20. Použití kompozitu podle alespoň jednoho z nároků 1 až 9 při parní permeaci.

21. Použití kompozitu podle alespoň jednoho z nároků 1 až 9 pro zakoncentrování teplotně citlivých látek.

22. Použití kompozitu podle alespoň jednoho z nároků 1 až 9 jako membrány v membránovém reaktoru.

23. Použití kompozitu podle alespoň jednoho z nároků 1 až 9 jako membrány při membránové filtraci.

24. Použití kompozitu podle alespoň jednoho z nároků 1 až 9 pro zavádění plynů do kapalin.

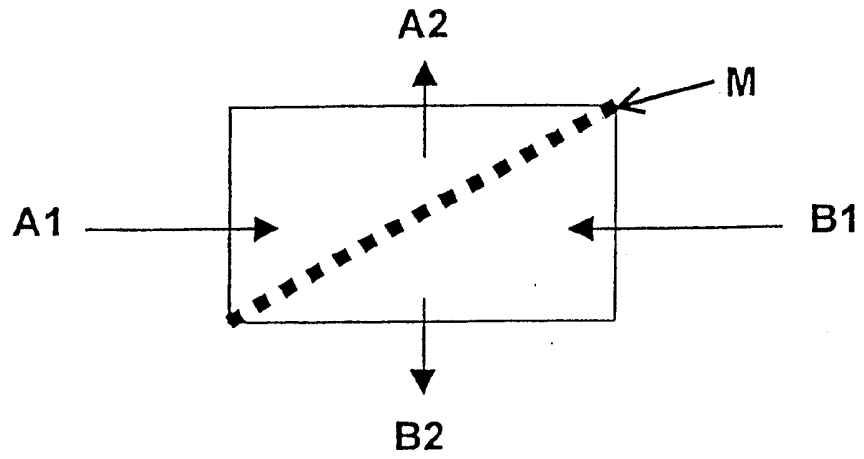
17.03.00

PV 2000-362

WO 99/62624

1/1

PCT/DE99/00876



OBR. 1