



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104755155 B

(45)授权公告日 2017.03.15

(21)申请号 201380057371.7

长坂龙二郎

(22)申请日 2013.11.01

(74)专利代理机构 上海市华诚律师事务所

(65)同一申请的已公布的文献号

31210

申请公布号 CN 104755155 A

代理人 李晓

(43)申请公布日 2015.07.01

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

B01D 65/00(2006.01)

2012-241960 2012.11.01 JP

B01D 69/10(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B01D 69/12(2006.01)

2015.04.30

B01D 71/02(2006.01)

G01B 39/48(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/JP2013/079714 2013.11.01

CN 101301589 A,2008.11.12,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/069630 JA 2014.05.08

CN 101745319 A,2010.06.23,

(73)专利权人 日本碍子株式会社

地址 日本国爱知县名古屋市瑞穗区须田町
2番56号

US 2008047432 A1,2008.02.28,

WO 03024577 A1,2003.03.27,

JP 2012045484 A,2012.03.08,

审查员 赵娇娇

(72)发明人 宫原诚 市川真纪子 中村真二

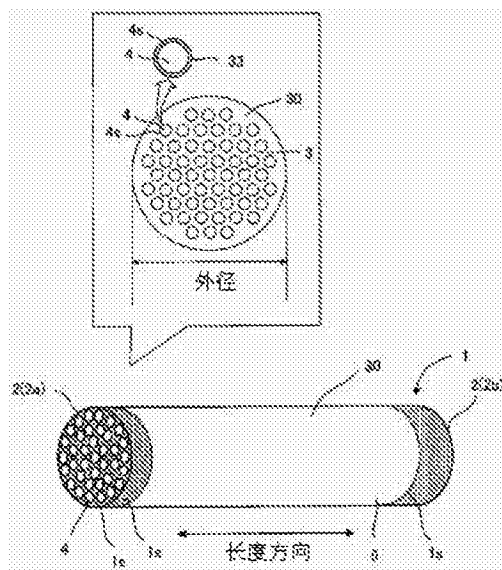
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54)发明名称

沸石膜的再生方法

(57)摘要

提供一种使暴露于水中后的沸石膜再生的、简易的沸石膜的再生方法。沸石膜的再生方法是在陶瓷多孔体上成膜、进行结构导向剂的去除处理的沸石膜的再生方法。该方法中，在陶瓷多孔质体与沸石膜的热膨胀量的比例之差，以40℃为基准时为0.3%以下的温度的再生温度下进行加热。再生温度优选不超过沸石膜成膜时使用的结构导向剂的氧化热分解温度的温度。



1. 一种沸石膜的再生方法,其中所述沸石膜为在陶瓷多孔质体上成膜并对结构导向剂进行去除处理的沸石膜,该沸石膜的再生方法中,将在陶瓷多孔质体上形成沸石膜的分离膜结构体在再生温度下大气炉中进行加热,所述再生温度是指在所述陶瓷多孔质体与所述沸石膜的热膨胀量的比例之差以40℃为基准计为0.01~0.3%时的温度。

2. 根据权利要求1所述的沸石膜的再生方法,所述再生温度是不超过所述沸石膜成膜时使用的结构导向剂的氧化热分解温度的温度。

3. 根据权利要求1所述的沸石膜的再生方法,升温至所述再生温度的速度,或者从所述再生温度降温的速度为1℃/h~100℃/h。

4. 根据权利要求1所述的沸石膜的再生方法,所述再生温度的保持时间为10分钟以上。

5. 根据权利要求1所述的沸石膜的再生方法,所述陶瓷多孔质体为具有多个孔单元的一体型结构状,该孔单元是通过多孔性分隔壁由多孔质体的长度方向的一个端面至另一个端面划分而成。

6. 根据权利要求1所述的沸石膜的再生方法,所述沸石膜为DDR型沸石膜。

7. 根据权利要求1~6的任一项所述的沸石膜的再生方法,该方法中,在所述陶瓷多孔质体与所述沸石膜的热膨胀量的比例之差以40℃为基准计为0.05~0.23%时的所述再生温度下加热,以透过所述沸石膜的细孔的气体的(所述沸石膜的再生后的透过量)/(所述沸石膜的再生前的透过量)×100%来定义的透过量恢复率为120%以上。

8. 根据权利要求7所述的沸石膜的再生方法,透过所述沸石膜的所述细孔的所述气体为H₂、He、N₂、CO₂、CH₄的任一种。

沸石膜的再生方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在陶瓷多孔质体上成膜的、对结构导向剂进行去除处理的沸石膜的再生方法。

背景技术

[0002] 近年来,为了从多种成分的混合物(混合流体)中选择性地仅对特定成分进行回收,使用陶瓷制过滤器。

[0003] 陶瓷制过滤器,与有机高分子制过滤器相比,机械强度、耐久性、耐腐蚀性等优异,所以优选在水处理、废气处理、或者医药、食品领域等广泛领域中用于液体或气体中的悬浊物质、细菌、粉尘等的除去。

[0004] 作为这样的过滤器,已知的有在陶瓷多孔质上形成沸石膜的过滤器。

[0005] 已知沸石的细孔内吸附有水分子,当沸石膜作为分离膜使用时,有着水分子堵塞细孔而透过量下降的担忧。

[0006] 已知有将沸石粉末或粒子加热从而细孔内的水分飞溅出的方法(专利文献1),通过除去沸石分离层上涂覆的保护膜而使其再生的方法(专利文献2),浸渍在水中的方法(专利文献3)等。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] [专利文献1]日本专利特开平8-243383号公报

[0010] [专利文献2]日本专利特开2003-93856号公报

[0011] [专利文献3]日本专利特开2012-45484号公报

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 然而,专利文献1中,担体上形成了沸石的吸附层,而没有使陶瓷基材上成膜的沸石膜再生,所以因基材与沸石膜的热膨胀率之差而产生了裂缝,根据膜厚不同存在不能充分再生等的担忧。此外,专利文献2是采用在沸石膜的表面上形成聚酰亚胺覆膜并将其除去的再生方法,而不是沸石膜本身的再生。进一步地,专利文献3中,虽然通过将沸石膜浸渍于水中而再生,但是只是假设水的分离,虽然通过曝露于水中来消除有机物没有问题但需要时间来再生。细孔中有水而透过量下降时(用于气体分离或不含水的体系的分离时),根据这样的方法难以恢复透过量。

[0014] 本发明的课题是提供一种使曝露于水中后的沸石膜再生的、简易的沸石膜的再生方法。

[0015] 解决课题的手段

[0016] 为了解决上述课题,根据本发明,提供了一种下述的沸石膜的再生方法。

[0017] [1]一种沸石膜的再生方法,其中所述沸石膜为在陶瓷多孔质体上成膜并对结构

导向剂进行去除处理的沸石膜,该沸石膜的方法中,在再生温度下进行加热,所述再生温度是指在所述陶瓷多孔质体与所述沸石膜的热膨胀量的比例之差以40℃为基准计为0.3%以下时的温度。

[0018] [2]根据上述[1]中所述的沸石膜的再生方法,所述再生温度是不超过所述沸石膜成膜时使用的结构导向剂的氧化热分解温度的温度。

[0019] [3]根据上述[1]或者[2]中所述的沸石膜的再生方法,升温至所述再生温度的速度,或者从所述再生温度降温的速度为1℃/h~100℃/h。

[0020] [4]根据上述[1]~[3]的任一项所述的沸石膜的再生方法,所述再生温度的保持时间为10分钟以上。

[0021] [5]根据上述[1]~[4]的任一项所述的沸石膜的再生方法,所述陶瓷多孔质体为具有多个孔单元的一体型结构状,该孔单元是通过多孔的分隔壁由多孔质体的长度方向的一个端面至另外一个端面划分而成。

[0022] [6]根据上述[1]~[5]的任一项所述的沸石膜的再生方法,所述沸石膜为DDR型沸石膜。

[0023] [7]根据上述[1]~[6]的任一项所述的沸石膜的再生方法,该方法中,在所述陶瓷多孔质体与所述沸石膜的热膨胀量的比例之差以40℃为基准计为0.05~0.23%时的所述再生温度下加热,以透过所述沸石膜的细孔的气体的(所述沸石膜的再生后的透过量)/(所述沸石膜的再生前的透过量)×100来定义的透过量恢复率为120%以上。

[0024] [8]根据上述[7]所述的沸石膜的再生方法,透过所述沸石膜的所述细孔的所述气体为H₂、He、N₂、CO₂、CH₄的任一种。

[0025] 发明效果

[0026] 通过在陶瓷多孔质体与沸石膜的热膨胀量的比例之差以40℃为基准计为0.3%以下的温度的再生温度下加热,可以恢复曝露于水中后的沸石膜的透过量。即在这样的温度下加热时,沸石膜中不会产生裂缝(分离系数没有降低),可以使透过量大致恢复到曝露前的值。

附图说明

[0027] [图1]显示分离膜结构体的一个实施方式的图。

[0028] [图2]显示分离膜结构体的其他实施方式的立体图。

[0029] [图3]显示圆筒状基材的实施方式的立体图。

[0030] [图4]显示热膨胀量的试验结果的图。

具体实施方式

[0031] 以下参照附图对本发明的实施方式进行说明。本发明不限于以下的实施方式,只要不脱离发明的范围,就可以进行变更、修改、改良。

[0032] 1.沸石膜的再生方法概要

[0033] 本发明的沸石膜的再生方法是在陶瓷多孔质体上成膜、对结构导向剂进行去除处理的沸石膜的再生方法。在陶瓷多孔质体与沸石膜的热膨胀量的比例之差,以40℃为基准计为0.3%以下的温度的再生温度下加热。热膨胀量的比例是以从室温(40℃)上升到某温

度 $t^{\circ}\text{C}$ 时为基准的 $t^{\circ}\text{C}$ 下的热膨胀率。热膨胀量的比例之差是指陶瓷多孔质体 $t^{\circ}\text{C}$ 下的热膨胀率与沸石膜在 $t^{\circ}\text{C}$ 下的热膨胀率的差。像这样的热膨胀量的比例之差,以 40°C 为基准计为 0.3% 以下的温度的 $t^{\circ}\text{C}$ 作为再生温度,通过在该再生温度下加热,可以使暴露于水中后的沸石膜的透过量大致恢复到暴露前的值。

[0034] 首先,作为本发明的沸石膜的再生方法的对象的、在陶瓷多孔质体上形成沸石膜的分离膜结构体,对一体型结构的分离膜结构体进行说明。一体型结构的分离膜结构体,其在具有通过多孔的分隔壁将从长度方向的一个端面至另外一个端面划分成的多个单元的一体型结构状的陶瓷多孔质体上形成了沸石膜。对一体型结构的分离膜结构体进行说明之后,再对沸石膜的再生方法进行说明。

[0035] 另外,作为本发明的沸石膜的再生方法的对象的分离膜结构体并不限定于一体型结构。即本发明的沸石膜的再生方法中,只要是在陶瓷多孔质体上成膜、对结构导向剂进行去除处理的沸石膜,可以使用任意形状的陶瓷多孔质体。

[0036] 2. 分离膜结构体

[0037] 图1中显示作为分离膜结构体1的一个实施方式的一体型结构的分离膜结构体。一体型结构的分离膜结构体1具有一体型结构的基材30(一体型结构基材)与分离膜33(本说明书中,将基材30称之为陶瓷多孔质体9(或者,仅称为多孔质体9))。“一体型结构的基材(一体型结构基材)”是指从长度方向的一个端面至另外一个端面形成有多个单元的形状或者蜂窝状的基材。

[0038] 分离膜结构体1具有分隔壁3,所述分隔壁3由许多细孔形成的多孔的陶瓷构成,通过该分隔壁3,形成了作为流体通道的单元4。

[0039] (基材)

[0040] 基材30的材质,优选陶瓷多孔质体。更优选的是粒料粒子为氧化铝(Al_2O_3)、二氧化钛(TiO_2)、富铝红柱石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)、陶器屑(セルベン)和堇青石($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)等。其中,进一步地优选粒径被限制的原料(粒料粒子)较容易得到、能够形成稳定的坯土且耐腐蚀性高的氧化铝。

[0041] 基材30,其外形为圆柱形,虽具有外周面6,但是针对基材30的整体形状或尺寸,只要不妨碍其分离功能就不会做特别限定。作为整体形状,例如举例有圆柱形、四棱柱形(垂直于中心轴的截面为四边形的筒状)、三棱柱形(垂直于中心轴的截面为三角形的筒状)等形状。其中,优选容易挤压成型、较少煅烧变形、与框架密封容易的圆柱形。用于精密过滤或超滤时,优选垂直于中心轴的截面的直径为 $30\sim 220\text{mm}$ 、中心轴方向上的长度为 $150\sim 2000\text{mm}$ 的圆柱形。作为基材30的一个实施方式,举例有图1所示的一体型结构的(整体形状)。或者基材30也可以是中空的圆筒形(参照图3)。

[0042] 图1所示的实施方式的基材30,其具有多个通过多孔分隔壁3将从长度方向的一个端面2a到另一个端面2b划分形成的作为流体通道的单元4。基材30的长度方向的两端相贯通,具有 $37\sim 2500$ 个与长度方向平行的单元4。

[0043] 作为基材30的单元4的截面形状(与单元4的延长方向相垂直的截面的形状)可以列举如圆形、椭圆形、多边形等,作为多边形可以列举四边形、五边形、六边形、三角形等。另外,当基材30为圆柱(圆筒)形时,单元4的延长方向与中心轴向相同。

[0044] 基材30的单元4的截面形状为圆形时,单元4的直径优选 $1\sim 5\text{mm}$ 。通过在 1mm 以上,

可以确保充分的膜面积。通过在5mm以下,可以使其具有充分的强度。

[0045] 还可以在基材30上设置多个改变平均粒径的层。即在基材30上,平均粒径小的中间层31、表面层32可以层积。具体地,中间层31形成有多个细孔,其平均细孔径小于基材30的表面,配置在基材30的表面上。优选多孔质体9的基材30与中间层31的至少一部分具有粒料粒子之间通过无机粘合剂成分粘合成一体的结构。此外,表面层32的平均细孔径小于中间层31的表面,配置在中间层31的表面上。设置中间层31、表面层32时,将包含它们在内的整体称之为多孔质体9。

[0046] 优选基材30的两端面2a,2b配置有密封部1s。配置有像这样的密封部1s时,可以防止混合物的一部分不经过分离膜33而从基材30的端面2直接流入基材30内部从而与通过分离膜33的气体等混杂后从外周面6被排出。作为密封部1s,可以例举如玻璃密封片或金属密封片。

[0047] (分离膜)

[0048] 分离膜33形成有多个细孔,其平均细孔径小于多孔质体9(基材30)的,配置于单元4的内壁面(分隔壁3的表面)(参照图1)。或者,分离膜33还可以设置于图3所示的中空圆筒形基材30的外周面。

[0049] 分离膜33的平均细孔径,可以根据所要求的过滤性能或者分离性能(应除去的物质的粒径)来适宜决定。例如,如果用于精密过滤或超滤的陶瓷过滤器时,优选0.01~1.0 μ m。此时,分离膜33的平均细孔径是通过ASTM F316中记载的气流法测定的值。

[0050] 分离膜33是沸石膜。作为沸石,可以使用LTA、MFI、MOR、FER、FAU、DDR、CHA、BEA这样的结晶结构的沸石等。分离膜33为DDR型沸石时,可以特别地利用为了选择性地分离二氧化碳而使用的气体分离膜。

[0051] 3.制造方法

[0052] (基材)

[0053] 接着,对使用一体型结构的基材30的分离膜结构体1的制造方法进行说明。首先,成型多孔质体的原料。例如,使用真空挤压成型机进行挤压成型。通过此得到具有单元4的一体型结构的未烧制的基材30。其他还有冲压成型、铸造成型等,可以进行适当选择。接着,对未烧制的基材30在例如900~1450 $^{\circ}$ C下进行烧制。

[0054] (分离膜)

[0055] (沸石膜)

[0056] 接着,在单元4的内壁面4s上设置沸石膜作为分离膜33。

[0057] 本发明中使用的沸石膜可以通过以往已知的方法合成。例如,制作二氧化硅源、氧化铝源、结构导向剂、碱源、水等原料溶液(溶胶),将与基材调合后的原料溶液(溶胶)置入耐压容器内之后,将这些置于干燥器内,通过100~200 $^{\circ}$ C下进行1~240小时的加热处理(水热合成),制造沸石膜。此时优选预先将沸石涂敷在基材上作为晶种。

[0058] 接着,水洗或者在80~100 $^{\circ}$ C的温水中洗涤形成了沸石膜的多孔质体9,将其取出之后,在80~100 $^{\circ}$ C下干燥。然后,将多孔质体9置于电炉中,通过在大气中结构导向剂的氧化热分解温度以上的450~800 $^{\circ}$ C下加热1~200小时燃烧除去沸石膜的细孔内的结构导向剂。通过以上步骤,可以形成沸石膜。

[0059] 作为二氧化硅源举例有胶体二氧化硅、四乙氧基硅烷、水玻璃、硅醇盐、气相二氧

化硅、沉淀二氧化硅等。

[0060] 结构导向剂为了形成沸石的细孔结构而使用。对其没有特别限定,举例有氢氧化四乙铵,溴化四乙铵,1-金刚烷胺,氢氧化四丙铵,四丙基溴化铵,四甲基氢氧化铵等有机化合物。

[0061] 作为碱源,举例有氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化钾等碱金属或氢氧化镁、氢氧化钙等碱土类金属或氢氧化季铵等。

[0062] 4. 分离方法

[0063] 分离膜结构体1可以从多种类混合而成的流体中分离出一部分成分。流入分离膜结构体1的单元4内的被处理流体,透过分离膜(沸石膜)33后成为处理完的流体并从基材30的外周面6被排除到基材30外。

[0064] 5. 沸石膜的再生方法

[0065] 本发明的沸石膜的再生方法使得暴露于水中后的沸石膜的透过量恢复。在陶瓷多孔质体9与沸石膜的热膨胀量的比例之差以40℃为基准计为0.3%以下的温度的再生温度下加热。热膨胀量的比例之差优选0.01~0.25%,更优选0.05~0.20%。通过在使热膨胀量的比例之差属于该范围的再生温度下加热,可以防止热膨胀量差异引起的沸石膜的破坏。此外,可以高效地将水分子烘烤飞溅出而不增加缺陷,恢复沸石膜的透过量。另外,陶瓷多孔质体9由多个层形成时,形成有沸石膜的层(与沸石膜接触的层)与沸石膜的热膨胀量的比例之差在0.3%以下。形成表面层32且表面层32上形成有沸石膜时,表面层32与沸石膜的热膨胀量的比例之差。例如,在陶瓷多孔质体9为氧化铝,沸石膜为DDR膜时,热膨胀量的比例之差为0.3%时大约为570℃。

[0066] 在这里,对多孔质体9与沸石膜的热膨胀量的测定方法进行说明。首先,关于多孔质体9,测定多孔质体9的热膨胀量,如果可能的话,准备形成了沸石膜之前的多孔质体9,如下切取出来作为热膨胀量测定样品11并对其测定。另一方面,只能准备形成了沸石膜的成品时,将每个沸石膜切取出来作为热膨胀量测定样品11进行测定。因为沸石膜较薄,多孔质体9的热膨胀量变得充分地主导性,得到与只有多孔质体9时实际上相同的测定值。

[0067] 如图2所示的一体型结构的多孔质体9时,切取出含有形成有沸石膜的单元4的部分作为热膨胀量测定样品11(对详细的图2的实施方式后述。)。图3所示的中空圆筒形多孔质体9的外周面上形成了沸石膜时,切取出含有形成了沸石膜的外周面。基材30上层积有中间层31、表面层32时也同样地,切取出含有形成了沸石膜的部分(表面层32)作为热膨胀量测定样品11。此时,只要可以确保表面层32的试样形状,也不一定包含中间层31或(挤出)基材30。虽然多孔质体9的热膨胀量测定样品11在如上所述形成沸石膜时也可以测定,但是沸石膜的厚度优选10μm以下。

[0068] 接着,作为沸石膜的热膨胀量的测定方法,可以切取出任意形状的沸石膜。另外,因为通常沸石膜很薄,如果只在沸石膜部无法确保试样形状时,也可以首先通过X射线衍射确定沸石膜的结构,用确定了结构的沸石制作自支撑膜(Free Standing Film),切取成任意形状,测定热膨胀量。

[0069] 再生温度优选为不超过沸石膜成膜时所使用的结构导向剂的氧化热分解温度的温度。使用结构导向剂制造沸石膜时,为了除去结构导向剂在氧化热分解温度以上进行加热。另外,氧化热分解温度是指使结构导向剂氧化热分解的温度。更详细的是,在10℃/h~

100℃/h下加热含有结构导向剂的沸石粉末,以重量变化结束的温度时为100%,将产生了90%重量减少的温度定义为氧化热分解温度。例如,使用1-金刚烷胺作为结构导向剂时,氧化热分解温度为425℃。对于表现出分离性能的样品,再度在氧化热分解温度以上进行加热时,容易产生沸石膜破碎。因此,通过在结构导向剂的热分解温度以下进行处理,可以效率良好的烧溅出水分子而不增加缺陷,使透过量恢复而不降低分离性能。

[0070] 升温至再生温度的升温速度,或者从再生温度降温的速度优选为1℃/h~100℃/h。其中优选3℃/h~50℃/h,更优选6℃/h~25℃/h。通过控制升温速度、降温速度,在抑制通过热传导率差产生的热膨胀差的同时,还可以效率良好的烧溅出水分子,使透过量恢复而不降低分离性能。

[0071] 优选再生温度的保持时间在10分钟以上。换言之,优选在再生温度下加热10分钟以上。优选120~480分钟。通过在该范围内,即使在大型产品中也可以均匀地再生沸石膜。

[0072] 根据上述再生方法,可以使透过沸石膜的细孔的气体的透过量的恢复率在100%以上。透过沸石膜的细孔的气体,例如为H₂、He、N₂、CO₂、CH₄。在这里所称的恢复率是以通过使用或者放置于大气中而下降的透过量的值(加热前·再生前)为100%,根据“透过量恢复率=(加热后(再生后)的透过量)/(加热前(再生前)的透过量)×100”的公式计算出的通过加热而再生之物(加热前·再生前)的透过量恢复率。

[0073] 本发明的再生方法中,通过在以陶瓷多孔质体与沸石膜的热膨胀量的比例之差以40℃为基准计为0.05~0.23%的温度的再生温度下加热,可以使透过沸石膜的细孔的气体的(沸石膜的再生后的透过量)/(沸石膜的再生前的透过量)×100来定义的透过量恢复率在120%以上。

[0074] 图2中,显示适用本发明的沸石膜的再生方法的一体型结构的分离膜结构体1的其他实施方式。本实施方式中,具有从一个端面2a不成列地贯穿到另一端面2b的多个分离单元4a,与从一个端面2a到另一端面2b不成列地形成的多个集水单元4b。分离膜结构体1的分离单元4a与集水单元4b的截面形状为圆形。分离单元4a的两端面2a,2b的开口是开放的状态)。集水单元4b的两端面2a,2b的开口形成有被封孔部件封孔的封孔部8,还设置有排出通道7使集水单元4b与外部空间连通。此外,分离单元4a的内壁面4s的表面上配置有分离膜33。

[0075] [实施例]

[0076] 以下,基于实施例对本发明进一步详细地说明,但本发明并不被这些实施例所限定。

[0077] 1. 一体型结构的分离膜结构体的制作方法

[0078] 制作一体型结构的基材30,其单元4内形成有分离膜33(沸石膜)。首先对基材30的制作进行说明。

[0079] (基材)

[0080] 相对于平均粒径50μm的氧化铝粒子(粒料粒子)100质量份,添加20质量份的无机粘结剂(烧结助剂),进一步地添加水、分散剂及增稠剂混合后通过混炼来配制坯土。将得到的坯土挤压成型,制作一体型结构的未烧制的基材30。

[0081] 然后烧制基材30。烧制条件是1250℃、1小时,升温或者降温的速度均为100℃/小时。

[0082] 多孔质体9,外形为圆柱形,外径为30mm,单元直径为2.5mm,单元数为55个,长度为160mm。

[0083] 接着在多孔质体9的单元4内的壁面上,作为分离膜33,制作形成了DDR型沸石膜(简称为DDR膜)的试样。对其各自的制造方法进行说明。

[0084] (实施例1~8、比较例1~2)

[0085] (DDR膜的形成)

[0086] 作为分离膜33,在单元4的内壁面4s上形成DDR膜。

[0087] (1)晶种的制作

[0088] 基于M.J.den Exter,J.C.Jansen,H.van Bekkum,Studies in Surface Science and Catalysis vol.84,J.Weitkamp等编,Elsevier(1994)1159-1166或者日本专利特开2004-083375号公报中记载的制造DDR型沸石的方法,制造DDR型沸石结晶粉末,将其直接或者根据需要粉碎后作为晶种来使用。将合成后或粉碎后的晶种分散于水中后,除去粗颗粒,制备晶种分散液。

[0089] (2)(1)晶种引入(粒子附着工序)

[0090] 用离子交换水或者乙醇将(1)中制作的晶种分散液稀释,调整为DDR浓度0.001~0.36质量%(料浆中的固体成分浓度),使用搅拌器以300rpm搅拌,作为晶种引入用料浆液(料浆)。将多孔的多孔质体9固定在广口漏斗的下端,使160mL的晶种引入用料浆液从多孔质体9的上部流入并使其通过单元内。使料浆流过的多孔质体9在室温或者80℃、风速3~6m/s条件下对单元内通风10~30min使其干燥。重复1~6次料浆的流下、通风干燥,得到样品。干燥后,使用电子显微镜进行微结构观察。确认多孔质体9的表面上附着有DDR粒子。

[0091] (3)膜化(膜形成工序)

[0092] 在氟树脂制的100mL广口瓶中装入7.35g乙二胺(和光纯药工业制)后,加入1.156g的1-金刚烷胺(Aldrich制),使其溶解直至1-金刚烷胺的沉淀无残留。在其他容器内装入98.0g的30质量%的胶体二氧化硅(SNOWTEXS(スノーテックス),日产化学制)与116.55g的离子交换水并轻轻搅拌后,将其加入已经混合有乙二胺和1-金刚烷胺的广口瓶中剧烈振荡,制备原料溶液。原料溶液的各成分的摩尔比为1-金刚烷胺/SiO₂=0.016,水/SiO₂=21。然后,将装有原料溶液的广口瓶置于均化器中,搅拌1小时。在内容积300mL的氟树脂制带内筒的不锈钢制耐压容器内设置(2)中使其附着了DDR粒子的多孔质体9,加入配好的原料溶液(溶胶),140℃下进行50小时的加热处理(水热合成)。另外,水热合成时,因为有原料胶体二氧化硅与乙二胺,为碱性。使用扫描型电子显微镜观察已经膜化的多孔质体9的断裂面,DDR膜的膜厚在10μm以下。

[0093] (4)除去结构导向剂

[0094] 使用电炉在大气中、高于氧化热分解温度的450℃下将覆盖好的膜加热50小时,燃烧除去细孔内的1-金刚烷胺。通过X射线衍射,鉴定结晶相,证实其为DDR型沸石。此外膜化后,确认多孔质体9被DDR型沸石覆盖。

[0095] 2. 试验方法(热膨胀量的计算方法)

[0096] 按照以下所述求出基材、以及沸石膜(自支撑膜)的热膨胀量。

[0097] (1)基材(多孔质体)

[0098] 切取出基材(多孔质体),通过TMA法测定热膨胀量。

[0099] (2)沸石膜

[0100] 在氟树脂制的100mL(毫升)广口瓶中装入3.64g的乙二胺(和光纯药工业社制)后,加入0.573g的1-金刚烷胺(Aldrich社制),使其溶解至1-金刚烷胺的沉淀无残留。在其他容器内装入28.3g的30质量%二氧化硅溶胶(SNOWTEXS,日产化学社制)与41.34g的离子交换水,轻轻搅拌后,将其加入已经混合有乙二胺和1-金刚烷胺的广口瓶中剧烈振摇,制备混合溶液。然后,将装有混合溶液的广口瓶置于搅拌振荡器中,500rpm下振荡混合1小时。然后加入1000 μ L含有0.112质量%的DDR型沸石粉末的DDR型沸石粉末分散液(微升),再度在振荡器内500rpm下振动混合5分钟,配制膜形成用原料溶液。在内容积100mL的氟树脂制带内筒的不锈钢制耐压容器内配置特氟隆(注册商标)制的颗粒,加入膜形成用原料溶液,125~150 $^{\circ}$ C下进行50~100小时的加热处理(水热合成)。加热处理后,水洗、干燥,剥落颗粒的表面上形成的DDR型沸石膜得到自支撑膜。通过TMA法测定热膨胀量。

[0101] 图4中显示基材(多孔质体)与沸石膜(自支撑膜)的热膨胀量。切取含有已形成沸石膜的单元部分(表面层32)的基材(多孔质体),尺寸为宽0.5mm \times 长15mm \times 厚2mm。切取出宽0.5mm \times 长15mm \times 厚0.5mm的沸石膜(自支撑膜),用热膨胀计(Bruker AXS社制)以100 $^{\circ}$ C/h升温来进行测定。室温(40 $^{\circ}$ C)下的氧化铝多孔基材与DDR型沸石膜的热膨胀量的比例之差为0%时,100 $^{\circ}$ C下为0.01%,200 $^{\circ}$ C下为0.05%,400 $^{\circ}$ C下为0.15%,500 $^{\circ}$ C下为0.23%,600 $^{\circ}$ C下为0.32%。

[0102] (CO₂透过量测定、分离性能)

[0103] 如下所述求出CO₂透过量、分离系数。将二氧化碳(CO₂)与甲烷(CH₄)的混合气体(各气体的体积比为50:50,各气体的分压为0.2MPa。)导入分离膜结构体1的单元4内,使用质量流量计测定透过分离膜33的CO₂气体的透过流量,计算出CO₂透过量。CO₂透过量表示分离膜33的CO₂气体的处理性能。CO₂透过量越大,则处理量越多,因此作为分离膜也越高性能。

[0104] 此外,回收透过分离膜(沸石膜)33的气体,使用气相色谱仪进行成分分析,根据“分离系数 α =(透过CO₂浓度/透过CH₄浓度)/(供给CO₂浓度/供给CH₄浓度)”的公式计算出分离系数。

[0105] (透过量恢复率的定义)

[0106] 以水压测验后(表1)以及12个月空气中放置后(表2)下降的透过量的值(加热前)为100%,根据“透过量恢复率=(加热后的透过量)/(加热前的透过量) \times 100”的公式计算出通过加热而再生之物(加热后)的透过量恢复率。另外,加热前是再生前,加热后是再生后。

[0107] (结构导向剂的氧化热分解温度的定义)

[0108] 使用TG测定装置以10 $^{\circ}$ C/h对含有结构导向剂的沸石粉末进行加热,以重量变化结束的温度(结构导向剂全部氧化热分解时的温度)为100%,规定产生90%重量减少时的温度为氧化热分解温度。实施例的沸石膜中使用的结构导向剂的氧化热分解温度大概为425 $^{\circ}$ C。

[0109] 3-1. 试验1

[0110] 在基材30的单元4的内壁面4s上形成有DDR膜的一体型结构的分离膜结构体1的单元4内填充水,用泵从1MPa开始加压至8MPa进行水压试验,进行1次~10次。通过水压试验进行透过量降低的试样的再生。

[0111] (实施例1)

[0112] 加热处理条件是,常压炉中、升温速度25℃/h、最高温度100℃、保持时间为1h。加热处理后的分离性能没有恶化,但透过量恢复率为109%。

[0113] (实施例2)

[0114] 加热处理条件是,常压炉中、升温速度25℃/h、最高温度200℃、保持时间为1h。加热处理后的分离性能没有恶化,透过量恢复率为136%。

[0115] (实施例3)

[0116] 加热处理条件是,常压炉中、升温速度25℃/h、最高温度400℃、保持时间为1h。加热处理后的分离性能没有恶化,透过量恢复率为190%。透过量与刚刚除去铸模剂(结构导向剂)后的值相等。

[0117] (实施例4)

[0118] 加热处理条件是,常压炉中、升温速度25℃/h、最高温度500℃、保持时间为1h。加热处理后的分离性能没有恶化,透过量恢复率为195%。透过量与刚刚除去铸模剂后的值相等。

[0119] (比较例1)

[0120] 加热处理条件是,常压炉中、升温速度25℃/h、最高温度600℃、保持时间为1h。加热处理后的分离性能恶化,透过量恢复率为327%。判断为因为热膨胀差而在沸石膜上产生了裂缝。

[0121] [表1]

[0122]

	加热处理的最高温度(℃)	热膨胀量的比例之差(%)	透过量(L/min·m ²)	透过量恢复率(%)	分离系数
刚刚除去铸模剂后	-	-	42	-	130
水压加压后	-	-	22	100	135
实施例1	100	0.01	23	109	134
实施例2	200	0.05	30	136	131
实施例3	400	0.15	42	190	130
实施例4	500	0.23	43	195	125
比较例1	600	0.32	72	327	2

[0123] 如表1所示,实施例1~4中,分离系数几乎没有下降,可以使透过量恢复。

[0124] 3-2. 试验2

[0125] 室温5~30℃,湿度10~90%的空气中放置12个月。对空气中放置12个月的透过量下降的试样进行再生。

[0126] (实施例5)

[0127] 加热处理条件是,常压炉中、升温速度25℃/h、最高温度100℃、保持时间为1h。加热处理后的分离性能没有恶化,但透过量恢复率为105%。

[0128] (实施例6)

[0129] 加热处理条件是,大气炉中、升温速度25℃/h、最高温度200℃、保持时间为1h。加热处理后的分离性能没有恶化,透过量恢复率为122%。

[0130] (实施例7)

[0131] 加热处理条件是,常压炉中、升温速度25℃/h、最高温度400℃、保持时间为1h。加热处理后的分离性能没有恶化,透过量恢复率为127%。透过量与刚刚除去铸模剂后的值相等。

[0132] (实施例8)

[0133] 加热处理条件是,常压炉中、升温速度25℃/h、最高温度500℃、保持时间为1h。加热处理后的分离性能没有恶化,透过量恢复率为130%。透过量与刚刚除去铸模剂后的值相等。

[0134] (比较例2)

[0135] 加热处理条件是,常压炉中、升温速度25℃/h、最高温度600℃、保持时间为1h。加热处理后的分离性能恶化,透过量恢复率为142%。判断为因为热膨胀差而在沸石膜上产生了裂缝。

[0136] [表2]

[0137]

	加热处理的最高温度 (℃)	热膨胀量的比例之差 (%)	透过量 (L/min·m ²)	透过量恢复率 (%)	分离系数
刚刚除去铸型剂后	-	-	78	-	226
常压放置后	-	-	60	100	235
实施例5	100	0.01	63	105	231
实施例6	200	0.05	73	122	229
实施例7	400	0.15	76	127	227
实施例8	500	0.23	78	130	219
比较例2	600	0.32	85	142	10

[0138] 如表2所示,实施例5~8中,分离系数几乎没有下降,可以使透过量恢复。

[0139] [工业上的可利用性]

[0140] 本发明的沸石膜的再生方法,可以作为分离膜在陶瓷多孔质体上成膜、进行结构导向剂的去除处理的沸石膜的再生方法使用。其为暴露于水中后的沸石膜的恢复方法。

[0141] [符号说明]

[0142] 1:分离膜结构体、1s:密封部、2,2a,2b:端面、3:分隔壁、4:单元、4a:分离单元、4b:集水单元、6:外周面、7:排出通道、8:封孔部、9:多孔质体、11:热膨胀量测定样品、30:基材、31:中间层、32:表面层、33:分离膜(沸石膜)。

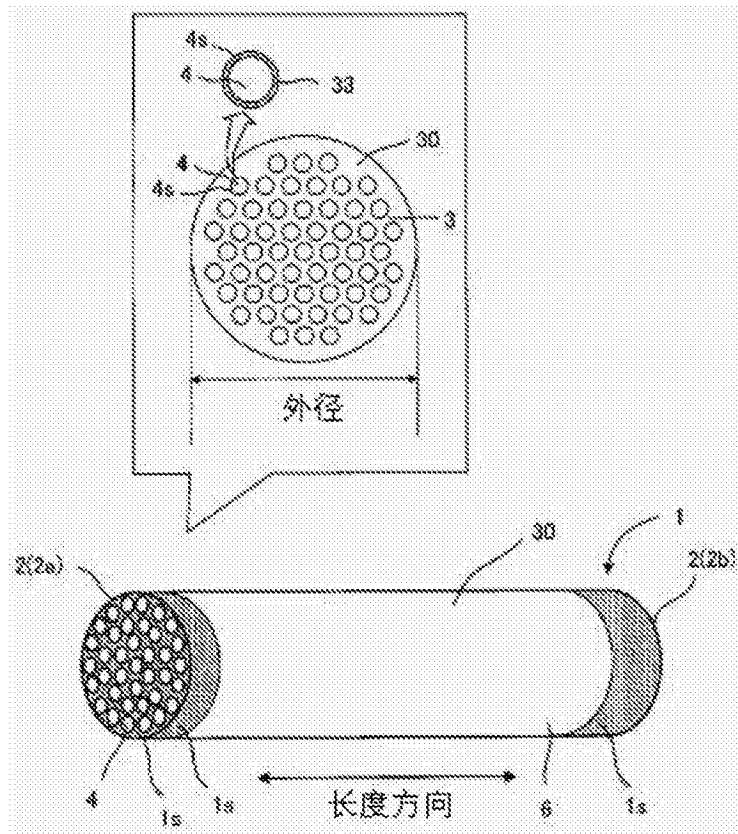


图1

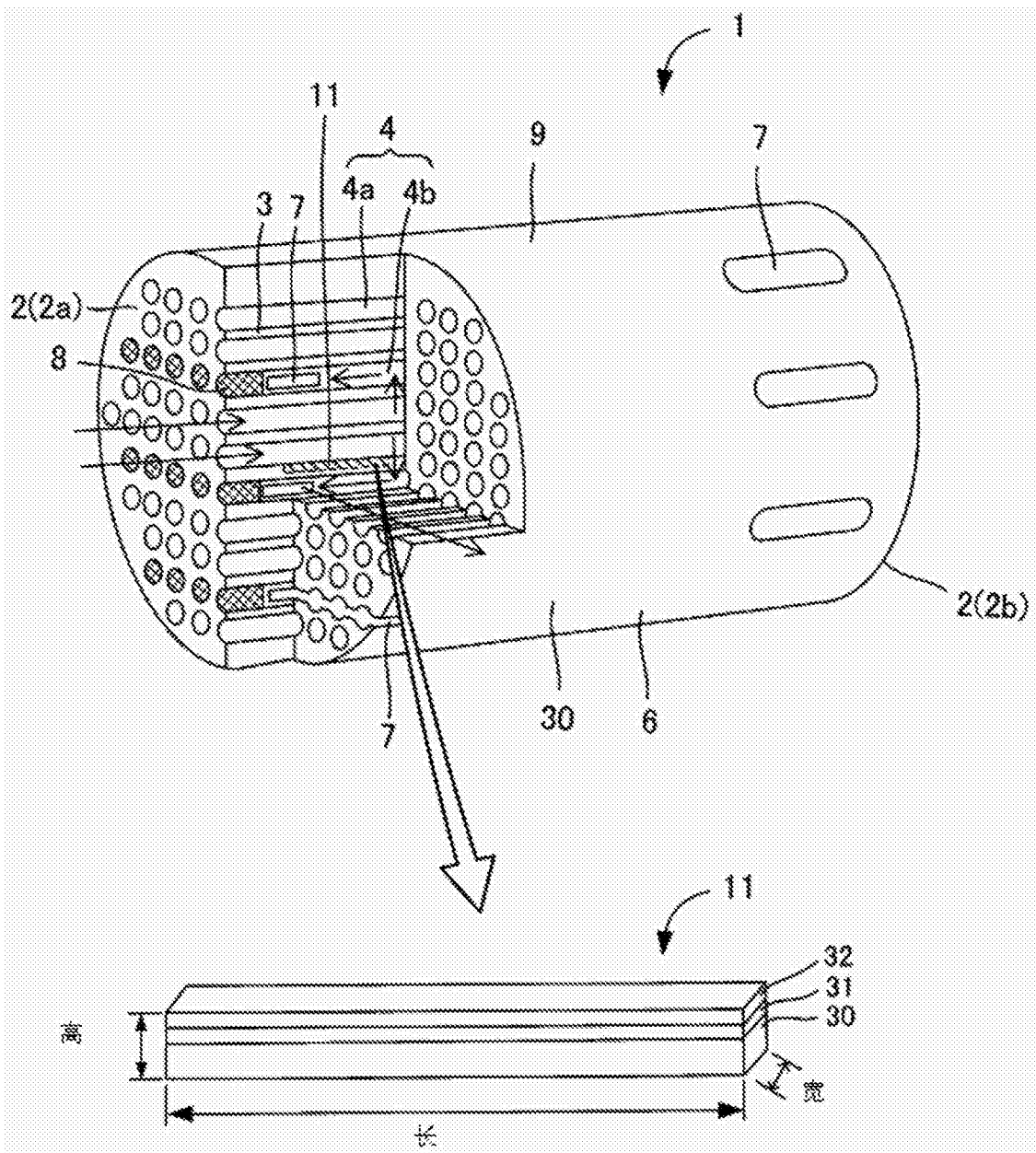


图2

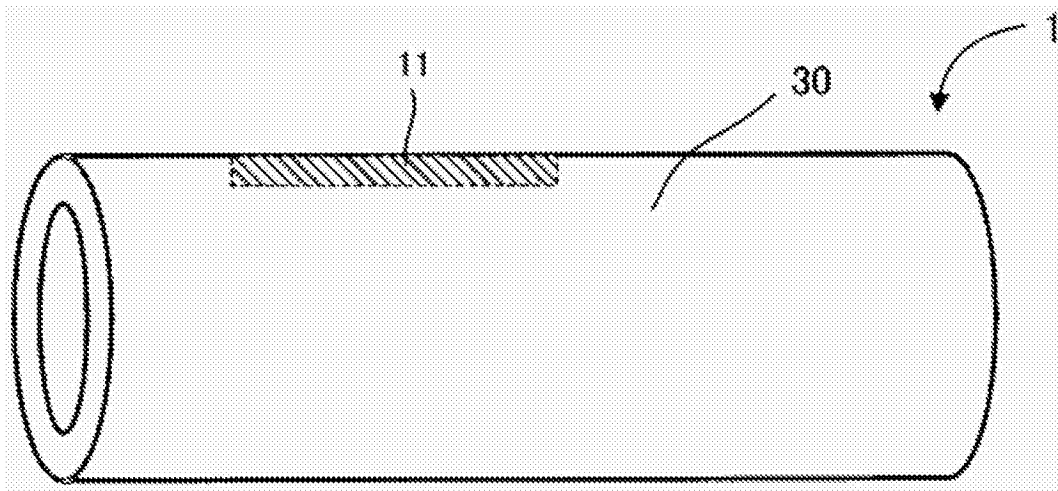


图3

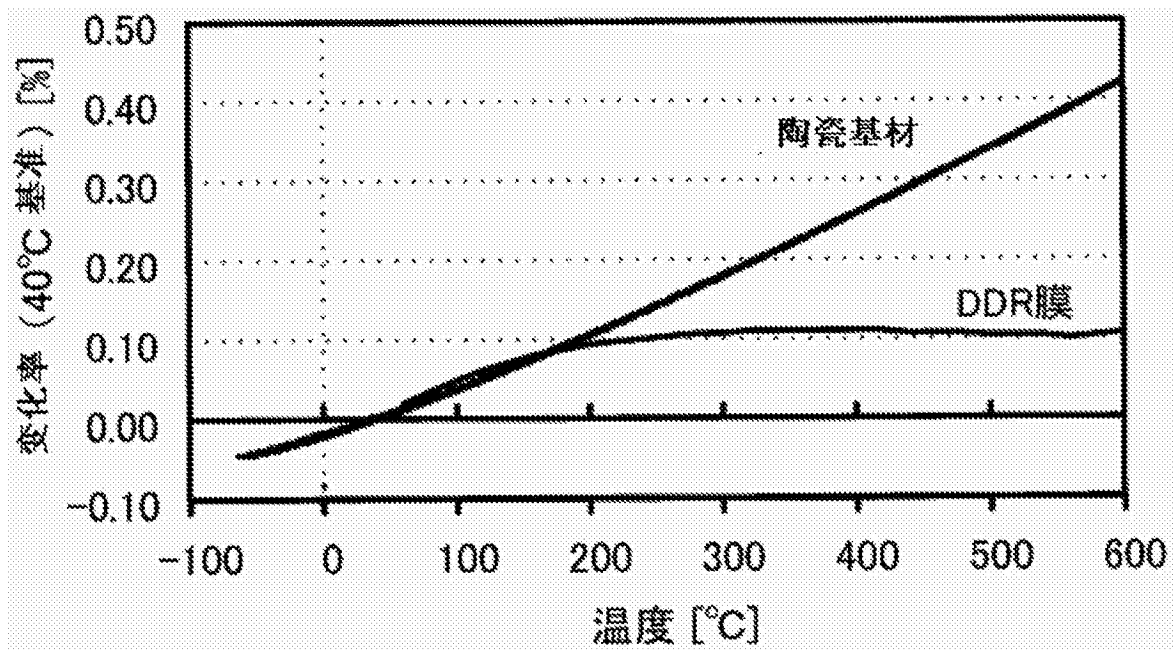


图4