



(10) **DE 10 2021 200 259 A1** 2021.07.15

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2021 200 259.5**

(22) Anmeldetag: **13.01.2021**

(43) Offenlegungstag: **15.07.2021**

(51) Int Cl.: **B01D 71/02** (2006.01)

B01D 53/22 (2006.01)

B01D 61/36 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

10-2020-0005590 15.01.2020 KR

(71) Anmelder:

**Korea University Research and Business
Foundation, Seoul, KR**

(74) Vertreter:

**Kraus & Weisert Patentanwälte PartGmbB, 80539
München, DE**

(72) Erfinder:

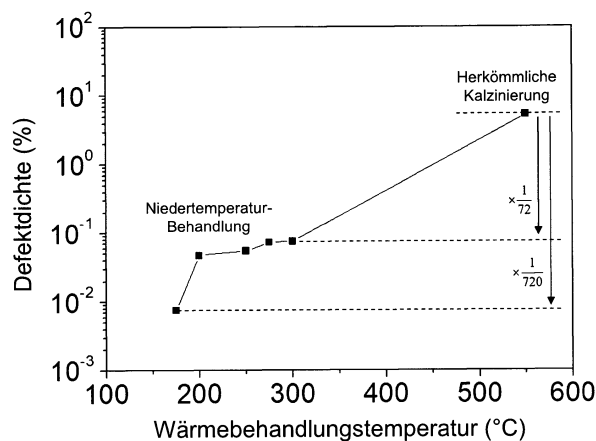
**Choi, Jungkyu, Seoul, KR; Lee, Kwan Young,
Seoul, KR; Lee, Minseong, Seoul, KR**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR STEUERUNG DER STRUKTUR VON DEFEKTEN IN CHABAZIT-ZEOLITH-MEMBRANEN DURCH WÄRMEBEHANDLUNG BEI NIEDRIGER TEMPERATUR**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Steuern einer Defektstruktur in einer Chabazit(CHA)-Zeolithmembran, wobei die CHA-Zeolithmembran eine kontrollierte Defektstruktur durch das Verfahren aufweist, und ein Verfahren zum Trennen von CO₂, H₂ oder He und Wasser aus einem Gemisch von Wasser und einem organischen Lösungsmittel unter Verwendung der CHA-Zeolithmembran und insbesondere ein Verfahren zum Steuern einer Defektstruktur in einer CHA-Zeolithmembran, das die Trennleistung verbessert, indem die Menge und Größe der in der CHA-Membranstruktur durch Entfernung organischer Struktur-lenkender Mittel in der Membran gebildeten Defekte durch Kalzinieren bei niedriger Temperatur unter Verwendung von Ozon verringert wird.



Beschreibung**TECHNISCHES GEBIET**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Steuern einer Defektstruktur in einer Chabazit(CHA)-Zeolithmembran. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Steuern einer Defektstruktur in einer CHA-Zeolithmembran, das die Leistung der CHA-Zeolithmembran verbessert, um CO₂ oder Wasser effektiv von Rauchgas und Biogas, das Feuchtigkeit oder wasserhaltige flüssige Gemische enthält, abzutrennen, indem die Menge und Größe der in der CHA-Membranstruktur durch Entfernung organischer Struktur-lenkender Mittel in der Membran gebildeten Defekte durch Kalzinieren bei niedriger Temperatur unter Verwendung von Ozon verringert wird.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Die Trennung eines Gemisches unter Verwendung einer Zeolithmembran wird durch den Unterschied in den Adsorptions- und Diffusionsraten des die Membran durchdringenden Materials bestimmt. In dieser Hinsicht weist CHA-Zeolith mit einer Porengröße von $0,37 \times 0,42 \text{ nm}^2$ eine Porenstruktur auf, die zum Trennen von CO₂ mit einer Größe von 0,33 nm von N₂ (0,364 nm) und CH₄ (0,38 nm) geeignet ist. Die Literatur, die über die hohe CO₂/N₂- und CO₂/CH₄-Trennleistung von CHA-Zeolithmembranen berichtet, ist wie folgt: Avila et al., Journal of Membrane Science, 2009, 335, 32-36; Li et al., Industrial and Engineering Chemistry Research, 2010, 49, 4399-4404. Darüber hinaus kann die CHA-Zeolithmembran zur Dehydratisierung verschiedener organischer Substanzen auf der Basis des Pervaporationsverfahrens verwendet werden und kann auch unter harschen sauren Bedingungen aufgrund der hohen Säurestabilität eine hohe Trennleistung aufrechterhalten (Hasegawa et al., Journal of Membrane Science, 2010, 347, 193-196).

[0003] Bei dem Prozess der Herstellung von Zeolithmembranen ist es wichtig, die Poren durch Kalzinieren eines in den Poren vorhandenen organischen Struktur-lenkenden Mittels bei hohen Temperaturen zu aktivieren. Zusätzlich zu Zeolithporen werden jedoch bei hohen Temperaturen zusätzliche Defekte in der Zeolithmembran aufgrund des Unterschieds in der Wärmeausdehnung zwischen der Zeolithmembran und dem Träger gebildet (den Exter et al., Zeolites, 1997, 19, 13-20). Die zu diesem Zeitpunkt gebildeten Defekte haben gewöhnlich eine größere Porengröße als die von Zeolith, was einen nicht selektiven Durchgang ermöglicht. Dementsprechend verlieren bei hohen Temperaturen kalzinierte Zeolithmembranen häufig ihre inhärente Molekularsiebfähigkeit und haben daher eine stark verringerte Trennleistung.

[0004] Es wurden verschiedene Studien durchgeführt, um die Kalzinierungstemperatur der Zeolithmembran zu senken. Eine davon betrifft die Kalzinierung in einer Ozonumgebung. Ozon ist eine instabile Substanz mit einer kurzen Halbwertszeit und setzt bei Zersetzung Sauerstoffradikale frei. Zu diesem Zeitpunkt erzeugte Sauerstoffradikale können das in der Zeolithstruktur vorhandene organische Struktur-lenkende Mittel selbst bei niedriger Temperatur oxidieren und entfernen.

[0005] Die Halbwertszeit von Ozon nimmt bei hohen Temperaturen sehr schnell ab. Wie in der Literatur beschrieben, beträgt die Halbwertszeit von Ozon 1,5 Stunden bei 120°C und nimmt bei 250°C stark auf 1,5 Sekunden ab (Batakliet et al., Interdiscip Toxicol, 2014, 7, 47-59). Sauerstoffradikale, die durch die Zersetzung von Ozon erzeugt werden, sind die wichtigsten Oxidationsmittel zur Kalzinierung der in der Zeolithstruktur vorhandenen organischen Struktur-lenkenden Mittel. In diesem Zusammenhang gibt es allerdings Schwierigkeiten, wenn sich Ozon vor Erreichen der Oberfläche der Membran zersetzt und die Sauerstoffradikale die Kalzinierung der organischen Struktur-lenkenden Mittel nicht beeinflussen.

[0006] Unterdessen ist im Strom der Rauchgasbehandlung oder der Biogasaufbereitung Feuchtigkeit vorhanden, die eine selektive Trennung von CO₂ erfordert. Die im Strom des eigentlichen Prozesses vorhandene Feuchtigkeit stört die selektive Adsorption und Diffusion der Zeolithmembran für CO₂ und führt somit zu einer Verringerung der CO₂-Permeanz. Für die praktische CO₂-Trennung der Zeolithmembran ist es daher erforderlich, die CO₂-Trennleistung in Gegenwart von Feuchtigkeit wie beim eigentlichen Prozess zu messen und zu bewerten.

[0007] Als Ergebnis umfangreicher Bemühungen zur Lösung dieser Probleme haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung gezeigt, dass die Kalzinierung der organischen Struktur-lenkenden Mittel in den Poren bei einer niedrigeren Temperatur von 150 bis 300°C durchgeführt werden kann und damit Zeolithmembranen hergestellt werden können, die eine ausgeprägte CO₂-, H₂- oder He-Trennleistung aufweisen und gleichzeitig Defekte in der Membran ohne zusätzlichen Prozess gesteuert werden, die während der Hochtemperaturkalzinierung auftreten, wenn Ozon im Speisegas beim Kalzinieren der CHA-Membran enthalten ist. Die vorliegende Erfindung wurde auf Basis dieser Beobachtung abgeschlossen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Daher wurde die vorliegende Erfindung im Hinblick auf die oben genannten Probleme erhalten. Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer Membran bereitzustellen.

len, die eine deutliche CO_2 -, H_2 - oder He-Trennleistung ohne ein zusätzliches Verfahren aufweist, indem Defekte in der Membran gesteuert werden, die während der Hochtemperaturkalzinierung von organischen Strukturlenkenden Mitteln von CHA-Membranen auftreten, sowie eine durch das Verfahren hergestellte Membran bereitzustellen.

[0009] Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Trennen von CO_2 , H_2 oder He unter Verwendung der Membran bereitzustellen.

[0010] Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Wasser-, Dehydratisierungs- oder Abwasserbehandlungsverfahren bereitzustellen, einschließlich der Behandlung von Wasser aus einem Gemisch, das Säure oder dergleichen enthält, oder einem organischen Lösungsmittel unter Verwendung der Membran.

[0011] Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung können die oben genannten und andere Aufgaben durch die Bereitstellung eines Verfahrens zum Steuern einer Defektstruktur einer CHA-Zeolithmembran, einschließlich des Kalzinierens der CHA-Zeolithmembran in einer Ozonatmosphäre bei einer Temperatur von 150 bis 300°C , erreicht werden.

[0012] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird unter Verwendung des Verfahrens eine CHA-Zeolithmembran mit einer Defektstruktur bereitgestellt, die so gesteuert wird, dass sie eine Defektdichte von 0,001 bis 1 % aufweist.

[0013] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren unter Verwendung der CHA-Zeolithmembran zum Trennen von CO_2 , H_2 oder He aus einem Gemisch, das CO_2 , H_2 oder He, sowie ein Molekül, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus CH_4 , CO , SO_2 , N_2 , O_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 und C_3H_8 enthält, bereitgestellt.

[0014] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Trennen von Wasser aus einem Gemisch, das eine Säure oder ein organisches Lösungsmittel enthält, unter Verwendung der CHA-Zeolithmembran bereitgestellt.

Figurenliste

[0015] Die oben genannten und andere Aufgaben, Merkmale und andere Vorteile der vorliegenden Erfindung sind auf Basis der folgenden detaillierten Beschreibung in Verbindung mit den beigefügten Zeichnungen klarer verständlich, wobei:

Fig. 1 ein konfokales optisches Fluoreszenzmikroskopbild ist, das eine CHA-Membran in Abhängigkeit von Kalzinierungs- und Wärmebehandlungstemperaturen in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 2 ein Bild ist, das die Positionen von Defekten zeigt, die durch Bildverarbeitung des in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gemessenen konfokalen optischen Fluoreszenzmikroskopbildes erhalten wurden;

Fig. 3 ein Diagramm ist, das eine Defektdichte der CHA-Membran in Abhängigkeit von Kalzinierungs- und Wärmebehandlungstemperaturen in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 4 ein Diagramm ist, das die CO_2/N_2 -Trennleistung unter trockenen Bedingungen einer CHA-Membran in Abhängigkeit von Kalzinierungs- und Wärmebehandlungstemperaturen in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 5 ein Diagramm ist, das die CO_2/CH_4 -Trennleistung unter trockenen Bedingungen der CHA-Membran in Abhängigkeit von Kalzinierungs- und Wärmebehandlungstemperaturen in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 6 ein Diagramm ist, das die CO_2/N_2 -Trennleistung unter nassen Bedingungen der CHA-Membran in Abhängigkeit von Kalzinierungs- und Wärmebehandlungstemperaturen in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 7 ein Diagramm ist, das die CO_2/CH_4 -Trennleistung unter nassen Bedingungen der CHA-Membran in Abhängigkeit von den Kalzinierungs- und Wärmebehandlungstemperaturen in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 8 ein Diagramm ist, das eine Änderung der CO_2/N_2 -Trennleistung bei 30°C der CHA-Membran in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungstemperatur in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 9 ein Diagramm ist, das eine Änderung der CO_2/CH_4 -Trennleistung bei 30°C der CHA-Membran in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungstemperatur in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 10 ein Diagramm ist, das die H_2/N_2 -Trennleistung in Abhängigkeit von der Temperatur unter trockenen und nassen Bedingungen der CHA-Membran zeigt, die in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung einer Wärmebehandlung bei niedriger Temperatur unterzogen wurde;

Fig. 11 ein Diagramm ist, das die He/N₂-Trennleistung in Abhängigkeit von der Temperatur unter trockenen und nassen Bedingungen der CHA-Membran zeigt, die in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung einer Wärmebehandlung bei niedriger Temperatur unterzogen wurde;

Fig. 12 ein Diagramm ist, das die H₂O/Ethanol-Trennleistung unter neutralen und sauren Bedingungen von mit Ozon behandelten CHA-Membranen in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 13 ein Diagramm ist, das die H₂O/Essigsäure-Trennleistung von mit Ozon behandelten CHA-Membranen in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt; und

Fig. 14 ein Diagramm ist, das die H₂O/Isopropylalkohol-Trennleistung von mit Ozon behandelten CHA-Membranen in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0016] Sofern nicht anders definiert, haben alle hier verwendeten technischen und wissenschaftlichen Begriffe die gleiche Bedeutung, die von Fachleuten auf dem Gebiet, auf das sich die vorliegende Erfindung bezieht, genutzt wird. Im Allgemeinen ist die hier verwendete Nomenklatur im Stand der Technik bekannt und wird üblicherweise verwendet.

[0017] Es wurde gefunden, dass, wenn Ozon im Speisegas beim Kalzinieren einer CHA-Membran enthalten ist, das Kalzinieren der organischen Struktur-lenkenden Mittel in den Poren bei einer Temperatur von 100 bis 300°C durchgeführt werden kann, d.h. bei einer niedrigeren Temperatur als bei einem herkömmlichen Kalzinierungsverfahren. Damit konnten Defekte in der Membran, die während der Hochtemperaturkalzinierung auftraten, gesteuert werden und es wurde eine verbesserte Kohlendioxidtrennleistung erhalten.

[0018] Somit ist die vorliegende Erfindung in einem Aspekt auf ein Verfahren zum Steuern einer Defektstruktur einer CHA-Zeolithmembran gerichtet, einschließlich des Kalzinierens der CHA-Zeolithmembran in einer Ozonumgebung bei einer Temperatur von 150 bis 300°C.

[0019] In einem anderen Aspekt ist die vorliegende Erfindung auf eine CHA-Zeolithmembran gerichtet, deren Defektstruktur unter Verwendung des Verfahrens so gesteuert wird, dass sie eine Defektdichte von 0,001 bis 1% aufweist.

[0020] Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung ausführlich beschrieben.

[0021] Defekte der Zeolithmembran treten hauptsächlich beim Kalzinieren bei hohen Temperaturen auf. In der vorliegenden Erfindung wird zur Senkung der Kalzinierungstemperatur Ozon, das ein starkes Oxidationsmittel ist, verwendet, um die Zeolithmembran bei einer niedrigen Temperatur von 300°C oder weniger mit Wärme zu behandeln, die die Expansion/Kontraktion der Zeolithstruktur nicht stark beeinflusst. Bei diesem Verfahren wird der Grad der Defektbildung der Zeolithmembran in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungstemperatur und der Kalzinierungstemperatur erfasst. Zu diesem Zweck wird die CHA-Zeolithmembran synthetisiert und bei niedriger Temperatur wärmebehandelt oder herkömmlicherweise bei hoher Temperatur kalziniert. Anschließend wird der Grad der Defektbildung qualitativ durch ein konfokales optisches Fluoreszenzmikroskopbild (FCOM) erfasst. Zusätzlich wurde festgestellt, dass die CHA-Zeolithmembran eine hohe Trennleistung in einem bestimmten Wärmebehandlungstemperaturbereich beibehält, indem die Trennleistung von CO₂/N₂ und CO₂/CH₄ unter trockenen oder nassen Bedingungen gemessen wurde. Im Allgemeinen wird die Kalzinierung einer CHA-Membran bei 480 bis 600°C unter Verwendung von Luft als Oxidationsmittel durchgeführt. Wenn jedoch Ozon im Speisegas enthalten ist, kann die Kalzinierung der organischen Struktur-lenkenden Mittel in den Poren bei einer viel niedrigeren Temperatur (150 bis 300°C) durchgeführt werden, so dass Defekte in der Membran, die während der Hochtemperaturkalzinierung auftreten, gesteuert werden können. Die vorliegende Erfindung hat den Effekt, Defektstrukturen zu steuern, nicht jedoch einfach die Defekte der Membran zu entfernen.

[0022] In der vorliegenden Erfindung wird die Kalzinierung bei einer Temperatur von 150 bis 300°C, vorzugsweise 170 bis 280°C, noch bevorzugter 175 bis 275°C durchgeführt.

[0023] Wenn die Kalzinierung im oben genannten Temperaturbereich durchgeführt wird, ist es möglich, Defekte in der Membran zu steuern, die während der Hochtemperaturkalzinierung auftreten.

[0024] In der vorliegenden Erfindung kann Ozon in einer Gesamtmenge von 0,05 bis 75 Vol.-% bei einer Ozonzufuhr von 0,001 bis 1,5 g / min zugeführt werden, und die Kalzinierung kann für 0,5 bis 168 Stunden bei einer Heizrampenrate von 0,1 bis 20°C / min durchgeführt werden. Zusätzlich können Ozon und Sauerstoff zusammen zugeführt werden.

[0025] In der vorliegenden Erfindung kann die CHA-Zeolithmembran durch Zugabe einer sekundären Wachstumslösung, die ein organisches Struktur-lenkendes Mittel, SiO₂ : H₂O : Na₂O : Al₂O₃, in einem Molverhältnis von 1 bis 100 : 100 : 1000 bis 20.000 : 1 bis 500 : 0 bis 50 enthält, zu einem Träger, auf dem eine CHA-Keimschicht ge-

bildet wird, und eine anschließende hydrothermale Synthese hergestellt werden. Das organische Struktur-lenkende Mittel kann mindestens eines umfassen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus TMAOH (N,N,N-Trimethyladamantylammoniumhydroxid), TMAOHBr (N,N,N-Trimethyladamantylammoniumbromid), TMAOHF (N,N,N-Trimethyladamantylammoniumfluorid), TMAOHCl (N,N,N-Trimethyladamantylammoniumchlorid), TMAOHAl (N,N,N-Trimethyladamantylammoniumiodid), TEAOH (Tetraethylammoniumhydroxid), TEABr (Tetraethylammoniumbromid), TEAF (Tetraethylammoniumfluorid), TEACl (Tetraethylammoniumchlorid), TEAI (Tetraethylammoniumiodid) und Cyclohexylamin. Bevorzugt ist die Verwendung von TMAOH und/oder TEAOH, aber die vorliegende Erfindung ist nicht darauf beschränkt.

[0026] In der vorliegenden Erfindung kann die hydrothermale Synthese 12 bis 240 Stunden bei einer Temperatur von 100 bis 200°C und vorzugsweise 12 bis 120 Stunden bei einer Temperatur von 110 bis 180°C durchgeführt werden. Wenn die hydrothermale Synthese unter den Temperatur- und Zeitbedingungen durchgeführt wird, die den oben definierten Bereichen entsprechen, hat dies den Vorteil, dass eine kontinuierliche CHA-Membran mit einer für die Gaspermeation geeigneten Größe synthetisiert werden kann.

[0027] In der vorliegenden Erfindung kann die hydrothermale Synthese ein- oder zweimal durchgeführt werden. Die Erfindung ist jedoch nicht darauf beschränkt.

[0028] In der vorliegenden Erfindung kann das Verfahren ferner das Trocknen der Membran nach der hydrothermalen Synthese bei einer Temperatur von 30 bis 200°C für 1 bis 24 Stunden, vorzugsweise bei einer Temperatur von 50 bis 100°C für 5 bis 12 Stunden, umfassen.

[0029] In der vorliegenden Erfindung kann der Träger mindestens einen umfassen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus alpha-Aluminiumoxid, Polypropylen, Polyethylen, Polytetrafluorethylen, Polysulfon, Polyimid, Siliciumdioxid, Glas, gamma-Aluminiumoxid, Mullit, Zirkonoxid, Titandioxid, Yttriumoxid, Ceroxid, Vanadiumoxid, Silicium, Edelstahl und Kohlenstoff, ist aber nicht darauf beschränkt.

[0030] Die CHA-Zeolithmembran gemäß der vorliegenden Erfindung wird durch das Verfahren zur Steuerung der Defektstruktur der Zeolithmembran gemäß der vorliegenden Erfindung gesteuert und weist somit eine um das 1/10000- bis 1/10-fache verringerte Defektdichte auf, um eine geringe Defektdichte von 0,001 bis 1% im Vergleich zu einer CHA-Zeolithmembran, die einer herkömmlichen Kalzinierung unterzogen wurde, zu erreichen.

[0031] Hier bedeutet die Defektdichte das Verhältnis der hellen Pixel zu den Gesamtpixeln in einem verarbeiteten Bild und wird als Prozentsatz (%) dargestellt.

[0032] Es wurde gefunden, dass die CHA-Zeolithmembran eine hohe Trennleistung in einem spezifischen Wärmebehandlungstemperaturbereich beibehält, indem die Trennleistung von CO₂/N₂ und CO₂/CH₄ unter trockenen oder nassen Bedingungen unter Verwendung der in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hergestellten CHA-Zeolithmembran gemessen wird. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass eine hohe Kohlendioxid-Trennleistung aufrechterhalten werden kann, unabhängig davon, ob Feuchtigkeit in dem kohlendioxidhaltigen Speisegas vorhanden ist oder nicht.

[0033] In einem anderen Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Trennen von CO₂, H₂ oder He von einem Gemisch, das CO₂, H₂ oder He sowie ein Molekül, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus CH₄, CO, SO₂, N₂, O₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ und C₃H₈, enthält, unter Verwendung der CHA-Zeolithmembran.

[0034] In der vorliegenden Erfindung kann das Gemisch Rauchgas, synthetisches Gas, Abgas, Erdgas oder Biogas sein, das Feuchtigkeit enthält. Eine hohe Kohlendioxid-Trennleistung kann aufrechterhalten werden, unabhängig davon, ob Feuchtigkeit in dem kohlendioxidhaltigen Speisegas vorhanden ist oder nicht.

[0035] Bei Verwendung der erfindungsgemäßen CHA-Zeolithmembran umfasst die Trennung von Kohlendioxid sowohl die Trennung, Sammlung, als auch die Entfernung von Kohlendioxid. Die erfindungsgemäße CHA-Zeolithmembran kann zur Trennung, Sammlung oder Entfernung verschiedener Gase wie H₂ und He verwendet werden.

[0036] Zusätzlich wurde gefunden, dass die in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hergestellte CHA-Zeolithmembran selbst unter stark sauren Bedingungen eine stabile, hohe Dehydratisierungsleistung aus Gemischen zeigt, die eine Säure oder ein organisches Lösungsmittel enthalten. In einem anderen Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Trennen von Wasser aus einem Gemisch aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel unter Verwendung der CHA-Zeolithmembran. In der vorliegenden Erfindung ist das organische Lösungsmittel ein Alkohol, ein polares Lösungsmittel, ein aromatisches Lösungsmittel oder ein unpolares Lösungsmittel wie Methanol, Ethanol, Propanol, Ethyllactat, Ethylenglycol, Propylenglycolmonooethyletheracetat, Cyclohexanol, Chloroform, Essigsäure, Milchsäure, Ameisensäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Harnsäure, Äpfelsäure, Aceton, Diethylether, Diethylenglykoldimethylether, Dimethylfor-

mamid, Dimethylsulfoxid, 1,4-Dioxan, Glycerin, Hexamethylphosphoramid, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Acetonitril, N-Methylpyrrolidin, Nitromethan, Tetrahydrofuran, Triethanolamin, Propylenglykmonoethyletheressigsäure, Tetrachlormethan, Dichloroethan, Methylenchlorid, Benzol, Chlorbenzol, Polyaryletherketon, Xylol, Toluol, Pentan, Hexan, Heptan, oder Hexamethyldisilazan.

[0037] Die erfindungsgemäße CHA-Zeolithmembran kann zur Wasser-, Dehydratisierungs- oder Abwasserbehandlung verwendet werden, einschließlich der Behandlung von Wasser aus einem Gemisch, das Säure usw. oder ein organisches Lösungsmittel enthält.

[0038] Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf Beispiele detaillierter beschrieben. Für den Fachmann ist es jedoch offensichtlich, dass diese Beispiele nur zur Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung dienen und nicht als Einschränkung des Umfangs der vorliegenden Erfindung zu verstehen sind.

[Beispiele]

Beispiel 1: Herstellung einer CHA-Membran

[0039] CHA-Keimpartikel wurden gleichmäßig auf einem alpha-Aluminiumoxid-Träger abgeschieden. Anschließend wurde eine CHA-Zeolithmembran durch sekundäres Wachstum der Keimpartikel synthetisiert. In diesem Verfahren wurde eine synthetische Lösung hergestellt, die als organisches Strukturlenkendes Mittel TMAdaOH (N,N-Trimethyladamantylammoniumhydroxid) und TEOH (Tetraethylammoniumhydroxid) sowie Si, Al und Alkalimetallionen-Rohstoffe enthielt, um eine hydrothermale Synthese an den Keimpartikeln durchzuführen. Der Träger, auf dem die Keimpartikel abgeschieden wurden, wurde zu der hergestellten synthetischen Lösung hinzugefügt und eine hydrothermale Synthese wurde durchgeführt, um eine CHA-Zeolithmembran zu erhalten.

Beispiel 2: Hochtemperaturkalzinierung und Niedertemperaturwärmebehandlung der CHA-Zeolithmembran

[0040] Die in Beispiel 1 synthetisierte CHA-Zeolithmembran (deren Poren noch nicht offen sind) wurde bei einer herkömmlichen, hohen Temperatur kalziniert bzw. bei einer niedrigen Temperatur wärmebehandelt, um in der Struktur vorhandene organische Strukturlenkende Mittel zu entfernen. Eine herkömmliche Hochtemperaturkalzinierung unter Verwendung von Luft wurde 12 Stunden lang durchgeführt, wobei Luft mit einer Geschwindigkeit von 200 ml/min bei 550°C geströmt wurde. Die Niedertemperatur-Wärmebehandlung unter Verwendung von

Ozon wurde kontinuierlich 48 Stunden lang bei 150 bis 300°C durchgeführt, wobei O₂-Gas mit einer Geschwindigkeit von 1.000 ml/min in einen Ozongenerator einströmte, um 5 Vol.-% O₃ zu bilden.

Beispiel 3: Charakterisierung der CHA-Zeolithmembran

[0041] Um die Eigenschaften der CHA-Zeolithmembran zu bestimmen, deren Pore gemäß dem Verfahren von Beispiel 2 geöffnet wurde, wurde eine konfokale optische Fluoreszenzmikroskopiemessung durchgeführt. Wenn die CHA-Zeolithmembran mit geöffneten Poren mit einem Farbstoffmolekül mit einer Größe von - 1 nm gefärbt und dann mit einem konfokalen optischen Fluoreszenzmikroskop gemessen wird, kann die Struktur von Defekten mit einer Größe von etwa 1 nm oder mehr beobachtet werden. Der Grad der Defektbildung der CHA-Zeolithmembran, die bei verschiedenen Temperaturen kalzinert oder wärmebehandelt wurde, wurde über die FCOM-Messung qualitativ beobachtet (**Fig. 1**). Um die Defekte genauer zu beobachten, wurde das FCOM-Bild einer weiteren Bildverarbeitung unterworfen, um die Defekte der CHA-Zeolithmembran zu lokalisieren (**Fig. 2**). Als Ergebnis der Analyse weist die CHA-Zeolithmembran, die einer herkömmlichen Hochtemperaturkalzinierung unterzogen wurde, eine Defektdichte von 5,3% aufgrund der Bildung kontinuierlicher Defekte vom Riss-Typ auf, während die CHA-Zeolithmembran, die eine Ozon-basierte Niedertemperaturwärmebehandlung erhalten hat, weitaus weniger Defekte aufweist und es wurde festgestellt, dass die Defekte Streupunktdefekte (anstelle eines kontinuierlichen Risses) mit einer Defektdichte von 0,007 bis 0,07% aufweisen. Die Defektdichte bezieht sich auf das Verhältnis der defekten Pixel (helle Abschnitte) von **Fig. 2** zu den Gesamtpixeln. Die Defektdichte von CHA-Membranen als Funktion der Wärmebehandlungstemperatur ist in **Fig. 3** zusammengefasst.

Beispiel 4: Analyse der CO₂-Trennungseigenschaften der CHA-Zeolithmembran

[0042] Die Ozon-basierte bei niedriger Temperatur wärmebehandelte CHA-Membran zeigte einen maximalen CO₂/N₂-Trennfaktor von 4 in Bezug auf trockene CO₂/N₂-Gemische (**Fig. 4**) und einen maximalen CO₂/CH₄-Trennfaktor von 400 in Bezug auf trockene CO₂/CH₄-Gemische (**Fig. 5**). Diese entsprechen verbesserten Werten im Vergleich zu denen der CHA-Membran, die einer herkömmlichen Hochtemperaturkalzinierung unterzogen wurde und unter trockenen Bedingungen maximale CO₂/N₂- und CO₂/CH₄-Trennfaktoren von 3 bzw. 20 aufwies. Die auf Ozon basierende bei niedriger Temperatur wärmebehandelte CHA-Membran zeigte einen maximalen CO₂/N₂-Trennfaktor von 15 oder mehr in Bezug auf feuchte CO₂/N₂-Gemische (**Fig. 6**) und einen maximalen CO₂/CH₄-Trennfaktor von 200 oder mehr in

Bezug auf feuchte CO_2/CH_4 -Gemische (**Fig. 7**). Diese entsprechen verbesserten Werten im Vergleich zu denen der CHA-Membran, die einer herkömmlichen Hochtemperaturkalzinierung unterzogen wurde und unter nassen Bedingungen maximale CO_2/N_2 - und CO_2/CH_4 -Trennfaktoren von 10 bzw. 100 aufweist.

Beispiel 5: Analyse der CO_2 -
Trennungseigenschaften der CHA-
Zeolithmembran unter trockenen Bedingungen

[0043] Die Trennleistungen von CO_2/N_2 und CO_2/CH_4 unter trockenen Bedingungen wurden analysiert und sind in **Fig. 4** (bezogen auf Rauchgas) und in **Fig. 5** (bezogen auf Biogas) gezeigt und die Ergebnisse bei 30°C sind in den **Fig. 8** bzw. **Fig. 9** zusammengefasst. Im Bereich der Wärmebehandlungstemperatur auf Ozonbasis von 175 bis 300°C beträgt die CO_2 -Permeanz $\times$ Trennungsfaktor (SF) (8,0 bis 10) $\times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ für die CO_2/N_2 -Trennung und (1, 7 bis 2,5) $\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ für die CO_2/CH_4 -Trennung. Diese verbesserte CO_2/CH_4 -Trennleistung entspricht einem Wert, der vier- bis sechsmal höher ist als die CO_2/CH_4 -Trennleistung der CHA-Membran, die der herkömmlichen Hochtemperaturkalzinierung unterzogen wurde.

Beispiel 6: Analyse der CO_2 -
Trennungseigenschaften der CHA-
Zeolithmembran unter nassen Bedingungen

[0044] Die Trennleistungen von CO_2/N_2 und CO_2/CH_4 unter nassen Bedingungen wurden analysiert und sind in **Fig. 6** (bezogen auf Rauchgas) und **Fig. 7** (bezogen auf Biogas) gezeigt und die Ergebnisse bei 30°C sind ebenfalls in den **Fig. 8** bzw. **Fig. 9** zusammengefasst. Die CO_2 -Permeanz $\times$ Trennungsfaktor (SF) für die CO_2/N_2 - und CO_2/CH_4 -Trennleistungen der CHA-Membranen bei der Wärmebehandlung auf Ozonbasis bei 175 bis 275°C betrug (9,2 bis 16) $\times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ für die CO_2/N_2 -Trennung und (1, 2 bis 3, 4) $\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ für die CO_2/CH_4 -Trennung, was höher ist als die Ergebnisse der CHA-Membranen mit der Wärmebehandlung auf Ozonbasis bei anderer Temperatur (d.h. 150 und 300°C). Die verbesserte CO_2/CH_4 -Trennleistung entspricht einem Wert, der drei- bis siebenmal höher ist als die CO_2/CH_4 -Trennleistung der CHA-Membran, die der herkömmlichen Hochtemperaturkalzinierung unterzogen wurde.

Beispiel 7: Analyse der H_2/N_2 -
Trennungseigenschaften unter trockenen und
nassen Bedingungen der CHA-Zeolithmembran

[0045] Die H_2/N_2 -Trennleistung der auf Ozonbasis bei niedriger Temperatur wärmebehandelten CHA-Membran unter trockenen oder nassen Bedingungen wurde analysiert und ist in **Fig. 10** gezeigt. Die CHA-Membran zeigte einen H_2/N_2 -Trennfaktor von 4,7 bei

30°C unter trockenen Bedingungen. Mit steigender Temperatur stieg der H_2/N_2 -Trennfaktor unter trockenen Bedingungen allmählich an und betrug 8,8 bei 200°C. Der H_2/N_2 -Trennfaktor betrug 4,7 bei 30°C unter nassen Bedingungen. Der H_2/N_2 -Trennfaktor unter nassen Bedingungen stieg mit steigender Temperatur allmählich an und betrug 8,6 bei 200°C.

Beispiel 8: Analyse der He/N_2 -
Trennungseigenschaften unter trockenen und
nassen Bedingungen der CHA-Zeolithmembran

[0046] Die He/N_2 -Trennleistung der auf Ozonbasis bei niedriger Temperatur wärmebehandelten CHA-Membran, die unter trockenen oder nassen Bedingungen gemessen wurde, ist in **Fig. 11** gezeigt. Die CHA-Membran zeigte unter trockenen Bedingungen einen He/N_2 -Trennfaktor von 1,5 bei 30°C. Mit steigender Temperatur stieg der He/N_2 -Trennfaktor unter trockenen Bedingungen allmählich an und betrug 4,6 bei 200°C. Der He/N_2 -Trennfaktor betrug 2,1 bei 30°C unter nassen Bedingungen. Der He/N_2 -Trennfaktor unter nassen Bedingungen stieg mit steigender Temperatur allmählich an und betrug 4,5 bei 200°C.

Beispiel 9: Analyse der Ethanol-
Dehydratisierungsfähigkeit der
CHA-Zeolithmembran unter
neutralen und sauren Bedingungen

[0047] Die Ethanol-Dehydratisierungsfähigkeit der auf Ozonbasis bei niedriger Temperatur wärmebehandelten CHA-Zeolithmembran wurde unter neutralen und sauren Bedingungen gemessen und ist in **Fig. 12** gezeigt. Das Wasser/Ethanol-Gemisch besteht aus 15-25% Wasser und 75-85% Ethanol, und im Falle eines sauren Zustands wurde der pH-Wert durch weitere Zugabe von Zitronensäure auf 2 eingestellt. Die Temperatur wurde bei 80 bis 100°C gehalten. Die Membran zeigte unter neutralen und sauren Bedingungen einen Wasserfluss von 1,0 bis 2,5 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ und eine ausgeprägte Dehydratisierungsleistung mit hoher H_2O -Reinheit bei einem hohen $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ -Trennfaktor von 1600 bis 2000. Insbesondere hielt die CHA-Zeolithmembran selbst unter stark sauren Bedingungen von pH 2 bis 3 6 Stunden lang eine hohe Dehydratisierungsleistung stabil aufrecht.

Beispiel 10: Analyse der Essigsäure-
Dehydratisierungsfähigkeit
der CHA-Zeolithmembran

[0048] Die Essigsäure-Dehydratisierungsfähigkeit der auf Ozonbasis bei niedriger Temperatur wärmebehandelten CHA-Zeolithmembran wurde unter sauren Bedingungen analysiert und ist in **Fig. 13** gezeigt. Das Wasser/Essigsäure-Gemisch besteht aus 10-15% Wasser und 85-90% Essigsäure. Die Temperatur wurde bei 100°C gehalten. Die Membran zeigte unter sauren Bedingungen einen Wasserfluss von 1,

3 bis $1,8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ und führte eine Dehydratisierung mit hoher Reinheit bei einem hohen H_2O /Essigsäure-Trennfaktor von 300 bis 900 durch. Insbesondere hielt die CHA-Zeolithmembran eine hohe Essigsäure-Dehydratisierungsleistung auch unter stark sauren Bedingungen von pH 2 für 4 Stunden aufrecht.

Beispiel 11: Analyse der IPA-Dehydratisierungsfähigkeit (Isopropylalkohol) der CHA-Zeolithmembran

[0049] Die IPA-Dehydratisierungsfähigkeit der auf Ozonbasis bei niedriger Temperatur wärmebehandelten CHA-Zeolithmembran wurde gemessen und ist in **Fig. 14** gezeigt. Das H_2O /IPA-Gemisch besteht aus 20% Wasser und 80% IPA. Die Temperatur wurde bei 70°C gehalten. Die Membran zeigte einen Wasserfluss von $1,3$ bis $2,4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ und eine gute Dehydratisierungsleistung mit hoher H_2O -Reinheit bei einem hohen H_2O /IPA-Trennfaktor von 8000 bis 22000.

INDUSTRIELLE ANWENDBARKEIT

[0050] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zum Steuern der Größe und Menge von Defekten in der Membran bereit, die während des Kalzinierens bei dem Verfahren zur Herstellung der Zeolithmembran gebildet werden. Das Verfahren ist in der Lage, die Menge an Defekten, die im Hochtemperaturverfahren gebildet werden, durch Kalzinieren bei niedriger Temperatur im Vergleich zu einem herkömmlichen Kalzinierungsverfahren zu reduzieren.

[0051] Die vorliegende Erfindung hat die Wirkung, die Bildung von Defekten durch Wärmebehandlung der Zeolithmembran bei einer niedrigen Temperatur von 300°C oder weniger, was die Expansion/Kontraktion der Zeolithstruktur nicht stark beeinflusst, mit Hilfe von Ozon als starkes Oxidationsmittel zu minimieren. Zusätzlich kann die vorliegende Erfindung die Trennleistung von CO_2/N_2 , CO_2/CH_4 , H_2/N_2 , He/N_2 , H_2O /Ethanol, H_2O /Essigsäure und H_2O /Isopropylalkohol der Zeolithmembran verbessern.

[0052] Obwohl spezifische Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung im Detail beschrieben wurden, erkennt der Fachmann, dass diese Beschreibung bereitgestellt wird, um bevorzugte Ausführungsformen zur Veranschaulichung darzulegen, und dass dies nicht als Einschränkung des Umfangs der vorliegenden Erfindung ausgelegt werden sollte. Daher wird der wesentliche Umfang der vorliegenden Erfindung durch die beigefügten Ansprüche und Äquivalente davon definiert.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Avila et al., Journal of Membrane Science, 2009, 335, 32-36; Li et al., Industrial and Engineering Chemistry Research , 2010, 49, 4399-4404 [0002]
- Hasegawa et al., Journal of Membrane Science, 2010, 347, 193-196 [0002]
- Exter et al., Zeolites, 1997, 19, 13-20 [0003]

Patentansprüche

1. Verfahren zum Steuern einer Defektstruktur einer CHA-Zeolithmembran, umfassend das Kalzinieren der CHA-Zeolithmembran in einer Ozonumgebung bei einer Temperatur von 150 bis 300°C

2. Verfahren zum Steuern einer Defektstruktur einer CHA-Zeolithmembran gemäß Anspruch 1, wobei das Kalzinieren bei 175 bis 275°C durchgeführt wird.

3. Verfahren zum Steuern einer Defektstruktur einer CHA-Zeolithmembran gemäß Anspruch 1, wobei Ozon in einer Gesamtmenge von 0,05 bis 75 Vol.-% bei einer Ozonzufuhr rate von 0,001 bis 1,5 g/min zugeführt wird und eine Kalzinierung für 0,1 bis 168 Stunden bei einer Heizrampenrate von 0,1 bis 20°C/min durchgeführt wird.

4. Verfahren zum Steuern einer Defektstruktur einer CHA-Zeolithmembran gemäß Anspruch 1, wobei die CHA-Zeolithmembran durch ein Verfahren hergestellt wird, umfassend die Zugabe einer sekundären Wachstumslösung, die ein organisches Strukturlenkendes Mittel, SiO₂, H₂O, Na₂O und Al₂O₃ in einem Molverhältnis von 1 bis 100: 100: 1000 bis 20000: 1 bis 500: 0 bis 50 enthält, zu einem Träger, auf dem eine CHA-Keimschicht gebildet wird, und die Durchführung einer hydrothermalen Synthese.

5. Verfahren zum Steuern einer Defektstruktur einer CHA-Zeolithmembran gemäß Anspruch 4, wobei das organische Strukturlenkende Mittel mindestens eines ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus TMAdaOH (N,N,N-Trimethyladamantylammoniumhydroxid), TMAdaBr (N,N,N-Trimethyladamantylammoniumbromid), TMAdaF (N,N,N-Trimethyladamantylammoniumfluorid), TMAdaCl (N,N,N-Trimethyladamantylammoniumchlorid), TMAdaI (N,N,N-Trimethyladamantylammoniumiodid) TEAOH (Tetraethylammoniumhydroxid), TEABr (Tetraethylammoniumbromid), TEAF (Tetraethylammoniumfluorid), TEACl (Tetraethylammoniumchlorid), TEAI (Tetraethylammoniumiodid) und Cyclohexylamin.

6. Verfahren zum Steuern einer Defektstruktur einer CHA-Zeolithmembran gemäß Anspruch 4, wobei die hydrothermale Synthese 12 bis 240 Stunden bei einer Temperatur von 100 bis 200°C durchgeführt wird.

7. Verfahren zum Steuern einer Defektstruktur einer CHA-Zeolithmembran gemäß Anspruch 4, ferner umfassend nach der hydrothermalen Synthese das Trocknen der Membran bei einer Temperatur von 30 bis 200°C für 1 bis 24 Stunden.

8. Verfahren zum Steuern einer Defektstruktur einer CHA-Zeolithmembran gemäß Anspruch 4, wobei der Träger mindestens einer ist, ausgewählt aus der

Gruppe bestehend aus alpha-Aluminiumoxid, Polypropylen, Polyethylen, Polytetrafluorethylen, Polysulfon, Polyimid, Siliciumdioxid, Glas, gamma-Aluminiumoxid, Mullit, Zirkonoxid, Titandioxid, Yttriumoxid, Ceroxid, Vanadiumoxid, Silicium, Edelstahl und Kohlenstoff.

9. CHA-Zeolithmembran mit einer Defektstruktur, welche auf eine Defektdichte von 0,001 bis 1% unter Verwendung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 gesteuert wurde.

10. Verfahren zum Trennen von CO₂, H₂ oder He aus einem Gemisch, das CO₂, H₂ oder He und ein Molekül, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus CH₄, CO, SO₂, N₂, O₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ und C₃H₈, enthält, unter Verwendung der CHA-Zeolithmembran gemäß Anspruch 9.

11. Verfahren zum Trennen von CO₂, H₂ oder He aus einem Gemisch gemäß Anspruch 10, wobei das Gemisch Rauchgas, synthetisches Gas, Abgas, Erdgas oder Biogas ist, das Feuchtigkeit enthält.

12. Verfahren zum Trennen von Wasser aus einem Gemisch aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel unter Verwendung der CHA-Zeolithmembran gemäß Anspruch 9.

13. Verfahren zum Trennen von Wasser aus einem Gemisch aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel gemäß Anspruch 12, wobei das organische Lösungsmittel Carbonsäure oder Alkohol ist.

Es folgen 13 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

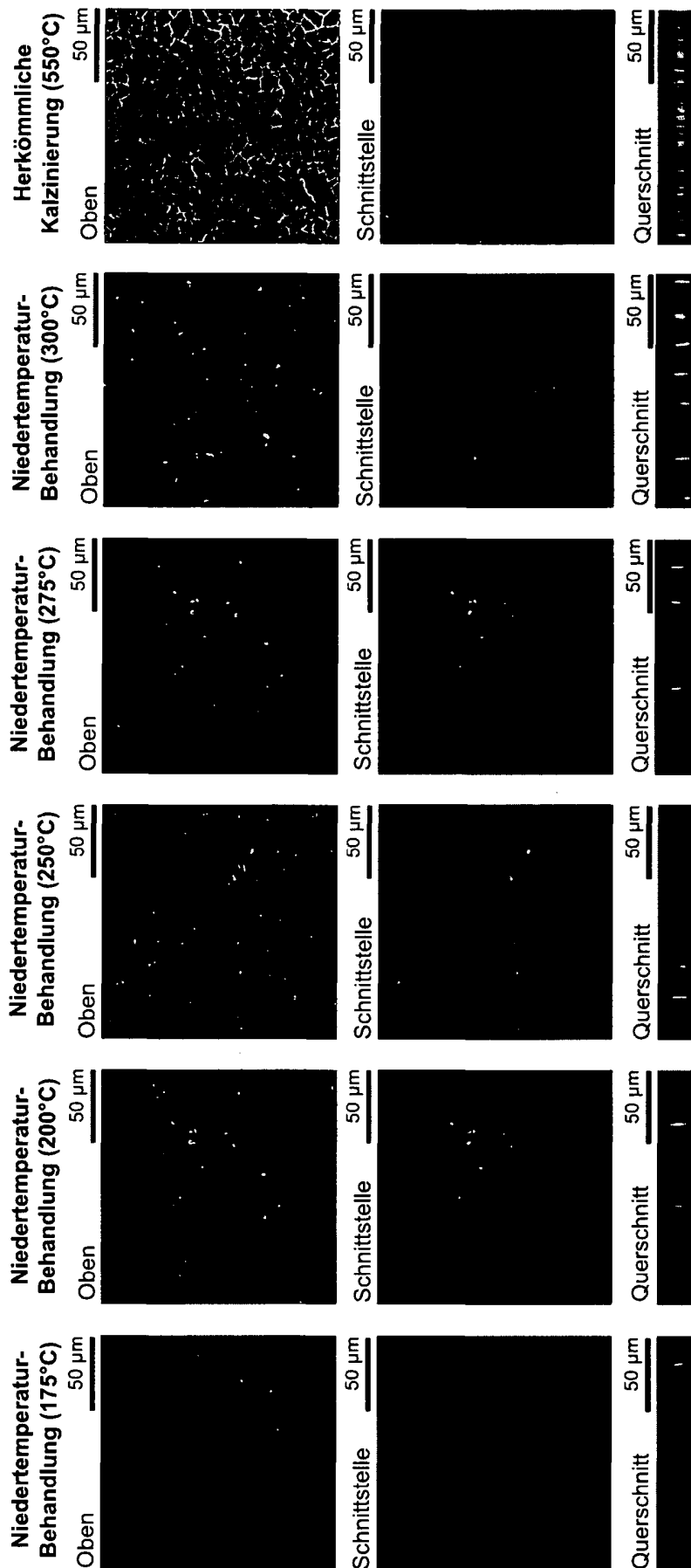


FIG. 2

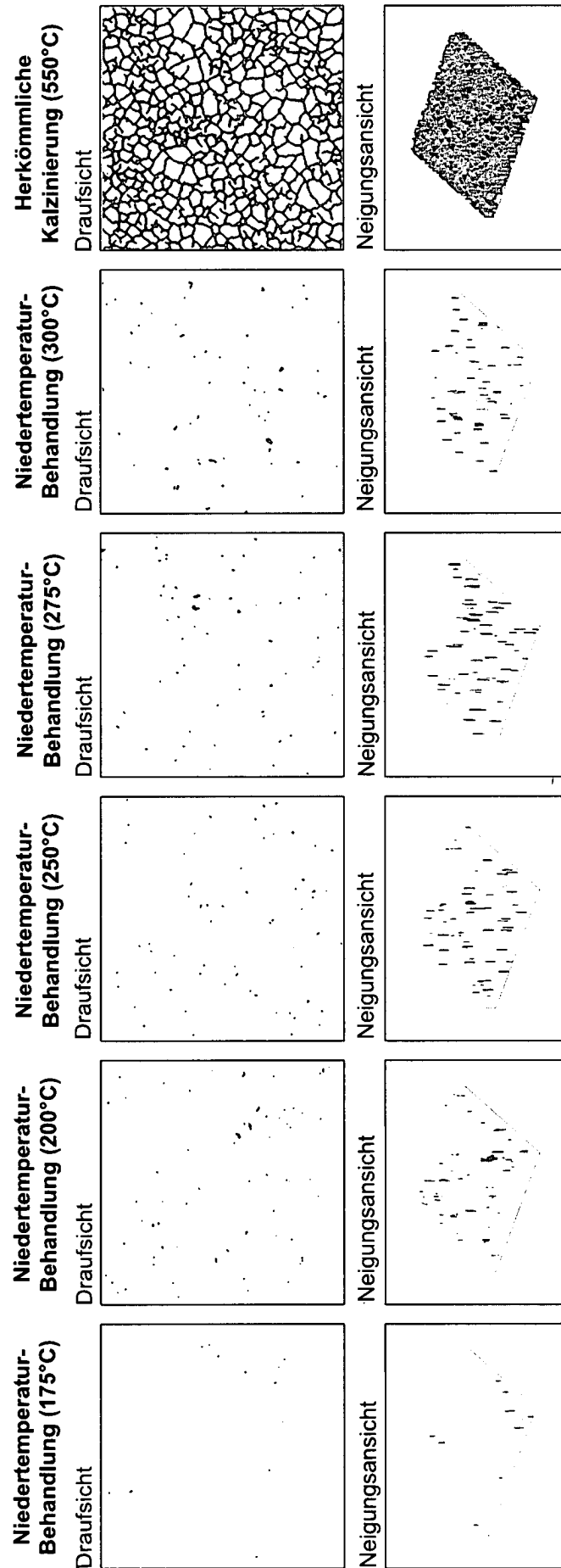


FIG. 3

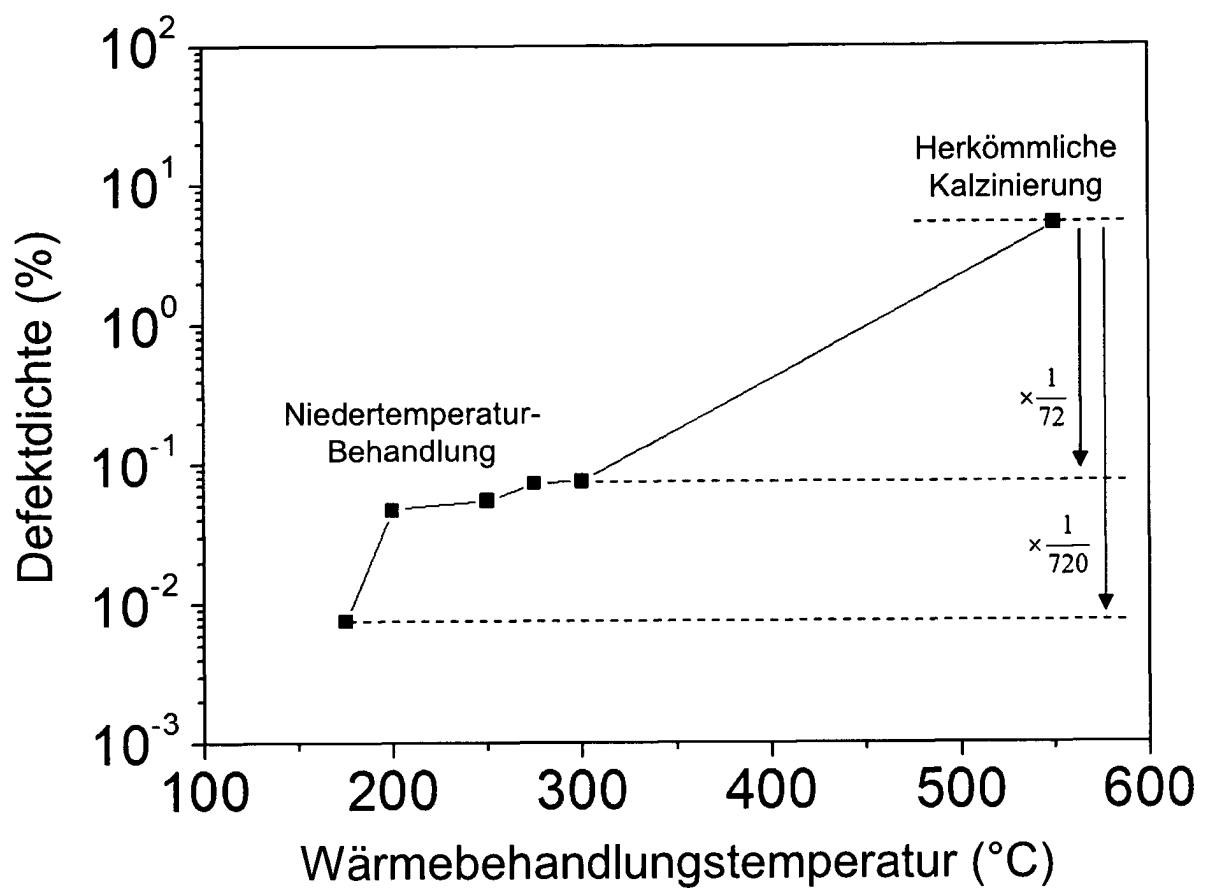


FIG. 4

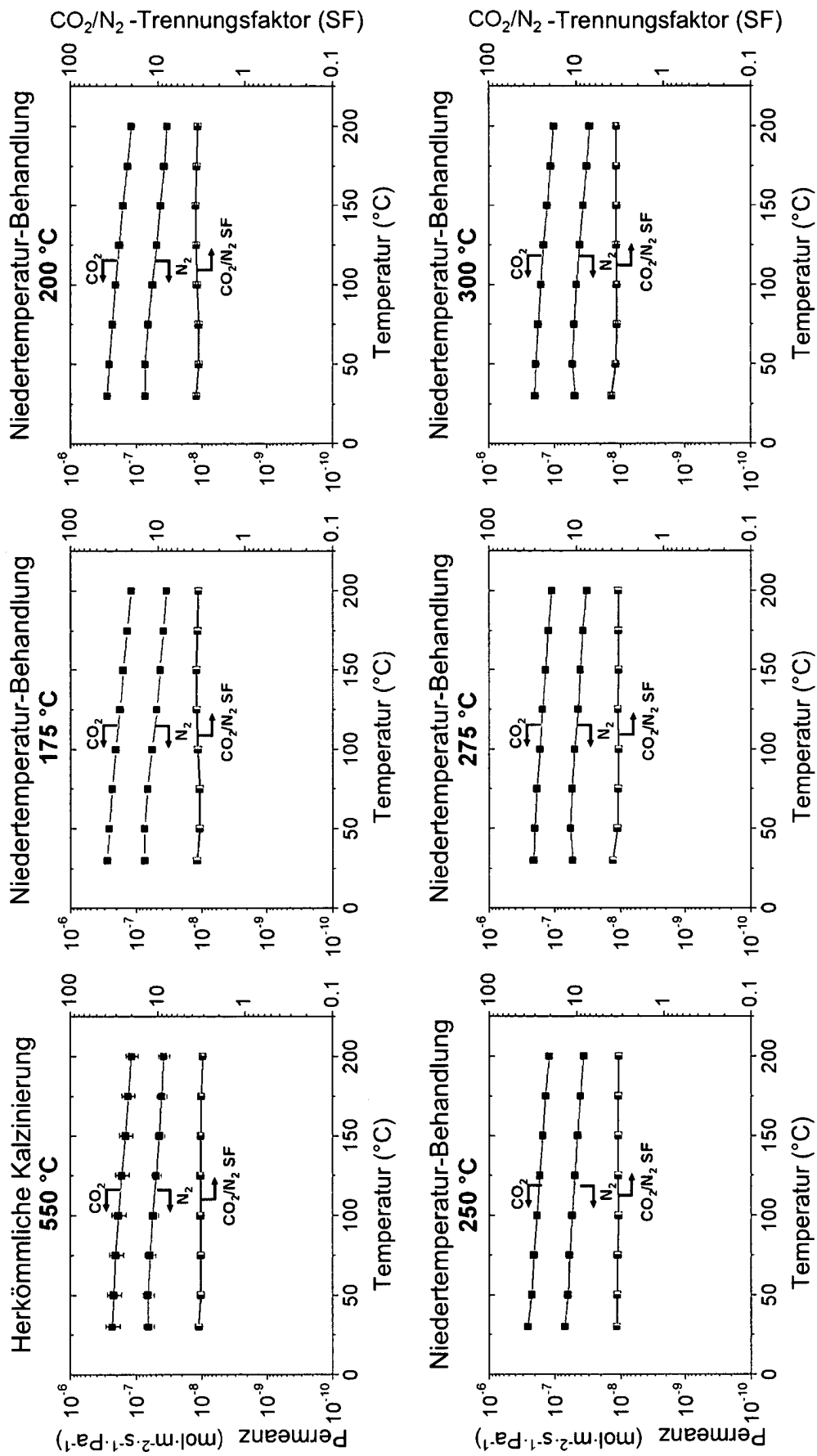


FIG. 5

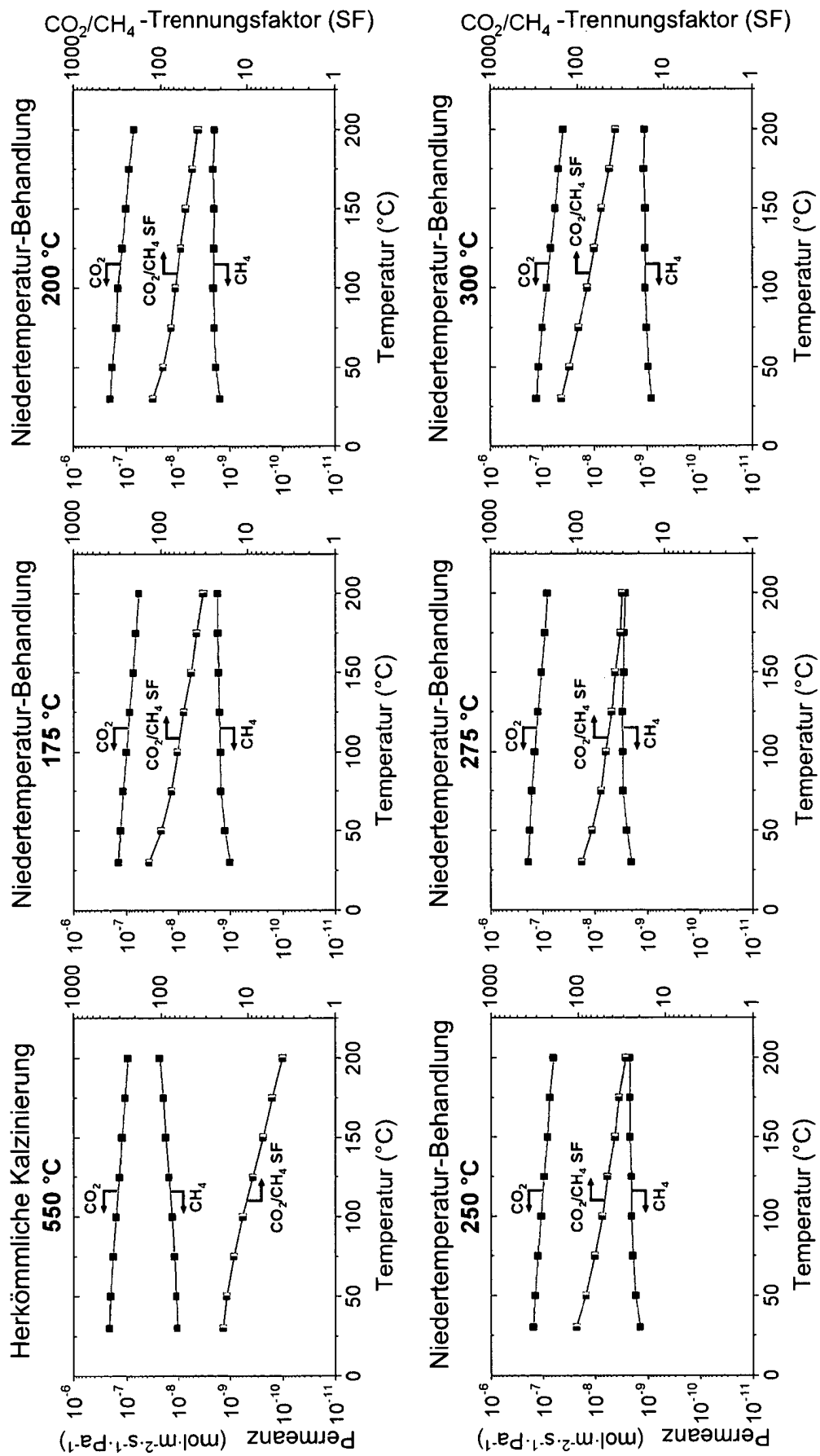


FIG. 6

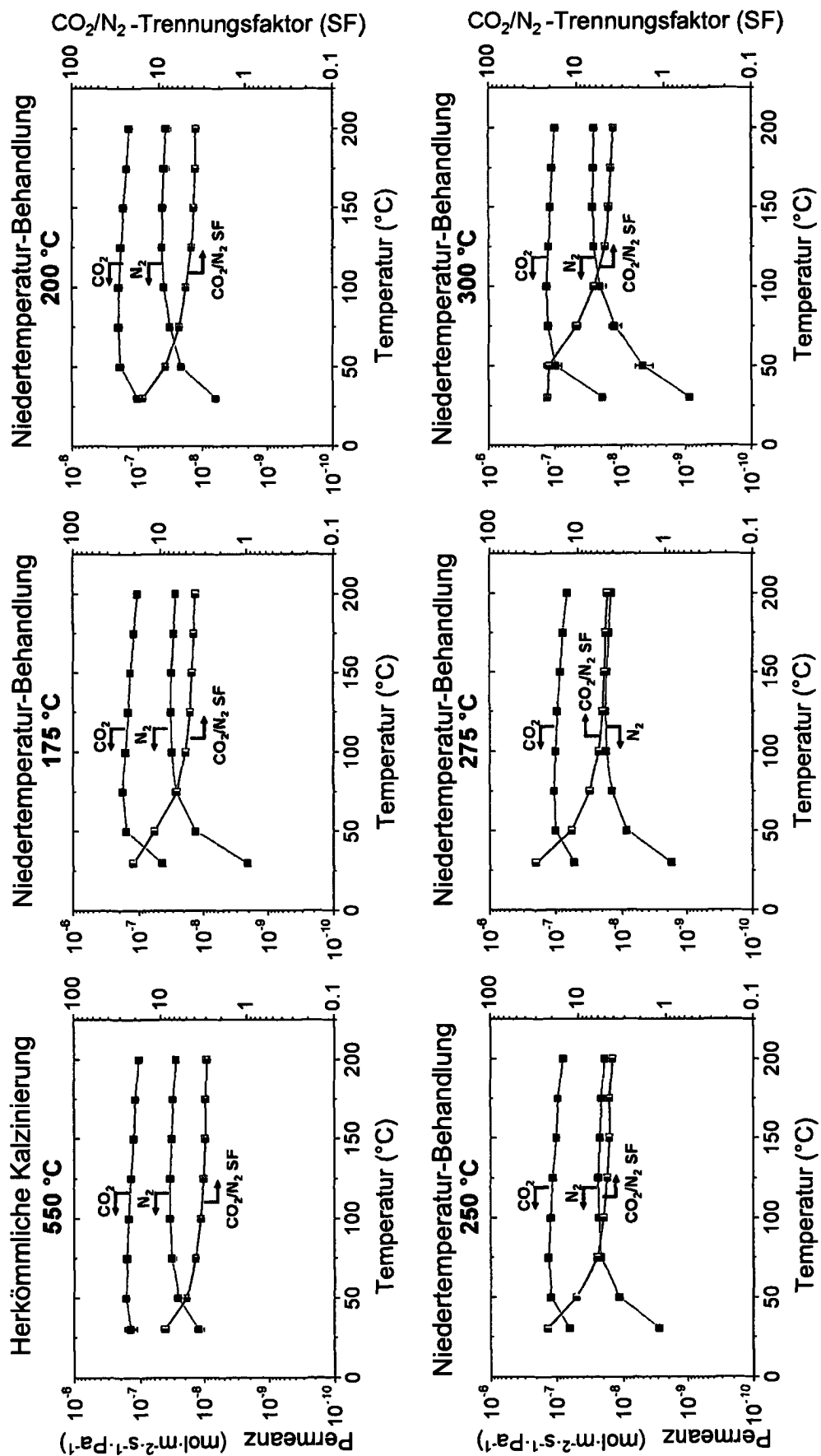


FIG. 7

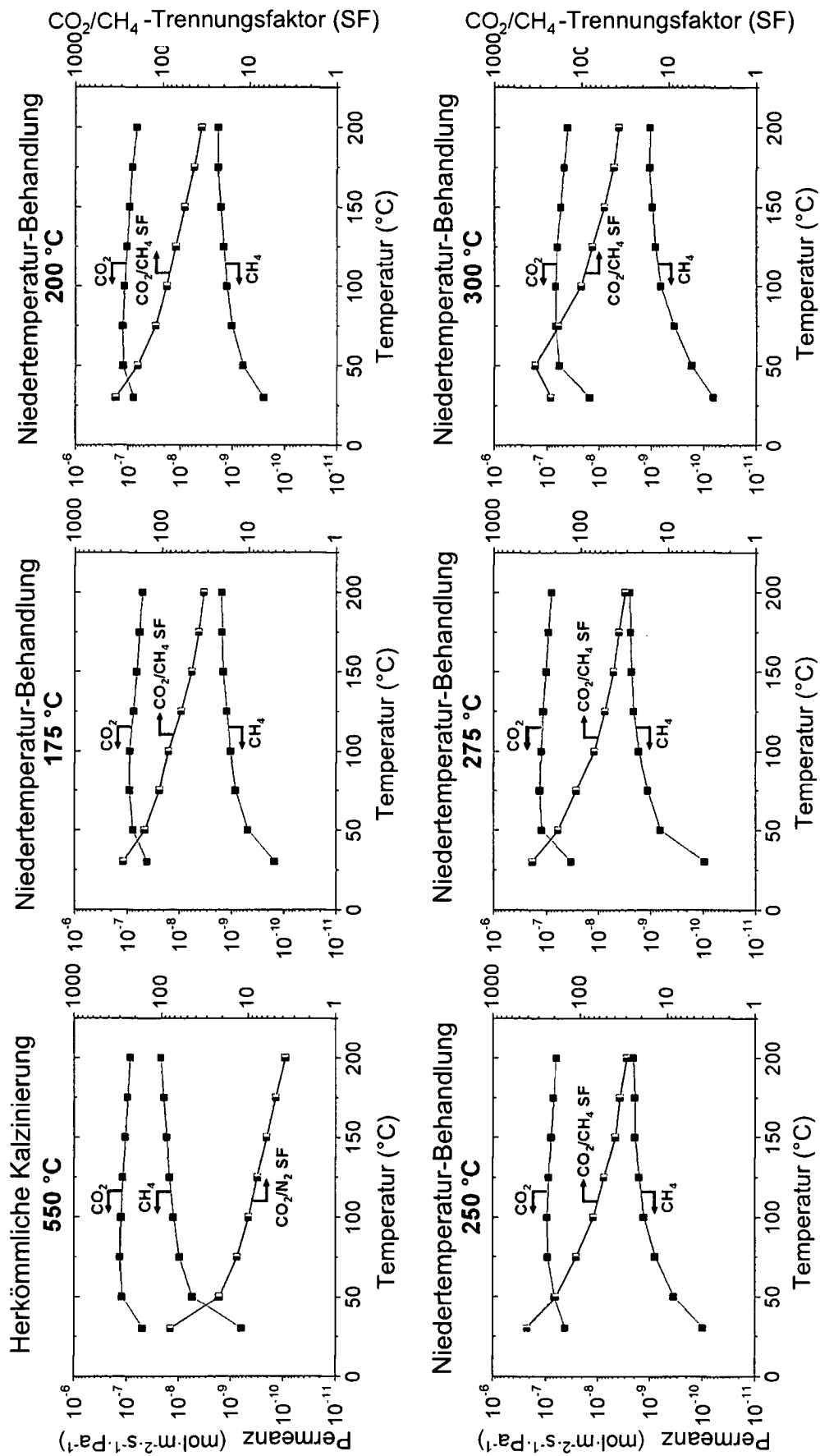


FIG. 8

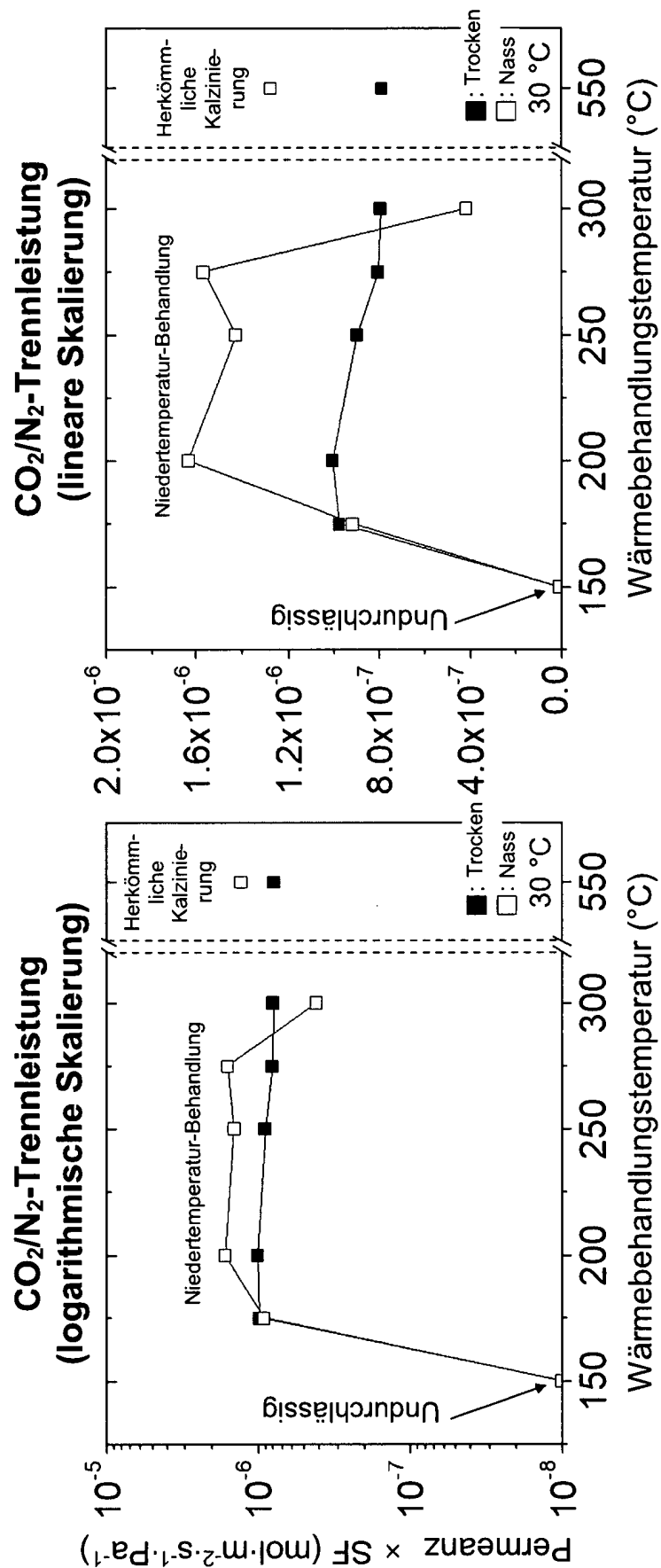


FIG. 9

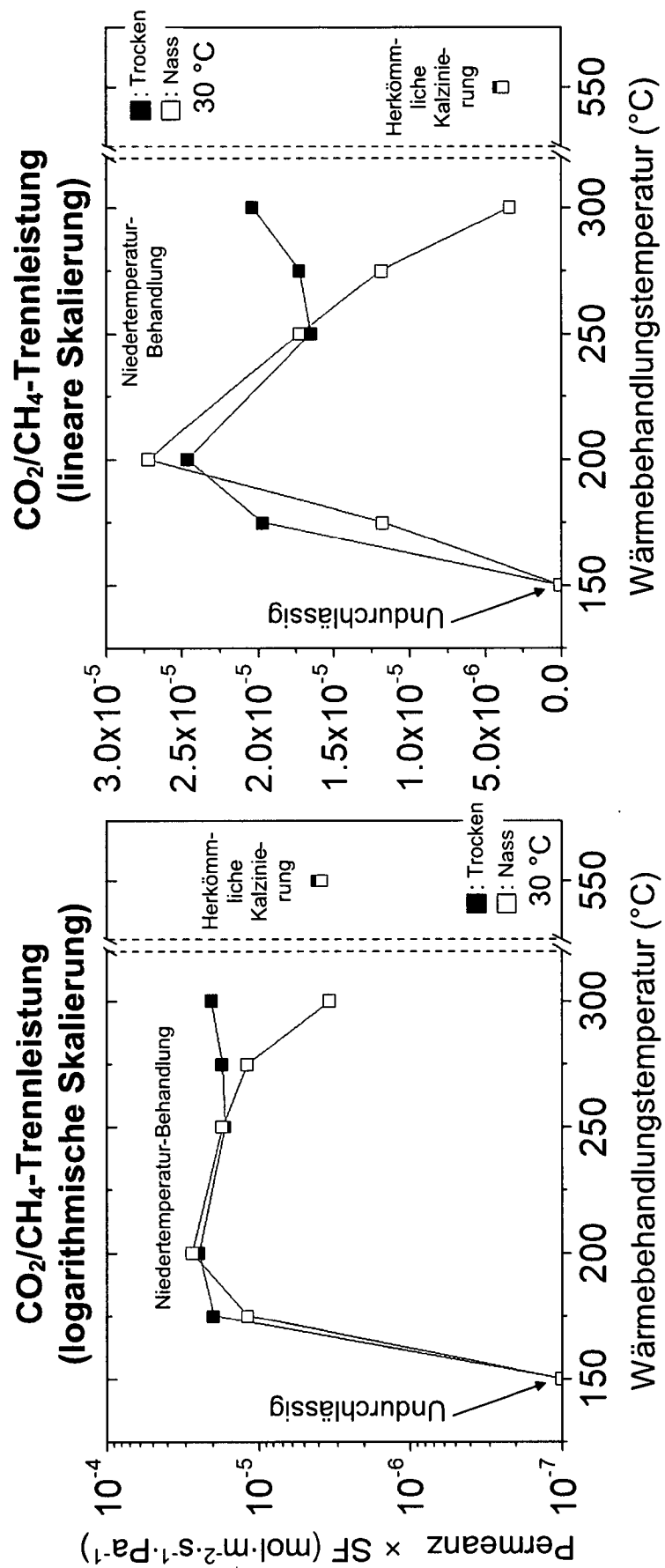


FIG. 10

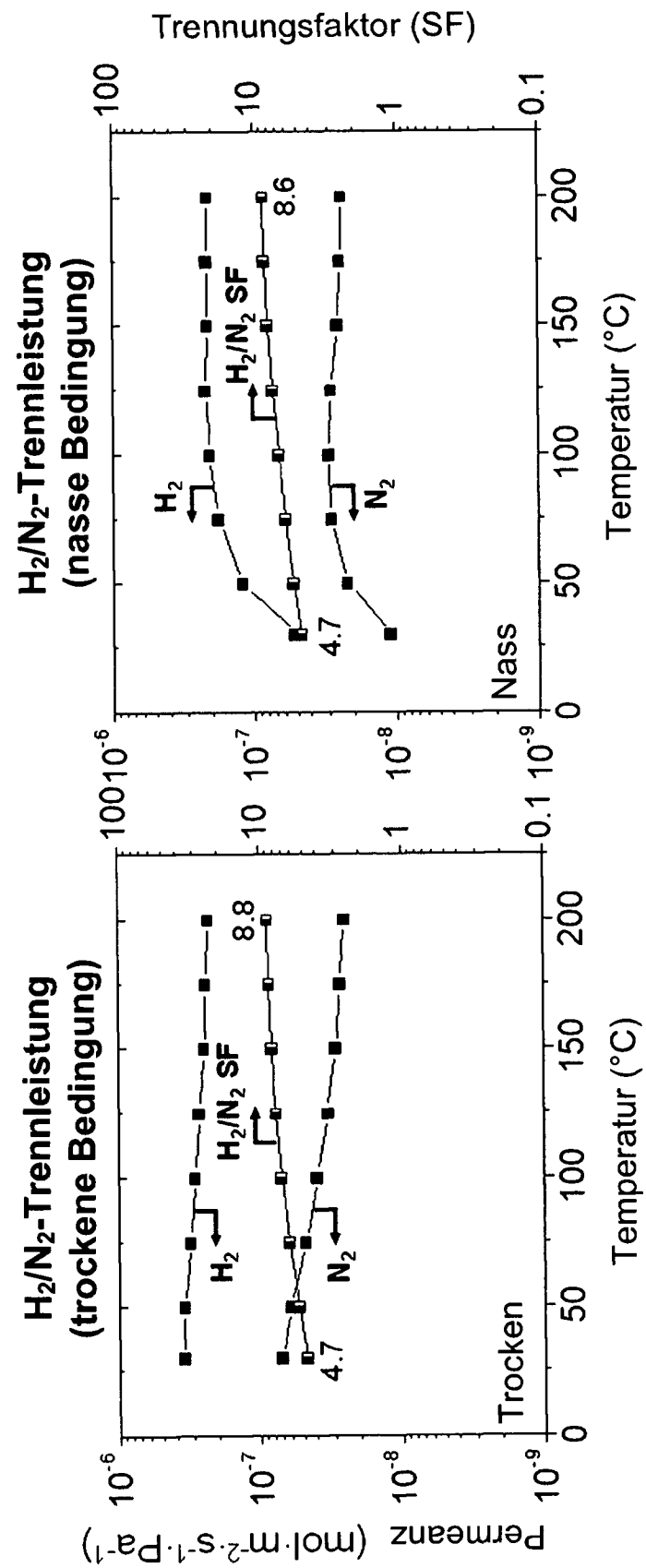


FIG. 11

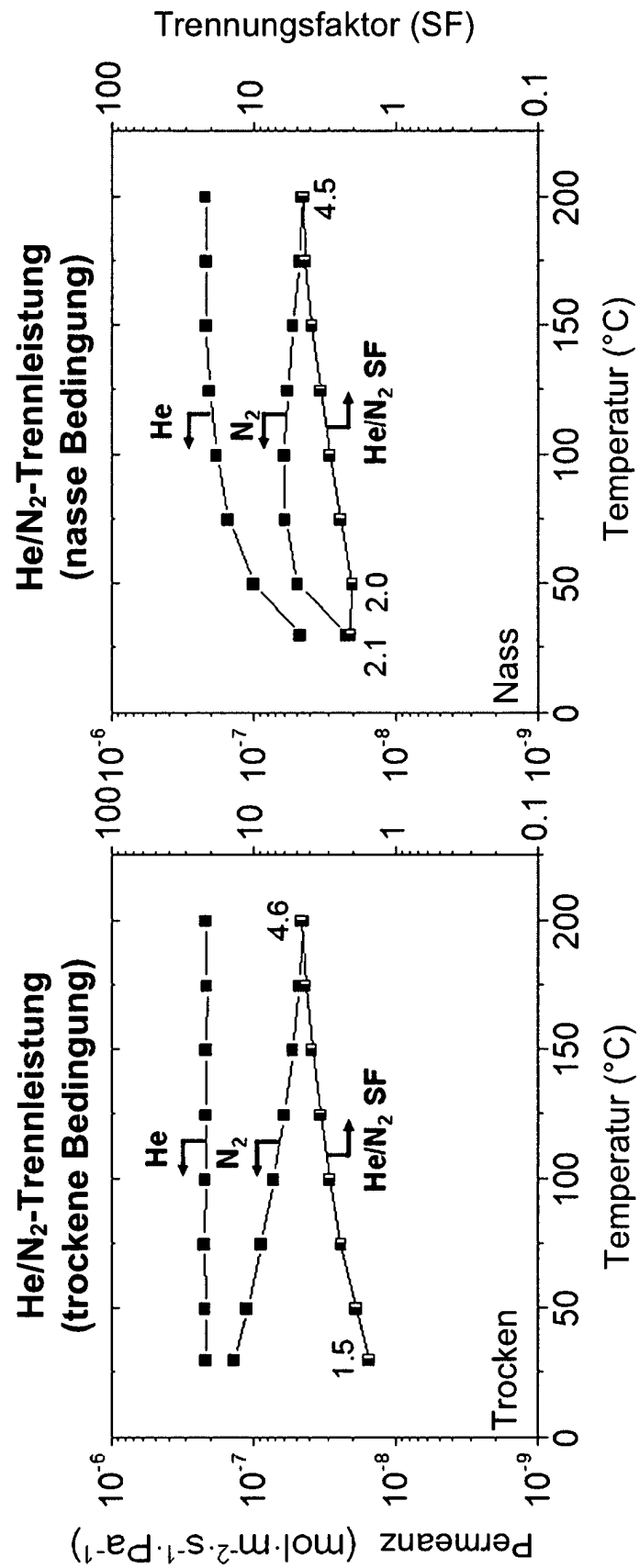


FIG. 12

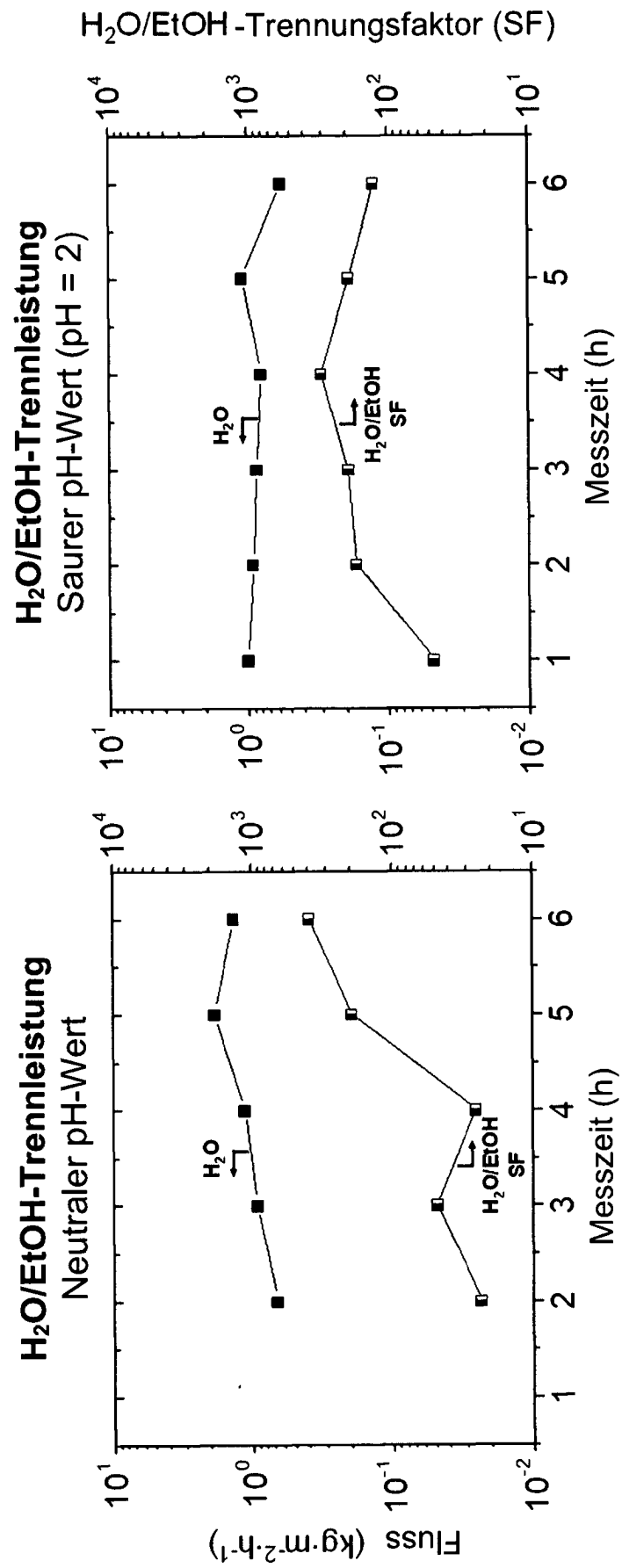


FIG. 13

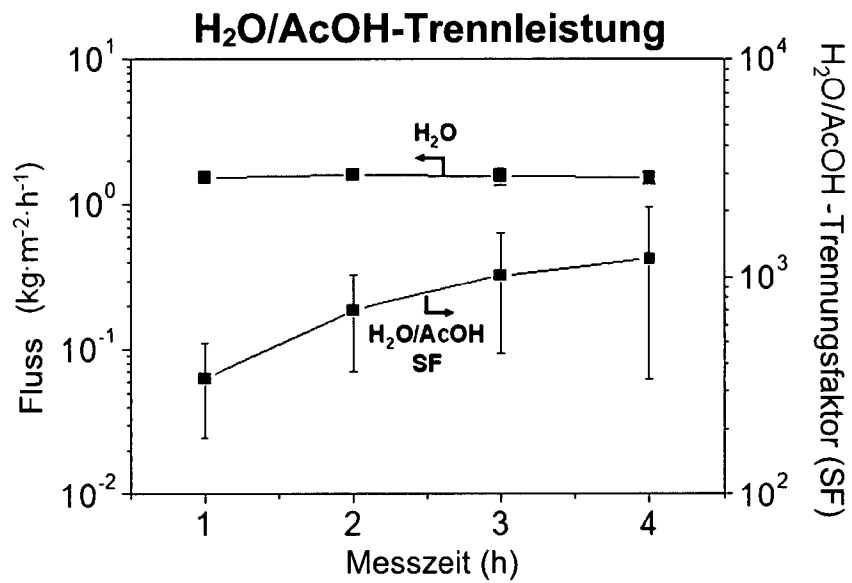


FIG. 14

