

①9



Octrooiraad
Nederland

①1 Publikatienummer: **9101148**

①2 **A TERINZAGELEGGING**

②1 Aanvraagnummer: **9101148**

⑤1 Int.Cl.⁵:
B01D 69/12, B01J 35/04

②2 Indieningsdatum: **01.07.91**

④3 Ter inzage gelegd:
01.02.93 I.E. 93/03

⑦1 Aanvrager(s):
Technische Universiteit Delft te Delft

⑦2 Uitvinder(s):
**Eduard Rudolf Geus te Bilthoven. Marcel
Johannes den Exter te Utrecht. Herman van
Bekkum te Vlaardingen**

⑦4 Gemachtigde:
**Ir. Th.A.H.J. Smulders c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 97
2587 BN 's-Gravenhage**

⑤4 **Moleculaire-zeefkristallen bevattend anorganisch composietmembraan**

⑤7 De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een moleculaire-zeefkristallen bevattend anorganisch composietmembraan omvattende een poreuze drager, meer in het bijzonder een drager die in membraanmodule vorm gebracht is, waarop zich moleculaire-zeefkristallen bevinden die verkregen zijn door omzetting van een op het oppervlak van de drager aangebrachte precursor van genoemde kristallen.

Titel: Moleculaire-zeefkristallen bevattend anorganisch
composietmembraan.

De uitvinding heeft betrekking op een anorganisch
composietmembraan dat moleculaire-zeefkristallen bevat, alsmede
op werkwijzen ter vervaardiging van een dergelijk membraan. Voor
scheiding op moleculair niveau, zoals gasseparatie, damppermeatie
5 en pervaporatie worden tot nu toe op industriële schaal in
hoofdzaak membranen op basis van organische polymeren
voorgesteld. Een grote verscheidenheid aan macromoleculaire
(vrijwel uitsluitend organische) materialen blijkt toepasbaar om
als membraanmateriaal te dienen. Redelijke scheidingsfactoren
10 kunnen worden gehaald, terwijl de doorzet door dergelijke
membranen voldoende groot is.

Een nadeel van deze polymeermembranen is echter de
relatief geringe levensduur. Ten gevolge van de gevoeligheid van
de materialen voor oplosmiddelen (zwellings) en de geringe
15 stabiliteit bij hoge temperatuur is het toepassingsgebied
beperkt. Bovendien is regeneratie door oxydatieve verwijdering
van verontreinigingen niet mogelijk.

Ook zijn zogenaamde keramische, in hoofdzaak uit
anorganische materialen samengestelde, membranen bekend, welke
20 ten opzichte van polymeermembranen het voordeel bezitten dat zij
bestand zijn tegen hoge temperaturen, waardoor regeneratie
mogelijk is, en bovendien relatief inert zijn. Bij de
vervaardiging van dergelijke membranen wordt gewoonlijk uitgegaan
van meerlaagssystemen, waarbij een relatief dikke macroporeuze

- laag als ondersteuning dient voor een, ten opzichte van de ondersteunende laag, veel dunnere microporeuze toplaag die de scheidende eigenschappen bezit. De vervaardiging van dergelijke membranen, waarbij voor het aanbrengen van de scheidende laag de zogenaamde sol-gel- of dip-coatingstechnieken met succes kunnen worden toegepast, wordt onder meer beschreven in de navolgende publicaties: A. Larbot, A. Julbe, C. Guizard, L. Cot, J. Membr.Sci., 93, (1989), 289-303; A. Larbot, J.P. Fabre, C. Guizard, L. Cot, J.Am.Ceram.Soc., 72, (1989), 257-261; W.A. Zeltner, M.A. Anderson, "Chemical Control over Ceramic Membrane Processing: Promises, Problems and Prospects", in: Proc. 1st Int.Conf.Inorg. Membr., (eds. J. Charpin, L. Cot), Montpellier, France, July 3-6, 1989, 213-223; A. Leenaars, Preparation, Structure and Separation Characteristics of Ceramic Alumina Membranes, PhD thesis, University of Twente, Netherlands, (1984); H.M. van Veen, R.A. Terpstra, J.P.B.M. Tol, H.J. Veringa, "Three-Layer Ceramic Alumina Membrane for High Temperature Gas Separation Applications", in: Proc. 1st Int.Conf.Inorg.Membr., (eds. J. Charpin, L. Cot), Montpellier, France July 3-6, (1989), 329-335.

Een nadeel van dergelijke keramische membranen is, dat de scheidingsefficiëntie gering is. In de meeste, tot nu toe ontwikkelde keramische membranen vindt scheiding plaats op basis van Knudsen-diffusie. In dat geval is de transportsnelheid omgekeerd evenredig met de vierkantswortel van het moleculair gewicht. De selectiviteit van het scheidingsproces is alleen dan voldoende, indien moleculen met sterk uiteenlopende moleculaire gewichten van elkaar moeten worden gescheiden.

Verbeterde inzichten hebben scheidingsprocessen op basis van keramische membranen opgeleverd, waarbij andere stoftransportmechanismen dan Knudsendiffusie optreden, zoals oppervlakediffusie of capillaire condensatie: R.J.R. Uhlhorn, "Ceramic Membranes for Gas Separation; Synthesis and Transport Properties", PhD thesis, University of Twente, Netherlands,

(1990). In het geval van oppervlaktediffusie wordt gebruik gemaakt van verschillen in chemische en/of fysische eigenschappen van de te scheiden moleculen. Het oppervlak van het scheidende (of aktieve) gedeelte van het membraan wordt zodanig
5 gemodificeerd, dat het ene type molecuul veel sneller getransporteerd wordt dan het andere, als gevolg van een verschil in oppervlaktediffusie. Het inzicht in het mechanisme van de oppervlaktediffusie is echter nog gebrekkig, zodat het inspelen op verschillen in chemische en/of fysische eigenschappen lastig
10 is.

Bij capillaire condensatie en multilaagsdiffusie wordt gebruik gemaakt van de vorming van een vloeistoffase in het scheidende gedeelte van het membraan. Ook hier kan het voordelig zijn het oppervlak van het membraan te modificeren. Hoewel de
15 scheidingsefficiëntie hoog kan zijn, is men bij de uitvoering van het scheidingsproces sterk gebonden aan specifieke waarden van procesparameters als temperatuur en druk als gevolg van de dampspanning van de condenserende stof.

Een ander bezwaar van de bekende keramische membranen is
20 de slecht te controleren poriegroottedistributie. Doordat de poriën van de aktieve laag niet uniform qua grootte en vorm zijn is het niet mogelijk een dergelijk membraan als moleculaire zeef te laten functioneren. Daarnaast blijkt het bijzonder moeilijk om een microporeuze laag te bereiden die onder procesomstandigheden
25 stabiel is.

De toepassing van kristallijne microporeuze materialen biedt in beginsel de mogelijkheid om op moleculair niveau de poriegroottedistributie exact in te stellen. Er is een grote verscheidenheid aan dergelijke materialen, waarbij vooral de
30 zeolieten (microporeuze aluminosilicaten) industrieel veel toegepast worden. Zeolieten worden thans gebruikt als adsorbens, ionenwisselaar en als katalysator. Door de moleculaire-zeefeigenschappen kunnen processen met een hoge selectiviteit uitgevoerd worden. De moleculaire zeefeigenschappen worden echter

pas optimaal benut, indien deze materialen in een membraanconfiguratie worden aangebracht.

Bij de ontwikkeling en toepassing van dergelijke membranen is het van wezenlijk belang, dat informatie beschikbaar is over
5 het massa-transport door de zeolietkristallen (vgl. R.M. Barrer, J. Chem.Soc. Faraday Trans., 86 (7), (1990), 1123-1130. Door Hayhurst en Paravar (A.R. Paravar, D.T. Hayhurst, "Direct Measurement of Diffusivity for Butane Across a Single Large Silicalite Crystal", 6th Int. Zeol.Conf., (Eds. D. Olson, A.
10 Bisio), Reno, USA, July 10-15, (1983), 217-224; D.T. Hayhurst, A.R. Paravar, Zeolites 8, (1988), 27-29) werd onderzoek verricht naar de diffusie van alkanen onder toepassing van een zeolietmembraanconfiguratie. Daarbij werd gebruik gemaakt van een tweeling-silicalietkristal in een organische matrix en een lage
15 voedingsgasdruk.

Door Wernick en Osterhuber werd onderzoek verricht naar de permeatie door een faujasiettype (NaX) éénkristal, onder toepassing van een aanzienlijk hogere voedingsgasdruk. (D.L. Wernick, E.J. Osterhuber, "Diffusional Transition in Zeolite NaX:
20 1. Single Crystal Gas Permeation Studies", 6th Int.Zeol.Conf., (Eds. D. Olson, A. Bisio), Reno, USA, July 10-15, (1983), 122-130; D.L. Wernick, E.J. Osterhuber, J.Membr. Sci. 22, (1985), 137-146).

Verder zijn er verschillende keramische membranen bekend
25 bij de vervaardiging waarvan men gebruik maakt van moleculaire-zeefkristallen. Verschillende werkwijzen zijn voorgesteld om moleculaire-zeefkristallen in een macroporeuze drager op te nemen, die hetzij in eerste instantie hydrothermaal zijn gesynthetiseerd, hetzij in situ in of op de drager worden
30 gekristalliseerd. Daarnaast heeft men ook membranen bereid waarbij op een macroporeuze keramische drager een uiterst dunne laag van moleculaire-zeefkristallen in een keramische matrix gedispergeerd zijn. Dit laatste is ook uitgevoerd zonder gebruik te maken van een macroporeuze drager. (Vgl. de Europese

octrooiaanvragen 0 180 200; 0 135 069 en 0 265 018; de Amerikaanse octrooischriften 4.699.892 en 4.800.187; het Canadese octrooischrift 1.235.684 en de Japanse octrooischriften 63291809 en 60129119).

5 Bij de hierboven vermelde membraanvervaardigingen wordt uitgegaan van zeer kleine afmetingen van de moleculaire-zeefkristallen. Bovendien kan de vervaardiging lastig zijn. Stoftransport door microporiën verloopt traag en is omgekeerd evenredig met de dikte van het membraan. In het algemeen worden
10 dan ook actieve lagen van enkele micrometers of minder gebruikt. De moleculaire-zeefkristallen worden in veel gevallen meer dan een orde kleiner dan de dikte van de actieve laag gekozen.

Een groot nadeel van het gebruik van zeer kleine kristallen is dat de optimale configuratie van moleculaire-
15 zeefkristallen in het membraan vrijwel onmogelijk kan worden gerealiseerd. De oorzaak hiervan ligt in de slechte hanteerbaarheid van dergelijke kleine deeltjes. Passage door de scheidende top laag vereist dat de poriën van de kristallen in de richting van het stoftransport door het membraan goed op elkaar
20 aansluiten. De mogelijkheid bestaat dat dit lang niet altijd het geval is, waardoor grote delen van het membraanoppervlak niet permeabel zijn. Bovendien zal stoftransport langs de moleculaire-zeefkristallen in de praktijk niet volledig uit te sluiten zijn, hetgeen een sterke vermindering van de selectiviteit
25 teweegbrengt.

Volgens de uitvinding wordt een membraan met moleculaire-zeefeigenschappen voorgesteld, waarbij bovengenoemde nadelen niet optreden. Het membraan volgens de uitvinding omvat een poreuze drager waarop zich moleculaire-zeefkristallen bevinden die
30 verkregen zijn door omzetting van een op het oppervlak van de drager aangebrachte precursor van genoemde kristallen.

De in situ groei van kristallijne, microporeuze materialen op macroporeuze dragers blijkt gestuurd te kunnen worden in een selectieve groei op de buitenzijde van de macroporeuze drager. De

kristallisatie wordt echter nog beter beheerst, indien gebruik wordt gemaakt van een uiterst dunne poreuze toplaag met in het algemeen kleinere poriën dan de macroporeuze drager.

Een belangrijk voordeel van de onderhavige uitvinding is dat
5 in eerste instantie een membraanmodule uit poreuze oxidische materialen vormgegeven wordt, terwijl daarna in situ kristallijne, microporeuze materialen via hydrothermale behandeling selectief gegroeid worden op het buitenoppervlak van de poreuze drager. Aangezien een membraanmodule bestaande uit een
10 macroporeuze oxidische fase met de huidige stand der techbiek zelfs in complexe vormen geproduceerd kan worden, levert dit een significante vereenvoudiging van de productie op.

Gebleken is dat er met veel voordeel gebruik kan worden gemaakt van een tweelaags poreuze drager, omdat hiermee de
15 selectieve groei van microporeus materiaal veel beter gestuurd kan worden. Hierbij kan direct gebruik worden gemaakt van microfiltratiemembranen, bijvoorbeeld tweelaags α -aluminadragers.

Bovendien is het mogelijk om op een macroporeuze drager een dunne film van fijner poreus materiaal af te zetten, waarmee de
20 kristallisatie van het microporeuze materiaal gestuurd kan worden. De kristallisatie van een bepaalde zeoliet wordt dan beïnvloed door middel van het aanbrengen van een dunne toplaag van bepaalde chemische samenstelling. In dat geval wordt bij voorkeur uitgegaan van een éénlaagsdrager die inert is,
25 bijvoorbeeld zircoon- of titaandioxide (slecht oplosbaar in basisch milieu).

Zo kan bijvoorbeeld een dunne film van kaolien worden gedeponeerd vanuit verdunde suspensie. Het feit dat dergelijke poreuze substraten reeds in een membraanconfiguratie vormgegeven
30 zijn, is hierbij een groot voordeel. Via een slibcastingsproces is een keur van materialen vanuit suspensie op één zijde van de macroporeuze drager te deponeren via een filtratieproces. In de literatuur (D.W. Breck: Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use, Wiley-Interscience, New York, (1974)) is veel

9101148

gepubliceerd over de toepassing van kaolien en metakaolien, een Röntgen-amorfe fase die bij 500-600°C gevormd wordt uit kaolien. Verscheidene zeolieten blijken vanuit dit materiaal gevormd te kunnen worden, door aanpassing van de synthese-oplossing. Enkele voorbeelden zijn:

- 1) Analciem: Kaolien en natriumsilicaat; 200-220°C;
- 2) A: Metakaolien en natronloog; 80-85°C: 35 dagen;
- 3) X: Metakaolien, natriumsilicaat en natronloog; 100°C: 1 dag;
- 4) Y: meatakaolien, natriumsilicaat, natronloog en natriumchloride; 100°C: 1 dag;
- 5) S: gecalcineerde, zuurgeëtste metakaolien en natriumaluminaat; 100°C: 1-14 dagen.

ZSM-5/silicaliet, een veel toegepaste zeoliet blijkt op enigszins afwijkende wijze vanuit een dichte silicagel als een continue film op de buitenzijde van een macroporeuze drager gegroeid te kunnen worden. Hierbij wordt overigens verwezen naar een artikel van J.C. Jansen, C.A.M. Engelen en H. van Bekkum in "Zeolite Synthesis", ACS Symp.Ser. 398, M.L. Occelli, H.E. Robson (Eds), ACS, Washington, DC, (1989), 257-273. In de voorbeelden 1-3 wordt aangegeven welke stadia er in het geval van in situ groei op een poreuze drager gepasseerd worden.

Analoge werkwijzen zijn echter ook mogelijk op veel fijner poreuze dragers, bijvoorbeeld poreuze alumina, gevormd via de successievelijke precipitatie van aluminiumhydroxide en dehydratatie bij hoge temperatuur (D.S. MacIver, H.H. Tobin, R.T. Barth, J.Catal 2, (1963), 485). Via electrochemische weg (anodische oxidatie van aluminiumfolie) kunnen ultradunne aluminiumoxidefolies (30-60 nm dikte) bereid worden met poriën van 1,5-20 nm diameter ("Design of Pores in Alumina", Y.F. Chu, E. Ruckenstein, J.Catal. 41, (1976), 384-396). Op dergelijke vlakke poreuze onderlagen zijn uiterst dunne kristallijne microporeuze films op overigens gelijke wijze aan te brengen, waarbij slechts zeer geringe stoftransportweerstand optreden.

Over het algemeen zal een dunne, poreuze laag met veel kleinere poriën dan de ondersteunende macroporeuze laag zich slechts aan één zijde van de drager, bijvoorbeeld de voedingszijde, bevinden. Selectieve kristallisatie op deze dunne poreuze laag kan nog beter gestuurd worden door gebruik te maken 5 de membraanconfiguratie van het gehele dragersysteem. De synthese-oplossing wordt in de gehele module aangebracht, waarna tot de vereiste temperatuur voor de kristallisatie verwarmd wordt. Vervolgens wordt via een drukopbouw aan in het onderhavige 10 voorbeeld de permeaatzijde de synthesevloeistof uit de voedingssectie van de module geperst. Doordat de bevochtiging van de poriën in de zogenaamde microfiltratielaag door het synthesesemengsel als gevolg van de capillaire krachten veel beter is dan in de veel grotere macroporiën van de poreuze steunlaag, 15 zal uitsluitend in de microfiltratielaag kristallisatie plaats kunnen vinden. Hierbij dient te worden opgemerkt dat bij zeoliet-synthesen vrijwel altijd onder verhoogde drukken wordt gewerkt (autogene druk), zodat dit in het onderhavige geval geen probleem is. In het optimale geval zou worden uitgegaan van een 20 mesoporeuze film die in een membraanconfiguratie vormgegeven is, bijvoorbeeld door de folie op te rollen als een spiraal. De ruimte tussen de afzonderlijke wikkels kan in dat geval als een macroporeus systeem beschouwd worden. De synthese-oplossing kan ook in dit geval slechts aan één membraanzijde tot kristallisatie 25 leiden op de mesoporeuze drager.

Bij de in situ groei van kristallijne microporeuze materialen voor de productie van moleculaire-zeefmembranen kan met zeer veel voordeel gebruik worden gemaakt van het feit dat de kristallisatie op de poreuze drager plaatsvindt. Dit betekent dat 30 de poreuze drager (bijvoorbeeld een cilinder met parallel lopende buizen) vooraf vorm kan worden gegeven. Vervolgens wordt via hydrothermale behandeling van de drager een dunne zeolietfilm op het oppervlak van de poreuze drager gevormd.

Er is een grote verscheidenheid aan moleculaire zeven in de natuur bekend, terwijl intensief onderzoek heeft geleid tot een nog veel groter aantal synthetische moleculaire zeven. Elk type heeft een specifieke poriestructuur, terwijl vaak ook de chemische samenstelling tot op zekere hoogte vastligt. De morfologie kan per moleculaire zeef verschillen, hoewel deze over het algemeen wel te beïnvloeden is. Tenslotte is ook de deeltjesgrootte per moleculaire zeef tot een zekere maximale grootte instelbaar.

10 In de membranen volgens de uitvinding zijn de morfologie, de deeltjesgrootte en de poriestructuur van de moleculaire-zeefkristallen belangrijke parameters. Moleculaire zeven kunnen een één-, twee-, of driedimensionale poriestructuur bezitten. In het geval van een driedimensionale poriestructuur, waarbij de
15 poriën in alle drie de hoofdrichtingen gelijk zijn (bijvoorbeeld zeoliet A, X en Y) is de deeltjesgrootte belangrijk. Aangezien de kristallen met een regelmatige morfologie (cubisch; zeoliet A, of octaëdrisch; zeoliet X en Y) uitkristalliseren is oriëntatie op de drager van ondergeschikt belang. Om dergelijke kristallen goed
20 in een membraanconfiguratie onder te brengen bedraagt de kristalafmeting bij voorkeur minimaal 10 μm .

Als de poriën van een type moleculaire zeef echter slechts door twee of zelfs maar één hoofdrichting lopen (bijvoorbeeld $\text{AlPO}_4\text{-5}$, VPI-5, mordeniet en Nu-10), moeten de kristallen zodanig
25 op de drager georiënteerd zijn dat in belangrijke mate de poriën van de kristallen een ingesloten hoek van betekenis met het dragervlak vormen. Indien een dergelijk type moleculaire zeef wordt ondergebracht in de membraanconfiguratie volgens de uitvinding is de kristalmorfologie van groot belang. Het is in
30 veel gevallen echter goed mogelijk om de kristallisatie zodanig te beïnvloeden dat de moleculaire zeef in een platte vorm uitkristalliseert, waarbij de poriën juist in de richting met de minimale afmeting liggen. Moleculaire zeven met een dergelijke morfologie worden bij voorkeur toegepast, omdat dan per kristal

een relatief groot oppervlak wordt bedekt. Bovendien wordt op die wijze de dikte van de aktieve laag zo gering mogelijk gemaakt.

Voor dergelijke typen moleculaire zeven is de dikte van de kristallen bij voorkeur niet kleiner dan 2 μm . De breedte en
5 lengte van de kristallen is bij voorkeur minimaal 10 μm , opdat oriëntatie op de drager in de gewenste richting goed te realiseren is. Hoewel de voorkeur uitgaat naar plaat- of tegelvormige kristallen is dit niet een noodzakelijke voorwaarde.

Opgemerkt wordt dat de poriediameter gebaseerd is op een
10 cilindrisch poriemodel, waarbij de macroporiën in het algemeen een poriediameter van ten minste 0,5 μm bezitten.

In het membraan volgens de uitvinding kan derhalve in principe elk type moleculaire zeef worden toegepast. Het is te verwachten dat voor de meeste typen moleculaire zeven kristallen
15 met geschikte morfologie kunnen worden verkregen. Hiertoe kan bijvoorbeeld naar de volgende publicaties worden verwezen: J.F. Charnell, J. Crystal Growth 8, (1971), 291. In deze publicatie wordt de bereiding van grote kristallen van de moleculaire zeeftypen A en X beschreven, waarbij de kristallen van het A-type
20 kubisch en van het X-type octaëdrisch zijn.

De bereiding van een moleculaire zeef van het type $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (AFI; een poreus aluminiumfosfaat) is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.310.440, alsmede in de publicatie van S.T. Wilson et al. in J.Am.Chem.Soc. 104, (1982), 1146. De
25 bereiding van dit type moleculaire zeef wordt ook beschreven door S. Qiu et al. in Zeolites 9, (1989), 440-444, volgens welke ook zeer grote éénkristallen kunnen worden gevormd. Een nadeel van deze synthese is echter dat de poriën in de lengterichting van de kristallen liggen. De bereiding van een AlPO -type moleculaire
30 zeef met zeer wijde poriën (VPI-5) wordt beschreven door M.E. Davis et al. in Zeolites 8, (1988), 362.

Een apart voorbeeld is de zeoliet ZSM-5 (MFI). Aan dit type moleculaire zeef is bijzonder veel onderzoek verricht en er zijn verschillende morfologieën van dit type bekend. Hoewel bij

deze zeoliet sprake is van een driedimensionale poriestructuur, is slechts in twee hoofdrichtingen daadwerkelijk een porierichting aan te duiden: de zogenaamde rechte en sinusoidale kanalen. Er zijn verschillende publicaties waarin aanwijzingen worden gegeven dat het transport door de rechte en sinusoidale kanalen niet volledig identiek is (bijvoorbeeld E.R. Geus et al. in "Zeolites for the Nineties", Recent Research Report, Book of Abstracts of 8th Int.Conf. on Zeolites, Amsterdam, (1989), no. 135, 293-295).

10 De twee meest voorkomende morfologieën van ZSM-5 - de prismatische en kubus- of tegelmorfologie - zijn op verschillende wijzen te bereiden. Indien kristallen met de prismatische morfologie volgens de uitvinding in een membraanconfiguratie worden aangebracht, is er sprake van een willekeurige verdeling van rechte en sinusoidale kanalen. Bij toepassing van kubusvormige kristallen kan een membraan met hoofdzakelijk rechte kanalen geproduceerd worden, omdat er één duidelijke voorkeursoriëntatie is. Daarom kunnen met deze twee verschillende morfologieën van ZSM-5 type kristallen membranen met onderling
15 afwijkende eigenschappen worden bereid.

In het Amerikaanse octrooischrift 3.702.886 wordt de bereiding beschreven van een moleculaire zeef van het ZSM-5 type. De bereiding van een aluminiumarme variant van ZSM-5 (silicaliet) wordt beschreven door E.M. Flanigen et al. in Nature 271, (1978),
25 512. De bereiding van grote kubusvormige éénkristallen van ZSM-5 wordt beschreven door H. Lermer et al. in Zeolites 5, (1985), 131. Voor de zogenaamde Sand-synthese voor de bereiding van prismatische kristallen van ZSM-5 kan worden verwezen naar de publicatie van M. Ghamani et al. in Zeolites 3, (1983), 155-162.
30 De fluoride-synthese voor de bereiding van prismatische kristallen van ZSM-5 wordt beschreven door J.L. Guth et al. in: "New Developments in Zeolite Science and Technology", Y. Murakami, A. Iyima, J.W. Ward (Eds), Proc. 7th Int.Conf. on Zeolites, Tokyo, Japan, August 17-22, (1986), Kodansha, Tokyo en

Elsevier, Amsterdam, 121-128. Recentelijk is gevonden dat door toevoeging van andere elementen (bijvoorbeeld borium) kristallen van het type ZSM-5 kunnen worden gevormd met de tegelmorfologie (bijvoorbeeld J.C. Jansen et al. "Isomorphous Substitution of Si
5 by B, Al, Ga, and Be during Crystallization of Large Single Crystals of Zeolite. Part I. on the Maximum Boron Content of ZSM-5", in "Innovation in Zeolite Materials Science", P.J. Grobet et al. (Eds), Elsevier, Amsterdam, (1988), 133-141; J.C. Jansen et al. "Isomorphous Substitution of Si in Zeolite Single Crystals.
10 Part II. on the Boron Distribution and Coordination in [B]-ZSM-5", in "Zeolites: Facts, Figures, Future", P.A. Jacobs and R.A. van Santen (Eds), Elsevier, Amsterdam, (1989), 679-688). Naast het voordeel van één voorkeursoriëntatie is de deeltjesgrootteverdeling zeer smal, welke optimaal ingesteld kan
15 worden. De opbrengst van de synthese is hoog en een zuiver produkt wordt gevormd. Tenslotte kan via een zogenaamde post-synthese een zuiver siliciumdioxiderooster worden gevormd, hetgeen de gevoeligheid voor verstopping sterk reduceert.

Een voorbeeld van een moleculaire zeef, die in eerste
20 instantie overwegend naaldvormige kristallen opleverde, is mordeniet. Via aanpassing van de synthese blijkt het echter mogelijk de kristalgroei in de richting van de kanalen sterk te remmen, zodat kristallen met een geschikte vorm werden verkregen (vgl. P. Bodart et al. "Study of Mordenite Crystallization III:
25 Factors Governing Mordenite Synthesis", in "Structure and Reactivity of Modified Zeolites", P.A. Jacobs et al. (Eds), (1984), Elsevier, Amsterdam, 125-132).

In dit verband wordt opgemerkt, dat in het Duitse Offenlegungsschrift 38 27 049 de bereiding van zeolitische
30 membranen wordt beschreven, waarbij op een poreuze drager een geheel aaneengesloten laag, welke niet een monolaag is, van zeolietkristallen gevormd wordt. Volgens de beschreven werkwijze wordt deze laag verkregen door eerst het oppervlak van de drager kiemactief te maken, waarna de drager gedompeld wordt in een

oplossing, die de componenten voor de vorming van het zeolitisch materiaal bevat. De aldus aangebrachte laag wordt vervolgens tot kristallisatie gebracht. Deze handelingswijze moet verschillende malen worden uitgevoerd. Nog afgezien van het feit dat onder
5 toepassing van deze werkwijze slechts enkele typen (alleen zeoliet A wordt in een voorbeeld besproken) zeolietlagen kunnen worden aangebracht, is het lastig de kristallisatie zodanig gecontroleerd uit te voeren, dat een goed gedefinieerde kristalfilm aan het oppervlak wordt verkregen. Om die reden is
10 het welhaast onmogelijk stoftransport langs de kristallen volledig te voorkomen, hetgeen de scheidingsselectiviteit nadelig beïnvloedt. Bovendien moet voor moleculaire zeven met asymmetrische poriestructuur de kristallisatie zeer goed gecontroleerd worden, opdat de kristallen op de juiste wijze op
15 de drager georiënteerd worden.

De drager moet geschikt zijn om de moleculaire-zeefkristallen goed te oriënteren. Verschillende materialen zijn toepasbaar als grofporeuze, anorganische drager. Zo kan een metalen drager, uitgaande van sintermetaalpoeder worden
20 toegepast, maar ook oxydische (keramische) dragers. Verschillende typen dragers zijn commercieel verkrijgbaar. Als drager wordt de voorkeur aan een tweelaagssysteem gegeven. In dat geval levert het grofporeuze deel van de drager de noodzakelijke ondersteuning, terwijl op de relatief dunne toplaag de oriëntatie
25 van de moleculaire-zeefkristallen goed gerealiseerd kan worden.

Tussen de moleculaire-zeefkristallen op de drager kan een gasdichte, althans naar praktische toepassing voldoende gasdichte, keramische matrix zijn aangebracht, opdat uitsluitend via de microporiën van de moleculaire-zeefkristallen
30 stoftransport mogelijk is. Verder worden eisen gesteld aan de chemische en mechanische eigenschappen van dit matrix materiaal. Zo moet het materiaal onder procesomstandigheden inert zijn. Daarnaast moet het matrixmateriaal een juiste combinatie van eigenschappen hebben (elasticiteitsmodulus en thermische

expansiecoëfficiënt), zodat tijdens de procesvoering het membraan intact blijft.

Indien een niet volledig continue film wordt gevormd, of als in het geval van het genoemde voorbeeld van ZSM-5 scheuren in de film ontstaan bij het uitstoken van de templaatomoleculen, kan een gasdichte matrix selectief op de nog onbedekte delen van de onderlaag worden aangebracht. Selectieve depositie van matrixmateriaal is noodzakelijk om het effectieve oppervlak zo groot mogelijk te houden. Bovendien is het aanbrengen van matrixmateriaal lastig vanwege het feit dat de scheidende film zich in de module bevindt. Het blijkt echter mogelijk om met behulp van een zeer verdunde glazuursuspensie in water, of bijvoorbeeld een mengsel van water en glycerol selectief op de nog onbedekte oppervlakken van de drager glazuurpoeder als een filterkoek te deponeren. Hiertoe wordt gebruik gemaakt van het feit dat er sprake is van een membraanconfiguratie. Terwijl aan de ene zijde van het membraan (bijvoorbeeld de voedingszijde) een glazuursuspensie wordt aangebracht, wordt aan de andere zijde van het membraan (permeaatzijde) een vacuum gecreëerd. Op deze wijze wordt de suspenseervloeistof door de nog vrije ruimte op het oppervlak van de drager gezogen, terwijl de glazuurdeeltjes als een opeengepakte laag achterblijven op de drager. Vervolgens wordt de gehele module voorzichtig verwarmd tot smelttemperatuur van het glazuur, eventueel onder vacuum om de uitgassing van het glazuur te versnellen.

De uitvinding heeft ook betrekking op een werkwijze ter vervaardiging van een anorganisch composietmembraan met moleculaire-zeefeigenschappen. De werkwijze volgens de uitvinding omvat het hydrothermaal omzetten van een laag van een op het oppervlak van de drager aanwezige precursor van de moleculaire-zeef kristallen. Meer in het bijzonder omvat de werkwijze het uit een suspensie van de precursor in een geschikte vloeistof neerslaan van de precursor op het oppervlak van de drager. Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding wordt de

suspensie door de in een membraanmodule vormgegeven drager
gezogen of geperst, zodat de precursor op het oppervlak
achterblijft. Een andere uitvoeringsvorm omvat het met een
geschikte oplossing omzetten van een reeds aanwezige laag van
5 kaolien, metakaolien, natriumsilicaat, natriumaluminaat of
modificaties daarvan.

Bij de vervaardiging van de membranen volgens de
uitvinding is het in het algemeen voordelig om de precursor al
voor het omzetten in zekere mate aan de drager te hechten. Deze
10 hechting kan op verschillende wijzen tot stand worden gebracht.
Indien wordt uitgegaan van een monolaag van een precursor op een
anorganische drager kan via opzuiging van water of een colloïdale
suspensie van een oxyde door de drager en het vervolgens drogen
(eventueel bij verhoogde temperatuur) van het gehele systeem een
15 in veel gevallen voldoende hechting worden gerealiseerd.

Een andere voorkeurswerkwijze gaat uit van een commerciële
aluminadrager (grofporeus) die van een dunne kleilaag wordt
voorzien volgens één van de hierboven genoemde wijzen. De aldus
gemodificeerde drager wordt uitgestookt en een tweelaagsdrager
20 wordt verkregen, waarop de precursor uitstekend aangebracht kan
worden. Vervolgens wordt het gehele porievolume van de drager
gevuld met water, waarna een milde warmtebehandeling volgt.

Nadat de moleculaire-zeefkristallen op de drager zijn
gevormd is, wordt eventueel de gasdichte matrix op de drager
25 tussen de moleculaire-zeefkristallen aangebracht.

Volgens de uitvinding zijn verschillende, op zichzelf
bekende, technieken toepasbaar om bedoelde matrix aan te brengen.
Daarbij wordt onderscheid gemaakt tussen methoden waarmee
matrixmateriaal als een deken over zowel de drager als de
30 kristallen wordt aangebracht en methoden waarmee selectief tussen
de kristallen wordt gedeponereerd. Bij voorkeur worden
depositiemethoden toegepast waarmee een selectief aanbrengen van
matrixmateriaal tussen de kristallen wordt verkregen, omdat aldus

het verwijderen van een gedeelte van het matrixmateriaal op de kristallen niet nodig is.

Onder toepassing van algemeen bekende en ook in bovenstaande literatuur besproken sol-geltechnieken kan
5 reproduceerbaar een dunne laag van matrixmateriaal worden
gedeponeerd. Een groot voordeel van de sol-geltechniek is de
goede homogeniteit van het gedeponeerde materiaal. De
samenstelling van de gel wordt bepaald tijdens de bereiding van
10 de sol, waarbij de verschillende componenten eenvoudig op
moleculaire schaal kunnen worden gemengd. Zo kunnen solen van
mengoxyden eenvoudig worden bereid door de overeenkomstige
metaalalkoxyden te mengen met een oplosmiddel en water. Op
gelijke wijze kunnen colloïdale suspensies zeer homogeen bereid
worden. Om het sol de gewenste fysische eigenschappen te geven
15 kunnen binders worden toegevoegd. Daarnaast kunnen zogenaamde
DCCA's (Drying Controlling Chemical Agents) worden toegevoegd.
Hierdoor wordt het droogproces beter gecontroleerd, zodat geen
scheurvorming in de film optreedt.

De solen kunnen op verschillende wijzen op de drager,
20 voorzien van een monolaag van moleculaire-zeefkristallen, worden
aangebracht. De meest eenvoudige methode is het uitgieten over
het drageroppervlak. Doordat de viscositeit van het sol hoog is
ingesteld met behulp van additieven penetreert het sol niet in de
drager.

25 Volgens een andere geschikte methode wordt gebruik gemaakt
van de zogenaamde spin-on techniek (vgl. T. Bein et al. in
Stud.Surf.Sci.Catal. 49, (1989), 887-896), waarbij een vlakke
drager zeer snel wordt rondgedraaid. Onder toepassing van deze
methode kan een zeer homogene laag matrixmateriaal op een drager
30 worden afgezet.

Volgens weer een andere methode wordt gebruik gemaakt van
de op zichzelf bekende en reeds bovengenoemde dip-
coatingstechniek (vgl. A. Leenaars, "Preparation, Structure and
Separation Characteristics of Ceramic Alumina Membranes", PhD

thesis, University of Twente, Netherlands, (1984); H.M. van Veen, R.A. Terpstra, J.P.B.M. Tol, H.J. Veringa, "Three-Layer Ceramic Alumina Membrane for High Temperature Gas Separation Applications", in: Proc. 1st Int.Conf. Inorg.Membr., (eds. J. Charpin, L. Cot), Montpellier, France July 3-6, 1989, 329-335).

5 Volgens deze techniek wordt een geschikt sol gedurende een zeer nauwkeurig te controleren tijd met het droge substraat in contact gebracht. Aan het oppervlak van het substraat vindt een fasenscheiding van het sol plaats, waarbij de vloeistof in de
10 poreuze drager wordt opgezogen, terwijl de soldeeltjes als een laag op de drager worden afgezet. Bij de laatstgenoemde techniek zal vrijwel uitsluitend naast de moleculaire-zeefkristallen gedeponerd worden, omdat de fasenscheiding uitsluitend op het oppervlak van de macroporeuze drager zal plaatsvinden.

15 Na drogen van de gel ontstaat een xerogel die bij een juiste keuze van de samsamenstelling een zeer hoog oppervlak heeft. Hierdoor is de gel zeer sinteraktief, zodat tijdens een warmtebehandeling een onomkeerbare overgang van de gel plaatsvindt en een dichte film resulteert. Door de samenstelling
20 van de gel en de warmtebehandeling goed op elkaar af te stemmen kan al bij relatief lage temperatuur (400-500°C) een gasdichte laag van een metaaloxijde worden verkregen. Door een juiste keuze van de samenstelling van een mengoxijde kunnen de sintereigenschappen nog worden verbeterd, omdat dergelijke
25 materialen doorgaans bij lagere temperaturen al sinteraktief zijn.

Onder toepassing van een werkwijze waarbij een CVD-techniek (Chemical Vapor Deposition) toegepast wordt, kan bij verhoogde temperatuur vanuit de gasfase een matrix worden
30 gedeponerd. Ook met behulp van deze methode is het mogelijk om lagen van één metaaloxijde, of een mengsel van oxyden te deponeren. Voor vrijwel elk metaal zijn precursormoleculen verkrijgbaar, waarmee het CVD-proces kan worden uitgevoerd. Siliciumdioxijdefilms kunnen bijvoorbeeld gedeponerd worden via

de oxydatie van silaan of de pyrolyse van alkoxysilicaten (bijvoorbeeld de decompositie van tetraethylorthosilicaat: B. Delperier et al., "Silica CVD from TEOS on Fe/Cr/Ni Alloy", Proc.10th Int.Conf. on CVD, The Electrochem.Soc., Pennington, New Jersey, (1987), 1139-1146). Men zal voor de vervaardiging van een membraan volgens de uitvinding echter de voorkeur geven aan de depositie van boorsilicaatglazen, omdat in dat geval de depositietemperatuur aanzienlijk lager kan zijn. Het proces via de oxydatie van hydrideverbindingen (silaan en boraan) is al lang bekend (bijvoorbeeld W. Kern, R.C. Heim, J.Electrochem.Soc. 117, (1970), 562-567). De decompositie van alkoxyden als het reeds genoemde tetraethylorthosilicaat en trimethylboraat heeft echter voordelen, niet in de laatste plaats vanwege het feit dat dergelijke verbindingen veel minder explosiegevoelig zijn. Dergelijke processen zijn ook al geruime tijd bekend (bijvoorbeeld P. Eppenga, et al., Journal de Physique, Colloque C5, (1989), 575-584).

Het CVD-proces wordt vanwege de eenvoudige procesvoering bij voorkeur onder atmosferische druk bedreven. Alternatieve werkwijzen maken bijvoorbeeld gebruik van een plasma, zodat bij veel lagere temperatuur kan worden gewerkt, terwijl in veel gevallen bij verlaagde druk wordt gewerkt omdat de reaktanttoevoer door de lage dampspanning der reaktanten limiterend is. De gedeponeerde laag hoeft na depositie nog niet gasdicht te zijn. Met behulp van een thermische nabehandeling (eventueel een heet-perstechniek) kan echter op eenvoudige wijze een gasdichte laag worden gevormd.

Een speciale uitvoeringsvorm maakt gebruik van de mogelijkheid om de reaktanten gescheiden aan te voeren. In dat geval kan het proces in de membraanmodule zelf uitgevoerd worden. Men spreekt dan wel van Chemical Vapor Infiltration (CVI). Door juiste instelling van de druk aan weerszijden van het substraat is het mogelijk een zeer locale depositie te realiseren. Een dergelijk proces wordt al geruime tijd onderzocht bij de

ontwikkeling van vaste stof brandstofcellen (SOFC). Een dunne film van yttrium-gestabiliseerd zirconia wordt als een toplaag op een macroporeus substraat gedeponerd, waarbij aan de ene zijde van het substraat de chloriden van yttrium en zirkoon worden
5 aangeboden en aan de andere zijde een mengsel van zuurstof en water. In eerste instantie verloopt de depositie volgens het reeds besproken CVD-proces. Nadat de poriën van het substraat verstopt raken als gevolg van de gedeponerde laag, vindt verdere
10 aangroei plaats doordat zuurstofionen door de gedeponerde laag heen kunnen diffunderen. Op deze manier kunnen lagen van 20 tot 50 µm dikte gevormd worden (vgl. U.B. Pal, S.C. Singhal, "Electrochemical Vapor Deposition of Yttria-Stabilized Zirconia Films", in Proc.1st Int.Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, The Electrochemical Society, Vol. 89-11, (1989), 41-56; J.P. Dekker,
15 N.J. Kiwiet, J. Schoonman, "Electrochemical Vapor Deposition of SOFC Components", in Proc.1st Int.Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, The Electrochemical Society, Vol. 89-11, (1989), 57-66; Y.S. Lin et al., in Proc.1st Int.Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, The Electrochemical Society, Vol. 89-11, (1989), 67-70 en N.J.
20 Kiwiet, J. Schoonman, "Electrochemical Vapor Deposition: Theory and Experiment", in Proc. 25th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Vol. 3, Paul A. Nelson, William W. Schertz and Russel H. Till (Eds), (1990), American Institute of Chemical Engineers, New York, 240-245.

25 Bij toepassing van elk van de hierboven genoemde CVD-processen kan met zeer veel voordeel gebruik worden gemaakt van een aangebrachte poreuze tussenlaag, die de ruimte tussen de moleculaire-zeefkristallen gedeeltelijk opvult. Hierdoor kan de depositie van matrixmateriaal onder de kristallen vermeden
30 worden. Dit geldt zowel voor de gewone CVD-processen, maar vooral ook voor het hierboven beschreven CVI-proces. Bij het CVD-proces is depositie bovenop de moleculaire-zeefkristallen moeilijk te voorkomen. Bij het CVI-proces hangt dit in belangrijke mate af van de procescondities. Selectieve verwijdering van

matrixmateriaal op de moleculaire-zeefkristallen is echter goed mogelijk met behulp van polijst- of etstechnieken, hetgeen nog nader toegelicht wordt.

5 Bij een voorkeursmethode voor het aanbrengen van de matrix worden bij lage temperatuur smeltende glazuurpoeders toegepast. Een voordeel van het gebruik van dergelijke glazuren is de grote vrijheid in samenstelling van het matrixmateriaal, zodat een optimale combinatie van materiaaleigenschappen kan worden verkregen. Het glazuur moet voldoende vloeien om tijdens de
10 thermische behandeling in een gasdichte en goed hechtende laag te resulteren. De viscositeit van het glas tijdens de warmtebehandeling moet voldoende hoog zijn, zodat het glazuur uitsluitend op de macroporeuze drager wordt aangebracht. Omdat het membraan uiteindelijk ook bij hoge temperatuur zal worden
15 gebruikt moet de temperatuur bij bereiding significant hoger zijn dan de procestemperatuur. Ook de regeneratie moet bij aanmerkelijk lagere temperatuur kunnen worden uitgevoerd dan de bereidingstemperatuur. Bruikbare glazuren zijn veelal commercieel verkrijgbaar.

20 De aanbrenging van het glazuur is op vele wijzen uitvoerbaar. Zo kan een suspensie van glazuurpoeder over een monolaag van moleculaire-zeefkristallen op een macroporeuze drager worden aangebracht. Ook kan gebruik worden gemaakt van "spray"-technieken, terwijl glazuurpoeder ook in droge vorm op de
25 drager kan worden aangebracht. Indien de moleculaire-zeefkristallen voldoende stevig aan de drager vastgehecht zijn, kan het glazuur selectief naast de moleculaire-zeefkristallen worden aangebracht. In dat geval wordt een fijn poeder over de gehele drager in droge vorm aangebracht, waarna poeder dat zich
30 op de moleculaire-zeefkristallen bevindt wordt weggeveegd. Bij een dergelijke werkwijze is het gewenst dat de moleculaire-zeefkristallen veel groter zijn dan de poederdeeltjes van het glazuur.

Bij voorkeur wordt het glazuur aangebracht onder toepassing van een sterk verdunde glazuursuspensie. Deze methode is direkt uitvoerbaar in een macroporeuze drager in modulevorm, bijvoorbeeld een buisvormige module. De moleculaire-
5 zeefkristallen kunnen reeds op één van de genoemde wijzen aan de drager zijn gehecht. Het is echter ook mogelijk om de kristallen in situ vanuit een suspensie op de drager aan te brengen. De drager wordt in dat geval volledig omsloten door een vloeistoffase. Door continu vloeistof door de drager te laten
10 stromen, worden de moleculaire-zeefkristallen aan het drageroppervlak gehecht. De glazuursuspensie wordt vervolgens aan de vloeistofstroom toegevoegd en de glazuurdeeltjes worden als een filterkoek op het vrije oppervlak van de drager vastgehouden. Door de vloeistofstroom wordt ook het glazuurpoeder gefixeerd.
15 Door de ophoping van deeltjes op de drager wordt de drukval over de module in de tijd groter. Deze drukval kan dienen als maat voor de dikte van de gedeponeerde laag. Zodra de laag een voldoende dikte heeft, wordt het toevoegen van de glazuursuspensie gestaakt. De op de moleculaire-zeefkristallen
20 aanwezige poederdeeltjes worden door de nog aanhoudende vloeistofstroom verwijderd, terwijl in de glazuurpoederlaag verdere verdichting optreedt. De vloeistof wordt vervolgens door de drager afgezogen, waarna een warmtebehandeling volgt.

Volgens een bijzonder geschikte uitvoeringsvorm van de
25 hierboven omschreven methode wordt gebruik gemaakt van de specifieke voordelen welke het dipproces biedt. De moleculaire-zeefkristallen worden in eerste instantie op de macroporeuze drager gevormd, bij voorkeur onder toepassing van de eerder genoemde kleisuspensie. Vervolgens wordt een glazuursuspensie van
30 zeer fijn poeder bereid. De homogene dispersie van poederdeeltjes wordt verkregen via ultrasoon trillen van de suspensie en het vervolgens laten uitzakken van de grotere deeltjes. De in dit geval vlakke drager, voorzien van moleculaire-zeefkristallen wordt met de kant waarop de glazuurlaag moet worden afgezet

gedurende enkele seconden in de glazuursuspensie gedoopt. Dit zogenaamde dippen moet zorgvuldig worden uitgevoerd om volledige onderdompeling van de drager te voorkomen. Door de reeds eerder besproken fasenscheiding vindt selectieve depositie van

5 glazuurpoeder naast de moleculaire-zeefkristallen op de drager plaats. Een dunne laag van uiterst fijn poeder wordt gevormd, waarin grotere poriën duidelijk waarneembaar zijn. Tijdens de temperatuurbehandeling treedt voldoende vloeï op om een goed aansluitende glazuurlaag te vormen. Het dip-proces kan eventueel

10 verschillende malen achtereenvolgens worden uitgevoerd met tussentijds drogen van het substraat. Ook na uitstoken is het mogelijk nogmaals het dip-proces uit te voeren, hetgeen met veel voordeel kan worden toegepast als een in situ reparatietechniek.

Zoals hierboven uiteengezet wordt bij een aantal methoden

15 voor het aanbrengen van het matrixmateriaal, dit laatste als een deken over zowel de drager als de moleculaire-zeefkristallen afgezet. In dat geval wordt door middel van bijvoorbeeld etsen of polijsten het matrixmateriaal selectief van de moleculaire-zeefkristallen verwijderd. Deze technieken zijn op zichzelf

20 bekend. Afhankelijk van de vlakheid van de macroporeuze drager en de deeltjesgrootteverdeling van de moleculaire-zeefkristallen wordt de polijst- dan wel de etsmethode gekozen. Tijdens de polijstprocedure worden de kristallen bij voorkeur extra ondersteund, bijvoorbeeld met behulp van een hars. Een harslaag

25 wordt op de top laag van het membraan aangebracht, waarna zowel de hars als het matrixmateriaal op de kristallen geleidelijk weggeslepen worden. De resterende hars wordt verwijderd via oxydatie of oplossen.

Wanneer voor de verwijdering van het matrixmateriaal van

30 de moleculaire-zeefkristallen een etsmethode wordt toegepast, kan deze, afhankelijk van de samenstelling van het matrixmateriaal een natte (chemische) of droge (via een plasma) etsmethode zijn. Zo kan bijvoorbeeld siliciumdioxide zeer goed gecontroleerd worden verwijderd met behulp van een waterige oplossing van

waterstoffluoride of met behulp van een plasma van een
fluorkoolstofverbinding als CF_4 (Ch. Steinbrüchel et al.,
"Mechanism of Dry Etching of Silicon Dioxide", J.Electrochem.
Soc. 132 (1), (1985), 180-186), C_2F_6 (T.M. Mayer, "Chemical
5 Conversion of C_2F_6 and Uniformity of Etching SiO_2 in a Radial
Flow Plasma Reactor", J.Electronic Soc. 2 (3), (1980), 513-523),
of CHF_3 (H. Toyoda et al., "Etching Characteristics of SiO_2 in
 CHF_3 Gas Plasma", J.Electronic Mat. 9 (3), (1980), 569-584).
Nadat de drager gereed is, kan, zoals duidelijk moge zijn, onder
10 toepassing van een geschikte methode, welke afhankelijk is van de
toegepaste drager, de laatste worden verwijderd, zodat een
membraanfilm verkregen wordt.

De membranen volgens de uitvinding kunnen worden gebruikt
voor elke toepassing, waarvoor thans thermostabiele
15 membraanconfiguraties voorgesteld worden, en in het bijzonder
voor scheidingen op moleculair niveau. Omdat moleculaire zeven en
met name zeolieten zoals ZSM-5 en zeoliet Y in de katalyse worden
toegepast heeft de uitvinding ook betrekking op een katalytisch
aktief membraan met moleculaire-zeefeigenschappen.

20 Er is reeds enkele decennia onderzoek verricht naar de
toepassing van katalytisch aktieve membranen. Voor een uitgebreid
overzicht wordt verwezen naar V.T. Zaspalis, Catalytically Active
Ceramic Membranes; Synthesis, Properties and Reactor
Applications, PhD thesis, University of Twente, Netherlands,
25 (1990).

Een dergelijk membraan met katalytische eigenschappen kan
volgens de uitvinding worden verkregen door voorafgaande aan,
tijdens of na de vervaardiging in de poriën van het membraan
en/of op het oppervlak daarvan, onder toepassing van een op
30 zichzelf bekende techniek, katalytische centra aan te brengen.

Daarbij is de thermische stabiliteit van een aldus
verkregen membraan essentieel, omdat zeer veel katalytische
processen bij verhoogde temperatuur (hoger dan toelaatbaar voor
organische polymeren) plaatsvinden. Daarnaast is het veelal

noodzakelijk de katalysator (moleculaire zeef) bij verhoogde temperatuur in oxyderend milieu te reactiveren.

De katalytisch actieve membranen volgens de uitvinding kunnen zowel de gebruikelijke katalytisch actieve moleculaire
5 zeven als ook, bijvoorbeeld door isomorfe substitutie, ionwisseling of satellietvorming gemodificeerde moleculaire zeven bevatten.

Aan de hand van de navolgende voorbeelden, vergelijkende voorbeelden, bijgaande foto's en figuren worden de verschillende
10 stadia van de vervaardiging van het membraan volgens de uitvinding nader toegelicht.

Voorbeelden

Voorbeeld 1

15

Een macroporeus kleitablet (gevormd vanuit een kleisuspensie van de Porceleijne Fles, Delft) werd op eenzelfde materiaal gepolijst tot circa 2 mm dikte en als zodanig op de bodem van een autoclaaf (teflon binnenwerk) aangebracht. Een mengsel van silica (aerosil
20 200, Degussa; 0,45 g), natriumhydroxide (Merck; 0,99 g), tetrapropylammoniumbromide (TPABr; Chemische Fabriek Zaltbommel; 8,13 g) en water (18,58 g) werd 15 minuten verouderd en vervolgens in de autoclaaf gebracht. De autoclaaf werd gedurende 49 uur op 180°C gehouden en vervolgens gekoeld tot
25 kamertemperatuur. Het tablet werd gewassen met water en ethanol en gedroogd.

Het Rontgendiffractogram toonde nauwelijks kristallijn materiaal aan (Figuur 1). Met behulp van Scanning Electronenmicroscopie
30 (SEM) werd aangetoond dat een silicagel bovenop de drager was afgezet die tijdens drogen in kleine stukjes was gesprongen (Foto 1 en 2).

9101148

Voorbeeld 2

Een overeenkomstig kleitablet werd met eenzelfde synthesesmengsel in een autoclaaf weggezet. Het kleitablet paste precies in de
5 autoclaaf. Na een warmtebehandeling van 52 uur bij 180°C werd het kleitablet op identieke wijze opgewerkt.

Uit het Rontgendiffractogram (Figuur 2) zijn de hoofdpieken van ZSM-5 enigszins aantoonbaar. Ter vergelijking is het spectrum van
10 ZSM-5 als fig 9 bijgevoegd. Inspectie met behulp van SEM toonde aan dat hier en daar ZSM-5 vanuit het geloppervlak gegroeid was. De Foto's 3-6 tonen aan dat het hierbij om wanordelijke groei gaat. Elders op het preparaat bleken ZSM-5 kristallen in
specifieke richtingen gegroeid te zijn (b-richting: Foto 7 en a-
15 richting: Foto 8).

Voorbeeld 3

Twee niet-gepolijste kleitabletten werden tezamen met een mengsel
20 van silica (aerosil 200: 0,60 g), natriumhydroxide (1,22 g), TPABr (8,1 g) en water (25,4 g) (verouderingstijd: 50 minuten) en in aanwezigheid van een dun koperplaatje (100 µm dikte) gedurende
51 uur op 180°C in een autoclaaf hydrothermaal behandeld.

25 Het Rontgendiffractogram toonde zuiver ZSM-5 aan (Figuur 3). Met behulp van SEM werd aangetoond dat een continue, wanordelijk gegroeide ZSM-5 film op zowel de bovenzijde als de zijkant van de kleitablet was gegroeid (foto's 9, 10 en 11). Inspectie van een breukvlak toonde aan dat de kristallisatie uitsluitend aan de
30 buitenzijde van het substraat was opgetreden (Foto's 12 en 13). Een ZSM-5 film van circa 40 µm was over een oppervlak van ongeveer 6 cm² afgezet.

9101148

Een kleitablet werd gecalcineerd bij 450°C en uitgestookt (opwarmen 0,5°C/min, afkoelen 0,5°C/min) om de templaاتمoleculen (TPABr) uit de structuur te verwijderen.

- 5 Enkele scheuren bleken door de gehele kleidrager op te treden als gevolg van het uitstoken. De zeolietfilm bleek nog steeds goed gehecht te zijn aan de drager (Foto 14), hoewel op enkele plaatsen de film gedeeltelijk afgebladderd bleek te zijn (Foto 15, 16 en 17). Foto 17 toont echter duidelijk aan dat nog steeds
- 10 een zeolietfilm de volledige macroporeuze drager afdekt.

9101148

Voorbeeld 4

Een tweelaags α -aluminadrager (ECN, Petten) werd gedurende enkele minuten ultrasoon getrild in water. Een synthesesemengsel van
5 silica (aerosil: 0,45 g), natriumhydroxide (1,22 g), TPABr (8,10 g) en water (25,4 g) werd gedurende 15 minuten verouderd. Vervolgens werd de oplossing bij de α -alumina drager gevoegd in een autoclaaf en gedurende 42 uur bij 180°C verhit. De drager werd op identieke wijze opgewerkt als bij de voorgaande
10 voorbeelden.

Het Rontgendiffractogram toonde analciem en α -alumina aan (Figuur 4). Ter vergelijking zijn de spectra van analciem en α -alumina als fig 10 en 11 bijgevoegd. Met behulp van SEM werd aangetoond
15 dat analciemkristallen aan de buitenzijde van de α -aluminadrager als een discontinue film gevormd waren (Foto's 18, 19 en 20). Inspectie van een breukvlak toonde aan dat uitsluitend aan de buitenzijde van de drager kristallisatie van analciem was opgetreden (Foto 21).

20

Voorbeeld 5

Een grofporeuze α -aluminadrager (ECN, Petten) werd in een houder geplaatst, zodat een vacuum aan één zijde werd gecreëerd. De
25 andere zijde van de drager werd gedurende 5 seconden in een 20 maal verdunde kleisuspensie (Porceleijne Fles, Delft) gedoopt. Op deze wijze werd een dunne kleifilm op de α -aluminadrager aangebracht van circa 50 μ m dikte. De tablet werd uitgestookt bij 900°C. Een overeenkomstig als bij Voorbeeld 4 toegepast
30 synthesesemengsel werd tezamen met de tweelaagsdrager in een autoclaaf gebracht en gedurende 43 uur op 180°C gehouden. De drager werd vervolgens op de gebruikelijke wijze opgewerkt.

9101148

Het Rontgendiffractogram toonde uitsluitend analciem aan (Figuur 5). Inspectie van het oppervlak met behulp van SEM toonde aan dat een discontinue film van analciemkristallen gevormd was (Foto 22 en 23). Foto 24 toont het breukvlak van een analciemkristal op de kleidrager. Hierbij valt op dat het analciemkristal als een halve bol is gegroeid en bovendien voor een deel uit bolletjes bestaat.

Voorbeeld 6

- 10 Op dezelfde wijze als in Voorbeeld 5 werd een kaolienlaag op een α -aluminadrager aangebracht. De aldus gevormde tweelaagsdrager werd uitgestookt bij 900°C, waarbij een metakaolienlaag op de macroporeuze α -aluminadrager ontstond.
- Een synthesesemengsel bestaande uit silica (aerosil: 0,45 g),
- 15 natriumhydroxide (0,96 g), TPABr (6,0 g) en water (22,5 g) werden gemengd en direct met de tweelaagsdrager in de autoclaaf gebracht. De drager werd 46 uur bij 180°C hydrothermaal behandeld en op de gebruikelijke wijze opgewerkt.
- 20 Uit het Rontgendiffractogram werd vastgesteld dat een kristallijne fase was ontstaan (afwijkend beeld van metakaolien), die noch uit analciem, noch uit ZSM-5 bestond (Figuur 6).
- Met behulp van SEM werd vastgesteld dat de metakaolientoplaag volledig om was gezet in een polykristallijne fase (Foto 25), die
- 25 los op de onderlaag lag (Foto 26). Tevens werden enkele grote vergroeide kristallen aangetroffen.

Voorbeeld 7

- 30 Een grof-poreuze yttrium-gestabiliseerde zirconiumdioxidedrager werd hydrothermaal behandeld in een oplossing van silica (aerosil: 0,34 g), natriumhydroxide (0,70 g), TPABr (4,58 g) en water (13,88 g) bij 180°C gedurende 29 uur. Vooraf was de synthese-oplossing 7 uur verouderd.

Op de drager werd zowel met een stereoscoop als met een microscoop geen enkele depositie waargenomen.

5 Voorbeeld 8

Op dezelfde wijze als in Voorbeeld 6 werd een dunne laag metakaolien op een macroporeuze kleidrager aangebracht. Een synthesemengsel van silica (Ludox AS-40: 5,25 g),
10 natriumhydroxide (2,75 g) en water (25, 0 g) werd gedurende 1,5 uur verouderd. De tweelaagsdrager werd met deze oplossing hydrothermaal behandeld bij 100°C gedurende 23 uur.

Het Rontgendiffractogram (Figuur 7) vertoonde zeer veel
15 gelijkenis met het referentie-diffractogram van metakaolien op klei (Figuur 8). Enkele kleine extra pieken geven aan dat er wellicht nog een andere fase aanwezig is.
Met behulp van SEM werd aangetoond dat er inderdaad een fase gevormd was die afwijkt van de metakaolienmorfologie (bolvormige
20 kristallen met een kruisvorm; Foto 27). Op de zijkant van de kleidrager bleek dezelfde fase aanwezig te zijn (Foto 28).
Inspectie van een breukvlak toonde aan dat deze fase niet in de kleidrager gevormd was (Foto 29).

CONCLUSIES

1. Moleculaire-zeefkristallen bevattend anorganisch composietmembraan omvattende een poreuze drager waarop zich moleculaire-zeefkristallen bevinden die verkregen zijn door omzetting van een op het oppervlak van de drager aangebrachte precursor van genoemde kristallen.
5
2. Membraan volgens conclusie 1, waarin de precursor vanuit een suspensie daarvan op de drager aangebracht is en vervolgens hydrothermaal in genoemde kristallen omgezet is.
3. Membraan volgens conclusie 1 of 2, waarin de drager opgebouwd is uit een macroporeus materiaal, aan het oppervlak waarvan zich een laag bevindt met een gemiddeld kleinere poriediameter.
10
4. Membraan volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat genoemde laag gevormd is uit een klei zoals kaolien.
5. Membraan volgens conclusie 1-4, waarin de moleculaire-zeef kristallen verkregen zijn door omzetting van de laag die zich aan het oppervlak van de drager bevindt met een geschikte omzettingsvloeistof, eventueel gevolgd door een thermische behandeling.
15
6. Membraan volgens conclusie 1-5, waarin eventuele ruimten tussen de moleculaire-zeef kristallen aan het oppervlak van de drager voorzien zijn van een gasdichte, althans naar praktische omstandigheden voldoende gasdichte, matrix.
20
7. Membraan volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de gasdichte matrix uit een glazuur, boorsilicaatglas, een oxide of uit een keramisch materiaal gevormd is.
25
8. Membraan volgens conclusie 1-7, waarin de drager in een membraanmodule vormgegeven is.
9. Membraan volgens conclusie 1-8, met het kenmerk, dat moleculaire-zeefkristallen en modificaties daarvan met
30 eendimensionale poriestructuur en in het bijzonder kristallen van

9 1 0 1 1 4 8

- het type AlPO_4 -5, VPI-5, mordeniet en/of Nu-10, met tweedimensionale poriestructuur en in het bijzonder kristallen van het type ZSM-5 en/of silicaliet, of met driedimensionale poriestructuur en in het bijzonder kristallen van het type A, X en/of Y op de drager verkregen zijn.
10. Membraan volgens een of meer der conclusies 1-9, met het kenmerk, dat in de poriën van het membraan en/of op het oppervlak daarvan, katalytische centra aanwezig resp. aangebracht zijn.
- 10 11. Werkwijze voor het vervaardigen van een membraan volgens conclusie 1-10, omvattende het hydrothermaal omzetten van een laag van een op het oppervlak van de drager aanwezige precursor van de moleculaire-zeef kristallen.
- 15 12. Werkwijze volgens conclusie 11, omvattende het uit een suspensie van de precursor in een geschikte vloeistof neerslaan van de precursor op het oppervlak van de drager.
13. Werkwijze volgens conclusie 12, waarin de suspensie door de in een membraanmodule vormgegeven drager gezogen of geperst wordt, zodat de precursor op het oppervlak achterblijft.
- 20 14. Werkwijze volgens conclusie 11, omvattende het met een geschikte oplossing omzetten van een reeds aanwezige laag van kaolien, metakaolien, natriumsilicaat, natriumaluminaat of modificaties daarvan.
- 25 15. Toepassing van een membraan volgens conclusie 1-10, of verkregen onder toepassing van de werkwijze volgens conclusie 11-14, voor membraanfiltratie en/of een katalytische werkwijze.

9101148

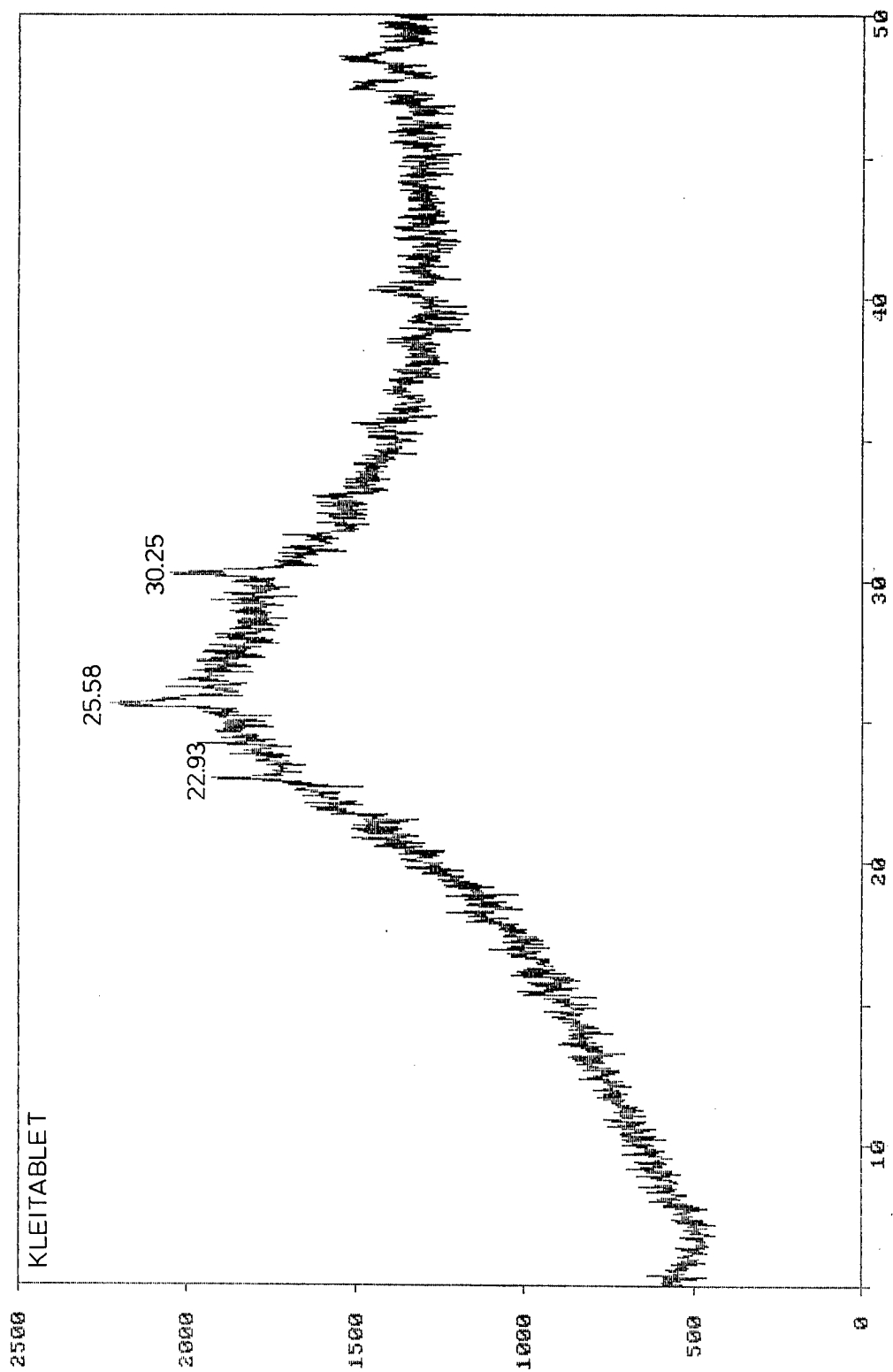


FIG.1

9101148

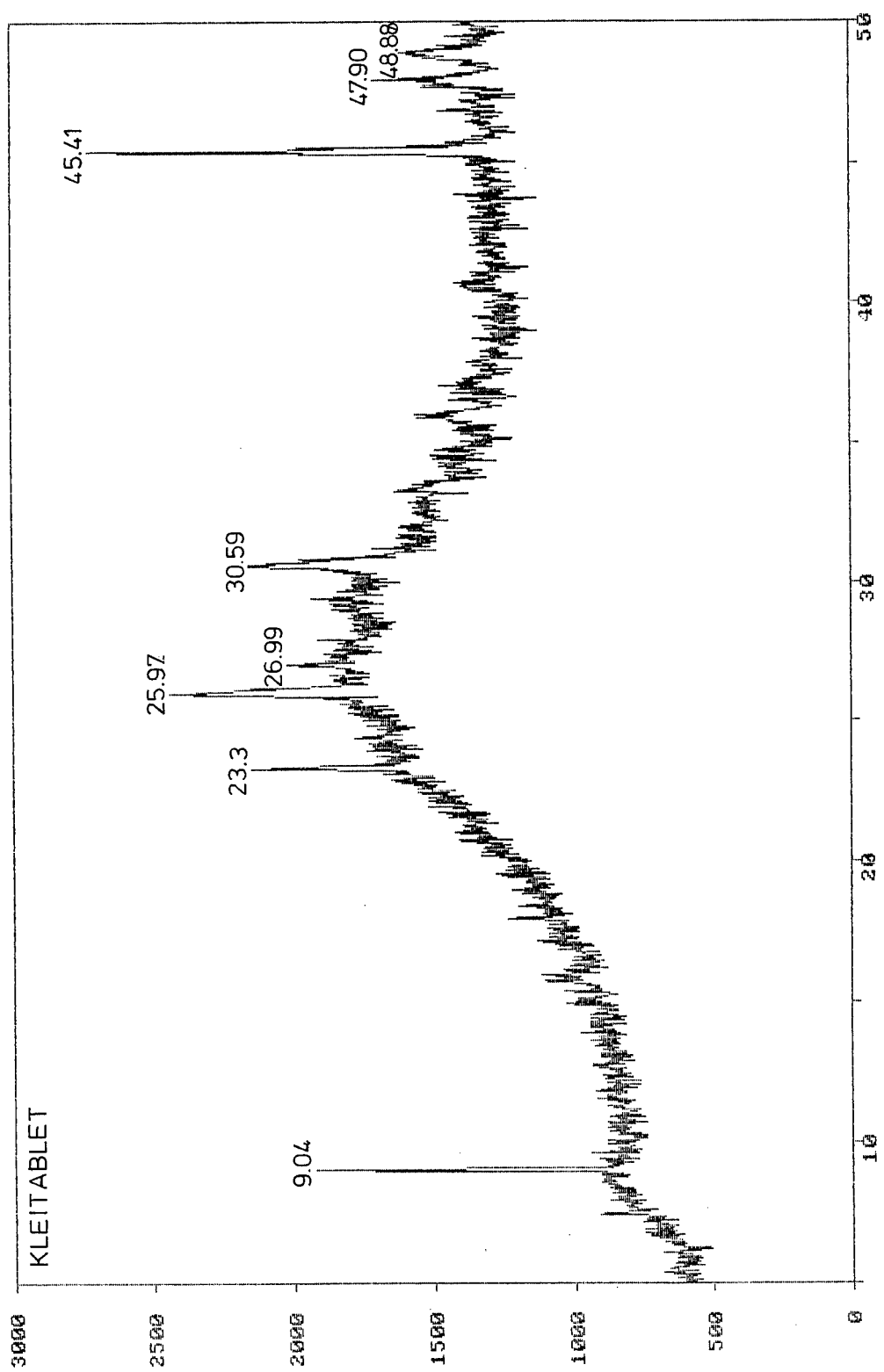


FIG.2

9101148

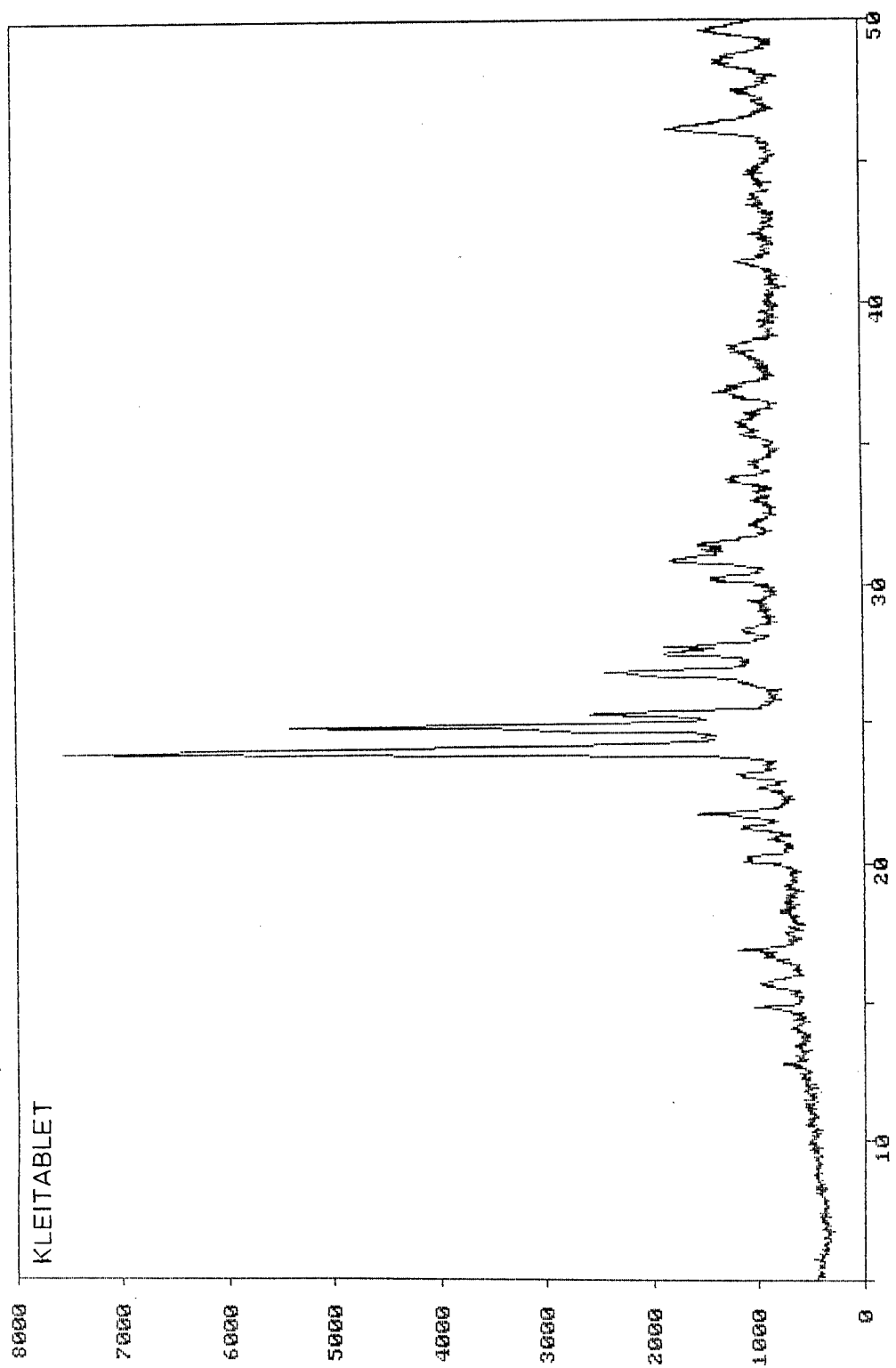


FIG.3

9101148

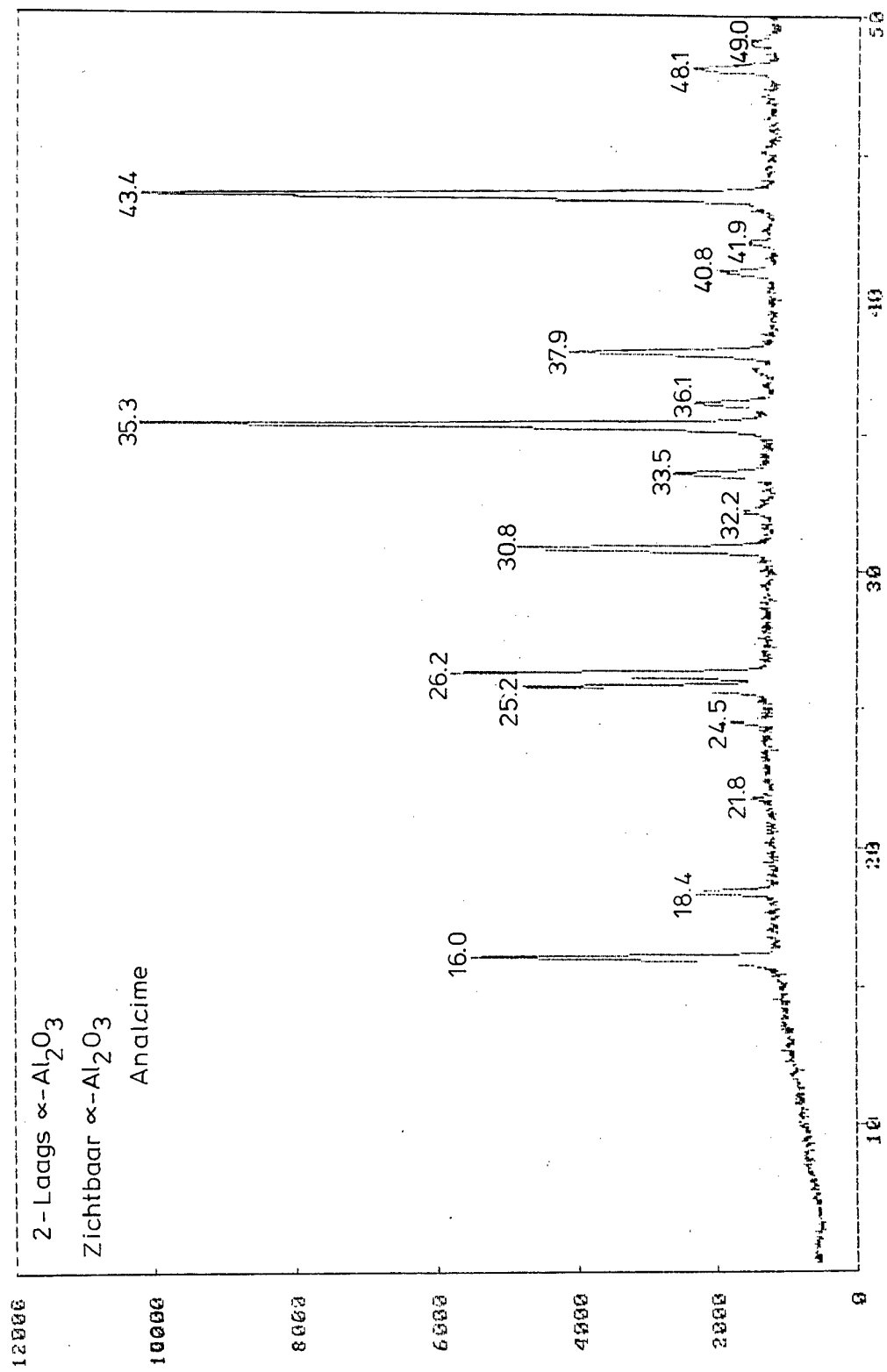


FIG.4

9101148

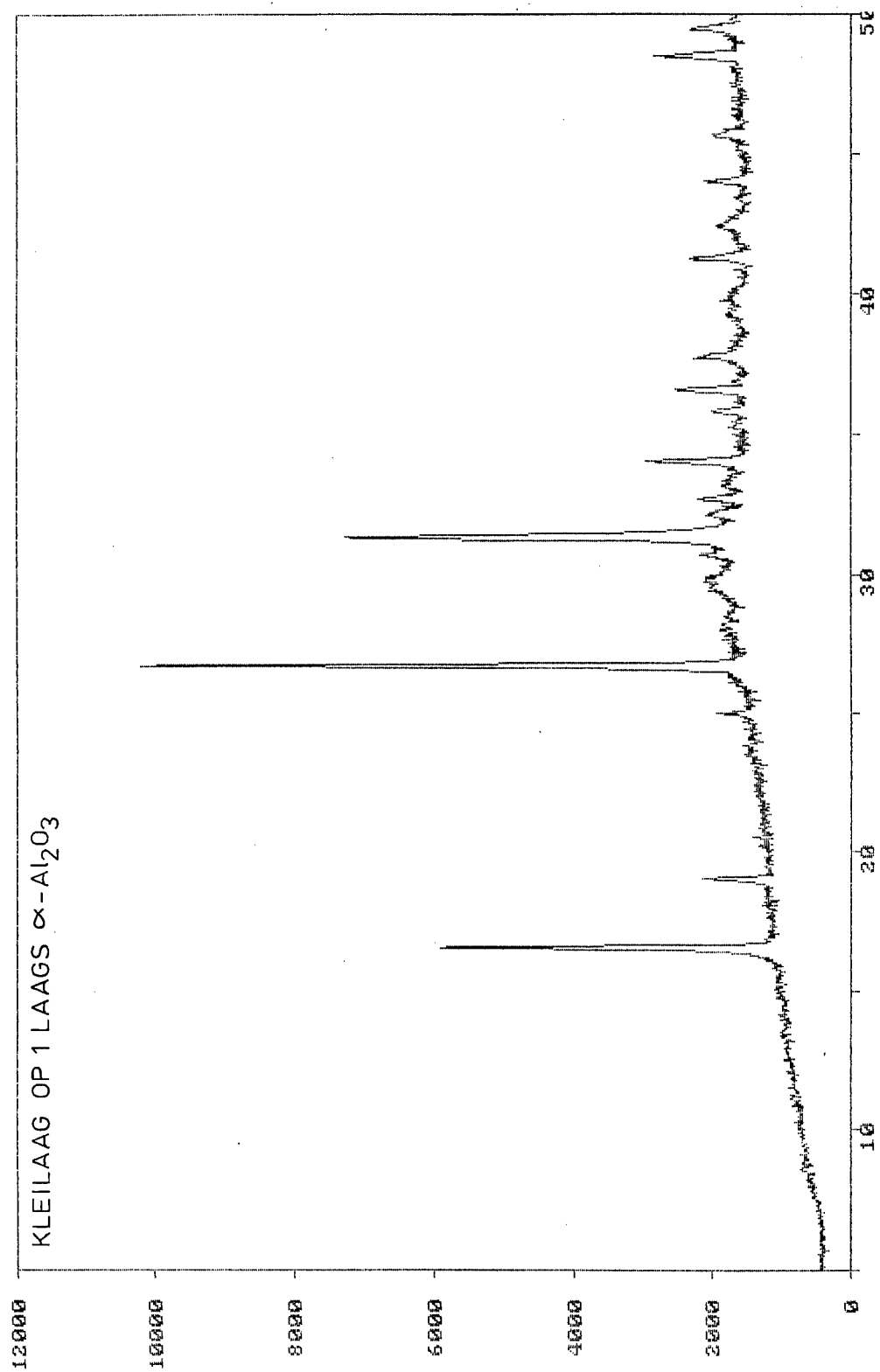


FIG.5

9101148

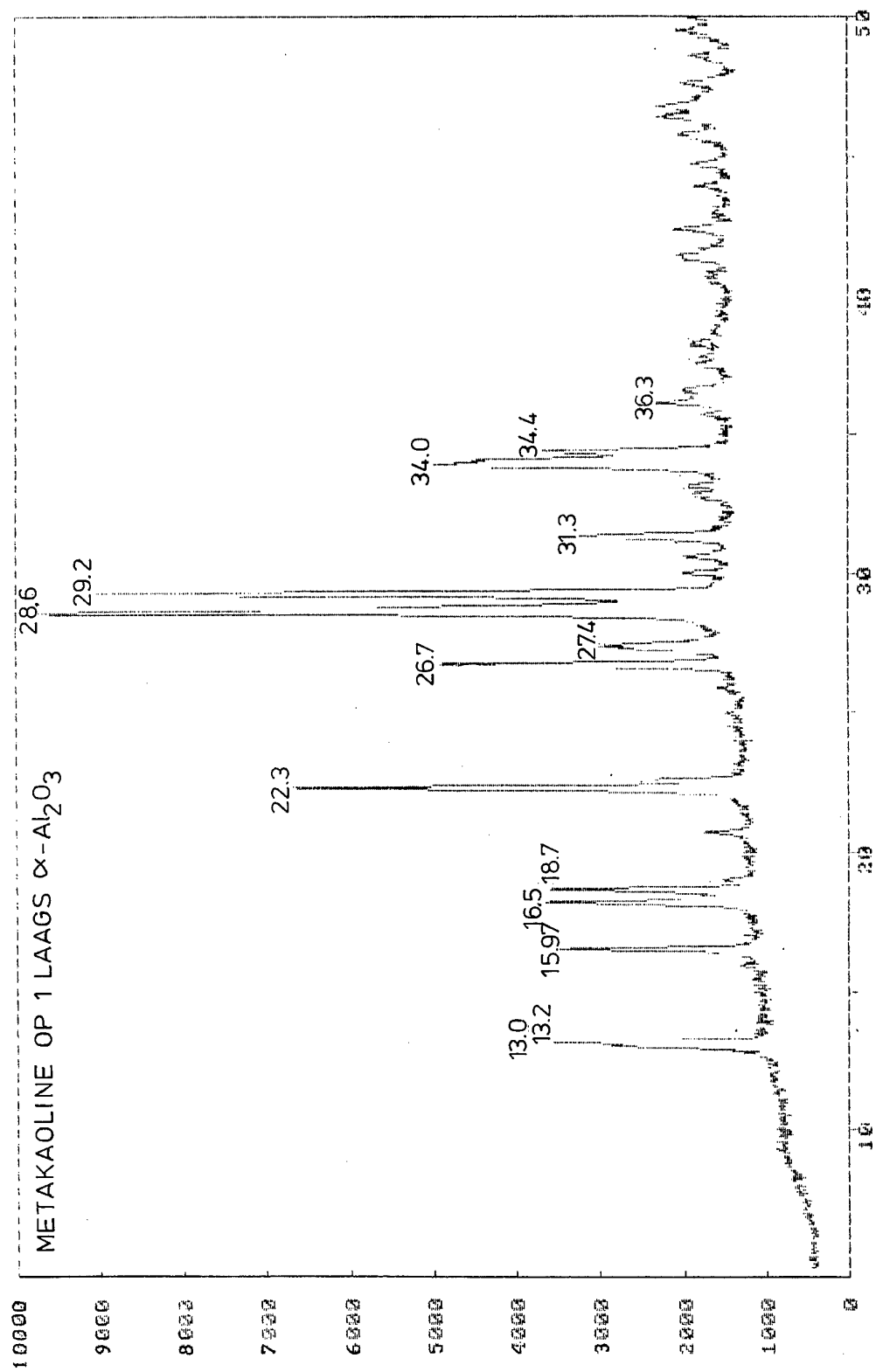


FIG.6

9101148

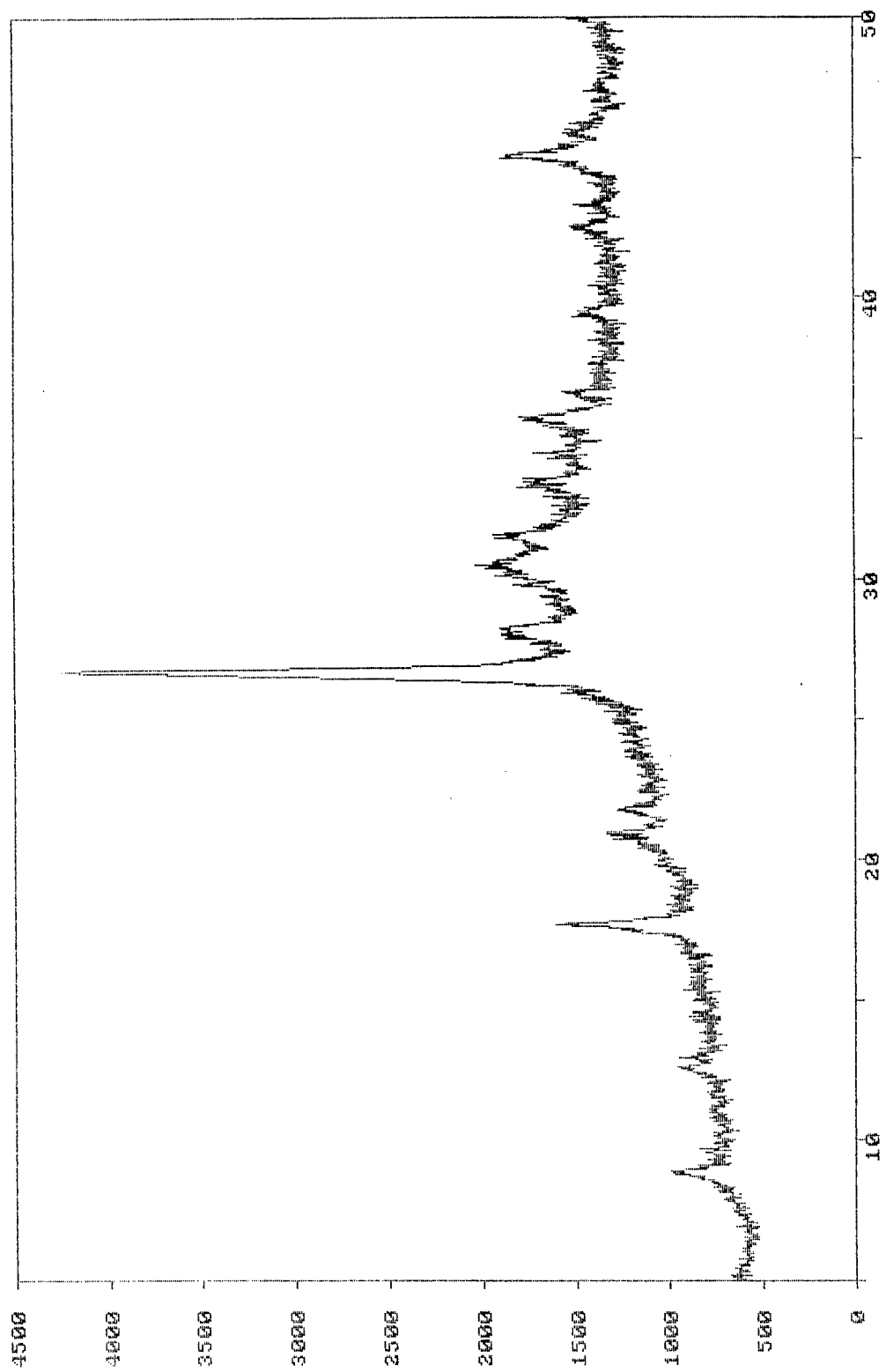


FIG.7

9101148

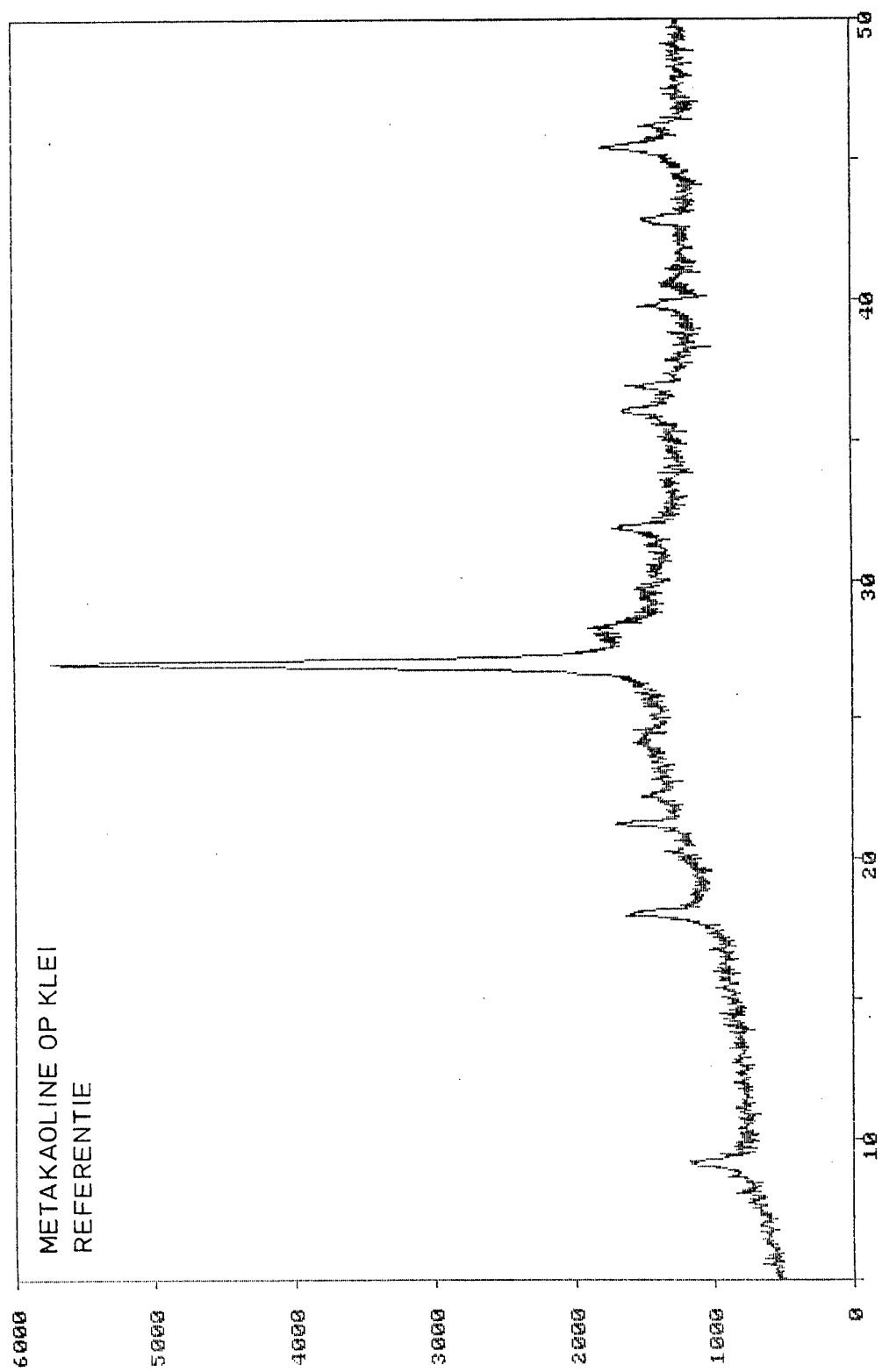


FIG.8

Referentie ZSM-5 (MFI)

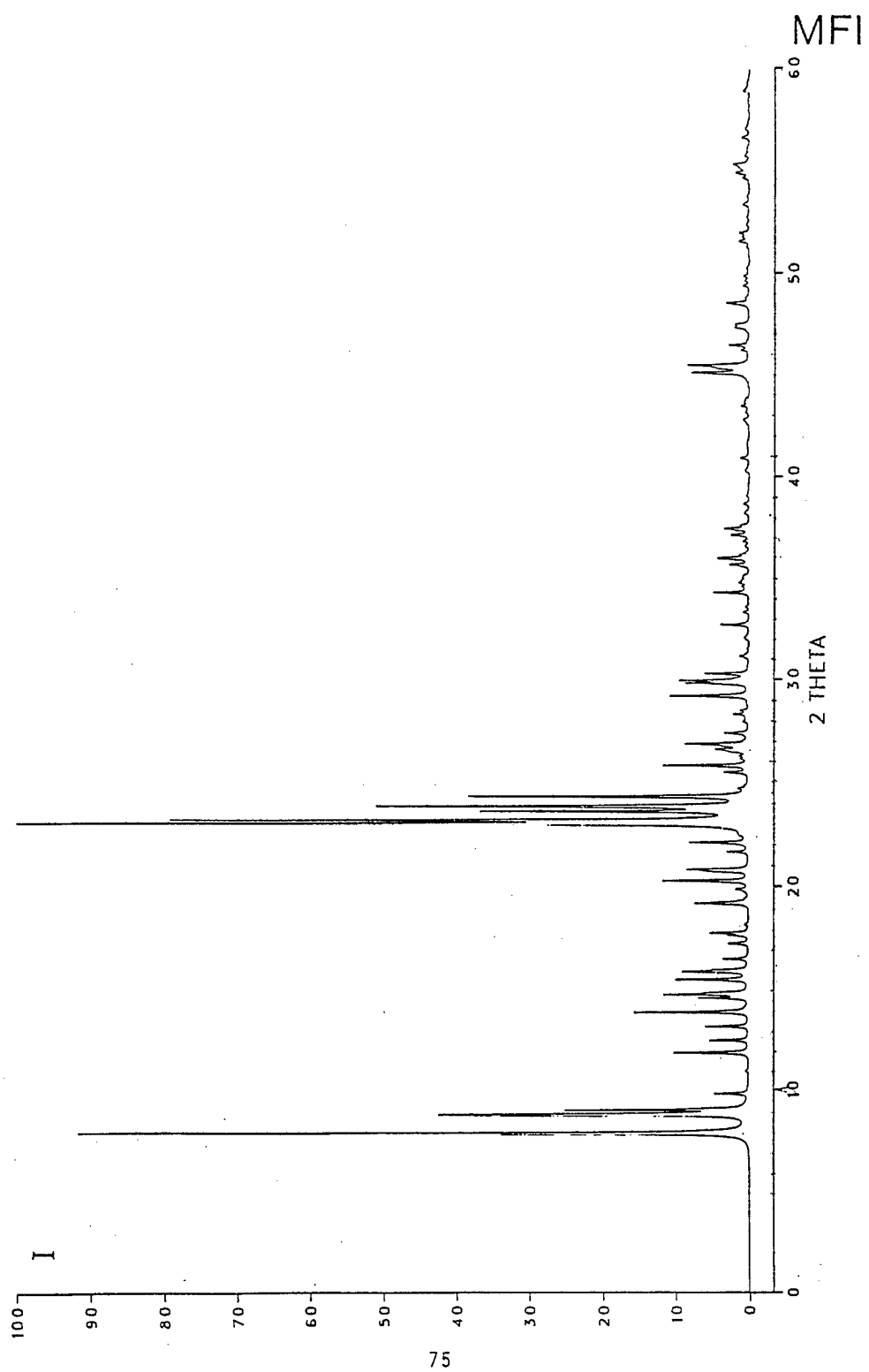


FIG.9

9101148

9101148

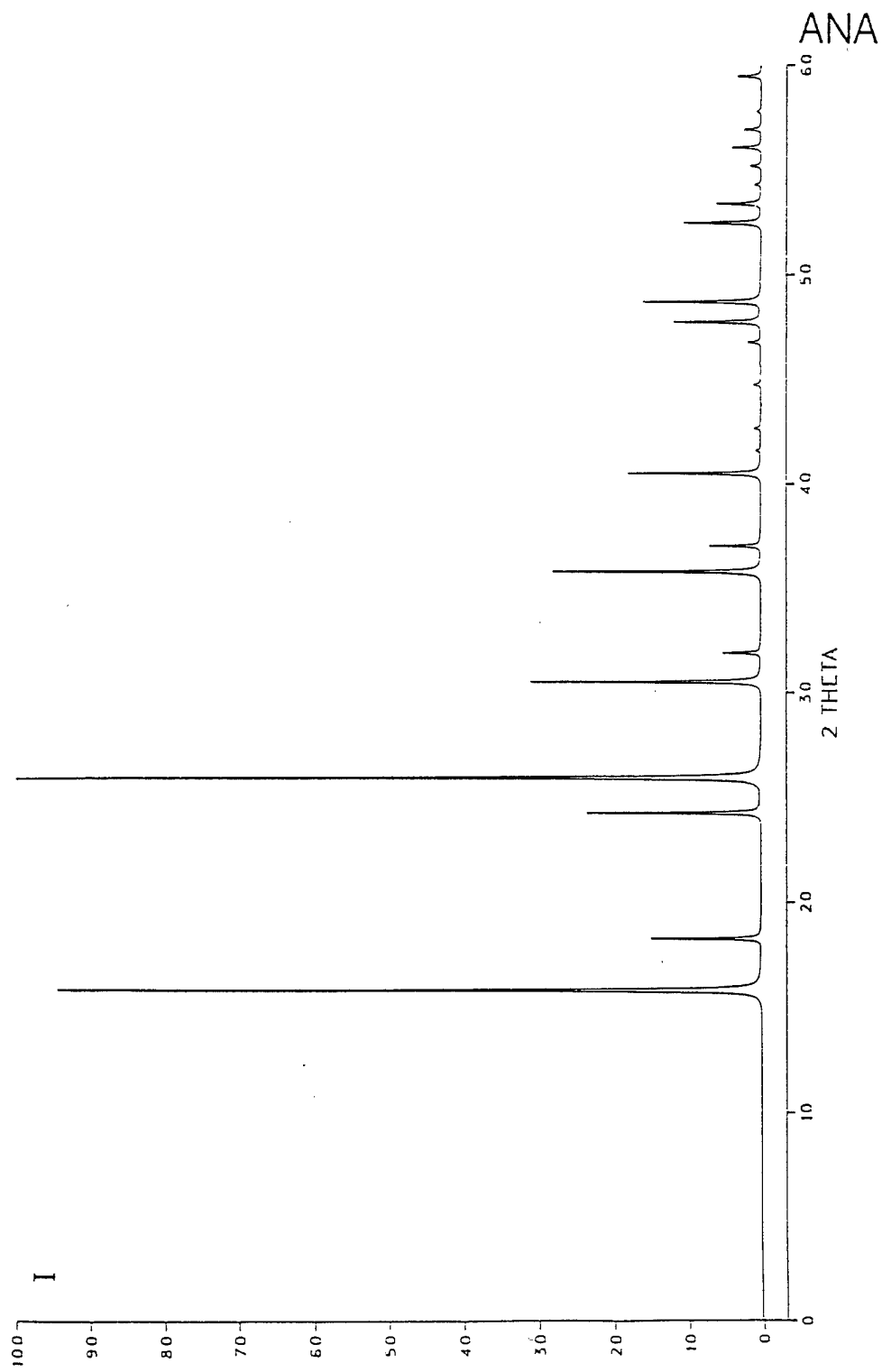


FIG.10

9101148

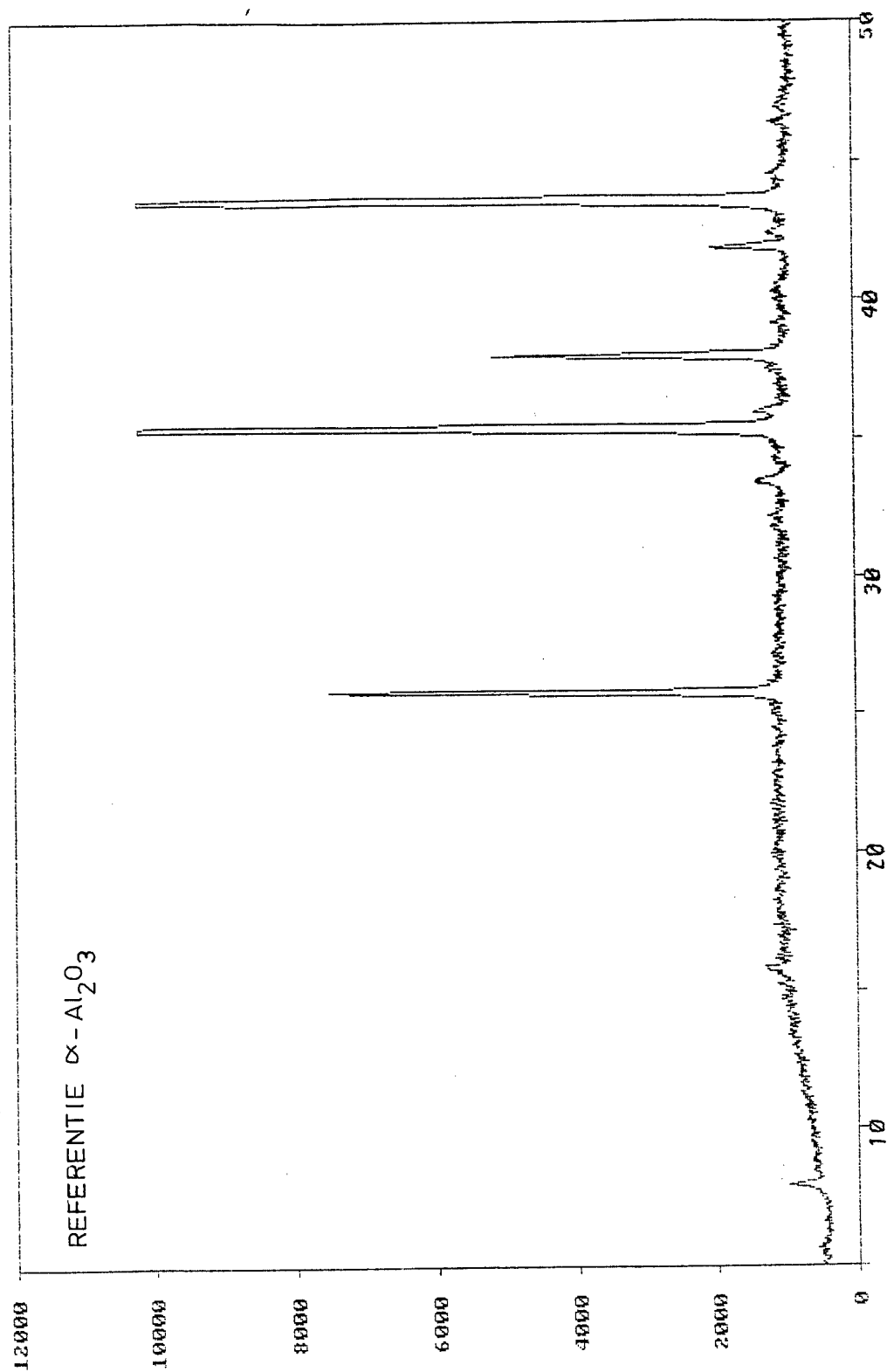


FIG.11



FOTO 1

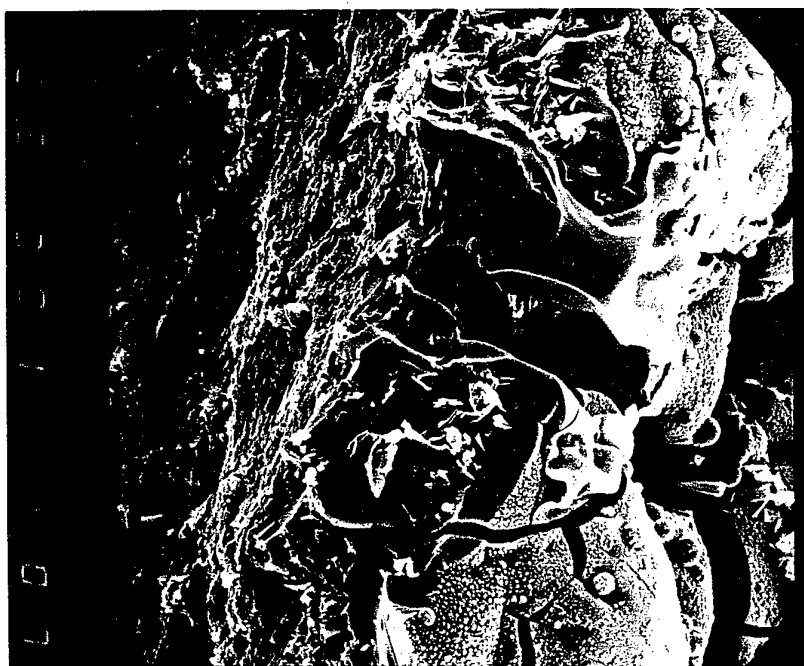


FOTO 2

9101148

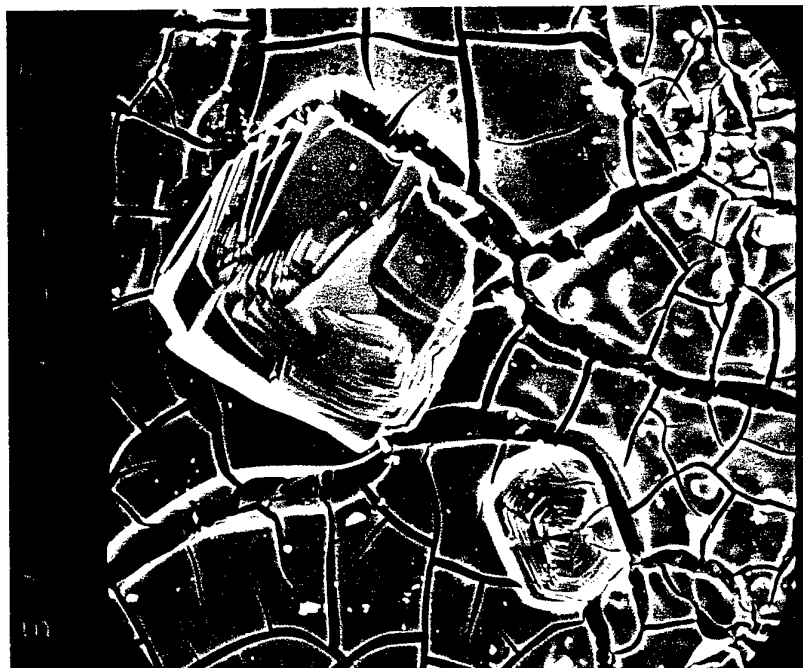


FOTO 3



FOTO 4

9101148



FOTO 5



FOTO 6

9101148

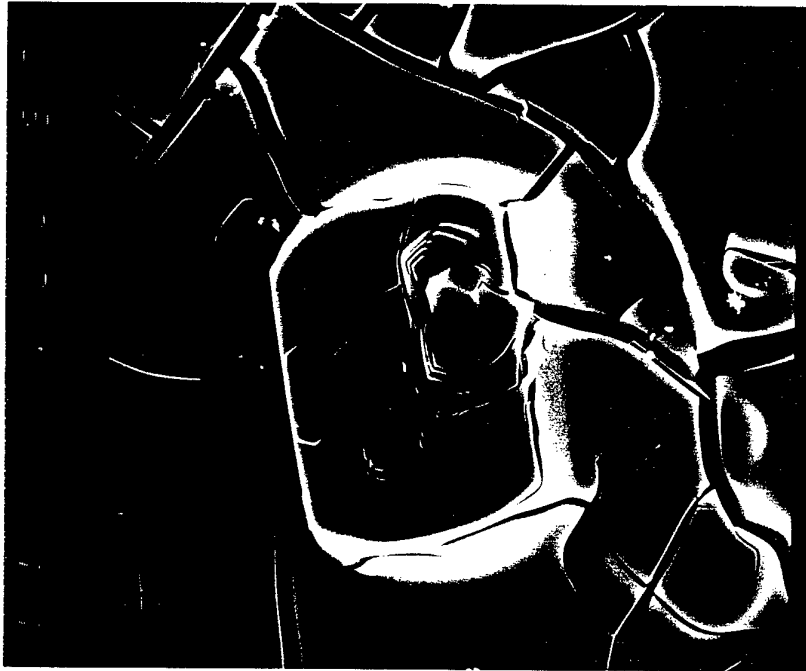


FOTO 7



FOTO 8

9101148

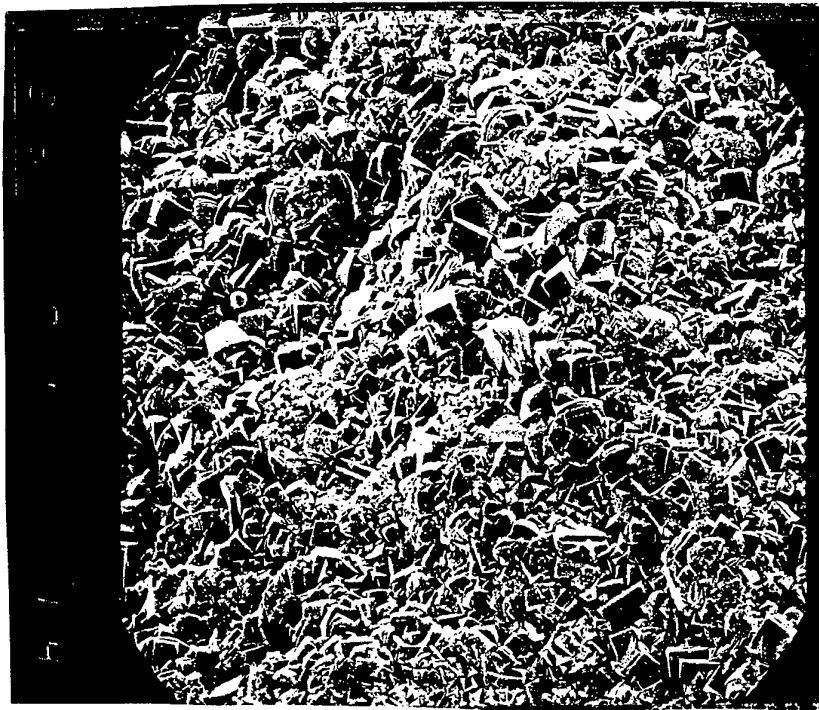


FOTO 9



FOTO 10

9101148

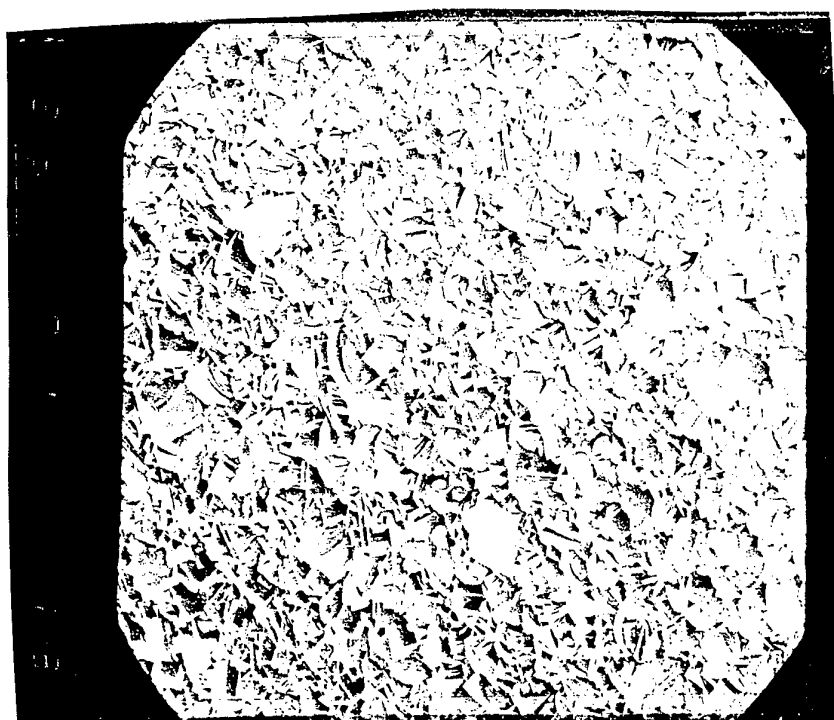


FOTO 11

9101148

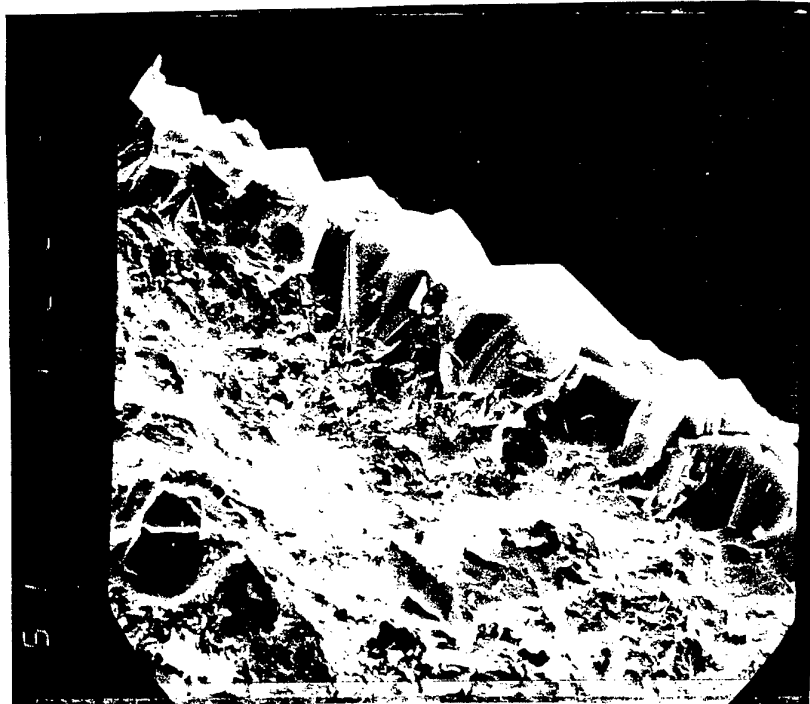


FOTO 12



FOTO 13

9101148

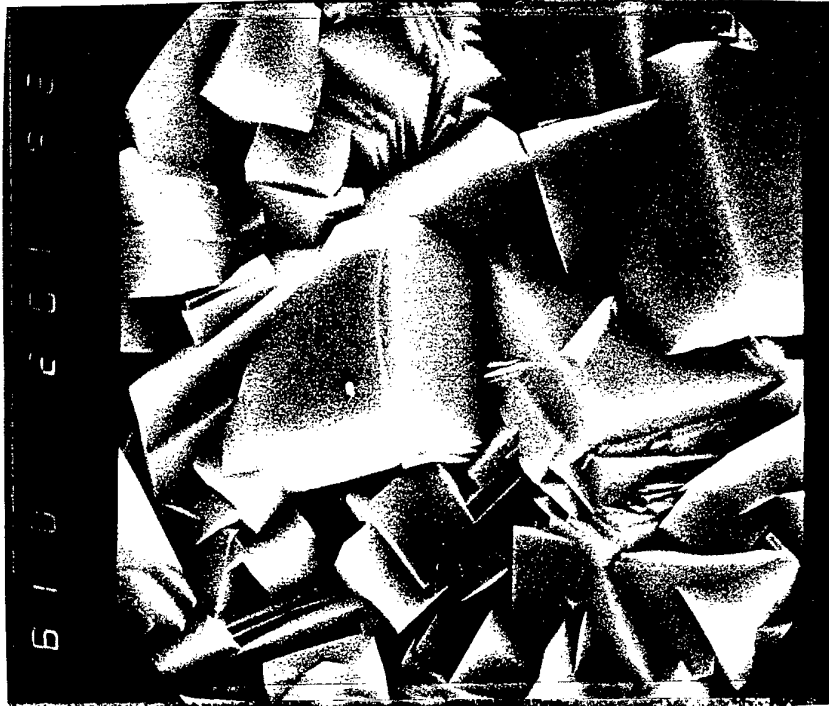


FOTO 14

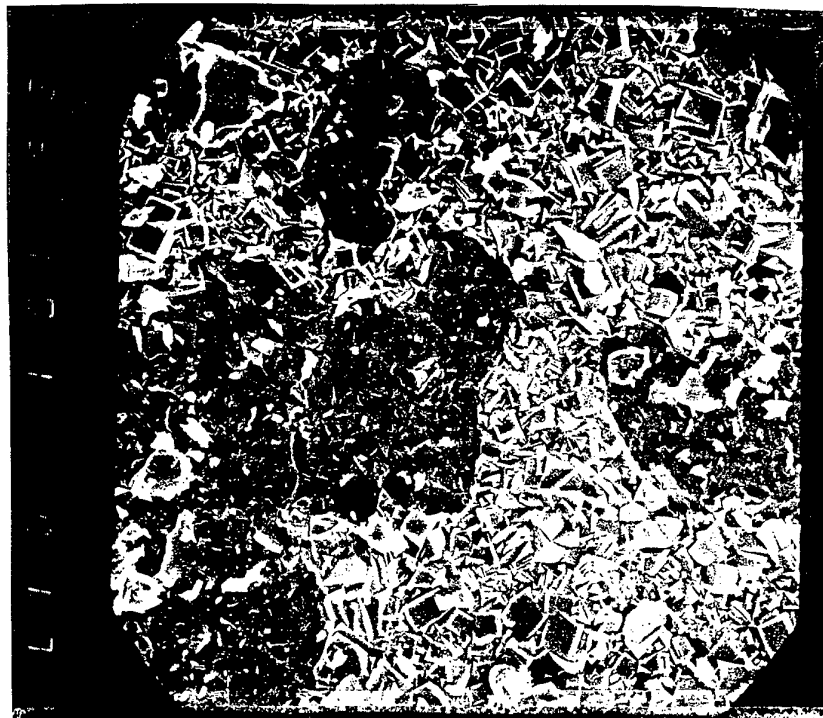


FOTO 15

9101148



FOTO 16



FOTO 17

9101148

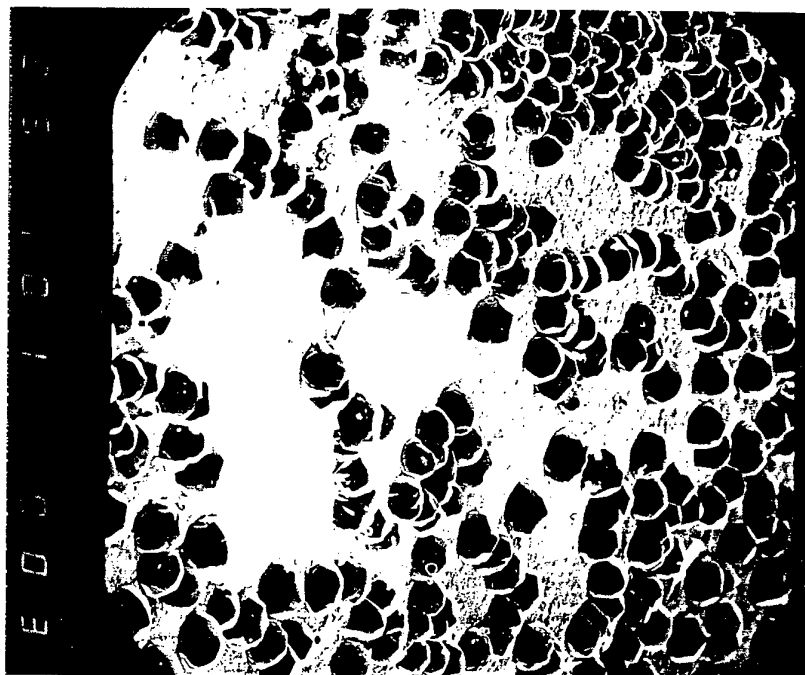


FOTO 18



FOTO 19

9101148

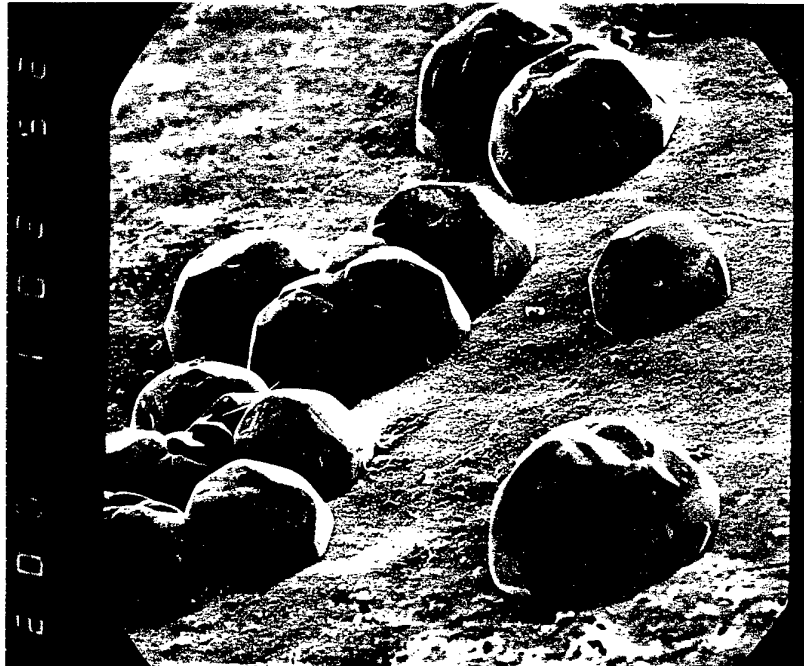


FOTO 20

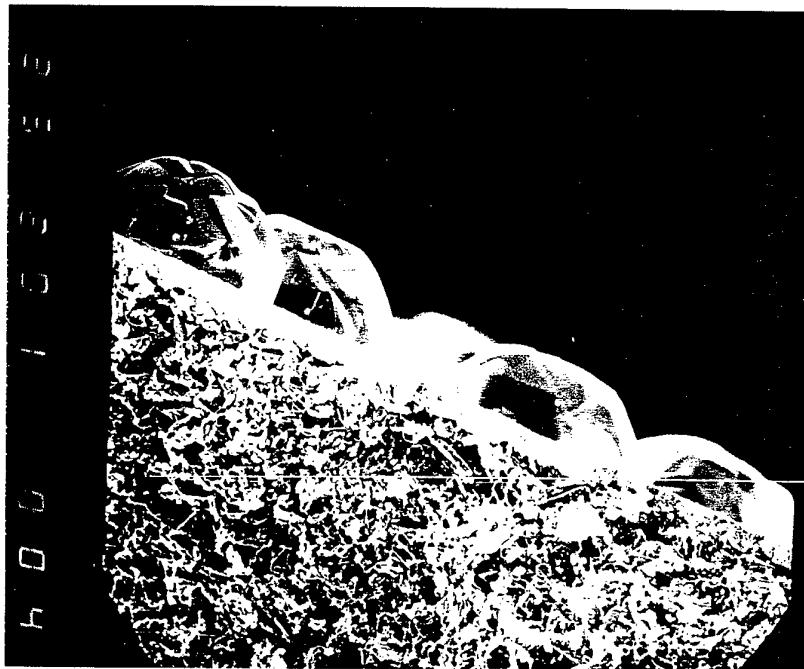


FOTO 21

9101148

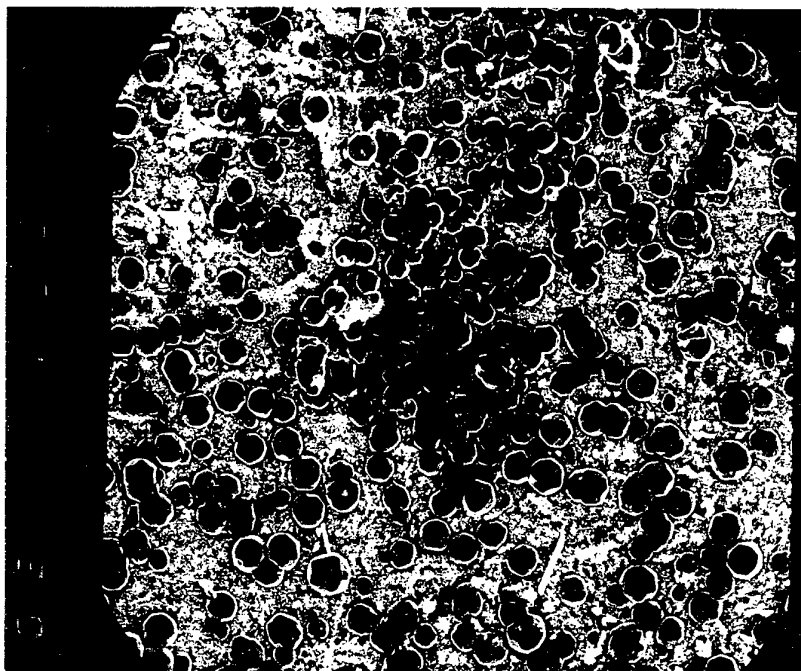


FOTO 22



FOTO 23

9101148



FOTO 24

9101148

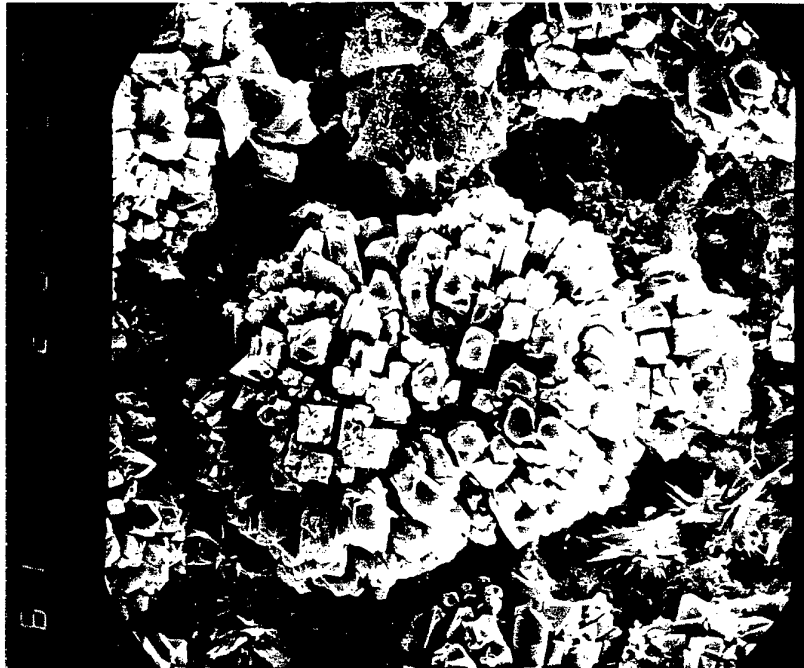


FOTO 25

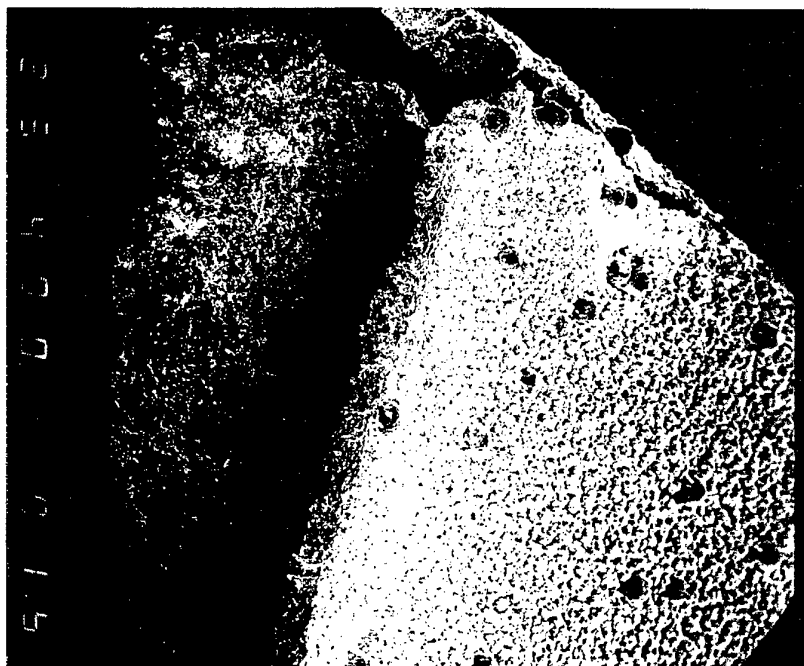


FOTO 26

9101148

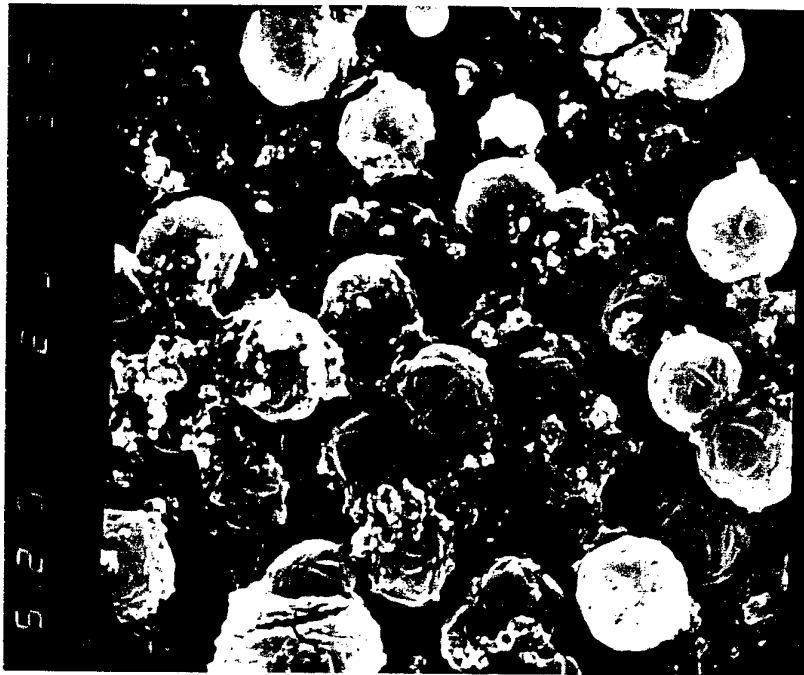


FOTO 27

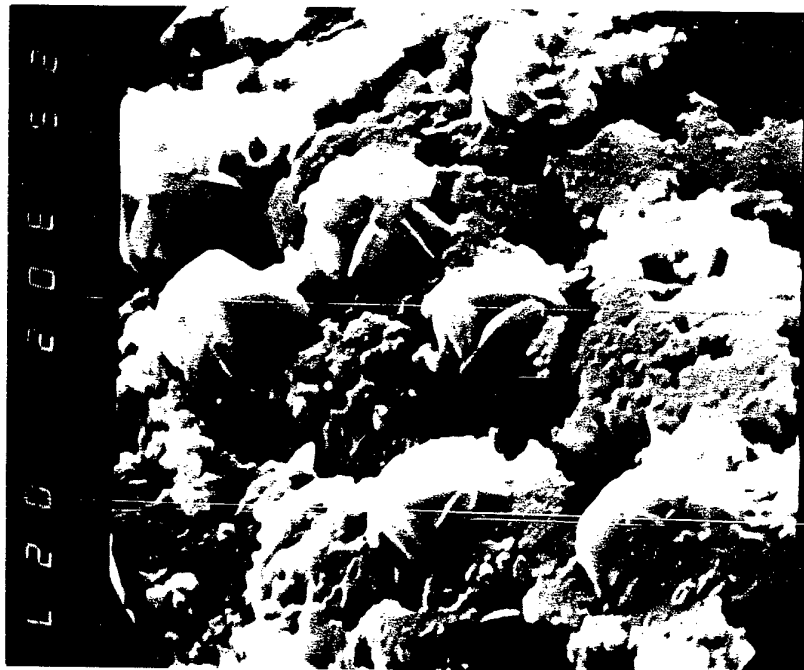


FOTO 28

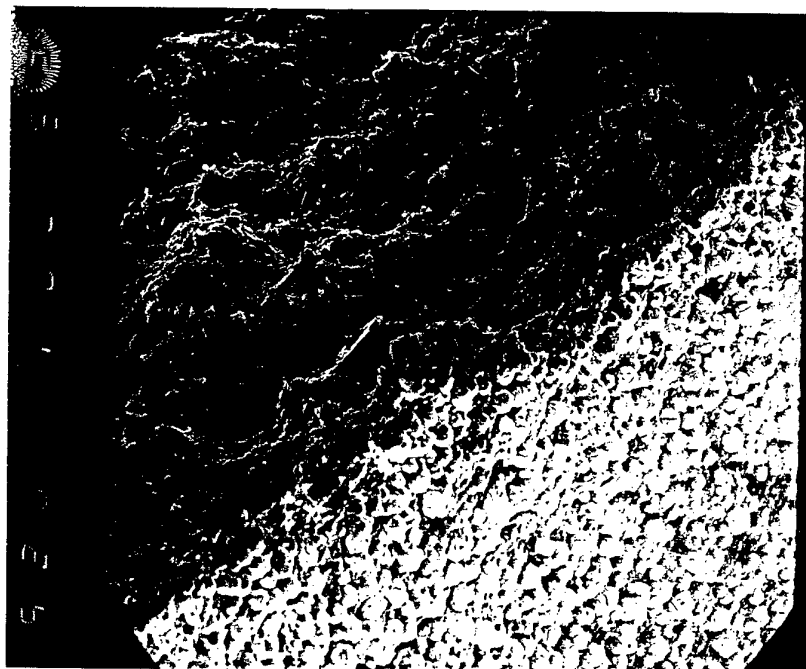


FOTO 29

9101148