

T 型分子筛膜的合成、表征与渗透汽化性能

周荣飞^{1,2} 胡 娜¹ 袁 慧¹ 朱美华¹ 王振卓¹ 陈祥树^{*,1,2}

(¹ 江西师范大学化学化工学院, 南昌 330022)

(² 江西师范大学江西省无机膜材料工程技术研究中心, 南昌 330022)

摘要: 采用二次生长法, 在不锈钢、 α - Al_2O_3 和莫来石多孔管状支撑体上分别合成了高渗透汽化性能的 T 型分子筛膜。考察了合成条件如合成时间、 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 和硅源等对 T 型分子筛膜形成和分离性能的影响。通过 XRD 和 SEM 表征了膜的晶相和形貌。在优化的合成条件下, 高质量 T 型分子筛膜的制备具有很好的重复性。在 348 K、水/异丙醇(10/90, w/w) 体系中, 不锈钢支撑体上形成的 T 型分子筛膜的通量和分离因子分别高达 $5.87 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 2420。相比较, 在 α - Al_2O_3 和莫来石支撑体表面合成的 T 型分子筛膜的通量分别为 $3.75 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $3.45 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 分离因子分别为 5700 和 3610。料液浓度和温度对 T 型分子筛膜的渗透汽化性能也有较大影响。

关键词: T 型分子筛膜; 支撑体; 二次生长; 渗透汽化

中图分类号: O613.72; O614.3+1; TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)08-1439-08

Synthesis, Characterization and Pervaporation Performances of Zeolite T Membranes

ZHOU Rong-Fei^{1,2} HU Na¹ YUAN Hui¹ ZHU Mei-Hua¹

WANG Zhen-Zhuo¹ CHEN Xiang-Shu^{*,1,2}

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022)

(² Jiangxi Inorganic Membrane Materials Engineering Research Center, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022)

Abstract: Zeolite T membranes with high pervaporation (PV) performance were synthesized on porous stainless steel (SS), α - Al_2O_3 and mullite tubes, respectively, by secondary growth method. The effects of synthesis time, $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ratios and the silicon sources were also investigated on the formation and separation properties of as-synthesized zeolite T membranes. The crystal phases and morphologies of zeolite T membrane were characterized by X-ray diffraction(XRD) and scan electron microscope(SEM). Under optimized synthesis conditions, high quality zeolite T membranes could be reproducibly prepared. The membrane formed on SS tube had a high flux of $5.87 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ with a high water/*i*-propanol separation factor of 2420 toward a feed concentration of 10wt% water at 348 K. On contrast, the fluxes of $3.75 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ and $3.45 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ with separation factors of 5700 and 3610 were gained through membranes prepared on α - Al_2O_3 and mullite tubes, respectively. Pervaporation(PV) performances of zeolite T membrane were also influenced greatly by feed concentration and temperature.

Key words: zeolite T membrane; support; secondary growth; pervaporation

在分离近沸和恒沸液体混合物过程中, 渗透汽化(Pervaporation, PV)和蒸汽渗透(Vapor permeation,

VP)是一种高效、节能的分离技术。由于分子筛具有规则孔道结构、选择吸附、离子交换和高热稳定性等

收稿日期: 2009-02-23。收修改稿日期: 2009-06-01。

国家重大国际合作项目(2006DFB53070)、江西省自然科学基金(2007GZH0165)、江西省教育厅项目(赣教技字[2007]120 号)和江西省教育厅项目(GJJ08168)资助。

*通讯联系人。E-mail: cxs66cn@yahoo.com; Tel: +86-791-8120533

第一作者: 周荣飞, 男, 29 岁, 副教授; 研究方向: 分子筛及分子筛膜制备。

独特性能,分子筛膜比有机聚合物膜具有更好的应用前景,特别是应用在高温、高化学腐蚀性等体系^[1]。到目前为止,一些分子筛膜如A型($n(\text{Si})/n(\text{Al})=1$)^[2]、FAU型($n(\text{Si})/n(\text{Al})=1\sim3$)^[3]、T型($n(\text{Si})/n(\text{Al})=3\sim4$)^[4,5]、MOR型($n(\text{Si})/n(\text{Al})=6\sim7$)^[6]和MFI型($n(\text{Si})/n(\text{Al})\geq 20$)^[7]分子筛膜已有报道应用渗透汽化过程分离水/有机物和有机物/有机物混合体系。通常,随着分子筛骨架中硅铝比的增加,分子筛膜的亲水性降低,而耐酸性增强。NaA型分子筛膜在水/有机物体系中表现出非常优异的渗透汽化性能,工业上已经应用于乙醇、异丙醇等溶剂的脱水过程^[8]。然而,由于NaA型分子筛中的铝元素容易被酸脱除,NaA型分子筛膜在微弱的酸条件下仍表现出很差的稳定性^[2]。硅铝比为3~4的T型分子筛膜在分离水/有机物混合体系时表现出良好的分离性能,同时具有比NaA型分子筛膜更好的酸稳定性^[4]。

有关T型分子筛膜合成和渗透汽化性能的报道很少。Cui等^[4,9]采用二次生长法,在物质的量的配比分别为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{K}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})=1:0.05:0.26:0.09:14$ 的溶胶和 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{K}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})=1:0.019:0.30:0.09:16$ 的清液体系中,373 K下晶化24~30 h得到了随机取向的T型分子筛膜。研究^[9]还发现T型分子筛膜在分离 CO_2/N_2 、 CO_2/CH_4 等气体混合物时具有很好的 CO_2 选择透过性。Mirfendereski等^[10]选用 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)=14$ 的较稠溶胶,讨论了 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、碱度和晶化温度等3种因素对合成T型分子筛膜的影响,然而并没有给出膜的分离性能数据。Zhou等^[11]采用微波辅助的水热合成方法,在373 K水热合成8 h后采用微波加热1 h(413 K)后制备出具有较高水选择透过性的a&b轴优先取向T型分子筛膜,且在pH=3的溶液中具有较好的稳定性。

渗透通量是评价分子筛膜工业应用价值的最重要的性能指标,然而已有报道T型分子筛膜的渗透通量并不高。在以前的工作中,我们研究了T型分子筛分别在普通加热和微波加热条件下的生长规律^[12,13],并采用自制的晶种,在 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)=25$ 较稀的澄清溶液中合成了高选择性、优先取向的T型分子筛膜^[14]。在已有研究基础上,本文考察了合成时间、支撑体、 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 和硅源等合成条件对T型分子筛膜形成及分离属性的影响,通过优化合成条件,合成出了高通量、高选择性的T型分子筛膜。

1 实验部分

1.1 T型分子筛膜的合成

采用3种10 cm长多孔管状支撑体用于T型分子筛膜的合成:莫来石管(平均孔径为1.3 μm ,外径为12 mm,壁厚为1.5 mm, Nikkato Corp.); $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管(平均孔径为1.3 μm ,外径为12 mm,壁厚为1 mm, Nikkato Corp.);不锈钢管(平均孔径为1.8 μm ,外径为12 mm,内径为10 mm, Mott Corp.)。由于莫来石支撑体较为廉价,除研究支撑体影响的实验外,其它实验过程都采用莫来石管作为支撑体。莫来石和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管状支撑体在使用前先用800目(9.8~12.3 μm)SiC砂纸将支撑体表面打磨光滑,不锈钢管采用0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液在加热到363 K清洗30 min,之后采用超声清洗10 min,烘干。采用涂擦法在多孔支撑体外表面涂敷一薄层T型分子筛晶种(晶种制备如我们以前报道^[12]所述,平均粒径为4 μm),涂有晶种的支撑体放置在333 K的烘箱中干燥1 h以备用。

将Colloidal silica(Nissan Chemical Ltd., 30wt%)、氢氧化铝(Wako, technique)、氢氧化钠(天津恒兴化学试剂有限公司,分析纯)、氢氧化钾(上海青析化工科技有限公司,分析纯)和水混合配成溶胶,并剧烈搅拌1 h。除特别指明外,溶胶的物质的量的比均为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{K}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})=1:0.015:0.25:0.08:25$ 。在不锈钢反应釜中添加300 g溶胶,并将涂有晶种的支撑体竖直放入反应釜中。在383 K的鼓风烘箱中晶化6~40 h。为了考察硅源的影响,分别选用precipitated silica(Degussa VN3, 98wt%)、CS-30(Qindao MeiGao Grop., 30wt%, Industry grade) Ludox HS-40(Sigma-Aldrich, 40wt%)和Ludox SM-30(Sigma-Aldrich, 30wt%)无定形二氧化硅作为硅源进行膜合成。将合成的膜取出、用去离子水反复冲洗膜表面,并在373 K下烘干、备用。

1.2 T型分子筛膜的表征

合成后的分子筛膜管由X-射线衍射(XRD, BRUKER, D8 ADVANCE)判断合成膜的晶相和结晶程度,测试条件为Cu K α 辐射,石墨单色器,靶压40 kV,靶电流120 mA;扫描电子显微镜(SEM, FEI, QUANTA 200)用于观察分子筛膜表面和断面形貌。

采用水/乙醇、水/异丙醇混合物用于测定分子筛膜的渗透汽化性能。膜的有效面积为19 cm^2 ,膜管内侧抽真空至真空度为100 Pa。渗透的蒸汽通过一

液氮冷却的冷阱收集,进料侧和渗透侧的物料组成成分由气相色谱(SHIMADZU,GC-14C)进行检测(3 m 不锈钢填充柱,polarpack Q poly (ethylene glycol)-1000 为填料,FID 分析(检测器温度为 423 K,柱温为 363 K,氢气为载气、流量为 $90 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样口温度为 493 K)。膜的渗透汽化性能由渗透通量和分离系数评价。渗透通量 $J(\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$ 为单位时间单位膜面积内透过膜的物质总质量;分离系数 $\alpha = (Y_A/Y_B)/(X_A/X_B)$ 。其中 X_A 、 X_B 、 Y_A 和 Y_B 分别为组分 A、B 在进料侧和渗透侧料液中的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 T 型分子筛膜的表征

图 1 为莫来石支撑体、合成的分子筛膜和采用的 T 型分子筛晶种的 XRD 图。由图可见,合成分子筛膜的 XRD 峰为 T 型分子筛和莫来石支撑体的混合峰,而没有其它杂峰,说明了在支撑体上成功地生长了一层 T 型分子筛晶体。

图 2 为莫来石支撑体、涂有晶种的支撑体的表面 SEM 图。莫来石支撑体表面较为粗糙,孔大小不

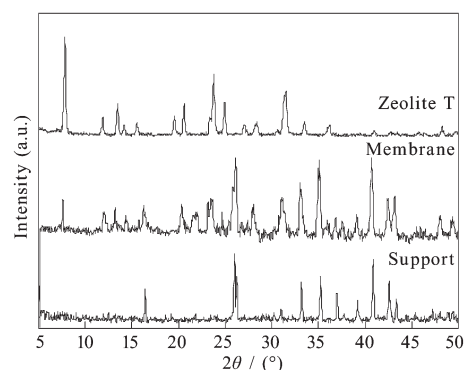


图 1 T 型分子筛、T 型分子筛膜和莫来石支撑体 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for zeolite T powder, zeolite T membrane and mullite support

均一、在 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 的范围。从涂有晶种的支撑体(Fig.2b)表面 SEM 图可以看出,棒状 T 型分子筛颗粒随机地负载在支撑体的孔内和表面上,并未形成连续的晶种层,T 型分子筛晶种的大小约为 $4 \mu\text{m}$ 。图 3 为 T 型分子筛膜的表面和断面 SEM 图。从表面 SEM 图可以看出,莫来石支撑体表面被一层随机取向生长的棒状 T 型分子筛晶体完全覆盖,晶体交错

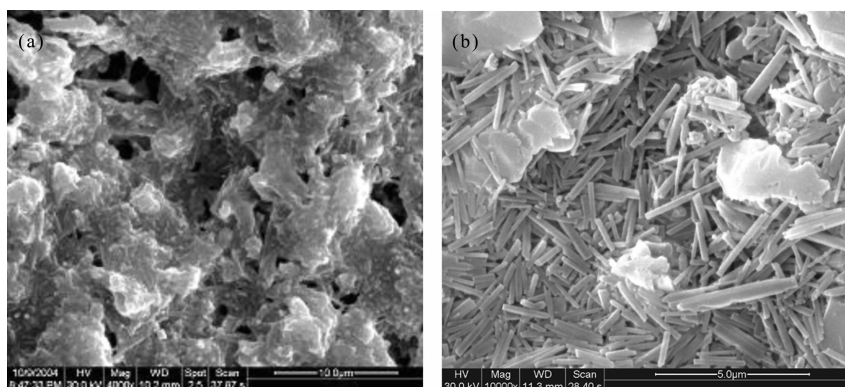


图 2 莫来石管(a)和负载晶种的莫来石管(b)的表面 SEM 图

Fig.2 Surface SEM micrographs of mullite tube (a) and seeded mullite tube (b)

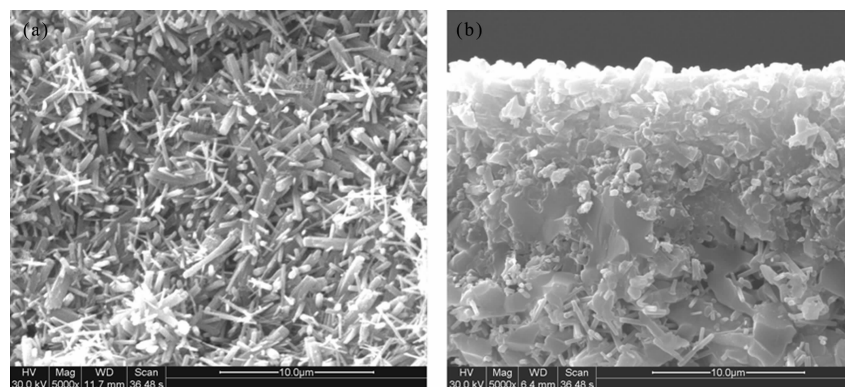


图 3 T 型分子筛膜表面(a)和断面(b)的 SEM 图

Fig.3 SEM micrographs of surface (a) and cross (b) section of zeolite T membrane

生长形成致密分子筛晶体层, 表面分子筛晶体的颗粒大小为 3~5 μm 。膜的断面 SEM 图显示支撑体外表面形成了连续致密的分子筛层, 厚度约 10 μm 。

2.2 合成时间的影响

采用配比为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{K}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})=1:0.015:0.25:0.08:25$ 的溶胶, 在 383 K 合成温度下水热合成 6~48 h, 制备的 T 型分子筛膜的渗透汽化性能如表 1 所示。由表 1 可见, 合成时间对 T 型分子筛膜的渗透性能影响较大。合成 6 h 得到的膜具有非常高的渗透通量, 而未表现出分离选择性,

这说明了在溶胶晶化 6 h 后并未在负载晶种的莫来石支撑体上形成连续的分子筛层, 仍存在较多缺陷。合成时间从 6 h 增加至 48 h, 合成膜的通量有下降的趋势, 而分离因子随合成时间呈先增加后减少的变化趋势。合成时间为 40 h 制备的 T 型分子筛膜的渗透汽化性能最佳, 3 次合成的膜应用于 348 K、水/异丙醇(10/90, w/w)体系的渗透通量和分离因子分别稳定在 3.35~3.63 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 1500~3600 范围。这说明了在该合成条件下, 膜制备具有较好的重现性。

表 1 383 K 下不同合成时间制备 T 型分子筛膜渗透汽化性能

Table 1 Pervaporation(PV) performances of zeolite T membranes prepared at 383 K for different synthesis time

Test	Synthesis time / h	PV performance ^a	
		Flux / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	α
1	6	High	—
2	12	3.95	430
3	24	3.87	880
4	36	3.72	900
5	40	3.35	2410
6	40	3.50	3600
7	40	3.63	1540
8	48	3.07	1100

^a PV at 348 K towards a water/*i*-propanol(10/90, w/w) mixture.

2.3 支撑体的影响

表 2 给出了在不锈钢、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和莫来石 3 种支撑体表面合成 T 型分子筛膜的渗透汽化性能。在不锈钢支撑体上形成的 T 型分子筛膜表现出高的渗透

汽化性能, 在 348 K、水/异丙醇(10/90, w/w)体系中, 膜的渗透通量和分离因子分别高达 5.87 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 2420。在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体上形成膜的通量介于不锈钢和莫来石支撑体之间, 而具有最高的分离因子。

表 2 在不同支撑体上合成 T 型分子筛膜的渗透汽化性能

Table 2 PV performances of zeolite T membranes prepared on different porous supports

Test	Porous support	PV performance ^a	
		Flux / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	α
9	Stainless steel (SS)	5.87	2420
10	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.75	5700
11	Mullite	3.45	3610

^a PV at 348 K toward a water/*i*-propanol (10/90, w/w) mixture.

支撑体的属性(如表面羟基、孔隙率和孔径等)对分子筛层形成质量有很大影响。不锈钢支撑体表面羟基的浓度要大于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)^[15], 同时采用的多孔不锈钢支撑体的平均孔径为 1.8 μm , 大于莫来石和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体(1.3 μm)。高的表面羟基浓度有利于分子筛晶核的附着^[15,16], 而大的平均孔径减少了支撑层以及过渡层的渗透阻

力, 这些特点均有利于分子筛晶核在不锈钢支撑体上附着, 并晶化形成高通量的致密 T 型分子筛薄膜。就两种陶瓷支撑体($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和莫来石)合成的膜而言, 两类支撑体的平均孔径和孔隙率相近, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体上形成膜的透水性能优于莫来石支撑体, 这可能源于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体表面有利于形成高铝含量的 T 型分子筛致密中间层, 从而提高了分子筛膜的

选择透水性能。

2.4 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的影响

配比为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{K}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})=1:(0.00625\sim0.05):0.25:0.08:25$ 的溶胶,在 383 K 合成温度下水热合成 40 h,制备的 T 型分子筛膜的渗透汽化性能如表 3 所示。随着溶胶中 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的降低,合成的 T 型分子筛膜在分别应用于水/异丙醇和水/乙醇体系时,其渗透通量均略有升高,且在前

者分离体系中的通量约为后者的 2 倍。分离因子随溶胶中 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的降低而呈下降趋势,这在水/乙醇分离体系中表现得更为明显,T 型分子筛膜应用于水/乙醇的分离选择性明显低于水/异丙醇体系,这表明,在所制备的分子筛膜中仍存在少量介于乙醇和异丙醇分子动力学直径大小的晶间孔等缺陷,使得乙醇分子更容易穿过非分子筛孔道而影响分离选择性。

表 3 不同 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的溶胶中合成 T 型分子筛膜应用于 348 K、水/异丙醇和水/乙醇混合物($X_w=10\text{wt}\%$)的渗透汽化性能

Table 3 PV performances of zeolite T membranes prepared by different $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ratios toward water/*i*-propanol and water/ ethanol mixtures($X_w=10\text{wt}\%$) at 348 K

Test	$n(\text{SiO}_2) / n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ratio	Water / <i>i</i> -propanol		Water / ethanol	
		Flux / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	α	Flux / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	α
12	160	3.01	3 010	1.63	980
13	80	3.23	3 540	1.79	900
14	50	3.37	2 350	1.82	750
15	33	3.51	1 850	1.86	630
16	25	3.63	1 110	1.88	580
17	20	3.68	1 310	1.92	430

2.5 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 的影响

控制加入水的量,使硅铝溶胶的组成为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{K}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})=1:0.015:0.25:0.08:(16\sim60)$ 。383 K 下反应 30~60 h,合成膜的厚度和渗透汽化性能如表 4 所示。从表中可以看出,在 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 16~40 较宽的范围内均合成了较高分离性能的 T 型分子筛膜,应用于 348 K、水/异丙醇(10/90, w/w)体系中的分离因子均高于 1000,而采用 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 60 的稀溶胶,即使将晶化时间延长至

60 h,仍没有形成连续的膜层。另一方面,溶胶中 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 的变化对晶化时间和形成膜的厚度有较大影响。当 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 16 时,T 型分子筛膜在 30 h 内完成晶化,膜层厚度为 15 μm ;当 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 40 时,分子筛晶层晶化时间将延长至 48 h,膜层厚度约为 8 μm 。然而,膜厚度在 8~15 μm 范围内变化与膜的渗透通量和分离因子并没有明显的对应关系。

表 4 溶胶 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 对合成时间、膜厚和渗透汽化性能的影响

Table 4 Effects of $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ ratio of solution compositions on synthesis time, membrane thickness and PV performances

Test	$n(\text{H}_2\text{O}) / n(\text{SiO}_2)$ ratio	Synthesis time / h	Membrane thickness / μm	PV performance ^a	
				Flux / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	α
18	16	30	15	3.42	2 350
19	20	30	12	3.33	1 820
20	25	36	10	3.03	4 080
21	30	40	10	3.23	1 650
22	40	48	8	3.60	1 140
23	60	60	0	High	—

^a PV at 348 K towards a water/*i*-propanol(10/90, w/w) mixture.

2.6 硅源的影响

采用多种硅源配制成物质的量的比为 $n(\text{SiO}_2)$:

$n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{K}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})=1:0.0125:0.25:0.08:25$ 的溶胶,将涂有晶种的支撑体置入溶胶中,在 383 K

下水热合成 40 h, 制备的 T 型分子筛膜的渗透汽化性能如表 5 所示。由表可知, 硅源对 T 型分子筛膜的渗透汽化性能有较大影响。采用固态沉降二氧化硅(多聚合态硅)为硅源制备的 T 型分子筛膜具有一定的醇水分离性能, 在 348 K、水/异丙醇(10/90, w/w) 体系中通量和分离系数分别为 $2.78 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 450。采用 4 种硅溶胶(二、三聚合态硅)为硅源, 制备的 T 型分子筛膜均具有更高的分离选择性, 4 种分子筛膜相比较来看, 采用工业级硅溶胶制备的 T 型分子筛膜具有更高的通量和相对较低的分离因子。Lin 等^[7]考察了不同硅源对 Silicalite-1 分子筛膜形成的影响。采用四乙氧基硅烷(TEOS)在高温下(185 °C)

合成 24 h 能得到很高渗透汽化性能的膜, 以硅溶胶为硅源在 175 °C 下仅需 16 h 合成了性能较好的 Silicalite-1 分子筛膜, 而采用固态硅粉作为硅源合成的膜不具有分离性能。Vroon 等^[17]在较高碱浓度条件采用高聚态硅粉合成 MFI 型分子筛膜的性能优于硅溶胶和 TEOS。和文献得到的结论相似, 我们的实验结果进一步表明了硅源的属性(聚合态、溶解性和纯度等)对分子筛晶体在支撑体上形成连续膜层具有很大的影响, 采用高纯度的二、三聚合态的硅溶胶有利于形成致密的 T 型分子筛膜。同时也说明采用廉价的工业级硅溶胶为硅源也能制备出较高渗透汽化性能的 T 型分子筛膜。

表 5 使用不同硅源合成的 T 型分子筛膜的渗透汽化性能

Table 5 PV performances of zeolite T membranes prepared by different silicon sources

Test	Silicon source	PV performance	
		Flux / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	α
24	Precipitated silica(Degussa, VN3)	2.78	450
25	Colloidal silica(MeiGao Grop, CS-30)	4.42	1 080
26	Colloidal silica(Aldrich, HS-40)	3.23	2 350
27	Colloidal silica(Aldrich, SM-30)	3.30	2 180
28	Colloidal silica(Nissan Chem, 30wt%)	3.40	2 580

2.7 T 型分子筛膜渗透汽化性能比较

典型条件下合成的 T 型分子筛膜及文献^[4,5,11,14]报道的渗透汽化性能结果如表 6 所示。和文献^[4,5] ($n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)=14\sim16$) 相比较, 本文采用 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 25 的较稀澄清溶液, 在 383 K 的晶化温度

下仍需要更长的合成时间; 和文献报道^[4,5]类似, 该条件下合成的 T 型分子筛晶体层为随机取向。在我们以前的研究工作^[14]中, 采用和本文相同配比的溶胶下, 将晶化温度提高到 423 K 时制备出了良好取向生长的 T 型分子筛膜, 说明了在所考察的 $n(\text{H}_2\text{O})/$

表 6 348 K、水/有机物混合物($X_w=10\text{wt}\%$)体系中 T 型分子筛膜的渗透汽化性能Table 6 PV performances of zeolite T membranes towards water/organics($X_w=10\text{wt}\%$) at 348 K

Tube	Synthesis condition			Water/ Organics	PV performance		Ref.
	Solution state	Temp. / K	Time / h		Flux / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	α	
SS	CS ^a	383	40	Water/ <i>i</i> -propanol	5.87	2 420	This work
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	CS	383	40	Water/ <i>i</i> -propanol	3.75	5 700	This work
Mullite	CS	383	40	Water/ <i>i</i> -propanol	3.45	3 610	This work
				Water/ethanol	1.79	900	This work
Mullite	CS	423	35	Water/ <i>i</i> -propanol	2.52	>10 000	[14]
				Water/ethanol	1.16	2 800	
Mullite	Gel	373	30	Water/ <i>i</i> -propanol	2.20	8 900	[4]
				Water/ethanol	1.10	900	
Mullite	CS	373	24	Water/ <i>i</i> -propanol	1.77	10 000	[5]
				Water/ethanol	1.25	2 200	
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Gel	373+413 ^b	8+1	Water/ <i>i</i> -propanol	2.15	10 000	[11]
				Water/ethanol	1.77	1 116	

^a CS: Clear solution; ^b Hydrothermal synthesis at 373 K for 8 h followed by microwave heating at 413 K for 1 h.

$n(\text{SiO}_2)$ 为 25 稀的澄清溶液体系中,合成温度对膜层晶体形态也有很大的影响,较高的合成温度有利于促进取向生长。高温下合成的 T 型分子筛膜^[14]对水/异丙醇和水/乙醇均具有非常高的分离选择性。在文献^[11]采用普通加热-微波加热相结合的水热合成方式,在较短的合成时间内(9 h)合成了 $a \& b$ 取向生长的 T 型分子筛膜,该膜同样表现出对水分子较高的优先选择透过性。本研究中 T 型分子筛膜的渗透通量均大于文献报道值,特别地,首次在不锈钢多孔支撑体上合成了高性能的 T 型分子筛膜,其渗透通量为文献报道值的 2~3.8 倍。

2.8 操作条件对 T 型分子筛膜性能的影响

图 4 显示了在 348 K 条件下,T 型分子筛膜渗透汽化性能随原料液中异丙醇浓度变化的关系。随着原料液中异丙醇浓度的增加,T 型分子筛膜的通量逐渐减小,当异丙醇浓度从 90wt% 增加到 99.5wt% 时,通量下降尤为明显,由 $3.13 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 下降至 $0.49 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; 分离系数 α 随原料液中异丙醇浓度从 78wt% 增加至 99.5wt% 过程中呈先逐渐增加后逐渐降低的趋势,在异丙醇浓度为 97.5wt% 时分离系数为最大值,达到 3200。当原料液中异丙醇浓度增加时,异丙醇分子对水分子的碰撞阻力增加,水分子迁移到分子筛膜表面的速率减小,且大分子异丙醇在分子筛晶体在孔道中的扩散速率很小,大大影响水分子的扩散速率,从而使得总通量明显降低。

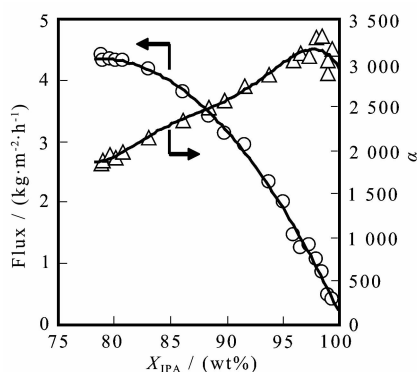


图 4 348 K 时原料液中异丙醇浓度对 T 型分子筛膜渗透汽化性能的影响

Fig.4 Effect of feed concentration of *i*-propanol(IPA) on PV performance of zeolite T membrane at 348 K

图 5 给出了 T 型分子筛膜在分离水/异丙醇(10/90, w/w) 混合物时通量和分离系数随操作温度变化规律。由图可知,随着温度的升高,膜的通量急剧增加,而膜的选择分离因子随渗透温度升高而略有降

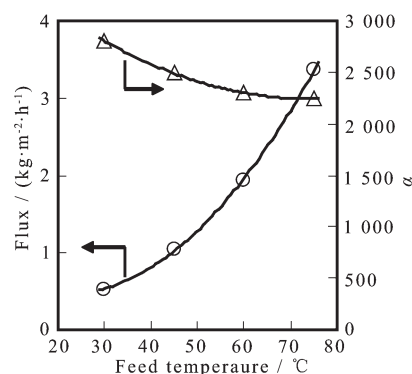


图 5 异丙醇浓度为 90wt% 时料液温度对 T 型分子筛膜渗透汽化性能的影响

Fig.5 Effect of feed temperature on PV performance of zeolite T membrane with a feed concentration of 90wt% IPA

低。在考察的 293~353 K 操作温度范围内,膜的渗透通量由 $0.52 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 升高到 $3.36 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,而分离因子从 2800 降至 2240。T 型分子筛膜的渗透量 J 与温度 T 的关系可用 Arrhenius 公式表示: $J = A \cdot \exp[-E/(RT)]$ (式中, A 为常数; E 为渗透表观活化能; T 为绝对温度; R 为气体常数)。当温度升高时膜的通量随之显著增加。

3 结 论

采用晶种法,负载 T 型分子筛晶体的多孔管状支撑体在物质的量的比为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{K}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})=1:(0.00625\sim0.05):0.25:0.08:(16\sim40)$ 的溶胶中,383 K 下水热合成 30~48 h,制备出了高性能的 T 型分子筛膜,且膜合成具有很好的重复性。硅源和支撑体材质对 T 型分子筛膜制备质量有较大影响。优化的合成条件下,在不锈钢、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和莫来石多孔管状支撑体上均形成了高通量、高选择性的 T 型分子筛膜,在 348 K、水/异丙醇(10/90, w/w) 体系中其渗透通量分别高达 5.87、3.75 和 $3.45 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Kumakiri I, Yamaguchi T, Nakao S I. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, *38*:4682~4688
- [2] Okamoto K I, Kita H, Horii K, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, *40*:163~175
- [3] Kita H, Inoue T, Asamura H, et al. *Chem. Commun.*, **1997**, 45~46

- [4] Cui Y, Kita H, Okamoto K I. *J. Membr. Sci.*, **2004**,**236**:17~27
- [5] Kita H, Okamoto K I, Yamamura T, et al. *Fuel Chem. Division Preprints*, **2003**,**35**:438
- [6] Lin X, Kikuchi E, Matsukata M. *Chem. Commun.*, **2000**, 957~958
- [7] Lin X, Chen X S, Kita H, et al. *AIChE J.*, **2003**,**49**(1):237~247
- [8] Morigami Y, Kondo M, Abe J, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2001**,**25**:251~260
- [9] Cui Y, Kita H, Okamoto K I. *Chem. Commun.*, **2003**,2154~2155
- [10] Mirfendereski S M, Daneshpour R, Mohammadi T. *Desalination*, **2006**,**200**:77~79
- [11] Zhou H, Li Y, Zhu G, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2008**, DOI:10.1016/j.seppur.2008.10.046
- [12] ZHOU Rong-Fei(周荣飞), LIN Xiao(林 晓), XU Nan-Ping (徐南平). *Acta Petro. Sin. (Petro. Proc. Sect.) (Shiyou Xuebao(Shiyou Jiagong))*, **2005**,**1**:19~24
- [13] ZHOU Rong-Fei (周荣飞), LIU Dan (刘 丹), GU Yi (顾 逸), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(9):1719~1722
- [14] ZHOU Rong-Fei(周荣飞), CHEN Xiang-Shu(陈祥树), LIU Dan(刘 丹), et al. *J. Chin. Cera. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2007**,**35**(9):1270~127
- [15] Jansen J C, Koegler J H, van Bekkum H, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1998**,**21**:213~226
- [16] DONG Qiang(董 强), HUANG Pei(黄 培), XU Nan-Ping (徐南平), et al. *J. Chem. Eng. of Chinese Univ. (Gaoxiao Xuaxue Gongcheng Xuebao)*, **2001**,**15**(2):179~182
- [17] Vroon Z A E P, Keizer K, Burggraaf A J, et al. *J. Memb. Sci.*, **1998**,**144**:65~76