

## 莫来石管上丝光沸石膜的合成与渗透汽化性能

周荣飞<sup>1,2</sup> 李 军<sup>1</sup> 朱美华<sup>1</sup> 胡中丽<sup>1</sup> 段龙乔<sup>1</sup> 陈祥树<sup>\*,1,2</sup>

(<sup>1</sup> 江西师范大学化学化工学院, 南昌 330022)

(<sup>2</sup> 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:** 采用不添加有机模板剂、配比为  $n_{\text{Na}_2\text{O}}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{H}_2\text{O}}=0.25:0.015\sim0.1:1:15\sim60$  溶胶, 在涂有晶种的多孔莫来石管上水热合成了丝光沸石膜。制备的膜经 XRD 和 SEM 表征。考察了合成时间、硅铝比、水硅比和硅源等因素对膜生长及其性能的影响。合成时间的延长有利于丝光沸石  $c$  轴方向的优先生长, 然而优先取向生长膜层并未提高膜在水/乙醇分离体系中的渗透通量和选择性。优化条件下合成的膜具有较高的渗透汽化性能, 在 348 K、水/乙醇(10/90, W/W)混合溶液中的渗透通量和分离因子分别为  $0.70 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  和 860。基于 XRD 和 SEM 表征结果, 高的渗透汽化性能可归结于在莫来石支撑层与较为疏松的表面晶体层之间形成的致密中间层。

**关键词:** 沸石膜; 丝光沸石; 水热合成; 渗透汽化

中图分类号: O613.72; O614.3; TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)03-0469-07

## Synthesis and Pervaporation Performance of Mordeinite Membranes on Mullite Tubes

ZHOU Rong-Fei<sup>1,2</sup> LI Jun<sup>1</sup> ZHU Mei-Hua<sup>1</sup> HU Zhong-Li<sup>1</sup> DUAN Long-Qiao<sup>1</sup> CHEN Xiang-Shu<sup>\*,1,2</sup>

(<sup>1</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022)

(<sup>2</sup> Jiangxi Inorganic Membrane Materials Engineering Research Center, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022)

**Abstract:** Mordeinite membranes were synthesized on porous mullite tubes by secondary growth method using a template-free aluminosilicate gel with molar compositions of  $n_{\text{Na}_2\text{O}}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{H}_2\text{O}}=0.25:0.015\sim0.1:1:15\sim60$ . The as-synthesized mordeinite membranes were characterized by x-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscope (SEM). The effects of synthesis conditions such as synthesis time,  $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  ratio,  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$  ratio, and silica source on the crystallization and the pervaporation(PV) properties of zeolite layers were investigated. The increase in synthesis time could accelerate the formation of mordeinite membranes preferentially oriented with  $c$  axis normal to the support surface. However, the oriented mordeinite top layer does not improve the flux and selectivity toward a water/ethanol mixture by PV. Under optimized reaction conditions, the as-synthesized membrane shows high PV performance with a flux of  $0.70 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  and separation factor of 860 for a feed of 10wt% water/ethanol mixture at 348 K. The high PV performance could be contributed to the compact intermediate zeolite layer between the support layer and top layer based on the results of XRD and SEM characterization.

**Key words:** zeolite membrane; mordeinite; hydrothermal synthesis; pervaporation

由于沸石分子筛具有独特的孔道结构、很强的离子交换能力和高的热稳定性等性能, 沸石膜在膜

分离、膜催化和传感器等方面的有着良好的应用前景。到目前为止, 一些沸石膜如 A 型( $n_{\text{S}}/n_{\text{A}}=1$ )<sup>[1]</sup>、FAU

收稿日期: 2009-09-07。收修改稿日期: 2009-12-28。

国家重大国际合作项目(No.2006DFB53070)、国家自然科学基金(No.20966003)、国家自然科学基金(No.20906042)和江西省教育厅项目(GJJ08168)资助项目。

\*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: 沸石及沸石膜制备。

型( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}=1\sim 3$ )<sup>[2]</sup>、T 型( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}=3\sim 4$ )<sup>[3-4]</sup>、MOR 型( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}=5\sim 8$ )<sup>[5-13]</sup>和 MFI 型( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}=20\sim \infty$ )<sup>[14-16]</sup>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。NaA 型沸石膜在水/有机物体系中表现出优异的渗透汽化性能,已工业应用于乙醇、异丙醇等溶剂的脱水过程<sup>[17]</sup>。然而,由于 NaA 型分子筛晶体骨架中的铝容易被酸脱除,NaA 型沸石膜在微弱的酸性条件下仍表现出很差的稳定性<sup>[1]</sup>。丝光(MOR 型)沸石膜由于其骨架具有较高的硅铝比,在酸性体系中表现出较好的稳定性<sup>[12]</sup>。

丝光沸石晶体中骨架  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  为 5~8,在平行于  $c$  轴和  $a$  轴方向上分别有 0.67 nm×0.70 nm 大孔道和 0.26 nm×0.56 nm 小孔道。1990 年,Suzuki 等<sup>[5]</sup>首次采用原位水热法在多孔硅铝酸盐支撑体上合成了丝光沸石膜,分离气体混合物时表现出努森扩散属性,说明了合成的膜具有较多的缺陷或针孔。Nishiyama 等<sup>[6]</sup>采用气相沉积法在不锈钢和聚四氟乙烯支撑体上合成出了丝光沸石膜,其分离苯/对二甲苯的分离因子高达 160。Salomon 等<sup>[7]</sup>以四乙基氢氧化胺(TEAOH)为模板剂在管状  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  支撑体上合成出丝光沸石/ZSM-5/菱沸石复合膜,对水/异丙醇分离体系中的分离因子达 71。许中强等<sup>[8]</sup>采用四乙基溴化铵(TEABr)为模板剂在多孔氧化铝支撑体上原位合成了约为 5  $\mu\text{m}$  厚的丝光沸石薄膜层,在多种水/醇混合分离体系中表现出高的渗透通量和分离因子。Lin 等<sup>[9]</sup>采用晶种法在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  管上合成了(150)方向优先取向的丝光沸石膜,该膜在水/异丙醇分离时的通量和分离因子分别为 0.1  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  和 3360。Li 等<sup>[10]</sup>进一步采用较稠的溶胶在晶种诱导下合成了(002)方向( $c$  轴)优先取向的丝光沸石膜,研究还表明溶胶中水含量对丝光沸石层的生长取向性有很大影响<sup>[10-11]</sup>;该研究者最近还发现通过在一定浓度的草酸溶液中进行后合成可以大大提高膜对水的选择透过性<sup>[12]</sup>。Casado 等<sup>[13]</sup>在管状氧化铝支撑体上制备了一层 40~70  $\mu\text{m}$  厚的丝光沸石膜,该膜在分离水/乙醇分离时的渗透通量仅为 0.05  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ,研究还发现丝光沸石膜在一定的酸性条件(如  $\text{pH}=3$ )时仍具有很好的稳定性。

从已有文献来看,研究者大多采用片状或多孔不锈钢、氧化铝管状支撑体用于丝光沸石膜合成,而片状支撑体不适合工业放大生产和安装。本研究采用价格更为低廉的多孔莫来石管作为支撑体,通过二次生长法在不添加有机模板剂的溶胶中合成了丝

光沸石膜。考察了合成时间、硅铝比、水硅比和硅源等因素对丝光沸石膜层晶体形貌及分离性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 丝光沸石膜的合成

将 10 cm 长的多孔莫来石管(平均孔径为 1.3  $\mu\text{m}$ , 外径为 12 mm, 壁厚为 1.5 mm, Nikkato Corp.)用 SiC 砂纸打磨,再经超声波清洗干净、烘干。在多孔支撑体外表面涂敷一薄层丝光沸石晶种(HSZ-690HOA,  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}=5.1$ , Tosoh),负载晶种的支撑体放置在 333 K 的烘箱中干燥 1 h 备用。

将硅溶胶(ST-S, 30wt%, Nissan Chemical)、氢氧化铝(分析纯, Wako)、氢氧化钠(分析纯, 天津恒兴化学有限公司)和去离子水混合,并剧烈搅拌 5 h,形成物质的量的配比为  $n_{\text{Na}_2\text{O}}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{H}_2\text{O}}=0.25:(0.015\sim 0.1):1:15\sim 60$  的硅铝溶胶。在不锈钢反应釜中添加 300 mL 溶胶,并将负载晶种的支撑体竖直放入反应釜中。在 443 K 的鼓风烘箱中晶化 4~24 h。为了考察硅源的影响,分别选用硅微粉(VN3, 98wt%, Degussa)、硅溶胶(CS-30, 30wt%, 美高集团)和硅溶胶(SM-30, 30wt%, Aldrich)等硅源进行膜合成。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 丝光沸石膜的表征

合成的沸石膜管由 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  $K\alpha$  辐射( $\lambda=0.15406$  nm),石墨单色器,管压 40 kV,管流 30 mA,闪烁 X-射线计数器, Si(Li)固体探测器,扫描范围  $2\theta=5^\circ\sim 45^\circ$ ,扫描速度  $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ ;扫描电子显微镜(SEM, FEI, QUANTA 200)用于观察沸石膜表面和断面形貌,样品进行喷金处理,采用高真空模式,加速电压为 25 kV,扫描时间为 50 S。

采用水/乙醇混合物用于测定沸石膜的渗透汽化性能。膜的有效面积为 25  $\text{cm}^2$ ,膜管内侧抽真空至真空度为 100 Pa。渗透的蒸汽通过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分析(SHIMADZU, GC-14C),TCD 检测器,不锈钢填充柱(3 m× $\phi$  3 mm)填料为 polarpack Q poly(ethylene glycol)-1000,进样口温度 393 K,检测器温度为 423 K,柱温为 363 K,恒温测定,人工进样方式,氢气为载气,氢气分压为 120 kPa。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 丝光沸石膜的形成过程

图1为丝光沸石晶种、莫来石支撑体以及443 K下晶化4~24 h后合成沸石膜的XRD图。溶胶物质的量的配比为  $n_{\text{Na}_2\text{O}}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{H}_2\text{O}}=0.25:0.067:1:35$ 。合成4 h的膜并没有明显的丝光沸石晶种的特征峰。随着合成时间由4 h延长至12 h,合成膜在  $2\theta=22.20^\circ$  处(150)方向和  $2\theta=9.77^\circ$  处(200)方向的XRD衍射峰有明显增强。而继续延长合成时间,膜在(150)方向和(200)方向的衍射峰逐渐变弱,而在  $2\theta=23.64^\circ$  处(002)和  $2\theta=13.45^\circ$  处(111)方向有较明显的增加。当合成时间为24 h时,膜层丝光沸石晶体的(150)、(200)方向衍射峰基本消失,而(002)方向的衍射峰的强度达到最大。这说明了,在晶化过程中,沸石晶体晶面生长存在竞争过程,延长合成时间有利于(002)方向(即  $c$  轴)垂直于支撑体表面生长。

图2为在443 K下,合成8~24 h后得到的丝光沸石膜的表面和断面SEM图。合成8 h膜的表面SEM图(图2a)显示,支撑体表面被一层的大小约  $5 \mu\text{m}$  的球形晶体所覆盖,断面SEM图(图2b)显示膜的厚度约为  $8 \mu\text{m}$ 。合成时间延长至12 h后形成

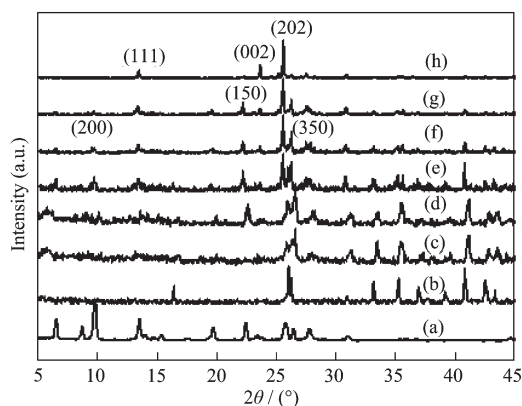


图1 丝光沸石晶种、莫来石支撑体和443 K、不同合成时间下制备的丝光沸石膜的XRD图

Fig.1 XRD patterns for: (a) mordenite powder, (b) mullite support, and mordenite membranes synthesized at 443 K for (c) 4 h, (d) 8 h, (e) 12 h, (f) 16 h, (g) 20 h and (h) 24 h

的丝光沸石膜的形貌如图2c和2d所示,膜表层为一层直径约为  $4 \mu\text{m}$  的棱柱状的丝光沸石晶体,晶体之间结合不够致密而存在较大晶间孔,表层晶体厚度约为  $10 \mu\text{m}$ 。在疏松晶体表层与大孔支撑体之间还存在一层厚度约为  $7 \mu\text{m}$  的致密中间层。继续延长合成时间至16 h,膜的表面SEM图(图2e)显示,表层棱柱状晶体团聚成簇,孪晶直径约为  $6 \mu\text{m}$ ,而断面SEM图(图2f)显示膜层总厚度约为  $20 \mu\text{m}$ 。合成时间为24 h的丝光沸石膜表层的菱柱状晶体聚合成直径约为  $10 \mu\text{m}$  的孪晶簇(如图2g所示),晶体与晶体之间交联生长。断面SEM图(图2h)显示厚

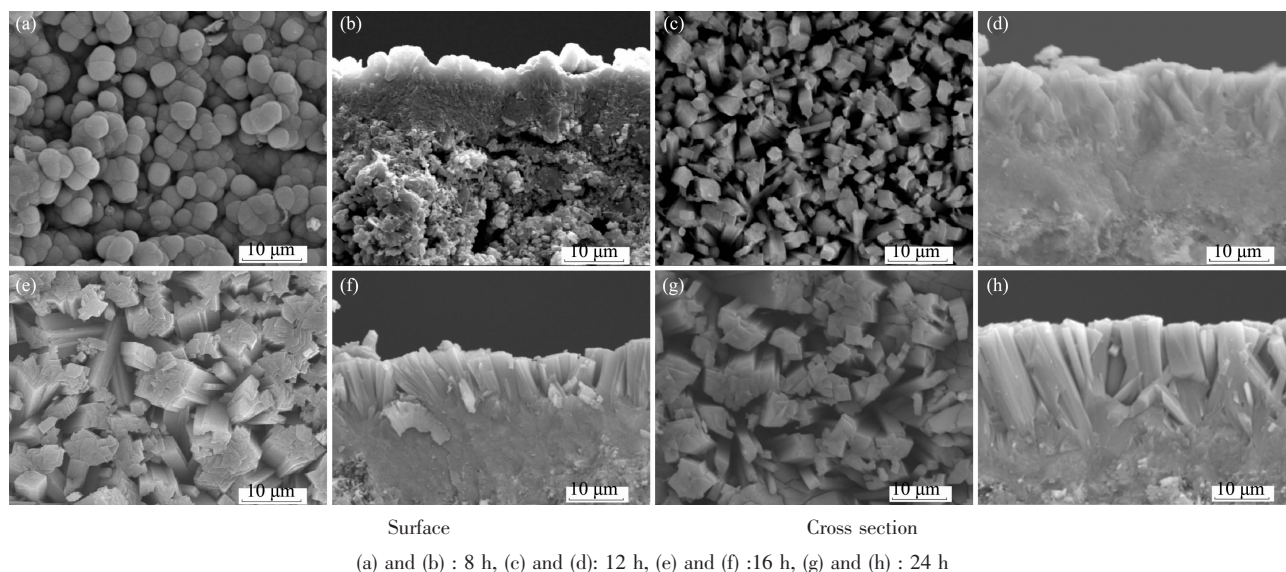


图2 不同反应时间下合成丝光沸石膜的表面及断面SEM图

Fig.2 Surface and cross-section SEM photographs of mordenite membranes synthesized in different periods of time

度约为 15  $\mu\text{m}$  的表层菱柱状晶体垂直于莫来石支撑体,具有较好的取向生长,而结合 XRD 表征结果(如图 1 所示)可知取向生长方向为  $c$  轴。

从以上分析可知,在我们的合成条件下,合成时间的延长有利于丝光沸石晶体层沿  $c$  轴优先生长。这种优先取向晶体层的形成可以用 van de Drift 提出的“进化选择(evolutionary selection)”机理来解释<sup>[18]</sup>。晶体的各个晶面的生长速率往往不同且在有限的空间(如载体表面上)内存在竞争生长,当两个晶体沿一定晶面方向生长并以一定角度接触时,生长速率慢的晶面方向停止生长。最终,只有那些具有生长速率最快、晶面生长方向垂直于载体表面的晶体能幸存下来并保持竞争优势,其它晶体被掩埋在底层<sup>[18]</sup>。在反应初期(<8 h),疏松的丝光沸石晶体向各个方向生长(包括自身生长和晶面提供晶核生长),晶种诱导形成的垂直于支撑体的(200)和(150)晶面生长(即  $a$  和  $b$  轴生长方向)占主导。另一方面,溶胶化学组成等合成条件也被认为是影响晶面生长的重要因素。随着晶体层变厚,晶种诱导作用减弱,当反应达到一定程度时(>16 h),晶体竞争生长现象进一步加剧,最终(=24 h)溶胶组成等因素诱导形成的

垂直于支撑体的(002)晶面生长占主导。

## 2.2 合成时间的影响

表 1 给出了在 443 K 下合成 4~24 h 得到的丝光沸石膜的渗透汽化性能。合成 4 h 的膜通量达  $4.83 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ,而分离因子仅为 3,这表明该合成条件下支撑体表面未形成一层连续致密的沸石膜层。随着合成时间从 8 h 延长至 24 h,膜通量呈略微下降趋势,从  $0.80 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  降低到  $0.56 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ,通量下降的原因主要是由膜层厚度随合成时间增加而增厚(如图 2 所示)从而增大传输阻力而引起的。另一方面,膜的分离因子呈先增加后减小的趋势,合成时间为 16 h 的膜具有最高的分离因子(高达 650)。当合成时间为 24 h 时,膜的分离因子下降至 150。从膜的渗透汽化性能可以看出,合成时间为 24 h 形成的  $c$  轴优先生长的丝光沸石膜并未表现出高的分离性能,这说明起分离选择作用的不是取向生长的晶体表层,而是取决于取向生长的晶体表层与支撑体层之间的更为致密中间层。分离因子随合成时间延长而下降的原因可能为晶体过生长产生的应力增加了晶间孔形成的数量和大小。

表 1 不同合成时间的丝光沸石膜渗透汽化性能

Table 1 Pervaporation (PV) performance of mordenite membranes synthesized for different synthesis time

| Sample | $t / \text{h}$ | PV performance                                            |          |
|--------|----------------|-----------------------------------------------------------|----------|
|        |                | $J / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$ | $\alpha$ |
| M-1    | 4              | 4.83                                                      | 3        |
| M-2    | 8              | 0.80                                                      | 240      |
| M-3    | 12             | 0.74                                                      | 320      |
| M-4    | 16             | 0.72                                                      | 650      |
| M-5    | 20             | 0.64                                                      | 210      |
| M-6    | 24             | 0.56                                                      | 150      |

Note:  $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  ratio of 15;  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$  of 35; PV: water/ethanol(10/90, W/W) at 348 K

## 2.3 硅铝比的影响

表 2 给出了不同硅铝比条件下合成丝光沸石膜的渗透汽化性能。在硅铝比为 10 时,合成膜的分离因子仅为 70,表明所合成的膜不够致密,存在一些较大的晶间孔。当硅铝比增加为 15 时,合成膜的分离因子显著提高。而硅铝比继续增加时,膜的通量和分离因子均呈下降趋势,通量下降尤为显著。通常,溶胶的硅铝比不仅一定程度上改变晶体骨架中的硅铝比,且对沸石晶体的成核和生长速率有很大的影响<sup>[19]</sup>。由于丝光沸石的晶体骨架  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  为 5~8,  $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  为 10 的溶胶可能不适合丝光沸石晶体生长<sup>[19]</sup>,

从而影响膜的致密性和渗透选择性。

## 2.4 水硅比的影响

表 3 给出了在水硅比在 15~60 范围内合成丝光沸石膜的渗透汽化性能。随着水硅比增大,沸石晶体层晶化所需的时间增加。例如,水硅比为 15 的较稠溶胶中 443 K 下晶化时间为 12 h,而在水硅比为 45 的较稀溶液中需要延长晶化时间至 24 h。同时,溶胶的稀稠程度对形成膜的质量和性能有较大影响。水硅比为 15 时,合成膜应用于 348 K、水/乙醇(10/90, W/W) 体系的通量和分离因子分别仅为  $0.33 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  和 390。当水硅比由 15 上升至 35

表 2 不同硅铝比条件下合成丝光沸石膜的渗透汽化性能

Table 2 PV performance of mordenite membranes synthesized in gels with different  $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  ratios

| Sample | $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ratio | PV performance                                            |          |
|--------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------|
|        |                                                    | $J / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$ | $\alpha$ |
| M-7    | 10                                                 | 0.90                                                      | 70       |
| M-8    | 15                                                 | 0.72                                                      | 850      |
| M-9    | 20                                                 | 0.43                                                      | 460      |
| M-10   | 30                                                 | 0.30                                                      | 550      |
| M-11   | 60                                                 | 0.21                                                      | 530      |

Note: synthesis time of 16 h;  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$  ratio of 35; PV: water/ethanol(10/90, W/W) at 348 K

表 3 不同水硅比下丝光沸石膜的渗透汽化性能

Table 3 PV performance of mordenite membranes synthesized in gels with different  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$  ratios

| Sample | $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ ratio | $T / \text{h}$ | PV performance                                            |          |
|--------|-------------------------------------------------|----------------|-----------------------------------------------------------|----------|
|        |                                                 |                | $J / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$ | $\alpha$ |
| M-12   | 15                                              | 12             | 0.33                                                      | 390      |
| M-13   | 25                                              | 12             | 0.57                                                      | 550      |
| M-14   | 35                                              | 16             | 0.73                                                      | 780      |
| M-15   | 45                                              | 16             | —                                                         | —        |
| M-16   | 45                                              | 24             | 0.76                                                      | 95       |
| M-17   | 60                                              | 32             | —                                                         | —        |

Note:  $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  ratio of 15; PV: water / ethanol(10/90, W/W) at 348 K

时,形成膜的通量和分离因子均呈上升趋势,水硅比为 35 合成膜分离因子高达 780。但水硅比升至 45 时,合成膜的分离因子迅速下降。水硅比为 60 时,合成时间延长至 32 h 形成膜仍不具有分离选择性,这可能说明了,在我们的合成体系中,水硅比为 60 的溶胶太稀,不能在支撑体上形成足够的晶核并为支撑体上的晶核提供充足的营养<sup>[14]</sup>,因而难以形成连续、致密的膜层。

## 2.5 硅源的影响

表 4 给出了分别采用 4 种硅源合成丝光沸石膜的渗透汽化性能。采用硅粉合成的丝光沸石膜具有很差的分离因子,表明在支撑体表面没有形成连续

的膜层。而采用 3 种硅溶胶作为硅源均合成了高性能的丝光沸石膜。值得一提的是,采用廉价的工业级国产硅溶胶 CS-30 为硅源合成的丝光沸石膜仍具有很高的分离因子,应用于 348 K、水/乙醇(10/90wt%)体系的通量和分离因子分别高达  $0.68 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  和 850。Li<sup>[20]</sup>等采用 3 种不同硅源(硅溶胶 ST-S、硅溶胶 AS-40 和白炭黑)用于丝光沸石膜的合成,发现采用硅溶胶作为硅源更有利于形成致密无缺陷的丝光沸石膜。这一结论与本文的结果相吻合。以上结果也表明,硅源的属性(如聚集态和溶解性等)对丝光沸石晶体在支撑体上的生长有较大的影响。

表 4 采用不同硅源合成丝光沸石膜的渗透汽化性能

Table 4 PV performance of mordenite synthesized using different silica sources

| Sample | Si source               | PV performance                                            |          |
|--------|-------------------------|-----------------------------------------------------------|----------|
|        |                         | $J / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$ | $\alpha$ |
| M-18   | Precipitated silica VN3 | 2.30                                                      | 8        |
| M-19   | Colloidal silica CS-30  | 0.68                                                      | 850      |
| M-20   | Colloidal silica SM-30  | 0.65                                                      | 548      |
| M-21   | Colloidal silica ST-S   | 0.70                                                      | 750      |

Note:  $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  ratio of 15;  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$  ratio of 35; PV: water / ethanol(10/90, W/W) at 348 K

## 2.6 丝光沸石膜渗透汽化性能比较

表 5 给出了合成的丝光沸石膜应用于渗透汽化脱除醇类中水的渗透性能比较。我们合成的丝光沸石膜应用于水/乙醇、水/异丙醇混合物中均具有较高的渗透汽化性能。而相同渗透汽化条件下,在水/异丙醇混合物中的渗透通量有较大幅度的增加。张延凤等<sup>[8]</sup>在  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  支撑体上原位水热合成了高通量和高分离因子的丝光沸石膜,膜的高渗透选择性来源于多孔支撑体上薄(4~5  $\mu\text{m}$ )且致密的沸石晶体层。然而该制备过程需要较长的合成时间(溶胶老化 3 d, 晶化 3~4 d)以及用于去除模板剂的煅烧工艺。

Salomon 等<sup>[7]</sup>采用类似的原位合成法在  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  管上合成的丝光沸石/ZSM-5/菱沸石复合膜应用于蒸汽渗透(Vapor permeation, VP)过程脱除正丙醇中水的通量仅为 0.48  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。Lin 等<sup>[9]</sup>和 Li 等<sup>[10]</sup>分别合成(150)和(002)取向生长的丝光沸石膜,这些取向生长的膜表现出对水的较高优先选择透过性。Casado 等<sup>[13]</sup>在平均孔径为 1~1.9  $\mu\text{m}$  的氧化铝上合成一层 40~70  $\mu\text{m}$  厚的丝光沸石膜,与其它制备丝光沸石膜<sup>[9-10]</sup>不同,该膜没有形成连续的沸石晶体层(晶体在支撑体孔道内紧密生长),这可能是所制备的膜通量和分离因子偏低的原因。

表 5 水/有机物混合物体系中丝光沸石膜的渗透汽化性能

Table 5 PV performances of mordenite membranes towards water/organics

| Tube                               | Synthesis condition |             | Feed                 |                                  | PV performance                                                |          | Ref.      |
|------------------------------------|---------------------|-------------|----------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------|-----------|
|                                    | Temp. /<br>K        | Time /<br>h | Temp. /<br>K         | Water /<br>organic( $X_w$ / wt%) | Flux /<br>( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ) | $\alpha$ |           |
| Mullite                            | 443                 | 16          | 348                  | Water/ethanol(10)                | 0.36                                                          | 670      | This work |
|                                    |                     |             | 348                  | Water/ethanol(10)                | 0.70                                                          | 780      | This work |
|                                    |                     |             | 348                  | Water/ethanol(5)                 | 0.58                                                          | 650      | This work |
|                                    |                     |             | 348                  | Water/ <i>i</i> -propanol(10)    | 1.25                                                          | 830      | This work |
| $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 443                 | 21~23       | UN <sup>1</sup> (VP) | Water/ <i>n</i> -propanol(66)    | 0.48                                                          | 71       | [7]       |
| $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 443                 | 72~96       | 343                  | Water/ethanol(15)                | 1.32                                                          | 5200     | [8]       |
|                                    |                     |             | 343                  | Water/ <i>i</i> -propanol(15)    | 0.86                                                          | 6500     | [8]       |
| $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 453                 | 24          | 348                  | Water/ <i>i</i> -propanol(10)    | 0.1                                                           | 3360     | [9]       |
| $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 453                 | 4           | 348                  | Water/ <i>i</i> -propanol(10)    | 0.26                                                          | 330      | [10]      |
| $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 443                 | 24          | 365                  | Water/ethanol(12)                | 0.023~0.08                                                    | 40~80    | [13]      |

Note: <sup>1</sup>UN=unknown

## 3 结 论

不添加有机模板剂的条件下,通过二次生长法,在莫来石支撑体上成功合成出了致密连续的丝光沸石膜。合成时间、硅铝比、水硅比和硅源对丝光沸石膜晶体生长和渗透汽化性能有很大影响。随着合成时间延长,丝光沸石晶体层的 *c* 轴取向生长的趋势越来越明显。在优化合成条件下,合成的丝光沸石膜具有良好的渗透汽化性能,应用于 348 K 时、水/乙醇(10/90, W/W)体系中的渗透通量和分离选择性分别高达 0.70  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  和 860。

### 参考文献:

- [1] Okamoto K I, Kita H, Horii K, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**,**40**:163-175
- [2] Kita H, Inoue T, Asamura H, et al. *Chem. Commun.*,

1997,45-46

- [3] Cui Y, Kita H, Okamoto K I. *J. Membr. Sci.*, **2004**,**236**:17-27
- [4] 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
- [5] Suzuki K, Kiyozumi Y, Sekine T, et al. *Chem. Express*, **1990**,**5**:793-796
- [6] Nishiyama N, Ueyama K, Matsukata M. *Micropor. Mater.*, **1996**,**7**:299-308
- [7] Salomon M A, Coronas J, Menendez M, et al. *Chem. Commun.*, **1998**,125-126
- [8] ZHANG Yan-Feng(张延凤), XU Zhong-Qiang(许中强), CHEN Qing-Ling(陈庆龄). *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2002**,**23**(2):145-149
- [9] Lin X, Kikuchi E, Matsukata M. *Chem. Commun.*, **2000**, 957-958
- [10] Li G, Kikuchi E, Matsukata M. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2003**,**62**:211-220

- [11]Matsukata M, Sawamura K-I, Shirai T, et al. *J. Membr. Sci.*, **2008**,**316**:18-27
- [12]Li G, Su X H, Lin R S. *Mater. Lett.*, **2007**,**61**:4576-4578
- [13]Casado L, Mallada R, Téllez C, et al. *J. Membr. Sci.*, **2003**, **216**:135-147
- [14]Lin X, Chen X S, Kita H, et al. *AIChE J.*, **2003**,**49**(1):237-247
- [15]Chen X S, Lin X, Chen P, et al. *Desalination*, **2008**,**234**: 286-292
- [16]Chen X S, Chen P, Kita H. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2008**, **115**(1-2): 164-169
- [17]Morigami Y, Kondo M, Abe J, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2001**,**25**:251-260
- [18]van der Drift A. *Philips Res. Rep.*, **1967**,**22**:267-288
- [19]XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴), YU Ji-Hong (于吉红), et al. *Molecular Sieves and Porous Materials*(分子筛与多孔材料). Beijing: Science Press, **2005**.211
- [20]Su X H, Li G, Lin R S, et al. *Front. Chem. Chin.*, **2006**,**2**: 179-182