

含硼 MFI 型分子筛膜制备与渗透汽化性能研究

周荣飞^{1,2} 孔佑鑫¹ 朱美华¹ 张 飞¹ 张小亮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: 采用二次生长法在廉价的多孔莫来石管状支撑体上合成了含硼 MFI(B-MFI)分子筛膜。通过 XRD、FTIR、ICP-AES、¹¹B MAS NMR 和 SEM 对形成膜和粉末进行表征,并考察了溶胶 n_B/n_{SiO_2} 比、料液温度和浓度对分子筛膜渗透汽化性能的影响。表征结果证实 BO_4 存在于 MFI 晶体骨架中。溶胶 n_B/n_{SiO_2} 比对膜层微结构和渗透汽化性能有较大影响。B-MFI 型分子筛膜选择性地从水溶液中透过有机物,在 60 °C、质量分数 5% 丙酮/水和乙醇/水体系的分离因子分别为 260 和 70,均高于同等条件下制备的 silicalite-1 分子筛膜。

关键词: 含硼 MFI 型分子筛; 二次生长法; 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(2012)05-0942-07

Studies on Synthesis and Pervaporation Performance of Boron-Substituted MFI Zeolite Membranes

ZHOU Rong-Fei^{1,2} KONG You-Xin¹ ZHU Mei-Hua¹

ZHANG Fei¹ ZHANG Xiao-Liang¹ CHEN Xiang-Shu^{*,1,2}

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

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

Abstract: Boron-substituted MFI (B-MFI) zeolite membranes were synthesized on low-cost porous mullite tubes by secondary growth. The as-synthesized membranes and powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Inductive coupled Plasma Emission Spectrometer (ICP-AES), (FTIR) ¹¹B magic angle spinning nuclear magnetic resonance (¹¹B MAS NMR) and scanning electron microscope (SEM). The effects of n_B/n_{SiO_2} ratio in gel, feed temperature and concentration on pervaporation (PV) for acetone/water mixtures through B-MFI zeolite membranes were also investigated. The results of characterization verified BO_4 substituted SiO_4 in MFI framework. n_B/n_{SiO_2} ratio in gel took great effects on the microstructure and PV performance of B-MFI zeolite membrane. B-MFI zeolite membranes could permeate selectively organics from water with acetone and ethanol separation factors of 260 and 70 for 5% (w/w) acetone/water and 5% (w/w) ethanol/water binary feeds at 60 °C, which were higher than those through a silicalite-1 membrane prepared under the same synthesis condition.

Key words: boron-substituted zeolite MFI; secondary growth; pervaporation

与传统的蒸馏和精馏分离技术相比,渗透汽化膜分离共沸混合物时具有操作条件温和、不受汽液

平衡限制和节能环保等优势。有机膜如聚乙烯醇等膜有报道用于渗透汽化(Pervaporation, PV)分离^[1-3]。

收稿日期: 2011-08-14。收修改稿日期: 2011-12-30。

国家自然科学基金(No.20906042 和 20966003)及科技部“863”和国际合作(No.2009AA034801 和 2010DFA34440)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: cxs66cn@jxnu.edu.cn; Tel: +86-791-8120533

然而,有机膜存在的易溶胀和不耐高温等缺点而限制了其应用领域。分子筛膜渗透汽化应用报道主要集中在有机物脱水领域,亲水性的 LTA 型^[4-5]、FAU 型^[6-7]和 T 型^[8-9]分子筛膜表现出优异的分选性能,日本三井造船株式会社于 1997 年率先实现 NaA 型分子筛膜在乙醇和异丙醇脱水的工业应用^[4]。疏水性 MFI 型分子筛膜在分离有机物/水混合物时表现出对有机物优选选择性,可以从低浓度有机物水溶液中分离出有机物。Lin^[10]等在中孔莫来石管上制备了全硅 MFI 型(silicalite-1)分子筛膜,应用于 60 ℃、5% (质量分数,下同)乙醇的水溶液的渗透通量和分离因子分别高达 0.90 kg·m⁻²·h⁻¹ 和 106。

在含硼溶胶中合成的 MFI 型分子筛膜具有优异的渗透汽化和气体分离性能^[11-17]。Tuan 等^[11-12]发现 B-MFI 型(B-MFI)分子筛膜在分离丁烷异构体^[11]和分离甲醇/水^[12]时比 Al-MFI 和 silicalite-1 分子筛膜具有更好的分离选择性。Bowen 等^[13]在 Monolith 氧化铝支撑体上合成了高性能的 B-MFI 型分子筛膜,对丙酮/水的选择性高达 220,明显高于 silicalite-1 分子筛膜。Dong 等^[14]采用气相转化法在中孔玻璃载体上合成了 B-MFI 型分子筛膜,对 N₂/O₂ 分离体系表现出优先透过性。Lin^[15]和 Noble^[16]研究小组合成的 B-MFI 型分子筛膜在分离对二甲苯/邻二甲苯体系的分离因子分别高达 55 和 60,均高于 silicalite-1 和 Al-MFI 型分子筛膜。Deng 等^[17]在中空纤维氧化铝支撑体上合成了 B-MFI 和 Al-MFI 型分子筛膜,同样,B-MFI 型分子筛膜比 Al-MFI 型分子筛膜表现出更高的对二甲苯选择性。

在以前研究中,我们合成了高乙醇选择性的 silicalite-1^[18]和 TS-1^[19]分子筛膜。本文采用 B-MFI 型分子筛晶种诱导在中孔莫来石管上形成了高性能 B-MFI 型分子筛膜,证实了 B 原子以 BO₄ 的形式存在于晶体骨架中,并比较了 B-MFI 和 silicalite-1 分子筛膜在丙酮/水和乙醇/水体系中的渗透汽化性能。

1 实验部分

1.1 分子筛晶种的制备

将溴化四丙基铵(分析纯,北京兴福精细化学研究所)、氢氧化钠(分析纯,内蒙古红津化工有限公司)、硅溶胶(30% SiO₂,青岛海洋化工有限公司)、硼酸(国药集团化学试剂有限公司)和去离子水在室温下混合,搅拌 1 h 后形成均匀稳定溶胶,溶胶摩尔组

成为 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{TPABr}}:n_{\text{Na}_2\text{O}}:n_{\text{H}_3\text{BO}_3}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:0.25:0.15:0.03:45$ 。老化 24 h 后的溶胶装入带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在 130 ℃下反应 20 h。作为比较,不添加硼酸的溶胶用于制备 silicalite-1 分子筛。反应完后,用去离子水清洗并经离心分离 4 次,粉末在 100 ℃的烘箱中干燥过夜,然后在马弗炉中 550 ℃下煅烧 6 h 以去除模板剂,备用。

1.2 分子筛膜的制备

将上述不含硼和含硼分子筛分别作为 silicalite-1 和 B-MFI 分子筛膜的晶种。取 10 cm 长的中孔莫来石支撑体(外径为 12 mm,厚度为 1.5 mm,平均孔径为 1.0 μm,孔隙率为 43%,Nikkato Corp.)超声清洗 2 min,待干燥后,采用提拉法在 8 g·L⁻¹ 的晶种水溶液浸涂 2 次,浸涂时间为 30 s,提拉速率为 1 cm·s⁻¹。涂有晶种的支撑体干燥后备用。将硼酸(99%,Sigma-Aldrich)、四丙基氢氧化铵(20%~25%水溶液,Tokyo Kasei)和四乙氧基硅烷(98%,Sigma-Aldrich)依次加入至去离子水中,形成摩尔配比为 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{TPAOH}}:n_{\text{H}_3\text{BO}_3}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:0.17:(0\sim0.1):120$ 的溶胶。典型的 B-MFI 型分子筛膜 B-3 的溶胶配置过程为:将 1.51 g 硼酸溶于 169.91 g 去离子水中,然后加入 11.01 g TPAOH 水溶液,搅拌 15 min,最后将 17.57 g TEOS 加入溶液中,在室温下搅拌 8 h 形成膜合成用的澄清溶液。将溶液转移到聚四氟乙烯为底衬的不锈钢反应釜中,上述晶种化莫来石支撑体垂直浸泡于溶胶中,将反应釜置入 180 ℃已预热的烘箱中水热晶化 10 h。待晶化完全后取出膜,在沸水中清洗 2 次,每次清洗 2 h,干燥后放到程序控温的马弗炉中 500 ℃下焙烧 20 h,升温 and 降温速率均为 0.4 ℃·min⁻¹。

1.3 分子筛粉末与膜的表征

经 X-射线衍射仪(XRD,BRUKER D8 ADVANCE)表征合成的分子筛和分子筛膜晶相结构,测试条件为 Cu Kα 为辐射,石墨单色器,靶压 40 kV,靶电流 50 mA。经傅里叶红外光谱仪(FTIR,PERKIN ELMER SPECTRUM ONE)表征合成样品的红外特征光谱,以 KBr 压片,在 4000~400 cm⁻¹ 波数范围内进行测定。通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,FEI QUANTA 200F)来观测所合成分子筛膜的微观形貌。采用等离子体发射光谱仪(ICP-AES,VARIAN 725-ES)对 B-MFI 晶体进行元素组成分析。采用核磁共振仪(ADVANCE III 400 WB,BRUKER)测定 ¹³B MAS NMR 谱图,共振频率为 128.9 MHz,BF₃·OEt₂

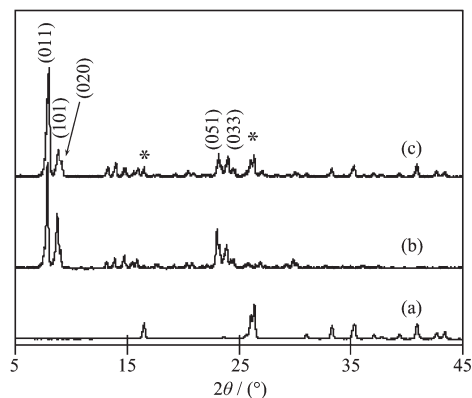
作为化学位移参考。

膜在有机物/水体系中测定渗透汽化性能。渗透汽化装置如文献^[9]所示。膜的渗透汽化性能由渗透通量 J 和分离因子 α 两个参数表示, 渗透通量 J 表示单位时间内渗透通过单位面积膜的物质总质量: $J=M/(At)$, M 为透过组分的渗透量, A 为膜面积, t 为操作时间, 单位为 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。分离因子表达式为: $\alpha=(Y_A/Y_B)/(X_A/X_B)$ 。其中 Y_A 与 Y_B 分别表示在渗透物中 A 与 B 两种组分的质量浓度, X_A 与 X_B 分别表示在原料液中 A 与 B 两种组分的质量百分比浓度。渗透汽化分离因子 $\text{PSI}=J\cdot(\alpha-1)$, 单位为 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 B-MFI 型分子筛及分子筛膜的表征

在 n_B/n_{SiO_2} 比为 0.03 的溶胶配比中分别合成了 B-MFI 型分子筛晶种和 B-MFI 型分子筛膜。莫来石支撑体、晶种和分子筛膜的 XRD 图谱如图 1 所示。从图谱中可以看出, 所合成的样品均在 2θ 为 7.9° 、 8.0° 和 8.9° 处及 $23.0^\circ\sim 25.0^\circ$ 之间具有明显的 MFI 型分子筛特征峰, 表明形成晶体具有 MFI 骨架结构。



* Indicates the characteristic peak of mullite support

图 1 XRD 图: (a) 莫来石支撑体; (b) B-MFI 晶种; (c) B-MFI 型分子筛膜

Fig.1 XRD patterns of (a) mullite support, (b) B-MFI seeds (c) B-MFI zeolite membrane

图 2 给出了 n_B/n_{SiO_2} 比为 0~0.1 时合成分子筛膜的伴随底料粉末的 FTIR 图。B-MFI 型分子筛在 955 cm^{-1} 处都出现了特征吸收峰, 而 silicalite-1 分子筛的 FTIR 图谱中没有显示此峰。 955 cm^{-1} 处峰为 B-O-Si 对称伸缩振动引起^[20-21], 表明 B 进入了 MFI 骨架。 520 cm^{-1} 处的峰证实了 MFI 型分子筛五元环拓扑结构的存在^[20-21]。同时还可以看出, 随着溶胶的 n_B/n_{SiO_2} 比从 0 增加至 0.1, 955 cm^{-1} 处的吸收峰

逐渐增强, 表明了晶体骨架的 B 含量逐渐增高。我们进一步通过 ICP-AES 元素测定了粉末 $n_{\text{Si}}/n_{\text{B}}$ 值。 n_B/n_{SiO_2} 比为 0.01、0.03、0.05 和 0.1 时合成的对应晶体粉末中的 $n_{\text{Si}}/n_{\text{B}}$ 比分别为 120、85、80 和 75, 这与红外谱图表征的结果一致, 表明在所考察的溶胶 n_B/n_{SiO_2} 比变化范围, 晶体中的 B 含量随溶胶 n_B/n_{SiO_2} 比增加而增加, 但增加速率随之显著降低。

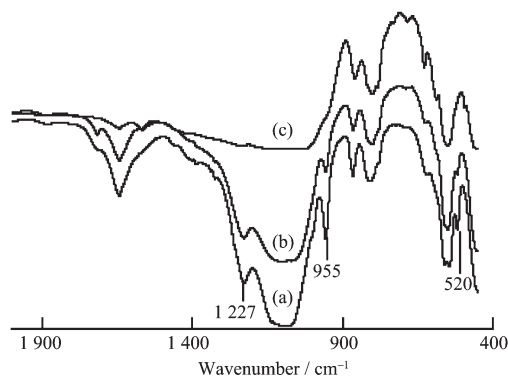


图 2 FTIR 图: 溶胶 n_B/n_{SiO_2} 比为 (a) 0.1, (b) 0.03, (c) 0 时合成 MFI 型分子筛膜的底料粉末

Fig.2 FTIR spectra of bottom powders of zeolite MFI membranes prepared from the gels with n_B/n_{SiO_2} ratios of (a) 0.1, (b) 0.03, (c) 0

图 3 为溶胶 n_B/n_{SiO_2} 比为 0.03 时合成 B-MFI 型分子筛膜伴随底料的 ^{11}B MAS NMR 谱图。在化学位移为 -3.5 ppm 左右出现了强的特征峰, 归属于四配位 BO_4 , 表明 B 原子以 BO_4 形式存在于分子筛骨架中^[20]。在化学位移为 82 和 -89 ppm 等附近出现微弱特征峰归属于三配 BO_3 二次四极作用^[22]。

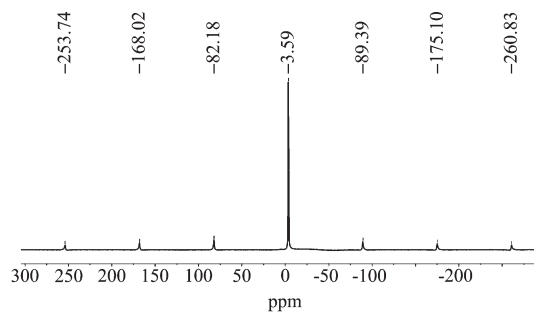


图 3 n_B/n_{SiO_2} 比为 0.03 合成 B-MFI 粉末的 ^{11}B MAS NMR 谱图

Fig.3 ^{11}B MAS NMR spectrum of B-MFI powder prepared by n_B/n_{SiO_2} ratio of 0.03

图 4 给出了在 n_B/n_{SiO_2} 比分别为 0、0.03 和 0.1 的溶胶中合成的 B-MFI 型分子筛膜的 SEM 图。 Silicalite-1 分子筛膜的表面的 SEM 图(图 4a)显示形

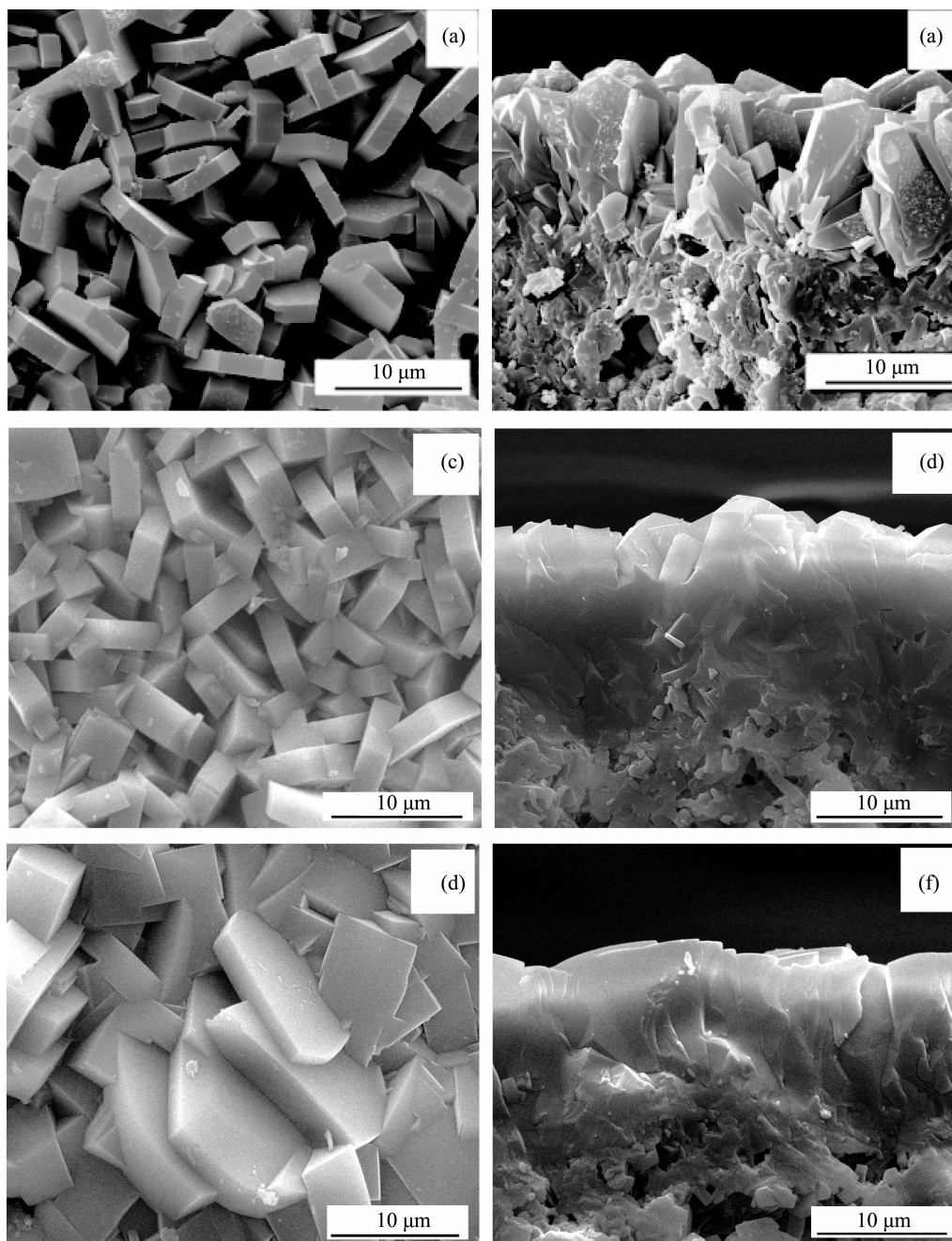


图 4 合成膜的表面和断面 SEM 图:(a), (b) silicalite-1 分子筛膜和从 n_B/n_{SiO_2} 比为(c), (d) 0.03 和(e), (f) 0.1 溶胶中合成的 B-MFI 型分子筛膜

Fig.4 Surface and cross-sectional SEM images of (a), (b) silicalite-1 membrane and B-MFI membranes prepared by n_B/n_{SiO_2} ratios of (c), (d) 0.03 and (e), (f) 0.1, respectively

成的晶粒较为疏松,断面 SEM 图显示形成连续膜层,厚度约为 $8\ \mu\text{m}$ (图 4b)。当 $n_B/n_{SiO_2}=0.03$ 时,合成膜的表面电镜图(图 4c)显示晶粒大小略有增加,表面更为平整,形成厚度约为 $10\ \mu\text{m}$ 致密晶体层(图 4d);当溶胶 n_B/n_{SiO_2} 比增加至 0.1 时,膜表面晶粒尺寸进一步增大,长度约为 $15\ \mu\text{m}$,表面较为粗糙(图

4e),膜厚约为 $12\ \mu\text{m}$ (图 4f)。由此可见,MFI 型分子筛膜层晶化速率随硼源添加量增加有增加趋势。

2.2 溶胶 n_B/n_{SiO_2} 比的影响

表 1 给出了不同 n_B/n_{SiO_2} 比溶胶中合成的 MFI 型分子筛膜分离 $60\ ^\circ\text{C}$ 、5%丙酮/水混合物的渗透汽化性能。全硅 silicalite-1 分子筛膜渗透通量和分离

表 1 不同溶胶 n_B/n_{SiO_2} 比条件下合成 MFI 型分子筛膜的渗透汽化性能Table 1 PV performance of MFI zeolite membranes prepared by various n_B/n_{SiO_2} ratios in gel

Membrane	n_B/n_{SiO_2} ratio	Flux ^a / ($kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	α^a	PSI / ($kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
B-1	0	0.85	100	85.0
B-2	0.01	0.68	180	122.4
B-3	0.03	0.70	260	182.0
B-4	0.05	0.63	205	129.2
B-5	0.08	0.62	200	124.0
B-6	0.1	0.60	190	114.0

Note: ^a 5%(w) acetone/H₂O mixture at 60 °C.

因子分别为 $0.85 kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ 和 100, 渗透汽化分离因子(PSI)为 $85.0 kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ 。随着溶胶 n_B/n_{SiO_2} 比从 0.01 增加至 0.1, B-MFI 型分子筛膜的渗透通量呈下降趋势, 这是由于分子筛膜厚度随着溶胶 n_B/n_{SiO_2} 比增加而增加所致(如图 4 所示), 膜厚增加加大了传质阻力从而导致通量下降。分子筛膜分离因子随 n_B/n_{SiO_2} 比增加到 0.03 时达到最大值, 其后变化不大。B、Al 和 Ga 等第 III A 族元素取代 MFI 分子筛的 Si 原子降低了全硅 MFI 晶体的疏水性^[11-13,17]。然而, B-MFI 分子筛膜比 silicalite-1 等 MFI 分子筛膜在分离丙酮/水、乙醇/水和丙醇/水等体系中具有更高的有机物选择性^[12-13], 这不能用晶体亲疏水性变化结果来解释。文献^[12-13]认为 B-MFI 分子筛膜具有更高的有机物选择性源于形成的分子筛膜更致密, 更少和更小的非分子筛孔道降低了努森扩散和粘性流扩散(低选择性)而提高了分子筛孔道分离(高选择性)的比例, 这同时也抵消了 B-MFI 疏水性降低对分离选择性的影响, 而表现出更高的分离选择性, 由于非分子筛孔道的透过速率大于分子筛孔道的透过速率, B-MFI 分子筛膜通量也随之降低。我们认为该解释也适合我们合成体系。进一步地, 我们发现随着溶胶 n_B/n_{SiO_2} 比从 0.03 增加至 0.1, B-MFI 分子筛晶体中的 Si/B 从 85 降低至 70, 晶体疏水性进一步降低可能是导致 B-MFI 分子筛膜随 n_B/n_{SiO_2} 比增加而略有下降的原因。

2.3 料液温度与浓度的影响

图 5 显示了料液温度对 B-MFI 型分子筛膜 B-3 应用于 5% 丙酮/水混合物的渗透汽化性能的影响。从图中可以看出, 随着测试温度的升高, 膜的分离因子和通量都呈现增加的趋势。在考察的 30~60 °C 操作范围内, 膜的渗透通量由 $0.2 kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ 升高到 $0.7 kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$, 分离因子也从 220 升到 260。Bowen

等^[13]在 monolith 支撑体上合成的 B-MFI 型分子筛膜对丙酮表现出高的选择透过性, 在相同的料液温度范围内, 膜的总通量随温度升高而增大, 而分离因子呈下降趋势。膜通量随温度升高而增大归结于分子扩散速率的加快。Yu 等^[23]报道 MFI 型分子筛膜在合成或焙烧过程中易形成 ~2.0 nm 左右的缺陷(非分子筛孔道), 这些孔道由于远大于分子筛孔道(~0.56 nm), 对水(0.28 nm)、乙醇(0.42 nm)和丙酮(0.63 nm)分子表现出很低的努森扩散透过选择性, 扩散透过量随温度增加而增加。对于分子筛孔道分离, B-MFI 分子筛膜通过优先吸附扩散过程从小分子水中选择性透过丙酮分子, 温度升高促进了分子扩散速率, 而降低了分子吸附性能。分子筛膜的总分离选择性是非分子筛孔道和分子筛孔道分离选择性与所占比例乘积的综合结果。与 Bowen 等^[13]合成的分子筛膜不同, 我们合成膜的分离选择性随操作温度升高而增加, 这表明我们合成的 B-MFI 分子筛膜的分离为分子筛孔道分离主导, 即分子筛膜层存在极微少的非分子筛孔道(缺陷), 同时也表明, 分子筛孔道分离中分子扩散为控制步骤。

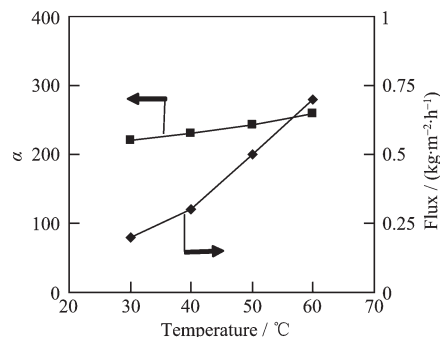


图 5 料液温度对分子筛膜 B-3 应用于 5% 丙酮/水溶液渗透汽化性能的影响

Fig.5 PV performance as a function of feed temperature for a 5% acetone/water mixture through membrane B-3

图 6 给出了测试温度为 60 ℃时, 料液浓度对 B-MFI 型分子筛膜 B-3 渗透汽化性能的影响。随着料液浓度的增加, B-MFI 型分子筛膜的通量增加而分离因子降低。在料液总丙酮含量由 1% 增加至 20% 时, 膜的通量由 $0.65 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 增加至 $0.80 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 而分离因子则从 300 下降到 110。

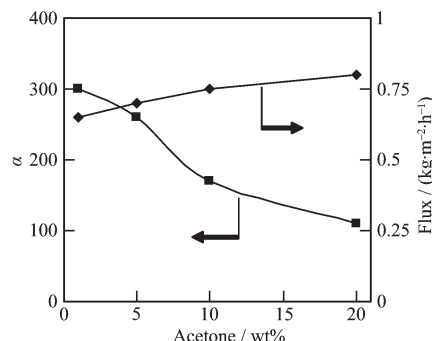


图 6 60 ℃下, 料液浓度对分子筛膜 B-3 渗透汽化性能的影响

Fig.6 PV performance as a function of feed concentration through membrane B-3 at 60 ℃

2.4 渗透汽化性能比较

表 2 给出了 silicalite-1 和 B-MFI 应用于 60 ℃、5% 丙酮/水和 5% 乙醇/水体系的渗透汽化性能。Tuan 等^[12]在多孔不锈钢管状支撑体上原位合成了 B-MFI

型分子筛膜, 应用于乙醇/水和/丙酮水体系中的 PSI 分别为 0.2 和 $70.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。Bowen 等^[13]采用氧化铝 monolith 为支撑体, 原位合成了 B-MFI 型分子筛膜, 在乙醇/水和丙酮/水体系中的 PSI 分别为 4.1 和 $48.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。Lin 等^[10]采用原位生长法在廉价的莫来石管上合成了高性能的 silicalite-1 分子筛膜, 乙醇/水体系的 PSI 为 90.5。我们采用二次生长法在莫来石管上合成了 B-MFI 型分子筛膜(B-3), 在丙酮/水体系中的 PSI 为 $181.3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 为乙醇/水体系的 3 倍, 而 silicalite-1 分子筛膜(B-1)在丙酮/水体系中的 PSI 仅为乙醇/水体系的 1.25 倍。与文献比较来看, 我们合成的 B-MFI 分子筛膜具有对丙酮/水体系更高的渗透汽化分离性能。分离性能的差异来源于使用的支撑体材料和形成膜的质量。文献^[12]采用的不锈钢支撑体平均孔径为 $0.5 \mu\text{m}$, 形成膜的厚度约为 $80 \sim 90 \mu\text{m}$, 文献^[13]采用氧化铝多通道载体, 平均孔径为 $0.2 \mu\text{m}$, 形成膜的厚度在不同通道中的厚度有较大差异, 厚度范围在 $35 \sim 125 \mu\text{m}$, 我们合成膜的厚度约为 $12 \mu\text{m}$, 更薄的晶体层降低了传输阻力, 同时, 我们采用的莫来石支撑体平均孔径为 $1.0 \mu\text{m}$, 具有更大的孔隙率, 从而进一步降低了支撑体及支撑体与膜过渡层的传输阻力。

表 2 不同的分子筛膜在 60 ℃、5% 有机物/水体系中的渗透汽化性能

Table 2 PV performance for 5% organic/water mixtures through zeolite membranes at 60 ℃

Membr./Support	Feed	Flux / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	α	PSI / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	Ref.
Silicalite-1/Mullite tube	Ethanol/water	1.05	65	67.2	This work
	Acetone/water	0.85	100	84.2	
B-MFI/Mullite	Ethanol/water	0.85	70	58.7	This work
	Acetone/water	0.70	260	181.3	
B-MFI/ Stainless steel tube	Ethanol/water	0.025	9	0.2	12
	Acetone/water	0.16	440	70.2	
B-MFI/Alumina monolith	Ethanol/water	0.18	24	4.1	13
	Acetone/water	0.22	220	48.2	
Silicalite-1/ Mullite tube	Ethanol/water	0.90	106	94.5	10

3 结 论

在预涂含硼 MFI 型分子筛晶种的廉价多孔莫来石支撑体上成功地合成出了高性能的 B-MFI 型分子筛膜。当溶胶 $n_{\text{B}}/n_{\text{SiO}_2}=0.03$ 时合成分子筛膜应用于 60 ℃、5% 丙酮/水体系, 膜的分离因子为 260, 渗透通量为 $0.70 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。膜的分离因子随料液温度升高而增加, 而随丙酮/水混合物中丙酮含量升高而降低。通量随料液温度和丙酮含量增加而明显

增加。与 silicalite-1 分子筛膜比较, B-MFI 型分子筛膜在丙酮/水体系中具有更高的渗透汽化分离因子。

参考文献:

- [1] Yin J F, Ynag G L, Chen Y. *J. Chromatogr. A*, **2005**, **1090**: 68-75
- [2] Doghieri F, Nardella A, Sarti G L, et al. *J. Membr. Sci.*, **1994**, **91**: 283-300
- [3] Li R H, Barbari T A. *J. Membr. Sci.*, **1995**, **105**: 71-78

- [4] Morigami Y, Kondo M, Abe J, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2001**,**25**:251-260
- [5] Huang A S, Yang W S, Liu J. *Sep. Purif. Technol.*, **2007**,**56**: 158-167
- [6] Kita H, Fuchida K, Horita T, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2001**,**25**:261-268
- [7] Sato K, Sugimoto K, Nakane T. *J. Membr. Sci.*, **2008**,**319**: 244-255
- [8] Zhou H, Li Y S, Zhu G Q, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2009**, **65**:164-172
- [9] 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):1270-1272
- [10] Lin X, Chen X S, Kita H, et al. *AIChE J.*, **2003**,**49**:237-247
- [11] Kalipcilar H, Gade S K, Noble R D, et al. *J. Membr. Sci.*, **2002**,**210**:113-127
- [12] Tuan V A, Li S G, Falconer J L, et al. *J. Membr. Sci.*, **2002**, **196**:111-123
- [13] Bowen T C, Kalipcilar H, Falconer J L, et al. *J. Membr. Sci.*, **2003**,**215**:235-247
- [14] Dong W Y, Sun Y J, He H Y, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**,**32**:93-100
- [15] O'Brien-Abraham J, Lin Y S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, **49**:809-816
- [16] Bowen T C, Kalipcilar H, Noble R D, et al. *Desalination*, **2002**,**147**:331-332
- [17] Deng Z, Nicolas C H, Guo Y, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2010**,**133**:18-26
- [18] Zhou R F, Zhu M H, Chen X S, et al. *Chem. Lett.*, **2010**,**39**: 388-389
- [19] Chen X S, Chen P, Kita H. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2008**,**115**:164-169
- [20] Zhou W, Zhang S Y, Hao X Y, et al. *J. Solid State Chem.*, **2006**,**179**:855-865
- [21] Mehdipourghazi M, Moheb A, Kazemian H. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2010**,**136**:18-24
- [22] CHEN Shi-Biao(陈时标), XU Bai-Qing(徐柏庆). *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2004**,**25**(5): 393-396
- [23] Yu M, Falconer J L, Noble R D. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**,**47**:3943-3948