

多孔 α - Al_2O_3 载体上 Silicalite-1 膜的表面改性与选择性透醇分析

刘秀凤 柳 伟 郑孟瑶 张宝泉*

(天津大学化工学院化学工程联合国家重点实验室, 天津 300072)

摘要: 分别使用十二烷基三甲氧基硅烷(DMS)和硬脂酸(STA)对 α - Al_2O_3 载体上二次生长合成的 silicalite-1 膜进行修饰, 提高其表面疏水性。红外光谱和接触角测试结果表明, 改性剂以化学键的形式结合于分子筛膜表面, 膜表面由亲水变为疏水。表面改性的最佳预处理温度为 150 $^{\circ}\text{C}$, 改性剂的最佳质量分数为 10%。进一步研究了膜表面润湿特性和热稳定性, 其中 DMS 改性后的分子筛膜在空气中经 250 $^{\circ}\text{C}$ 高温处理后仍保持疏水性不变。在乙醇/水分离应用中, 高温脱除模板剂后缺陷的孔径分布在 1~5 nm, 表面改性后乙醇分离因子较改性前提高 5 倍, 最高可达 21.6。

关键词: 分子筛膜; 表面改性; 渗透汽化; 分离

中图分类号: O613.72; O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)12-2706-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.378

α - Al_2O_3 Supported Silicalite-1 Membranes: Surface Modification and Performance on Selective Permeation of Ethanol

LIU Xiu-Feng LIU Wei ZHENG Meng-Yao ZHANG Bao-Quan*

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract: The silicalite-1 membrane on the α - Al_2O_3 substrate synthesized by the secondary growth method was modified to improve its surface hydrophobicity with dodecyltrimethoxysilane (DMS) and stearic acid (STA). The FTIR spectroscopy and contact angle measurements revealed that modifying agents were presented at the silicalite-1 membrane surface by chemical bonding and the surface wetting property was varied from hydrophilic to hydrophobic. The optimum pretreatment temperature was 150 $^{\circ}\text{C}$, and the optimum mass fraction of the modifying agents was *ca.* 10%. Moreover, the relationship between wetting property and thermal stability was also investigated, the results showed that the modified membrane with DMS possessed good hydrophobicity below 250 $^{\circ}\text{C}$ in air. For the recovery of ethanol from its aqueous solution, although the defect size of the silicalite-1 membrane was ranged from 1 nm to 5 nm, the separation factor of the modified membrane was up to 21.6 which is five times higher than that without surface modification.

Key words: zeolite membrane; surface modification; pervaporation; separation

由于分子筛膜具有规则的微孔结构、良好的催化性能, 而且耐高温、耐化学腐蚀, 在膜分离、膜反应器、化学传感器和微电子等领域有广泛的应用前景^[1-4]。在低浓度有机物/水混合物分离方面, 疏水性的 silicalite-1 膜最有研究价值^[5]。分子筛膜的亲疏水性对液体分离起至关重要作用, 然而 silicalite-1 膜

表面由于 -OH 的存在^[6]、模板剂脱除过程中产生的缺陷^[7-8]、以及在 silicalite-1 分子筛膜合成过程中从多孔 α - Al_2O_3 载体上 Al 的析出^[9], 最终导致 silicalite-1 膜出现缺陷, 同时表面疏水性下降, 从而降低选择性分离效能。

Sano 课题组采用硅烷偶联剂修饰 silicalite-1 膜

收稿日期: 2014-04-19。收修改稿日期: 2014-09-09。

国家自然科学基金(No.21136008)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: bqzhang@tju.edu.cn; Tel: 022-27408785

表面,分别对不锈钢^[10]和氧化铝^[11]载体上制备的 silicalite-1 膜进行表面改性以提高膜表面的疏水性,并通过多次硅烷化处理减小膜层的晶间孔尺寸。虽然不锈钢载体上 silicalite-1 膜经改性后乙醇分离因子有所提高,但渗透通量只是改性前的 1/5 以下;在氧化铝载体上 silicalite-1 膜经改性后,乙醇分离选择性能变化不大,但渗透通量严重下降。Hensen 课题组采用三乙氧基氟硅烷 (TEFS) 处理高硅 MFI、MEL 分子筛膜,提高其疏水性,经改性后的分子筛膜具有更好的透醇选择性,但是膜的渗透通量减为原来的一半左右^[12]。综上所述,通过表面改性可提高膜表面的疏水性,从而在一定程度上提高 silicalite-1 分子筛膜的透醇(或有机物)选择性。但是,在提高分离因子的同时如何保持膜的通量,以及充分认识改性条件对疏水性和稳定性的影响,特别是充分认知膜层缺陷和表面疏水性与分子筛膜分离效能的关系,是分子筛膜走向实用化的关键问题之一,目前相关的研究工作还未见报道。本工作采用十二烷基三甲氧基硅烷(DMS)和硬脂酸(STA)对 silicalite-1 膜进行表面改性,研究不同质量分数的改性剂和不同预处理温度对改性后膜表面疏水性的影响,并考察改性剂在超声处理和热处理条件下的稳定性,以及膜的疏水性和缺陷对膜分离效果的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

实验用化学试剂分别为正硅酸乙酯 (TEOS, 分析纯, 天津市化学试剂一厂)、四丙基氢氧化铵 (TPAOH, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所)、十二烷基三甲氧基硅烷(DMS, 分析纯, 杭州包尔得有机硅有限公司)、硬脂酸(分析纯, 天津市光复精细化工研究所)和无水乙醇(分析纯, 天津市光复精细化工研究所)。去离子水由 UPR-II-10T 型超纯水机制得,电阻率 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (在线检测)。自制的片状 α - Al_2O_3 直径 20 mm、厚度 2 mm, 孔隙率 45%, 平均孔径 320 nm^[13]。用 2000 号砂纸将 α - Al_2O_3 载体表面打磨至平整、光滑,并分别在乙醇、去离子水中超声清洗 10 min 后烘干备用。

1.2 Silicalite-1 分子筛膜制备

采用物质的量的比为 $n_{\text{TEOS}}:n_{\text{TPAOH}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:0.36:90$ 的合成液制备 silicalite-1 晶种。配制好的合成液在油浴、持续搅拌的条件下,130 $^\circ\text{C}$ 晶化 8 h, 得到的 silicalite-1 晶粒经反复离心清洗,至洗涤液 pH 值约

为 7, 干燥后加水配制成 0.5wt% 的晶种液。将 0.5 mL 晶种液在匀胶机 (KE-4A, 中科院微电子所) 上,以 2 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 速度旋涂 40 s, 在 α - Al_2O_3 载体上制备 silicalite-1 晶种层。将载体以晶种层向上的方式放入支架,置于 50 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢晶化釜内。倒入 20 mL 二次生长合成液,然后在 150 $^\circ\text{C}$ 条件下晶化 16 h。二次生长液的配方为 $n_{\text{TEOS}}:n_{\text{TPAOH}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:0.2:750$ 。晶化完成后用去离子水清洗膜表面,放入 60 $^\circ\text{C}$ 烘箱干燥 24 h。将通过验漏实验的膜片(渗透率小于 $10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)在 450 $^\circ\text{C}$ 煅烧 10 h 以脱除模板剂,升降温速率均为 0.5 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.3 膜表面改性 with 处理

膜表面改性前用双氧水处理,除去膜表面杂质、增加膜表面羟基数量。改性实验的装置流程如图 1 所示。膜片用聚四氟乙烯垫圈固定在不锈钢膜组件中,整个不锈钢膜组件放置在可控温加热炉中。改性前膜片在 150 $^\circ\text{C}$ 氮气氛围中干燥预处理 6 h, 除去膜中的水分。然后膜表面侧加入有机溶液相(辛烷溶液),下侧与干燥氮气相接触。膜组件下侧的压力用标准压差计测量,压力控制在 0.2 MPa。在 110 $^\circ\text{C}$ 进行冷凝回流反应 8 h。改性后的膜片分别用辛烷和乙醇清洗,最后在 95 $^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 24 h。

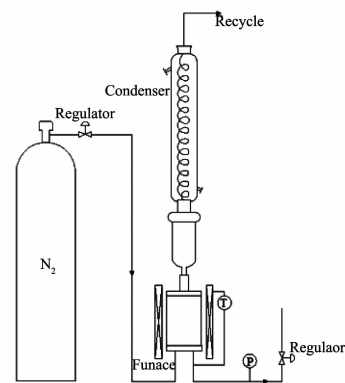


图 1 分子筛膜表面改性实验装置图

Fig.1 Experimental setup for surface modification of zeolite membranes

改性后的膜进行超声处理,条件如下:频率 40 Hz、功率 50 W、温度 35 $^\circ\text{C}$ 、时间 10 min。改性后的膜分别在 60、110、170、200、250、300 $^\circ\text{C}$ 条件下处理 5 h。然后用去离子水冲洗处理后的膜表面,60 $^\circ\text{C}$ 条件下干燥。

1.4 表征

使用 FEI 公司的 Nanosem 430 场发射扫描电子

固,与膜表面的 Si-OH 发生的缩合反应,而非以物理吸附的形式存在^[14-15]。

为了探究 STA 与分子筛膜表面硅羟基的作用情况,首先用 STA 对 silicalite-1 晶体颗粒进行表面改性,STA 的红外光谱及改性前后 silicalite-1 晶体颗粒的红外光谱如图 5 所示。改性后 $3\,490\text{ cm}^{-1}$ 处的 Si-OH 峰强度有所降低,说明颗粒表面的 Si-OH 数量减小,同时在 $2\,917$ 和 $2\,849\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $-\text{CH}_2-$ 基团中 C-H 不对称和对称伸缩振动峰。而在 $1\,506$ 和 $1\,430\text{ cm}^{-1}$ 处新出现的弱吸收峰为 COO^- 不对称和对称振动吸收峰,在 $2\,674\text{ cm}^{-1}$ 处 STA 二聚体的吸收峰和 $1\,701\text{ cm}^{-1}$ 处 STA 中极性部分 COO^- 吸收峰几乎消失,说明硬脂酸与 silicalite-1 颗粒表面活性较高 Si-OH 基团发生类似羧酸与醇的酯化反应,生成 $-\text{Si}-\text{COC}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ 基团^[15],反应机理如图 3(b)所示。

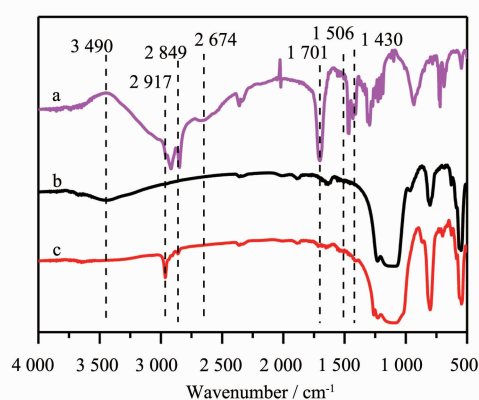


图 5 STA(a)、silicalite-1 晶体颗粒改性前(b)、改性后(c)的红外光谱图

Fig.5 FTIR spectra of stearic acid (a), silicalite-1 before (b) and after (c) modification

用 STA 对膜进行改性,获得的漫反射傅立叶红外光谱图如图 6 所示。对比改性前的结果(图 6(a)),在波数为 $2\,917$ 和 $2\,849\text{ cm}^{-1}$ 处均出现了 STA 中非极性部分 C-H 吸收峰,而 STA 中二聚体的吸收峰($2\,674\text{ cm}^{-1}$)和羰基伸缩振动吸收峰($1\,701\text{ cm}^{-1}$)几乎消失,说明在膜表面以物理吸附形式存在的 STA 很少。在 $1\,506$ 和 $1\,430\text{ cm}^{-1}$ 处没有 COO^- 不对称和对称伸缩振动吸收峰,这可能是由于氧化铝在 $1\,343\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰将其覆盖。将硬脂酸改性后的膜超声处理后其红外光谱如图 6 (c) 所示。高频区 $2\,917$ 、 $2\,849\text{ cm}^{-1}$ 处 C-H 吸收峰不变,说明 STA 以化学键形式牢固地结合于分子筛膜表面。

2.2.2 膜表面接触角表征

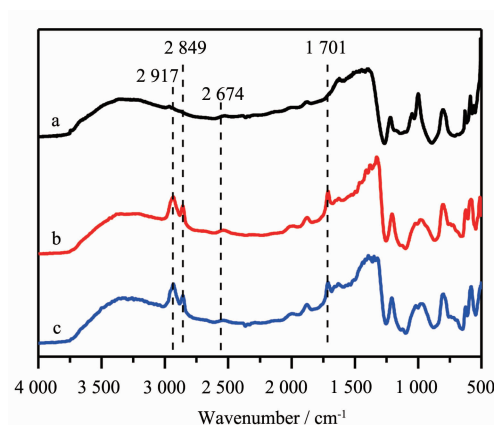


图 6 采用 STA 改性前(a)、改性后(b)、超声处理后(c)分子筛膜漫反射红外光谱图

Fig.6 Diffuse-reflectance FTIR spectra of silicalite-1 membranes before modification (a) and after modification (b) with STA, and the modified membrane after ultrasonic treatment (c)

影响膜表面改性效果的因素主要有改性物质的质量分数和预处理温度。应用不同质量分数 DMS 的辛烷溶液来改性膜表面,改性后膜表面的接触角随着 DMS 质量分数的增加而增大,当 DMS 质量分数增大到 10% 时,膜表面部分测试点的接触角甚至超过 150° ,即超疏水。原因是随着 DMS 质量分数增加,更多的 DMS 分子与膜表面 $-\text{Si}-\text{OH}$ 缩合,导致膜表面硅烷化程度增大,烷基链增多,接触角增大。但当 DMS 的质量分数增大到 20% 时,可能导致形成烷基链多层,增加烷基链的无序性,不仅使得接触角下降,而且还会堵塞部分分子筛孔道。因此 DMS 改性膜表面的最佳质量分数为 10%。而对于不同的改性剂来说,考虑到改性剂的分子量不同,则改性剂的最佳质量分数需要在 10% 的基础上适当增加或减少。

预处理温度不同使膜表面物理态吸附的水以及膜表面羟基的数量发生变化,因此预处理温度也是影响膜表面改性的另一个重要因素。当温度在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时可移除膜表面物理吸附的水,这有利于 DMS 分子直接与膜表面的羟基发生反应,减少了 DMS 分子之间的缩合交联,避免反应后的 DMS 分子覆盖分子筛孔道。但当预处理温度大于 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,膜表面的 $-\text{Si}-\text{OH}$ 开始缩合产生水,膜表面羟基数量减少,膜表面硅烷化形成的 $-\text{Si}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 基团减少^[16-17],最终导致膜表面的疏水性下降,所以膜表面改性的最佳温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 。

由于高温水热晶化过程中从多孔 α - Al_2O_3 载体

析出铝,晶种层上进行二次生长之后获得的 silicalite-1 分子筛膜表现为亲水,接触角约为 32° (图 7(a))。而通过 DMS 和 STA 进行化学改性后,膜表面

的接触角分别为 137.8° 和 115.7° (图 7(b)和(c)),可见改性后膜表面疏水性明显提高,且 DMS 改性后膜表面接触角更大。



图 7 膜表面的接触角

Fig.7 Contact angles of the membrane surface

2.2.2 热稳定性分析

改性后膜的润湿特性和与温度的关系如图 8 所示。STA 改性后膜在温度低于 200°C 时,处理后膜表面接触角无明显变化,温度上升到 250°C 时,接触角开始变小,而当温度上升到 300°C 时,接触角骤然降至 50° 左右。而 DMS 改性后膜表面的接触角在 250°C 以下时保持在 130° 左右,温度上升到 300°C 后,膜表面的接触角迅速下降至 74.4° 。高温处理后分子筛膜表面由疏水变为亲水,这是由于分子筛膜表面 $-\text{Si}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 基团的分解^[17],导致膜表面疏水性下降。其中,硬脂酸改性后膜表面疏水性在空气中保持不变直到 200°C ,而 DMS 改性后膜表面疏水性在空气中可稳定存在于 250°C 。说明表面改性后的分子筛膜的亲疏水性能具有良好的热稳定性。

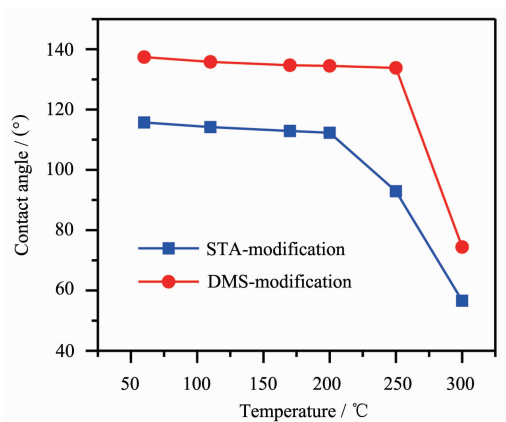


图 8 高温热处理对分子筛膜表面接触角的影响

Fig.8 Effect of high-temperature treatment on the contact angle of the membrane surface

2.3 膜表面改性对其渗透汽化性能的影响

改性前后的膜应用于乙醇/水的渗透蒸发实验,分离性能用通量(Flux)和分离因子(α)来评价^[9]。实验

结果如表 1 所示,其中 M1~M4 使用 DMS 进行改性,而 M5 和 M6 则采用 STA 进行改性。

从表 1 中可以看到,改性后样品的乙醇分离因子并非均显著提高,其中 M1 和 M2 在 DMS 改性前后分离因子变化不大。表面改性前 M1 的孔径分布如图 9(a)所示,最大孔径在 20 nm 以上,其中缺陷孔径集中分布在 $2\sim 10\text{ nm}$ 之间,且这部分缺陷所占比例较大。表明 M1 在高温脱除模板剂的过程中产生大量的介孔缺陷,这种情况下膜表面的亲疏水性对乙醇分离性能影响不大。

表 1 中除 M1 和 M2 外的其它膜,用 DMS 和 STA 改性后,渗透侧乙醇浓度显著提高,M4 膜的分离因子较改性前提高了 5 倍,最高达 21.6,说明表面改性对乙醇分离性能的提高是非常有效的。其原因可归结于如下两个方面:其一是改性后膜表面疏水性的提高。分子筛膜渗透蒸发分离机理是吸附-扩散,水和有机物的分离主要依靠物质吸附性能的差异,因此膜表面亲疏水性影响分离性能^[5,18]。膜表面改性前后水的接触角如图(7)所示,改性后膜表面水的接触角急剧增大,表明水在膜表面吸附性能变差,更有利于醇的吸附。其二取决于脱除模板剂后膜中缺陷的分布。改性前 M4 的孔径分布如图 9(b)所示,高温脱除模板剂后缺陷的最大尺寸为 5 nm ,缺陷主要在 $1\sim 3\text{ nm}$ 之间,且缺陷所占比例很小。因此,高温脱除模板剂后的膜,存在少量小于 5 nm 的缺陷孔时,通过表面改性可提高其分离性能。

从表 1 中还可以看到,改性后总通量仅略有下降,但是乙醇的通量反而增大,这成功解决了文献报道的改性后膜通量下降严重问题^[10,12]。与采用 STA 改性相比,采用 DMS 改性后膜表面接触角更大、疏水性更强、乙醇分离因子更大,因此采用 DMS 修饰

表 1 改性前后 silicalite-1 膜乙醇水溶液的渗透汽化实验数据

Table 1 Pervaporation results of silicalite-1 membranes before and after surface modification for aqueous ethanol solution

Membrane	Modifier	$C_{\text{EtOH,feed}} / \text{wt}\%$	EtOH flux / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	Total flux/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	α
M1	—	7.3	0.27	3.75	1.5
	DMS	10.4	0.37	3.54	2.2
M2	—	6.4	0.19	2.95	1.3
	DMS	9.1	0.25	2.76	1.9
M3	—	8.6	0.16	1.83	1.8
	DMS	33.3	0.59	1.75	9.5
M4	—	17.7	0.18	1.04	4.1
	DMS	53.2	0.45	0.85	21.6
M5	—	9.5	0.13	1.33	2.0
	STA	34.5	0.43	1.26	10.0
M6	—	15.2	0.14	0.90	3.4
	STA	49.1	0.39	0.80	18.3
MFI-150-1 ^[12]	—	51.3	0.77	1.5	20.0
	TEFS	64.2	0.64	1.0	34.0
MFI-110-1 ^[12]	—	28.6	1.17	4.1	7.6
	TEFS	41.2	0.74	1.8	13.3

Note: $C_{\text{EtOH,feed}}=5\text{wt}\%$, pervaporation is carried out at $60\text{ }^\circ\text{C}$

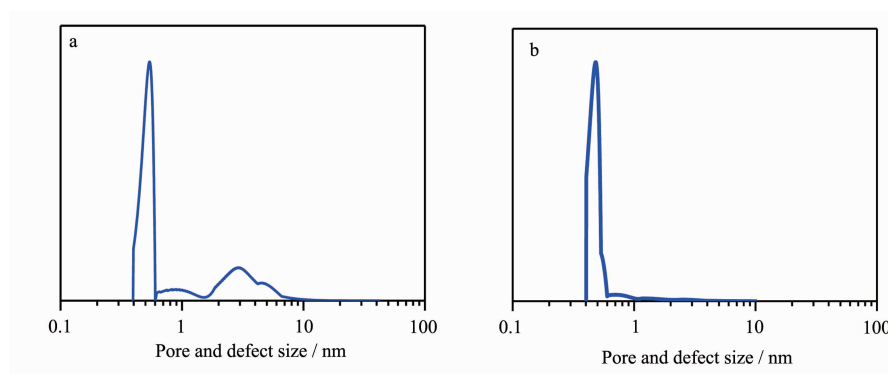


图 9 M1 (a)和 M4 (b)的孔径分布

Fig.9 Pore size distribution of M1 (a) and M4 (b)

比采用 STA 修饰更有利于 silicalite-1 膜的选择性透醇。

3 结 论

本工作在 α - Al_2O_3 载体上应用二次生长法制备了致密的 silicalite-1 分子筛膜,通过 DMS 和 STA 修饰提高了膜表面的疏水性。结果表明膜表面改性的最佳预处理温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 改性剂的最佳质量分数为 10%, 改性后的膜具有良好的高温稳定性。高温脱除模板剂后的膜, 即使存在 1~5 nm 范围内的缺陷, 经表面改性后乙醇分离因子仍可提高 5 倍, 而总

通量仅略有下降, 乙醇的渗透通量反而增大。

参考文献:

- [1] Lai Z P, Bonilla G, Diaz I, et al. *Science*, **2003**,**300**:456-460
- [2] Lew C M, Cai R, Yan Y S. *Acc. Chem. Res.*, **2010**,**43**(2):210-219
- [3] Lang L, Liu X F, Hu M L, et al. *ChemCatChem*, **2009**,**1**: 472-478
- [4] Gascon J, Kapteijn F, Zornoza B, et al. *Chem. Mater.*, **2012**, **24**:2829-2844

- [5] Bowen T C, Noble R D, Falconer J L. *J. Membr. Sci.*, **2004**, **245**:1-33
- [6] Ng E P, Mintova S. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, **114**:1-26
- [7] Choi J, Jeong H K, Snyder M A, et al. *Science*, **2009**, **325**:590-593
- [8] LIU Xiu-Feng(刘秀凤), ZHANG Bao-Quan(张宝泉), LIN Yue-Sheng(林跃生). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**, **24**(10):1679-1683
- [9] Kanezashi M, OBrien J, Lin Y S. *J. Membr. Sci.*, **2006**, **286**: 213-222
- [10] Sano T, Hasegawa M, Ejiri S, et al. *Microporous Mater.*, **1995**, **5**:179-184
- [11] Sano T, Yamada K, Ejiri S, et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, **105**:2179-2186
- [12] Kosinov N, Sripathi V G, Hensen E J. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2014**, **194**:24-30
- [13] Wang C, Liu X F, Cui R L, et al. *J. Membr. Sci.*, **2009**, **330**: 259-266
- [14] Zhang B Q, Wang C, Lang L, et al. *Adv. Funt. Mater.*, **2008**, **18**:3434-3443
- [15] GONG Bao-Ren(贡宝仁), YAO Chao(姚超), CHEN Qun(陈群). *New Chem. Mater.*(化工新型材料), **2011**, **39**(1):74-78
- [16] Han X L, Wang L, Li J D, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2011**, **257**: 9525-9531
- [17] Singh R P, Way J D, Dec S F. *J. Membr. Sci.*, **2005**, **259**:34-46
- [18] Liu Q, Noble R D, Falconer J L, et al. *J. Membr. Sci.*, **1996**, **117**:163-174