

文章编号: 1000-5862(2017)01-0079-06

耐酸性分子筛膜的研究进展

李 羚¹ 朱美华^{1*} 刘永生¹ 薛 森¹ 廖钰娴¹ 岳 睿¹ 刘 鑫¹ 陈心语² 陈祥树^{1*}

(1. 江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022; 2. 江西师范大学附属中学, 江西 南昌 330046)

摘要: 分子筛膜是一种可以实现分子筛分的新型无机膜, 是膜分离技术的重要组成部分. 分子筛膜在分离过程中具有浓缩、纯化、分离和反应促进等作用, 且能耗较低, 是理想的膜分离和膜催化材料. 随着工业的发展, 物质的提纯、化学反应过程中产物的分离等分离条件愈加苛刻, 对分子筛膜的耐酸性、抗腐蚀性等要求越来越高. 因此, 耐酸性和抗腐蚀性分子筛膜的制备技术和表征技术有待改进和完善, 进而促进膜分离技术在工业生产中发挥更大的作用. 主要介绍了耐酸性分子筛膜的制备以及应用现状, 并展望了耐酸性分子筛膜在工业方面的发展前景.

关键词: 分子筛膜; 耐酸性; 应用现状; 发展前景

中图分类号: O 658 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2017.01.15

0 引言

沸石分子筛膜是由分子筛晶体在一定条件下相互交联在载体上连续生长形成的, 是近年发展起来的一种重要的新型无机膜. 沸石分子筛膜不仅具有无机膜的一般特性, 还具有分子筛的特性. 它具有规整的孔道, 可根据被分离物质的分子形状和大小来实现分子的筛分或扩散. 在膜催化、渗透汽化、膜传感器、光电材料和气体分离等领域有广泛的应用前景^[1-3].

分子筛膜渗透汽化分离技术已广泛应用于乙酸的分离提纯、酯化反应的脱水等过程中. 乙酸(醋酸)是一种重要的化工原料, 如对苯二甲酸和丁二醇的生产. 质量浓度为90%的醋酸的生产通过精馏塔是很容易实现的. 然而, 当醋酸质量浓度高于95%时, 主要通过蒸馏获得, 能量消耗非常大. 因此, 在渗透汽化的辅助下, 将膜反应器应用于质量浓度为90%以上的醋酸溶液的脱水是非常理想的. 另一方面, 许多化学反应过程产生的大量废水中含有少量的乙酸, 如用农产物废料生产出的糠醛. 在糠醛的生产过程中, 产生大量含乙酸的污水. 如果这些废水不经处理就被排放, 环境将受到严重污染, 也无法将

醋酸回收利用. 这时耐酸性分子筛膜就开始发挥作用了, 从废水中回收乙酸不仅对环境保护起到一定的作用, 而且对资源的高效利用也具有重要的意义.

Zhang Wenying 等^[4]在麦斯威尔-斯特凡方程的基础上, 建立了T型分子筛膜渗透汽化丙酸和乙醇酯化的反应动力学模型. 研究了温度、乙醇与丙酸的摩尔比、膜面积与初始反应液量的比值(S/m)对酯化反应的影响. 结果表明: 在363 K条件下, 当乙醇与丙酸的摩尔比为2:1, 膜面积与初始反应液量的比值(S/m)为 $0.1059 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 反应时间为10 h, 酯化反应的转化率高达99.8%. K. Tanaka 等^[5]将T型沸石膜用50%乙酸水溶液浸泡, 膜的选择性及通量都有明显的下降. 虽然T型沸石膜具有一定的耐酸性, 但并不适于高浓度乙酸的脱水.

目前, NaA沸石膜^[6-7]已经实现了工业化. NaA型分子筛膜具有较强的亲水性, 主要用于有机物的分离. 然而, 在酸性条件下NaA分子筛膜中Al原子易从骨架中脱除^[8], 导致NaA分子筛膜骨架坍塌, 基本失去渗透分离性能. 因而NaA分子筛膜无法在酸性环境中使用^[9-10]. Cai Xianshu 等^[11]通过建立等效电路模型, 分析了电化学阻抗谱, 揭示NaA分子筛膜的微观结构演化, 并将结果与NaA分子筛膜在酸性水/乙醇溶液的渗透汽化分离进行了比较, 电化学性质的变化与渗透汽化结果一致. 在酸性条件下

收稿日期: 2016-09-08

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21476099), 国家国际科技合作专项(2015DFA50190), 国家自然科学基金青年基金(21503100), 江西省教育厅科学技术研究(14240)和江西省科技厅对外合作科技(20141BDH80011)资助项目.

通信作者: 陈祥树(1966-), 男, 江西安福人, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事膜分离与非均衡催化的研究. E-mail: cxs-ben@jxnu.edu.cn

NaA 分子筛膜层渗透分离性能劣化,无法实现物质的有效分离.这些结果都表明,NaA 分子筛膜不适合用于酸性条件下物质的脱水.然而,用于羧酸类的脱水或强酸性条件下有机物的脱水的分子筛膜在工业上需求量非常大,因此,提高膜在酸性条件下的稳定性是十分必要的.

为了拓展分子筛膜渗透汽化脱水在酸性体系中的应用,亟需开发耐酸性分子筛膜材料.用于酸性条件下有机物脱水的沸石分子筛膜的研制成为沸石膜工业应用的第二里程碑^[12].本文将重点阐述耐酸性分子筛膜的合成及研究前景.

1 耐酸性分子筛膜合成方法

分子筛膜的合成方法有多种,不同的分子筛膜使用的支撑体和原料不同、原料配比和状态也不同,因此采用的制备方法也不同.一般情况下,通过调节溶胶的 Si/Al 比来制备通量高、选择性强、具有可重复性的耐酸性分子筛膜.高硅的分子筛膜疏水性比较强,常用于有机物水溶液(如乙醇/水溶液、乙酸/水溶液等)的分离.其中,高硅的 CHA 沸石膜^[13]、T 型沸石膜^[14]、MOR 膜^[15]、ZSM-5 沸石膜^[16]已应用于羧酸类物质和酯化产物的脱水.实际上,T 型分子筛膜的耐酸性也是比较差的^[17].一般,高硅的 MFI、MOR 膜的耐酸性比较好,其中,ZSM-5 沸石膜属于高硅微孔沸石膜,其组成 Si/Al 比为 10 ~ ∞,具有优异的热稳定性和耐酸性,是当前最受关注的沸石膜之一^[18-24].

膜的合成难点在于如何控制晶体的生长及形态,从而促进晶体紧密地生长在支撑体表面,形成均一、连续、无针孔和裂纹的致密性膜层.本文主要介绍以下几种制备方法.

1.1 原位水热合成法

原位水热合成法是目前合成沸石膜最常见的方法,它是直接将载体浸入用分子筛合成的母液中,通过分子筛晶化在载体表面形成膜. J. G. Tsikoyiannis 等^[25]用原位合成法合成高硅的 MFI 型分子筛膜.随后, T. Sano 等^[26-27]把高硅的 MFI 型分子筛膜用于乙醇/水溶液、乙酸/水溶液的脱水,发现膜对乙醇的选择性和渗透通量相对较高,对乙酸的选择性和渗透通量比较差.

原位水热合成法虽然简单,易操作,但是反应时间较长,容易生成杂晶,膜的厚度和晶体取向难以控制.由于晶体生长不均一,无法制备出连续致密的分子筛膜,实验的重复率也较低.

1.2 二次生长法

二次生长法是先利用物理方法将晶体附载在载体表面再进行水热合成的方法,这种方法避开了晶体成核期,可以控制晶种的取向和形貌,从而控制分子筛膜的取向,并且晶种层的预负载提高了合成过程的可控性及膜层的连续性^[28],大大提高了制备高质量分子筛膜的可重复性.

Shan Lijun 等^[29]用二次合成法在氧化铝中空纤维上合成了 MFI 型分子筛膜,并探究了晶种液浓度对膜的影响.在最优条件下合成的膜对乙醇水溶液的分离,通量高达 $5.4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Li Gang 等^[30]把二次合成法制备的 ZSM-5 膜用于乙酸水溶液的脱水,并探究了硅源的不同以及晶化时间对实验的影响. Lu Huibin 等^[31]用二次合成法首次使用铵盐制备出高度 *b* 轴取向的 MFI 分子筛膜,铵盐结晶过程和 Si-NH_4^+ 相互作用支配 TPA-NH_4^+ 的相互作用,有效地抑制成核的次生长.

1.3 微波加热法

近年来微波加热法逐步应用于分子筛膜的制备中,与原位水热合成法类似,只是加热方法不同.微波加热法大大缩短了晶化时间,使得晶种颗粒更加均一,进一步减少了杂晶的生成.

Zhou Han 等^[32]采用微波加热法制备出 T 型分子筛膜,在乙醇/水体系中测得膜渗透通量和分离因子分别高达 $1.52 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 10 000,并且在 pH 值为 3 的条件下具有较好的稳定性. Zhu Meihua 等^[33]将预涂晶种的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体采用微波加热法制备出 MOR 分子筛膜,在醋酸/水体系和乙酸乙酯/乙醇/水体系中都具有优异的脱水性,并且经过 59 d 的浸泡,性能保持稳定.

1.4 气相转化法^[34]

气相转化法是指将无有机模板剂的分子筛合成液制成干胶,然后把干胶转移至提前装有支撑体的含聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,水和有机胺作为液相部分位于反应釜底部,在一定温度下在混合蒸汽作用下上层的干胶转化为沸石分子筛.与传统的采用液相合成分子筛膜相比,气相转化法减少了有机模板剂的消耗,对环境友好,不会产生大量废液,而且成本低,工艺简单.

1.5 直接加热支撑体法^[35]

直接加热支撑体是将支撑体加热到合成分子筛所需的温度,而将母液保持在较低的温度,这样只有载体表面(或近表面处)的温度达到合成分子筛所需的温度,故分子筛晶体会在支撑体表面成核、附着

和生长。

A. Erdem-Senatalar 等^[36]用直接加热载体的方法在不锈钢支撑体上制得了 A 型分子筛膜,采用电加热不锈钢支撑体,合成母液用循环水浴保持较低的温度。这种方法可以抑制母液中分子筛的生成,分子筛晶体无法沉积到支撑体上;此外,较低温度的母液可以抑制分子筛晶体的转晶过程,有利于制得无杂质的分子筛膜。因此,支撑体和母液的温度至关重要。

除了上述的方法,分子筛膜的制备方法还有很多,如电泳沉积法^[37]等,但是这些方法目前都还处在实验室阶段,很难进入工业化应用。

2 耐酸性分子筛膜性能及其应用

Y. Hasegawa 等^[13]将 CHA 分子筛膜用于己二酸与异丙醇的酯化反应中,反应产率由原来的 56% 提高到 98%,大大提高了酯化反应的产率。Jiang Ji 等^[38]以球磨晶种为原料,合成了 CHA 分子筛膜,球磨晶种能抑制杂晶的生成。在 75 °C 的条件下,合成的 CHA 膜对 90% 乙醇水溶液进行脱水,测得膜的渗透通量和分离因子分别是 $2.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 2 980,并将用过的膜置于 pH 值约为 3 的酸性溶液中 10 h,膜仍具有较好的分离性能,说明所合成的 CHA 膜是具有耐酸性的。N. Yamanaka 等^[39]在多孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体上制备 CHA 沸石膜,且在 75 °C 条件下,膜对体积分数的 50% 的乙酸/水体系表现出较高的分离因子,约为 2 500,渗透通量高达 $8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。N. Itoh 等^[40]用水热合成法制备 CHA 沸石膜,在酯化反应中渗透测水的含量约为 $2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$,对 EtOH/H₂O 体系的分离因子为 2 850。

Li Gang 等^[30]把制备的 MOR 膜用于乙酸水溶液的脱水,并测得在低浓度的乙酸溶液中分离因子约为 250,但是随着乙酸浓度的提高,分离因子逐渐下降。Chen Zan 等^[41]对 MOR 膜的微孔结构进行优化,得出结论:在 150 °C 的条件下用含氟体系的母液可制备出分离性能好、耐酸性强的 MOR 型分子筛膜。K. Sato 等^[42]探究 *b* 轴取向的 MOR 膜在高温高压下采用渗透汽化-蒸馏混合系统对乙酸水溶液进行脱水,得出结论:在大于 100 °C 的条件下对体积分数为 50% 的乙酸水溶液进行脱水,渗透通量高达 $10.9 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,其渗透侧的乙酸含量低于 0.3%。Zhu Meihua 等^[43]详细研究了反应条件(如温度、乙酸/醇摩尔比、催化剂载量等)对乙醇转化率的影响,得出最佳反应温度、醋酸/醇的摩尔比、催化

剂的负载量、有效膜面积与酯化混合物体积比分别为 85 °C、1.5、0.05% 和 $0.31 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ 。乙醇和正丁醇在酯化反应中的转化率分别为 98.13% 和 98.73%,并且经过长时间测试,膜的性能没有改变,表现出来良好的耐酸性和稳定性。

Li Xiansen 等^[44]在无模板剂的条件下用 F⁻ 和 OH⁻ 做矿化剂合成 ZSM-5 分子筛膜,膜对乙酸水溶液的脱水性能良好,并且表现出了强的耐酸性。在探究高硅的 ZSM-5 膜初期,制备出性能最好的膜。随后,探究了乙酸水溶液透过 ZSM-5 分子筛膜的过程,并通过与 MOR 膜的水的透过机理进行对比,得出结论:随着温度的升高,由于膜的蒸汽压差和温度方面的驱动力增加,虽然渗透通量有所增加,但是渗透系数随温度升高而降低。在 70 °C 条件下测得膜对体积分数为 54% 的乙酸水溶液的渗透通量和分离因子分别是 $0.63 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 23^[30]。Zhu Meihua 等^[45]优化制备过程,制备出高硅的 ZSM-5 膜在 75 °C 条件下对体积分数为 50% 的乙酸水溶液的渗透通量为 $2.21 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,其渗透侧的水含量高达 99.60%。

王金渠等^[12]通过 F⁻ 作为无机结构导向剂或矿化剂制备出 MOR、ZSM-5 分子筛膜,可在更大范围内调控膜层 Si/Al 比,且使膜层沸石的 Si、Al 元素分布更均匀,大大减少膜层表面富铝现象,改善了晶间间隙等不耐酸的微结构的问题,使膜具有更加优异的乙酸脱水分离选择性和耐酸性。所合成的膜在 80 °C 下,对体积浓度为 83% 的乙酸/水体系的渗透通量达到 $2.637 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,分离因数达到 ∞ 。并将膜在室温下于体积浓度为 83% 的乙酸中浸泡 224 d,分离性能仍保持稳定。

3 耐酸性分子筛膜的缺陷

理想的沸石膜应该是分子筛晶体高度交联且无针孔或裂纹等缺陷的。但在实际合成中,由于分子筛晶体的本质属性以及合成技术的不完备,在分子筛膜的制备过程中很容易产生裂纹、针孔和晶界缺陷等,要制备完美的分子筛膜难度颇大。分子筛膜缺陷的存在是影响其性能的主要原因,减少乃至消除晶体生长的缺陷是制备优质分子筛膜的关键。

由于水热合成中晶体交联生长不完善常常导致针孔等大缺陷的产生。大缺陷可通过增加晶化时间或采用多次晶化来消除,但增加晶化时间或多次晶化会导致膜层变厚,使分离速率变小,且不能消除小缺陷。小缺陷的消除可采用 SiO₂ 的化学气相沉积

法.此外,在脱除模板剂的过程中通过优化煅烧条件可有效地减少裂纹等缺陷.由于支撑体与分子筛晶体之间膨胀性质的差异,在焙烧过程中有热应力产生,裂纹在分子筛膜表面形成. Dong Junhang 等^[46]研究了煅烧过程中膜层裂纹的形成过程,认为较低的升温、降温速率有利于减少因煅烧引起的缺陷. Chen Zan 等^[47]采用功能缺陷修补法用聚 4-乙烯基吡啶修饰了分子筛膜,修饰后的分子筛膜对醋酸的脱水效果更好,膜的耐酸性也大大提高了.

4 耐酸性分子筛膜的发展前景

分子筛膜反应器是催化等领域的研究热点,它们在羧酸类的脱水、酯类脱水、酯化反应的脱水中的应用非常广泛.在渗透汽化的辅助下,膜反应器能够同时发挥催化活性和原位除水的功能,分离出可逆反应中的副产物,大大提高了产物的转化率.

如今,蒸馏仍然被广泛用于精炼低浓度乙醇,然而,经过蒸馏、浓缩的乙醇通常含有一定量的挥发性羧酸.膜反应器的使用,不仅可以减少传统蒸馏方法中能量的消耗,而且大大提高了获得绝对无水乙醇的能力.

乙酸乙酯是一种重要的化工产品,传统的乙酸乙酯制备方法是由乙醇和乙酸在强酸(如硫酸)为催化剂下通过酯化反应合成.但是酯化反应是可逆反应,产品中水的去除和反应物从产物中的分离及重复使用十分困难,分子筛膜的出现解决了这一问题.然而,酯化反应的环境十分苛刻,对膜的耐酸性要求非常高.疏水性分子筛膜的 Si/Al 比较高,相对应的耐酸性也比较强.

具有优良的耐热性、耐酸性的沸石分子筛膜在苛刻环境下渗透汽化进行有机物/水的分离具有广阔的应用前景.在石油、医药、日用化工、精细化工等领域潜能巨大.制备出耐酸性强、分离性能优异的分

的将来,性能优良的耐酸性分子筛膜的制备和工业化终将会实现.

6 参考文献

- [1] Caro J, Noack M, Kolsch P, et al. Zeolite membranes—state of their development and perspective [J]. *Microporous Mesoporous Materials* 2000, 38(1): 3–24.
- [2] Caro J, Noack M, Kolsch P, et al. Zeolite membranes: From the laboratory scale to technical application [J]. *Adsorption* 2005, 11(3): 215–227.
- [3] Lew C M, Cai Rui, Yan Yushan. Zeolite thin films: From computer chips to space stations [J]. *Accounts of Chemical Research* 2010, 43(2): 210–219.
- [4] Zhang Wenying, Na Shasha, Li Weixing, et al. Kinetic modeling of pervaporation aided esterification of propionic acid and ethanol using T-type zeolite membrane [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(18): 4940–4946.
- [5] Tanaka K, Yoshikawa R, Ying Cui, et al. Application of zeolite membranes to esterification reactions [J]. *Catalysis Today* 2001, 67(1): 121–125.
- [6] Yu Congli, Liu Yanmei, Chen Gangling, et al. Pretreatment of isopropanol solution from pharmaceutical industry and pervaporation dehydration by NaA zeolite membranes [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2011, 19(6): 904–910.
- [7] Rangnekar N, Mittal N, Elyassi B, et al. Zeolite membranes—a review and comparison with MOFs [J]. *Chemical Society Reviews* 2015, 44(20): 7128–7154.
- [8] Hasegawa Y, Nagase T, Kiyozumi Y, et al. Influence of acid on the permeation properties of NaA-type zeolite membranes [J]. *Journal of Membrane Science* 2010, 349(1): 189–194.
- [9] Yu Congli, Liu Yanmei, Chen Gangling, et al. Pretreatment of isopropanol solution from pharmaceutical industry and pervaporation dehydration by NaA zeolite membranes [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2011, 19(6): 904–910.
- [10] 王金渠, 杨建华, 陈赞, 等. 沸石分子筛膜苛刻环境有机物脱水的研究进展 [J]. *膜科学与技术* 2011, 31(3): 118–126.
- [11] Cai Xianshu, Zhang Yuting, Yin Liangwei. Electrochemical impedance spectroscopy for analyzing microstructure evolution of NaA zeolite membrane in acid water/ethanol solution [J]. *Chemical Engineering Science* 2016(153): 1–9.
- [12] 王金渠, 杨建华, 李华征, 等. 沸石分子筛膜研究进展 [J]. *膜科学与技术* 2014, 34(3): 1–7.
- [13] Hasegawa Y, Abe C, Mizukami F, et al. Application of a

5 结束语

目前,耐酸性分子筛膜的研究非常活跃,但制备出的分子筛膜依旧没有完全达到人们期望的效果.从另一方面考虑,要将耐酸性分子筛膜应用于工业生产中,还需要解决一系列复杂的问题,如廉价、高性能的支撑体的使用;膜的放大、膜组件的制造等.随着科学的不断发展及科技的不断进步,人们对耐酸性分子筛膜的认识将会进一步加深.相信在不久

- CHA-type zeolite membrane to the esterification of adipic acid with isopropyl alcohol using sulfuric acid catalyst [J]. Journal of Membrane Science 2012(415) : 368-374.
- [14] Tanaka K ,Yoshikawa R ,Cui Y ,et al. Application of zeolite T membrane to vapor-permeation-aided esterification of lactic acid with ethanol [J]. Chemical Engineering Science 2002(57) : 1577-1584.
- [15] Li Liangqing ,Yang Jianhua ,Li Jiajia. Synthesis of high performance mordenite membranes from fluoride-containing dilute solution under microwave-assisted heating [J]. Journal of Membrane Science 2016(512) : 83-92.
- [16] Yang Jianhua ,Li Liangqing ,Li Wanze ,et al. Tuning aluminum spatial distribution in ZSM-5 membranes: a new strategy to fabricate high performance and stable zeolite membranes for dehydration of acetic acid [J]. Chemical Communications 2014 50(93) : 14654-14657.
- [17] Kondo M ,Kita H. Permeation mechanism through zeolite NaA and T-type membranes for practical dehydration of organic solvents [J]. Journal of Membrane Science 2010 , 361(1) : 223-231.
- [18] Sun Weiguo ,Wang Xianwu ,Yang Jianhua ,et al. Pervaporation separation of acetic acid-water mixtures through Sn-substituted ZSM-5 zeolite membranes [J]. Journal of Membrane Science 2009 335(1) : 83-88.
- [19] Gao Yuanyuan ,Chen Min ,Zhang Ting ,et al. A novel method for the growth of ZSM-5 zeolite membrane on the surface of stainless steel [J]. Materials Letters ,2011 (65) : 2789-2792.
- [20] Kiminori S ,Kazunori S ,Tomohiro K ,et al. Laminated mordenite/ZSM-5 hybrid membranes by one-step synthesis: Preparation ,membrane microstructure and pervaporation performance [J]. Microporous and Mesoporous Materials , 2012(160) : 85-96.
- [21] Zhu Meihua ,Lu Zhanghui ,Kumakiri I ,et al. Preparation and characterization of high water perm-selectivity ZSM-5 membrane without organic template [J]. Journal of Membrane Science 2012(415) : 57-65.
- [22] Nikolay K ,Clement A ,Venkata G ,et al. Influence of support morphology on the templation and permeation of ZSM-5 and SSZ-43 zeolite membranes [J]. Microporous and Mesoporous Materials 2014(197) : 268-277.
- [23] Yan Ying ,Jiang Songshan ,Zhang Huiping ,et al. Preparation of novel Fe-ZSM-5 zeolite membrane catalysts for catalytic wet peroxide oxidation of phenol in a membrane reactor [J]. Chemical Engineering Journal 2015 259(1) : 243-251.
- [24] Chen Huanhao ,Zhang Huiping ,Yan Ying. Preparation and characterization of a novel gradient porous ZSM-5 zeolite membrane/PSSF composite and its application for toluene adsorption [J]. Chemical Engineering Journal ,2010 (209) : 372-378.
- [25] Tsikoyiannis J G ,Haag W O. Synthesis and characterization of a pure zeolitic membrane [J]. Zeolites ,1992(12) : 126-130.
- [26] Sano T ,Yanagishita H ,Kiyozumi Y ,et al. Separation of ethanol/water mixture by silicalite membrane on pervaporation [J]. Journal of Membrane Science ,1995 95(3) : 221-228.
- [27] Sano T ,Ejiri S ,Hasegawa M ,et al. Silicate membrane for separation of acetic acid/water mixture [J]. Chemistry Letters ,1995 24(2) : 153-154.
- [28] Snyder M A ,Tsapatsis M. Hierarchical nanomanufacturing: From shaped zeolite nanoparticles to high-performance separation membranes [J]. Angewandte Chemie International Edition 2007 46(40) : 7560-7573.
- [29] Shan Lijun ,Shao Jia ,Wang Zhengbao ,et al. Preparation of zeolite MFI membranes on alumina hollow fibers with high flux for pervaporation [J]. Journal of Membrane Science , 2011 378(1) : 319-329.
- [30] Li Gang ,Kikuchi E ,Matsukata M. A study on the pervaporation of water-acetic mixtures through ZSM-5 zeolite membranes [J]. Journal of Membrane Science 2003 218 (1) : 185-194.
- [31] Lu Huibin ,Peng Yong ,Wang Zhengbao ,et al. Rapid fabrication of highly b-oriented zeolite MFI thin films using ammonium salts as crystallization-mediating agents [J]. Chemical Communication 2015(51) : 11076-11079.
- [32] Zhou Han ,Li Yanshuo ,Zhu Guangqi ,et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of a & b-oriented zeolite T membranes and their pervaporation properties [J]. Separation and Purification Technology ,2009 65 (2) : 164-172.
- [33] Zhu Meihua ,Xia Shuilian ,Hua Xuemei ,et al. Rapid preparation of acid-stable and high dehydration performance mordenite membranes [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research 2014 53(49) : 19168-19174.
- [34] Dong Junhang ,Payzant E A ,Hu M Z C ,et al. Synthesis of MFI-type zeolite membranes on porous-alumina supports by wet gel crystallization in the vapor phase [J]. Journal of Materials Science 2003 38(5) : 979-985.
- [35] 张延风 ,许中强 ,陈庆龄. 分子筛膜制备技术 [J]. 化工进展 2002 21(4) : 270-274.
- [36] Erdem-Senatalar A ,Tatlier M ,Ürgen M. Preparation of zeolite coatings by direct heating of the substrates [J]. Microporous and Mesoporous Materials ,1999 32(3) : 331-343.
- [37] Abdollahi M ,Ashrafizadeh S N ,Malekpour A. Preparation of zeolite ZSM-5 membrane by electrophoretic deposition method [J]. Microporous and Mesoporous Materials , 2007 106(1) : 192-200.

- [38] Jiang Ji ,Wang Xuerui ,Zhang Yuting ,et al. Fabrication of pure-phase CHA zeolite membranes with ball-milled seeds at low K^+ concentration [J]. *Microporous and Mesoporous Materials* 2015(215) : 98-108.
- [39] Yamanaka N ,Itakura M ,Kiyozumi Y ,et al. Acid stability evaluation of CHA-type zeolites synthesized by interzeolite conversion of FAU-type zeolite and their membrane application for dehydration of acetic acid aqueous solution [J]. *Microporous and Mesoporous Materials* 2012(158) : 141-147.
- [40] Itoh N ,Ishida J ,Sato T ,et al. Vapor phase esterification using a CHA type of zeolite membrane [J]. *Catalysis Today* 2016(268) : 79-84.
- [41] Chen Zan ,Li Yinhui ,Yin Dehong ,et al. Microstructural optimization of mordenite membrane for pervaporation dehydration of acetic acid [J]. *Journal of Membrane Science* 2012(411) : 182-192.
- [42] Sato K ,Sugimoto K ,Kyotani T ,et al. Synthesis ,reproducibility ,characterization ,pervaporation and technical of preferentially *b*-oriented mordenite membranes for dehydration of feasibility acid solution acetic [J]. *Journal of Membrane Science* 2011(385) : 20-29.
- [43] Zhu Meihua ,Feng Zijun ,Hua Xuemei. Application of a mordenite membrane to the esterification of acetic acid and alcohol using sulfuric acid catalyst [J]. *Microporous and Mesoporous Materials* 2016(233) : 171-176.
- [44] Li Xiansen ,Kita H ,Zhu Hua ,et al. Synthesis of long-term acid-stable zeolite membranes and their potential application to esterification reactions [J]. *Journal of Membrane Science* 2009 339(1) : 224-232.
- [45] Zhu Meihua ,Kumakiri I ,Tanaka K ,et al. Dehydration of acetic acid and esterification product by acid-stable ZSM-5 membrane [J]. *Microporous and Mesoporous Materials* , 2013(181) : 47-53.
- [46] Dong Junhang ,Lin Y S ,Hu M Z C ,et al. Template-removal-associated microstructural development of porous-ceramic-supported MFI zeolite membranes [J]. *Microporous and Mesoporous Materials* 2000 34(3) : 241-253.
- [47] Chen Zan ,Yin Dehong ,Li Yinhui ,et al. Functional defect-patching of a zeolite membrane for the dehydration of acetic acid by pervaporation [J]. *Journal of Membrane Science* 2011 369(1) : 506-513.

The Research Development of the Acid-Resistant Zeolite Membrane

LI Ling¹ ,ZHU Meihua^{1*} ,LIU Yongsheng¹ ,XUE Miao¹ ,LIAO Yuxian¹ ,YUE Rui¹ ,LIU Xin¹ ,CHEN Xinyu² ,CHEN Xiangshu^{1*}

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

2. The Attached Middle School ,Jiangxi Normal University ,Nanchang Jiangxi 330046 ,China)

Abstract: The zeolite membrane is a new type inorganic membrane and can achieve molecular sieving ,which is an important part of the membrane separation technology. The zeolite membrane has effect on concentration ,purification ,separation and reaction promotion ,which is an desirable separation and catalyst membrane materials for the low energy consumption in the separation process. With the development of industry ,the purification and the separation conditions of products in the processes of the chemical reactions become more and more complicated ,which have the demand of well acid-resistant and corrosion-resistant zeolite membrane. Therefore ,the preparation of the acid-resistant and corrosion-resistant zeolite membrane is needs further improvement ,which can enhance the industrial application of the membrane separation technology. The study is mainly on introducing the preparation ,application status and the industrial development prospect of the acid-stable zeolite membrane.

Key words: zeolite membrane; acid-resistance; application status; development prospect

(责任编辑: 刘显亮)