

文章编号:1000-5862(2020)02-0168-06

T型分子筛膜的合成与应用研究进展

崔学,何明亮,张瑜平,张飞*,陈祥树*

(江西师范大学分子筛膜材料国家地方联合工程实验室,先进材料研究院,化学化工学院,江西 南昌 330022)

摘要:膜分离作为一种新型分离技术,有环保、节能和高效等特点,膜分离技术的核心研究内容是制备具有高分离性能的膜材料.T型分子筛膜是目前被研究较多的典型分子筛膜材料之一,由于其骨架中的硅铝摩尔比为3~4,且具有合适的孔道尺寸(0.36 nm×0.51 nm),被广泛应用于有机溶剂脱水和天然气脱二氧化碳的研究中.该文阐述了T型分子筛膜的研究现状,并对T型分子筛膜的工业应用前景进行展望.

关键词:膜分离;T型分子筛膜;有机溶剂脱水;天然气脱碳

中图分类号:O 658 **文献标志码:**A **DOI:**10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2020.02.10

0 引言

膜分离是一种新型的分离技术,与传统的恒沸蒸馏、变压吸附、化学吸附等分离技术相比,膜分离技术具有操作成本低、无二次污染、易于实现连续分离、易于放大等优点^[1].近几十年来,膜分离技术已被广泛应用在能源、食品、化工和制药等重要领域^[2]中.

分子筛膜材料是将分子筛通过化学合成生长在多孔支撑体上得到的一种无机膜材料,由于其孔道均一以及可以调变的硅铝比,使得分子筛膜具有筛分、择形分离和亲疏水性可调等特性,正受到越来越多研究者的关注^[3-5].T型分子筛是菱钾沸石(OFF)与毛沸石(ERI)的共晶体,其中毛沸石的八元环孔道沿*c*轴填充在菱钾沸石的十二圆环孔道内,使得T型分子筛的有效孔径大小为0.36 nm×0.51 nm,与一些小分子气体的动力学直径相近,因此,T型分子筛在气体分离领域的应用中有很大的研究意义^[6-7].此外,由于T型分子筛骨架中的硅铝摩尔比为3~4,与已经产业化的NaA分子筛膜($n(\text{Si}):n(\text{Al})=1:1$,亲水性最强的分子筛,但耐酸性较差)^[8]相比,适当的硅铝摩尔比使得T型分子筛兼具亲水性和一定的耐酸性.因此,T型分子筛膜在有

机溶剂脱水领域中同样有着广阔的应用前景^[9],被认为是继NaA型分子筛膜之后最有可能实现产业化的分子筛膜.

本文对报道的T型分子筛膜的研究现状进行归纳,主要从合成方法、膜性能的主要影响因素等方面展开叙述,并展望了T型分子筛膜在有机溶剂的浓缩和天然气脱碳领域上的工业应用前景.

1 T型分子筛膜的合成方法

T型分子筛膜的合成难点在于通过控制分子筛晶体与支撑体表面的紧密结合来形成均匀、连续、无缺陷的膜层,研究者们尝试采用很多合成方法以达到以上效果,常用合成方法有二次生长法、微波加热合成法、变温合成法等.

1.1 二次生长法

二次生长法也称为晶种法^[10],是一种适用性很强的合成分子筛膜的方法,其过程是将尺寸合适的分子筛涂敷在多孔支撑体表面,形成一层晶种层,再将晶种化的支撑体放入合成液中,在一定条件下晶化合成膜.在晶种的诱导作用下,二次生长法可以有效缩短膜的晶化时间,有效控制分子筛晶体的大小、取向以及膜层的厚度,操作过程简单,易于放大生产.T. Kazuhiro等^[11]以T型分子筛为晶种,利用擦

收稿日期:2019-10-08

基金项目:国家自然科学基金(21766010),国家国际合作重大专项(2015DFA50190)和江西省教育厅科技计划(GJJ150365)资助项目.

通信作者:陈祥树(1966-),男,江西玉山人,教授,博士,博士生导师,主要从事膜分离研究. E-mail: cxs66cn@jxnu.edu.cn

张飞(1985-),男,安徽五河人,副教授,博士,主要从事膜分离研究. E-mail: fzhang@jxnu.edu.cn

涂法将晶种涂敷在莫来石支撑体外表面上,通过水热合成,成功制备出致密无缺陷的 T 型分子筛膜,用于渗透汽化-酯化反应耦合体系研究中。

1.2 微波加热法

微波加热法的特点是快速、均匀。和常规的加热方式相比,微波加热合成法可以大大缩短合成时间,制备出致密、连续且晶体尺寸大小均一的分子筛膜层^[12]。Zhou Han 等^[13]利用微波加热合成法在管状 Al₂O₃ 载体上合成高质量的 a & b 取向 T 型分子筛膜,与常规加热相比^[6-7],合成时间由 30 h 缩短至 9 h,膜厚度变薄,渗透性能得到提高。该合成方法是一种简单、快速、有效的合成方法,若用于 T 型分子筛膜的规模化生产,则将大大节约能耗。他们已经将微波加热法用于 NaA 型分子筛膜的规模化制备过程中^[14]。

1.3 变温合成法

在分子筛合成中,低温有利于晶体的成核,高温有利于晶体的生长^[15-16],利用这些特点,可通过改变晶化过程的温度,对晶体在载体表面的成核速率和晶体生长的尺寸大小进行控制,从而合成出致密且连续的分子筛膜。笔者课题组^[17]在多孔莫来石载体上,以自制微米尺寸 T 型分子筛为晶种,通过 2 步变温法诱导合成高性能 T 型分子筛膜,该方法大大缩短了膜合成时间并提高了膜的致密性。徐子雄等^[18]使用多孔 α-Al₂O₃ 载体,并采用不同尺寸的晶种对其进行修饰。然后经过 2 步变温合成,利用高温使得溶胶在载体表面快速成膜,再通过低温反应控制晶体生长速率,制备了致密连续高性能的 T 型分子筛膜材料。

1.4 超声辅助合成法

超声老化^[19]在分子筛合成中已被广泛应用,超声波的空化效应引起的高温 and 高压能有效促进分子筛成核,进而有效缩短晶化的时间。Wang Rui 等^[20]利用超声辅助法在 α-Al₂O₃ 中空纤维载体上二次水热合成得到了高通量的 T 型分子筛膜。与其他方法相比,该方法实验操作条件简单且成本较低,具有重要的工业应用价值。

1.5 外延生长法

最近,Luo Yiwei 等^[21]采用外延生长法,仅用 4 h 即制备了致密、连续的 T 型分子筛膜,这也是目前报道的最短的合成 T 型分子筛膜的时间。在 423 K

条件下,使晶种沿着 a、b 方向的外延生长,减少了晶种之间的孔隙,膜的厚度被控制在 3 ~ 4 μm 内,较薄的膜层使得膜具有较高的渗透通量。

2 影响膜性能的关键因素

2.1 支撑体的影响

支撑体的材质、表面粗糙程度、孔径以及孔隙率等因素对膜层生长形貌和膜性能有重要的影响。对于制备沸石分子筛膜而言,理论上应选用与分子筛理化性质相似的材料作为支撑体,使得膜层与支撑体紧密结合制备高度连续的薄膜材料^[22]。目前报道的用来合成分子筛膜的支撑体主要包括无机材料(如玻璃材质^[23]、多孔陶瓷)、有机材料(如聚四氟乙烯^[24])和金属材料(如多孔不锈钢^[9,25])等。

研究者们也通过使用不同材质的支撑体制备出了性能优良的 T 型分子筛膜,如 Cui Ying 等^[26]以莫来石作为支撑体,制备出醇水(含异丙醇质量分数为 90%,操作温度为 75 ℃)分离因子可达 8 900 的 T 型分子筛膜,渗透通量为 2.20 kg · m⁻² · h⁻¹。笔者课题组^[27]在 α-Al₂O₃ 和莫来石多孔管状支撑体上制备的膜在 348 K、水/异丙醇质量比为 10:90 的体系中的通量分别为 3.75 和 3.45 kg · m⁻² · h⁻¹,且采用相同的合成条件,在大孔高孔隙率的不锈钢支撑体上合成了高通量、高选择性的 T 型分子筛膜,其渗透通量可达 5.87 kg · m⁻² · h⁻¹。最近,Wang Rui 等^[20]以较薄的 α-Al₂O₃ 中空纤维材料作为支撑体,当制备的膜在含异丙醇质量分数为 90% 的异丙醇水溶液中的渗透汽化通量为 12.20 kg · m⁻² · h⁻¹时,膜的分离系数可达 10 000 以上。当中空纤维支撑体的孔隙率为 68% 时,其通量高达 14.30 kg · m⁻² · h⁻¹。以上 2 个研究,膜渗透通量的提高主要归因于支撑体较薄或者孔隙率较大,膜的渗透阻力较小,渗透通量提高较大。

2.2 合成液的影响

合成液对 T 型分子筛膜的质量有较大影响,不同的合成液得到的膜厚和形成致密膜所需要的晶化温度、时间均可能不同,膜的性能也差别较大。按照目前文献报道的情况,根据合成液中水含量的比例,合成液大致可分为胶状合成体系^[27]和清液体系^[28-29];根据合成液中矿化剂的不同,可以分为传统的碱性体系^[7]和新颖的含氟体系^[9]。

目前已有较多报道前驱体为乳状硅酸铝凝胶的 T 型沸石膜的制备和渗透性能,其中 n(H₂O):

$n(\text{SiO}_2)$ 为 14~16^[6,26], 合成时间大约为 30 h, 所形成的膜厚可达 10~20 μm , 膜的厚度较大, 导致其渗透通量较低. 笔者课题组采用 $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{SiO}_2)$ 为 20~40^[27] 的高碱度透明胶状溶液代替低碱度介质的乳状凝胶, 制得更薄、更聚集的沸石活性层. 在该体系下有效解决了在水热过程中 T 型沸石的针状结构不能提供足够的粘聚力和连续的晶相问题. 同时, 笔者课题组^[30] 在清液体系的基础上引入 NaF 为氟源合成 T 型分子筛膜, 研究结果表明: 当 $n(\text{NaF}):n(\text{SiO}_2)$ 为 0.5 时合成时间仅为 6 h, 即可制备高通量的 T 型分子筛膜, 针对水/乙醇质量比为 10:90 和水/异丙醇质量比为 10:90 的溶液, 膜的分离因子分别为 2 900、8 200 和膜的渗透通量分别为 3.64、4.43 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. 较短的合成时间主要是由于氟源的存在, 促进了溶胶中硅源的溶解, 形成了较多的晶核. 相比传统的 OH^- 矿化体系, 在含氟介质中 T 型分子筛膜晶化时间缩短了 1.5 倍, 且合成的膜层更薄, 其通量提高了 80%, 溶胶中 F^- 的矿化作用明显.

2.3 晶种化支撑体方法的影响

前文所述, 晶种法是提高膜性能和制备重复性的重要手段, 合成高性能的分子筛膜与晶种层的涂覆质量密切相关. 晶种层的特性, 包括晶种的大小、覆盖度、厚度和缺陷以及晶种涂覆条件, 对控制膜的厚度、取向和连续性等微观结构以及膜的分离性能具有重要影响.

目前, 最常用的涂晶种有擦涂^[9]、浸涂^[31]、真空涂覆^[32]和阳离子聚合物处理^[33]等方法. 支撑体的材质对晶种涂覆的方法影响较大. Wang Xuerui 等^[34] 分别使用浸渍法、擦涂法和真空涂覆法在中空纤维支撑体上制备 T 型分子筛膜. 由于浸涂过程是基于毛细管过滤机理, 需要多孔结构来提供足够的毛细管力, 以使颗粒附着在载体表面. 但是当孔道中充满液体时, 毛细管力基本消失. 由于中空纤维支撑体通常壁厚较薄, 也会使得毛细管吸水能力相对较低, 导致在浸渍过程中晶种粘附力不足. 为了提高晶种在支撑体表面的覆盖率, 笔者采取擦涂法得到了 1.5 μm 的晶种层, 合成了性能良好的 T 型分子筛膜. 为了大规模应用在工业中, 笔者利用真空涂覆法得到了渗透通量较大的 T 型分子筛膜, 在水/异丙醇的分离应用中分离因子可达 10 000 以上, 渗透通量为 7.36 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Zhou Han 等^[13] 采用浸渍法使用四甲基氢氧化铵调节晶种悬浮液的 pH 值浸涂支撑体, 利用微波加热的方法, 制备出具有 a & b

取向的高性能 T 型分子筛膜. 在该研究中, 晶种悬浊液中 pH 值对晶种的涂覆影响较大. 笔者课题组^[31] 使用尺寸较小的纳米晶种悬浮液浸涂莫来石支撑体, 使用 1.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 调节晶种悬浊液的 pH 值使其远离等电点, 得到覆盖率较好的晶种层, 制备了性能较好的 T 型分子筛膜. Chen Xiaoxia 等^[36] 采用 2 步变温热浸涂法在大孔支撑体上制备高性能的 T 型分子筛膜, 且具有良好的重现性. 利用 2 步变温热浸涂法可减少传统 1 步涂晶过程中浸涂温度和晶种浓度等限制, 而且大晶种主要作为填料, 以减小载体的孔径和表面粗糙度, 小晶种主要为晶体的生长提供成核位点. 该膜在醇水分离应用中分离因子可达 10 000, 渗透通量达到 2.52 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

3 T 型分子筛膜的分离体系研究

3.1 有机溶剂脱水

分子筛膜被广泛应用于共沸物系的脱水、异构体(如二甲苯)的分离以及废水处理等研究中. 与有机膜相比, 分子筛膜的渗透汽化操作成本较低, 使用寿命长^[25]. 和已经产业化的 NaA 型分子筛膜相比, Si/Al 摩尔比为 3~4 的 T 型分子筛膜兼具亲水性和一定的耐酸性^[11,37], 其应用于有机溶剂脱水主要包括渗透汽化(Pervaporation: PV)^[26]和蒸汽渗透(Vapor permeation: VP)^[38]2 个应用过程.

近年来, 随着研究技术的改进, T 型分子筛膜用于有机溶剂脱水的性能有很大提高, Cui Ying 等^[26] 采用二次生长法以溶胶摩尔配比分别为 $1\text{SiO}_2:0.05\text{Al}_2\text{O}_3:0.26\text{Na}_2\text{O}:0.09\text{K}_2\text{O}:14\text{H}_2\text{O}$ 和 $1\text{SiO}_2:0.019\text{Al}_2\text{O}_3:0.30\text{Na}_2\text{O}:0.09\text{K}_2\text{O}:16\text{H}_2\text{O}$ 制备出随机取向的 T 型分子筛膜. 该膜应用在水/乙醇质量比为 10:90 的体系进行脱水测试, 其渗透通量为 1.08 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 分离因子可达到 2 200. 笔者课题组^[31] 在清液合成液中合成的 T 型分子筛膜, 在 348 K 分离水/异丙醇质量比为 10:90 的溶液中, 其渗透通量为 2.52 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 分离因子高达 10 000; 对于水/乙醇质量比为 10:90 的溶液, 其渗透通量为 1.16 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 分离因子为 2 800. Zhou Han 等^[13] 采用微波加热的方法制备出 a & b 轴取向的 T 型分子筛膜, 该方法重复性较好, 合成的膜对质量比为 90:10 的异丙醇/水溶液进行渗透汽化测试, 其渗透通量为 2.15 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 和分离因子高达 10 000. 以上几例 T 型分子筛膜在有机

溶剂脱水研究中的渗透通量都较低. 笔者课题组首次在含氟体系中,在氧化铝支撑体上仅反应 6 h 合成了高渗透通量的 T 型分子筛膜,该膜对水/异丙醇质量比为 10:90 的溶液进行渗透汽化脱水,其渗透通量高达 $4.43\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,分离因子也可达 8 200^[30]. 为了减少渗透阻力,提高渗透通量,满足工业需求,笔者课题组在大孔的可重复使用不锈钢支撑体上合成的 T 型分子筛膜,在 75 ℃下质量比为 90:10 的异丙醇/水体系中,其渗透通量为 $6.70\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ^[9],由于不锈钢支撑体强度大、孔隙率大、孔径大,且可重复使用,可能在工业应用中会大大减少分离成本. Wang Rui 等^[20]采用超声波辅助预处理技术制备高性能 T 型分子筛膜,超声预处理 0.5 h 可使合成时间由 40 h 缩短至 24 h,且在质量分数为 90% 的异丙醇水溶液的渗透汽化实验中该膜的渗透通量为 $12.20\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 时,膜的分离系数可达 10 000 以上. 当中空纤维支撑体的孔隙率增加到 68% 时,其渗透通量增加到 $14.30\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,较高的渗透通量更加有利于产业化的推进.

此外,除了常规的醇/水分离体系,利用 T 型分子筛膜具有耐酸性的特点(pH 值 ≥ 3),T 型分子筛膜在酸性体系脱水中也有一定的应用^[11]. 本课题组^[39]将合成的高通量、高选择性的 T 型分子筛膜应用在乙酸和乙醇酯化反应体系中,使用膜分离将酯化反应过程中的水脱除,以打破反应平衡,在 6 h 内乙酸转化率可达到 98%,高出平衡转化率 32%. 该结果显示 T 型分子筛膜被用于酯化反应中可以提高酯化反应的速率和转化率. 周汉等^[40]同样将 T 型分子筛膜应用于乙酸和正丁醇的酯化反应体系,在酯化反应耦合渗透汽化 4.5 h 时转化率达到 100%,对于无膜分离耦合的酯化反应,在保持其他条件相同的情况下,乙酸的转化率仅为 68%. 由此可见,T 型分子筛膜具有较好的耐酸性,在酯化反应与渗透汽化耦合体系中具有较好的应用前景.

3.2 气体分离

CO₂ 是天然气管道腐蚀和温室效应的主要影响因素,高效、环保、节能的 CO₂ 分离技术是现代工业的关键需求,膜分离技术相比于传统的化学吸附、变压吸附和深冷分离等分离技术,拥有以上的技术优势. 分子筛膜具有适当且可调的孔径,有耐高温、良好的热稳定性、耐高压等优点,因此在 CO₂ 分离领域中具有较大的应用价值. 其中富含毛沸石(ERI)的 T 型分子筛有效孔径大小为 0.36 nm×0.51 nm,与小分子气体 N₂、CO₂、CH₄ 等的分子动力学直径相

当,在优先吸附性、分子筛分双重机理的作用下^[41],T 型分子筛膜在 CO₂ 分离领域中显示出良好的应用前景. Cui Ying 等^[7]使用低温二次生长法制备的 T 型分子筛膜,对体积比均为 50%:50% 的 CO₂/CH₄ 和 CO₂/N₂ 的混合气体的渗透选择性分别进行了考察,在测试温度为 308 K 时,CO₂ 的渗透率分别为 $4.6\times 10^{-8}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ 、 $3.8\times 10^{-8}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$,分离系数分别为 400、107,表现出较高的 CO₂ 选择性,但是由于膜层较厚,膜的 CO₂ 渗透速率仍需进一步提高. S. M. Mirfendereski 等^[42]研究合成温度、合成时间和进样压力对 T 型分子筛膜性能的影响,测试了 CO₂、CH₄ 等单组份气体的气体渗透规律. 笔者课题组^[17]采用 2 步变温水热合成了具有较高 CO₂ 渗透率和选择性的 T 型沸石膜. 该膜对 CO₂/CH₄ 2 元混合气体,当分离温度为 35 ℃时,膜的 CO₂ 渗透率和 CO₂/CH₄ 选择性分别达到 $6.2\times 10^{-8}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ 和 80.

4 结语和展望

T 型分子筛膜作为一种具有合适硅铝比、孔道尺寸和良好稳定性的分子筛膜,在有机溶剂脱水和天然气脱二氧化碳的应用研究中已经取得了一系列进展. 解决分子筛膜的性能和应用效益问题是促进分子筛膜产业化的关键. 根据目前研究情况,面向工业分离过程使用的 T 型分子筛膜的分离性能仍然需要提高,膜的制备成本需要进一步降低. 作为具有毛沸石和菱钾沸石 2 种类型结构共晶的 T 型分子筛膜,膜结构的微观调控对 T 型分子筛膜性能影响较大. 膜结构和膜形貌的调控对膜性能的影响,仍将是研究者需要关注的焦点. 此外,综合支撑体的材质、合成工艺而言,若能在价格低廉、孔隙率较大且高强度的支撑体上合成高性能、高稳定性的 T 型分子筛膜,则这是实现产业化的有效路径.

5 参考文献

[1] Wee S L, Tye C T, Bhatia S. Membrane separation process: pervaporation through zeolite membrane [J]. Separation and Purification Technology, 2008, 63 (3): 500-516.

[2] Khalid A, Aslam M, Qayum M A, et al. Membrane separation processes for dehydration of bioethanol from fermentation broths: recent developments, challenges, and prospects [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019,

- 105:427-443.
- [3] Liu Qihai, Noble R D, Falconer J L, et al. Organics/water separation by pervaporation with a zeolite membrane [J]. Journal of Membrane Science, 1996, 117(1/2): 163-174.
- [4] Morigami Y, Kondo M, Abe J, et al. The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane [J]. Separation and Purification Technology, 2001, 25(1/2/3): 251-260.
- [5] Liu Bo, Kita H, Yogo K. Preparation of Si-rich LTA zeolite membrane using organic template-free solution for methanol dehydration [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 239: 116533-116540.
- [6] Cui Ying, Kita H, Okamoto K I. Preparation and gas separation performance of zeolite T membrane [J]. Journal of Materials Chemistry, 2004, 14(5): 924-932.
- [7] Cui Ying, Kita H, Okamoto K I. Preparation and gas separation properties of zeolite T membrane [J]. Chemical Communications, 2003, 9(17): 2154-2155.
- [8] Wenten I G, Dharmawijaya P T, Aryanti P T P, et al. LTA zeolite membranes: current progress and challenges in pervaporation [J]. RSC Advances, 2017, 7(47): 29520-29539.
- [9] Zhang Fei, Zheng Yihong, Hu Lili, et al. Preparation of high-flux zeolite T membranes using reusable macroporous stainless steel supports in fluoride media [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 456(4): 107-116.
- [10] Li Gang, Kikuchi E, Matsukata M. The control of phase and orientation in zeolite membranes by the secondary growth method [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 62(3): 211-220.
- [11] Kazuhiro T, Ryuhei Y, Cui Ying, et al. Application of zeolite membranes to esterification reactions [J]. Chemie Ingenieur Technik, 2001, 67(1/2/3): 121-125.
- [12] Li Yanshuo, Yang Weishen. Microwave synthesis of zeolite membranes: a review [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 316(1/2): 3-17.
- [13] 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.
- [14] 胡子益, 李洪波, 谭宇鑫, 等. 微波合成的 NaA 型分子筛膜在乙醇脱水试及 3 万吨/年工业示范装置的蒸汽渗透性能研究 [J]. 化工进展, 2016, 35(2): 438-442.
- [15] Huang Xianliang, Wang Zhengbao. Synthesis of zeolite ZSM-5 small particle aggregates by a two-step method in the absence of an organic template [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(11/12): 1702-1711.
- [16] Li Yongsheng, Zhang Xiongf, Wang Jinqu. Preparation for ZSM-5 membranes by a two-stage varying-temperature synthesis [J]. Separation and Purification Technology, 2001, 25(1/2/3): 459-466.
- [17] Zhang Xiaoliang, Qiu Lingfang, Ding Minzheng, et al. Preparation of zeolite T membranes by a two-step temperature process for CO₂ separation [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2013, 52(46): 16364-16374.
- [18] 徐子雄, 吴红丹, 周志辉, 等. 2 步法制备高性能 T 型分子筛膜 [J]. 石油化工, 2017, 46(11): 1403-1408.
- [19] Jusoh N, Yeong Y F, Mohamad M, et al. Rapid-synthesis of zeolite T via sonochemical-assisted hydrothermal growth method [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 34: 273-280.
- [20] Wang Rui, Ma Nanke, Yan Yushan, et al. Ultrasonic-assisted fabrication of high flux T-type zeolite membranes on alumina hollow fibers [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 548: 676-684.
- [21] Luo Yiwei, Lü Youjia, Kumar P, et al. Epitaxial growth: rapid synthesis of highly permeable and selective zeolite-T membranes [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(34): 17828-17832.
- [22] 董强, 黄培, 徐南平, 等. 支撑体材料对 NaA 型沸石分子筛膜形成的影响 [J]. 高校化学工程学报, 2001, 15(2): 179-182.
- [23] Wong C W, Au L T Y, Ariso C T, et al. Effects of synthesis parameters on the zeolite membrane growth [J]. J Membrane Science, 2001, 191(1/2): 143-163.
- [24] Yamazaki S, Tsutsumi K. Synthesis of a mordenite membrane on a stainless-steel filter and polytetrafluoroethylene plate substrates [J]. Microporous Materials, 1995, 5(4): 245-253.
- [25] Gui Tian, Zhang Fei, Li Yuqin, et al. Scale-up of NaA zeolite membranes using reusable stainless-steel tubes for dehydration in an industrial plant [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 583: 180-189.
- [26] Cui Ying, Kita H, Okamoto K I. Zeolite T membrane: preparation, characterization, pervaporation of water/organic liquid mixtures and acid stability [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 236(1/2): 17-27.
- [27] 周荣飞, 胡娜, 袁慧, 等. T 型分子筛膜的合成、表征与渗透汽化性能 [J]. 无机化学学报, 2009, 25(8): 1439-1446.
- [28] 周荣飞, 陈祥树, 刘丹, 等. 清液体系中高性能 T 型沸石分子筛膜的合成 (英文) [J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(9): 1270-1272.
- [29] 张小亮, 宋鑫, 邱灵芳, 等. 清液体系中 T 型分子筛膜的高重复性合成与渗透汽化性能 (英文) [J]. 催化学报,

2013,34(3):542-547.

[30] 张飞,郑艺鸿,桂田,等. 含氟体系中高性能 T 型分子筛膜的合成 [J]. 无机化学学报, 2014, 30 (8) : 1845-1854.

[31] Zhou Rongfei, Hu Lili, Zhang Youjun, et al. Synthesis of oriented zeolite T membranes from clear solutions and their pervaporation properties [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 174(2):81-89.

[32] Liu Yanmei, Wang Xuerui, Zhang Yuting, et al. Scale-up of NaA zeolite membrane on α -Al₂O₃ hollow fibers by a secondary growth method with vacuum seeding [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015, 23 (7) : 1114-1122.

[33] Huang Aisheng, Caro J. Cationic polymer used to capture zeolite precursor particles for the facile synthesis of oriented zeolite LTA molecular sieve membrane [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(15):4353-4355.

[34] Wang Xuerui, Chen Yuanyuan, Zhang Chun, et al. Preparation and characterization of high-flux T-type zeolite membranes supported on YSZ hollow fibers [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 455(6):294-304.

[35] Pan Xiulian, Stroh N, Brunner H, et al. Deposition of sol-gel derived membranes on α -Al₂O₃ hollow fibers by a vacuum-assisted dip-coating process [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 226(1/2):111-118.

[36] Chen Xiaoxia, Wang Jinqi, Yin Dehong, et al. High-performance zeolite T membrane for dehydration of organics by a new varying temperature hot-dip coating method [J]. AIChE Journal, 2013, 59(3):936-947.

[37] 刘宏瑞,周志辉,吴红丹,等. 用于渗透汽化的 T 型沸石膜的耐酸性能 [J]. 石油化工, 2018, 47 (11) : 1178-1183.

[38] Kazuhiro T, Ryuhei Y, Cui Ying, et al. Application of zeolite T membrane to vapor-permeation-aided esterification of lactic acid with ethanol [J]. Chemical Engineering Science, 2002, 57(9):1577-1584.

[39] 张飞,胡娜,周荣飞,等. T 型分子筛膜的制备及其在酯化反应中的应用 [C] // 中国膜工业协会. 北京:第四届中国膜科学与技术报告会论文集. 北京:《膜科学与技术》编辑部, 2010:537-540.

[40] 周汉,李砚硕,朱广奇,等. 微波合成 *a* & *b* 取向的 T 型分子筛膜及其在渗透汽化耦合酯化反应中的应用 [J]. 催化学报, 2008, 29(7):592-594.

[41] Kosinov N, Gascon J, Kapteijn F, et al. Recent developments in zeolite membranes for gas separation [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 499:65-79.

[42] Mirfendereski S M, Mazaheri T, Sadrzadeh M, et al. CO₂ and CH₄ permeation through T-type zeolite membranes: effect of synthesis parameters and feed pressure [J]. Separation and Purification Technology, 2008, 61(3):317-323.

The Research Progress in Synthesis and Application of Zeolite T Membrane

CUI Xue, HE Mingliang, ZHANG Yuping, ZHANG Fei*, CHEN Xiangshu*
(State-Province Joint Engineering Laboratory of Zeolite Membrane Materials, Institute of Advanced Materials (IAM), College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: Membrane-based separation is a new kind of separation technology with environment protection, energy saving and high efficiency. The essential question of the membrane separation is to prepare high performance membrane materials. Zeolite T membrane is one type of classical zeolite membranes that have been widely investigated in dehydration of organic solvent and decarbonization of natural gas, owing to the Si/Al ratio of 3 ~ 4 and a suitable pore dimension of 0.36 nm × 0.51 nm. The recent progress in synthesis and application of zeolite T membrane is reviewed, and the industrial application of the zeolite T membrane is outlooked in this paper.

Key words: membrane separation; zeolite T membrane; organic solvent dehydration; natural gas decarbonization

(责任编辑:刘显亮)