

文章编号: 1000-5862(2013)06-0589-05

## 高通量 T 型分子筛膜的制备

张 飞, 桂 田, 柳 波, 王华梅, 周荣飞, 陈祥树\*

(江西师范大学化学化工学院, 江西省无机膜材料工程技术研究中心, 江西 南昌 330022)

**摘要:** 采用晶种诱导水热合成法, 在配比  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) : n(\text{NaF}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.00 : 0.05 : 0.35 : 0 \sim 1.00 : 35.00$  的溶胶中, 于管状大孔陶瓷载体上合成了高通量 T 型分子筛膜。氟盐的添加大大促进了 T 型分子筛的晶化速度。在优化条件下, 在大孔氧化铝和莫来石载体上合成了 *c* 轴取向的致密 T 型分子筛晶体层, 且表现出高的渗透汽化性能。在 75 °C 时, 在氧化铝载体上合成的分子筛膜在水/乙醇质量比为 10/90 体系中的平均渗透通量和分离因子分别为  $(3.01 \pm 0.15) \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  和  $2140 \pm 100$ , 比在莫来石载体上形成膜的平均分离因子升高 31.29%, 而渗透通量降低 13.11%。同时研究了原料液浓度和分离温度对 T 型分子筛膜的渗透汽化性能的影响。

**关键词:** T 型分子筛膜; 氟盐; 晶种诱导法; 渗透汽化

**中图分类号:** TQ 028.8      **文献标志码:** A

### 0 引言

针对共沸和近共沸液体混合物的分离, 渗透汽化过程比精馏分离具有显著节能的效果<sup>[1-3]</sup>。分子筛膜表现出较好的耐有机溶剂和热稳定等特性, 在渗透汽化分离领域具有良好的应用前景<sup>[4]</sup>。目前, NaA 型分子筛膜已实现商业化并规模化应用于乙醇和异丙醇脱水。然而, 该分子筛膜的骨架铝容易在高水含量 (>20%) 和弱酸性 (pH 值 < 4) 的环境下脱离, 导致膜材料在上述体系中的结构性不稳定, 从而限制了 NaA 型分子筛膜的使用<sup>[5]</sup>。随着分子筛骨架中硅铝比增加, 分子筛膜耐酸性和水热稳定性增强。T 型分子筛骨架的 Si/Al 为 3~4, 更高的骨架硅铝比使得 T 型分子筛膜比 NaA 型分子筛膜 (Si/Al 为 1) 具有更强的耐酸性<sup>[4]</sup>。且由于其有效孔径为 0.36 nm, 介于水和绝大多数有机物动力学直径之间, T 型分子筛膜成为渗透汽化脱水应用的理想材料。此外, T 型分子筛膜在气体分离<sup>[6-7]</sup> 和膜反应器<sup>[8-9]</sup> 中也具有潜在应用前景。

已有文献<sup>[4, 8-11]</sup> 报道, T 型分子筛膜在醇水分离领域中具有较好的分离选择性和耐酸性能。Cui Ying 等<sup>[4]</sup> 首次报道了采用较稠  $[n(\text{SiO}_2) / n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 14]$

的溶胶在多孔莫来石载体上合成了随机取向的 T 型分子筛膜。周汉等<sup>[8-9]</sup> 采用上述相似组成溶胶在微波辅助加热条件下合成了 *a&b* 优先取向的 T 型分子筛膜。Chen Xiaoxia 等<sup>[12]</sup> 采用改进的 hot-dip-coating 晶种方法获得了高水选择透过性 T 型分子筛膜。本课题组曾在高温下和稀释的溶胶  $[n(\text{SiO}_2) / n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 20 \sim 30]$  体系中合成了 *c* 轴优先取向生长的 T 型分子筛膜<sup>[13]</sup>。尽管上述文献报道的 T 型分子筛膜表现出耐酸性和水热稳定性的特点, 但所报道的渗透通量普遍低于已工业化的 NaA 型分子筛膜<sup>[14]</sup>, 在工业应用中将缺乏竞争力。本文采用氟合成路线, 以廉价大孔莫来石管为载体制备出了高性能 T 型分子筛膜, 其渗透通量高于已工业应用的 NaA 型分子筛膜, 且具有高分离性能和高耐酸性。

### 1 实验部分

#### 1.1 T 型分子筛膜的合成

将 10 mm 长的多孔莫来石载体 (平均孔径 1.3 μm, 外径 12.0 mm, 壁厚 1.5 mm, 购自 Nikkato) 用 800 目 SiC 砂纸打磨, 经超声清洗 5 min 后置入 100 °C 烘箱, 放置 6 h 后自然冷却至室温。采用手涂

收稿日期: 2013-10-14

基金项目: 科技部“863”计划 (2012AA03A609), 国家国际合作重大专项 (2010DFA34440) 和国家自然科学基金 (20906042, 20966003) 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, 主要从事膜分离与非均相催化的研究。

晶种法在多孔载体外表面涂敷一层均匀的 T 型分子筛层,该晶种层起诱导作用,然后将预涂晶种的载体置入在 50 °C 的烘箱中干燥备用。

将硅源 (HS-40, 质量分数为 40%, Sigma-Aldrich)、氢氧化铝 (Wako)、氢氧化钠、氢氧化钾、氟化钠和超纯水 (自制) 按各物质的摩尔配比  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) : n(\text{NaF}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.00 : 0.05 : 0.35 : 0 \sim 1.00 : 35.00$  混合配成 300 g 的初始硅铝溶胶。将预涂晶种的载体竖直放入不锈钢反应釜中,在 150 °C 条件下水热合成 6 h。反应完成后取出膜并用去离子水反复冲洗膜表面至中性,并在 100 °C 下烘干备用。

## 1.2 T 型分子筛膜的结构与性能表征

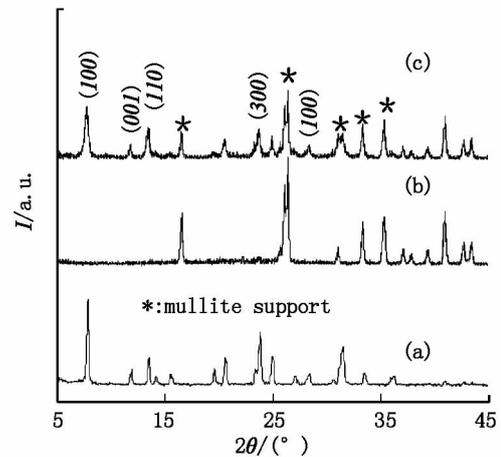
分子筛膜的晶型和结晶强度用 X-射线衍射 (XRD, Rigaku Ultima IV) 判断,测试条件为 Cu K $\alpha$  辐射,石墨单色器,管流 40 mA,管压 40 kV。用扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi, SU8020) 表征分子筛形貌。制备的分子筛膜的渗透汽化性能 (PV) 在水/乙醇体系中进行。膜的有效面积约为 25 cm<sup>2</sup>,膜管内侧抽真空至真空度为 100 Pa。渗透的蒸汽通过冷阱收集,进料侧和渗透侧的物料组成成分由气相色谱 (SHIMADZU, GC-14C) 分析。采用 3 m 不锈钢填充柱,用 polarpack Q poly(ethylene glycol)-1000 为填料。膜的渗透汽化性能由渗透通量和分离因子评价。渗透通量  $Q$  表示单位时间单位膜面积内透过膜的物质总质量,单位为 kg · m<sup>-2</sup> · h<sup>-1</sup>; 分离因子  $\alpha = (A_o/A_w) / (B_o/B_w)$ ,其中  $A_o$ 、 $A_w$ 、 $B_o$  和  $B_w$  分别为组分 O、W 在进料侧和渗透侧料液中的质量分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 和 SEM 表征

图 1 为 T 型分子筛晶种、莫来石载体和合成的 T 型分子筛膜的 XRD 图。由图 1 可知,合成的 T 型分子筛膜的 XRD 衍射图谱中具有 T 型分子筛的特征峰和莫来石载体的峰,而没有其他晶相,表明在莫来石载体表面形成了纯的 T 型分子筛晶体层。晶体层、载体和晶种化载体的形貌如图 2 所示。棒状(或针状)莫来石晶体烧结固化,烧结晶体间形成约 1 μm 大小的孔道(如图 2(a)所示)。预涂晶种后的载体表面和断面形貌如图 2(c) 和图 2(d) 所示。载体上覆盖了一层连续的晶种层,晶种呈椭圆形,晶体大小约为 300 nm,晶体层厚度约为 5 μm。除了表面孔道外,少量 T 型分子筛晶种进入了载体内部孔

道。在  $n(\text{NaF}) / n(\text{SiO}_2) = 0.50$  时,合成 T 型分子筛膜的表面晶体呈针状取向生长(如图 2(e)所示),断面电镜图(图 2(f))显示膜层为非对称结构包括多孔支撑层、中间层(约 5 μm)和表层(约 3 μm)。膜表层 T 型分子筛呈  $c$  轴取向生长,这种  $c$  轴取向生长属性在本课题组以前的论文中有报道<sup>[13]</sup>,主要受合成温度控制。中间层晶体连续致密、呈无取向生长。由于中间层的厚度大于表层,导致叠加的 XRD 衍射峰(如图 1(c)所示) $c$  轴取向不明显。



(a) T 型分子筛粉末; (b) 莫来石载体; (c) 合成的 T 型分子筛膜。

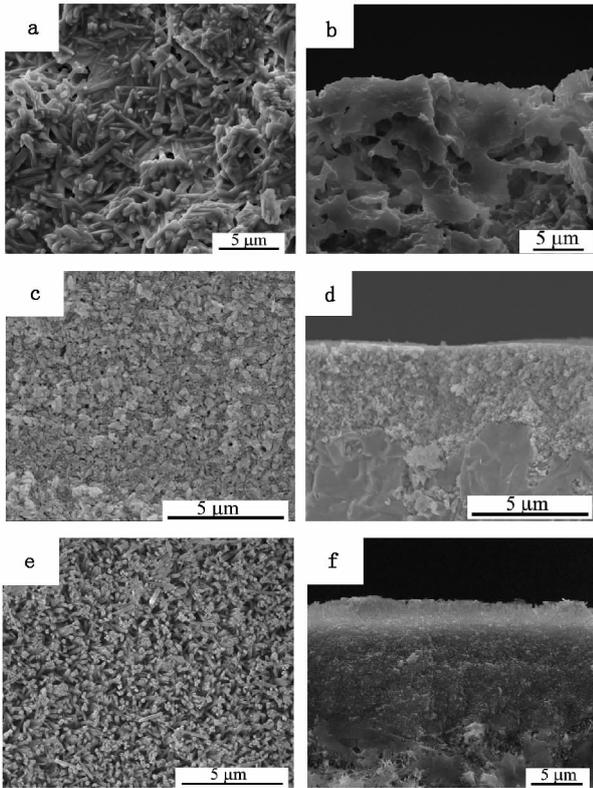
图 1 XRD 谱图

### 2.2 $n(\text{NaF}) / n(\text{SiO}_2)$ 比的影响

表 1 给出了不同  $n(\text{NaF}) / n(\text{SiO}_2)$  比下合成膜的渗透汽化性能,膜合成时间随着氟盐添加量增加而缩短,而膜致密性(分离选择性)随氟盐变化存在最优值。当  $n(\text{NaF}) / n(\text{SiO}_2) = 0.50$  时,膜的合成时间为 6 h,比不添加氟盐时<sup>[13]</sup>缩短了 2/3。在 75 °C 的分离操作条件下,合成膜在水/乙醇质量比为 10/90 的体系中的渗透通量和分离因子分别为 3.51 kg · m<sup>-2</sup> · h<sup>-1</sup> 和 1.630。与不加氟盐合成膜<sup>[14]</sup>比较,其渗透通量提高了近 1 倍。膜层晶体快速晶化的原因来源于氟盐的作用。由于氟的矿化作用,氟盐的加入加速了溶胶中无定形颗粒的溶解速率<sup>[15]</sup>。溶胶中高的硅和铝胶团浓度促进了反应速率,从而加速了膜层晶化,缩短了合成时间。当氟盐的浓度大于一定值时,对膜层溶蚀作用随之增强,且溶胶主体的晶核形成速率亦随之加强,导致过高的氟盐添加量 [ $n(\text{NaF}) / n(\text{SiO}_2) > 0.50$ ] 时难以在载体上形成均一致密晶体层,以致膜的分离选择性下降。

### 2.3 支撑体的影响

采用配比  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) : n(\text{NaF}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.00 : 0.05 : 0.35 : 0.50 : 35.00$  的



(a)、(b)莫来石支撑体; (c)、(d) 晶种化载体; (e)、(f) 合成T型分子筛膜。

图 2 SEM 图

溶胶, 分别在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和莫来石载体外表面合成 T 型分子筛膜. 表 2 给出了在 2 种载体表面合成 T 型分子筛膜的渗透汽化性能. 在进行的 3 次重复合成中, 合成膜均具有较高的分离因子和渗透通量. 氧化铝载体上合成的分子筛膜在 75 °C、水/乙醇质量比为 10/90 体系中的平均渗透通量和分离因子分别为  $(3.01 \pm 0.14) \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  和  $2\ 140 \pm 100$ , 比莫来石支撑体上形成膜的平均分离因子升高 31.29%, 而渗透通量降低 13.11%. 较窄的分离因子和渗透通量误差范围表明在 2 种支撑体上的 T 型分子筛膜合成具有较好的可重复性.

表 1 采用不同  $n(\text{NaF})/n(\text{SiO}_2)$  合成膜的渗透汽化性能

$n(\text{NaF}) / n(\text{SiO}_2)$	合成时间/h	渗透汽化性能	
		通量/ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	分离因子
0.10	10	2.30	710
0.30	6	3.82	1 010
0.50	6	3.51	1 630
0.80	6	2.93	900
1.00	4	2.83	500

注: 溶胶配比  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) : n(\text{NaF}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.00 : 0.05 : 0.35 : 0 \sim 1.00 : 35.00$ ; 支撑体为莫来石; 合成温度为 150 °C; PV: 75 °C、水/乙醇的质量比为 10/90 体系.

表 2 在不同上支撑体合成膜的渗透汽化性能

支撑体	渗透汽化性能	
	通量/ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	分离因子
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.12	2 050
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.07	2 130
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.85	2 250
平均值	$3.01 \pm 0.14$	$2\ 410 \pm 100$
Mullite	3.54	1 600
Mullite	3.61	1 540
Mullite	3.39	1 750
平均值	$3.51 \pm 0.11$	$1\ 630 \pm 108$

注: 溶胶配比  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) : n(\text{NaF}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.00 : 0.05 : 0.35 : 0.50 : 35.00$ ; 合成温度为 150 °C; 合成时间为 6 h; PV: 75 °C、水/乙醇的质量比为 10/90 体系.

### 2.4 操作温度对膜渗透汽化性能的影响

图 3 为温度对 T 型分子筛膜的渗透性能的影响. 由图 3 可以看出, 在 30 ~ 75 °C 的范围内, 渗透通量随温度升高几乎成正比例增加, 温度每升高 15 °C, 渗透通量约增加 1 倍, 这一规律与黄爱生等<sup>[16]</sup>和陈祥树等<sup>[10, 17]</sup>使用水/异丙醇体系研究 NaA 型和 T 型分子筛膜的分选性能类似. 他们认为: 随着温度的升高, 原料液中各组分运动加剧, 使得各组分迁移到分子筛膜表面的速率增大, 从而导致渗透量急剧增加.

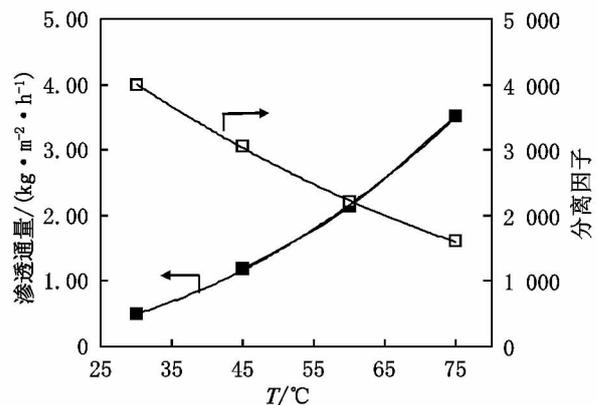


图 3 水/乙醇(质量比 10/90)体系中膜渗透汽化性能随操作温度的变化关系

### 2.5 有机物浓度对膜渗透性能的影响

图 4 给出了 T 型分子筛膜随原料液侧乙醇浓度的变化关系. 当乙醇质量分数为 30% ~ 90% 时, 膜的渗透通量随料液乙醇浓度增加而明显降低, 分离因子随乙醇浓度的增加而逐渐升高. 膜渗透通量随乙醇浓度增加而降低的原因主要是优先透过的水分

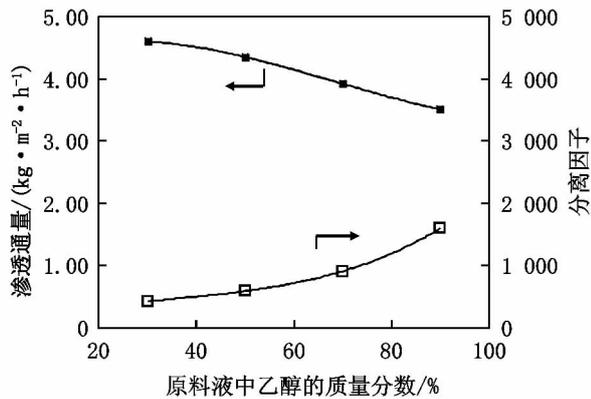


图4 水/乙醇体系中膜渗透汽化性能与乙醇浓度的变化关系

子浓度降低导致浓度梯度推动力下降,使得膜的渗透通量明显下降,而分离因子升高是因为原料液中

乙醇浓度的增加,而透过液中乙醇的浓度变化较小,从而导致分离因子在考察的范围内不断增加,也进一步说明本文制备的分子筛膜致密性好。

## 2.6 渗透汽化分离性能比较

表3给出了已报道的T型分子筛膜的渗透汽化性能的比较结果。与文献[8-12]比较,本文采用的氟合成路线具有显著的晶化速率快的优势。对于工业应用而言,分离因子高于1000(渗透侧水质量分数为99.11%)的膜足以满足实际应用要求。表3所列文献报道的膜均能达到对分离选择性的要求。本文合成T型分子筛膜的渗透通量与文献比较,具有明显优势,比最高值仍高出50%,也高出已工业化NaA型分子筛膜<sup>[14]</sup>的渗透通量。高通量T型分子筛膜具有潜在的工业应用前景。

表3 在75℃水/乙醇(质量比10/90)体系中T型分子筛膜的渗透汽化性能

支撑体	合成条件		渗透汽化性能		参考文献
	合成温度/℃	合成时间/h	通量/(kg·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	分离因子	
Mullite	100	30	1.10	900	[4]
Mullite	100	24	1.25	2200	[8]
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100 + 140 <sup>a</sup>	8 + 1	1.77	1116	[9]
Mullite	110	40	1.79	900	[10]
Mullite	150	35	1.16	2800	[11]
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	30	2.12	1301	[12]
Mullite	150	6	3.51	1630	本文
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	6	3.01	2140	本文

a. 先100℃水热合成8h后140℃微波加热1h。

## 3 结论

在加入氟盐的条件下,采用晶种诱导水热合线法在管状氧化铝和莫来石载体表面合成了高性能的T型分子筛膜,合成时间缩短了2/3,且膜的渗透通量有了明显提高。在氧化铝载体上合成的分子筛膜在75℃、水/乙醇(质量比为10/90)体系中的平均渗透通量和分离因子分别为(3.01 ± 0.14) kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>和2140 ± 100,比莫来石载体上形成膜的平均分离因子升高31.29%,而渗透通量降低13.11%。膜合成具有较好的重现性,膜的渗透通量随操作温度和原料液水含量的变化明显。

## 4 参考文献

[1] Eliceche A M, Daviou C M, Hoch P M, et al. Optimisation of azeotropic distillation columns combined with pervapo-

ration membranes [J]. *Comput Chem Eng* 2002 26: 563-573.

[2] Lipnizki F, Field R W, Ten P K. Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics [J]. *J Mem Sci* 1999 153: 183-210.

[3] Feng Xianshe, Huang Robert Y M. Liquid separation by membrane pervaporation: a review [J]. *Ind Eng Chem Res* 1997 36: 1048-1066.

[4] Cui Ying, Kita Hidetoshi, Okamoto Ken-Ichi, et al. Zeolite T membrane: preparation, characterization, pervaporation of water/organic liquid mixtures and acid stability [J]. *J Membr Sci* 2004 236(1): 17-27.

[5] Rakoczy R A, Traa Y. Nanocrystalline zeolite A: synthesis, ion exchange and dealumination [J]. *Micropor Mesopor Mater* 2003 60: 69-78.

[6] Cui Ying, Kita Hidetoshi, Okamoto Ken-Ichi. Preparation and gas separation performance of zeolite T membrane [J]. *J Mater Chem* 2004 14: 924-932.

[7] Mirfendereski S M, Mazaheri T, Sadrzadeh M, et al. CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> permeation through T-type zeolite membranes:

- effect of synthesis parameters and feed pressure [J]. Sep Purif Technol 2008 61: 317-323.
- [8] 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.
- [9] Zhou Han, Li Yanshuo, Zhu Guangqi, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of *a* & *b*-oriented zeolite T membranes and their pervaporation properties [J]. Sep Purif Technol 2009 65: 164-172.
- [10] 周荣飞,胡娜,袁慧,等. T 型分子筛膜的合成、表征和渗透汽化性能研究 [J]. 无机化学学报 2009 25(8): 1439-1446.
- [11] 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 [J]. 硅酸盐学报 2007 9(35): 1270-1272.
- [12] 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 J 2013 59(3): 936-947.
- [13] Zhou Rongfei, Hu Lili, Zhang Youjun, et al. Synthesis of oriented zeolite T membranes from clear solutions and their pervaporation properties [J]. Micropor Mesopor Mater 2013 174: 81-89.
- [14] Morigami Y, Kondo M, Abe J, et al. The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane [J]. Sep Purif Technol 2001 25(1/2/3): 251-260.
- [15] Koller H, Wölker A, Villaescusa L A, et al. Five-coordinate silicon in high-silica zeolites [J]. J Am Chem Soc 1999, 121: 3368-3376.
- [16] 黄爱生,李砚硕,刘杰,等. 抽空涂晶法合成 A 型分子筛膜及渗透汽化性能研究 [J]. 膜科学与技术 2005 25(2): 5-10.
- [17] 陈祥树,胡娜,周荣飞,等. NaA 型分子筛膜的合成与渗透汽化性能研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版 2008 32(5): 534-538.

## The Synthesis of High-Flux Zeolite T Membranes

ZHANG Fei, GUI Tian, LIU Bo, WANG Hua-mei, ZHOU Rong-fei, CHEN Xiang-shu\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Inorganic Membrane Materials Engineering Research Center, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

**Abstract:** Zeolite T membranes were synthesized by seed-induced hydrothermal synthesis using a gel with a molar ratio of  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) : n(\text{NaF}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.00 : 0.05 : 0.35 : 0.50 : 35.00$  on macroporous tubular ceramics supports. The addition of fluoride salts promoted the crystallization of supported zeolite T layers. Under optimized conditions, the *c*-oriented compact zeolite T layers were synthesized on macroporous mullite and  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  tubes. The membranes synthesized on  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  tubes had an average total flux of  $(3.01 \pm 0.14) \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  and an average separation factor of  $2140 \pm 100$  for the 90wt% ethanol aqueous solution at 75 °C, which are 31.29% higher and 13.11% lower, respectively, than those of the mullite-supported membranes. The effects of operation temperature and concentration of water on the pervaporation properties of the membranes were also investigated.

**Key words:** zeolite T membrane; fluoride; seed-induced; pervaporation

(责任编辑: 刘显亮)