

## 超稀溶液体系中高性能 MFI 型沸石膜的制备及表征

黄 攀<sup>1</sup>, 周 亮<sup>1</sup>, 李华征<sup>1</sup>, 李洪健<sup>1</sup>, 杨建华<sup>2</sup>, 王金渠<sup>1,2</sup>

(大连理工大学 1. 盘锦校区, 精细化工国家重点实验室, 石油与化学工程学院, 盘锦 124221; 2. 精细化工国家重点实验室, 吸附与无机膜研究所, 大连 116024)

**摘 要:** 以廉价管状大孔  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为载体, 采用二次生长法, 在超稀溶液体系( $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1000$ )中成功制备了高性能 MFI 型沸石膜, 分别考察晶种尺寸和  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  对沸石膜的形貌及渗透蒸发性能的影响。结果表明, 尺寸为  $0.4\ \mu\text{m}$  晶种制备的晶种层具有更大的晶核密度, 能够增加载体表面的成核位点, 因此对沸石膜的生长具有更强的诱导作用。超稀溶液体系中低浓度的模板剂和硅源环境能够控制沸石晶体的生长速率, 从而降低沸石膜厚度, 同时可以抑制晶间缺陷的形成。将制备的沸石膜用于  $60^\circ\text{C}$  渗透蒸发分离 5wt% 乙醇/水混合物, 分离因子  $\alpha_{(\text{乙醇}/\text{水})}$  和渗透通量分别为 47 和  $4.09\ \text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。采用超稀的合成液配方和廉价大孔载体, 既可以降低沸石膜制备的原料成本, 又可以提高沸石膜的渗透通量, 显示出 MFI 型沸石膜在脱除水中低浓度有机物潜在的工业化应用前景。

**关 键 词:** MFI 型沸石膜; 管状大孔  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体; 超稀溶液; 渗透蒸发

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Preparation and Characterization of High Performance MFI Zeolite Membrane in Ultradilute Solution

HUANG Pan<sup>1</sup>, ZHOU Liang<sup>1</sup>, LI Hua-Zheng<sup>1</sup>, LI Hong-Jian<sup>1</sup>, YANG Jian-hua<sup>2</sup>, WANG Jin-Qu<sup>1,2</sup>

(1. School of Petroleum and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Panjin Campus, Panjin 124221, China; 2. Institute of Adsorption and Inorganic Membrane, State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** High performance MFI-type zeolite membrane was successfully prepared in ultradilute solution ( $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1000$ ) on inexpensive and macroporous  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  tubular support by secondary growth. Influences of seed size and  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  on morphology and pervaporation performance of the zeolite membranes were investigated. Results showed that the seed layer prepared with  $0.4\ \mu\text{m}$  seeds had higher crystal nucleus density which could increase the amount of the nucleation site on the support surface, resulting in a stronger induced effect on the growth of zeolite membrane. The low-concentration template and silicon source in ultradilute solution decreased the growth rate of zeolite crystals, which could reduce the zeolite membrane thickness and effectively inhibited the formation of intercrystalline defects. The flux and separation factor ( $\alpha_{(\text{ethanol}/\text{water})}$ ) of the resulting MFI zeolite membrane achieved  $4.09\ \text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$  and 47, respectively, for separation of 5wt% ethanol/water mixture at  $60^\circ\text{C}$ . Ultradilute solution and low-cost macroporous  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  tubular support reduced the preparation cost of MFI zeolite membranes and increased the flux, showing prospect of the potential industrial application of MFI-type zeolite membrane for removal of the low-concentration organic compounds in water.

**Key words:** MFI zeolite membrane; macroporous  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  tubular support; ultradilute solution; pervaporation

收稿日期: 2017-04-28; 收到修改稿日期: 2017-06-08

基金项目: 国家高新技术研究发展计划(863 计划) (2015AA03A602)

National High Technology Research and Development Program of China (2015AA03A602)

作者简介: 黄 攀(1988-), 男, 硕士研究生. E-mail: huangpanchem@sina.com

通讯作者: 王金渠, 教授. E-mail: wjinqu@dlut.edu.cn

近些年,沸石分子筛膜在气体分离<sup>[1-2]</sup>、同分异构体分离<sup>[3-4]</sup>、催化<sup>[5-6]</sup>和渗透蒸发技术<sup>[7-8]</sup>中的潜在应用引起了人们的广泛关注。而基于沸石分子筛膜的渗透蒸发分离过程,在分离共沸混合物及近沸点混合物时,比传统的精馏过程更加高效节能<sup>[9-10]</sup>。由于 MFI 型沸石分子筛膜具有适中的孔道尺寸(0.53 nm × 0.56 nm),良好的水热稳定性和疏水性等优点,它在渗透蒸发分离水溶液中低浓度有机物领域有很大的潜在应用<sup>[11-23]</sup>。

目前,有研究者在中空纤维载体上成功制备了高通量 MFI 型沸石膜<sup>[17-19]</sup>。其中,Gu 等<sup>[18]</sup>使用不含 Al 元素的氧化钼稳定的氧化锆来代替  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或莫来石作为载体,有效避免载体中的 Al 元素进入沸石膜骨架中,从而提高了沸石膜的疏水性,制备的沸石膜在 60℃ 分离 5wt% 乙醇/水混合物的分离因子和渗透通量分别为 47 和 7.4 kg/(m<sup>2</sup>·h)。Xia 等<sup>[19]</sup>通过控制晶种尺寸、形貌及模板剂浓度,在  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中空纤维载体上制备了高通量的 MFI 型沸石膜,在 60℃ 分离 5wt% 乙醇/水混合物的分离因子和渗透通量分别为 58 和 9.8 kg/(m<sup>2</sup>·h)。

为了降低沸石膜的制备成本,Chen 等<sup>[20-22]</sup>在稀溶液中以四丙基溴化铵(TPABr)代替四丙基氢氧化铵(TPAOH)作为模板剂成功制备了具有高性能的 Silicalite-1 沸石膜,它在 60℃ 分离 5wt% 乙醇/水混合物的分离因子和渗透通量分别为 63 和 1.77 kg/(m<sup>2</sup>·h)。

然而,目前高性能 MFI 型沸石膜的制备主要依赖于致密的载体或较高浓度的合成液配方,这在一定程度上限制了沸石膜的渗透通量,并且增加了沸石膜制备的原料成本。本研究采用商业化的廉价大孔  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体(平均孔径 3~4 μm)和超稀的合成液配方(H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=1000,水含量大于 98wt%)制备 MFI 型沸石膜,不仅提高了沸石膜的渗透通量,而且可以降低沸石膜的制备成本。本工作详细考察了晶种尺寸和 H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 对沸石膜形貌及分离性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 实验材料与试剂

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 管状载体(外径 12 mm,内径 8 mm,管长 800 mm,平均孔径 3~4 μm,孔隙率 30%~40%,广东佛山陶瓷研究所);正硅酸乙酯(TEOS,纯度 >99%(GC),麦克林试剂);四丙基氢氧化铵(TPAOH,25wt% 水溶液,麦克林试剂);四丙基溴化铵(TPABr,98%,麦克林试剂);去离子水(大连理工大学盘锦校区石油与化学工程学院自制)。

### 1.2 载体管预处理

用 1500 目砂纸将载体管打磨光滑,然后放入超声振荡器中清洗干净,载体用 1 mol/L 的 HCl 超声振荡 45 min,并用去离子水洗涤至中性。再用 1 mol/L 的 NaOH 溶液超声振荡 45 min,并洗涤至中性。充分干燥后在马弗炉中 550℃ 煅烧 4 h,升降温速率均为 1℃/min。

### 1.3 晶种及晶种层的制备

实验制备了三种不同尺寸的 Silicalite-1 分子筛作为晶种,晶种的制备条件及所配置悬浊液的浓度如表 1 所示。所有合成液的陈化时间和晶化时间均为 20 h。制备的分子筛依次经过洗涤至中性、离心、烘干,然后在马弗炉中 550℃ 下煅烧 8 h,升降温速率均为 1℃/min。

采用变温热浸渍擦涂法制备晶种层<sup>[24-25]</sup>,将四氟塞堵住的载体管放入 150℃ 烘箱中烘 2.5 h,然后迅速浸入 2.5wt% 的 1.3 μm 晶种(大晶种)的悬浊液中 20 s,垂直取出载体并移除其两端的四氟塞,充分干燥后,用脱脂棉擦掉载体表面附着力较小的晶种。重复此操作 3 次,再将涂有大晶种的载体管用四氟塞堵住放入 80℃ 烘箱中烘 2.5 h 后,浸入 0.35wt% 的晶种悬浊液中 25 s 后垂直取出,取下两端的四氟塞,充分干燥后备用。

### 1.4 MFI 型沸石分子筛膜的制备

按摩尔比为 1SiO<sub>2</sub>:0.1TPABr:0.17TPAOH:*n*H<sub>2</sub>O (*n*=200, 650, 1000, 1400, 1800)配制合成液。分别加入 TPABr、TPAOH、TEOS,去离子水,室温下快速搅拌陈化 1 h,得到澄清合成液。将上述涂有晶种层的载体管两端密封,垂直放入不锈钢反应釜,缓慢注入合成液,将反应釜密封放入 175℃ 烘箱中晶化一定时间。晶化完成后用去离子水将膜洗涤至中性,充分干燥后,在马弗炉中 550℃ 煅烧 8 h,升降温速率均为 0.5℃/min。

### 1.5 表征与测试

采用日本理学 D/max-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)表征样品晶相。采用美国 FEI 公司 Nova NanoSEM 450 场发射扫描电子显微镜观测沸石膜表面和截面形貌。采用自制的渗透汽化性能测试装置对合成的

表 1 不同尺寸 Silicalite-1 晶种的制备  
Table 1 Preparation of Silicalite-1 seeds with different sizes

Sample	Precursor	Temp./℃	Average size/μm	Conc./wt%
A	1	96	0.4	0.35
B	2	100	0.8	0.35
C	2	150	1.3	2.5&0.35

Precursor 1: 1TEOS:0.27TPAOH:100H<sub>2</sub>O:4EtOH

Precursor 2: 1TEOS:0.3TPABr:0.3NaOH:100H<sub>2</sub>O

MFI型沸石膜进行渗透汽化测试,渗透侧压力保持在200 Pa左右。使用上海天美GC7900气相色谱对各组分的含量进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶种尺寸对沸石膜形貌及性能的影响

图1(a)和(b)为大孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面和截面的SEM照片,图1(a)中载体表面存在较大缺陷和不规则的大孔道。采用变温热浸渍擦涂法<sup>[24-25]</sup>,预先在载体表面涂覆浓度为2.5wt%的1.3  $\mu\text{m}$ 晶种(大晶种),修饰载体缺陷及大孔道,然后再涂覆浓度为0.35wt%的不同尺寸(0.4、0.8、1.3  $\mu\text{m}$ )的晶种制备晶种层。

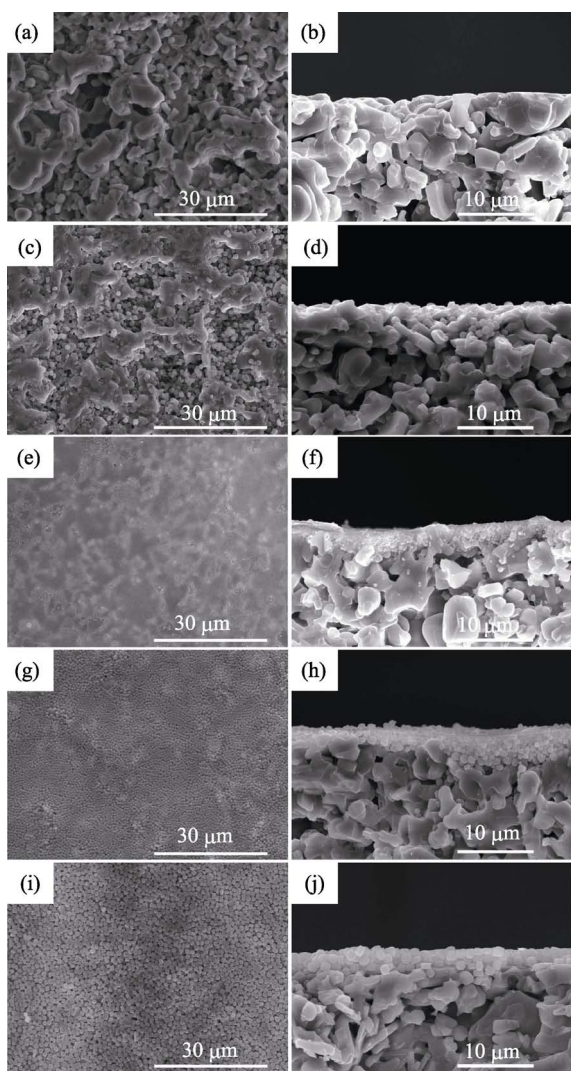


图1  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体(a)和(b),修饰后的载体(c)和(d)及不同尺寸晶种制备的晶种层表面和截面SEM照片(0.4  $\mu\text{m}$  (e), (f); 0.8  $\mu\text{m}$  (g), (h); 1.3  $\mu\text{m}$  (i), (j))

Fig. 1 Surface and cross-sectional SEM images of the  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  support(a)-(b), the support modified by large seeds(c, d) and the seed layers prepared with differently sized seeds (0.4  $\mu\text{m}$  (e, f); 0.8  $\mu\text{m}$  (g, h) and 1.3  $\mu\text{m}$  (i, j))

图1(c)和(d)为预涂大晶种后的载体SEM照片,由图中可以看出,载体表面缺陷和大孔道被大晶种填充,有利于下一步制备连续的晶种层。

图1(e)~(j)为0.4、0.8、1.3  $\mu\text{m}$ 晶种在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上制备的晶种层的SEM照片。对比不同尺寸晶种制备的晶种层的SEM照片,可以得出,0.4  $\mu\text{m}$ 晶种排列更加紧密,晶种之间的间隙更小,因而堆积密度更高,又因为晶种尺寸越小,比表面积会越大,0.4  $\mu\text{m}$ 晶种制备的晶种层与合成液的接触面积更大,晶化过程中能够提供更多的成核位点。

图2为不同尺寸晶种在合成液 $1\text{SiO}_2:0.1\text{TPABr}:0.17\text{TPAOH}:1000\text{H}_2\text{O}$ 中175 $^{\circ}\text{C}$ 晶化24 h的MFI型沸石膜的SEM照片,膜M1~M3分别采用尺寸为0.4、0.8、1.3  $\mu\text{m}$ 晶种制备。从图2可以看出,随着晶种尺寸的增大,沸石膜晶粒逐渐变大,且膜表面晶间孔增多,膜厚从7.5  $\mu\text{m}$  (M1)增加到10.5  $\mu\text{m}$  (M3)。相比膜M2和M3,膜M1表面晶体交互生长良好,膜层更加致密。膜M1的渗透蒸发性能最佳,60 $^{\circ}\text{C}$ 时渗透蒸发分离5wt%乙醇/水混合物的渗透通量和分离因子分别为4.09  $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 和47(如表2所示)。膜M1~M3的渗透通量随着晶种尺寸增大而逐渐增大,但分离因子单调减小。这可能是由于随着晶种尺寸的增大,沸石膜表面晶粒变大,晶间孔增多,造成沸石膜的选择性降低。

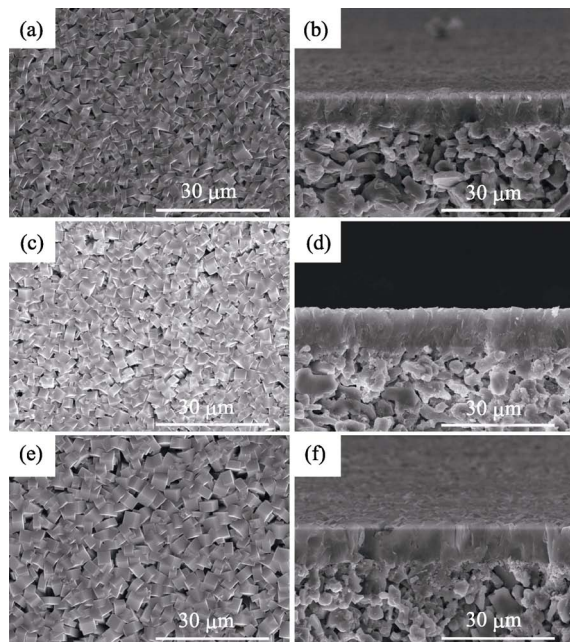


图2  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1000$ 合成液中不同尺寸晶种制备的MFI型沸石膜的SEM照片

Fig. 2 SEM images of MFI zeolite membranes prepared with different-size seeds in  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1000$  synthetic solution (a, b)-M1 0.4  $\mu\text{m}$ ; (c, d)-M2 0.8  $\mu\text{m}$ ; (e, f)-M3 1.3  $\mu\text{m}$



表 2 不同尺寸晶种制备的 MFI 型沸石膜的渗透汽化性能  
Table 2 Pervaporation performance of MFI zeolite membranes prepared with seeds of different size

No	Seed size/ $\mu\text{m}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Time/h	$J/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	$\alpha$
M1	0.4	1000	24	4.09	47
M2	0.8	1000	24	4.22	39
M3	1.3	1000	24	4.30	35
M4	0.4	1800	32	4.36	19
M5	0.8	1800	32	—	—
M6	1.3	1800	32	—	—

$J$ : Pervaporation flux;  $\alpha$ : Separation factor (ethanol/water)  
Pervaporation conditions: 5wt% EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$ , 60 $^{\circ}\text{C}$

以上考察了  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1000$  条件下晶种尺寸对沸石膜的影响。为了探究晶种尺寸在极低浓度合成液中的重要性,在  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1800$  条件下,分别采用 0.4、0.8、1.3  $\mu\text{m}$  晶种制备了膜 M4~M6,其 SEM 照片如图 3 所示。从图 3(a)和(b)可以看出,膜 M4 表面具有典型 MFI 型沸石膜的晶体形貌,且膜层较为致密。从图 3(c)和(d)可以看出,膜 M5 表面有明显缺陷,但从截面图仍可观察到明显的沸石膜层。而从图 3(e)和(f)可以看出,膜 M6 表面有许多不同尺寸且分散的晶粒,不仅载体表面没有形成连续的膜层,而且截面照片中观察不到明显的沸石膜,这说明极低浓度的合成液中,晶种尺寸对沸石膜生长有重要影响。表 2 中膜 M4~M6,仅 M4 具有分离性能,60 $^{\circ}\text{C}$  渗透蒸发分离 5wt% 乙醇/水混合物,分离因

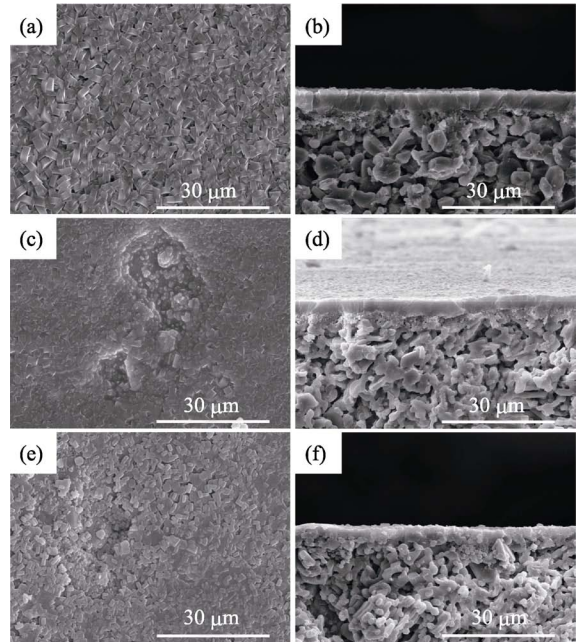


图 3  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1800$  合成液中不同尺寸晶种制备的 MFI 型沸石膜的 SEM 照片  
Fig. 3 SEM images of MFI zeolite membranes prepared with different-size seeds in  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1800$  synthetic solution (a, b)-M4 0.4  $\mu\text{m}$ ; (c, d)-M5 0.8  $\mu\text{m}$ ; (e, f)-M6 1.3  $\mu\text{m}$

子和渗透通量分别为 19 和 4.36  $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。通过对比膜 M4~M6 的 SEM 照片及分离性能可知,在极低浓度的合成液中,0.4  $\mu\text{m}$  晶种比 0.8  $\mu\text{m}$  和 1.3  $\mu\text{m}$  晶种对沸石膜生长的诱导作用更强。这主要是由于 0.4  $\mu\text{m}$  晶种制备的晶种层与合成液的接触面积更大,晶化过程中能够提供更多的成核位点,因此对沸石膜生长有较强的诱导作用。

2.2  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  对沸石膜形貌及性能的影响

在考察不同水硅比的影响时,制备的沸石膜均采用尺寸为 0.4  $\mu\text{m}$  的晶种。图 4 为不同水硅比合成液 1TEOS:0.1TPABr:0.17TPAOH:(200~1800) $\text{H}_2\text{O}$  中制备的 MFI 型沸石膜的 XRD 图谱,随着  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  的减小,晶面(002)、(102)、(103)和(104)的峰强度增大比较明显,但是晶面(101)、(303)的峰强度几乎没有变化。对比  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=200\sim 1800$  条件下制备的 MFI 型沸石膜的 SEM 照片(图 2(a)~(b)、图 3(a)~(b)、图 5(a)~(f))可以发现,随着  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  增大,沸石膜表面晶体尺寸逐渐减小并且膜层更加致密,膜厚从 18  $\mu\text{m}$ (M7)降低至 4.5  $\mu\text{m}$  (M4),有利于提高沸石膜的选择性和渗透通量。表 3 为不同水硅比条件下制备的 MFI 型沸石膜的渗透蒸发性能,随着水硅比的增大,沸石膜的渗透通量也逐渐增大。当水硅比为 1000 和 1400 时,制备的沸石膜表现出较高的分离因子和渗透通量。

当  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=200, 650$  时(图 5 中膜 M7、M8),由于合成液浓度较高,晶体生长速率较快,导致沸石膜表面出现较多大尺寸晶粒和明显的晶间缺陷,降低了沸石膜的选择性,并且沸石膜厚度分别达到 18 和 11  $\mu\text{m}$ ,增加了传质阻力。从表 3 可以看出,膜 M7 和 M8 的渗透通量和分离因子均较低。

当  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1000, 1400$  时(图 2 膜 M1, 图 5 膜 M9),超稀体系中低浓度的硅源和模板剂环境限

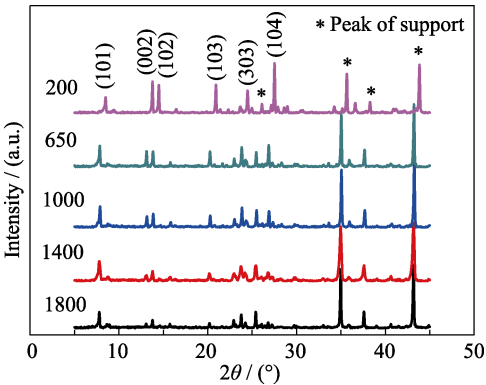


图 4 不同水硅比条件下制备的 MFI 型沸石膜的 XRD 图谱  
Fig. 4 XRD patterns of MFI-type zeolite membranes prepared with  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  ratios of 200 (M7), 650 (M8), 1000 (M1), 1400 (M9), and 1800 (M4)

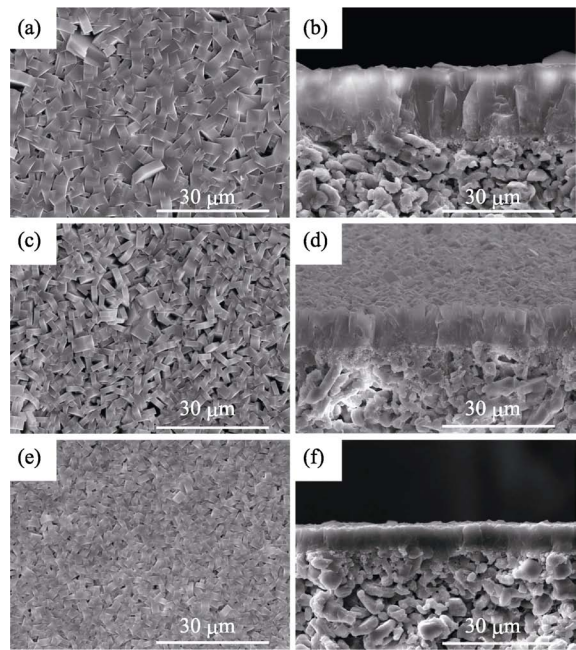


图 5 不同水硅比条件下制备的 MFI 型沸石膜的 SEM 照片  
Fig. 5 SEM images of MFI-type membranes prepared with  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  ratios of 200 (a, b)-M7; 650 (c, d)-M8; 1400 (e, f)-M9

表 3 不同水硅比条件下制备的 MFI 沸石膜的渗透蒸发性能  
Table 3 Pervaporation performances of MFI-type zeolite membranes prepared from synthesis solutions with different  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

Sample	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Time /h	$J/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	$\alpha$
M7	200	24	2.94	22
M8	650	24	3.60	32
M1	1000	24	4.09	47
M9	1400	24	4.40	43
M10	1800	24	4.90	11
M4	1800	32	4.36	19

Pervaporation conditions: 5wt% EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$ , 60 °C

表 4 MFI 沸石膜用于乙醇/水混合物分离的渗透汽化性能  
Table 4 Pervaporation performance of MFI membranes for ethanol/water mixtures

Membrane/Support	Pore size/ $\mu\text{m}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Feed conc./wt%	Feed temp./°C	$J/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	$\alpha_{(\text{ethanol}/\text{water})}$	Ref.
Si-1/MI-t	1.0	800	5	60	1.91	66	[22]
MFI/ $\alpha$ -d	0.1+3.0	58	10	60	9.00	5	[14]
Si-1/ $\alpha$ -t	2.0	120	5	60	1.81	89	[15]
Si-1/MI-t	1.0	120	5	60	2.23	62	[15]
MFI/ $\alpha$ -hf	0.1–0.2	165	3	60	2.90	66	[17]
MFI/ $\alpha$ -t	1.0–3.0	165	5	60	1.36	85	[26]
MFI/ $\alpha$ -t	3.0–4.0	1000	5	60	4.09	47	This work
MFI/ $\alpha$ -t	3.0–4.0	1400	5	60	4.40	43	This work

Si-1: Silicalite-1; MI-t: Mullite tube;  $\alpha$ -d:  $\alpha$ -alumina disc;  $\alpha$ -t:  $\alpha$ -alumina tube;  $\alpha$ -hf:  $\alpha$ -alumina hollow fiber  
0.1+3.0: A 30  $\mu\text{m}$  thick top layer with a pore size of 100 nm and a 3 mm thick base layer with a pore size of 3  $\mu\text{m}$

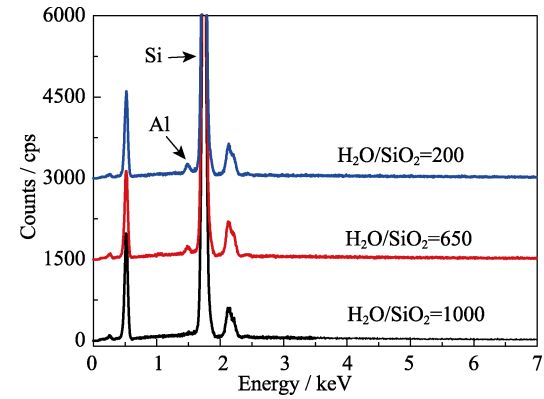


图 6 不同  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  合成液中制备的 MFI 型沸石膜表面的 EDS 图谱  
Fig. 6 EDS analysis of MFI-type zeolite membranes prepared in synthetic solutions with different  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  ratios

制了沸石晶体的生长速率,使得沸石膜表面晶体尺寸更小、大小更均匀。对比图 2 中膜 M1 与图 5 中膜 M7~M9 可以发现,超稀溶液体系中制备的沸石膜,膜层晶体交互生长更加致密、晶间缺陷明显减少,并且沸石膜厚度降低至 7.5~6.0  $\mu\text{m}$ 。

图 6 为不同水硅比合成液中制备的 MFI 型沸石膜表面的 EDS 图谱,从图中可以看出,水硅比越高,沸石膜表面 Al 元素含量越低。这可能是因为超稀体系中合成液碱度更低,晶化过程中难以溶解氧化铝载体,降低了沸石骨架中 Al 元素的含量,从而增加了沸石膜的疏水性,提高了分离性能。

通过对比不同水硅比合成液中制备的沸石膜的形貌、渗透蒸发性能及铝元素含量可以发现,超稀体系中低浓度“营养物质”的环境能够抑制沸石膜晶间缺陷的形成,降低沸石膜的厚度,减少沸石膜中来自载体的 Al 元素含量,从而提高沸石膜的选择性和渗透通量。

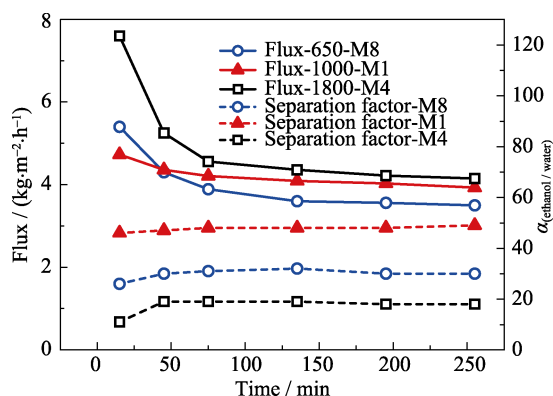


图 7 不同  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  合成液中制备的 MFI 型沸石膜的渗透蒸发性能

Fig. 7 Pervaporation performance of MFI zeolite membrane prepared in synthetic solution with different  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  ratios for separation of 5wt% ethanol/water mixtures at  $60^\circ\text{C}$

而当  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1800$  时, 由于合成液中硅源和模板剂的浓度过低, 造成制备的沸石膜不够致密, 渗透蒸发性能降低。对比表 3 中膜 M10 与 M4, 即使延长晶化时间至 32 h, 沸石膜分离因子只有 19。

图 7 为  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 650, 1000, 1800$  条件下制备的沸石膜的渗透蒸发性能。膜 M8, M1 及 M4 的渗透通量在 0~75 min 之间急剧下降, 135 min 之后趋于稳定。膜 M4 的渗透通量变化最明显, 从 15 min 时的  $7.60 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  迅速降低至 75 min 时的  $4.56 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 分离因子从 11 增大至 19。膜 M8 与 M4 的变化类似, 渗透通量明显下降, 分离因子升高。膜 M1 在 0~75 min 范围, 渗透通量仅降低了  $0.52 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 分离因子稳定在 47~49。Gu 等<sup>[18]</sup>和 Falconer 等<sup>[27]</sup>发现, MFI 型沸石晶体在吸附乙醇后发生晶体膨胀, 导致晶间孔缩小和沸石孔道扩大, 晶间孔缩小能够降低沸石膜的渗透通量, 提高选择性; 而沸石孔道扩大对渗透蒸发性能的影响与之相反。合成液浓度过高或过低, 会导致膜 M8 和 M4 具有较多的晶间孔, 所以晶间孔缩小对渗透蒸发性能的影响更加显著, 故膜 M8 和 M4 的渗透通量急剧下降并且分离因子明显增大。而膜 M1 更加致密, 晶间孔更少, 因此晶间孔缩小对渗透通量的影响较小, 而沸石孔道的扩大能够抵消一部分来自晶间孔缩小的影响, 故膜 M1 的分离因子几乎没有变化。

表 4 为 MFI 型沸石膜用于分离乙醇/水体系的渗透汽化性能对比。目前, 高性能的 MFI 型沸石膜的制备依赖于较小孔径的载体和较高浓度的合成液体系, 这在一定程度上限制了沸石膜的渗透通量和制备成本。表 4 中, 文献[22]在稀溶液中制备了高选择性的 Silicalite 沸石膜, 渗透通量为  $1.91 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。本工作采用水硅比为 1000 的超稀体系, 制备的沸石

膜通量高达  $4.09 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。与文献相比, 本工作使用的超稀体系的水硅比(1000~1400)高于其他研究者所使用的水硅比, 并且制备的 MFI 型沸石膜具有较大的渗透通量(大于  $4.0 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ )和较好的选择性。

### 3 结论

采用  $0.4 \mu\text{m}$  晶种和超稀合成液体系, 在大孔  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体上制备了高性能的 MFI 型沸石膜。研究认为,  $0.4 \mu\text{m}$  晶种对沸石膜的生长具有更强的诱导作用。水硅比为 1000 的合成液体系可以减少晶间缺陷的形成, 降低沸石膜厚度。超稀溶液体系中制备的 MFI 型沸石膜用于  $60^\circ\text{C}$  5wt% 乙醇/水的分离, 分离因子和渗透通量分别为 47 和  $4.09 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。本研究采用廉价大孔载体和超稀合成液配方, 降低了沸石膜制备的原料成本, 有利于 MFI 型沸石膜在回收水溶液中低浓度有机物技术的工业化应用。

### 参考文献:

- [1] LEE I, JEONG H K. Synthesis and gas permeation properties of highly b-oriented MFI silicalite-1 thin membranes with controlled microstructure. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2011, **141**(1): 175–183.
- [2] WANG H, LIN Y S. Synthesis and modification of ZSM-5/silicalite bilayer membrane with improved hydrogen separation performance. *J. Membr. Sci.*, 2012, **396**: 128–137.
- [3] HONG Z, ZHANG C, GU X, et al. A simple method for healing nonzeolitic pores of MFI membranes by hydrolysis of silanes. *J. Membr. Sci.*, 2011, **366**(1): 427–435.
- [4] YUAN W, LIN Y S, YANG W. Molecular sieving MFI-type zeolite membranes for pervaporation separation of xylene isomers. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(15): 4776–4777.
- [5] YAN Y, JIANG S, ZHANG H, et al. Preparation of novel Fe-ZSM-5 zeolite membrane catalysts for catalytic wet peroxide oxidation of phenol in a membrane reactor. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **259**: 243–251.
- [6] SATO T, KUMAGAI A, ITOH N. A catalytic ZSM-5 membrane sandwiched with silicalite-1 layers for highly selective toluene disproportionation. *Sep. Purif. Technol.*, 2010, **73**(1): 32–37.
- [7] LI L, ZHANG W, YANG J, et al. Preparation and characterization of water perm-selectivity ZSM-5 zeolite membrane using fluoride route. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(11): 1167–1171.
- [8] ZHU M, KUMAKIRI I, TANAKA K, et al. Dehydration of acetic acid and esterification product by acid-stable ZSM-5 membrane. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2013, **181**: 47–53.
- [9] BOWEN T C, NOBLE R D, FALCONER J L. Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes. *J. Membr. Sci.*, 2004, **245**(1): 1–33.
- [10] WEE S L, TYE C T, BHATIA S. Membrane separation process—pervaporation through zeolite membrane. *Sep. Purif. Technol.*, 2008, **63**(3): 500–516.
- [11] ZHAO C, LIU X, ZHANG B. Submicrometer-thick b-oriented Fe-silicalite-1 membranes: microwave-assisted fabrication and pervaporation performances. *RSC Advances*, 2016, **6**(110): 108265–108269.
- [12] YU L, KORELSKIY D, GRAHN M, et al. Very high flux MFI



- membranes for alcohol recovery via pervaporation at high temperature and pressure. *Sep. Purif. Technol.*, 2015, **153**: 138–145.
- [13] UENO K, NEGISHI H, MIYAMOTO M, *et al.* Effect of deposition seed crystal amount on the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support and separation performance of silicalite-1 membranes for acetic acid/water mixtures. *Sep. Purif. Technol.*, 2017, **174**: 57–65.
- [14] KORELSKIY D, ZHOU H, GRAHN M, *et al.* High flux MFI membranes for pervaporation. *J. Membr. Sci.*, 2013, **427**: 381–389.
- [15] LIN X, KITA H, OKAMOTO K. Silicalite membrane preparation, characterization, and separation performance. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, **40**(19): 4069–4078.
- [16] WANG X W, YANG J H, LU J M, *et al.* Synthesis of Sn-substituted ZSM-5/carbon zeolite membrane and application in separation of acetic acid/water mixture by pervaporation. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(6): 1225–1230.
- [17] SHAN L, SHAO J, WANG Z, *et al.* Preparation of zeolite MFI membranes on alumina hollow fibers with high flux for pervaporation. *J. Membr. Sci.*, 2011, **378**(1): 319–329.
- [18] SHU X, WANG X, GU X, *et al.* High-flux MFI zeolite membrane supported on YSZ hollow fiber for separation of ethanol/water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**(37): 12073–12080.
- [19] XIA S, PENG Y, WANG Z. Microstructure manipulation of MFI-type zeolite membranes on hollow fibers for ethanol-water separation. *J. Membr. Sci.*, 2016, **498**: 324–335.
- [20] ZHOU R, ZHU M, CHEN X, *et al.* Inexpensive synthesis of silicalite-1 membranes with high pervaporation performance. *Chem. Lett.*, 2010, **39**(4): 388–389.
- [21] ZHANG X L, ZHU M H, ZHOU R F, *et al.* Synthesis of silicalite-1 membranes with high ethanol permeation in ultradilute solution containing fluoride. *Sep. Purif. Technol.*, 2011, **81**(3): 480–484.
- [22] ZHANG X L, ZHU M H, ZHOU R F, *et al.* Synthesis of a silicalite zeolite membrane in ultradilute solution and its highly selective separation of organic/water mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**(35): 11499–11508.
- [23] ELYASSI B, JEON M Y, TSAPATSIS M, *et al.* Ethanol/water mixture pervaporation performance of *b*-oriented silicalite-1 membranes made by gel-free secondary growth. *AIChE. J.*, 2016, **62**(2): 556–563.
- [24] CHE X, WANG J, YIN D, *et al.* High-performance zeolite T membrane for dehydration of organics by a new varying temperature hot-dip coating method. *AIChE. J.*, 2013, **59**(3): 936–947.
- [25] LV Y, LI H, YANG J, *et al.* Preparation and characterization of high performance zeolite T membranes from clear solutions. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(7): 705–710.
- [26] PENG Y, LU H, WANG Z, *et al.* Microstructural optimization of MFI-type zeolite membranes for ethanol-water separation. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**(38): 16093–16100.
- [27] TOKAY B, FALCONER J L, Noble R D. Alcohol and water adsorption and capillary condensation in MFI zeolite membranes. *J. Membr. Sci.*, 2009, **334**(1): 23–29.