

# 渗透汽化异丙醇脱水 ZSM-5 沸石膜的制备与表征

李良清<sup>1\*</sup>, 李佳佳<sup>1</sup>, 张进建<sup>1</sup>, 王震<sup>1</sup>, 周琳<sup>1</sup>, 王金渠<sup>2</sup>

(1. 黄山学院化学与化工学院, 精细化工与材料协同创新中心, 安徽 黄山 245041;

2. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 吸附与无机膜研究所, 辽宁 大连 116024)

**摘要:**采用二次生长法在无有机模板剂条件下水热晶化制备高质量纯相 ZSM-5 沸石膜。考察了  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比和  $\text{NaF}/\text{SiO}_2$  摩尔比对制备 ZSM-5 沸石膜及其结构、形貌与渗透汽化异丙醇脱水分离性能的影响。结果表明, 在较低  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比或  $\text{NaF}/\text{SiO}_2$  摩尔比下制备的沸石膜膜层结晶度低; 而在较高  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比或  $\text{NaF}/\text{SiO}_2$  摩尔比时, 易转晶生成 mordenite 沸石晶体; 仅在  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比为 0.17、 $\text{NaF}/\text{SiO}_2$  摩尔比为 0.9 时, 制备出高质量纯相 ZSM-5 沸石膜, 其膜层平整、连续、致密且结晶度高, 该膜在渗透汽化异丙醇脱水中具有最佳的分离性能, 其渗透通量为  $3.88 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 水对异丙醇的分离系数达 10 000 以上。

**关键词:** ZSM-5 沸石膜; 二次生长法; 无有机模板剂; 渗透汽化; 异丙醇脱水

中图分类号: TQ174

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)09-0136-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.09.031

## Preparation and characterization of ZSM-5 zeolite membrane for dehydration of isopropanol via pervaporation

Li Liang-qing<sup>1\*</sup>, Li Jia-jia<sup>1</sup>, ZHANG Jin-jian<sup>1</sup>, WANG Zhen<sup>1</sup>, ZHOU Lin<sup>1</sup>, WANG Jin-qu<sup>2</sup>

(1. Collaborative Innovation Center of Fine Chemical and Materials Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huangshan University, Huangshan 245041, China; 2. Institute of Adsorption and Inorganic Membrane, State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** High-quality pure phase ZSM-5 zeolite membranes are prepared through hydrothermal crystallization and secondary growth methods under situation of organo-template-free. The influences of the molar ratios of  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  and  $\text{NaF}/\text{SiO}_2$  on the preparation, structure, morphology and pervaporation performances of ZSM-5 zeolite membranes are investigated. The results show that ZSM-5 zeolite membranes prepared at lower molar ratio of  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  or  $\text{NaF}/\text{SiO}_2$  has a lower crystallinity in membrane layer, and mordenite crystals are easy to form at higher molar ratio of  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  or  $\text{NaF}/\text{SiO}_2$ . Only when the molar ratios of  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  and  $\text{NaF}/\text{SiO}_2$  are 0.17 and 0.9, respectively, high-quality pure phase ZSM-5 zeolite membrane can be synthesized, with smooth, continuous, dense and high crystallinity. Such a ZSM-5 zeolite membrane shows high pervaporation performance in dehydration of isopropanol, with a flux of  $3.88 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  and a separation factor of higher than 10 000 for dehydration of isopropanol.

**Key words:** ZSM-5 zeolite membrane; secondary growth method; organo-template-free; pervaporation; dehydration of isopropanol

异丙醇是一种重要的有机化工原料和有机溶剂, 在医药化工、精细化工、电子洗涤等领域具有广泛用途<sup>[1]</sup>。工业生产中常常需从异丙醇-水混合物中分离提纯或回收异丙醇, 而常压下异丙醇与水形成共沸物体系, 分离难度大<sup>[2]</sup>。

渗透蒸发 (Pervaporation, PV) 又称渗透汽化, 是用于分离液体混合物的一种新兴膜分离技术, 其显著的特点是高效、低能耗、环保且兼容性强, 可以广泛用于有机物脱水, 尤其适用于普通精馏法等传统分离方法难以分离的热敏、同分异构体、共沸与近沸

物等体系<sup>[3-6]</sup>。

在渗透汽化膜分离过程中, 膜材料是该高新分离技术的重要组成部分, 是实现液体混合物高效分离的关键<sup>[7]</sup>。沸石膜材料是近几十年来迅速发展起来的一种新型无机膜材料<sup>[5]</sup>, 除拥有一般无机膜材料良好的热、机械和化学稳定性等优点外, 还继承了沸石分子筛材料所特有的均一规则的纳米级孔道结构与可调变的骨架硅铝摩尔比等优良特性, 使得沸石膜可利用孔道筛分、择形扩散和亲疏水等特性实现气体、液体混合物在分子水平上的分离, 展现出

收稿日期: 2018-06-07; 修回日期: 2018-07-05

基金项目: 国家高新技术研究发展计划 (2015AA03A602); 安徽省重点研究与开发计划项目 (1804a09020072); 安徽省自然科学基金项目 (1808085QB51); 安徽高校自然科学基金项目 (KJ2017A397, KJHS2018B07); 黄山市科技计划项目 (2017KG-07); 国家级大学生创新创业训练项目 (201710375002, 201710375023); 安徽省大学生创新创业训练项目 (201710375050)

作者简介: 李良清 (1988-), 男, 博士, 讲师, 从事绿色催化与膜分离研究, 通讯联系人, lilq@mail.dlut.edu.cn, li\_liangqing@126.com。

优异的分选特性,受到人们的极大关注<sup>[8-10]</sup>。迄今为止,人们已成功研制出多种沸石分子筛膜,如 NaA<sup>[11]</sup>、Mordenite<sup>[12]</sup>、T-type<sup>[13]</sup>、ZSM-5<sup>[14]</sup>和 Silicalite-1<sup>[15]</sup>沸石膜等。ZSM-5 (Zeolite socony mobil five)是一种 MFI 型骨架结构的硅酸盐化合物,其孔道结构发达,主孔道窗口为十元环,由截面近似为圆形的“Z”字形孔道和截面呈椭圆形的直孔道交叉构成,其“Z”字形孔道平行于 a 轴,拐角大约为 150°,孔道尺寸为 0.55×0.51 nm,直孔道平行于 b 轴,孔道尺寸为 0.56 nm×0.53 nm<sup>[16]</sup>。该孔道尺寸与工业上许多有机物动力学直径相接近,使得亲水型 ZSM-5 沸石膜在有机物脱水方面具有极大的应用潜力<sup>[17]</sup>。

ZSM-5 沸石膜常常以四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 或四丙基溴化铵 (TPABr) 为有机模板剂来制备<sup>[18-19]</sup>,但在水热晶化成膜后,有机模板剂留存于膜层孔道结构中而阻塞孔道,通常需采用高温煅烧的方法来去除孔道结构中留存的有机模板剂,但由于载体与沸石膜层的热膨胀系数不同,易使得原本连续致密的膜层在高温煅烧过程中产生裂纹等缺陷,从而导致 ZSM-5 沸石膜的分选性能下降。与之对比,在无有机模板剂条件下制备 ZSM-5 沸石膜可有效避免后续高温煅烧过程中膜层产生裂纹等缺陷的问题。由于 ZSM-5 沸石膜制备过程中未使用昂贵的有机模板剂,可有效降低 ZSM-5 沸石膜的制备成本,同时有利于降低晶化及煅烧过程中对环境形成的污染。自 Johan Sterte 等<sup>[20]</sup>采用无有机模板剂条件在石英基质上成功研制出连续且薄的 ZSM-

5 沸石膜后,无有机模板剂条件下合成 ZSM-5 沸石膜受到了研究者的极大关注<sup>[14,21]</sup>。笔者主要利用市售廉价的大孔  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 多孔载体管为基质,利用变温热浸渍法在载体管外表面涂覆 ZSM-5 大小晶种,之后利用二次生长法以无有机模板剂条件制备高质量纯相 ZSM-5 沸石膜。同时,详细考察了 Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 摩尔比和 NaF/SiO<sub>2</sub> 摩尔比对制备 ZSM-5 沸石膜膜层形貌和结构的影响,并将制得的 ZSM-5 沸石膜用于渗透汽化异丙醇脱水体系。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与试剂

ZSM-5 沸石分子筛(晶体尺寸约为 2  $\mu$ m, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分子比为 30),上海卓悦化工有限公司生产;大孔  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 多孔载体管(内径为 8 mm,外径为 12 mm,管长为 50 mm,平均孔径为 2~3  $\mu$ m,孔隙率约为 35%),广东佛山陶瓷研究所有限公司生产;十八水硫酸铝(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O,质量分数 $\geq$ 99%),国药集团化学试剂有限公司生产;氢氧化钠(NaOH,质量分数 $\geq$ 96%),国药集团化学试剂有限公司生产;硅溶胶(mSiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O,质量分数为 25.0%),青岛海洋化工有限公司生产;氟化钠(NaF,质量分数 $\geq$ 98%),国药集团化学试剂有限公司生产;异丙醇((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH,质量分数 $\geq$ 99.7%),天津市科密欧化学试剂有限公司生产。

### 1.2 ZSM-5 沸石膜的制备

依次利用 800 目和 1500 目的 SiC 砂纸打磨  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 多孔载体管外表面至光滑,再分别经酸、碱溶

(上接第 135 页)

- [3] 苟绍华,封明明,叶仲斌,等.丙烯酰胺双丙酮丙烯酰胺自交联聚合物凝胶的研究[J].油田化学,2013,30(3):366-370.
- [4] Amanullah M, Al Arafaj M K, Al-abdullatif Z A. Preliminary test results of nano-based drilling fluids for oil and gas field application [R]. Netherlands: Society of Petroleum Engineers, 2011: 1-9.
- [5] Shi Leiting, Ye Zhongbin, Zhang Zhuo, et al. Necessity and feasibility of improving the residual resistance factor of polymer flooding in heavy oil reservoirs [J]. Petrol Sci, 2010, 7(2): 251-256.
- [6] 赖南君,刘凡. AA/AM/AMPS/DAC 聚合物凝胶调剖剂的制备及评价[J].科学技术与工程,2015,15(24):162-166.
- [7] 尹晓煜.抗温耐盐聚合物的合成、表征及性能评价[D].成都:西南石油大学,2010.
- [8] 陈大钧,赵莹,于小荣,等.新型弱凝胶的交联及其性能研究[J].应用化工,2014,43(7):1168-1170.
- [9] 郭拥军,张新民,冯如森,等.抗温疏水缔合聚合物弱凝胶调驱

剂室内研究[J].油田化学,2007,24(4):344-346.

- [10] 胡小燕,王旭,张丽君,等.一种抗温抗盐交联聚合物堵水剂的合成及性能评价[J].应用化工,2014,43(7):1288-1293.
- [11] Subhash N, Shah, Narayan H, et al. Future challenges of drilling fluids and their rheological measurements [J]. American Association of Drilling Engineers, 2010, 10(41): 1-16.
- [12] Balakrishnan Panamarathupalayam. Crosslinked synthetic polymer-based reservoir drilling fluid; US, 20170198189A1 [P]. 2017-07-13.
- [13] SY/T 5621—1993. 钻井液测试程序[S].北京:中华人民共和国能源部,1990-02-27.
- [14] 刘红艳,周建.两性离子聚合物的生物应用[J].化工进展,2010,24(11):2187-2196.
- [15] 覃孝平,赖南君,叶仲斌,等.水溶性 AM/AA/SAS/EDMA 四元共聚物的合成及其性能[J].石油化工,2013,42(11):1262-1267.
- [16] 王荐,张荣,聂明顺,等.HRD 弱凝胶钻井完井液研究与应用[J].钻井液与完井液,2008,25(6):6-13.
- [17] 邱正松,毛惠,黄维安,等.抗高温钻井液增黏剂的研制及应用[J].石油学报,2015,36(1):106-113. ■

液和去离子水超声清洗干净 (pH 达到 7 左右), 干燥后置于 550℃ 马弗炉煅烧 6 h, 冷却后放入洁净的干燥器中备用。

采用二次生长法制备亲水性 ZSM-5 沸石膜, 根据文献[14]中所述的变温热浸渍法在  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  多孔载体管外表面涂覆 ZSM-5 大小晶种。按摩尔配比为  $1\text{SiO}_2 : 0.05\text{Al}_2\text{O}_3 : a\text{Na}_2\text{O} : b\text{NaF} : 45\text{H}_2\text{O}$  配置晶化成膜液, 在室温下搅拌 2 h 后, 再将 ZSM-5 晶种管和晶化成膜液转移至不锈钢反应釜中, 置于 175℃ 下静态晶化反应 24 h。待晶化结束, 取出膜管并用去离子水反复洗涤至近中性, 最后置于 80℃ 下干燥过夜。采用类似的步骤制备膜管 M1~M8, 其详细的晶化成膜液摩尔组成如表 1 所示。

表 1 沸石膜的晶化成膜液摩尔组成

样品	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
$n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$	0.17	0.13	0.15	0.19	0.21	0.17	0.17	0.17
$n(\text{NaF})/n(\text{SiO}_2)$	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.7	1.1	1.3

### 1.3 表征与测试

通过日本理学 D/max-2400 型 X-射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 对样品物相及结构类型进行表征分析, 检测时采用连续线扫描, Cu 靶  $\text{K}\alpha_1$  射线 ( $\lambda = 1.54056 \text{ nm}$ ), 管内电压为 40 kV, 电流为 100 mA, 扫描速度为  $6^\circ/\text{min}$ , 步长为  $0.02^\circ$ , 范围 ( $2\theta$ ) 为  $5\sim 50^\circ$ 。此外, 利用中科科仪 KYKY-2800B 扫描电子显微镜 (Scanning electron microscope, SEM) 对载体、晶种管和膜表面及截面形貌结构进行表征, 样品表征前经导电胶固定和真空喷金处理, 以提高样品导电性。并将制备的沸石膜用于渗透汽化异丙醇脱水性能测试, 原料液为质量分数为 90% 异丙醇/10% 水混合物, 操作温度为 75℃, 原料液和渗透侧产品的组分质量分数通过日本岛津 GC-2018 型气相色谱仪检测分析 (TCD 检测器, 载气为氢气, 体积分数为 99.999%)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ZSM-5 沸石膜的制备

载体管、晶种管和沸石膜 M1 的扫描电镜照片和 XRD 谱图分别如图 1、图 2 所示。采用市售廉价的大孔  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  多孔载体管为基质, 由图 1(a) 和图 1(b) 可以看出, 载体孔道由形状不规则的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒堆积而成, 所形成的孔径大小不均一, 平均孔径为  $2\sim 3 \mu\text{m}$ 。由图 2 中谱线 1 可以看出, 在  $2\theta$  为

$25\sim 45^\circ$  范围内显示出 4 个典型的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  特征衍射峰。从图 1(c) 可以看出, 载体表层孔道被 ZSM-5 晶体完全填补修饰, 形成一层连续且致密的 ZSM-5 晶种层。由图 1(d) 可以看出, 在制备 ZSM-5 晶种管过程中, 引入的 ZSM-5 晶体仅仅沉积于载体管的表层, 未发现 ZSM-5 晶体富集在载体内部孔道之中, 所形成的 ZSM-5 晶种层厚度薄, 约为  $2 \mu\text{m}$ 。相应地, 由图 2 中谱线 2 可以看出, 谱图上除具有 4 个典型的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  特征衍射峰外, 在  $2\theta$  为  $7\sim 9^\circ$  和  $23\sim 25^\circ$  范围内还出现了非常微弱的 ZSM-5 特征衍射峰, 这主要是由于晶种层较薄, 同时底部的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  具有强的特征衍射峰所致。

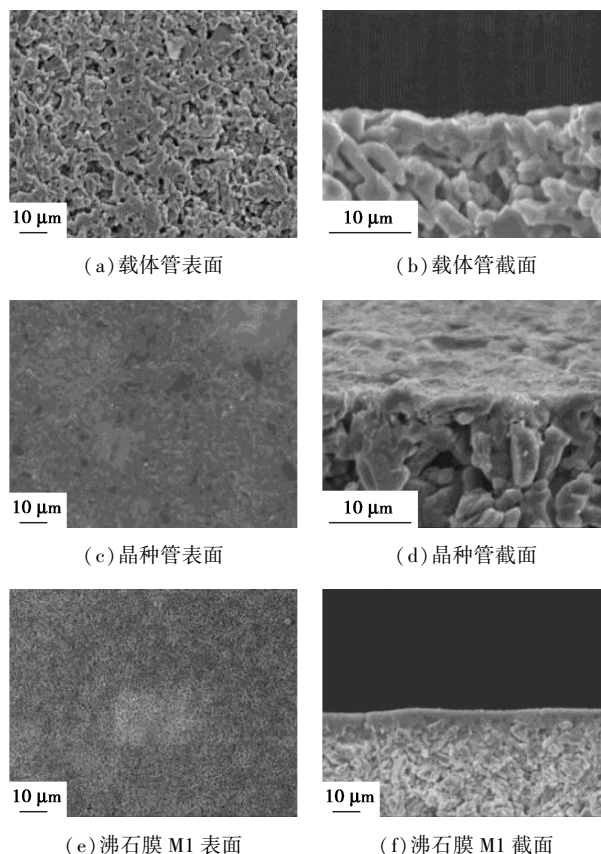
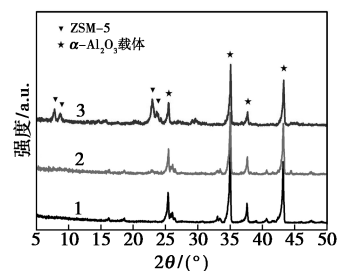


图 1 载体管、晶种管和沸石膜 M1 的扫描电镜照片



1—载体管; 2—晶种管; 3—沸石膜 M1

图 2 载体管、晶种管和沸石膜 M1 的 XRD 谱图

由图 1(e)可以看出,膜 M1 的表面被一层连续且致密的晶体颗粒完全覆盖,同时未观察到明显的裂缝或缺陷。从相应的截面扫描电镜照片图 1(f)也可判断,所制备的膜 M1 膜层连续且致密,晶体间互生性好,膜层厚度较薄,约为 4  $\mu\text{m}$ 。从图 2 中谱线 3 可以分别观察到 4 个典型的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和 ZSM-5 特征衍射峰,且无其他杂相,表明所制备的膜 M1 为纯相的 ZSM-5 沸石膜。

将制备的 ZSM-5 沸石膜 M1 应用于渗透汽化异丙醇脱水性能测试,其分离性能结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,ZSM-5 沸石膜 M1 渗透汽化异丙醇脱水的渗透通量为 3.88  $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,水对异丙醇的分离因子高达 10000 以上,该结果进一步表明所制备的 ZSM-5 沸石膜 M1 膜层致密、无裂纹或晶间孔等缺陷。因此,在无有机模板条件下,通过二次生长法在大孔  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  多孔载体管外表面制备出高质量纯相的 ZSM-5 沸石膜,该膜在异丙醇脱水应用中表现出了优异的分水效果。

表 2 沸石膜的渗透汽化异丙醇脱水分离性能

样品	渗透通量/ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	分离 因子	样品	渗透通量/ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	分离 因子
M1	3.88	>10000	M5	1.49	3740
M2	1.74	228	M6	1.45	3880
M3	2.26	1397	M7	2.93	6356
M4	2.86	4991	M8	1.71	>10000

## 2.2 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比对 ZSM-5 沸石膜的影响

碱度在合成沸石晶体中扮演着重要角色,因此,考察  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比对制备 ZSM-5 沸石膜的影响具有重要的意义。通过调变反应液中 NaOH 的摩尔量来改变反应液中  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比,以考察不同  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比对制备 ZSM-5 沸石膜及其结构、形貌与渗透汽化异丙醇脱水分离性能的影响。

不同  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比制备的沸石膜 M2~M5 的 XRD 谱图和扫描电镜照片分别如图 3 和图 4 所示。从图 3 中可以看出,当  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比为 0.13 时,所制备的沸石膜 M2 具有强度较弱的 ZSM-5 特征衍射峰;而当  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比继续增加至 0.15 时,从图 3 中谱线 2 可以看出,ZSM-5 特征衍射峰强度增加,结合图 2 中谱线 3 可以看出, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比为 0.17 时,沸石膜 M1 具有最强的 ZSM-5 特征衍射峰,该结果说明, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比的适当增加,有利于制备高结晶度的 ZSM-5 沸

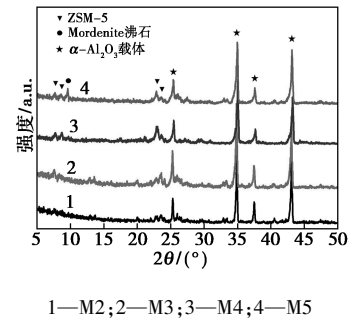


图 3 沸石膜 M2-M5 的 XRD 谱图

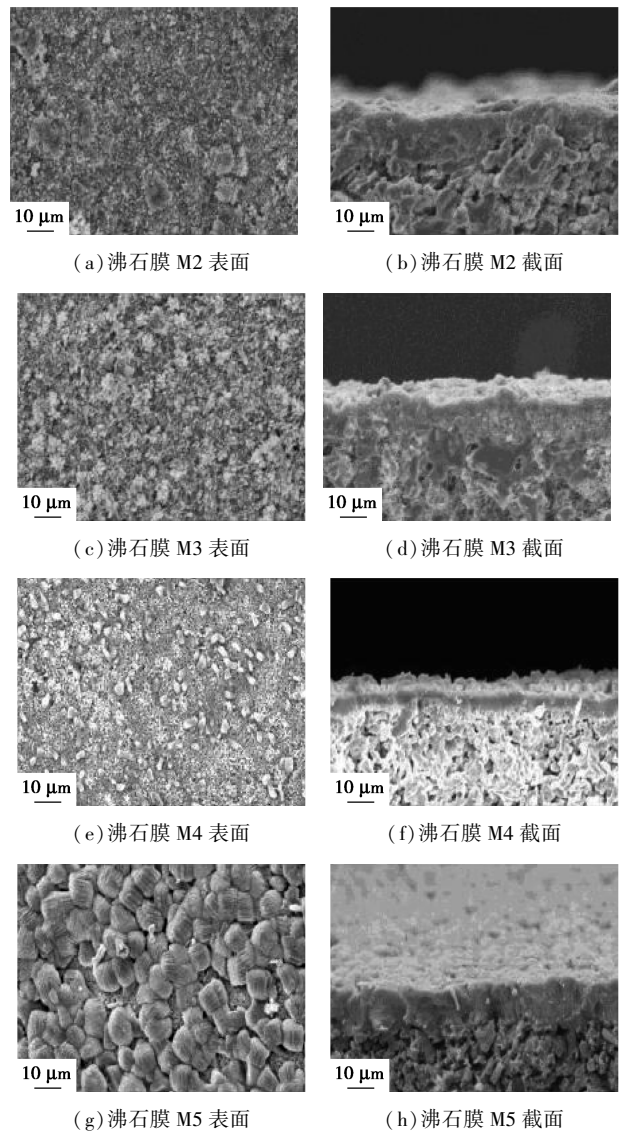


图 4 沸石膜 M2-M5 的扫描电镜照片

石膜。而当  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比继续增加为 0.19 和 0.21 时,所制备的沸石膜 M4 和 M5 的 XRD 谱图上均具有典型的 ZSM-5 特征衍射峰,此外,在  $2\theta$  为 9 左右均出现了 mordenite 特征衍射峰,并伴随着  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比的增加,ZSM-5 特征峰的强度逐渐下降,而 mordenite 特征峰强度逐渐增强,表明过

高的  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比不利于制备纯相的 ZSM-5 沸石膜,易发生转晶生成 mordenite 杂晶,这主要归因于合成液 pH 随  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比增加而增大所致<sup>[22]</sup>。

由图 4 可以看出,当  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比为 0.13 和 0.15 时,膜表面不平整,由大量较小的晶体颗粒覆盖,而当  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比为 0.19 和 0.21 时,膜表面出现其他形貌的颗粒物,并随  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比增加,杂晶尺寸增加,膜层厚度增加,该结果与相应的 XRD 谱图结果相一致。

将不同  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比制备的沸石膜 M2~M5 分别进行渗透汽化异丙醇脱水性能测试,其分离性能结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,沸石膜 M1 的渗透汽化异丙醇脱水分离性能优于沸石膜 M2 和 M3,这主要归因于随  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比增加,ZSM-5 沸石膜膜层致密性和晶体结晶度强度提高。而沸石膜 M4 和 M5 的渗透汽化异丙醇脱水性能随  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比增加而下降,这主要归因于过高的  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比,膜层逐渐发生转晶,同时膜层厚度也在不断增加,影响水分子渗透过膜层。

根据上述讨论可知, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比对制备高质量纯相 ZSM-5 沸石膜具有重要作用,当  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  摩尔比为 0.17 时,所制备的 ZSM-5 沸石膜 M1 膜层平整、致密且结晶度高,同时具有最佳的异丙醇脱水分离性能,其渗透汽化异丙醇脱水的渗透通量达  $3.88 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,分离因子超过 10 000。

### 2.3 $\text{NaF}/\text{SiO}_2$ 摩尔比对 ZSM-5 沸石膜的影响

以  $\text{F}^-$  为矿化剂的合成液在沸石分子筛材料合成过程中有利于促进二氧化硅微粒的水解与形成  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键,加快沸石分子筛晶体生长,有利于制得低骨架缺陷与高结晶度的沸石分子筛,因此,弄清  $\text{F}^-$  含量对制备 ZSM-5 沸石膜的影响尤为重要。因此,通过改变反应液中  $\text{NaF}$  的摩尔量,调变  $\text{NaF}/\text{SiO}_2$  摩尔比,以探究不同  $\text{NaF}/\text{SiO}_2$  摩尔比对制备 ZSM-5 沸石膜及其结构、形貌与渗透汽化异丙醇脱水分离性能的影响。

不同  $\text{NaF}/\text{SiO}_2$  摩尔比制备的沸石膜 M6~M8 的 XRD 谱图和扫描电镜照片分别如图 5 和图 6 所示。由图 5 中谱线 1 可以看出,除  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的特征衍射峰外,还可观察到明显的 ZSM-5 特征衍射峰,但其强度较沸石膜 M1 低,当  $\text{NaF}/\text{SiO}_2$  摩尔比增至 1.1 和 1.3 时,从图 5 中谱线 2 和图 6(c)可以

看出,除  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体和 ZSM-5 特征衍射峰外,在  $2\theta$  为  $9^\circ$  左右还出现了 mordenite 特征衍射峰,这主要归因于过大的  $\text{NaF}/\text{SiO}_2$  摩尔比时,合成液 pH 升高,易转晶生成 mordenite 沸石晶体所致<sup>[22]</sup>。

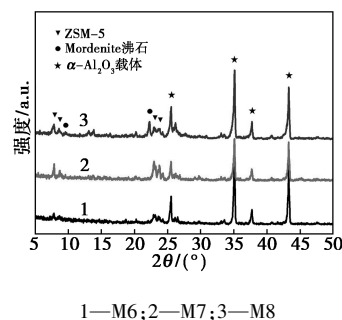


图 5 沸石膜 M6~M8 的 XRD 谱图

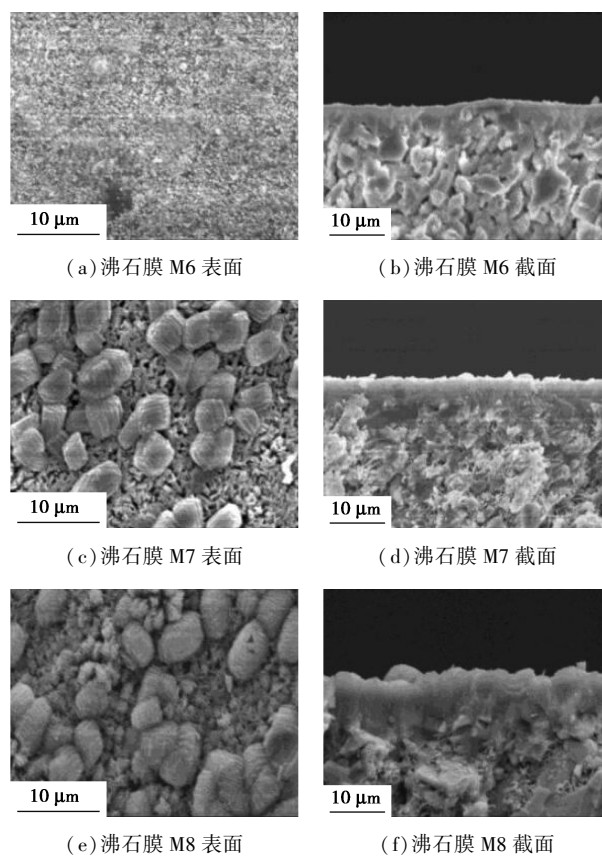


图 6 沸石膜 M6~M8 的扫描电镜照片

由图 6 可以看出,沸石膜 M6 的膜层表面被大量小颗粒完全覆盖,从截面图可以判断膜厚度薄,仅为  $3 \mu\text{m}$ 。当  $\text{NaF}/\text{SiO}_2$  摩尔比增加为 1.1 和 1.3 时,所制备的沸石膜 M7 和 M8 的表面均可以观察到 2 种形貌的晶体颗粒,同时膜层厚度随  $\text{NaF}/\text{SiO}_2$  摩尔比增加而增加,结合相应的 XRD 谱图可以判断出,散落在膜层表面的颗粒为 mordenite 沸石晶体。

将制备的沸石膜 M6~M8 分别应用于渗透汽化异丙醇脱水,其分离性能结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,当 NaF/SiO<sub>2</sub> 摩尔比为 0.7 时,沸石膜 M6 的渗透通量为 1.45 kg/(m<sup>2</sup>·h),相应的分离系数为 3 880,较沸石膜 M1 低。而当 NaF/SiO<sub>2</sub> 摩尔比增加为 1.1 和 1.3 时,沸石膜 M7 和 M8 的渗透通量呈下降趋势,分别为 2.93 kg/(m<sup>2</sup>·h) 和 1.71 kg/(m<sup>2</sup>·h),这主要是由于膜层发生转晶,同时膜层厚度增加所致。

F<sup>-</sup> 的存在对制备高质量纯相的 ZSM-5 沸石膜尤为重要,且随着 NaF/SiO<sub>2</sub> 摩尔比的增加,有利于促进膜层中 ZSM-5 沸石分子筛晶体颗粒的晶化生长,而过高的 NaF/SiO<sub>2</sub> 摩尔比不利于制备纯相的 ZSM-5 沸石膜。

### 3 结论

采用二次生长法在无有机模板剂条件下水热晶化制备高质量纯相的 ZSM-5 沸石膜。考察了 Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 摩尔比和 NaF/SiO<sub>2</sub> 摩尔比对制备 ZSM-5 沸石膜及其结构、形貌与渗透汽化异丙醇脱水分离性能的影响,结果发现,在 Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 摩尔比为 0.17, NaF/SiO<sub>2</sub> 摩尔比为 0.9 时,所制得的 ZSM-5 沸石膜膜层平整、连续、致密、结晶度高且无其他杂相,该膜在渗透汽化异丙醇脱水中具有最佳的分离性能,其渗透通量为 3.88 kg/(m<sup>2</sup>·h),相应的分离系数达 10 000 以上。

### 参考文献

- [1] Svang-Ariyaskul A, Huang R Y M, Douglas P L, *et al.* Blended chitosan and polyvinyl alcohol membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol[J]. *J Membr Sci*, 2006, 280(1-2): 815-823.
- [2] Liu Y L, Su Y H, Lee K R, *et al.* Crosslinked organic-inorganic hybrid chitosan membranes for pervaporation dehydration of isopropanol-water mixtures with a long-term stability[J]. *J Membr Sci*, 2005, 251(1-2): 233-238.
- [3] Jonquieres A, Clement R, Lochon P, *et al.* Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries[J]. *J Membr Sci*, 2002, 206(1-2): 87-117.
- [4] Budd P M, Elabas E S, Ghanem B S, *et al.* Solution-processed, organophilic membrane derived from a polymer of intrinsic microporosity[J]. *Adv Mater*, 2004, 16(5): 456-459.
- [5] Wee S L, Tye C T, Bhatia S. Membrane separation process pervaporation through zeolite membrane[J]. *Sep Purif Technol*, 2008, 63(3): 500-516.
- [6] Feng X, Huang R Y M. Liquid separation by membrane pervaporation: A review[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36(4): 1048-1066.
- [7] Shao P, Huang R Y M. Polymeric membrane pervaporation[J]. *J Membr Sci*, 2007, 287(2): 162-179.
- [8] Li Y, Yang W. Microwave synthesis of zeolite membranes: A review[J]. *J Membr Sci*, 2008, 316(1-2): 3-17.
- [9] Caro J, Noack M, Kölsch P, *et al.* Zeolite membranes-state of their development and perspective[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2000, 38(1): 3-24.
- [10] Tavolaro A, Drioli E. Zeolite membranes[J]. *Adv Mater*, 1999, 11(12): 975-996.
- [11] 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(1-3): 251-260.
- [12] Li L, Yang J, Li J, *et al.* Synthesis of high performance mordenite membranes from fluoride-containing dilute solution under microwave-assisted heating[J]. *J Membr Sci*, 2016, 512: 83-92.
- [13] Kondo M, Kita H. Permeation mechanism through zeolite NaA and T-type membranes for practical dehydration of organic solvents[J]. *J Membr Sci*, 2010, 361(1-2): 223-231.
- [14] Li L, Yang J, Li J, *et al.* High performance ZSM-5 membranes on coarse macroporous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports for dehydration of alcohols[J]. *AIChE J*, 2016, 62(8): 2813-2824.
- [15] Bakker W J W, Van Den Broeke L J P, Kapteijn F, *et al.* Temperature dependence of one-component permeation through a silicalite-1 membrane[J]. *AIChE J*, 1997, 43(9): 2203-2214.
- [16] Lai Z, Tsapatsis M, Nicolich J P. Siliceous ZSM-5 membranes by secondary growth of b-oriented seed layers[J]. *Adv Funct Mater*, 2004, 14(7): 716-729.
- [17] Gao X, Zou X, Zhang F, *et al.* Eco-friendly fabrication of hydrophilic ZSM-5 membranes for alcohol upgrading[J]. *Chem Commun*, 2013, 49(78): 8839-8841.
- [18] Korelskiy D, Leppäjärvi T, Zhou H, *et al.* High flux MFI membranes for pervaporation[J]. *J Membr Sci*, 2013, 427: 381-389.
- [19] Coronas J, Falconer J L, Noble R D. Characterization and permeation properties of ZSM-5 tubular membranes[J]. *AIChE J*, 1997, 43(7): 1797-1812.
- [20] Schoeman B J. ZSM-5 films prepared from template free precursors[J]. *J Mater Chem*, 1998, 8(10): 2217-2221.
- [21] Li G, Kikuchi E, Matsukata M. A study on the pervaporation of water-acetic acid mixtures through ZSM-5 zeolite membranes[J]. *J Membr Sci*, 2003, 218(1-2): 185-194.
- [22] Kim S D, Noh S H, Seong K H, *et al.* Compositional and kinetic study on the rapid crystallization of ZSM-5 in the absence of organic template under stirring[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2004, 72(1-3): 185-192. ■