

# A型分子筛支撑膜的研究进展

王德临<sup>1</sup>, 陈华荣<sup>1</sup>, 李莉<sup>2</sup>, 袁文辉<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640;  
2. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510640)

**摘要:** 简述了国内外 A 型分子筛支撑膜的发展概况及近年来 A 型分子筛支撑膜的制备技术进展, 简要介绍了原位水热合成法、二次生长法、微波加热合成法及蒸汽相转移法; 重点讨论了采用不同形状支撑体(如片状、管状和中空纤维多孔支撑体等)制备 A 型分子筛支撑膜的研究状况, 着重探讨了  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中空纤维支撑 A 型分子筛膜的特点和优势, 并对其具体应用和工业化前景做了简要述评和展望。

**关键词:** A 型分子筛支撑膜; 制备技术; 中空纤维; 支撑体

中图分类号: TQ028.8; O643.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)09-0025-06

## Progress in supported zeolite A membrane

WANG De-lin<sup>1</sup>, CHEN Hua-rong<sup>1</sup>, LI Li<sup>2</sup>, YUAN Wen-hui<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;  
2. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The recent progress in supported zeolite A membrane, and its preparation technology at home and abroad is reviewed in this paper, including in-situ hydrothermal synthesis, secondary growth method, microwave-heating and vapor phase transport method. The research status of supported zeolite A membrane prepared on different supports, such as porous ceramic disks, tubes and hollow fibers are mainly discussed, emphatically with the characteristics and advantages of the membrane synthesized on  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic hollow fiber support probed. Finally, the brief comments and prospects for its application and industrialization are given.

**Key words:** supported zeolite A membrane; hollow fiber; support; preparation technology

膜分离技术具有低耗能、不产生污染、易于实现连续分离、易于放大等优点, 在化工、食品、医药、环保、冶金等工业部门得到越来越广泛的应用<sup>[1-2]</sup>, 在美国、日本等工业发达国家, 膜材料生产已形成重要产业<sup>[3-4]</sup>。从表面结构上无机膜一般分为多孔膜和致密膜<sup>[5-6]</sup>两大类。分子筛膜是微孔无机膜中重要的一种, 由于它具有优良的热稳定性、化学稳定性以及较好的机械强度, 分离性能大大优于有机膜, 因而备受人们的关注<sup>[7-12]</sup>。

按照分子筛膜与衬底之间的关系可将分子筛膜分为自支撑膜和复合膜<sup>[5]</sup>, 复合膜是指在多孔支撑体上合成的分子筛膜, 常用的支撑体有纤维素、( $\alpha$ ,  $\gamma$ )- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、石英、不锈钢、玻璃、金红石、蓝宝石、硅片等<sup>[13-22]</sup>。本文介绍了 A 型分子筛支撑膜的不同制备方法以及各自特点, 分析讨论了采用不同材质支撑体制备 A 型分子筛膜的研究进展, 重点介绍了  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中空纤维支撑体在 A 型分子筛膜制备领域的优越地位及其工业化趋势, 并对其应用前景进行了展望。

## 1 制备方法

A 型分子筛支撑膜在制备技术方面基本上包括 5 个方面: ①支撑体的预处理, 包括热处理、化学处理及机械处理; ②合成液的制备, 包括硅源、铝源的选取以及各组分间浓度配比的确定; ③合成方法, 包括载体上原位合成、晶种法、纳米溶胶法、刻蚀法、溶胶浸除法、微波法、仿生合成法; ④载体浸没影响, 合成液倒入反应釜筒体的高度、载体在制膜液中的溶解度、反应釜压力与密封情况等重要的影响因素; ⑤小缺陷的消除, 可通过硅的化学气相沉积或选择碳化消除大的缺陷, 提高分离选择性<sup>[23]</sup>。

在多孔载体上合成理想的 A 型分子筛膜, 即通量大、分离系数高, 需要保证制备出的膜超薄、无裂缝、无缺陷、尽可能消除晶间孔隙, 在满足工业化的前提下还需要合成膜具有一定的机械强度。A 型分子筛支撑膜的合成方法主要有原位水热合成法、二次生长法、微波加热合成法和蒸汽相转移法等。

### 1.1 原位水热合成法

原位水热合成法, 又称为原位晶化法, 是迄今

收稿日期: 2010-06-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20976057)

作者简介: 王德临(1986-), 男, 硕士生; 袁文辉(1969-), 男, 博士, 副教授, 主要从事化工吸附分离和膜催化分离方面的研究, 通讯联系人, 020-87111887, cewhyuan@scut.edu.cn。

为止报道最多的、最常用的分子筛膜合成方法。原位水热合成法<sup>[24]</sup>是将硅源、铝源按照一定的比例配制成合成液,然后倒入反应器中,放入支撑体后在适宜的温度下反应,最后用去离子水清洗膜至中性并干燥。这种合成法所需的合成时间长(48 h);制备过程中合成物质在支撑体表面附近形成局部过饱和<sup>[25]</sup>,在支撑体表面产生晶核,通过不断长大、相互融合、交联而形成分子筛膜;合成液在支撑体表面随机成核,因而制备出的分子筛膜难以连续致密。

### 1.2 二次生长法

二次生长法又称晶种法<sup>[26-27]</sup>,晶种法的基本原理是用物理的方法(如浸涂等)先在载体的表面形成一层分子筛晶种或膜,再把载体置于分子筛合成母液中,在一定的水热合成条件下,晶种层作为生长中心或提供晶核,从合成液中汲取所需要的原料,向各个方向生长填充晶体间的空隙,晶化得到致密的分子筛膜,也就是在传统的原位水热合成前增加了分子筛晶种的预涂布过程。

二次生长法一般分 2 步进行:第 1 步,控制晶种的种类,必须是微米级的胶体分子筛悬浮液。第 2 步,是将种好晶种的支撑体进行水热处理,使晶体生长成为连续的分子筛膜。其成膜过程消除了分子筛晶体生长所需要的晶核形成过程<sup>[28]</sup>,可在更宽的范围内选择合适的水热合成条件,而且有利于分子筛优先在支撑体上生长,从而形成致密的分子筛晶体层,可更好地控制生长取向。

### 1.3 微波加热合成法

20 世纪 90 年代初,随着微波化学的兴起,人们在传统的水热合成基础上开发出一种新的合成方法——微波水热合成方法。在微波辐射的作用下,很多无机/有机反应会大大加快。就分子筛合成而言,微波加热法能得到高纯度、大小均一、不同硅铝比的分子筛晶体<sup>[29]</sup>。此法是表面功能化处理后的载体浸入合成液,在微波辐射下晶化形成沸石膜。由于微波加热是“体加热”方式,所合成的分子筛具有速度快、粒度分布窄、合成液配比区间宽、合成时间短等特点,而且能合成出常规条件下难以合成的高纯度沸石分子筛膜<sup>[30-31]</sup>。

### 1.4 蒸汽相转移法

蒸汽相转移法,又称干合成法,此法先将载体浸入由硅源、铝、无机碱和水形成的溶胶中,一定时间后取出载体低温干燥,再放入溶剂和模板剂的蒸汽相中,于一定温度和自身压力下晶化而形成分子筛膜<sup>[32]</sup>。此法很难保证干凝胶完全晶化成膜,合成的

膜缺陷较大。因而,气相迁移合成法较少用于合成 A 型分子筛膜,蒸汽相法还可与溶胶-凝胶法有机结合合成分子筛膜。

此外还有一些独特的方法,如:通过外加电场的作用促使带电粒子迁移到基膜表面形成薄膜的电泳沉积法,是一种非常有效的薄膜制备方法,广泛用于制备各种电极材料和防腐材料。Boudreau 等<sup>[27]</sup>采用电泳技术在基膜表面引入分子筛晶种合成 A 型分子筛膜,结果表明,电泳法非常有助于在基膜表面沉积一层均匀、连续、有序的晶种,从而提高合成分子筛膜的质量。

## 2 合成支撑体研究进展

A 型分子筛支撑膜作为无机膜的一类,因其相对有机膜具有耐高温、抗化学生物腐蚀和易清洗等优点而成为膜技术领域研究的热点之一,然而由于无机膜质脆、弹性小、易碎,因此必须将它们附在具有一定机械强度的载体(支撑体)上使用。

作为 A 型分子筛膜支撑体材料,需要满足一定的技术性能<sup>[33]</sup>:①必须具有良好的机械强度,以满足膜分离器组装、操作方面的要求;②支撑体有足够高的孔隙率以及与之相匹配的孔径,以有效减少压阻损失;③支撑体的线胀系数应与其承载的膜材料一致,从而保证陶瓷无机膜制备过程中膜与支撑体良好的热匹配性能,防止烧结及使用过程中膜层的龟裂、剥落。因而,从某种程度上说,载体的选择是无机膜研究的基础,其研究和发展情况直接影响无机膜的工业应用和发展前途。

合成 A 型分子筛膜所用支撑体材料主要有陶瓷支撑体( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>)、不锈钢、多孔玻璃、烧结金属、聚四氟乙烯。目前研究最多的为陶瓷载体, $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 由于烧结以后机械强度较高,具有化学稳定性好、耐高温、耐腐蚀等优良物化性能,且资源丰富、价格相对便宜而被用作陶瓷载体的主要制备原料。

目前,国内外有关 A 型分子筛膜的制备方法及其表征的文献很多,从制备合成分子筛膜所采用支撑体这一角度来看,研究者实现了由最开始的片状多孔载体到管式多孔载体,再到微管中空纤维的突破,这不仅提高了 A 型分子筛支撑膜的渗透汽化性能,更大程度上的意义在于通过研制不同的分子筛膜合成支撑体,使得 A 型分子筛支撑膜的工业化成为可能,能够更好地将其应用在相关分离工业过程中,产生较大的经济效益。

现从A型分子筛膜支撑体这一角度出发,将目前国内致力于A型分子筛膜的研究工作做一简要总结和评述。

### 2.1 片状多孔支撑体

A型分子筛膜的早期研究者<sup>[34]</sup>发现,采用自支撑法(即无支撑体)合成的A型分子筛膜,其强度无法达到实际应用要求,因而仅局限于实验室研究。后续研究者们开始致力于寻求合适的合成膜支撑体,发现在片状陶瓷表面能够合成渗透性能良好的A型分子筛膜。

Jafar等<sup>[17]</sup>采用原位水热合成法在片状ZrO<sub>2</sub>大孔支撑体表面合成了NaA型分子筛膜,该膜在70℃条件下分离10%(质量分数)水/异丙醇溶液,其分离因子达4500,通量为0.5 kg/(m<sup>2</sup>·h)。Boudreau等<sup>[27]</sup>用二次生长法在硅片上制得了A型分子筛膜。先制得晶种悬浮液,晶种表面用硅烷修饰使其表面电位为正电位。用普通浸涂法或静电沉积法在支撑体表面涂布晶种,经干燥、焙烧和二次生长即得分子筛膜。此法制得的膜其晶体排列紧密且定向生长。作者认为晶种浓度和支撑体的抽出速度是影响沉积层结构的关键因素,并提出了局部外延生长/再成核的二次生长模型。林海强等<sup>[35]</sup>在自制的片状多孔陶瓷支撑体上,通过多次原位水热晶化合成出NaA型分子筛膜,单组分渗透测试结果显示:随着合成次数的增加,氢气渗透率明显下降,一次合成的氢气渗透率为6.4 μmol/(m<sup>2</sup>·s·Pa),而三次合成的氢气渗透率仅0.16 μmol/(m<sup>2</sup>·s·Pa),此现象表明多次合成可以修补分子筛膜的缺陷,增加膜层的厚度及致密度。

Xu等<sup>[36]</sup>将预涂晶种的α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>片状支撑体放入盛有合成液的聚四氟乙烯容器中,在微波场中合成出晶粒大小均匀、厚度为4 μm的NaA型分子筛膜。气体渗透实验表明,与常规加热合成的NaA型分子筛具有相同的渗透选择性,在25℃、体系压差为0.1 MPa时,O<sub>2</sub>通量达6.74 × 10<sup>-6</sup> mol/(m<sup>2</sup>·s·Pa),且H<sub>2</sub>/n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>的分离系数达11.8,远大于其努森扩散系数5.39。

### 2.2 管状多孔支撑体

随着A型分子筛膜研究的逐步深入,发现于片状支撑体表面合成的A型分子筛膜用于渗透汽化试验中时,由于其渗透面积过小且不易密封固定等缺陷,使其渗透汽化性能受到局限。为了提高渗透装置的效率,研究者逐渐开发探索新型的支撑体,管状多孔支撑体因其具有充分的传质接触面积及较高

的比表面积而成为研究者们青睐的对象。

张雄福等<sup>[37]</sup>在大孔α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷管支撑体上,采用亚微米级晶种涂层法在澄清溶液体系中二次生长成膜,制备了NaA分子筛膜,膜表面晶粒相互交织生长完好,所得膜致密,连续,无裂缺。在α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷管支撑体上一次合成NaA分子筛膜后,H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>和C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>等单组分气体的渗透率均大幅度下降,H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>的分离系数可分别达到4.62和8.43,表现出较好的分子筛分性能。黄爱生等<sup>[38]</sup>采用真空原位水热合成法在管状α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基膜上合成了A型分子筛膜,研究了真空度对合成A型分子筛膜及其渗透汽化性能的影响。结果表明,在分子筛膜合成过程中,粒子的受力平衡对分子筛膜的合成有重要影响。真空的存在可有效抑制A型分子筛晶体的转晶,同时不同真空度抵消了重力的副作用,从而比通常方法更快地形成了连续致密的膜层。Cunill等<sup>[39]</sup>采用半连续抽空涂晶水热合成法在内径为7 mm的α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷管内侧合成了致密A型分子筛膜,在温度为323 K、流量为0.5 kg/(m<sup>2</sup>·h)条件下,用该膜分离90%乙醇/水混合物,其分离系数大于16000。Li等<sup>[40]</sup>利用一种简单而高效的方法——原位老化-微波加热合成法,于α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷管表面成功合成了高质量A型分子筛膜,支撑体表面无需涂晶,研究结果显示该膜具有优越的渗透汽化性能,单组分气体H<sub>2</sub>的渗透通量为1.71 × 10<sup>-7</sup> mol/(m<sup>2</sup>·s·Pa),而H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>其分离系数分别为5.60和9.17,该方法的提出为A型分子筛支撑膜的工业化生产做了很好的铺垫。

### 2.3 中空纤维多孔支撑体

目前无机膜的外形一般是管式或多通道式,其装填密度较低,管式一般为30~250 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>,而多通道式一般为130~400 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>,故分离效率较低<sup>[41]</sup>。2003年,日本三井有限公司子公司Bussan纳米技术研究所在巴西成功开展了利用A型分子筛膜进行生物乙醇脱水渗透汽化中试实验<sup>[42]</sup>,过程采用外径16 mm、内径12 mm的管状载体,显示出较为理想的乙醇/水分离因子和水渗透通量,但由于管式载体膜组件填充密度低导致膜的比表面积较低,且因膜组件体积较大使其分离效率降低。因此,提高A型分子筛膜的再现性以及其水渗透通量成为研究者们亟待解决的问题。

在此研究工作基础上,为了降低膜组件的体积,使混合物体系的分离效果进一步提高,人们开始考虑将原有的管状支撑体微管化。伴随着这种思想的

迸发,陶瓷中空纤维支撑体开始步入被研究行列。由于中空纤维无机膜除具有无机膜本身优点以外,还具有单位体积装填密度大( $>1 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ,远大于管式和多通道式)、设备小型化、结构简单化以及自撑体成膜等特点,因此中空纤维无机膜的研究备受重视<sup>[41]</sup>。

有关中空纤维无机膜的报道首先见于 20 世纪 90 年代初, Lee 等<sup>[43]</sup> 和 Smid 等<sup>[44]</sup> 以氧化铝为原料,分别采用干湿法纺丝和熔融法纺丝制备氧化铝和氮化硅中空纤维膜。在此基础上,很多研究者开始致力于中空纤维无机膜的研究,并取得了一定的进展<sup>[45]</sup>。

目前有关在陶瓷中空纤维支撑体表面合成 A 型分子筛膜的研究报道还不是很多,国内中国科学院大连化学物理研究所和浙江大学等科研机构在这方面有较为深入的研究。Xu 等<sup>[46]</sup> 采用配比为  $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})=2:1:3:200$  的合成液,利用多次水热合成的方法于外径为 400  $\mu\text{m}$ 、内径为 200  $\mu\text{m}$  的中空纤维表面成功合成了厚度约为 5  $\mu\text{m}$  的 A 型分子筛膜。研究结果显示,经过 3 次水热合成后所得膜体现出更好的分离性能,其对单组分气体 He、N<sub>2</sub>、Ar 的渗透通量 [ $10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ] 分别为 1.01、0.276、0.229,而对 He/N<sub>2</sub>、He/Ar 双组分气体的分离系数分别为 3.66、4.41,表现出较好的分离效果。该研究为国内陶瓷中空纤维表面合成 A 型分子筛膜的首例,为国内该领域的进一步发展明确了方向,同时也为该领域奠定了一定的研究基础。

Wang 等<sup>[47]</sup> 通过采取一种新颖的涂晶方式——浸涂-滚擦涂晶法,利用一次水热合成法于  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  中空纤维(外径 1.2 mm,内径 0.6 mm)表面合成了高性能 A 型分子筛膜。他们通过对比采取浸涂晶种法和浸涂-滚擦涂晶法所合成 A 型分子筛膜的渗透分离性能,发现在同一体系中前者乙醇/水分离系数低于 1 000,而后者高于 10 000。研究结果表明,预涂晶种方式对合成初始阶段其晶核的形成以及后期晶体的生长有较大的影响,通过擦拭已浸涂晶种的支撑体表面,可使晶种更均匀地分布于支撑体表面及其孔隙处。此外,他们通过对比分别利用莫来石微管(外径 12 mm,内径 9 mm)与  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  中空纤维(外径 1.2 mm,内径 0.6 mm)为支撑体合成的 A 型分子筛膜的渗透通量,发现在乙醇/水体系中中空纤维表面合成膜的水渗透通量 [ $9.0 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ] 远大于莫来石微管 [ $1.8 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ],同时通过与

Sato 等<sup>[48]</sup> 研究结果进行对比也体现出更好的分离性能。

在上述已有的工作基础上,为了进一步降低生产成本, Ge 等<sup>[49]</sup> 研究开发出一种新型复合支撑体——NaA 分子筛-聚醚砜复合中空纤维支撑体,较之前支撑体不同之处在于其制备过程中通过向中空纤维前驱体中加入含有 NaA 分子筛颗粒的聚醚砜溶液,而使得原本生产成本昂贵的中空纤维支撑体的大批量生产得以实现。在技术成本上,由于新型复合支撑体表面已含有晶种颗粒,故减少了原本复杂的预涂晶种过程,简化了生产过程;与此同时,他们采用原位水热一步合成法于该支撑体表面成功合成了厚度约为 3  $\mu\text{m}$  的 A 型分子筛膜。结果表明,在晶化时间为 3 h 时,膜性能达到最佳,在乙醇/水体系中水的渗透通量高达 9.3  $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,分离因子大于 10 000,较之前的渗透汽化性能更佳。

随着人们对 A 型分子筛膜支撑体研究的深入,其在渗透汽化分离领域也发挥越来越显著的作用,取得了令人兴奋的结果。表 1 总结了近年来采用不同支撑体合成的 A 型分子筛膜在渗透汽化分离应用的一些结果。

表 1 A 型分子筛膜渗透汽化表

支撑体	混合物 (A/B)	A 型 分子 筛质 量分 数/ %	温度/ ℃	分离 因子 $\alpha_{(A/B)}$	渗透 通量/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	参考 文献
铝板	H <sub>2</sub> O/异丙醇	10	70	8500	0.82	[17]
ZrO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/异丙醇	10	70	4500	0.5	[17]
ZrO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/异丙醇	10	70	2000	1.3	[17]
片状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	H <sub>2</sub> O/乙醇	10	70	300	0.19	[50]
片状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	—	—	3.14	—	[31]
	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	—	—	2.82	—	[31]
	H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	—	—	6.10	—	[31]
莫来石管	H <sub>2</sub> O/乙醇	10	70	42000	2.08	[14]
莫来石管	H <sub>2</sub> O/乙醇	10	75	30000	4.53	[42]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管	H <sub>2</sub> O/乙醇	10	105	10000	2.15	[51]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管	H <sub>2</sub> O/乙醇	10	145	10000	5.6	[48]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管	H <sub>2</sub> O/乙醇	10	75	10000	2.2	[15]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管	H <sub>2</sub> O/异丙醇	5	70	10000	1.7	[38]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中空纤维	He/N <sub>2</sub>	—	—	3.66	—	[46]
	He/Ar	—	—	4.41	—	[46]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中空纤维	H <sub>2</sub> O/乙醇	10	75	10000	9.0	[47]
聚合物-沸石 中空纤维	H <sub>2</sub> O/乙醇	10	75	>10000	9.3	[49]

### 3 存在的问题及工业化前景展望

A型分子筛膜的研究迄今为止有十几年了,虽然已经取得了很多有意义的成果并在渗透汽化和分离过程中显示了很强的应用前景,但A型分子筛膜的研究仍有如下问题需进一步研究和解决:

(1)目前合成出的A型分子筛膜面积较小,且其制备重复性较差,这主要取决于基膜载体表面的控制和合成条件的控制。如何在保证质量的情况下合成出大面积的分子筛膜,特别是提高重复性以及膜的热稳定性和化学稳定性等问题是今后研究的重点内容。

(2)对A型分子筛膜缺陷(针孔、裂纹及大于沸石孔径的晶间孔隙)进行修饰。目前制备的支撑A型分子筛膜大多存在一定的缺陷,而现有的修饰方法多少会影响膜的渗透量及选择分离效果。因此,开发新的膜缺陷修饰方法成为改善膜质量的必由之路。

(3)A型分子筛膜的应用范围还太窄。当前最常见有关应用的文献报道大多限于气体渗透和渗透汽化,而有关A型分子筛膜在其他方面的应用报道较少。

尽管A型分子筛膜在其制备和修饰方面还存在一些小问题,但随着人们在该领域研究的进一步深入,尤其是当前研究火热的中空纤维支撑体,它为A型分子筛支撑膜成功实现工业化铺下了坚固的基石。当前中空纤维膜实用化的一大关键因素是膜组件的制备和集成,目前这方面的研究才刚刚起步,还需要进行大量的研究。而膜组件结构形式的选择必须综合考虑多种因素,如装填密度、封接方式、更换方式、制备价格、热稳定性、膜材料能否制成组件所适用的膜等。

比较乐观的是,当前人们已研制出的中空纤维支撑体膜,在装填密度、制备价格和热稳定方面都有较强的保障,与其他膜组件方式相比,中空纤维膜的比表面积大,壁薄,装填密度最大,较有利于工业应用。

2009年,天津工业大学膜工程技术公司的中空纤维产业化示范工程建设已成功进入收尾阶段,生产设备进入安装调试阶段,工程竣工后中空纤维系列产品的产能将达到100万 $\text{m}^2/\text{a}$ 。该工程生产技术达到国际先进水平,生产规模居亚洲第一,是国家级膜产业化基地项目,总投资1.2亿元,拥有10条具有自主知识产权的膜生产线,将很好地带动环保、

新材料、海水淡化、生物医药和电子产业的发展。依此种趋势发展,中空纤维A型分子筛支撑膜的全面产业化也指日可待,届时,无机膜分离领域将会激起新一轮浪潮。

### 参考文献

- [1] 颜正朝,宋军,林晓,等.沸石分子筛膜的合成与应用[J].石油化工,2004,33(9):891-892.
- [2] Dudukovic M P. Trends in catalytic reaction engineering[J]. Catalysis Today,1999,48(1/2/3/4):5.
- [3] Lin Y S. Microporous and dense inorganic membranes: Current status and prospective[J]. Separation and Purification Technology, 2001,25:39-55.
- [4] 周琪,张俐娜.气体分离膜研究进展[J].化学通报,2001(1):18-25.
- [5] 陈晓波. A型分子筛膜的合成[D].大连:中科院大连化物所,2001.
- [6] 陈晓波,杨维慎,林励吾. A型分子筛膜的研究进展[J].化学进展,2001,13(5):392-394.
- [7] Caro J, Noack M. Zeolite membranes recent developments and progress[J]. Micropor Mesopor Mater,2008,115(3):215-233.
- [8] Yuan Wenhui, Lin Y S, Yang Weishen. Molecular Sieving MFI-type zeolite membranes for pervaporation separation of xylene isomers[J]. J Am Chem Soc,2004,126:4776-4777.
- [9] Aoki K, Kusakaba K, Morooka S. Gas permeation properties of A-type zeolite membrane formed on porous substrate by hydrothermal synthesis[J]. J Membr Sci,1998,141:197-205.
- [10] Poshusta J C, Tuan V A, Falconer J L, et al. Synthesis and permeation properties of SAPO-34 tubular membranes[J]. Ind Eng Chem Res,1998,37:3924-3929.
- [11] Dong J, Lin Y S. In-situ synthesis of P-type zeolite membrane on porous  $\alpha$ -alumina supports[J]. Ind Eng Chem Res,1998,37:2404-2409.
- [12] Xu R R, Pan W Q, Tu K G. Zeolite molecular sieves structure and synthesis[M]. Changchun: Jilin University Press,1987:16-19.
- [13] 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.
- [14] Kondo M, Komori M, Kita H. Tubular-type pervaporation module with zeolite NaA membrane[J]. J Membr Sci,1997,133:133-141.
- [15] Kita H, Horii K, Ohtoshi Y. Synthesis of a zeolite NaA membranes for pervaporation of water/organic liquid mixtures[J]. J Mater Sci Lett,1995,14:206-208.
- [16] Okamoto K, Kita H, Horii K. Zeolite NaA membrane: Preparation, single-gas permeation, and pervaporation and vapor permeation of water/organic liquid mixtures[J]. Ind Eng Chem Res,2001,40(1):163-175.
- [17] Jafar J J, Budd P M. Separation of alcohol/water mixtures by pervaporation through zeolite A membranes[J]. Microporous Mater,1997,12:305-311.
- [18] Myatt G J, Peter M B, Price C. Synthesis of a zeolite NaA membrane

- [J]. *J Mater Chem*, 1992, 2(10): 1103 - 1104.
- [19] 陈宜俊, 赵俊红, 李靖如, 等. 4A 分子筛膜的微波法合成及渗透性能的研究[J]. *现代化工*, 2006, 26(S1): 156 - 158.
- [20] Han Y, Ma H, Qiu A L. Preparation of zeolite A membranes by microwave heating [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, 30: 321 - 326.
- [21] Boudreau L C, Kuck J A, Tsapatsis M. Deposition of oriented zeolite A films; In situ and secondary growth [J]. *J Membr Sci*, 1999, 152: 41 - 59.
- [22] 王金渠, 李铮. A 型沸石膜气体脱湿的研究[J]. *膜科学与技术*, 1998, 18(2): 54 - 58.
- [23] 刘昶, 王金渠, 刘春艳, 等. ZSM-5 分子筛膜合成和成膜条件 [J]. *科学技术与工程*, 2003, 3(6): 602 - 603.
- [24] Masuda T, Hara H, Kouno M, *et al.* Preparation of an A-type zeolite film on the surface of an alumina ceramic filter [J]. *Microporous Mater*, 1995, 3: 565 - 567.
- [25] 蒋海洋, 张宝泉, 林跃生, 等. 沸石分子筛膜的合成 [J]. *科学通报*, 2004, 49(21): 3133 - 3140.
- [26] Tsapatsis M, Lovallo M C, Okubo T. Preparation of an asymmetric zeolite L film [J]. *Chem Mater*, 1996, 8: 1579 - 1583.
- [27] Boudreau L C, Kuck J A, Tsapatsis M. Deposition of oriented zeolite A films; In situ and secondary growth [J]. *J Membr Sci*, 1999, 152: 41 - 59.
- [28] Jafar J J, Budd P M, Hughes R. Enhancement of esterification reaction yield using zeolite A vapor permeation membrane [J]. *J Membr Sci*, 2002, 199: 117 - 123.
- [29] Arafat A, Jansen J C, Ebaid A R, *et al.* Microwave preparation of zeolite Y and ZSM-5 [J]. *Zeolites*, 1993, 13: 162 - 165.
- [30] Li Yanshuo, Liu Jie, Yang Weishen, *et al.* Characterization of the formation of NaA zeolite membrane under microwave radiation [J]. *J Mater Sci*, 2004, 39: 671 - 673.
- [31] Chen Xiaobo, Yang Weishen, Liu Jie, *et al.* Synthesis of zeolite NaA membranes with high permeance under microwave radiation on mesoporous-layer-modified macroporous substrates for gas separation [J]. *J Membr Sci*, 2005, 255(1/2): 201 - 211.
- [32] 李邦民, 王金渠, 丁长胜. 沸石分子筛膜研究新进展 [J]. *膜科学与技术*, 2003, 23(6): 59 - 64.
- [33] Bhav R R. *Inorganic membranes synthesis, characteristics and applications* [M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991.
- [34] Sano T, Kiyozumi Y, Mizukami F, *et al.* Steaming of ZSM-5 zeolite film [J]. *Zeolites*, 1992, 12(2): 131 - 134.
- [35] 林海强, 晁自胜, 陈国周, 等. NaA 型分子筛膜的合成及分离性能的研究 [J]. *催化学报*, 2000, 21(5): 471 - 474.
- [36] Xu Xiaochun, Yang Weishen, Liu Jie, *et al.* Synthesis of a High-permeance NaA zeolite membrane by microwave heating [J]. *Adv Mater*, 2000, 12(3): 195 - 197.
- [37] 张雄福, 刘海鸥, 王金渠, 等. 用亚微米级晶种涂层法合成 NaA 沸石膜及其结构表征 [J]. *催化学报*, 2004, 25(7): 586 - 590.
- [38] 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.
- [39] Cunill F, Pera-Titus M, Mallada R, *et al.* Preparation of inner-side tubular zeolite NaA membranes in a semi-continuous synthesis system [J]. *J Membr Sci*, 2006, 278(1/2): 401 - 409.
- [40] Li Yanshuo, Chen Hongliang, Liu Jie, *et al.* Microwave synthesis of LTA zeolite membranes without seeding [J]. *J Membr Sci*, 2006, 277(1/2): 230 - 239.
- [41] Bhav R R. *Inorganic membranes: Synthesis, characterization and applications* [M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991: 90.
- [42] 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: 251 - 260.
- [43] Lee K H, Kim Y M. Microporous sol-gel modified membranes for hydrogen separation [J]. *Key Eng Mater*, 1991, 61/62: 77.
- [44] Smid J, Avci C G, Günay V, *et al.* Preparation and characterization of microporous ceramic hollow fibre membranes [J]. *J Membr Sci*, 1996, 112(1): 85 - 90.
- [45] Tudyka S. *Inorganic hollow fiber membranes: Properties, needs and challenges* [C] // Abstracts of the Seventh International Conference on Inorganic Membranes, Dalian, China, 2002: 80.
- [46] Xu Xiaochun, Yang Weishen, Liu Jie, *et al.* Synthesis of NaA zeolite membrane on a ceramic hollow fiber [J]. *J Mater Sci*, 2004, 229(1/2): 81 - 85.
- [47] Wang Zhengbao, Ge Qinqin, Shao Jia, *et al.* High performance zeolite LTA pervaporation membranes on ceramic hollow fibers by dip-coating-wiping seed deposition [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(20): 6910 - 6911.
- [48] Sato K, Nakane T. A high reproducible fabrication method for industrial production of high flux NaA zeolite membrane [J]. *J Membr Sci*, 2007, 301(1/2): 151 - 161.
- [49] Ge Qinqin, Wang Zhengbao, Yan Yushan, High-performance zeolite NaA membranes on polymer-zeolite composite [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(47): 17056 - 17057.
- [50] 柯学斌, 曾昌凤, 张利雄, 等. 二次生长法制备 NaA 型沸石膜及其在渗透汽化中的应用 [J]. *南京工业大学学报*, 2004, 26(2): 48 - 53.
- [51] Okamoto K, Kita H, Horii K, *et al.* Zeolite NaA membrane preparation, single gas permeation and pervaporation and vapor permeation of water/organic liquid mixtures [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40: 163 - 175. ■

## 欢迎登陆中国精馏网

中国精馏网 ([www.distillation.net.cn](http://www.distillation.net.cn)) 是由中国化工信息中心主办, 服务于国内精馏行业的门户网站。专业报道与精馏单元操作相关的技术、设备、工程实例、国内外最新进展、精馏相关专利信息等内容; 设置资讯中心、工程实例、文章荟萃、技术创新、专利信息、论坛、专家访谈、企业推荐、会员单位、专家库、企业库、《精馏》电子版等专栏。欢迎精馏行业从事生产、科研、贸易的单位及个人注册本站, 2010 年 10 月前注册成功的会员将在 2010 年免费浏览全部网站内容! 联系方式: 010-64444095; [distillation@cheminfo.gov.cn](mailto:distillation@cheminfo.gov.cn)。