

# Silicalite-2 分子筛膜的制备及其渗透汽化性能研究

吴琦刚, 韶 晖, 钟 璟\*, 张 琪, 徐 荣

(常州大学 石油化工学院, 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 江苏 常州 213164)

**摘要:**利用二次晶种法在多孔  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  支撑体表面制备了全硅 Silicalite-2 分子筛膜。通过 XRD 和 SEM 等分析方法对分子筛膜进行表征,并考察了晶化时间、晶化温度以及水含量对分子筛成膜的影响。结果表明,在  $n(\text{TBAOH}):n(\text{TEOS}):n(\text{H}_2\text{O})=1:3:100$ ,晶化时间为 48 h,晶化温度为  $130^\circ\text{C}$  下所制备的膜完整致密。将制备的分子筛膜用于渗透汽化分离有机物/水溶液,实验显示其具有有机物优先选择透过性。随着进料质量分数的降低和料液温度的升高,渗透通量和分离因子均增大。 $70^\circ\text{C}$  分离 5% 的乙醇/水溶液、乙酸/水溶液和 DMF(二甲基甲酰胺)/水溶液时,渗透通量分别为  $1.12$ 、 $1.14$   $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$  和  $0.87$   $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,分离因子分别为  $5.1$ 、 $1.6$  和  $2.4$ 。

**关键词:**Silicalite-2 分子筛膜;二次晶种法;有机物/水混合物;渗透汽化

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)07-0046-04

## Synthesis and pervaporation performance of silicalite-2 zeolite membrane

WU Qi-gang, SHAO Hui, ZHONG Jing\*, ZHANG Qi, XU Rong

(Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Silicalite-2 zeolite membranes are prepared on the porous  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  discs by a secondary growth method. XRD and SEM are employed to characterize the as-synthesized membranes. The effects of crystallization time, crystallization temperature and content of  $\text{H}_2\text{O}$  on the formation of zeolite membranes are discussed. The compact silicalite-2 membranes are integrated under the following conditions:  $1:3:100$  molar ratio of  $n(\text{TBAOH}):n(\text{TEOS}):n(\text{H}_2\text{O})$ ,  $130^\circ\text{C}$  of crystallization temperature and 48 hours of crystallization time. The performances of silicalite-2 zeolite membranes are evaluated by pervaporation separation of organic/water mixtures. The results show that zeolite membranes are organic permselective. The permeation flux and separation factors both increase as feed concentration decreases or operating temperature increases. At  $70^\circ\text{C}$ , the permeation flux of the membrane for ethanol/water, acetic acid/water and DMF(dimethyl formamide)/water are  $1.12$   $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,  $1.14$   $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$  and  $0.87$   $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ , with the separation factors of  $5.1$ ,  $1.6$  and  $2.4$ , respectively, at a feed concentration of 5%.

**Key words:** silicalite-2 zeolite membranes; secondary growth method; organic/water mixtures; pervaporation

渗透汽化技术作为一种膜分离技术具有高效、节能和工艺简单等显著特点,在工业上有广阔的应用前景<sup>[1-2]</sup>。相比于工业上成熟的水优先透过渗透汽化膜,有机物优先透过渗透汽化膜仍处于实验室研究阶段<sup>[3]</sup>,但其在水中低浓度有机物的回收或去除、生物发酵中有机醇及热敏感有机物的富集以及在用蒸馏等方法难以分开的有机物分离等方面有着潜在的应用价值<sup>[4]</sup>。

分子筛膜作为无机膜的一种,具有良好的热稳定性、化学稳定性和分离选择性。当前研究较广的高硅铝比 MFI 型分子筛膜具有较强的疏水性,在低浓度有机物/水混合溶液分离方面取得了较大的进步<sup>[5]</sup>。作为同属 Pentasil 家族的一员, MEL 型分子筛与 MFI 型分子筛骨架结构相似,在渗透汽化分离方面同样具有良好的应用前景<sup>[6-7]</sup>。Dong 等<sup>[8]</sup>制

备了全硅 MEL 纳米分子筛,考察了晶化条件对 Silicalite-2 分子筛粉末粒径的影响,但未报道晶化条件对分子筛膜形貌和性能的影响。Li 等<sup>[6]</sup>在多孔氧化铝膜管上制备了 ZSM-11 分子筛膜和掺杂硼元素的 B-ZSM-11 分子筛膜,并研究了不同醇/水体系下分子筛膜的渗透汽化分离性能,实验显示,2 种 MEL 型分子筛膜对醇类都具有良好的选择透过性。Kosinov 等<sup>[7]</sup>以  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中空纤维膜为支撑体,制备了低缺陷的高硅铝比 MEL 型分子筛膜,在分离乙醇/水溶液的过程中, MEL 型分子筛膜表现出了比同条件下 MFI 型分子筛膜更高的渗透通量。

笔者采用二次晶种法在多孔  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  支撑体表面制备了全硅 MEL 型 Silicalite-2 分子筛膜,考察了合成条件对分子筛成膜的影响,并对其在醇/水、酸/水和酰胺/水等不同体系中的渗透汽化分离性能

收稿日期:2015-01-31

基金项目:国家自然科学基金(21276029);江苏省自然科学基金(BK20131142)

作者简介:吴琦刚(1990-),男,硕士生,494719275@qq.com;钟璟(1972-),女,博士,教授,主要从事膜分离和分子模拟等研究,通讯联系人,

zjwyw@cczu.edu.cn。

进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与材料

正硅酸乙酯 (TEOS, 97.07%), 上海凌峰化学试剂有限公司生产; 四丁基氢氧化铵 (TBAOH, 50%), 金坛西南化工研究所生产; 无水乙醇 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , AR),  $N,N$ -二甲基甲酰胺 (DMF, AR), 国药集团化学试剂有限公司生产; 乙酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , AR), 上海申博化工有限公司生产;  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  片式支撑体 (直径: 31 cm, 孔隙率: 30%), 南京工业大生产。

### 1.2 Silicalite-2 分子筛膜的制备

#### 1.2.1 分子筛晶种的制备

按  $n(\text{TBAOH}):n(\text{TEOS}):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:3:100$  配制分子筛合成液。搅拌 5 h 充分溶解后<sup>[7]</sup>, 将合成液倒入内衬有聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 置于烘箱内于  $130^\circ\text{C}$  晶化反应 72 h。晶化完毕后将产物离心分离并用去离子水清洗至中性, 于  $80^\circ\text{C}$  干燥 12 h, 并在  $550^\circ\text{C}$  下煅烧 8 h 去除模板剂, 备用。

#### 1.2.2 分子筛膜的制备

将上述制备所得分子筛粉末溶于无水乙醇中, 配制成质量分数为 0.5% 的晶种液, 超声分散均匀。将  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜片通过浸渍法预涂晶种 2 次。按照  $n(\text{TBAOH}):n(\text{TEOS}):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:3:x$  ( $x = 60 \sim 140$ ) 配制分子筛膜合成液, 室温下搅拌 5 h。将合成液和预涂过晶种的支撑体放入反应釜中, 置于烘箱内  $110 \sim 150^\circ\text{C}$  下晶化 24 ~ 72 h。反应完毕后将釜自然冷却, 用去离子水将膜片清洗干净, 于  $80^\circ\text{C}$  下干燥 12 h, 并在  $550^\circ\text{C}$  下煅烧 8 h 去除模板剂。

### 1.3 分子筛膜的表征

利用日本 Rigaku 公司生产的 D/Max-2500 PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 表征膜表面的晶相结构, 测试电压为 40 kV, 电流为 100 mA,  $\text{CuK}\alpha$  射线扫描范围  $2\theta$  为  $5 \sim 50^\circ$ , 步长为  $0.02^\circ$ ; 利用德国-卡尔蔡司公司生产的 SUPRA55 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察分子筛膜的微观形貌和膜厚度。

膜的渗透性能由渗透通量 ( $J$ ) 和分离因子 ( $\alpha$ ) 2 个参数评价:

$$J = M/(At) \quad (1)$$

$$\alpha = (Y_i/Y_j)/(X_i/X_j) \quad (2)$$

式中,  $J$  为渗透通量,  $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $M$  为透过膜的渗透量,  $\text{kg}$ ;  $A$  为有效膜面积,  $\text{m}^2$ ;  $t$  为操作时间,  $\text{h}$ ;  $Y_i$ 、 $Y_j$  分别为渗透液中有有机物和水的浓度;  $X_i$ 、 $X_j$  分别为原料液中有有机物和水的浓度。

其测试由实验室自制的渗透汽化装置完成<sup>[9]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶化时间对成膜的影响

晶化时间是影响分子筛膜生长的关键因素。按  $n(\text{TBAOH}):n(\text{TEOS}):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:3:100$  制备了不同晶化时间的 Silicalite-2 分子筛膜 (晶化温度为  $130^\circ\text{C}$ ), 膜片的 XRD 谱图如图 1 所示。

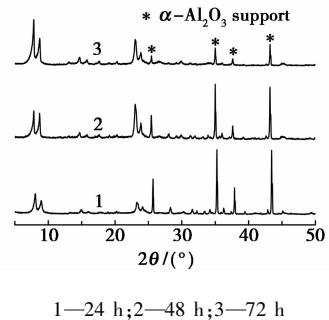


图 1 不同晶化时间合成 Silicalite-2 分子筛膜的 XRD 谱图

从图 1 中可以看出, 不同晶化时间下膜片表面均形成了 Silicalite-2 分子筛晶体, 在  $2\theta$  为  $7.9^\circ$ 、 $8.8^\circ$ 、 $23.1^\circ$ 、 $23.9^\circ$  和  $45.2^\circ$  处出现了 MEL 型分子筛的特征峰<sup>[10]</sup>。晶化时间为 24 h 时, 分子筛的特征峰远弱于支撑体, 说明晶体发育不完全, 支撑体表面没有连续成型的分子筛膜。随着晶化时间的延长, 特征峰明显增强, 分子筛晶体的结晶度增大, 并且未出现其他的杂峰。笔者选择 48 h 的晶化时间, 不仅有利于完整的高结晶度分子筛膜的制备, 而且能够缩短分子筛膜的合成周期, 从而方便膜的重复制备。

### 2.2 晶化温度对成膜的影响

在晶化时间为 48 h 下, 不同晶化温度合成的 Silicalite-2 分子筛膜的 XRD 谱图如图 2 所示。

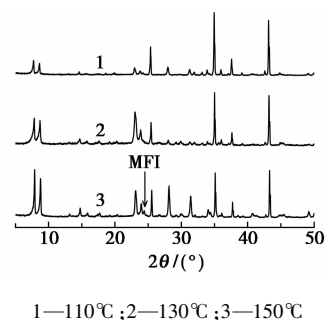


图 2 不同晶化温度合成 Silicalite-2 分子筛膜的 XRD 谱图

从图 2 中可以看出, 晶化温度为  $110^\circ\text{C}$  时, 膜片表面的分子筛特征峰较弱, 低温下分子筛晶体处于

未完全发育状态,结晶度较低,支撑体表面没有成型的分子筛膜层。当晶化温度升高到  $130^{\circ}\text{C}$ ,支撑体表面形成不含杂峰分子筛且其特征峰强度较大,说明制备出了纯相致密的 MEL 型分子筛膜。晶化温度继续升高到  $150^{\circ}\text{C}$  时,  $2\theta$  为  $24.4^{\circ}$  处出现了较弱的衍射峰,说明在晶体成核生长过程中产生了 MFI 型的分子筛杂晶,支撑体表面不再是纯相的 MEL 型分子筛膜。

### 2.3 合成液中水摩尔比对成膜的影响

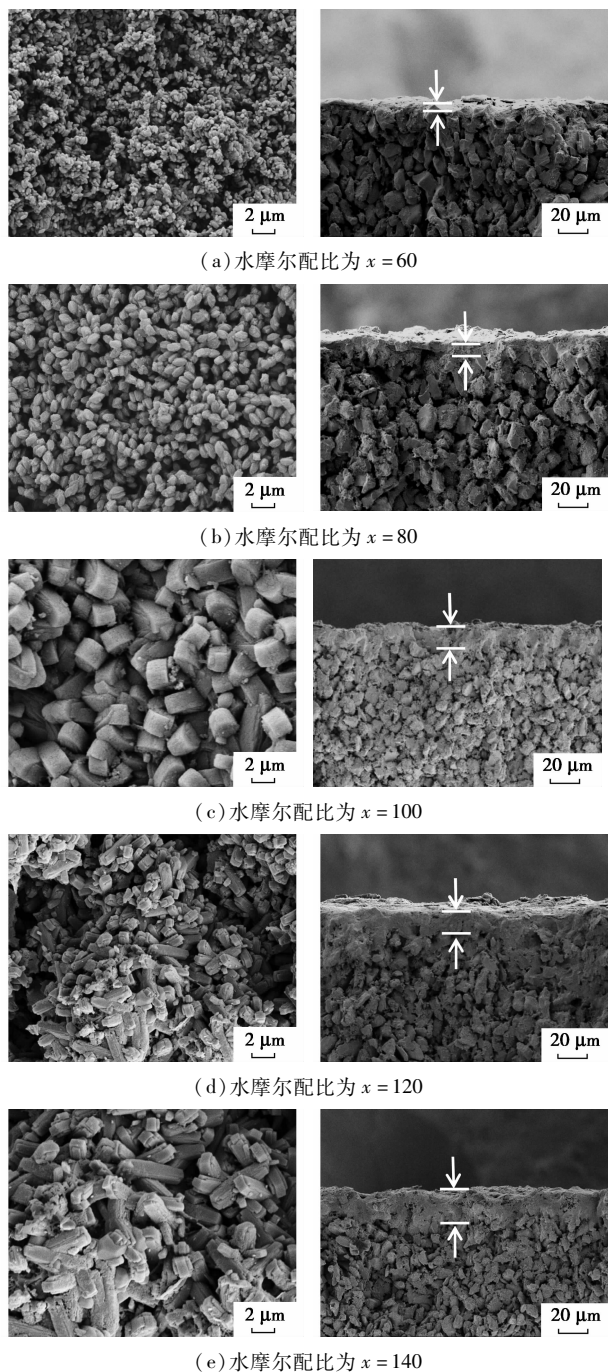


图 3 不同水摩尔配比合成 Silicalite-2 分子筛膜表面和截面的 SEM 图

考察了合成液中水的摩尔比对分子筛膜的形貌和晶粒尺寸的影响。按  $n(\text{TBAOH}):n(\text{TEOS}):n(\text{H}_2\text{O})=1:3:x$  ( $x=60,80,100,120,140$ ) 制备的不同水摩尔配比的 Silicalite-2 分子筛膜的 SEM 图(晶化温度  $130^{\circ}\text{C}$ ,晶化时间 48 h)如图 3 所示。由图 3 中可以看出,当合成液中水摩尔配比  $x=60$  时,晶体粒经较小(约  $200\text{ nm}$ ),呈现球形或椭圆形,并且排布分散,空隙较多,从截面无法看出与支撑体分界明显的分子筛膜层。随着水摩尔配比的增加,合成晶粒变大,膜厚度增加。当水摩尔配比为 100 时,晶体呈椭圆形,粒径尺寸约为  $2\text{ }\mu\text{m}\times 4\text{ }\mu\text{m}$ ,支撑体表面形成了晶体相互交织生长的分子筛膜层,膜的厚度约为  $20\text{ }\mu\text{m}$ 。而当水摩尔配比超过 120 时,膜厚度继续增大,晶体呈棒状,相互之间形成明显的间隙,支撑体表面晶体覆盖不完全,并且出现较多的裂纹。适度的水摩尔配比有利于制备出致密而低缺陷的 MEL 型分子筛膜,这与 Yan 等<sup>[11]</sup>研究的水摩尔比对 MFI 型分子筛成膜影响的结果相类似。

### 2.4 分子筛膜的渗透汽化性能表征

#### 2.4.1 进料质量分数对分离性能的影响

将合成的 Silicalite-2 分子筛膜 [ $n(\text{TBAOH}):n(\text{TEOS}):n(\text{H}_2\text{O})=1:3:100$ ,晶化温度为  $130^{\circ}\text{C}$ ,晶化时间为 48 h] 运用于渗透汽化分离有机物/水混合溶液,料液温度为  $70^{\circ}\text{C}$ ,考察进料质量分数对分子筛膜分离有机物/水溶液渗透汽化性能的影响,结果如图 4 所示。

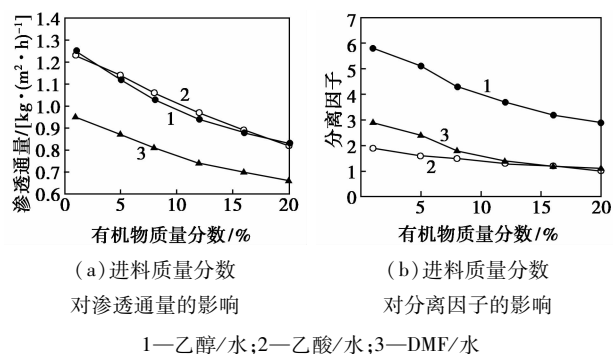


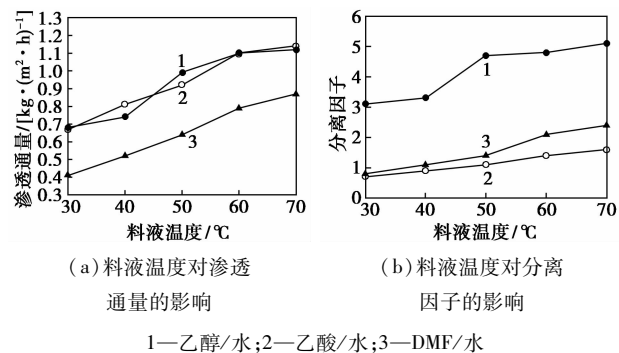
图 4 进料质量分数对分子筛膜分离有机物/水溶液渗透汽化性能的影响

从图 4 中可知,随着进料质量分数的增加,分子筛膜的渗透通量和分离因子均呈减小的趋势,这与 Sun 等<sup>[12]</sup>使用 Sn-ZSM-5 分子筛膜渗透汽化分离乙酸/水溶液得到的结果一致。由于全硅型分子筛膜具有较强的疏水性,3 种有机物分子能够优先吸附于膜表面,阻碍了水分子从溶液至膜表面的迁移,同时也降低了水分子在分子筛孔道内的扩散速率。

随着进料质量分数的增加, Silicalite-2 分子筛膜对有机物的吸附量有所增加, 但是所导致的有机物渗透量的增加程度则小于进料质量分数的增加程度, 所以分离因子出现下降。另外, 进料质量分数的增加使分子间作用力增大, 阻碍了更多水分子的通过, 使膜的渗透通量也有所降低。

#### 2.4.2 料液温度对分离性能的影响

料液温度对分子筛膜分离有机物/水溶液渗透汽化性能的影响如图5所示。



(a) 料液温度对渗透通量的影响

(b) 料液温度对分离因子的影响

1—乙醇/水; 2—乙酸/水; 3—DMF/水

图5 料液温度对分子筛膜分离有机物/水溶液渗透汽化性能的影响

由图5可以看出, 随着温度的升高, 渗透通量和分离因子均呈现增大的趋势。在分子筛膜的渗透汽化过程中, 优先吸附和扩散速率是影响分离效果的2个主要因素<sup>[6]</sup>。温度的升高, 一方面使分子运动加剧, 增加了两组分子的扩散速率; 另一方面提高了膜片进料侧的饱和蒸汽压, 进而提高了传质推动力, 促使渗透通量的增大。分子在分子筛膜上的吸附能力会随温度的升高而降低。在 Silicalite-2 分子筛膜的渗透汽化分离中, 虽然分子吸附量随温度升高而减少, 但孔道内的分子扩散在分离过程中占主要的控制步骤, 所以分离因子随料液温度的升高而呈现增大的趋势。

当进料温度为70°C, 分离5%乙醇/水、乙酸/水和DMF/水溶液时, 渗透通量分别为1.12、1.14 kg/(m²·h)和0.87 kg/(m²·h), 而分离因子分别为5.1、1.6和2.4。由于乙醇、乙酸和DMF分子动力学直径的不同(分别为0.43、0.44 nm和0.55 nm), 分子较大的DMF在孔道内所受阻力更大, 导致扩散速率较小, 因而DMF/水体系表现出更低的渗透通量。官能团的差异使不同有机物分子的极性相差较大, 3种有机物中乙酸和DMF分子的极性较强, 分子间更容易缔合形成较大的分子团, 阻碍了有机物分子的传输, 所以相比于乙醇/水体系, 乙酸/水和DMF/水体系的分离因子更低。

### 3 结论

利用二次晶种法在多孔 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>支撑体表面成功合成了 Silicalite-2 分子筛膜, 并将其用于分离有机物/水体系, 结论如下:

(1) 通过XRD和SEM等方法对分子筛膜进行表征的结果显示, 在晶化温度为130°C, 晶化时间为48 h的条件下, 制备的 Silicalite-2 分子筛膜致密且缺陷较低, 具有良好的疏水性。

(2) 渗透汽化分离乙醇/水、乙酸/水和DMF/水溶液, 渗透通量和分离因子均随着进料质量分数的增加而减小, 随着料液温度的升高而增大。

(3) 在70°C下分离5%乙醇/水、乙酸/水和DMF/水溶液, 渗透通量分别为1.12、1.14 kg/(m²·h)和0.87 kg/(m²·h); 分离因子分别为5.1、1.6和2.4。

### 参考文献

- [1] 李继定, 杨正, 金夏阳, 等. 渗透汽化膜技术及其应用[J]. 中国工程科学, 2014, 16(12): 46-51.
- [2] Takht Ravanchi M, Kaghazchi T, Kargari A. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: A review[J]. Desalination, 2009, 235(1): 199-244.
- [3] 金付强, 王建梅, 王波, 等. 有机物优先透过渗透汽化膜的改性方法研究进展[J]. 应用化工, 2010, 39(12): 1924-1926.
- [4] 张晓颖, 邓新华, 孙元. 有机液优先透过渗透汽化膜的应用发展[J]. 材料导报, 2007, 21(10): 51-54.
- [5] Peng Y, Lu H, Wang Z, et al. Microstructural optimization of MFI-type zeolite membranes for ethanol-water separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(38): 16093-16100.
- [6] Li S, Tuan V A, Noble R D, et al. ZSM-11 membranes: Characterization and pervaporation performance[J]. AIChE Journal, 2002, 48(2): 269-278.
- [7] Kosinov N, Hensen E J M. Synthesis and separation properties of an  $\alpha$ -alumina-supported high-silica MEL membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 447: 12-18.
- [8] Dong J P, Zou J, Long Y C. Synthesis and characterization of colloidal TBA-silicalite-2[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 57(1): 9-19.
- [9] Xu R, Liu G, Dong X. Pervaporation separation of *n*-octane/thiophene mixtures using polydimethylsiloxane/ceramic composite membranes[J]. Desalination, 2010, 258(1): 106-111.
- [10] Yu Q, Cui C, Zhang Q, et al. Hierarchical ZSM-11 with intergrowth structures: Synthesis, characterization and catalytic properties[J]. Journal of Energy Chemistry, 2013, 22(5): 761-768.
- [11] Yan Y, Davis M E, Galvalas G R. Preparation of zeolite ZSM-5 membranes by in-situ crystallization on porous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, 34(5): 1652-1661.
- [12] Sun W, Wang X, Yang J, et al. Pervaporation separation of acetic acid-water mixtures through Sn-substituted ZSM-5 zeolite membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 335(1): 83-88. ■