

高性能silicalite-1 分子筛膜的合成 及其渗透汽化性能*

陈红亮 李砚硕 刘 杰 杨维慎**

(中国科学院大连化学物理研究所 催化基础国家重点实验室, 大连 116023)

摘要 采用两步原位水热合成法在新型多孔二氧化硅陶瓷管上成功合成出高性能的silicalite-1 分子筛膜, 60°C时乙醇/水的分离系数达到了 84, 透量达到了 0.56 kg/(m²·h). 利用扫描电子显微镜(SEM)对其进行了表征; 研究了不同合成条件对silicalite-1 分子筛膜乙醇/水分离性能的影响. 实验结果表明, 在相同的合成条件下, 利用甘油-水的混合溶液填充陶瓷管载体后, 可以提高膜的平均透量约 26%. 多次活化结果表明, 二氧化硅载体上合成的分子筛膜以活化速率 4°C/min升温到 400°C并活化 5 h, 仍然保持原来的分离选择性. 由此说明, 二氧化硅载体更适合高性能silicalite-1 分子筛膜的制备.

关键词 二氧化硅载体 silicalite-1 分子筛膜 混合溶液填充 渗透汽化

近年来, 由于分子筛膜在一系列工业过程中具有潜在的重要应用价值, 众多科研人员对分子筛膜制备这一领域给予了足够的重视, 并相继报道了在不同载体上制备出各种分子筛膜^[1-6]. 与此同时, 有关分子筛膜制备和表征方面所取得的一些重要进展也有相关文献进行了总结和归纳^[7-10]. 在众多的分子筛膜制备中, MFI(包括silicalite-1 和ZSM-5)型分子筛膜一直是研究的重点, 主要是因为该类型分子筛膜适合于分离一些重要的化工产品, 如将对-二甲苯从它的同分异构体中分离出来^[11,12]. 对于silicalite-1 分

子筛膜来说, 由于其具有比ZSM-5 分子筛膜更强的疏水、亲有机物的特性, 另一个重要的应用领域是从含有低浓度有机物的水溶液中回收有机物^[2-6], 例如, 从乙醇发酵液中分离产物乙醇^[2]. 在利用silicalite-1 分子筛膜分离醇/水混合物时, 由于只有醇和少量水通过分子筛膜, 其能耗要低于传统的分离方式(如真空蒸馏、溶剂萃取及CO₂气体夹带等), 这有利于解决当前所面临的乙醇发酵液中产物乙醇的回收问题.

为了制备高性能的 silicalite-1 分子筛膜, 载体的影响至关重要. 氧化铝载体在水热合成过程中会部

收稿日期: 2005-10-17; 接受日期: 2006-04-21

* 国家“863”计划(批准号: 2003AA328010)和国家“973”计划(批准号: G2003CB615802)资助项目

** E-mail: yangws@dicp.ac.cn

分溶解, 并由此导致了 silicalite-1 分子筛膜疏水性的降低. 因此, 氧化铝载体不适合 silicalite-1 分子筛膜的制备. Geus 等人^[13]指出, 将陶瓷或金属载体用多孔二氧化硅过渡层进行修饰可以提高所合成分子筛膜的分离性能, 并建议采用过渡层修饰的方法来减少载体的影响. 2003 年, Lai 等人^[14]在实验中发现, 氧化铝载体表面二氧化硅过渡层的存在消除了活化过程中由于热应力而产生的裂纹, 并制备出高性能的分子筛膜. 为了消除氧化铝载体所产生的不利影响, 本文利用自制的二氧化硅陶瓷管替代氧化铝载体, 成功制备出具有较高分离性能的 silicalite-1 分子筛膜, 并详细探讨了不同二次合成条件以及载体利用混合溶液填充与否对合成 silicalite-1 分子筛膜所产生的影响.

1 实验

1.1 分子筛膜的合成

多孔二氧化硅陶瓷管载体用注浆法制备. 膜管的外径为 11 mm, 内径为 7 mm, 长度约为 90 mm, 载体孔径为 0.3 μm , 孔隙率为 45%.

制备分子筛膜的合成液由四丙基溴化铵 (TPABr)、NaOH、硅溶胶和蒸馏水混合制得. 合成液的摩尔比为: TPABr:0.25 Na₂O:10 SiO₂:800 H₂O. 分子筛膜利用两步原位水热合成法制备, 每次合成前陶瓷管用甘油-水的混合溶液进行填充来减少合成液对载体的浸入, 与之对照的陶瓷管没有进行填充. 陶瓷管载体用聚四氟乙烯支架密封、固定后, 放入内衬聚四氟乙烯的高压反应釜中, 然后加入合成液. 每次晶化前将反应釜放入 60℃ 的烘箱中老化 12 h (部分陶瓷管在第二次晶化前没有进行老化), 然后升高到 180℃, 晶化一定时间后取出, 冷却至室温, 蒸馏水洗后 80℃ 烘干, 最后于 500℃ 活化 12 h 除去分子筛

孔道内的模板剂.

1.2 分子筛膜的表征

利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察载体表面分子筛膜的生长情况及膜的厚度等. 扫描电子显微镜照片在 JEM-1200 扫描电子显微镜上拍摄, 样品表面喷涂金膜.

1.3 分子筛膜的渗透汽化性能评价

活化后的分子筛膜密封在膜组件中, 利用渗透汽化装置测试乙醇/水的分离性能. 原料液和渗透液中乙醇和水的浓度通过 HP-5890A 气相色谱来测定. 膜的透量通过称量收集的渗透产物来计算; 膜的分离系数定义为 $\alpha_{A/W} = (Y_A/Y_W)/(X_A/X_W)$, 其中 Y_A , Y_W , X_A 和 X_W 分别代表乙醇 (A) 和水 (W) 在渗透液和原料液中的浓度.

1.4 分子筛膜的热稳定性评价

选取除去模板剂的 silicalite-1 分子筛膜 (S-1), 以 0.2~5℃/min 的升温速率升温到 400℃ 并活化 5 h, 利用渗透汽化装置考察该膜的乙醇/水分离能力, 并由此评价该膜的热稳定性.

2 结果与讨论

2.1 混合填充溶液对膜分离性能的影响

图 1 所示为二氧化硅载体上合成 silicalite-1 分子筛膜的 SEM 照片. 从扫描电子显微镜照片可以看出, 二者表面的分子筛晶体紧密连生, 均形成了完整的分子筛膜, 这可以通过表 1 中的渗透汽化数据得到证实. 比较图 1(a) 和 (c) 可以看出, 利用混合溶液填充后, 膜表面分子筛晶体的粒径明显变小, 这可能是陶瓷管内部渗出的甘油所致, 渗出的甘油部分起到了模板剂的作用, 增加了载体表面成核中心的数目; 从侧面照片可以看出, 二者的厚度大体相同, 约为 40 μm .

表 1 混合填充溶液对 silicalite-1 分子筛膜分离性能的影响

膜	老化温度/℃	老化时间/h	合成时间/h	合成温度/℃	填充与否	透量/kg·m ⁻² ·h ⁻¹	分离系数
S-1 ^{a)}	60+60	12+12	22+10	180	是	0.56	84
S-2 ^{a)}	60+60	12+12	22+10	180	是	0.52	65
S-3 ^{a)}	60+60	12+12	22+10	180	否	0.37	84
S-4 ^{a)}	60+60	12+12	22+10	180	否	0.48	70
文献[3] ^{b)}	无	无	24+48	185	否	0.16	31
文献[4] ^{c)}	无	无	24-144	170	否	0.40	47

a) 原料液乙醇浓度: 3% (质量浓度), 原料温度: 60℃; b) 原料液乙醇浓度: 5% (质量浓度); c) 原料液乙醇浓度: 5% (体积浓度)

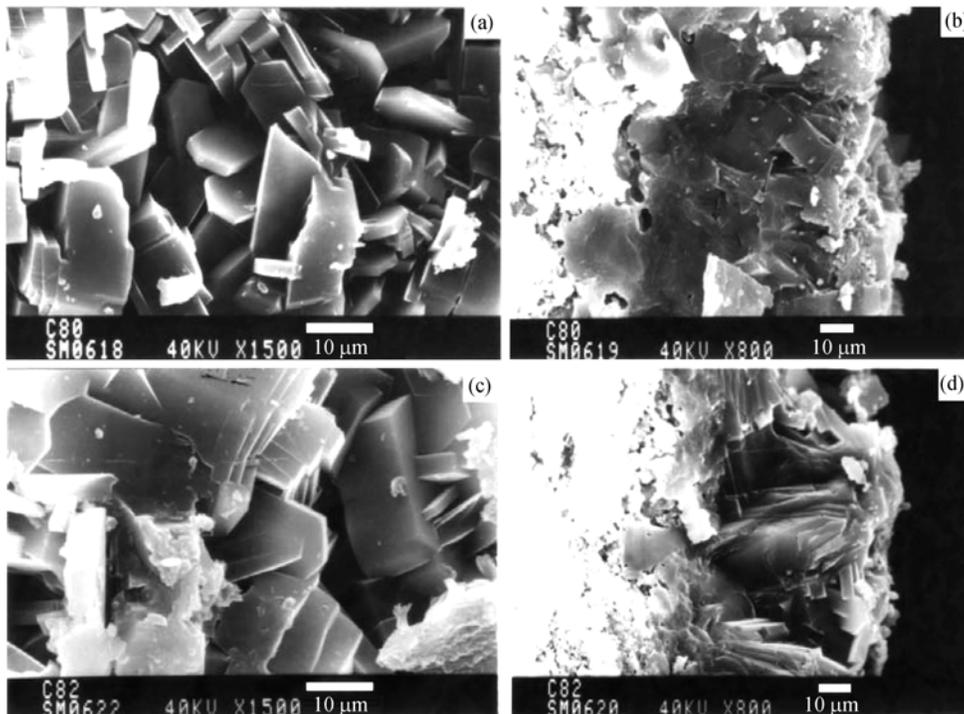


图1 二氧化硅载体表面 silicalite-1 分子筛膜的 SEM 照片
(a) 表面和(b)侧面(溶液填充); (c)表面和(d)侧面(无填充)

表1所示数据为混合填充溶液对silicalite-1分子筛膜分离性能的影响. 从表1中的数据可以看出, 利用混合溶液填充后, 分子筛膜(S-1和S-2)的平均透量和分离系数分别为 $0.54 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和74; 而没有填充所合成分子筛膜(S-3和S-4)的平均透量和分离系数分别为 $0.43 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和77. 利用混合溶液填充后可以提高膜的平均透量约26%. 原因在于利用混合溶液填充可以有效减少膜的渗透阻力, 这可以通过观察到的实验现象得到证实. 每次水热合成后, 没有填充的陶瓷管内部充满了合成液, 陶瓷管内部的底端形成了一层分子筛; 而填充的陶瓷管内部则没有明显的分子筛层生成. 由此说明, 填充溶液能够减少分子筛晶体在载体孔内的生成, 这有利于膜渗透阻力的降低. 将表1中的数据与文献报道的结果^[3,4]相比, 二氧化硅陶瓷管上合成的silicalite-1分子筛膜具有更高的分离性能. 这说明, 二氧化硅载体更适合高性能silicalite-1分子筛膜的制备.

2.2 晶化时间及老化对膜分离性能的影响

表2所示数据为晶化时间对 silicalite-1 分子筛膜

分离性能的影响. 从表2中的数据可以看出, 所有分子筛膜的分离系数均低于60. 这说明, 较短的第一次晶化时间不利于高选择性分子筛膜的合成. 虽然分子筛膜S-8总的晶化时间与表1中S-1, S-2相同, 所用的合成液也相同, 但前者的平均分离系数远低于后者. 产生这一结果的原因在于: 较短的第一次晶化时间容易产生较大的缺陷, 且缺陷的数目也有所增加, 这可以通过水的渗出速率得到证实. 这些较大的缺陷在较长的第二次晶化时间条件下也不能得到有效消除, 致使所合成分子筛膜的分离性能下降. 因此, 控制合适的晶化时间才能制备高性能的分子筛膜.

图2所示为第二次晶化前没有进行老化所合成分子筛膜的SEM照片. 比较图2与图1(a), (b)可以看出, 第二次晶化前没有进行老化所合成的分子筛的晶粒明显增大, 同时膜的厚度也增加了约 $10 \mu\text{m}$. 产生这种现象的原因在于老化有利于晶核在膜表面和溶液中的形成, 二者由于能够同时消耗养料而导致膜的生长速率降低; 如果第二次晶化前没有进行老化, 由于第一次合成后膜表面的微小分子筛晶体能

表 2 晶化时间对 silicalite-1 分子筛膜分离性能的影响^{a)}

膜	老化温度/°C	老化时间/h	合成时间/h	合成温度/°C	填充与否	透量/kg·m ⁻² ·h ⁻¹	分离系数
S-5	60+60	12+12	10+10	180	是	0.65	51
S-6	60+60	12+12	10+14	180	是	0.59	56
S-7	60+60	12+12	10+18	180	是	0.63	48
S-8	60+60	12+12	10+22	180	是	0.47	45

a) 数据均为两个分子筛膜的平均值; 原料液乙醇浓度: 3%(质量浓度); 原料温度: 60°C

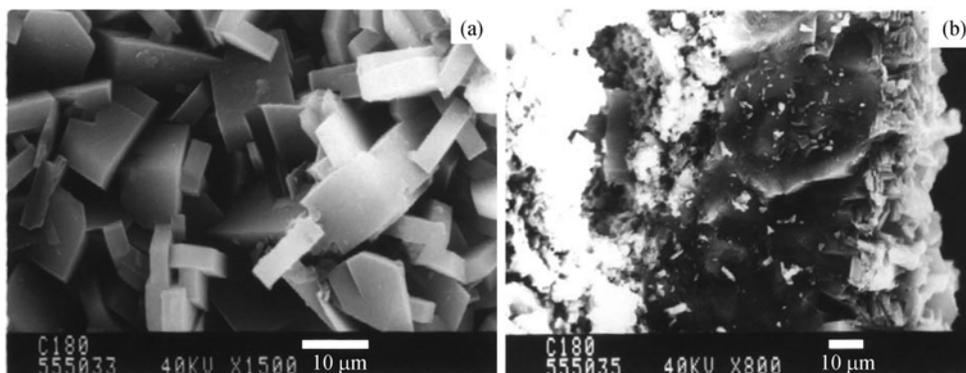


图 2 二氧化硅载体表面 silicalite-1 分子筛膜(S-9)的 SEM 照片

(a) 表面; (b) 侧面

够起到晶核的作用, 导致第二次晶化过程中分子筛晶体在膜表面优先生长, 致使所合成分子筛膜的厚度达到了约 50 μm.

表 3 所示数据为老化及晶化时间对 silicalite-1 分子筛膜分离性能的影响. 从表中的数据可以看出, 第二次晶化前没有进行老化虽然能够合成出具有较高分离系数的分子筛膜, 但膜的透量有所降低, 单纯延长第二次晶化时间并不能有效提高膜的分离系数, 还在一定程度上降低了膜的透量. 原因在于该条件下合成的膜具有相对较高的渗透阻力, 阻力主要来源于以下两方面: 一是乙醇分子通过较厚的分子筛膜层需要经过更长的路径, 因而渗透阻力增加; 二是分子筛晶体在载体孔内形成所产生的阻力. 因此说, 为了提高膜的分离性能, 在保证膜完整性的同时, 既

要减少膜的厚度, 同时还应该减少或避免分子筛晶体在载体孔内以及陶瓷管内表面的形成.

2.3 Silicalite-1 分子筛膜的热稳定性

图 3 所示为不同活化速率对 silicalite-1 分子筛膜(S-1)分离性能的影响. 从图 3 可以看出, 二氧化硅载体上合成的 silicalite-1 分子筛膜具有很高的热稳定性, 活化速率从 0.2°C/min 逐渐升高到 4°C/min, 该分子筛膜仍然具有很高的分离性能, 但透量略有降低. 由此说明, 二氧化硅载体上更适合制备热稳定的 silicalite-1 分子筛膜. 由于载体和分子筛膜层之间的热膨胀系数不同, 为了避免活化过程中产生裂缺, 合成的分子筛膜通常采用较低的升温速率进行活化, 如 Holmes 等人^[5]发现, 活化速率超过 0.25°C/min, 不锈钢载体上合

表 3 老化及晶化时间对 silicalite-1 分子筛膜分离性能的影响^{a)}

膜	老化温度/°C	老化时间/h	合成时间/h	合成温度/°C	填充与否	透量/kg·m ⁻² ·h ⁻¹	分离系数
S-9	60+无	12+0	22+10	180	是	0.43	79
S-10	60+无	12+0	22+12	180	是	0.39	66
S-11	60+无	12+0	22+14	180	是	0.37	65
S-12	60+无	12+0	22+16	180	是	0.44	78

a) 数据均为两个分子筛膜的平均值; 原料液乙醇浓度: 3%(质量浓度); 原料温度: 60°C

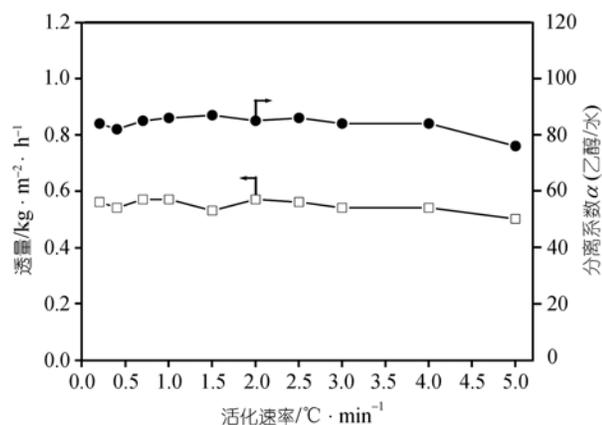


图3 活化速率对 silicalite-1 分子筛膜(S-1)分离性能的影响

成的 silicalite-1 分子筛膜就会产生裂缺, 所以采用了更低的活化速率. 将活化速率升高到 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 二氧化硅载体上合成的分子筛膜的透量和分离系数同时降低, 虽然产生这种现象的原因还不是很清楚, 但有一种可能是由于活化速率过快导致分子筛膜出现了微小的裂缺, 并由此降低了膜的分离性能.

3 结论

一系列实验结果表明, 混合填充溶液、老化条件及晶化时间的选择对膜的合成具有重要影响. 利用混合溶液对载体进行填充及晶化前进行老化有利于提高 silicalite-1 分子筛膜的分离性能, 同时二次晶化时间的选择也是获得高性能分子筛膜的关键因素之一. 重复活化的结果表明, 二氧化硅载体上合成的 silicalite-1 分子筛膜具有很好的热稳定性, 更适合高性能 silicalite-1 分子筛膜的制备.

参 考 文 献

- Noack M, Kolsch P, Schafer R, Toussaint P, Sieber I, Caro J. Preparation of MFI membranes of enlarged area with high reproducibility. *Micropor Mesopor Mater*, 2002, 49(1-3): 25—37[DOI]
- Nomura M, Bin T, Nakao S. Selective ethanol extraction from fermentation broth using a silicalite-1 membrane. *Sep Purif Technol*, 2002, 27(1): 59—66[DOI]
- Bowen T C, Kalipcilar H, Falconer J L, Noble R D. Pervaporation of organics/water mixtures through B-ZSM-5 zeolite membranes on monolith supports. *J Memb Sci*, 2003, 215(1-2): 235—247[DOI]
- Matsusuda H, Yanagishita H, Negishi H. Improvement of ethanol selectivity of silicalite membrane in pervaporation by silicone rubber coating. *J Membr Sci*, 2002, 210(2): 433—437[DOI]
- Lin X, Kita H, Okamoto K. Silicalite membrane preparation, characterization, and separation performance. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40(19): 4069—4078[DOI]
- Lin X, Kita H, Okamoto K. A novel method for the synthesis of high performance silicalite membranes. *Chem Commun*, 2000 (19): 1889—1890
- Bein T. Synthesis and applications of molecular sieve layers and membranes. *Chem Mater*, 1996, 8(8): 1636—1653[DOI]
- Tavolaro A, Drioli E. Zeolite membranes. *Adv Mater*, 1999, 11(12): 975—996[DOI]
- J Caro, M Noack, P Kolsch, Schafer R. Zeolite membranes-state of their development and perspective. *Micropor Mesopor Mater*, 2000, 38(1): 3—24[DOI]
- Bowen T C, Noble R D, Falconer J L. Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes. *J Membr Sci*, 2004, 245(1-2): 1—33 [DOI]
- Yuan W, Lin Y S, Yang W S. Molecular sieving MFI-type zeolite membranes for pervaporation separation of xylene isomers. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(15): 4776—4777[DOI]
- Matsufuji T, Nishiyama N, Matsukata M, Ueyama K. Separation of butane and xylene isomers with MFI-type zeolite membrane synthesized by a vapor-phase transport method. *J Membr Sci*, 2000, 178(1-2): 25—34[DOI]
- Geus E R, Bekkum H V. Calcination of large MFI-type single crystals, Part 2: Crack formation and thermomechanical properties in view of the preparation of zeolite membranes. *Zeolites*, 1995, 15(4): 333—341[DOI]
- Lai Z, Bonilla G, Diaz I, Nery J G, Sujaoti K, Amat M A, Kokkoli E, Terasaki O, Thompson R W, Tsapatsis M, Vlachos D G. Microstructural optimization of a zeolite membrane for organic vapor separation. *Science*, 2003, 300(18): 456—460
- Holmes S M, Markert C, Plaisted R J, Forrest J O, Agger J R, Anderson M W, Cundy C S, Dwyer J. A novel method for the growth of silicalite membranes on stainless steel supports. *Chem Mater*, 1999, 11(11): 3329—3332[DOI]