

沸石分子筛膜的合成

蒋海洋^① 张宝泉^{①*} 林跃生^{①②*} 李永丹^①

(^①天津大学化工学院, 天津 300072; ^②Department of Chemical and Materials Engineering, University of Cincinnati, Cincinnati, OH 45221, USA. * 联系人, E-mail: bqzhang@tju.edu.cn, jlin@alpha.che.uc.edu)

摘要 分子筛膜具有优良的反应和分离性能, 可用于高温、高压等苛刻环境, 在膜分离和膜反应等过程中的应用潜力巨大. 迄今为止, 已有多种分子筛膜的制备方法, 包括聚合物嵌入法、原位水热晶化法和二次生长法等. 与原位方法相比, 二次生长法更容易操作, 对晶体取向、微孔结构和膜厚等方面的控制优势明显, 而且重复性也有大幅度提高. 本文总结了分子筛膜的合成方法, 特别着重于最具使用潜力的二次生长法, 对目前存在的晶体取向、缺陷以及晶粒层数等热点问题进行了分析和论述, 提出了分子筛膜制备过程中需要进一步解决的关键问题, 有助于提高分子筛膜制备技术的水平.

关键词 分子筛膜 MFI型分子筛 二次生长法 膜合成

近年来, 分子筛膜越来越引起人们的关注^[1-5]. 分子筛膜可用于高温、高压等苛刻环境; 膜的孔径均一, 可提供很高的分离选择性; 而规则的孔道结构能保证气体快速扩散^[6,7]. 由于分子筛本身具有催化活性, 可用于分子筛膜反应器. 在分子筛膜中, MFI型分子筛膜容易合成, 且具有很高的分离效果, 受到广泛关注. Lai等人^[7]采用二次生长法合成了具有完整 b 轴取向的MFI型分子筛膜, 膜厚度只有1 μm , 具有极佳的分子筛分效果和较高的渗透通量. 但分子筛膜还处于研发阶段, 无论是膜的制备还是应用, 目前仍存在一些难以克服的问题.

1 研究背景

分子筛膜主要包括NaA, NaX, NaY, MFI (ZSM-5, silicalite-1), MOR, CHA(SAPO34), P型以及ETS-4 钛分子筛膜等^[2]. 分子筛膜有自支撑膜和复合膜之分. 由于自支撑膜的强度不能满足实际应用的要求, 只用于实验室研究^[8-10]. 复合膜是指多孔支撑体上合成的分子筛膜. 常用的支撑体包括(α , γ)- Al_2O_3 、不锈钢、玻璃、单晶硅片等, 孔径范围一般在0.1~200 nm. 复合分子筛膜的制备方法主要有嵌入法、原位水热晶化法、二次生长法以及微波加热法等.

1.1 嵌入法

在早期研究中, 将分子筛微晶嵌入有机聚合物基体中而制成膜^[11]. 由于大部分分子筛表面淹没在高聚物基体中, 无法得到完全有效的利用. 整个膜的孔道不均一, 分离效果不佳, 也无法用于高温的情况.

通常合成出的分子筛膜应尽可能薄, 以保证较高的渗透率; 另一方面需要使分子筛晶粒很好地交联在一起, 减少或消除晶间缺陷, 使气体渗透分离主要通过分子筛晶体的孔道进行. 显然, 嵌入法无法满足上述要求.

1.2 原位水热晶化法

在分子筛膜合成方面, 原位水热晶化法使用的最为普遍. 将多孔支撑体在适宜的水热条件下与合成液相接触, 分子筛晶体在支撑体表面以交联的方式成核、生长, 最终成膜^[12]. 该方法步骤简单, 具有较高的实用价值.

很多研究者对原位方法合成分子筛膜的各种影响因素进行了广泛而系统的研究, 涉及的各种因素包括模板剂, 水, NaOH含量等. 采用这种方法可以获得高质量的分子筛膜^[12-20]. 从合成机理上看, 这种直接合成方法需要合成物质在支撑体表面附近形成局部过饱和, 在支撑体表面产生晶核, 通过不断长大、相互融合、交联形成分子筛膜. 通常支撑体表面是不均匀的, 很难以平铺的方式在其表面上均匀成核, 从而导致缺陷的产生和晶体尺寸的不均一, 最直接的结果就是低重复性^[21].

为了弥补产生的缺陷, 只能增加膜厚度或采用CVD、积碳等方法进行修饰, 增大了渗透阻力. 根据已有的报道, 采用原位方法合成出的分子筛膜厚度通常在10 μm 以上, 有的甚至达到几十微米. 目前晶核产生所需的支撑体表面附近的局部过饱和与分子筛膜合成条件的关系仍然不清楚^[2]. 膜的质量对合成条件、支撑

体性质和杂质的存在等非常敏感,甚至支撑体放置的方向也会显著影响成膜的性能。例如Lin等人^[20]发现只有把片状 α - Al_2O_3 支撑体倾斜放置时,才能合成出连续的P型分子筛膜。原位合成方法近期的研究工作进展已经在Lin等人^[1,2]的综述中有详细分析和报道,这里不再赘述。

1.3 二次生长法

二次生长法需要首先制备出次微米级分子筛胶体前驱态晶种,然后把这些晶种担载到支撑体表面,并使其在分子筛合成液中经过二次晶化水热处理之后,生长出分子筛膜^[22,23]。虽然这种方法的出现还不到10年,但进展迅速。由于支撑体表面已预涂了均匀的晶种,消除了为晶核生成而需要的各种限制条件,可在更宽的范围选择适宜的水热合成条件。而且能使厚度为0.5~2 μm 的分子筛膜得到很好的交联,可以更好地控制生长取向、提高重复性。因此下面将以MFI型分子筛膜为例对其具体的合成步骤进行详细讨论。

但也应该看到,二次生长法的合成步骤比原位方法繁琐,需要的合成时间长,在成本方面也不占优势。在直接合成方法能够满足质量的条件下,原位法更具有成本优势。

1.4 微波加热法

微波加热法出现较晚,其合成步骤与原位方法相似,只是在水热晶化时采用微波加热而已。使用微波加热,可以在2 min内使合成液由室温升到100°C,并在几分钟内完成晶化过程,极大缩短了合成时间。目前对该方法的合成机理还知之甚少。

2 二次生长法合成分子筛膜

2.1 支撑体的预处理

在担载晶种之前,支撑体表面需要进行研磨、清

洗,以除去表面杂质,获得清洁、平整的表面。例如,Lai等人^[24]采用丙酮处理支撑体。

2.2 晶种的制备

合成30~120 nm分子筛晶体粒子并配成溶胶作为晶种是二次生长法的关键一步。此时晶种还没有得到很好的发展,主要以近球形的形状存在。常用的MFI型分子筛晶种的合成条件与配方见表1。

根据具体情况选择晶种大小和形貌是二次生长法的优点之一。预涂晶种层可确保支撑体表面上均匀分布高密度晶核,减少缺陷产生的机会。

Persson等人^[25]和Schoeman等人^[26]对小于100 nm的TPA-silicalite-1分子筛的合成条件进行了考察。他们认为高硅含量和高碱度有利于合成小颗粒分子筛,硅源的选择对小晶粒分子筛的生成很重要。晶化温度升高有助于提高转化率,适宜的温度在80~125°C范围内。

晶种以一定浓度的溶胶形式存在。有的研究者在溶胶中加入添加剂,以避免晶种层在焙烧过程中产生裂纹。如Lovallo等人^[27,28]以水软铝石(boehmite)做为晶种层的黏结剂,Lin和Pan^[30]也在晶种胶体中添加了羟丙基纤维素。

晶种尺寸的选择是一个值得关注的问题。粒径过小,担载时容易进入支撑体孔道中,造成膜过厚,渗透通量降低。较小的粒子经过二次生长形成的分子筛膜将由较多的小晶粒构成,晶粒之间的缝隙较多,降低了膜的分离效果。如果晶粒过大,会影响晶粒间彼此的交联,增加膜的厚度。

2.3 晶种层的担载和焙烧

一般采用沾涂(dip-coating)方法把晶种担载到支撑体表面。为了使晶种附着在支撑体表面上,Hedlund等人^[24,36~38]采用支撑体预吸附阳离子聚合物的方法,使

表1 二次生长法MFI型分子筛晶种合成条件与配方

序号	配方	合成条件	晶种形貌、大小、胶体含量	文献
1	5SiO ₂ :1TPAOH:500H ₂ O:20EtOH	130°C, 12 h	500 nm×200 nm×100 nm	[7]
2	25SiO ₂ :9TPAOH:0.1Na ₂ O:480H ₂ O: 100EtOH (以TEOS为硅源)	98°C, 24 h	95 nm(DLS方法)(70±20) nm	[25,26]
3	10SiO ₂ :2.4TPAOH:1NaOH:110H ₂ O	125°C, 8 h	近球形, 100 nm	[27~29]
4	1gSiO ₂ :5 mL(1 mol/L)TPAOH: 0.07 g NaOH	120°C, 12 h	近球形, 100 nm	[30]
5	SiO ₂ :0.12TPAOH:0.08NaOH:60H ₂ O (以TEOS为硅源)	95°C, 50 h	400 nm	[31]
	SiO ₂ :0.12TPAOH:0.008NaOH:60H ₂ O	95°C, 1周	2000 nm	
6	25SiO ₂ :9TPAOH:360H ₂ O:100EtOH	60°C, 2周	60 nm	[32]
7	25SiO ₂ :9TPAOH:0.1Na ₂ O:480H ₂ O (TEOS)	回流, 48 h	100 nm(激光散射), 3%	[33]
8	10SiO ₂ :2.5TPAOH:0.8NaOH:110H ₂ O	125°C, 8 h	120~150 nm, 2%, 方形晶种	[34,35]

带负电的晶种在静电引力作用下吸附在支撑体表面。Tsapatsis等人^[29,39]通过改变晶种胶体的pH值匹配 Al_2O_3 支撑体与分子筛晶种之间的 ζ 势。氧化铝和纯硅分子筛零电势对应的pH值分别为9和7,把晶种胶体的pH值设定在它们之间,可以让纯硅分子筛表面带负电,氧化铝表面带正电^[31]。Lin等人^[30]发现晶种胶体的pH为10时很难把分子筛晶种涂在支撑体上;如果pH值在3~4之间,很容易制得2 μm 厚的晶种层。另外也有人用X和A型分子筛摩擦 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体^[40],用脉冲激光烧灼等方法进行晶种的担载^[41,42]。

一些研究者发现晶种层的存在不需要成核过程,并通过阻止成核或合并附近的新晶体来自我保护,生成高度交联的分子筛膜,如图1所示^[33,39]。因此,膜的质量很大程度上决定于前驱态层的质量。此外,二次生长前要对晶种层进行焙烧以去除其中的有机模板剂,同时使晶种与支撑体表面结合得更加牢固。

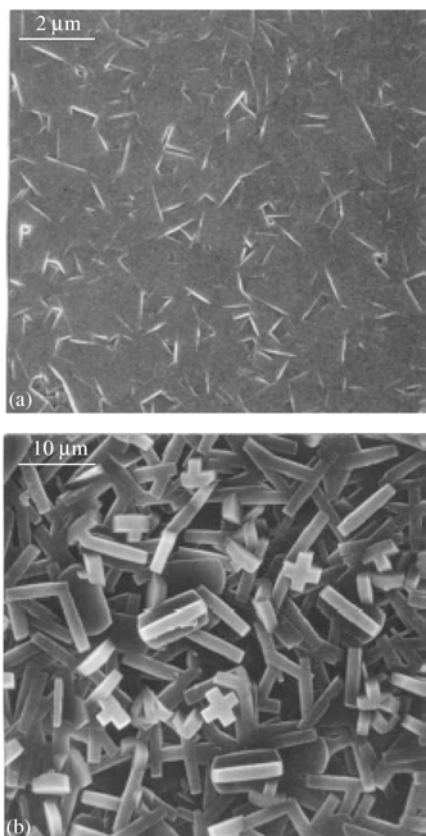


图1 晶种层对分子筛膜形貌的影响^[39]

(a) 有晶种层扫描电子显微镜图, (b) 无晶种层扫描电子显微镜图

2.4 二次生长

二次生长的目的是使分子筛交联生长成一个连

续的膜,消除晶间孔,是二次生长法制膜过程中非常重要的一个步骤,对分子筛膜的形貌、交联性、厚度和晶体取向等有决定作用^[28]。目前报道的MFI型分子筛膜二次生长液的配方和生长条件如表2所示。

Lovallo等人^[27~29]采用二次生长法合成MFI型分子筛膜,发现下面的晶种层并没有长大,在晶种层上生长的单层分子筛膜是由晶种和在二次生长时产生的晶核共同生长起来的。

Wong等人^[21]和Au等人^[43,44]对二次生长过程动力学进行了考察,把分子筛膜的形貌与合成条件关联起来,并采用多次二次生长的办法来制膜,以修复可能存在的缺陷和针孔,如图2所示。气体渗透检测发现,在150°C下 SF_6 的渗透率在经过两次二次生长之后,下降了一个数量级,而He和Ar的渗透通量没有显著下降,说明该方法有弥补缺陷的作用。

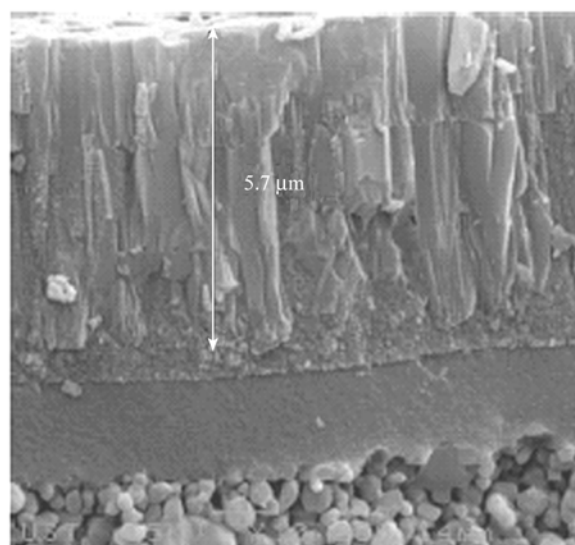


图2 逐层生长的MFI型分子筛膜^[43]

Noack等人^[45]考察了分子筛膜合成的重复性问题。采用二次生长法制备出60 cm^2 的MFI型分子筛膜,重复性提高到70%。

3 分子筛膜合成的热点问题

3.1 晶体取向

MFI型分子筛具有两种交叉孔道,一种是圆形直孔道,另一种是正弦形椭圆孔道。如果合成的分子筛膜以(100)晶面平行于支撑体表面生长,即以 a 轴垂直于表面,气体渗透将通过MFI分子筛晶体的正弦孔道进行;如以(001)晶面平行于表面生长,气体渗透将通过反复在两种孔道中交替的方式进行,扩

表2 MFI型分子筛膜二次生长液配方及生长条件一览表

序号	配方	生长条件	膜形貌、厚度	文献
1	40SiO ₂ :5TrimerTPAOH:8KOH:9500H ₂ O:160EtOH	175°C, 24 h	<i>b</i> 轴取向, 1 μm	[7]
2	14~880TEOS:18~99TPAOH:8~32TPABr 40TEOS:10TPAOH:20000H ₂ O	100~190°C, 4~96 h 130°C, 24 h	(101), 2.7 μm	[21,35]
3	SiO ₂ :0.2675Na ₂ O:0.0125Al ₂ O ₃ :46H ₂ O	180°C, 8 h, 然后 180°C, 16 h	随机取向, 5~6 μm, Si/Al=15	[24]
4	40SiO ₂ :12TPAOH:16800H ₂ O	130°C, 8~24 h	近 <i>c</i> 轴垂直表面, 0.75~2 μm	[27,28]
5	40SiO ₂ :9TPAOH:9500H ₂ O:160EtOH	175°C, 15 h 140°C, 20 h	<i>c</i> 轴垂直表面, 13 μm (101)取向	[29,39]
6	0.16g NaOH:1g SiO ₂ :10.5g H ₂ O	180°C, 4 h	随机取向, 5.5 μm	[30]
7	20SiO ₂ :3TPABr:7Na ₂ O:1953H ₂ O	150°C, 4~16 h	3~10 μm	[31]
8	100 SiO ₂ :28Na ₂ O:1.5Al ₂ O ₃ :4000H ₂ O	180°C, 10 h	随机取向, 1.5 μm	[32]
9	1SiO ₂ :0.2Na ₂ O:0.1TPABr:80H ₂ O	180°C, 12 h	(101), 10 μm	[33,46]
10	100 SiO ₂ :28Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :4000H ₂ O	180°C, 12~24 h	3 μm, Si/Al=14, 单层膜	[38]
11	4SiO ₂ :0.9MOH:0.9TPABr:1000H ₂ O: 160EtOH (M=Na 或 K)	175°C, 24 h		[39]
12	40TEOS:10TPAOH:20000H ₂ O 40TEOS:1TPAOH:10NaOH:20000H ₂ O	130°C, 5.5h 150°C, 12h	(101), 0.5 μm (101)(002), 3 μm	[43]
13	113SiO ₂ :Na ₂ O:3TPAOH:822H ₂ O 89SiO ₂ :2Na ₂ O:4.4TPAOH:1086H ₂ O 89SiO ₂ :2Na ₂ O:4.4TPAOH:1780H ₂ O	180°C, 72 h		[45]
14	1KOH:1TPABr:2.5SiO ₂ :1000H ₂ O 3TPAOH:25SiO ₂ :1500H ₂ O	175°C, 24 h 175°C, 24 h	2 次 <i>c</i> 轴垂直表面 1 次 <i>c</i> 轴垂直表面	[47]
15	10SiO ₂ :0.22Na ₂ O:0.52TPABr:200H ₂ O	89°C, 36~216 h	(011)取向	[48]
16	25SiO ₂ :3TPAOH:1500H ₂ O:100EtOH	100°C, 120 h	(100)取向	[49]

散距离最长; 如以(010)晶面平行于表面生长, 气体渗透将通过晶体的直孔道进行, 扩散距离最短, 是最希望获得的晶体取向方式^[28]。

Lin等人^[50]通过对单晶silicalite分子筛晶体进行研究, 80°C时正己烷沿*a*, *b*轴的扩散系数比沿*c*轴大。Karger等人^[51]检测甲烷在silicalite分子筛中的扩散结果显示, 沿*c*轴的扩散系数比沿*b*轴的小 5 倍。Lovallo等人^[28]采用二次生长法制备的*c*轴垂直表面取向的MFI型分子筛膜, H₂渗透率是N₂的 60 倍。但O₂/N₂和*n*-butane/*i*-butane(正丁烷/异丁烷)的理想选择性分别为 3.5 和 2~4。作者认为H₂通过反复在两种孔道中交替行进的方式扩散比N₂等气体快得多, 而N₂和*n*-butane, *i*-butane在这种孔道中扩散速率接近是主要原因, 采用合适的晶体取向可以提高分离效率。

Jansen等人^[52]于 1993 年采用原位法合成了*b*轴MFI型取向膜。Boudreau等人^[53]通过静电沉积方法控制晶种层取向, 获得有晶体取向的A型分子筛膜。Tsapatsis等人^[27,28,54]采用二次生长法合成出MFI和L型有晶体取向的分子筛膜。对于分子筛膜取向生长机理, Lovallo等人^[27,28]认为在竞争生长中最可能长大的晶粒是那些沿垂直于支撑体表面方向生长速率最快的晶粒。膜越厚, 晶体取向越集中, 正如图 3 所示。

采用这种生长机理制备的取向膜, 虽然膜表面是有晶体取向的, 但其下面取向仍是随机的。而Tsapatsis等人^[7]采用有取向的晶种层, 再以能提高*b*晶轴方向生长速率的三聚TPA离子作为模板剂, 合成出*b*轴取向的分子筛膜, 具有极好的二甲苯异构体分离能力。

3.2 裂纹、针孔等缺陷

由于多晶分子筛膜本身固有的性质和合成技术的不完善, 制得的膜总是或多或少的存在缺陷, 影响了膜的分离效果。这些缺陷包括针孔、裂纹以及晶间缝隙, 如图 4 所示。

针孔的形成往往是由最初晶核分布不均匀造成的。如Xomeritakis等人^[39]在采用二次生长法制备分子筛膜时, 发现如果支撑体表面附着的晶种层某些位置有空位, 其四周的晶种生长较快, 但由于缺少交联, 形成一个半球形缺陷, 如图 5 所示。显示了初始晶核均匀的重要性。

Nair等人^[55]通过观察发现(如图 6 所示), 分子筛膜的晶界是多晶膜本身所固有的, 很难消除。可以通过增大晶种尺寸减小晶界的影响^[56], 但是这样会增加膜厚^[2]。而Jansen等人^[57]认为采用大晶粒难以消除针孔。而小晶粒彼此接近, 在生长过程中相互融合, 可以消除针孔。对于分子筛膜裂纹的形成, 一般认为

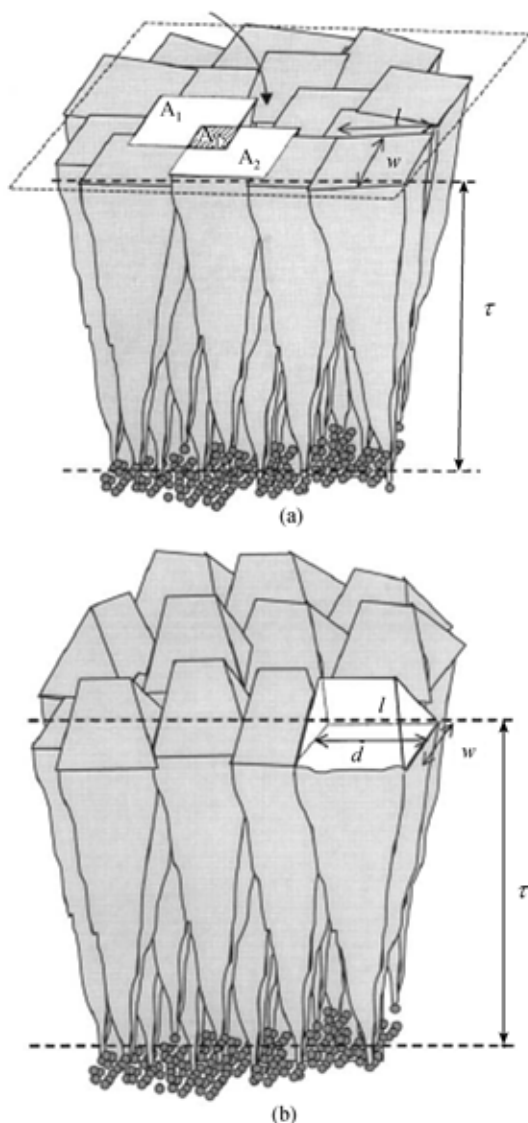


图3 柱状生长模型^[43]
(a) (101)晶体取向, (b) (002)晶体取向

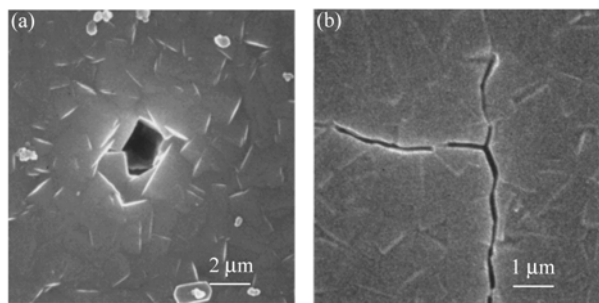


图4 针孔、裂纹扫描电子显微镜照片^[39]
(a) 针孔, (b) 裂纹

在除去模板剂过程中会引起分子筛晶体晶格参数变化, 特别是由于分子筛与支撑体热膨胀性质的差异,

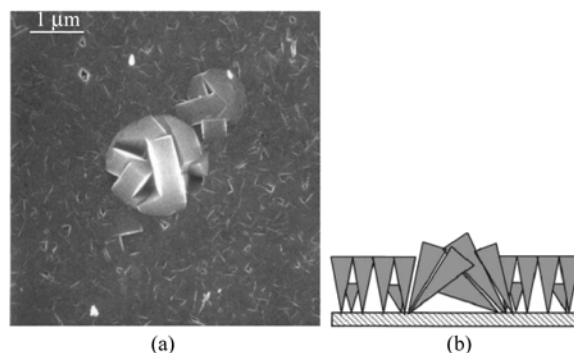


图5 圆顶型缺陷及形成模型^[39]
(a) 圆顶型缺陷扫描电子显微镜照片, (b) 缺陷形成模型

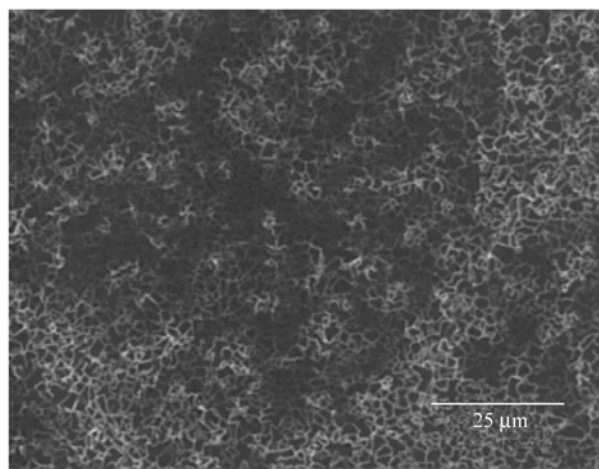


图6 分子筛膜晶体边界共焦显微镜(confocal microscope)照片^[55]

在高温下会产生热应力, 从而形成微小裂纹^[30,58,59].

就模板剂去除对膜缺陷的影响, 有人进行了无模板剂二次生长法合成MFI分子筛膜的探索^[30,37]. 不采用模板剂, 也就不需要焙烧过程, 避免了因为焙烧产生裂纹的可能性. Hedlund等人^[32]采用无模板剂的二次生长法合成了ZSM-5型分子筛膜, 发现该膜对于小分子(尺寸小于甲烷)有很好的选择性, 但是对于大分子几乎没有选择性, 没有分离*n*-butane/*i*-butane的能力. 作者认为这是由于合成的ZSM-5膜没有经过焙烧, 一些杂质可能堵塞在孔内, 实际孔道尺寸小于常规MFI型分子筛, 造成大分子难于通过分子筛晶内孔道.

Noack等人^[38]对Hedlund等人^[32]的合成方法进行了改进, 制得3 μm厚的柱状ZSM-5型分子筛膜. 单气体的渗透分离得到了改善, 但是仍然无法分离*n*-butane/*i*-butane. Lai等人^[24]采用小分子有机物如乙

醇、丙酮等替代TPA模板剂合成ZSM-5型分子筛膜。这些小分子的沸点低,在干燥时即可除去。与有模板剂的MFI型分子筛膜相比,单气体渗透通量降低,理想选择性与分子动力学尺寸对应,但是没有分离*n*-butane/*i*-butane混合物的能力。

Lai^[24], Pan^[30], Hedlund^[32]和Mintova^[37]等人的工作证明了模板剂脱除过程能产生裂纹。如果没有模板剂,分子筛膜经过缓慢升温焙烧是否也会产生裂纹? MFI分子筛在低温区随温度升高而膨胀,膨胀系数为 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$;而在 $75 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 范围内,则随温度升高而收缩,负膨胀系数为 $-10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ^[60]。根据Jansen等人^[61]的报道,在 $20 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 范围, MFI型分子筛晶体*a*, *b*, *c*轴的热膨胀系数分别为 20×10^{-6} , -22×10^{-6} 和 $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。而陶瓷 Al_2O_3 支撑体、 SiO_2 和不锈钢的热膨胀系数分别为 $2 \sim 7 \times 10^{-6}$, 11×10^{-6} 和 $15 \sim 19 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。担载在支撑体上的MFI型分子筛膜在高温下有产生裂纹的可能。日本NGK公司制得的自支撑膜,在没有支撑体存在的情况下能够很好地分离二甲苯异构体,也证明了这一点^[62]。Poshusta等人^[63]制备的以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为支撑体的MFI型分子筛膜经过 450°C 焙烧处理后,气体渗透结果与未经高温处理的情况相近,说明了 450°C 以下不会出现裂纹。Noack等人^[45]也得出相同的结论。

总的来说,采用没有模板剂的二次生长法确实能够降低裂纹出现的几率,有益于提高小分子气体渗透分离的选择性。如果把没有模板剂的分子筛膜再经过适度的焙烧,去除孔中的杂质,效果可能更好。这个问题还需进一步证实。另外,采用与分子筛膜相同热膨胀系数的支撑体或合适的晶种层也能够降低热应力的影响。

3.3 单层晶粒膜与多层晶粒膜

由于二次生长时不需要成核步骤,可以更好地

控制膜厚和表面形态。目前分子筛膜的一种主要形式是柱状单层膜^[27~29,38,39],如图7(a)和(b)所示。分子筛晶体尺寸与膜厚接近,膜厚可以达到 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$,而且可以具有一定的晶体取向、良好的渗透性与选择性。但单层膜更容易受到晶间孔和裂纹的影响^[45],在高温条件下更是如此。

如图7(c)所示,多层膜是由若干层晶种共同生长,彼此交联而成。Noack等人^[45]认为双层膜更适合提高气体分离的选择性,特别是采用分子筛分机理分离的情况。采用双层膜更有助于提高分子筛膜制备的重复性,但气体通过双层或多层膜的层间时,会有很大的扩散阻力。如正庚烷在 70°C 下通过单晶纯硅分子筛的渗透率比通过双晶分子筛大60倍,甲苯在单晶ZSM-5分子筛中的扩散系数比多晶中大3个数量级^[31]。因此,双层或多层膜并不适合于依靠吸附性质进行分离的情况。对于低温下易分离的气体组分,往往追求高通量,单层膜更为适合。

4 展望

分子筛膜的制备方法已有明显进展,制得的分子筛膜由开始的几十微米到现在的几微米,在气体通量增大的同时,一些难分离组分的分离效果也获得提高。对于二次生长法,由于将晶核生成与晶体生长分开,可选的水热合成条件更宽,分子筛膜在很薄的情况下可以很好地交联,特别是重复性的提高,使控制分子筛膜的各种晶体取向生长变得容易。目前,分子筛膜已经开始在工业中应用。如日本已经采用二次生长法制备A型分子筛膜进行水/有机物分离^[64],然而大规模的工业应用还有待于膜合成技术的进一步提高。目前合成出的大部分分子筛膜面积仍然偏小,重复性较差。

如何在保证质量的情况下合成出大面积的分子

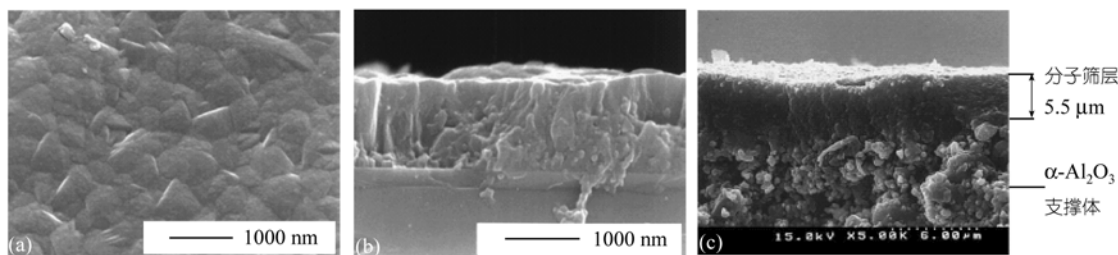


图7 分子筛膜形貌扫描电子显微镜照片

(a) 单层柱状膜表面^[47], (b) 单层柱状膜侧面图^[47], (c) 多层膜侧面图^[30]

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.对分子筛膜的进一步修饰虽然有助于缺陷的消除,但也会造成渗透通量的明显下降.二次生长法的操作步骤繁琐,比较而言,原位方法具有更高的成本优势.通过对分子筛在支撑体表面的成核、生长过程中晶体交联与定向生长机理、缺陷的形成等问题的深入探讨,有助于发现最理想的合成步骤,提高生产效率降低成本.此外,优化分子筛膜的微观结构,提高分离和反应性能也是其实用化不可缺少的研究内容^[7].

在应用研究方面,由于分子筛本身是很好的催化剂,把分子筛膜应用于反应器中,实现分离和催化反应过程一体化,也是分子筛膜研究的重要方向.随着研究方法和制备条件的不断改善,这方面的研究工作会进一步加强.

致谢 本工作为长江学者奖励计划、国家自然科学基金(批准号:50228203,20476076)和天津大学985计划资助项目.

参 考 文 献

- 1 Lin Y S. Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective. *Separation and Purification Technology*, 2001, 25(1): 39~55[DOI]
- 2 Lin Y S. Microporous inorganic membranes. *Separation and Purification Methods*, 2002, 31(2): 229~379[DOI]
- 3 Caro J, Noack M, Kölsch P, et al. zeolite membranes—state of their development and perspective. *Micropor Mesopor Materials*, 2000, 38(1): 3~24[DOI]
- 4 Jansen K C, Coker E N. Zeolite membranes. *Curr Opin Solid St M*, 1996, 1(1): 65~68[DOI]
- 5 Jung K T, Shul Y G. Preparation ZSM-5 zeolite film and its formation mechanism. *J Membr Sci*, 2001, 191(1~2): 189~197[DOI]
- 6 Coronas J, Santamaria J. Separations using zeolite membranes. *Separation Purification Methods*, 1999, 28: 127~177
- 7 Lai Z P, Bonilla G, Diaz I, et al. Microstructural optimization of a zeolite membrane for organic vapor separation. *Science Mar*, 2003, (300): 456~460
- 8 Sano T, Kiyozumi Y, Kawamura M, et al. Preparation and characterization of ZSM-5 zeolite film. *Zeolites*, 1991, 11(8): 842~845
- 9 Sano T, Kiyozumi Y, Mizukami F, et al. Steam of ZSM-5 zeolite film. *Zeolites*, 1992, 12(2): 131~134[DOI]
- 10 Tsikoyiannis J G, Haag W O. Synthesis and characterization of a pure zeolite membrane. *Zeolites*, 1992, 12(2): 126~130[DOI]
- 11 Barrer R M, James S D. Electrochemistry of crystal polymer membranes: Part 1. Resistance measurements. *J Phys Chem*, 1960, 64: 417~427
- 12 Yan Y S, Davis M E, Gavalas G R. Preparation of zeolite ZSM-5 membranes by in situ crystallization on porous α -Al₂O₃. *Ind Eng Chem Res*, 1995, 34(5): 1652~1661
- 13 Yan Y S, Tsapatsis M, Gavalas G R, et al. Zeolite ZSM-5 membranes grown on porous α -Al₂O₃. *J Chem Soc Chem Commun*, 1995, 34: 227~228[DOI]
- 14 Dong J H, Wegner K, Lin Y S. Synthesis of submicron polycrystalline MFI zeolite films on porous ceramic supports. *J Membr Sci*, 1998, 148: 233~241[DOI]
- 15 Piera E, Giroir-Fendler A, Santamaria J. Separation of alcohols and alcohols/O₂ mixtures using zeolite MFI membranes. *J Membr Sci*, 1998, 142(1): 97~109[DOI]
- 16 Li Y G, Yong S, Jiang W Z, et al. A novel route of synthesis of ZSM-5 zeolite membranes. *Mater Lett*, 1998, 37: 221~226[DOI]
- 17 Yan Y, Davis M E, Gavalas G R. Use of diffusion barriers in the preparation of supported zeolite ZSM-5 membranes. *J Membr Sci*, 1997, 126(1): 53~65[DOI]
- 18 Li Y S, Zhang X F, Wang J Q. Preparation for ZSM-5 membranes by a two-stage varying-temperature synthesis. *Separation and Purification Technology*, 2001, 25: 459~466[DOI]
- 19 Yan Y, Davis M E, Gavalas G R. Preparation of highly selective zeolite ZSM-5 membranes by a post-synthetic coking treatment. *J Membr Sci*, 1997, 123(1): 95~103[DOI]
- 20 Dong J, Lin Y S. In-situ synthesis of P-type zeolite membrane on porous α -alumina supports. *Ind Eng Chem Res*, 1998, 37: 2404~2409[DOI]
- 21 Wong W C, Au L T Y, Tellez A C, et al. Effects of synthesis parameters on the zeolite membrane growth. *J Membr Sci*, 2001, 191: 143~163[DOI]
- 22 Tsapatsis M, Lovallo M C, Okubo T, et al. Characterization of zeolite L nanoclusters. *Chem Mater*, 1995, 7: 1734~1741
- 23 Lovallo M C, Gouzinis A, Tsapatsis M. Synthesis and characterization of oriented MFI membranes prepared by secondary growth. *AIChE J*, 1996, 44: 1903~1913[DOI]
- 24 Lai R, Gavalas G R. ZSM-5 membrane synthesis with organic-free mixture. *Micropor Mesopor Mater*, 2000, 38: 239~245[DOI]
- 25 Persson A E, Schoeman B J, Sterte J, et al. The synthesis of discrete colloidal particles of TPA-silicalite-1. *Zeolites*, 1994, 14: 557~567[DOI]
- 26 Schoeman B J, Sterte J, Otterstedt J E. Analysis of the crystal growth mechanism of TPA-silicalite-1. *Zeolites*, 1994, 14: 568~575[DOI]
- 27 Lovallo M C, Gouzinis A, Tsapatsis M. Synthesis and characterization of oriented MFI membranes prepared by secondary growth. *AIChE J*, 1998, 44: 1903~1913[DOI]
- 28 Lovallo M C, Tsapatsis M. Preferentially oriented submicron silicalite membranes. *AIChE J*, 1996, 42: 3020~3029[DOI]
- 29 Gouzinis A, Tsapatsis M. On the preferred orientation and microstructural manipulation of molecular sieve films prepared by secondary growth. *Chem Mater*, 1998, 10: 2497~2504[DOI]
- 30 Pan M, Lin Y S. Template-free secondary growth synthesis of MFI type zeolite membranes. *Micropor Mesopor Mater*, 2001, 43: 319~327[DOI]
- 31 Lai R, Gavalas G R. Surface seeding in ZSM-5 membrane preparation. *Ind Eng Chem Res*, 1998, 37: 4275~4283[DOI]
- 32 Hedlund J, Noack M, Kölsch P, et al. ZSM-5 membranes synthesized without organic templates using a seeding technique. *J Membr Sci*, 1999, 159: 263~273[DOI]
- 33 Takata Y, Tsuru T, Yoshioka T, et al. Gas permeation properties of MFI zeolite membranes prepared by the secondary growth of col-

- loldal silicalite and application to the methylation of toluene. *Micropor Mesopor Mater*, 2002, 54: 257~268[DOI]
- 34 Lai S M, Au L T Y, Yeung K L. Influence of the synthesis condition and growth environment on MFI zeolite film orientation. *Micropor Mesopor Mater*, 2002, 54: 63~77[DOI]
- 35 Wong W C, Au L T Y, Lau P S, et al. Effects of synthesis parameters on the zeolite membrane morphology. *J Membr Sci*, 2001, 193: 141~161[DOI]
- 36 Mintova S, Hedlund J, Valtchev V, et al. Continuous films of zeolite ZSM-5 on modified gold surfaces. *Chem Commun*, 1997, 1: 15[DOI]
- 37 Mintova S, Hedlund J, Valtchev V, et al. ZSM-5 films prepared from template free precursors. *J Mater Chem*, 1998, 8(10): 2217~2221[DOI]
- 38 Noack M, Kölsch P, Caro J, et al. MFI membrane of different Si/Al ratios for pervaporation and steam permeation. *Micropor Mesopor Mater*, 2000, 35-36: 253~265[DOI]
- 39 Xomeritakis G, Gouzinis A, Nair S, et al. Growth, microstructure, and permeation properties of supported zeolite (MFI) films and membranes prepared by secondary growth. *Chemical Engineering Science*, 1999, 54: 3521~3531[DOI]
- 40 Kusakabe K, Kuroda T, Murata A, et al. Formation of a Y-type zeolite membrane on a porous α -alumina tube for gas separation. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36(3): 649~655[DOI]
- 41 Balkus Jr K J, Scott A S. Zeolite coatings on three dimensional objects via laser ablation. *Chem Mater*, 1999, 11: 189~191[DOI]
- 42 Balkus Jr K J, Munoz T, Gimon-Kinsel M E. Preparation of zeolite UTD-1 films by pulsed laser ablation: Evidence for oriented film growth. *Chem Mater*, 1998, 10: 464~466[DOI]
- 43 Au L T Y, Yeung K L. An investigation of the relationship between microstructure and permeation properties of ZSM-5 membranes. *J Membr Sci*, 2001, 194: 33~35[DOI]
- 44 Au L T Y, Mui W Y, Lau P S, et al. Engineering the shape of zeolite crystal grain in MFI membranes and their effects on the gas permeation properties. *Micropor Mesopor Mater*, 2001, 47: 203~216[DOI]
- 45 Noack M, Kölsch P, Schäfer R, et al. Preparation of MFI membranes of enlarged area with high reproducibility. *Micropor Mesopor Mater*, 2002, 249: 5~37
- 46 Sano T, Yanagishita H, Kiyozumi Y, et al. Separation of ethanol/water mixture by silicalite membrane on pervaporation. *J Membr Sci*, 1994, 95(3): 221~228[DOI]
- 47 Xomeritakis G, Nair S, Tsapatsis M. Transport properties of alumina-supported MFI membranes made by secondary (seeded) growth. *Micropor Mesopor Mater*, 2000, 38: 61~73[DOI]
- 48 Verduijn J P, Bons A J, Anthonis M H C, et al. Molecular sieves and processes for their manufacture. US Patent. 6190638, 1996-02-20
- 49 Hedlund J, Mintova S, Sterte J. Controlling the preferred orientation in silicalite-1 films synthesized by seeding. *Micropor Mesopor Mater*, 1999, 28: 185~194[DOI]
- 50 Lin Y S, Yamamoto N, Choi Y, et al. A microscope FTIR mapping study on diffusion of hydrocarbons in single silicalite crystal particles. *Micropor Mesopor Mater*, 2000, 38: 207~220[DOI]
- 51 Karger J, Ruthven D M. *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*. New York: Wiley, 1992
- 52 Jansen J C, Rosmalen G M. Oriented growth of silica molecular sieve crystals as supported films. *J Cryst Growth*, 1993, 128: 1150~1156
- 53 Boudreau L C, Kuck J A, Tsapatsis M. Deposition of oriented zeolite films: in situ and secondary growth. *J Membr Sci*, 1999, 152: 41~59[DOI]
- 54 Lovallo M C, Boudreau L, Tsapatsis M. Preparation of supported zeolite films and layers: Processing of zeolite suspensions and in situ growth from homogeneous solutions. *Micropor Mesopor Mater*, 1996, 431: 225~236
- 55 Nair S, Lai Z, Nikolakis V, et al. Separation of close-boiling mixtures by MFI and FAU membranes made by secondary growth. *Micropor Mesopor Mater*, 2001, 48: 219~228[DOI]
- 56 Geus E R, van Bekkum H, Bakker W J W, et al. High-temperature stainless steel supported zeolite (MFI) membranes: Preparation, module construction, and permeation experiments. *Micropor Mesopor Mater*, 1993, 1(2): 131~147[DOI]
- 57 Jansen J C, Koegler J H, Bekkum H V, et al. Zeolite coatings and their potential use in catalysis. *Micropor Mesopor Mater*, 1998, 21: 213~226[DOI]
- 58 Gues E R, Bekkum H. 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]
- 59 Dong J, Lin Y S, Hu M Z, et al. Template-removal-associated microstructural development of porous-ceramic-supported MFI zeolite membranes. *Micropor Mesopor Mater*, 2000, 34: 241~253[DOI]
- 60 Park S H, Kunstleve R W G, Graetsch H G, et al. Progress in zeolite and microporous materials. *Stud Surf Sci Catal*, 1997, 105: 1989~1994
- 61 Jansen J C, Kashchiev D, Erdem-Senatalar A. Advanced zeolite science and application. *Stud Surf Sci Catal*, 1994, 85: 215~232
- 62 Sakai H, Tomita T, Takahashi T. P-xylene separation with MFI-type membrane. *Separation and Purification Technology*, 2001, 25: 297~306[DOI]
- 63 Poshusta J C, Noble R D, Falconer J L. Temperature and pressure effects on CO₂ and CH₄ permeation through MFI zeolite membranes. *J Membr Sci*, 1999, 160: 115~125[DOI]
- 64 Morigami Y, Kondo M, Abe J, et al. The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane. *Separation and Purification Technology*, 2001, 25: 251~260[DOI]

(2004-03-08 收稿, 2004-08-22 收修改稿)