

应用研究

中空纤维 Silicalite-1 分子筛膜用于 轻石脑油中烷烃的分离

孙耀璋¹, 吕舒远¹, 张 春^{1*}, 李金芝^{2*}, 胡 锐¹, 于中伟², 顾学红¹

(1. 南京工业大学 化工学院 材料化学工程国家重点实验室, 南京 211800;

2. 中石化石油化工科学研究院有限公司, 北京 100083)

摘要: 轻石脑油中富含 C5、C6 烷烃, 开发高效节能的分离技术将正、异构体分开, 实现工业产品的物尽其用是人们关注的焦点。本文在四通道中空纤维载体上制备了 Silicalite-1(全硅型 MFI) 分子筛膜, 并将其用于 C5、C6 烷烃正异构体的分离, 考察了温度、压力等操作条件对所制备分子筛膜性能的影响。结果表明, 对于正戊烷/异戊烷(n -/ i -C5) 二元体系的分离, 在 80 °C, 原料分压为 5 kPa 时, n -C5 渗透性为 $1.12 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, n -/ i -C5 分离因子可达 109; 对于正己烷/三甲基戊烷/二甲基戊烷(n -C6/3MP/2MP) 三元体系的分离, 在 80 °C, 原料分压为 5 kPa 时, n -C6 的渗透性为 $1.83 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, n -/ i -C6 分离因子高达 132。同时, 评价了较高进料分压下所制备膜材料在分离体系中的运行稳定性, 均可稳定操作 60 h 以上。该研究结果将为石化行业的技术革新升级奠定基础。

关键词: 中空纤维; Silicalite-1 分子筛膜; 轻石脑油; 蒸汽渗透; 烷烃分离

中图分类号: TQ028.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)02-0109-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.02.013

轻石脑油是石化生产过程中的重要原料, 其中富含 C5、C6 烷烃异构体, 正构 C5、C6 烷烃是生产乙烯等大宗化学品的优质原料, 高纯度异构 C5、C6 烷烃可有效提高汽油的辛烷值, 其工业用途十分广泛。目前, 工业上轻石脑油中烷烃异构体的分离以精馏、吸附等技术为主, 存在能耗高、流程复杂等问题。膜分离是一种新兴的分离技术, 具有低能耗、高效率、装置简单等优势^[1], 因而受到人们的普遍关注。在众多的膜材料中, MFI 分子筛膜因其具有规整的孔道结构(孔径约为 0.55 nm)和骨架的可调可控性^[2],

用途十分广泛, 可用于醇/水体系的渗透汽化分离^[3]、 N_2/SF_6 分离^[4]、二甲苯异构体的分离^[5]等, 经过孔道调变后还可以用于 H_2/CO_2 等气体的分离^[6]。

基于分子筛分和吸附扩散原理, MFI 分子筛膜也非常适用于 C5、C6 烷烃异构体的分离^[7-10]。为了提升其分离性能, 研究人员开展了一些研究工作。Noack 等^[11]在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 非对称管式载体上制备了 ZSM-5(含铝 MFI)分子筛膜, 考察了硅铝比对膜性能的影响。在 125 °C 时, 采用硅铝比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的物质的量比)分别为 270 与 1 000 的膜对等比例

收稿日期: 2024-12-07; 修改稿收到日期: 2025-02-20

基金项目: 中国石油化工股份有限公司委托项目(124056)

第一作者简介: 孙耀璋(2001-), 男, 甘肃陇西人, 硕士研究生, 主要研究方向为分子筛膜的制备及应用。* 通讯作者, 张 春, E-mail: zhangchun@njtech.edu.cn; 李金芝, E-mail: lijinzhi.ripp@sinopec.com

引用本文: 孙耀璋, 吕舒远, 张 春, 等. 中空纤维 Silicalite-1 分子筛膜用于轻石脑油中烷烃的分离[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(2): 109-116, 126.

Citation: Sun Y Z, Lyu S Y, Zhang C, *et al.* Hollow fiber Silicalite-1 zeolite membrane for alkane separation in light naphtha[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(2): 109-116, 126.

的正/异戊烷(n -/ i -C5)进行分离, n -/ i -C5 分离因子分别为 14.9 与 119,由此可见,高硅的膜材料更有利于该体系的分离。Arruebo 等^[12]在多孔不锈钢管式载体合成了 B-ZSM-5 分子筛膜,在 160 °C 下,对等比例 n -/ i -C5 体系进行分离, n -C5 渗透性为 $4.6 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,分离因子 74。Bayati 等^[13]在管式载体上制备出了 B-ZSM-5 分子筛膜,将其用于等比例 n -/ i -C5 二元混合物的分离,在分离温度为 200 °C,进料压力为 0.25 MPa 下,其分离因子仍有 60。Coronas 等^[14]在管式载体上通过水热合成法制备了 ZSM-5 分子筛膜用于正己烷/2,2-二甲基丁烷(n -C6/2,2-DMB=50/50)体系的分离测试,在 100 °C 下分离 22 h 后,其 n -C6/2,2-DMB 分离因子仍可达到 70, n -C 渗透性为 $1.97 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。Rong 等^[15]则利用表面凝胶转化法在管式载体上合成了 500 nm 的 MFI 分子筛膜,在分离温度为 100 °C 下,正己烷/3-甲基戊烷(n -C/3MP)与正己烷/2-甲基戊烷(n -C/2MP)分离因子分别为 13.7 与 22.6, n -C6 渗透性分别为 6.9×10^{-8} 与 $6.4 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。尽管膜层厚度降低了,但其渗透性并未得到有效提升,且分离因子相对较低。

综上所述,MFI 分子筛膜对 C5、C6 烷烃异构体展现出了较好的分离性能,但始终无法兼具高通量和高选择性,阻碍了其工业化推广的进程。本课题组自主研发出了四通道中空纤维陶瓷载体^[16],其外径为 3.4~4.0 mm,内芯拥有 4 个通道,与片式、管式载体相比,不但具有更高的装填密度,而且具备适合工业应用需求的机械强度,可以显著降低装备的投资成本^[17-18]。课题组前期工作中,Liu 等^[19]在该载体上制备了 NaA 分子筛膜用于乙醇体系脱水,在 75 °C 分离温度下对质量分数 90% 的乙醇/水体系的分离中,实现了 $12.8 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的高水通量以及 10 000 以上的水/乙醇分离因子。Liu 等^[20]在该载体上合成了 SSZ-13 分子筛膜用于 CO_2/CH_4 体系的分离,在 160 °C 分离 96 h 后,仍然可以达到 130 以上的 CO_2/CH_4 分离因子以及 $3.1 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 的高渗透性。

因此,本实验拟基于四通道中空纤维载体制备获得 Silicalite-1(全硅 MFI)分子筛膜,并将其分别用于 C5 和 C6 烷烃异构体体系的分离,系统考察操作条件变化带来的影响以及膜材料的稳定性,为后

续膜过程在轻石脑油体系中烷烃异构体分离的实际应用奠定基础。

1 实验

1.1 Silicalite-1 分子筛膜的制备与表征

实验采用二次生长法合成 Silicalite-1 分子筛膜^[5],载体为四通道氧化铝中空纤维(江苏旭一高科技有限公司),其外径为 3.55 mm,平均孔径约为 0.14 μm ,孔隙率为 36%,长度分别为 7 cm 和 40 cm,如图 1 所示。制膜所用晶种通过水热合成法制得,合成液按物质的量比为 $\text{SiO}_2 : \text{TPAOH} : \text{NaOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.3 : 0.1 : 14$ 的比例混合。室温老化 3 h 后将其移入合成釜,在 120 °C 下水热合成 12 h,降温洗涤后用去离子水将所得分子筛颗粒分散备用,其质量分数为 0.5%。采用浸渍提拉法在载体外表面涂覆晶种,将充分干燥的载体浸入晶种液 15 s,然后匀速提起。按照物质的量比为 $\text{SiO}_2 : \text{TPAOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.24 : 178$ 的比例配制母液,室温下老化 3 h 后,将合成溶液转移到一个有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,160 °C 下合成 12 h。洗涤干燥后,将其置入臭氧气氛炉中,在 200 °C 煅烧 16 h 以脱除孔道中的模板剂,升降温速率为 1 °C/min。



图 1 四通道中空纤维载体实物图

Fig. 1 Photo of four-channel hollow fiber supports

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi, S-4800)来观察所制备分子筛膜的微观形貌。通过 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku, MiniFlex600)评估膜的微观结构特征。XRD 测量是通过阶梯式扫描进行的,其衍射范围为 $5^\circ \sim 50^\circ$,衍射步长为 $0.02^\circ/\text{s}$ 。

1.2 单组分气体渗透性能测试

单组分气体渗透性测试在实验室自制的装置上进行。将所制备的分子筛膜采用氟橡胶 O 形圈密封在不锈钢组件中,在 25 °C 和 0.1 MPa 的条件下,单一组分的待测气体由中空纤维分子筛膜膜侧进料,通过渗余侧出口处的背压阀调节进料气体的压力,采用皂泡流量计测量渗透侧气体流量。气体渗透性 $P_i [\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$ 被定义为式(1):

$$P_i = \frac{N_i}{A \times \Delta p_i} \quad (1)$$

式中: N_i 是组分 i 的渗透速率, mol/s; Δp_i 是膜两侧压差, Pa; A 是分子筛膜的有效面积, m^2 。组分 i 和组分 j 的理想选择性($\gamma_{i/j}$)定义为式(2):

$$\gamma_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} \quad (2)$$

式中: P_i 和 P_j 分别为组分 i 和 j 的气体渗透性, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。

1.3 膜分离性能测试

将所制备中空纤维分子筛膜装载到烷烃异构体膜分离装置中进行性能评价,其流程示意图如图2所示。实验中采用的原料是 C5 或 C6 烷烃异构体混合物,其中: C5 烷烃异构体为正戊烷(n -C5)和异戊烷(i -C5)的混合物; C6 烷烃异构体为正己烷(n -C6)、2-甲基戊烷(2MP)和 3-甲基戊烷(3MP)的混合物。实验基于 Wicke-Kallenbach 法进行膜分离性能的测试。以 N_2 作为载气,其中一股气体作为鼓泡气,通入置于一定温度烘箱(5)中的原料罐(6),产生饱和蒸汽;在原料罐上端通入另一股气体作为稀释气,通过对烘箱温度的调节,可以实现原料分压的调变。该气相混合物经保温的管线输送进入管式电炉(8)中的膜组件(7)进行分离。中空纤维分子筛膜(实物图及其横截面照片如图1中所示)被密封在膜组件中,待分离原料由载气带至膜组件内,一股吹扫气将渗透过膜的物质送入气相色谱仪(GC,

Shimadzu, GC-2014)检测分析,毛细管柱为 GL Science 的 SE-30(30 m)。膜组件渗余侧未透过膜的物质经排空口排出。

为了评估膜分离组分 i 对组分 j 的分离性能,分离因子 $\alpha_{i/j}$ 被定义为式(3):

$$\alpha_{i/j} = \frac{x_i/x_j}{y_i/y_j} \quad (3)$$

式中: x 和 y 分别是各组分在渗透侧和进料侧的质量分数。渗透性 Q_i 定义如式(4):

$$Q_i = \frac{n_i}{A \times t \times \Delta p_i} \quad (4)$$

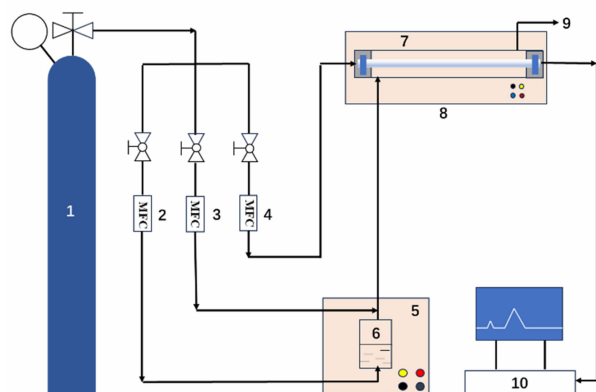
式中: n_i 是组分 i 透过 MFI 分子筛膜的量, mol; t 为时间, s; A 是 Silicalite-1 分子筛膜的有效膜面积, m^2 ; Δp_i 是分子筛膜渗透侧与渗余侧分压差, Pa。

2 结果与讨论

2.1 中空纤维 MFI 分子筛膜的制备和表征

四通道中空纤维载体和所制备的 Silicalite-1 分子筛膜的 SEM 照片和 XRD 谱图如图3、图4所示。图3(a)是四通道氧化铝中空纤维载体的表面 SEM 照片,由图可知,载体表面平整均匀,无明显缺陷;图3(b)是四通道氧化铝中空纤维载体的断面 SEM 照片,可以看到典型的中空纤维“三明治”结构:两侧是指状孔,中间为海绵层结构。图3(c)为所合成的全硅 MFI 分子筛颗粒的 SEM 照片,由图可知,该分子筛晶种粒度均匀,尺寸约为 80 nm,呈球形。图3(d)是所合成的 Silicalite-1 分子筛膜表面 SEM 照片,可以发现晶体颗粒交互生长良好,无明显缺陷,膜层连续、完整。图3(e)为所合成 Silicalite-1 分子筛膜的断面 SEM 照片,图中显示,其膜层厚度均匀,约为 5 μm 。图4给出了所制备的分子筛晶种和 Silicalite-1 分子筛膜的 XRD 谱图,与 MFI 分子筛的标准谱图相对比,在 $7^\circ \sim 10^\circ$ 和 $22^\circ \sim 25^\circ$ 均出现了 MFI 特征峰,证明所制备的膜材料具备 MFI 分子筛的晶形结构。在 $25^\circ \sim 45^\circ$ 之间的 4 个特征峰为载体材料 α - Al_2O_3 的特征峰。

图5为四通道中空纤维 Silicalite-1 分子筛膜的单组分气体渗透性能测试结果。在 25°C , 压差 0.1 MPa 的实验条件下进行单组分气体渗透实验,结果表明,单一气体的渗透性随着气体分子动力学直径的增加而降低,渗透性顺序为 $\text{H}_2 > \text{N}_2 > \text{CH}_4 > \text{SF}_6$ 。较为特别的是, CO_2 的渗透性高于 H_2 的,这是因为 MFI 分子筛对 CO_2 分子有更强的吸附



1. 载气瓶; 2. 流量计(鼓泡气); 3. 流量计(稀释气);
4. 流量计(吹扫气); 5. 烘箱; 6. 原料罐; 7. 膜组件;
8. 管式电炉; 9. 排空口; 10. 气相色谱仪

图2 烷烃异构体膜分离装置流程图

Fig. 2 Schematic diagram of membrane device for alkane separation

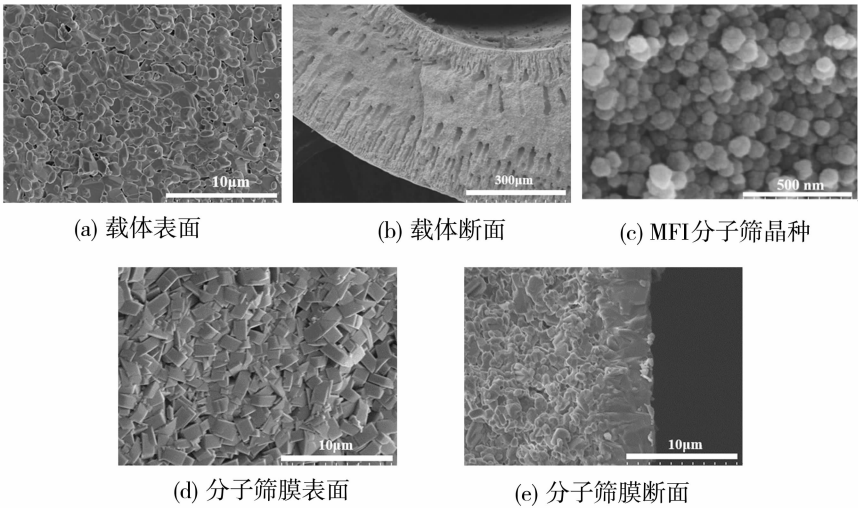


图 3 四通道中空纤维载体、MFI 分子筛晶种和所制备 Silicalite-1 分子筛膜的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of four-channel hollow fiber supports, MFI zeolite seeds and as-synthesized Silicalite-1 zeolite membranes

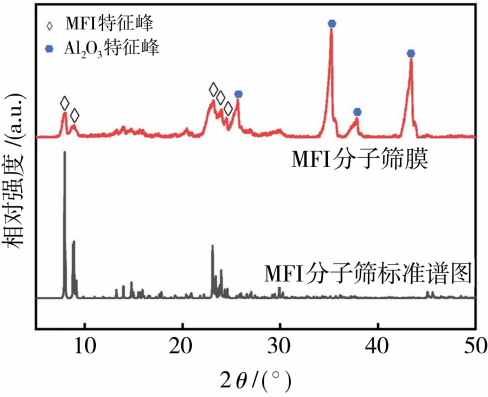


图 4 MFI 分子筛标准谱图、分子筛晶种及四通道中空纤维 Silicalite-1 分子筛膜的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of standard MFI zeolites, seeds and four-channel hollow fiber Silicalite-1 zeolite membranes

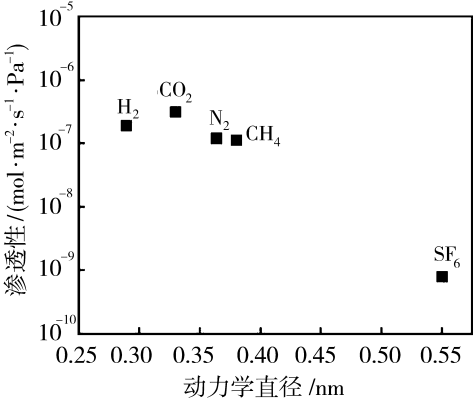


图 5 四通道中空纤维 Silicalite-1 分子筛膜的单组分气体渗透性能

Fig. 5 Single gas permeances as a function of the kinetic diameter of four-channel hollow fiber Silicalite-1 membranes

性。该膜的 N_2/SF_6 和 H_2/SF_6 的理想选择性分别为 153 和 240, 远远大于其努森扩散值(2.3 和 8.5)。由此可知, 所制备的 Silicalite-1 分子筛膜具有较好的完整性和连续性。

2.2 中空纤维 Silicalite-1 分子筛膜对 C5 烷烃异构体的分离性能

2.2.1 吹扫气流量的影响

在 80 ℃, 原料分压为 5 kPa 时, 将所制备的中空纤维 Silicalite-1 分子筛膜(7 cm)用于分离等摩尔 n -/ i -C5 二元体系, 其不同吹扫气流量下的膜分离性能变化趋势如图 6 所示。研究显示, 随着吹扫气流量增大, n -C5 的渗透性从 40 mL/min 时的 $3.26 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 提升到 120 mL/min 时的 $1.26 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, i -C5 的渗透性则从 $3.41 \times 10^{-10} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 提升到 $1.59 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 当吹扫气流量达到 80 mL/min 时, 其变化趋于平缓。渗透性的提升主要是因为吹扫气流量的增大, 渗透侧各组分的分压降低, 导致跨膜压差增大。 n -/ i -C5 分离因子同样是随着吹扫气流量的增大而逐渐提升的, 在吹扫气流量为 80 mL/min 时达到最大值, 这是因为, 在 80 mL/min 时, n -C5 的渗透性已经趋于稳定, 后续流量的提升对其影响不大, 但对应 i -C5 更大的流量带来更为明显的渗透性提升, 所以当流量高于 80 mL/min 时, n -/ i -C5 分离因子有所下降。

2.2.2 温度的影响

在进料和吹扫流量为 80 mL/min, 原料总分压为 5 kPa 时, 测试了温度变化(80~240 ℃)对四通

道中空纤维 Silicalite-1 分子筛膜(7 cm)分离 n -/ i -C5 二元体系性能的影响,结果如图 7 所示。由图可知,随着操作温度的升高, n -C5 的渗透性随之增大,在 240 °C 时达到最大,为 $3.93 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。 i -C5 的渗透性也是同样的规律,在 120 °C 后趋于平缓,从 $1.09 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 增加到 $2.49 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。 n -/ i -C5 的分离因子也随之增加,在 240 °C 时最大,达到 166。这主要是因为随着温度的上升,分子热运动程度增加,膜层孔道内气体分子跃迁速度加快,分子的扩散系数变大,分子筛对组分的吸附能力降低。因此,温度变化引起的两种分子吸附与扩散间的权衡,最终引起 n -/ i -C5 分离因子呈现逐步上升的趋势。

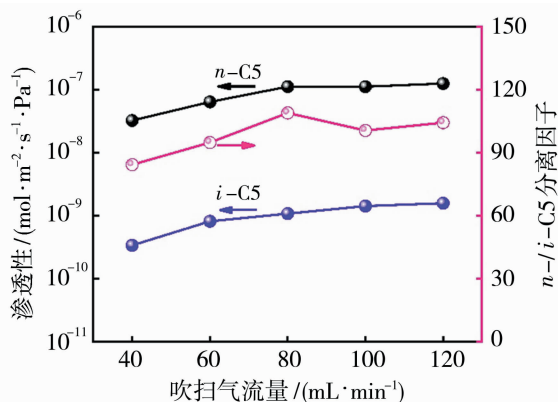


图 6 Silicalite-1 分子筛膜在不同吹扫气流量下对 n -/ i -C5 二元体系的分离性能

Fig. 6 Performance of Silicalite-1 zeolite membrane for n -/ i -C5 binary mixture separation at different sweep gas flow rate

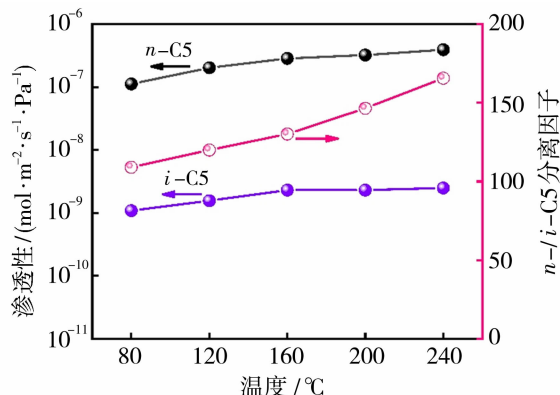


图 7 不同温度下,中空纤维 Silicalite-1 分子筛膜对 n -/ i -C5 二元体系的分离性能

Fig. 7 Performance of hollow fiber Silicalite-1 zeolite membrane for n -/ i -C5 binary mixture separation at different operating temperatures

2.2.3 操作稳定性

以所制备的长度为 40 cm 的四通道中空纤维 Silicalite-1 分子筛膜为测试对象,在分离温度为 80 °C,吹扫气和进料流量均为 80 mL/min,膜两侧总压均为常压,原料分压在 47 kPa 时,测试了 n -/ i -C5 二元体系混合物的长时间运行稳定性,分离结果如图 8 所示。在较高分压下,连续运行 120 h 后, n -C5 和 i -C5 的渗透性未发生明显下降,正戊烷的渗透性仍保持在 $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。 n -/ i -C5 的分离因子始终保持在 100 左右。由此可见,所制备的膜材料在该二元体系的分离中可以稳定运行,尤为重要,该操作是在较高的进料分压

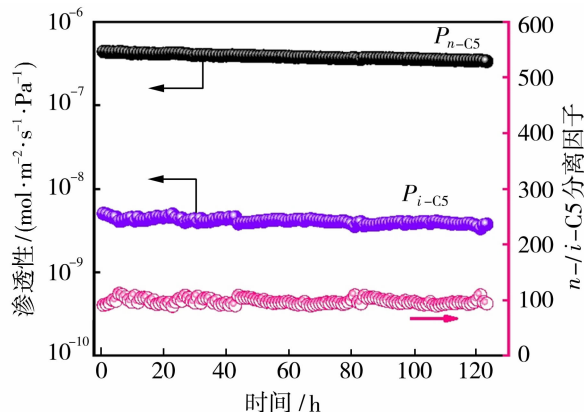


图 8 Silicalite-1 分子筛膜分离 n -/ i -C5 二元体系的稳定性评价

Fig. 8 Stability of Silicalite-1 zeolite membrane for n -/ i -C5 binary mixture separation

2.3 中空纤维 Silicalite-1 分子筛膜对 C6 烷烃异构体的分离性能

2.3.1 温度的影响

采用四通道中空纤维 Silicalite-1 分子筛膜(7 cm),在吹扫和原料气流量为 80 mL/min,原料分压为 5 kPa 下,考察分离温度对 C6 烷烃异构体三元体系(n -C6/2MP/3MP)膜分离性能的影响,结果如图 9 所示。研究表明,所有烷烃的渗透性均随着温度升高而升高,这是基于高温下迁移率的增加,与 C5 烷烃异构体分离结果相近。但是随着温度的升高, n -C6 渗透性的升高幅度仅为 39%,远低于 2MP、3MP 的 71% 和 169%。这导致了 n -C6 正/异烷烃的分离因子的减小。研究者认为这是由吸附扩散的特性变化导致的。 n -C6 (16.7 kJ/mol) 在 Silicalite-1 分子筛上的吸附热略高于 2MP (16.2 kJ/

mol)与 3MP (15.0 kJ/mol)^[21],并且高温下易形成碳沉积,从而使得运输 *n*-C6 的分子筛孔隙变小甚至被堵塞,线性烷烃对支链烷烃的阻断作用降低,并且 2MP、3MP 分子大于异戊烷,因此大于沸石孔的非沸石孔对于异构 C6 烷烃的运输作用变强。所以随着温度升高,*n*-/*i*-C6 分离因子逐渐降低。

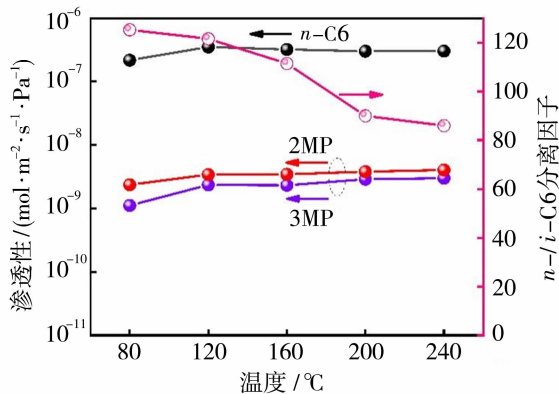


图 9 不同温度下,中空纤维 Silicalite-1 分子筛膜对 *n*-C6/2MP/3MP 三元体系的分离性能

Fig. 9 Separation performance of hollow fiber Silicalite-1 zeolite membrane for *n*-C6/2MP/3MP ternary mixture at different operating temperatures

2.3.2 原料分压的影响

基于四通道中空纤维 Silicalite-1 分子筛膜 (7 cm),在吹扫和原料气流量为 80 mL/min,分离温度 80 °C,研究原料分压对 C6 烷烃异构体(*n*-C6/2MP/3MP)分离性能的影响,分离结果如图 10 所示。随着原料分压从 5 kPa 增加到 20 kPa,*n*-C6 的渗透性从 1.83×10^{-7} mol/(m² · s · Pa)减小到 5.01×10^{-8} mol/(m² · s · Pa);2MP 的渗透性从 1.93×10^{-9} mol/(m² · s · Pa)减小到 4.67×10^{-10} mol/(m² · s · Pa);3MP 的渗透性从 8.37×10^{-10} mol/(m² · s · Pa)减小到 2.33×10^{-10} mol/(m² · s · Pa)。这是因为随着原料分压的升高,原料中各组分之间透过膜层的竞争增强,从而导致渗透性都出现下降。但 *n*-C6/(2MP+3MP)的分离选择性从 132 增加到 144,这是由于 *n*-C6 在原料分压升高后对 2MP、3MP 的渗透产生了更强的抑制效果,使更少的异构支链烷烃透过膜层,选择性得到提升。但是,随着原料分压进一步升高(从 20 kPa 到 40 kPa),混合体系中各组分的渗透性均出现了下降。其中,*n*-C6 的渗透性从 20 kPa 下的 5.01×10^{-8} mol/(m² · s · Pa)减小到 40 kPa 时的 1.47×10^{-8} mol/(m² · s · Pa),下降了 70.7%;而 2MP 和 3MP

的渗透性分别下降了 47%和 61.3%。即使异构 C6 烷烃的渗透性同样下降,然而,随着进料压力的增大,*n*-C6 的吸附已经达到饱和,对于异构 C6 烷烃的渗透抑制效果开始降低,*n*-C6/(2MP+3MP)的分离选择性从 144 下降至 87。

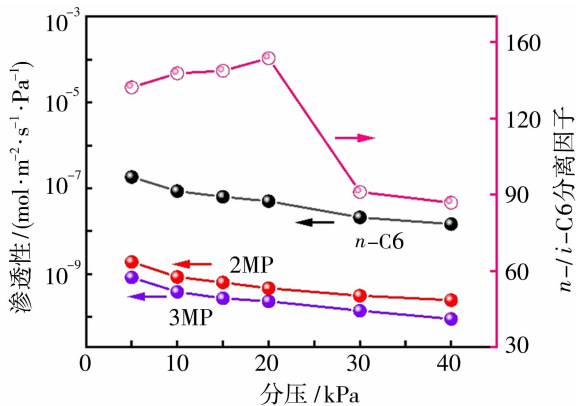


图 10 中空纤维 Silicalite-1 分子筛膜在不同原料分压下对 *n*-C6/2MP/3MP 三元体系的分离性能

Fig. 10 Separation performance of hollow fiber Silicalite-1 zeolite membrane for *n*-C6/2MP/3MP ternary mixture at different operating temperatures

2.3.3 稳定性评价

在分离温度 80 °C,吹扫和原料气流量均为 80 mL/min,以所制备的长度为 40 cm 中空纤维 Silicalite-1 分子筛膜为测试对象,考察原料分压 30 kPa 的条件下连续分离 C6 烷烃异构体。分离结果如图 11 所示,连续分离 20 h 后,*n*-C6 和 3MP 的渗透性略有下降,但 *n*-C6 的渗透性仍保持在 3.52×10^{-8} mol/(m² · s · Pa),3MP 的渗透性降至

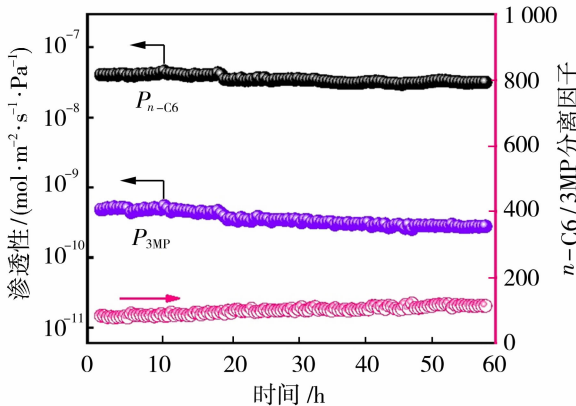


图 11 Silicalite-1 分子筛膜分离 *n*-C6/3MP 二元体系的稳定性评价

Fig. 11 Stability of Silicalite-1 zeolite membrane for *n*-C6/3MP binary mixture separation

$3.46 \times 10^{-10} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, $n\text{-C}_6/3\text{MP}$ 的分离因子从初始的 83.6 升高至稳定后的 113.6。这是因为随着分离运行时间的延长,正异构烷烃的在分子筛孔道中的竞争吸附逐渐趋于稳定,并且正构 C_6 烷烃的吸附对异构支链烷烃进入孔道和进一步的扩散行为产生了较强的抑制作用,这也使得其分离因子表现出了一定的上升趋势。由此可见,尽管是在较高的进料分压下,所制备的膜材料在该二元体系的分离中仍然可以以良好的性能稳定运行。

2.4 与文献报道膜分离性能的对比

表 1 总结了部分文献中报道的 MFI 分子筛膜

对 C_5 或 C_6 烷烃混合物的分离性能,并将本工作所得结果与之对比(分离温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$,原料分压为 5 kPa)。由结果可知,ZSM-5(含铝的 MFI)分子筛膜的正构烷烃渗透性普遍偏低,其正构/异构分离因子也不高,需要进行进一步的掺杂改性才能获得一定程度的提升。另一方面,膜层厚度变薄有利于正构烷烃渗透性的提升^[15],但也会带来膜层缺陷的增多,从而导致分离选择性的降低。本工作基于中空纤维载体制备全硅的 MFI 分子筛膜,使得膜材料兼具了高渗透性和高选择性,因此更有利于膜材料的进一步放大应用。

表 1 MFI 分子筛膜对 C_5 、 C_6 烷烃混合物的分离性能对比

Table 1 Comparisons of the performance of MFI zeolite membranes for C_5 or C_6 alkane mixture separation

膜材料(载体构型)	温度/ $^\circ\text{C}$	分离体系(原料比例)	正构烷烃渗透性/ $(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$	分离因子	文献
ZSM-5(管式)	125	$n-/i\text{-C}_5(50/50)$	—	119	[11]
B-ZSM-5(管式)	60	$n-/i\text{-C}_5(50/50)$	4.6×10^{-8}	74	[12]
B-ZSM-5(管式)	100	$n-/i\text{-C}_5(50/50)$	—	~65	[13]
ZSM-5(管式)	100	$n\text{-C}_6/2,2\text{-DMB}(50/50)$	1.97×10^{-7}	70	[14]
Silicalite-1(管式)	100	$n\text{-C}_6/3\text{MP}(50/50)$	1.0×10^{-6}	13.3	[15]
ZSM-5/Silicalite-1(片式)	130	$n-/i\text{-C}_5(50/50)$	—	8.2	[22]
Silicalite-1(管式)	30	$n\text{-C}_6/3\text{MP}(50/50)$	2.4×10^{-8}	74	[23]
Silicalite-1(中空纤维)	80	$n-/i\text{-C}_5(50/50)$	1.12×10^{-7}	109	本工作
Silicalite-1(中空纤维)	80	$n\text{-C}_6/2\text{MP}/3\text{MP}(50/25/25)$	1.83×10^{-7}	132	本工作

3 结论

本文将四通道中空纤维 Silicalite-1 分子筛膜用于 C_5 和 C_6 烷烃混合物的分离,深入研究了分离温度、吹扫气流量,进料分压等操作条件对分子筛膜性能的影响,同时考察了膜材料的运行稳定性。结果表明:所制备的膜材料具有较高的正构烷烃渗透性和选择性;在较高进料分压下,该分子筛膜也表现出了优异的运行稳定性。中空纤维分子筛膜的高渗透性和高选择的优势在 C_5 和 C_6 烷烃混合物的分离测试中得以体现,在后续的研究中,可系统研究和测试该分子筛膜对实际轻质石脑油体系中正异构烷烃的分离,从而进一步推进 Silicalite-1 分子筛膜在化工生产中的实际应用。

参考文献:

[1] 邢卫红,顾学红. 高性能膜材料与膜技术[M]//北京:化学工业出版社,2017.

[2] Li Y C, Zhu G F, Wang Y, *et al.* Preparation, mechanism and applications of oriented MFI zeolite membranes: a review[J]. Micropor Mesopor Mater, 2021, 312: 110790.

[3] Wu Z Q, Zhang C, Peng L, *et al.* Enhanced stability of MFI zeolite membranes for separation of ethanol/water by eliminating surface Si—OH groups[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10 (4): 3175-3180.

[4] Zhang H X, Oh Y J, Tikue E T, *et al.* Enrichment of spent SF_6 gas by zeolite membranes for direct reuse in gas-insulated switchgear units[J]. Sep Purif Technol, 2022, 303: 122223.

[5] 韩奎奎,谭湘龙,李金芝,等. 四通道中空纤维 MFI 分子筛膜用于二甲苯异构体分离[J]. 化工学报, 2023, 74(6): 2468-2476.

[6] Hong Z, Zhang C, Gu X H, *et al.* A simple method for healing nonzeolitic pores of MFI membranes by hydrolysis of silanes[J]. J Membr Sci, 2011, 366(1/2): 427-435.

[7] Jareman F, Hedlund J, Sterte J. Effects of aluminum

- content on the separation properties of MFI membranes [J]. Sep Purif Technol, 2003, 32(1): 159-163.
- [8] Mori N, Tomita T. Separation of *n*-butane/iso-butane by self-supporting MFI membranes with various SiO₂/Al₂O₃[J]. Micropor Mesopor Mater, 2008, 112(1/2/3): 88-96.
- [9] Bowen T C, Kalipcilar H, Falconer J L, *et al.* Separation of C4 and C6 isomer mixtures and alcohol-water solutions by monolith supported B-ZSM-5 membranes[J]. Desalination, 2002, 147(1/2/3): 331-332.
- [10] Sommer S, Melin T, Falconer J L, *et al.* Transport of C6 isomers through ZSM-5 zeolite membranes[J]. J Membr Sci, 2003, 224(1/2): 51-67.
- [11] Noack M, Kölsch P, Seefeld V, *et al.* Influence of the Si/Al-ratio on the permeation properties of MFI-membranes[J]. Micropor Mesopor Mater, 2005, 79(1/2/3): 329-337.
- [12] Arruebo M, Falconer J L, Noble R D. Separation of binary C5 and C6 hydrocarbon mixtures through MFI zeolite membranes[J]. J Membr Sci, 2006, 219(1/2): 171-176.
- [13] Bayati B, Belbasi Z, Ejtemaei M, *et al.* Separation of pentane isomers using MFI zeolite membrane[J]. Sep Purif Technol, 2013, 106: 56-62.
- [14] Coronas J, Noble R D, Falconer J L. Separations of C4 and C6 isomers in ZSM-5 tubular membranes[J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37:166-176.
- [15] Rong H, Wang G, Yan J, *et al.* Surface-gel-conversion synthesis of submicron-thick MFI zeolite membranes to expedite shape-selective separation of hexane isomers[J]. Sci China Mater, 2021, 64(2): 374-382.
- [16] Shi Z Z, Zhang Y T, Cai C, *et al.* Preparation and characterization of α -Al₂O₃ hollow fiber membranes with four-channel configuration[J]. Ceram Int, 2015, 41(1): 1333-1339.
- [17] Cai C, Zhang Y T, Zhang C, *et al.* Microstructure modulation of α -Al₂O₃ hollow fiber membranes with four-channel geometric configuration[J]. Asia-Pac J Chem Eng, 2016, 11(6): 949-957.
- [18] 陈园园, 时振洲, 张 春, 等. 相转化凝固浴对 Al₂O₃ 中空纤维多孔载体微观结构的影响[J]. 无机材料学报, 2014, 29(2): 143-148.
- [19] Liu D Z, Zhang Y T, Jiang J, *et al.* High-performance NaA zeolite membranes supported on four-channel ceramic hollow fibers for ethanol dehydration[J]. RSC Adv, 2015, 5: 95866-95871.
- [20] Liu H, Gao X C, Wang S X, *et al.* SSZ-13 zeolite membranes on four-channel α -Al₂O₃ hollow fibers for CO₂ separation[J]. Sep Purif Technol, 2021, 267: 118611.
- [21] Cavalcante C L J, Ruthven D M. Adsorption of branched and cyclic paraffins in Silicalite-1 equilibrium [J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34:177-184.
- [22] Mabande G T P, Noack M, Avhale A, *et al.* Permeation properties of bi-layered Al-ZSM-5/Silicalite-1 membranes[J]. Micropor Mesopor Mater, 2007, 98(1): 55-61.
- [23] Yu K, Xiao H, Ding J, *et al.* Efficient separation of linear and mono-branched hexane isomers using large-area silicalite-1 membranes[J]. Sep Purif Technol, 2025, 354(5): 129115.

Hollow fiber Silicalite-1 zeolite membrane for alkane separation in light naphtha

SUN Yaozhang¹, LYU Shuyuan¹, ZHANG Chun¹, LI Jinzhi²,
HU Rui¹, YU Zhongwei², GU Xuehong¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering of Materials, School of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China; 2. Sinopec Petrochemical Research Institute Co., Ltd., Beijing 100083, China)

Abstract: Light naphtha is rich in C5 and C6 alkanes, so it is focused to develop the efficient and energy-saving technologies of separating *n*-alkane and *i*-alkanes. It will be helpful to realize the best use of industrial product. In this paper, Silicalite-1 (all-silica MFI) zeolite membranes were prepared on
(下转第 126 页)

- [30] 陈传好, 谢 波, 任 源, 等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制[J]. 环境科学, 2000, 21(3): 93-96.
- [31] 胡红伟, 李晓燕. Fenton 催化氧化反应机理及影响因素研究进展[J]. 科技通报, 2012, 28(4): 220-222.
- [32] 王玉欢. 空气电极原位制 H_2O_2 电-Fenton 技术及其难降解有机污染物研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2022.
- [33] Li D, Zheng T, Liu Y L, *et al.* A novel electro-Fenton process characterized by aeration from inside a graphite felt electrode with enhanced electrogeneration of H_2O_2 and cycle of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ [J]. J Hazard Mater, 2020, 396:122591.

Hollow fiber hydrophobic membrane-assisted cathodic enhancement of H_2O_2 on-line electrosynthesis performance study

LIU Shan, ZHAO Xuehui, WANG Mengxue

(School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Oxygen mass transfer and utilization are the key factors affecting the efficiency of electro-Fenton process. In this study, a hollow fiber membrane aeration-assisted cathodic on-line electrosynthesis of H_2O_2 process unit was constructed to enhance the oxygen transfer and concentration in the solution using hollow fiber membrane aeration to strengthen the generation efficiency of cathodic on-line electrosynthesis of H_2O_2 . The effects of process parameters such as pH, current density, polar plate spacing, aeration volume and aeration position on the online generation of H_2O_2 were investigated. The experimental results showed that the hollow fiber hydrophobic membrane aeration-assisted cathode was significantly better than the ceramic head aeration process in terms of H_2O_2 production and oxygen utilization, and under the conditions of intermediate aeration (1 cm from the cathode), aeration volume of 10 mL/min, current density of 19.2 mA/cm², and polarplate spacing of 4 cm, the production of H_2O_2 could reach 59.20 mg/L with a current efficiency of 97.42%, and the oxygen utilization rate was 1.63%. The experimental results provide important theoretical support for the development and application of hollow fiber hydrophobic membrane aeration coupled with Electro-Fenton process.

Key words: electro-Fenton; hollow fiber hydrophobic membrane; H_2O_2 ; oxygen mass transfer

(上接第 116 页)

four-channel hollow fiber substrates and used for the separation of C5 or C6 alkane mixtures. Besides, the effects of operating conditions such as temperature and pressure on the performance of the prepared zeolite membranes were investigated. For the separation of *n*-pentane/isopentane (*n*-/*i*-C5) binary mixture, a *n*-C5 permeance of 1.12×10^{-7} mol/(m² · s · Pa) and the *n*-/*i*-C5 separation factor of 109 were achieved at 80 °C and the feed partial pressure of 5 kPa. For the separation of *n*-hexane/trimethylpentane/dimethylpentane (*n*-C6/3MP/2MP) ternary mixture at 80 °C and the 5 kPa feed partial pressure, the membrane showed a *n*-C6 permeance of 1.83×10^{-7} mol/(m² · s · Pa) and a *n*-/*i*-C6 separation factor of 132. At the same time, the operation stability under high feed partial pressure was evaluated. And the long-term stable operation can last more than 60 h. The results of this study will lay a foundation for technological innovation and upgrading in the petrochemical industry.

Key words: hollow fiber; silicalite-1 zeolite membrane; light naphtha; vapor permeation; alkane separation