晶种溶胶法 LTA 型分子筛膜的制备及乙醇脱水性能研究

黎徐乐，宗少峰，李璘喆，杨建华*，鲁金明

（大连理工大学 吸附与无机膜研究所 精细化工国家重点实验室，大连 116024）

摘要： LTA 型分子筛膜具有规则骨架、孔道结构和高亲水性，使其在有机溶剂脱水领域受到广泛关注。本研究在 200 mm 长的大孔 α-Al_2O_3 载体上擦涂预先配置的 LTA 晶种溶胶得到致密的晶种层，并采用二次生长法与低碱度合成母液制备了高性能的 LTA 膜。重点考察了反应釜有无聚四氟乙烯内衬、晶种溶胶水硅比、晶化时间、合成液陈化时间和烘箱转速对 LTA 膜形貌与分离性能的影响。在最优条件下制备的 LTA 膜对于 348.15 K 90%（质量分数）乙醇/水体系的分离表现出 2.23 kg/(m^2 · h)的通量，同时分离因子达到了 22 050，显示出一定的应用潜力。

关键词： LTA 型分子筛膜；渗透蒸发；乙醇脱水；晶种溶胶法

中图分类号： TQ028.8 **文献标志码：** A **文章编号：** 1007-8924(2025)05-0009-11

doi： 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.05.002

在工业生产中，膜分离技术凭借其高效节能、操作简便、环境友好等优势，已成为现代分离领域的核心技术之一[1]。分子筛膜因具有独特的规则孔道结构以及可调变的骨架硅铝比等特性，结合其耐高温、耐腐蚀、耐强溶剂等固有优势，引起了工业界和研究者的广泛关注[2]。LTA 型分子筛膜是研究和应用最为广泛的分子筛膜材料之一，其骨架硅铝比为 1，具有三维八元环骨架结构，孔道直径为 0.41 nm×0.41 nm，有优异的亲水性且适用于分离水分子（直径 0.26 nm）和绝大多数的有机物分子[3-4]，使其成为有机溶剂脱水[5-7]、气体分离[8-9]、海水脱盐[10]以及膜反应器[3]等领域应用的理想膜材料。

近年来，LTA 型分子筛膜的工业化应用取得了蓬勃的发展。1999 年，日本三井造船公司[11]率先将管状 LTA 膜组装成工业级渗透蒸发模块并成功用于异丙醇脱水。此后，中国多个团队进行高性能 LTA 膜性能的提升研究与工业化研究。王正宝课题组[12]和陈详树课题组[13]分别报道了高性能中空纤维和不锈钢管支撑 LTA 膜的研制；杨维慎团队[14]与江苏索普集团合作，建成千小时稳定运行的精馏-LTA 膜分离耦合工业装置。顾学红团队[15-16]先后开展了管状 LTA 膜与中空纤维 LTA 膜的工业应用，在 0.1 和 0.2 m^2 膜总面积下分别实现了 4.37 和 3.05 kg/(m^2 · h)的通量。而在之前的工作中，本课题组[17]采用变温热浸渍涂晶和二次水热生长法，在 800 mm 长的大孔 α-Al_2O_3 载体上制备了无缺陷晶种层，并获得了具有高重复性的 LTA 膜，对于 348.15 K 90%（质量分数）乙醇/水溶

收稿日期：2025-04-15；修改稿收到日期：2025-06-25

基金项目：国家自然科学基金(22378044)；国家重点研发计划(2023YFB3810700)

第一作者简介：黎徐乐(2004-)，女，湖北通城人，研究方向为微孔分子筛膜的制备与应用. * 通讯作者，E-mail：yjianhua@dlut.edu.cn

引用本文：黎徐乐，宗少峰，李璘喆，等. 晶种溶胶法 LTA 型分子筛膜的制备及乙醇脱水性能研究[J]. 膜科学与技术，2025，45(5)：9-18，41.

Citation：Li X L，Zong S F，Li L Z，*et al*. Seed sol-assisted fabrication of LTA zeolite membranes for ethanol dehydration [J]. Membrane Science and Technology(Chinese)，2025，45(5)：9-18，41.

液通量为 2.85 kg/(m² · h)，分离因子超过 10 000，并进行了 LTA 膜的工业应用。为了进一步提升原子经济和清洁制备，本课题组[18]提出使用简单的湿凝胶二次生长法在 800 mm 的大孔 α-Al_2O_3 载体管合成了 LTA 膜，节省 96%合成液，几乎是零废液生产，为工业化提供了一种新思路。现有众多报道中所使用的高碱度生长液(Na_2O/Al_2O_3 物质的量比一般为 50)会对常用的低成本 α-Al_2O_3 载体管造成严重的腐蚀。针对低碱度合成体系开发兼具高分离性能的大尺寸 LTA 膜的制备方法具有一定的实际意义。王正宝团队[19]在 800 mm 的载体管通过低碱度 Na_2O/Al_2O_3 水热二次生长制备了 LTA 膜，其渗透通量和分离因子分别为 1.2 kg/(m² · h)和 25 039，但是水的渗透通量有待提高。

晶种涂覆方法主要有真空辅助法[20]、热浸渍法[21]与湿擦涂法[22]。前两种方法是利用压力和毛细凝聚力为驱动力，而湿擦涂法利用毛细凝聚力和剪切力为驱动力将晶种负载至载体表面。这些方法要求载体的孔径大小与晶种尺寸相当，或者需要多次涂覆大小尺寸晶种，在载体上得到致密无缺陷的晶种层。为了解决单次涂覆于成膜有利的小粒径晶种难以消除大孔载体缺陷导致晶种层不致密的关键问题，以及多次涂晶工艺相对耗时的问题，提出通过预晶化制备一种含有纳米级 LTA 晶种的溶胶(简称晶种溶胶)，在大孔 α-Al_2O_3 载体管表面擦涂定量 LTA 晶种溶胶，增加晶种层的致密性，制备更薄、致密的晶种层，并且减少晶种的负载量和提高晶种的利用率，最后进行水热二次生长制备 LTA 膜。王正宝团队[22]采用湿凝胶二次生长法，通过乳胶手套擦涂 LTA 晶种于湿载体表面进行制备，合成了高渗透通量[4.59 kg/(m² · h)]的 LTA 膜，分离因子>10 000，管长 50 mm，但其手套蘸取摩擦的方法易造成晶种的团聚和成膜的不稳定性。

在本研究中，采用晶种溶胶代替晶种粉体的涂覆，即提供了晶种诱导 LTA 膜在载体表面的生长，同时溶胶起到了黏结剂的作用，解决了单次涂覆小晶种造成的晶种层不致密的问题。溶胶的胶体稳定性也确保晶种均匀覆盖载体表面，减少了裂纹、针孔等缺陷，提升了膜的致密度。在低碱度的合成体系下，通过二次生长法仅用 3.5 h 制备得到高性能的 LTA 膜，并将其应用于乙醇/水体系的分离。重点考察了反应釜有无聚四氟乙烯内衬、晶种溶胶水硅比、晶化时间、合成液陈化时间和烘箱转速对 LTA 膜形貌与渗透性能的影响。最后，对制备的 LTA 膜的渗透蒸发温度和浓度依存性进行了评价。

1 实验部分

1.1 实验材料

大孔 α-Al_2O_3 载体管(孔隙率 30%～40%，外径 12 mm，管壁厚 2 mm，长度 200 mm；广东省佛山市陶瓷管研究所)，铝酸钠[$NaAlO_2$，41%(质量分数) Al_2O_3，国药集团化学试剂有限公司]，氢氧化钠[NaOH，97%(质量分数)，天津科密欧化学试剂有限公司)]，硅溶胶[LUDOX AS-40，40%(质量分数) SiO_2，西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司]，去离子水(大连理工大学自制)，乙醇[EtOH，99.7%(质量分数)，天津科密欧化学试剂有限公司]。

1.2 LTA 晶种溶胶和晶种层的制备

制备过程如图 1 所示。将大孔 α-Al_2O_3 载体管经过打磨、清洗后浸泡在 1 mol/L 盐酸溶液中，使用超声波清洗仪(KQ3200DB，昆山市超声波仪器优先公司)超声处理 2 h，然后使用去离子水不断清洗载体管至中性；再将载体管浸泡在 1 mol/L 氢氧化钠溶液中超声处理 2 h，用去离子水洗至中性，最后放入马弗炉(SX-4-10，天津市泰斯特仪器有限公司)中，823.15 K 下煅烧 6 h 备用。按 $n(Al_2O_3)$: $n(SiO_2)$: $n(Na_2O)$: $n(H_2O)$ = 1 : 2 : 2.2 : 150 配置溶液。首先称量 4.976 g 铝酸钠与 2.001 g 氢氧化钠溶于 33.643 g 去离子水中，经 323.15 K 搅拌得澄清铝酸盐溶液；随后将 6.011 g 硅溶胶 AS-40 与 16.822 g 去离子水混合成硅胶溶液，缓慢滴入铝酸盐溶液中，323.15 K 下在集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S，巩义市予华仪器有限责任公司)中匀速搅拌，转速为 25 r/min，经过 48 h 制得分散均匀的 LTA 晶种溶胶。载体管于 423.15 K 烘干 3 h。将定量的 LTA 晶种溶胶缓慢倒在载体管表面上，使用特殊的无黏附性的聚合物塑料将溶胶擦涂均匀，直到表面上无任何水分。

1.3 LTA 型分子筛膜的制备

按 $n(Al_2O_3)$: $n(SiO_2)$: $n(Na_2O)$: $n(H_2O)$ = 1 : 2 : 2.2 : 200 配置合成液。先称取 4.976 g 铝酸钠与 2.001 g 氢氧化钠溶于 45.659 g 去离子水中，298.15 K 下快速搅拌得澄清铝酸盐溶液，另将 6.011 g 硅溶胶 AS-40 与 22.829 g 去离子水混合

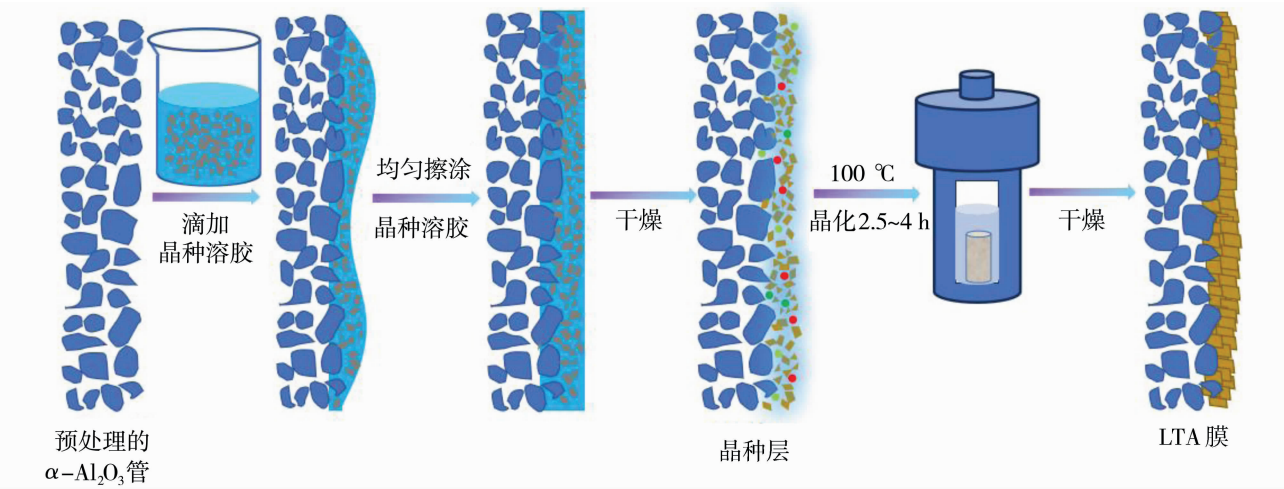


图 1　晶种溶胶法制备 LTA 型分子筛膜示意图

Fig. 1　Schematic diagram of preparation of LTA zeolite membrane by seed sol method

后,缓慢滴入澄清铝酸盐溶液中,然后在 323.15 K 下搅拌陈化一定时间。将表面负载晶种层的载体管竖直置于定制的 20 cm 的耐酸碱不锈钢高压反应釜中。所使用的反应釜有两种:含聚四氟乙烯内衬(PTFE liner)和无聚四氟乙烯内衬。然后将配置完毕的合成液完全浸没载体管,置于旋转烘箱以 10～30 r/min 的转速在 373.15 K 下晶化 2.5～4 h。反应完毕后取出膜管,用去离子水冲洗直至 pH～9,放置于 333.15 K 烘箱中干燥 3 h 以上备用。

1.4　LTA 型分子筛膜的表征

通过钨灯丝扫描电镜(SEM,型号:QUANTA 450;电压:230 V;电流:8 A;射频:50/60 Hz)对 LTA 型分子筛的形状以及 LTA 膜的形貌、致密性、厚度等进行观测。采用 X 射线衍射仪(XRD,型号:SmartLab 9 kW;电压:240 V;电流:50 mA;速度:10°/min;步长:0.02°;范围 5°～50°;Cu 靶;Kα 射线)表征 LTA 型分子筛和膜层的特征衍射峰以及结晶度。

1.5　渗透蒸发测试

制备的分子筛膜使用实验室搭建的渗透蒸发装置在 348.15 K 下对 90%(质量分数)乙醇/水溶液进行渗透蒸发分离性能测试。乙醇溶液磁力搅拌的转速为 20 r/min,膜的一侧用不锈钢接头与 O 型圈密封连接。以渗透通量[F, kg/(m^2 · h)]和分离因子 α 作为评价参数,其计算公式如下:

$$F=\frac{m}{A\times\Delta t} \tag{1}$$

$$\alpha=\frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \tag{2}$$

式中:m 为透过侧产品的总质量,kg;A 为分离膜面积,m^2;Δt 为渗透蒸发的时间,h;y_i 与 y_j、x_i 与 x_j 分别为渗透侧和原料侧水和乙醇的质量分数。

2　结果与讨论

2.1　LTA 晶种溶胶和晶种层的制备

本实验中所制备晶种溶胶中的小晶种经离心、干燥得到的粉末样品的 XRD 谱图如图 2(b)所示,晶体形貌相同,呈无菱角的立方体,大小为 0.3～0.6 μm。随着陈化时间的增加,LTA 型分子筛特征峰明显增强,表明晶种溶胶能为膜生长提供适宜大小和足量的 LTA 晶种,从而获得高性能分子筛膜。

制备合适的晶种溶胶后,考察晶种溶胶负载量对载体管表面晶种层形貌的影响。由图 3(a)和 3(b)可以看出,当 α-Al_2O_3 载体表面无晶种涂敷时,载体表面凹凸不平,存在大量 2 μm 以上大孔。当晶种溶胶负载量为 0.6 mg/cm^2 时,如图 3(c)所示,载体管表面的可见大孔基本被晶种及溶胶所覆盖,但仍可看到载体 Al_2O_3 粒子不规则的形貌。当晶种溶胶负载量为 0.8 mg/cm^2 时,如图 3(d)和 3(e)所示,晶种层表面更平整,基本覆盖载体管表面,晶种尺寸大小平均为 400 nm,明显小于载体表面 3 μm 的平均孔径,小晶种紧密分布在晶种层表面上且无晶体团聚现象,非常有利于制备高性能的膜层。当晶种溶胶负载量为 1 mg/cm^2 时,如图 3(f)所示,晶种层变得更加平整,但是出现了大量的裂纹,不利于制备高分离性能的膜层,因此晶种溶胶最佳负载量为 0.8 mg/cm^2。

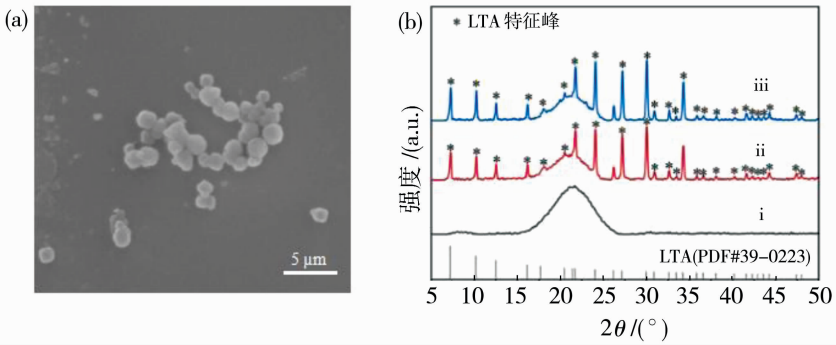


图 2 晶种溶胶中分散的 LTA 型分子筛晶体的 SEM 图像(a);在 323.15 K 下陈化不同时间的晶种溶胶中过滤后得到的 LTA 晶体的 XRD 谱图(i、ii、iii 分别为陈化 12 h、18 h、24 h)(b)

Fig. 2 SEM image of LTA zeolite crystals dispersed in seed sol (a); XRD patterns of LTA crystals in seed sol aged at 323.15 K for different times of 12 h(i), 18 h(ii) and 24 h(iii) (b)

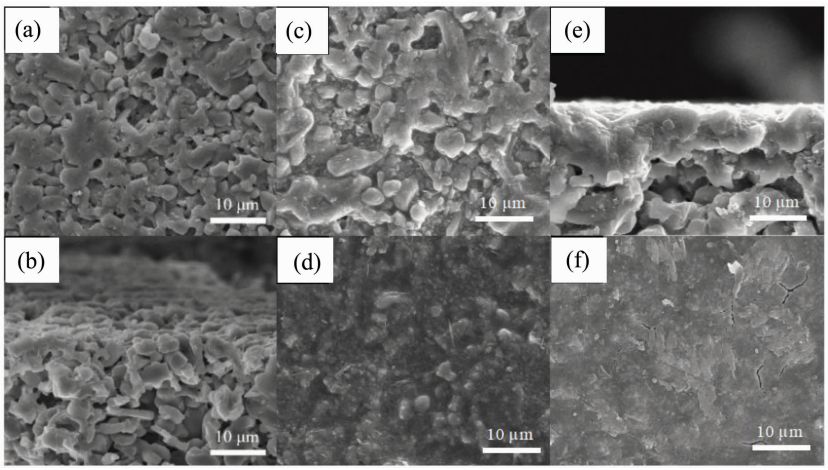


图 3 晶种溶胶负载量不同时载体管 SEM 表面图和横截面:(a)和(b)为空载体;(c)~(f) 负载量分别为 0.6、0.8、0.8、1 mg/cm^2

Fig. 3 SEM top and cross-section views of Al_2O_3 supports with different loading amounts of seed sol: (a) and (b) for the used Al_2O_3 support; (c)~ (f) for 0.6, 0.8, 0.8, 1 mg/cm^2

2.2 反应釜聚四氟乙烯内衬对 LTA 型分子筛膜的影响

LTA 型分子筛膜的制备条件与相应的渗透蒸发分离性能如表 1。本实验探究了反应釜是否含有聚四氟乙烯内衬对分子筛膜性能的影响。如图 4 所示,无聚四氟乙烯内衬时,得到的膜 M1 表面比较致密,膜层与载体层交联度较好。而有聚四氟乙烯内衬时,产物膜 M2 表面粗糙,表面晶体较大。由表 1 可知,膜 M1 的渗透通量为 2.35 kg/(m^2 · h),分离因子为 4 606,膜 M2 的渗透通量和分离因子分别为 1.92 kg/(m^2 · h)和 821,均低于分子筛膜 M1 的渗透性能。其原因可能是四氟内衬外壁与不锈钢反应釜内壁形成了一层较薄的隔层,且内衬传热系数约 0.3 W/(m · K),远远低于不锈钢材料[13 W/(m · K)],内衬本身的壁厚形成了不可忽视的传热阻力,使得反应液与晶种层表面的真实温度低于外部烘箱温度,需要更长的晶化时间生长成更致密的分子筛膜。因此使用无内衬不锈钢反应釜可制备性能更佳的 LTA 膜,同时可以减少能源的浪费,降低制造成本。

2.3 晶种溶胶水硅比对 LTA 型分子筛膜的影响

晶种溶胶水硅比对 LTA 晶种及相应成膜的形貌与性能密切相关。本实验考察晶种溶胶水硅比分别为 75 和 55 时对 LTA 膜性能的影响。由图 4 和表 1 可知,当晶种溶胶水硅比为 75 时,膜 M1 的表面较为致密,其渗透蒸发乙醇/水溶液的渗透测水含量为 99.81%,分离因子为 4 606,通量为 2.35 kg/(m^2 · h)。当水硅比下降为 55 时,晶种溶胶中包含的 LTA 晶种浓度增大,使得膜 M3 膜层致密连续且更为平整,没有明显缺陷存在,如图 5 所示。由表 1 可知,膜 M3 的分离因子显著增加到 73 326,但是渗

表 1　LTA 型分子筛膜的制备条件与相应的渗透蒸发分离性能

Table 1　PV performance of LTA zeolite membranes prepared with different synthesis conditions

编号	是否使用聚四氟乙烯内衬	晶种溶胶水硅比	晶化时间/h	陈化时间/h	烘箱转速/($r \cdot min^{-1}$)	通量/($kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	分离因子
M1	否	75	4	5	10	2.35	4 606
M2	是	75	4	5	10	1.92	821
M3	否	55	4	5	10	1.89	73 326
M4	否	75	3.5	5	10	2.23	22 050
M5	否	75	3	5	10	2.08	14 720
M6	否	75	2.5	5	10	1.83	572
M7	否	75	3.5	1	10	2.24	945
M8	否	75	3.5	9	10	2.59	3 130
M9	否	75	3.5	13	10	3.22	17
M10	否	75	3.5	5	20	2.22	1 359
M11	否	75	3.5	5	30	2.29	1 121

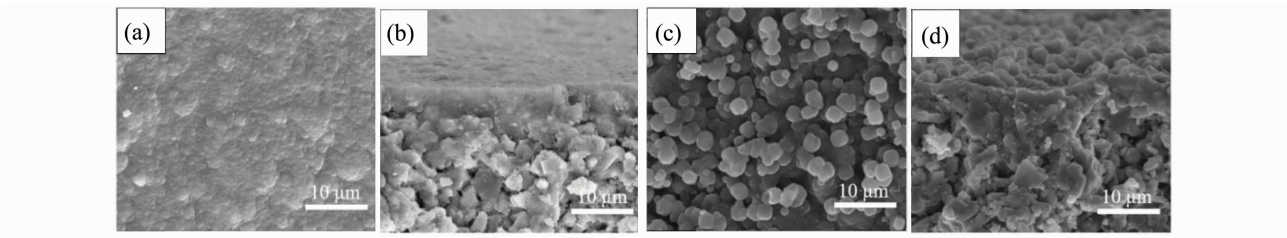


图 4　晶种溶胶水硅比为 75 时不同高压反应釜 LTA 型分子筛膜的 SEM 图像:(a)和(b)为 M1(无聚四氟乙烯内衬);(c)和(d)为 M2(有聚四氟乙烯内衬)

Fig. 4 SEM images of LTA type zeolite membranes prepared in different steel stainless autoclaves with gel layer water-to-silicon ratio of 75: (a) and (b) for M1 (without PTFE liner); (c) and (d) for M2 (with PTFE liner)

透通量降低到了 1.89 kg/(m^2 · h)。虽然降低晶种溶胶的水硅比可以显著修补载体的大孔缺陷,提高分离因子,但使得制备的 LTA 膜渗透通量降低,不利于工业化放大。因此后续实验采用水硅比为 75 的晶种溶胶,继续优化条件以制备高性能 LTA 分子筛膜。

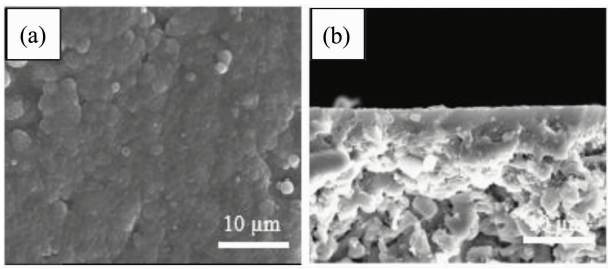


图 5　晶种溶胶水硅比 55 时制备的 LTA 型分子筛膜 M3 的 SEM 图像

Fig. 5　SEM images of LTA zeolite membrane M3 prepared with gel layer water-to-silicon ratio of 55

2.4　晶化时间对 LTA 型分子筛膜的影响

本实验在与 M1 相同条件下,制备了晶化时间分别为 3.5 h、3 h 和 2.5 h 的分子筛膜 M4～M6 的峰(图 6 和图 7)。由 XRD 谱图可知膜 M4～M6 均符合 LTA 沸石特征衍射峰,表明所制备的膜为 LTA 膜。当晶化时间为 3.5 h 时,膜层无明显缺陷,膜厚约为 2.5 μm。对于 348.15 K 90%(质量分数)的乙醇/水溶液,膜 M4 展示出了 2.23 kg/(m^2 · h)的通量,分离因子为 22 050。而晶化时间为 4 h 的膜 M1 分离性能较 M4 低,其原因可能是过长的晶化时间导致细微的裂缝或缺陷产生。当晶化时间进一步降低到 3 h 和 2.5 h 时,膜 M5 和 M6 的 XRD 峰强度降低,说明得到的分子筛膜结晶度较低,因此分离性能降低。由相应 SEM 表面和截面图可以看出,M6 膜表面致密性差,存在大量缺陷,且膜层存在较多无定形非晶物质,导致分离性能较差。因此晶化时间 3.5 h 为最佳晶化时间。

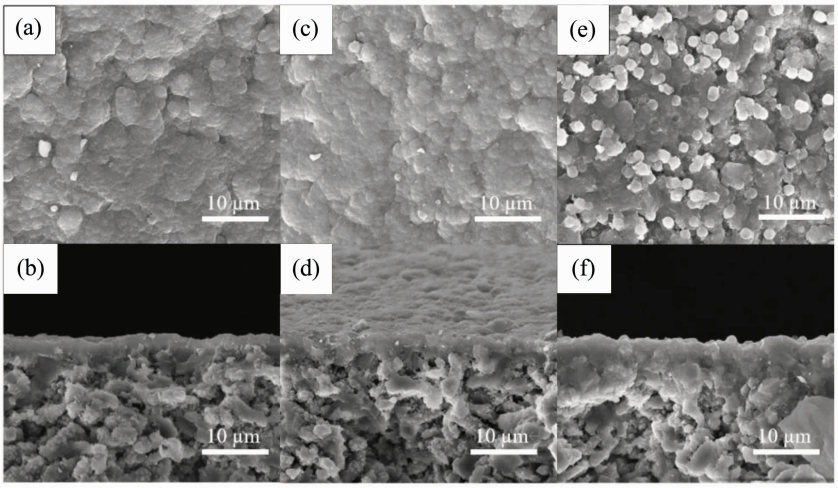


图 6 不同晶化时间制备的 LTA 型分子筛膜的 SEM 图像：(a)和(b)为 M4(3.5 h)；(c)和(d)为 M5(3 h)；(e)和(f)为 M6(2.5 h)

Fig. 6 SEM images of LTA zeolite membranes prepared with different crystallization times: (a) and (b) for M4 (3.5 h); (c) and (d) for M5 (3 h); (e) and (f) for M6 (2.5 h)

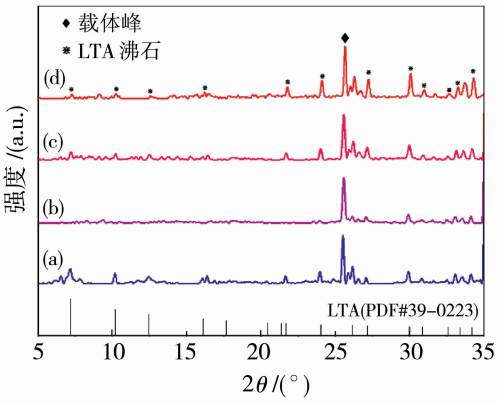


图 7 不同晶化时间制备的 LTA 型分子筛膜的 XRD 谱图：(a)为 M6(2.5 h)；(b)为 M5(3 h)；(c)为 M4(3.5 h)；(d)为 M1(4 h)

Fig. 7 XRD patterns of LTA zeolite membranes prepared with different crystallization times: (a) for M6 (2.5 h); (b) for M5 (3 h); (c) for M4 (3.5 h); (d) for M1 (4 h)

2.5 合成液陈化时间对 LTA 型分子筛膜的影响

图 8 为 373.15 K 在不同合成液陈化时间下制备的 LTA 膜的 SEM 表面图和截面图。当陈化时间为 1 h 时，膜 M7 表面缺陷较多，晶体交互生长较差，同时分离因子仅为 945。当陈化时间为 5 h，膜 M4 表面较为平整，无明显缺陷，膜层厚度约 2.5 μm[图 6(a)、6(b)]，分离因子显著提升至 22 050，渗透通量为 2.23 kg/(m^2 · h)。陈化时间为 9 h 时，膜 M8 表面分布着较多凹陷，表面膜层分布很多的 LTA 晶体，渗透通量增大到 2.59 kg/(m^2 · h)，但分离因子显著降低到 3 130。随着陈化时间进一步增加到 13 h，膜 M9 表面出现较多大孔缺陷，渗透通量增至 3.22 kg/(m^2 · h)，但分离因子急剧下降至 17，对乙醇/水溶液几乎没有任何的分离性能。综合分析表明，5 h 为合成液最佳陈化时间。

2.6 烘箱转速对 LTA 型分子筛膜的影响

在制备分子筛膜时，旋转烘箱的使用能够防止合成液在载体管一端沉积，确保生长液在反应釜内均匀分布。在调控旋转速度时，需要找到一个合适的范围。过低的旋转速度(包括转速为 0 的静置反应)可能引起合成液的沉积，影响成膜形貌和性能。而过高的旋转速度则可能产生过大的离心力，不利于载体表面的晶种或晶核在生长液作用下有效的生长，难以形成致密连续膜层。因此本实验在 373.15 K 下，对烘箱转速分别为 10 r/min、20 r/min、30 r/min 条件下制备的膜 M4、M10、M11 进行考察。由图 9、图 10 可知，随着烘箱转速的提高，膜表面由无裂纹至出现裂纹且增加，且膜的 XRD 的 LTA 特征峰强度降低，而膜的厚度由 2.5 μm增加到 3 μm。因此，膜的分离因子也随着转速提高而下降，从 22 050 (M4) 降低至 1 359 (M10)，最后为 1 121(M11)。因此旋转烘箱转速为 10 r/min 为最佳转速，可获得表面致密、无裂纹的高性能 LTA 膜。

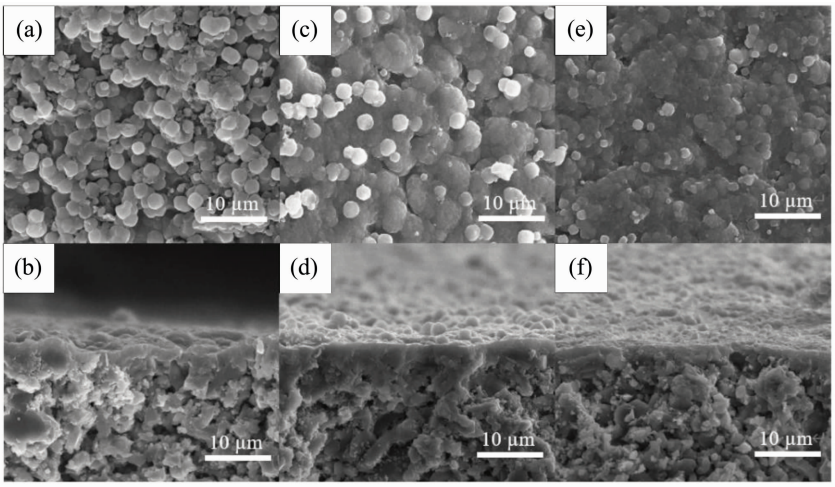


图 8　不同合成液陈化时间制备的 LTA 型分子筛膜的 SEM 图像:
(a)和(b)为 M7(1 h);(c)和(d)为 M8(9 h);(e)和(f)为 M9(13 h)

Fig. 8　SEM images of LTA zeolite membranes prepared by different synthesis solution aging times:
(a) and (b) for M7 (1 h); (c) and (d) for M8 (9 h); (e) and (f) for M9 (13 h)

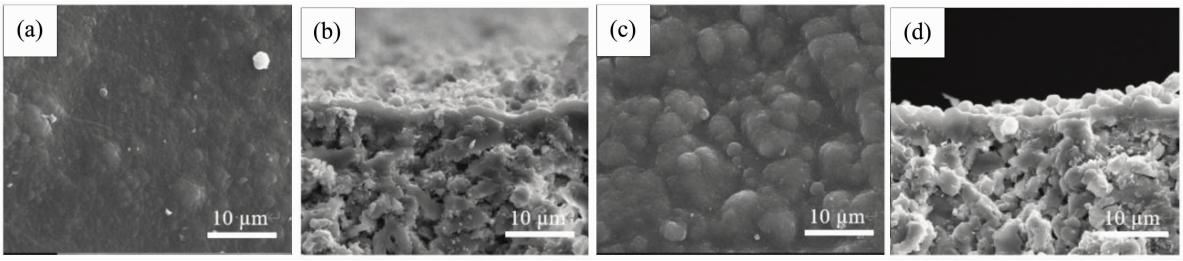


图 9　不同旋转烘箱转速制备的 LTA 型分子筛膜的 SEM 图像:
(a)和(b)为 M10 (20 r/min);(c)和(d)为 M11 (30 r/min)

Fig. 9　SEM images of LTA zeolite membranes prepared at different rotational oven speeds:
(a) and (b) for M10 (20 r/min); (c) and (d) for M11 (30 r/min)

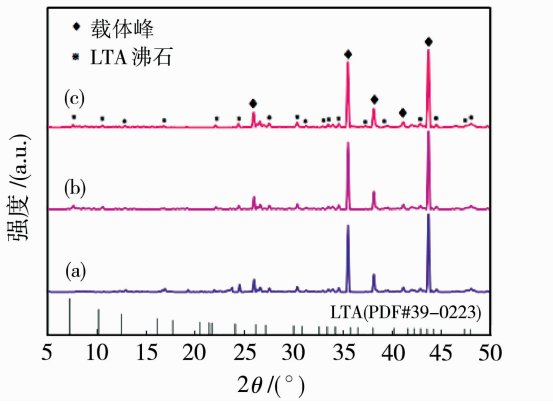


图 10　不同烘箱转速制备的 LTA 型分子筛膜的 XRD 谱图:(a)为 M11(30 r/min);(b)为 M10(20 r/min);(c)为 M4(10 r/min)

Fig. 10　XRD patterns of LTA zeolite membranes prepared at different oven speeds:
(a) for M11 (30 r/min); (b) for M10 (20 r/min); (c) for M4 (10 r/min)

2.7　渗透蒸发温度和浓度依存性

由图 11 可以看出,膜 M4 的渗透通量随原料液温度升高而增加,从 308.15 K 的 0.54 kg/(m^2 ·

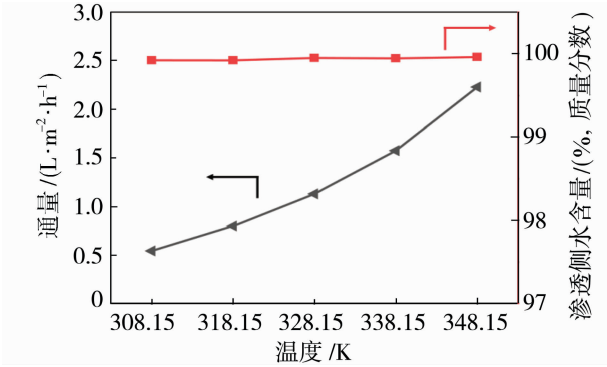


图 11　LTA 型分子筛膜 M4 在不同原料液温度下的分离性能

Fig. 11　Separation performance of LTA zeolite membranes M4 under different temperature

h)增加至 348.15 K 的 2.23 kg/(m² · h),而渗透侧水含量始终接近 100%(质量分数)。主要原因可能是温度增加,水分子在膜中渗透扩散速率增加。文献报道[23]和本课题组之前的工作[24-25]表明,在温度范围为 383.15～403.15 K,LTA 膜分离水含量低于 15%(质量分数)的有机溶液,表现出稳定的分离性能。本工作制备合成了纯相 LTA 膜,因此推测该膜在高温下具有稳定的分离性能。

图 12 为膜 M4 在不同原料液浓度下的分离性能。当乙醇质量分数为 85%时通量为 2.58 kg/(m² · h),分离因子高达 28 328。而随着乙醇质量分数超过 90%后通量逐渐降低。乙醇质量分数为 99%时膜 M4 的渗透通量为 0.142 kg/(m² · h),同时渗透侧水含量降至 96.56%(质量分数),对应的分离因子为 2 776。这可能是由于当原料液乙醇浓度增大时,乙醇在膜表面竞争吸附增强,吸附的乙醇分子增加而吸附的水分子量减少,因此水的渗透通量降低,且分离因子降低。

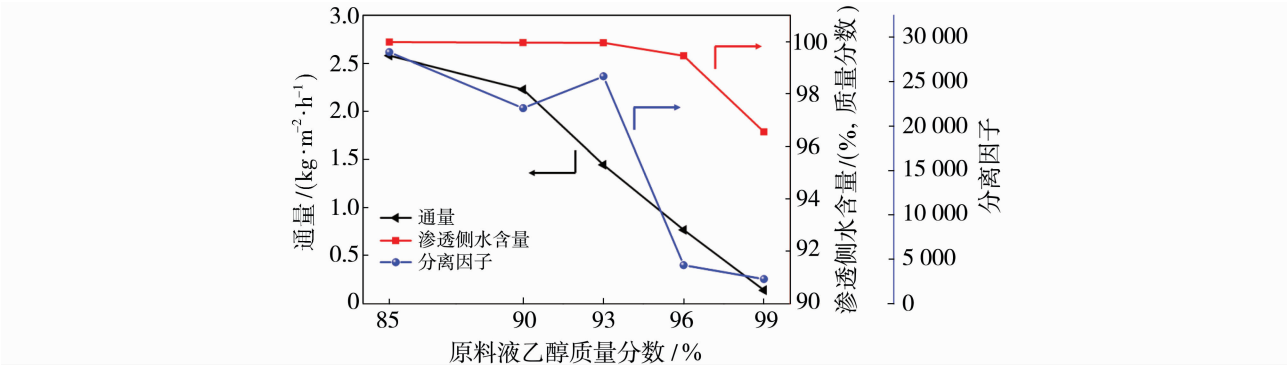


图 12 M4 在不同原料液浓度下的分离性能

Fig. 12 Separation performance of LTA zeolite membranes M4 under different feed concentrations

在最优膜 M4 的制备条件下重复制备了 4 根膜,结果如表 2 所示。重复制备的 4 根膜平均通量为(2.17±0.03) kg/(m² · h),平均分离因子大于 10 000。在本课题组之前的工作中[25],报道了关于 LTA 膜在 348 K 90%(质量分数)乙醇水溶液中,经过 60 h 的渗透蒸发测试,渗透通量保持较为稳定的状态,只有略微的下降。同时渗透侧水含量几乎保持不变,始终高于 99.8%。数据表明 LTA 膜具有良好的重复性和稳定性。

本工作使用的晶种溶胶法在 200 mm 长的大孔 α-Al_2O_3 载体上实现短周期制备 LTA 膜,对于 348.15 K 90%(质量分数)乙醇/水表现出了 2.23 kg/(m² · h)的通量,分离因子为 22 050。如表 3 所示,与 LTA 膜在 348.15 K 下用于分离乙醇/水的部分代表工作相比,本工作具有优良的性能,LTA 膜有望成为多种有机物脱水的潜在膜材料。

表 2 制备 LTA 型分子筛膜的重复性考察(348.15 K)

Table 2 Investigation on the reproducibility of LTA zeolite membranes at 348.15 K

编号	渗透侧水含量/%(质量分数)	90%(质量分数)乙醇/水分离	
		通量/(kg · m⁻² · h⁻¹)	分离因子
M4-1	99.93	2.12	12 828
M4-2	99.88	2.21	7 491
M4-3	99.95	2.16	17 991
M4-4	99.91	2.20	9 991
平均值	99.92	2.17±0.03	12 075

3 结论

本研究提出将预先晶化的晶种溶胶代替晶种粉体擦涂到大孔 α-Al_2O_3 载体表面上,采用二次生长法在 200 mm 载体管上制备出 LTA 型分子筛膜。并考察了反应釜内衬、晶种溶胶水硅比、晶化时间、合成液陈化时间、烘箱转速对 LTA 膜形貌及分离性能的影响。主要研究结论如下:

1) 未使用聚四氟乙烯内衬时,传热阻力低,受热均匀,使得制备的 LTA 膜表面更加平整且致密,分离因子明显提高,既提升了分子筛膜分离性能,也降低了成本。

表 3　348.15 K 管状 LTA 型分子筛膜对于乙醇/水体系的分离性能比较

Table 3　Comparisons of PV performances of tubular LTA zeolite membranes at 348.15 K

载体类型/长度	分离模式	是否使用膜组件	渗透通量	分离因子	原料液(乙醇)浓度/%(质量分数)	文献
多孔管状载体/800 mm	错流	是	2.15	10 000	90	[26]
陶瓷管/—	错流	是	3.00	100	95	[27]
大孔不锈钢管/1 000 mm	错流	是	8.28	11 000	90	[13]
α-Al_2O_3 管/50 mm	死端	否	4.59	>10 000	90	[22]
α-Al_2O_3 管/100 mm	死端	否	5.60	>10 000	90	[28]
α-Al_2O_3 管/250 mm	死端	否	2.73	>10 000	90	[29]
α-Al_2O_3/管 800 mm	错流	是	1.20	25 039	90	[19]
α-Al_2O_3 管/1 000 mm	错流	是	4.67	>10 000	90	[30]
α-Al_2O_3 管/800 mm	错流	是	2.85	>10 000	90	本课题组之前工作[17]
α-Al_2O_3 管/200 mm	死端	否	2.58	28 328	85	本工作
	死端	否	2.23	22 050	90	本工作
	死端	否	1.45	25 635	93	本工作
	死端	否	0.769	4 348	96	本工作
	死端	否	0.142	2 776	99	本工作

2) 采用水硅比为 75 的晶种溶胶制备的 LTA 膜表面较为致密,渗透蒸发的渗透测水含量高,分离因子较大。当水硅比下降为 55 时,修饰了载体原有的大孔缺陷使得膜表面更加致密连续,但降低了 LTA 膜的渗透通量,不利于放大化制备。

3) 晶化时间为 3.5 h 时膜性能最佳。进一步增加晶化时间导致分离因子下降,可能是由于晶化时间的延长导致了分子筛膜出现细微裂缝或缺陷。而降低晶化时间导致分子筛膜结晶度降低,同样造成了较低的分离性能。

4) 当合成液陈化时间较短时,膜层晶体间交互生长状况差,分离性能较低。陈化时间较长时,膜表面出现大孔缺陷。5 h 为合成液最佳陈化时间,此条件下膜表面平整且致密。

5) 合适的烘箱转速可以改善生长液在反应釜中的沉积状况,使得分子筛膜生长更加平整。当烘箱转速过大时,会使分子筛膜表面出现裂纹,降低膜分离性能。

参考文献:

[1] Osman A I, Chen Z H, Elgarahy A M, *et al*. Membrane technology for energy saving: principles, techniques, applications, challenges, and prospects[J]. Adv Ener Sust Res, 2024, 5(5): 2400011.

[2] Mahdavi Far R, Van der Bruggen B, Verliefde A, *et al*. A review of zeolite materials used in membranes for water purification: History, applications, challenges and future trends[J]. J Chem Technol Bio, 2022, 97(3): 575-596.

[3] Li H Z, Qiu C L, Ren S J, *et al*. Na^+-gated water-conducting nanochannels for boosting CO_2 conversion to liquid fuels[J]. Science, 2020, 367(6478): 667-671.

[4] Yu P Y, Yang G, Chai Y M, *et al*. Self-limiting growth of thin dense LTA membranes boosts H_2 gas separation performance[J]. Chem Eng J, 2024, 479: 147629.

[5] Wu X W, Li Y Q, Peng M Y, *et al*. Improved hydrothermal stability of LTA zeolite membrane by forming an acrylamide protective layer for pervaporation dehydration of water-rich acrylamide and ethanol solutions[J]. Micropor Mesopor Mat, 2024, 365: 112888.

[6] Yang Z Z, Liu Y M, Yu C L, *et al*. Ball-milled NaA zeolite seeds with submicron size for growth of NaA zeolite membranes[J]. J Membr Sci, 2012, 392: 18-28.

[7] Van den Berg A W C, Gora L, Jansen J C, *et al*. Zeolite A membranes synthesized on a UV-irradiated TiO_2 coated metal support: the high pervaporation performance[J]. J Membr Sci, 2003, 224(1/2): 29-37.

[8] Yin X J, Zhu G S, Yang W S, *et al*. Stainless-steel-net-supported zeolite NaA membrane with high permeance and high permselectivity of oxygen over nitrogen[J]. Adv Mater, 2005, 17(16): 2006-2010.

[9] Wei X L, Liu H, Xu Y Y, *et al*. Synthesis of NaA zeolite membrane by maintaining pressure difference between the two sides of the support[J]. Cryst Eng Comm, 2018, 20(44): 7195-7205.

[10] Wang Y J, Rong H Z, Sun L, *et al*. Fabrication and

evaluation of effective zeolite membranes for water desalination[J]. Desalination, 2021, 504: 114974.
[11] 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(1): 251-260.
[12] Wang Z B, Ge Q Q, Shao J, *et al*. High performance zeolite LTA pervaporation membranes on ceramic hollow fibers by dipcoating-wiping seed deposition[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(20): 6910-6911.
[13] Gui T, Zhang F, Li Y Q, *et al*. Scale-up of NaA zeolite membranes using reusable stainless steel tubes for dehydration in an industrial plant[J]. J Membr Sci, 2019, 583: 180-189.
[14] 胡子益，李洪波，谭宇鑫，等. 微波合成的 NaA 型分子筛膜在乙醇脱水中试及 3 万吨/年工业示范装置的蒸汽渗透性能研究[J]. 化工进展, 2016, 35(S2): 438-442.
[15] Yu C L, Liu Y M, Chen G L, *et al*. Pretreatment of isopropanol solution from pharmaceutical industry and pervaporation dehydration by NaA zeolite membranes [J]. Chin J Chem Eng, 2011, 19(6): 904-910.
[16] Liu Y M, Wang X R, Zhang Y T, *et al*. Scale-up of NaA zeolite membranes on α-Al_2O_3 hollow fibers by a secondary growth method with vacuum seeding[J]. Chin J Chem Eng, 2015, 23(7): 1114-1122.
[17] Li H Z, Wang J Q, Xu J, *et al*. Synthesis of zeolite NaA membranes with high performance and high reproducibility on coarse macroporous supports[J]. J Membr Sci, 2013, 444: 513-522.
[18] Wang L, Yang J H, Raza W, *et al*. Sustainable fabrication of large-scale tubular LTA zeolite membranes by a simple wet gel conversion [J]. Micropo Mesopor Mat, 2022, 329: 111541.
[19] 李若琳. NaA 分子筛膜的放大研究和原位合成探究[D]. 杭州:浙江大学, 2021.
[20] Nazir L, Yeong Y, Chew T. Study on the effect of seed particle size toward the formation of NaX zeolite membranes via vacuum-assisted seeding technique[J]. J Asian Ceram Soc, 2021, 9: 586-597.
[21] Cheng X X, Wang J Q, Yin D H, *et al*. High-performance zeolite T membrane for dehydration of organics by a new varying temperature hot-dip coating method [J]. AIChE J, 2013, 53:936-947.
[22] Zhang H Y, Zheng Q C, Wang Z B. A facile preparation of high flux NaA zeolite membranes by direct secondary growth of wet gel layer[J]. Sep Purif Technol, 2023, 329: 125211.
[23] Caro J, Noack M, Kölsch P. Zeolite membranes: From the laboratory scale to technical applications[J]. Adsorption, 2005, 11: 215-227.
[24] 李华征. 高性能 NaA 沸石膜的规模化制备及应用研究[D]. 大连:大连理工大学, 2014.
[25] 王 磊. 湿凝胶转化法沸石膜及复合膜的制备与渗透汽化性能研究[D]. 大连:大连理工大学, 2022.
[26] 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(1/2/3): 251-260.
[27] Wee S L, Tye C T, Bhatia S. Membrane separation process-Pervaporation through zeolite membrane[J]. Sep Purif Technol, 2008, 63: 500-516.
[28] Sato K, Nakane T. A high reproducible fabrication method for industrial production of high flux NaA zeolite membrane[J]. J Membr Sci, 2007, 301: 151-161.
[29] Pan S X, Meng X J, Wang Z B, *et al*. An efficient synthesis of NaA zeolite membranes from direct crystallization of gel-dipped macroporous alumina tubes with seeds[J]. J Mater Sci, 2018: 10153-10554.
[30] Wu X W, Yan Z C, Li Y, *et al*. Fabrication of low cost and high performance NaA zeolite membranes on 100-cm-long coarse macroporous supports for pervaporation dehydration of dimethoxymethane[J]. Sep Purif Technol, 2022, 281: 119877.

Seed sol-assisted fabrication of LTA zeolite membranes for ethanol dehydration

LI Xule, ZONG Shaofeng, LI Linzhe, YANG Jianhua, LU Jinming
(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Institute of Adsorption and Inorganic Membrane, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: LTA-type zeolite membranes have attracted significant attention in organic solvent dehydration

(下转第 41 页)

Molecular dynamics simulation study of water transport in boron nitride nanotube membranes

WU Jinwen[1], *ZHU Zhihao*[1], *KANG Guodong*[2], *CAO Yiming*[2]

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anqing Normal University, Anqing 246133, China;
2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: Water pollution and scarcity are becoming increasingly severe, driving significant attention to the development of efficient and sustainable membrane-based water treatment technologies. In recent years, one-dimensional nanotubes have emerged as a research hotspot due to their exceptional water transport properties. In this study, molecular dynamics (MD) simulations were employed to investigate the water transport characteristics in different boron nitride nanotubes (BNNTs) by analyzing the number density, structure and orientation of water molecules. The simulation results showed that, under the same conditions, the water flux of the zigzag BNNT (19, 0) with nitrogen atoms as the inlet end was the smallest. Water molecules will undergo irregular orientation inversion within BNNTs and promote transport by increasing the bond angle. Furthermore, in nanochannels with different pore sizes, smaller pore diameters required water molecules to adopt larger average orientation angles and bond angles to enhance transport. And under certain conditions, long membranes were more conducive to water transmission. Simulations were conducted over a temperature range of 280 K to 360 K, higher temperatures reduced the accumulation of water molecules at the entrance, thereby enhancing water transport. In addition, increasing the pressure also raised the water flux.

Key words: boron nitride; water transport; orientation; molecular dynamics

(上接第 18 页)

due to their ordered pore structure and high hydrophilicity. In this study, a dense seed layer was achieved by rubbing a pre-synthesized LTA seed sol onto a 200 mm macroporous α-Al_2O_3 support, followed by the fabrication of high-performance tubular LTA zeolite membranes via a secondary growth method. The effects of synthesis parameters were systematically investigated to optimize the LTA zeolite membrane morphology and separation performance, including the presence or absence of a PTFE liner in the autoclave, water-to-silica ratio in the seed sol, crystallization time, aging time of the synthesis solution, and rotation speed of the oven. Under optimal conditions, the tubular LTA zeolite membrane exhibited a high flux of 2.23 kg/(m^2 · h) and an ultrahigh separation factor of 22 050 for dehydrating 90% (mass fraction) ethanol/water at 348.15 K. These results highlight the exceptional potential of as-synthesized LTA membranes for scale-up industrial applications in solvent dehydration processes.

Key words: LTA zeolite membrane; pervaporation; ethanol dehydration; seed sol-assisted method

(上接第 32 页)

oil rejection: 98.1% ~ 99.4%]; and remarkable antifouling properties, achieving 90% flux recovery through simple chemical cleaning. Compared to pure Al_2O_3 membrane, the PCS-Al_2O_3 composite ceramic membrane fabricated under optimized conditions exhibited a 54% increase in porosity while its compressive strength did not significantly degrade, maintaining mechanical performance comparable to that of pure Al_2O_3 membranes, successfully overcoming the technical challenge in conventional ceramic membranes of balancing high porosity with high mechanical strength.

Key words: ceramic membrane; polycarbosilane; oil-water separation; phase inversion/sintering