



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106278368 A

(43)申请公布日 2017.01.04

(21)申请号 201610671438.1

(22)申请日 2016.08.15

(71)申请人 北京大学深圳研究生院

地址 518055 广东省深圳市南山区西丽深  
圳大学城北大园区

申请人 香港科技大学

(72)发明人 洪梅 吕冬 陈柱文 曾嘉莹

吴景深 张健 白杉

(74)专利代理机构 深圳鼎合诚知识产权代理有

限公司 44281

代理人 郭燕 彭家恩

(51)Int. Cl.

C04B 38/06(2006.01)

C04B 33/13(2006.01)

C04B 35/46(2006.01)

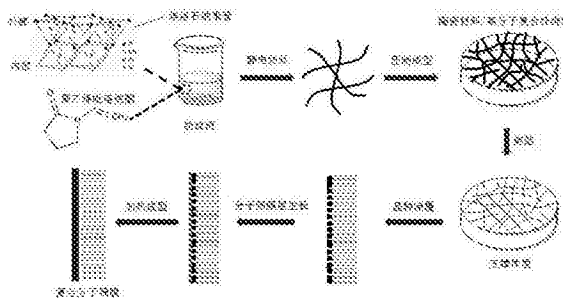
权利要求书1页 说明书14页 附图11页

## (54)发明名称

一种复合分子筛膜及其制备方法和应用

## (57)摘要

本申请公开了一种复合分子筛膜及其制备方法和应用。本申请的复合分子筛膜,包括支撑体和分子筛膜层,其支撑体层由纳米级或亚微米级陶瓷粉末材料或陶瓷材料前驱体通过静电纺丝工艺制备而成,支撑体层的孔隙率高达83%,并在40%~83%之间可调控。本申请的复合分子筛膜,采用静电纺丝工艺制备的多孔陶瓷作为支撑体层,支撑体层表面结构平整连续、孔隙率高、孔径均一、孔径大小可调控、孔道曲折度小、机械强度高,不仅提高了复合分子筛膜的通量,而且,支撑体层的纤维状孔道结构,能有效地附着晶种,保证晶种的负载量,同时,大大提高了分子筛膜层与支撑体层之间的匹配度和兼容性,提高了分子筛膜层的稳定性。



1. 一种复合分子筛膜,包括支撑体层和分子筛膜层,其特征在于:所述支撑体层为高孔隙率的多孔陶瓷,所述高孔隙率的多孔陶瓷由陶瓷粉末或陶瓷前驱体通过静电纺丝工艺制备而成,所述陶瓷粉末的粒径为1nm-500nm;所述高孔隙率的多孔陶瓷,其孔隙率高达83%,并且,孔隙率在40%-83%之间可调控,多孔陶瓷的孔径在0.1-10 $\mu$ m,孔道曲折度小于2。

2. 根据权利要求1所述的复合分子筛膜,其特征在于:所述支撑体层的表面结构连续平整,并且支撑体层的厚度为0.1-5mm。

3. 根据权利要求1所述的复合分子筛膜,其特征在于:所述陶瓷粉末包括埃洛石纳米管、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、三氧化二铁、氧化钇、氧化锌、碳化硅、氮化硅、氧化镍、氧化锰、钙钛矿和钙锆钛矿中的一种或几种。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的复合分子筛膜,其特征在于:所述分子筛膜层通过二次成长法、原位水热合成法或气相转移法中的至少一种方法,在所述支撑体层的表面形成连续分布的膜层。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的复合分子筛膜在膜分离、传感器、生物医药、防腐材料、介电材料或微反应器中的应用。

6. 根据权利要求1-4任一项所述的复合分子筛膜的制备方法,其特征在于:包括以下步骤,

(1)将纳米级或亚微米级陶瓷粉末材料或陶瓷材料前驱体分散于溶剂中,加入高分子聚合物,搅拌均匀,制成静电纺丝的纺丝液;

(2)利用静电纺丝方法将纺丝液制成陶瓷材料/高分子复合纤维膜;

(3)对陶瓷材料/高分子复合纤维膜进行预处理,预处理后进行压制成型;

(4)将压制成型的复合纤维膜烧结,去除高分子聚合物,获得支撑体层;

(5)采用二次成长法、原位水热合成法或气相转移法中的至少一种方法,在所述支撑体层的表面形成连续分布的分子筛膜层,即制成复合分子筛膜;

所述高分子聚合物选自聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚乳酸-羟基乙酸、聚乙烯醇、聚环氧乙烷、聚酰胺类高聚物、聚偏氟乙烯、聚乙烯醇缩丁醛、聚酰亚胺、醋酸纤维素、聚甲基丙烯酸甲酯、聚L-乳酸和聚对苯二甲酸乙二醇酯中的至少一种,所述高分子聚合物的分子量为10万-50万;

所述预处理包括,在空气中,70~280 $^{\circ}$ C下预氧化,预氧化时间少于48小时。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于:所述溶剂与所述高分子聚合物的质量比为4:1-19:1;所述陶瓷粉末材料或陶瓷材料前驱体与所述高分子聚合物质量比为1:10-1:0之间。

8. 根据权利要求6或7所述的制备方法,其特征在于:所述分子筛膜层中硅铝比从1至无穷大,或者具有杂原子取代;所述杂原子取代的分子筛类型包括但不限于SAPO-34、AlPO<sub>4</sub>-5、AlPO-18或TS-1。

9. 根据权利要求6或7所述的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的溶剂为水、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、丙酮、乙醇和甲醇中的至少一种。

## 一种复合分子筛膜及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本申请涉及分子筛膜领域,特别是涉及一种复合分子筛膜及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 分子筛膜在高效经济分离应用方面备受关注,同时,分子筛膜在传感器、生物医药、防腐材料、介电材料、以及微反应器等方面也有极大的应用空间。分子筛膜是表观孔径在一般小分子尺寸范围内,可实现分子筛分的新型无机膜材料。分子筛膜具有无可比拟的优点:(1)分子筛膜的孔径均一,传统微孔沸石孔径大小在0.3-1.9nm微孔之间,且可调,该孔径大小与一般分子的尺寸相近,因此可以依据其孔径大小来筛出不同大小的分子,新型介孔分子筛孔径还包括大小在2-50nm介孔之间可调。(2)分子筛的元素组成如硅铝比可调节,亲疏水性能可调;游离的阳离子可交换,使其库仑场可以得到控制,故可根据该特点来选择性地吸附和渗透孔径大小相似而极性可极化程度不同的分子。(3)分子筛具有催化活性,可作为膜反应器材料。并且作为无机膜,分子筛具有化学稳定性好、耐高温、机械强度大、可反向冲洗、抗微生物能力强、寿命长、孔径分布窄、分离效率高等特点。

[0003] 目前已知的仅狭义上的微孔分子筛,即沸石材料,其框架类型已超过200多种,而广义上的分子筛包括更广泛的范围,例如介孔氧化硅、介孔沸石等。但是目前已报道制备成连续有效分子筛分离膜的仅有约20种,其中主要原因之一是分子筛膜层与支撑体之间的不匹配和不兼容。工业用分子筛分离膜通常由三个部分组成:(1)多孔支撑体,如氧化铝、氧化锆、莫来石、不锈钢、玻璃等;(2)过渡层;(3)多晶分子筛有效分离层。多孔支撑体层对分子筛膜的影响至关重要,支撑体层能够增加整体结构的机械强度,同时支撑体层的大孔孔道结构在分离应用时起到缓冲作用,降低传输阻力,能有效保护分子筛膜层。同时,分子筛膜的分离通量与支撑体的孔隙率有线性相关关系,孔隙率越高,分离通量越大。进一步地,支撑体的成本在分子筛膜价格中占据重要部分,这也是导致至今分子筛膜价格居高不下的原因之一。支撑体需要孔径均一,通量大,有较大的孔隙率。市面上支撑体多以氧化铝支撑体为主,即采用氧化铝微粉通过注浆成型和后续烧结法制成。这种通过微米级颗粒注浆和煅烧制备的氧化铝陶瓷支撑体孔隙主要由颗粒间的间隙形成,因此,普遍孔隙率不高,在30%~40%之间,大大制约了支撑体通量及其复合分子筛膜通量的提高。更为重要的是,鉴于当前市售陶瓷支撑体的低孔隙率以及不均匀的陶瓷支撑体表面孔径分布使得分子筛膜的生长或晶种的涂覆变得尤为困难,陶瓷膜支撑体表面平坦的部位明显出现分子筛层脱落不连续的现象,同时过大的表面空洞会导致晶种在后期成膜前脱落,而过小过窄的表面孔穴也不利于晶种的附着。因此,研制新的支撑体层是提高分子筛膜整体性能的关键。

### 发明内容

[0004] 本申请的目的是提供一种新的复合分子筛膜及其制备方法和应用。

[0005] 本申请采用了以下技术方案:

[0006] 本申请的一方面公开了一种复合分子筛膜,包括支撑体层和分子筛膜层,其中,支

撑体层为高孔隙率的多孔陶瓷,所述高孔隙率的多孔陶瓷由陶瓷粉末或陶瓷前驱体通过静电纺丝工艺制备而成,所述陶瓷粉末的粒径为1nm-500nm;所述高孔隙率的多孔陶瓷,其孔隙率高达83%,并且,孔隙率在40%-83%之间可调控,多孔陶瓷的孔径在0.1-10 $\mu$ m,孔道曲折度小于2。

[0007] 需要说明的是,本申请的关键在于,采用静电纺丝制备高孔隙率的多孔陶瓷作为支撑体层。本申请的复合分子筛膜,其支撑体层的孔隙率可在40%-83%内任意调整,与目前传统的支撑体层相比,本申请的支撑体层孔隙率可高达83%,大大提高了复合分子筛膜的通量。可以理解,本申请的关键在于采用静电纺丝制备用于复合分子筛膜的多孔陶瓷支撑体层,至于多孔陶瓷的具体材料,可以采用常规的陶瓷材料或前驱体;而分子筛膜层也可以采用常规的分子筛膜层,在此不做具体限定。但是,为了达到更好的效果,本申请的优选方案中对陶瓷材料,以及分子筛膜层的制备方法进行了特殊限定,这将在后续的方案中详细介绍。

[0008] 优选的,支撑体层的厚度为0.1-5mm,更优选的支撑体层的厚度为2-5mm。

[0009] 优选的,陶瓷粉末包括埃洛石纳米管、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、三氧化二铁、氧化钇、氧化锌、碳化硅、氮化硅、氧化镍、氧化锰、钙钛矿和钙锆钛矿中的一种或几种。

[0010] 优选的,分子筛膜层通过二次成长法、原位水热合成法或气相转移法中的至少一种方法,在支撑体层的表面形成连续分布的膜层。

[0011] 本申请的另一面公开了本申请的复合分子筛膜在膜分离、传感器、生物医药、防腐材料、介电材料或微反应器中的应用。

[0012] 可以理解,本申请的复合分子筛膜,由于采用静电纺丝制备高孔隙率的多孔陶瓷支撑体层;不仅大大提高了复合分子筛膜的通量;而且,所制备的多孔陶瓷支撑体层,纤维状孔道结构易于与不同尺寸的分子筛晶体相匹配,因而易于涂覆晶种和分子筛膜层在支撑体层上的生长,涂覆的晶种或合成的分子筛晶体与支撑体层孔穴之间相互镶嵌,保证了晶种在支撑体层上的稳定性,从而提高了复合分子筛膜的性能。可见,本申请的复合分子筛膜作为分离膜材料时,实际上是较现有的分子筛通量更大、稳定性更强的加强复合分子筛膜;因此,现有的分子筛能够应用的领域,本申请的复合分子筛膜同样可以应用,包括但不限于传感器、生物医药、防腐材料、介电材料、微反应器。

[0013] 本申请的再一面公开了本申请的复合分子筛膜的制备方法,包括以下步骤,

[0014] (1)将纳米级或亚微米级陶瓷粉末材料或陶瓷材料前驱体分散于溶剂中,加入高分子聚合物,搅拌均匀,制成静电纺丝的纺丝液;

[0015] (2)利用静电纺丝方法将纺丝液制成陶瓷材料/高分子复合纤维膜;

[0016] (3)对陶瓷材料/高分子复合纤维膜进行预处理,预处理后进行压制成型;

[0017] (4)将压制成型的复合纤维膜烧结,去除高分子聚合物,获得支撑体层;

[0018] (5)采用二次成长法、原位水热合成法或气相转移法中的至少一种方法,在支撑体层的表面形成连续分布的分子筛膜层,即制成复合分子筛膜;

[0019] 其中,高分子聚合物选自聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚乳酸-羟基乙酸、聚乙烯醇、聚环氧乙烷、聚酰胺类高聚物、聚偏氟乙烯、聚乙烯醇缩丁醛、聚酰亚胺、醋酸纤维素、聚甲基丙烯酸甲酯、聚L-乳酸和聚对苯二甲酸乙二醇酯中的至少一种,高分子聚合物的分子量为10万-50万;预处理包括,在空气中,在70~280 $^{\circ}$ C下预氧化,预氧化时间少于

48小时。

[0020] 需要说明的是,本申请的预氧化是指直接在空气条件下加热处理,预氧化的目的主要是使聚合物发生交联反应。

[0021] 优选的,本申请的制备方法中,溶剂与高分子聚合物的质量比为4:1-19:1;陶瓷粉末材料或陶瓷材料前驱体与高分子聚合物质量比为1:10-1:0之间。

[0022] 优选的,本申请的制备方法中,分子筛膜层中硅铝比从1至无穷大,或者具有杂原子取代;杂原子取代的分子筛类型包括但不限于SAPO-34、AlPO-18或TS-1。

[0023] 其中,SAPO-34即S、P取代,AlPO-18即P取代,TS-1即Ti取代。

[0024] 优选的,本申请的制备方法中,步骤(1)的溶剂为水、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、丙酮、乙醇和甲醇中的至少一种。

[0025] 本申请的有益效果在于:

[0026] 本申请的复合分子筛膜,采用静电纺丝工艺制备的多孔陶瓷作为支撑体层,支撑体层表面结构平整连续、孔隙率高、孔径均一、孔径大小可调控、孔道曲折度小、机械强度高,不仅提高了复合分子筛膜的通量,而且,支撑体层的纤维状孔道结构,能有效地附着晶种,保证晶种的负载量,同时,大大提高了分子筛膜层与支撑体层之间的匹配度和兼容性,提高了分子筛膜层的稳定性。

## 附图说明

[0027] 图1为本申请实施例中复合分子筛膜的制备流程图;

[0028] 图2为本申请实施例一中制备的高孔隙率多孔陶瓷支撑体层的表面扫描电镜图;

[0029] 图3为本申请实施例二中制备的高孔隙率多孔陶瓷支撑体层的成品示意图;

[0030] 图4为本申请实施例二中制备的高孔隙率多孔陶瓷支撑体层的表面扫描电镜图;

[0031] 图5为本申请实施例二中制备的高孔隙率多孔陶瓷支撑体层的微观SEM-EDX元素分析图;

[0032] 图6为本申请实施例二中制备的高孔隙率多孔陶瓷支撑体层的孔径分布图;

[0033] 图7为本申请实施例三中制备的高孔隙率多孔陶瓷支撑体层的表面扫描电镜图;

[0034] 图8为本申请实施例四中合成的LTA(NaA)型分子筛晶种涂覆在支撑体层表面的扫描电镜图;

[0035] 图9为本申请实施例四中合成的LTA(NaA)型分子筛晶种涂覆在支撑体层表面后,经过超声处理两分钟后的扫描电镜图;

[0036] 图10为本申请实施例四中制备的LTA(NaA)型分子筛膜层的表面扫描电镜图;

[0037] 图11为本申请实施例四中制备的LTA(NaA)型分子筛膜层的切面扫描电镜图;

[0038] 图12为本申请实施例四合成的LTA(NaA)型分子筛晶种、支撑体层、复合分子筛膜三者的XRD衍射图,图中方块□表示LTA(NaA)型分子筛晶种材料的衍射峰、圆形○表示支撑体层材料的衍射峰;

[0039] 图13为本申请实施例四中制备的LTA(NaA)型复合分子筛膜表面的SEM-EDX元素分析图;

[0040] 图14为本申请实施例五合成的FAU(NaY)型分子筛晶种涂覆在支撑体层表面的扫描电镜图;

[0041] 图15为本申请实施例五合成的FAU(NaY)型分子筛晶种涂覆在支撑体层表面后,经过超声处理两分钟后的扫描电镜图;

[0042] 图16为本申请实施例五中制备的FAU(NaY)型分子筛膜层的表面电镜扫描图;

[0043] 图17为本申请实施例五中制备的FAU(NaY)型分子筛膜层的切面电镜扫描图;

[0044] 图18为本申请实施例五合成的复合分子筛膜的XRD衍射图,图中方块□表示FAU(NaY)型分子筛晶种材料的衍射峰、圆形○表示支撑体层材料的衍射峰;图19为本申请实施例六合成的MFI(silicalite-1)型分子筛晶种涂覆在支撑体层表面的扫描电镜图;

[0045] 图20为本申请实施例六合成的MFI(silicalite-1)型分子筛晶种涂覆在支撑体层表面后,经过超声处理两分钟后的扫描电镜图;

[0046] 图21为本申请实施例六中制备的MFI(silicalite-1)型分子筛膜层的表面扫描电镜图;

[0047] 图22为本申请实施例六中制备的MFI(silicalite-1)型分子筛膜层的切面扫描电镜图;

[0048] 图23为本申请实施例六合成的MFI(silicalite-1)型分子筛晶种、支撑体层、复合分子筛膜三者的XRD衍射图,图中方块□表示MFI(silicalite-1)型分子筛晶种材料的衍射峰、圆形○表示支撑体层材料的衍射峰;

[0049] 图24为本申请实施例六中制备的MFI(silicalite-1)型复合分子筛膜表面的SEM-EDX元素分析图;

[0050] 图25为本申请实施例六和其对比试验一中,制备的两种分子筛膜的切面电镜扫描图,及其各自的SEM-EDX元素分析曲线,其中(a)图为在实施例六的复合分子筛膜切面扫描电镜图和SEM-EDX元素分析曲线,(b)图为对比试验一采用市售 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>支撑体制备的分子筛膜的切面扫描电镜图和SEM-EDX元素分析曲线;

[0051] 图26为本申请实施例七制备的在实施例二的支撑体层表面形成的AFI(AlPO<sub>4</sub>-5)型分子筛膜层的表面扫描电镜图;

[0052] 图27为本申请实施例七制备的在实施例二的支撑体层表面形成的AFI(AlPO<sub>4</sub>-5)型分子筛膜层的切面扫描电镜图;

[0053] 图28为本申请实施例七制备的在市售 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>支撑体表面形成的AFI(AlPO<sub>4</sub>-5)型分子筛膜层的表面扫描电镜图;

[0054] 图29为本申请实施例七制备的在市售 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>支撑体表面形成的AFI(AlPO<sub>4</sub>-5)型分子筛膜层的切面扫描电镜图;

[0055] 图30为本申请实施例七中采用的实施例二合成的支撑体层,及其制备的复合分子筛膜,两者的XRD衍射图,图中方块□表示AFI(AlPO<sub>4</sub>-5)型分子筛晶体的衍射峰、圆形○表示支撑体层材料的衍射峰。

### 具体实施方式

[0056] 本申请的复合分子筛膜,采用静电纺丝制备的高孔隙率的多孔陶瓷作为支撑体层,克服了目前市面上的粒子烧结陶瓷支撑体层不易成膜、成膜后通量小、选择性低的缺点。并且,在本申请优选的方案中,在高孔隙率的多孔陶瓷支撑体层上通过二次成长法或原位水热合成法或气相转移法合成出连续分子筛膜层;使得本申请的复合分子筛膜,在分离

应用时具有通量大、选择性高的优势。

[0057] 本申请的静电纺丝制备的高孔隙率的多孔陶瓷支撑体层,耐腐蚀性好,并且具有孔隙率高、孔径均一、通量大等优点,易于晶种涂覆和生长分子筛膜层。本申请采用静电纺丝工艺制备的多孔陶瓷膜支撑体层,孔径分布均一,孔道由两两相互晶化的无机纤维组成,孔径大小可调节,孔隙率高达83%,并在40%-83%之间可控调节。更加重要的是通过有效选择纺丝辅剂,如高分子聚合物的选择和使用,纺丝参数的调整,静电纺丝采用针头静电纺丝或无针头静电纺丝,复合纤维膜的预处理条件调整,预氧化的温度、时间,选用复合纤维膜压制成型的压力0.01-40MPa;烧结条件采用多步或一步升温至500-1700℃,恒温1-10h,烧结氛围采用空气、氧气、氮气、氩气或真空保护气氛,烧结压力采用0-500MPa等,通过精确控制煅烧温度和重结晶过程能够制备毫米级别的自支撑型支撑体层。无机静电纺丝纳米纤维膜的机械强度可通过有效控制纺丝纤维在烧结除去有机辅剂过程中的重结晶过程和纤维间的镶嵌融合以及增加膜的厚度来提高,而这些工艺的掌控直接决定了无机静电纺丝纳米纤维膜能否被应用于分子筛膜的支撑体上。本申请制备的纳米纤维静电纺丝支撑体具有高机械强度,能够自支撑,支撑体厚度可高达5毫米,这在无机静电纺丝纳米纤维膜的领域中处于领先地位。

[0058] 在本申请的优选方案中,提供了三种分子筛膜层制备方法,二次成长法、原位水热合成法和气相转移法。本申请的分子筛膜层,表面平滑完整、连续性好、膜层薄、膜层厚度可控,并且,经过分离应用验证其具备分离通量大、选择性高等优势。本申请的原位水热合成法,一次原位水热合成即可制备出分子筛膜层,制备更加简便快捷。而二次成长法主要包括支撑体层上涂覆晶种步骤,和在此基础上,继续进行水热合成。需要说明的是,晶种的涂覆环节是分子筛膜层成膜过程中至关重要的一步,因为预涂的晶种能够为后面的水热合成提供成核位点,利于合成液中的成份在晶种引导下生长成完整致密无缺陷的分子筛膜层,同时,晶种的涂覆也有利于杜绝其他晶型的出现。而本申请的支撑体层具有很好的匹配能力和兼容性,可以采用不同的涂晶方法,快速高效地在支撑体层上涂覆完整的晶种层,并有效地防止了晶种层的脱落。对涂覆晶种的支撑体层进行二次生长,水热合成法制备多种不同的分子筛膜层,制备得到的分子筛膜层表面连续性完整、膜厚度小、分离通量大、选择性高。

[0059] 原位水热合成法:原位水热合成法指的是将支撑体层直接放置于合成液或者已经经过老化处理的合成液中,在一定的温度下进行分子筛膜在支撑体上的直接合成。例如在一个实施例中,本申请通过直接将本申请制备的静电纺丝纳米纤维支撑体层放置于老化处理完的 $\text{AlPO}_4-5$ 合成液中,经过一次的水热合成即制备获得完整连续无缺的 $\text{AlPO}_4-5$ 分子筛膜。

[0060] 二次成长法:二次成长法包括两个步骤,一是水热合成分子筛晶种并将分子筛晶种附载于多孔支撑体层上,二是将已经负载晶种的支撑体放置于合成液或者已经经过老化处理的合成液中,并在原负载的晶种的引导下合成同类型的分子筛膜层。晶种涂覆方式包括真空法、超声法、浸渍法、热浸渍法、滚涂法、干涂法、湿涂法等。其中,湿涂法所用的溶剂可以选用水、乙醇、甲醇、丙醇、异丙醇、甲酸、冰醋酸、甲苯、DMF等。如在本申请的一个实施例中,首先制备了LTA分子筛晶种,随后采用湿涂法将晶种涂覆在多孔陶瓷支撑体层的表面上,再将该涂覆晶种的多孔陶瓷支撑体层置于合成营养液中进行LTA晶体的进一步成长,从而得到复合LTA分子筛膜层。

[0061] 气相转移法:通常是把载体在沸石分子筛合成液中浸泡几次,使载体上能均匀地粘附分子筛合成原料,然后在水蒸气或者是模板剂和水混合蒸汽中反应一定时间即可以制备出致密的分子筛膜。

[0062] 需要说明的是,本申请的分子筛膜层的组成可以是硅铝酸盐,其硅铝比可以从1至无穷大。例如在本申请的一个实施例中,制备的LTA(NaA)分子筛膜其中硅铝比为1,另一实施例中,制备的MFI(silicalite-1)分子筛膜,其硅铝比为无穷大。在本申请的一个实施例中,静电纺丝高孔隙率多孔陶瓷支撑体层采用的原料为天然埃洛石纳米管,该原料便宜,易获得,国内资源占有率极高,而且埃洛石纳米管在增强应力,降低热膨胀系数方面的作用早有报道,在作为无机纺丝原料上相比SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等无机材料有更大的优势。同时,鉴于本申请的支撑体层本身的结构优势,即铝原子包覆在埃洛石纳米管的内部,在制备MFI(silicalite-1)分子筛膜层的过程中不易释出,本申请验证了所制备的分子筛膜层为纯硅组成,不存在铝元素的情况;相比之下,现有的采用市售氧化铝支撑体层合成分子筛膜,铝元素会从支撑体层渗入到分子筛膜层,即便分子筛原料采用了无铝配方,也无法得到全硅的分子筛膜层。

[0063] 此外,本申请的分子筛膜层中,硅和铝可以被杂原子占据或取代,其中,杂原子包括磷原子、硼原子、锆原子、钛原子、锆原子、镓原子、钒原子、钴原子、铁原子等。分子筛膜层的类型包括国际沸石协会在其网站上已经发布的200多种沸石以及文献上报道的其他分子筛类型。国际沸石协会网站为<http://www.iza-structure.org/>。分子筛的框架可以由4、6、8、10、12、14等甚至是30元环组成。例如在本申请的一个实施例中,制备的LTA分子筛膜层中LTA骨架主要有4、6、8元环构成,其中LTA分子筛的主孔道,0.41nm,主要由八元环决定。合成分子筛膜层所用硅源包括硅溶胶、氧化硅、原硅酸四乙酯、偏硅酸钠、硅酸正丁酯、碳化硅等;铝源包括铝箔、铝粉、氧化铝、氯化铝、偏铝酸钠、硫酸铝、硝酸铝、异丙醇铝、拟薄水铝石、氢氧化铝等;所用杂原子源包括磷酸、硼酸、四乙氧基锆、钛酸四丁酯、二氯二茂锆、磷酸镓、偏钒酸铵、氯化钴、硝酸铁等;可选择的模板剂包括四丙基氢氧化铵、四丙基溴化铵、四乙基氢氧化铵、四甲基氢氧化铵、三乙胺、二丙胺、环己胺、N,N-二甲基丁胺、N,N-二甲基乙醇胺、四乙基氯化铵、吗啉、十六烷基溴化铵、十六烷基氯化铵等有机胺或季胺盐、各类表面活性剂,也可根据沸石类型不同采用有机模板剂;合成可选择的碱包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、氢氧化钙、氢氧化铝、氢氧化银、氢氧化铅、氢氧化锌、氢氧化铯、碳酸钾、碳酸钠、氨水、联氨、羟氨、液氨等。

[0064] 另外,本申请的分子筛膜层合成所用的容器包括但不限于水热反应釜、玻璃三颈瓶、活塞流反应器、全自动高压反应釜等。加热方式可选用烘箱加热、微波加热、马弗炉加热等。分子筛膜层合成温度范围在30-500℃之间,压力范围在1-30bar,时间范围在30min-300h。不同的分子筛膜层的合成条件可根据具体实施情况选择,分子筛膜层的合成条件选择为本领域技术人员所掌握,因此,不作为本申请的限定。

[0065] 需要说明的是,对于采用模板剂的分子筛膜层进行去模板剂处理。去模板方法包括煅烧法、有机溶剂洗涤法、臭氧氧化法等。煅烧操作可在马弗炉、管道炉中进行,煅烧温度在550-1000℃之间,优选550-600℃区间,煅烧时间在2-24h,优选2-3小时。在更优选的方案中,煅烧处理选择0.1-10℃/min的温度梯度。

[0066] 本申请利用静电纺丝工艺制备高孔隙率多孔纳米纤维陶瓷,将其作为支撑体层,



并基于该纤维陶瓷支撑体层,合成通量大、选择性高的复合分子筛膜。本申请的支撑体层,其微观结构可控,厚度可达5毫米,表面结构平整连续,孔隙率高达83%,孔径均一,孔径大小可调控,孔道曲折度小,从而具有通量大、机械强度高的优点。本申请的支撑体层,其纤维状孔道结构易于与不同尺寸的分子筛晶体相匹配,因而易于涂覆晶种和分子筛膜层在支撑体上的生长,涂覆的晶种或合成的分子筛晶体与支撑体孔穴之间相互镶嵌,保证了晶种在支撑体上的稳定性,外力作用下仍然具有极大的存留量。同时,鉴于支撑体层本身具备的同时亲水和亲有机物的特性,本申请的多孔陶瓷支撑体层在制备分子筛膜的时候具有广谱适用性。本申请的复合分子筛膜具有合成工艺简单、成膜步骤广适、成膜需要的次数少、膜层薄、分离通量大、选择性高、制备成本低等优势。

[0067] 以二次成长法制备分子筛膜层为例,说明本申请的复合分子筛膜的制备方法,如图1所示,包括以下步骤,

[0068] (1)将纳米级或亚微米级陶瓷粉末材料或陶瓷材料前驱体分散于溶剂中,加入高分子聚合物,搅拌均匀,制成静电纺丝的纺丝液;

[0069] (2)利用静电纺丝方法将纺丝液制成陶瓷材料/高分子复合纤维膜;

[0070] (3)对陶瓷材料/高分子复合纤维膜进行预处理,预处理后进行压制成型;

[0071] (4)将压制成型的复合纤维膜烧结,去除高分子聚合物,获得支撑体层;

[0072] (5)采用二次成长法在支撑体层的表面形成连续分布的分子筛膜层,即制成复合分子筛膜,其中二次成长法包括,先将晶种涂覆在支撑体层表面、然后在营养液中晶种成长生成分子筛膜层。

[0073] 下面通过具体实施例对本申请作进一步详细说明。以下实施例仅对本申请进行进一步说明,不应理解为对本申请的限制。

[0074] 实施例一

[0075] 本例提供了一种制备高孔隙率多孔陶瓷支撑体层的方法,具体如下。

[0076] 称取N,N-二甲基甲酰胺(缩写DMF)与乙醇(缩写EtOH)以质量比1:2配制成混合溶液。

[0077] 称取埃洛石纳米管(缩写HNTs)加入至上述混合溶剂中,并进行超声分散至无团聚状态。加入聚乙烯吡咯烷酮(缩写PVP),并使PVP与混合溶液的质量比为3:22,HNTs与PVP质量比为2:3;充分混合,得到均一的纺丝溶液。

[0078] 采用有针头静电纺丝工艺,将配制好纺丝溶液置于针头内径为0.4mm的一次性注射器中进行静电纺丝成型。静电纺丝电压设定为5KV,溶液泵出液速度为30 $\mu$ L/min,针头到收集滚筒的距离为10cm,直径为10cm的收集筒旋转速度为2000RPM。制备得到本例的陶瓷材料/高分子复合纤维膜。

[0079] 对陶瓷材料/高分子复合纤维膜进行预处理,使其在150 $^{\circ}$ C的环境下预氧化,预氧化时间48小时。然后利用陶瓷压片机(ZP21U)在5MPa下压制该复合纤维膜,将得到的产物在管式炉(OTF-1200X型真空热压炉)中进行高温烧结。高温烧结的具体过程为,先控制样品升温速度为3 $^{\circ}$ C/min,让样品中高分子发生缓慢形变,以控制制品的翘曲度,同时在PVP裂解温度390 $^{\circ}$ C保温1小时,给予PVP充分的时间裂解,之后以10 $^{\circ}$ C/min的速率缓慢升温至1100 $^{\circ}$ C,在此温度下保温4小时。整个烧结过程在空气环境下进行。烧结完成即获得本例的多孔陶瓷支撑体层。

[0080] 采用电镜扫描观察本例制备的多孔陶瓷支撑体层,采用压汞法测试本例制备的多孔陶瓷支撑体层的孔径,采用真空浸渍法测试本例制备的多孔陶瓷支撑体层的孔隙率。

[0081] 电镜扫描观察结果如图2所示,可见本例制备的多孔陶瓷支撑体层,其孔径大小、分布均匀,为后续的分子筛膜层晶种涂覆和生长奠定了基础。

[0082] 压汞法测试多孔陶瓷支撑体层孔径结果显示,本例制备的多孔陶瓷支撑体层孔径在 $0.06\text{--}3\mu\text{m}$ 之间,孔径分布主要集中在分布于 $1.05\mu\text{m}$ 左右,孔径大小、分布均匀,与电镜扫描观察结果相符。

[0083] 真空浸渍法测试孔隙率的结果显示,本例制备的多孔陶瓷支撑体层,其孔隙率为68%,与现有市售的支撑体层相比,本例制备的多孔陶瓷支撑体层孔隙率大大提高,为制备高通量的复合分子筛膜奠定了基础。

[0084] 实施例二

[0085] 本例提供了另外一种高孔隙率多孔陶瓷支撑体层的制备方法,具体如下。

[0086] 称取水与乙醇以质量比1:8配制成混合溶液。

[0087] 将埃洛石纳米管(HNTs)加入至上述混合溶剂中,并进行超声分散至无团聚状态。加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP),并使PVP与混合溶液的质量比为3:22,且HNTs与PVP质量比为2:3;充分混合,得到均一的纺丝溶液。

[0088] 采用无针头静电纺丝技术,将配制好的纺丝溶液置于载液装置中进行静电纺丝成型。静电纺丝电压设定为60KV,接收电极跟纺丝电极距离为240mm,载液装置移动速度为300mm/s,收集基材移动速率为10mm/min,可制备得到陶瓷材料/高分子复合纤维膜。

[0089] 对制备得到的陶瓷材料/高分子复合纤维膜进行预处理,使其在 $200^{\circ}\text{C}$ 的环境下预氧化,预氧化时间24小时。然后利用陶瓷压片机(ZP21U)在11.1MPa下压制该复合纤维膜,将得到的产物在管式炉(OTF-1200X型真空热压炉)中进行高温烧结。高温烧结的具体过程为,控制样品升温速度为 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,让样品中高分子发生缓慢形变,以控制制品的翘曲度,同时在PVP裂解温度区间 $350\text{--}450^{\circ}\text{C}$ ,降低升温速度至 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,给予PVP充分的时间裂解,之后以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率缓慢升温至 $1400^{\circ}\text{C}$ ,在此温度下保温4小时。整个烧结过程在空气环境下进行。烧结完成即获得本例的多孔陶瓷支撑体层。

[0090] 采用电镜扫描观察本例制备的多孔陶瓷支撑体层,采用压汞法测试本例制备的多孔陶瓷支撑体层的孔径,采用真空浸渍法测试本例制备的多孔陶瓷支撑体层的孔隙率。

[0091] 本例的多孔陶瓷支撑体层成品如图3所示,片状支撑体的直径可达50mm,厚度在1-5mm范围内可调。

[0092] 电镜扫描观察结果如图4所示,可见本例制备的多孔陶瓷支撑体层,其孔径大小、分布均匀,为后续的分子筛膜层晶种涂覆和生长奠定了基础。

[0093] 对本例的多孔陶瓷支撑体层进行微观SEM-EDX元素分析,结果如图5所示,支撑体层测得的硅铝比接近1:1,图5中图片的右上角为该区域扫描电镜图。

[0094] 另外,压汞法测试多孔陶瓷支撑体层孔径结果显示,本例制备的多孔陶瓷支撑体层孔径在 $0.5\text{--}2\mu\text{m}$ 之间,孔径分布主要集中在分布于 $1.05\mu\text{m}$ 左右,孔径大小、分布均匀,与电镜扫描观察结果相符。孔径分布如图6所示。

[0095] 真空浸渍法测试孔隙率的结果显示,本例制备的多孔陶瓷支撑体层,其孔隙率为71%,与现有市售的支撑体层相比,本例制备的多孔陶瓷支撑体层孔隙率大大提高,为制备

高通量的复合分子筛膜奠定了基础。

#### [0096] 实施例三

[0097] 本例提供了另外一种高孔隙率多孔陶瓷支撑体层的制备方法,具体如下。

[0098] 称取正钛酸乙酯加入至乙醇(缩写EtOH)中,加入聚乙烯吡咯烷酮(缩写PVP),并使PVP与混合溶液的质量比为1:10,且正钛酸乙酯与PVP质量比为1:1;充分搅拌,得到纺丝溶液。

[0099] 将配制好纺丝溶液置于针头内径为0.4mm的一次性注射器中进行静电纺丝成型。静电纺丝电压设定为20KV,溶液泵出液速度为20 $\mu$ L/min,针头到收集滚筒的距离为10cm,直径为10cm的收集筒旋转速度为100RPM,制备得到本例的陶瓷材料/高分子复合纤维膜,即二氧化钛/PVP复合纤维膜。

[0100] 对本例制备的二氧化钛/PVP复合纤维膜进行预处理,使其在170 $^{\circ}$ C的环境下预氧化,预氧化时间48小时。然后利用陶瓷压片机(ZP21U)在0.5MPa下压制该复合纤维膜,将得到的产物在管式炉(OTF-1200X型真空热压炉)中进行高温烧结。高温烧结的具体过程为,在低温时控制样品升温速度为3 $^{\circ}$ C/min,让样品中高分子发生缓慢形变,以控制陶瓷膜支撑体的翘曲度,同时在PVP裂解温度390 $^{\circ}$ C保温1小时,给予PVP充分的时间裂解,之后以10 $^{\circ}$ C/min的速率缓慢升温至800 $^{\circ}$ C,在此温度下保温2小时。整个烧结过程在空气环境下进行。烧结完成即获得本例的多孔陶瓷支撑体层。

[0101] 采用电镜扫描观察本例制备的多孔陶瓷支撑体层,采用压汞法测试本例制备的多孔陶瓷支撑体层的孔径,采用真空浸渍法测试本例制备的多孔陶瓷支撑体层的孔隙率。

[0102] 电镜扫描观察结果如图7所示,可见本例制备的多孔陶瓷支撑体层,其孔径大小、分布均匀,为后续分子筛膜层晶种涂覆和生长奠定了基础。

[0103] 压汞法测试多孔陶瓷支撑体层孔径结果显示,本例制备的多孔陶瓷支撑体层孔径在0.2-3 $\mu$ m之间,孔径分布主要集中在1.05 $\mu$ m左右,孔径大小、分布均匀,与电镜扫描观察结果相符。

[0104] 真空浸渍法测试孔隙率的结果显示,本例制备的多孔陶瓷支撑体层,其孔隙率为83%,与现有市售的支撑体层相比,本例制备的多孔陶瓷支撑体层孔隙率大大提高,为制备高通量的复合分子筛膜奠定了基础。

#### [0105] 实施例四

[0106] 本例以实施例二制备的高孔隙率多孔陶瓷支撑体层为基础,制备分子筛膜,其中分子筛膜层采用LTA(NaA)型分子筛膜层。LTA(NaA)型分子筛膜的制备包括:NaA型分子筛晶种的制备以及分子筛膜层的合成。

[0107] 本例采用无模板剂合成方法,采用的NaA型分子筛晶种组成配比 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ ,水热合成法制备分子筛晶种。然后将晶种涂覆在支撑体层的表面,烘干或煅烧处理使得晶种有效附着。接着采用无模板剂的NaA型分子筛膜组成配比,制备膜合成液,并老化处理。将已经涂覆完晶种的支撑体层置于老化处理的膜合成液中,100 $^{\circ}$ C条件下反应3-5h,即可制备完整的NaA型分子筛膜层。晶种的合成液配比可为,1重量份的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对应0.5-2重量份的 $\text{SiO}_2$ 、2-8重量份的 $\text{Na}_2\text{O}$ 以及30-500重量份的 $\text{H}_2\text{O}$ 。NaA型分子筛膜层的膜合成液配比为,1重量份的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对应0.5-2重量份的 $\text{SiO}_2$ 、2-8重量份的 $\text{Na}_2\text{O}$ 以及120-1000重量份的 $\text{H}_2\text{O}$ 。本例具体的,晶种的合成液配比为,1重量份的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对应2重量份的 $\text{SiO}_2$ 、2重量份的 $\text{Na}_2\text{O}$ 以及120

重量份的 $H_2O$ 。NaA型分子筛膜层的膜合成液配比为,1重量份的 $Al_2O_3$ 对应2重量份的 $SiO_2$ 、2重量份的 $Na_2O$ 以及150重量份的 $H_2O$ 。

[0108] 具体方法包括:将12.54mL硅溶胶(青岛海洋,25%)溶解于20mL去离子水中,搅拌15分钟以上使其分散均匀,标记为硅源;将2.4g氢氧化钠以及4.92g偏铝酸钠溶解于34mL去离子水中,搅拌至澄清,标记为铝源;将铝源滴加到硅源中,持续搅拌,室温老化3h后开始在烘箱内加热,设定温度为 $100^\circ C$ 。待温度升至 $100^\circ C$ 开始计时,3h后,离心处理,收集白色固体, $60^\circ C$ 烘干,即获得本例的晶种。然后将制备的晶种通过湿涂法,溶剂选用20%的乙醇,涂覆在实施例二制备的支撑体层的表面, $60^\circ C$ 烘干处理使得晶种有效附着。接着选用NaA型分子筛膜组成配比为 $1Al_2O_3:2SiO_2:2Na_2O:150H_2O$ ,制备膜合成液,膜合成液的制备方法同晶种合成液的制备方法,对膜合成液进行老化处理,老化温度为 $50^\circ C$ ,老化时间为8h。将已经涂覆完晶种的支撑体层置于膜的合成溶液中,烘箱内 $100^\circ C$ 条件下反应3h,即制备完整的NaA型分子筛膜层。为获得完整度更好的分子筛膜层,可以将上述得到的分子筛膜层再置于新制备的膜合成液中, $100^\circ C$ 条件下反应3h,得到膜层致密性更好,更完整的分子筛膜层。

[0109] 同时地,为了验证该支撑体有利于晶种有效附着,选用同批次的支撑体,同样的晶种和同样的涂晶步骤,将涂完晶种的支撑体进行2分钟的超声处理,烘干,进行电镜观察。

[0110] 本例分别对制备的涂覆晶种并烘干的支撑体层表面,以及涂覆晶种超声2分钟再烘干的支撑体层表面,进行了电镜扫描观察。结果如图8和图9所示,图8为涂覆晶种并烘干的支撑体层表面的电镜扫描结果,图9为涂覆晶种超声2分钟再烘干的支撑体层表面电镜扫描结果。图8的结果显示,本例制备的晶种颗粒大小为 $0.8-1.2\mu m$ ,颗粒形貌为立方体,表面光洁。并且,从图8和图9中可看到晶种涂覆层连续均匀,部分晶种已经嵌在支撑体的网格中,保证了晶种在支撑体上的稳定性,有效防止晶种层的剥落;而图9则可以看出,经过2分钟超声处理后,仍然有大部分的晶种被保留下来。总的来说,实施例二的支撑体层能够有效地保证了晶种的涂覆效率,防止后期在膜合成液中晶种的剥落和缺失。

[0111] 本例最终以涂覆晶种未进行超声处理并烘干的支撑体层为基础制备本例的复合分子筛膜,复合分子筛膜的表面电镜扫描结果如图10所示,分子筛膜的切面电镜扫描结果如图11所示;可见,本例制备的分子筛膜,其分子筛膜层表面完整无缺陷,LTA(NaA)型分子筛膜层的厚度为 $3-5\mu m$ 。图10中,右上角为其更高放大倍数下的电镜扫描图。

[0112] 此外,对本例合成的LTA(NaA)型分子筛晶种、实施例二的支撑体层,以及本例最终制备的复合分子筛膜,三者进行XRD衍射分析。结果如图12所示,图中方块□表示LTA(NaA)型分子筛晶种材料的衍射峰、圆形○表示支撑体层材料的衍射峰。结果显示,XRD图谱涵盖了所有NaA分子筛的特征衍射峰,同时并无杂峰出现,证明得到了纯的NaA型分子筛晶种;复合分子筛膜的XRD图谱也同时包含分子筛晶种的所有特征衍射峰以及支撑体层的特征衍射峰,证明得到了理想的复合分子筛膜,且膜层较薄。对本例制备的复合分子筛膜表面进行SEM-EDX元素分析,结果如图13所示,其中Si/Al比接近1:1,与预期吻合,图13的图片中,右上角为电镜扫描图。

[0113] 此外,本例还对制备的LTA(NaA)型复合分子筛膜进行了乙醇-水混合物分离试验。乙醇-水混合物分离试验具体如下:

[0114] 原料侧选用的乙醇和水的质量比为90wt%/10wt%,加热温度为 $75^\circ C$ ,在渗透蒸发测试中,混合蒸汽中的水蒸气通过复合分子筛膜进入到渗透侧,并在冷阱处被收集,其中冷

阱温度为液氮温度。整个渗透蒸发操作过程中,跨膜压差 $\Delta P=5\text{bar}$ 。通过称量渗透侧的质量以及水分测定仪测量渗透侧的水含量来计算单位面积、单位时间内本例的复合分子筛膜的通量以及分离选择性。计算公式如下:

$$[0115] \quad \text{通量} = \frac{\text{渗透侧的质量 (kg)}}{\text{膜面积(m}^2\text{)} \times \text{时间 (h)}}$$

[0116] 其中,通量的单位为 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ;

$$[0117] \quad \text{选择性} = \frac{\text{渗透侧水含量 (\%)} / \text{渗透侧乙醇含量 (\%)}}{\text{原料侧水含量 (\%)} / \text{原料侧乙醇含量 (\%)}}$$

[0118] 测试结果显示,本例的复合分子筛膜的通量高达 $5.1\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ,选择性高达9880。

[0119] 实施例五

[0120] 本例同样以实施例二制备的高孔隙率多孔陶瓷支撑体层为基础,制备分子筛膜,所不同的是,其中分子筛膜层采用FAU型分子筛膜层。FAU型分子筛膜的制备包括:FAU型分子筛晶种的制备以及分子筛膜层的合成。

[0121] 本例的FAU型分子筛晶种的合成液配比为,1重量份的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对应2-15重量份的 $\text{SiO}_2$ 、8-20重量份的 $\text{Na}_2\text{O}$ 以及200-500重量份的 $\text{H}_2\text{O}$ 。NaA型分子筛膜层的膜合成液配比为,1重量份的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对应2-15重量份的 $\text{SiO}_2$ 、8-20重量份的 $\text{Na}_2\text{O}$ 以及500-1500重量份的 $\text{H}_2\text{O}$ 。本实施例具体的,FAU(NaY)型分子筛晶种组成配比为,1重量份的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对应10重量份的 $\text{SiO}_2$ 、8重量份的 $\text{Na}_2\text{O}$ 以及400重量份的 $\text{H}_2\text{O}$ 。NaA型分子筛膜层的膜合成液配比为,1重量份的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对应12.8重量份的 $\text{SiO}_2$ 、17重量份的 $\text{Na}_2\text{O}$ 以及975重量份的 $\text{H}_2\text{O}$ 。

[0122] 具体方法包括:将10.43mL硅溶胶(青岛海洋,25%)溶解于15mL去离子水中,搅拌15分钟以上使其分散均匀,标记为硅源;将2.8g氢氧化钠以及0.82g偏铝酸钠溶解于26mL去离子水中,搅拌至澄清,标记为铝源;将铝源滴加到硅源中,持续搅拌,室温老化3h后开始烘箱内加热,设定温度为 $100^\circ\text{C}$ 。待温度升至 $100^\circ\text{C}$ 开始计时,12h后,离心处理,收集白色固体, $60^\circ\text{C}$ 烘干,即获得本例的晶种。然后将制备的晶种通过湿涂法,溶剂选用50%的乙醇,涂覆在实施例二制备的支撑体层的表面, $60^\circ\text{C}$ 烘干处理使得晶种有效附着。接着选用FAU(NaY)型分子筛膜组成配比为 $1\text{Al}_2\text{O}_3:12.8\text{SiO}_2:17\text{Na}_2\text{O}:975\text{H}_2\text{O}$ ,制备膜合成液,并老化处理,老化温度为 $50^\circ\text{C}$ ,老化时间为8h。将已经涂覆完晶种的支撑体置于膜的合成溶液中,烘箱内 $100^\circ\text{C}$ 条件下反应12h,即可制备完整的FAU型分子筛膜。为获得完整度更好的分子筛膜层,可以将上述得到的分子筛膜层再置于新制备的膜合成液中, $100^\circ\text{C}$ 条件下反应12h,得到膜层致密性更好,更完整的分子筛膜层。

[0123] 同时地,为了验证该支撑体有利于晶种有效附着,选用同批次的支撑体,同样的晶种和同样的涂晶步骤,将涂完晶种的支撑体进行2分钟的超声处理,烘干,进行电镜观察。

[0124] 本例分别对制备的涂覆晶种并烘干的支撑体层表面,以及涂覆晶种超声2分钟再烘干的支撑体层表面,进行了电镜扫描观察。结果如图14和15所示,图14为涂覆晶种并烘干的支撑体层表面的电镜扫描结果,从图14的电镜扫描结果可见,本例制备的FAU型分子筛晶种颗粒大小为 $0.9\text{-}1.3\mu\text{m}$ ,颗粒形貌为八面双锥体,表面光洁。图15为涂覆晶种超声2分钟再烘干的支撑体层表面电镜扫描结果。从图14和图15中可看到晶种涂覆层连续均匀,部分晶种已经嵌在支撑体网格中,保证了晶种在支撑体上的稳定性,防止晶种层的剥落;而图15则

可以看出,经过2分钟超声处理后,仍有大部分的晶种被保留下来。

[0125] 本例以已涂覆晶种不进行超声处理的支撑体层为基础制备本例的复合分子筛膜,即FAU(NaY)复合分子筛膜,分子筛膜的表面电镜扫描结果如图16所示,分子筛膜的切面电镜扫描结果如图17所示;可见,本例制备的分子筛膜,其分子筛膜层表面完整无缺陷,FAU型分子筛膜层的厚度为5 $\mu\text{m}$ 。此外,对本例合成的FAU(NaY)复合分子筛膜进行XRD衍射分析。结果如图18所示,图中方块 $\square$ 表示FAU(NaY)型分子筛晶种材料的衍射峰、圆形 $\circ$ 表示支撑体层材料的衍射峰。复合分子筛膜的XRD图谱也同时包含分子筛晶种的所有特征衍射峰以及支撑体层的特征衍射峰,证明得到了理想的复合分子筛膜,且膜层较薄。

[0126] 本例对制备的FAU(NaY)复合分子筛膜分别进行了 $\text{N}_2$ 单气体的渗透流率测试以及 $\text{N}_2/\text{CO}_2$ 混合气体分离测试。

[0127] 将本例制备的复合分子筛膜用于气体分离一般考察渗透流率和分离因子(即选择性)这两个重要的技术指标,这两个指标分别表征膜的透过特性和分离特性。单气体的渗透流率表示的是在单位时间内、单位压力时通过单位面积的气体量,按以下公式进行计算:

$$[0128] \quad \text{渗透流率} = \frac{\text{渗透气体的摩尔数 (mol)}}{\text{膜面积}(\text{m}^2) \times \text{时间 (s)} \times \Delta P(\text{Pa})}$$

[0129] 其中,渗透流率的单位是 $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ;

[0130]  $\text{N}_2/\text{CO}_2$ 混合气体分离因子按以下公式进行计算:

$$[0131] \quad \text{分离因子} = \frac{\text{渗透侧} \text{N}_2 \text{的摩尔组分} / \text{渗透侧} \text{CO}_2 \text{的摩尔组分}}{\text{原料侧} \text{N}_2 \text{的摩尔组分} / \text{原料侧} \text{CO}_2 \text{的摩尔组分}}$$

[0132] 本例中单组分 $\text{N}_2$ 渗透流率的测试以及双组分 $\text{N}_2/\text{CO}_2$ 分离因子的测试均在303K温度下进行,渗透流量测试以及分离测试的原料侧压力保持在0.2MPa,渗透侧的渗透流率用皂膜流量计进行测试,气体组分用气相色谱(Shimadzu GC-2010AF型)进行分析。

[0133] 测试结果显示,本例制备的复合分子筛膜,其 $\text{N}_2$ 单气体的渗透流率为 $1.8 \times 10^{-6} \text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ , $\text{N}_2/\text{CO}_2$ 混合气体分离因子为7.91。

[0134] 实施例六

[0135] 本例同样以实施例二制备的高孔隙率多孔陶瓷支撑体层为基础,制备分子筛膜,所不同的是,其中分子筛膜层采用MFI(silicalite-1)型分子筛膜层。MFI(silicalite-1)型分子筛膜的制备包括:MFI(silicalite-1)型分子筛晶种的制备以及分子筛膜层的合成。

[0136] 本例的MFI(silicalite-1)晶种的合成液选用有模板剂的配方。晶种合成液的配比为, $x\text{TPAOH}:1\text{TEOS}:y\text{H}_2\text{O}$ ,其中 $x=0.5-1$ , $y=30-50$ 。MFI(silicalite-1)型分子筛膜的合成液配比为, $x\text{TPAOH}:1\text{TEOS}:y\text{H}_2\text{O}$ ,其中, $x=0.1-1$ , $y=80-300$ 。

[0137] 本实施例具体采用的MFI(silicalite-1)型分子筛晶种组成配比为, $0.2\text{TPAOH}:1\text{TEOS}:150\text{H}_2\text{O}$ ,水热合成法制备分子筛晶种。

[0138] 具体方法如下:将3.4mL TPAOH(40%)溶解于86mL去离子水中,搅拌15分钟以上使其分散均匀,将7.3mL TEOS滴加到上述溶液中,搅拌至澄清。室温老化3h后烘箱内开始加热,设定温度为180 $^{\circ}\text{C}$ 。待温度升至180 $^{\circ}\text{C}$ 开始计时,9h后,离心处理,收集白色固体,60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干,即获得本例的晶种。然后将制备的晶种通过湿涂法,溶剂选用50%的乙醇,涂覆在实施例二制备的支撑体层的表面,60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干处理使得晶种有效附着。接着选用MFI(silicalite-

1)型分子筛膜组成配比为,0.17TPAOH:1TEOS:165H<sub>2</sub>O,制备膜合成液,并老化处理,老化温度为50℃,老化时间为8h。将已经涂覆完晶种的支撑体置于膜的合成溶液中,烘箱内180℃条件下反应9h,即可制备完整的MFI(silicalite-1)型分子筛膜。为获得完整度更好的分子筛膜层,可以将上述得到的分子筛膜层再置于新制备的膜合成液中,180℃条件下反应9h,得到膜层致密性更好,更完整的分子筛膜层。膜合成后,在马弗炉内以1℃/min的升温速率进行脱模板处理,得到微孔MFI(silicalite-1)型分子筛膜,即本例的复合分子筛膜。

[0139] 本例对涂覆晶种并烘干的支撑体层表面进行电镜扫描观察。结果如图19所示,从图19可以看出本例制备的晶种颗粒大小为0.5-0.8μm,颗粒形貌为棺材型,表面光洁,并且,晶种涂覆层连续均匀,部分晶种已经嵌在支撑体的网格中。

[0140] 同时地,为了验证该支撑体有利于晶种有效附着,选用同批次的支撑体,同样的晶种和同样的涂晶步骤,将涂完晶种的支撑体进行2分钟的超声处理,烘干,进行电镜观察。结果如图20所示,图20则可以看出,经过2分钟超声处理后,仍有大部分的晶种被保留下来。

[0141] 本例最终以涂覆晶种未进行超声处理并烘干的支撑体层为基础制备分子筛膜,分子筛膜的表面电镜扫描结果如图21所示,分子筛膜的切面电镜扫描结果如图22所示;可见,本例制备的分子筛膜,其分子筛膜层表面完整无缺陷,MFI(silicalite-1)型分子筛膜层的厚度为2.5-4μm。图21中,右上角为其更大放大倍数下的电镜扫描图。

[0142] 对本例合成的MFI(silicalite-1)型分子筛晶种、实施例二的支撑体层,以及本例最终制备的复合分子筛膜,三者进行XRD衍射分析。结果如图23所示,图中方块□表示MFI(silicalite-1)型分子筛晶种材料的衍射峰、圆形○表示支撑体层材料的衍射峰。结果显示,晶种的XRD图谱涵盖了所有MFI(silicalite-1)型分子筛的特征衍射峰,并无杂峰出现,证明得到了纯的MFI(silicalite-1)型分子筛晶种;复合分子筛膜的XRD图谱也同时包含分子筛晶种的所有特征衍射峰以及支撑体层的特征衍射峰,证明得到了理想的复合分子筛膜。对本例制备的复合分子筛膜表面进行SEM-EDX元素分析,结果如图24所示,其中分子筛膜层Si/Al比为正无穷大,硅氧比接近2,未发现Al元素,与预期吻合。图24中,右上角为其电镜扫描图。

[0143] 对比试验一

[0144] 本例具体实施方案同实施例6,不同之处在于采用的支撑体层为市售的α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷支撑体,其余与实施例6完全相同。

[0145] 本例分别对实施例6制备的复合分子筛膜,以及本例制备的分子筛膜,两者的切面进行电镜扫描观察,并对两者的切面进行SEM-EDX线扫描分析。结果如图25所示,可见,本例的分子筛膜中,分子筛膜层的厚度为2.8-5μm;两者的切面SEM-EDX线扫描结果发现,该α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>支撑体在合成纯硅型silicalite-1分子筛膜的时候会存在铝成分释出的弊端,如图25(b)图所示;而实施例6采用的实施例2的支撑体层,则能够有效防止铝的释出,保证了纯硅型silicalite-1分子筛膜的疏水性,如图25(a)图所示。本次对比试验中,两者均选用未煅烧除去模板剂的silicalite-1分子筛膜,其模板剂中的碳的存在可作为一种示踪元素,用于显示分子筛膜层,并利于区别分子筛膜层与支撑体层。图25中,图(a)和图(b)的右边部分为切面电镜扫描图。

[0146] 实施例七

[0147] 本例同样以实施例二制备的高孔隙率多孔陶瓷支撑体层为基础,制备分子筛膜,

所不同的是,其中分子筛膜层采用AFI( $\text{AlPO}_4\text{-5}$ )型分子筛膜层。

[0148] AFI( $\text{AlPO}_4\text{-5}$ )型分子筛膜层的制备包括:

[0149] 本例的合成液选用有模板剂的合成液。成分配比为, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{xP}_2\text{O}_5:\text{yR}:\text{zH}_2\text{O}$ ,其中 $\text{x}=1\text{-}5$ , $\text{y}=0.9\text{-}2$ , $\text{z}=110\text{-}400$ ,R为模板剂。本例的模板剂可选用三乙胺、四乙基氢氧化铵或四丙基氢氧化铵。本实施例具体的,采用合成液配比为:1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :1 $\text{P}_2\text{O}_5$ :1.2TEAOH:55 $\text{H}_2\text{O}$ 。

[0150] 实验步骤包括:取4.652mL 85%的 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,13.64g异丙醇铝,加入到11.26mL  $\text{H}_2\text{O}$ 中,室温搅拌5h;往上述混合液中加入23mL 25%的TEAOH,50摄氏度,老化3天,获得老化液。

[0151] 本例分别对比了实施例二的支撑体层,和市售的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷支撑体。将老化液加入到水热反应釜中,同时放入两个支撑体层,然后置于烘箱内,200摄氏度,反应24h。将反应釜取出,冷却到室温,取出分子筛膜,用去离子水清洗,然后60℃烘干,即获得本例的采用实施例二的支撑体层的复合分子筛膜,以及作为对比的采用市售 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷支撑体的分子筛膜。

[0152] 本例分别对采用实施例二的支撑体层的复合分子筛膜进行了表面电镜扫描观察和切面电镜扫描观察;同时,也对采用市售 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷支撑体的分子筛膜进行了表面电镜扫描观察和切面电镜扫描观察。结果如图26-29所示,其中,图26是采用实施例二的支撑体层的复合分子筛膜的表面电镜扫描图,图27是其切面电镜扫描图;图28是采用市售 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷支撑体的分子筛膜的表面电镜扫描图,图29是其切面电镜扫描图。结果显示,采用实施例二的支撑体层的复合分子筛膜,从图29可以看出,其分子筛膜层的颗粒大小在 $21\times 35\mu\text{m}$ 左右,膜层完整无缺陷,从图27中可以看出该分子筛膜的厚度在 $40\mu\text{m}$ 左右,完整无缝隙。而图28的结果显示,采用市售 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷支撑体的分子筛膜,其分子筛膜层的分子筛颗粒零星分布、不成连续的膜状;图29显示,其切面图像未能看到完整膜层,进一步验证该市售 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体不能原位一次合成AFI( $\text{AlPO}_4\text{-5}$ )型分子筛膜。图26的右上角为其更大放大倍数下的电镜扫描图;图27右上角也是其更大放大倍数下的电镜扫描图。

[0153] 对本例采用的实施例二的支撑体层,以及本例最终制备的复合分子筛膜,进行XRD衍射分析。结果如图30所示,图中方块□表示AFI( $\text{AlPO}_4\text{-5}$ )型分子筛晶种材料的衍射峰、圆形○表示支撑体层材料的衍射峰。结果显示,复合分子筛膜的XRD图谱涵盖了 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 型分子筛的所有特征衍射峰,并无其他杂质峰型出现,证实该实施例二的支撑体层能够用于一次原位生长AFI( $\text{AlPO}_4\text{-5}$ )型分子筛膜。

[0154] 以上内容是结合具体的实施方式对本申请所作的进一步详细说明,不能认定本申请的具体实施只局限于这些说明。对于本申请所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本申请的保护范围。



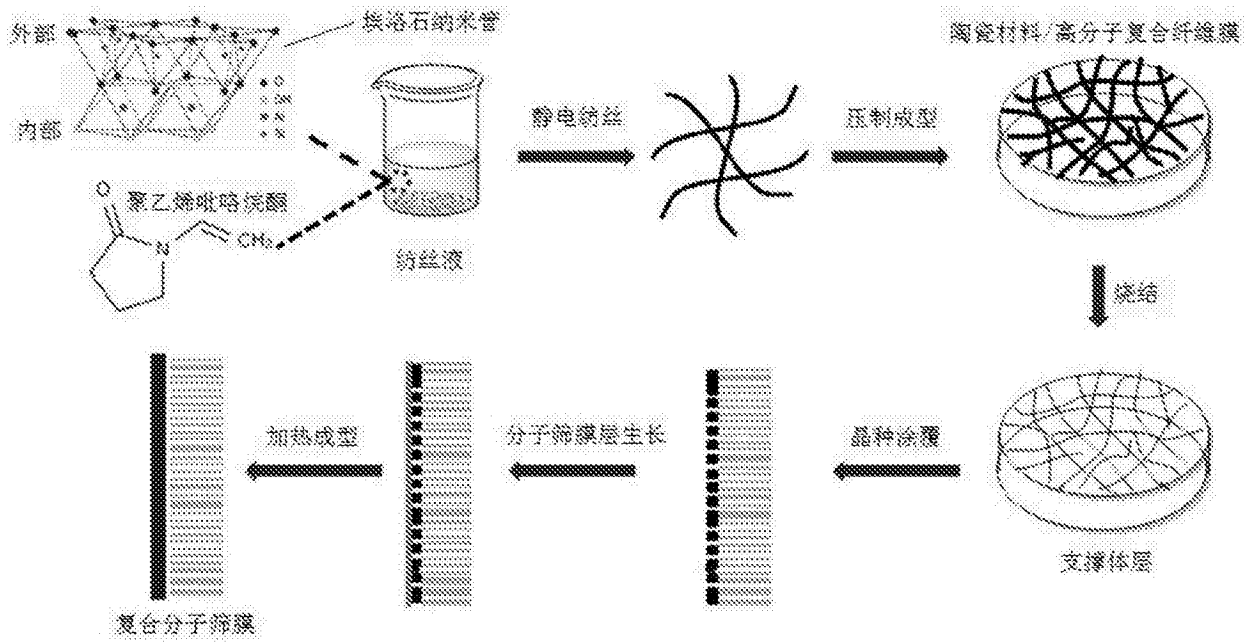


图1

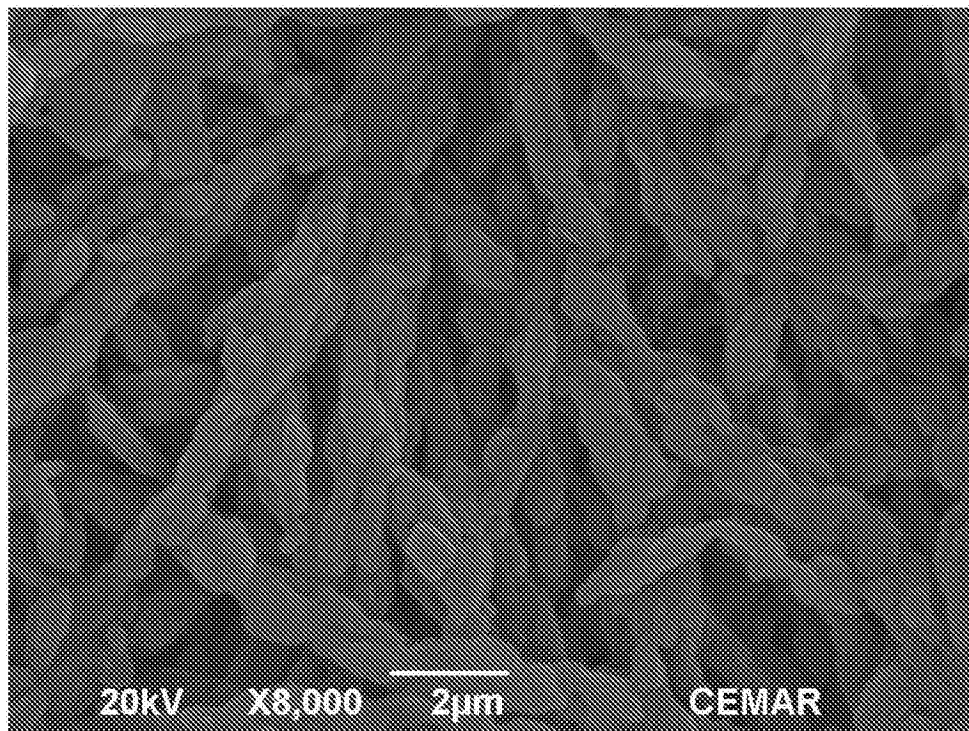


图2

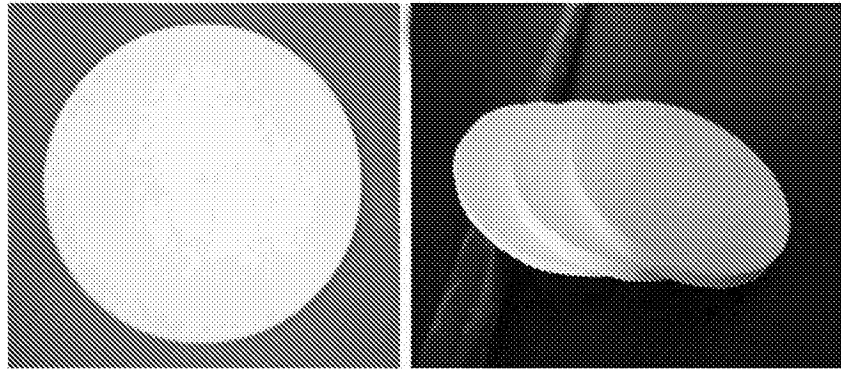


图3

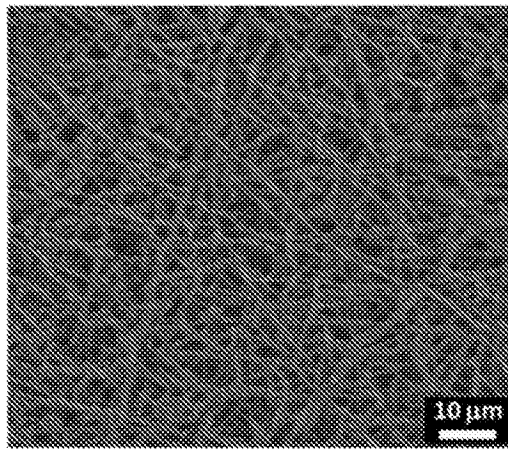
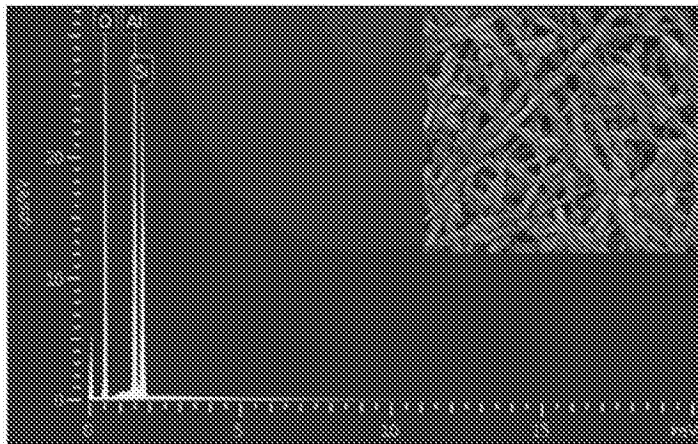


图4



Chemical element	Atomic percent
O	63.50
Al	18.61
Si	17.89
Total:	100.00

图5

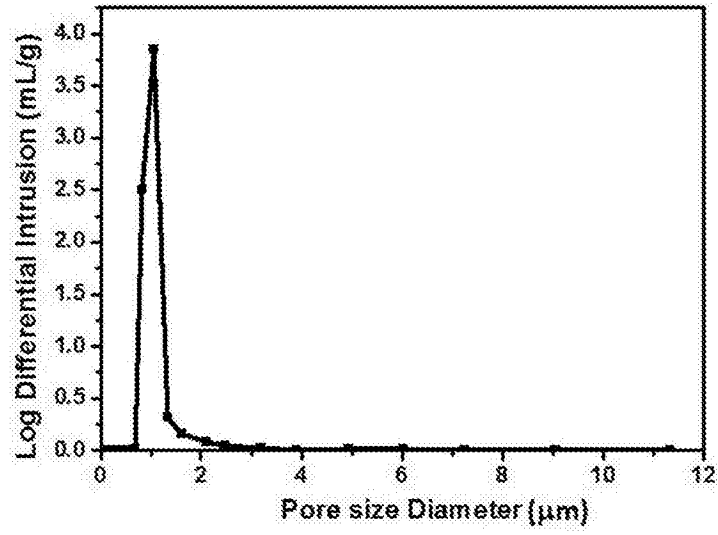


图6

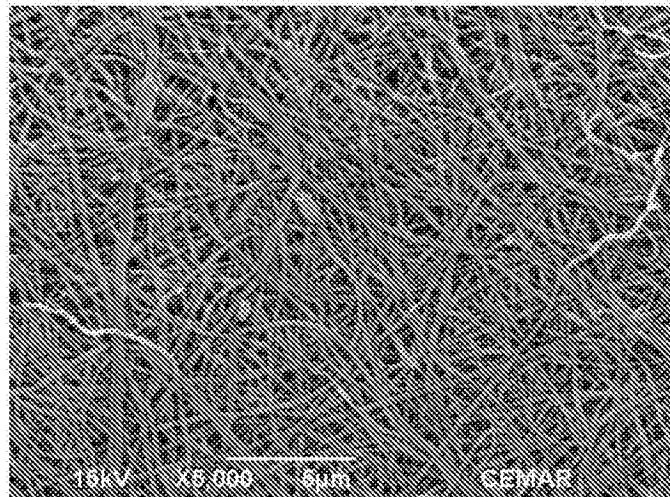


图7

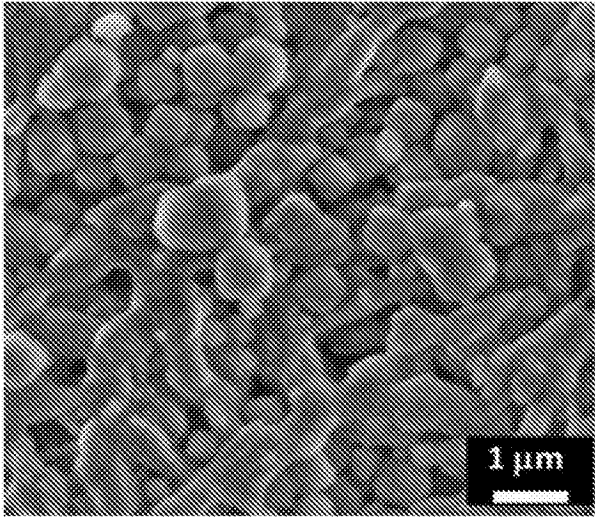


图8

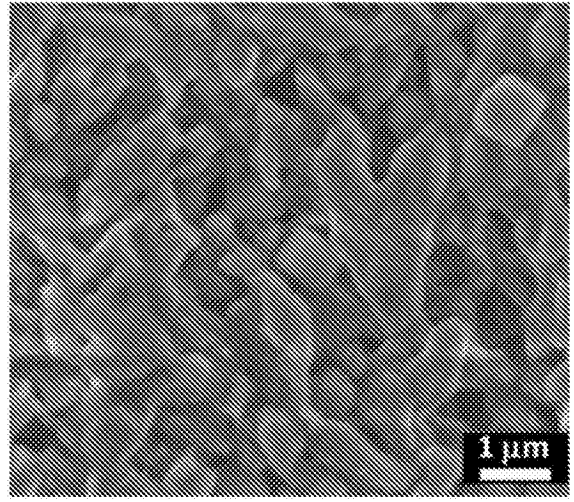


图9

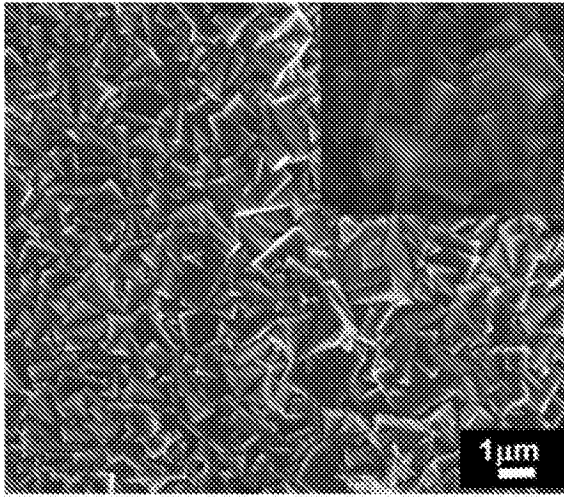


图10

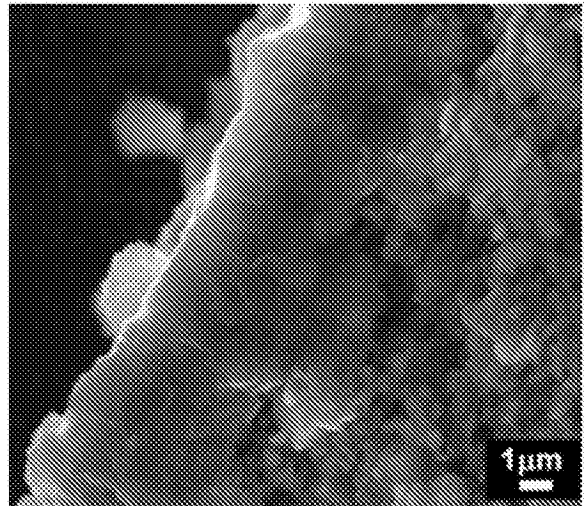


图11

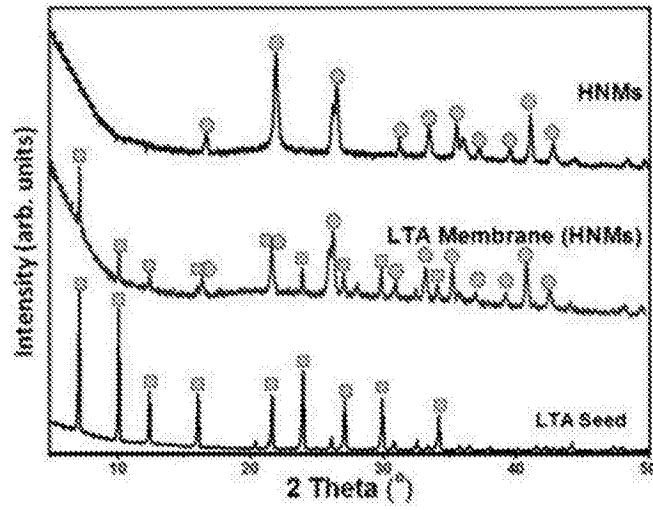


图12

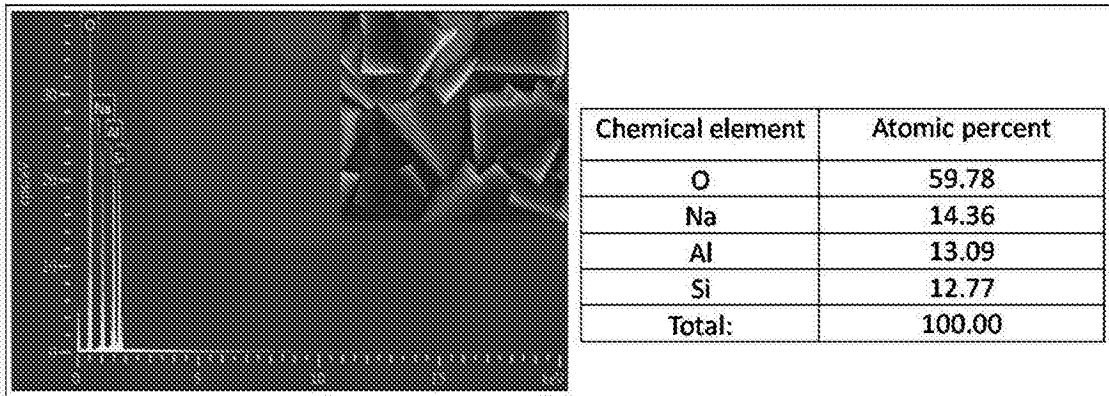


图13

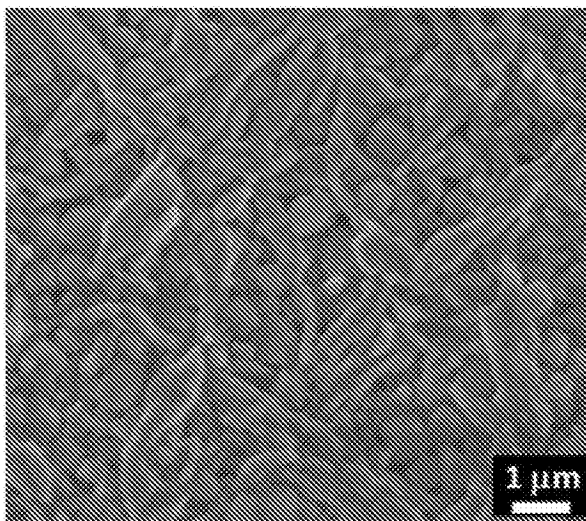


图14

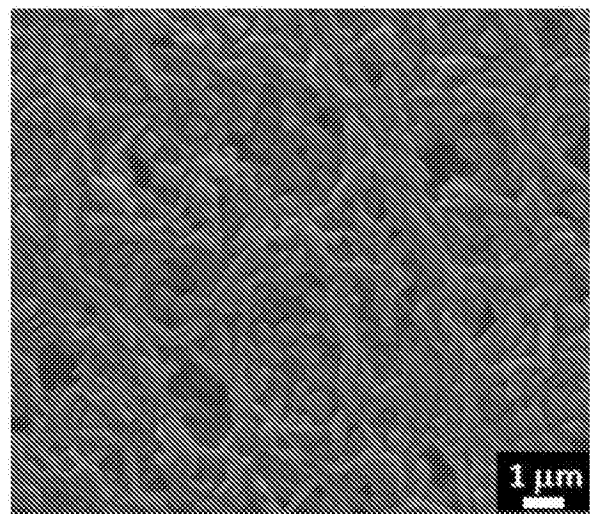


图15

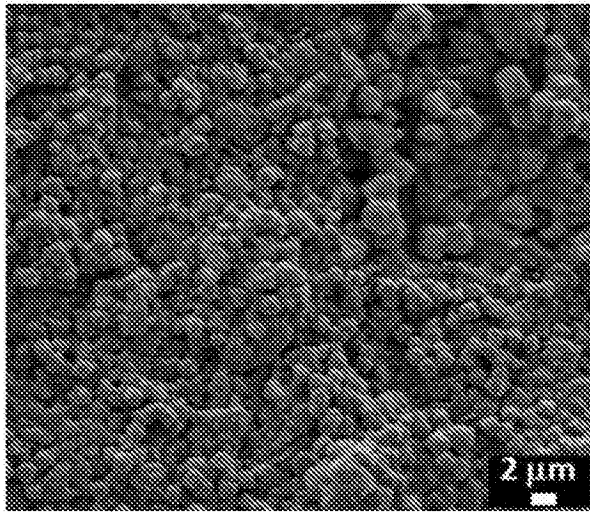


图16

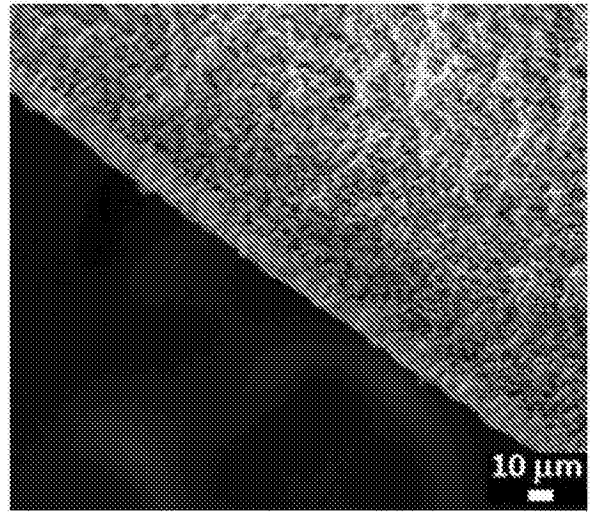


图17

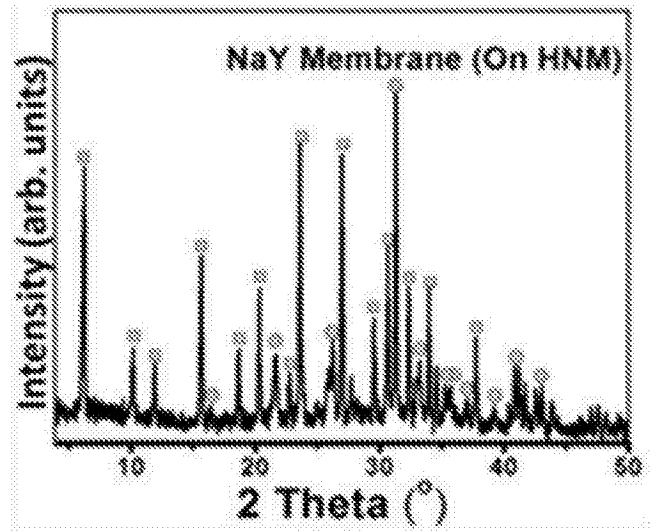


图18



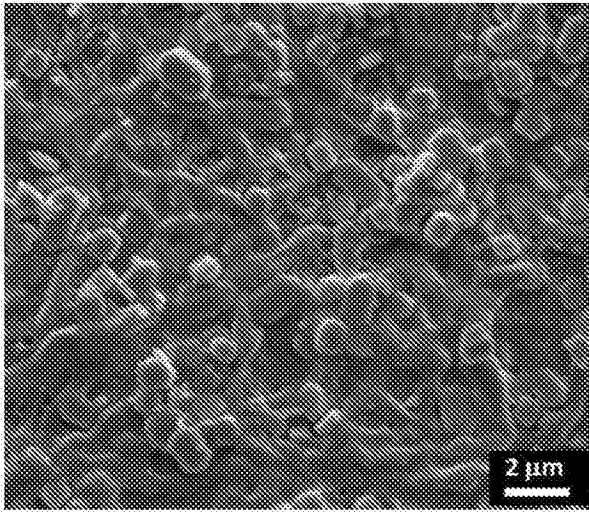


图19

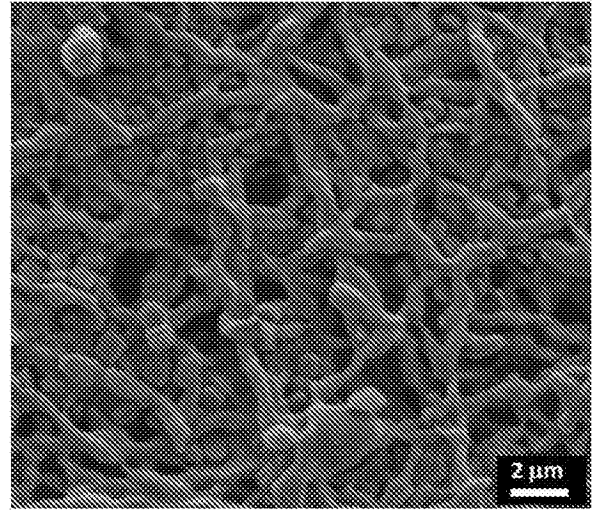


图20

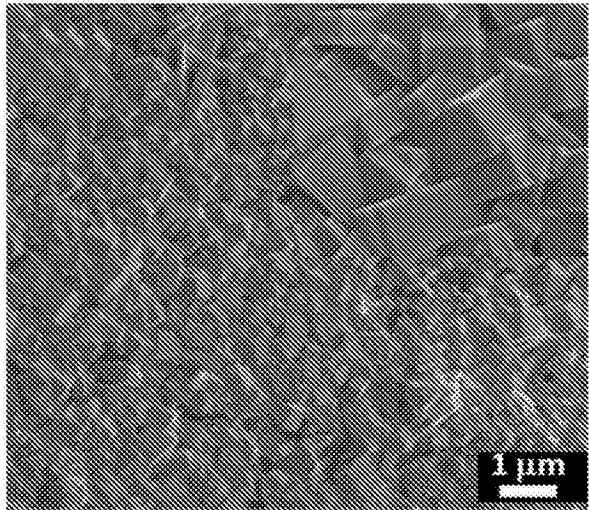


图21

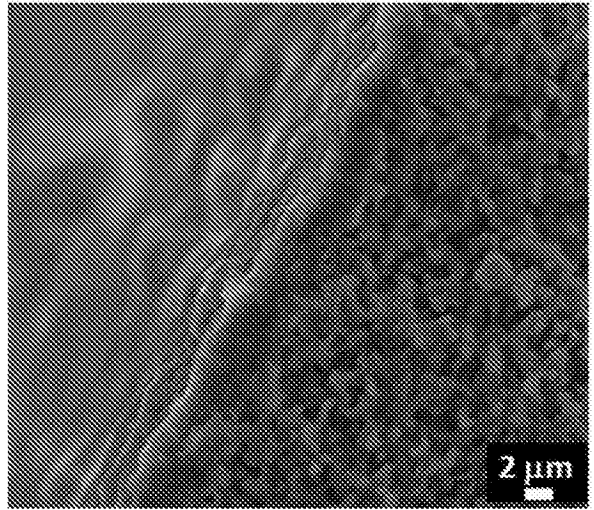


图22

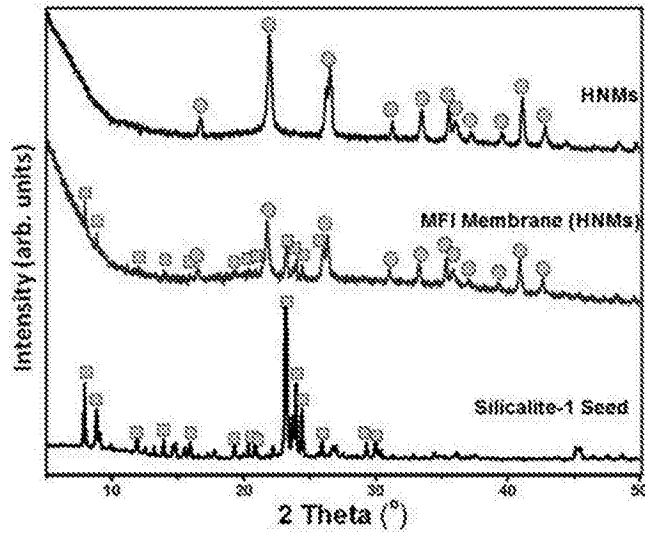


图23

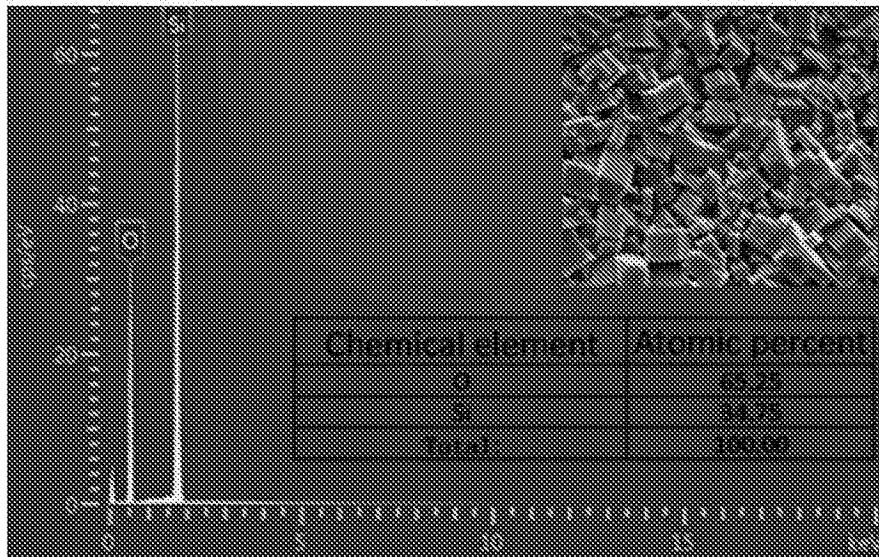


图24



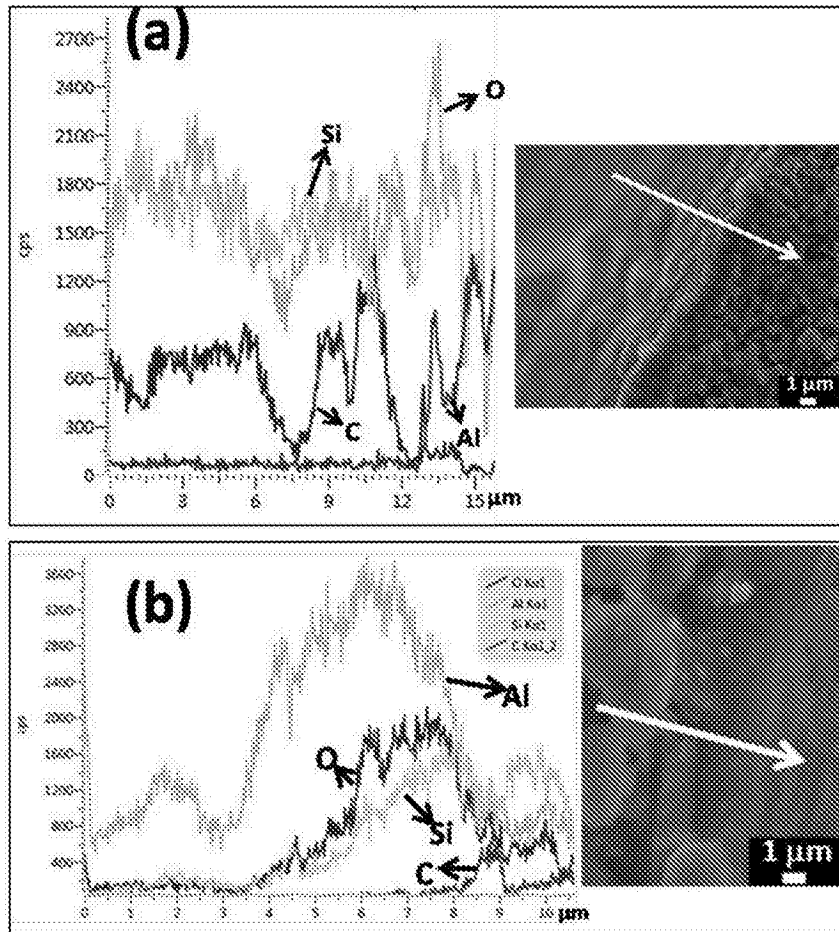


图25

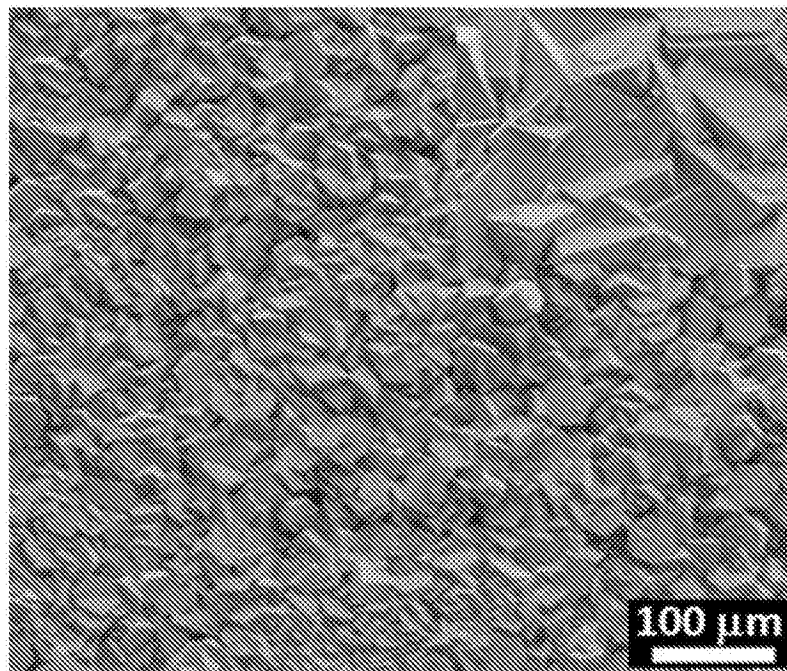


图26

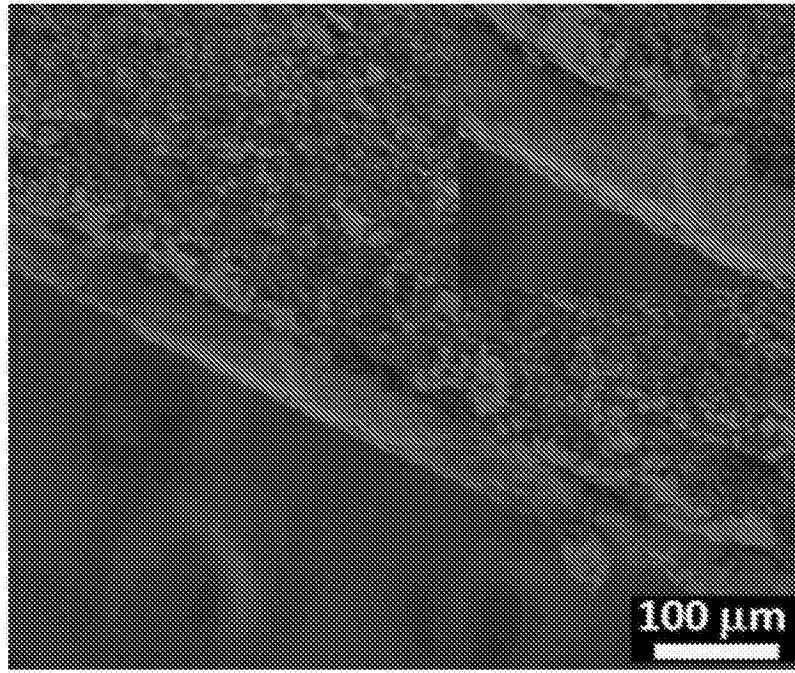


图27

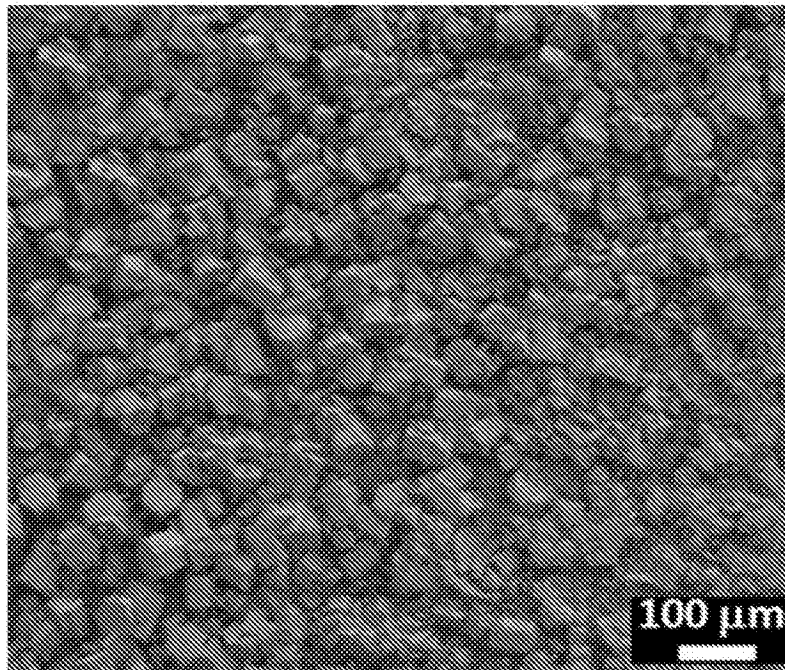


图28

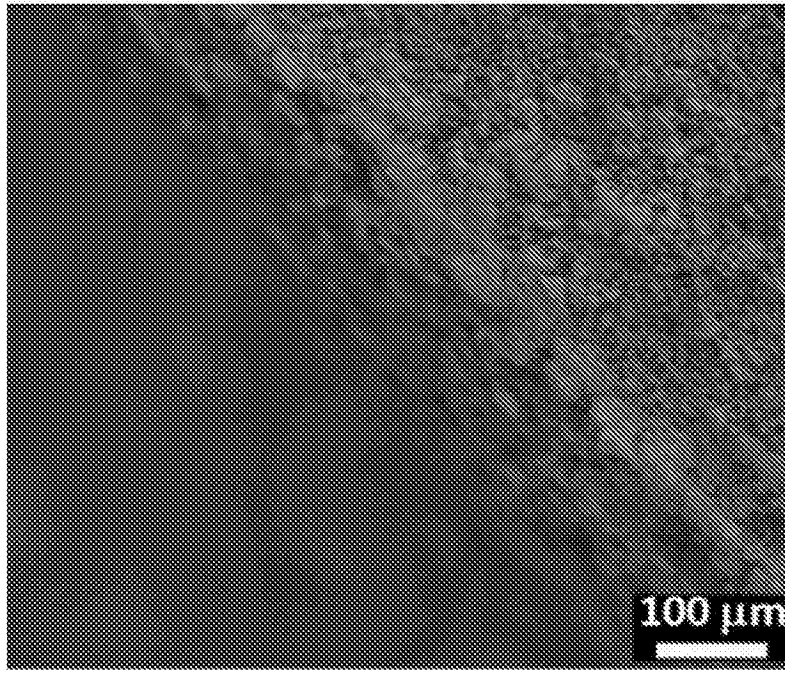


图29

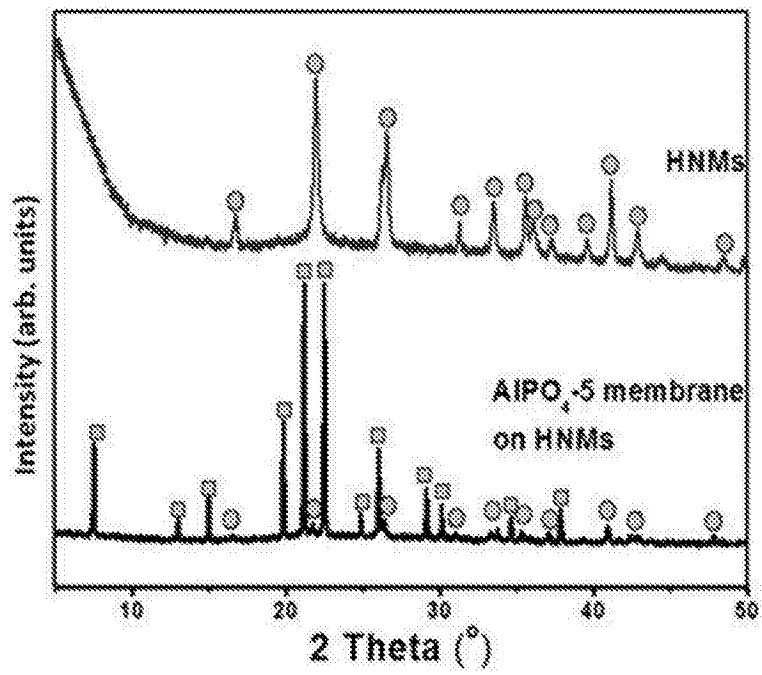


图30