

烷基硅烷化 Silicalite-1 分子筛膜的醇水分离性能

赵业昊, 吴红丹, 周志辉, 赵 尧

(武汉科技大学资源与环境工程学院, 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 武汉 430081)

摘 要: Silicalite-1 分子筛膜因其疏水特性在低浓度有机物/水分离中得到广泛应用。但膜面硅羟基(Si—OH)的存在会严重影响其分离效果。以 Silicalite-1 分子筛膜为基膜, 表面接枝正辛基三乙氧基硅烷(OTES)来消除 Si—OH, 进一步改善疏水性, 提高其分离能力。系统考察 OTES 浓度、反应温度和修饰时间对于膜改性效果的影响, 分析改性机理, 并对比改性前后 Silicalite-1 分子筛膜的渗透汽化稳定性。结果表明, 烷基硅烷的接枝能有效提高膜疏水性、分离性能与长期稳定性。当 OTES 的质量分数为 3%、温度为 60 ℃、时间为 10 h 时, 所制备的膜在 70 ℃分离 3.5%±0.1% (质量分数)的乙醇水溶液, 膜通量为 0.92 kg·m⁻²·h⁻¹, 分离因子达到 30.4, 且能够在连续 120 h 的渗透汽化过程中, 保持良好的稳定性。烷基硅烷接枝优化了 Silicalite-1 分子筛膜的表面结构, 在渗透汽化法回收有机组分领域具有广阔的应用前景。

关键词: Silicalite-1 分子筛膜; 烷基硅烷; 接枝改性; 醇水分离; 渗透汽化

中图分类号: TQ028 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)07-2275-11

网络出版时间: 2024-06-05



分子筛膜作为一种新型的无机膜材料, 它既具有无机膜热、化学稳定性好, 机械强度高, 耐腐蚀的一般特性, 又兼有沸石分子筛固有的孔径均一、稳定性强、孔径尺寸及化学性质可调变等特性, 是一种理想的膜分离材料^[1]。Silicalite-1 分子筛膜, 即 MFI 型纯硅分子筛膜^[2], 因合成过程中不添加 Al 元素而表现为疏水性^[3], 对有机分子具有较强吸附力^[4], 在水相-有机相混合物的分离提纯中能优先渗透有机分子并有效阻止水分子的透过, 从而显示出较高的分离性能, 尤其在低浓度的乙醇溶液(质量分数≤10%)的渗透汽化分离方面具有很大发展空间^[5]。

渗透汽化是一种新型的膜分离技术, 它利用膜对料液中不同组分亲和性和传质阻力的差异实现选择性分离。由溶解-扩散模型可知, 待分离组分首先在膜的进料侧表面吸附溶解, 然后在膜两侧化学位差的推动下由膜进料侧扩散至渗透侧, 汽化后经过冷凝收集^[6-7]。渗透汽化膜表面越疏水, 越有利于有机组分在膜表面的吸附, 优先透过膜进入到渗透侧, 分离效果就越好^[8-9]。因此, 改善膜疏水性是目前提

高 Silicalite-1 分子筛膜渗透汽化性能的一种重要手段^[10-11]。有研究表明, Silicalite-1 分子筛膜表面亲水的 Si—OH 不仅会优先吸附水分子, 影响有机分子的扩散渗透^[3], 而且容易与原液中的乙醇反应, 生成 Si—OC₂H₅ 堵塞分子筛孔道, 是抑制膜疏水性和选择性的原因之一^[12]。为解决以上问题, 比较有效的方法是对膜表面进行功能化修饰, 利用硅烷偶联剂与膜表面 Si—OH 反应形成 Si—O—Si 键, 将疏水的有机硅烷接枝到膜表面, 减少膜表面的 Si—OH, 改善膜疏水性, 从而提升分离性能^[13-15]。柳伟^[16]用十二烷基三甲氧基硅烷(DMS)对 Silicalite-1 分子筛膜进行表面修饰, 改性后膜表面水接触角达到 137.8°, 分离因子是之前的 5 倍, 显著提高乙醇分离性能。

不同长度的烷基链对于膜孔道的修饰填充程度不一样^[17], 短链修饰的膜疏水基点相对较少, 能吸附的乙醇分子较少, 分离效果提升有限, 而较长的疏水链除了拥有更多的疏水位点, 可以吸附更多有机组分外, 还会使膜表面形成更加致密的疏水膜层, 减少水的渗透, 从而具有较高的选择性。巫树峰^[18]

收稿日期: 2023-11-24。 修订日期: 2024-01-03。

基金项目: 湖北省教育厅科学研究计划指导性项目(B2020019)。

第一作者: 赵业昊(1999—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 吴红丹(1982—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2023-11-24. Revised date: 2024-01-03.

First author: ZHAO Yehao (1999—), female, Master candidate.

E-mail: zhaoyh0917@163.com

Correspondent author: WU Hongdan (1982—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: wu_dan725@wust.edu.cn

用甲基三乙氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷和辛基三乙氧基硅烷对 MCM-48 膜的孔道进行修饰,发现甲基烷基化的 MCM-48 膜对于 5% (质量分数)的乙酸乙酯/水溶液的分选因子仅为 36,而辛基烷基化的 MCM-48 膜的分选因子可达到 71,总通量也较大,能达到 $1.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。然而,烷基链也并非越长越好,Zhuang 等^[17]以乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷和十八烷基三乙氧基硅烷对 Silicalite-1 分子筛进行改性,然后与聚二甲基硅氧烷(PDMS)共混成膜,但因为过长的疏水链抑制了水的运输,导致随着烷基链的延长膜通量依次下降,同时十八烷基三乙氧基硅烷改性膜的分选因子不敌辛基三乙氧基硅烷。因此本工作排除分子链过长或过短的烷基硅烷以及对环境和人体健康有较大危害的氟硅烷^[19–21]、氯硅烷^[22–24],选择正辛基三乙氧基硅烷(OTES)作为改性剂,对 Silicalite-1 分子筛膜进行表面修饰,分析其疏水改性机理,探究 OTES 浓度、反应温度和修饰时间对于 Silicalite-1 分子筛膜改性效果的影响,并对比 OTES@Silicalite-1 膜与未改性 Silicalite-1 分子筛膜的渗透汽化性能和长期稳定性。

1 实验

大孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管式载体(外径 12 mm,内径 8 mm);硅酸四乙酯(TEOS,质量分数 $\geq 99\%$);四丙基氢氧化铵(TPAOH,质量分数为 25%);氢氧化钠(NaOH,质量分数 $\geq 96\%$);无水乙醇(EtOH,质量分数 $\geq 99.7\%$);正辛基三乙氧基硅烷(OTES,质量分数为 97%),甲苯(PhMe,质量分数为 98%)

1.1 Silicalite-1 分子筛膜的制备

晶种层的制备: Silicalite-1 分子筛按照本课题组之前提出的方法制得^[25]。取少量 Silicalite-1 分子筛晶种溶于去离子水中,配置成 0.2% (质量分数)的晶种悬浮液。将 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体管于 80 °C 预热后浸入 Silicalite-1 晶种液中真空抽吸 10 s,此时在载体管外表面形成均匀致密的晶种层,175 °C 固化,冷却后取出备用。

合成液的配制:按照摩尔比 $n(\text{TEOS}):n(\text{TPAOH}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{NaOH})=1.00:0.05:75.00:0.03$ 配制前驱体溶液,常温搅拌 6.5 h 至溶液澄清。

水热合成:将预涂晶种层的载体管两端用聚四氟乙烯堵头密封,置于不锈钢反应釜中,随后将澄清的合成液转移至釜内,于 175 °C 动态晶化 8 h。

模板剂的去除:取出膜管,用去离子水和脱脂

棉擦洗表面,放入马弗炉以 0.5 °C/min 升温至 550 °C,焙烧 4 h 去除模板剂,得到 Silicalite-1 分子筛膜。

1.2 OTES 修饰 Silicalite-1 分子筛膜的制备

将上述方法制得的 Silicalite-1 分子筛膜管两端用聚四氟乙烯堵头密封,置于反应釜中备用。接着以 OTES 为溶质,甲苯为溶剂,配制 1%~5% (质量分数)的偶联剂溶液,搅拌均匀后转移至釜内,在 20~100 °C 烘箱内动态反应 5~20 h。修饰结束后,用无水乙醇冲洗膜管 2~3 次,去除残留溶剂,最后置于 80 °C 烘箱干燥 12 h,得到 OTES 修饰的 Silicalite-1 分子筛膜,以下简称 OTES@Silicalite-1 膜。

1.3 渗透汽化性能测试

采用实验室自制渗透汽化装置测试 OTES@Silicalite-1 膜在 70 °C,对于 3.5%±0.1% (质量分数)乙醇/水混合体系的渗透汽化分离性能。膜组件直接与原液接触,原液中各组分以膜两侧化学位差作为驱动力,由进料侧扩散至渗透侧,随后在低压下汽化,经液氮冷凝后收集,用称重法计算膜渗透通量(J),具体计算公式为:

$$J = \frac{M}{At} \quad (1)$$

式中: M 为渗透侧收集到的液体质量(kg); A 为膜管外表面积(m^2); t 为测试时间(h)。

借助浙江福立 GC9750 型气相色谱仪分析进料侧与渗透侧溶液中水和乙醇含量,计算出膜分离因子,计算公式为:

$$\alpha = \frac{[w(\text{Ethanol}) / w(\text{Water})]_{\text{Permeate}}}{[w(\text{Ethanol}) / w(\text{Water})]_{\text{Feed}}} \quad (2)$$

式中: $[w(\text{Ethanol})]_{\text{Permeate}}$ 、 $[w(\text{Water})]_{\text{Permeate}}$ 分别为渗透侧乙醇和水的质量分数,%; $[w(\text{Ethanol})]_{\text{Feed}}$ 、 $[w(\text{Water})]_{\text{Feed}}$ 分别为进料侧乙醇和水的质量分数,%。

1.4 表征

采用德国布鲁克 D8 Advanced 型 X 射线衍射仪测定膜的物相组成,电压 40 kV,电流 40 mA,射线 $\text{Cu K}\alpha$,波长 $\lambda=0.15406 \text{ nm}$,步长 0.02° ,铜靶,连续扫描,速率 $2^\circ/\text{min}$ 。

采用日本岛津 IRTracer 100 型 Fourier 变换红外光谱对膜的化学键和官能团进行分析,采用全反射 ATR 模式,扫描次数 16 次,分辨率 4 cm^{-1} 。

采用捷克 TESCAN MIRA LMS 型扫描电子显微镜观察膜的微观形貌,喷金处理,形貌拍摄时加速电压为 15 kV,能谱拍摄时加速电压为 15 kV,探

测器为二次电子探测器。

采用德国 Kruss DSA100 型接触角测量仪分析膜的亲、疏水性, 采用座滴法, 测试静态水接触角。

2 结果与讨论

2.1 膜的结构与形貌

图 1 为 60 °C, Silicalite-1 分子筛经不同质量分数的 OTES 溶液修饰 10 h 所得 OTES@Silicalite-1 分子筛的 XRD 谱。由图 1 可见, 各组样品在 8.0°、8.9°、23.2°、24.0°、24.4°均出现 5 个衍射峰, 分别对应 Silicalite-1 分子筛标准卡片 JCPDS 89-6909 中 (101)、(200)、(501)、(303)、(313)的典型特征峰^[10, 26], 且无特征峰的偏移与杂峰的出现。Silicalite-1 分子筛属于正交晶系, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 表 1 为计算得到的样品的晶胞参数, 无明显差异。改性后 Silicalite-1 分子筛的相对结晶度分别为 86.7%、92.8%、83.0%、95.9%、89.9%, 结晶良好, 说明 OTES 表面改性没有改变 Silicalite-1 分子筛膜的晶型与结构。

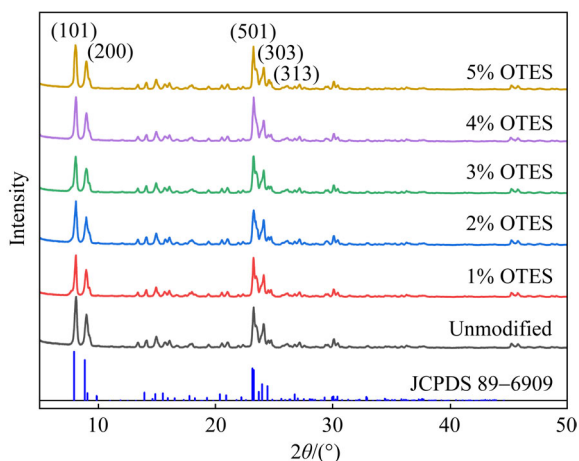


图 1 OTES@Silicalite-1 分子筛的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of *n*-octyltriethoxysilane (OTES)@Silicalite-1 zeolite

表 1 OTES@Silicalite-1 分子筛的晶胞参数

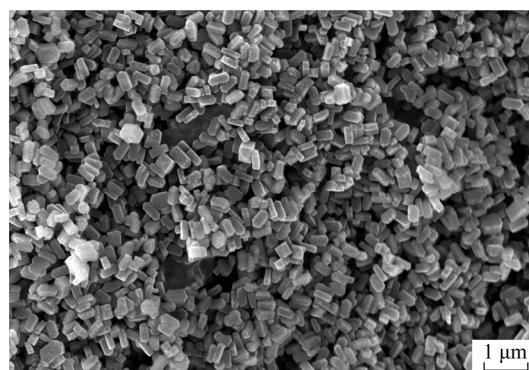
Table 1 Cell parameters of OTES@Silicalite-1 zeolite

w(OTES)/%	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm ³
Unmodified	2.003 1	1.992 3	1.328 9	5.305 0
1	2.003 5	1.991 8	1.329 4	5.305 2
2	2.004 1	1.991 6	1.329 0	5.305 7
3	2.003 7	1.992 4	1.328 7	5.304 8
4	2.003 2	1.991 9	1.329 2	5.305 9
5	2.003 9	1.992 1	1.329 8	5.305 4

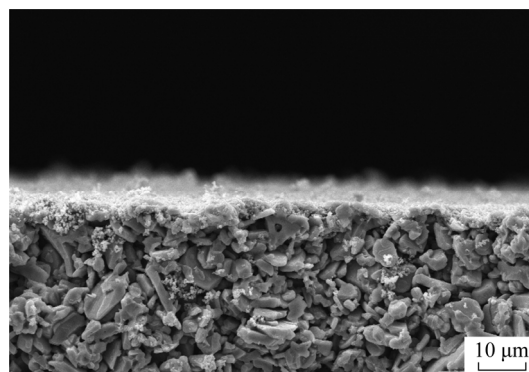
w is mass fraction; a, b, c are lattice parameters; V is lattice volume.

观察图 2 晶种层表面和截面的微观形貌可以发现众多呈扁平棺型的晶体, 大小均一, 长约 400 nm。

它们相互堆叠嵌入 α -Al₂O₃ 载体, 形成约 1 μ m 厚的晶种层。图 3 为 Silicalite-1 分子筛膜在 3%的 OTES 溶液改性(60 °C, 10 h)前后的 SEM 照片, 对比发现: 二者表面与截面的微观结构无明显差异, 膜层表面均连续致密^[27], 无明显缺陷; 从横截面 SEM 照片来看, 膜层平整紧致^[28], 厚度均为 10 μ m 左右。综上, OTES 修饰对 Silicalite-1 分子筛膜的形貌无明显影响。



(a) SEM image of surface



(b) SEM image of cross-section

图 2 Silicalite-1 晶种层的微观形貌

Fig. 2 Microstructure of the Silicalite-1 seed layer

图 4 为 Silicalite-1 分子筛膜由 3% OTES 60 °C 改性 10 h 后的能谱面扫元素分布状况。在 OTES@Silicalite-1 膜表面主要存在 Si、Al、O、C 4 种元素, 其中 Si 元素既来源于 Silicalite-1 分子筛骨架^[29], 又可通过有机硅烷 OTES 的表面修饰获得, 含量最丰富, 分布十分均匀。Silicalite-1 分子筛膜在制备过程中没有额外添加 Al 源, 但煅烧过程中少量缺陷的出现, 会导致 α -Al₂O₃ 载体管中 Al 原子析出^[25], 但图 4 中 Al 元素含量极少, 进一步说明 Silicalite-1 分子筛膜制备成功, 且高温煅烧之后膜层依旧连续致密, 没有明显缺陷。O 元素以 Si—O—Si 键和 Si—OH 的形式存在于 Silicalite-1 分子筛骨架中, 通过接枝 OTES, O 元素含量也随之

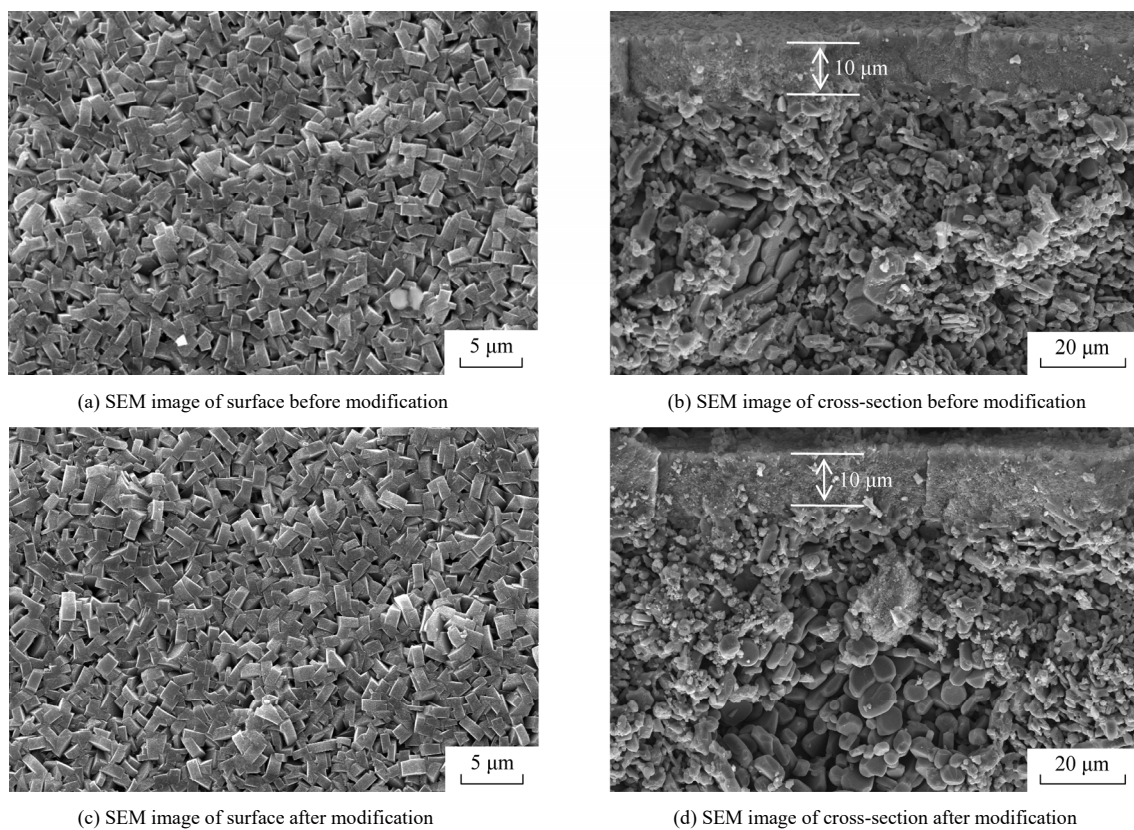


图3 Silicalite-1 分子筛膜在 OTES 改性前、后的微观形貌

Fig. 3 Microstructure of Silicalite-1 zeolite membrane before and after modification by OTES

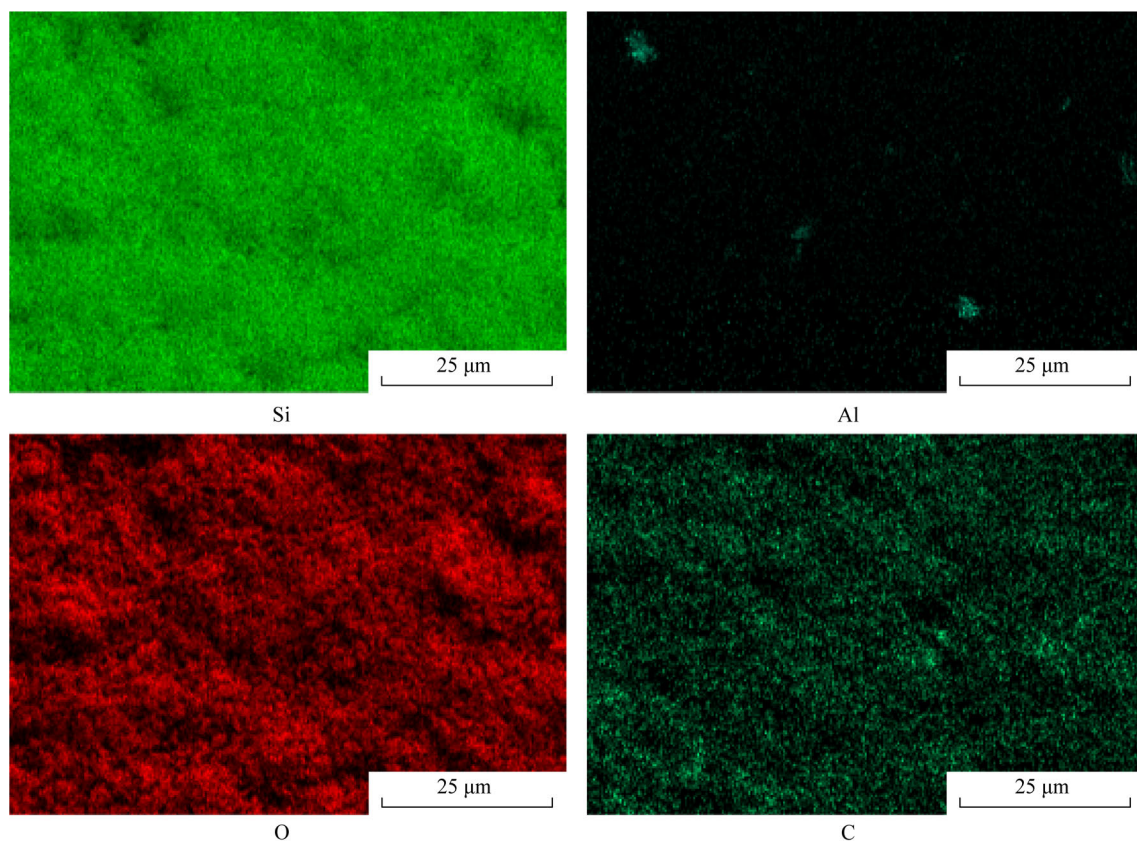


图4 OTES@Silicalite-1 膜能谱面扫元素分布

Fig. 4 Elements distribution of OTES@Silicalite-1 membrane by EDS

升高, 仅次于 Si。而 C 元素并非分子筛骨架元素, 煅烧过程也已将模板剂全部去除, 且全过程无 C 元素添加, OTES 长链烷基的表面修饰则是 C 元素的主要来源, 图 4 中可以明显看到 C 元素在 OTES@Silicalite-1 膜表面均匀分布, 证实了 OTES 的成功引入。

OTES@Silicalite-1 膜的 FT-IR 图谱如图 5 所示, 在反应温度 60 °C、修饰时间 10 h 的条件下, 所有样品在低频区 449、555、808、1 101、1 231 cm^{-1} 处均出现了 Silicalite-1 分子筛骨架的特征峰, 其中 808、1 101、1 231 cm^{-1} 处的峰是由 Si—O 键伸缩振动引起的^[30], 449 cm^{-1} 处是 Si—O—Si 键的弯曲振动峰, 555 cm^{-1} 处是 MFI 分子筛的五元环结构特征振动峰^[31]。改性前后这几个峰的位置没有变化, 这说明改性不改变分子筛骨架结构。添加 OTES 后的样品在高频区 2 860、2 920 cm^{-1} 处新出现了—CH₂、

—CH₃ 的伸缩振动峰^[17], 它们并非来源于已被煅烧去除的模板剂, 而是归属于新加入的 OTES, 并且随着 OTES 浓度的升高, 对应的峰的强度也逐渐增大, 这是烷基接枝成功最直接的证明。3 200~3 600 cm^{-1} 处比较宽泛的吸收峰归属于分子筛膜表面由氢键相连的 Si—OH 的伸缩振动^[28], 经过烷基化处理后, Si—OH 峰减弱, 当 OTES 的质量分数大于 3% 时, Si—OH 峰基本消失, 说明此时 Silicalite-1 分子筛膜表面以 Si—OH 为接枝位点的有机基团已达到饱和。

2.2 OTES 的质量分数对膜修饰效果的影响

图 6 和图 7 为不同质量分数的 OTES 于 60 °C 修饰 10 h 的 Silicalite-1 分子筛膜的水接触角和渗透汽化性能对比。由图 6 和图 7 可见, 原始 Silicalite-1 分子筛膜的分选性能不高, 这是由于 Silicalite-1 分子筛膜表面的 Si—OH 使膜表现出亲水性, 水接触角仅为 84.9°, 水分子优先吸附在亲水位点上, 更容易穿膜而过, 从而削弱了 Silicalite-1 分子筛膜的选择性。同时, Si—OH 会与原液中的乙醇反应, 生成 Si—OC₂H₅ 堵塞孔道, 降低通量。因此, Si—OH 的存在是制约原始 Silicalite-1 分子筛膜分离性能的重要原因。随着改性剂浓度的提高, OTES@Silicalite-1 膜的分选因子和膜通量均先呈现上升趋势, 因为此时膜表层部分 Si—OH 作为硅烷偶联剂的接枝位点而被去除, 取而代之的是 OTES 的长烷基链, 它使膜面变得疏水, 水接触角持续上升, 乙醇分子被短时间吸附在烷基链上, 随后扩散至渗透侧, 而水分子则被排斥, 与膜面接触的机会大大减小, 难以进入孔道内部, 从而达到提升膜选择性的目的^[32]。与此同时, 由于部分 Si—OH 的消除, 堵塞孔道的 Si—OC₂H₅ 也随之减少, 膜通量也有一

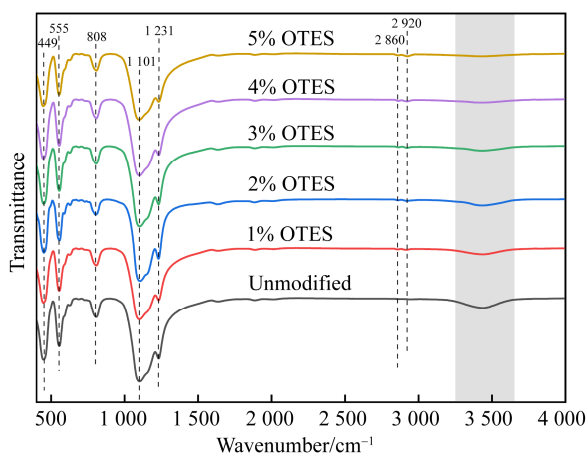


图 5 OTES@Silicalite-1 膜 FT-IR 谱

Fig. 5 FT-IR spectra of OTES@Silicalite-1 membrane

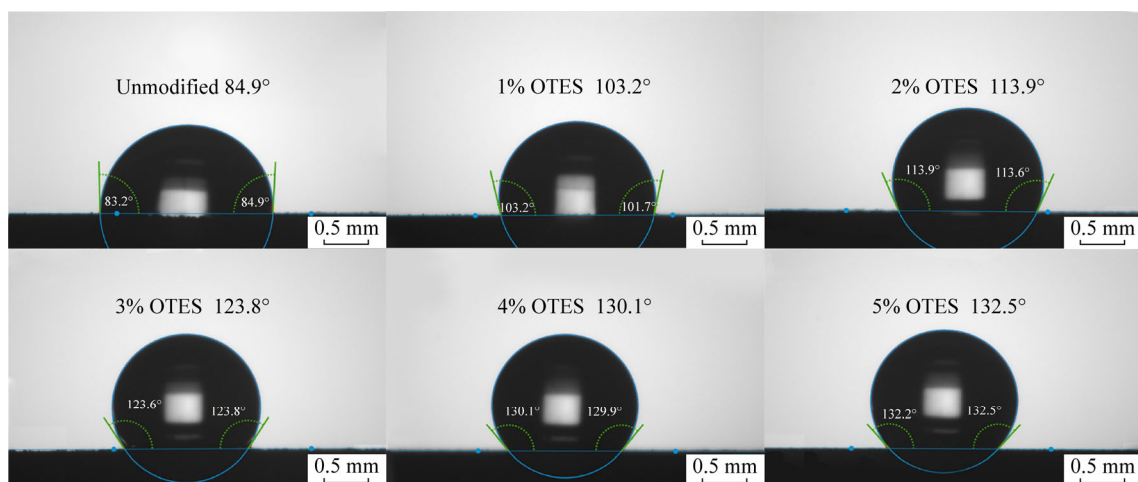


图 6 不同质量分数 OTES 修饰的 Silicalite-1 膜的水接触角

Fig. 6 Water contact angles of Silicalite-1 membrane modified by different mass fraction of OTES

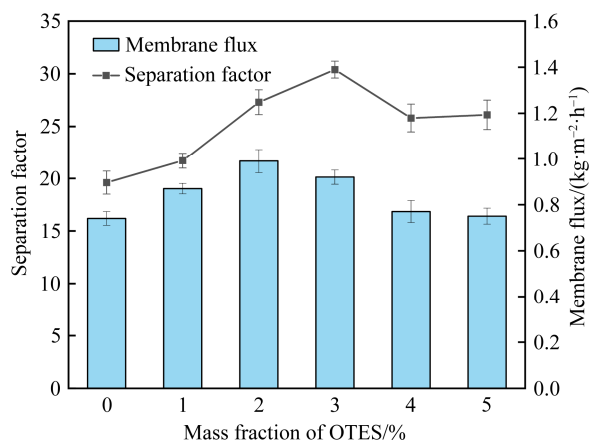


图7 不同质量分数 OTES 修饰 Silicalite-1 膜的渗透汽化性能
Fig. 7 Pervaporation performance of Silicalite-1 membrane modified by different mass fraction of OTES

定程度的提升。当 OTES 的质量分数增加至 3% 时, OTES@Silicalite-1 膜的分离因子达到最高, 为 30.4, 但膜通量却因大量疏水基团抑制了水分子运输而有所回落, 总体分离性能良好。但当 OTES 的质量分数继续升高时, OTES@Silicalite-1 膜的分离性能不升反降, 这是由于过量 OTES 的修饰一方面会导致烷基长链杂乱地交错分布, 会覆盖表面部分孔洞, 缩小孔口尺寸, 影响乙醇的传质过程; 另一方面膜层变得超疏水, 阻碍了水分子的渗透, 因此膜通量与分离因子都随之降低。当 OTES 的质量分数增加至 4% 以上, OTES@Silicalite-1 膜的分离性能趋于稳定, 表层 Si—OH 已被全部消除, 再无可用的接枝位点, 表面负载的有机基团也已达到饱和, 水接触角维持在 130° 左右不再增加。

2.3 反应温度对 OTES 修饰效果的影响

在固定 OTES 质量分数 3%, 修饰时间 10 h 的

条件下, 分别考察了 20~100 °C 不同反应温度对于 OTES 改性效果的影响。由图 8 可见, 不同温度下 OTES@Silicalite-1 膜水接触角随着反应温度的升高, 膜疏水性逐渐增强, 从水接触角 92.9° 的弱疏水膜变为 132.6° 的超疏水膜。但达到 80 °C 后, 水接触角的变化放缓, 因为该条件下修饰过程已经能够反应完全, 有机基团负载达到饱和, 进一步升温对于疏水性并没有太大提升。不同温度下 OTES@Silicalite-1 膜的渗透汽化性能如图 9 所示, 在 20~40 °C, 分子平均动能较低, 反应速率不高, 接枝的 OTES 数量偏低, 制约分离性能的主要因素硅羟基仍然大量存在, 因此改性效果有限。若适当提高反应温度, 使分子热运动加剧, 缩合反应更容易完成, 可以一定程度上强化改性效果^[30]。60 °C 为 OTES 接枝的最适温度, 在该条件下 OTES@Silicalite-1 膜具有最高的分离因子与膜通量。但 80 °C 时该膜的分离性能出现小幅下降, 这是因为该条件下膜面上接枝的有机长链过多, 杂乱生长, 阻挡了乙醇渗透, 也降低了水通量^[18]。若继续升温, OTES@Silicalite-1 膜的各项性能指标均趋于稳定, 表面接枝的有机基团达到饱和, 对于提升分离性能并没有太大益处。

2.4 反应时间对 OTES 修饰效果的影响

图 10 和图 11 为 Silicalite-1 分子筛膜在 3% OTES 溶液中, 于 60 °C 反应不同时间后的水接触角和渗透汽化性能。5~10 h 内, 分离因子呈现上升趋势, 因为该时间段 OTES 的修饰尚未达到最佳水平, 随着时间的延长, 接枝的 OTES 逐渐增多, 水接触角由 110.6° 上升至 123.8°, 膜层疏水性和选择性得到改善, 却损失了少量水通量。10 h 时,

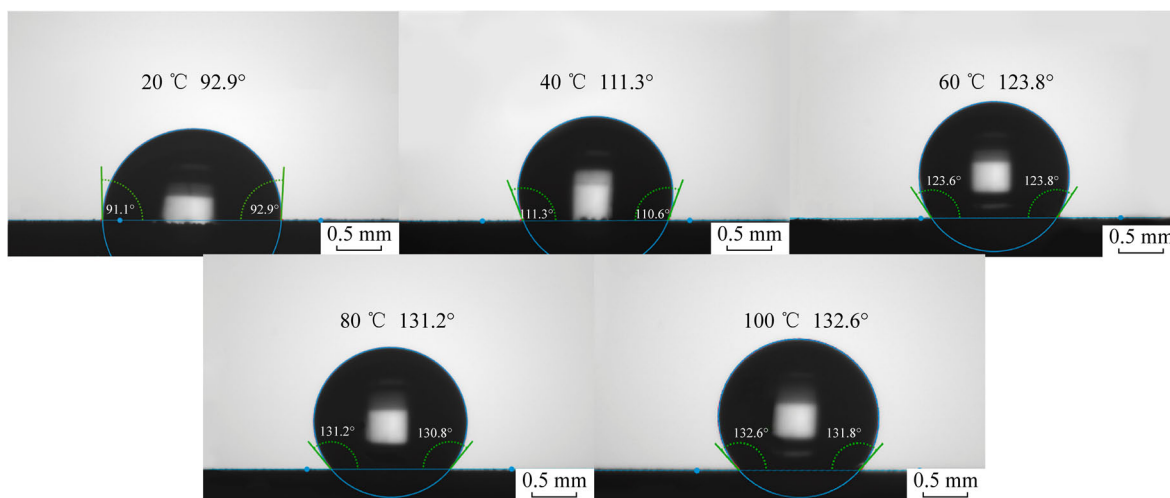


图8 不同温度下 OTES@Silicalite-1 膜的水接触角

Fig. 8 Water contact angles of OTES@Silicalite-1 membrane at different temperatures

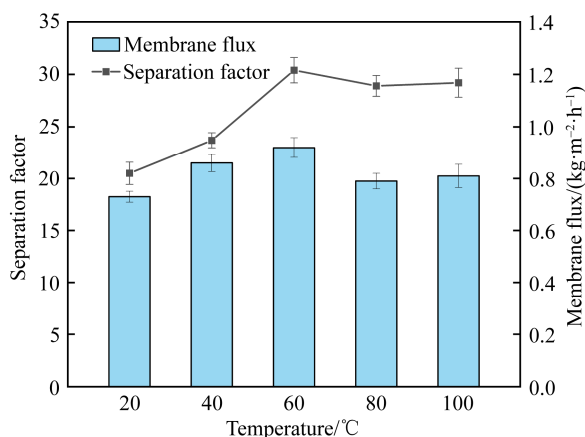


图 9 不同温度下 OTES@Silicalite-1 膜的渗透汽化性能
Fig. 9 Pervaporation performance of OTES@Silicalite-1 membrane at different temperatures

OTES@Silicalite-1 膜拥有最高的分离因子。而 10 h 后, OTES@Silicalite-1 膜的分离性能出现急剧下降, 原因可能是 OTES 中的 $\text{—OC}_2\text{H}_5$ 发生水解, 生成乙醇与 —Si—OH , 这些游离的 —Si—OH 一部分会与膜面上剩余的 Si—OH 脱水缩合, 但由于此时膜面 Si—OH 位点已基本消除殆尽, 那么大部分游离的 —Si—OH 会发生分子间脱水缩合, 导致 OTES 分子相互交联形成聚合物^[16], 严重堵塞分子筛的孔道, 通量急剧降低, 乙醇传质受阻, 分离因子下降。同时由于羟基的增多, 使得膜疏水性下降, 水接触角降低至 97.8° 。

2.5 膜稳定性研究

分子筛膜的稳定性对于其工业化应用至关重要, 图 12 为 3%OTES 修饰(60 °C, 10 h)前后 Silicalite-1

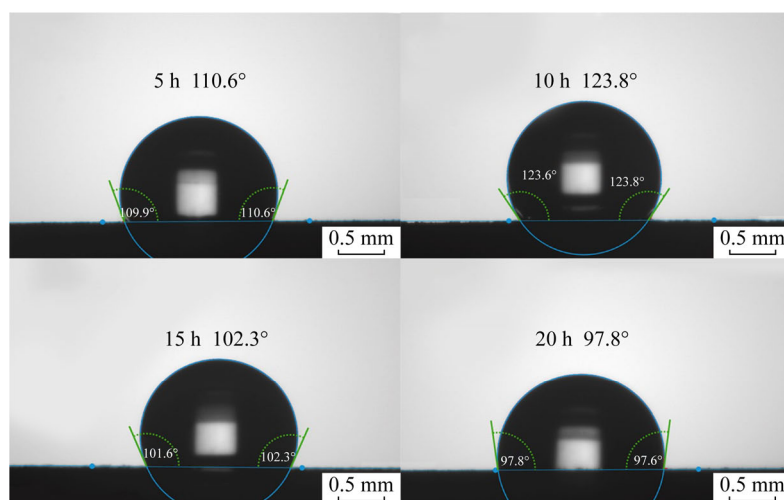


图 10 不同修饰时间 OTES@Silicalite-1 膜的水接触角
Fig. 10 Water contact angles of OTES@Silicalite-1 membrane at different modification time

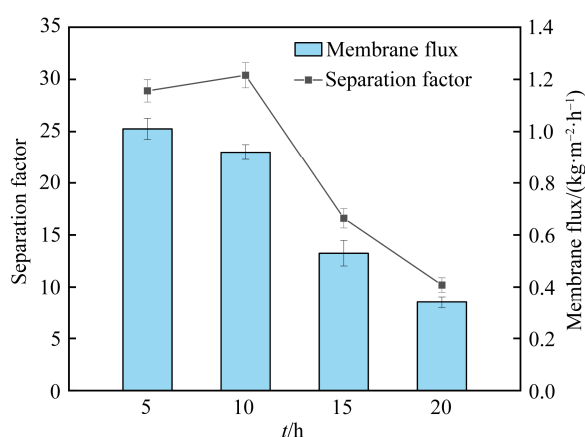


图 11 不同修饰时间 OTES@Silicalite-1 膜渗透汽化性能 (OTES 的质量分数为 3%, 温度为 60 °C)
Fig. 11 Pervaporation performance of OTES@Silicalite-1 membrane at different modification times (Mass fraction of OTES is 3%; Temperature: 60 °C)

分子筛膜在 $3.5\%\pm 0.1\%$ (质量分数) 的 EtOH/H₂O 体系中持续工作 120 h 的渗透汽化性能变化。由图 12 可见, 未经改性的 Silicalite-1 分子筛膜的运行稳定性较差, 分离性能在 120 h 测试中持续下降, 分离因子从最初的 19.6 下降至 6.1, 渗透通量由 $0.74\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 下降至 $0.29\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。而 OTES@Silicalite-1 膜的性能在 120 h 的测试中未出现大幅下降, 膜通量仅从 $0.92\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 下降至 $0.78\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 分离因子从 30.4 下降至 23.6, 并趋于稳定, 说明 OTES 的表面修饰增强了 Silicalite-1 分子筛膜的稳定性。这是由于随着测试时间的延长, 未经修饰的 Silicalite-1 分子筛膜表面 Si—OH 会越来越多地与原液中乙醇反应生成 $\text{Si—OC}_2\text{H}_5$, 导致膜孔堵塞及膜通量下降, 而 OTES 的接枝消除了膜面 Si—OH , 抑制其与原液中乙醇的反应, 从而保证膜的长期稳定性。

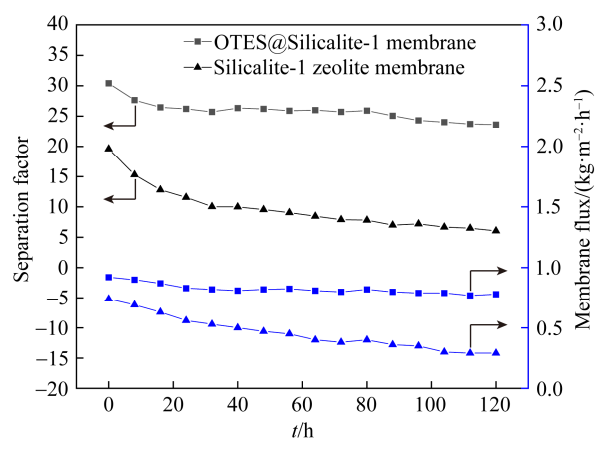


图 12 OTES 改性前后 Silicalite-1 膜的渗透汽化稳定性
Fig. 12 Pervaporization stability of Silicalite-1 zeolite membrane before and after OTES modification

将本工作制得的 OTES@Silicalite-1 膜与现有文献中不同改性剂修饰的分子筛膜的渗透汽化性能进行对比, 结果如表 2 所示。由表 2 可知, 本工作制备的 OTES@Silicalite-1 膜具有比较优异的分离因子, 较同类型其他改性剂修饰膜处于领先水平, 在低浓度乙醇回收方面具有广阔的应用前景。但由于膜表面接枝的疏水烷基链阻碍了水分子的运输, 膜通量在此基础上还有进一步提升的空间, 这也为 Silicalite-1 分子筛膜的研究与应用拓展了新的方向。

2.6 接枝机理分析

Silicalite-1 分子筛的基本结构单元是 SiO₄ 四面体, 各 Si 原子间通过共用氧原子进行连接, 构成次级结构单元—五元环, 接着 8 个五元环进行空间组合, 形成了如图 13 所示的[5⁸]结构单元^[35], 随后继

表 2 本工作与文献中不同改性剂接枝的分子筛膜的渗透汽化性能对比

Table 2 Comparison of pervaporization properties of zeolite membranes grafted by different modifiers between this work and literatures

Basement membrane		Modifier	Separation factor	Flux/(kg·m ⁻² ·h ⁻¹)	Water contact angle/(°)	Reference
Silicalite-1	OTES		30.4	0.92	123.8	This work
Silicalite-2	Trimethylchlorosilane (TMCS)		31.4	3.67	127.5	[30]
MFI	Trimethylchlorosilane (TMCS)		27.0	1.83	123.1	[32]
Silicalite-1	Dodecyltrimethoxysilane (DMS)		21.6	0.85	137.8	[16]
Silicalite-1	Stearic acid (STA)		18.3	0.80	115.7	[16]
MFI	Triethoxyfluorosilane (TEFS)		34.0	1.00		[19]
MFI	Methyltrimethoxysilane (MTMS)		17.3	0.67	131.6	[33]
Silicalite-1	Methyltriethoxysilane (MTES), 1,6-Bis(Triethoxysilyl)Hexane (BTESH)		19.5	2.97	135.0	[34]

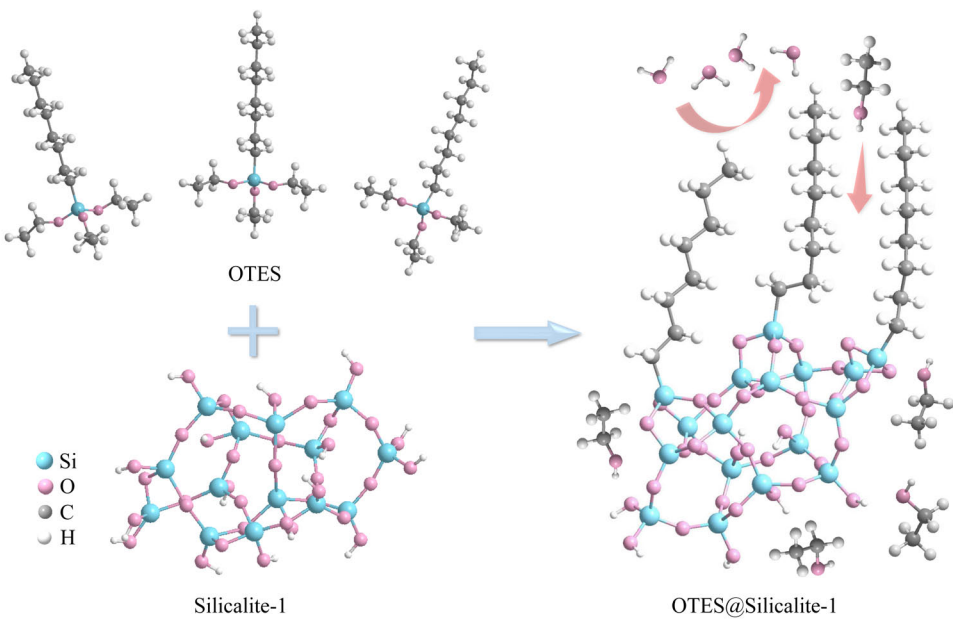


图 13 OTES 在 Silicalite-1 分子筛膜表面的接枝机理
Fig. 13 Grafting mechanism of OTES on the Silicalite-1 zeolite membrane surface

续堆叠成 Pentasil 链,进而形成 Silicalite-1 分子筛特殊的直通道和 Z 字形孔道交叉的通道结构。Silicalite-1 骨架的主要构成为 Si—O—Si 键,但在其表面还是不可避免地存在一些 Si—OH 缺陷,影响膜疏水性和选择性,是膜分离性能难以提高的重要原因之一^[32]。若将这些 Si—OH 作为有机基团接枝的活性位点,便可以在消除 Si—OH 的同时大大提升膜的疏水性和分离性能。本工作选用正辛基三乙氧基硅烷(OTES)作为改性剂,它含有 3 个乙氧基,可以分别与 Silicalite-1 分子筛膜表面的 3 个 Si—OH 基团缩合,使有机硅烷成功键合到膜表面,同时产生微量小分子乙醇,无其他杂质生成。如此一来,膜面变得更加疏水,乙醇分子首先被吸附在接枝的烷基链上,随后经过分子筛膜孔道扩散至渗透侧,而水分子则被疏水长链排斥,与膜面接触的机会降低,渗透过程受阻,从而达到提升膜选择性的目的。并且,由于 OTES 分子较大,无法进入 Silicalite-1 分子筛内部,所以不容易造成孔道堵塞,保证了较高的膜通量。

3 结论

以 Silicalite-1 分子筛膜为基底,采用正辛基三乙氧基硅烷(OTES)为表面改性剂,通过 OTES 与 Si—OH 的缩合反应,成功将疏水的长烷基链接枝在 Silicalite-1 分子筛膜表面,制备得到 OTES@Silicalite-1 膜。研究发现,OTES 的表面修饰既不会对 Silicalite-1 分子筛膜的形貌及晶体结构造成破坏,又可以有效消除膜表面硅羟基,提高膜疏水性,增强其分离性能。在一定范围内,适当提升改性剂浓度以及改性的温度和时间有利于接枝反应的进行和分离性能的提升。在 OTES 质量分数为 3%,反应温度 60 ℃,修饰时间 10 h 的条件下制得的 OTES@Silicalite-1 膜具有最佳渗透汽化分离性能,可在 70 ℃,对于 3.5%±0.1% (质量分数)的乙醇/水溶液达到 30.4 的分离因子及 0.92 kg·m⁻²·h⁻¹ 的渗透通量,在 120 h 连续测试中,该复合膜性能无明显衰减,分离因子始终保持在 23.5 以上,渗透通量不低于 0.78 kg·m⁻²·h⁻¹,分离性能与长期稳定性均远高于原始 Silicalite-1 分子筛膜。

参考文献:

- [1] GOU Y H, XIAO L, YANG Y T, et al. Incorporation of open-pore MFI zeolite nanosheets in polydimethylsiloxane (PDMS) to isomer-selective mixed matrix membranes[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2021, 315: 110930.
- [2] MIYAKE K, INOUE R, MIURA T, et al. Improving hydrothermal stability of acid sites in MFI type aluminosilicate zeolite (ZSM-5) by coating MFI type all silica zeolite (silicalite-1) shell layer[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2019, 288: 109523.
- [3] SAKAI M, NOMURA Y, MATSUKATA M. Strategy of development on zeolite membrane for forward osmosis operation; effects of structural parameter of support layer and Si/Al ratio of ZSM-5 layer on water flux[J]. *J Chem Eng Jpn*, 2023, 56(1): <https://doi.org/10.1080/00219592.2023.2251529>.
- [4] FASANO M, BEVILACQUA A, CHIAVAZZO E, et al. Mechanistic correlation between water infiltration and framework hydrophilicity in MFI zeolites[J]. *Sci Rep*, 2019, 9(1): 18429.
- [5] KAMELIAN F S, MOHAMMADI T, NAEIMPOOR F. Fast, facile and scalable fabrication of novel microporous silicalite-1/PDMS mixed matrix membranes for efficient ethanol separation by pervaporation[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 229: 115820.
- [6] XU L H, LI S H, MAO H, et al. Highly flexible and superhydrophobic MOF nanosheet membrane for ultrafast alcohol-water separation[J]. *Science*, 2022, 378(6617): 308–313.
- [7] ZHAN X, ZHAO X Y, GAO Z Y, et al. Breakthroughs on tailoring membrane materials for ethanol recovery by pervaporation[J]. *Chin J Chem Eng*, 2022, 52: 19–36.
- [8] CHAUDHARI S, SHIN H, CHO K Y, et al. Highly selective PDMS-PVDF composite membrane with hydrophobic crosslinking series for isopropanol-1, 5 pentanediol pervaporation[J]. *J Ind Eng Chem*, 2022, 114: 151–160.
- [9] LI R N, CHONG S J, ALTAF N, et al. Synthesis of ZSM-5/siliceous zeolite composites for improvement of hydrophobic adsorption of volatile organic compounds[J]. *Front Chem*, 2019, 7: 505.
- [10] REN X X, YU H, GUO M, et al. Long alkyl chain-containing organosilica/silicalite-1 composite membranes for alcohol recovery[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2022, 338: 111947.
- [11] KAMELIAN F S, MOHAMMADI T, NAEIMPOOR F, et al. One-step and low-cost designing of two-layered active-layer superhydrophobic silicalite-1/PDMS membrane for simultaneously achieving superior bioethanol pervaporation and fouling/biofouling resistance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(50): 56587–56603.
- [12] 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.
- [13] BONACCORSI L, BRUZZANITI P, CALABRESE L, et al. Organosilanes functionalization of aluminosilica zeolites for water adsorption applications[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2016, 234: 113–119.
- [14] YI S L, WAN Y H. Volatile organic compounds (VOCs) recovery from aqueous solutions via pervaporation with vinyltriethoxysilane-grafted-silicalite-1/polydimethylsiloxane mixed matrix membrane[J]. *Chem Eng J*, 2017, 313: 1639–1646.
- [15] YI S L, WAN Y H. Separation performance of novel vinyltriethoxysilane (VTES)-g-silicalite-1/PDMS/PAN thin-film composite membrane in the recovery of bioethanol from fermentation broths by pervaporation[J]. *J Membr Sci*, 2017, 524: 132–140.
- [16] 柳伟. 多孔 α -Al₂O₃ 载体上 silicalite-1 分子筛膜的表面改性及应用[D]. 天津: 天津大学, 2014.

LIU Wei. Modification and application of silicalite-1 membranes on porous α -Al₂O₃ substrates[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014.

- [17] ZHUANG X J, CHEN X R, SU Y, et al. Surface modification of silicalite-1 with alkoxysilanes to improve the performance of PDMS/silicalite-1 pervaporation membranes: Preparation, characterization and modeling[J]. *J Membr Sci*, 2016, 499: 386–395.
- [18] 巫树锋. 介孔 MCM-48 分子筛膜的制备与应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
- WU Shufeng. Preparation and application of mesoporous MCM-48 zeolite membranes[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009.
- [19] KOSINOV N, SRIPATHI V G P, HENSEN E J M. Improving separation performance of high-silica zeolite membranes by surface modification with triethoxyfluorosilane[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2014, 194: 24–30.
- [20] BASAK S, BARMA S, MAJUMDAR S, et al. Role of silane grafting in the development of a superhydrophobic clay-alumina composite membrane for separation of water in oil emulsion[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(18): 26638–26650.
- [21] PANG S Y, SI Z H, LI G Z, et al. A fluorinated, defect-free ZIF-8/PDMS mixed matrix membrane for enhancing ethanol pervaporation[J]. *J Membr Sci*, 2022, 661: 120920.
- [22] 龚亮, 赵明, 柴丽均, 等. 透醇 Silicalite-2 沸石膜制备及其疏水改性[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(1): 24–32.
- GONG Liang, ZHAO Ming, CHAI Lijun, et al. *Membr Sci Technol*, 2021, 41(1): 24–32.
- [23] HAN X L, WANG L, LI J D, et al. Tuning the hydrophobicity of ZSM-5 zeolites by surface silanization using alkyltrichlorosilane[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 257(22): 9525–9531.
- [24] LAGHAEI M, SADEGHI M, GHALEI B, et al. The role of compatibility between polymeric matrix and silane coupling agents on the performance of mixed matrix membranes: Polyethersulfone/MCM-41[J]. *J Membr Sci*, 2016, 513: 20–32.
- [25] 赵尧, 周志辉, 吴红丹, 等. Silicalite-1 分子筛膜渗透蒸发条件的响应面分析与优化[J]. *化工进展*, 2023, 42(5): 2586–2594.
- ZHAO Yao, ZHOU Zhihui, WU Hongdan, et al. *Chem Ind Eng Prog*, 2023, 42(5): 2586–2594.
- [26] HE Q P, CHEN W, WANG P F, et al. Silicalite-1/PDMS hybrid membranes on porous PVDF supports: Preparation, structure and pervaporation separation of dichlorobenzene isomers[J]. *Polymers*, 2022, 14(9): 1680.
- [27] MARTHOSSA S, YOURAVONG W, KONGMANKLANG C, et al. Applications and characterization of silicalite-1/polydimethylsiloxane composite membranes for the pervaporation of a model solution and fermentation broth[J]. *J Polym Eng*, 2019, 39(2): 152–160.
- [28] PENG L, WU Z Q, WANG B X, et al. Fabrication of high-stability W-MFI zeolite membranes for ethanol/water mixture separation[J]. *J Membr Sci*, 2022, 659: 120729.
- [29] 谢清清. Silicalite-1@ZSM-5 核壳分子筛的构筑及其芳构化性能研究[D]. 东营: 中国石油大学(华东), 2018.
- XIE Qingqing. Preparation of silicalite-1@ZSM-5 core-shell zeolites for aromatization of 1-hexene[D]. Dongying: China University of Petroleum (Huadong), 2018.
- [30] 赵明. Silicalite-2 沸石膜的制备及其疏水改性及乙醇/水分离性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- ZHAO Ming. Preparation and hydrophobic modification of silicalite-2 zeolite membrane and study on its separation properties of ethanol/water[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017.
- [31] 倪秀秀. b-轴取向 silicalite-1 分子筛膜合成及 silicalite-1 结构导向剂脱除研究[D]. 天津: 天津大学, 2018.
- NI Xiuxiu. Synthesis of b-oriented silicalite-1 zeolite membranes and structure-directing agents removal from silicalite-1 zeolite[D]. Tianjin: Tianjin University, 2018.
- [32] 彭莉, 吴政奇, 王博轩, 等. TMCS 修饰 MFI 分子筛膜的制备及乙醇/水分离稳定性的研究[J]. *化工学报*, 2021, 72(1): 569–577.
- PENG Li, WU Zhengqi, WANG Boxuan, et al. *CIESC J*, 2021, 72(1): 569–577.
- [33] 张红霞. MFI 型分子筛膜缺陷的选择性修复及孔分布研究[D]. 天津: 天津大学, 2016.
- ZHANG Hongxia. Selective defect repair and pore size distribution of MFI zeolite membranes[D]. Tianjin: Tianjin University, 2016.
- [34] 曹长海, 钟璟, 任秀秀, 等. 一种全硅沸石分子筛膜的修饰方法及制备的膜和应用[P]. CN116059844A. 2023–05–05.
- CAO C H, ZHONG J, REN X X, et al. Modification method of all-silicon zeolite molecular sieve membrane, prepared membrane and application[P]. CN116059844A. 2023–05–05.
- [35] 樊丽虹. 原位水热合成 Silicalite-1 分子筛膜及其分离性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2018.
- FAN Lihong. Studies on the *in-situ* hydrothermal synthesis of silicalite-1 film and its separation performance[D]. Taiyuan: North University of China, 2018.

Ethanol Aqueous Solution Separation Performance of Alkylsilane Modified Silicalite-1 Zeolite Membrane

ZHAO Yehao, WU Hongdan, ZHOU Zhihui, ZHAO Yao

(College of resources and environmental engineering, Wuhan University of science and technology, Hubei Key Laboratory of Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgical Mineral Resources, Wuhan 430081, China)

Extended Abstract

Introduction Silicalite-1 zeolite membrane has a high separation performance due to its hydrophobic properties, which can preferentially permeate organic molecules and effectively block water molecules in aqueous-organic phase mixtures. However, the hydrophilic Si—OH on the surface of Silicalite-1 zeolite membrane is one of the most important reasons for the low hydrophobicity and selectivity of membrane, which preferentially adsorbs water molecules, and easily reacts with ethanol in the solution and generates Si—OC₂H₅ to block the zeolite pores. To solve the problems above, the *n*-octyltriethoxysilane (OTES) was grafted onto the surface of Silicalite-1 zeolite membrane to eliminate Si—OH, further improving hydrophobicity and separation ability of the membrane.

The effects of mass fraction of OTES, reaction temperature and modification time on the membrane modification were investigated. The modification mechanism was analyzed, and the pervaporation stability of Silicalite-1 zeolite membrane before and after modification was compared.

Methods A molar ratio of precursor solution was $n(\text{TEOS}):n(\text{TPAOH}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{NaOH})$ of 1.00:0.05:75.00:0.03. Silicalite-1 zeolite with a particle size of 400 nm was used as seeds to prepare Silicalite-1 zeolite membranes by a secondary growth method. The membranes were hydrothermally crystallized at 175 °C for 8 h. After washing, the membranes were calcined at 550 °C for 4 h to remove the template, obtaining silicalite-1 zeolite membranes.

Silicalite-1 zeolite membranes were placed in a solution with OTES as a solute and toluene as a solvent at different mass fractions of 1%–5%, and modified at 20–100 °C for 5–20 h. The membranes were washed with anhydrous ethanol to remove the residual solvent, and finally dried at 80 °C for 12 h to obtain the OTES@Silicalite-1 zeolite membranes.

The separation performance of OTES@Silicalite-1 zeolite membranes was tested by a laboratory homemade pervaporation device. The membrane flux was calculated via a weighing method, the separation factor was analyzed with the solution composition data on the feed-side and permeate-side. The physical phase composition of the membranes was determined by X-ray diffractometry. The chemical bonds and functional groups of the membranes were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy. The microscopic morphology and elemental distribution of the membranes were determined by scanning electron microscopy. The hydrophobicity of the membranes was analyzed via water contact angle measurement.

Results and discussions The separation factor of OTES@Silicalite-1 zeolite membranes shows an upward trend with the increase of the mass fraction of OTES. A part of the Si—OH on the membrane surface are replaced by OTES, and the membrane surface becomes more hydrophobic, which favors the adsorption and diffusion of ethanol molecules. At the OTES mass fraction of 3%, the OTES@Silicalite-1 zeolite membrane has the maximum separation factor. However, the separation factor decreases as the mass fraction of OTES further increases. This is possibly due to the excess OTES covering the pores on the membrane surface and affecting the transportation of ethanol. As Si—OH eliminates, the amount of Si—OC₂H₅ decreases, so the membrane flux trends upward initially. However, the hydrophobicity of OTES hinders the water molecule transportation, thus reducing the membrane flux.

As the temperature increases, the grafting reaction is easier to accomplish, and the hydrophobicity of the OTES@Silicalite-1 zeolite membrane enhances. At 60 °C, the membrane shows the maximum separation factor and membrane flux. However, the separation performance of the membrane decreases slightly as the temperature further increases, which is attributed to the excessive and promiscuous organic groups that block ethanol permeation, while reducing water flux.

The hydrophobicity and selectivity of the membrane improve at 5–10 h as the modification time increases. At 10 h, the membrane has the maximum separation factor. However, the separation performance of the membrane decreases sharply as the modification time further increases possibly due to the OTES cross-link with each other to form polymers, which severely block the pores of the zeolite, resulting in a significant decrease in membrane flux. Also, the transport of ethanol is impeded, thus decreasing the separation factor.

Conclusions The surface modification of OTES could not damage the framework and crystal structure of Silicalite-1 zeolite membrane. It could effectively eliminate the Si—OH on the membrane surface, improve the hydrophobicity and separation performance of the membrane. The Silicalite-1 zeolite membrane showed the membrane flux of 0.92 kg·m⁻²·h⁻¹ and the separation factor of 30.4 at 70 °C for 3.5%±0.1% ethanol aqueous solution, which was modified at a mass fraction of OTES of 3% and 60 °C for 10 h. Meanwhile, this membrane could also maintain a great stability during the pervaporation test for 120 h. This study indicated that alkylsilane grafting could be an effective measure to substantially improve the hydrophobicity and separation performance of Silicalite-1 zeolite membrane, having promising application prospects in the field of organic component recovery by pervaporation.

Keywords Silicalite-1 zeolite membrane; alkylsilane; graft modification; ethanol aqueous solution separation; pervaporation