微波合成沸石膜最新研究进展

闫加辉,刘 毅*

(大连理工大学 化工学院 精细化工国家重点实验室,大连 116024)

摘要:微波合成技术由于其体相均匀加热、成核瓶颈效应、热效应与非热效应等独特的加热特性,目前已广泛应用于实验室少量间歇与工业化批量连续合成高性能沸石膜.本文简要介绍了微波辅助合成沸石膜的基本原理和加热特性,系统总结了近年来微波辅助合成沸石膜的最新研究进展,包括单模微波辅助合成沸石膜新技术、微波辐射对沸石膜微观形貌调控作用探讨以及规模化微波辅助合成沸石膜的典型应用案例.最后对微波辅助合成沸石膜的发展方向及应用前景进行了展望.

关键词:沸石膜;微波合成;单模微波加热;气体分离;有机物脱水 中图分类号:TQ031.2 文献标志码:A 文章编号:1007-8924(2021)01-0134-10 doi:10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2021.01.018

沸石膜由于均匀的孔径尺寸、可控的亲疏水性、 良好的机械强度以及优异的热/化学稳定性,在气体 分离、有机物脱水与富集等诸多领域中拥有广阔的 应用前景^[1-3].相较常规水热合成法,采用微波水热 合成法制备沸石膜通常不仅能缩短合成时间、降低 合成温度,而且有助于优化微观结构、提升应用性 能^[4-6].

1993 年 Jansen 等^[7]首次采用微波技术制备 Y 及 ZSM -5 沸石粉体. 1995 年, Caro 等^[8] 采用微波 水热法合成 AlPO₄ -5 沸石单晶并将其嵌入 Ni 栅 中制得相应 AlPO₄ -5 沸石膜, 这也是微波水热合 成沸石膜的首次文献报道. 2000 年 Yang 等^[9]首次 采用微波加热云制备出高性能 NaA 沸石膜,明确提 出微波加热可缩短反应时间、降低膜厚并提升气体 渗透通量. 2008 年 Yang 等^[6]首次对微波合成沸石 膜领域的研究进展进行了综述. Stefanidis 等^[10] 对 微波技术在包括膜分离在内的多个反应和分离过程 中的潜在应用进行了总结. 2012 年 Yang 等^[11]实现 了 NaA 沸石膜的微波放大合成与 i – PrOH 溶液蒸 汽渗透脱水商业化应用.

本文旨在总结微波合成沸石分子筛膜的最新研 究进展.基础研究层面,着重介绍了单模微波辅助合 成沸石膜与微波辐射诱导调控膜材料微观形貌等研 究成果;应用研究层面,详细阐述了微波加热法制得 的沸石膜在气体分离、有机物脱水/富集以及液体有 机混合物分离中的潜在应用.最后总结了微波合成 技术应用于工业化制备沸石膜的发展现状与前景.

1 微波辅助合成沸石膜机理研究概述

微波是频率位于红外线和无线电波间的电磁 波,化学实验常用的频率为 915 或 2 450 MHz^[12]. 制备沸石膜的方法主要有原位合成^[13]、二次生 长^[14]、干凝胶转化^[15]及气相转化合成法^[16]等,上述 方法与微波加热技术结合,衍生出原位微波合成^[17]

收稿日期: 2020-07-20;修改稿收到日期: 2020-08-16

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21176231)

第一作者简介: 闫加辉(1997-),男,辽宁沈阳人,硕士生,主要从事高性能沸石膜可控制备,E-mail; jiahuiyan@mail. dlut. edu. cn. *通讯作者,E-mail; diligenliu@dlut. edu. cn

引用本文: 闫加辉, 刘 毅. 微波合成沸石膜最新研究进展[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(1): 134-143.

Citation: Yan J H, Liu Y. Microwave-assisted synthesis of zeolite membrane: highlights of recent progress [J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2021, 41(1):134-143.

和微波二次生长^[18]等新合成工艺.研究证实,微波 辅助水热合成沸石膜具有(1)体相加热均匀、反应时 间短、合成条件温和;(2)膜厚较薄、晶粒尺寸较小、 晶间缺陷较少,便于调控薄膜微观结构^[19]及(3)渗 透通量大、选择性高^[9]等优势.

目前已有大量微波加热合成沸石膜机理的研究 报道^[17, 20-21]. Yang 等^[9]率先采用微波水热合成法 在多孔 α – Al₂O₃ 载体表面制备了 NaA 沸石膜. 与 常规水热法相比,合成时间大幅缩短、膜厚显著减 低、晶粒尺寸明显减小,且 H₂ 渗透通量在 H₂/N₂ 分离选择性不变的前提下提升明显. 随后 Yang 等^[22]进一步发展了"原位老化 – 微波加热"法用于 原位合成具有优异 H₂O/*i* – PrOH 渗透汽化分离 性能的 NaA 沸石膜,同时对形成过程进行了系统表 征,提出以下形成机理:原位老化后,首先在载体表 面形成一层包含大量晶核前驱体的无定型凝胶层. 随后在微波加热过程中,晶核前驱体迅速晶化为纳 米 NaA 晶核,凝胶层逐步晶化.随着纳米 NaA 晶粒 间团聚、连生以及奥斯特瓦尔德熟化(溶液中产生的 较小晶粒因曲率较大、能量较高,会逐渐溶解到周围 介质中,随后会在较大的晶粒表面重新析出,最终导致 尺寸较大的晶粒进一步增大),最终形成连续致密的 NaA 沸石膜(图 1 所示)^[20].上述过程与常规加热法合 成 NaA 沸石膜的机理一致^[23],表明微波辐射在沸石 分子筛膜合成过程中的作用主要源于热效应.但亦有 研究表明,微波合成 NaA 沸石膜的作用主要源于非 热效应^[24].目前对微波辐射非热效应的相关理论研 究还不够完善,其中部分学者观点与之相左^[10].



Fig. 1 Schematic illustration of the formation mechanism of NaA zeolite membrane synthesized

by "in situ aging-microwave heating" [20]

2 微波对沸石膜的微观形貌调控

2.1 微波加热对膜厚度的影响

研究表明,微波辐射可减小膜晶粒尺寸、降低膜 厚度,从而提升沸石膜渗透通量^[24]. Zhou 等^[25-26] 采用无模板剂微波水热法合成 CHA 沸石膜,制得的膜材料相较常规加热更薄且晶粒尺寸更小(如图 2 所示),渗透通量约为后者的 2 倍.

Bhatia 等^[27] 采用原位微波加热制备了 SAPO-34沸石膜.相较于常规加热,采用微波加热制得的





膜材料晶粒尺寸以及膜厚 $(1~2 \mu m)$ 均显著降低. Mallada 等^[28]采用微波加热合成了超薄 silicalite — 1 沸石膜 $(~1.2 \mu m)$,而采用常规加热不仅膜厚 $(~7.4 \mu m)$ 显著增加,且膜内包含更多亲水性晶间缺陷,导致乙醇渗透通量降低.

2.2 微波加热对膜连续性的影响

微波加热具有的快速、均匀与高效等特性有助 于将成核与生长两阶段隔离,进而制备致密连续的 膜材料.Wang等^[29]采用两段微波法在不锈钢载体 表面原位合成出高度 b 一 轴取向 MFI 沸石膜.微波 老化过程促使载体表面附着了一定量沸石晶核.随 后微波加热使上述晶核迅速生长为亚微米级尺寸的 沸石晶粒.随着晶粒尺寸不断增大,相互间连生性逐 渐增强,最终形成连续致密的 b 一 轴取向 MFI 沸石 膜^[17].

Muraza 等^[30]将介孔 TiO₂ 过渡层预涂覆至载 体表面,随后采用原位老化一微波加热法一步合成 LTA 沸石膜.研究表明,微波加热时间对无定型凝 胶前驱体晶化以及制备连续致密的 LTA 沸石膜具 有重要作用. Tsapatsis 等^[31] 采用原位微波加热法 在预涂覆介孔 TiO₂ 过渡层的载体表面生长了高度 c一轴取向 CoSAPO-5 晶种层,随后借助微波二次 生长,晶种间进一步连生并演化为连续致密的 Co-SAPO-5 沸石膜.

2.3 微波加热对孪晶的抑制作用

沸石分子筛体相成核与生长步骤通常受动力学 控制,微波体相均匀加热与升温速率快等特点易使 反应体系快速升温,沸石体相成核得到有效抑制,从 而有效避免孪晶产生.Balkus等^[32]使用脉冲激光工 艺沉积了 ETS-4 晶种层,随后采用微波加热制备 了 ETS-4 沸石膜.与常规加热相比,微波加热不产 生 GTS-1与 ANA 孪晶.Liu等^[33]发现,采用微波加 热能够有效抑制 *b*-轴取向 MFI 晶种层在二次生长过 程中产生孪晶(如图 3 所示).这主要得益于微波辐射 特有的成核瓶颈效应可追溯至 Slagen 等^[34]的研究.其在 微波 合成 NaA 沸石 晶体 的 研 究 中 发 现,尽 管 微波辅助加热能将NaA沸石晶体的合成时间压





Fig. 3 (a) The X-ray rocking curve pattern and (c) SEM image of MFI zeolite film prepared by direct microwave-assisted synthesis at 150 °C for 30 min; (b) the X-ray rocking curve pattern and (d) SEM image of MFI zeolite film prepared by conventional hydrothermal growth at 150 °C for 5 h^[33] 缩至 1 min 内,但前提条件是合成液在此之前必须 经过充分老化,这是由于合成液在老化过程中产生 了大量沸石晶核.所以沸石晶核的形成可称为微波 合成沸石晶体过程的瓶颈.

此外,微波加热温度、功率和时间均会对 MFI 沸石膜优先取向产生显著影响^[35-37].

3 单模微波合成沸石膜

依据微波在谐振腔内工作模式上的差异,微波 反应器可分为单模与多模微波反应器.多模微波反 应器谐振腔体积大且存在多种谐振模式,微波在腔 壁表面反射时易引发波干涉,导致微波场强分布不 均;而单模微波反应器腔体较小,单位空间微波功率 密度较多模微波高1~2个数量级;此外微波在腔体 内按固定方向传导且不经过反射,使得微波场强高 度均匀.单模微波加热具有微波场强高、空间分布均 匀等优点,有望显著改变沸石膜的成核与生长动力 学,进而对微观形貌与应用性能产生影响.近期已有 单模微波用于合成 NaA 沸石的研究报道.实验表 明,单模微波功率及合成时间能够影响产物在 NaA 与 NaX 沸石间的相选择^[38-39].

目前微波辅助合成沸石膜主要在多模微波反应 器中进行(如图 4 所示). Liu 等^[18] 成功将单模微波 加热应用于沸石膜合成. 首先,通过手动擦涂法在平 整载体表面引入紧密、均匀排列的高度 *b* 一 轴取向 MFI 沸石晶种层. 随后采用单模微波加热,在100 ℃ 温和反应温度下,2 h 内制备出连生性好、无孪晶的 高度*b* 一 轴取向MFI沸石膜. 采用多模微波加热,相 同反应条件下 MFI 沸石晶种层生长速率显著降低,沸石膜连生性差,从而证明单模微波加热在抑制孪晶产生的同时显著提升了沸石膜面内生长速率.



图 4 多模微波加热、单模微波加热与常规加热合成 b-轴取向 MFI 沸石膜形貌对比示意图^[18]

Fig. 4 Schematic comparison of b-oriented MFI films reparation by multi-mode microwave heating, single-mode microwave heating and conventional heating^[18]

在此基础上,Liu 等^[40] 近期进一步采用单模微 波加热法制备了厚度低于 100 nm 的 MFI 沸石膜 (如图 5 所示).该工作首先采用四丙基氢氧化铵溶 液对板砖状 MFI 沸石母体进行各向异性刻蚀,制得 了厚度仅为~25 nm 的单分散 MFI 沸石纳米片;随 后采用气 一液界面辅助自组装技术制得了紧密排 列的 *b* 一轴取向 MFI 沸石纳米片晶种层;最后通过 单模微波二次生长,在有效抑制孪晶、实现良好连生 的基础上,最大程度降低了 MFI 纳米片晶种层的面 外生长速率.



图 5 (a,c)单模微波加热及(b,d)常规加热合成的 b- 轴取向 MFI 沸石膜扫描电镜图,白色椭圆形部分代表晶界缺陷^[40] Fig. 5 SEM images of b-oriented MFI zeolite layers prepared by (a,c) single-mode microwave heating and (b,d) conventional convection heating. Red ellipse parts denoted grain boundary defects^[40]

4 微波合成沸石膜的分离性能研究

4.1 微波合成沸石膜的气体分离性能

1) 微波合成沸石膜用于 H₂ 提纯. Cheng 等^[16]
 提出结合气相转化法(VPT)涂覆晶种与微波加热

二次生长法制备 NaA 沸石膜,其 H_2/N_2 和 H_2/CO 选择性分别为 13.4 和 12.53. Dong 等^[41] 采用两段 微波加热技术合成尺寸 \sim 60 nm 的 MFI 沸石晶种, 将其浸涂于多孔载体表面并采用无模板剂微波辅助 二次合成法制备了 MFI 沸石膜, H_2/SF_6 与 H_2/CO 选择性分别为 1 719 和 13.4, H₂ 渗透通量达 3× $10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \mathbf{s} \cdot \text{Pa})$. Wang 等^[42] 采用浸涂法在廉 价大孔 α — Al₂O₃ 管表面涂覆晶种,随后采用微波 二次生长制得 silicalite — 1 沸石膜,具有较高的 H₂ 渗透通量(3.01×10⁻⁶ mol/m² · s · Pa)和 H₂/*i* — C₄H₁₀分离选择性(~66).

2) 微波合成沸石膜用于 CO_2 捕获. CHA、DDR 等类型沸石膜由于适宜的孔径尺寸与骨架极性,有 利于从富含 CO_2 的混合气中分离提纯 CO_2 . Zhang 等^[43]采用微波法合成了全硅 DDR 沸石膜,其 CO_2 渗透通量为 4. 7×10⁻⁷ mol/(m²•s•Pa), CO_2/CH_4 选择性达 190, 优于常规加热制得的膜材料. Shi 等^[44]采用无模板剂微波加热二次生长法制备了 SAPO - 34 沸石膜,其 CO_2/CH_4 分离选择性达 256, CO_2 渗透通量达 1. 68×10⁻⁶ mol/(m²•s•Pa).

Bhatia 等^[45]采用原位微波水热法合成了一系 列 H - SAPO - 34 沸石膜(H:Ca²⁺、Mg²⁺、Sr²⁺、 Ba²⁺). 实验表明,微波及离子交换对 CO_2/CH_4 气 体分离性能提升显著.其中 Ba - SAPO - 34 膜 CO_2/CH_4 选择性为 103, CO_2 通量为 3.76×10^{-7} mol/(m²•s•Pa).随后通过建模分析确定了最佳工 艺参数条件.此条件下 CO_2 渗透通量达 $3.846 \times$ 10^{-7} mol/(m²•s•Pa), CO_2/CH_4 选择性达 250 ^[46].

3) 微波合成沸石膜用于同分异构体分离. Julbe 等^[37]采用注浆法沉积了 silicalite — 1 晶种层, 随后采用微波加热二次生长法制备了 silicalite — 1 沸石膜,其n - /i — butane 理想选择性达 40~50. Zhou 等^[47]通过微波加热在多孔 α — Al₂O₃ 管的内 表面制备了高度(hOh)取向 silicalite — 1 沸石膜. 相 较于常规加热,微波加热方式制得的膜材料呈优先 取向且具有更高n - /i — butane 分离选择性. 如图 6 所示,最优合成条件下制备的 silicalite — 1 沸石膜 n - /i — butane分离选择性为 45,n — butane 渗透 通量为1. 3×10⁻⁷ mol/(m²•s•Pa).



微波合成沸石膜用于气体分离的其他研究进展 见表 1.

图 6 微波加热与常规加热合成(h0h)取向 MFI 型沸石膜合成时间、膜厚度与分离因子对比^[47]

Fig. 6 Comparison of synthesis time, membrane thickness and separation factor of (h0h)-oriented MFI zeolite membranes synthesized by microwave heating and conventional heating^[47]

4.2 微波合成沸石膜的有机物脱水性能

在有机物脱水/富集应用领域,膜分离工艺能够 有效降低能耗、减少设备投资并避免二次环境污 染^[48].随着沸石骨架中硅铝比提升,沸石膜耐酸性 逐渐变强,逐步由亲水性转变为疏水性.本节按照硅 铝比递增顺序介绍各类型沸石膜应用于有机物脱水 的最新研究进展.

NaA 沸石膜(Si/Al≈1)亲水性强,但化学稳定 性低. Yang等^[22]研究表明,微波辐射能够有效消除 NaA 沸石膜位于晶间界处的非沸石孔缺陷,成功实现了沸石膜商业化生产并将其应用于工业化 H_2 O/ EtOH 与 H_2 O/*i* — PrOH 等体系的水分脱除^[49]. Bhatia 等^[50] 采用真空法在多孔载体表面涂晶,随后 采用微波加热法合成出 NaA 沸石膜,其对 *i* — PrOH 和 EtOH 水溶液的渗透通量分别为 16.72 与 20.40 kg/(m² • h),但分离选择性仅为 58 和 23. Zhou 等^[51] 以高岭土为原料,采用微波加热法合成了 NaA 沸石膜,其对 H_2 O/EtOH体系的分离因子为

表1 微波合成沸石膜用于气体分离研究进展

D 11 1	- D				1	1 .	c 1	1.	1	c		•
	Poont	DROGROOG	110 1001	oromotio-ocatet	od armat	hoata o	1 200	lite mom	hronog	+ ~ *	600 00	norotion
	Necenn	DIOPTESS		1010Wave=assisi	en svin	THESTS OF		пте шеш	Dranes	1()[VAS SE	*Daranon
. upro r	10000110	progreeo.		lero mare abbiet	ca cjii			neo mom	orance.	- U -	A uc	paration

合成工艺	气体分离性能	微波设备	参考文献
采用尺寸不同的双晶种热浸涂后, 150 $^{\circ}$ C 微波二次生长随机取向 silicalite -1 膜(\sim 4.5 μ m)	$P_{\rm H_2} = 2.15 \times 10^{-6} \text{ mol/(m2 · s · Pa),}$ $S_{\rm H_2/SF_6} = 82.7 (理想值)$	MDS – 6	[53]
两段微波法合成 Silicalite - 1 晶种,浸涂后 160 ℃水热二次生长 MFI 沸石膜	$P_{N_2} = 0.7 \sim 5.2 \times 10^{-6} \text{ mol/(m}^2 \cdot s \cdot Pa), S_{N_2/SF_6} > 30$	Milestone ETHOS 1600	[54]
气相转化法沉积尺寸约~120 nm 的晶种,微波二次生长 15~30 min 形成 NaA 沸石膜	$P_{\rm H_2} = 4.47 \times 10^{-7} \text{mol/(m}^2 \cdot s \cdot Pa),$ $S_{\rm H_2/N_2} = 4.23, S_{\rm H_2/C_3H_8} = 8.24$	未知	[55]
将铬盐添加至前驱液水热合成 CrAPSO — 34 块 状晶体,旋涂后微波二次生长(180 ℃,4 h)CrAPSO — 34 膜(~2.5 μm)	$\begin{split} P_{\rm CO_2} &= 7.\ 9 \times 10^{-7} \ {\rm mol/(m^2 \cdot s \cdot Pa)}, \\ S_{\rm CO_2/CH_4} &= 152 \sim 156 \end{split}$	MDS – 6	[56]
微波合成尺寸 \sim 400 \times 400 \times 40 nm 片状晶体,旋 涂后微波二次生长(180 °C,4 h)取向 SAPO-34 沸 石膜(\sim 4 μ m)	$P_{\rm CO_2} = 1.57 \times 10^{-6} {\rm mol/(m^2 \cdot s \cdot Pa)},$ $S_{\rm CO_2/CH_4} = 109$	MDS – 6	[57]
180 ℃微波晶化 4 h 合成粒径~0.4 μm 晶种,微 波二次生长 SAPO-34 沸石膜(~1.5 μm)	$P_{\rm CO_2} = 6.6 \times 10^{-7} \text{ mol/(m2 · s · Pa)},$ $S_{\rm CO_2/CH_4} = 81$	未知	[58]
干凝胶转化法(180 ℃,24 h)合成粒径~80 nm 晶种,浸涂后微波二次生长(180 ℃,0.5~6 h)SA- PO-34 沸石膜	$P_{\rm CO_2} = 6 \times 10^{-7} { m mol/(m^2 \cdot s \cdot Pa)},$ $S_{\rm CO_2/CH_4} = 60$	µReactor EX	[59]
180 ℃微波晶化 2 h 合成晶种,旋涂后微波加热 (180 ℃,4 h)制备 SAPO-34 沸石膜(~3 μm)	$P_{\rm CO_2} = 1.2 \times 10^{-6} {\rm mol/(m^2 \cdot s \cdot Pa)},$ $S_{\rm CO_2/CH_4} > 95$	MDS – 6	[60]

10 359,高于传统水热法合成的 NaA 沸石膜,但渗 透通量较低. Zhang 等^[52]开发了壳聚糖辅助原位浸 涂一凝胶化一微波水热合成工艺制备中空纤维负 载的 NaA 沸石膜,其在质量分数 90%的 EtOH 水 溶液中渗透通量达 7.8 kg/(m²•h),分离因子为 63.

FAU 沸石膜因其更高的硅铝比(2~3)而具有 更高的化学稳定性. Yang 等^[61]采用"原位老化一微 波合成"法制备了 FAU 沸石膜,其对质量分数 9% 的 H₂O/EtOH 和 6%的 H₂O/*i* — PrOH 分离选择 性均高于 10 000 ^[62]. Chen 等^[63]在含氟介质中采用 微波加热合成了 NaY 沸石膜,其对质量分数 90% 的 *n* — BuOH 和 EtOH 水溶液的渗透通量分别为 4.56 和 3.52 kg/(m²•h),较常规加热法高~70%; 分离系数分别为 1020 和 109.

适宜的孔径(0.36×0.51 nm)以及中等硅铝比 (3~4)使 T 沸石膜有望作为高性能耐酸脱水膜. Yang 等^[21,64-65]采用微波加热法制备了 a - & b -优先取向 T 沸石膜,其兼具优异的水热稳定性与酸 稳定性,可有效脱除 HAc 与 n – BuOH 酯化反应过 程中生成的 H₂O,使 HAc 转化率接近 100%. 此外, 质量分数 90%的 EtOH 及 i - PrOH 水溶液渗透汽 化分离因子均大于 10 000.

MOR 沸石膜(Si/Al 为 5~6)因其优异的耐酸性 可用于渗透汽化 HAc 水溶液脱水. Yang 等^[66]采用变 温热浸涂法将 MOR 晶种涂覆于载体表面,微波加热 条件下在含氟合成液中制备了高性能 MOR 沸石膜 (如图 7 所示). 其对 HAc 质量分数为 90%的水溶液 的渗透汽化渗透通量为 (0.87 ± 0.06) kg/ $(m^2 \cdot h)$, 分离因子达 11 400.

高硅及全硅沸石膜(Si/Al>30)因膜表面与孔 道内高度疏水,有机物分子优先吸附于沸石膜表面 并优先渗透通过,可用于从水中提取低含量醇. Mallada 等^[28]采用微波加热法在毛细管状陶瓷载体 表面合成出 silicalite -1沸石膜,其对质量分数 5% EtOH 水溶液的渗透汽化分离因子为 54,渗透通量 为 1.5 kg/(m²·h);Zhang 等^[67]在壳聚糖修饰的多 孔载体表面擦涂晶种后采用微波加热法合成出 b-轴取向 Fe - silicalite -1 超薄沸石膜,其对质量分 数 5% EtOH 水溶液的渗透汽化选择性为 41,渗透 通量达 3.58 kg/(m²•h). 微波合成沸石膜用于有机物脱水/富集其它研 究进展见表 2.



图 7 MOR 沸石膜制备及用于乙酸溶液脱水示意图^[66]

Fig. 7 Schematic illustration of MOR zeolite membrane preparation and the application in dehydration of acetic acid^[66]

表 2 微波合成沸石膜用于有机物脱水/富集研究进展

Table 2 Recent progress in microwave-assisted synthesis of zeolite membranes for organic dehydration/matter enrichment

合成工艺	有机物脱水/富集性能	微波设备	参考文献
载体外表面擦涂晶种后无模板剂微波二次生长 CHA 沸石膜(~4 μm)	质量分数 90%的 EtOH 和 <i>i</i> - PrOH 水溶 液的分离因子为 2 000 和 2 500,渗透通量分 别为 7.3 和 9.1 kg/(m ² • h)	MDS - 10	[26]
真空法涂覆载体后微波加热(90℃, 10 min/20 min)合成 NaA 沸石膜	$H_2 O/EtOH(10/90\%, 体积比) 分离因子和总水通量为 3 350~6 050 和 0.4~1.0 kg/(m2•h)$	MSP 1000	[68]
将晶种分散于聚醚酰亚胺溶液中,浸涂后 微波加热(90℃,15 min)合成 NaA 沸石膜	质量分数 95% EtOH 水溶液分离因子高 达 13 000,渗透通量为 0.05 kg/(m ² •h)	家用微波炉	[69]
微波加热(90℃,25 min)+常规加热 (90℃,4 h)原位合成 NaA 沸石膜	质量分数 95% <i>i</i> — PrOH 水溶液分离因子 为 10 000,渗透通量为 1.44 kg/(m ² •h)	HR - 8801M	[70]

4.3 同分异构体分离

Shul 等^[71]预先在载体上涂覆了 3 - 氯丙基三 甲氧基硅烷功能涂层,随后采用微波辅助合成了超 薄 TS-1 沸石膜. 200 ℃渗透汽化温度下从乙苯/ 对二甲苯/间二甲苯三元混合物中分离乙苯.乙苯通 量为 1. 703×10⁻⁷ mol/(m²•s•Pa),分离系数达 2. 64. 随后采用相同工艺制备了 ZSM - 5 与 silicalite -1 沸石膜,乙苯渗透通量分别为 1. 147 5×10⁻⁷ 和 1. 010 6×10⁻⁷ mol/(m²•s•Pa),分离系数分别为 2. 38 和 3. 11^[72].

5 微波合成沸石膜的工业应用

目前沸石膜的商业化应用集中于有机物高效脱 水^[4].杨维慎研究团队对微波放大生产沸石分子筛 膜并实现大规模商业化应用做出了重要贡 献^[20, 22, 49, 70,73-75].其于 2012年负责指导安装了采 用微波技术放大合成的 NaA 沸石膜组件用于 *i* 一 PrOH 溶液脱水.该装置由 35 个独立膜组件组合而 成(如图 8 所示),总渗透面积 350 m²,料液处理量 5 万 t/a^[11].2016年该沸石膜制备技术继续在江苏索 普集团醋酸加氢制乙醇项目中得到应用推广,建设 完成了年处理量达 3 万 t/a 的 NaA 沸石膜 EtOH 脱水装置^[49].2017年杨维慎研究团队建设完成了 10 万 t/a 的 NaA 沸石膜 EtOH 脱水装置,为目前 世界上规模最大的沸石膜脱水装置.

6 结语与展望

综上所述,鉴于微波辅助加热技术加热均匀、合



图 8 用于异丙醇脱水的工业化 NaA 沸石 膜装置(50 000 t/a)^[11] Fig. 8 NaA zeolite membrane unit (50 000 t/a) for *i* - PrOH dewatering^[11]

成时间短、能耗低、结构调控方便以及分离性能优异 等特点,经 20 余年发展,已成功制备了包括 MFI、 LTA、FAU、T、CHA、DDR、MOR 及 AFI 等在内的 多种类型沸石膜.

相较于多模微波加热技术,单模微波加热由于 功率密度与微波场均匀性显著提升,能够在精准调 控沸石膜微观结构的基础上进一步降低合成温度、 缩短反应时间.但单模微波反应器由于微波腔材质 与体积限制,目前仍无法胜任苛刻反应条件下批量 放大合成.为进一步拓展其应用范围,亟需克服上述 局限性.

此外,尽管目前微波辅助加热过程中的热效应、 非热效应以及成核瓶颈效应等特性已获大量实验数 据支持,但其内在机理仍不甚清楚或者存在争议.甚 至有部分学者认为并不存在所谓的微波非热效应, 微波辅助加热合成沸石/沸石膜过程中各种实验现 象均可从其常规热效应方面得到合理解释.有关微 波辅助加热合成沸石及其膜材料的相关机理仍有待 进一步深入阐明.

最后,需克服微波辅助合成沸石分子筛膜工艺 中的若干不利因素.首先,对于低硅铝比沸石膜,由 于合成致密沸石膜所需时间大幅缩短,反应条件的 小幅改变可能会对沸石膜材料微观结构产生重大影 响;其次,对于需有机模板剂参与的沸石膜制备过 程,微波辐射会诱导有机模板剂发生化学降解,从而 在一定程度上影响沸石膜合成;最后,微波反应腔的 特殊性(如金属载体/组件/探测器不能置入反应腔) 导致微波辅助加热技术在使用上仍存在一定局限 性.如能克服上述限制,将显著拓展其适用合成体系

与应用范围.

参考文献:

- [1] Rangnekar N, Mittal N, Elyassi B, et al. Zeolite membranes a review and comparison with MOFs [J]. Chem Soc Rev, 2015, 44(20):7128-7154.
- [2] Pan T, Wu Z, Yip ACK. Advances in the green synthesis of microporous and hierarchical zeolites: A short review[J]. Catalysts, 2019, 9(3):274-292.
- [3] 宗传欣,丁晓斌,南江普,等. 膜法 VOCs 气体分离技 术研究进展[J]. 膜科学与技术,2020,40(1):284-293.
- [4] Kosinov N, Gascon J, Kapteijn F, et al. Recent developments in zeolite membranes for gas separation[J]. J Membr Sci, 2016, 499:65-79.
- [5] Meng X, Xiao F S. Green routes for synthesis of zeolites[J]. Chem Rev, 2014, 114(2):1521-1543.
- [6] Li Y, Yang W. Microwave synthesis of zeolite membranes: A review[J]. J Membr Sci, 2008, 316(1/2):3 -17.
- [7] Arafat A, Jansen J C, Ebaid A R, et al. Microwave preparation of zeolite Y and ZSM 5[J]. Zeolites, 1993, 13(3):162-165.
- [8] Girnus I, Pohl MM, Richtermendau J, et al. Synthesis of ALPO₄ 5 aluminumphosphate molecular-sieve crystals for membrane applications by microwave-heating
 [J]. Adv Mater, 1995, 7(8):711-714.
- [9] Xu X, Yang W, Liu J, et al. Synthesis of a high-permeance NaA zeolite membrane by microwave heating [J]. Adv Mater, 2000, 12(3):195-198.
- [10] Stefanidis G D, Muñoz AN, Sturm GSJ, et al. A helicopter view of microwave application to chemical processes: Reactions, separations, and equipment concepts[J]. Rev Chem Eng, 2014, 30(3):233-259.
- [11] Li Y, Yang W. Molecular sieve membranes: From 3D zeolites to 2D MOFs[J]. Chin J Catal, 2015, 36(5): 692-697.
- [12] 崔 岩,郭成玉,王晓化,等.微波技术在沸石分子筛 材料合成中的应用研究进展[J].工业催化,2016,24 (3):1-9.
- [13] 张宝泉,孙 亮,郑孟瑶,等. 纯硅 MFI 型分子筛膜的 原位合成及其 CO₂/N₂ 混合气体分离性能研究[J]. 膜 科学与技术, 2017, 37(2):26-31.
- [14] Liu Y, Li Y, Yang W. Fabrication of highly b-oriented MFI film with molecular sieving properties by controlled in-plane secondary growth [J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(6):1768-1769.

- [15] Le Q T, Nguyen D H P, Nguyen N M, et al. Gelless secondary growth of zeolitic aluminophosphate membranes on porous supports with high performance in CO₂/CH₄ separation [J]. Chemsuschem, 2020, 13 (7):1720-1724.
- [16] Cheng Z, Sun W, Han S, et al. Microwave-assisted synthesis of NaA zeolite membrane with high separating performance by seeding using VPT method[J]. Chem Lett, 2013, 42(4):436-437.
- [17] Li X, Yan Y, Wang Z. Continuity control of b-oriented MFI zeolite films by microwave synthesis[J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49(12):5933-5938.
- [18] Liu Y, Lu J, Liu Y. Single-mode microwave heatinginduced concurrent out-of-plane twin growth suppression and in-plane epitaxial growth promotion of b-oriented MFI film under mild reaction conditions [J]. Chem Asian J, 2020, 15(8):1277-1280.
- [19] Zhang C, Peng L, Jiang J, et al. Mass transfer model, preparation and applications of zeolite membranes for pervaporation dehydration: A review[J]. Chin J Chem Eng, 2017, 25(11):1627-1638.
- [20] Li Y, Liu J, Yang W. Formation mechanism of microwave synthesized LTA zeolite membranes[J]. J Membr Sci, 2006, 281(1/2):646-657.
- [21] Zhou H, Li Y, Zhu G, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of a&b-oriented zeolite T membranes and their pervaporation properties[J]. Sep Purif Technol, 2009, 65(2):164-172.
- [22] Li Y, Liu J, Chen H, et al. Preparation of LTA zeolite membranes with few non-zeolite pores using microwave heating[J]. Chin J Catal, 2006, 27(7):544-546.
- [23] Zah J, Krieg H M, Breytenbach JC. Layer development and growth history of polycrystalline zeolite A membranes synthesised from a clear solution[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2006, 93(1/2/3):141 -150.
- [24] Xu X H, Yang W H, Liu J, et al. Synthesis of NaA zeolite membrane by microwave heating[J]. Sep Purif Technol, 2001, 25(1/2/3):241-249.
- [25] Zhou R, Li Y, Liu B, et al. Preparation of chabazite membranes by secondary growth using zeolite-T-directed chabazite seeds [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2013, 179:128-135.
- [26] Hu N, Li Y, Zhong S, *et al*. Microwave synthesis of zeolite CHA (chabazite) membranes with high pervaporation performance in absence of organic structure di-

recting agents[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2016, 228:22-29.

- [27] Chew TL, Ahmad AL, Bhatia S. Rapid synthesis of thin SAPO - 34 membranes using microwave heating
 [J]. J Porous Mater, 2011, 18(3):355-360.
- [28] Sebastian V, Mallada R, Coronas J, et al. Microwaveassisted hydrothermal rapid synthesis of capillary MFItype zeolite-ceramic membranes for pervaporation application[J]. J Membr Sci, 2010, 355(1/2):28-35.
- [29] 李显明,王正宝. 微波合成 b 轴取向 MFI 型分子筛膜 [J]. 石油学报(石油加工), 2009, 25(S2):65-69.
- [30] Baig M A, Patel F, Alhooshani K, et al. In-situ aging microwave heating synthesis of LTA zeolite layer on mesoporous TiO₂ coated porous alumina support[J]. J Cryst Growth, 2015, 432:123-128.
- [31] Stoeger J A, Palomino M, Agrawal K V, et al. Oriented CoSAPO – 5 membranes by microwave-enhanced growth on TiO₂-coated porous alumina [J]. Angew Chem Int Ed, 2012, 51(10):2470-2473.
- [32] Coutinho D, Losilla JA, Balkus KJ. Microwave synthesis of ETS-4 and ETS-4 thin films[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2006, 90(1/2/3):229-236.
- [33] Liu Y, Li Y, Cai R, et al. Suppression of twins in boriented MFI molecular sieve films under microwave irradiation[J]. Chem Commun, 2012, 48(54):6782-6784.
- [34] Slangen P M, Jansen J C, vanBekkum H. The effect of ageing on the microwave synthesis of zeolite NaA [J]. Microporous Mater, 1997, 9(5/6):259-265.
- [35] Motuzas J, Heng S, Lau P P S Z, et al. Ultra-rapid production of MFI membranes by coupling microwaveassisted synthesis with either ozone or calcination treatment[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2007, 99(1/2):197-205.
- [36] Madhusoodana C D, Das R N, Kameshima Y, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of zeolite films on ceramic supports[J]. J Mater Sci, 2006, 41 (5):1481-1487.
- [37] Motuzas J, Julbe A, Noble RD, et al. Rapid synthesis of oriented silicalite-1 membranes by microwave-assisted hydrothermal treatment [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2006, 92(1/2/3):259-269.
- [38] Bukhari SS, Behin J, Kazemian H, et al. Synthesis of zeolite NA—A using single mode microwave irradiation at atmospheric pressure: The effect of microwave power[J]. Can J Chem Eng, 2015, 93(6):1081-1090.

- [39] Behin J, Bukhari S S, Dehnavi V, et al. Using coal fly ash and wastewater for microwave synthesis of LTA zeolite[J] Chem Eng Technol, 2014, 37(9):1532-1540.
- [40] Liu Y, Qiang W, Ji T, et al. Uniform hierarchical MFI nanosheets prepared via anisotropic etching for solution-based sub-100-nm-thick oriented MFI layer fabrication[J]. Sci Adv, 2020, 6(7):5993-6001
- [41] Tang Z, Kim S J, Gu X, et al. Microwave synthesis of MFI-type zeolite membranes by seeded secondary growth without the use of organic structure directing agents[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2009, 118(1/2/3):224-231.
- [42] Xiao W, Chen Z, Zhou L, et al. A simple seeding method for MFI zeolite membrane synthesis on macroporous support by microwave heating[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2011, 142(1):154-160.
- [43] Wang M, Bai L, Li M, et al. Ultrafast synthesis of thin all-silica DDR zeolite membranes by microwave heating[J]. J Membr Sci, 2019, 572:567-579.
- [44] Shi H. Organic template-free synthesis of SAPO 34 molecular sieve membranes for $CO_2 CH_4$ separation [J]. RSC Adv, 2015, 5(48):38330-38333.
- [45] Chew T L, Ahmad A L, Bhatia S. Ba SAPO 34

membrane synthesized from microwave heating and its performance for CO_2/CH_4 gas separation[J]. Chem Eng J, 2011, 171(3):1053-1059.

- [46] Chew T L, Ahmad A L, Bhatia S. Microwave heating-synthesized zeolite membrane for CO₂/CH₄ separation
 [J]. Desalination Water Treat, 2012, 47(1/2/3):139 -149.
- [47] Sun K, Liu B, Zhong S, et al. Fast preparation of oriented silicalite-1 membranes by microwave heating for butane isomer separation [J]. Sep Purif Technol, 2019, 219:90-99.
- [48] 王金渠,杨建华,陈 赞,等. 沸石分子筛膜苛刻环境 有机物脱水的研究进展[J]. 膜科学与技术,2011,31 (3):118-126.
- [49] 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.
- [50] Ling W S, Thian T C, Bhatia S. Synthesis, characterization and pervaporation properties of microwave synthesized zeolite A membrane[J]. Desalination, 2011, 277(1/2/3):383-389.
- 参考文献[51]~[75]省略,有需要的读者请与作者联系 ——本刊编辑部

Microwave-assisted synthesis of zeolite membrane: highlights of recent progress

YAN Jiahui, LIU Yi

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Microwave-assisted heating technique has been widely used in energy-efficient synthesis of zeolite membranes due to its unique properties like uniform bulk heating, nucleation-related bottleneck effect, thermal effect, and non-thermal effect. This review briefly introduces the basic principle and heating characteristics regarding microwave-assisted synthesis of zeolite membranes and systematically summarizes the most recent progress in microwave-assisted synthesis of zeolite membranes, including single-mode microwave-assisted synthesis of zeolite membranes, microwave-assisted microstructural modulation of zeolite membranes, and typical application cases of industrial-scale batch production of zeolite membranes by microwave-assisted heating. Finally, we highlight the future direction and application prospects of microwave-assisted synthesis of zeolite membranes.

Key words: zeolite membrane; microwave synthesis; single-mode microwave heating; gas separation; organic dehydration