

微波合成 $a\&b$ 取向的 T 型分子筛膜及其在渗透汽化耦合酯化反应中的应用

周 汉^{1,2}, 李砚硕¹, 朱广奇^{1,2}, 刘 杰¹, 林励吾¹, 杨维慎¹

(1 中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 利用微波辅助水热合成法制备了高性能的 $a\&b$ 取向的 T 型分子筛膜。并用于乙酸与正丁醇的渗透汽化耦合反应, 结果表明, T 型分子筛膜可以有效地从反应混合物中脱出产物水, 其它反应物与产物仍留在反应体系中, 反应转化率可以达到 100%。

关键词: T 型分子筛; 分子筛膜; 微波合成; 渗透汽化; 酯化反应

中图分类号: O643 文献标识码: A

将膜分离与化学反应耦合可以有效提高平衡限制反应的收率, 因此受到人们的广泛关注^[1-4]。渗透汽化过程可以在低温条件下对液体混合物进行分离, 因此近年来, 许多研究者利用膜选择脱出酯化反应体系中的产物水来提高反应转化率^[5-7]。T 型分子筛膜具有适中的硅铝比(3~4), 具有良好的耐酸性与亲水性^[8], 因此它在渗透汽化耦合的酯化反应中具有较好的应用潜力。

本文利用微波辅助水热合成法快速制备了致密的 $a\&b$ 取向的 T 型分子筛薄膜, 并考察了该分子筛膜反应器中的乙酸与正丁醇的酯化反应性能。先在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体管表面预涂一层 $a\&b$ 取向堆积的晶种层, 再将预涂晶种的载体与合成液(摩尔组成为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}=20:1:5.2:1.8:280$) 一起放入聚四氟反应釜中。首先在烘箱中于 373 K 常规加热 8 h, 然后在工作频率为 2 450 MHz 的微波炉中, 在功率密度为 5.4 kW/m^3 条件下, 用微波加热 1 h。合成好的分子筛膜用去离子水清洗, 然后在 333 K 的烘箱中干燥过夜, 备用。XRD 试验在 Rigaku D/MAX 2500/PC 型 X 射线衍射仪上进行 ($\text{Cu K}\alpha$, 管电压 40 kV, 管电流 250 mA)。扫描电镜 (SEM) 实验在 Quanta 200 FEG 型扫描电子显微镜上进行。在实验中使用的膜管, 一端堵死, 两端均涂釉密封, 有效分离膜面积为 25 cm^2 。膜反应器是

一个圆筒状的玻璃容器, 顶部经冷凝管与大气相通, 通过带有磁力搅拌的油浴对反应体系进行搅拌加热。T 型分子筛膜浸到反应混合物中, 膜管内部接真空装置, 渗透液通过液氮冷凝收集。实验中使用的催化剂是商品化的 732 型强酸性的阳离子交换树脂(上海国药集团生产); 原料液中的正丁醇与乙酸的初始比例为 3:1, 反应前原料体积为 50 ml。样品分析在气相色谱中进行。

图 1 为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体、预涂晶种的载体、T 型分子筛膜和 T 型分子筛粉末的 XRD 谱。由图可见, T

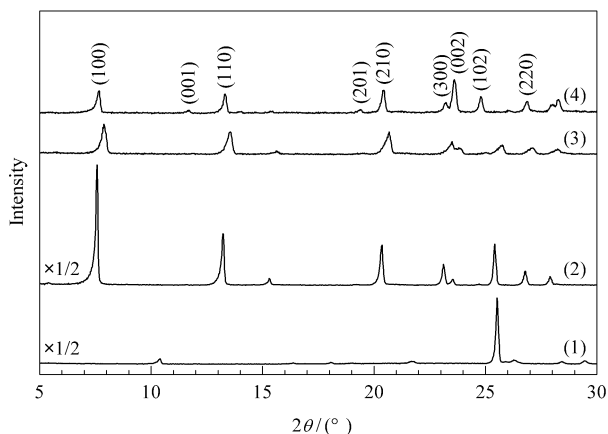


图 1 不同样品的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of different samples
(1) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrate, (2) Seeded substrate,
(3) Zeolite T membrane, (4) Zeolite T powders

收稿日期: 2008-04-28.

联系人: 杨维慎. Tel: (0411) 84379073; Fax: (0411) 84694447; E-mail: yangws@dicp.ac.cn.

基金来源: 国家杰出青年科学基金(20725313); 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2005CB221404).

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

型分子筛膜的 XRD 谱中只有 T 型分子筛与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的衍射峰,这说明在合成过程中没有发生 T 型分子筛的晶相转变. 根据 T 型分子筛 XRD 标准谱图,(001),(002),(201)和(102)衍射峰与 T 型分子筛晶粒 c 轴取向生长相关,而(300),(100),(110)和(220)衍射峰则与 T 型分子筛晶粒 a & b 轴取向生长相关. 与 T 型分子筛粉末的 XRD 谱比较,发现在预涂晶种的载体与 T 型分子筛膜的 XRD 谱中,(001)衍射峰消失,(201)与(102)变得很弱,而衍射峰(300)与(002)的比值 $I_{(300)}/I_{(002)}$ 从 0.29(图 1(4))增加到 1.9(图 1(3));(100),(110)和(220)等衍射峰依然存在. 这说明晶种层和分子筛膜层中的分子筛晶体大都以 c 轴与载体表面平行的取向堆积在载体表面. Bons 等^[9]在研究 MFI 型分子筛膜的取向生长过程中也发现了类似现象.

图 2 为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体、预涂晶种的载体及 T 型分子筛的 SEM 照片,可见,通过浸涂的方法可以在粗糙的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面获得一层连续的 T 型分子

筛晶种层,这些 T 型分子筛晶粒长约 $9\ \mu\text{m}$,大多数晶体颗粒以其 c 轴与载体表面平行方向堆积在载体表面,其上的大孔完全被晶种层覆盖(图 2(a)和(b)). 这可能是由于分子筛晶体形貌具有各向异性,从而导致分子筛颗粒在载体表面呈取向堆积^[10]. 在合成液中二次生长后,晶种层转化为致密的分子筛膜. 从图 2(c)可见,膜层中的 T 型分子筛晶粒仍以 c 轴与载体表面平行方向堆积. 这说明在微波辅助水热合成过程中,晶种层的取向得到保持,这与 XRD 结果一致. 此外,在分子筛膜层中,棒状的 T 型分子筛颗粒相互很好地联生在一起,未观察到晶体间隙的缺陷存在. 从图 2(d)可见,分子筛膜紧密地附着在载体表面,膜的厚度约为 $7\sim 8\ \mu\text{m}$. 水、乙酸、正丁醇和乙酸正丁酯的单组分渗透实验被用来评价制备的 T 型分子筛膜的分选性能. 操作温度为 338 K 时,水的透量为 $3.8\ \text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$;但是,没有收集到乙酸、正丁醇和乙酸正丁酯的渗透产物. 这是由于水分子的动力学直径($0.29\ \text{nm}$)远远小于 T 型分子筛的有效孔道尺寸($0.36\ \text{nm}\times 0.51\ \text{nm}$),

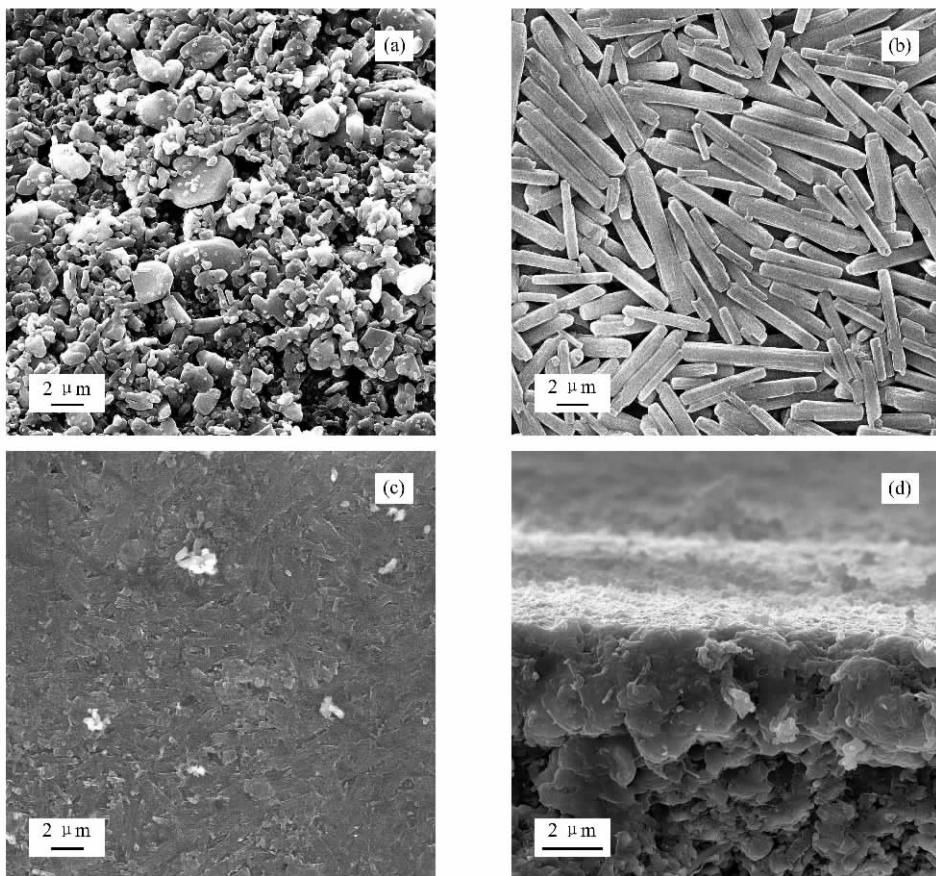


图 2 不同样品的 SEM 照片

Fig 2 SEM images of different samples

(a) Top view of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrate, (b) Top view of the seeded substrate, (c) Top view and (d) Cross section of the as-synthesized membrane

因此,水分子通过 T 型分子筛膜的阻力较小;而其它组分的分子动力学直径均大于或接近于分子筛孔道尺寸,因此渗透阻力较大.同时,上述结果也说明,制备的分子筛膜中几乎没有缺陷,被分离组分主要通过分子筛孔道透过分子筛膜.

T 型分子筛膜被用于渗透汽化耦合的乙酸与正丁醇的酯化反应,反应温度为 383 K. 反应结果如图 3 所示,在反应过程中,分子筛膜不断把反应体系中的产物水脱出,反应 4.5 h 后,乙酸的转化率达 100%. 对于无分子筛膜耦合的酯化反应,在保持其他条件相同的情况下,乙酸的转化率仅为 68%. 原料液和渗透液的组分分析表明渗透液中的水含量为 100%;反应混合物中只有乙酸丁酯和正丁醇存在,这说明乙酸被完全转化,水被有效脱除.

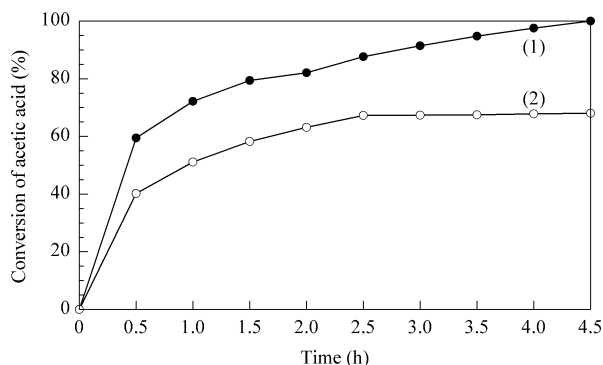


图 3 乙酸与正丁醇酯化反应转化率与反应时间的关系图

Fig 3 Variation of conversion with reaction time for the esterification of acetic acid and *n*-butyl alcohol with (1) and without (2) pervaporation (Reaction conditions: $n(n\text{-butyl alcohol})/n(\text{acetic acid})=3$, $T=383\text{ K}$.)

总之,利用微波辅助水热合成法可以快速地将以 *a* & *b* 取向的晶种层转化为致密的 *a* & *b* 取向 T 型分子筛膜. 该膜可以将酯化反应产生的水从其它物料中有效地脱除,乙酸的转化率达 100%,突破了酯化反应的化学平衡限制.

参 考 文 献

- 1 杨萍,杨维慎,徐晓春,李洪波,熊国兴,林励吾. 催化学报(Yang P, Yang W Sh, Xu X Ch, Li H B, Xiong G X, Lin L W. *Chin J Catal*), 1998, **19**(5): 419
- 2 Mcleary E E, Jansen J C, Kapteijin F. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, **90**(1-3): 198
- 3 蔡红丽,张雄福,刘海鸥,杨经伦. 催化学报(Cai H L, Zhang X F, Liu H O, Yang J L. *Chin J Catal*), 2007, **28**(9): 758
- 4 王卫平,潘秀莲,张小亮,熊国兴,杨维慎. 催化学报(Wang W P, Pan X L, Zhang X L, Xiong G X, Yang W Sh. *Chin J Catal*), 2005, **26**(12): 1042
- 5 Lim S Y, Park B, Hung F, Sahimi M, Tsotsis T T. *Chem Eng Sci*, 2002, **57**(22-23): 4933
- 6 Benedict D J, Parulekar S J, Tsai S P. *Ind Eng Chem Res*, 2003, **42**(11): 2282
- 7 Nemeč D, van Gemert R. *Ind Eng Chem Res*, 2005, **44**(25): 9718
- 8 Cui Y, Kita H, Okamoto K. *J Membr Sci*, 2004, **236**(1-2): 17
- 9 Bons A J, Bons P D. *Microporous Mesoporous Mater*, 2003, **62**(1-2): 9
- 10 Choi J, Ghosh S, Lai Z, Tsapatsis M. *Angew Chem Int Ed*, 2006, **45**(7): 1154

Microwave Synthesis of *a* & *b*-Oriented Zeolite T Membranes and Their Application in Pervaporation-Assisted Esterification

ZHOU Han^{1, 2}, LI Yanshuo¹, ZHU Guangqi^{1, 2}, LIU Jie¹, LIN Liwu¹, YANG Weishen^{1*}

(1 State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; 2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: High-performance *a* & *b*-oriented zeolite T membranes were prepared by the microwave-assisted hydrothermal method. The membranes were applied to the pervaporation-assisted esterification of acetic acid and *n*-butyl alcohol at 383 K. Zeolite T membranes could effectively remove water product from the reactant mixtures and improve the conversion of acetic acid to 100% without the loss of reactants or products.

Key words: zeolite T; zeolite membrane; microwave synthesis; pervaporation; esterification