

微孔 SiO₂ 膜在水蒸气条件下的稳定性能

漆虹, 韩静, 江晓骆, 陶振, 邢卫红, 范益群

(材料化学工程国家重点实验室, 南京工业大学膜科学技术研究所, 江苏 南京 210009)

摘要: 以正硅酸乙酯为前驱体, 通过聚合溶胶路线制备出稳定的 SiO₂ 溶胶和制膜液, 采用浸浆法, 经过一次涂膜, 在平均孔径约为 3 nm 的 γ -Al₂O₃ 中孔膜上制备出完整无缺陷的 SiO₂ 微孔膜, 考察了烧成温度对 SiO₂ 粉末和 SiO₂ 微孔膜气体渗透性能的影响. 结果表明, 在 400~800 °C 焙烧温度下制备的 SiO₂ 膜在 200 °C 及 0.3 MPa 条件下对 He 的渗透通量为 $(7.29\sim 12.7)\times 10^{-8}$ mol/(m²·s·Pa), 600 °C 下烧成的膜的理想分离因子分别为 98(He/CO₂), 49(He/O₂), 64(He/N₂), 79(He/CH₄)和 91(He/SF₆), 具有分子筛分效应. 微孔 SiO₂ 膜在水蒸气条件下的稳定性能取决于膜的烧成温度, 400, 600 和 800 °C 烧成的膜的水蒸气稳定压力分别为 8, 200 和 200 kPa.

关键词: 微孔陶瓷膜; SiO₂ 膜; 水热稳定性; 气体分离

中图分类号: TQ028

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2010)01-0161-06

1 前言

水煤气变换反应是制氢的主要方法, 也是温室气体 CO₂ 排放的重要来源^[1]. 如何高效分离 H₂ 与 CO₂、获得 H₂ 的同时对 CO₂ 进行有效的捕集是当前化工领域的研究热点之一. 对于上述反应过程中 H₂ 与 CO₂ 的分离和 CO₂ 的捕集, 目前普遍采用的方法如物理吸附、化学吸附和变压吸附(Pressure Swing Adsorption, PSA)等都具有其独特的优势^[1], 但也存在一些不足, 如过程复杂、能耗高、消耗吸附剂、产生废物. 若能采用膜反应器及时移去反应过程中生成的 H₂, 实现 H₂ 与 CO₂ 的原位分离, 不但可提高反应的转化率、降低反应温度, 且能减少吸附剂的使用和再生, 降低能耗和废物排放, 是非常有前景的反应分离耦合技术, 对 H₂ 与 CO₂ 具有分离性能的膜材料的选择和制备是该技术成功应用的关键之一. 由于水煤气变换反应的温度在 200~400 °C, 因此, 能用于该过程 H₂ 与 CO₂ 分离的膜材料主要是无机材料, 包括金属 Pd 膜、分子筛膜和微孔陶瓷膜^[2], 目前研究最多的微孔陶瓷膜材料是 SiO₂. 由于微孔 SiO₂ 膜在水蒸气条件下不稳定, 因此, 多数研究都集中在对 SiO₂ 膜的改性上^[3-7], 以期提高其水热稳定性能. 即便如此, 微孔 SiO₂ 材料由于具有独特的—Si—O—Si—网络结构, 仍然是气体分离膜的首选材料^[8,9]. 但由于 SiO₂ 膜的制备方法不尽相同, 一些文献^[10-15]关于水蒸气条件对 SiO₂ 膜结构和性能影响的报道不一致, 且未对不同压力的水蒸气对微孔 SiO₂ 膜性能的影响进行系统研究. 针

对这一现状, 本工作采用正硅酸乙酯(Tetraethylorthosilicate, TEOS)为前驱体, 在酸催化条件下, 通过溶胶-凝胶法(聚合溶胶路线)合成出 SiO₂ 溶胶, 采用浸浆法(Dip coating)在具有 α -Al₂O₃/ γ -Al₂O₃ 双层结构的片状载体上制备微孔 SiO₂ 膜. 重点考察不同烧成温度下所制微孔 SiO₂ 膜对不同气体(He, CO₂, O₂, N₂, CH₄和 SF₆)的渗透性能及在不同水蒸气压力下 SiO₂ 膜的稳定性, 以期确定具有分子筛分性能的微孔 SiO₂ 膜在水蒸气环境中的稳定条件, 为微孔 SiO₂ 膜在水蒸气存在的膜反应器中的应用奠定基础.

2 实验

2.1 原料、试剂与仪器

原料与试剂: α -Al₂O₃ 粉体(日本住友公司), 仲丁醇铝(纯度 $\geq 97\%$, 德国 Merck 公司), TEOS(纯度 $\geq 99\%$, 德国 Merck 公司), 无水乙醇(分析纯, 无锡市亚盛化工有限公司), HNO₃(分析纯, 上海中试化工总公司). He, CO₂, O₂, CH₄ 纯度均为 99.999%, SF₆ 纯度 99.9%, 以上气体均由南京上元工业气体厂提供, N₂(纯度 99.999%)由南京三乐集团有限公司提供.

仪器: 试样抛磨机(德国 Buehler 公司), GT-60 压汞仪(Poremaster, 美国 Quantachrome Instruments), Belsorp II-mini 比表面测定仪(BEL, Japan Inc.), 高温电炉(英国 Carbolite 公司), LEO1550 场发射电子显微镜(FESEM, 德国 LEO Electron Microscopy Ltd.).

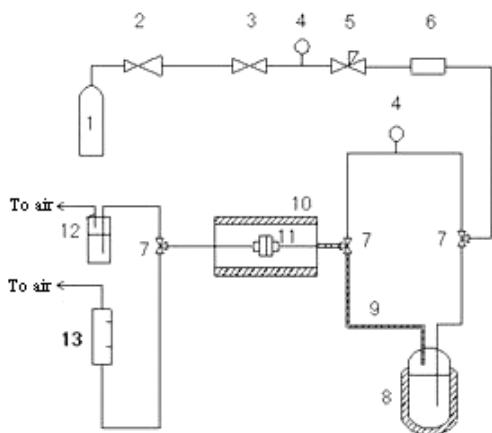
收稿日期: 2009-10-30, 修回日期: 2010-01-04

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(863)基金资助项目(编号: 2009CB623400); 国家自然科学基金青年基金资助项目(编号: 20906047); 化学工程联合国家重点实验室开放基金资助项目(编号: SKL-ChE-09A01); 南京市留学回国人员基金资助项目

作者简介: 漆虹(1974-), 男, 甘肃省渭源县人, 博士, 副研究员, 主要从事多孔陶瓷支撑体和微孔陶瓷膜的制备及应用研究, Tel: 025-83172279, E-mail: hqinjut@yahoo.com.cn.

2.2 微孔 SiO₂膜气体渗透及水热稳定性能测定装置

图1是微孔 SiO₂膜气体渗透及水热稳定性能测定装置示意图. 装置由气体钢瓶、减压阀、截止阀、压力控制器、质量流量计、三通阀、水蒸汽发生器、电炉、片状不锈钢膜组件和皂沫流量计等组成. 测定微孔 SiO₂膜的气体渗透性能时, 首先将装有膜片的不锈钢组件放入电炉中, 将电炉升温至 200℃并稳定 10 h, 然后打开气体钢瓶, 通过压力控制器调节跨膜压差为 0.3 MPa, 待气体渗透通量稳定后测定膜片对气体的渗透性能. 通过调节图1中的三通阀(7), 可在不同水蒸气压力下处理膜片, 处理后用 N₂对膜片干燥 2 h. 重复上述步骤, 即可测定经水蒸气处理后膜对气体的渗透性能.



1. Gas cylinder 2. Pressure reducing valve 3. Stop valve 4. Pressure gauge
5. Pressure controller 6. Mass flow controller 7. Three-way valve
8. Vaporizer 9. Heating pipe 10. Furnace 11. Disk membrane module
12. Gas washing bottle 13. Soap-film flow meter

图1 微孔 SiO₂膜气体渗透及水热稳定性能测定装置示意图
Fig.1 Schematic diagram of the apparatus for determination of permeability and hydrothermal stability of microporous SiO₂ membrane

2.3 实验方法

2.3.1 具有α-Al₂O₃/γ-Al₂O₃结构的片状载体的制备

参照文献[2]的制备方法, 采用平均粒径为 0.3~0.4 μm 的氧化铝制备稳定的悬浮液, 通过真空抽吸法得到厚度约为 3 mm 的片状载体湿坯, 湿坯经干燥和高温烧成, 再经试样打磨机抛光后得到直径 42 mm、厚 2.5 mm 的片状α-Al₂O₃载体, 载体孔径约为 70 nm(采用压汞法测得). 以仲丁醇铝为前驱体, 在酸催化条件下, 通过颗粒溶胶路线制备出平均粒径为 10~20 nm 的稳定的 Boehmite 溶胶, 然后采用浸浆法, 通过一次涂膜, 在α-Al₂O₃载体表面制备出γ-Al₂O₃膜, 在一定温度和湿度条件下干燥后, 在 600℃下烧成. 所制γ-Al₂O₃膜的孔径约为 3 nm(对 PEG 的截留分子量为 3700)^[16].

2.3.2 SiO₂聚合溶胶和片状微孔 SiO₂膜的制备

采用溶胶-凝胶法(聚合溶胶路线)制备 SiO₂溶胶^[10].

将正硅酸乙酯和无水乙醇按一定比例混合后置于冰水浴中. 在搅拌条件下, 向 TEOS 的乙醇溶液中滴加少量硝酸和去离子水, 将体系置于 60℃的恒温水浴中, 在搅拌条件下进行 TEOS 的水解和聚合反应, 反应 3 h 后获得外观透明的 SiO₂溶胶. 将 SiO₂溶胶稀释, 部分溶胶在常温下干燥后获得 SiO₂粉末, 剩余溶胶配制成制膜液, 采用自动涂膜机, 通过浸浆法在γ-Al₂O₃膜表面涂膜一次. 在一定条件下干燥后的 SiO₂粉末和片状 SiO₂膜分别在 400, 600 和 800℃下烧成, 分别记为 Si-400, Si-600 和 Si-800.

2.3.3 SiO₂粉末和片状 SiO₂微孔膜的性能表征

采用 N₂吸附-脱附法表征 SiO₂粉体的比表面和孔结构. 采用如图1所示的片状陶瓷膜气体渗透装置, 按分子动力学直径由小到大的顺序 [He(0.255 nm)→CO₂(0.33 nm)→O₂(0.346 nm)→N₂(0.365 nm)→CH₄(0.382 nm)→SF₆(0.55 nm)]测定不同烧成温度下所制微孔 SiO₂膜的渗透性能. 膜的理想分离因子为膜对不同气体渗透通量的比值:

$$F_a = F_x / F_y, \quad (1)$$

式中, F_a 为膜的理想分离因子, F_x , F_y 分别为2种单组分气体的渗透通量[mol/(m²·s·Pa)].

SiO₂膜在水蒸气条件下的稳定性以经水蒸气处理后膜的气体渗透性能和理想分离因子的变化来判断, 按如下步骤测定: 因经水蒸气处理的 SiO₂凝胶的结构变化主要集中在前 6 h^[17], 先将微孔 SiO₂膜(膜组件温度保持在 200℃)经 N₂(0.3 MPa)和一定压力水蒸气的混合气体处理 8 h, 再通入干燥的 N₂(0.3 MPa), 对膜片进行干燥处理 2 h, 然后按 He→CO₂→O₂→N₂→CH₄→SF₆的顺序测定 SiO₂膜的气体渗透性能. 逐步提高水蒸气压力, 重复上述操作过程, 测定经不同压力水蒸气处理后 SiO₂膜的气体渗透性能. 水蒸气按压力从低到高(8→15→30→40→60→100→200→500 kPa)的顺序引入 SiO₂膜. 经不同压力水蒸气处理前后 SiO₂膜的表面和断面形貌采用场发射扫描电子显微镜观察.

3 结果与讨论

3.1 SiO₂粉末的性能

图2是经室温(25℃)干燥、400和600℃热处理后 SiO₂粉末的 N₂吸附-脱附等温线. 可见3种 SiO₂粉末都具有 I 型吸附等温线的特征, 说明粉末具有典型的微孔结构. 表1是不同温度热处理后 SiO₂粉末的孔结构, 随热处理温度升高, 粉体平均孔径逐渐增大, 比表面积减小. SiO₂-800 粉体的比表面积大大降低(<2 m²/g), 说明处理后粉体趋于致密, 对 N₂的吸附量极低.

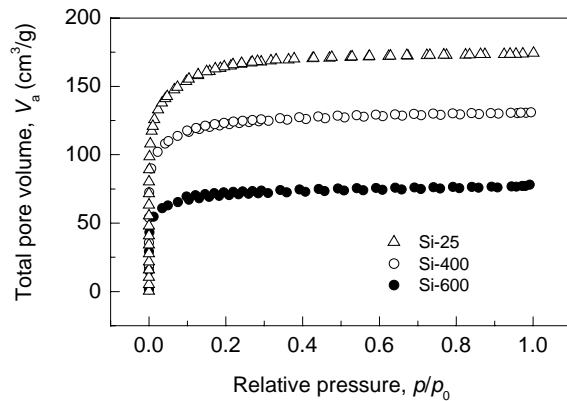


图 2 不同温度下所制 SiO₂ 粉末的 N₂ 吸附-脱附等温线
Fig.2 Nitrogen adsorption/desorption isothermal curves of SiO₂ powder treated at various temperatures

3.2 微孔 SiO₂ 膜的干气体渗透性能

表 2 是不同烧成温度下所制 SiO₂ 膜在压差 0.3MPa、温度 200℃ 时对干燥气体的渗透性能。从表可

表 2 不同烧成温度下所制 SiO₂ 膜的气体渗透性能

Table 2 Gas permeability of microporous SiO₂ membrane calcined at various temperatures

Calcination temperature of SiO ₂ membrane (°C)	Temperature of membrane module (°C)	Transmembrane pressure (MPa)	Gas permeance of SiO ₂ membrane [$\times 10^{-8}$ mol/(m ² ·s·Pa)]					
			He	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	SF ₆
400	200	0.3	10.8	0.72	1.13	1.93	2.55	1.04
600	200	0.3	12.7	0.13	0.26	0.20	0.16	0.14
800	200	0.3	7.29	0.27	1.0	1.34	1.42	0.54

表 3 400℃ 下烧成的 SiO₂ 膜 (Si-400) 经水蒸气处理 8 h 后的气体渗透性能

Table 3 Gas permeability of Si-400 membrane after steam treatment for 8 h

Steam treatment pressure (kPa)	Gas permeance of SiO ₂ membrane [$\times 10^{-8}$ mol/(m ² ·s·Pa)]						Permselectivity of SiO ₂ membrane, F_a		
	He	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	SF ₆	He/CO ₂	He/N ₂	He/CH ₄
8	11.7	0.80	2.08	2.18	2.83	1.16	14.6	5.4	4.1
15	27.9	6.27	8.71	8.57	11.8	4.67	4.4	3.3	2.4
30	37.0	9.48	12.5	13.4	17.4	6.49	3.9	2.8	2.1

3.3 微孔 SiO₂ 膜在不同压力水蒸气条件下的稳定性

表 3 是 Si-400 膜经不同压力水蒸气处理后的干气体渗透性能。可以看出, 经 8 kPa 的水蒸气处理 8 h 后, Si-400 膜对 He, CO₂, O₂, N₂, CH₄ 和 SF₆ 的渗透性能均略有增大, 但理想分离因子与未经水蒸气处理的膜相比基本保持不变。随水蒸气压力提高, 15 和 30 kPa 时 Si-400 膜的渗透性能显著增大, 但值得注意的是, 膜的理想分离因子显著降低, 基本与 Knudsen 扩散机理的分离系数 (3.3, He/CO₂) 相近。说明此时 Si-400 膜的微孔结构已被破坏, 对不同气体已不具有分子筛分效应。由于过渡层 γ -Al₂O₃ 结构 (孔径约 3 nm) 未被破坏, 因此, 此时 Si-400 膜表现出中孔 γ -Al₂O₃ 膜的气体分离特征。

表 4 是 Si-600 和 Si-800 膜经不同压力水蒸气处理后对干燥气体的渗透性能。由表可见, 当水蒸气压力在 8~200 kPa 范围内变化时, Si-600 膜对 6 种气体的渗透性能基本稳定, 气体的理想分离因子虽略有降低, 但变化幅度不大。说明膜在低于 200 kPa 的水蒸气压力下是

表 1 不同温度热处理所得 SiO₂ 粉末的孔结构

Table 1 Properties of SiO₂ powder thermally treated at various temperatures

Temperature (°C)	BET specific surface area (m ² /g)	Average pore diameter (nm)	Total pore volume (cm ³ /g)
25	607	1.77	0.2691
400	453	1.79	0.2023
600	260	1.85	0.1205
800	<2	-	-

以看出, 随烧成温度升高, SiO₂ 膜对 He 气的渗透性能先略有增大, 然后显著降低, 而对其他气体的渗透性能表现出先减小后增大的变化趋势。

根据表 2 数据, 由式(1)计算得到 Si-600 膜的理想分离因子分别为 98(He/CO₂), 49(He/O₂), 64(He/N₂), 79(He/CH₄) 和 91(He/SF₆)。随着热处理温度升高, 粉末的平均孔径逐渐增大 (但仍在微孔范围), 则比表面积降低 (表 1), 孔隙率显著降低, 导致气体渗透性能发生变化。

稳定的。当水蒸气压力达 500 kPa 时, Si-600 膜对 He 气的渗透性能显著降低, 从 200 kPa 时的 13.1×10^{-8} mol/(m²·s·Pa) 降低到 8.74×10^{-8} mol/(m²·s·Pa), 对 CO₂, O₂, N₂, CH₄ 和 SF₆ 的渗透性能急剧增大。De Lange 等^[11] 和 Fotou 等^[12] 的研究也发现, SiO₂ 膜在水蒸气处理过程中会致密化, 膜的比表面积减小, 微孔孔径减小, 从而导致 H₂ 渗透性减小, 但由于 SiO₂ 膜出现了微裂纹, 导致对 N₂ 的渗透性增大。本研究中, 经 500 kPa 水蒸气处理后的 Si-600 膜的理想分离因子大大降低, 甚至低于 Knudsen 扩散分离系数, 说明此时 Si-600 膜的微孔结构已被破坏。因此, 此时的 Si-600 膜已不具有分子筛分性能。另外, 与 Si-400 膜相比, Si-600 膜的水蒸气稳定性大大提高, 稳定条件从 8 kPa 提高到 200 kPa。

对比 Si-800 膜和 Si-600 膜经不同压力水蒸气处理后对干燥气体的渗透性能可以看出, 当水蒸气压力在 8~200 kPa 范围变化时, Si-800 膜与 Si-600 膜的渗透性能变化相似, 即 Si-800 膜对 6 种气体的渗透性能变化不

大, 膜的理想分离因子也基本保持稳定. 只是由于膜烧成温度提高导致 Si-800 膜对 He 的渗透性能低于 Si-600 膜, 而对 CO₂, O₂, N₂, CH₄ 和 SF₆ 的渗透性能高于 Si-600 膜, 说明 Si-800 膜与 Si-600 膜有相似的水蒸气稳定条件. 随水蒸气压力提高到 500 kPa, 2 种膜对 6 种气体的渗透性能变化不同, 但 Si-800 膜的理想分离因子均有所降低. 值得注意的是, Si-800 膜经 500 kPa 水蒸气处理 8 h 后, 虽然 He 气的渗透性能也有所降低, 但并不像 Si-600 膜出现对 CO₂, O₂ 和 N₂ 等气体的渗透性能大幅度增大的情况, 甚至略有降低. 这是因为在高温水蒸气条

件下, SiO₂ 膜会发生粘性烧结导致 SiO₂ 膜致密化^[15], 同时, Tsuru^[13]认为经水蒸气处理后的 SiO₂ 膜中硅氧键会断裂而产生硅醇基团, 通过可移动硅醇基团的重新排列, 使 SiO₂ 的网络结构致密化, 使微孔孔径减小. 另外, 经 500 kPa 水蒸气处理后, 虽然 Si-800 膜的理想分离因子有所降低, 但膜仍然没有失去微孔结构, 表现在其 He/CO₂ 理想选择性仍然保持在 11.4, 高于 Knudsen 分离系数(3.3). 表明 Si-800 膜比 Si-600 膜具有更高的水蒸气稳定性.

图 3 分别是 Si-600 和 Si-800 膜经不同压力水蒸气

表 4 600℃和 800℃下烧成的 SiO₂膜经水蒸气处理 8 h 后的气体渗透性能

Table 4 Gas permeabilities of Si-600 and Si-800 membranes after steam treatment for 8 h

Membrane	Steam treatment pressure (kPa)	Gas permeance of SiO ₂ membrane [$\times 10^{-8}$ mol/(m ² ·s·Pa)]						Permeability of SiO ₂ membrane, F_a		
		He	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	SF ₆	He/CO ₂	He/N ₂	He/CH ₄
Si-600	8	12.0	0.099	0.28	0.34	0.44	0.089	121.2	35.3	27.3
	15	12.6	0.10	0.29	0.34	0.45	0.097	126.0	37.1	28.0
	30	12.7	0.10	0.30	0.37	0.47	0.10	127.0	34.3	27.0
	40	12.6	0.11	0.30	0.38	0.47	0.11	114.5	33.2	26.8
	60	12.7	0.11	0.31	0.41	0.48	0.11	115.5	31.0	26.5
	100	12.9	0.12	0.31	0.42	0.50	0.11	107.5	30.7	25.8
	200	13.1	0.12	0.34	0.43	0.51	0.12	109.2	30.5	25.7
Si-800	8	7.19	0.31	1.31	1.36	1.47	0.62	23.2	5.3	4.9
	15	7.26	0.24	1.05	1.32	1.46	0.57	30.3	5.5	5.0
	30	7.42	0.26	1.10	1.34	1.50	0.57	28.5	5.5	5.0
	40	7.48	0.26	1.20	1.37	1.50	0.58	28.8	5.5	5.0
	60	7.40	0.27	1.12	1.37	1.50	0.59	27.4	5.4	4.9
	100	6.79	0.19	1.03	1.23	1.38	0.41	35.7	5.5	4.9
	200	5.88	0.23	1.18	1.06	1.11	0.46	25.6	5.5	5.3
500	2.27	0.20	0.67	0.98	1.41	0.48	11.4	2.3	1.6	

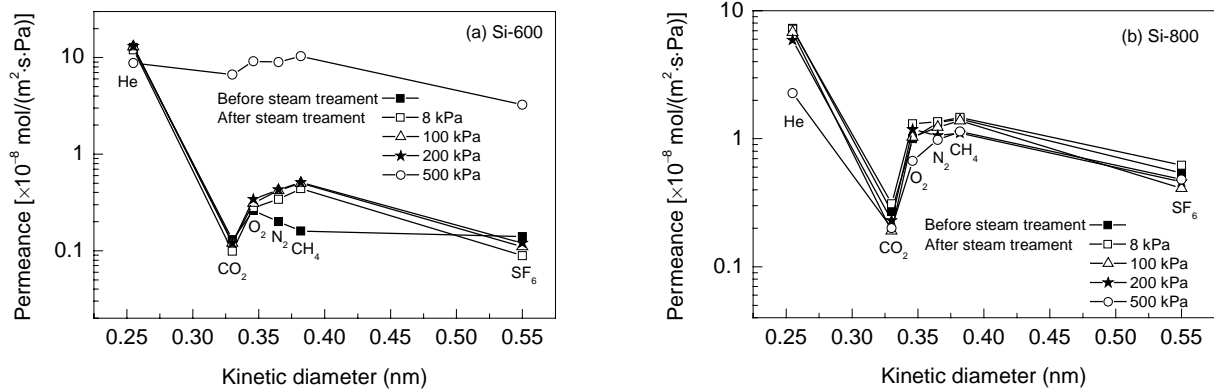


图 3 600 和 800℃下烧成的 SiO₂膜经水蒸气处理前后的气体渗透性能

Fig. 3 Comparison of gas permeabilities of Si-600 and Si-800 membranes before and after steam treatment

处理前后对 He, CO₂, O₂, N₂, CH₄ 和 SF₆ 气体的渗透性能. 从图可以非常直观地看出, 随 SiO₂ 膜烧成温度提高, 膜的水蒸气稳定性能也相应提高. 这是由于 SiO₂ 膜的微观结构由—Si—O—Si—结构和端羟基(—OH)组成, SiO₂ 膜和 H₂O 的作用主要是通过 SiO₂ 膜中的端羟基与水发生反应, 端羟基数决定膜水热稳定性的高低. 由于热处理温度越高, SiO₂ 膜内的端羟基数越少, 从而其水热稳定性也越高^[10].

考虑到高温水蒸气也可能对 γ -Al₂O₃ 膜的完整性产生影响, 考察了 γ -Al₂O₃ 膜经水蒸气处理前后的气体渗透性能, 结果如表 5 所示. 由表可见, γ -Al₂O₃ 膜经 8 和 500 kPa 水蒸气处理后, 对 He, CO₂, O₂, N₂, CH₄ 和 SF₆ 的渗透通量与处理前相比变化不大. 因此, 可以认为 SiO₂ 膜经水蒸气处理后气体渗透性能和膜理想分离因子的变化是由 SiO₂ 膜材料的稳定性决定的.

表 5 γ -Al₂O₃ 膜水蒸气处理前及处理 8 h 后的气体渗透性能
Table 5 Gas permeability of γ -Al₂O₃ membrane before and after steam treatment for 8 h

Steam treatment pressure (kPa)	Gas permeance of γ -Al ₂ O ₃ membrane [$\times 10^{-8}$ mol/(m ² ·s·Pa)]						Permselectivity of γ -Al ₂ O ₃ membrane, F_a		
	He	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	SF ₆	He/CO ₂	He/N ₂	He/CH ₄
Before	62.8	18.8	22.9	25.0	32.6	12.4	3.3	2.5	1.9
8	62.1	18.2	22.9	24.0	31.3	12.2	3.4	2.6	2.0
500	63.3	19.2	23.9	25.9	33.7	12.9	3.3	2.4	1.9

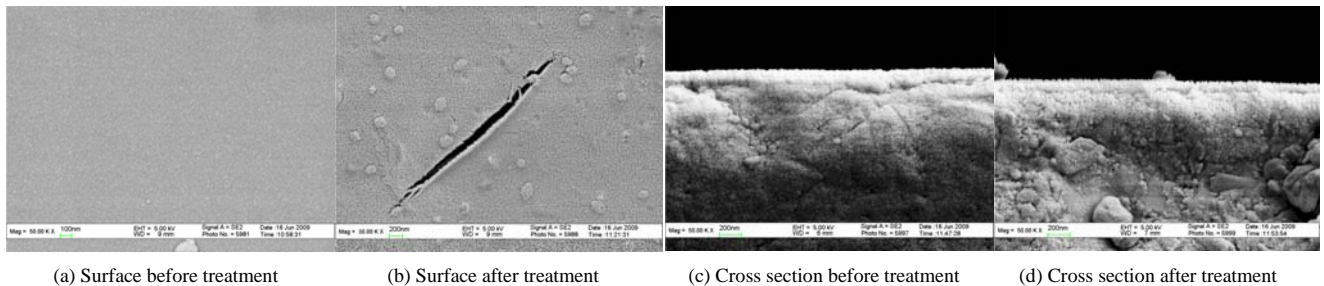


图 4 Si-600 膜经水蒸气处理前后表面和断面的 SEM 照片
Fig.4 SEM images of surface and cross section of Si-600 membrane before and after steam treatment

3.4 微孔 SiO₂ 膜表面和断面的微观形貌

图 4 是在 600 °C 下烧成的 SiO₂ 膜经水蒸气处理前后表面和断面的 SEM 照片。可以看出, Si-600 膜在水蒸气处理前表面完整、无缺陷。从图 4(c) 可以明显看出 γ -Al₂O₃/SiO₂ 的两层结构, 顶层 SiO₂ 膜厚度约为 200 nm。经 500 kPa 水蒸气处理后, SiO₂ 膜层依然存在[图 4(d)], 厚度与处理前变化不大, 但其表面出现明显的裂纹, 这是 Si-600 膜经 500 kPa 水蒸气处理后失去分子筛分性能的主要原因。

4 结论

以正硅酸乙酯为前驱体, 通过聚合溶胶路线制备出稳定的 SiO₂ 溶胶, 在平均孔径为 3 nm 的 γ -Al₂O₃ 中孔膜上制备出 SiO₂ 微孔膜。重点考察了 3 个烧成温度(400, 600 和 800 °C)下制备的 SiO₂ 微孔膜经水蒸气处理后的稳定性能, 由研究结果得到以下结论。

(1) 在 400~800 °C 的烧成温度范围内制备出的 SiO₂ 膜在 200 °C 及 0.3 MPa 条件下对 He 的渗透通量为 (7.29~12.7) $\times 10^{-8}$ mol/(m²·s·Pa), 600 °C 烧成的膜的理想分离因子分别达到 98(He/CO₂), 49(He/O₂), 64(He/N₂), 79(He/CH₄)和 91(He/SF₆), 说明制备的 SiO₂ 膜具有分子筛分效应。

(2) 微孔 SiO₂ 膜在水蒸气条件下的稳定性能取决于膜的烧成温度, 400, 600 和 800 °C 烧成的膜的水蒸气稳定压力分别为 8, 200 和 200 kPa。

参考文献:

[1] Metz B, Davidson O, De Coninck H, et al. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage [M]. United Kingdom (Cambridge): Cambridge University Press, 2005. 105–178.
[2] Nijmeijer A. Hydrogen-selective Silica Membranes for Use in

Membrane Stream Reforming [D]. Netherlands (Enschede): University of Twente, 1999. 54, 71–72.
[3] Sekulic J, Luiten M W J, ten Elshof J E, et al. Microporous Silica and Doped Silica Membrane for Alcohol Dehydration by Pervaporation [J]. Desalination, 2002, 148(1/3): 19–23.
[4] Barboiu C, Sala B, Bec S, et al. Structural and Mechanical Characterizations of Microporous Silica–Boron Membranes for Gas Separation [J]. J. Membr. Sci., 2009, 326(2): 514–525.
[5] Uhlmann D, Liu S M, Ladewig B P, et al. Cobalt-doped Silica Membranes for Gas Separation [J]. J. Membr. Sci., 2009, 326(2): 316–321.
[6] Boffa V, Blank D H A, ten Elshof J E. Hydrothermal Stability of Microporous Silica and Niobia–Silica Membranes [J]. J. Membr. Sci., 2008, 319(1/2): 256–263.
[7] De Vos R M, Maier W F, Verweij H. Hydrophobic Silica Membranes for Gas Separation [J]. J. Membr. Sci., 1999, 158(1/2): 277–288.
[8] Kanellopoulos N K. Recent Advances in Gas Separation by Microporous Ceramic Membranes [M]. Amsterdam: Elsevier Press, 2000. 337.
[9] Mallada R, Menéndez M. Inorganic Membranes Synthesis, Characterization and Application [M]. Amsterdam: Elsevier Press, 2008. 217–245.
[10] De Vos R M. High-selectivity, High-flux Silica Membranes for Gas Separation, Synthesis, Transport and Stability [D]. Netherlands (Enschede): University of Twente, 1998. 34.
[11] De Lange R S A, Keizer K, Burggraaf A J. Aging and Stability of Microporous Sol–Gel-modified Ceramic Membranes [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34(11): 3838–3847.
[12] Fotou G P, Lin Y S, Pratsinis S E. Hydrothermal Stability of Pure and Modified Microporous Silica Membranes [J]. J. Mater. Sci., 1995, 30(11): 2803–2808.
[13] Tsuru T. Nano/Subnano-tuning of Porous Ceramic Membranes for Molecular Separation [J]. J. Sol–Gel Sci. Technol., 2008, 46(3): 349–361.
[14] Gallaher G R, Liu P K T. Characterization of Ceramic Membranes: I. Thermal and Hydrothermal Stabilities of Commercial 40 Å Membranes [J]. J. Membr. Sci., 1994, 92(1): 29–44.
[15] Imai H, Morimoto H, Tominaga A, et al. Structural Changes in

- Sol-Gel Derived SiO₂ and TiO₂ Films by Exposure to Water Vapor [J]. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1997, 10(1): 45-54.
- [16] 漆虹, 邢卫红, 范益群. γ -Al₂O₃ 中孔陶瓷膜的制备及表征 [J]. *化工学报*, 2009, 60(10): 2628-2632.
- [17] Lebeda R, Mendyk E, Gierak A, et al. Hydrothermal Modification of Silica Gels (Xerogels): 1. Effect of Treatment Temperature on Their Porous Structure [J]. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 1995, 105(2/3): 181-189.

Hydrothermal Stability of Microporous SiO₂ Membranes

QI Hong, HAN Jing, JIANG Xiao-luo, TAO Zhen, XING Wei-hong, FAN Yi-qun

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Membrane Science and Technology Research Center, Nanjing University of Technology, Nanjing, Jiangsu 210009, China)

Abstract: Preparation and hydrothermal stability of microporous silica membrane were studied. A stable SiO₂ polymeric sol was successfully synthesized with tetraethylorthosilicate as precursor through polymeric sol-gel route. α -Al₂O₃ supported defect-free mesoporous γ -Al₂O₃ disk membrane with average pore size of about 3 nm was fabricated via dip coating and subsequently calcined at 600 °C. The effect of calcination temperature on the properties of SiO₂ powder and gas permeabilities of supported SiO₂ membranes, especially with regard to the hydrothermal stability of SiO₂ microporous membranes, was studied in detail. The results show that He permeability of SiO₂ membranes calcined at 400~800 °C was $(7.29\sim 12.7)\times 10^{-8}$ mol/(m²·s·Pa) at 200 °C and 0.3 MPa. The permselectivity of He with respect to CO₂, O₂, N₂, CH₄ and SF₆ was 98, 49, 64, 79 and 91, respectively, indicating a molecular sieving effect. The calcination temperature played a key role in determination of the hydrothermal stability of microporous silica membrane, which was confirmed experimentally. The performance of SiO₂ membrane calcined at 400, 600 and 800 °C deteriorated under the H₂O pressures of 8, 200 and 200 kPa, respectively.

Key words: microporous ceramic membrane; SiO₂ membrane; hydrothermal stability; gas separation