

## 小分子无机气体在 NaA 分子筛膜上的渗透分离性能

程志林 晁自胜\* 万惠霖

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

**摘要** 采用多次合成的方法,在微波加热 15min 下合成出较为致密的 A 型分子筛膜。经过四次合成的分子筛膜上  $H_2/N_2$  和  $H_2/CO$  的理想分离系数分别为 4.33 和 4.64,高于努森扩散值(分别为 3.74 和 3.74),表明膜是连续致密的。

**关键词** 微波加热 NaA 分子筛膜 气体渗透

### Permeation and Separating Properties of Small Molecule Inorganic Gases on NaA Zeolite Membrane

Cheng Zhilin, Chao Zisheng\*, Wan Huilin

(Chemistry Department of Xiamen University, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen 361005, China)

**Abstract** The compact NaA zeolite membranes were synthesized by microwave heating for 15min while employing the multi-stage synthesis method. The  $H_2/N_2$  and  $H_2/CO$  permselectivities after four-stage synthesis were 4.33 and 4.64, respectively, which are higher than those of the corresponding Knudsen diffusion of 3.74 and 3.74, respectively. These results showed that the membrane was continuously compact.

**Key words** Microwave heating, NaA zeolite membrane, Gas separation

利用分子筛特有的孔道结构分离气体组份是一个重要的研究领域。分子筛膜作为无机膜的一个重要分支,最近几年的研究发展迅速。如今大多数研究主要集中在 MFI(如 ZSM-5 和 Silicalite-1)型分子筛膜上<sup>[1-3]</sup>,小孔 A 型分子筛膜相对研究较少<sup>[4-6]</sup>。理论上讲,对于八元环的 A 型分子筛,孔径在 0.3~0.5nm 左右,适合于无机气体及小分子烃类的分离,研究 A 型分子筛膜对于气体分离和催化等工业过程具有重要意义。

微波合成分子筛技术始于 20 世纪 90 年代,采用微波技术合成分子筛有:A 型、NaSOD、NaX、NaY 和 ZSM-5 等分子筛<sup>[7-9]</sup>,此后一系列分子筛如 MCM-41 和  $AlPO_4-5$  等相继被合成出来<sup>[10,11]</sup>。以上研究结果显示,微波合成分子筛具有快速、晶粒均匀等优点,分子筛粒径一般小于常规加热得到的分子筛。快速和均匀对于合成致密超薄分子筛膜来说至关重要,因此,近几年微波加热合成分子筛膜成为人们关注的热点。但与常规加热合成相比,研究相对较少<sup>[12-15]</sup>,如  $AlPO_4-5$ , SAPO-5, A 型及 NaX 型分子筛膜,而研究气体分离性能则更少<sup>[15]</sup>。微波合成分子筛膜具有合成时间短、晶粒组成均匀及膜厚度薄等优点,为制备致密超薄分子筛膜提供了一条新的途径。由于分子筛膜容易存

程志林 男,28 岁,博士生,现从事纳米分子筛和无机膜分离研究。 \*联系人  
国家重点研究发展规划资助(G1999022401)和国家自然科学基金资助(K16161)项目  
2002-10-11 收稿,2002-12-15 修回

在沸石孔以外的缺陷,评价膜的完整性较困难,而评价膜是否存在孔道内扩散,最好的方法是用弱吸附性气体( $H_2$ 、 $N_2$ 等)来评价<sup>[16]</sup>。本文在微波加热条件下,采用多次合成的方法合成出致密分子筛膜,并研究了小分子气体( $H_2$ 、 $N_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ )的渗透分离性能。

## 1 实验部分

### 1.1 陶瓷载体的制备

以平均粒径为 15nm 的  $\gamma$ - $Al_2O_3$  粉末压片并在 1250 °C 煅烧 3h,制成直径 24mm、厚度 1.5mm、60% 的孔隙率及孔径范围 200~400nm 的  $\gamma$ - $Al_2O_3$  载体。该陶瓷片经打磨后用 12mol/L 的 NaOH 溶液浸泡 12h 以去除表面的杂质,然后用去离子水在超声波振荡器中清洗 3 次,于 120 °C 烘干备用。

### 1.2 分子筛膜的制备

以微波合成 15min 的分子筛作为晶种,碾磨后用乙醇稀释分散成浓度为 0.5g/100mL 的溶液,在超声波振荡器振荡 20min 后得晶种溶液。将上述制备的陶瓷载体片在上面制备的晶种溶液中多次浸涂,得吸附晶种的陶瓷载体。然后,在 120 °C 烘干备用。将偏铝酸钠溶液、硅溶胶(25(wt%))、氢氧化钠及去离子水按照  $3Na_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 1Al_2O_3 \cdot 150H_2O$  的配比在室温条件下混合均匀。将上面制备的陶瓷片竖立置于盛有 40mL 反应胶的聚四氟乙烯反应釜中,在改装的家用微波炉中常压回流 100W 加热 15~35min,取出后用去离子水洗涤,于 120 °C 烘干备用。

### 1.3 渗透性能评价

渗透气体( $H_2$ 、 $N_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ )的膜前压力保持 0.1MPa,渗透出口暴露于大气。用皂沫流量计测量渗透气的流量。测定前先用要被测定的气体对渗透侧和原料侧进行吹扫 10min。

### 1.4 样品表征

XRD 在 Rigaku Rotaflex D/MAX-C 型 X-光粉末衍射仪上进行,用于样品的物相分析。使用 Cu 靶( $\lambda = 0.15406nm$ )为射线源,管电压 40kV,管电流 30mA,扫描速度 8 °/min。用日本 Hitachi S-520 型扫描电子显微镜观测样品的表面和侧面形貌,观测前样品先进行喷金制样处理。

## 2 结果与讨论

从图 1 给出的微波合成多次的 XRD 图可以看出,随着合成次数的增加,特征峰的峰位和数量没有显著的变化,表明经过多次合成的分子筛膜仍然是纯的 NaA 分子筛膜。从图 2 给出的多次合成的 SEM 照片可见,多次合成分子筛膜聚晶程度逐渐增加,合成四次的分子筛膜都是由聚晶晶体组成,厚度约在 10 $\mu m$  左右。在澄清反应体系中,微波多次合成很容易发生溶解和转晶现象<sup>[15]</sup>,而在凝胶体系中这种现象没有发生,表明凝胶体系更容易抑制转晶和溶解。

图 3 给出了不同合成次数(每次微波辐射 15min)下,于室温测定的  $H_2$ 、 $N_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  四种气体渗透率与动力学直径的关系。合成次数增加气体渗透率下降,理想选择性增加,四次合成后的  $H_2/N_2$  理想选择性为 4.33(图 4 所示),而  $H_2/CO$  和  $H_2/CO_2$  理想选择性高于  $H_2/N_2$ ,分

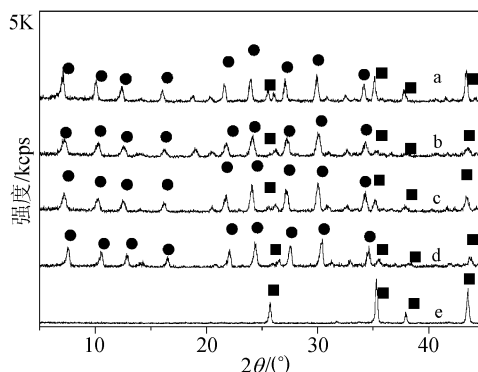


图 1 多次合成 NaA 分子筛膜的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of NaA zeolite membrane via the multi-stage synthesis

a 一次合成; b 二次合成; c 三次合成;  
d 四次合成; e  $\gamma$ - $Al_2O_3$  载体;  
载体; NaA 分子筛

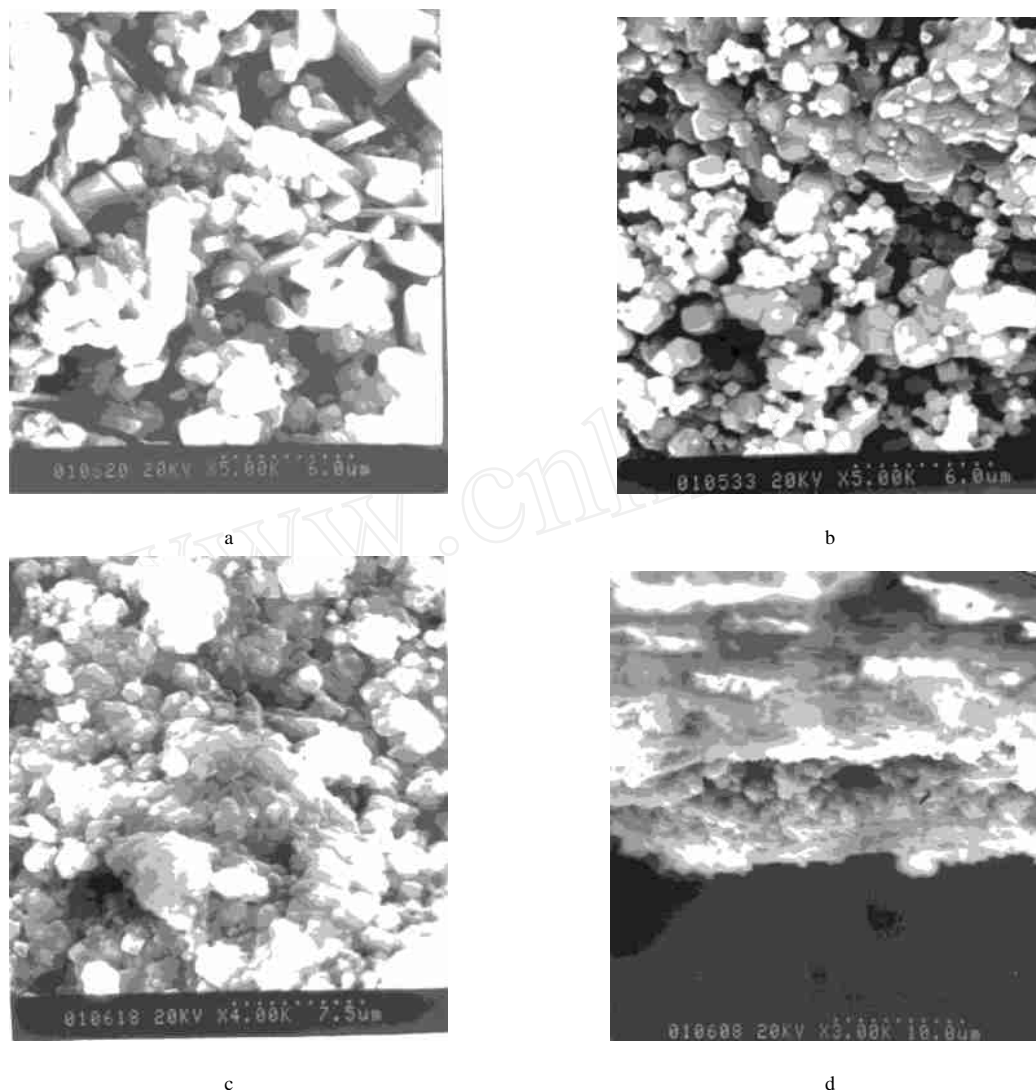


图 2 多次合成的 NaA 分子筛膜的 SEM 图

Fig.2 SEM images of NaA zeolite membrane via multi-stage synthesis

a 二次合成 ; b 三次合成 ; c 四次合成 ; d 截面(四次合成的截面)

别达到 4.64 和 4.55。 $H_2/N_2$  和  $H_2/CO$  的理想选择性都略高于努森扩散值(3.74),表明气体扩散至少部分是在分子筛孔道中进行,膜的致密程度随着合成次数增加而提高。在微孔中,气体扩散分离机理一般有五种:粘性流,努森扩散,表面扩散,多层吸附和毛细凝聚,分子筛筛分和构型扩散。对于吸附能力相对较弱的气体,努森扩散和分子筛筛分及构型扩散是主要分离机理;而对于吸附能力较强的其它分子则表面吸附和毛细凝聚可能占主导。 $H_2$ 、 $N_2$ 、 $CO$  分子属于弱吸附性气体分子,而  $CO_2$  分子则吸附能力较强。 $N_2$  和  $CO$  的分子量相同,在动力学直径上存在略微的差异(0.36nm, 0.37nm)。若是努森扩散控制, $N_2/CO$  的理想分离系数为 1.00,而四次合成分子筛膜的  $N_2/CO$  的理想分离系数为 1.13,高于  $N_2/CO$  的努森扩散值,这可能除了因为二者动力学直径的略微差异导致分离外,还与二者在分子筛孔道表面的吸附能力有关,后者常温下吸附能力强于前者。尽管  $CO_2$  (0.33nm) 的动力学直径小于  $N_2$  (0.36nm),但前者在微孔中表现出强吸附性能<sup>[14]</sup>,表面移动速率显

著低于后者,因此渗透率低于后者。 $H_2/CO_2$  的理想选择性略高于  $H_2/N_2$ ,表明气体在微孔中分离扩散,除了与分子的大小有关,与分子的吸附性能有很大关系。因此,最好的评价膜是否存在孔道扩散的方法是分离两种吸附性能接近的气体。一次合成的理想选择性小于努森扩散,表明一次合成膜仍然存在较大的缺陷,多次合成有利于增加致密程度。从图 5 给出的温度对渗透和分离性能(四次合成的分子筛膜)的影响可以看出,随着温度的提高, $H_2$  和  $N_2$  的渗透率都增加,这与活化扩散渗透率随着温度增加而增加一致,而努森扩散渗透率与温度的关系则相反<sup>[16]</sup>。从温度对  $H_2/N_2$  的理想选择性的影响来看,理想选择性随着温度的提高逐渐减小,在温度为 200 时达到最低为 3.12,这表明随着温度的增加,膜缺陷有所增大,这可能是由于膜层与载体层之间热胀不匹配产生应力导致膜层高温产生裂缺。

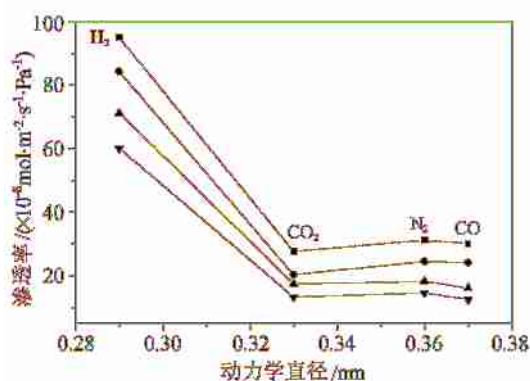


图 3 气体分子的动力学直径与渗透率的关系

Fig.3 Relationship of permeance and kinetic diameter of gas molecules

一次合成; 二次合成; 三次合成; ▽四次合成

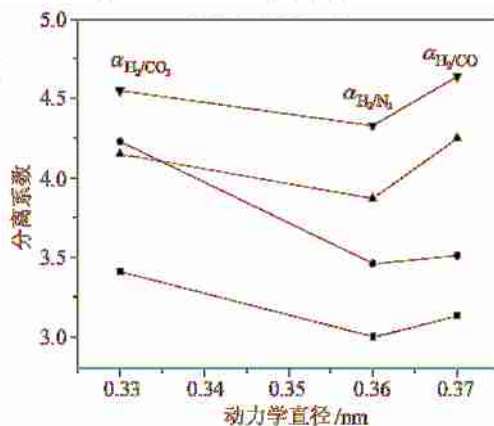


图 4 气体分子的动力学直径与选择性的关系

Fig.4 Relationship of ideal selectivity and kinetic diameter of gas molecules

一次合成; 二次合成; 三次合成; ▽四次合成

此外,选择性提高不显著的原因可能是,多次合成后的分子筛膜仍然存在缺陷或针孔。由此可见,如何消除缺陷提高选择性和解决高温稳定性成为制备膜的关键,这还有待于进一步考察研究。

### 3 结论

在微波合成条件下,一次合成膜存在较大的缺陷,增加合成次数明显改善膜的质量,膜的致密程度提高,且三次和四次合成后的膜基本没有大的缺陷。气体( $H_2$ 、 $N_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ )的渗透性能研究结果表明,随着合成次数的增加,渗透率显著减小,选择性增加,表明膜的致密程度随着合成次数增加而得到明显改善,四次合成的  $H_2$  的渗透通量仍然保持大于  $60 \times 10^{-8} (\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1})$ 。经过四次合成的分子筛膜上, $H_2/N_2$  和  $H_2/CO$  的理想分离系数高于努森扩散,表明气体扩散部分受分子筛膜孔道影响。但温度的提高却导致选择性显著下降,表明随着温度的增加,膜与载体产生的应力致使膜产生裂缺,导致选择性下降。

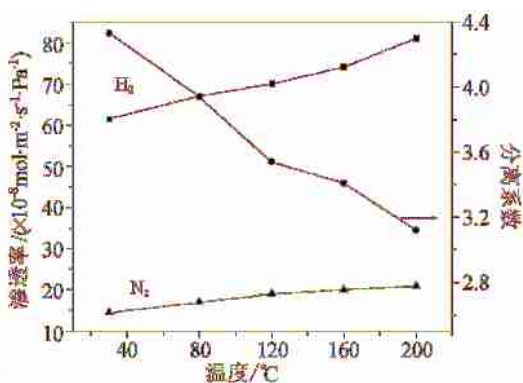
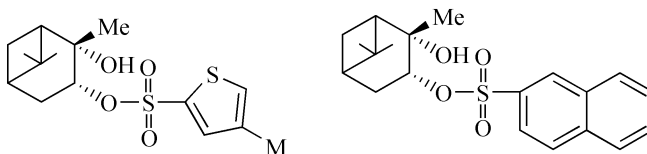


图 5 温度对渗透率和渗透选择性的影响

Fig.5 Effect of temperature on permeance and permselectivity

(下转第 478 页)



这两种酸增殖剂对 193nm 光吸收很少,它们的存在能使体系的感度提高 5 倍。Takuya 等研究了顺-3-(1-辛烷磺酰氧)-2-薄荷醇,它在不影响体系分辨率的情况下,使体系的感度由原来的  $7.4\text{mJ}/\text{cm}^2$  提高到  $4.3\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

### 3 结束语

产酸源是化学增幅抗蚀剂中必不可少的一部分,它的结构和性质对抗蚀剂体系形成的图像有很大的影响。从目前国际发展的形势来看,硫酸盐和磺酸酯类的光产酸源占据了主要地位,有机多卤化物中的三嗪化合物还有一定的应用,重氮盐类的产酸源已基本消失。今后随着光源波长的减小和抗蚀剂体系分辨率的进一步提高,必将有一些新的产酸源被不断的开发出来。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] H Ito, C G Willson. Polym. Eng. Sci., 1983, 23:1012.
- [ 2 ] S Iwasa, K Nakano, K Maeda et al. J. Photopolym. Sci. Technol., 2000, 13(2):235 ~ 236.
- [ 3 ] H Ishii, S Usui, K Douki et al. Proc. SPIE, 2000, 3999:1120 ~ 1129.
- [ 4 ] G Pawlowski, R Dammel, K J Przybilla et al. J. Photopolym. Sci. Technol., 1991, 4(3):389 ~ 402.
- [ 5 ] T Ohfujii, M Takahashi, M Sasago et al. J. Photopolym. Sci. Technol., 1997, 10(4):551 ~ 558.
- [ 6 ] T Hattori, Y Tsuchiya, Y Yokoyama et al. J. Photopolym. Sci. Technol., 1999, 12(3):537 ~ 544.
- [ 7 ] G Buhr, H Lenz and S Scheler. J. Photopolym. Sci. Technol., 1989, 2(3):417 ~ 428.
- [ 8 ] 浦野文良,中野正明等. JP: 10213899, 1991.
- [ 9 ] T Asakura, H Yamato, A Matsumoto et al. Proc. SPIE, 2001, 4345:484 ~ 493.
- [ 10 ] T Naito, T Ohfujii, M Endo et al. J. Photopolym. Sci. Technol., 1999, 12(3):509 ~ 514.
- [ 11 ] S W Park, K Arimitsu, K Ichimura et al. J. Photopolym. Sci. Technol., 1999, 12(2):293 ~ 296.

(上接第 491 页)

### 参 考 文 献

- [ 1 ] R Lai, Y S Yan, G R Gavalas. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 37:9 ~ 19.
- [ 2 ] C Algieri, G Gølemme, S Kallus et al. Microporous and Mesoporous Materials, 2001, 47:127 ~ 134.
- [ 3 ] Y G Li, Y Shen, W Z Jiang et al. Materials Letters, 1998, 37:221 ~ 226.
- [ 4 ] K Aoki, K Kusakabe, S Murooka. Journal of Membrane Science, 1998, 141:197 ~ 205.
- [ 5 ] X C Xu, W S Yang, J Liu, L W Lin. Separation and Purification Technology, 2001, 25:475 ~ 485.
- [ 6 ] Y H Ma, Y J Zhou, R Pbladi et al. Separation and Purification Technology, 2001, 25:235 ~ 240.
- [ 7 ] P Chu, F G Dwyer, V J Clarke. EP:358827, 1990.
- [ 8 ] A Arafat, J C Jansen, A R Ebaid et al. Zeolites, 1993, 13:162 ~ 165.
- [ 9 ] P M Slangen, J C Jansen, H van Bekkum. Zeolites, 1997, 18:63 ~ 66.
- [ 10 ] D S Kim, J S Chang, W Y Kim et al. Bull. Korean Chem. Soc. 1999, 20:408 ~ 410.
- [ 11 ] S Mintova, S Mb, T Bein. Chem. Mater., 1998, 10(12):1030 ~ 1036.
- [ 12 ] T G Tsai, H C Shih, S J Liao et al. Microporous and Mesoporous Materials, 1998, 22(1 ~ 3):333 ~ 341.
- [ 13 ] G T Tsai, K J Chao, X J Guo et al. Adv. Mater., 1997, 9:1154.
- [ 14 ] Y Han, H Ma, S L Qiu et al. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 30:321 ~ 326.
- [ 15 ] X C Xu, Y W S ang, J Liu et al. Separation and Purification Technology, 2001, 25:241 ~ 249.
- [ 16 ] M van de Graaf, F Kapteijn, J A Moulijn. Chem. Eng. Sci., 1999, 54:1081 ~ 1092.