

气体分离分子筛膜^{*}

程志林^{1,2,*} 晁自胜¹ 万惠霖¹

(1. 华东师范大学化学系 绿色化学与化工过程绿色化上海市重点实验室 上海 200062 ;
2. 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 本文简述了气体分离分子筛膜的研究进展,总结了气体分离分子筛膜的制备方法、分子筛膜类型、气体分离性能及催化应用,分析了气体渗透测定方法和分离机理,对分子筛膜的发展提出一些建议。

关键词 综述 分子筛膜 气体分离 应用

中图分类号: TQ028.8; O643.3 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2004)01-0061-07

Progress in the Research of Zeolite Membrane on Gas Separation^{*}

Cheng Zhilin^{1,2,*} Chao Zisheng¹ Wan Huilin¹

(1. Department of Chemistry of East China Normal University, Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Process Greening, Shanghai 200062, China; 2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Progress of the research of zeolite membrane on gas separation is reviewed. The synthetic methods, the types of zeolite membrane, the separating performance of gases as well as its catalytic applications are summarized. The permeation measurement and gas separation mechanism are discussed. The further study on zeolite membrane is also proposed.

Key words review; gas separation; zeolite membrane; applications

一、引 言

由于分子筛的孔径一般在 1 nm 以下,使得分子筛膜在气体分离选择性上可达相当高的水平。若再将催化活性组分引入,便可使之分子水平上同时具有分离和催化的双重功能(即催化-分离一体化),这种双功能型的分子筛膜将对现有的许多重要催化反应带来巨大的改变,产生非常可观的经济效益。理想的分子筛膜是单晶或聚晶膜,仅仅含有分子筛的孔道,没有晶粒间隙或针孔,气体分子完全在分子筛孔道中扩散分离,构型扩散和分子筛筛分分离机理是气体分离的基础,这也是分子筛膜发展的目标。然而迄今为止报道的分子筛膜的分离性能都不十分理想,合成的分子筛膜往往存在缺陷。如何消除分

子筛膜的非沸石孔(晶粒间隙),提高选择性,制备高通量超薄无缺陷膜是目前研究的重点。

分子筛膜在液相组分的分离上已经取得了很好的效果^[1,2],用于液相中水/醇分离的 A 型分子筛膜显示出很强的水分离处理能力,在低浓度的水/醇混合液中,水/醇分离选择性超过 1000^[3]。用于醇水分离的商品化的 A 型分子筛膜已经有售(Mitsui Engng & Shipbuilding Corp.)。对于催化-分离一体化来说,小分子气体分离(H₂、CO₂、CO、N₂、O₂、C₁—C₄ 烃等),尤其是 H₂ 与其它气体的分离更具有潜在的应用价值。

二、气体渗透测定方法的研究

气体在分子筛膜上渗透行为规律的研究是十分

收稿: 2002 年 9 月,收修改稿: 2003 年 2 月

* 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999022401)和国家自然科学基金资助项目(K16161)

** 通讯联系人 e-mail: zcheng @chem. ecnu. edu. cn

必要的,这不仅有助于我们认识气体在分子筛膜的渗透扩散机理,更重要的是为今后的应用提供指导。而正确地认识传质和分离机理依赖于精确的渗透测定方法。目前的研究报道显示,相同类型膜上具有截然不同的分离现象普遍存在,除了可能与各自合成膜的构造不同有关外,另外一个重要原因可以归结为测定方法的不同。常用的渗透测定方法有两种,一种是绝对压力降(Batch method)方法,又分为连续和不连续两种。在不连续测定方法中,膜的一侧或两侧密闭,渗透率通过渗透侧压力增加或原料侧压力减少计算得到(如图 1-(b)和 1-(c)所示)。连续测定方法是始终保持膜两侧压力差不变,用皂沫测定渗透侧的流速,在这种测定方法中,气体达到稳态是精确测定渗透性能的关键。绝对压力降方法的优点是测定单组分气体简便快捷,但缺点是在膜存在缺陷的情况下,粘性流扩散和毛细凝聚对整个渗透的贡献比较明显。因此对于粘度高/易凝聚的组分来说,高的分离选择性不一定真实反映膜的完整性。另外一种就是常用的 Wicke-Kallenbach (W-K)方法(如图 1-(a)所示),该方法最大的特点在

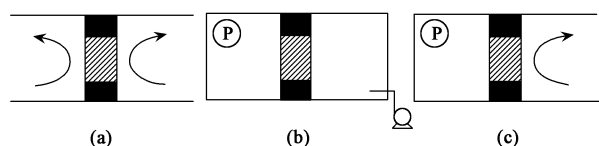


图 1 渗透测定方法示意图

Fig. 1 Schematic representation of the different operating modes of the permeation experiments

(a) Wicke-Kallenbach setup; (b) batch setup up with vacuum at the permeate side; (c) batch method with atmosphere pressure of the feed component on the permeate side

于渗透侧用吹扫气连续吹扫且在线分析。常用的吹扫气是氦气、氮气和氩气,优点是适合测定多组分混合气体,比较容易达到稳态,精确度依赖于分析仪器的性能,缺点是存在不能忽视的吹扫气反渗透影响^[4]。研究报道对上述方法进行了详细比较^[4,5],结果显示压力降法得到气体渗透率一般高于 W-K 法得到的结果,对于不同的气体其结果差异明显;渗透侧的吹扫气显著影响原料侧气体的渗透率,影响大小依赖于吹扫气的性质和流量及方式;分子筛膜层朝渗透侧放置得到渗透率高于朝原料侧放置,主要是由于两种方式存在不同的浓度梯度。温度和压力的变化对两种测定方法得到渗透率影响的规律性差异显著。这些差异无疑增加了对气体渗透扩散机理理解的难度。可见,确立精确的测定渗透性能的方法

法还需要进一步完善。

三、气体分离分子筛膜的研究

最近 10 年,分子筛膜的合成已经取得了长足的进步,不仅在合成方法上出现多样化,而且气体分离效果有了明显的提高。许多膜从选择性上已经能够满足实际工业的需要,但膜渗透评价仅仅停留在单组分气体上,混合气体选择性研究较少或选择性较低,这无疑制约了分子筛膜的实际工业应用。混合气体选择性低的一个重要原因是气体组分竞争吸附的结果,此外与混合气测定方法的准确性也有一定的关系。气体分离分子筛膜的研究呈现以下几个特点:(1)合成从单纯追求致密膜转向超薄致密膜。涌现出一些新的合成方法,如气相法,电荷改性法,微波法,预吸附纳米晶种法,电化学法,无模板剂法,硅烷催化裂解(CCS)修饰法等;(2)拓宽分子筛膜研究的种类。以往研究的重点多为中孔 MFI 型(包括 ZSM-5 和 Silicalite-1)分子筛膜,研究相对较少的小孔分子筛膜如 LTA 型,SAPO-34 及 SAPO-44 型分子筛膜因其在分离小分子气体方面具有潜在的价值,成为关注的热点;(3)对于实际的工业应用,单组分气体的分离选择性已经没有太大的参考价值,需要研究混合气体分离选择性。

1. MFI 型分子筛膜

常用合成 MFI 分子筛膜的方法是直接原位水热合成,一般需要多次合成才能消除较大缺陷,使膜的厚度较厚,导致一方面渗透率显著下降;另一方面受热易产生裂缝,从而显著降低渗透选择性。自 Xu 等^[6]首次采用气相法合成出 ZSM-5 分子筛后, Matsukata 等^[7]采用该方法在 γ - Al_2O_3 陶瓷片上成功地制备出致密较薄的 ZSM-5 分子筛膜,膜的厚度 20 μm ,混合气体 N_2 和 O_2 的选择性为 0.69,偏离努森扩散值 0.93。Hedlund 等^[8]在预吸附纳米晶种(~ 60 nm)的 γ - Al_2O_3 陶瓷管上,无模板剂法制备出厚度仅为 1.5 μm 致密超薄 ZSM-5 分子筛膜,气体渗透能力(H_2O 、 H_2 、 CO_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4)按照分子尺寸由小到大依次是: $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2 > \text{CO}_2 > \text{O}_2 > \text{N}_2 > \text{CH}_4$, H_2/O_2 和 $\text{H}_2/n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 的理想选择性分别为 15 和 214,显示出很强的分子筛分能力,但 H_2 渗透率较低。Lai 等^[9]采用相同方法在 γ - Al_2O_3 陶瓷管上制备的 ZSM-5 分子筛膜, $\text{H}_2/n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 理想选择性超过 1000, O_2/N_2 选择性在 9—10 左右;在温度 423 K 时,混合气体 H_2/N_2 和 H_2/CH_4 的选择性分别为 38 和 61,同样表现出

较低的 H_2 渗透率。尽管无模板剂法制备分子筛膜具有超薄致密和选择性高等优点,但气体(H_2)渗透率较低($\sim 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)。费解的是,该膜的 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 理想选择性接近努森扩散(1.0),并没有显示出对异构烃的分离。与采用模板剂法制备的相同类型膜相比^[10,11],无模板剂法制备的膜具有高的分子筛筛分性能,但没有构型分离能力,研究认为可能是合成中无定型物种被包裹在孔道中所致。然而,Lassinantti 等^[12]采用相同方法制备出厚度为 $2 \mu\text{m}$ 的 ZSM-5 分子筛膜,混合 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 的选择性却高达 17.8。Oonkhanond 等^[13]采用电泳技术,在阳极氧化铝上原位合成厚度范围 $7\text{—}30 \mu\text{m}$,致密 ZSM-5 分子筛膜,膜的厚度可以通过改变反应胶的浓度、电位和合成时间来控制, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 的理想选择性接近努森扩散。Zhang 等^[14]采用气相法在 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管上制备出无缺陷致密 Silicalite-1 膜,气体 N_2 渗透率随温度的提高而增加,这是气体活化扩散的表现,没有报道气体分离结果。Pan 等^[15]采用无模板剂法,在 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷片上制备出厚度为 $5 \mu\text{m}$ 的 Silicalite-1 膜,混合气体(H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_3H_6 、 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 、 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) 渗透分离实验显示,在温度范围 $25\text{—}200$ 时, $\text{C}_3\text{—C}_4$ 烃不能透过。Masuda 等^[16]采用硅烷催化裂解(CCS)修饰 MFI 分子筛膜孔道的方法,能使混合气 H_2/N_2 的选择性从 1.4—4.5 提高到 90—140,显示出明显修饰效果,但气体的渗透通量却显著降低。Yan 等^[17]通过有机物高温焦化后修饰的方法来消除缺陷, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 的理想选择性显著提高,达到 322—325,同样表现为低的渗透通量。Guan 等^[18]研究了制备的钛硅分子筛膜上 N_2 从 O_2 中分离,理想分离系数 2.8,混合分离系数为 2.3—3.2,与以往其它膜不同的是该膜显示出选择分离 N_2 的能力。

2. A 型分子筛膜

A 型分子筛由于具有 $0.3\text{—}0.5 \text{ nm}$ 的分子筛孔道,是理想分离小分子气体的首选分子筛膜。Hedlund 等^[19]用阳离子高聚物改性多孔氧化铝陶瓷载体表面电荷,然后预吸附 $\sim 120 \text{ nm}$ 的 LTA 晶种二次合成出超薄定向生长的 NaA 分子筛膜,未报道渗透结果。Boudreau 等^[20]采用相同的方法,详细考察了合成条件,在硅片上制备出超薄定向生长 A 型分子筛膜。Ma 等^[21]在 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷片上干凝胶气相转化法制备出 A 型分子筛膜, H_2/N_2 的理想选择性低

于努森扩散(3.74), $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 的理想分离因子为 2.3,渗透数据表明存在晶粒间隙。Kita^[22]等人在多孔氧化铝陶瓷管上合成出 A 型分子筛膜,研究了 H_2 与 N_2 、 CH_4 、 O_2 、 CO_2 、 SF_6 等气体的分离性能,分离系数接近努森扩散选择性。Aoki 等^[23]报道了在 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管上制备出厚度范围 $0.4\text{—}3.8 \mu\text{m}$ 的致密 A 型分子筛膜, He 、 H_2O 、 H_2 、 CO_2 、 O_2 、 N_2 、 C_3H_8 等气体渗透结果显示,室温下 H_2 的渗透率为 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, H_2/N_2 理想选择性最高为 10,混合气体选择性最大为 4.8。Xu 等^[24]在多孔 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷片载体上,预吸附 $\sim 0.5 \mu\text{m}$ 的 NaA 晶种,在澄清反应胶溶液中经过多次合成制备出致密 A 型分子筛膜,室温下 $H_2/n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 、 O_2/N_2 的理想分离系数分别为:19.1 和 1.8,高于努森扩散选择性。与 Aoki 等^[23]报道的结果相比, H_2/N_2 的理想选择性接近,但有较高的 H_2 渗透率。该课题组又采用相同方法在凝胶反应体系中通过多次合成制备出室温下 $H_2/n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 理想选择性为 106 的 NaA 分子筛膜^[25],渗透率低于在澄清体系合成的 NaA 分子筛膜,但这是迄今为止选择性最高的 NaA 分子筛膜。Han 等^[26]报道了多孔 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷片上,微波法快速合成 A 型分子筛膜,只需要 $15\text{—}20 \text{ min}$ 就可以合成厚度较薄且稳定性好的 A 型分子筛膜,但没有研究其渗透性能。Xu 等^[27,28]采用澄清的 A 型分子筛反应胶在多孔 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷片上,微波法合成较为致密的分子筛膜,并研究了渗透性能, O_2/N_2 和 $H_2/n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 的分离系数分别为 1.02 和 11.8,高于努森扩散,且渗透量是常规合成的 4 倍,显示出很高的渗透能力。该方法为制备高渗透率分子筛膜提供一条新的途径。我们采用常压回流微波加热体系,研究了微波场中分子筛膜在凝胶反应体系的合成规律^[29]。

3. NaY 型分子筛膜

NaY 型分子筛膜在分离 CO_2/N_2 上表现出很高选择性。Kusakabe 等^[30,31]研究了在 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管上合成出 NaY 分子筛膜的 CO_2/N_2 分离选择性能。在温度 30 时,混合组分选择性为 $20\text{—}100$ 。在经过 LiCl 、 KCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 和 BaCl_2 等碱性和碱土阳离子交换膜中,LiY 膜显示最高的 CO_2 渗透率和最低的 CO_2/N_2 选择性;KY 膜则显示出最高的选择性,而 NaX 膜比 NaY 膜显示出低的 CO_2 渗透率和较高的 CO_2/N_2 选择性。Lassinantti 等^[32]采用阳离子聚合物改性 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管载体表面电荷,然后预吸附

带相反电荷的纳米 NaY 晶种 (~ 70 nm) 方法, 制备出定向生长厚度为 $0.15 \sim 2.7 \mu\text{m}$ 的 NaY 分子筛膜, 但没有报道气体渗透结果。Web 等^[33] 采用上面方法研究了常规加热和微波加热两种体系合成 NaX 分子筛膜的气体分离, 常规合成混合气 N_2/CO_2 最大分离为 8.4, 微波合成仅为 5.5, 而 CH_4/CO_2 分离基本接近, 分别为 3.3 和 3.5, 理想分离系数基本接近努森扩散值。像 H_2 、 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 CH_4 等小分子气体在 FAU 型 (孔径 0.74 nm) 分子筛膜上分离遵循的是吸附扩散分离机理, 表面吸附是扩散的决定步骤^[32]。

4. SAPO 型分子筛膜

与 A 型分子筛孔径大小相似, SAPO-34 和 SAPO-44 同样具有 ~ 0.40 nm 的孔径, 也是理想分离小分子气体的首选分子筛膜。Zhang 等^[34] 在多孔陶瓷管上制备出的 SAPO-34 膜上 H_2/N_2 的理想分离系数为 10 左右, 该膜不透过 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 和 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, 显示很强的分子筛筛分作用, 表明该膜无缺陷, 但渗透率较低, 不适合实际工业化应用。Pobshusta 等^[35, 36] 相继报道了多孔陶瓷管上制备的 SAPO-34 膜上 H_2/N_2 、 CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 、 N_2/CH_4 、 H_2/CH_4 、 H_2/CO_2 等混合气体组分的分离性能。在室温和压力降 138 kPa 条件下, CO_2/CH_4 混合分离最高达 36, 而 H_2/CH_4 的混合分离系数最高达 8, 同样具有较低的渗透通量。刘云凌等人^[37] 首次报道了 SAPO-44 分子筛膜的制备与表征, 致密膜的厚度在 $50 \sim 60 \mu\text{m}$ 左右, 该类型的膜值得进一步研究。

四、气体分离过程的研究

气体分离服从于努森扩散, 而醇水液体分离的选择性却很高, 说明液体分离往往是依据组分吸附能力大小进行分离, 而非分子筛筛分和构型扩散机理^[38]。因此, 即使膜存在一些缺陷或针孔, 膜仍然具有高的液体分离性能。因此气体分离最能反映膜的完整性。在多孔无机膜上气体分离有以下几种类型: 粘性流扩散, 努森扩散, 表面扩散, 多层扩散和毛细凝聚以及构型扩散或分子筛筛分^[39]。由于气体除了尺寸上存在差异外, 气体的形状、粘度和吸附以及凝聚性能都将影响气体的分离。由于存在沸石孔以外的孔, 比较难确定气体的传质控制步骤。粘性流一般多发生在低温段, 与气体的压力、温度和气体的粘度有关, 气体的渗透率随温度的升高而降低, 气体的分离往往依赖于气体粘度大小。努森扩散和粘性流一般多发生在中孔 ($2 \text{ nm} < d_{\text{直径}} < 50 \text{ nm}$), 努森

扩散的渗透率与气体的压力无关, 而与温度和气体的分子量的平方根成反比。因此, 气体的渗透率随着温度的升高而降低。表面扩散与气体的吸附能力、扩散能力和膜的孔径有关, 表面扩散的渗透率与温度有关, 温度增加, 气体分子的扩散能力提高, 但表面吸附的浓度梯度降低, 因此表面扩散的渗透率随温度变化有一最大值; 随着温度进一步提高, 表面扩散控制变为活化扩散控制, 渗透率有一个最小值^[40]。多层扩散和毛细凝聚多发生在气体组分具有可凝聚性及孔表面对可凝聚性组分的可湿润性的情况, 渗透率在毛细凝聚开始比单纯气体渗透率大, 随后因为孔被凝聚液占据而减小, 因为液体的渗透率远远小于气体的渗透率, 这时测定的膜一般具有高的选择性 (如 H_2 和 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 的单组分分离), 渗透率与温度和压力有关。分子筛筛分和构型扩散机理 (又称活化扩散) 是气体分离膜发展的目的, 是完全利用分子筛孔道效应进行气体组分分离, 阻止大于孔道分子通过, 或动力学直径微小的差异的分子在孔道内表现出扩散系数显著不同而导致较高的分离选择性, 渗透率随温度提高而增加。van de Graaf 等^[41] 研究认为, 对于弱吸附性气体, 整个渗透由三部分组成: 非沸石孔扩散 (努森扩散和粘性流), 表面扩散 ($E_a^s = 4 \sim 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表面活化能) 和活化扩散 ($E_a^s = 17 \sim 18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 活化活化能)。活化扩散发生在分子筛的孔道中, 活性扩散所需活化能较高。弱吸附性气体表面扩散较小, 温度提高可以完全由活化扩散控制, 因此常用来研究活化扩散。由于混合气体的分离性能情况比较复杂, 从单组分的渗透选择性较难推断混合气体的分离选择性。混合气体的分离一般分为以下两种情况:

(1) 一种分子尺寸小于孔道尺寸, 另一种气体分子尺寸大于孔道, 分离完全依据分子筛筛分作用。
(2) 两种气体尺寸都小于孔道尺寸, 分离除了与分子尺寸大小有关外, 与分子吸附性能和形状大小也有很大关系。大分子优先占据孔道阻碍小分子通过, 真实分离系数远远低于理想分离系数, 如 H_2/N_2 分离^[23], 理想分离系数在 10 左右, 真实分离系数最大为 4.8; 吸附性强的分子优先吸附阻碍弱吸附分子通过, 吸附性强分子优先通过, 真实分离系数高于理想分离系数, 如 CO_2/N_2 分离^[30, 31], 理想分离系数在 5—10, 而真实分离系数在 20—50。分离是 CO_2 气体分子小的动力学尺寸和较强的吸附能力两者共同作用的结果, 因此, 气体组分在扩散能力, 竞争吸附能力或二者协同的作用是混合组分 (CO_2/N_2 、 CO_2/CH_4

等)分离的重要原因^[35,36]。两种气体分子的分子动力学尺寸接近,但这种微小的差异引起的在孔道内扩散系数显著变化实现分离,即为构型扩散分离。如 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/i\text{-C}_4\text{H}_{10}$,二者动力学尺寸接近,分离选择性却很高^[12]。因此,仅仅依赖于单组分气体的分离选择性来判断混合气体的选择性是不准确的。单组分气体渗透方法是评价膜完整性最简单且最快捷的方法,而混合气体组分的分离则与气体本身的性质有密切的关系。因此,渗透理论的计算研究尚需要进一步完善,其研究发展有利于为气体分离提供理论依据。

五、气体分离分子筛膜的催化应用

目前,分子筛膜在气体分离中的商业化应用还未见报道。将气体分离分子筛膜应用于气体催化反应的研究成为分子筛膜发展中新的研究热点。利用高选择性的或具有催化功能的分离膜,把催化反应与后续的化工分离过程有机地结合起来,在反应的同时,通过膜连续不断地把反应产物分离出去。这不仅可以克服热力学平衡限制,从而大幅度提高化学反应速度、平衡转化率及反应选择性,而且可以使某些苛刻的反应条件(如高温、高压)变得较为温和,提高催化剂的稳定性及延长催化剂的使用寿命。另外,也能省去全部或部分产物分离和未反应产物循环的工艺,从而达到高效节能的目的。在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管上制备的 Fe-MFI 分子筛膜反应器上乙苯脱氢制备苯乙烯的研究结果显示,相对于 Al-MFI 膜,转化率提高约 15%,但这可能归结于在 Fe-MFI 分子筛膜上优先吸附乙苯,且吸附量少于 Al-MFI 膜,因此能够抑制碳沉积在 Fe-MFI 膜上,从而提高了转化率^[42]。在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管上制备的 Al-MFI 和 V-MFI 分子筛膜反应器上丙烷氧化脱氢反应中,在两种膜上都有选择性为 40% 的 C_3H_6 选择性,但在 V-MFI 分子筛膜反应器上, O_2 和 C_3H_8 的转化率较高于 Al-MFI 分子筛膜反应器。在反应温度为 550 时,丙烷氧化脱氢的产率最高为 7.9%,与沸石粉末相比,选择性和产率没有显著提高^[43]。 $\text{La}_2\text{NiO}_4\text{-NaY}$ 分子筛膜上 CH_4/CO_2 重整合成气反应中,反应温度为 700 时, CH_4 的转化率(70%)比传统固定床(49%)提高了 21% 左右^[44]。在 MFI 型分子筛膜反应器上二氧化碳加氢制甲醇反应的研究结果显示,在反应温度为 210 时,二氧化碳的转化率和甲醇的产率分别为: ~23% 和 ~13%,高于传统固定床(14% 和

5.8%)的结果^[45]。MFI 型分子筛膜上异丁烷脱氢反应中,反应温度为 457 时,膜反应器的转化率(~75%)是传统固定床(~18%)的 4 倍^[46]。Hasegawa 等报道了离子交换(Pt、Ru、Rh、Co、Ni、Cu、Ag)NaY 分子筛膜反应器上一氧化碳氧化的反应结果。PtY 分子筛膜显示出最高的一氧化碳氧化速率,在反应温度为 200 时的氧化速率和 CO/H_2 的选择性分别为: 20—60 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ 和 80%;在低的氧含量的情况下,氧化速率显著高于传统固定床结果(8 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$)^[47]。而 Ilgen 等研究的在 MFI 型分子筛膜上异丁烷脱氢反应中,异丁烷的转化率较固定床提高了一倍。但实验证实,其中 2/3 是由于吹扫气稀释的结果,1/3 是由于氢气的快速移除的结果^[48]。

以上结果表明,气体分离分子筛膜在催化反应中显示出提高反应性能的潜在价值,必将成为今后催化研究的新热点。

六、展 望

气体分离分子筛膜过去的研究取得了较大的进展,尤其是在催化反应领域中显示出诱人的应用前景。但膜的完整性不够高仍然是限制其发挥潜力的最大难题,这也是其应用在催化领域中活性提高不显著的一个重要原因。因此致力于合成无缺陷膜仍然是当前分子筛膜研究的重要工作。实现分子筛膜上气体分离是一个极具挑战性的工作,克服低的真实分离选择性和渗透通量,尤其是膜在高温下完整性难以维持和选择性显著下降等都将是今后研究的重点。可见,气体分离分子筛膜离实际应用还有很长的路要走,需要做的工作还很多,如:

(1) 载体表面化学的研究。载体的性质直接决定着合成膜的质量。载体表面的化学改性、电荷改性、载体孔径与分子筛晶粒大小匹配及减小热力学不匹配问题的研究对制备超薄、无缺陷、高温稳定膜来说至关重要。因此,成膜前载体表面修饰的研究显得非常重要。

(2) 新型分子筛膜的研究。过去人们的研究多集中在中孔 MFI 型分子筛膜,对于具有特定孔形状和孔径的分子筛类型研究较少。因此,拓宽分子筛膜的研究领域是分子筛膜发展的一个重要方向。

(3) 高通量高选择性分子筛膜的研究。高通量和高选择性是评价膜质量的两大指标。对于实际工业应用,二者都不能忽视。然而实际合成中发现,二者又是相互矛盾,很难做到高通量高选择性。实际工业应用对前者的要求更高,因此牺牲一些选择性

来提高渗透通量可能更有利于工业应用。

(4) 气体渗透分离规律及机理的研究。气体渗透分离规律的研究有助于实际应用中工艺条件的确定,而机理的研究有助于解释分子筛膜上不同气体分离产生的差异,从而有选择性地选择分离对象和分子筛膜种类。

(5) 气体分离分子筛膜在催化反应中应用的研究。分子筛膜在催化中的应用才刚刚开始,许多有广阔应用价值但转化率和产率较低的催化反应可能可以通过膜反应器来提高,从而为这些有价值的反应找到可以实现工业化的新途径。因此,探索分子筛膜在催化反应领域中的应用意义深远。

参 考 文 献

- [1] Kita H, Fuchida K, Hrita T, et al. *Sep. Purif. Tech.*, 2001, 25: 261—268
- [2] Kita H, Hori i K, Tanaka K, et al. in *Proceedings of 7th International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry* (ed. Bakish R), Bakish Materials, Englewood, USA, 1995, p. 364
- [3] Jafar J J, Budd P M. *Micro. Mater.*, 1997, 12: 305—311
- [4] van de Graaf J M, Kapteijn F, Mouljin J A. *J. Membr. Sci.*, 1998, 144: 87—104
- [5] Burggraaf A J, Vroon Z A E P, Keizer K, et al. *J. Membr. Sci.*, 1998: 77—86
- [6] Xu W Y, Dong J X, Li J P, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1999: 775—776
- [7] Matsujkata M, Nishiyama N, Uayama K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990: 339—340
- [8] Hedlund J, Noack M, Kölsch P, et al. *J. Membr. Sci.*, 1999, 159: 263—273
- [9] Lai R, George R, Cavalas R. *Micro. Meso. Mater.*, 2000, 38: 239—245
- [10] Yan Y, Tsapatsis M, Cavalas G R, Davis M E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995: 227
- [11] Yan Y, Mark E, George R. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34: 152—161
- [12] Lassinanti M, Jareman F, Hedlund J, et al. *Catal. Today*, 2001, 67: 109—119
- [13] Oonkhanond B, Mullins E M. *J. Membr. Sci.*, 2001, 194: 3—13
- [14] Zhang C S, Yin J L, Xiang S H, Li H X. *Chem. Commun.*, 1996: 1285
- [15] Pan M, Lin Y S. *Micro. Meso. Mater.*, 2001, 43: 319—327
- [16] Masuda T, Fukumoto N, Kitamura M, et al. *Micro. Meso. Mater.*, 2001, 48: 239—245
- [17] Yan Y S, Davis M E, Cavalas G R. *J. Membr. Sci.*, 1997, 126: 53—65
- [18] Guan G Q, Kusakabe K, Mbrooka S. *Sep. Sci. Tech.*, 2002, 37: 1031—1039
- [19] Hedlund J, Schoeman B, Sterte J. *Chem. Commun.*, 1997: 1193—1194
- [20] Boudreau C, Kuck J A, Tsapatsis M. *J. Membr. Sci.*, 1999, 152: 41—59
- [21] Ma Y, Zhou Y J, Poladi R, Engwall E. *Sep. Purif. Tech.*, 2001, 25: 235—240
- [22] Kita H. *Membrane* (in Japanese), 1995, 20: 169—174
- [23] Aoki K, Kusakabe K, Mbrooka S. *J. Membr. Science*, 1998, 141: 197—205
- [24] Xu X C, Yang W S, Liu J, et al. *Sep. Purif. Tech.*, 2001, 25: 475—485
- [25] Xu X C, Yang W S, Liu J, et al. *Chem. Commun.*, 2000: 603—604
- [26] Han Y, Ma H, Qiu S L, et al. *Micro. Meso. Mater.*, 1999, 30: 321—326
- [27] Xu X C, Yang W S, Liu J, et al. *Sep. Purif. Tech.*, 2001, 25: 241—249
- [28] Xu X C, Yang W S, Liu J, Lin L W. *Adv. Mater.*, 2000, 12: 195
- [29] 程志林 (Cheng Z L), 晁自胜 (Chao Z S), 万惠霖 (Wan H L). *无机化学学报* (*Chin. J. Inorg. Chem.*), 2002, 18(5): 528—532
- [30] Kusakabe K, Kuroda T, Mbrooka S. *J. Membr. Sci.*, 1998, 148: 13—23
- [31] Kusakabe K, Kuroda T, Mbrooka S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36: 649—655
- [32] Lassinanti M, Hedlund J, Sterte J. *Micro. Meso. Mater.*, 2000, 38: 25—34
- [33] Weh K, Noack M, Sieber I, et al. *Micro. Meso. Mater.*, 2002, 54: 27—36
- [34] Zhang L X, Jia M D, Min E Z. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, 105: 2211—2216
- [35] Poshusta J C, Tuan V A, Falconer J L, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, 37: 3924—3929
- [36] Poshusta J C, Tuan V A, Pape E A, et al. *AICHE J.*, 2000, 46: 779—789
- [37] 刘云凌 (Liu Y L), 王兴东 (Wang X D), 庞文琴 (Pang W Q). *高等学校化学学报* (*Chem. J. Chinese Universities*), 2000, 21(10): 1451—1454
- [38] Kondo M, Komori M, Kita H, Okamoto K. *J. Membr. Sci.*, 1997, 133: 133—141
- [39] 黄仲涛 (Huang Z T), 曾昭愧 (Zeng S K), 钟邦克 (Zhong KB) 等. *无机膜技术及其应用*. 北京: 中国石化出版社, 1999. 187—188
- [40] Bernal M P, Coronas J, Menéndez M, et al. *J. Membr. Sci.*, 2002, 195: 125—138
- [41] van de Graaf J M, Kapteijn F, Mouljin J A. *Chem. Eng. Sci.*, 1999, 54: 1081—1092
- [42] Zhang X F, Li Y S, Wang J Q, et al. *Sep. Purif. Tech.*, 2001, 25: 269—274
- [43] Julbe A, Farrusseng D, Jalibert J C, et al. *Catal. Today*, 2000, 56: 199—209

- [44] Liu B S, Au C T. Catal. Lett., 2001, 77: 67—74
- [45] Barbieri G, Marigliano G, Glemme G, et al. Chem. Eng. J., 2002, 85: 53—59
- [46] Ciavarella P, Casanave D, Mbuedeb H, et al. Catal. Today, 2001, 67: 177—184
- [47] Hasegawa Y, Sotawa K I, Kusakabe K, et al. Micro. Meso. Mater., 2002, 53: 37—43
- [48] Illgen U, Schäfer R, Noack M, et al. Catal. Commun., 2001, 2: 339—345

《化学进展》下期目次预告

- 基于分子动力学模拟和连续介质模型的自由能计算方法(侯廷军 徐筱杰)
- 凝聚相中振动能量弛豫的理论研究(田国才 邵久书)
- 来自化学前沿的挑战:动态自组装(柴立和 彭晓峰)
- 荧光传感器研究中的光化学与光物理问题(吴世康)
- 光合放氧复合物结构及其放氧机理的研究(韩广业 李淑芹 唐崇钦 李良壁 匡廷云)
- 电化学技术制备纳米材料的新进展(尹秉胜 马厚义 陈慎豪)
- 电化学 STM 技术在金属腐蚀科学中的应用及研究进展(孔德生 万立骏 陈慎豪)
- 双子表面活性剂研究进展和应用(张青山 郭炳南 张辉森)
- 电化学氟化最新进展(陶海升 李茂国 吴丽芳 方宾)
- 非对称氮杂环丙烷的亲核开环反应及其区域选择性(马琳鸽 许家喜)
- 固相有机合成中的连接基团(黄强 隆泉 郑保忠)
- 用于光致抗蚀剂的聚对羟基苯乙烯的合成及其进展(孟诗云 李光宪 杨其 黄亚江)
- 化学模拟唯铁氢化酶研究进展(何成江 王梅 李敏娜 孙立成)
- 沉淀铁催化剂在 F-T 合成中的研究与应用进展(吴宝山 田磊 白亮 张志新 相宏伟 李永旺)
- 不对称催化氢四酰化中高效手性配体的进展(任运来 赵文成 吕士杰)
- 有机硅连接体在固相有机合成中的应用(韩永滨 李 杨国强)
- 分子模拟技术在石油相关领域的应用(曹斌 高金森 徐春明)
- 骨组织工程支架材料研究进展(崔俊锋 尹玉姬 何淑兰 姚康德)
- 无机小分子与细胞中生物大分子的相互作用(黄开勋 刘琼 杨祥良 徐辉碧)
- 从生物有机化学到化学生物学(张礼和)