

NaA 型分子筛膜的合成及分离性能的研究

林海强, 晁自胜, 陈国周, 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: 在自制的片状多孔陶瓷载体上, 通过多次原位水热晶化合成出 NaA 型分子筛膜. 通过扫描电子显微镜观测, 发现在某些区域, 小颗粒的 NaA 型分子筛以非常紧密的形式畸晶孪生在一起, 其致密度远好于由分子筛晶粒松散无规律堆积而形成的膜排列方式. 此类膜生长形式可能是获取致密无缺陷型分子筛膜的一种途径. 单组分及双组分气体渗透测试结果表明, 在所合成的分子筛膜上, 晶粒间隙孔可能是主要的膜扩散通道, 可凝聚气体异丁烷因发生毛细管凝聚现象而具有高于氢及甲烷的真实选择透过性.

关键词: A 型分子筛, 分子筛膜, 复合膜, 膜分离, 水热合成

中图分类号: O611/O74 **文献标识码:** A

膜分离技术已成为备受关注的节能、高效及环境友好的高新技术. 如何制备具有分子水平孔径的并可用于气体选择分离的无机膜材料是当前膜分离技术所面临的巨大挑战. 沸石分子筛是具有规整的孔道结构的无机多孔性材料, 其有效孔径为 0.3 ~ 1.2 nm, 与常规气体和烃类分子的大小相当, 且其孔径可通过离子交换及一些孔口改性修饰的途径而进行微调. 另外, 分子筛由于其吸附性能、酸碱性能及催化性能非常突出, 已广泛被应用于催化、气体分离及净化等领域. 如能制备出以分子筛晶体内孔穴为主要孔道的分子筛膜, 则有望实现依据分子的大小、构型及极性等不同而对体系中各组分进行分子筛分, 进而为建立高转化率和高选择性的分离-催化反应一体化的膜反应器带来一场工业生产过程的革命. 近年来, 有关沸石分子筛膜的研究已有大量报道^[1-5]. 除研究最为广泛的 MFI 型分子筛膜外, A 型分子筛膜的研制也得到较多的重视. A 型分子筛具有 0.3 ~ 0.5 nm 的有效孔径和三维的孔道结构, 有望在小分子气体及低碳烃类的选择分离方面得到应用; 另外, 由于此类分子筛的硅铝比为 1, 亲水性强, 在醇水渗透蒸发分离过程中已经显示出很高的水选择透过性^[6]. 目前, 文献中所报道的 A 型分子筛膜还未能达到理论预期的高气体分离选择性, 这除了与分子筛膜本身存在的缺陷有关外, 还可能与气体分子在分子筛膜上复杂的渗透扩散机制有关. 本文在自制的氧化铝陶瓷上采用原位水热晶化法制

备了 A 型分子筛膜, 并考察了其气体渗透分离性能, 对膜扩散渗透机制进行了初步的探讨.

1 实验部分

1.1 陶瓷基载体的制备 将工业原料级的氧化铝、石英砂、钠长石和聚氯乙烯塑料粉按照质量比 70 : 20 : 10 : 5 进行球磨混合, 并用 40 目的筛子过筛得到陶瓷粉料. 称取 2 g 粉料, 在圆柱状压片模具中 10 MPa 的压力下挤压成形. 将所得陶瓷坯体在高温电阻炉中, 以 3.3 °C/min 的升温速度升温至 1500 °C, 恒温约 2 h 后缓慢降温, 得到圆片状陶瓷载体 (直径约为 26 mm, 厚度约为 1.5 mm). 用气泡法^[7]测定陶瓷的孔径分布, 其最可几孔径约为 1.2 μm.

1.2 分子筛膜的制备及表征 以硅酸钠 (AR, 上海光华化学试剂厂)、铝酸钠 ($n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3$, 自制)、氢氧化钠 (AR, 广州化学试剂公司) 和去离子水为原料, 按照 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 6 : 1 : 1 : 400$ 的配比投料, 在强烈机械搅拌下制得硅铝胶. 将陶瓷片平放在有聚四氟乙烯衬套的不锈钢反应釜的底部, 加入硅铝胶, 密封, 置入烘箱中在 90 °C 下进行晶化, 28 h 后取出, 用去离子水将得到的陶瓷分子筛复合膜洗涤至中性, 在 120 °C 下烘干. 为得到较为致密的分子筛膜层, 需重复上述步骤进行多次合成.

采用 Rigaku Rotaflex D/max-C 型 X 射线衍射仪鉴定所得分子筛膜的晶相特征. 测试条件: Cu K

收稿日期: 2000-05-24. 第一作者: 林海强, 男, 1972 年生, 理学博士.

联系人: 林海强. Tel: (0592) 2182440; Fax: (0592) 2183047; E-mail: hqlin@jingxian.xmu.edu.cn.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目 (G1999022401).

($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$) 射线, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速度 4 θ / min.

用 Hitachi S-520 型扫描电子显微镜观测分子筛膜的表面形貌和晶粒度. 测试条件: 加速电压 20 kV, 样品表面预喷涂一层金膜.

1.3 分子筛膜的渗透性能测试 将烘干处理后的分子筛膜固定在自制的膜渗透测量装置上(图 1). 测量 H_2 , CH_4 , $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 气体的单组分渗透率时, 调节好一定的渗透压力, 将渗透装置后的三通阀切换至连接真空泵, 抽真空除去出气端的空气以及一些残余实验气体组分; 停止抽空让分子筛膜出气端至针形阀一段空间内迅速充满空气后密封. 经一定时间的气体膜扩散后, 通过采样口取样(采样量 1 ml)并用色谱法检测被密封段的气体组成. 以空气为内标, 计算出透过组分的绝对量(因分子筛膜的渗透率很低, 可认为被密封的空气量变化不大).

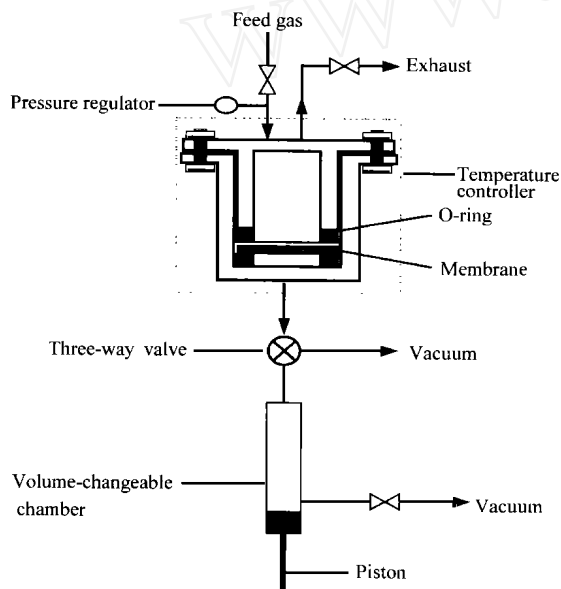


图 1 分子筛膜气体渗透分离测试装置

Fig 1 Schematic diagram of apparatus for testing gas permeation through zeolite membrane

对于多组分气体渗透测量, 不同于通常的使用载气吹扫的 Wicke-Kallenbach 法, 本研究采用在抽真空条件下取样的测试方法. 抽真空可将已扩散气体组分迅速转移, 从而避免因组分滞留而影响膜扩散平衡. 特殊的活塞采样管可以在动态的膜扩散过程中采集足够数量的气体组分, 以进行准确测量. 真实选择分离系数的计算公式如下:

$$R(A/B) = (y_A / y_B) / (x_A / x_B)$$

式中 $R(A/B)$ 为组分 A 对组分 B 的真实分离系数, y_A 为透过气体中组分 A 的含量, y_B 为透过气体中

组分 B 的含量, x_A 为原料混合气体中组分 A 的含量, x_B 为原料混合气体中组分 B 的含量.

2 结果与讨论

2.1 分子筛膜的晶相及形貌 图 2 是陶瓷载体及分子筛膜的 XRD 谱. 可以看出, 陶瓷载体上生长的分子筛类型为 NaA. 随着合成次数的增加, NaA 分子筛的衍射峰强度逐渐增强, 尤其是二次合成样品的衍射峰强度明显高于一次合成样品. 说明分子筛膜层的致密度及厚度随着合成次数的增加而增大.

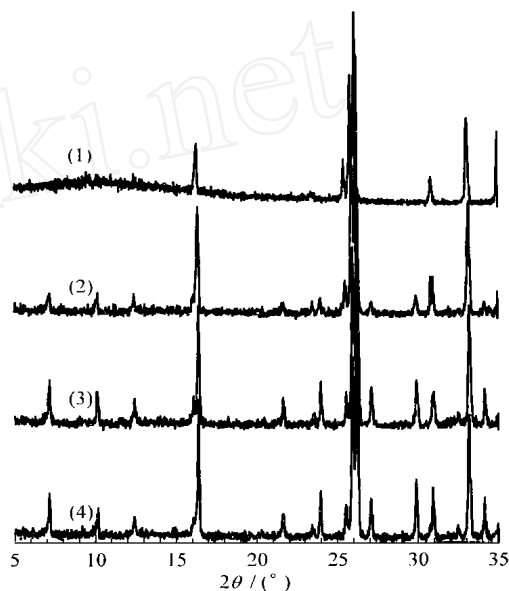


图 2 载体及分子筛膜的 XRD 谱

Fig 2 XRD patterns of ceramic support and NaA zeolite composite membrane

- (1) Ceramic support, (2) NaA membrane (1 time),
(3) NaA membrane (2 times),
(4) NaA membrane (3 times)
($6\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 400\text{H}_2\text{O}$, 90 $^\circ\text{C}$, 28 h)

图 3 为经三次合成得到的 NaA 型分子筛膜的 SEM 照片. 由图 3(a) 可以看到, 立方体形状的 NaA 型分子筛晶体聚晶堆积在陶瓷载体的表面而形成分子筛膜, 但堆积并非十分致密, 一些分子筛晶体间仍然存在较大的间隙, 其晶粒尺寸分布在 1 ~ 10 μm 范围. 图 3(b) 表明, 在陶瓷载体的表面上附着了一层厚度约为 20 μm 的分子筛膜, 各部位的膜层厚度大致相近, 说明膜层的分布较为均匀. 图 3(c) 表明, 在分子筛膜表面的某些特殊区域存在一些有意义的现象. 在这类区域中, NaA 分子筛能够以非常紧密的畸晶形式孪生在一起, 分子筛膜几乎不存在晶粒间隙. 因此, 探索这种分子筛聚晶生长的机制和条件可能是获得致密无缺陷分子筛膜的可行途径. 另

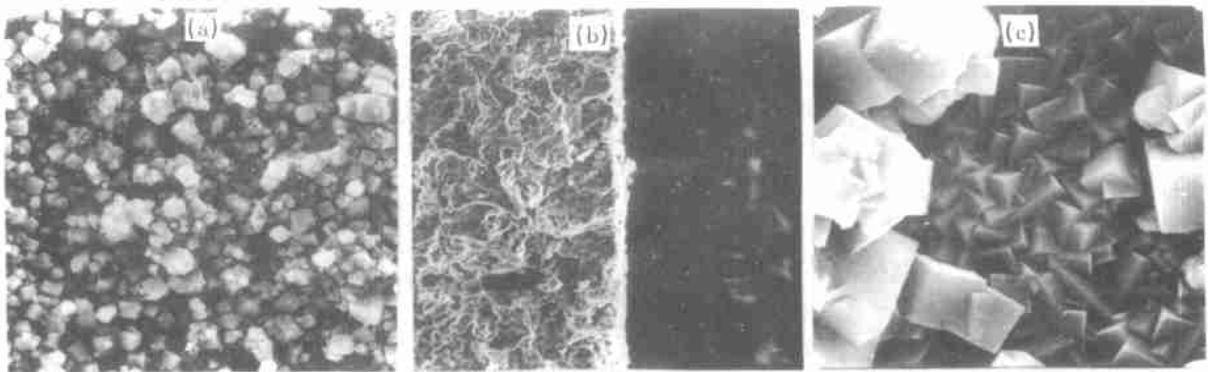


图 3 经三次合成得到的 NaA 型分子筛膜的 SEM 照片

Fig 3 SEM photos of the NaA zeolite composite membrane obtained with 3 times of synthesis
(a) Top surface(×1 000), (b) Cross-section(×200), (c) Special area(×3 000)

外,该区域的分子筛晶粒尺寸较小,表明小晶粒的分子筛晶体或许更有利于致密分子筛膜的形成。

2.2 分子筛膜的渗透分离性能 表 1 列出 NaA 型分子筛膜活化后的氢气渗透率数据。可以看出,随着合成次数的增加,氢气渗透率明显下降,一次合成的为 $6.4 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,而三次合成的仅为 $0.16 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。此现象表明多次合成可以修补分子筛膜的缺陷,增加膜层的厚度及致密度。有文献报道,在进行原位水热晶化前,载体表面上预吸附一些小颗粒的 A 型分子筛晶体,可有效促进分子筛在载体上聚晶成膜,所得的膜层更为致密^[8]。因而,可以推测,多次合成使膜层厚度及致密度增加的原因不仅在于附着生长在载体表面的分子筛晶体数量增加,还可能在于在已生成的分子筛晶体二次成核^[9]的促进作用下,大大增加了分子筛聚晶孪生于载体

表面的几率。

通常,必须在 500°C 下焙烧 6 h 以上才能较完全地驱除 A 型分子筛晶孔内的水分子。为了考察 NaA 型分子筛膜上分子筛晶内孔穴对组分膜扩散的贡献,测量了不同温度下活化脱水的分子筛膜对气体的渗透率,结果列于表 2。与经 120°C 下活化处理 12 h 时相比, 500°C 下活化脱水 6 h 的分子筛膜(三次合成)对氢气、甲烷和异丁烷三种气体的渗透率仅略有升高。 120°C 下活化处理可驱除分子筛膜晶粒间隙中滞留的大部分水分,但分子筛孔道内的水分难以完全除去;而 500°C 下活化后,可驱除分子筛晶内孔道中的大部分水分。因此,实验结果可能表明,各组分在 NaA 型分子筛膜上进行渗透的过程中,基于分子筛晶内孔穴的膜渗透提供的贡献很小或者几乎为零(因为膜渗透率的提高还可能是由于 500°C 高温活化时导致的较强烈的膜间隙孔拓宽)。另外,经单组分气体渗透率计算而得的气体理想分离系数很低(几乎为 1)也说明,组分的膜渗透很可能主要是基于孔道尺寸较大的分子筛晶粒间隙。值得指出的是,若采用通常的皂膜法测量,可以获得更高的理想分离系数。其原因可能是:由于反扩散现象的存在,使皂膜法测量带来误差;无法准确判断是否已达到膜渗透平衡;不同组分因膜扩散机制不同而表现出不同的表观膜扩散速率,由单组分气体渗透率计算的理想分离系数存在片面性。

表 1 NaA 型分子筛膜的氢渗透率

Table 1 H_2 permeability through the NaA zeolite composite membrane

Times of synthesis	1	2	3
$\frac{P(\text{H}_2)}{\text{nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})}$	6 431	282	158
Gas mixture (molar ratio 1)	R at RT	R at 100	
$\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_{10}$	1/1.8	1/1.5	
H_2/CH_4	1.9/1	1.9/1	
$\text{CH}_4/\text{C}_4\text{H}_{10}$	1/1.6	1/1.4	

Before used, the zeolite membrane was activated at 500°C for 6 h.
Permeation temp RT, $p = 0.1 \text{ MPa}$
 P —Permeability, R —Real separation factor

表 2 不同温度下活化脱水的 NaA 型分子筛膜的气体分离性能

Table 2 Gas permeability of NaA zeolite composite membrane activated under different conditions

$A/$	t_A/h	$\frac{P(\text{H}_2)}{\text{nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})}$	$\frac{P(\text{CH}_4)}{\text{nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})}$	$\frac{P(\text{C}_4\text{H}_{10})}{\text{nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})}$	$i_1(\text{H}_2/\text{CH}_4)$	$i_1(\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_{10})$
120	12	129	96	86	1.3/1	1.5/1
500	6	158	105	92	1.5/1	1.7/1

Permeation temp RT, $p = 0.1 \text{ MPa}$; A —Activation temperature, t_A —Activation time, i_1 —Ideal separation factor

使用等摩尔的双组分混合气体测试 NaA 型分子筛膜的真实选择分离能力,结果见表 1 所列。可以看出,与理想分离系数相反,动力学直径为 0.5 nm 的 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 在室温及 100 下具有高于 H_2 和 CH_4 的选择透过能力。由于 NaA 型分子筛的有效孔径约为 0.4 nm,故 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 应是通过分子筛膜的间隙孔道进行膜渗透的。这也佐证了前述有关间隙孔为分子筛膜主要膜孔的讨论。基于孔径较大且有一定分布范围的间隙孔进行的膜扩散,无法对被分离组分通过孔道择形效应而筛分;相反,因易凝聚气体 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 在一些特定尺寸的孔道中发生毛细管凝聚现象并占据该孔道,抑制了其它气体分子 (H_2 或 CH_4) 的通过,从而表现出对大分子 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 具有更高选择透过性。对于不易凝聚的气体 H_2 和 CH_4 , NaA 型分子筛膜具有一定的小分子气体 (H_2) 的优先选择透过性,但选择系数很低,说明这两种气体在基于分子筛间隙孔进行扩散时可能主要是由分子量大小的区别(努森扩散)而产生了一定的选择分离效果。从室温到 100,异丁烷的选择透过率略有下

降,可能是由于提升的渗透温度抑制了异丁烷发生毛细管凝聚现象,故小分子气体 H_2 和 CH_4 的透过率相对有所提高。

参 考 文 献

- 1 Bein T. *Chem Mater*, 1996, **8**(8): 1636
- 2 Caro J, Noack M, Kölsch P *et al.* *Microporous Mesoporous Mater*, 2000, **38**: 3
- 3 Yamazaki S, Tsutsumi K. *Microporous Mesoporous Mater*, 2000, **37**: 67
- 4 Tavolaro A, Drioli E. *Adv Mater*, 1999, **11**(12): 975
- 5 Han Y, Ma H, Qiu Sh L *et al.* *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, **30**(2/3): 321
- 6 Gao Z, Yue Y H, Li W. *Zeolites*, 1996 **16**: 70
- 7 胡荣泽. 粉末颗粒和孔隙的测量. 北京: 冶金工业出版社 (Hu R Z. *Measurement of Powder and Porosity*. Beijing: Metall Ind Press), 1982. 245
- 8 徐晓春. [博士学位论文]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所 (Xu X Ch. [PhD Dissertation]. Dalian: Dalian Inst Chem Phys of CAS), 1999. 69
- 9 Zhdanov S P. *Adv Chem Ser*, 1971, **101**: 20

Synthesis and Gas Separation Performance of NaA Zeolite Composite Membrane

LIN Haiqiang, CHAO Zisheng, CHEN Guozhou, WAN Huilin
(State Key Laboratory of Physical Chemistry for the Solid Surface,
Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: NaA zeolite composite membranes were synthesized on self-made porous ceramic supports by repeated *in-situ* hydrothermal crystallization. It was observed by means of SEM that multiple-twinned grown NaA crystals could construct a kind of zeolite membrane which was much more compact than the membranes formed by random accumulation of zeolite particles. This kind of zeolite membrane growth would be supposed as an ideal synthesis process to obtain defect-free zeolite membranes. The results of single-component and two-component gas permeation tests showed that the interstices may be the main diffusion channels on so obtained NaA zeolite membranes. Owing to capillary condensing of big molecule *i*-butane, the diffusion channels would be responsible for its higher permeation selectivity than hydrogen and methane with smaller molecular kinetic diameters.

Key words: zeolite A, zeolite membrane, composite membrane, membrane separation, hydrothermal synthesis

(Ed WGZh)