

NaY 型分子筛膜的合成及表征

沈永德, 漆虹, 林晓, 徐南平

(南京工业大学 化学化工学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 采用二次生长法, 在管状莫来石支撑体外表面水热合成了 NaY 型分子筛膜。讨论了多种因素, 如凝胶老化时间、合成温度、合成时间等对膜合成的影响。采用 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对膜进行了表征。XRD 谱图证明在支撑体外表面形成了 NaY 型分子筛, 根据 SEM 照片, 膜层厚度在 10~20 μm 。该膜表现出了对水的很高选择性, 表明所制备的膜缺陷较少。

关键词: NaY; 分子筛膜; 渗透汽化; 管状支撑体

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 1671-7643(2006)04-0022-05

无机材料制成的膜性能通常在热稳定性与机械稳定性及抗化学腐蚀方面要优于有机聚合物膜。由于分子筛晶体在诸如分子筛选、离子交换、选择吸附以及催化等方面具有特殊性能, 因此在无机材料中, 分子筛是高性能膜的很好的候选材料^[1]。通常将分子筛在多孔支撑体上形成厚度为几微米至几十微米不等的很薄的膜层, 这样, 既可以充分利用其有效孔径, 用于分离过程, 又能发挥膜技术的优势^[2]。近年来, 关于 NaA 型、MFI 型、T 型和 FAU 型分子筛膜等各类分子筛膜的研究成为了膜分离领域的热点。依据分子筛结构中硅铝摩尔比的不同, FAU 型分子筛分为 NaX 型和 NaY 型, 其硅铝摩尔比分别为 1~1.5 和 1.5~3^[3]。FAU 型分子筛的孔径约为 0.74 nm, 大于 NaA 型(约 0.42 nm)和 MFI 型(约 0.56 nm)分子筛, 因此适合于更大分子物质和一些特殊体系的分离。Kita 等^[1]通过二次合成法制备了厚度为 20~30 μm 的 NaY 型分子筛膜, 对于甲醇/甲基叔丁基醚混合物体系, 该分子筛膜显示了对甲醇的高选择性, 并且在分离苯与环己烷, 以及苯与正己烷体系时显示了对苯的高选择性。NaY 型分子筛膜还被应用于苯/环己胺、甲苯/庚烷^[4]和正己烷/带支链己烷^[5]等体系的分离; 同时, 在对 CO₂/N₂、H₂/N₂、H₂/C₃H₈ 和 N₂/C₂H₄Cl₂ 等混合气体体系的分离方面, NaY 型分子筛膜也显示了良好的分离性

能^[6-10]。目前, 大多数文献报道制备分子筛膜所采用的支撑体形状为片状, 其缺点是有效膜面积小, 与膜组件的连接、密封困难, 不能满足大规模工业应用, 而管状支撑体则克服了上述缺点。从实际应用的角度出发, 笔者使用自行开发研制的管状莫来石为支撑体, 采用水热二次合成法在支撑体外表面合成 NaY 型分子筛膜, 研究了合成过程中的凝胶老化时间、合成温度、合成时间等因素对膜表面结晶及形态的影响, 并且采用渗透汽化对水/乙醇混合物体系的分离, 就合成膜的性能进行了评价。

1 实验部分

1.1 膜的合成

本实验所采用的原料为: 水玻璃(东莞明洁水玻璃厂, $w(\text{NaOH}) = 12\%$, $w(\text{SiO}_2) = 22\%$); 氢氧化钠(上海化学试剂有限公司, $w(\text{NaOH}) > 96\%$); 偏铝酸钠(上海化学试剂有限公司, $w(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 41\%$); 支撑体(莫来石管, 长 10 cm, 外径 12 mm, 内径 8 mm, 平均孔径约 1 μm , 孔隙率约 40%); NaY 分子筛晶种(Tosoh Co. HSZ-320NAA)。

用 800 目砂纸将支撑体外表面打磨光滑, 然后用去离子水清洗, 接着在超声波中振荡 3~5 min 以去除打磨时留下的小颗粒, 涂敷晶种。晶种涂敷的

收稿日期: 2005-12-07

基金项目: 江苏省自然科学基金重点项目(BK 2003209); 江苏高校高新技术产业发展项目(JH03-049)

作者简介: 沈永德(1980-), 男, 江苏苏州人, 硕士, 主要研究方向是分子筛膜的制备;

林晓(联系人), 教授, E-mail: linx@njut.edu.cn

方法参考文献[11],将晶种均匀涂敷于膜管外表面后,于60℃烘干备用。

合成分子筛膜中使用的硅铝酸盐凝胶是通过将水玻璃和铝酸钠溶液混合而成,其中铝酸钠溶液是将偏铝酸钠和氢氧化钠溶于蒸馏水而制得。反应混合液组成为: $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})=8:1:14:840^{[11]}$,混合后所得溶液强烈搅拌1h,使其混合均匀,形成凝胶,然后在室温下放置一定时间,待其老化。

将凝胶倒入反应管中,并把预处理后的支撑体竖直置于凝胶中,然后将反应管置于带加热装置的油浴槽中,反应管上端接有冷凝回流器,使管内压力保持常压,在90~110℃下,水热合成反应一定时间后,将支撑体取出,用水洗净,100℃烘干。

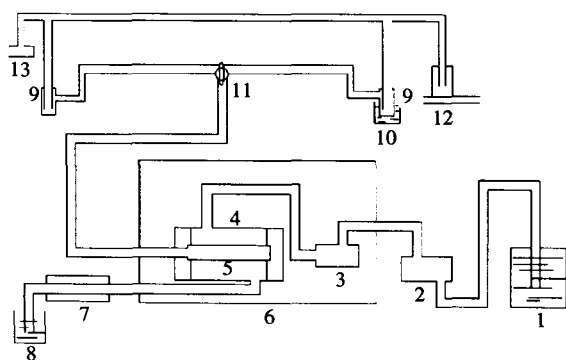
1.2 膜的表征

分子筛膜的表面生长形态和膜的厚度通过 Quanta 200 FEI 扫描电子显微镜(SEM)检测;分子筛的晶型结构通过 D8 Advance 型 X 衍射仪(XRD)进行测定。

分子筛膜的渗透汽化性能是通过图1的装置进行测定的。将膜管放在管式不锈钢模具中,用O形橡胶圈密封。该模具置于烘箱环境中,进料液流经分子筛膜的外表面。该管式膜内腔连接真空装置。渗透的气体混合物通过液氮冷凝收集到冷阱中。采用渗透汽化检测可以直接获得膜的渗透汽化通量、分离因子,从而直接评价膜性能。

渗透通量 Q :单位时间、单位面积内,透过物的质量, $\text{kg}/(\text{m}^2\text{h})$

分离因子 α : $\alpha = (Y_A/Y_B)/(X_A/X_B)$



1—进料液;2—进料泵;3—预加热器;4—不锈钢模具;5—膜管;
6—烘箱;7—冷凝管;8—出料液;9—冷阱;10—液氮;
11—控制阀;12—真空泵;13—真空计

图1 渗透汽化检测装置图

Fig. 1 Schematic representation of pervaporation apparatus

Y_A 与 Y_B 分别表示在渗透物中水和乙醇的质量分数, X_A 与 X_B 分别表示在原料液中水和乙醇的质量分数。

水和乙醇的含量采用岛津 GC-14B 型气相色谱检测。

进料液为水的质量分数为10%的水/乙醇混合物,流量为2L/h,操作温度为75℃。

2 结果与讨论

2.1 凝胶老化时间

图2分别列出了凝胶在室温下经过0、12和24h 3个不同老化时间后,在100℃合成5h的膜表面 XRD 谱图。

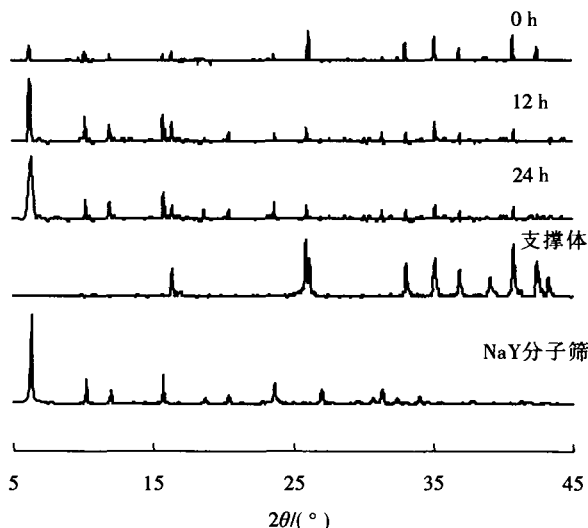


图2 凝胶经过不同老化时间后合成膜的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of NaY membranes synthesized after different gel aging time

由图2可见,使用老化0h的凝胶合成的膜表面,几乎检测不到NaY分子筛的XRD特征峰;而老化12h和24h的凝胶,在膜表面均检测到明显NaY分子筛晶体的XRD特征峰。通过进一步渗透汽化检测,老化0h的膜通量和分离因子分别为1.31 $\text{kg}/(\text{m}^2\text{h})$ 和20;老化12h的膜通量和分离因子分别为0.87 $\text{kg}/(\text{m}^2\text{h})$ 和198;老化24h的膜通量和分离因子分别为1.12 $\text{kg}/(\text{m}^2\text{h})$ 和27。由以上3组数据可知,老化0h和24h合成膜的通量略高于老化12h的膜,但分离因子很低。这可能是由于未经老化的凝胶结晶速度较慢,支撑体表面的分子筛晶层很薄;而老化时间过长,凝胶中生成了大量的晶

核,分子筛在凝胶相中的结晶优于在支撑体表面的结晶,导致在膜表面的分子筛结晶不完善,进而影响了渗透汽化性能。在合成 NaY 型分子筛时,配好凝胶后,通过适当时间的老化,会影响凝胶中硅铝比的组成,有利于 NaY 型分子筛晶体的形成^[3]。因此,

本文最终确定凝胶老化的时间为12 h。

2.2 合成温度

图3(a)~(f)列出了凝胶老化12 h,分别在90℃、100℃、110℃时合成5 h的膜表面和断面SEM照片。

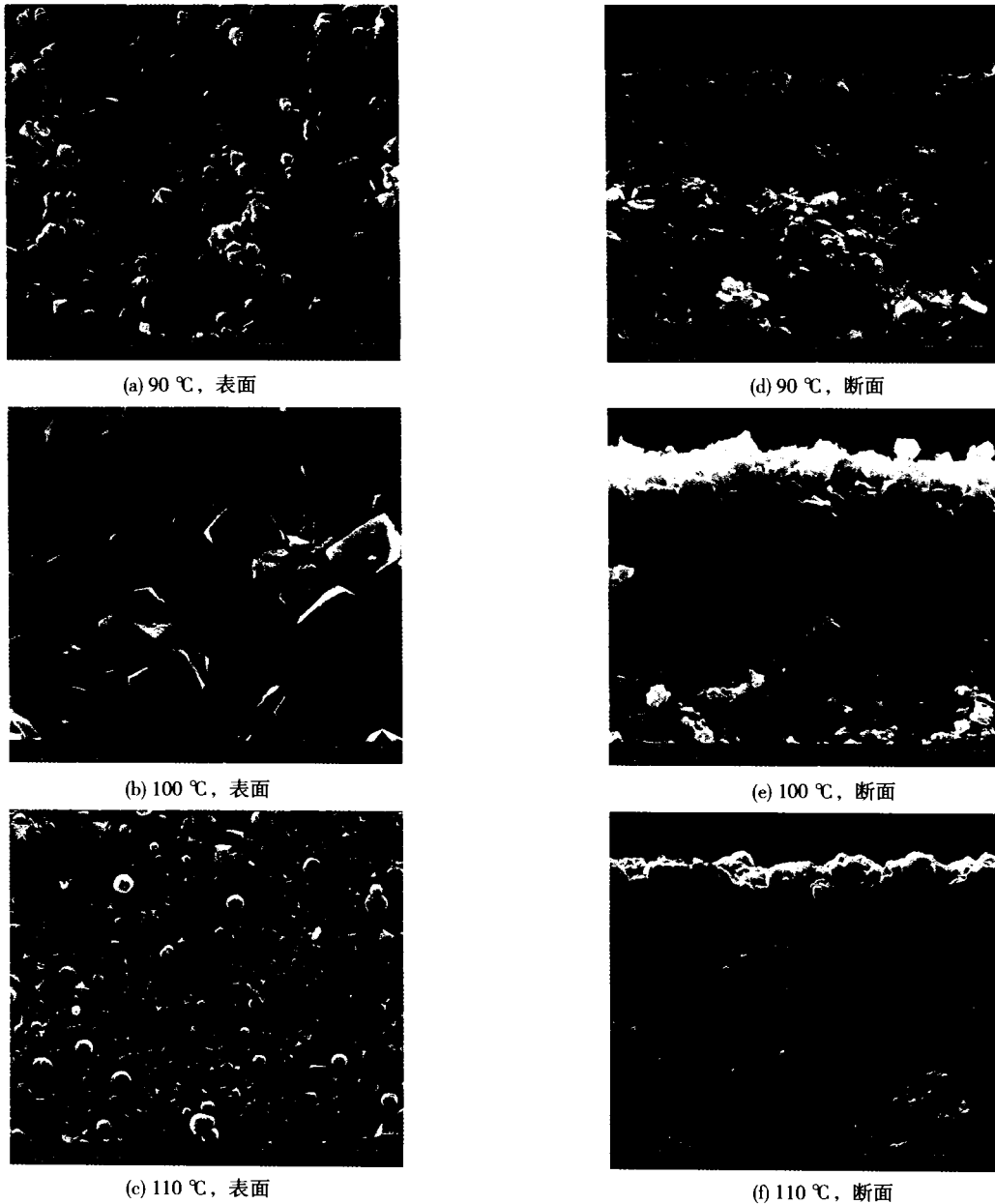


图3 不同合成温度条件下膜的SEM照片

Fig. 3 SEM images of zeolite membranes synthesized at different temperatures

由图3可见:合成温度为90℃时,膜表面的分子筛晶粒较小,生长也不连续,通过断面的SEM照片可知,膜层较薄,约为10 μm;100℃时,膜表面形成了连续致密的四棱锥形 NaY 型分子筛,晶体生长

较为完善,膜层厚度约为20 μm;110℃时,膜表面虽然形成了连续致密的 NaY 型分子筛,但同时也生成了圆形颗粒的 P 型分子筛,膜层厚度约为20 μm。文献[7]报道了分别在85℃、90℃、100℃、105℃

时合成 NaY 型分子筛膜,随着反应温度的升高,NaY 型分子筛的结晶程度越来越好,但是在 105 °C 时,即使很短的反应合成时间也会导致 P 型分子筛晶体的形成。本实验结果和文献[7]的实验结果均说明 100 °C 是合成 NaY 型分子筛膜较合适的温度。通常,在分子筛膜的合成中,合成温度影响分子筛的成核速率和晶体成膜生长速率。合成温度越高,形成的分子筛的颗粒越大,结晶度越好,但是合成的膜可能会存在较大缺陷^[13]。Lassinantti 等^[14]也认为在 60 ~ 100 °C 范围内,随合成温度的增加,分子筛膜的晶体生长速率加快。因此,确定合成 NaY 型分子筛膜的温度为 100 °C。

2.3 合成时间

图 4 列出了凝胶老化 12 h, 100 °C 下分别合成 2, 5 和 8 h 的膜表面 XRD 谱图。

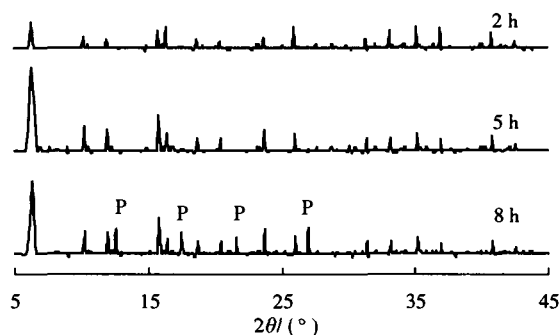


图 4 不同合成时间的膜表面 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of NaY membranes synthesized from different times

由图 4 可见,合成 2 h 的膜表面有较弱的 NaY 分子筛的 XRD 特征峰,表明在支撑体表面已经有 NaY 分子筛形成,但膜层较薄;合成 5 h 的膜表面 NaY 分子筛特征峰则较明显,表明已有较厚的膜层形成;合成 8 h 后,在有 NaY 分子筛特征峰的同时,出现了 P 型分子筛的特征峰。可见,合成时间过短,支撑体表面的膜层较薄;合成时间过长,则容易形成 P 型分子筛。

通过渗透汽化检测,合成 2 h 的膜通量为 1.23 kg/(m²h),几乎没有选择性,其 SEM 照片显示,膜层并不连续,且厚度较薄;合成 5 h 的膜通量和分离因子分别为 0.87 kg/(m²h) 和 198;合成 8 h 的膜通量和分离因子分别为 0.53 kg/(m²h) 和 140。由于 P 型分子筛的存在,合成 8 h 的膜通量和选择性都低于合成 5 h 的膜。延长结晶时间,会增加 P 型分

子筛在膜表面的数量,而随着 P 型分子筛的数量增加,膜的渗透通量和选择性均会大大下降^[11]。由以上 XRD 谱图和渗透汽化检测数据,确定膜合成的时间为 5 h。

通过对以上各合成条件的讨论,在优化后的条件下,即凝胶老化时间 12 h,合成温度 100 °C,合成时间 5 h,进行了膜合成的重复性实验,所制备的最高选择性的膜分离因子达到 1 186,对应的通量为 0.51 kg/(m²h)。

目前,对于使用 NaY 型分子筛膜进行水/乙醇体系分离的渗透汽化实验,在相同的渗透汽化操作条件下,Kita 等^[11]报道的膜通量和分离因子分别为 1.59 kg/(m²h) 和 130。本研究中合成膜的分离因子较文献报道有显著提高,高选择性表明在多孔莫来石支撑体上合成的分子筛膜,膜层缺陷更少;而通量较小,可能主要因为两个原因:一方面,支撑体的物理化学性质(组成材料及形态等)与文献报道的不同;另一方面可能是合成条件的不同,合成条件中每一个因素的变化,都有可能最终影响到膜的形态和性能。进一步的研究工作是在保持高分离因子的同时,制备更高通量的膜,研究的重点是对支撑体进行改进,并同时优化合成条件。

3 结 论

采用二次生长法,在自制的管状莫来石支撑体外表面水热合成了 NaY 型分子筛膜。合成条件为:合成液配方 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 8 : 1 : 14 : 840$,凝胶老化时间 12 h,合成温度 100 °C,合成时间 5 h。合成膜厚度为 10 ~ 20 μm,该膜对水/乙醇体系的渗透汽化性能表现出了对水的高选择性,分离因子为 1 186,其对应的通量为 0.51 kg/(m²h)。

参考文献:

- [1] Kita H, Fuchida K, Horita T, et al. Preparation of faujasite membranes and their permeation properties[J]. Sep Purif Technol, 2001(25):261-268.
- [2] 徐南平,邢卫红,赵宜江. 无机膜分离技术与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2003:68-69.
- [3] Breck D W. Zeolite molecular sieves[M]. New York: Wiley, 1974:93-94, 277-280.
- [4] Nikolakis V, Xomeritakis G, Abibi A, et al. Growth of a faujasite-type zeolite membrane and its application in the separation of

- saturated/unsaturated hydrocarbon mixtures [J]. *J Membr Sci*, 2001(184):209-219.
- [5] Jeong B H, Hasegawa Y, Sotowa K I, et al. Vapor permeation properties of an NaY-type zeolite membrane for normal and branched hexanes [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2002(41):1768-1773.
- [6] Kusakabe K, Kuroda T, Murata A, et al. Formation of a Y-type zeolite membrane on a porous γ -alumina tube for gas separation [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997(36):649-655.
- [7] Gu Xuehong, Dong Junhang, Tina M. Synthesis of defect-free FAU-type zeolite membranes and separation for dry and moist CO₂/N₂ mixtures [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005(44):937-944.
- [8] 郑彤, 李邦民, 王金渠. 多孔陶瓷载体上 Y 型分子筛膜的气体渗透性能 [J]. *化工装备技术*, 2003, 24(4):14-16.
- [9] 郑彤, 李邦民, 鲁金明, 等. Y 型沸石膜的制备及在二氯乙烷和氮气混合物分离中的应用 [J]. *安全与环境学报*, 2004, 14(2):37-39.
- [10] 程志林, 林海强, 晁自胜, 等. 预吸附微波合成纳米 NaY 沸石晶种制备 NaY 型分子筛膜 [J]. *高等学校化学学报*, 2003, 1(24):1857-1861.
- [11] Kita H, Inoue T, Asamura H, et al. NaY zeolite membrane for the pervaporation separation of methanol-methyl tert-butyl ether mixtures [J]. *Chem Commun*, 1997(1):45-46.
- [12] Osada M, Sasaki I, Nishioka M, et al. Synthesis of a faujasite thin layer and its application for SO₂ sensing at elevated temperatures [J]. *Microp Mesop Mater*, 1998(23):287-294.
- [13] Cetin T, Tather M, Erdem-Senatalar A, et al. Lower temperatures for the preparation of thinner zeolite A coatings [J]. *Microp Mesop Mater*, 2001(47):1-14.
- [14] Lassinanti M, Hedlund J, Sterte J. Faujasite-type films synthesized by seeding [J]. *Microp Mesop Mater*, 2000(38):25-34.

Synthesis and characterization of NaY zeolite membrane

SHEN Yong-de, QI Hong, LIN Xiao, XU Nan-ping

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: NaY zeolite membranes were prepared hydrothermally on the outer-surface of a mullite tubular support by secondary growth. The effects of synthesis conditions, including gel aging time, synthesis temperature and time were studied. The membranes were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). XRD patterns confirmed that NaY zeolite crystals were formed on the outer-surface of the support. The thickness of the crystal layer judged from the SEM images was about 10 ~ 20 μm . The zeolite membranes displayed high water selectivity, indicating defect-less membranes were obtained.

Key words: NaY; zeolite membrane; pervaporation; tubular support