

# 在粗孔 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体上合成 NaA 沸石膜

梁玉秀, 鲁金明, 李邦民, 王金渠, 殷德宏

(大连理工大学吸附与无机膜研究所, 辽宁 大连 116012)

**摘要:**采用稀释的水玻璃作为分散介质配成 0.5%( $\omega$ )的 NaA 沸石悬浮液, 对粗孔 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (孔径 3~5  $\mu\text{m}$ )载体管修饰并预涂晶种, 进一步采取原位水热晶化法在 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体管外表面制备 NaA 沸石膜. 重复合成 5 次后, 在载体表面形成一层致密、连续的沸石晶体层. 由 XRD 确定该晶体为 A 型沸石, 由 SEM 可观察到膜厚约 15~20  $\mu\text{m}$ , 膜表面上的沸石晶体大小约为 3~5  $\mu\text{m}$ , 晶体之间紧密孪生在一起, 看不出晶间空隙. 制备的 NaA 沸石膜的  $\text{H}_2$  渗透率为  $3.05 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ , 对  $\text{H}_2/\text{N}_2$  和  $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$  的理想分离因数分别为 6.9 和 15.6, 超过对应的努森扩散值 3.74 和 4.69, 说明所制备的 NaA 沸石膜具有分子筛分性能.

**关键词:** NaA 沸石膜; 水热合成; 渗透率; 分离性能; 分离因数

**中图分类号:** TQ028.8      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2003)03-0251-05

## 1 前言

沸石膜是微孔硅酸铝晶体, 含有与一些分子直径相当的孔径, 其孔径和与分子的亲和性可以通过离子交换调节, 常被用于气体分离和有机液相混合物的分离. NaA 沸石膜因其独有的小孔径(0.41~0.43 nm)和亲水特性, 在分离小分子气体如  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  和渗透蒸发脱除有机物中的水等方面有很好的应用前景, 尤其适用于共沸混合体系的分离<sup>[1,2]</sup>. NaA 沸石分子筛膜与有机高分子 PV 膜相比, 具有耐化学腐蚀、耐高温、抗溶胀等优点, 还具有更大的通量和分离因数<sup>[2]</sup>, 因此得到了国内外学者的广泛重视, 合成及应用研究取得了很大进展, 日本已有乙醇溶液脱水的商业化的渗透蒸发装置建成投产<sup>[3]</sup>. 但是小分子气体分离效果与工业应用还有很大距离<sup>[4,5]</sup>. 在 NaA 沸石膜的合成中, 多孔载体的孔径大小和表面性质直接关系制膜的成败.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  是最常用的支撑体材料, 但是 NaA 沸石与 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体间的亲和性较差, 所以制备连续无缺陷的膜比较困难, 许多研究者对载体表面进行了各种处理, 但都没有取得比较理想的结果<sup>[1-13]</sup>. 目前国内实验室研究<sup>[10,11,13]</sup>多采用自制的孔径在 0.3  $\mu\text{m}$  左右的片状多孔 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体, 而在管状 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体上合成 NaA 膜的报道很少, 也未见有在粗孔 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  管状载体上成功制备出 NaA 沸石膜的报道. 同时, 国内市场上的 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体管大多是表面粗糙, 孔径在 3~5  $\mu\text{m}$  左右, 这也影响了 NaA 膜的合成. 本研究针对国内市场上的 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 对粗孔载体管进行表面修饰处理, 同时预涂晶种, 进一步用多步原位水热晶化法在 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  管外壁制备出致密、高通量、高分离因数的 NaA 沸石膜.

## 2 实验

### 2.1 NaA 沸石分子筛膜的制备

实验采用 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷管为载体基膜(购自南京工业大学), 外径 12 mm, 长 120 mm, 平均孔径为 3~5  $\mu\text{m}$ , 平均孔隙率为 30%~50%. 将载体经过 400, 600, 800#砂纸打磨光滑后, 用 1 mol/L 的

盐酸和氢氧化钠溶液先后各浸泡 24 h, 再用去离子水洗至 pH=9, 烘干备用.

表面修饰和预涂晶种: 将水玻璃稀释为含  $\text{SiO}_2$  15%( $\omega$ )的溶液, 与一定质量的标准 NaA 沸石分子筛混合均匀, 配制成分子筛浓度为 0.5%( $\omega$ )的晶种悬浮液, 将两端密封的载体管置于上述悬浮液中超声振荡 30 s, 取出后在室温下自然干燥 24 h, 然后置于马弗炉中以  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $200^\circ\text{C}$ , 焙烧固化 2 h.

水热合成: 以硫酸铝(A.R., 沈阳市试剂三厂)、水玻璃(模数 2.4, 青岛海洋化工厂)、氢氧化钠(A.R., 沈阳市试剂三厂)和去离子水为原料, 按  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}=2:1:2:200$ (摩尔比)的配比制成合成液, 强烈搅拌 3 h 后, 倒入晶化釜中备用. 将经过上述处理的载体管两端密封后放入釜中, 先在  $50^\circ\text{C}$  下老化 5 h, 再调温至  $100^\circ\text{C}$  晶化 3.5 h 制备 NaA 分子筛膜. 每次将合成后的膜管用去离子水冲洗至中性, 在  $130^\circ\text{C}$  下烘干 24 h, 然后用  $\text{N}_2$  对膜管进行渗透测试, 如果膜管透气表明膜有缺陷, 按上述步骤重复合成, 直至膜管不透气. 再以  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $500^\circ\text{C}$  对膜管焙烧 2 h, 最后得到具有活性孔径的复合 NaA 沸石膜.

## 2.2 NaA 型沸石膜的表面表征

用日本产岛津 XD-3A 型 X 射线衍射仪表征沸石膜的种类; 用日本电子公司产 JEM-1200EX 型扫描电镜观测沸石膜的形貌及孪生状况; 利用死端法测试单组份  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  和  $\text{C}_3\text{H}_8$  的渗透率, 进而表征膜的渗透和分离性能. 理想分离系数  $\alpha$  由下式计算:

$$\alpha_{ij} = F_i / F_j,$$

其中  $F_i$ ,  $F_j$  分别为  $i, j$  单组份气体的渗透率 [ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ].

## 3 结果和讨论

### 3.1 沸石膜的种类和形貌

表面修饰后的载体用合成液先在  $50^\circ\text{C}$  老化 5 h, 再于  $100^\circ\text{C}$  下晶化 3.5 h, 水热合成 5 次后, 制备的 NaA 沸石复合膜的 XRD 谱图如图 1 曲线 b 所示. 该膜具有标准 NaA 沸石和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的

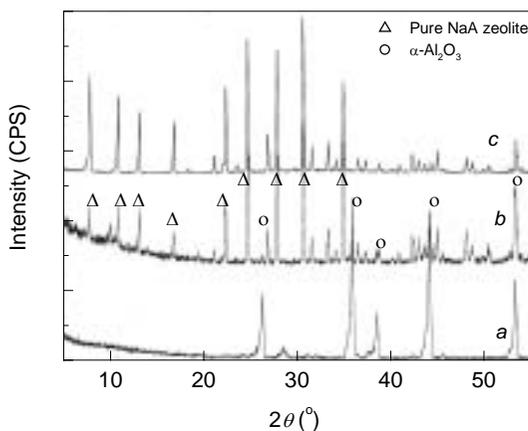
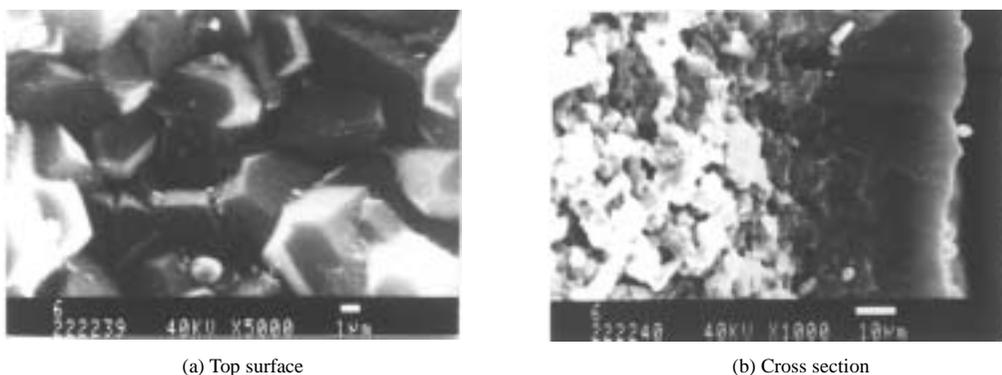


图 1  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体(a), NaA 沸石膜(b)和 NaA 沸石晶体(c)的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  support (a), zeolite NaA membrane (b) and pure NaA zeolite (c)

的特征衍射峰, 说明在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体上有 NaA 沸石膜生成. 图 2 是膜的表面和截面的 SEM 图. 由图 2(a)可以看到, 在 5 次合成后载体表面完全被 NaA 沸石晶体所覆盖, 膜致密、完整, 几乎没有晶间空隙. 从图 2(b)可以看到致密的沸石层与载体紧密结合在一起, 载体侧比较疏松, 孔径约  $3\sim 5\ \mu\text{m}$ . 沸石层厚约  $15\sim 20\ \mu\text{m}$ , 在沸石层和载体之间有一过渡区域约十几微米, 看起来不象载体那么疏松, 也不象沸石层那样致密. 这是因为载体经过水玻璃/NaA 沸石悬浮液超声波处理后扩散进入其中的物质, 经过高温焙烧固化留在载体中, 并且水热晶化中生成的 NaA 沸石也渗入到孔隙中二者共同形成了一个过渡层.



(a) Top surface

(b) Cross section

图 2 NaA 沸石膜的表面和断面的 SEM 照片  
Fig.2 The SEM images of zeolite NaA membrane

### 3.2 NaA 沸石膜的渗透性能

由图 3 看到  $\text{H}_2$  透过膜的渗透率在  $30 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$  左右, 随着压力变化略有增高, 说明  $\text{H}_2$  通过 NaA 膜是部分粘性流和努森扩散共同作用的结果;  $\text{N}_2$  和  $\text{C}_3\text{H}_8$  的渗透率基本不随压力变化, 前者为  $4.4 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$  左右, 后者为  $1.9 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$  左右. 由图 4 可以看到, 膜管对  $\text{H}_2/\text{N}_2$  和  $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$  的理想分离因数分别在 7 和 15 左右, 超过了对应的努森扩散因数 3.74 和 4.69.

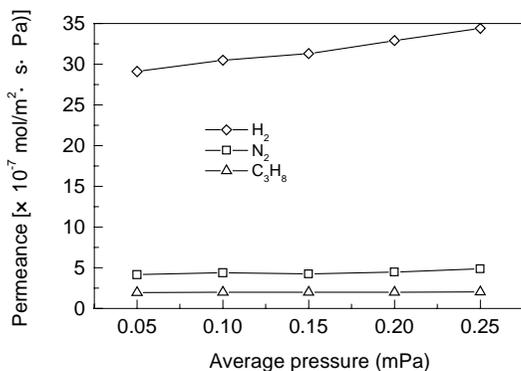


图 3 NaA 膜单组份气体渗透率随压力的变化  
Fig.3 Single gas permeance as a function of pressure through NaA membrane

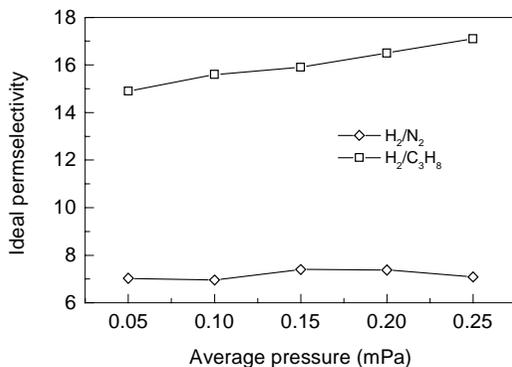


图 4 NaA 膜的理想分离因数随压力的变化  
Fig.4 Ideal permeability as a function of pressure

### 3.3 用稀释的水玻璃作为晶体种子分散液的作用

采用稀释的水玻璃作为 NaA 沸石分散液对  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体预涂晶种, 所合成的膜的性能与文献的比较如表 1 所示. 由表可以看出, 采用小孔径的载体易于合成出连续的膜层, 具有较好的分离性能, 但往往渗透通量较低. 在表 1 中, No.2 的  $\text{H}_2/\text{N}_2$  和  $\text{H}_2/n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  分离因数最高, 但是对  $\text{H}_2$  的渗透率只有  $2.8 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ , 不适于工业应用; 与渗透率较高的 No.5 相比, 本研究制备的 NaA 复合膜对  $\text{H}_2/\text{N}_2$  和  $\text{H}_2/n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  的分离因数稍高于前者, 而渗透率是前者的近 2 倍.

表 1 NaA 沸石膜合成的载体条件和气体渗透性能

Table 1 Support conditions of NaA membrane and gas permeation performance

| No. | Support conditions  |                         | Permeance of H <sub>2</sub><br>[ $\times 10^{-7}$ mol/(m <sup>2</sup> ·s·Pa)] | Ideal permselectivity          |   |  | Ref.      |
|-----|---|-------------------------|---|--------------------------------|---|--|-----------|
|     |   |                         |   | H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | H <sub>2</sub> /i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> |           |
| 1   | $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.15~0.17 $\mu$ m, tube | ~6.5  |                                |   | ~5.0   | [9]       |
| 2   | $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.1~0.3 $\mu$ m, disk   | 2.8   | 23.8                           |   | 106.0  | [10]      |
| 3   | TiO <sub>2</sub> / $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                         | 0.8 $\mu$ m, disk       | 7.7   | 8.0                            |   |  | [11]      |
| 4   | TiO <sub>2</sub> / $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                         | 0.2 $\mu$ m, tube       | 4.0   | 5.7                            |   | 19.5   | [11]      |
| 5   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.1~0.3 $\mu$ m, disk   | 16.4  | 5.0                            | 14.7  |  | [12]      |
| 6   | $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.3 $\mu$ m, disk       | 0.7   | 4.1                            |   | 7.1 <sup>1)</sup>                                | [13]      |
| 7   | $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 3~5 $\mu$ m, tube       | 30.5  | 6.9                            | 15.6  |  | This work |

Note: 1) H<sub>2</sub>/i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>.

用稀释的水玻璃作为沸石晶体分散液,通过超声波振荡的方法在粗孔载体表面引入晶体种子,重复原位水热合成所制备的 NaA 膜具有很高的渗透率,并具有与在细孔载体上合成的 NaA 膜相当的分选因数, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的理想分离因数分别为 6.9 和 15.6, 高于对应的努森扩散值 3.74 和 4.76, 说明所合成的 NaA 膜致密、连续, 没有大的晶体堆积孔; 由图 2 也可以看出沸石层与载体结合非常紧密. 分析原因如下: 首先附着在载体表面的水玻璃改善了载体的表面性质, 加强了沸石晶体与载体之间的亲和力, 使沸石晶体易于在载体表面生长; 第二, 水玻璃具有一定的粘度, 可以增强 NaA 沸石晶种在载体上的附着, 再经过高温焙烧处理, 使晶种在合成溶液中不易脱落; 第三, 适当修饰载体表面的大孔, 防止沸石晶体在载体孔内生长, 减小渗透阻力, 所合成出的 NaA 膜虽然较厚(15~20  $\mu$ m), 但是仍然具有较高的渗透通量; 第四, 引入的种子晶体层中的硅可以直接作为晶化过程中的硅源, 提供沸石晶体生长的养份, 有利于沸石与载体牢固地结合在一起.

结果表明以商品化的廉价粗孔 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微滤膜管为载体, 通过水玻璃溶液的修饰, 可合成出具有较好的分离效果和很高的渗透通量的 NaA 复合膜, 有很好的工业应用前景.

## 4 结论

以稀释的水玻璃为 NaA 沸石分散液对载体预涂晶种, 在孔径为 3~5  $\mu$ m 的 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 管外表面制备出的致密、连续、晶粒孪生的 NaA 沸石膜, 膜厚为 15~20  $\mu$ m. 该膜具有较高的渗透通量和分离因数, H<sub>2</sub> 的渗透率为  $3.05 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup>·s·Pa) H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的理想分离因数分别为 6.9 和 15.6.

### 参考文献:

- [1] Aoki K, Kusakabe K, Morooka S. Separation of Gases with an A-type Zeolite Membrane. [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39(7): 2245-2251.
- [2] Shah D, Kissick K, Ghorpade A, et al. Pervaporation of Alcohol-water and Dimethylformamide-water Mixtures Using Hydrophilic Zeolite NaA Membranes: Mechanics and Experimental Results. [J]. J. Mem. Sci., 2000, 179:185-205.
- [3] Morigami Y, Kondo M, Abe J, et al. The First Large-scale Pervaporation Plant Using Tubular-type Module with Zeolite NaA Membrane. [J]. Sep. Pur. Technol., 2001, 25: 251-260.
- [4] Kita H. Pervaporation Through Zeolite Membranes [J]. Membrane (Tokyo), 1995, 20: 169-178.
- [5] Wang J, Wang Y, Fan S, et al. Preparation and Permeabilities of Zeolite A Membrane. [A]. Proceedings of the 3rd International Conference on Inorganic Membranes [C]. Worcester: Worcester Polytechnic Institute, 1994. 105-110.
- [6] Hedlund J, Schoeman B, Sterte J. Ultrathin Oriented Zeolite A Membranes [J]. J. Chem. Commun., 1997, (13): 1193-1194.
- [7] Okamoto K, Kita H, Horri K. Zeolite NaA Membrane: Preparation, Single-gas Permeation, and Pervaporation and Vapor Permeation of Water/Organic Liquid [J]. Ind. Eng. Res., 2001, 40(1): 163-175.
- [8] Xu X, Yang W, Liu J. Synthesis of NaA Membranes from Clear Solution [J]. Micro. Meso. Mater., 2001, 43(3): 299-311.
- [9] Aoki K, Kusakabe K, Morooka S. Preparation of Oriented A-type Zeolite Membranes [J]. AIChE J., 2000, 46(1): 221-224.
- [10] Xu X, Yang W, Liu J, et al. Synthesis and Gas Permeation Properties of an NaA Zeolite Membrane [J]. J. Chem. Commun.,

2000, (7): 603–604.

[11] 董强. NaA 型沸石分子筛膜的合成和渗透性能的研究 [D]. 南京: 南京化工大学, 2001. 104–105.

[12] 陈晓波. A 型分子筛膜的合成 [R]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2001. 107.

[13] 林海强, 杨乐夫, 万惠霖, 等. 预涂布晶种法合成无缺陷 A 型分子筛膜的研究 [J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(12): 1971–1975.

## Preparation of Zeolite NaA Membrane on Rough Porous $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ Tube

LIANG Yu-xiu, LU Jin-ming, LI Bang-min, WANG Jin-qu, YIN De-hong

*(Institute of Adsorption and Inorganic Membrane, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116012, China)*

**Abstract:** Zeolite NaA membrane was prepared hydrothermally on the outer-surface of a porous  $\alpha$ -alumina tube (pore size of 3–5  $\mu\text{m}$ ) using a gel with the composition of  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}=2:1:2:200$  (mole ratio). Before the hydrothermal reaction, the support was seeded with NaA zeolite, which was already dispersed in diluted water glass. After several hydrothermal synthesis steps, a dense intergrown zeolite crystal layer about 15–20  $\mu\text{m}$  in thickness was formed on the outer surface. The zeolite crystals were about 3–5  $\mu\text{m}$  in size and there was no apparent cracks between them, as observed from SEM images and permeation measurement. The permeance of  $\text{H}_2$  and  $\text{N}_2$  was  $3.05 \times 10^{-6}$  and  $4.4 \times 10^{-7}$   $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ , respectively. The permselectivity of  $\text{H}_2/\text{N}_2$  and  $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$  was 6.9 and 15.6 under room temperature, higher than the respective Knudsen diffusion ratio of 3.74 and 4.69.

**Key words:** zeolite NaA membrane; hydrothermal synthesis; separation property