

NaA 分子筛膜的制备及其在吡啶脱水中的应用

景一操, 张 怡, 吴 煜, 刘学军*

(浙江工业大学化学工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要:通过陈化前预置载体、更新合成液改进的水热法与传统的原位水热法分别在 α - Al_2O_3 载体上制备 NaA 分子筛膜。通过 XRD 和 SEM 对 2 种方法合成的膜进行表征, 并利用渗透汽化装置来检测其渗透蒸发性能。实验结果表明, 改良的水热法优于传统水热法。改良的水热法制备的 NaA 分子筛膜晶体量大、覆盖率高, 乙醇/水的分离因子为 20.2, 远远高于传统水热法合成的膜。将在 α - Al_2O_3 载体上制备的 NaA 分子筛膜应用于吡啶脱水实验, 结果表明, 当进料为 $\omega(\text{吡啶}) = 95\%$ 的吡啶水溶液、进料温度为 96°C 、处理量为 $1\ 720\ \text{mL}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ 时, 可以得到 $\omega(\text{吡啶}) = 99.61\%$ 的吡啶水溶液。

关键词:NaA 分子筛膜; 原位水热法; 改良的水热法; 吡啶; 脱水

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)06-0110-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.06.025

Preparation of NaA molecular sieve membrane and its application for dehydration of pyridine

JING Yi-cao, ZHANG Yi, WU Yu, LIU Xue-jun*

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: NaA molecular sieve membranes are prepared on the outer surface of tubular α - Al_2O_3 carrier by the traditional in-situ hydrothermal method and the modified in-situ hydrothermal methods separately. The modified in-situ hydrothermal method is improved through aging the carrier tube and the synthetic solution together and renewing a synthetic solution during the crystallization process. The prepared membranes are characterized by XRD and SEM, and their pervaporation performances are evaluated and compared each other via a pervaporation device. The modified in-situ hydrothermal method is verified via experiments to have higher efficiency. NaA molecular sieve membrane prepared through modified method has larger amount of crystal and higher coverage, and its separation factor for $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ on α - Al_2O_3 support is 20.2, which is much higher than that of membrane made by the traditional in-situ hydrothermal method. The prepared NaA membranes on α - Al_2O_3 carrier are used to carry out dehydration test of pyridine. Results show that a pyridine solution with a purity of 99.61 wt.% can be obtained when the concentration of feedstock pyridine solution is 95 wt.%, the feed temperature is at 96°C , and the treatment capacity is $1\ 720\ \text{mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$.

Key words: NaA molecular sieve membrane; in-situ hydrothermal synthesis; modified hydrothermal method; pyridine; dehydration

NaA 分子筛膜以多孔 α - Al_2O_3 陶瓷管为载体, 将 NaA 分子筛合成在其表面^[1], 形成均匀致密的分子筛薄膜。其具有耐高温、耐化学腐蚀、不易溶胀、机械强度高优点^[2-4]。NaA 分子筛中硅铝摩尔比为 1, 是现有人工合成的最强亲水性的分子筛, 其动力学直径为 $0.41\ \text{nm}$ ^[5], 比水的动力学直径大, 但比乙醇、吡啶等有机物的小。因此, 可通过渗透汽化法脱除有机物中的微量水^[6]。

在分子筛膜的制备中, 原位水热合成法是一种简单、实用的方法。但是传统的原位水热法制备的分子筛膜存在晶体量少、连接性差等缺点。许多研究者通过改变合成液的组成、结晶温度和载体材料

来探究最佳合成条件^[1,2,4,5]。

笔者通过陈化前预置载体、更新合成液改进的水热法和传统水热法分别在 α - Al_2O_3 陶瓷管载体表面合成 NaA 分子筛膜^[6-7]。对比考察 2 种方法制备的分子筛膜, 并将改良法制备的膜应用于吡啶的脱水实验中。相比于传统吡啶脱水中加过量固碱的加盐萃取和共沸蒸馏法^[8], 分子筛膜的渗透汽化脱水具有环保、高效等不可替代的优点。

1 实验部分

1.1 药品与试剂

铝酸钠, $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 45\%$, 天津市光复精细化

收稿日期: 2017-11-10; 修回日期: 2018-04-08

基金项目: 浙江省海洋经济创新发展区域示范成果转化及产业化项目(2015-83)

作者简介: 景一操(1992-), 男, 硕士研究生, 主要从事 NaA 分子筛膜的制备与应用, 1035306676@qq.com; 刘学军(1979-), 男, 博士, 副教授, 主要从事化工过程强化方面的研究, 通讯联系人, 0571-88320598, zjutjib@163.com。

工研究所生产;氢氧化钠,分析纯,西陇化工股份有限公司生产;碱性硅溶胶,工业级, $\omega(\text{SiO}_2) = 30\%$,凯奥化工生产;吡啶,分析纯,杭州双林化工试剂厂生产; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管,外径 12 mm,内径 8 mm,长度 9.5 cm,孔隙率 30%~50%,南京工业大学生产;乙醇,分析纯,杭州双林化工试剂厂生产。

1.2 NaA 分子筛膜的制备

1.2.1 载体的处理

用砂纸将 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管载体的外表面打磨至光滑,再用稀盐酸浸泡 6 h,然后超声清洗 30 min,用去离子水冲洗至中性,并在 120℃ 下干燥活化,冷却至室温后,将载体管的两端用聚四氟乙烯塞密封,备用。

1.2.2 NaA 分子筛膜的制备

以铝酸钠和碱性硅溶胶为铝源和硅源,设定 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 2 : 1 : 150$ 。按照摩尔比将铝酸钠和氢氧化钠溶解到盛有对应量去离子水的 500 mL 三口烧瓶中,30℃ 下磁力搅拌 3 h,在此过程中缓慢滴加碱性硅溶胶制得合成液,备用。分别按以下 2 种方式制备 NaA 分子筛膜 M_1 、 M_2 :

方式一:将合成液在 30℃ 下陈化 6 h,陈化后的合成液倒入合成釜中,将处理好的载体管垂直放置到合成釜中,在 110℃ 下晶化 12 h。将晶化后的样品冷却并洗涤至中性,在 120℃ 下干燥 3 h,制得 NaA 分子筛膜样品 M_1 。

方式二:将载体放置到装有上述合成液的 500 mL 烧杯中,在 30℃ 下陈化 6 h 后转移到合成釜中。在 110℃ 下晶化 6 h,移去釜内合成液,加入同

样方式制备且经陈化的合成液,继续于 110℃ 晶化 6 h。晶化后的样品经冷却、洗涤至中性,在 120℃ 下干燥 3 h,制得 NaA 分子筛膜样品 M_2 。

1.3 样品表征

利用 Bruker 公司生产的 D8-2Advanced X 射线衍射仪(XRD)分析 NaA 分子筛膜上分子筛的晶体结构,将膜管切割成 2 cm×2 cm 的正方形切片制样,管电压为 40 kV,管电流为 100 mA,扫描速度为 5°/min,扫描范围为 5~80°。

利用 Hitachi 公司生产的 S-4700II 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体管上生成的 NaA 分子筛膜的形貌及粒度分布,样品经真空镀膜表面喷金处理后进行观察,其中电子加速电压为 7 kV。

1.4 PV(Pervaporation) 测试

利用工业渗透汽化装置检测 NaA 分子筛膜(有效膜面积为 $6.97 \times 10^{-3} \text{ m}^2$) 的醇/水分离性能^[9-11]。测试的操作条件如下:控制装置真空系统的压力 $\leq 500 \text{ Pa}$,以 $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 89\%$ 的乙醇溶液为原料,进料温度为 75℃,进料流量为 1 mL/min,冷却收集并且称量 30 min 内透过 NaA 分子筛膜的渗透物。通过气相色谱分析原料液与渗透物的乙醇含量。渗透汽化通量 J_i 与分离因子 α 的计算式如下:

$$J_i = N_i / (A \cdot t)$$

$$\alpha = (y_1/y_2) / (x_1/x_2)$$

其中: N_i 为时间 t 内渗透通过膜的 i 组分的量, mol; A 为分子筛膜的有效面积, m^2 ; t 为渗透时间, h; y_1 为渗透物水的质量分数; y_2 为渗透物乙醇的质量分数; x_1 为原料中水的质量分数; x_2 为原料中乙醇的质量分数。

(上接第 109 页)

- [5] Li J F, Lu W, Luo Z P, *et al.* Synthesis and thermal properties of novel sodium nitrate microcapsules for high-temperature thermal energy storage [J]. *Sol Energy Mat Sol C*, 2017, 159 (1): 440-446.
- [6] 余飞,陈中华,曾幸荣. 纳米 SiO_2 改性相变储热微胶囊的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2009, 37(3): 44-46.
- [7] 刘先之,刘凌志,门永锋. 石蜡相变微胶囊的制备与表征[J]. *应用化学*, 2012, 29(1): 9-13.
- [8] Kang T, Lee J H, Oh S G. Dispersion of surface-modified silica nanoparticles in polyamide-imide (PAI) films for enhanced mechanical and thermal properties [J]. *J Ind Eng Hem*, 2017, 46 (1): 289-297.
- [9] Saboktakin A, Saboktakin M. Improvements of physical, mechanical and biodegradation properties of polybutadiene rubber insulators by chitosan and silica nanoparticles [J]. *Int J Biol Macromol*, 2016, 97

(10): 1194-1198.

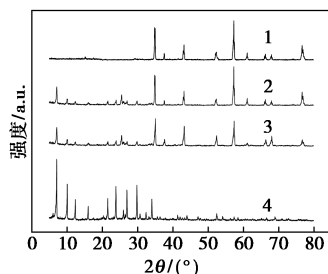
- [10] 李宁宇,王雷,刘源,等. 高分子纳米复合材料拉伸及压缩的分子动力学模拟[J]. *高分子学报*, 2014, 63(9): 1292-1300.
- [11] 范叶霞,夏霏霏,俞泽民,等. 镱浓度对铽掺杂二氧化钛上转换发光的影响[J]. *光子学报*, 2011, 40(3): 20-23.
- [12] 时雨荃,杜春霞,赵镇南,等. 相变微胶囊壁材结构与力学强度及密封性的关系[J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(5): 188-191.
- [13] 时雨荃,蔡明建. 无机纳米粒子填充相变微胶囊壁的研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22(6): 202-204.
- [14] 阮新潮,王文静,艾锐,等. 镍掺杂二氧化钛光催化剂的制备与光催化性能研究[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(11): 60-64.
- [15] 陈兴,吴忠华,蔡泉,等. 铈掺杂对二氧化钛纳米颗粒微结构的影响[J]. *核技术*, 2004, 27(12): 890-894.
- [16] 李海燕,刘金凤,钱俊杰,等. 铈掺杂二氧化钛纳米颗粒的制备[J]. *催化学报*, 2014, 35(9): 1578-1589. ■

2 结果与讨论

2.1 样品表征

2.1.1 XRD 分析

NaA 分子筛膜的 XRD 图如图 1 所示。由图 1 中 M_1 和 M_2 的 XRD 图可以看出, M_1 和 M_2 在 2θ 为 7.1° 、 10.5° 、 12.0° 、 16.0° 、 21.5° 、 23.9° 、 27.0° 、 29.8° 、 34.12° 处有明显的 NaA 分子筛的衍射峰, 且具有载体管的特征峰, 说明 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体管表面生长了一层 NaA 分子筛。由于合成的分子筛膜的膜层较薄, 使得 M_1 和 M_2 的特征峰强度相较于纯 NaA 分子筛较小。

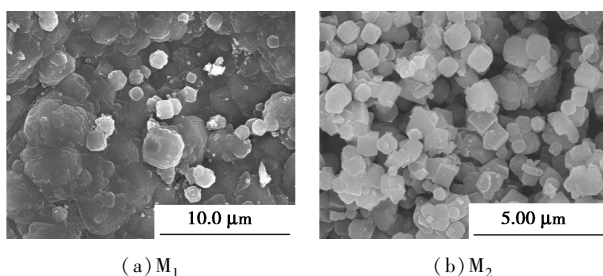


1—载体管; 2— M_1 ; 3— M_2 ; 4—NaA 分子筛

图 1 NaA 分子筛膜的 XRD 图

2.1.2 SEM 分析

NaA 分子筛膜 M_1 、 M_2 的 SEM 图如图 2 所示。



(a) M_1

(b) M_2

图 2 NaA 分子筛膜 M_1 、 M_2 的 SEM 图

由图 2(a) 可以看出, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管载体表面有零零散散的分子筛晶体分布, 暴露了大片的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体。由图 2(b) 可以看出, 载体表面沉积的晶体量明显增多, 覆盖率增高, NaA 分子筛晶体粒径分布均匀, 晶体颗粒为 $4\sim 7\ \mu\text{m}$ 的立方体。陶瓷管载体表面生长了一层致密均匀的分子筛膜。

2.1.3 PV 测试分析

M_0 、 M_1 与 M_2 的渗透性能对比如表 1 所示。由表 1 可以看出, 空白载体管 M_0 与 M_1 和 M_2 的渗透性能相比, 传统的原位水热法和改进的水热法制备的 NaA 分子筛膜的乙醇/水分离因子远大于空白

管。说明合成的分子筛膜对乙醇/水体系有选择分离作用。 $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 89\%$ 的乙醇水溶液通过改进水热法制备的 NaA 分子筛膜 M_2 后, 渗透物水质量分数 $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 71.34\%$, 乙醇质量分数 $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 28.66\%$, 乙醇/水分离因子为 20.20, 对水组分的渗透通量为 $2.078\ \text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 明显大于传统原位水热法制备的 M_1 的渗透通量, 具有较大的优势^[12]。

表 1 M_0 、 M_1 与 M_2 的渗透性能对比

	$y_1/\%$	$y_2/\%$	$x_1/\%$	$x_2/\%$	α	$J_1/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	$J/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$
M_0	17.13	82.87	11.02	88.98	1.67	0.668	2.006
M_1	60.35	39.65	10.85	89.15	12.51	1.859	0.758
M_2	71.34	28.66	10.97	89.03	20.20	2.078	0.518

反应条件: $p = 500\ \text{Pa}$, $A = 6.97 \times 10^{-3}\ \text{m}^2$, $T = 75^\circ\text{C}$, $Q = 1\ \text{mL}/\text{min}$ 。

2.2 NaA 分子筛膜在吡啶脱水试验中的应用

工业上制备的吡啶会含有少量水分, 由于吡啶与水形成共沸物, 原有工艺中采用的共沸蒸馏或加盐萃取的方法实际上很难将其分开^[6], 分离效果不好。而且这些方法还存在污染严重、耗能高等问题。因此, 笔者将在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管载体上用改进水热法制备的 NaA 分子筛膜应用在吡啶脱水工艺中。

NaA 分子筛膜的脱水效果在真空度不变的情况下, 受进料流量和进料温度的影响。维持真空压力 $\leq 500\ \text{Pa}$, 进料为 $\omega(\text{吡啶}) = 95\%$ 的吡啶水溶液, 分别探究进料温度与 NaA 分子筛膜吡啶/水体系分离性能的关系, 以及进料流量、进料温度与出料中吡啶质量分数的关系, 找出最佳进料流量和进料温度 (有效膜面积为 $6.97 \times 10^{-3}\ \text{m}^2$)。

2.2.1 进料温度对分离性能的影响

进料流量为 $0.2\ \text{mL}/\text{min}$ 时, NaA 分子筛膜的渗透通量和吡啶/水分离因子随进料温度的变化曲线如图 3 所示。由图 3 可以看出, 随着进料温度的增加, 分子筛膜的渗透通量随之增加; 而分子筛膜的吡啶/水分离因子随着温度的增高而减小。通过 NaA 分子筛膜渗透汽化脱水处理后的吡啶水溶液中吡啶的质量分数与进料温度的关系如图 4 所示。由图 4 可以看出, 随着温度的升高, 吡啶的质量分数增大; 当温度低于 80°C 时, 脱水效果不明显, 温度在 $80\sim 94^\circ\text{C}$ 时, 脱水效果提升明显, 温度高于 94°C 时, 脱水效果提升缓慢。所以, 最佳进料温度为 96°C 。

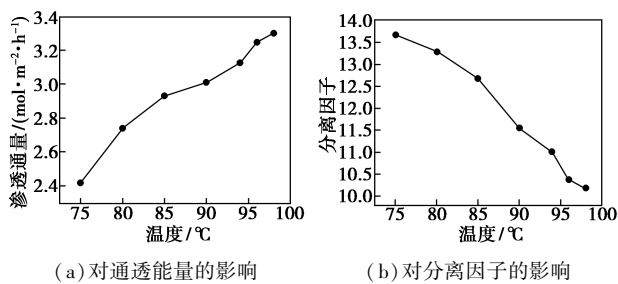


图3 进料温度对分离性能的影响

反应条件: $p \leq 500 \text{ Pa}$, $A = 6.97 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, $Q = 0.2 \text{ mL/min}$ 。

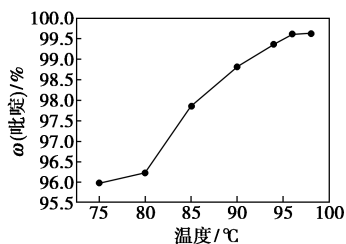


图4 进料温度与出料中吡啶质量分数的关系

反应条件: $p \leq 500 \text{ Pa}$, $A = 6.97 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, $Q = 0.2 \text{ mL/min}$ 。

2.2.2 进料流量对分离性能的影响

在进料温度为 96°C , 对 $\omega(\text{吡啶}) = 95\%$ 的吡啶水溶液进行脱水分离时, NaA 分子筛膜处理后的吡啶水溶液中吡啶的质量分数随进料流量的变化曲线如图5所示。由图5可以看出, 随着进料流量的加大, 出料中吡啶的质量分数减小, 脱水效果下降。当进料流量大于 0.2 mL/min 时, 脱水效果下降明显。

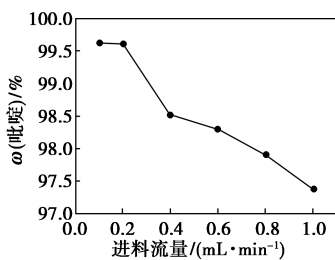


图5 进料流量与出料中吡啶质量分数的关系

反应条件: $p \leq 500 \text{ Pa}$, $A = 6.97 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, $T = 96^\circ\text{C}$ 。

所以, 最佳的试验条件为: 进料流量为 0.2 mL/min , 进料温度为 96°C , 此时, NaA 分子筛膜的吡啶/水分离因子为 10.34, 脱水处理后吡啶水溶液中吡啶的质量分数 $\omega(\text{吡啶}) = 99.61\%$, 处理量为 $1720 \text{ mL}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 。

3 结论

通过陈化前置载体和更新合成液改良的水热法, 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面制备出结晶度高、致密、高

性能的 NaA 分子筛膜。相比于传统的原位水热法制备的 NaA 分子筛膜, 改良后的水热法制备的 NaA 分子筛膜的晶体量多、晶体粒径分布均匀、覆盖率高、选择性好。改良水热法制备的分子筛膜乙醇/水的分离因子为 20.2, 将其应用于吡啶脱水试验中, 进料为 $\omega(\text{吡啶}) = 95\%$ 吡啶水溶液, 进料温度为 96°C , 处理量为 $1720 \text{ mL}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 时, 吡啶/水的分离因子为 10.34, 出料为 $\omega(\text{吡啶}) = 99.61\%$ 的吡啶溶液, 说明分离效果好。为去除吡啶中少量水提供了一种环保、高效和较为经济的分离方法。

参考文献

- [1] Pera-Titus M, Bausach M, Llorens J, et al. Preparation of inner-side tubular zeolite NaA membranes in a continuous flow system [J]. Separation & Purification Technology, 2008, 59(2): 141-150.
- [2] Shahverdi M. Performance of PVA/NaA mixed matrix membrane for removal of water from ethylene glycol solutions by pervaporation [J]. Chemical Engineering Communications, 2015, 202(3): 316-321.
- [3] He Y, Cui X M, Liu X D, et al. Preparation of self-supporting NaA zeolite membranes using geopolymers [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 447(22): 66-72.
- [4] Maia A Á B, Neves R F, Angélica R S, et al. Synthesis, optimisation and characterisation of the zeolite NaA using kaolin waste from the Amazon Region. Production of Zeolites KA, MgA and CaA [J]. Applied Clay Science, 2015, 108(2): 55-60.
- [5] 段维维, 王薇. NaA 型纳米沸石分子筛的研究进展 [J]. 天津工业大学学报, 2013, 32(2): 69-72.
- [6] Yu C, Zhong C, Liu Y, et al. Pervaporation dehydration of ethylene glycol by NaA zeolite membranes [J]. Chemical Engineering Research & Design, 2012, 90(9): 1372-1380.
- [7] Liu Z, Tetsu Ohsuna, Kiminori Sato, et al. Transmission electron microscopy observation on fine structure of zeolite NaA membrane [J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(4): 922-927.
- [8] 许文友, 袁希钢. 用氟化钾水溶液从制药废液中回收吡啶 [J]. 环境科学与技术, 2004, 27(1): 59-61.
- [9] Li Y, Chen H, Liu J, et al. Microwave synthesis of LTA zeolite membranes without seeding [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 277(1): 230-239.
- [10] 徐晓春, 杨维慎. 管状 Silicalite-1 分子筛膜的乙醇/水渗透汽化分离性能 [J]. 膜科学与技术, 1999(4): 39-43.
- [11] Aoki K, Kusakabe K, Morooka S. Gas permeation properties of A-type zeolite membrane formed on porous substrate by hydrothermal synthesis [J]. Journal of Membrane Science, 1998, 141(2): 197-205.
- [12] Nomura M, Tang B, Nakao S I. Selective ethanol extraction from fermentation broth using a silicalite membrane [J]. Separation & Purification Technology, 2015, 27(1): 59-66. ■