

4A 分子筛膜的微波法合成及 渗透性能的研究

陈宜良¹, 赵俊红¹, 李靖如², 郭士岭¹, 詹予忠¹, 徐 军¹, 秦建昭¹

(1. 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002; 2. 河南理工大学, 河南 焦作 454000)

摘要: 分别采用微波密闭合成法和微波常压合成法, 对合成液浓度、反应时间、涂晶方法对成膜的影响进行了探讨, 在管状 α - Al_2O_3 基膜外壁上合成出了一系列 4A 型分子筛膜。并对其进行了 X 射线衍射、扫描电镜检测, 并结合 95% (质量分数) 乙醇水溶液的渗透汽化实验对所制备的膜进行了评价。建立了一套简单易行且费用较低的氮气吹扫的渗透汽化实验装置。

关键词: 4A 分子筛膜; 微波合成; 渗透汽化; 分离选择性

中图分类号: TQ17

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0156-03

Preparation with microwave and permeability of tubular zeolite 4A membrane

CHEN Yi-liang¹, ZHAO Jun-hong¹, LI Jing-ru², GUO Shi-ling¹, ZHAN Yu-zhong¹, XU Jun¹,
QIN Jian-zhao¹

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China;

2. Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: By using microwave methods under airtight and ambient pressure, a series of zeolite 4A membranes was synthesized onto tubular α - Al_2O_3 membrane, with the effects of reactant concentration in solution, reacting time, method of crystal spreading on the membrane formation studied. XRD and SEM were used to characterize the membrane, and the pervaporation of 95% (wt) of ethanol water solution used to test it. A convenient and low-cost pervaporation installation using nitrogen sweeping was also set up.

Key words: zeolite membrane; microwave synthesis; pervaporation; separation selectivity

目前许多国家都开展了一系列掺乙醇汽油或纯乙醇替代车用汽油的研究工作^[1-2], 寻找一种制备无水乙醇的方法就成了研究的热点, 但由于乙醇溶液质量分数达到 95% 时已为恒沸溶液, 如果采用精馏的方法, 包括溶盐萃取精馏、共沸精馏等精馏方法进一步提纯, 能量耗费多, 经济成本高。分子筛膜是无机膜研究领域的前沿和热点之一, A 型分子筛孔径为 0.3~0.5 nm, 其晶穴内存在着强大的电场和极性作用, 对水有很大的亲和力, 故 A 型分子筛膜可以渗透蒸发脱出有机物中的水分, 由其制成的无机膜对小分子气体有很好的分离效果^[3-4]。将 95% (质量分数, 下同) 的乙醇水溶液提浓, 变成 99.9% 的无水乙醇, 用 4A 型分子筛膜渗透汽化分离比传统的精馏法效率可以提高 50%^[5]。A 型分子筛膜合成方法有原位晶化法和预涂晶种法, 加热方式有传统的加热方式和微波加热方式, 膜的载体有玻璃片、陶瓷片以及陶瓷管等。笔者分别采用微波密闭法, 考察了 4 种合成液浓度对合成膜的影响, 在 α -

Al_2O_3 陶瓷管载体表面合成了 4A 分子筛膜, 并研究了该膜对 95% 的水/乙醇溶液的渗透性能实验, 确定合成 4A 型分子筛膜的最佳条件, 研究提供了一种解决脂肪醇和水的恒沸体系分离问题的行之有效方法。

1 实验部分

1.1 4A 分子筛晶种的制备

4A 分子筛晶种的制备采用原位水热合成法^[6-7], 反应混合物中各物质的摩尔比为: $n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{H}_2\text{O}) = 3.5:1:2:130$, 反应装置为不锈钢反应釜, 温度为 100℃, 晶化 5 h。将所得分子筛过滤洗涤, 并于 100℃ 下真空干燥 10 h, 即得到白色分子筛粉末。

1.2 分子筛膜的合成

实验中所用支撑体为 α - Al_2O_3 管状支撑体, 外径 10 mm, 长 45 mm。所用硅源为硅酸钠, 铝源为氢氧化铝, 溶液中硅、铝、钠的摩尔比为 $n(\text{Na}_2\text{O}):$

$n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:1:3.6:d$, 其中水钠摩尔比 d 分别采用 60、80、100、120, 生成的膜分别记为 Wb1 ~ 4。

首先用细砂纸把支撑体的表面充分打磨光滑, 接着用稀盐酸浸泡 12 h 左右, 然后用去离子水浸泡 12 h, 并用去离子水充分洗涤支撑体至中性; 用超声清洗仪清洗 30 min, 然后于 120℃ 下烘干, 备用^[8-9]。

合成液陈化一段时间后, 涂好晶种的支撑体垂直放入聚四氟乙烯反应釜, 密闭放入微波炉中, 在 80 W 下反应 10 min 即可。反应结束后, 将支撑体管取出, 洗涤, 而后于 120℃ 下干燥 10 h, 干燥时升降速率均为 1℃/min, 合成 2 次。

1.3 表征

对生成的分子筛膜进行扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射谱(XRD)检测。XRD 表征在 Rigaku Rotaflex D/MAX-C 型 X 射线粉末衍射仪上进行, 使用 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 为射线源, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速度 8(°)/min。

1.4 4A 型分子筛膜的分离渗透性能试验

氢气作为载气, 氮气作为产生渗透压力的吹扫气, 渗透装置于超级恒温水浴中维持恒定的温度, 采用六通阀进样, 所取样品经过气相色谱仪时所产生的信号由色谱工作站进行收集处理并进行记录。氢气流速 40 mL/min, 高分子小球填充色谱柱, 柱温 160℃, 气化室温度 180℃, 热导桥流 150 mA, 氮气流速 3.5 mL/min, 超级数控恒温水浴温度 30℃, 定量管长度 22.5 cm, 内径 1 mm, 进样时间为 10 s。

2 结果与讨论

图 1 分别为两种浓度时在氧化铝管状支撑体上合成出的 4A 型分子筛膜的 XRD 谱图。XRD 的扫描角度 2θ 取为 5° ~ 70°, 其 5° ~ 17° 以内的 4 个强度逐渐减小的特征峰(峰顶标有“+”的 4 个峰)明显存在而且衍射峰的强度较强, 说明生成的 4A 型分子筛结晶情况较好, 结晶度较高。

以 Wb2 膜为例, SEM 检测结果如图 2 所示, 从左至右分别为放大 500 倍、1 000 倍、2 000 倍的形貌图。由图可以看出用微波密闭法合成出了较连续均

匀的分子筛膜, 成膜分子筛结晶度高, 晶粒大小均匀, 粒径约为 1.7 μm 左右。

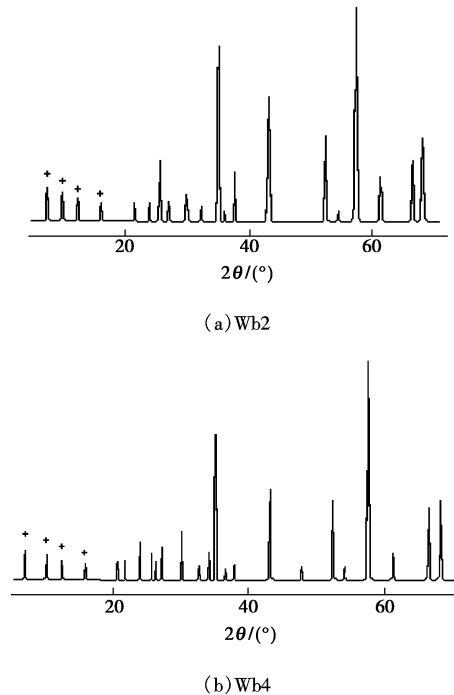


图 1 Wb2 和 Wb4 的 XRD 衍射谱图

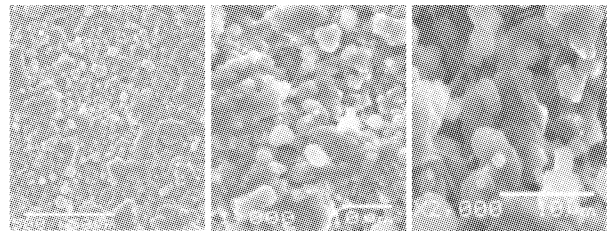


图 2 Wb2 膜的 SEM 照片

表 1 微波密闭合成 4A 型分子筛膜的分离因子

编号	y_1	y_2	x_1	x_2	α	J_1	备注
Wb1	39.85	60.15	8.19	91.81	7.427	1.286	4311-1
Wb2	59.86	40.14	7.67	92.33	17.95	2.769	4330-1
Wb3	79.11	20.89	5.60	94.40	63.84	2.668	4323-6
Wb4	75.24	24.76	6.14	93.86	46.45	1.002	4324-4

注: x_1 、 x_2 为原料液中水和乙醇的质量分数; y_1 、 y_2 分别为渗透侧水和乙醇的质量分数; α 为分离因子 [$\alpha = (y_1/y_2)/(x_1/x_2)$], J_1 为水的通透量 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)。 $J_i = N_i/(A_0 \cdot \tau)$, 其中 N_i 为时间 τ 内渗透通过膜的 i 组分的量 (mol), A_0 为膜的有效面积 (m^2), τ 为渗透时间 (s)。

(上接第 155 页)

- [11] Flynn C E, Goodwin J W. Polymers as rheology modifiers [C]//In: Schulz D N, Glass J E. ACS Symposium Series # 462. Washing, D C: American Chemical Society, 1991.
- [12] Magny, Iliopoulos I, Audebert R. Macromolecular Complexes in Chem-

istry and Biology[M]. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1994:56.

- [13] Biggs B, Selb H A, Caudau F. Copolymerization of acrylamide and a hydrophobic monomer in an aqueous micellar medium: effect of the surfactant on the copolymer microstructure[J]. J Phys Chem, 1992, 96(3): 1505-1511. ■

渗透实验结果如表 1。合成液为第 1 种和第 2 种浓度时,合成膜的分离选择性都较低,第 3 种浓度时最高,第 4 种则又稍稍回降,微波法要求的合成液的浓度较原位水热法的要低,而浓度过低时,合成液中物质向支撑体扩散的速度小于分子筛结晶的速度,从而影响合成膜的质量,导致分离因子的减小。由表 1 可看出,合成膜对水和乙醇的选择性分离因子远远大于空白管的分离因子;对于 95% (质量分数,下同)的乙醇水溶液,通过膜渗透后,渗透侧乙醇的含量可降至 21%,水的含量可达 79%,最高分离因子可达 63.8,这说明用合成的分子筛膜将 95% 的乙醇水溶液提浓,起到了很好作用,分子筛膜对醇-水体系有相当的分离选择性。

实验中合成的膜的分离因子与文献值相当,但渗透实验测得其渗透通量不大,最大渗透通量为 $3 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,这是因为本实验中采取的是用惰性气体氮气吹扫的方法,维持渗透侧低蒸汽分压作为渗透推动力,推动力较小。目前文献报道的基本上都是采用液氮冷凝的方法维持渗透侧的低蒸汽分压,一般需要抽真空,进行渗透测试,所以通透量无法与文献值比较。

3 结语

在管状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基膜外壁上合成出了连续均匀

的 4A 分子筛膜。当混合凝胶组成为 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1 : 3.6 : 100$ 时合成的 4A 分子筛膜对 95% 的乙醇水溶液最高分离因子可达到 63.8,并建立了一套简易的渗透气化装置。

参考文献

- [1] 韩德奇,李伟,张东捧,等.燃料乙醇的生产进展和应用探讨[J].化工技术经济,2002,5(12):9-15.
- [2] 刘敏,邓新忠,张宏宇,等.美国及国内燃料乙醇应用现状及发展预测[J].山东化工,2001,30(6):29-30.
- [3] 董强,徐南平,时钧.A 型沸石分子筛膜微波合成及渗透汽化性能[J].化工学报,2001,52(8):749-752.
- [4] 董强,徐南平,时钧.铝硅酸盐溶液中 A 型沸石分子筛膜合成规律的研究[J].硅酸盐通报,2002(1):54-57.
- [5] Billard P, Kind M. Performance of PVA-and zeolite-membranes in selective drying processes[J]. Chemical Engineering and Processing, 2003, 42(1):23-28.
- [6] Jafar J J, Budd P M, *et al.* Separation of alcohol/water mixtures by pervaporation through zeolite A membranes[J]. Microporous Mater, 1997, 12: 305-311.
- [7] Masuda T, Hara H, Kouno M, *et al.* Preparation of an A-type zeolite film on the surface of an alumina ceramic filter[J]. Microporous Mater, 1995, 3(4/5):565-571.
- [8] 董强,黄培,徐南平,等.支撑体材料对 NaA 型沸石分子筛膜形成的影响[J].高校化学工程学报,2001,15(2):179-182.
- [9] Yamazaki S, Tsutsumi K. Synthesis of an A-type zeolite membrane on silicon oxide film-silicon, quartz plate and quartz fiber filter[J]. Microporous Mater, 1995, 4(2/3):205-212. ■

上海耐腐阀门制造有限公司

主要产品:衬里反应储罐、衬氟气动蝶阀、衬氟电动蝶阀、衬氟电动球阀等

电 话:021-57609878 57609868

传 真:021-57609848

<http://www.sn-v.com>

常州市佳友干燥设备有限公司

主要产品:SZG 系列双锥回转真空干燥机;ZLG 系列振动流化床干燥机;CT-C 系列热风循环烘箱;XSG 快速旋转闪蒸干燥机;QG 系列气流干燥机;FL 系列沸腾制粒干燥机;GFG 系列高效沸腾干燥机;LPG 系列高速离心喷雾干燥机等

电 话:0519-8733358 8902498

传 真:0519-8733378

<http://www.jy-drying.com>

江苏东邦机械有限公司

主要产品:MYB 全自动板式密闭过滤机;NCB 内啮合齿轮泵;WYB 系列密闭卧式叶片过滤机;DC 系列水平叶片过滤机;CL 系列袋式过滤机;DCK 型化工离心泵

电 话:0510-87868998 87868730

<http://www.dcbj.com>

上海南亚泵业制造有限公司

主要产品:ZX 卧式自吸泵;NYH、NYWH 化工泵;GRG 高温化工泵;ZCQ 型自吸磁力泵;CQB-F 型氟塑料磁力泵;NYS 高温浓硫酸泵;FY 耐腐蚀液下泵;YW 无堵塞液下泵

电 话:021-56618383 63062727

传 真:021-56613737