

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201511243

www.whxb.pku.edu.cn

高硅 MFI 分子筛膜的合成与低温脱除膜内有机模板剂

赵淑衡^{1,2} 郎林^{1,*} 江俊飞^{1,2} 阴秀丽¹ 吴创之¹(¹中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640; ²中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用旋涂法在粗糙的 α -Al₂O₃ 载体片上制备出较完备的分子筛晶种层; 以四丙基氢氧化铵(TPAOH)为有机模板剂, 通过调控合成液的 H₂O/Si 摩尔比, 实现了对分子筛晶体面内优先生长的调控; 经过三次水热合成得到致密交联的 *h0h*-轴取向高硅 MFI 分子筛膜, 膜厚约为 8 μ m(包括~5 μ m 致密层和~3 μ m 过渡层)。采用先低温加氢裂解后低温空气氧化的两步法脱除工艺, 有效脱除了分子筛膜内的有机模板剂。相比于传统高温煅烧法, 该法可以避免分子筛膜因脱除模板剂而形成的较大晶间缺陷。因而采用低温两步法脱除模板剂的分子筛膜片在 30 °C 时具有较好的 CO₂ 分离效果, 其 CO₂/N₂ 分离因子达到 5.2, CO₂ 渗透通量高达 5.8×10^{-7} mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹。

关键词: 高硅 MFI 分子筛膜; 模板剂脱除; 低温加氢裂解; 气体膜分离; 载体
中图分类号: O647

Synthesis and Low-Temperature Detemplation of High-Silica MFI Zeolite Membranes

ZHAO Shu-Heng^{1,2} LANG Lin^{1,*} JIANG Jun-Fei^{1,2} YIN Xiu-Li¹ WU Chuang-Zhi¹(¹CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, P. R. China; ²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

Abstract: High-silica MFI zeolite membranes supported on porous α -alumina discs were prepared by a seeded secondary growth method, using tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) as organic template. First, nanocrystals were deposited on rough α -Al₂O₃ discs by a spin-on process. Then, based on controlling the H₂O/Si molar ratio of the synthetic solution, a restricting in-plane *h0h*-oriented growth method with an ultra-dilute precursor was designed to prepare non-defective zeolite membranes that were as thin as possible. Finally, cross-linked and dense MFI zeolite membranes were prepared after the third synthesis step, giving a membrane layer thickness of about 8 μ m, including ~5 μ m dense layers and ~3 μ m intermediate layers. A novel, two-step method, coupling by low-temperature hydrocracking and oxidation, is proposed for efficient removal of the template from zeolite membranes. Compared with traditional high-temperature calcination, template removal by the two-step method could eliminate the grain boundary defects formed in response to stresses induced by heat treatment. As a result, the membranes treated by the two-step detemplation method displayed a preferable CO₂/N₂ separation factor (about 5.2) and high CO₂ permeance (5.8×10^{-7} mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹) at 30 °C.

Key Words: High-silica MFI zeolite membrane; Template removal; Low-temperature hydrocracking; Gas permeation; Support

Received: September 24, 2015; Revised: November 23, 2015; Publishen on Web: November 24, 2015.

*Corresponding author. Email: langlin@ms.giec.ac.cn; Tel:+86-20-37218289.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51202245, 51106165) and Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (S2013010014896, 10251007006000000).

国家自然科学基金(51202245, 51106165)和广东省自然科学基金(S2013010014896, 10251007006000000)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

分子筛膜是一种由分子筛微晶相互交联生长而成的新型无机膜材料,具有规则的孔道结构,孔径在0.3–1.0 nm之间,与一般分子的直径大小相近,具有优良的膜分离性能,被广泛应用于膜分离和膜催化等诸多领域^{1–7}。分子筛膜的种类很多,其中MFI分子筛膜因其特殊的孔道结构和相对成熟的合成工艺等特点而受到广泛关注^{8–19}。

分子筛膜大多是在多孔载体上合成的复合材料,因而载体的物理性质^{18,20,21}(如粗糙度、孔隙率等)和化学性质^{16,22–27}会显著影响MFI分子筛膜的完备性和分离特性。一般认为,在较为粗糙的大孔载体表面直接生长连续且完备的分子筛膜的难度较大,大多需要先制备一层较薄的平滑过渡层或进行表面化学修饰,进而在改性后的载体上合成完备的分子筛膜^{25,28–31};但其制备工艺相对复杂,且成本较高。此外,如何有效避免在热处理脱除膜内有机模板剂时形成的缺陷,也是影响MFI分子筛膜制备与应用的一个重要因素。Choi等³²的研究结果表明,由于膜层与载体的热膨胀系数存在差异,以及分子筛晶体本身各轴向间的热膨胀方向和幅度也不同,所以采用传统高温煅烧工艺时容易在分子筛膜内产生裂纹等缺陷,进而会显著影响分子筛膜的分离效果。Dong等³³也发现,当煅烧温度高于350 °C时,MFI分子筛膜在脱除模板剂时更容易产生缺陷。因此,近年来很多研究者致力于开发在较低温度下脱除分子筛颗粒和分子筛膜内有机模板剂的方法,如紫外/臭氧法^{21,34,35}、液相氧化法^{36–38}和低温加氢裂解法^{39,40}等。其中,低温加氢裂解法可以在300 °C以下的中低温条件下有效去除高硅MFI分子筛晶体内的TPAOH模板剂,是一种工艺简单且成本较低的低温热处理脱模板剂方法。

为更好地解决上述两个分子筛膜制备领域的关键科学问题,本文研究了采用高孔隙率的廉价 α -Al₂O₃片为载体合成完备分子筛膜的工艺。以适度的晶种层作为过渡层,省去了复杂而繁琐的载体预处理工艺;通过调控合成液配比,直接在未经处理的大孔粗糙载体上制备出完备的高硅MFI分子筛膜。进而,成功将低温加氢裂解方法应用于高硅MFI分子筛膜内模板剂的脱除过程,并提出了一种改进的两步法低温脱除分子筛膜内有机模板剂的工艺。

2 实验部分

2.1 实验试剂与材料

试剂:正硅酸乙酯(TEOS, AR,天津市大茂化学试剂厂),质量分数为25%的四丙基氢氧化铵(AR,天津光复精细化工研究所)。实验所用载体为自制的大孔 α -Al₂O₃片,厚度和直径分别为2和25 mm,平均孔径为510 nm,孔隙率为69.8%(压汞法测得)。

2.2 高硅MFI分子筛膜的制备

2.2.1 晶种的制备

按照摩尔比为1TEOS : 0.36TPAOH : 60H₂O的比例配制合成液,室温下搅拌5 h,将合成液倒入以聚四氟乙烯为内衬的不锈钢反应釜中,密封,150 °C下晶化20 h;冷却后取出,并反复经过去离子水超声清洗、离心分离得到晶种分子筛,置于105 °C烘箱中干燥备用;所制备的分子筛晶种大小均匀,粒径约为250 nm。

2.2.2 晶种层的制备

采用旋涂法在载体片表面预涂晶种⁴¹。配制一定浓度的晶种液,并超声15 min,将载体片固定于匀胶机上,涂覆适量晶种液,迅速打开旋转按钮,在较低转速(500 r·min⁻¹)下停留6 s,之后在较高转速(2000 r·min⁻¹)下停留20 s,均匀涂覆晶种,最后置于60 °C烘箱中烘干备用。

2.2.3 分子筛膜的制备

按照摩尔比为1TEOS : 0.2TPAOH : 1000H₂O配制分子筛合成液(L₁):在剧烈搅拌的条件下,将TEOS缓慢加入装有TPAOH及水的三口烧瓶中,室温下搅拌老化5 h后得到澄清的合成液。将预涂过晶种的载体片置于反应釜中,倒入适量L₁合成液,在150 °C下晶化8 h得到一次合成膜片(M₁)。将膜片取出后用去离子水冲洗,在60 °C烘箱中干燥。再配制摩尔比为1TEOS : 0.2TPAOH : 1500H₂O的分子筛合成液(L₂),将一次合成后膜片重新放入反应釜中,倒入适量L₂合成液,150 °C条件下水热合成8 h得到二次合成膜片(M₂),清洗并烘干;重复二次合成过程,制得三次合成膜片(M₃),清洗并烘干备用。最后,对经过三次合成且验漏达标的完备分子筛膜片(M₃),分别采用三种方法,在不同条件下进行脱除有机模板剂热处理。

2.3 分子筛膜内有机模板剂的脱除

2.3.1 低温加氢裂解脱除分子筛膜内有机模板剂

低温加氢裂解脱除分子筛膜内有机模板剂的

实验流程详见相关文献⁴⁰。先将制备好的膜片M₃置于气氛炉中，然后将炉内抽至真空度为~0.09 MPa，再缓慢通入氢气至常压后，以1 °C·min⁻¹升温速率升至300 °C，恒温24 h，自然降温至室温，取出；在模板剂脱除过程中氢气流速为250 mL·min⁻¹左右。经此方法脱除模板剂后的膜片命名为M_{3,1}。

2.3.2 低温两步法脱除分子筛膜内有机模板剂

将上述加氢裂解法脱除模板剂后的膜片M_{3,1}，再次置于气氛炉中，通入流动空气，以1 °C·min⁻¹升温速率升至300 °C，恒温5 h，自然降温至室温，取出；其中空气流速同样为250 mL·min⁻¹左右。经此方法脱除模板剂后的膜片命名为M_{3,2}。

2.3.3 传统高温煅烧法脱除分子筛膜内有机模板剂

将制备好的分子筛膜片M₃置于马弗炉中，以0.2 °C·min⁻¹的升温速率升至500 °C，恒温10 h后，同样以0.2 °C·min⁻¹的降温速率由500 °C降温至室温，经此方法脱除模板剂后的膜片命名为M_{3,3}。

2.4 高硅MFI分子筛膜的气体渗透实验

分子筛膜的验漏与气体分离实验的操作流程与文献^{16,41}中一致。将制备好的膜片放入不锈钢膜组件中，连接好膜组件气路。通过调节进出口气体流量使得膜前端保持一定的压力，膜后端连接皂泡流量计测量膜片的气体渗透通量，或连接气相色谱(GC2014)考察膜片的气体分离效果。单组分气体渗透实验所用气体为高纯氮气(99.999%)；双组分气体膜分离实验过程使用气体为50%CO₂/50%N₂的混合标准气。

通过单组分气体的渗透数据可以简单估算多孔陶瓷材料的平均孔径^{42,43}，如公式(1)–(4)所示，其中气体的渗透通量 J 与平均压差 $P_{(av)}$ 呈线性关系，根据这一线性关系可以计算多孔陶瓷材料的平均孔径。虽然该公式系列多用于计算平均孔径大于50 nm的大孔陶瓷材料，但也可用于判定生长在大孔氧化铝载体上的分子筛复合膜是否存在较大缺陷。本文结合膜片脱除模板剂后的N₂气体渗透数据，利用该系列公式来计算脱除模板剂时膜内可能形成的较大缺陷(> 50 nm)情况。

$$J = Q/A(P_h - P_l) \quad (1)$$

$$J = \alpha + \beta P_{(av)} \quad (2)$$

$$P_{(av)} = (P_h + P_l)/2 \quad (3)$$

$$d_p = 16.964\eta \sqrt{\frac{RT}{M} \left(\frac{\beta}{\alpha} \right)} \quad (4)$$

式(1)中 Q 为渗透气流量(mol·s⁻¹)， A 为膜片的有效面积(m²)， P_h 为膜前端高压侧压力(Pa)， P_l 为膜后端低压侧压力(Pa)， J 为一定压差下单位膜面积的气体渗透通量(mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹)；式(2)中 $P_{(av)}$ 为膜片前后端的平均压力(Pa)，式中的 α 和 β 可由渗透通量与平均压力的线性拟合计算得到；式(4)中 d_p 为多孔材料平均孔径(nm)， η 为氮气在此温度下的粘度系数(Pa·s)， R 为气体常数(J·mol⁻¹·K⁻¹)， T 为温度(K)， M 为氮气分子的摩尔质量(g·mol⁻¹)。

2.5 分析仪器与表征方法

2.5.1 分析仪器

本文中所使用的分析仪器包括以下几种：日本日立公司的S4800场发射扫描电镜(SEM)；荷兰PANalytical公司的X'Pert Pro MPD X射线衍射仪(XRD)，测试条件为Cu K α 辐射($\lambda=0.15406$ nm)，靶电流40 mA，靶电压40 kV，扫描范围5°–50°；法国Horiba Jobin Yvon公司的LabRAM HR800-LS55型激光共聚焦拉曼光谱仪，激光器的入射光波长为325 nm，扫描范围为200–4000 cm⁻¹；日本岛津公司的气相色谱仪GC2014，热导检测器(TCD)，Propark Q和5A分子筛色谱柱。

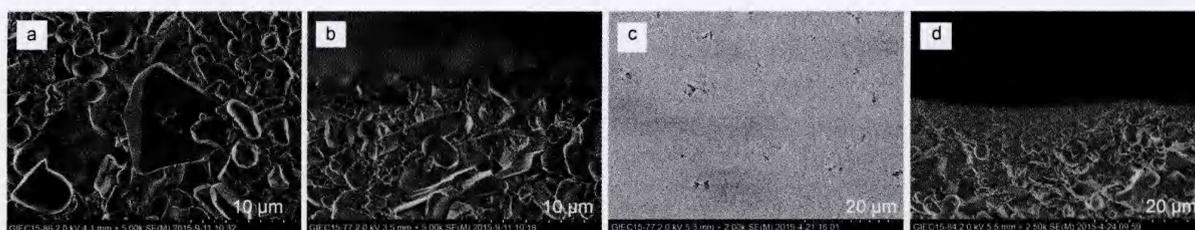
2.5.2 分子筛膜的XRD表征分析

选取XRD谱图中 $2\theta = 7.9^\circ$ 处(101)取向特征峰强度与 $2\theta = 8.9^\circ$ 处(200)取向特征峰强度的比值来表征膜内分子筛晶体生长取向的变化规律，计作 I_{101}/I_{200} ；该值越大说明分子筛膜的 $h0h$ -轴取向越显著。选取XRD谱图中 $2\theta = 7.9^\circ$ 处分子筛膜(101)取向特征峰强度与 $2\theta = 25.6^\circ$ 处氧化铝载体特征峰强度的比值来表征分子筛膜完备性的变化规律，计作 $I_{101}/I_{\alpha-Al_2O_3}$ ；该值越大说明分子筛膜内晶体交联越致密。

3 结果与讨论

3.1 高硅MFI分子筛膜的表征

图1为 α -Al₂O₃载体片和晶种层的SEM照片。从图1(a, b)可以看出，由于所采用的大孔 α -Al₂O₃载体未经打磨清洗等繁琐的表面预处理工序，所以载体表面极为粗糙不平；表面颗粒大小不均，主要颗粒粒径为1–10 μ m(图1a)，其粗糙表面的凹凸范围达到2–5 μ m(图1b)。图1(c, d)的结果表明，采用旋涂分子筛晶种的工艺，可以在粗糙的 α -Al₂O₃载体上覆盖一层紧密且无取向排列的分子筛晶种层(见图2中XRD结果)。但是，由于载体表

图1 α - Al_2O_3 载体片及晶种层的SEM图片Fig.1 SEM images of α - Al_2O_3 supports and seeds layers(a) top view and (b) cross section view of α - Al_2O_3 supports; (c) top view and (d) cross section view of seed layers

面凹凸不平的原因, 晶种层厚度并不均匀, 约为3–6 μm , 且仍有少许表面覆盖不完全(图1c)。

文献^{41,44}表明, 适度降低合成液中的 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ 摩尔比有利于分子筛晶体之间的相互交联生长。因而实验中, 第一次成膜时采用 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Si}) = 1000$ 的 L_1 合成液。如图3(a, b)所示, 在150 $^\circ\text{C}$ 下水热晶化8 h后, 分子筛晶体之间已经较好地交联生长, 且最上层晶体已向面外生出一层厚度约为1.5 μm 的致密且为 $h0h$ -轴取向的分子筛薄膜层(图2); 但其 N_2 验漏通量高达 $1.1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ (表1), 表明一次合成后的分子筛膜还存在较多晶间缺陷, 尚需进一步交联生长。此外, 由于 L_1 合成液的pH值较低(pH = 9–10), 且一次合成时间较短, 可有效抑制 α - Al_2O_3 载体中铝元素的溶出⁴¹, 有利于高硅MFI分子筛膜的制备。为了进一步抑制分子筛晶体的面外生长, 实验中采用 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Si}) = 1500$ 的 L_2 合成液配比进行分子筛膜的第二次和第三次晶化合成。如图3所示, 随着合成次数的增加, 分子筛膜表面的晶体尺寸逐渐增大, 晶体间的结合也由疏松变得致密, 膜表面也更为平整;

一次合成后, 分子筛膜的总厚度不再增加, 约为8 μm 。然而, 分子筛膜的内部结构仍然会发生一定的变化, 其侧面结构SEM照片表明, 所制备的复合分子筛膜可以分为3个部分, 即分子筛膜致密层、晶种过渡层和载体层。表1中列出了分子筛膜内部结构随着合成次数增加的变化规律, 即分子筛膜的膜层总厚度保持不变, 致密层的厚度逐渐增加, 过渡层的厚度逐渐减少。这充分说明 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Si}) = 1500$ 的 L_2 合成液更有利于分子筛晶体的面内交联生长; 因而, 在二次合成和三次合成过程中, 分子筛膜的总厚度没有增加, 但 N_2 验漏通量却大幅下降, 即可能存在的晶间缺陷逐渐变少, 经过三次晶化合成后分子筛膜的渗透通量减小至 $7.1 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, 最终成为较完备的分子筛膜。此外, XRD谱图结果(图2)也表明所制备的分子筛膜具备了高硅MFI分子筛膜的典型特征峰; 且随着合成次数的增加, 谱图中分子筛膜(101)和(200)特征峰的峰强度比 I_{101}/I_{200} 由1.80增加至3.04, 分子筛膜(101)处特征峰与 α - Al_2O_3 载体的特征峰的峰强度比 $I_{101}/I_{\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3}$ 由0.62增加至0.96; 说明分子筛晶体是优先沿 $h0h$ -轴取向交联生长, 且分子筛膜层的致密度及厚度随合成次数的增加而逐步增大。

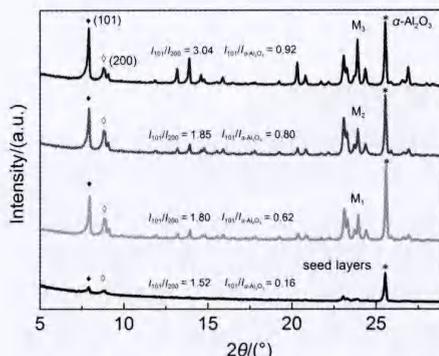


图2 分子筛晶种层和分子筛膜的XRD图

Fig.2 XRD patterns of the seed layers and zeolite membranes

M_1 , M_2 , and M_3 represent the first-time, second-time, and third-time synthesized membranes, respectively.

3.2 分子筛膜内有机模板剂的脱除

为了有效避免分子筛膜在热处理脱除模板剂过程中形成晶间缺陷或裂纹, 本实验对比考察了三种有机模板剂脱除方法: 传统高温煅烧法、低温加氢裂解法和低温加氢裂解耦合低温空气氧化的低温两步法。实验选取同一批次合成的3个高硅MFI分子筛膜片(其 N_2 验漏通量均为 $(5-7) \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$), 考察其膜内有机模板剂的脱除效果, 以脱除模板剂后分子筛膜的拉曼谱图(图4)和 N_2 单组份气体渗透性能(图5)来表征。有机模板剂的拉曼位移特征峰包括: 1460 cm^{-1} 处的一 CH_3 变

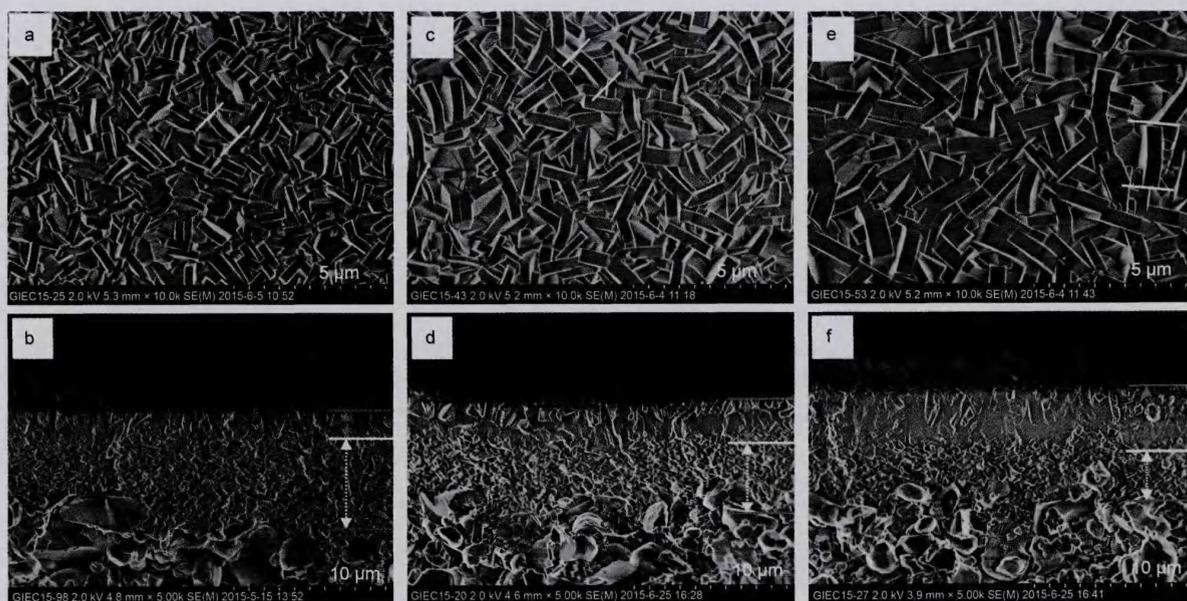


图3 不同合成次数的分子筛膜SEM图片

Fig.3 SEM images of zeolite membranes with different synthesis times

(a) top view and (b) cross section view of M_1 ; (c) top view and (d) cross section view of M_2 ; (e) top view and (f) cross section view of M_3 表1 不同合成次数的分子筛膜膜层变化量及 N_2 验漏结果Table 1 Size parameters and N_2 leaking results of zeolite membranes with different synthesis times

Membrane	Thickness of membranes/ μm			$J_{N_2}/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1})$
	total film	dense layer	intermediate layer	
M_1	~ 8	~ 1.5	~ 6.5	1.1×10^{-8}
M_2	~ 8	~ 3.0	~ 5.0	5.8×10^{-10}
M_3	~ 8	~ 5.0	~ 3.0	7.1×10^{-11}

 J_{N_2} represents N_2 leaking test results of membranes.

形振动峰, 1600 cm^{-1} 处的 C—C 伸缩振动峰以及 $2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ 处对称和反对称— CH_3 的三个伸缩振动峰。从图4中不难发现, 虽然 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下加氢裂解法可以有效脱除分子筛晶种颗粒(seeds, 粒径为 250 nm) 中的有机模板剂, 但在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下加氢裂解脱除模板剂后的分子筛膜(M_{3-1}) 内仍残余少量有机物。这说明由于分子筛膜具有致密且完备的膜层结构, 其低温脱除有机模板剂的难度较大, 低温加氢裂解法仅能部分脱除高硅MFI分子筛膜内的有机模板剂。因此, 本实验又提出一种低温两步法脱除工艺, 在第一步低温加氢裂解脱除模板剂使分子筛孔道部分打开后, 第二步采用空气氧化性气氛在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 低温条件下进行膜内有机模板剂的二次脱除, 目的是促进膜内有机残留物的低温氧化反应。图4的拉曼结果表明, 低温两步法处理后的膜片(M_{3-2}) 和高温煅烧处理后的膜片(M_{3-3}), 均未检测到有机模板剂的特征峰。因此, 采用低温

两步法脱除工艺可以达到传统高温煅烧的脱除效

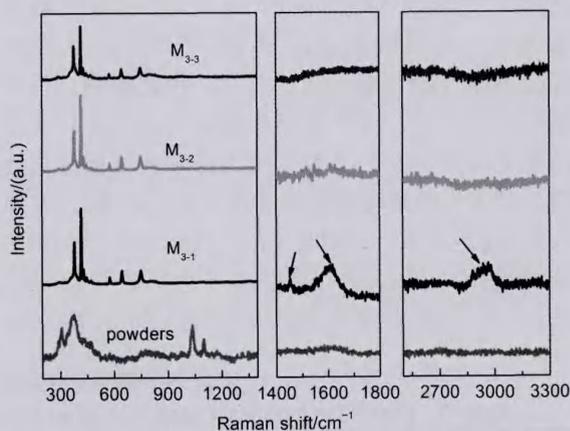


图4 脱除模板剂后分子筛膜片及分子筛粉末的拉曼谱图

Fig.4 Raman spectra of zeolite membranes and zeolite powders with template removal

M_{3-1} : M_3 membrane detemplated by hydrocracking at $300\text{ }^\circ\text{C}$;
 M_{3-2} : M_3 membrane detemplated by two-step method at $300\text{ }^\circ\text{C}$;
 M_{3-3} : M_3 membrane detemplated by calcination at $500\text{ }^\circ\text{C}$

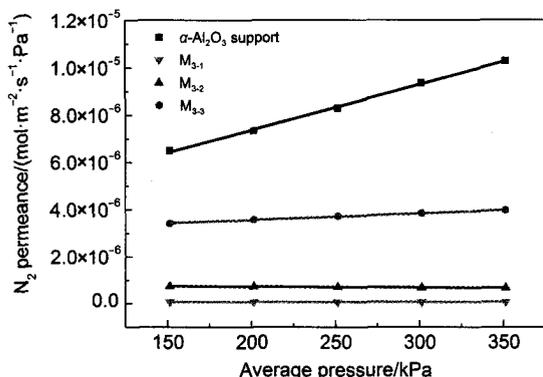


图5 α - Al_2O_3 载体和分子筛膜的 N_2 气体渗透通量
Fig.5 N_2 permeance of α - Al_2O_3 supports and zeolite membranes

果, 最终得到孔道畅通的分子筛膜。

此外, 膜片 M_{3-1} 、 M_{3-2} 和 M_{3-3} 的 N_2 单组分气体渗透数据(图5)也表明, 随着有机模板剂的脱除, 分子筛膜内孔道逐渐打开, 气体渗透通量随之增大; 当膜内存在有机物残余时, 分子筛膜的 N_2 渗透通量相对较低, 仅为 $(5.7-6.1) \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$; 当充分脱除分子筛膜内有机模板剂后, 分子筛膜的 N_2 渗透通量显著增大。高温煅烧膜片 M_{3-3} 的 N_2 渗透通量甚至达到了 $(3.4-3.9) \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, 接近于大孔氧化铝载体片的 N_2 渗透通量。这表明高温煅烧后分子筛膜片很可能存在较大的晶间缺陷或裂纹。根据多孔材料的 N_2 渗透数据, 采用公式(2)和(4)计算载体和不同膜片的平均孔径。表2中列出了 N_2 渗透数据的线性拟合结果和不同膜片的计算孔径。结果表明: 大孔 α - Al_2O_3 载体的平均孔径大小为484 nm, 与压汞法测量结果接近; 高温煅烧膜片 M_{3-3} 的平均孔径达到83 nm, 远大于分子筛孔道的直径。由此推测, 在高温煅烧过程中, 分子筛膜片容易形成较大尺寸的晶间缺陷或裂纹, 从而会严重影响其气体分离性能。对于低温脱除模板剂的膜片 M_{3-1} 和 M_{3-2} , 其拟合斜率 β 为负值, 说明其平均孔径远小于公式(4)的计算范围, 进而说明低温两步法脱除模板剂工艺, 可以避免分子筛膜内形成较大的非晶缺陷,

有利于提高其气体分离性能。

3.3 高硅MFI分子筛膜的气体分离性能

为了进一步考察晶间缺陷对分子筛膜分离性能的影响规律, 本文对比考察了不同条件下脱除模板剂后分子筛膜的 CO_2/N_2 分离效果, 结果如图6所示。高温热处理后膜片 M_{3-3} 的分离效果相对较差, 其分离因子为1.7-2.0, 说明在高温煅烧过程中产生的晶间缺陷, 严重破坏了高硅MFI分子筛膜的纳米孔道结构, 从而降低了其分离性能。然而, 低温热处理的膜片 M_{3-1} 和 M_{3-2} 却均表现出较好的 CO_2/N_2 分离性能, 其分离因子随渗透压差的增加而变大, 最大值均在5.0以上。但由于低温加氢裂解的膜片 M_{3-1} 尚存有少量有机物残留, 堵塞了分子筛的孔道, 其 CO_2 渗透通量较低, 仅为 $(3.6-$

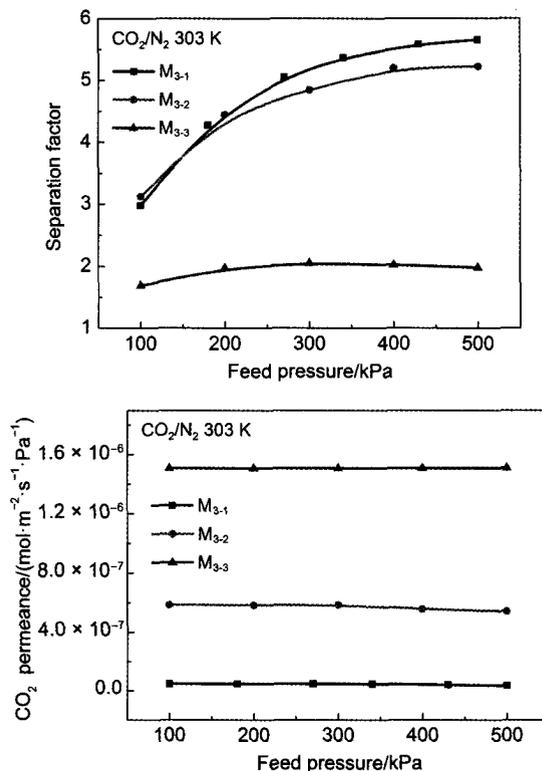


图6 分子筛膜的 CO_2/N_2 分离因子和 CO_2 渗透通量
Fig.6 CO_2/N_2 separation factor and CO_2 permeance of zeolite membranes

表2 N_2 渗透通量数据的线性拟合参数及膜片平均孔径

Table 2 Regression parameters and average pore sizes of the membranes from steady state N_2 permeation data

Membrane	$\alpha/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})^a$	$\beta/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-2})^a$	Average pore diameter/nm ^b
α - Al_2O_3 supports	3.58×10^{-6}	1.91×10^{-11}	486
M_{3-1}	6.39×10^{-8}	-1.81×10^{-14}	—
M_{3-2}	7.93×10^{-7}	-3.93×10^{-13}	—
M_{3-3}	3.01×10^{-6}	2.72×10^{-12}	83

^a α and β were given by Eq.(2); ^b This formula applies only to calculate the diameter of porous material which is larger than 50 nm.

$4.6) \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$; 低温两步法处理的膜片 $\text{M}_{3.2}$ 的 CO_2 渗透通量则高达 $(5.4-5.8) \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。实验结果表明, 低温两步法脱除模板剂工艺不仅可以有效脱除高硅MFI分子筛膜内的有机模板剂, 而且可以有效避免分子筛膜在模板剂脱除过程中形成的二次缺陷。此外, 鉴于 CO_2 和 N_2 的分子动力学直径分别为0.330和0.364 nm, 均小于MFI型分子筛的孔道尺寸(0.55 nm), 说明所制备的高硅MFI分子筛膜对 CO_2 气体具有优先吸附分离性能, 而优先吸附在分子筛孔道内的 CO_2 分子阻碍了 N_2 分子的扩散过程, 导致在 CO_2/N_2 混合体系中 CO_2 的渗透通量和选择性较高。

4 结论

采用晶种法, 经过三次合成在未经处理的粗糙 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体片上制备出包含致密膜层和过渡晶种层的高硅MFI分子筛复合膜, 并通过优化合成液中 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Si})$ 的比值, 实现了分子筛晶体的面内 $h0h$ -轴取向优先交联生长。提出了一种低温加氢裂解与低温空气氧化耦合的低温两步法脱除分子筛膜内有机模板剂的新方法。与传统高温煅烧工艺相比, 这种新工艺不仅可以有效脱除高硅MFI分子筛膜内的有机模板剂, 而且可以有效避免分子筛膜在脱除模板剂过程中形成较大的缺陷。实验结果表明, 所制备的高硅MFI分子筛膜对 CO_2 气体具有较好的优先吸附分离性能, 其对 CO_2/N_2 二元混合气体的 CO_2 渗透通量和选择性分离因子分别达到 $5.6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 和5.2。但仍需指出, 本文所报道的粗糙载体上制备分子筛膜工艺尚不完备, 如何进一步简化合成工艺并提高MFI分子筛膜的 CO_2 分离性能将是今后的研究重点。

References

- (1) Caro, J.; Noack, M. *Microporous Mesoporous Mat.* **2008**, *115*, 215. doi: 10.1016/j.micromeso.2008.03.008
- (2) Yu, M.; Noble, R. D.; Falconer, J. L. *Accounts Chem. Res.* **2011**, *44*, 1196. doi: 10.1021/ar200083e
- (3) Pina, M. P.; Mallada, R.; Arruebo, M.; Urbiztondo, M.; Navascues, N.; de la Iglesia, O.; Santamaria, J. *Microporous Mesoporous Mat.* **2011**, *144*, 19. doi: 10.1016/j.micromeso.2010.12.003
- (4) Tsapatsis, M. *Science* **2011**, *334*, 767. doi: 10.1126/science.1205957
- (5) Jiang, H. Y.; Zhang, B. Q.; Lin, Y. S.; Li, Y. D. *Chin. Sci. Bull.* **2004**, *49*, 2133. [蒋海洋, 张宝泉, 林跃生, 李永丹. 科学通报, **2004**, *49*, 2133.] doi: 10.1007/BF03185778
- (6) Guo, Y. L.; Deng, Z. Y.; Lu, G. Z. *Petrochem. Technol.* **2008**, *37*, 865. [郭杨龙, 邓志勇, 卢冠忠. 石油化工, **2008**, *37*, 865.]
- (7) Cheng, Y.; Li, J. S.; Liu, M.; Sun, X. Y.; Wang, L. J. *China Ceram. Ind.* **2004**, *11(1)*, 40. [成岳, 李健生, 刘媚, 孙秀云, 王连军. 中国陶瓷工业, **2004**, *11(1)*, 40.]
- (8) Snyder, M. A.; Tsapatsis, M. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2007**, *46*, 7560.
- (9) Cheng, Y.; Li, J. S.; Wang, L. J.; Sun, X. Y. *Prog. Chem.* **2006**, *18*, 221. [成岳, 李健生, 王连军, 孙秀云. 化学进展, **2006**, *18*, 221.]
- (10) Peng, Y.; Wang, Z. B. *Prog. Chem.* **2012**, *23*, 2178. [彭勇, 王正宝. 化学进展, **2012**, *23*, 2178.]
- (11) Lang, L.; Zhang, C.; Yin, X. L.; Wu, C. Z. *Prog. Chem.* **2011**, *23*, 1022. [郎林, 张超, 阴秀丽, 吴创之. 化学进展, **2011**, *23*, 1022.]
- (12) Hedlund, J.; Sterte, J.; Anthonis, M.; Bons, A. J.; Carstensen, B.; Corcoran, N.; Cox, D.; Deckman, H.; De Gijnst, W.; de Moor, P. P.; Lai, F.; McHenry, J.; Mortier, W.; Reinoso, J. *Microporous Mesoporous Mat.* **2002**, *52*, 179. doi: 10.1016/S1387-1811(02)00316-5
- (13) Sandström, L.; Sjöberg, E.; Hedlund, J. *J. Membr. Sci.* **2011**, *380*, 232. doi: 10.1016/j.memsci.2011.07.011
- (14) Zhou, H.; Korelskiy, D.; Sjöberg, E.; Hedlund, J. *Microporous Mesoporous Mat.* **2014**, *192*, 76. doi: 10.1016/j.micromeso.2013.09.017
- (15) Wang, Z. X.; Yan, W. F.; Tian, D. Y.; Cao, X. J.; Yu, J. H.; Xu, R. R. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, *26*, 2044. [王周翔, 闫文付, 田大勇, 曹学静, 于吉红, 徐如人. 物理化学学报, **2010**, *26*, 2044.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20100714
- (16) Zhang, C.; Yan, W. F.; Yu, J. H.; Xu, R. R. *Chem. J. Chin. Univ.* **2012**, *33*, 1124. [张聪, 闫文付, 于吉红, 徐如人. 高等学校化学学报, **2012**, *33*, 1124.]
- (17) Zhou, M.; Zhang, B. Q.; Liu, X. F. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2006**, *22*, 1750. [周明, 张宝泉, 刘秀凤. 无机化学学报, **2006**, *22*, 1750.]
- (18) Chen, H. L.; Li, Y. S.; Zhu, G. Q.; Yang, W. S. *Sci. China Ser. B: Chem.* **2008**, *38*, 777. [陈红亮, 李砚硕, 朱广奇, 杨维慎. 中国科学(B辑: 化学), **2008**, *38*, 777.]
- (19) Kanezashi, M.; Lin, Y. S. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3767. doi: 10.1021/jp804586q
- (20) Tawalbeh, M.; Tezel, F. H.; Kruczek, B.; Letaief, S.; Detellier, C. *J. Porous Mater.* **2013**, *20*, 1407. doi: 10.1007/s10934-013-9726-y
- (21) Kosinov, N.; Auffret, C.; Sripathi, V. G. P.; Gücüyener, C.; Gascon, J.; Kapteijn, F.; Hensen, E. J. M. *Microporous Mesoporous Mat.* **2014**, *197*, 268. doi: 10.1016/j.micromeso.2014.06.022
- (22) Lai, R.; Yan, Y. S.; Gavalas, G. R. *Microporous Mesoporous Mat.* **2000**, *37*, 9. doi: 10.1016/S1387-1811(99)00188-2
- (23) Chen, H. L.; Li, Y. S.; Yang, W. S. *J. Membr. Sci.* **2007**, *296*,

122. doi: 10.1016/j.memsci.2007.03.021
- (24) Tuan, V. A.; Noble, R. D.; Falconer, J. L. *Aiche J.* **2000**, *46*, 1201.
- (25) Wey, M. Y.; Tseng, H. H.; Chiang, C. K. *J. Membr. Sci.* **2013**, *446*, 220. doi: 10.1016/j.memsci.2013.06.051
- (26) Wang, Z. B.; Yan, Y. S. *Microporous Mesoporous Mat.* **2001**, *48*, 229. doi: 10.1016/S1387-1811(01)00357-2
- (27) Lee, J. S.; Lee, Y. J.; Tae, E. L.; Park, Y. S.; Yoon, K. B. *Science* **2003**, *301*, 818. doi: 10.1126/science.1086441
- (28) Wang, H. B.; Dong, X. L.; Lin, Y. S. *J. Membr. Sci.* **2014**, *450*, 425. doi: 10.1016/j.memsci.2013.08.030
- (29) Kim, E.; Choi, J.; Tsapatsis, M. *Microporous Mesoporous Mat.* **2013**, *170*, 1. doi: 10.1016/j.micromeso.2012.11.023
- (30) Kanezashi, M.; O'Brien, J.; Lin, Y. S. *Microporous Mesoporous Mat.* **2007**, *103*, 302. doi: 10.1016/j.micromeso.2007.02.019
- (31) Lang, L.; Liu, X. F.; Zhang, B. Q. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 4886. doi: 10.1016/j.apsusc.2008.12.030
- (32) Choi, J.; Jeong, H. K.; Snyder, M. A.; Stoeger, J. A.; Masel, R. I.; Tsapatsis, M. *Science* **2009**, *325*, 590. doi: 10.1126/science.1176095
- (33) Dong, J. H.; Lin, Y. S.; Hu, M. Z. C.; Peascoe, R. A.; Payzant, E. A. *Microporous Mesoporous Mat.* **2000**, *34*, 241. doi: 10.1016/S1387-1811(99)00175-4
- (34) Li, Q. H.; Amweg, M. L.; Yee, C. K.; Navrotsky, A.; Parikh, A. N. *Microporous Mesoporous Mat.* **2005**, *87*, 45. doi: 10.1016/j.micromeso.2005.07.048
- (35) Motuzas, J.; Heng, S.; Lau, P. P. S. Z.; Yeung, K. L.; Beresnevicius, Z. J.; Julbe, A. *Microporous Mesoporous Mat.* **2007**, *99*, 197. doi: 10.1016/j.micromeso.2006.06.042
- (36) Melián-Cabrera, I.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. *Chem. Commun.* **2005**, NO. 21, 2744.
- (37) Tago, T.; Nakasaka, Y.; Kayoda, A.; Masuda, T. *Microporous Mesoporous Mat.* **2008**, *115*, 176. doi: 10.1016/j.micromeso.2007.12.035
- (38) Shen, D.; Yang, J. H.; Xiao, W.; Li, T. S.; Lu, J. M.; Wang, J. Q. *Membr. Sci. Technol.* **2011**, *31*(1), 61. [沈东, 杨建华, 肖伟, 李田生, 鲁金明, 王金渠. 膜科学与技术, **2011**, *31*(1), 61.]
- (39) Liu, X. G.; Xu, L.; Zhang, B. Q.; Liu, X. F. *Microporous Mesoporous Mat.* **2014**, *193*, 127. doi: 10.1016/j.micromeso.2013.12.034
- (40) Zhao, S. H.; Lang, L.; Yin, X. L.; Yang, W. S.; Wu, C. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2015**, *31*, 793. [赵淑衡, 郎林, 阴秀丽, 杨文申, 吴创之. 物理化学学报, **2015**, *31*, 793.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201503021
- (41) Lang, L.; Liu, X. F.; Zhang, B. Q. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 2353. doi: 10.1016/j.apsusc.2007.09.031
- (42) Lin, Y. S.; Burggraaf, A. J. *J. Membr. Sci.* **1993**, *79*, 65. doi: 10.1016/0376-7388(93)85018-R
- (43) Alsyouri, H. M.; Li, D.; Lin, Y. S.; Ye, Z.; Zhu, S. P. *J. Membr. Sci.* **2006**, *282*, 266. doi: 10.1016/j.memsci.2006.05.046
- (44) Xiao, W.; Yang, J. H.; Shen, D.; Lu, J. M.; Wang, J. Q. *Microporous Mesoporous Mat.* **2010**, *129*, 22. doi: 10.1016/j.micromeso.2009.08.036