

NaA 分子筛膜的合成及其表征

陈宜良¹,赵俊红¹,李靖如²,郭士岭¹,詹予忠¹,徐 军¹,凡俊琳¹,尹良果¹

(1. 郑州大学化工学院 河南 郑州 450002 2. 河南理工大学材料科学与工程系 河南 焦作 454000)

摘 要 : 分别采用原位水热二次合成法、微波密闭合成法,在管状 α - Al_2O_3 陶瓷管的外表面上合成出了一系列的 NaA 型分子筛膜,考察了四种原料配比、四种涂晶方法对合成分子筛膜的影响,对合成条件进行了优化.分别采用 XRD、SEM、及乙醇水溶液的渗透汽化实验(用氮气吹扫渗透侧作渗透推动力)对合成的膜进行了表征.结果表明当原料配比为 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:3.6:100$,清液涂晶种,微波密闭合成出的分子筛膜对水和乙醇的选择性较好,分离因子远远大于空白管的分离因子,95%(wt)的乙醇水溶液通过膜渗透后,渗透侧乙醇的含量则降至 21%(wt),水的含量升高到 79%(wt),分离因子可达 63.8.

关键词 : NaA 分子筛膜 ; 水热法 ; 微波合成 ; 渗透气化

中图分类号 : TQ 028.8 文献标识码 : A

0 引言

分子筛是一种微孔晶体材料,具有规整的孔道结构、良好的热稳定性和催化作用,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,晶穴内部存在着强大的电场和极性作用,对水有很大的亲和力,A 型分子筛膜可以渗透蒸发脱出有机物中的水分^[1].

合成分子筛膜的方法很多,原位水热合成法是传统的也是最常用的分子筛膜合成方法,将载体以一定的方式直接放入合成母液中,在水热合成条件下,分子筛晶体即在载体表面上生长成膜,这种方法较为简单,且不需要特殊的装置,因而应用较为广泛,但是合成周期较长,微结构不易控制.二次生长法是先先将载体预涂晶种,再置于母液中原位水热合成,晶化成膜,此方法又被称为原位水热二次生长法.二次生长法具有如下优点:去除了成核期,缩短了合成时间;将成核和生长两个步骤分开进行,易于控制晶体生长和分子筛膜的微结构;晶种的存在使得二次生长法具有更大的操作弹性^[2].微波加热的方法也有很大的优势:大大缩短了合成时间,通常只需几分钟或十几分钟的时间,制得的分子筛膜薄且致密;分子筛晶体大小均一、有利于控制分子筛膜的微结构;分子筛纯度高且合成范围宽,从而给分子筛膜的合成留有较大的余地^[3].这些优点

使微波加热法成为分子筛膜的合成方法中的一大热点,越来越受到众多研究者的青睐.

本研究分别采用了原位水热合成、微波密闭合成,结合二次生长方法,通过改变合成凝胶浓度和涂晶方法,在管状支持体上合成出了一系列 NaA 型分子筛膜,并对其进行了表征,结合 95%(wt)乙醇水溶液的渗透气化实验对合成的膜进行了分离性能评价.

1 实验部分

1.1 NaA 分子筛晶种的制备

NaA 分子筛晶种的制备采用原位水热合成法^[4],反应混合物中各物质的摩尔比为: $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=3.5:1:2:130$,反应装置为不锈钢反应釜,温度为 100 ℃,晶化时间为 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 支撑体的预处理

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.实验中所用支撑体为 α - Al_2O_3 管状支撑体.

涂晶种方法:分别以 A.直接擦涂;B.原液浸涂;C.清液浸涂;D.抽滤涂晶^[5~7].

1.3 分子筛膜的合成

实验中所用硅源为硅酸钠,铝源为氢氧化铝。溶液中硅、铝、钠的摩尔比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}=1:1:3.6$,合成液的浓度以水钠摩尔比表示,分别为:①60②80③100④120。

1.3.1 原位水热二次合成法(Sr-原位法)

支撑体垂直放入,反应在回流、搅拌的条件下于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中进行 12 h.反应结束后,将支撑体管取出,洗涤,而后于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 10 h,干燥时升降温速率均为 $1\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$,以下干燥条件均相同.每根支撑体都要合成 3 次.前两次合成一开始时就把涂过晶种的支撑体放进合成溶液中,第 3 次合成时支撑体放入的时间与前两次不同。

1.3.2 微波密闭合成法(Wb-微波)

合成液陈化一定时间后,将涂好晶种的支撑体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洗涤,干燥.每根支撑体合成两次。

1.4 NaA 分子筛膜的表征

XRD 表征:在日本岛津 XD-3A 衍射仪上测定,用来判断分子筛的类型。

SEM 表征:用电子扫描电镜获得膜表面的形貌。

1.5 NaA 分子筛膜的渗透性能实验

用氢气作为载气,氮气作为产生渗透压力的吹扫气,分离乙醇/水的恒沸混合物,渗透装置于超级恒温水浴中维持恒定的温度.氢气流速 $40\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$,高分子小球填充色谱柱,柱温 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$,气化室温度 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$,热导桥流 150 mA ,氮气流速 $3.5\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$,超级数控恒温水浴温度 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$,进样定量管长度 22.5 cm ,内径 1 mm ,进样时间 10 s 。

分离因子: $\alpha = \frac{y_1/y_2}{x_1/x_2}$,其中: y_1 为渗透侧水的质量百分含量; y_2 为渗透侧乙醇的质量百分含量; x_1 为原料液中水的质量百分含量; x_2 为原料液中乙醇的重量百分含量。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 SEM 检测

X 光衍射(XRD)结果如图 1、图 2 所示,由图可以看出,原位水热合成法和微波密闭合成法均在管的外表面上合成出了 NaA 分子筛(+标示的为 NaA 分子筛的特征峰其余为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征峰),且没有杂晶生成。

图 3、图 4 分别为两种方法合成的分子筛膜的电子扫描结果,由图可知,两种方法均合成出了

连续的分子筛膜,从分子筛膜的形貌来看,微波密闭系统合成出的膜连续性较好,分子筛晶粒大小为 $2\sim4\text{ }\mu\text{m}$ 。

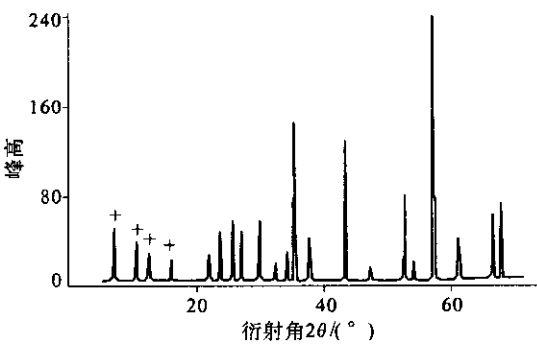


图 1 Sr3-C XRD 图谱

Fig.1 XRD of the Sr3-C membrane

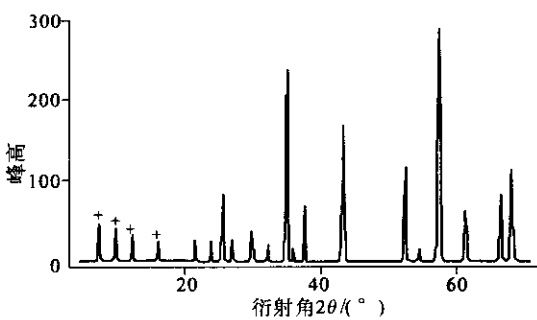


图 2 Wb3-C XRD 图谱

Fig.2 XRD of the Wb3-C membrane

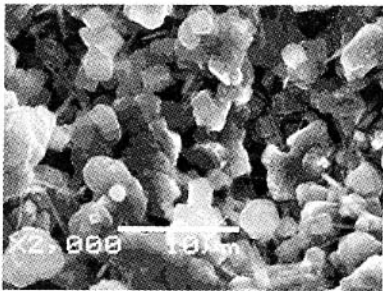


图 3 水热法的 SEM 图谱

Fig.3 SEM image of Sr membrane

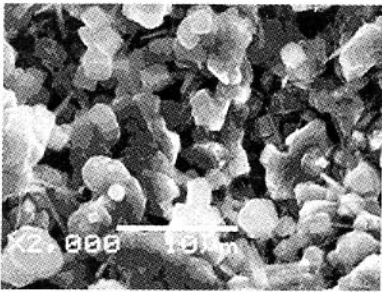


图 4 微波法的 SEM 图谱

Fig.4 SEM image of Wb membrane

2.2 不同涂晶方法的对比

图 5 为不同涂晶方法合成出的膜的分离因子的比较结果,由图可以看出,对于原位水热合成法,B 种涂晶方法最好;对于密闭微波合成,C 种涂晶方法最好,这可能因为晶种溶液经过静置以后,上层清液中晶粒粒度小而且均匀,所以涂晶效果较好,A 种涂晶方法不利于合成出连续均匀的分

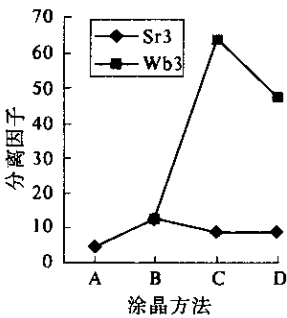


图 5 涂晶方法的影响
Fig.5 Effect of the coating methods

2.3 不同合成浓度的结果对比

由图 6 可以看出,原位水热合成中,以编号为 Sr-B 系列的膜为例,合成液为第一种浓度时,合成膜的分离因子最小,而第二到第四种则相对较高,这说明合成液浓度过大时,可能在溶液内形成较多的晶核,从而使得短时间内快速生成大量的分子筛晶体,悬浮在溶液中,不利于膜的形成.对于微波合成,以 Wb-C 系列膜为例,合成液为第一种和第二种浓度时,合成膜的分离选择性都较低,第三种浓度时最高,第四种则又稍稍回降,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.

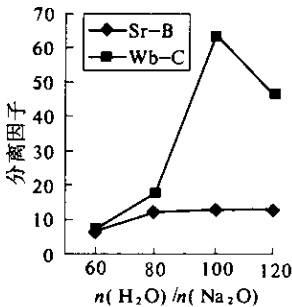


图 6 浓度的影响
Fig.6 Effect of the concentration

2.4 分子筛膜的渗透性能比较

由表 1 可以看出,微波加热法明显的优于原

位水热法,合成的膜的分离因子和渗透通量都远远大于水热合成法,Wb3-C 条件下合成的 NaA 膜对 95%(wt)的乙醇水溶液,通过膜渗透后,渗透侧水的含量可达 79%(wt),乙醇的含量则降至 21%(wt),分离因子可达 63.8,说明合成的分子筛膜对水/乙醇体系起到了相当的选择分离作用.微波加热法合成的分子筛膜的分离因子和渗透通量较原位水热法合成的膜的高,与原位水热法相比具有很大的优越性.

表 1 分离性能的综合比较
Tab.1 the performance of the membrane

编号	y_1	y_2	x_1	y_2	α	$J_1/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	$J_2/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$
Sr2-B	7.70	92.30	51.64	51.64	12.80	1.002	0.519 1
Wb3-B	6.84	93.16	46.73	53.27	11.95	1.286	0.810 9
Wb3-C	5.60	94.40	79.11	20.89	63.84	2.226	0.324 9

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,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 结论

采用原位水热合成和微波密闭合成方法分别制备出了连续均匀的 NaA 分子筛膜.用微波密闭法合成,混合凝胶组成为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O} = 1:1:3.6:100$,用清液浸涂基膜的方法涂晶种时,制备出来的分子筛膜对乙醇/水的共沸体系,分离效果较好.

参考文献:

[1] WANG JINQU ,LI Z. Synthesis of zeolite membrane and its application in removal of moisture from gases [J] . Membrane Science and Technology ,1998 ,18(2) 54 ~ 58 .
[2] Xomeruakis G , Tsapatsis M. Permeation of aromatic isomer vapors through oriented MFI - type membranes made by secondary growth [J] . Chemistry Material , 1999 ,32 (11) 875 ~ 878 .
[3] HAN Y ,MA ,H ,QIU S ,et al. Preparation of zeolite A membranes by microwave heating [J] . Microporous and Mesoporous Materials ,1999 30(5) 321 ~ 326 .
[4] Jafar J J , Budd P M. [J] . Microporous Mater . , 1997 , 12 305 ~ 311 .

Study on Optimization of Microwave-assisted Extraction Process for
Phytin from Rice Bran with Uniform Design

HAO Hong – ying , ZHOU Cai – rong , LI Na

(School of Chemical Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002 , China)

Abstract : The optimization process of microwave-assisted extraction for phytin from rice bran is gained by the uniform design . The experiment result shows that quality and yield of product by this method is better than by traditional extraction , and extraction time is much shorter than before. The best optimization process is obtained as follows : 3:20 as the proportion of water to material , 100 W as the microwave power , 1 min as the radiation time , 5 min as the extraction time , 100W as the microwave power on decolorization , 41 min as the decolorization time and $v(\text{HCl}):v(\text{H}_2\text{O})=3:197$ as the solvent. Under this optimal condition , content of phytin is 86.13% , rate of extraction is 91.87% . The established models prove to be reasonable by the verification experiment.

Key words : rice bran ; phytin ; microwave-assisted extraction ; uniform design

(上接第 105 页)

[5] 林海强 , 杨乐夫 , 万惠霖 . 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 .

[6] TISCARENO-LECHUGA F , TELLEZ C , MENENDEZ M , et al. A novel device for preparing zeolite-A membrane under a centrifugal force field [J]. Journal of Membrane Science , 2003 212 : 135 ~ 146 .

[7] LI G , KIKUCHI E , MATSUKATA M. Separation of water – acetic acid mixture by pervaporation using a thin mor-denite membrane [J]. Separation and Purification Technology , 2003 32 (2) : 199 ~ 206 .

The Synthesis and Characterization of Zeolite NaA Membrane

CHEN Yi – liang¹ , ZHAO Jun – hong¹ , LI Jing – ru² , GUO Shi – ling¹ ,
ZHAN Yu – zhong¹ , XU Jun¹ , FAN Jun – lin¹ , YIN Liang – guo¹

(1. School of Chemical Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002 , China 2. Department of Materials Science and Engineering , Henan Polytechnic University , Jiaozuo 454000 , China)

Abstract : NaA zeolite membrane is prepared on the outer surface of porous – alumina ceramic tuber by hydrothermal method and airtight microwave method. Four different molar ratios and four dip-coating methods are investigated in this paper. The crystal of NaA zeolite membrane is characterized by XRD and SEM . The separating property of the membrane is evaluated by pervaporation of ethanol/water mixture at $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})/n(\text{H}_2\text{O})=95:5$. We found that the membrane , synthesized by airtight microwave method at the molar ratio of $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:13.6:100$, dip-coated by clear seed solution performs better than other membrane. The mixture permeating through this membrane is composed of water 79%(wt) and ethanol 21%(wt) , and the separation factor reaches 63.8 , which shows that the water permeating through the NaA zeolite membrane selectively and the NaA zeolite tuber membrane has a superiority of selectivity than the porous – alumina ceramic tuber visibly.

Key words : NaA zeolite membrane ; hydrothermal synthesis ; microwave synthesis ; pervaporation