

文章编号: 1000-5862(2015)04-0411-04

SSZ-13 分子筛膜在 CO_2 / N_2 体系中的分离性能研究

郑艺鸿, 布娜, 袁晓蕾, 周荣飞, 陈祥树*

(江西师范大学化学化工学院, 江西省无机膜材料工程技术研究中心, 江西 南昌 330022)

摘要: 使用混合结构导向剂, 在摩尔配比为 1.00 SiO_2 : 0.10 Na_2O : 0.01 Al_2O_3 : 0.10 TMAOH : 0.10 BTMAOH : 80.00 H_2O 的溶胶体系中, 于大孔管状莫来石支撑体上通过一步水热过程制备了高性能的 SSZ-13 分子筛膜。膜制备具有很好的可重复性。考察了温度和压力对 CO_2 和 N_2 单气体渗透通过 SSZ-13 分子筛膜的渗透行为的影响, 以及等摩尔 CO_2 / N_2 气体的分离性能。在压差为 0.2 MPa 和温度为 25 $^\circ\text{C}$ 的条件下, SSZ-13 分子筛膜的平均 CO_2 渗透速率和 CO_2 / N_2 分离选择性分别为 $1.65 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 和 16。

关键词: SSZ-13 型分子筛膜; 渗透速率; 气体分离; 混合结构导向剂

中图分类号: TQ 028.8 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2015.04.15

0 引言

二氧化碳大量排入大气中造成的地球气候变化问题已引起国际社会的广泛关注。燃煤电厂烟道气是大气中 CO_2 的重要来源, 燃烧后碳捕集技术是目前烟道气处理的热点。膜分离在渗透汽化及气体分离过程中具有操作简单和能耗低等优势^[1-3]。然而现有的聚合物膜材料存在耐热性差和渗透性能低等问题^[4]。高硅型沸石分子筛膜具有良好的水热稳定性, 是高炉气等混合气分离的理想膜材料。高硅 SSZ-13 分子筛对 CO_2 的吸附性能明显高于 N_2 和 CH_4 等气体分子^[5-7]。据此可以推测 SSZ-13 分子筛膜将表现出 CO_2 / N_2 的选择性。H. Kalipcilar^[8] 等通过多次水热合成在管状不锈钢支撑体内表面上制备了 SSZ-13 分子筛膜, 合成膜在等摩尔比 $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ 混合物中的分离选择性为 13。N. Kosinov 等^[9] 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中空纤维支撑体上成功地制备出了高 CO_2 渗透速率的 SSZ-13 分子筛膜, 该分子筛膜制备需要高的模板剂含量, 且晶化时间长达 144 h。SSZ-13 晶化需要使用昂贵的三甲基金刚烷铵 (TMAOH) 为结构诱导剂, 且添加量较高。同时, 目前文献仅报道了 SSZ-13 分子筛膜在 $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ 体系中的分离性能。

本文采用相对廉价的苄基三甲基氢氧化铵

(BTMAOH) 与三甲基金刚烷铵为双结构导向剂, 仅通过单次水热过程在廉价的大孔管状莫来石支撑体外表面合成 SSZ-13 分子筛膜。考察了 SSZ-13 分子筛膜在 CO_2 / N_2 分离体系中的分离性能。

1 实验部分

1.1 SSZ-13 型分子筛膜的制备

将莫来石支撑体切割成长度为 10 cm 的短管, 支撑体预处理过程与文献 [10-11] 相似, 外表面用 800 目的砂纸打磨光滑, 然后在沸水中清洗 1~2 h, 接着超声清洗 30 min, 烘干备用。采用 Dip-coating 方法在多孔支撑体外表面涂覆晶种, 涂有晶种的支撑体放置于 60 $^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 20 min 以备用。

将氢氧化钠、氢氧化铝、超纯水按一定比例混合, 室温下剧烈搅拌 2 h, 后滴加单一模板剂或多种结构导向剂搅拌 1 h, 再滴加硅溶胶在室温下搅拌老化 24 h, 最终得到的溶胶摩尔配比为 1.00 SiO_2 : 0.10 Na_2O : 0.01 Al_2O_3 : 0.10 TMAOH : 0.10 BTMAOH : 80.00 H_2O 。将老化后的溶胶倒入不锈钢反应釜中, 再将涂覆晶种的莫来石支撑体小心垂直放入不锈钢反应釜中, 密封后, 在 160 $^\circ\text{C}$ 下水热合成 48 h。晶化完成后将反应釜在冷水中迅速冷却, 取出膜后用超纯水反复冲洗浸泡至中性, 在 100 $^\circ\text{C}$ 烘箱

收稿日期: 2015-04-12

基金项目: 科技部“863”计划(2012AA03A609), 国家自然科学基金(20906042, 20966003)和江西省自然科学基金(20152ACB20018)资助项目。

通信作者: 陈祥树(1966-), 男, 江西玉山人, 教授, 博士生导师, 主要从事膜分离与非均相催化的研究。

中干燥 12 h, 在马弗炉中 550 °C 煅烧 6 h, 升温速率和降温速率都为 0.5 °C · min⁻¹. 置于 100 °C 烘箱保存备用.

1.2 SSZ-43 型分子筛膜的结构与性能表征

合成的分子筛膜通过场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, Hitachi SU8020) 在加速电压为 3 ~ 10 kV 下来检测膜表面和断面形貌. 分子筛膜的物相和结晶程度用 Ultima IV 型号的 X-射线衍射仪 (XRD) 测定, 测试条件为: 采用 Cu K α 辐射, 石墨单色器, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 2 θ 角度扫描范围为 5° ~ 45°, 步长为 0.02° · min⁻¹.

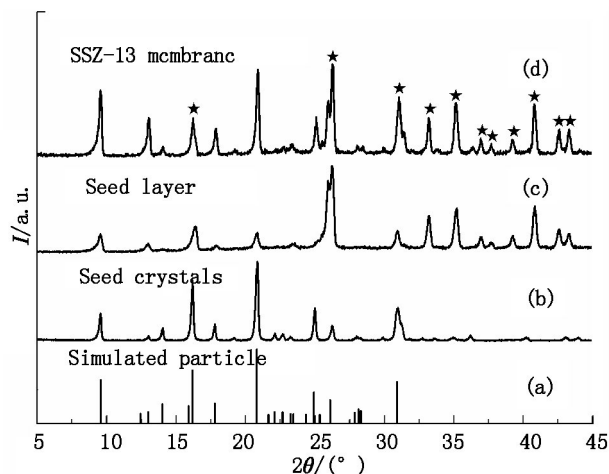
气体分离性能测试可用于表征分子筛膜的分离性能, 主要有单气体测试和混合气分离测试. 膜两端采用 3 个硅胶 O 型圈和 2 个不锈钢圈交替密封于不锈钢组件中. 在膜外表面和内表面使用一定流速的原料气, 采用质子流量控制计调节混合气体的摩尔比, 使用 GC (J-science Lab. Co. Ltd., GC7100T) 测定原料气、截留测以及渗透测的气流含量. 原料气和吹扫气的流速分别为 150 和 100 mL · min⁻¹, 理想选择性和混合气选择性为 2 组分气体的渗透速率之比. 文中每个数据点皆在测试 2 h 后, 并且在之后的 1 h 内渗透速率下降值不超过 3% 时取的值. 渗透速率 $P_i = n_i / (A \cdot \Delta P)$, 其中 n_i (mol · s⁻¹) 表示组分 i 透过分子筛膜的膜通量, ΔP 表示组分 i 在分子筛膜两侧的压力差, A (m²) 为膜的有效面积. 在实验中膜面积为 22.60 cm²; 膜的分离选择性 $\alpha(i/j) = (Y_i/Y_j) / (X_i/X_j)$, 其中 X_i 、 X_j 、 Y_i 和 Y_j 分别表示组分 i 、 j 在原料侧和渗透侧气体中的摩尔分数.

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 SEM 表征

图 1 为标准 SSZ-43 分子筛、SSZ-43 型分子筛粉末、晶种化莫来石支撑体以及合成的分子筛膜的 XRD 谱图. 从图 1 可知, 合成 SSZ-43 型分子筛膜的 XRD 衍射图谱与标准 SSZ-43 特征峰和莫来石载体的峰相对应, 不存在其他杂峰, 且 SSZ-43 分子筛特征峰值较高, 表明在莫来石支撑体表面合成出了纯相且高结晶度的 SSZ-43 型分子筛晶体层. 支撑体、晶种化支撑体和晶体层的形貌如图 2 所示. 图 2(a) 和图 2(b) 为莫来石支撑体的表面和断面 SEM 图, 针状莫来石晶体通过烧结作用形成约 1 μ m 大小的孔道. 图 2(c) 和图 2(d) 显示了涂敷晶种支撑体的形貌. 莫来石支撑体完全被大小约为 500 nm 方形

SSZ-43 分子筛晶体覆盖, 晶种层厚度约为 3 μ m. 优化条件下合成 SSZ-43 型分子筛膜表面和断面形貌如图 2(e) 和图 2(f) 所示, 支撑体表面已形成一层连续致密的 SSZ-43 晶体层, 膜层厚度约为 12 μ m.

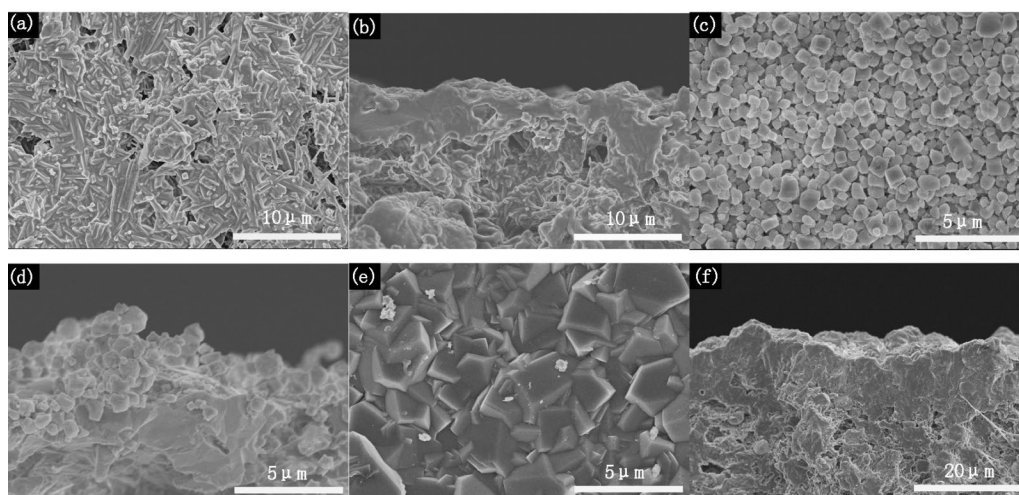


(a) 标准 SSZ-43 型分子筛^[12]; (b) SSZ-43 型分子筛粉末; (c) 晶种化载体; (d) 合成的 T 型分子筛膜.

图 1 XRD 谱图

2.2 操作温度对膜 CO₂ 和 N₂ 单气体渗透速率的影响

图 3 给出了 SSZ-43 分子筛膜 (表 1 中的 M2) 在不同温度条件下 CO₂ 和 N₂ 单组份气体的渗透性能. 室温下 CO₂ 的渗透速率最高, 为 2.9×10^{-7} mol / (m² · s · Pa). 随着温度上升至 200 °C, CO₂ 渗透速率急剧下降, 约为 0.5×10^{-7} mol / (m² · s · Pa). 室温下 SSZ-43 分子筛对 CO₂ 的吸附作用较强, 随温度的升高, 吸附作用变弱, CO₂ 在膜表面的覆盖率大幅下降 (传质推动力下降), 导致 CO₂ 渗透速率急剧下降. N₂ 渗透速率随温度升高呈现先降低后微弱增加的趋势, 在 150 °C 时存在最小值, 且变化幅度远小于 CO₂. 因此, CO₂/N₂ 理想分离选择性随温度从室温至 200 °C 范围从 11.7 降低至 5.23. W. J. W. Bakker 等^[13] 建立模型解释了不同单气体透过分子筛膜随温度变化的行为. 认为在低温下气体分子的渗透行为主要受吸附作用影响, 随着温度升高, 分子脱过膜的渗透速率降低; 在高温区, 分子渗透通过膜层的扩散行为主要受分子扩散影响, 分子的渗透速率随温度升高而增加, 故导致气体透过膜的渗透速率存在一最小值. 然而, 由于不同气体分子在不同分子筛膜表面的吸附作用存在明显差异, 所以文献报道的渗透速率最小值对应的温度有显著差别^[13]. 以上单气体透过 SSZ-43 分子筛膜的渗透行为与透过 SAPO-34^[14] 和 AlPO-48 分子筛膜^[15] 的行为相似.



莫来石支撑体的 (a) 表面和 (b) 断面; 晶种化载体的 (c) 表面和 (d) 断面和合成 SSZ-43 型分子筛膜的 (e) 表面和 (f) 断面。

图2 SEM图

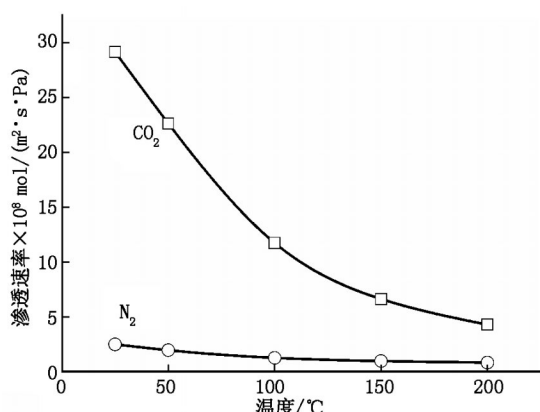


图3 操作温度对膜 CO_2 和 N_2 单气体渗透速率的影响

2.3 操作压力对膜 CO_2 和 N_2 单气体渗透速率的影响

图4显示了压力变化对 CO_2 和 N_2 渗透通过 SSZ-43 分子筛膜 (M2) 的渗透速率的影响。从图4可以看出: 在跨膜压差在 0.2 ~ 1.0 MPa 范围内, CO_2 渗透速率随着压差升高而降低, 从最高值 $2.9 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 降低到 $1.8 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$; 而 N_2 渗透速率几乎不受压差的影响。从而 CO_2/N_2 理想选择性从 11.7 降低至 7.6。

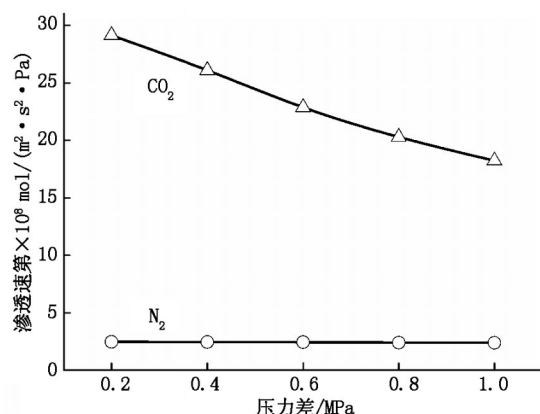


图4 操作压力对膜 CO_2 和 N_2 单气体渗透速率的影响

2.4 SSZ-43 分子筛膜的混合气体分离性能

表1列出了在优化条件下合成的3根 SSZ-43 分子筛膜对等摩尔 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 混合气体的分离性能。SSZ-43 分子筛膜在 CO_2/CH_4 分离体系中表现出平均 CO_2 渗透速率和分离选择性分别为 $2.30 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 和 122。高的 CO_2/CH_4 选择性表明合成的分子筛膜具有极低的晶体缺陷密度。同时,该膜在 CO_2/N_2 分离体系中表现出平均 CO_2 渗透速率和分离选择性分别为 $1.65 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 和 16。 CO_2 和 N_2 的分子动力学直径分别为 0.330 nm 和 0.364 nm, 小于 SSZ-43 分子筛的孔道尺寸 (0.380 nm), 而 CH_4 分子的动力学直径为 0.380 nm, 与分子筛晶体孔道直径相当。 N_2 分子比 CH_4 分子更容易进入晶体孔道, 由于 N_2 分子在晶体孔道内的扩散速率远小于 CO_2 分子, 阻碍了 CO_2 分子的扩散速率, 导致在 CO_2/N_2 混合体系中 CO_2 渗透速率和 CO_2/N_2 选择性均小于在 CO_2/CH_4 混合体系中的渗透速率和分离选择性^[16]。在进行的3次重复合成中, 合成膜均具有较高的 CO_2 渗透速率和分离选择性, 表明膜合成具有很高的可重复性。

3 结论

使用混合结构导向剂, 在廉价大孔莫来石支撑体表面合成了连续致密高性能的 SSZ-43 型分子筛膜。在 25 °C 时, 膜在等摩尔 CO_2/N_2 混合气体体系中的平均 CO_2 渗透速率和 CO_2/N_2 分离选择性达到分别为 $1.65 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 和 16。膜合成具有较好的重现性。 CO_2 单气体渗透速率随操作温度和压力升高而降低, 而 N_2 单气体渗透速率变化不明显。

表2 25 °C 下不同支撑体合成 SSZ-13 分子筛膜对 CO₂/N₂、CO₂/CH₄ 混合体系的分离性能

SSZ-13 分子筛膜	CO ₂ /N ₂ 分离性能		CO ₂ /CH ₄ 分离性能	
	CO ₂ 渗透速率 × 10 ⁻⁷ mol/(m ² · s · Pa)	CO ₂ /N ₂ 分离选择性	CO ₂ 渗透速率 × 10 ⁻⁷ mol/(m ² · s · Pa)	CO ₂ /CH ₄ 分离选择性
M1	1.52	17	2.40	123
M2	1.67	15	2.10	134
M3	1.75	17	2.50	109
平均值	1.65	16	2.30	122

注: 溶胶摩尔配比为 1.00 SiO₂: 0.10 Na₂O: 0.01 Al₂O₃: 0.10 TMAdaOH: 0.10 BTMAOH: 80.00 H₂O; 合成温度为 160 °C; 合成时间为 48 h; 气体测试: 25 °C (50/50) CO₂/N₂ 体系; (50/50) CO₂/CH₄ 体系。

4 参考文献

- [1] 陈祥树, 胡娜, 周荣飞, 等. NaA 型分子筛膜的合成与渗透汽化性能研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2008, 32(5): 534-538.
- [2] 周荣飞, 胡娜, 袁慧, 等. T 型分子筛膜的合成、表征和渗透汽化性能研究 [J]. 无机化学学报, 2009, 25(8): 1439-1446.
- [3] 程志林, 晁自胜, 万惠霖. 气体分离分子筛膜 [J]. 化学进展, 2004, 16(1): 61-67.
- [4] Baker R W. Future directions of membrane gas separation technology [J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41(6): 1393-1411.
- [5] Hudson M R, Queen W L, Mason J A, et al. Unconventional highly selective CO₂ adsorption in zeolite SSZ-13 [J]. J Am Chem Soc, 2012, 134: 1970-1973.
- [6] Pham T D, Liu Qingling, Lobo R F. Carbon dioxide and nitrogen adsorption on cation-exchanged SSZ-13 zeolites [J]. Langmuir, 2012, 29(2): 832-839.
- [7] 杨博, 郭翠梨, 程景耀, 等. SSZ-13 分子筛的合成及应用进展 [J]. 化工进展, 2014, 33(2): 368-373.
- [8] Kalipcilar H, Bowen T C, Noble R D, et al. Synthesis and separation performance of SSZ-13 zeolite membranes on tubular supports [J]. Chem Mater, 2002, 14: 3458-3464.
- [9] Kosinov N, Auffret C, Gücüyener C, et al. High flux high-silica SSZ-13 membrane for CO₂ separation [J]. J Mater Chem A, 2014, 2(32): 13083-13092.
- [10] 张飞, 桂田, 柳波, 等. 高通量 T 型分子筛膜的制备 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2013, 37(6): 589-593.
- [11] 周荣飞, 张晓亮, 王振卓, 等. 管状 NaY 型分子筛膜的合成 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2009, 33(5): 505-509.
- [12] Zones S I. Zeolite SSZ-13 and its method of preparation [P]. US Pat, 1985, 4544538.
- [13] Bakker W J W, Van Den Broeke L J P, Kapteijn F, et al. Temperature dependence of one-component permeation through a silicalite-1 membrane [J]. AIChE J, 1997, 43(9): 2203-2214.
- [14] Poshusta J C, Tuan V A, Pape E A, et al. Separation of light gas mixtures using SAPO-34 [J]. AIChE J, 2000, 46(4): 779-789.
- [15] Wu Ting, Wang Bing, Lu Zhanghui, et al. Alumina-supported AlPO-18 membranes for CO₂/CH₄ separation [J]. J Mem Sci, 2014, 471: 338-346.
- [16] Li Shiguang, Falconer J L, Noble R D. SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation [J]. J Mem Sci, 2004, 241(1): 121-135.

The Studies on CO₂/N₂ Separation Performance of SSZ-13 Membranes

ZHENG Yihong, BU Na, YUAN Xiaolei, ZHOU Rongfei, CHEN Xiangshu*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Inorganic Membrane Materials Engineering Research Center, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: High-performance SSZ-13 membranes were synthesized using the combinative structure-directing agents by one hydrothermal treatment step with a gel composition of 1.00 SiO₂: 0.10 Na₂O: 0.01 Al₂O₃: 0.10 TMAdaOH: 0.10 BTMAOH: 80.00 H₂O on macroporous tubular mullite supports. Membrane synthesis had a good reproducibility. The influences of temperature and pressure on the permeances of single CO₂ and N₂ through SSZ-13 membranes were investigated. SSZ-13 membranes had average CO₂ permeance of 1.65 × 10⁻⁷ mol/(m² · s · Pa) with average CO₂/N₂ selectivity of 16 at 303 K and 0.2 MPa pressure drop for anequimolar CO₂/N₂ mixture.

Key words: zeolite SSZ-13 membrane; permeance; gas separation; combinative structure-directing agents

(责任编辑: 刘显亮)