

文章编号: 1000-5862(2015)05-0469-05

硅烷聚合物修饰对 SAPO-34 分子筛膜的分离性能的影响

王华梅, 布娜, 吴婷, 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: 采用化学液相沉积(CLD)技术将含有咪唑官能团的硅烷聚合物沉积在 SAPO-34 分子筛膜表面, 修饰膜的缺陷以提高其气体渗透选择性. 通过傅里叶红外(FT-IR)、X-射线衍射(XRD)和场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)等表征手段证明了硅烷聚合物以 Si—O—Si 共价键形式成功地接枝在膜表面. 在 298 K、0.1 MPa 压力差的测试条件下, 修饰后 SAPO-34 分子筛膜的 CO₂/CH₄ 理想分离选择性由 12 提高到 76, 提高了 5 倍, CO₂ 的渗透速率由 $7.22 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 降低至 $4.13 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 降低了 42.8%. 考察了温度和压力差对 SAPO-34 分子筛膜的 CO₂ 和 CH₄ 渗透速率的影响.

关键词: SAPO-34 分子筛膜; 缺陷; 修饰; CO₂/CH₄ 分离

中图分类号: TQ 028.8 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2015.05.06

0 引言

分子筛膜由于其具有高的分离性能、水热稳定性和耐酸性等特性, 在渗透汽化分离、气体分离和膜反应器等领域^[1-3] 具有潜在应用前景. 然而, 分子筛膜缺陷的存在是制约分子筛膜工业化应用的重要因素之一. 在分子筛膜的合成和煅烧过程中, 容易形成非分子筛孔道缺陷^[4-5]. 分子筛膜缺陷的大小一般比分子筛孔道直径大, 从而使得渗透物易从缺陷中透过膜, 使膜的分离选择性降低甚至丧失. 因此, 膜缺陷修复是提高分子筛膜分离性能的有效举措, 引起了各国研究者的关注^[6-8].

Hong Mei 等^[6] 采用催化裂解沉积的技术, 将二甲基二乙氧基硅烷(MDES)在 B-ZSM-5 和 SAPO-34 分子筛上催化裂解, 在 773 K 的测试条件下, 修饰后的 B-ZEM-5 分子筛膜的 H₂ 渗透速率降低了 1 个数量级, H₂/CO₂ 的选择性由 1.4 提高至 37.0. 而修饰后的 SAPO-34 分子筛膜分离 CO₂/CH₄ 的选择性由 73 上升到 110. Chen Zan 等^[7] 将 4-乙烯基吡啶通过硅烷偶联剂(丙基三甲氧基硅烷)将甲基丙烯酰胺分子嫁接到 MOR 分子筛膜表面, 修饰后的膜水/乙酸分离选择性有了明显提高. Yu Miao 等^[8] 将 Al₂O₃

分子层沉积到 SAPO-34 膜表面, 在 473 K 的条件下 H₂ 渗透速率损失了 53%, 而 H₂/N₂ 的选择性由 11 提高到 550. 尽管这些缺陷修饰的方法能够提高膜的分离选择性, 然而它们操作条件苛刻, 需要在高温或高真空条件下操作, 同时还存在渗透速率损失率高等缺点. 因此, 开发条件温和、修饰效果佳的缺陷修饰方法具有重要研究意义. 本文报道了一种新的在温和操作条件下修饰分子筛膜的方法, 用含咪唑官能团的硅烷聚合物修饰 SAPO-34 分子筛膜表面缺陷, 膜气体分离选择性得到大幅提升.

1 实验部分

1.1 SAPO-34 分子筛膜的合成

将 10 cm 长的莫来石支撑体(外径为 12 mm, 内径为 8 mm, 平均孔径为 1.3 μm, Nikkato 公司)用 800 目砂纸将两端打磨光滑后, 经超生洗涤 3 次后于 100 °C 烘箱中干燥备用, 其操作过程与本课题组之前报道的一致^[9-10]. 按照文献[11]的方法进行 SAPO-34 分子筛膜的合成, 不同的是采用廉价对称莫来石支撑体代替原来的非对称氧化铝支撑体. 以四乙基氢氧化铵(TEAOH)和二乙胺(DPA)为模板剂, 异丙醇铝(Al(*i*-OC₃H₇)₃)为铝源, 磷酸为磷源

收稿日期: 2015-04-23

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(2015ZACB20018)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.

以及 Ludox AS-40 硅溶胶为硅源,配置膜合成所需溶胶.将铝源和磷源加入到去离子水中搅拌 2 h 后,依次加入硅溶胶和 TEAOH 各搅拌 1 h,最后加入 DPA 在 318 ~ 323 K 下老化 36 h,形成摩尔配比为 1.0 Al_2O_3 : 1.0 P_2O_5 : 0.3 SiO_2 : 1.0 TEAOH: 1.6 DPA: 150.0 H_2O 的溶胶.将预涂晶种的支撑体竖直浸入装有合成溶胶的不锈钢反应釜中,在 483 K 下反应 5 h.得到的膜用自来水冲洗干净后于 423 K 烘箱中干燥过夜,以 $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升/降温速率在马弗炉内于 673 K 下煅烧 6 h.

1.2 SAPO-34 分子筛膜的缺陷修饰

采用化学液相沉积法将含有咪唑官能团的硅烷聚合物沉积到 SAPO-34 分子筛膜表面,修饰膜缺陷以提高其分离性能,其修饰流程如图 1 所示.修饰过程分 2 步进行:第 1 步是硅烷偶联剂乙烯基三乙氧基咪唑(VTEOS)与膜表面羟基发生的硅烷化反应,第 2 步是单体 1-烯丙基咪唑(AMD)与 VTEOS 发生聚合反应.膜修饰处理前,将管状分子筛膜的两端用聚四氟乙烯材料堵住以防反应液进入到支撑体内部.首先,将分子筛膜浸入质量分数为 10% 的 VTEOS 乙醇溶液中,在 353 K 下反应处理 5 h;用无水乙醇冲洗掉膜表面未反应的 VTEOS 后浸入质量分数为 10% 的 1-烯丙基咪唑乙醇溶液中.在 N_2 氛围下,以质量分数为 10% 的叔丁基过氧化物作引发剂,在 353 K 下聚合反应 3 h.修饰处理后,用无水乙醇将膜冲洗干净后置于 423 K 烘箱中干燥、备用.分子筛的修饰处理与上述膜处理一致.

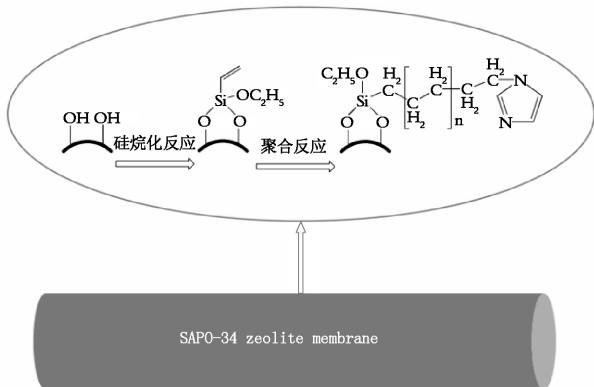


图 1 SAPO-34 分子筛膜修饰示意图

1.3 SAPO-34 分子筛膜的结构与性能表征

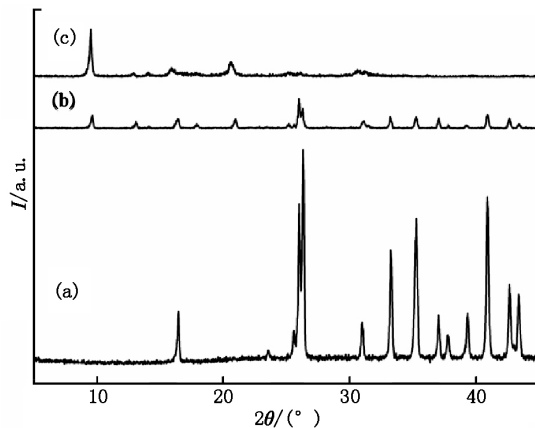
SAPO-34 分子筛粉末及膜的晶型和结晶度用 X-射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV)表征,测试条件是 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射、石墨单色器、管压 40 kV、管流 40 mA.场发射电镜 FE-SEM(Hitachi, SU 8020)用于表征粉末和膜的晶貌,其加速电压为 5 kV.傅里叶红外光谱 FT-IR(Thermo, Nicolet 6700)分析的范围

是 $600 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$.采用皂泡法,在 298 K 和膜两侧压差为 0.1 MPa 的条件下测定分子筛膜修饰前后的性能,而且分子筛膜两端分别用 O-型圈和 2 个钢圈交替密封于不锈钢组件中.

2 结果与讨论

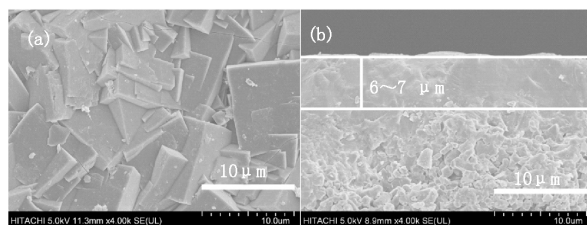
2.1 XRD 和 SEM 表征

图 2 为莫来石支撑体、合成的 SAPO-34 分子筛膜和 SAPO-34 分子筛的 XRD 谱图.由图 2 可知,合成的 SAPO-34 分子筛膜的 XRD 衍射图谱中具有 SAPO-34 分子筛的特征峰和莫来石支撑体的峰,而未见其它特征峰,表明合成膜为 SAPO-34 分子筛纯相.SAPO-34 分子筛膜的膜层形貌如图 3 所示,晶体层由方形形貌的 SAPO-34 晶体交错生长形成,膜层厚度约为 $6 \sim 7 \mu\text{m}$.从膜的表面电镜图(如图 3(a)所示)可以看出,膜层表面存在细微裂纹,这将影响膜层的分离选择性.



(a) 莫来石载体; (b) 合成的 SAPO-34 分子筛膜; (c) SAPO-34 分子筛.

图 2 XRD 谱图



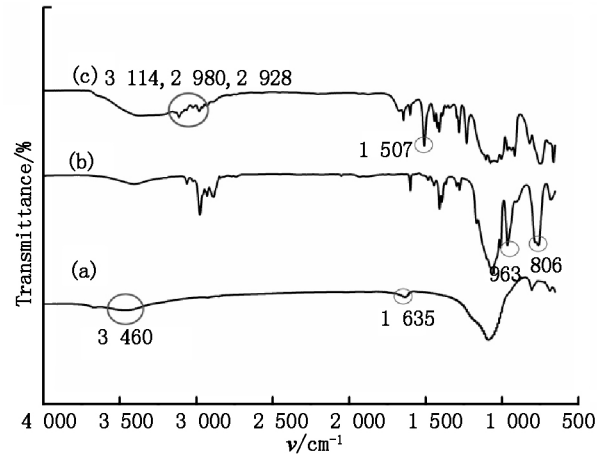
(a) 表面; (b) 断面.

图 3 SAPO-34 分子筛膜电镜图

2.2 FT-IR 表征

图 4 分别是新鲜的 SAPO-34 分子筛以及分别经过 VTEOS 和 VTEOS-AMD 处理后的 SAPO-34 分子筛红外谱图.3 条曲线均在 $1\,100 \text{ cm}^{-1}$ 处有 1 个

典型的分子筛的 TO_4 不对称伸缩振动峰^[12].



(a) 新鲜的 SAPO-34 分子筛; (b) 经 VTEOS 处理的 SAPO-34 分子筛; (c) 经 VTESO-AMD 处理的 SAPO-34 分子筛.

图 4 傅里叶红外光谱

$3\,460\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 处的峰可分别归属于 Si-OH 和 H-OH 的伸缩振动^[13]. 相对于新鲜的 SAPO-34 分子筛, VTEOS 处理后的分子筛在 $1\,073\text{ cm}^{-1}$ 和 806 cm^{-1} 处具有明显的 Si-O-Si 伸缩振动峰, 以及在 963 cm^{-1} 处的 C=C-H 伸缩振动峰. 这一现象说明了硅烷偶联剂是以 Si-O-Si

共价键连接到分子筛的表面. VTEOS-AMD 处理后的分子筛具有在 $2\,928$ 、 $2\,980$ 和 $3\,114\text{ cm}^{-1}$ 处的 C-H 或 N-H 的伸缩振动峰, 以及在 $1\,507\text{ cm}^{-1}$ 处咪唑环的 C=N 和 C=C 伸缩振动峰^[14], 这表明经第 2 步处理后 AMD 和 VTEOS 发生了聚合反应, 咪唑官能团嫁接在聚合物上.

2.3 修饰前后的 SAPO-34 分子筛膜渗透性能比较

在 298 K 和 0.1 MPa 压差条件下, 将经过修饰处理的 2 根 SAPO-34 分子筛膜 (S-M-1 和 S-M-2) 用于 CO_2 和 CH_4 单气体渗透性能测试, 其渗透性能与修饰前比较结果如表 1 所示. SAPO-34 分子筛膜在处理前具有高的渗透速率 [$4.66 \times 10^{-7} \sim 7.22 \times 10^{-7}\text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$] 和低的渗透选择性 ($12 \sim 17$). 不同于以前制备的 SAPO-34 分子筛膜^[11], 这些 SAPO-34 分子筛膜采用更为廉价的对称支撑体, 且材质为烧结温度更低的莫来石. 经硅烷聚合物表面修饰后, 膜的 CO_2/CH_4 的理想选择性提高了 $3 \sim 5$ 倍, 而 CO_2 渗透速率降低了 $42\% \sim 50\%$. 这一结果表明, 将含咪唑官能团的硅烷聚合物接枝到 SAPO-34 分子筛膜表面, 能够在很大程度上减小缺陷的大小或密度, 从而提高膜的选择性.

表 1 修饰前后 SAPO-34 分子筛膜的单气体渗透性能比较

编号	修饰前		修饰后		CO_2 渗透速率降低量/%	CO_2/CH_4 选择性增加量/%
	CO_2 渗透速率/ [$\times 10^{-7}\text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$]	CO_2/CH_4 选择性	CO_2 渗透速率/ [$\times 10^{-7}\text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$]	CO_2/CH_4 选择性		
S-M-1	4.66	17	2.31	79	5.04	365
S-M-2	7.22	12	4.13	76	4.28	530

注: 测试温度为 298 K ; 测试压差为 0.1 MPa .

2.4 动力学直径对渗透速率的影响

图 5 是在 298 K 和 0.1 MPa 压差条件下, 不同分子动力学直径的气体通过修饰前和修饰后 SAPO-34 分子筛膜 (S-M-1) 的渗透速率. 除 CO_2 分子外, 气体通过修饰前和修饰后 SAPO-34 分子筛膜的渗透速率均随着气体分子动力学直径增加而降低. CO_2 的渗透速率高于 H_2 , 这是因为 SAPO-34 分子筛晶体表面对 CO_2 气体分子具有优先吸附效果, 平衡吸附量明显高于其它气体分子^[15]. 高的吸附能力为膜扩散提供了高的推动力, 从而导致更高的渗透速率. 修饰前膜的理想 CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 和 H_2/CH_4 分离选择性分别为 17.5 和 9 . 经过 VTESO-AMD 修饰后, 各种气体分子的渗透速率均有不同程度的降低, 但小分子组份 (CO_2 和 H_2) 气体比大分子气体 (N_2 和 CH_4) 的渗透速率降低幅度明显偏低, 从而提高了理

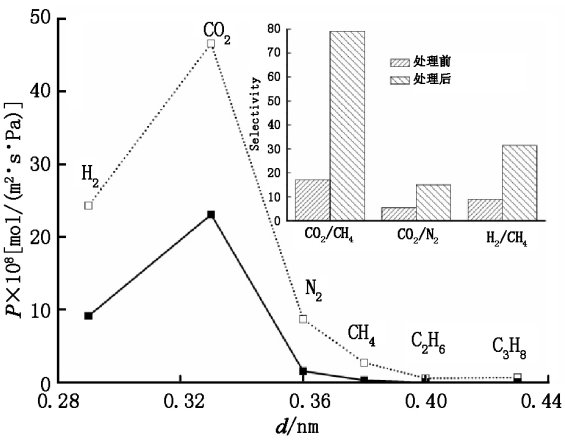


图 5 298 K 和 0.1 MPa 压差条件下, 不同分子动力学直径的气体通过修饰前 (虚线) 和修饰后 (实线) SAPO-34 分子筛膜 (S-M-1) 的渗透速率; 插图为 CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 和 H_2/CH_4 的理想分离选择性在膜修饰前后的比较

想分离选择性. 经过修饰后, CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 和 H_2/CH_4 理想分离选择性分别提高至 79、15 和 31.

图 6 和图 7 分别给出了温度和压差对气体通过修饰前和修饰后 SAPO-34 分子筛膜的渗透速率的影响. 随着温度或压力差的升高, CO_2 单气体通过修饰前和修饰后 SAPO-34 分子筛膜的渗透速率均呈现下降趋势, 而 CH_4 单气体通过修饰前和修饰后 SAPO-34 分子筛膜的渗透速率均无明显变化. 从而导致 CO_2/CH_4 理想分离选择性随着温度和压力差的升高而降低. 这一现象与其他分子筛膜如 SSZ-13^[16] 和 APO-18^[17] 分子筛膜一致. W. J. Bakker 等^[18] 用一模型解释单气体透过分子筛膜的现象, 即气体渗透速率是由表面扩散和气体传质扩散两部分的综合. 被吸附的气体透过分子筛膜的渗透速率随着温度的升高而降低, 当气体传质扩散成为渗透速率的受控步骤后, 气体渗透速率随着温度升高而增加, 因此气体渗透速率随温度变化通常存在一最小值. 但是这一最小值一般在高于 423 K 的温度下才能得到^[18-19]. 这一模型也可以解释在 298 ~ 373 K 温度范围内, CO_2 单气体透过 SAPO-34 分子筛膜的渗透速率随温度升高而下降的现象.

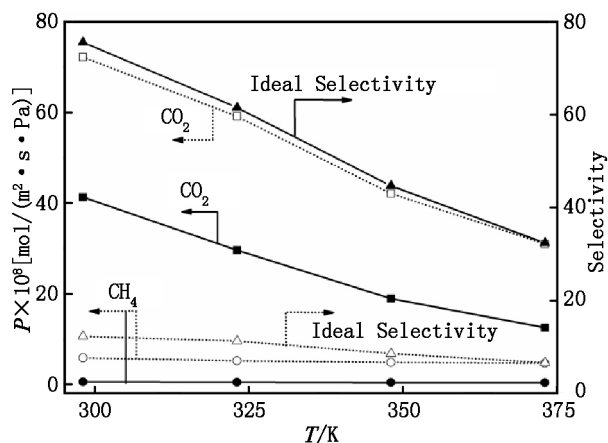


图 6 0.1 MPa 压差条件下温度对 CO_2 和 CH_4 单气体通过新鲜(虚线)和修饰后(实线) SAPO-34 分子筛膜(S-M-2)渗透速率和 CO_2/CH_4 理想分离选择性的影响

2.5 温度和压差对膜渗透性能的影响

具有缺陷的分子筛膜, 其单气体透过分子筛膜的渗透速率(J) 由表面扩散、粘性流和努森扩散 3 部分组成, 与原料气的压力(P_f) 和渗透侧压力(P_p) 有关, 如下式所示.

$$J = Aq_s \ln\left(\frac{1 + KP_f}{1 + KP_p}\right) + B(P_f^2 - P_p^2) + C(P_f - P_p)$$

其中的第 1 部分是表面扩散部分, 而接下来依次是

粘性流达西定律和努森扩散部分^[19]. 随着压力的升高, 表面扩散作用减弱; 而粘性流和努森扩散作用随着压力的升高而加强. CO_2 分子的动力学直径为 0.33 nm, 小于 SAPO-34 分子筛的孔径, 因此 CO_2 气体不仅能通过缺陷还能透过分子筛孔道, 导致 CO_2 气体的渗透速率随着压力的增大而明显降低. 随着压力的升高, CO_2 气体在原料气测达到饱和, 致使其渗透速率降低. CH_4 渗透速率随着压力的升高稍微上升. 这是因为 CH_4 的动力学直径与孔道直径相当, 且其渗透速率主要由粘性流和努森扩散 2 部分组成.

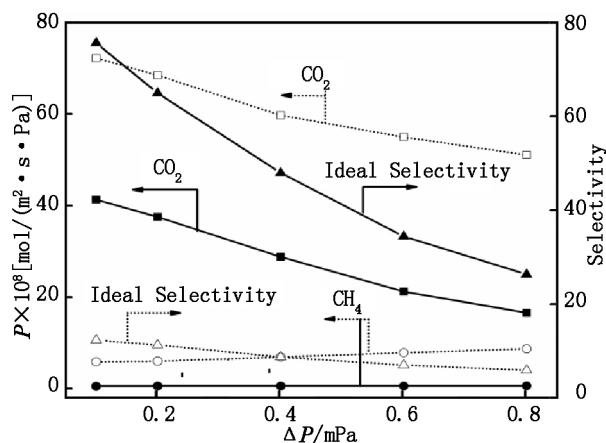


图 7 298 K 下压力差对 CO_2 和 CH_4 单气体通过新鲜(虚线)和修饰后(实线) SAPO-34 分子筛膜(S-M-2)渗透速率和 CO_2/CH_4 理想分离选择性的影响

3 结论

在廉价对称莫来石载体上合成了具有 CO_2/CH_4 分离选择性的 SAPO-34 分子筛膜. 在温和反应条件下, 在分子筛膜表面接枝了一层硅聚合物, 降低了分子筛膜层的非分子筛孔道密度. 修饰后 SAPO-34 分子筛膜在 0.1 MPa 压差和 298 K 下, CO_2/CH_4 的理想分离选择性由 12 提高到 76, 提高了 5 倍, CO_2 的渗透速率由 $7.22 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 降低至 $4.13 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 降低了 42.8%. 随着温度和压力增加, CO_2 单气体渗透速率呈现下降趋势, 而 CH_4 单气体渗透速率无明显变化.

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] 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.
- [3] 周汉, 李视硕, 朱广奇, 等. 微波合成 a&b 取向的 T 型分

- 子筛膜及其在渗透汽化耦合酯化反应中的应用 [J]. 催化学报 2008 29(7): 592-594.
- [4] Bonilla G ,Tsapatsis M ,Vlachos D G ,et al. Fluorescence confocal optical microscopy imaging of the grain boundary structure of zeolite MFI membranes made by secondary (seeded) growth [J]. J Membr Sci ,2001 ,182(1/2) : 103-109.
- [5] Caro J ,Albrecht D ,Noack M. Why is it so extremely difficult to prepare shape-selective Al-rich zeolite membrane like LTA and FAU for gas separation? [J]. Sep Purif Technol 2009 66(1) : 143-147.
- [6] Hong Mei ,Falconer J L ,Noble R D. Modification of zeolite membranes for H₂ separation by catalytic cracking of methyldiethoxysilane [J]. Ind Eng Chem Res 2005 44(11) : 4035-4041.
- [7] Chen Zan ,Yin Dehong ,Li Yinhui ,et al. Functional defect-patching of a zeolite membrane for the dehydration of acetic acid by pervaporation [J]. J Membr Sci 2011 369 (1/2) : 506-513.
- [8] Yu Miao ,Funke H H ,Noble R D ,et al. H₂ separation using defect-free ,inorganic composite membranes [J]. J Am Chem Soc 2011 133(6) : 1748-1750.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Funke H H ,Tokay B ,Zhou Rongfei ,et al. Spatially resolved gas permeation through SAPO-34 membranes [J]. J Membr Sci 2012 409/410: 212-221.
- [12] Hu Changlai ,Guo Ruili ,Li Ben ,et al. Development of novel mordenite-filled chitosan-poly(acrylic acid) polyelectrolyte complex membranes for pervaporation dehydration of ethylene glycol aqueous solution [J]. J Membr Sci , 2007 293(1/2) : 142-150.
- [13] Zhang Qiang ,Su Hong ,Luo Jun ,et al. A magnetic nanoparticle supported dual acidic ionic liquid: a “quasi-homogeneous” catalyst for the one-pot synthesis of benzoxanthenes [J]. Green Chem 2012 14: 201-208.
- [14] Bordoloi A ,Sahoo S ,Lefebvre F ,et al. Heteropoly acid-based supported ionic liquid-phase catalyst for the selective oxidation of alcohols [J]. J Catal 2008 259(2) : 232-239.
- [15] Li Shiguang ,Falconer J L ,Noble R D. SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation [J]. J Membr Sci 2004 , 241(1) : 121-135.
- [16] Zheng Yihong ,Hu Na ,Wang Huamei ,et al. Preparation of steam-stable high-silica CHA (SSZ-13) membranes for CO₂/CH₄ and C₂H₄/C₂H₆ separation [J]. J Membr Sci , 2015 475(1) : 303-310.
- [17] Wu Ting ,Wang Bing ,Lu Zhanghui ,et al. Alumina-supported AlPO-18 membranes for CO₂/CH₄ separation [J]. J Membr Sci 2014 471(1) : 338-346.
- [18] Bakker W J ,Broeke L J ,Kapteijn F ,et al. Temperature dependence of one-component permeation through asilicalite-1 membrane [J]. AIChE J ,1997 43(9) : 2203-2214.
- [19] Poshusta J C ,Noble R D ,Falconer J L. Temperature and pressure effects on CO₂ and CH₄ permeation through MFI zeolite membranes [J]. J Membr Sci ,1999 ,160(1) : 115-125.

The Influence of the Modification Using a Siloxane Polymer on Permeation Performance of SAPO-34 Membranes

WANG Huamei ,BU Na ,WU Ting ,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: A siloxane polymer coating with the imidazole group was grafted on the surface of SAPO-34 membranes to patch the defects by chemical liquid deposition method. Characterizations including field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) ,X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) ,showed that siloxane polymers were coated on the surfaces of crystals and membrane by Si—O—Si covalent bond. The patched SAPO-34 membrane (S-M-2) showed an increased CO₂/CH₄ ideal selectivity by a factor of 5 (from 12 to 76) and a decreased CO₂ permeance by 42. 8% [from 7. 22 × 10⁻⁷ mol/(m² · s · Pa) to 4. 13 × 10⁻⁷ mol/(m² · s · Pa)] at 298 K and a pressure drop of 0. 1 MPa. The influences of temperature and pressure drop on single CO₂ and CH₄ permeances through SAPO-34 membranes were also studied.

Key words: SAPO-34 zeolite membrane; defective; defect-patching; CO₂/CH₄ separation

(责任编辑: 刘显亮)