

## 四通道中空纤维 NaA 分子筛内膜的制备与表征

王晓磊, 张玉亭, 高 冰, 张 春, 顾学红

(南京工业大学 化工学院 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

**摘 要:** 采用错流真空抽吸涂晶与动态水热合成的方法在四通道陶瓷中空纤维载体的内表面制备出高性能的 NaA 分子筛膜, 并用于 75℃ 下 90wt% 乙醇/水混合物渗透汽化脱水分离, 系统考察了晶种液流速、涂晶时间与合成温度对 NaA 分子筛膜形貌与分离性能的影响。结果表明, 当晶种液流速为 100 mL/h、涂晶时间为 5 s 时制备的 NaA 分子筛膜致密均匀; 晶种液流速过慢或者涂晶时间过长会导致膜厚增加同时也会在膜表面产生缺陷。当膜在 100℃ 下水热合成两次, 制备的 NaA 分子筛膜分离性能最佳, 此时膜的分离因子为 1585, 通量高达 8.8 kg/(m<sup>2</sup>·h)。当合成温度过低时, 膜的晶化程度较低, 膜表面出现缺陷; 当合成温度过高时, 膜晶体生长速率过快, 交互生长程度较差, 膜的断面产生缺陷, 导致膜分离性能较低。

**关 键 词:** 四通道中空纤维; NaA 分子筛膜; 内膜; 渗透汽化

中图分类号: TQ028 文献标识码: A

## Preparation and Characterization of NaA Zeolite Membranes on Inner-surface of Four-channel Ceramic Hollow Fibers

WANG Xiao-Lei, ZHANG Yu-Ting, GAO Bing, ZHANG Chun, GU Xue-Hong

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** High-performance NaA zeolite membranes were prepared on inner-surface of four-channel ceramic hollow fibers by combined counter-diffusion vacuum seeding and dynamic hydrothermal synthesis method. The as-prepared membranes were adopted to the pervaporation dehydration of 90wt% ethanol/water mixture at 75℃. Effects of seeding and synthesis conditions on morphology and separation performance of the membranes were extensively investigated in terms of flow rate of seed suspension, seeding time and synthesis temperature. These results showed that dense and uniform NaA zeolite membrane was obtained when the flow rate of seed suspension was 100 mL/h and the seeding time was 5 s. Over slow flow rate of seed suspension or too long seeding time increased the membrane thickness but generated defects on membrane surface simultaneously. When the NaA zeolite membrane was hydrothermally synthesized at 100℃ for twice, the membrane achieved the best water/ethanol separation factor of 1585 while the permeation flux was 8.8 kg/(m<sup>2</sup>·h) in the pervaporation dehydration. Lower synthesis temperature led to incomplete membrane crystallization and some defects were observed on the membrane surface. With excessive synthesis temperature defects were also detected in the cross-section of the membrane due to the over rapid crystallite rate, which resulted in poor separation performance of the membrane.

**Key words:** four-channel hollow fiber; NaA zeolite membrane; inner membrane; pervaporation

收稿日期: 2017-04-13; 收到修改稿日期: 2017-05-31

基金项目: 国家 863 计划项目(2105AA03A602); 国家自然科学基金(21490585, 21606126)

National High Technology Research and Development Program of China (2105AA03A602); National Natural Science Foundation of China (21490585, 21606126)

作者简介: 王晓磊(1993-), 男, 硕士研究生. E-mail: wxl\_shawn@163.com

通讯作者: 顾学红, 教授. E-mail: xhgu@njtech.edu.cn

渗透汽化膜分离技术是一项新型高效的液相分离技术,主要依靠混合物中各组分在膜内溶解(吸附)与扩散速率的差异实现分离。该技术分离过程简单、不受气液平衡限制、环境友好且能耗低<sup>[1]</sup>。目前,用于渗透汽化分离的膜材料主要有有机膜、无机膜以及有机无机杂化膜,其中无机膜具有良好的热化学稳定性和机械稳定性,在渗透汽化分离领域拥有广阔的应用前景。

NaA 分子筛膜亲水性强、孔道结构均一规整(0.42 nm),在有机溶剂脱水分离应用中表现出优越的渗透通量与分离选择性<sup>[2-3]</sup>。管式 NaA 分子筛膜目前已实现工业化应用,但仍然存在渗透通量低、装填密度小等不足。与管式分子筛膜相比,中空纤维分子筛膜因载体壁厚和外径较小,能够显著提高膜的渗透通量与装填密度<sup>[4-6]</sup>。Xu 等<sup>[7]</sup>首次利用三次水热合成法在氧化铝中空纤维外表面制备了致密的 NaA 分子筛膜。Wang 等<sup>[8]</sup>采用擦涂与浸涂组合的涂晶方法改善了晶种在中空纤维载体外表面的涂覆效果,经过一次水热合成法制备了高性能的 NaA 分子筛膜,并将其用于 75℃ 下 90wt% 乙醇/水溶液脱水分离,通量高达 9.0 kg/(m<sup>2</sup>·h),分离因子大于 10000。普通的单通道中空纤维分子筛膜尽管通量较高,但是较差的机械强度严重制约了其工业应用推广。本课题组前期开发出具有高强度、高渗透通量的四通道中空纤维载体<sup>[9]</sup>,在其外表面制备了高性能 NaA 分子筛膜用于乙醇渗透汽化脱水,渗透通量高达 12.8 kg/(m<sup>2</sup>·h),分离因子大于 10000<sup>[10]</sup>。

大多数 NaA 分子筛膜是在载体外表面生长而成,因此制备的膜在运输和使用的过程中容易发生机械损伤而使膜性能下降。对此,研究者们尝试在载体内表面合成分子筛膜。相比于载体外表面,内表面空间受限,晶种难以涂覆均匀并且合成液补给不够充分。Li 等<sup>[11]</sup>选用内径为 9 mm 的陶瓷管作为载体,通过反应釜的转动,使合成液不断流过载体内表面,制得的膜致密均匀。Pera-Titus 等<sup>[12]</sup>采用错流过滤的方法在氧化铝载体(内径 7 mm)内表面涂晶,每隔 20 min 更新一次合成液,合成的 NaA 分子筛膜用于 90wt% 乙醇/水溶液脱水分离因子可达 16000。中空纤维载体内径远小于管式载体内径,因此制备致密的中空纤维分子筛内膜一直面临着很大的挑战。

本工作基于实验室自制的四通道中空纤维载体,采用错流真空抽吸涂晶法与动态水热合成法在载体内表面制备高性能 NaA 分子筛膜用于乙醇渗透汽化脱水分离。系统考察了晶种液流速、涂晶时间与合成温度对膜分离性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 NaA 分子筛内膜的制备

四通道中空纤维载体为实验室自制,长度 70 mm,外径 3.6~4.0 mm,每个内腔直径约 1 mm,平均孔径 0.5~0.6 μm,孔隙率 45%~55%。使用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液对支撑体进行预处理,浸泡 12 h 后取出,清洗后放置在 60℃ 的烘箱中烘干备用。

制备 NaA 分子筛晶种,分别将 7.161 g 偏铝酸钠与 20.716 g 硅酸钠溶于 30 g 去离子水与 47 g 去离子水中,搅拌至澄清。将两种溶液充分混合形成合成液,然后转移至合成釜中,100℃ 下晶化 4 h。晶化完成后用去离子水将 NaA 分子筛晶体清洗至中性,放置在 60℃ 烘箱中干燥备用。

采用高能行星球磨机对制得的 NaA 分子筛晶种(平均粒径约为 2 μm)进行湿法球磨处理,球磨罐转速为 450 r/min,球磨 3 h 得到亚微米级晶种(平均粒径为 220 nm)。如图 1 为错流真空抽吸涂晶示意图,晶种悬浮液在注射泵的推动下流入载体的内腔中,采用真空泵抽吸载体外表面形成压差推动力,水在压差推动力下透过载体,而晶种颗粒被截留在载体的内表面形成晶种层,然后置于 60℃ 烘箱中干燥得到涂晶后的中空纤维载体。

配制 NaA 分子筛膜的合成液,合成液摩尔比组成为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub>O=1:1.7:7.5:700。将一定量的偏铝酸钠和氢氧化钠充分溶于去离子水中,另外将一定量的硅酸钠和氢氧化钠充分溶于去离子水中,将两种溶液搅拌至澄清后充分混合,并在 50℃ 下搅拌 12 h 得到合成液。图 2 为动态水热合成示意图,采用循环泵将合成液引入涂晶后的中空纤维载体内腔,在一定温度下水热晶化(图 2),水热合成 2 次,每次 3.5 h。制得的 NaA 分子筛膜用去离子水清洗至中性并烘干。

### 1.2 结构与形貌表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, MiniFlex 600, 日本理学)分析样品的晶型结构,管压为 40 kV,管流为 15 mA,使用 Cu 靶产生 K<sub>α</sub> 射线,用 Ni 滤片去除 K<sub>β</sub> 射线。测试过程在常温下进行,扫描范围 5°~50°,扫描步长为 0.02 °/s,扫描速率为 2 °/min。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, S-4800, Hitachi 公司)表征样品的微观形貌,测试过程在 20℃、高真空环境条件下进行。样品测试前采用离子溅射镀膜机(LDM-150D, 上海光学电子技术研究所以)进行喷金处理。

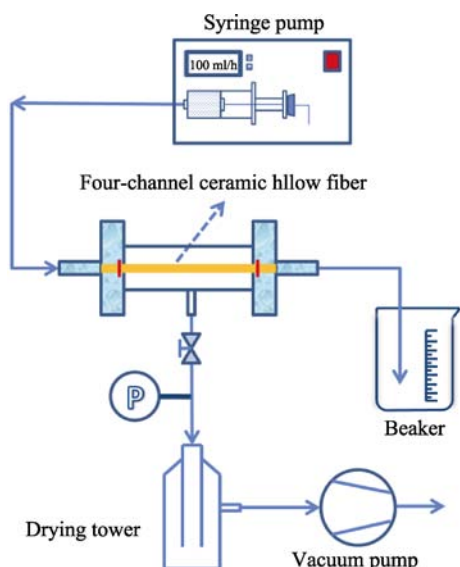


图1 错流真空抽吸涂晶示意图

Fig. 1 Schematic diagram of counter-diffusion vacuum seeding

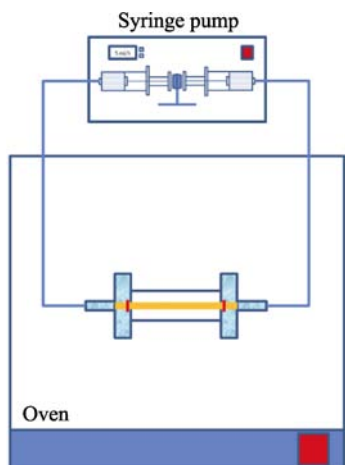


图2 动态水热合成示意图

Fig. 2 Schematic diagram of dynamic hydrothermal synthesis method

### 1.3 渗透汽化分离性能评价

将四通道中空纤维 NaA 分子筛内膜密封于渗透汽化组件中,使用恒温水浴槽将 90wt% 乙醇/水原料液加热到 75℃,通过循环泵使原料液在中空纤维内腔中不断流动,使其与膜表面充分接触,并避免浓差极化现象。在中空纤维外表面使用真空泵形成负压,渗透液在压差推动力下被抽吸至冷阱处冷凝得到渗透液。

通过渗透通量  $J$  与分离因子  $\alpha$  来评价膜的渗透汽化性能:

(1) 渗透通量  $J$

$$J = \frac{m}{A \cdot \Delta t}$$

式中:  $J$  为单位时间内的平均通量,  $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $m$  为渗透液的质量,  $\text{kg}$ ;  $A$  为有效膜面积,  $\text{m}^2$ ;  $\Delta t$  为时间,  $\text{h}$ 。

(2) 分离因子  $\alpha$

$$\alpha = \frac{y_i / y_j}{x_i / x_j}$$

式中:  $y_i$ 、 $y_j$  分别为渗透液中水和乙醇的质量分数;  $x_i$ 、 $x_j$  分别为原料液中水和乙醇的质量分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌与结构表征

图3为四通道中空纤维载体断面与内表面形貌图,从图中可以看出载体断面4个内腔直径大小均匀,约为1 mm,载体内表面平整,孔径均一。图4为四通道中空纤维 NaA 分子筛内膜及其载体的 XRD 图谱,如图所示,制得的 NaA 分子筛膜与 NaA 分子筛的特征峰一致,不存在其他杂峰存在,表明 NaA 分子筛膜晶化完全,无杂晶生成。

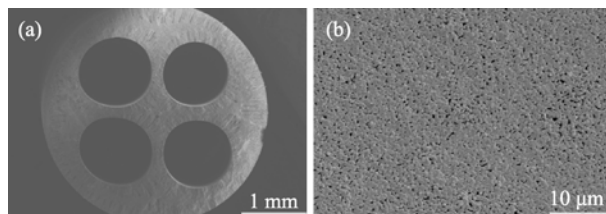


图3 四通道中空纤维断面与内表面的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of four-channel ceramic hollow fiber

(a) Cross-section; (b) Inner-surface

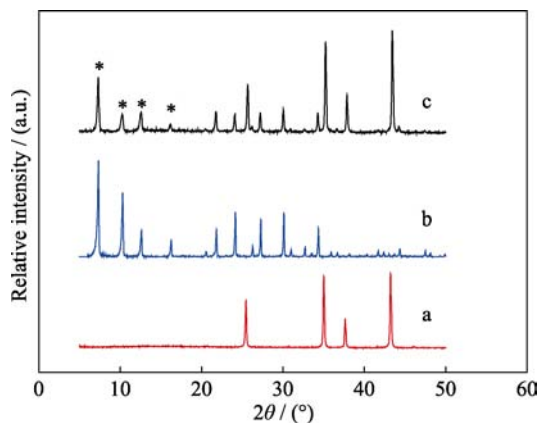


图4 NaA 分子筛与分子筛膜的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of NaA zeolite and zeolite membrane

(a) Four-channel ceramic hollow fiber; (b) NaA zeolite; (c) NaA zeolite membrane

### 2.2 晶种液流速的影响

采用二次生长法制备 NaA 分子筛内膜,晶种在载体表面的涂覆效果对膜的生长效果具有重要影响。采用错流真空抽吸法在中空纤维载体内表面涂晶,晶种涂覆时间控制为 5 s,控制晶种液流速分别为 500、300、100 和 50 mL/h。图5为不同晶种液

流速下合成的 NaA 分子筛膜的表面与断面 SEM 照片。由图可以看出,随着晶种液流速的降低,膜表面逐渐致密平整,分子筛晶体尺寸相近且交互生长完好,膜层厚度逐渐增加。当晶种液流速从 100 mL/h 降至 50 mL/h 时,膜表面出现裂缝。Pera-Titus 等<sup>[13]</sup>认为当晶种液流速过慢时,涂覆的晶种层过厚,导致生长的膜层过厚;而当晶种液流速过快时,涂覆的晶种太少,晶种间距过大,不易交互生长形成连续致密的膜层。表 1 为不同晶种液流速下合成的 NaA 分子筛膜的渗透汽化分离结果,结果表明,随着晶种液流速的降低(500~100 mL/h),膜的通量逐渐减小,这可能是由于膜的厚度逐渐增加而导致。另一方面,膜的分离因子逐渐升高,当晶种液流速为 100 mL/h 时,膜的分离因子可达 1585,此时膜的通量为 8.8 kg/(m<sup>2</sup>·h)。当晶种液流速进一步降低时(50 mL/h),膜的通量上升同时分离因子出现下降,由图 5(g)可见,此时膜表面出现了缺陷,导致膜的分离性能下降。

2.3 涂晶时间的影响

除了晶种液流速,涂晶时间也对晶种的涂覆以

表 1 不同晶种液流速下合成的 NaA 分子筛膜渗透汽化性能  
Table 1 Pervaporation performance of NaA zeolite membrane prepared at different seeds suspension flow rate

Seeds suspension flow rate/(mL·h <sup>-1</sup> )	$J/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	$\alpha_{\text{water/ethanol}}$
500	12.5	780
300	10.17	1061
100	8.8	1585
50	12.3	446

及分子筛膜的生长具有重要影响。将晶种液流速控制为 100 mL/h,涂晶时间分别调整为 3、5、10 和 15 s。图 6 为不同涂晶时间下合成的 NaA 分子筛膜的表面和断面 SEM 照片,由图可以看出,当涂晶时间为 3 s 时,膜表面交互生长程度较差,膜厚不均匀。当涂晶时间为 5 s 时,膜表面连续致密,膜层厚度均匀。当涂晶时间增加至 10 s 与 15 s 时,膜表面均出现裂纹。从膜层断面图可以看出,随着涂晶时间的增加,膜层厚度逐渐增加,涂晶时间过长易形成缺陷。Huang 等<sup>[14]</sup>采用真空抽吸法在管式多孔氧化铝载体上涂覆晶种,并制备了 NaA 分子筛膜,研究发现:当涂晶时间过长时,晶种层较厚且有缺陷,

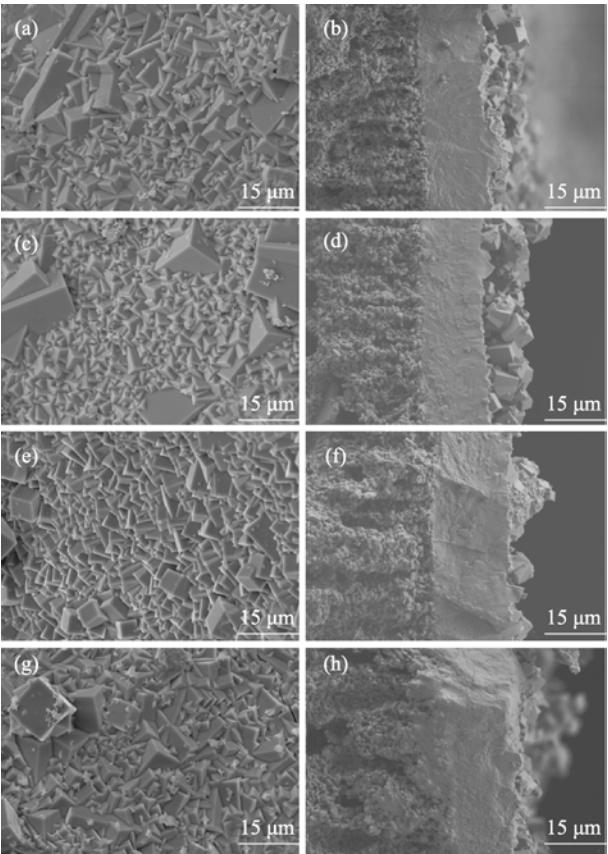


图 5 不同晶种液流速下合成的 NaA 分子筛膜表面和断面的 SEM 照片

Fig. 5 Surface and cross-sectional SEM images of NaA zeolite membranes prepared at different seeds suspension flow rates (a-b) 500 mL/h; (c-d) 300 mL/h; (e-f) 100 mL/h; (g-h) 50 mL/h

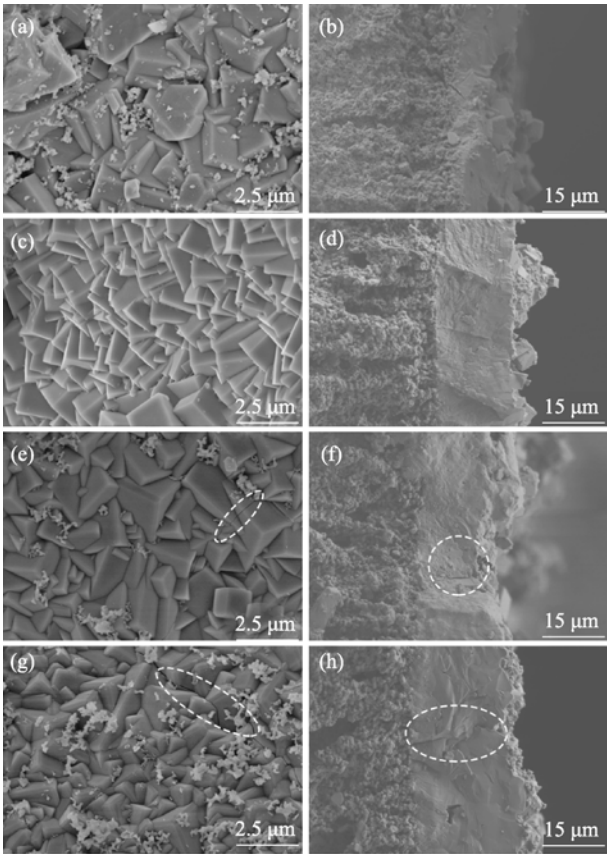


图 6 不同涂晶时间下合成的 NaA 分子筛膜表面和断面的 SEM 照片

Fig. 6 Surface and cross-sectional SEM images of NaA zeolite membrane prepared for different coating periods (a-b) 3 s; (c-d) 5 s; (e-f) 10 s; (g-h) 15 s

导致合成的膜分离性能较差。表 2 为不同涂晶时间下合成的 NaA 分子筛膜的渗透汽化分离结果,由表可知,涂晶时间为 5 s 时膜的分离性能最佳,当涂晶时间缩短或延长时,膜的分离因子均低于 200,这主要是由于膜层的缺陷导致的。

2.4 晶化温度的影响

在动态水热过程中,合成温度决定着分子筛膜的生长速率,分别控制膜合成温度为 95℃, 100℃, 105℃和 110℃。图 7 为不同合成温度下合成的 NaA 分子筛膜的表面与断面 SEM 照片,如图所示,当合成温度为 95℃时,膜厚较薄,但膜表面分子筛晶体晶化程度较低;当合成温度升高至 100℃时,膜表面晶体交互生长良好且膜层厚度均匀;当温度进一步升高时,分子筛膜晶体生长速率过快、晶体尺寸变大,交互生长程度变差。由断面图可以看出,合成温度过高时,膜层断面出现缺陷。表 3 为不同合成温度下合成的 NaA 分子筛膜的渗透汽化分离结果,如表所示,当合成温度为 100℃时,膜的分离性能最佳。合成温度过低或过高时,膜的分离性能均较低,这都是由于膜的缺陷所导致的。

尽管制备的 NaA 分子筛内膜生长致密,但是与文献中大多数 NaA 分子筛外膜相比,分离因子仍然相对较低,这可能是与内膜的密封方式有关。对于 NaA 分子筛外膜而言,原料液与膜层接触,密封环与外表面接触能够达到很好的密封效果;而对于内膜而言,原料液会与载体接触,密封环难以达到很好的密封效果,因此有待进一步开发出适合分子筛内膜的封装方式<sup>[15]</sup>。

3 结论

1) 采用错流真空抽吸法涂覆球磨品种,使用循环泵将合成液注入四通道中空纤维内腔,并使其循环流动,成功在四通道中空纤维内表面制备出 NaA 分子筛内膜。

2) 品种涂覆与合成条件对膜的微结构与分离性能具有重要影响。当品种液流速为 100 mL/h,抽

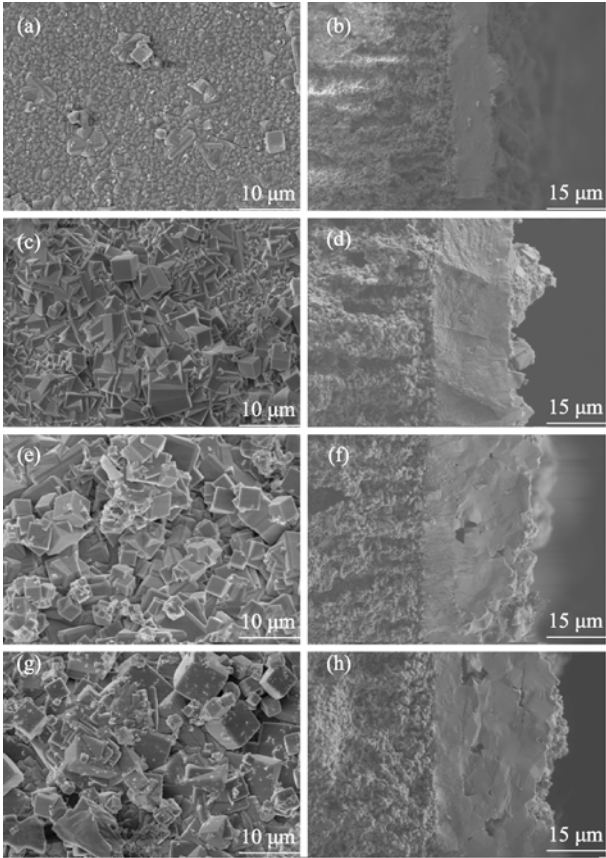


图 7 不同温度下合成的 NaA 分子筛膜表面和断面的 SEM 照片

Fig.7 Surface and cross-sectional SEM images of NaA zeolite membrane prepared at different temperatures (a-b) 95℃; (c-d) 100℃; (e-f) 105℃; (g-h) 110℃

表 3 不同温度下合成的 NaA 分子筛膜渗透汽化性能  
Table 3 Pervaporation performance of NaA zeolite membrane prepared at different temperatures

Temperature/℃	$J/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	$\alpha_{\text{water/ethanol}}$
95	8.3	273
100	8.8	1585
105	8.0	433
110	9.0	217

吸时间为 5 s 时,所制备出的膜分离性能最佳,用于 75℃下 90wt%的乙醇/水溶液渗透汽化分离,分离因子达到 1585,通量高达 8.8 kg/(m<sup>2</sup>·h)。

参考文献:

[1] 陈翠仙, 韩宾兵, 朗宁威. 渗透蒸发和蒸汽渗透, 北京: 化学工业出版社, 2004.  
[2] GE Q Q, WANG Z B, YAN Y S. High-performance zeolite NaA membranes on polymer-zeolite composite hollow fiber supports. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(47): 17056–17057.  
[3] YU C L, ZHONG C, LIU Y M, *et al.* Pervaporation dehydration of ethylene glycol by NaA zeolite membranes. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2012, **90**(9): 1372–1380.  
[4] SHAO J, GE Q Q, SHAN L J, *et al.* Influences of seeds on the

表 2 不同涂晶时间下合成的 NaA 分子筛膜渗透汽化性能  
Table 2 Pervaporation performance of NaA zeolite membrane prepared for different coating period

Coating period/s	$J/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	$\alpha_{\text{water/ethanol}}$
3	9.5	133
5	8.8	1585
10	10.4	178
15	9.1	70

- properties of zeolite NaA membranes on alumina hollow fibers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**(16): 9718–9726.
- [5] SHAO J, ZHAN Z Y, LI J G, *et al.* Zeolite NaA membranes supported on alumina hollow fibers: effect of support resistances on pervaporation performance. *J. Membr. Sci.*, 2014, **451**(1): 10–17.
- [6] SHAN L J, SHAO J, WANG Z B, *et al.* Preparation of zeolite MFI membranes on alumina hollow fibers with high flux for pervaporation. *J. Membr. Sci.*, 2011, **378**(1): 319–329.
- [7] XU X C, YANG W S, LIU J, *et al.* Synthesis of NaA zeolite membrane on a ceramic hollow fiber. *J. Membr. Sci.*, 2004, **229**(1): 81–85.
- [8] WANG Z B, Ge Q Q, SHAO J, *et al.* High performance zeolite LTA pervaporation membranes on ceramic hollow fibers by dipcoating-wiping seed deposition. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(20): 6910–6911.
- [9] SHI Z Z, ZHANG Y T, CAI C, *et al.* Preparation and characterization of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  hollow fiber membranes with four-channel configuration. *Ceram. Int.*, 2015, **41**(1): 1333–1339.
- [10] LIU D Z, ZHANG Y T, JIANG J, *et al.* High-performance NaA zeolite membranes supported on four-channel ceramic hollow fibers for ethanol dehydration. *RSC Adv.*, 2015, **5**(116): 95866–95871.
- [11] LI B M, LV D, WANG J Q, *et al.* Synthesis of NaA zeolite membrane on the inner surface of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  tube by dynamic hydrothermal method. *Membrane Science Technology*, 2005, **25**(6): 21–23.
- [12] PERA-TITUS M, MALLADA R, LLORENS J, *et al.* Preparation of inner-side tubular zeolite NaA membranes in a semi-continuous synthesis system. *J. Membr. Sci.*, 2006, **278**(1): 401–409.
- [13] PERA-TITUS M, LLORENS J, CUNILL F, *et al.* Preparation of zeolite NaA membranes on the inner side of tubular supports by means of a controlled seeding technique. *Catal. Today*, 2005, **104**(2): 281–287.
- [14] HUANG A S, LIN Y S, YANG W S. Synthesis and properties of A-type zeolite membranes by secondary growth method with vacuum seeding. *J. Membr. Sci.*, 2004, **245**(1): 41–51.
- [15] YANG Z Z, LIU Y M, GU X H, *et al.* Synthesis and characterization of NaA zeolite membranes on inner side of tubular supports. *CIESC*, 2011, **62**(3): 840–845.