

沸石的孔口改性与气体吸附分离*

乐英红 唐 颐 高 滋
(复旦大学化学系, 上海 200433)

关键词: N_2/O_2 分离, CH_4/N_2 分离, 沸石, 化学气相沉积, 孔口改性

沸石由于具有独特的微孔结构和表面性质, 对物质的吸附表现出高度的选择性, 已被广泛用于许多工业吸附分离过程. 在气体分离方面, 最常见的是利用沸石制造纯净的稀有气体和富氧空气. Niwa 等^[1-3]和本实验室^[4,5]已成功地采用 $Si(OCH_3)_4$ 化学气相沉积方法对 HM 和 HZSM-5 沸石进行孔径精细调变, 改善了沸石的择形吸附分离和催化性能. 本文试图进一步研究沸石孔口改性在气体吸附分离方面的应用潜力. 我们选择的二元气体混合体系是 N_2/O_2 和 CH_4/N_2 , 因为 O_2 , N_2 和 CH_4 三种分子的动力学直径分别为 0.346, 0.364 和 0.380nm, 相差甚微, 用以鉴别沸石孔口尺寸精细调变的效果非常适宜, 且具有实际意义.

1 实验方法

1.1 样品的制备

NaA 和 NaX, NaY 与 NaZSM-5 沸石分别由南京炼油厂、温州催化剂厂和上海染化七厂提供, NaM 自己合成. 氢型和钙型沸石由沸石原粉经稀盐酸、 NH_4Cl 或 $CaCl_2$ 溶液交换制得.

在专门建立的真空装置上用 $Si(OCH_3)_4$ 化学气相沉积方法对沸石进行孔口改性, 沸石活化温度 400 °C, 沉积反应条件参见文献^[4,5]. 样品的 SiO_2 沉积量由样品改性前后的增重率求得.

1.2 红外光谱和气体吸附分离性能测定

用 PE983G 光谱仪记录样品的红外光谱. 将沸石样品与 KBr 混合后压片, 室温下 200 ~ 1400 cm^{-1} 范围内扫描.

用等温脱附方法测定沸石样品气体吸附分离性能. 样品用量 0.5g, 在 350 °C H_2 气氛下活化 3 h, 冷却至 30 °C, 然后通入空气 ($O_2 : N_2 = 21.5 : 78.5$) 或 N_2/CH_4 混合气 ($N_2 : CH_4 = 39.7 : 60.3$) 吸附至饱和, 再在 H_2 气氛中用等温脱附法测定样品的吸附量. 样品管的死体积用 He 气标定.

2 结果与讨论

2.1 不同沸石的 N_2/O_2 和 CH_4/N_2 分离性能

1994-09-19 收到初稿, 1995-01-07 收到修改稿. 联系人: 高 滋. * 国家重大基础研究项目资助项目

表 1 列举了一系列常见沸石的 N_2/O_2 和 CH_4/N_2 分离性能测试结果. 对 N_2/O_2 体系而言, N_2 和 O_2 都是极性分子, 它们与钠型沸石之间的相互作用力主要是极化力. 由于 N_2 分子的永久四极矩大, 它与沸石阳离子之间的相互作用强, 故在所有未改性的钠型沸石上 N_2 的吸附能力都大于 O_2 , 分离系数 α_{N_2/O_2} 都小于 1. 沸石交换成氢型以后, 由于阳离子的电场强度降低, 沸石的极化力减弱, 沸石总吸附量下降, 且 N_2 吸附量下降得比 O_2 多, 使 α_{N_2/O_2} 有所上升, 但仍稍低于 1. 反之, 以两价碱土金属离子取代钠离子, 沸石孔径和阳离子电场均增加, 沸石总吸附量上升, 且 N_2 吸附量增加得比 O_2 多, α_{N_2/O_2} 反而下降. CH_4/N_2 体系的情况不同, CH_4 是非极性分子, 钠型沸石对 CH_4 的吸附能力大于 N_2 , 因为 CH_4 分子与沸石之间由色散力引起的相互作用较强, 故 α_{CH_4/N_2} 都小于 1. 随着沸石孔径减小和硅铝比增加, 色散力作用增强, 因此 NaZSM-5 沸石的 α_{CH_4/N_2} 最小. 沸石交换成氢型以后, 沸石的阳离子电场强度降低和孔径增大, 使极化力和色散力均有所减弱, N_2 和 CH_4 的吸附量都下降, 但 N_2 吸附量下降得更多, 所以 α_{CH_4/N_2} 有所减小. 以两价碱土金属离子取代钠离子, 沸石的阳离子电场强度和孔径都增加, 使沸石极化力增加, 色散力略有减弱, 沸石总吸附量增加, 尤其是 CaA 沸石由于阳离子数量多, 电场强度增加比 CaY 显著, N_2 的吸附量增加大于 CH_4 , 因此 α_{CH_4/N_2} 亦明显增加.

表 1 不同沸石的气体分离性能

Table 1 Gas separation properties of various types of zeolites

Sample	Si/Al	N_2/O_2			N_2/CH_4		
		$A_{O_2}^*/mLg^{-1}$	A_{N_2}/mLg^{-1}	α_{N_2/O_2}	A_{N_2}/mLg^{-1}	A_{CH_4}/mLg^{-1}	α_{CH_4/N_2}
NaA	1	0.70	6.10	0.42	0.62	1.92	0.49
NaX	1.3	0.52	4.33	0.44	1.64	4.12	0.61
NaY	2.6	0.55	3.58	0.56	1.29	2.90	0.68
NaM	6.9	1.48	13.6	0.40	5.37	13.2	0.62
NaZSM-5	30	1.24	6.12	0.74	2.40	11.7	0.31
HY	2.6	0.26	1.11	0.85	0.59	1.79	0.51
HM	6.9	0.98	3.68	0.97	1.01	5.74	0.28
HZSM-5	30	1.23	4.96	0.91	1.90	9.92	0.29
CaA	1	0.79	8.48	0.34	3.52	7.44	0.72
CaY	2.6	0.46	4.61	0.36	1.53	3.47	0.67

$$* \alpha_{N_2/O_2} = \frac{A_{O_2} \times 78.5}{A_{N_2} \times 21.5}; \quad \alpha_{CH_4/N_2} = \frac{A_{N_2} \times 60.3}{A_{CH_4} \times 39.7};$$

$\alpha=1$ means the adsorbent shows no selectivity for either component

** A: gas adsorption capacity (mL gas (STP) adsorbed per gram)

从表 1 情况来看, 根据不同吸附质与沸石之间作用力性质不同, 用离子交换方法对沸石进行改性, 有可能使沸石对 N_2/O_2 和 CH_4/N_2 两体系的分离体系有所改善, 但分离系数变化比较小, 始终低于 1. 说明改性后沸石优先吸附的仍不是目的产物, 因此企图利用这种方法从空气或天然气中获得纯净的或高浓度的 N_2 或 CH_4 是不经济或不现实的. 为此我们从表 1 的三类样品中挑选三种孔径较小的沸石: NaA, HZSM-5 和 CaA, 用 $Si(OCH_3)_4$ 化学气相沉积法进行改性, 进一步探索利用精细调变沸石孔口尺寸的方法实现 N_2/O_2 和 CH_4/N_2 体系分离的可能性.

2.2 SiO_2 沉积量控制

$Si(OCH_3)_4$ 化学气相沉积法是利用 $Si(OCH_3)_4$ 蒸气与沸石外表面羟基发生化学反应, 形成 $>O_2Si(OCH_3)_2$ 物种, 驻留在沸石外表面上, 经氧化焙烧以后, 转变成 SiO_2 沉积在沸石孔口和外表面上从而达到调变沸石孔口尺寸的目的. 因此, SiO_2 沉积量与改性后沸石孔径有直接对应关系^[4,5]. 影响 SiO_2 沉积量的因素很多, 有 $Si(OCH_3)_4$ 蒸气浓度、沸石预处理条件、沉

积温度、沉积时间等等。根据经验改变沉积温度来控制 SiO₂ 沉积量是比较方便的。表 2 为本文所用沸石样品的沉积温度和 SiO₂ 沉积量数据。

表 2 沸石样品的沉积温度和 SiO₂ 沉积量

Table 2 Deposition temperature and amount of SiO₂ deposited on the zeolite samples

Sample	T/ °C	w _{SiO₂}
SiNaA(0.2)	100	0.002
SiNaA(0.3)	200	0.003
SiNaA(0.6)	300	0.006
SiNaA(0.8)	330	0.008
SiNaA(1.0)	340	0.010
SiNaA(1.1)	350	0.011
SiNaA(1.2)	400	0.012
SiCaA(1.1)	400	0.011
SiHZSM-5(2.3)	200	0.023
SiHZSM-5(7.5)	400	0.075

w: mass fraction

NaA 和 CaA 样品在 400 °C 抽空活化以后, 虽在 400 °C 通水汽使之吸附饱和, 然后再冷至指定的沉积温度与 Si(OCH₃)₄ 蒸气反应, 但因样品是阳离子交换型沸石, 表面羟基很少, SiO₂ 沉积量较低, 继续升高沉积温度也无明显提高。HZSM-5 是氢型沸石, 表面羟基较多, 与 Si(OCH₃)₄ 沉积反应较易进行, 因而在同样的实验条件下, SiO₂ 沉积量显著增加。表 2 结果表明采用 Si(OCH₃)₄ 化学蒸气沉积法对沸石进行孔口改性时, 由于受到沸石表面羟基浓度的限制, 氢型沸石样品的孔口

尺寸调变范围比较宽, 而阳离子型沸石样品的孔口尺寸调变范围有限。

2.3 沸石骨架结构测定

用红外光谱方法测定了化学蒸气沉积法改性前后几种典型的沸石样品的骨架结构, 发现沉积 SiO₂ 对沸石的骨架结构影响不大, 沸石骨架振动的主要吸收峰的强度和位置均无明显变化。

表 3 化学蒸气沉积法改性沸石样品的气体分离性能

Table 3 Gas separation properties of zeolite samples modified by chemical vapor deposition method

Sample	N ₂ /O ₂			CH ₄ /N ₂		
	A _{O₂} /mLg ⁻¹	A _{N₂} /mLg ⁻¹	α _{N₂/O₂}	A _{N₂} /mLg ⁻¹	A _{CH₄} /mLg ⁻¹	α _{CH₄/N₂}
NaA	0.70	6.10	0.42	0.62	1.92	0.49
SiNaA(0.2)	0.70	6.08	0.42	0.64	1.92	0.51
SiNaA(0.3)	0.67	6.08	0.42	0.64	1.92	0.56
SiNaA(0.6)	0.38	2.42	0.57	0.43	0.78	0.84
SiNaA(0.8)	0.19	0.71	0.98	0.14	0.19	1.12
SiNaA(1.0)	0.10	0.16	2.28	0.045	0.012	5.70
SiNaA(1.1)	0.046	0	-	0.024	0	-
SiNaA(1.2)	0.027	0	-	0.007	0	-
CaA	0.79	8.48	0.34	3.52	7.44	0.72
SiCaA(1.1)	0.84	8.34	0.37	3.47	7.55	0.70
HZSM-5	1.23	4.96	0.91	1.90	9.92	0.29
SiHZSM-5(2.3)	1.25	5.00	0.91	1.82	9.42	0.30
SiHZSM-5(7.5)	1.17	4.75	0.91	1.80	9.31	0.30

2.4 孔口改性对 N₂/O₂ 和 CH₄/N₂ 吸附分离的影响

取经孔口改性的沸石样品, 测定了它们对 N₂/O₂ 和 CH₄/N₂ 两体系的吸附分离性能, 得到的结果列于表 3。经孔口改性的 SiNaA 沸石表现出明显的分子筛效应, 随着 SiO₂ 沉积量增加, 混合气体的总吸附量下降, 而且混合气体中分子尺寸较大的组份吸附量下降更突出, 因此 α_{N₂/O₂} 和 α_{CH₄/N₂} 值逐渐增加。SiO₂ 沉积量超过 0.8-1.0%, α_{N₂/O₂} 和 α_{CH₄/N₂} 值大于 1, 表明这时由于孔口尺寸的限制沸石的吸附选择性发生了可喜的逆转现象。在同样的实验条件下, 经改性的 SiCaA 和 SiHZSM-5 沸石上未观察到明显的分子筛效应, 气体的总吸附量和 α 值的变化均

是十分有限的,表明利用气相沉积方法调节沸石孔口尺寸是有一定范围的,只能起到微调作用。NaA 沸石本身的孔径为 0.4nm 左右,经过微调能对 N_2/O_2 和 CH_4/N_2 体系表现出形状选择性。而 CaA 和 HZSM-5 沸石的孔径 $\geq 0.5nm$,经过微调后孔口尺寸仍然偏大,对分子尺寸比较小的气体体系形状选择作用不明显。

上述实验结果证实 $Si(OCH_3)_4$ 化学气相沉积法比离子交换方法能更有效地精细调变沸石孔口尺寸,从而获得高选择性的吸性剂。但是由于沉积反应需要有沸石表面羟基参加, SiO_2 沉积量不仅是有限的,而且视不同沸石而别,所以不同类型的沸石的孔口尺寸调节幅度和精度都是有一定的范围。在实际应用时必须针对其具体体系谨慎地选择沸石原料类型和沉积条件,才能达到理想的效果。

参 考 文 献

- 1 Niwa M, Kato M, Hattori T, et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1984, 80:3135
- 2 Niwa M, Kato M, Hattori T, et al. *J. Phys. Chem.*, 1986, 90:6233
- 3 Niwa M, Murakami Y. *J. Phys. Chem. Solids*, 1989, 50:487
- 4 唐 颢, 陆 璐, 高 滋. 物理化学学报, 1994, 10(6): 514
- 5 乐英红, 唐 颢, 高 滋. 化学学报, 待发表

Fine Control of Zeolite Pore-opening Size and Gas Separation

Yue Yinghong Tang Yi Gao Zi

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract The performance of various types of zeolites for N_2/O_2 and CH_4/N_2 separation has been studied. The separation factors α_{N_2/O_2} and α_{CH_4/N_2} for all the Na-form zeolites are < 1 . Compared with Na-form zeolites, H-form zeolites adsorb larger quantities of O_2 and smaller quantities of N_2 , so α_{N_2/O_2} is increased, but α_{CH_4/N_2} is reduced. On the contrast, Ca-form zeolites adsorb larger quantities of N_2 , so α_{N_2/O_2} is reduced but α_{CH_4/N_2} is increased. However the α_{N_2/O_2} and α_{CH_4/N_2} for both H- and Ca- form zeolites are < 1 . The changes in adsorption behavior can be explained in the light of energetics of sorption in zeolites. Chemical vapor deposition with silicon methoxide has been used to control the pore-opening size of the zeolites. As the amount of SiO_2 deposition on NaA is increased, the adsorption of the bulkier component in the binary gas mixture is suppressed, so the values of α_{N_2/O_2} and α_{CH_4/N_2} for SiNaA zeolites are increased quickly to > 1 . Experimental results show that if the right type of zeolite is chosen fine control of zeolite pore-opening size through chemical vapor deposition has a potential as a good method for preparing high selective adsorbent in gas separation.

Keywords: N_2/O_2 separation, CH_4/N_2 separation, Zeolites, Chemical vapor deposition, Controlled pore-opening size