

# NaY 沸石膜组件中苯渗透特性的预测

王会东 张舟 刘辉\* 陈标华

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 通过分子模拟方法获得 NaY 沸石中晶内扩散系数, 进而采用 Maxwell-Stefan (MS) 方程描述晶内扩散、主体扩散和努森扩散特性, 建立沸石膜及支撑层区域内的一维定态扩散模型, 模型化预测苯在 NaY 沸石膜中的渗透特性。预测结果与文献实验值比较, 定量证实苯在 NaY 沸石中的扩散机制主要是经 S-W-S 笼间跳跃而发生的长程运动; 对本文计算体系, 支撑层阻力使苯的渗透通量减小 1 个数量级, 阻力的大小与支撑层结构及吹扫气体性质等因素有关, 大孔和规则孔道可减小支撑层阻力, 增大苯通量, 小分子吹扫气体产生阻力相对较小。

**关键词:** Maxwell-Stefan 方程; 苯; 渗透通量; NaY 沸石; 膜组件

**中图分类号:** O414.2

## 引言

苯是重要的化工和石油化工基本原料之一。膜分离苯及其共沸物(环己烷等)具有成本低、分离效果好的优点, 无机沸石膜因其具有分子尺寸的孔结构, 在有机化合物的分离中具有独有的优势。八面沸石(X、Y沸石等)具有超笼结构, 直孔孔径为 1.1 nm, 交叉孔直径为 0.74 nm, 相对于 MFI 等孔径较小的沸石, 可应用于选择性渗透分子尺寸较大的芳香族化合物, 并获得较高的选择性<sup>[1-4]</sup>。

苯在 Y 沸石中的吸附和扩散性质已有较多研究<sup>[1-3, 5-8]</sup>, 其中, Saravanan 等<sup>[6]</sup>和张舟等<sup>[7]</sup>利用分子模拟方法根据不同的跳跃机制(主要是对 W-W 跳跃的考虑不同), 得到苯在 Y 沸石中不同的自扩散系数浓度依赖关系。由于 Y 沸石很难取得较大晶粒以获得较多实验数据, 因此对上述不同扩散机制的比较和验证存在一定的困难。Ramanan 等<sup>[8]</sup>在考察 NaX 沸石膜中支撑层阻力作用时, 发现苯的渗透通量因支撑层阻力而降低 1~2 个数量级, 并影响实际的浓度梯度分布<sup>[9]</sup>。

针对上述问题, 本文利用文献<sup>[1, 6-7]</sup>中报道的苯在 NaY 沸石膜中吸附、扩散特性, 采用 Maxwell-

Stefan (MS) 方程预测苯的渗透通量, 考察苯在 NaY 沸石中扩散机制、扩散系数的浓度依赖关系以及膜组件中支撑层阻力的影响, 为这类过程的设计提供依据。

## 1 苯在 NaY 沸石膜组件中的传递模型

### 1.1 物理模型

考虑在多孔性  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  支撑管层上贴附 NaY 沸石膜的分离组件, 膜进料端为一定组成的可吸附气体(如 7.6% 体积分数苯- $\text{N}_2$ ), 通透端为吹扫气体(如  $\text{N}_2$ ), 膜两侧存在浓度差, 在化学势梯度驱动下发生膜渗透。

#### 模型假定

(1) 支撑管半径远大于膜层尺度, 因此将膜层近似为平板;

(2) 体系等温、恒压 ( $101.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ );

(3) 膜两侧为全混, 浓度均匀;

(4) 膜区域内分子筛的孔径远小于气体分子的平均自由程 (100 nm 数量级), 因此假定膜区域只有微孔扩散, 即晶内表面扩散, 且吹扫气体的表面扩散可以忽略;

(5) 多孔性支撑层区域只有主体扩散和努森扩散, 忽略表面扩散引起的通量。

### 1.2 数学模型

组分在沸石膜以及支撑层内一维定态扩散的控制方程如下

$$\frac{\partial N_i}{\partial z} = 0 \quad \begin{cases} z \in [0, L] & \text{膜层} \\ z \in [L, L + s] & \text{支撑层} \end{cases} \quad (1)$$

收稿日期: 2006-12-06

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (2004CB217804)

第一作者: 女, 1982 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: hliu@mail.buct.edu.cn

式中,  $z$  为扩散方向距离;  $L$  为膜厚;  $s$  为支撑层厚度; 通量  $N_i$  由描述多组分扩散的 Maxwell-Stefan (MS) 方程<sup>[10]</sup>给出, 以下分别给出其表达式。

**1.2.1 膜内通量表达式** 基于模型假定, MS 方程可简化为如下单组分通量关系

$$N_i = q_{i, \text{sat}}(T) \mathcal{D}_i(T, \theta) T(T, \theta) \quad (2)$$

依据课题组先前的研究, 表面扩散时, 纯组分零覆盖率下 MS 扩散系数遵从如下温度依赖关系<sup>[7]</sup>

$$\mathcal{D}(0, T) = 3.48 \times 10^{-6} \exp(-41.0 \times 10^3 / RT) \quad (3)$$

为计及组分 MS 扩散系数的浓度(即表面覆盖率)依赖关系, 本文采用作者先前报道的计算方法<sup>[7]</sup>, 计算了 300 K 下存在 W-W 跳跃<sup>[6]</sup>和无 W-W 跳跃<sup>[7]</sup>两种机制下苯在 NaY 沸石中 MS 扩散系数的浓度依赖关系, 如图 1 所示。可见两种扩散机制给出定性和定量上迥异的 MS 扩散系数浓度依赖关系。

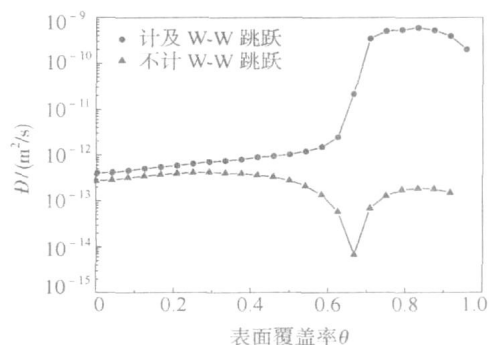


图 1 300 K 下计及 W-W 跳跃与不计 W-W 跳跃时 NaY 沸石中苯的 MS 扩散系数随浓度的变化

Fig. 1 Loading dependence of MS diffusivities of benzene in NaY zeolite at 300 K

吸附实验<sup>[1]</sup>表明, 苯在 NaY 沸石中的吸附符合 Langmuir 吸附等温线, 关联 Papaioannou<sup>[5]</sup>和 Jeong<sup>[1]</sup>等报道的吸附数据, 得到 Langmuir 吸附平衡常数  $b(T)$  及饱和吸附量  $q_{\text{sat}}(T)$  与温度的依赖关系<sup>[8,11]</sup>为

$$b(T) = 5.76 \times 10^{-8} \exp(3.68 \times 10^4 / RT) \quad (4)$$

$$q_{\text{sat}}(T) = -8.69 \times 10^{-3} T + 6.34 \quad (5)$$

因此, 热力学校正因子

$$(\gamma_i, T) = \frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln \theta_i} = \frac{1}{1 - \theta_i} \quad (6)$$

**1.2.2 支撑层内通量表达式** 支撑层区域内主体扩散和努森扩散同时存在, 苯与吹扫气体做两组分反方向耦合扩散, 通量由 MS 方程表示如下

$$N = - \frac{p_{\text{总}}}{RT} B^{-1} y \quad (7)$$

$$B_{ii} = \frac{1}{\mathcal{D}_{i, \text{Kn}}} + \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{y_j}{\mathcal{D}_{ij}};$$

$$B_{ij} = - \frac{y_i}{\mathcal{D}_{ij}};$$

$$i, j = 1, 2; i \neq j; \quad (8)$$

$$y_i = \frac{p_i}{p_{\text{总}}} \quad (9)$$

方程中, 主体 MS 扩散系数  $\mathcal{D}_{ij}$  和努森扩散系数  $\mathcal{D}_{\text{Kn}}$  分别由 Fuller 关系式<sup>[12]</sup>和经验关联式<sup>[10]</sup>计算

$$\mathcal{D}_{ij} = \frac{1.00 \times 10^{-7} T^{1.75} (1/M_i + 1/M_j)^{1/2}}{p_{\text{总}} \left[ \left( \frac{1}{\mathcal{D}_{ij}} \right)^{1/3} + \left( \frac{1}{\mathcal{D}_{ij}} \right)^{1/3} \right]^2} \quad (10)$$

$$\mathcal{D}_{i, \text{Kn}} = \frac{d_0}{3} \left( \frac{8RT}{M_i} \right)^{1/2} \quad (11)$$

**1.2.3 模型方程求解** 形如式(2)的模型方程为 2 阶常微分方程组, 本文采用有限体积法<sup>[13]</sup>求解该耦合方程组; 求解时对膜区域及支撑层区域分别求解, 并采用如下初、边值条件

初值条件:

$$t = 0, \quad \theta_i = 0, \quad y_i = 0 \quad (12)$$

边界条件:

$$z = 0 (\text{入口}), \quad p_i = p_{i,0};$$

$$z = L, \quad p_i = p_{i,L};$$

$$\theta_i = \theta_{i,L}, \quad y_i = y_{i,L};$$

$$z = L + s, \quad p_i = p_{i, \text{通透侧}} \quad (13)$$

界面条件: 膜与支撑层界面处存在局域平衡, 各组分通量相等, 满足 Langmuir 吸附等温线。

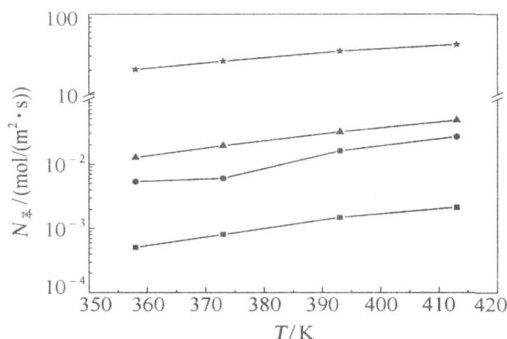
模型采用分区域求解, 利用牛顿迭代法计算苯的界面分压使界面处各组分通量相等。据此计算可得到膜区域及支撑层区域内目标组分苯及吹扫气  $N_2$  的浓度和压力分布, 以及定态时二者的通量, 还可获得界面处苯的浓度和分压的信息。

## 2 结果与讨论

Jeong 等<sup>[1-2]</sup>曾报道如下 NaY 沸石膜组件中苯的渗透通量的实验值: 等温、恒压 ( $1.013 \times 10^5$  Pa), 膜厚  $L = 0.5 \times 10^{-6}$  m; 沸石膜密度  $\rho = 1640$  kg/m<sup>3</sup>; 进料端苯分压  $p_f = 7.6 \times 10^3$  Pa, 吹扫气  $N_2$  保持恒定的流量; 支撑层为多孔  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  支撑管, 支撑管厚  $s = 0.2 \times 10^{-3}$  m; 平均孔径  $d_0 = 150 \times 10^{-9}$  m; 孔隙率  $\phi_p = 0.39$ 。以下通过模型预测 NaY 沸石组件中的苯渗透通量, 计算中除非特别标注, 均采用与上述实验相同的参数。

## 2.1 苯在 NaY 沸石膜中的渗透通量

图2所示为不考虑支撑层阻力, MS 扩散系数分别采用无浓度依赖关系(式4)以及两种机制下的浓度依赖关系(图1), 温度在 358 ~ 413 K 时苯在 NaY 沸石膜中的渗透通量。膜进料端分压为 7.6 kPa, 温度为 358, 373, 393, 413 K 时, 膜通透端分压分别为 0.203, 0.252, 0.327, 0.398 kPa。图2中对应 W-W 跳跃机制的浓度依赖模型预测苯的扩散通量比实验值高 4 个数量级, 无 W-W 跳跃机制的浓度依赖模型预测苯的扩散通量与实验值相差在 1 个数量级范围内且较不考虑浓度依赖关系预测的通量小 1.5 ~ 4 倍。这表明, 扩散系数的浓度依赖关系对通量产生一定的影响, 且无 W-W 跳跃扩散机制更准确的描述了苯在 NaY 沸石膜中的扩散, 从而证实苯在 NaY 沸石中的扩散机制主要是经 S-W-S 笼间跳跃而发生的长程运动<sup>[7]</sup>。此外, 预测苯的渗透通量比实验值高近 1 个数量级, 除模型误差因素外, 这个差别可能产生于支撑层阻力作用。



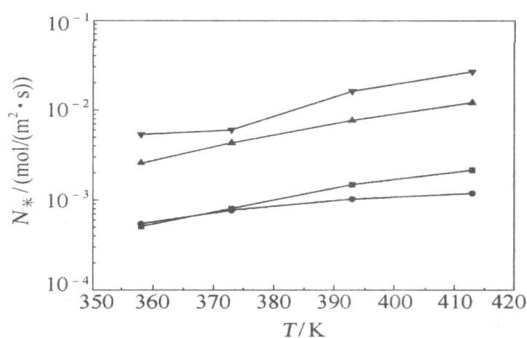
实验值<sup>[11]</sup>; 无浓度依赖; 张舟<sup>[7]</sup>报道的浓度依赖关系; Saravanan<sup>[6]</sup>报道的浓度依赖关系

图2 不计支撑层阻力时预测苯的通量

Fig. 2 Benzene flux without support resistance

## 2.2 支撑层阻力对苯渗透通量的影响

本文计算的实验系统<sup>[1-2]</sup>, 曲折因子采用文献[14-15]报道的关联式估值 1.5, 稍后讨论其影响。不同温度时, 主体扩散和努森扩散对苯渗透通量的影响如图3所示。可以看出支撑层大孔阻力的阻滞作用导致苯的渗透通量减小 1 个数量级, 在实用设计中有必要考虑支撑层的阻力作用。基于模型假定计算的通量比实际通量小, 说明本文采用的努森扩散模型放大了本实验体系下努森扩散的阻滞作用, 但该模型仍可以定性的说明扩散阻力对苯扩散通量的影响。



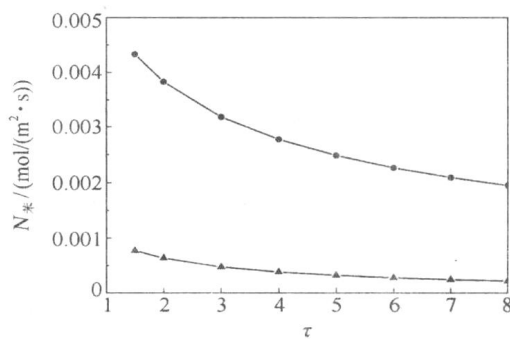
▼忽略支撑层阻力; 主体扩散; 主体和努森扩散; 实验值<sup>[11]</sup>

图3 计及支撑层阻力时预测苯的通量

Fig. 3 Fluxes of benzene in NaY with support resistance

## 2.3 支撑层结构对苯渗透通量的影响

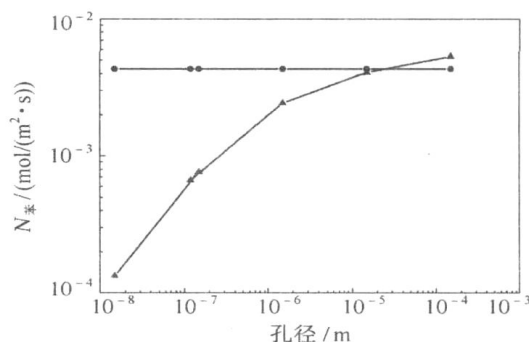
支撑层阻力的大小与结构有关, 图4和图5分别考察了 373 K 曲折因子和支撑层孔径对苯渗透通量的影响。表明通量受曲折因子的影响较敏感, 曲折因子越大, 吹扫气体反向扩散通道越长, 产生压降



主体扩散; 主体和努森扩散

图4 373 K 下曲折因子对苯通量的影响

Fig. 4 Benzene fluxes in NaY as a function of tortuosity at 373 K



主体和努森扩散; 主体扩散

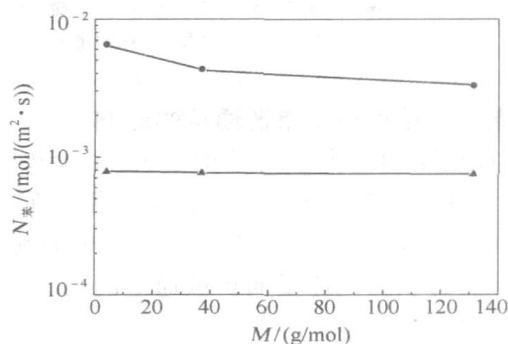
图5 373 K 支撑层孔径对苯通量的影响

Fig. 5 Benzene fluxes in NaY as a function of pore diameter at 373 K

增大,从而降低目标组分苯的通量。孔径越大其阻滞作用越小,利于提高苯的渗透通量。可见,支撑层结构对通量影响显著,大孔和规则孔道可减小支撑层阻力,增大苯的通量。

## 2.4 吹扫气体对苯渗透通量的影响

支撑层阻力影响渗透通量的原因之一是吹扫气体的反向扩散,其作用与反扩散分子的本质、浓度及催化剂性质等有关<sup>[9]</sup>。图 6 表明本实验条件下 He、N<sub>2</sub>、Xe 做吹扫气体对通量影响不大。



主体扩散: 主体和努森扩散  
图 6 不同吹扫气对苯通量的影响(373 K)

Fig. 6 Benzene fluxes in Na Y as a function of sweep gas at 373 K

## 3 结束语

本文采用模型化方法,基于分子模拟和 MS 方程描述膜组件中的晶内扩散、主体扩散和努森扩散,从而预测苯在 Na Y 沸石膜组件中的通量。经与实验值比较,证实苯在 Na Y 沸石中的扩散机制主要是经 S-W-S 笼间跳跃而发生的长程运动;同时证明采用分子模拟方法计算传递参数(扩散系数等)与宏观模型结合预测分离组件的传递性能是有效便捷的设计途径。本文模型预测结果也表明:支撑层阻力使苯的渗透通量减小,其影响渗透通量的原因之一是吹扫气体的反向扩散;阻力的大小与支撑层结构及吹扫气体性质等因素有关,大孔和规则通道可减小支撑层阻力,有利于增大苯的通量,小分子吹扫气体产生阻力相对较小,吹扫气体对通量的影响与扩散分子性质、浓度以及催化剂性质等有关。

本文只考察单一组分苯在 Na Y 沸石膜中的渗透特性,实际中多发生共沸化合物的分离过程,因此考察多组分在沸石膜中的渗透特性将是值得进一步研究的内容。

## 符号说明

- B —— Maxwell-Stefan 扩散系数矩阵,  $\text{m}^2/\text{s}$
- $b$  —— Langmuir 吸附平衡常数,  $\text{Pa}^{-1}$
- $L$  —— 膜厚度,  $\text{m}$
- $M$  —— 分子摩尔质量,  $\text{kg}/\text{mol}$
- $N$  —— 通量,  $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$  或  $\text{molecules}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
- $p$  —— 体系压强,  $\text{Pa}$
- $q$  —— 摩尔吸附量,  $\text{mol}/\text{kg}$
- $R$  —— 气体常数,  $8.3145 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
- $T$  —— 绝对温度,  $\text{K}$
- $t$  —— 时间,  $\text{s}$
- $y$  —— 气相摩尔分数
- $z$  —— 膜方向上的距离坐标,  $\text{m}$
- 热力学校正因子
- $s$  —— 支撑层厚度,  $\text{m}$
- $p$  —— 支撑层孔隙率
- 表面覆盖率
- 沸石密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$
- 分子扩散体积,  $\text{cm}^3/(\text{g} \cdot \text{mol})$
- 曲折因子
- $\mathcal{D}$  —— Maxwell-Stefan 扩散系数,  $\text{m}^2/\text{s}$

## 参考文献:

- [1] JEONGB H, HASEGAWA Y, KUSAKABE K, et al. Separation of benzene and cyclohexane mixtures using an Na Y-type zeolite membrane[J]. Separation Science and Technology, 2002, 37(6): 1225 - 1239.
- [2] JEONGB H, HASEGAWA Y, COTOWA K I, et al. Vapor permeation properties of an Na Y-type zeolite membrane for normal and branched hexanes[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2002, 41(7): 1768 - 1773.
- [3] KOBAYASHI Y, TAKAMI S, KUBO M, et al. Computational chemical study on separation of benzene and cyclohexane by a Na Y zeolite membrane[J]. Desalination, 2002, 147(1 - 3): 339 - 344.
- [4] NAIR S, LAI Z, NIKOLAKIS V, et al. Separation of close-boiling hydrocarbon mixtures by MFI and FAU membranes made by secondary growth[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2001, 48(1 - 3): 219 - 228.
- [5] PAPAIOANNOU C, PERROUTSOS G, GUNBER W. Examination of the adsorption of hydrocarbons at low coverage on faujasite zeolite[J]. Solid State Ionics, 1997, 101 - 103(2): 799 - 805.
- [6] SARAVANAN C, AUERBACH S M. Modeling the concentration dependence of diffusion in zeolites. II. Kf-

- netic Monte Carlo simulations of benzene in NaY[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1997, 107(19): 8132 - 8137.
- [7] 张舟, 刘辉, 陈标华. 苯分子在 Y 沸石中跳跃扩散机制的动力学 Monte Carlo 模拟[J]. *化工学报*, 2006, 57(5): 1147 - 1152.
- [8] RAMANAN H, AUERBACH S M, TSAPATSIS M. Predicting benzene fluxes in NaX membranes from atomistic simulations of cooperative diffusivities[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(44): 17179 - 17187.
- [9] van de GRAAF J M, KAPTEIJN F, MOULIJN J A. Methodological and operational aspects of permeation measurements on silicalite-1 membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 1998, 144(1): 87 - 104.
- [10] KRISHNA R. A unified approach to the modelling of intraparticle diffusion in adsorption processes[J]. *Gas Separation and Purification*, 1993, 7(2): 91 - 104.
- [11] ZHU W, KAPTEIJN F, MOULIJN J A. Adsorption of light alkanes on silicalite-1: Reconciliation of experimental data and molecular simulations[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2000, 2(9): 1989 - 1995.
- [12] FULLER E N, SCHETTLER P D, GIDDINGS J C. New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients[J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1966, 58(5): 18 - 27.
- [13] 陶文铨. 数值传热学[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1988: 12.
- [14] VEITH S R, HUGHES E, VUATAZ G, et al. Restricted diffusion in silica particles measured by pulsed field gradient NMR[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 274(1): 216 - 228.
- [15] ZALCJ M, REYES S C, IGLESIA E. The effects of diffusion mechanism and void structure on transport rates and tortuosity factors in complex porous structures[J]. *Chemical Engineering Science*, 2004, 59(14): 2947 - 2960.

## Predicting benzene permeation fluxes in NaY zeolite membranes

WANG HuiDong ZHANG Zhou LIU Hui CHEN BiaoHua

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** By incorporating diffusion parameters derived from atomistic Kinetic Monte Carlo (KMC) simulations a mass transfer model for predicting permeation fluxes of benzene in NaY zeolite membrane and supports has been developed, in which surface diffusion in the membrane and the bulk and Knudsen diffusion are described by applying the Maxwell-Stefan theory. Comparison with experimental data suggests that the dominant mechanism for diffusion of benzene in NaY zeolite is S-W-S cage to cage jumps, and that the existence of the support layer results in a one order of magnitude decrease in flux. The support resistance was found to be related to the structure of the support layer and the properties of the sweep gas. Using larger pores, more regular channels and lower molecular weight sweep gases leads to larger fluxes. Our analysis indicates that combination of molecular simulations with transport models is a useful tool in the predictive design of such separators.

**Key words:** Maxwell-Stefan equation; benzene; permeation fluxes; NaY zeolite; membrane module