

变浓度无有机模板剂合成 ZSM-5 沸石分子筛膜

成 岳 杨宇川 李健生 孙秀云 王连军*

(南京理工大学环境科学与工程系, 南京 210094)

摘要: 报道了无有机模板剂制备出 15 nm 的 ZSM-5 分子筛, 并以其为晶种浸涂在多孔 α - Al_2O_3 陶瓷管外表面, 再用先浓后稀的无有机模板剂的晶化液水热合成出 ZSM-5 分子筛膜的新方法。晶种和晶化液的物质的量组成为 $12\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:(2\,500\sim 5\,000)\text{H}_2\text{O}$ 。XRD 分析表明 α - Al_2O_3 陶瓷管表面的膜层是 ZSM-5 沸石晶相, SEM 结果显示合成的沸石膜层晶体相互交连, 形成一层连续的多晶层, 厚度约 5 μm 。其对 H_2 、 N_2 和 CO_2 的渗透率分别是 0.894 、 0.327 和 $0.314\ \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})^{-1}$, H_2/CO_2 和 H_2/N_2 的理想分离因子分别为 2.84 和 2.73。

关键词: 纳米 ZSM-5; 无有机模板剂; 变浓度晶化; 分子筛膜; 渗透率; 机理

中图分类号: O613.72

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)06-0796-05

Preparation of ZSM-5 Zeolite Membranes by Concentration Variation with Organic-free Templates

CHENG Yue YANG Yu-Chuan LI Jian-Sheng SUN Xiu-Yun WANG Lian-Jun*

(Department of Environmental Science & Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract: A new method of preparing ZSM-5 zeolite membranes on the outer surface of porous α - Al_2O_3 tubular by coating 15 nm ZSM-5 seeds without organic templates and then by varying-density synthesis with organic-free template sol-gel was investigated. A template-free nanosized ZSM-5 seeds and synthesis sol-gel of molar composition is $12\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:(2\,500\sim 5\,000)\text{H}_2\text{O}$. XRD showed that the film was consisted of well-crystallized ZSM-5 zeolite. SEM investigation indicated that the zeolite films on the supports were defect free and the film thickness was approximately 5 μm . The permeation flux of H_2 , N_2 and CO_2 0.894, 0.327 and $0.314\ \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})^{-1}$, respectively. The ideal selectivity of membrane for H_2/CO_2 , H_2/N_2 was 2.84, 2.73, respectively.

Key words: nanosized ZSM-5; organic-free agent; varying-density synthesis; zeolite membrane; permeance; mechanism

0 引 言

ZSM-5 沸石分子筛膜以其优良的性能, 已经成为研究最多的一种沸石分子筛膜^[1-3]。合成分子筛膜的方法多种多样, 包括原位水热晶化法^[4]、CVD 法^[5]和预涂晶种的二次生长法^[6]等。Masuda 等^[7]采用硅烷催化裂解修饰分子筛膜孔道的方法, 能使混合气 H_2/N_2 的选择性从 1.4~4.5 提高到 90~140, 显示出明显

修饰效果, 但气体的渗透通量却显著降低。Li^[8]等报道了用变温合成高渗透率 ZSM-5 沸石膜, H_2 的最高渗透率达到 $2.4\ \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})^{-1}$, $\text{H}_2/n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 、 $\text{H}_2/i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 的最大理想分离因数分别为 129 和 1548。但是, 他们在合成中使用了有机模板剂, 不仅价格昂贵, 而且在高温去除过程中, 会给膜带来缺陷, 挥发的有机物会给环境带来危害。现在也有采用无有机模板剂二次生长法合成 ZSM-5 沸石膜的报道^[9,10], 免

收稿日期: 2004-12-13。收修改稿日期: 2005-01-26。

教育部博士点基金项目(No.B20020288015)。

*通讯联系人。E-mail: Wanglj@mail.njust.edu.cn

第一作者: 成 岳, 男, 41 岁, 博士生, 副教授; 研究方向: ZSM-5 沸石分子筛膜的制备与应用研究。

去焙烧除去有机模板剂的过程,但试验操作复杂,成膜过程时间较长。因此,探索工艺简单、操作方便的无有机模板剂的合成沸石分子筛膜的方法显得尤为重要。

本文用不含有机模板剂纳米 ZSM-5 沸石分子筛作晶种,采用变浓度晶化技术,在平均孔径为 2 μm 多孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管外表面,合成出无明显缺陷的 ZSM-5 沸石分子筛膜。

1 实验部分

1.1 ZSM-5 晶种的合成

将 NaOH(A.R.上海金化学试剂有限公司)、铝酸钠(L.R.,上海医药集团上海化学试剂有限公司)、硅溶胶(25% SiO_2 , 上海试剂二厂)、去离子水,按 $x\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:y\text{Al}_2\text{O}_3:z\text{H}_2\text{O}$ 物质的量比例配成溶胶,倒进晶化釜,180 $^\circ\text{C}$ 晶化一定时间,取出后,用去离子水漂洗后,烘干后表征、备用。

1.2 ZSM-5 沸石膜的制备

载体为多孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管,长 80 mm,内径 8 mm,外径 13 mm,平均孔径 2 μm ,孔隙率为 38%~40%,由南京工业大学提供。分别用 10 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 浸泡 24 h,超声波震荡清洗 20 min,烘干备用。

将陶瓷管的两头用聚四氟乙烯塞子塞住,浸入 0.5% ZSM-5 沸石粉末悬浮液晶种 2 min 后,以约 0.5 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速率垂直提起,然后在 20 $^\circ\text{C}$ 下干燥 30 min,接着在 100 $^\circ\text{C}$ 下干燥 30 min,这个过程进行 2 次。

将种好晶种的陶瓷管的两头用聚四氟乙烯塞密封,垂直放入内衬为聚四氟乙烯的不锈钢晶化釜内,加入按晶种相同物质的量组成配制的无模板剂的晶化液,密封后,在 180 $^\circ\text{C}$ 下的晶化 10 h,再在物质的量比例为 $12\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:5000\text{H}_2\text{O}$ 的晶化液 180 $^\circ\text{C}$ 下晶化 10 h,取出膜管后自然冷却,清洗,在室温下自然干燥后,120 $^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h,进行表征。

1.3 ZSM-5 沸石晶种及沸石分子筛膜的表征

将合成的 ZSM-5 沸石晶种粉末及沸石分子筛膜用德国 Bruker 公司的 8D-ADVANCE 型 X-射线仪进行 XRD 表征;用日本电子公司生产的 JEM-2010 透射电镜对合成的 ZSM-5 晶种进行形貌分析;用德国生产的 LEO-1530 型和日本电子公司 JSM-6300 型扫描电镜对种晶种的载体和合成的 ZSM-5 膜进行分析;在自制气体渗透实验装置(见图 1)上,

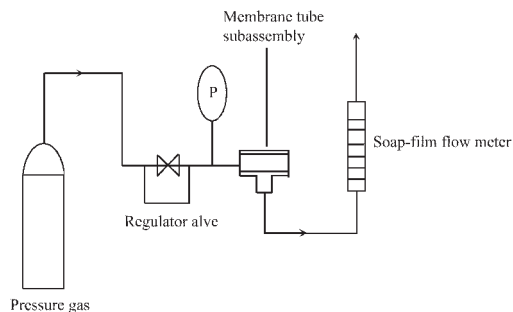


图 1 单组分气体渗透装置示意简图

Fig.1 Schematic diagram of gas permeation apparatus of tubular membrane at room temperature

将膜管放入不锈钢模具内,在常温下,用 O 型橡胶密封圈密封,调节不同压力,稳定后,采用死端法对膜进行不同气体的渗透测定。

2 结果与讨论

2.1 ZSM-5 沸石晶种的合成与 XRD 分析

研究表明,预涂晶种与二次水热合成相结合是获得高质量分子筛膜的有效方法,纳米尺寸的沸石分子筛特别适合作为晶种,纳米尺寸的颗粒较容易吸附在载体表面和孔道中,颗粒分布均匀,能在一定程度上确保载体表面的膜分子筛的生长处于同步状态,从而获得致密均匀的沸石分子筛膜。因此合成出纳米 ZSM-5 沸石分子筛是关键。

图 2 为不同碱量下合成的 ZSM-5 沸石分子筛

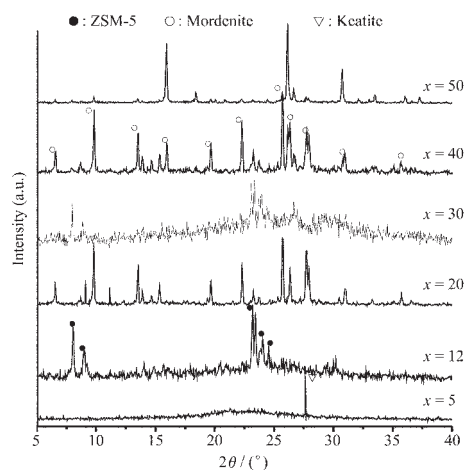


图 2 不同碱量 x , 组成为 $x\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:2500\text{H}_2\text{O}$ 180 $^\circ\text{C}$ 下合成 24 h 的固体产品的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns showing the effect of Na_2O content on the phase of solid product obtained at 180 $^\circ\text{C}$ for 24 h from $x\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:2500\text{H}_2\text{O}$

的 XRD 衍射谱图。由图 2 看出,当碱量较低时,晶化产物中没有 ZSM-5 沸石的晶相,而出现了热液石英的晶相,在碱量增加时,晶化产物中的晶相发生了转化,出现了丝光沸石的晶相,而在碱量为 12 时,可以看到在 $2\theta=7^\circ\sim 9^\circ$ 、 $2\theta=23^\circ\sim 25^\circ$ 之间出现了 ZSM-5 沸石结构的特征衍射峰,因此碱量定为 12。

图 3 为不同 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 合成的 ZSM-5 沸石分子筛的 XRD 衍射谱图。由图 3 看出,当 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 较低或较高时时,晶化产物中没有 ZSM-5 沸石的晶相或晶相发生了转化,出现了丝光沸石的晶相,而在 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 为 50:1 时,可以看到 ZSM-5 沸石结构的特征衍射峰,因此 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 定为 50:1。

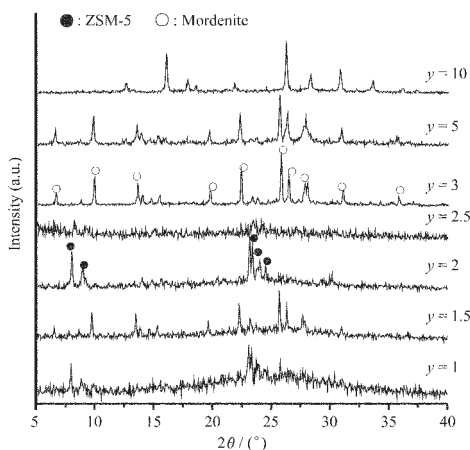


图 3 不同 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, 组成为 $12\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:y\text{Al}_2\text{O}_3:2500\text{H}_2\text{O}$ 180 °C 下合成 24 h 的固体产品的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns showing the effect of $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ content on the phase of solid product obtained at 180 °C for 24 h from $12\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:y\text{Al}_2\text{O}_3:2500\text{H}_2\text{O}$

图 4 为不同浓度 (H_2O 量不同) 合成的 ZSM-5 沸石分子筛的 XRD 衍射谱图。由图 4 看出,当浓度较高 (H_2O 量为 2000) 时,晶化产物中没有 ZSM-5 沸石的晶相生成,而出现热液石英衍射峰的晶相,当 H_2O 量为 2500~6000 的范围时,可以看到 ZSM-5 沸石结构的特征衍射峰,而当浓度较低 (H_2O 量为 8000) 时,晶化产物中 ZSM-5 沸石的晶相的特征衍射峰强度减弱且不明显。为了获得较高的晶化产品的产率,试验中的晶种合成液的 H_2O 量定为 2500。

在最佳晶化液的物质的量比为 $12\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:2500\text{H}_2\text{O}$ 的条件下,为了得到理想的纳米 ZSM-5 沸石分子筛的晶种,进行了合成时间的试验。

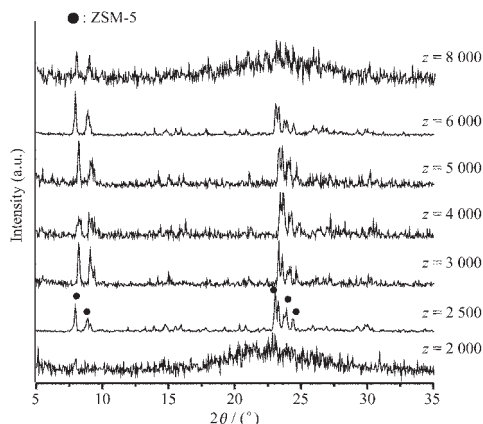


图 4 不同水量 z , 组成为 $12\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:z\text{H}_2\text{O}$ 180 °C 下合成 24 h 的固体产品的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns showing the effect of H_2O content on the phase of solid product obtained at 180 °C for 24 h from $12\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:z\text{H}_2\text{O}$

图 5 为不同合成时间合成的 ZSM-5 沸石分子筛的 XRD 衍射谱图。由图可以看出,在合成时间很短时,晶化产物中没有出现明显的 ZSM-5 沸石的晶相特征衍射峰,而在合成时间为 8 h 时,晶化产物中开始出现 ZSM-5 沸石的晶相特征衍射峰,24 h 后出现明显的 ZSM-5 沸石的晶相特征衍射峰,并无其他杂质峰出现。但是时间再增加到 72 h 后,晶化产物中出现热液石英衍射峰和一些杂峰,因此合成时间不能太长。

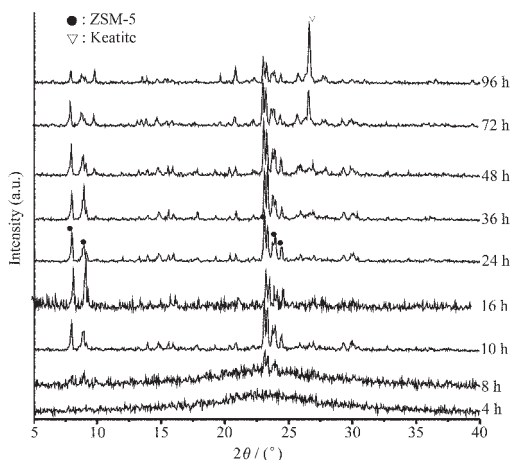


图 5 组成为 $12\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:2500\text{H}_2\text{O}$ 180 °C 下合成不同时间的固体产品的 XRD 谱图

Fig.5 XRD patterns showing of different synthesis time on the phase of solid product obtained at 180 °C for from $12\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:2500\text{H}_2\text{O}$

根据 XRD 的主要特征峰的半高宽,通过谢氏公

式对晶化液的物质的量比为 $12\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:2500\text{H}_2\text{O}$, 180°C 下合成 10 h 和 24 h 的晶化产物进行计算, 它们的晶体粒度分别为 19.56 nm 和 15.02 nm。

图 6 为晶化液的物质的量比为 $12\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:2500\text{H}_2\text{O}$, 180°C 下合成 24 h 获得的 ZSM-5 沸石分子筛的 XRD 衍射谱图。由图显示 $2\theta=7.9^\circ$ 、 8.9° 、 23.3° 、 23.9° 、 24.4° 出现了表征 ZSM-5 沸石结构的特征衍射峰, 无其它杂质峰出现, 表明所合成的是 ZSM-5 沸石分子筛。

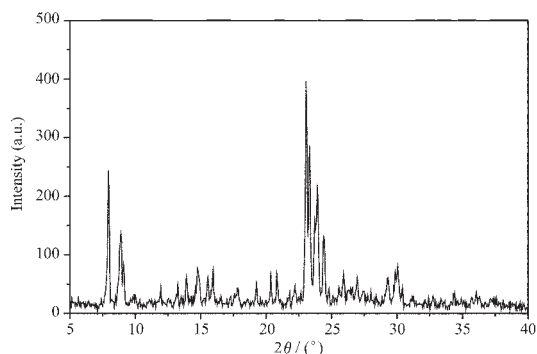


图 6 无模板剂 ZSM-5 沸石分子筛的 XRD 谱图

Fig.6 XRD pattern of template-free ZSM-5 zeolite

2.2 纳米 ZSM-5 沸石晶种的电镜分析

图 7 是晶化液的物质的量比为 $12\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:2500\text{H}_2\text{O}$, 180°C 下合成 24 h 获得合成的 ZSM-5 沸石晶种的 TEM 照片, 由图中可以观察到, 无有机模板剂 ZSM-5 沸石晶种由大量的分散的颗粒构成, 颗粒尺寸一般在 15 nm 左右。晶粒发育完全, 沸石晶粒度分布比较均匀。图 8 所示为预涂纳米晶种载体的 SEM 图, 由图可见, 载体表面完全覆盖了一层纳米尺寸的 ZSM-5 分子筛晶体, 呈(椭)球形, 晶体排列紧密, 完整性较好, 晶粒尺寸在 15 nm 左

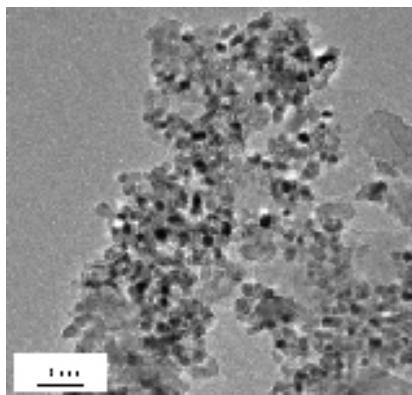


图 7 无模板剂 ZSM-5 沸石分子筛的 TEM 照片

Fig.7 TEM photograph of template-free ZSM-5 zeolite

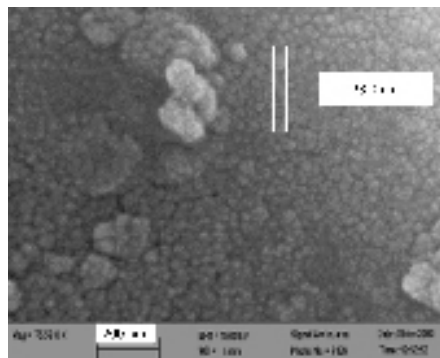


图 8 支撑体预涂纳米 ZSM-5 分子筛晶种后的 SEM 照片

Fig.8 SEM photograph of template-free nanosized ZSM-5 zeolite coated on support

右, 与 TEM 得到的结果基本一致, 与上面通过谢氏公式计算出的晶体粒度大小相吻合。

2.3 合成 ZSM-5 沸石膜的表征

图 9 为不含有有机模板剂合成的 ZSM-5 沸石膜的 XRD 谱图。从该谱图具备了 ZSM-5 沸石和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的所有特征峰, 且无其它杂质峰出现, 说明合成的膜为 ZSM-5 型沸石膜。

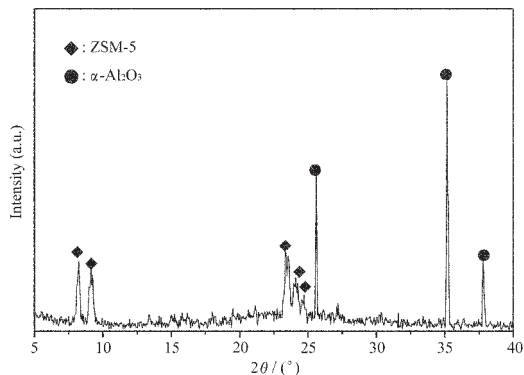


图 9 ZSM-5 沸石膜的 XRD 谱图

Fig.9 XRD of ZSM-5 membrane

图 10 为膜的 SEM 照片。由膜的表面(a)和截面(b)的 SEM 照片可以看出, 陶瓷载体的表面被一层晶粒所覆盖, 膜层内晶粒发育完整, 而且晶粒间互锁生

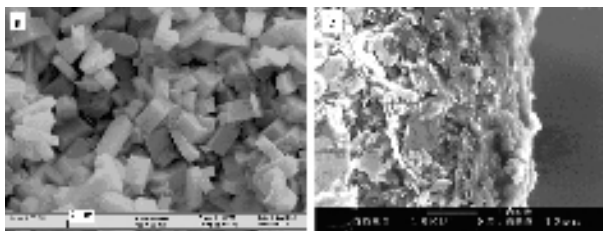


图 10 ZSM-5 沸石膜的表面(a)和截面(b)的 SEM 照片

Fig.10 SEM photograph surface (a) and cross-section (b) of ZSM-5 zeolite membrane

长较好,晶粒呈典型的 ZSM-5 晶体的苯环结构,且大小均匀,无大的缺陷;从截面照片可以看出,晶粒与支撑体结合牢固,膜厚为 5 μm 左右。

2.4 单组分气体渗透性能

图 11 是常温下单组分气体 H_2 、 N_2 和 CO_2 在合成 ZSM-5 沸石分子筛膜内的渗透率与膜两侧压差的关系曲线。由图 11 可以看出, H_2 、 N_2 和 CO_2 的渗透率分别是 0.894、0.327、0.314 $\mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})^{-1}$,渗透率基本不随膜两侧压差的改变而变化,说明膜内气体的渗透没有黏性流,即膜内无大的裂缺和晶间孔,具有一定的渗透选择性能。 H_2/CO_2 和 H_2/N_2 理想分离因子分别为 2.84 和 2.73。

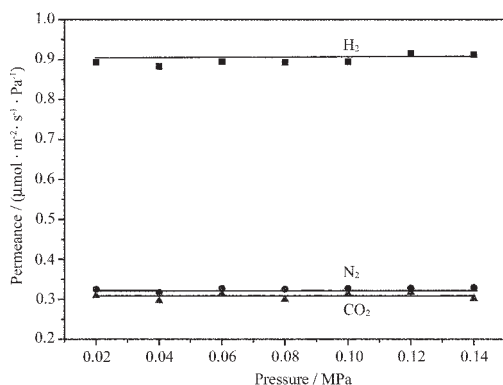


图 11 单组分气体在 ZSM-5 沸石膜内的渗透率与膜两侧压差的关系

Fig.11 Relation of single group gas in permeability and press difference of ZSM-5 zeolite membrane two side

2.5 变浓度晶化合成 ZSM-5 沸石膜的机理初探

在变浓度合成过程中,较高浓度下会形成大量的晶核,在晶化一定时间后,再在稀浓度下合成,在合成体系内形成独立新核的可能性减小,而是对已形成的晶核表面进行修饰生长,由于晶粒表面的修饰和再生长,晶间区域逐渐减小,膜内的晶粒的形貌更加完整。因此,利用变浓度晶化法合成 ZSM-5 沸石膜,不仅能有效地减少了晶化液的用量和合成次

数,而且膜层较薄,膜的质量较好。

3 结 论

(1) 合成的无有机模板剂的纳米 ZSM-5 沸石分子筛,经 XRD 分析表明具备了标准 ZSM-5 沸石的所有特征峰,并无其它杂质峰出现,可以很好地作为 ZSM-5 晶种使用;经 SEM 分析所合成的沸石晶粒发育比较完全,大小在 15 nm 左右,粒度分布比较均匀。

(2) 采用改变晶化液浓度的方法,在种晶种的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管支撑体上合成出 ZSM-5 沸石分子筛膜,从而避免高温焙烧对沸石膜造成缺陷。合成的沸石分子筛膜对 H_2 、 N_2 和 CO_2 的渗透率分别是 0.894、0.327 和 0.314 $\mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})^{-1}$, H_2/CO_2 和 H_2/N_2 理想分离因数分别为 2.84 和 2.73。

参考文献:

- [1] Richter H, Voigt I, Fischer G, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2003**,**32**:133~138
- [2] Pan M, Lin Y S. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**,**43**:319~327
- [3] Travis C B, Jeffrey C, W Richard D N, et al. *Microp. Mesop. Mater.*, **2004**,**71**:199~210
- [4] Takao M, Tadashi A, Mitsuru S, et al. *Chem. Eng. Sci.*, **2003**, **58**:649~656
- [5] Li J, Nguyen Q T, Zhou L Z, et al. *Desalination*, **2002**,**147**: 321~326
- [6] Stefan S, Thomas M, John L F, et al. *J. Membr. Sci.*, **2003**, **224**:51~67
- [7] Masuda T, Fukumoto N, Kitamura M, et al. *Micro. Meso. Mater.*, **2001**,**48**:239~245
- [8] Li Y S, Zhang X F, Wang J Q. *Sep. Purif. Technol.*, **2001**,**25**: 459~466
- [9] Li G, Eikuchi K, Matsukata M. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2003**,**62**:221~220
- [10] Lassinantti M, Jareman F, Hedlund J, et al. *Catal. Today*, **2001**,**67**:109~119