

原位法合成有取向无过渡区域的 MFI 分子筛膜

周 明 张宝泉 刘秀凤*
(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 采用原位法在多孔 α - Al_2O_3 载体表面合成出连续覆盖且 b 轴取向的 MFI 分子筛晶种层, 进一步在较温和的条件下进行二次生长, 获得了 b 、 a -轴取向的膜层, 厚度约为 3 μm 。通过控制合成液的 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Si}}$ 比值, 可以调节凝胶粒径大小, 使其无法渗透到载体孔内, 可以避免膜层与载体之间过渡区域的形成。与国内外现有合成方法比较, 采用原位水热法合成晶种层并进一步进行二次生长得到分子筛膜的合成路线简单、易行, 同样可以达到控制分子筛膜层晶体取向和微观结构的目的。

关键词: 分子筛膜; 原位法; 二次生长; 晶体取向

中图分类号: O613.72; O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1750-05

Oriented Growth of MFI Zeolite Membrane without Transition Zone by *In-situ* Method

ZHOU Ming ZHANG Bao-Quan LIU Xiu-Feng*
(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract: Full coverage and b -oriented seeded layers were produced on porous α - Al_2O_3 supports by *in-situ* nucleation. The formation of b and a -oriented membrane with thickness of 3 μm could be ensured by the further secondary growth in a relatively mild condition. The permeation of gel particles into the pores could be prevented by adjusting the ratio of $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Si}}$, hence the transition zone between the membrane and the porous support could be avoided. Compared with the state-of-the-art synthesis routes of zeolite membranes, the method based on *in-situ* nucleation and secondary growth is simpler and more practicable, by which the control and optimization of membrane orientation and microstructure can be achieved.

Key words: zeolite membrane; *in-situ* method; secondary growth; crystal orientation

分子筛膜具有优良的反应和分离性能, 可用于高温、高压等苛刻条件, 在膜分离、膜反应等过程中的应用潜力巨大^[1,2]。合成分子筛膜的方法有原位水热晶化法^[3,4]、预涂晶种的二次生长法^[5]、化学气相沉积法^[6]等。原位水热晶化法步骤简单, 具有较高的实用价值, 是最常用的合成方法。一般来说, 原位水热晶化法需要多次合成以消除膜层缺陷, 但这样会使膜层厚度增加, 渗透率显著下降。Verweij 等人通过二次原位法制备了片状 MFI 分子筛膜, 质量优于一次原位法制备的分子筛膜^[3]。Algieri 等人采用改进的

二次原位法合成了管状的 MFI 分子筛膜, 其气体渗透通量明显提高^[4]。

到目前为止, 通过二次原位法制备的分子筛膜均为随机取向。如果在载体表面有取向地生长分子筛膜, 可使分子筛晶体的孔道沿垂直于载体表面方向有序排列, 从而提高膜层的传质分离性能。采用原位法可以在涂有中间层(孔径分别为 2 nm 和 10 nm)的 α - Al_2O_3 载体表面上获得 b 轴取向的 MFI 分子筛膜^[7,8], 但目前仍未发现用二次原位法在无中间层的大孔载体上合成有取向分子筛膜的研究工作报告。

收稿日期: 2006-12-09。收修稿日期: 2006-07-03。

国家自然科学基金项目(No.20476076), 国家重点基础研究发展规划项目(No.2003CB615702)。

*通讯联系人。E-mail: xfliu@tju.edu.cn; Tel: 022-27405165

第一作者: 周 明, 男, 27 岁, 博士生; 研究方向: 分子筛膜的制备与应用研究。

本文将通过原位法首先在多孔 α - Al_2O_3 载体表面生长出连续覆盖且 b 轴取向的 MFI 晶种层,然后进行二次生长,获得 b 与 a -轴取向的膜层,并通过分析膜层与载体之间过渡区域形成的机理,提出了避免过渡区域形成的有效手段。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

实验用化学试剂分别为正硅酸乙酯 (TEOS, 化学纯, 天津市化学试剂一厂) 和四丙基氢氧化铵溶液 (TPAOH, 分析纯, 北京兴福精细化学研究所)。自制的片状 α - Al_2O_3 多孔载体, 其直径为 19 mm, 厚度为 2 mm。通过压汞实验, 测得支撑体平均孔径为 160 nm。用 2000 号砂纸将 α - Al_2O_3 载体表面打磨至平整、光滑, 并在去离子水中超声清洗 10 min 后, 烘干备用。

1.2 制备方法

采用原位法将晶种涂覆到 α - Al_2O_3 载体表面。将载体倾斜放置于晶化釜内, 处理后的平整表面向下。在 165 $^{\circ}\text{C}$ 温度条件下水热合成 2 h, 合成液物质的量配比如表 1 所示。在晶种层上进行二次生长, 生长温度为 130 $^{\circ}\text{C}$, 时间为 24 h。二次生长液物质的量配比均为 1TEOS:0.32TPAOH:200 H_2O 。载体同样倾斜放置于晶化釜内, 涂有晶种层的表面向下。

表 1 晶种层合成液配方

Table 1 Formula of the synthesis solution for seeded layers

No.	Formula	$n_{\text{H}_2\text{O}} / n_{\text{Si}}$	$n_{\text{OH}^-} / n_{\text{Si}}$
S1	1TEOS:0.32TPAOH:165 H_2O	165	0.32
S2	1TEOS:0.32TPAOH:118 H_2O	118	0.32
S3	1TEOS:0.32TPAOH:95 H_2O	95	0.32
S4	1TEOS:0.32TPAOH:47 H_2O	47	0.32
S5	1TEOS:0.27TPAOH:118 H_2O	118	0.27
S6	1TEOS:0.17TPAOH:118 H_2O	118	0.17

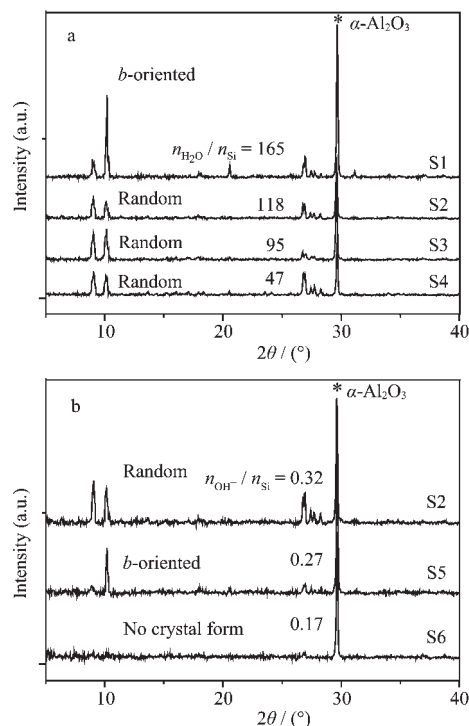
1.3 载体与膜层的表征

使用意大利 SPA 公司的 Pascal 440 压汞仪测定载体 α - Al_2O_3 的孔分布; 使用 Philips 公司的 XL30ESEM 型环境扫描电镜考察 α - Al_2O_3 基膜、分子筛晶种层和分子筛膜的表面形貌; 分子筛晶种层和膜层的取向则采用 Philips 公司的 Panalytical X'Pert Pro X 射线衍射仪(钴靶)测定。对于合成液中前驱体粒径分布使用 BrookHaven 公司的 BI-200SM 型动态光散射仪检测。

2 结果与讨论

2.1 多孔 α - Al_2O_3 载体表面上取向分子筛膜的合成

根据文献报导, 采用 S1 的合成液配方可以在不锈钢^[9]及无孔 Al_2O_3 载体^[10]上得到 b -轴取向的晶种层。使用该合成液配方也可以在多孔 α - Al_2O_3 载体上合成出 b -轴取向的晶种层, 结果如图 1(a) 中 S1 所示。然而, 得到的晶种层连续性较差, 不能完全覆盖 α - Al_2O_3 载体表面[图 2(a-1)]。如果保持 $n_{\text{OH}^-} / n_{\text{Si}} = 0.32$ 而减小 $n_{\text{H}_2\text{O}} / n_{\text{Si}}$ 值, 可以获得连续覆盖的晶种层, 但实验结果表明所合成的晶种层均为随机取向[图 1(a) 中 S2, S3, S4 和图 2(b-1)]。图 1(b) 中 S5 和图 2(c-1) 的结果显示, 如果保持 $n_{\text{H}_2\text{O}} / n_{\text{Si}} = 118$, 将 $n_{\text{OH}^-} / n_{\text{Si}}$ 值从 0.32 减小到 0.27, 可以获得连续覆盖且 b 轴取向的晶种层。继续减小 $n_{\text{OH}^-} / n_{\text{Si}}$ 值到 0.17, 反应 2 h 后载体表面仍无分子筛晶粒出现, 如图 1(b) 中 S6 所示。合成液配方对晶种层微结构影响的详细结果在表 2 中给出。



(a) Orientation change with the ratio $n_{\text{H}_2\text{O}} / n_{\text{Si}}$

(b) Orientation change with the ratio $n_{\text{OH}^-} / n_{\text{Si}}$

图 1 不同合成液配方下 MFI 晶种层的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the MFI seeded layers by using various synthesis solutions

由 S1 合成液配方可以得到 b 轴取向的晶种层, 但晶粒部分覆盖于载体表面。如图 2(a-2) 和 2(a-3) 所

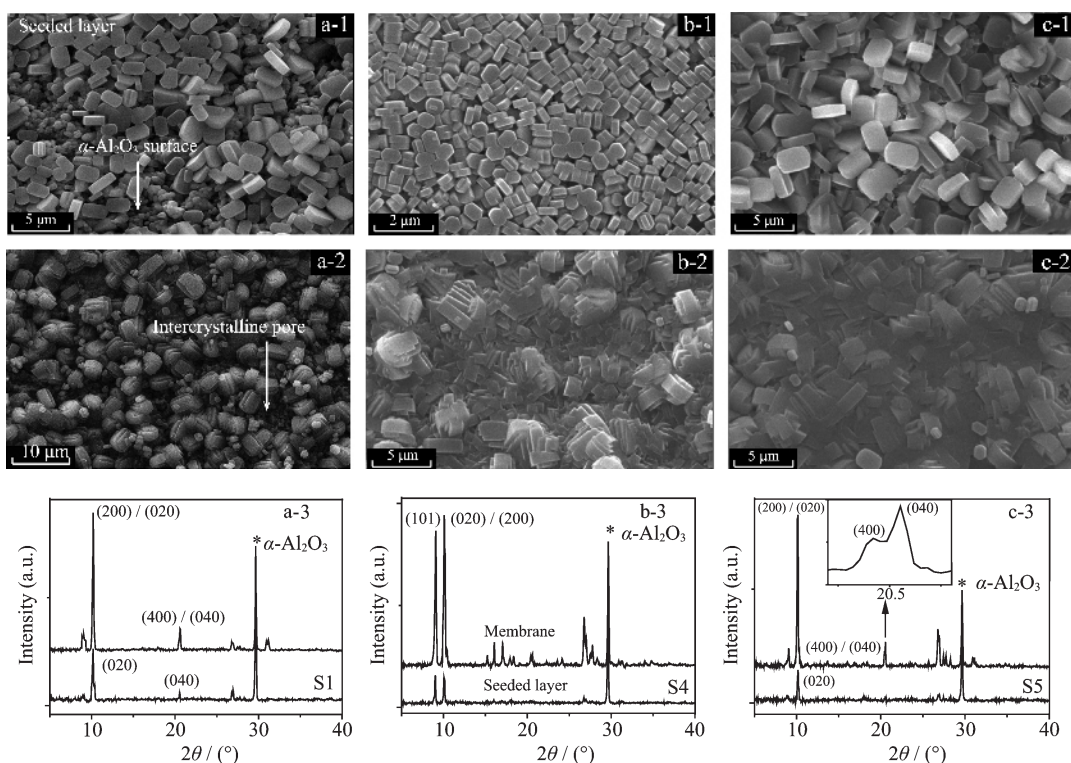


图 2 晶种层和膜层表面的 SEM 图像和相应的晶种层(底部)、膜层(顶部)XRD 图

Fig.2 SEM images of seeded layers and membranes with corresponding XRD traces of seeded layers (bottom) and membranes (top) after secondary growth

表 2 合成液配方对晶种层微结构的影响

Table 2 Effect of synthesis solution on the microstructure of seeded layers

No.	$n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Si}}$	$n_{\text{OH}^-}/n_{\text{Si}}$	pH	Coverage	Orientation
S1	165	0.32	10.7	Partial	<i>b</i> -oriented
S2	118	0.32	—	Full	Random
S3	95	0.32	—	Full	Random
S4	47	0.32	11.91	Full	Random
S5	118	0.27	11.30	Full	<i>b</i> -oriented
S6	118	0.17	—	None	—

示, 经过二次生长以后分子筛膜层仍然存在较大的晶粒间隙。根据 S4 合成液配方得到的连续覆盖、随机取向的晶种层, 经过进一步的二次生长以后, 形成的完整致密膜层仍为随机取向, 结果如图 2(b-2) 和 2(b-3) 所示。尽管通过 S5 合成液配方可以得到连续覆盖且 *b*-轴取向的晶种层[图 2(c-1)], 由于以单体 TPA 为结构导向剂进行的二次生长, 晶体沿 *a*-轴[*h*00]晶面]向外的生长速度远大于沿 *b*-轴[0*h*0]晶面]的生长速度^[11], 从而获得了 *b*、*a*-轴取向的分子筛膜层。正如图 2(c-3) 所表明的那样, (400)/(040) 双峰共存。但本实验使用的二次生长条件比较温和, 所以 *b*-轴取向的

晶粒应该交联生长。通过膜层与晶种层对比[图 2(c-1) 和 2(c-2)], 确实可观测到 *b*-轴取向晶粒的交联生长。

2.2 过渡区域形成机理

不是单纯地减小 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Si}}$ 值就可以制备出高质量的分子筛膜。减小 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Si}}$ 值, 一方面可以获得连续覆盖的晶种层, 这样有利于通过二次生长实现晶种颗粒之间的交联; 另一方面会增加在膜层与载体之间形成过渡区域的可能性。其原因是合成液中存在两类前驱体, 即凝胶颗粒和纳米级的基本单元^[12]。基本单元通过聚集形成凝胶颗粒的过程依赖于合成液的碱度, 低碱度的合成液有利于形成较大的聚集体, 而在高碱度的溶液中聚集体较难形成, 甚至溶液中只有基本单元存在^[13]。所以, 减少水量可使溶液浓度和 pH 值增加, 但凝胶颗粒尺寸会随浓度的增加而减小。在较高浓度的合成液中($n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Si}}=47$), 尺寸小于载体孔径的凝胶颗粒会在毛细管力的作用下吸附迁移到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体孔内, 然后在孔内晶化形成膜层与载体之间的过渡区域, 如图 3(a) 所示。过渡区域的存在会极大地降低膜层的渗透通量^[14], 应予以避免。当水量为 118 或 165 时所形成的膜层

与载体之间界面清晰,没有过渡区域的存在,正如图 3(b)和 3(c)所示。

对水量为 118 和 165 的合成液进行动态光散射 (DLS)分析,凝胶粒径均大于 200 nm,如图 4(a)和 4 (b)所示。经 200 nm 孔径的过滤器过滤后,DLS 检测结果表明滤液中只含有少量的 3~5 nm 基本单元,

如图 4(c)。基本单元渗透到载体孔内不会成核,因为分子筛成核是在凝胶颗粒内部发生的一个渐进过程,溶液中的基本单元是通过扩散到晶体表面然后并使晶体长大的。大于 200 nm 的凝胶颗粒不能渗透到 160 nm 的载体孔内,所以减少了膜层与载体之间过渡区域的形成。

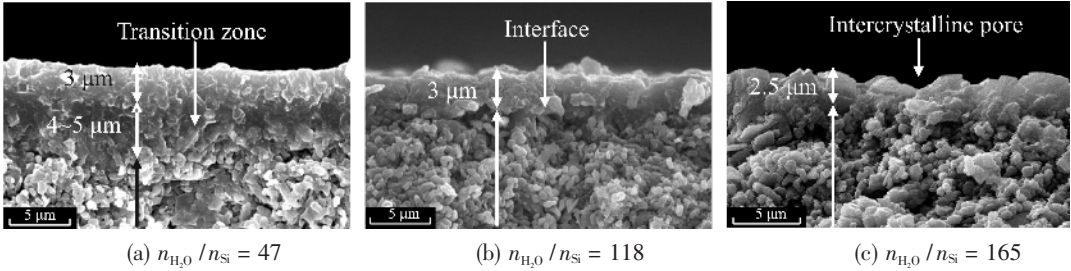


图 3 不同 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Si}}$ 条件下合成的膜层截面 SEM 照片

Fig.3 SEM cross views of membranes prepared under various $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Si}}$ conditions

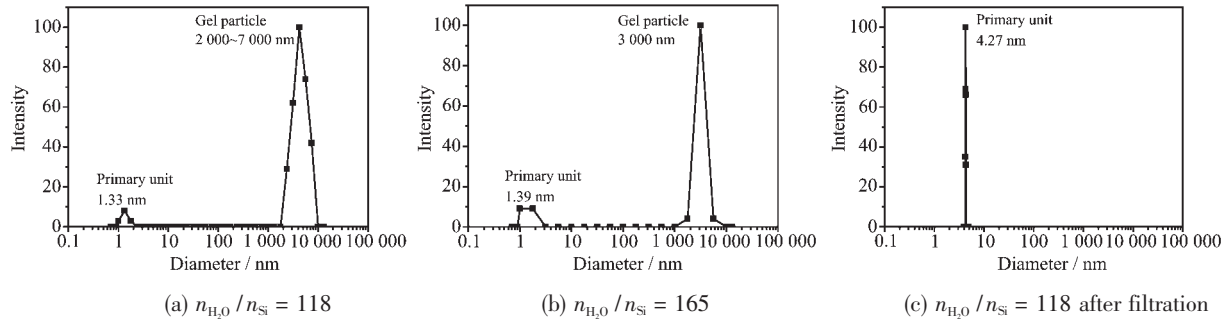


图 4 合成液过滤前(a)、(b)和过滤后(c)的 DLS 图

Fig.4 DLS patterns of synthesis solution before filtration (a), (b) and after filtration (c)

过渡区域的存在增加了膜层的有效厚度、导致渗透阻力的增加^[14-16]。如表 3 所示,采用原位法和二次生长法在大孔(孔径>50 nm)载体表面制备的分子筛膜一般都存在过渡区域。一些研究者为避免过渡区域形成,合成分子筛膜之前首先封堵载体孔道。如 Davis 等人^[16]首先将 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体浸泡在糠醇与 TEOS 混合溶液中,然后在对甲基苯磺酸中使浸入

的 TEOS 聚合,最后经过炭化、清除载体表面炭等过程,实现载体孔道的封堵。Hedlund 等^[14,15]则将载体浸泡到石蜡中封堵孔道,然而石蜡的熔点为 120 ℃,此方法不适合在较高温度下进行水热合成。本文通过控制合成溶液的 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Si}}$ 比值,调节溶液中凝胶粒径的大小,使其无法渗透到载体孔内,避免了膜层与载体之间过渡区域的形成。

表 3 与已报道文献中的过渡区域的对比

Table 3 Comparison of the transition zone with those reported in the literature

No.	Sources	Pore size of substrate / nm	$n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Si}}$	Seed size / nm	Transition zone	Film thickness / μm
1	Davis et al. ^[16]	500	95	—	Y	10
2	Verweij et al. ^[3]	135~165	14	—	Y	2~7
3	Algieri et al. ^[4]	50, 60	18	—	N	1~2
4	Hedlund et al. ^[15]	100	—	50	Y	0.3~1.8
5	Present work	160	47	—	Y	8
6	Present work	160	118	—	N	3
7	Present work	160	165	—	N	2.5

需要特别指出的是,分子筛膜的取向、是否存在膜层与载体之间的过渡区域对于气体分离、醇水混合物分离等过程均有明显影响。因此,协调上述两者的关系可以提高和优化分子筛膜的分离性能,相关的研究结果将另文报道。

3 结 论

通过 MFI 型分子筛膜连续性和取向性之间关系、过渡区域形成机理的研究发现,增加水量有利于在载体表面合成出 b -轴取向的晶种层,但水量的增加使得溶液的饱和度降低,所形成的晶种层不能连续,二次生长后膜层存在较大的晶粒间隙。减小水量有利于形成连续覆盖的晶种层,但所形成的晶种层为随机取向。 $n_{\text{OH}}/n_{\text{Si}}$ 比值对晶种层的取向有一定影响,在减小水量获得连续覆盖晶种层的同时,适度减小 $n_{\text{OH}}/n_{\text{Si}}$ 值,同样可以确保晶种层为 b -轴取向。水量的减小会增加过渡区域形成的可能性。所以,针对不同孔径的载体,为避免过渡区域的形成,需要将水量调节在一个比较适中的范围。

参考文献:

- [1] Tavolaro A, Drioli E. *Adv. Mater.*, **1999**,**11**:975~996
- [2] Jiang H Y, Zhang B Q, Lin Y S, et al. *Chinese Sci. Bull.*, **2004**,**49**:2547~2554
- [3] Vroon Z.A.E.P., Keizer K, Verweij H, et al. *J. Membr. Sci.*, **1998**,**144**:65~76
- [4] Algieri C, Golemme G, Ramsay J D F, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**,**47**:127~134
- [5] CHENG Yue(成岳), YANG Yu-Chuan(杨宇川), WANG Lian-jun(王连军), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**:796~800
- [6] Li J, Nguyen Q T, Zhou L Z, et al. *Desalination*, **2002**,**147**:321~326
- [7] Zhang F Z, Fuji M, Takahashi M. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**:1167~1173
- [8] LIU Xiu-Feng(刘秀凤), LANG Lin(郎林), ZHANG Bao-Quan(张宝泉), et al. *Huagong Xuebao(J. Chem. Ind. Eng.)*, **2006**,**57**(4):1026~1029
- [9] Wang Z B, Yan Y S. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:1101~1107
- [10] Vilaseca M, Mateo E, Coronas J, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**,**71**:33~37
- [11] Lai Z P, Bonilla G, Tsapatsis M, et al. *Science*, **2003**,**300**:456~460
- [12] Moor P P E A, Beelen T P M, Davis M E, et al. *Chem. Mater.*, **1999**,**11**:36~43
- [13] Moor P P E A, Beelen T P M, Davis M E, et al. *Chem. Eur. J.*, **1999**,**5**:2083~2088
- [14] Hedlund J, Sterte J, Peters J, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2002**,**52**:179~189
- [15] Hedlund J, Jareman F, Anthonis M, et al. *J. Membr. Sci.*, **2003**,**222**:163~179
- [16] Yan Y S, Davis M E, Gavalas G R. *J. Membr. Sci.*, **1997**,**126**:53~65