

两步变温法微米晶种诱导合成高性能的 T 型分子筛膜

张小亮 宋 鑫 邱灵芳 周荣飞 陈祥树*

(江西省无机膜材料工程技术研究中心, 江西师范大学化学化工学院, 南昌 330022)

摘要: 在预涂自制微米晶种的多孔管状莫来石支撑体表面上, 采用两步变温法诱导合成 T 型分子筛膜。在溶胶配比 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{Na}_2\text{O}}:n_{\text{K}_2\text{O}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:0.05:0.3:0.1:30$ 合成条件下, 通过变温晶化过程成功制备出高性能的 T 型分子筛膜。XRD 和 SEM 结果表明, 该法可在支撑体表面上较快地形成一层连续致密的纯相 T 型分子筛膜层, 较大缩短了膜合成时间和提高了膜致密性。在优化条件下所合成的膜具有优异的渗透汽化性能, 且膜制备的重复性良好。75 °C 时, 在水/异丙醇(10/90, w/w) 混合物体系中膜的渗透通量和分离因子分别高达 $4.25 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 7600; 在水/乙醇 (10/90, w/w) 混合物体系中膜的渗透通量和分离因子分别为 $2.87 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 1 900。

关键词: T 型分子筛膜; 两步变温合成法; 二次生长法; 渗透汽化

中图分类号: O611.4; TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)09-1914-05

Preparation of High Performance Zeolite T Membranes by a Two-Stage Temperature-Varied Synthesis with Microsized Seeds

ZHANG Xiao-Liang SONG Xin QIU Ling-Fang ZHOU Rong-Fei CHEN Xiang-Shu*

(Jiangxi Inorganic Membrane Materials Engineering Research Centre, College of Chemistry
and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

Abstract: Zeolite T membranes were prepared by a two-stage temperature-varied hydrothermal technique with microsized seeds on the surface of the porous mullite supports. Under the typical synthesis solution of $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{Na}_2\text{O}}:n_{\text{K}_2\text{O}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:0.05:0.3:0.1:30$, the zeolite T membranes with high permeation performance were successfully synthesized by the two-stage temperature-varied crystallization process. The results of XRD and SEM showed that a continuous and dense T-type zeolite layer formed on the surface of the support. The two-stage temperature-varied synthesis method leads to shorten crystallization time and improved membrane density. The as-synthesized zeolite membranes exhibited high pervaporation performance and high-reproducibility of preparation procedure. The permeation flux and separation factor of the membrane were obtained over $4.25 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ and 7 600 for water/*i*-propanol (10/90, w/w) mixtures at 75 °C, respectively. Moreover, the permeation flux of the membrane up to $2.87 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ and separation factor over 1900 were achieved for water/ethanol (10/90, w/w) mixtures at the same operation conditions.

Key words: zeolite T membrane; two-stage temperature-varied synthesis; secondary growth; pervaporation

收稿日期: 2012-03-28。收修改稿日期: 2012-05-14。

国家自然科学基金(No.20906042, 20966003, 21106059), 国家“863”计划(No.2012AA03A609), 国家重大国际合作研究(No.2010DFB52950)和江西省科技支撑计划(No.2010BGA01200)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: cxs66cn@jxnu.edu.cn, Tel: 0791-88120533

分子筛膜由于其独特的孔道大小、稳定性及其优异的分选性能而受到广泛关注^[1,2]。NaA型和FAU型分子筛膜,硅铝比较低,亲水性强,具有很强的透水性;但在酸性条件下使用时,分子筛骨架易脱铝而导致骨架不稳定失去其应用价值。通常随着分子筛骨架中硅铝比的增加,分子筛膜的亲水性降低,耐酸性增强。MOR型分子筛膜的硅铝比为5~6,具有较强的耐酸性,但对水的渗透通量不高。硅铝比为3~4的T型分子筛膜,其亲水性稍弱于NaA型和FAU型分子筛膜,但强于MOR型分子筛膜,透水性较强,同时具有一定的耐酸性,在酸性环境下水/有机物混合物等分离体系中具有十分重要的应用前景^[3-14]。

Cui等^[3]在2003年率先报道了在100℃条件下采用二次生长法,晶化30h成功合成了随机取向的T型分子筛膜,在酸性的水/有机物混合物体系中展示出优良的透水分选性能。Cui等^[3-5]还发现T型分子筛膜对CO₂具有优良的选择分离性能。Mirfendereski等^[6,7]讨论了硅铝比、碱度和晶化时间等合成因素对合成T型分子筛膜的影响,测试了CO₂、CH₄等单组份气体的渗透性能规律,但并未测试膜的渗透汽化性能(Pervaporation, PV)。Zhou等^[11-13]采用微波辅助水热法,制备出具有较高透水选择性的a & b轴优先取向的T型分子筛膜,且在pH为3的水/醋酸溶液中具有较好的稳定性。但是,T型分子筛膜的制备通常是以纳米级的晶种诱导合成,其水热晶化过程均在某一特定的温度下进行(一般为100℃),合成时间过长,膜的渗透性能有待提高,而且有关合成温度对膜的晶化合成过程和渗透性能的影响也研究较少。

两步变温水热法已被广泛应用于MFI型(ZSM-5和Sicalite-1)、X型等分子筛和分子筛膜的合成过程中^[15-26]。该法将合成分子筛(膜)的晶化过程分为两步:高温和低温的两步晶化过程,通过变温晶化可加快晶体成核和促进晶体生长,可有效控制晶体生长过程,从而制备出小颗粒的晶粒或连续致密生长的高性能分子筛膜。本研究在课题组的研究基础上^[8-10],探究了多孔支撑体表面上,以自制微米级的分子筛为晶种通过两步变温法诱导合成T型分子筛膜,在优化条件下通过两步变温晶化过程成功制备出高性能的T型分子筛膜,大大缩短膜合成时间和提高膜致密性,并且膜制备的重复性良好。

1 实验部分

1.1 微米级分子筛晶种的制备

将硅溶胶 Colloidal Silica(TM-40, 40wt.%, Aldrich)、

氢氧化铝(Wako)、氢氧化钾(天津福晨试剂厂)、氢氧化钠(天津福晨试剂厂)和去离子水混合,搅拌12h后形成均匀稳定的溶胶,溶胶配比为 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{Na}_2\text{O}}:n_{\text{K}_2\text{O}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:0.055:0.24:0.08:12$ 。将老化后的溶胶装入带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在100℃下水热合成96h。反应后,将所合成的分子筛用去离子水反复冲洗至pH=9左右,烘干,备用。如图1所示,所制备的分子筛晶种为棒状(颗粒长约为2~3 μm,直径约为0.5 μm)的微米级T型分子筛晶体。

1.2 分子筛膜的合成

以10cm长的管状多孔莫来石(外径12mm,内径9mm,平均孔径1.3 μm, Nikkato Corp.)为支撑体用于合成T型分子筛膜。支撑体先用800目的SiC砂纸打磨光滑,然后用去离子水超声清洗5min,烘干。水热合成膜之前,采用浸涂法将处理好的多孔膜管在8 g·L⁻¹上述自制微米晶种的悬浊液(晶种与水的混合物)中浸涂10min左右,使得多孔支撑体外表面上涂敷一薄层晶种层,涂有晶种的支撑体放置在80℃的烘箱中干燥1h备用。

将硅溶胶 Colloidal Silica(TM-40, 40wt.% SiO₂, Aldrich)、氢氧化铝(Wako)、氢氧化钾(天津福晨试剂厂)、氢氧化钠(天津福晨试剂厂)和去离子水混合,剧烈搅拌,在室温下搅拌老化24h,所形成溶胶配比为 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{Na}_2\text{O}}:n_{\text{K}_2\text{O}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:0.05:0.3:0.1:30$ 。将老化后的溶胶倒入不锈钢反应釜内,然后将上述预涂晶种的多孔支撑体竖直放入反应釜中,在100~150℃下,水热合成一定时间。晶化反应结束后,将反应釜迅速冷却,用去离子水反复冲洗合成的膜洗至pH为9左右,烘干,待测其渗透性能和表征。

1.3 分子筛膜的性能测试与表征

采用水/异丙醇等水/有机物(10/90, w/w)混合物来测定所合成的T型分子筛膜的渗透汽化性能。膜渗透汽化性能测试的装置及其具体操作见文献报道^[9,10],若不特别说明,测试条件均为75℃时的水/异丙醇(10/90, w/w)体系。渗透汽化性能由渗透通量(J)和分离因子(α)两方面评价,渗透通量 $J(\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$ 为单位时间单位膜面积内透过膜的物质的总质量,分离因子 $\alpha=(Y_A/Y_B)/(X_A/X_B)$,其中 X_A 、 X_B 、 Y_A 和 Y_B 分别为组分A、B在原料侧和渗透侧料液中的质量分数。进料侧和渗透侧的物料组成成分由气相色谱(SHIMADZU, GC-14C, Polarpack Q柱)进行检测。

所制备的分子筛晶种及T型分子筛膜用X-射线衍射仪(XRD, Ultima IV, Rigaku)表征其晶相结构和结

晶度,测试条件为 Cu $K\alpha$ 为辐射,石墨单色器,功率密度 40 kV $\times$ 40 mA。扫描电子显微镜(SEM,QUANTA 200F,FEI) 用来观测所合成的分子筛及膜的表面和截面形貌。

2 结果与讨论

2.1 两步变温法合成 T 型分子筛膜

两步变温合成法是在合成 T 型分子筛膜的过程中先在 150 $^{\circ}\text{C}$ 条件下晶化一定时间,然后迅速移到温度为 100 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内继续晶化一定时间成膜。表 1 为两步变温法合成 T 型分子筛膜的制备条件及其渗透汽化性能。从表 1 中可以看出,以自制 T 型分子筛为晶种(SEM 图见图 1),以相同的硅铝溶胶配比条件下,100 $^{\circ}\text{C}$ 时合成无缺陷的 T 型分子筛膜(T-1)至少需 36 h,该膜渗透通量为 3.24 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,分离因子为 5 800;而在 150 $^{\circ}\text{C}$ 时合成仅需 6 h 就可合成出无缺陷的 T 型分子筛膜(T-6),该膜渗透通量高达 4.56 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,但分离因子仅为 1 700,膜的渗透汽化性能有待进一步提高。但是,采用两步变温法优化合成条件则可在较短时间内(16 h,先在 150 $^{\circ}\text{C}$ 温度下晶化 4 h,然后继续在 100 $^{\circ}\text{C}$ 温度下晶化 12 h)合成出高性能的 T 型

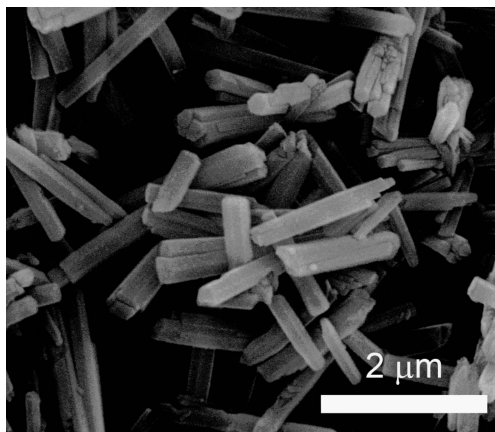


图 1 微米晶种的 SEM 形貌图

Fig.1 SEM surface images of T-type zeolite seeds

表 1 两步变温法合成 T 型分子筛膜的渗透汽化性能

Table 1 PV performance of zeolite T membranes prepared by a two-stage temperature-varied synthesis method

Sample	First Stage		Second Stage		PV performance	
	Temp. / $^{\circ}\text{C}$	Time / h	Temp. / $^{\circ}\text{C}$	Time / h	$Q / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	α
T-1	—	—	100	36	3.24	5 800
T-2	150	1	100	21	2.75	2 300
T-3	150	2	100	18	3.03	3 400
T-4	150	3	100	15	4.10	7 400
T-5	150	4	100	12	4.25	7 600
T-6	150	6	—	—	4.56	1 700

分子筛膜(如膜 T-5),膜的渗透通量和分离因子可分别高达 4.25 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,7 600。

2.2 T 型分子筛膜的表征

图 2 为自制分子筛晶种和表 1 中合成条件下所制备分子筛膜的 XRD 谱图。由图 2 可以看出,所制备的分子筛晶种和分子筛膜,在 $2\theta=7.7^{\circ}, 13.3^{\circ}, 20.4^{\circ}, 23.7^{\circ}, 24.8^{\circ}, 31.4^{\circ}$ 等处有较强的衍射峰,均为 T 型分子筛的特征峰,与标准的 T 型分子筛 XRD 谱图完全吻合,且结晶度高;其余则为多孔莫来石支撑体的 XRD 衍射峰,无其他杂质峰出现,这说明了在支撑体上采用自制晶种成功诱导生长了一层纯相 T 型分子筛晶体,两步变温法所合成的 T 型分子筛膜晶体无杂相。

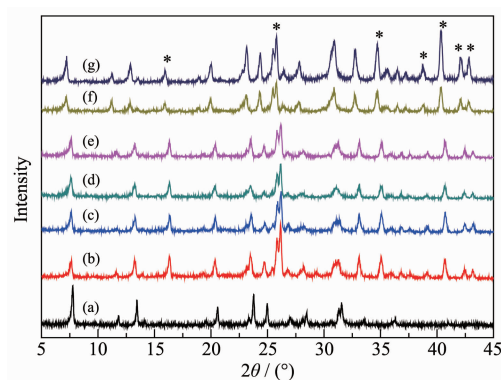
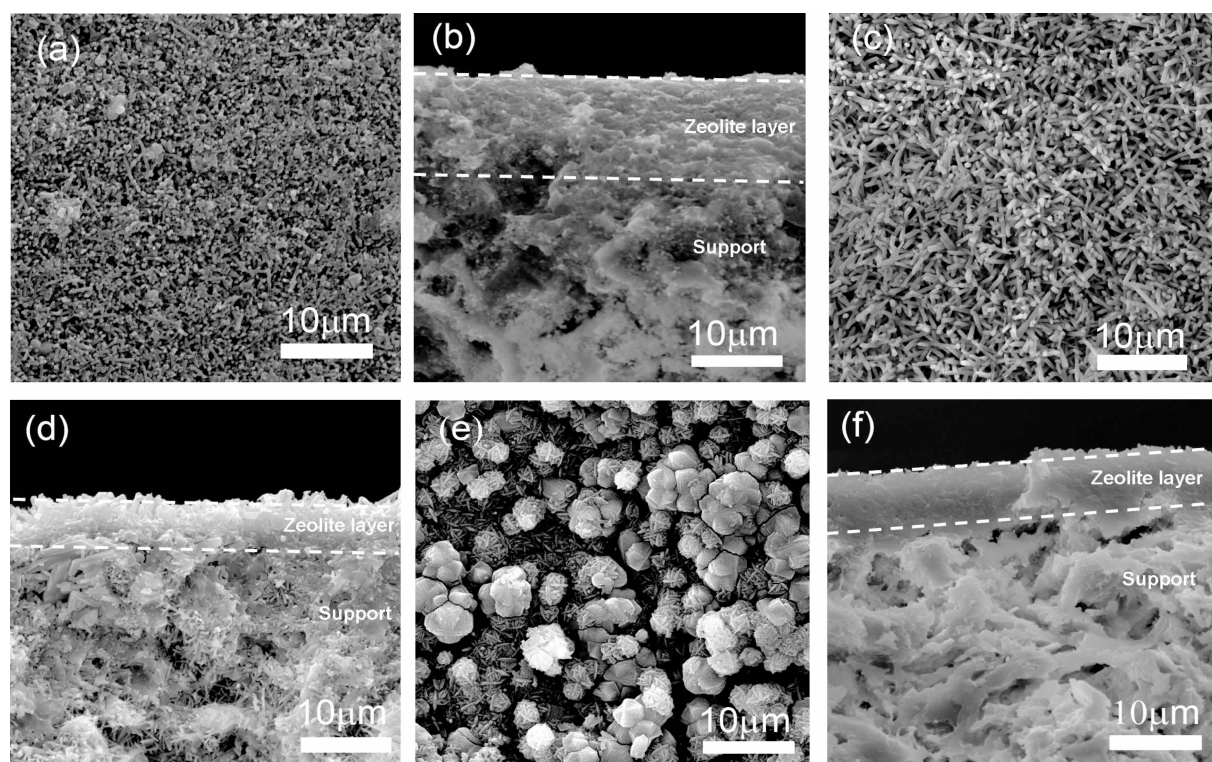


图 2 T 型分子筛晶种和合成的膜的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns for T-type zeolite seeds (a) and zeolite T membranes sample (b~g, representing the samples of T-1 to T-6 successively), Asterisks represent the XRD patterns of mullite support

图 3 为表 1 中合成的膜 T-1、T-6 和 T-5 的 SEM 表面和截面形貌图。如图 3a~3d 所示,在低温 100 $^{\circ}\text{C}$ 和高温 150 $^{\circ}\text{C}$ 时分别诱导合成的棒状 T 型分子筛颗粒随机地负载在支撑体的表面上和孔道中,并未在支撑体表面上完全形成致密连续的分子筛层(这与表 2



(a) and (b) for T-1, (c) and (d) for T-6, (e) and (f) for T-5

图3 合成的T型分子筛膜的SEM形貌图

Fig.3 SEM surface (a, c, e) and cross-sectional (b, d, f) images of zeolite T membranes sample T-1, T-6 and T-5, respectively

中膜 T-1 和膜 T-6 所表现出较强的莫来石支撑体的衍射峰相吻合,从而导致膜的渗透汽化性能不佳)。而采用变温合成法所制备的膜 T-5,从图 3e 和图 3f 中可看出支撑体表面上已完全形成了一连续致密的 T 型分子筛膜层,膜表面分子筛晶体的颗粒大小约为 3~5 μm ,膜厚度约 5~6 μm 。

2.3 膜渗透汽化性能的比较

表 2 列出了在优化合成条件下采用两步变温法

制备的 T 型分子筛膜的渗透汽化性能及其与文献报道结果的比较。文献^[12]报道了先在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下晶化 8 h, 然后微波合成 1 h 以加快晶化合成速率, 所制备的 T 型分子筛膜的分离因子较高, 但渗透通量还有待提高。和文献^[5,8]在某一特定温度下(100 $^{\circ}\text{C}$ 或 150 $^{\circ}\text{C}$)合成膜的渗透汽化性能相比, 本文采用先在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下晶化 4 h, 然后继续在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下晶化 12 h 的两步变温合成法, 可大大缩短晶化成膜的时间, 提高膜的渗透性能,

表 2 水/有机物混合物体系中 T 型分子筛膜的渗透汽化性能

Table 2 PV performance of zeolite T membranes towards water/organics mixtures in this work and in the literature

Support	Synthesis conditions		Separation system	PV Performance		Ref.
	Temp. / $^{\circ}\text{C}$	Time / h		$Q / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	α	
Mullite	100	30	$\text{H}_2\text{O}/\text{IPA}$	2.20	8 900	[5]
			$\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$	1.10	900	
Mullite	150	35	$\text{H}_2\text{O}/\text{IPA}$	2.52	10 000	[8]
			$\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$	1.16	2 800	
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	100	8+1 h MW	$\text{H}_2\text{O}/\text{IPA}$	2.15	10 000	[12]
			$\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$	1.77	1 116	
Mullite	150+100	4+12	$\text{H}_2\text{O}/\text{IPA}$	4.25	7 600	This work
			$\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$	2.87	1 900	

Note: (a) IPA: *i*-propanol, EtOH: ethanol, MW: microwave synthesis; PV test conditions: @ 75 $^{\circ}\text{C}$, water/organics (10/90, *w/w*) mixtures; (b) PV test conditions: @65 $^{\circ}\text{C}$ in Ref. [12].

优化变温合成条件所制备的分子筛膜渗透通量和分离因子综合优于文献报道值。75℃时,在水/异丙醇混合物体系中该膜的渗透通量和分离因子可分别高达 $4.25\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 7 600, 在水/乙醇混合物体系中膜的渗透通量和分离因子也可分别达 $2.87\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 1 900。与文献报道相比^[5,8,12],分离因子基本相近,但膜的渗透通量提高了60%以上,并且在优化合成条件下膜的制备具有优良的重现性(运用两步变温法重复制备10根膜,成膜率为100%,在水/异丙醇混合物体系中其渗透通量均大于 $4.00\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,分离因子高于7 100,其中渗透侧水的透过率99.87%以上,其相对偏差值RSD%小于5%,结果未列表中)。采用自制微米分子筛晶种,通过两步变温诱导合成出如此高的渗透性能和优良的制备重现性的T型分子筛膜,这可能与两步变温法中高温成核、低温晶化有关,一般认为高温成核可大大缩短诱导时间,而低温晶化可更容易地控制晶体生长速度,从而获得连续致密的分子筛膜层^[16,19],更深入的晶化成膜机理还有待原位表征技术研究两步变温晶化过程来验证。

3 结 论

以自制微米级分子筛为晶种,在多孔莫来石管状支撑体表面上通过两步变温法可较快速地诱导合成出高性能的T型分子筛膜,且膜制备的重复性良好。75℃时,在水/异丙醇(10/90, w/w)混合物体系中膜的渗透通量和分离因子可分别高达 $4.25\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 7 600;在水/乙醇(10/90, w/w)体系中的渗透通量和分离因子可分别达 $2.87\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 1 900。通过控制合成条件,该法可能有利于T型分子筛晶体在高温成核、低温晶化成膜,较大缩短了膜合成时间和提高了膜的致密性。

参考文献:

- [1] CHENG Yue(成岳), YANG Yu-Chuan(杨宇川), LI Jian-Sheng(李健生), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(6):796-800
- [2] LIU Xiu-Feng(刘秀凤), ZHANG Bao-Quan(张宝泉), LIN Yue-Sheng(林跃生). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(10):1679-1683
- [3] Cui Y, Kita H, Okamoto K I. *Chem. Commun.*, **2003**(17): 2154-2155
- [4] Cui Y, Kita H, Okamoto K I. *J. Mater. Chem.*, **2004**, **14**:924-932
- [5] Cui Y, Kita H, Okamoto K I. *J. Membr. Sci.*, **2004**, **236**:17-27
- [6] Mirfendereski M, Sadrzadeh M, Mohammadi T. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **2008**, **2**:531-538
- [7] Mirfendereski S M, Mazaheri T, Sadrzadeh M, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2008**, **61**:317-323
- [8] ZHOU Rong-Fei(周荣飞), CHEN Xiang-Shu(陈祥树), LIU Dan(刘丹), et al. *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2007**, **35**(9):1270-1272
- [9] ZHOU Rong-Fei(周荣飞), HU Na(胡娜), YUAN Hui(袁慧), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(8):1439-1446
- [10] Zhou R F, Zhang F, Hu N, et al. *Chem. Lett.*, **2011**, **40**:1383-1385
- [11] ZHOU Han(周汉), LI Yan-Shuo(李砚硕), ZHU Guang-Qi(朱广奇), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2008**, **29**(7):592-594
- [12] Zhou H, Li Y S, Zhu G Q, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2009**, **65**:164-172
- [13] Zhou H, Li Y S, Zhu G Q, et al. *Mater. Lett.*, **2009**, **63**:255-257
- [14] Kondo M, Kita H. *J. Membr. Sci.*, **2010**, **361**:223-231
- [15] Li Q, Creaser D, Sterte J. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**, **31**:141-150
- [16] Kim S D, Noh S H, Park J W, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2006**, **92**:181-188
- [17] Mehdipourghazi M, Moheb A, Kazemian H. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2010**, **136**:18-24
- [18] Yang J H, Yu S X, Hu H Y, et al. *Chem. Eng. J.*, **2011**, **166**:1083-1089
- [19] HUANG Xian-Liang(黄先亮), WANG Zheng-Bao(王正宝). *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2011**, **32**(11):1702-1711
- [20] Kantam M L, Rao B P C, Choudary B M, et al. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2006**, **252**:76-84
- [21] Li Y, Zhang X F, Wang J Q. *Sep. Purif. Technol.*, **2001**, **25**:459-466
- [22] Pan M, Lin Y S. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**, **43**:319-327
- [23] Kong C L, Lu J M, Yang J H, et al. *J. Membr. Sci.*, **2006**, **285**:258-264
- [24] SUN Wei-Guo(孙维国), YANG Jian-Hua(杨建华), WANG Ai-Fang(王爱芳), et al. *Chin. J. Process Eng. (Guocheng Gongcheng Xuebao)*, **2008**, **8**(3):599-602
- [25] WANG You-He(王有和), LI Xiang(李翔), LIU Wei(刘伟), et al. *Bull. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Tongbao)*, **2009**, **28**(5):900-904
- [26] LI Yong-Sheng(李永生), WANG Jin-Qu(王金渠), SHI Jian-Lin(施剑林), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2002**, **23**(10):1857-1859