

纳米晶种涂层法合成 Silicalite-1 沸石膜

孔春龙, 王金渠, 鲁金明, 陶凯

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 吸附与无机膜研究所, 辽宁 大连 116012)

摘要: 用纳米晶种涂层二次生长成膜法在大孔 α - Al_2O_3 (孔径 4~6 μm)陶瓷管上合成 Silicalite-1 沸石膜. 用 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)表征分析了沸石膜的形态, 并通过单组分气体渗透实验对合成膜管的渗透性能进行了测试. 结果表明, 合成的 Silicalite-1 沸石膜连续、互生, 看不出晶间孔; 沸石膜层厚 8~10 μm ; 常温常压下 H_2/N_2 的理想分离系数为 3.9, 超过其努森扩散值 3.74, $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 的理想分离系数为 19.1, 远大于其 Knudsen 扩散比值 4.69, 且 H_2 的渗透率达到 $1.43 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$. 气体分离数据表明, 该膜没有明显的缺陷存在.

关键词: Silicalite-1; 沸石膜; 二次生长; 气体渗透

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2007)01-0071-04

1 前言

沸石分子筛膜作为一种新型无机膜不仅具有一般无机膜所拥有的耐高温、耐酸碱、机械强度大等优良特性, 还兼有一些独特的物理化学性质, 如孔道均一、规整, 晶体中可以进行阳离子交换、硅铝比可以调节, 可实现分子级水平上的分离与膜催化反应和分离一体化. 因而已成为无机膜研究的热点之一^[1-4].

Silicalite-1 沸石的孔道结构由呈圆形(0.54 nm \times 0.56 nm)的直孔道和与其相垂直的呈椭圆(0.51 nm \times 0.54 nm)的 Z 字形孔道组成, 是一种具有二维孔道结构的沸石分子筛^[5], 其孔道尺寸与工业上常用的几种物质分子的动力学直径相近. 而且, Silicalite-1 沸石膜的骨架结构中不含铝, 在高温水蒸汽下不会有脱铝现象发生, 具有更好的耐高温性能. 此外, 它具有很强的亲油、憎水能力. 因此, 它不仅适用于中高温反应体系, 实现反应与分离的一体化, 还可应用于水溶液中有机物的脱除和有机物异构体的分离, 具有非常广泛的应用前景.

沸石膜研究的关键是制备渗透量大、分离系数高的致密薄膜. 沸石膜的分离性能主要取决于其制备方法和条件, 此外载体性质也是重要的影响因素. 因此, 研究沸石膜的制备技术与载体表面改性显得尤其重要. 目前国内主要采用原位水热法合成 Silicalite-1 沸石膜^[4,6,7]. 近来国外已有采用二次生长法合成 Silicalite-1 沸石膜的报道^[8-11], 但所采用的载体孔径小, 一般为片状, 所制备的沸石膜通量较小 $[10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$. 晶种粒径分布和载体表面晶种涂层是晶种法合成沸石膜的关键因素. 本工作成功地制备了粒径均匀的(约 200 nm)晶种, 并配制了均匀的晶种悬浮液, 采用浸渍法在载体上

获得了均匀的晶种涂层, 进一步用原位水热法合成沸石膜. 以大孔、管状孔道 α - Al_2O_3 陶瓷管为载体, 采用纳米晶种涂层二次生长法, 在澄清溶液体系中合成了连续、致密的 Silicalite-1 沸石膜, 为其工业化应用奠定了基础.

2 实验

2.1 Silicalite-1 沸石分子筛膜的制备

采用的 α - Al_2O_3 陶瓷管(购自南京工业大学)的外径 12 mm, 内径 9 mm, 管长 70 mm, 管壁的平均孔径为 4~6 μm , 平均孔隙率为 30%~50%. 正硅酸乙酯(TEOS), 氢氧化钠(NaOH), 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 分析纯, 购自天津市大茂化学试剂厂), 四丙基溴化铵(TPABr), 四丙基氢氧化铵(TPAOH, 购自浙江省仙居县医药化工实验厂), 聚乙烯醇(PVA, 分子量 72000, 购自大连沈联化学试剂玻璃仪器有限公司), 去离子水.

纳米晶种的制备: 原料 TEOS:TPAOH: H_2O : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ =1:0.27:27:4(摩尔比), 首先将结构导向剂 TPAOH 和去离子水在塑料容器中混合搅拌 10 min 后, 再加入无水乙醇搅拌 5 min, 最后逐滴加入正硅酸乙酯, 搅拌 24 h 至清液后将 90 mL 溶液倒入带有聚四氟衬底的不锈钢反应釜中, 密封后放入 369 K 的烘箱中晶化 18 h 后, 反复离心分离, 去离子水清洗至中性.

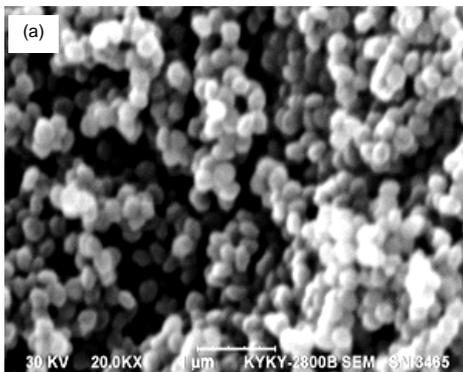
纳米晶种涂层的制备: 将 0.5 g 聚乙烯醇加入到 100 mL 去离子水中, 在 323 K 下搅拌至清液后, 加入 1 g Silicalite-1 沸石晶粒, 配成晶种悬浮液. 将陶瓷管载体切成长 70 mm, 经 1000#砂纸打磨光滑后, 用超声清洗干净, 于 823 K 下焙烧 8 h, 冷却至 333 K, 载体两端用聚四氟帽密封, 采用浸渍法将载体垂直置于上述晶种悬浮液中, 静置 30 s 后缓慢取出. 最后在室温下干燥 24 h,

773 K 焙烧 2 h, 升温速率为 1 K/min, 得到晶种涂层后的载体供水热合成沸石膜。

Silicalite-1 沸石膜的合成: 原料 TEOS:TPABr:NaOH:去离子水:无水乙醇为 1:0.3:0.305:180:4(摩尔比), 首先将结构导向剂 TPABr 加入去离子水中, 搅拌 10 min 后, 再加入氢氧化钠, 搅拌溶解后加入无水乙醇, 最后逐滴加入正硅酸乙酯, 并继续搅拌 20 h, 得到澄清溶液。然后将经涂晶种的载体两端密封后, 垂直放入具有聚四氟衬底的不锈钢反应釜中, 沿反应釜壁倒入 80 mL 的澄清合成液, 密封后放入预先加热至 403 K 的烘箱中晶化 48 h, 完成后取出膜管, 用水洗至中性, 在 373 K 下干燥。在室温及膜两侧压差为 0.1 MPa 时, 用一端堵死法进行 N_2 渗透实验, 如果膜管透气, 则需进行重复合成, 若不透气, 则程序升温至 773 K 焙烧 8 h, 升降温速率为 1 K/min, 以除去膜管孔内的水分及模板剂等, 活化沸石膜管。

2.2 Silicalite-1 沸石膜的表面表征

用 KYKY-2800 型扫描电镜仪(SEM)观测纳米晶种涂层后的载体和沸石膜的形貌, 并测出水热合成后沸石膜层的厚度; 用 Philips PW 1030 型 X 射线衍射仪(XRD)表征合成的纳米沸石晶种和沸石膜的种类。



通过一端堵死法进行单组分气体常温下的渗透实验。首先将活化后的膜管在 473 K 下干燥 6 h, 消除可能因晶体孔中存在水导致实验结果有较大误差, 然后自然降温至 333 K, 将载体一端密封, 另一端与探针气体相连, 并密封。测量时保持膜管两侧有压差存在, 通过针形微调阀调节进气侧的气流量来调节。通过单组分气体渗透实验检测活化后的膜管是否存在较大的缺陷。

3 结果与讨论

3.1 合成的纳米沸石晶种及载体表面纳米晶种预涂层

粒径分布对晶种涂层影响较大。研究表明, 制备粒径小而均匀的纳米沸石晶种有利于获得分散均匀的纳米晶种悬浮液, 易于在载体上获得均匀的纳米晶种涂层。图 1 为 Silicalite-1 沸石纳米晶种的 SEM 和 XRD 谱图。从 SEM 图可见, 晶粒规整, 呈球形, 且大小均匀, 尺寸约 200 nm。由 XRD 谱图可见, 在 $2\theta=7^\circ\sim 9^\circ$ 之间有 2 个强峰, $2\theta=23^\circ\sim 26^\circ$ 之间有 4 个强峰, 与标准 Silicalite-1 沸石的 XRD 特征峰完全一致, 无杂晶峰。表明合成的晶种是 Silicalite-1 沸石晶粒, 且结晶度较高, 适宜作为涂层的晶种。

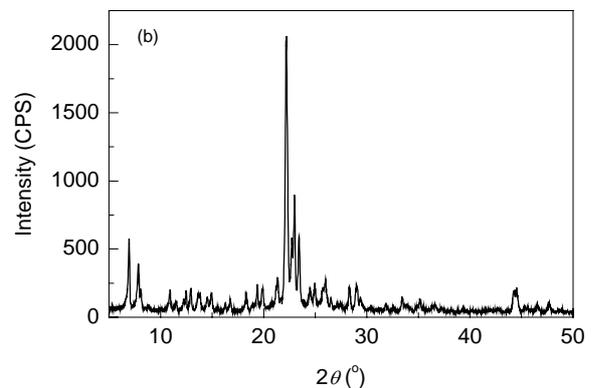


图 1 沸石晶种的 SEM 图像和 XRD 谱图

Fig.1 SEM image and XRD pattern of the zeolite seeds

载体表面晶种粒子分布直接决定着成膜的质量, 覆盖均匀、牢固有利于获得高质量的沸石膜。当载体表面被沸石晶种均匀覆盖时, 表面成膜活性位多, 分布均匀, 易于获得致密、连续、高质量的沸石膜。图 2 是在大孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管载体上预涂纳米沸石晶种后的扫描电镜照片。可以看出, 涂覆后的载体表面被沸石晶种覆盖, 且沸石晶种在载体表面形成均匀、致密的沸石晶种层。

3.2 沸石膜的合成

沸石生长与膜形成过程主要受合成条件控制, 包括合成液的配比和晶化条件。因此, 通过调控成膜条件可以控制沸石膜的生长。图 3 是二次生长法合成的

Silicalite-1 沸石膜的 XRD 谱图, 从图中的谱峰及其位置可见, 在 $2\theta=7^\circ\sim 9^\circ$ 之间有 2 个强峰, $2\theta=23^\circ\sim 26^\circ$ 之间有 4 个强峰, $2\theta=35^\circ$ 后的几个强峰是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的特征峰, 无其他杂质峰出现, 说明二次生长法合成的是 Silicalite-1 沸石膜。

图 4 为晶种涂层后, 经过 2 次水热合成后的沸石膜表面和截面的扫描电镜照片。由图可以看出, 合成的沸石膜连续致密, 晶粒排列紧密, 且呈互锁生长, 看不到晶间孔, 沸石膜厚约 8~10 μm , 且沸石膜层与载体之间的分界面不明显, 说明所合成的沸石膜与载体结合紧密、牢固。

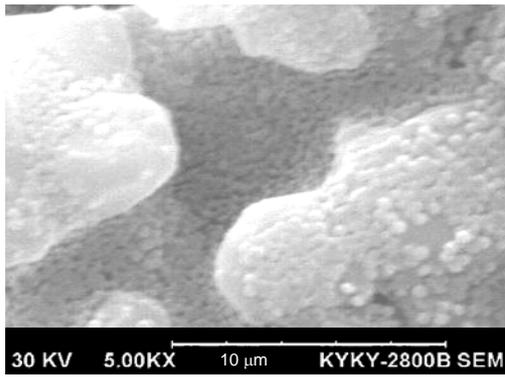


图 2 涂晶后载体表面的 SEM 照片
Fig.2 SEM image of seeded support

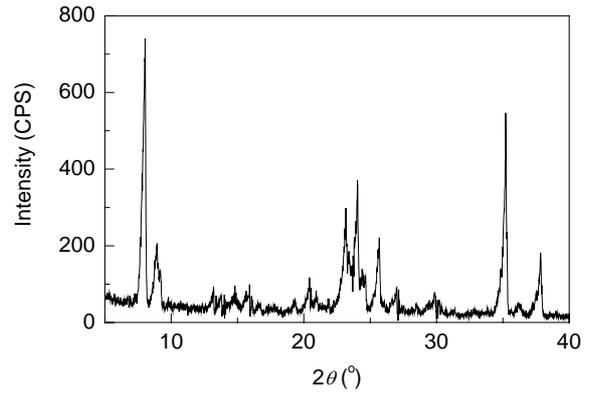
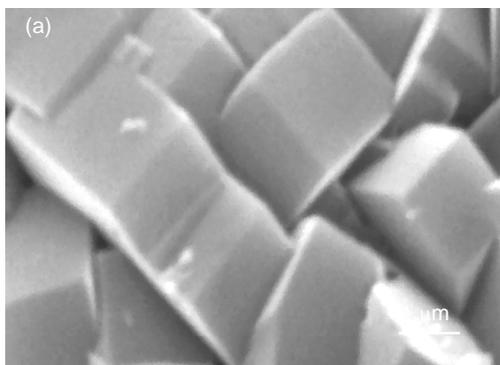
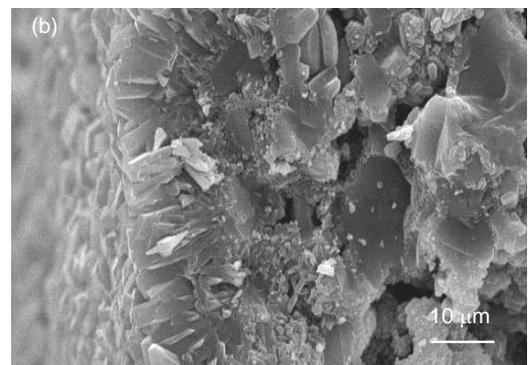


图 3 Silicalite-1 沸石膜的 XRD 谱图
Fig.3 XRD pattern of Silicalite-1 zeolite membrane prepared by secondary synthesis



(a) Top view



(b) Cross section

图 4 Silicalite-1 沸石膜管的 SEM 图
Fig.4 SEM images of Silicalite-1 zeolite membrane

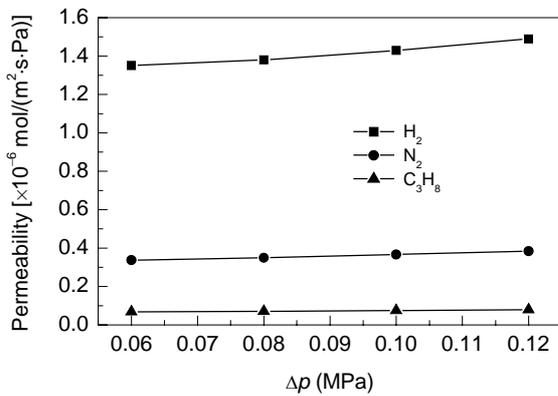


图 5 常温下单组分气体渗透率与膜两侧压差关系
Fig.5 Single-gas permeability as a function of pressure difference across the membrane at room temperature

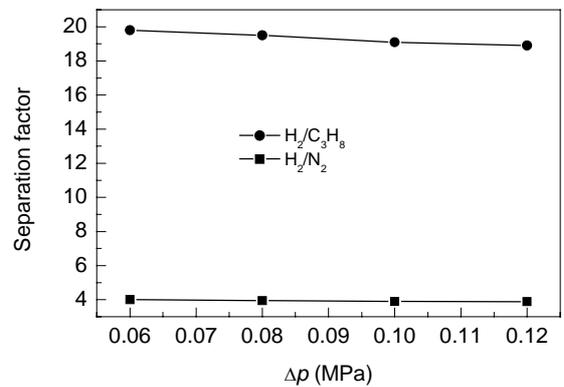


图 6 常温下理想分离系数与膜两侧压差关系
Fig.6 Ideal separation factors of H_2/C_3H_8 and H_2/N_2 as a function of pressure difference across the membrane at room temperature

3.3 单组分气体渗透测试表征

图 5 和 6 分别为室温下单组分气体的渗透率和理想分离系数随膜管两侧压差的变化关系. 由图 5 可见, 合成的 Silicalite-1 沸石膜具有较大的渗透率, H_2 的渗透率为 $1.43 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 且气体的渗透率随压力的变

化很小, 说明膜内气体的传输无粘性流形式, 即所合成的沸石膜无大的裂缺和晶间孔. 由图 6 可见, 膜管具有较高的分离系数, H_2/N_2 和 H_2/C_3H_8 的理想分离系数分别为 3.9 和 19.1, 均大于其 Knudsen 扩散比值 3.74 和 4.69.

4 结论

利用浸渍法在大孔 α - Al_2O_3 陶瓷管上成功地引入了覆盖致密、分散均匀的 Silicalite-1 沸石晶种层。XRD, SEM 表征表明引入的晶种是 Silicalite-1 沸石分子筛, 晶种大小均匀, 且在载体表面分布均匀, 覆盖致密。

利用纳米晶种涂层二次生长的合成方法在大孔 α - Al_2O_3 陶瓷管上合成了 Silicalite-1 沸石膜。XRD, SEM 表征说明合成的物质是 Silicalite-1 沸石分子筛, 合成的沸石膜致密、互生, 膜层厚 8~10 μm 。

常温下单组分 H_2 , N_2 , C_3H_8 的渗透量随压差变化很小, 单组分 H_2/N_2 和 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 的理想分离系数分别为 3.9 和 19.1, 均大于其 Knudsen 扩散比值 3.74 和 4.69, 而 H_2 的渗透率高达 $1.43 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。表明合成的 Silicalite-1 沸石膜不但具有较高的选择性, 而且还具有较大的渗透率, 即合成的沸石膜没有大的针孔和缺陷存在, 并具有较好的分子筛分性能。

参考文献:

[1] Tavolaro A, Drioli E. Zeolite Membranes [J]. Adv. Mater., 1999, 11(12): 975-996.

[2] Noack M, Kölsch P, Schäfer R, et al. Molecular Sieve Membranes for Industrial Application: Problems, Progress, Solutions [J]. Chem. Eng. Technol., 2002, 25(3): 221-230.

[3] 李永生, 王金渠, 郭树才. 高渗透率 ZSM-5 沸石膜的合成 [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(12): 1812-1814.

[4] 刘建亮, 王金渠. 高渗透率高选择性 Silicalite-1 沸石膜的合成与表征 [J]. 石油化工, 2004, 33(11): 1051-1054.

[5] Szostak R. Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification [M]. New York: Nostrand V, 1989. 17.

[6] 李军, 张建华, 龙英才. 董青石载体表面 Silicalite-1 沸石膜的合成与表征 [J]. 化学学报, 2000, 58(4): 371-373.

[7] 徐晓春, 程谟杰, 杨维慎, 等. Silicalite-1 分子筛膜的合成及气体渗透性能 [J]. 中国科学(B 辑), 1998, 28(3): 247-251.

[8] Wang Z, Hedlund J, Sterte J. Synthesis of Thin Silicalite-1 Films on Steel Supports Using a Seeding Method [J]. Micropor. Mesopor. Mater., 2002, 52: 191-197.

[9] Mabande G T P, Pradhan G, Schwieger W, et al. A Study of Silicalite-1 and Al-ZSM-5 Membrane Synthesis on Stainless Steel Supports [J]. Micropor. Mesopor. Mater., 2004, 75: 209-220.

[10] Engström V, Mihailova B, Sterte J, et al. The Effect of Seed Size on the Growth of Silicalite-1 Films on Gold Surfaces [J]. Micropor. Mesopor. Mater., 2000, 38: 51-60.

[11] Negishi H, Mizuno R, Yanagishita H, et al. Preparation of the Silicalite Membranes Using a Seeding Technique under Various Hydrothermal Conditions [J]. Desalination, 2002, 144: 47-52.

Synthesis of Silicalite-1 Zeolite Membrane by Nanocrystal Seed Coating Method

KONG Chun-long, WANG Jin-qu, LU Jin-ming, TAO Kai

(Inst. Adsorption & Inorganic Membrane, State Key Lab. Fine Chem., Dalian Univ. Technol., Dalian, Liaoning 116012, China)

Abstract: The Silicalite-1 zeolite membrane was prepared by secondary synthesis on the porous α - Al_2O_3 support. The samples were characterized by XRD and SEM, and the permeant selectivity of the membrane was characterized by single-gas at room temperature. The results showed that the membrane re-grew, its thickness was about 8~10 μm and the ideal separation factors were 3.9 for H_2/N_2 and 19.1 for $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ at room temperature, respectively, which are larger than the Knudsen diffusion ratios 3.74 for H_2/N_2 and 4.69 for $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$, the permeation rate of H_2 was $1.43 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$. The data of gas permeation indicated that the membrane was defect-free.

Key words: Silicalite-1; zeolite membrane; secondary synthesis; gas permeation