

# 小晶粒 NaX 沸石膜的制备与表征

韩玲, 王金渠

(大连理工大学吸附与无机膜研究所, 辽宁 大连 116012)

**摘要:** 分别以硅溶胶和异丙醇铝为硅源和铝源, 采用预涂晶种的方式, 用水热合成法在氧化铝载体上合成出小晶粒 NaX 分子筛膜. 各组分配比为:  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=3.85\sim 4.2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=1.2\sim 1.5$ ,  $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}=40\sim 60$ , 用扫描电镜、X射线衍射等手段对沸石膜进行了表征, 可以看到分子筛膜生长的晶粒细小, 沸石晶体的大小在 500~800 nm, 生长致密良好, 覆盖完全, 膜厚约为 10  $\mu\text{m}$ . 小晶粒 NaX 沸石膜的  $\text{H}_2$  渗透率为  $2.45\times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{m}^2/(\text{s}\cdot\text{Pa})$ ,  $\text{H}_2/\text{N}_2$  的理想分离系数达到 4.21,  $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$  的理想分离系数达到 7.56, 超过对应的努森扩散值 3.74 和 4.69.

**关键词:** NaX 沸石膜; 水热合成; 晶种

**中图分类号:** TQ028.8

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2005)04-0403-04

## 1 前言

沸石膜是微孔硅酸铝晶体, 含有与一些分子直径相当的孔径, 其孔径与分子的亲和性可以通过离子交换调节, 常被用于气体分离和有机液相混合物的分离. NaX 沸石膜孔径为 0.74~0.78 nm, 在分离大分子气体和渗透蒸发脱除大分子有机物等方面有很好的应用前景, 因此得到了国内外学者的广泛重视, 合成及应用研究取得了很大进展. Li 等<sup>[1]</sup>用预涂晶种法在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  陶瓷管的内表面合成出了沸石膜, Coutinho 等<sup>[2]</sup>用激光喷涂引入晶种的方式在多孔不锈钢圆盘载体上合成出 NaX 沸石膜, 但膜有裂缝产生, 不连续. Kita 等<sup>[3]</sup>在多孔  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体上合成了 NaX 沸石膜, 并应用于水和乙醇混合物的分离中. Nikoakis 等<sup>[4]</sup>用 ZSM-2 作为预涂晶种, 模板剂 TEA 存在条件下在自制的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  片上合成 NaX 沸石膜, 并进行了饱和与不饱和 CH 化合物混合物分离的研究. 国内上海石化研究院的许中强教授也从事了 X 型分子筛膜的研究工作<sup>[5-8]</sup>.

通常在大孔载体(以  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  为主)上合成沸石膜有相当大的难度, 载体的孔径分布不均匀, 通常在几百纳米至几微米之间. 根据载体的孔径分布, 沸石膜的晶体大小合成刚开始时相对大一些、以后相对小一些较为合适, 这样能减少缺陷的产生. Piera 等<sup>[9]</sup>初步探讨了在焙烧过程中缺陷产生的影响因素, 发现小的分子筛晶体基本不产生缺陷, 而大的晶体则易于产生缺陷. 上述文献中所合成的 NaX 沸石膜粒径均在 2  $\mu\text{m}$  以上, 美国 Coutinho 等<sup>[2]</sup>合成出的 NaX 沸石膜还有裂缝产生. 目前为止还没有小颗粒 NaX 沸石膜合成的相关报道. 本研究采用异丙醇铝作为铝源, 采用自制晶种预涂方式, 运

用晶化母液搅拌老化的方法, 旋转晶化方式下成功地合成出了小颗粒 NaX 沸石膜, 其晶粒大小为 500 nm 左右, 并对其晶体结构、膜的形貌、气体渗透性能进行了表征.

## 2 实验

### 2.1 NaX 沸石分子筛膜的制备

实验采用  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  陶瓷管为载体基膜(购自南京工业大学), 外径 12 mm, 内径 8 mm, 长 120 mm, 平均孔径为 3~5  $\mu\text{m}$ , 平均孔隙率为 30%~50%. 将载体经过 400#, 600#, 800# 砂纸打磨光滑后, 用 1 mol/L 的盐酸和氢氧化钠溶液先后各浸泡 24 h, 再用去离子水洗至 pH=9, 烘干备用.

小颗粒晶种的制备: 以异丙醇铝(A.R., 北京化学试剂公司)、硅溶胶(26%,  $\omega$ , 青岛海洋化工厂)、氢氧化钠(A.R., 沈阳市试剂三厂)和去离子水为原料, 按  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=4.2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=1.5$ ,  $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}=40$ (摩尔比)制成合成液, 强烈搅拌 24 h, 倒入不锈钢晶化釜(高 200 mm, 内径 25 mm)中, 在自生压力下 95~105  $^\circ\text{C}$  晶化 24 h. 取出后急冷至室温, 用去离子水洗至中性, 烘干即可得到粒径为 500 nm 左右的晶种.

热浸渍法预涂晶种: 将硅溶胶(26%,  $\omega$ , 青岛海洋化工厂)稀释为含  $\text{SiO}_2$  10%( $\omega$ )的溶液, 与一定质量的自制小颗粒 NaX 沸石分子筛晶体混合均匀, 配制成分子筛浓度为 0.5%( $\omega$ )的晶种悬浮液, 将两端密封的载体管加热至 150  $^\circ\text{C}$ , 然后迅速置于上述悬浮液中超声振荡 30 s, 取出后在室温下自然干燥 24 h, 然后置于马弗炉中以 1  $^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至 400  $^\circ\text{C}$ , 焙烧固化 2 h 后自然冷却至室温.

水热合成: 以异丙醇铝(A.R., 北京化学试剂公司)、

硅溶胶(26%,  $\omega$ , 青岛海洋化工厂)、氢氧化钠(A.R., 沈阳市试剂三厂)和去离子水为原料, 按  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=3.85\sim 4.20$ ,  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=1.2\sim 1.5$ ,  $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}=40\sim 60$ (摩尔比)制成合成液(60 mL), 强烈搅拌 2~12 h(磁力加热搅拌器), 倒入不锈钢晶化釜(高 200 mm, 内径 25 mm)中, 将经过上述处理的载体管两端密封后放入釜中, 100℃晶化 48 h 制备 NaX 分子筛膜. 每次将合成后的膜管用去离子水冲洗至中性, 在 100℃下烘干 24 h, 然后用  $\text{N}_2$  对膜管进行渗透测试, 以确定膜管是否漏气, 如果膜管透气表明膜有缺陷, 按上述步骤重复合成, 直至膜管不透气. 再以 1℃/min 的速率升温至 300℃对膜管焙烧, 自然冷却, 最后得到具有活性孔径的复合 NaX 沸石膜.

## 2.2 NaX 型沸石膜的表面表征

用日本产岛津 XD-3A 型 X 射线衍射仪表征沸石膜的种类; 用日本电子公司产 JEM-1200EX 型扫描电镜观测沸石膜的形貌及孪生状况; 利用死端法测试单组分  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  和  $\text{C}_3\text{H}_8$  的渗透率, 进而表征膜的渗透和分离性能. 理想分离系数  $\alpha$  由下式计算:  $\alpha_{ij}=F_i/F_j$ , 其中  $F_i$ ,  $F_j$  分别为  $i, j$  单组分气体的渗透率 [ $\text{mol}\cdot\text{m}^2/(\text{s}\cdot\text{Pa})$ ].

## 3 结果和讨论

### 3.1 沸石膜的种类和形貌

表面修饰后的载体用合成液先在 50℃老化 5 h, 再

于 95~105℃下晶化 48 h, 水热合成 5 次后, 制备的 NaX 沸石复合膜的 XRD 谱图如图 1 所示. 从图中可以看出该膜具有标准 NaX 沸石和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的特征衍射峰, 说明在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体上生成了 NaX 沸石膜.

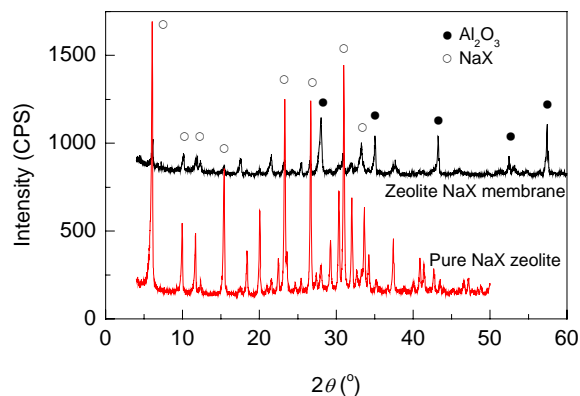
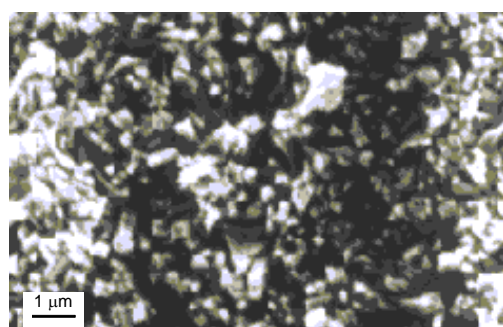


图 1 产物的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of products

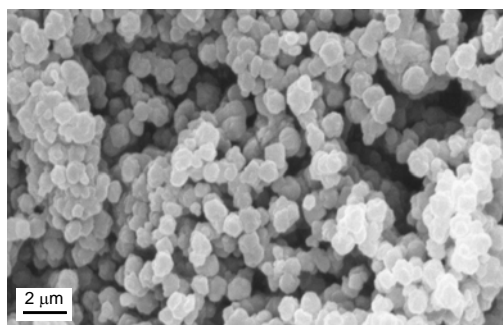
图 2 是膜表面、截面、釜底粉末及预涂晶种后膜管表面的 SEM 图. 从图可以看出, NaX 沸石生长良好, 晶粒尺寸在 0.5~0.8  $\mu\text{m}$ , 与釜底生长的晶粒完全吻合. 由图 2(a)可以看到, 在 5 次合成后载体表面完全被 NaX 沸石晶体所覆盖, 膜致密、完整, 几乎没有晶间空隙, 膜表面晶粒细小, 在 0.5  $\mu\text{m}$  左右. 从图 2(b)可以看到致



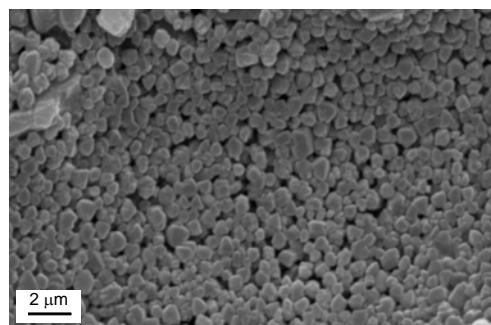
(a) Surface



(b) Cross section



(c) Powder



(d) Surface section of tube after seeding

图 2 NaX 沸石膜的表面、截面以及釜底粉末的 SEM 图

Fig.2 SEM images of NaX zeolite membrane from different observations

密的沸石层与载体紧密结合,载体侧比较疏松,孔径约3~5  $\mu\text{m}$ .沸石层厚约10  $\mu\text{m}$ ,沸石层和载体之间有一过渡区域约2~3  $\mu\text{m}$ ,看起来不象载体那么疏松,也不象沸石层那样致密,这是因为载体经过硅溶胶/NaX沸石悬浮液热浸渍法处理后,膜管表面附着大量晶种,经过高温焙烧固化留在载体中,并且水热晶化过程中合成液在晶种上继续生长,生成NaX沸石,二者共同形成了一个过渡层.图2(d)为热浸渍法预涂晶种后膜管表面的SEM图,可以看到自制晶种晶粒大小为500 nm左右.与其他预涂晶种方式相比,可以看出晶种更均匀地分布在膜管表面,更有利于以后膜合成过程中分子筛的生长.

### 3.2 NaX沸石膜的渗透性能

由图3看到, $\text{H}_2$ 透过膜的渗透率在 $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^2 / (\text{s} \cdot \text{Pa})$ 左右,随着压力变化略有增高,说明 $\text{H}_2$ 通过NaX膜是部分粘性流和努森扩散共同作用的结果; $\text{N}_2$ 和 $\text{C}_3\text{H}_8$ 的渗透率基本不随压力变化,前者为 $5.8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^2 / (\text{s} \cdot \text{Pa})$ 左右,后者为 $3.3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^2 / (\text{s} \cdot \text{Pa})$ 左右.

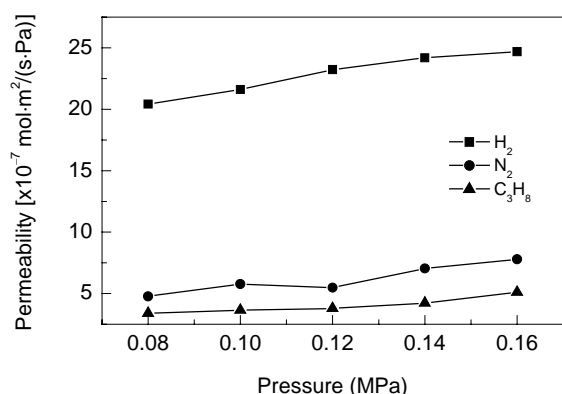


图3 NaX沸石膜单组气体渗透率随压力的变化

Fig.3 Single gas permeance as a function of pressure across NaX membrane

### 3.3 小晶粒NaX沸石膜合成的影响因素分析

目前,文献中所合成的NaX沸石膜颗粒尺寸大部分都在2  $\mu\text{m}$ 以上,未见有小晶粒NaX沸石膜方面的报道.本实验成功合成出尺寸在500 nm左右小晶粒NaX沸石膜的原因有以下几个方面:

(1) 铝源的选择.铝源的选择与沸石分子筛以及膜的合成有直接的关系.大部分文献中所提到的铝源为铝酸钠( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ )<sup>[1-3]</sup>或偏铝酸钠( $\text{NaAlO}_2$ )<sup>[5-8]</sup>,未见有用异丙醇铝作为铝源的相关报道.本实验采用异丙醇铝( $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{Al}_2\text{O}_3$ )作为铝源,加入氢氧化钠后,生成氢氧化铝,溶剂则变成异丙醇水溶液.异丙醇是一种有机溶剂,在纳米材料合成中常常用作分散溶剂,在此实验中也起到了类似的作用,生成的晶种在此有机溶剂中均匀分散,抑制了晶体颗粒的长大<sup>[10]</sup>.

(2) 老化方式的影响.Li等<sup>[1]</sup>、Web等<sup>[11]</sup>均采用了静置老化方式,Coutinho等<sup>[2]</sup>的实验搅拌老化只有10 min,所得晶体颗粒均在2  $\mu\text{m}$ 以上.本实验采用搅拌老化方式,老化时间长达12 h,使颗粒周围的溶液浓度均匀,晶粒不容易产生团聚现象,从而不容易生长成大颗粒.

(3) 晶化方式的影响.大部分文献<sup>[1,5-8,11,12]</sup>均采用了垂直晶化的方式.而本实验采用旋转晶化方式,即将反应釜放入旋转烘箱内,以一定的速度旋转,保持釜内浓度均匀,克服了水平晶化或垂直晶化容易产生的胶团或晶体颗粒沉积到表面的情况,从而对于小颗粒的生长起到一定的作用.

## 4 结论

以异丙醇铝和硅溶胶为铝源和硅源,采用自制小晶粒晶种,用热浸渍法预涂晶种,用水热合成法旋转晶化,在氧化铝载体外表面上首次合成出了小晶粒NaX分子筛膜.在扫描电镜下可以看到分子筛膜生长的晶粒细小,沸石晶体的大小在500 nm左右,沸石膜厚度约为10  $\mu\text{m}$ .该小晶粒NaX沸石膜具有较高的渗透通量和分离因数, $\text{H}_2$ 的渗透率为 $2.45 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^2 / (\text{s} \cdot \text{Pa})$ ,其 $\text{H}_2/\text{N}_2$ 和 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 的理想分离系数达到4.21和7.56,超过对应的努森扩散值3.74和4.69,证明所合成的膜已经具有分子筛分功能.

### 参考文献:

- [1] Li S G, Tuan Vu A, Falconer J L. X-type Zeolite Membranes: Preparation, Characterization, and Pervaporation Performance [J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2002, 53: 59-70.
- [2] Coutinho D, Kenneth J, Balkus J. Preparation and Characterization of Zeolite X Membranes via Pulsed-laser Deposition [J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2002, 52: 79-91.
- [3] Kita H, Fuchida K, Horita T. Preparation of Faujasite Membranes and Their Permeation Properties [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2001, 25: 261-268.
- [4] Nikolakis V, Xomeritakis G, Abibi A. Growth of a Faujasite-type Zeolite Membrane and Its Application in the Separation of Saturated/Unsaturated Hydrocarbon Mixtures [J]. *J. Membr. Sci.*, 2001, 184: 209-219.
- [5] 许中强,陈庆龄,卢冠忠.在多孔陶瓷载体上X型分子筛生长成膜的研究 [J]. *石油化工*, 2000, 29(8): 578-581.
- [6] 许中强,陈庆龄,卢冠忠.X型分子筛膜的制备及渗透性能的改善 [J]. *石油炼制与化工*, 2001, 32(9): 43-48.
- [7] 许中强,卢冠忠,陈庆龄.二次生长法在多孔载体上制备X型分子筛膜 [J]. *催化学报*, 2000, 21(5): 489-493.
- [8] 许中强,陈庆龄,卢冠忠.多孔不锈钢载体上X型分子筛的生长成膜 [J]. *催化学报*, 2000, 21(2): 151-155.
- [9] Piera E, Salomon M A, Corons J. Synthesis, Characterization and Separation Properties of a Composite Mordenite/ZSM-5/Chabazite Hydrophilic Membrane [J]. *J. Membr. Sci.*, 1998, 149: 99-114.
- [10] 尹双凤,徐柏庆.Silicalite-1纳米晶的尺寸控制合成 [J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24: 1169-1171.

- [11] Weh K, Noack M, Sieber I. Permeation of Single Gases and Gas Mixtures through Faujasite-type Molecular Sieve Membranes [J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2002, 54: 27–36.
- [12] Kusakabe K, Kuroda T, Morooka S. Separation of Carbon Dioxide from Nitrogen Using Ion-exchanged Faujasite-type Zeolite Membranes Formed on Porous Support Tube [J]. *J. Membr. Sci.*, 1998, 148: 13–23.

## Preparation and Characterization of Ultrafine Crystal NaX Membrane

HAN Ling, WANG Jin-qu

*(Institute of Adsorption and Inorganic Membranes, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116012, China)*

**Abstract:** Continuous ultrafine crystal NaX membrane was synthesized hydrothermally on the outer surface of  $\alpha$ -alumina tube support (12 mm o.d., 8 mm i.d.). Surface-modified tubes were seeded with ultrafine zeolite X crystals prior to the membrane synthesis. The molar composition of the starting gel of NaX membrane was  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=3.85\sim 4.2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=1.2\sim 1.5$ ,  $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}=40\sim 60$ . The outer surface of the tube was completely covered with zeolite crystals, which were about 500~800 nm in size and about 10  $\mu\text{m}$  in thickness of the membrane as judged by a scanning electron microscope (SEM). The tests on permeation of  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  and  $\text{C}_3\text{H}_8$  were carried out to get the ideal separation selectivity of  $\text{H}_2/\text{N}_2$  and  $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$  systems. The measured permeability of  $\text{H}_2$  was about  $2.45\times 10^{-6}$   $\text{mol}\cdot\text{m}^2/(\text{s}\cdot\text{Pa})$  and the ideal selectivity of  $\text{H}_2/\text{N}_2$  and  $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$  was 4.21 and 7.56, which are higher than the respective Knudsen diffusion ratios of 3.74 and 4.69.

**Key words:** NaX zeolite membrane; hydrothermal synthesis; seeding