

# 预涂布晶种法合成无缺陷A型分子筛膜的研究

林海强 杨乐夫 万惠霖

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学物理化学研究所, 厦门 361005)

刘云凌 庞文琴

(吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130023)

**摘要** 采用一种颗粒度约为 200 nm 的胶态 A 型分子筛为晶种源, 对晶种层进行特殊的蒸气处理后, 进一步采取原位水热晶化法, 在多孔氧化铝载体表面制备出 A 型分子筛膜。膜分子筛以特殊的孪生聚晶形式生长在一起, 可有效地消除晶粒间隙, 形成致密的分子筛膜层。晶化反应液的碱度对 A 型分子筛膜的质量影响很大, 低碱度更有利于 A 型分子筛膜的生长。在对分子筛膜进行高温活化处理过程中产生一些缺陷孔, 降低了膜气体分离性能。

**关键词** 分子筛膜; 膜分离; A 型分子筛; 无机膜

**中图分类号** O 614

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2001)12-1971-05

分子筛膜在渗透气分离方面具有突出的选择分离性能, 硅铝比相对较低的亲水性 A, X 和 Y 型分子筛膜的水选择分离能力很强, 而硅铝比高的憎水性 MFI 型分子筛膜则在有机/水混合体系的分离中效果良好<sup>[1-5]</sup>。2000 年, 日本三井工程及船舶制造有限公司<sup>[6]</sup>已将所研制的 A 型分子筛膜推向市场, 此分子筛膜在 393 K 下用于水/异丙醇混合物 [ $w(\text{H}_2\text{O}) = 10\%$ ] 渗透气分离时, 最高透水量为  $16 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , 分离后水的残余量可小于 0.2%。其作用机制主要取决于分子筛内外表面对被分离物吸附能力的强弱, 与被分离分子的大小形状无关。通常制备的分子筛膜, 由于无法消除非分子筛晶内孔道的存在, 完全基于分子筛晶内孔穴进行筛分的膜分离作用难以实现, 导致膜选择分离能力受到极大的制约。在我们的前期工作<sup>[7]</sup>中曾发现, A 型分子筛可以在多孔氧化铝载体上以多聚晶方式生成非常致密的膜层, 分子筛晶体之间紧密孪生在一起, 晶粒间隙几乎不存在。但是, 采用原位水热合成法制得的 A 型分子筛膜中, 这类聚晶膜区域仅少量地存在, 无法形成有效的大面积膜片, 进行渗透测量及评价。在载体表面吸附晶种后再进行水热合成是一种有效控制膜生长的办法, 膜层质量在很大程度上取决于晶种层的均匀度、附着力、颗粒度及水热晶化条件<sup>[8,9]</sup>。本研究中, 采取低温晶化法合成出粒径小且粒度分布均匀的胶态 A 型分子筛晶种, 以提拉法浸渍载体获得一定厚度的晶种涂层, 经一定时间的氨水蒸气处理后, 进一步用原位水热晶化法在多孔氧化铝载体上合成出了致密的 A 型分子筛膜, 并对所得膜进行 XRD 和 SEM 和单组分气体分离测试等一系列表征。

## 1 实验部分

### 1.1 分子筛膜的制备

采用文献<sup>[10]</sup>中类似方法合成胶态 A 型分子筛晶种。将 3.75 g 异丙醇铝 (> 98%) 加到 48.86 g 四甲基氢氧化铵水溶液 ( $w = 25\%$ ) 中, 在 343 K 水解 30 min, 冷却至室温后补加 0.12 g NaOH 和 16 mL 去离子水。在搅拌下用滴管缓慢滴入 13.5 g 硅溶胶 ( $w = 25\%$ ), 所得溶胶具有  $n[(\text{TMA})_2\text{O}]_n[\text{SiO}_2]_n[\text{Al}_2\text{O}_3]_n[\text{Na}_2\text{O}]_n[\text{H}_2\text{O}] = 13.4 : 11.25 : 1.8 : 0.3 : 700$  的最终配比。将此溶胶在连续搅拌下于室温陈化 15 d 后, 升温至 323 K, 晶化 2 d, 将所得白色溶胶置于 278 K 的冷藏室中保存待用。

收稿日期: 2000-12-06

联系人简介: 林海强 (1972 年出生), 男, 博士, 讲师, 主要从事无机膜和纳米功能材料的研究

分子筛膜载体为自制的片状多孔  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷(直径 20 mm, 厚度 1.5 mm), 经扫描电镜测定, 平均孔径约为 300 nm. 对载体进行 30 min 的超声洗涤, 并于 393 K 下干燥 12 h. 用镊子夹住片状载体, 单面与胶态分子筛接触 10 s 左右后, 在室温下干燥 12 h. 在不锈钢水热反应釜底部加入约 10 mL  $w = 25\%$  氨水, 用特制的支撑架将已涂布晶种的载体水平地放置在液面上方, 密封后送入 373 K 的烘箱中热处理 24 h. 进行原位水热晶化的反应胶配比为  $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 3 \sim 7 : 1 : 1 : 300 \sim 800$ , 硅源和铝源分别是  $w = 25\%$  的硅溶胶及铝酸钠. 将经处理的载体水平放置在水热反应釜底部的支撑架上, 缓慢注入反应胶并淹没, 密封后在 353 K 下晶化 4 d. 取出分子筛膜后, 用去离子水多次洗涤至中性, 采用不同的程序热处理后, 用于单组分气体渗透测试及其它表征.

## 1.2 分子筛膜的表征

XRD 测试在 Rigaku D/MAX-C 多晶粉末衍射仪上进行, 铜靶, 工作电压和电流分别是 40 kV 和 30 mA, 扫描范围  $5^\circ \sim 40^\circ$ ; 扫速  $4^\circ/\text{min}$ . 分子筛膜的形貌、结构和厚度采用 Hitachi S-520 型扫描电子显微镜观测, 表面喷镀金时间为 2 min. 粉末分子筛晶体的颗粒度分析在 JEM-100CX 透射电子显微镜上完成.

对分子筛膜进行  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  和  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  等 4 种气体的单组分膜渗透率的测定. 圆片状膜用 O 型硅橡胶圈密封在自制的不锈钢渗透测试池中, 每更换一种气体时, 都对池中的气氛进行一定时间的吹扫, 渗透压差控制在 1~3 MPa, 当到达稳态后, 由皂膜流量计测扩散气体的流速. 单组分渗透率通过有效膜面积、渗透压差和流速计算而得.

## 2 结果与讨论

### 2.1 胶态 A 型分子筛

图 1 为经不同晶化时间而得的胶态分子筛的 XRD 谱图(为方便检测, 胶液涂渍在多孔的片状  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷上, 微干后用于表征). 由图 1 可知, 新制备的和在搅拌状态下于室温陈化 15 d 后所得的胶态分子筛均为无定型硅铝酸盐, 在  $20^\circ \sim 30^\circ$  间有一明显的包峰; 而在 323 K 下继续晶化 12 h 后, 开始出现微弱的 LTA 分子筛特征衍射峰, 随着晶化时间延长至 24, 48 和 96 h, 峰强度逐步增强, 但无定型硅铝酸盐仍然夹杂其中. Mintova 等<sup>[10]</sup>认为, A 型分子筛的成核驱动力主要是硅铝胶团内部相对于周围环境的过饱和度高, 使其室温下就能够发生硅铝物种的缩聚重排, 形成分子筛晶核甚至长大至一定尺寸. 经 15 d 的室温陈化后仍无法检测到 A 型分子筛的 X 射线衍射信号, 这可能是由于晶核无法吸取足够的活性硅铝物种生长至较大尺寸, 且微小的晶核包埋是无定型胶团中, 无法产生可分辨的衍射信号. 而当晶化温度微升至 323 K 后,  $\text{OH}^-$  催化解聚硅铝酸盐凝胶的能力得到一定程度的提高, 晶核能够汲取更多的活性硅铝物种而进一步晶化, 分子筛晶体缓慢长大. 在 TMAOH 溶液中合成分子筛, 能在相对低的碱度下进行分子筛晶化, 硅铝胶团的溶解速度较慢, 有利于保持原有的胶团尺寸,

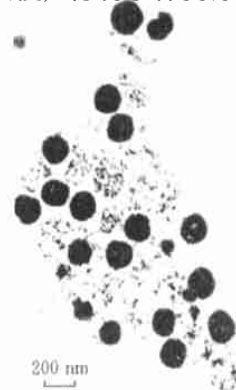
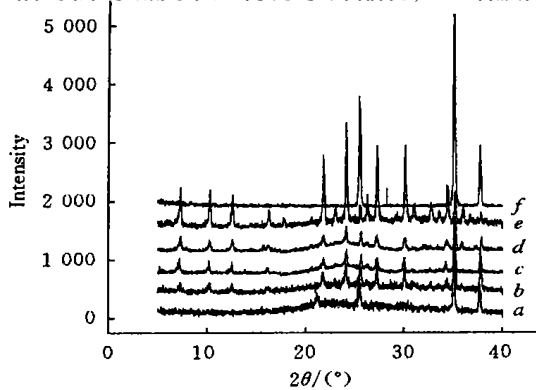


Fig 1 XRD patterns of colloidal suspensions(a—e) and  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (f) Fig 2 TEM photo of colloidal A-type zeolite

Aging time(d) and temperature(K): a room temperature;

b 12, 323; c 24, 323; d 48, 323; e 96, 323

获得小颗粒且粒度分布均匀的分子筛晶体。同样, 较低的晶化温度亦可延缓胶团溶解, 控制晶化进程。但若晶化时间长于 96 h, 则无法得到稳定存在的胶态 A 型分子筛, 这可能是因为分子筛颗粒生长超过一定界限或者溶胶体系已被破坏。图 2 为 323 K 下晶化 24 h 得到的胶态 A 型分子筛的 TEM 照片, 其粒径约在 200 nm, 粒度分布均匀。

## 2.2 分子筛膜的形貌表征

经预涂晶种并处理的氧化铝载体分别在  $n(\text{Na}_2\text{O})$   $n(\text{Al}_2\text{O}_3)$   $n(\text{SiO}_2)$   $n(\text{H}_2\text{O}) = 3$  1 1 800

和 7 1 1 300 两种配比的反应胶中进行晶化, 得到的分子筛膜分别标记为 M-1 和 M-2。图 3 和图 4 分别是经室温干燥的晶种层、经氨水蒸气处理的晶种层、分子筛膜 M-1 和 M-2 的 XRD 谱图和 SEM 电镜照片。

由图 4(A) 中可以看出, 提拉法在氧化铝载体表面形成的凝胶层由粒径 200 nm 左右的胶粒堆积而成, 局部间膜形貌较为紧密均匀, 但是凝胶干燥时, 胶层与载体收缩率的不同和水的表面张力导致龟裂现象的出现。而在 373 K 下经氨水蒸气处理 24 h 后, 晶种层胶粒的颗粒度长大, 约为 300~400 nm, 颗粒间隙也明显增大, 相邻的胶粒颈部相连在一起, 交联成网状结构, 无明显的裂痕缺陷[见图 4(B)]。这主要是因为, 在较高的温度和碱性环境下, 活性硅铝物种围绕晶核缩聚重排, 分子筛晶体继续长大, XRD 谱图(图 3 谱线 b)中峰强度的显著增强说明了这一点; 而胶粒间接触点因具有很小的负曲率半径, 溶解度低, 胶粒部分溶解后逐渐在此处融合, 不断长大; 胶层结晶度增大及网状胶团结构的形成, 可以抑制晶种层进一步干燥时龟裂的出现。当预处理的晶种层在  $n(\text{Na}_2\text{O})$   $n(\text{Al}_2\text{O}_3)$   $n(\text{SiO}_2)$   $n(\text{H}_2\text{O}) = 3$  1 1 800 的反应胶中原位水热晶化 48 h 后, 其形貌发生很大的变化[图 4(C)], 伴随着结晶度的提高(图 3 谱线 c), 组成膜的 A 型分子筛已具有明显的棱角, 晶粒间紧密地畸晶联生在一起, 几乎不存在晶粒间隙和缺陷孔, 与未晶化前的网状疏松的晶种层结构有很大不同。由于分子筛晶体的联生, 难以确定其颗粒的大小, 以晶粒间的界限为准, 颗粒度约在 800~1000 nm 之间, 大于 300~400 nm 的原胶粒尺寸, 说明未完全晶化的晶种胶层在此晶化条件下, 可进一步活化、部分溶解及缩聚重排, 继续分子筛的晶化进程, 同时反应液体相中的活性硅铝物种也可迁移到晶体与溶液的界面, 提供分子筛晶化所需的物质, 让晶粒充分成长填补间隙。将反应液体相中生成的 A 型分子筛粉末洗涤干燥后, 用透射电镜观察其晶粒度, 约在 1.5~3.0  $\mu\text{m}$  之间, 大于膜层分子筛晶体的尺寸。因此, 可以排除分子筛膜是由反应胶体相中形成的分子筛堆积而成的可能性。

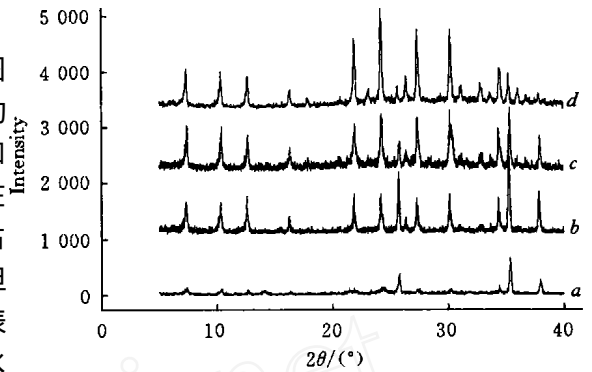


Fig 3 XRD patterns of seed layer dried at room temperature (a), seed layer treated by hartshom steam (b), M-1 (c) and M-2 (d)

$n(\text{Na}_2\text{O})$   $n(\text{Al}_2\text{O}_3)$   $n(\text{SiO}_2)$   $n(\text{H}_2\text{O}) = 3$  1 1 800 (c) or 7 1 1 300 (d).

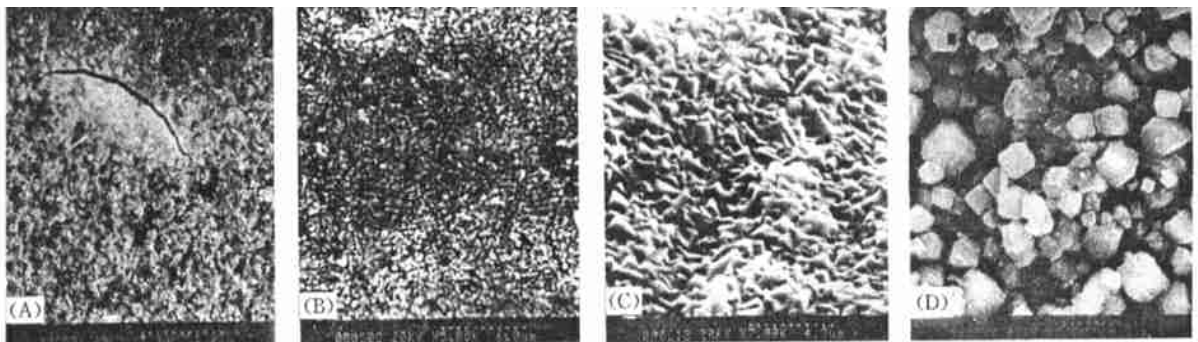


Fig 4 SEM photos of seed layer dried at room temperature (A), seed layer treated by hartshom steam (B), A-type zeolite membrane M-1 (C) and M-2 (D)

$n(\text{Na}_2\text{O})$   $n(\text{Al}_2\text{O}_3)$   $n(\text{SiO}_2)$   $n(\text{H}_2\text{O}) = 3$  1 1 800 (C) or 7 1 1 300 (D).

作为对比, 采用一种碱度更高的  $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 7 : 1 : 1 : 300$  反应胶进行分子筛膜的晶化。由图 4(D) 中可以看出, 大量的立方体状 A 型分子筛晶体(颗粒度分布较宽, 约在  $1.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$  范围内)松散地堆积在氧化铝载体的表面, 晶粒间存在大量尺寸较大的间隙, 分子筛在载体上的表面覆盖度不高, 有较多空白区域。体相中生成的粉末状分子筛经透射电镜表征后, 颗粒度约在  $2.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$  之间, 与膜中分子筛尺寸相近; 由此可以推断, 此条件下合成的分子筛膜可能主要是由体相中产生的分子筛晶体沉积而成, 或者是载体表面吸附的反应胶进一步晶化生成。由于反应液的高碱度, 预涂布的晶种层可能已大部分溶解至体相中, 无法作为有效的分子筛晶体生长点, 因此也无法控制分子筛晶体均匀有效地聚晶成膜。

由此可见, 预涂布晶种是一种可有效控制分子筛在载体表面生长成膜的方法。在一定的晶化条件下, 晶种层可作为生长中心, 不断地从反应液中汲取所需物质而充分晶化成长, 填充晶体间的空隙, 得到致密的分子筛膜。这种成膜过程可消除膜分子筛晶体生长的诱导期, 越过成核阶段, 使其在争夺晶化所需的活性硅铝物种的竞争占据有利地位, 确保充分生长成为成片紧密的孪生聚晶膜。原位晶化反应液的碱度是影响成膜质量的重要因素, 碱性太强将加速体相中成核和分子筛晶体生长的进程, 同时溶解预先涂渍的晶种层, 使载体表面的分子筛聚晶成膜受到抑制, 无法得到高质量的分子筛膜。低碱度反应液的使用不但可以有效地提供膜分子筛充分生长所需的物质, 还能够大大地减轻氧化铝载体受碱液侵蚀的程度, 在一定程度上解决了载体在晶化过程中脆化导致机械强度下降的问题。所制备的 A 型分子筛膜还具有好的附着强度, 在 50W 的超声振荡器中处理 30 min 后, 扫描电镜、XRD 和气体渗透性表征结果未发生明显变化。

### 2.3 气体渗透性能

通常, 完全驱赶 A 型分子筛  $\alpha$  笼中的水分子须在 773 K 以上经数小时热处理, 而滞留在尺寸较大的晶粒间隙中的水分子一般可在较低的温度下驱除。为此, 对 A 型分子筛膜进行两种不同的热处理方式: 在 393 K 下加热处理 12 h (标记为  $M_{393}$ ) 或在 823 K 下煅烧 5 h (标记为  $M_{823}$ )。膜  $M_{393}$  在室温下的氢气渗透率很小, 即使在  $0.3 \text{ MPa}$  的高渗透压差下, 也难以观察到流量计中皂膜的移动,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  和  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  的通量同样很小。由于膜分子筛的晶内孔穴仍被水分子占据, 无法作为气体分子的扩散通道, 分子筛膜几乎不具有透气能力。同时, 极低的渗透率也表明通过预涂晶种制备而得到的 A 型分子筛膜致密度很高, 因为这种热处理方法应可以驱除晶粒间隙和缺陷孔中存在的水分子。图 5 示出膜  $M_{823}$  在不同温度下的  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  和  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  单组分渗透率。可以看出, 经高温煅烧后, 气体渗透通量提升幅度较大, 室温下  $\text{H}_2$  渗透率为  $7.4 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ , 表明分子筛膜中有效气体扩散通道的数量已大大增加。在 293~413 K, 随着温度的升高, 4 种气体的渗透率都呈上升趋势, 只是  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  的上升幅度略为平缓。说明膜扩散过程可归属于活化扩散一类, 即组分扩散通过一些膜孔需要一定的活化能。

图 6 列出不同温度下的  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  和  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  相对于  $\text{H}_2$  的理想分离系数  $\alpha_i(\text{H}_2/\text{Gas})$ 。由图 6 可以看出, 最高的理想分离比  $\alpha_i(\text{H}_2/\text{N}_2)$  约为 4.1 (373 K), 略高于努森扩散分离系数 3.77, 而此时  $\alpha_i(\text{H}_2/i\text{-C}_4\text{H}_{10})$  和  $\alpha_i(\text{H}_2/\text{CH}_4)$  分别为 7.1 及 3.6, 均高于努森扩散分离系数 5.38 与 2.83, 表明所制备的 A 型

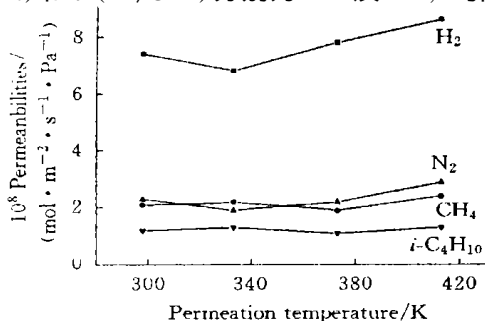


Fig 5 Permeability of  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  and  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  for zeolite membrane  $M_{823}$  at different temperatures

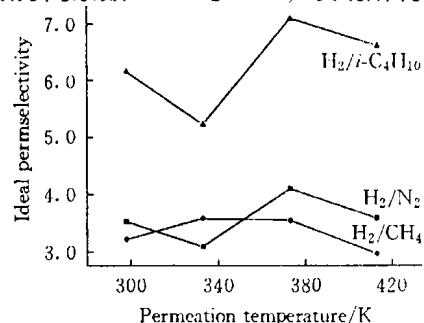


Fig 6 Ideal separation factors for zeolite membrane  $M_{283}$  at different temperatures

分子筛膜具有一定的气体选择分离能力。但是,  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  分子的动力学直径为 0.5 nm, 大于 NaA 型分子筛的有效孔径(0.42 nm), 它能够扩散通过分子筛膜, 说明经高温热处理后, 分子筛膜中已出现一些非分子筛晶内孔穴的缺陷孔, 其尺寸较大, 降低了分子筛膜的选择分离能力。

缺陷孔的形成可能归于以下三个原因: 首先, 在进行 823 K 热处理过程中, 尽管已采用缓慢的升温速度(1 K/min), 但多孔氧化铝载体和 A 型分子筛膜层的热膨胀系数不同, 由于膜分子筛已部分嵌入载体的孔道, 二者紧密地粘附在一起, 膨胀率不同产生的拉伸力可能使原来致密的膜层结构断裂, 出现裂缺; 其次, 高温处理时, 水分子以及涂渍晶种层引入的有机模板剂(TMA)热分解产生的气体分子在逸出分子筛膜层时, 会产生一定的压力, 破坏原有膜层结构, 导致缺陷孔形成; 此外, 膜测试过程中, 渗透压可能导致分子筛膜形变过大, 而气流流过膜孔时的冲刷作用也会加剧缺陷孔的形成。因此, 虽然通过预涂布晶种-原位水热晶化法能够得到成片致密的 A 型分子筛季生聚晶膜, 但在对分子筛膜进行高温活化处理过程中仍会形成一定数量的缺陷孔, 难以获得很高的气体选择分离性能。

### 参 考 文 献

- 1 Kita H., Inoue T., Asamura H. *et al.* Chem. Commun. [J], 1995, (1): 45—46
- 2 Kondo M., Komori M., Kita H. *et al.* J. Membr. Sci. [J], 1997, **133**: 133—141
- 3 Lin X., Kita H., Okamoto K. Chem. Commun. [J], 2000, (19): 1889—1890
- 4 Matsufuji T., Nishiyama N., Matsukata M. *et al.* J. Membr. Sci. [J], 2000, **178**: 25—34
- 5 Sano T., Hasegawa M., Kawakami Y. *et al.* J. Membr. Sci. [J], 1995, **107**: 193—196
- 6 Rautenbach R., Melin T., Hommerich U. *et al.* Proc. Dechema-Jahrestagungen[C], Wiesbaden, 1998: 385
- 7 LN Hai-Qiang(林海强), CHAO Zi-Sheng(晁自胜), CHEN Guo-Zhou(陈国周) *et al.* J. Chinese Catalysis(催化学报)[J], 2000, **21**: 471—474
- 8 Xomeritakis G., Gouzinis A., Nair S. *et al.* Chem. Eng. Sci. [J], 1999, **54**: 3521—3531
- 9 Caro J., Noack M., Kolsch P. *et al.* Microp. Mesop. Mater. [J], 2000, **38**: 3—24
- 10 Mintova S., Olson N. H., Valtchev V. *et al.* Science[J], 1999, **283**: 958—960

## Dense A-type Zeolite Membrane Synthesized by Seeding

LN Hai-Qiang\*, YANG Le-Fu, WAN Hui-Lin

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Institute for Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

LU Yun-Ling, PAN G Wen-Qin

(State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China)

**Abstract** The synthesis of A-type zeolite membranes on porous  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  supports via the method of seeding plus secondary hydrothermal crystallization has been studied. The seed layers, which were prepared from colloidal A-type zeolite synthesized from the reaction mixture of  $n[(\text{TMA})_2\text{O}] : n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 13.4 : 11.25 : 1.8 : 0.3 : 700$ , were treated by steam of ammonia to inhibit the formation of cracks when dried. Compact zeolite membranes constituted with multiple-twined zeolite crystals were accessed by hydrothermal growth of seed layers in the reaction sol of  $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 3 : 1 : 1 : 800$ . In highly alkaline hydrothermal solutions, seed layers tended to dissolve and loose zeolite membranes with many defects were obtained. The gas permeability on A-type zeolite membrane dried at 393 K, in which water molecular still inhabited the zeolitic channels, was quite low, suggesting that the membrane was close to free of defects. Defects were formed mainly due to different thermal expansion coefficients between  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  support and zeolite membrane when the calcinations at 823 K was carried out to free the channel of membrane zeolites.

**Keywords** Zeolite membrane; Membrane separation; A-type zeolite; Inorganic membrane

(Ed : M, G)