

含氟体系下亲水性 ZSM-5 沸石分子筛膜的制备及其性能

李良清, 张闻煦, 杨建华, 鲁金明, 殷德宏, 王金渠

(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, 大连 116024)

摘 要: 用变温热浸渍法在廉价大孔 α - Al_2O_3 的载体管上涂覆大小晶种引入平整均匀的晶种层, 随后在无有机模板剂的含氟体系下通过二次水热生长法制备了亲水性 ZSM-5 沸石分子筛膜。实验考察了小晶种液浓度对形成晶种层及 ZSM-5 沸石分子筛膜形貌和性能的影响。并将制备的 ZSM-5 沸石分子筛膜分别用于渗透汽化异丙醇脱水 and 乙酸脱水体系中。结果显示, 小晶种液浓度为 0.2wt% 时, 制备的 ZSM-5 沸石分子筛膜在 75℃ 下对 10wt% 水/异丙醇和 10wt% 水/乙酸混合物体系均具有优良的分离性能, 其渗透通量分别为 3.64 kg/(m²·h) 和 0.61 kg/(m²·h), 分离因子分别达 3204 和 1321。

关 键 词: ZSM-5 沸石分子筛膜; 大孔 α - Al_2O_3 载体; 变温热浸渍法; 渗透汽化; 氟体系

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation and Characterization of Water Perm-selectivity ZSM-5 Zeolite Membrane Using Fluoride Route

LI Liang-Qing, ZHANG Wen-Xu, YANG Jian-Hua, LU Jin-Ming, YIN De-Hong, WANG Jin-Qu

(Institute of Adsorption and Inorganic Membrane, State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Water perm-selectivity ZSM-5 zeolite membranes were prepared from fluoride media without organic template on the low cost macroporous α - Al_2O_3 tubular support by secondary growth. A varying temperature hot dip-coating method with different size of crystal was used to form a flat and continuous perfect seed layer. The effects of concentration of the small seed solution on the surface of seed layer, the morphology and pervaporation property of the ZSM-5 membrane were investigated. The results show that when the concentration of the small seed solution is 0.2wt%, the prepared ZSM-5 zeolite membrane displays high water perm-selectivity properties in the pervaporation dehydration of 10wt% $\text{H}_2\text{O}/\text{IPA}$ and 10wt% $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOH}$ mixtures at 75℃, which fluxes are 3.64 kg/(m²·h) and 0.61 kg/(m²·h), separation factor up to 3204 and 1321, respectively.

Key words: ZSM-5 zeolite membrane; macroporous α - Al_2O_3 tubular support; varying temperature hot dip-coating method; pervaporation; fluoride route

沸石分子筛膜材料以其独特均一规则的孔道结构以及可调变的骨架 Si/Al 比等特性, 在分子级别表现出优异的分离选择性, 成为膜科学与研究的前

沿和热点领域之一^[1-3]。迄今为止, 人们已经成功制备了许多沸石分子筛膜, 如 SOD^[4]、NaA^[5]、T^[6-7]、CHA^[8]、MOR^[9-10]、ZSM-5^[11-13] 和 Silicalite-1^[14-15]

收稿日期: 2015-04-22; 收到修改稿日期: 2015-05-27

基金项目: 国家高新技术研究发展计划(863 计划)(2015AA03A602); 国家自然科学基金(21376036)

National High Technology Research and Development Program of China (2015AA03A602); National Natural Science Foundation of China (21376036)

作者简介: 李良清(1988-), 男, 博士研究生. E-mail: lilq@mail.dlut.edu.cn

通讯作者: 杨建华, 副教授. E-mail: yjianhua@dlut.edu.cn; 王金渠, 教授. E-mail: wjinqu@dlut.edu.cn

沸石分子筛膜等。ZSM-5 是一种 MFI 骨架结构的硅铝酸盐化合物,其主孔道窗口为十元环,孔道结构由截面呈椭圆形的直孔道(孔径约为 $0.53\text{ nm} \times 0.56\text{ nm}$)和截面近似为圆形的“Z”字形孔道(孔径约为 $0.51\text{ nm} \times 0.55\text{ nm}$)交叉组成^[12]。一般来说,沸石分子筛膜的耐酸和亲水性受骨架 Si/Al 比影响。随着骨架 Si/Al 比增大,沸石分子筛膜的耐酸性增高,但亲水性降低。ZSM-5 沸石分子筛的 Si/Al 比一般在 $3 \sim \infty$ ^[12],具有丰富可调的耐酸和亲水性,因而 ZSM-5 沸石分子筛膜在酸性体系中有潜在应用前景。

沸石分子筛膜大多采用原位水热晶化法和二次生长法在多孔载体上制备。原位水热晶化法^[16]是直接多孔载体上制备沸石分子筛膜的技术,即控制成核中心在载体表面上形成,之后,载体表面上的成核中心在充分营养液条件下晶化生长形成连续的沸石分子筛膜。二次生长法^[16-17]是预先在多孔载体表面引入晶种,再将具有晶种的载体置于合成液中晶化成膜。该法主要是将晶体的成核和生长分离开来,消除了晶化过程中晶核形成的随机性,有利于分子筛优先利用载体表面的晶种层晶化生长,从而晶化形成连续致密的沸石分子筛膜。因而,二次生长法可以有效提高合成高性能膜及重复性。为了节约成本,本课题组采用二次生长法在廉价大孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上制备 ZSM-5 沸石分子筛膜。由于大孔载体表面粗糙且孔径大,因此,在大孔载体上制备平整均匀的晶种层以及性能优异的膜层具有重要意义^[2-3]。本工作预先通过变温热浸渍法在载体表面引入晶种,随后在无有机模板剂的含氟体系下制备沸石分子筛膜。同时,详细考察了小晶种浓度对制备的晶种层以及膜层形貌和性能的影响,并将制备的 ZSM-5 沸石分子筛膜用于渗透汽化分离水/异丙醇和水/乙酸体系。

1 实验方法

1.1 实验材料与试剂

大孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管状载体(外径 12 mm,内径 8 mm,管长 50 mm,平均孔径 $3 \sim 4\text{ }\mu\text{m}$,孔隙率 30%~40%,广东佛山陶瓷研究所);ZSM-5 沸石分子筛(Si/Al 比 30,大连理工大学化工学院催化实验室制);氢氧化钠(NaOH,纯度 $\geq 96\text{ wt}\%$,天津科密欧化学试剂有限公司);硅溶胶(SiO_2 , 25wt%,青岛海洋化工有限公司);十八水硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,纯度 $\geq 99\text{ wt}\%$,国药集团化学试剂有限公司);氟化钠(NaF,纯度 $\geq 98\text{ wt}\%$,国药集团化学试剂有限公司);去离

子水(大连理工大学化工学院自制)。

1.2 载体管预处理和 ZSM-5 晶种液配置

首先分别用 800 目和 1500 目的砂纸打磨载体表面至光滑,再用去离子水超声清洗载体,以去除载体表面及孔内的残留沙粒。然后分别用 1 mol/L 的 HCl 和 1 mol/L 的 NaOH 溶液各超声 2 h,酸碱超声后均用去离子水超声清洗至 $\text{pH}=6 \sim 8$ 。干燥载体后,将其放在 550°C 马弗炉中煅烧 6 h,升降温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ^[9]。煅烧冷却后置入清洁的干燥器中供制膜备用。

称取一定量的 ZSM-5 沸石分子筛,与去离子水按照一定比例混合,配置成浓度为 2.00wt%晶种液,常温下搅拌均匀作为大晶种液备用。此外,通过球磨晶种的方法获得较小颗粒尺寸的 ZSM-5 沸石分子筛^[12,18]。将球磨后的 ZSM-5 沸石分子筛加入到足量的去离子水中,常温下搅拌 30 min,并同时采用超声波震荡充分分散 ZSM-5 颗粒。随后静置过夜,取上层悬浮液并分别加入不同量的去离子水分别配置成浓度为 0.05wt%、0.20wt%和 0.50wt%的晶种液作为小晶种液备用。

1.3 ZSM-5 晶种层的制备

涂晶方式按文献[7,12]中的方法,采用变温热浸渍法在廉价大孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体管外表面引入 ZSM-5 晶种层。首先,将大孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体管两端密封后置于 175°C 烘箱中加热 30 min,然后迅速将炙热的载体管放入已经分散均匀的 2.00wt%的大晶种溶液中 25 s 后缓慢取出,随后立即取下载体管两端的密封塞放出载体管内的溶液,置于 80°C 烘箱干燥 3 h。干燥后用脱脂棉小心将载体表层过厚的晶种擦除。之后,将上述引入大晶种的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管两端再次密封后置于 80°C 烘箱中加热,2 h 后快速放入已经分散均匀的小晶种溶液中 20 s 后取出,取管两端密封塞置于 80°C 烘箱干燥 3 h。最后,把干燥后的晶种管放入 550°C 马弗炉中煅烧 6 h 进行固化,升降温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$,煅烧后的晶种管置于密闭且清洁的干燥器内备用。

1.4 ZSM-5 沸石分子筛膜的制备

按摩尔配比为 $6\text{Na}_2\text{O} : 1.8\text{Al}_2\text{O}_3 : 36\text{SiO}_2 : 1620\text{H}_2\text{O} : 32.4\text{NaF}$ 配置合成液。将上述涂有 ZSM-5 晶种层的晶种管两端密封后垂直放置于不锈钢反应釜中,然后缓慢加入合成液,将反应釜密封后置于预先升温的烘箱中,在 175°C 下反应 24 h。晶化结束后从反应釜中取出制备的膜用去离子水反复洗涤至近中性,最后放置在 80°C 下干燥过夜。样品制备条件如表 1 所列。

表 1 不同涂晶浓度所制备的膜 M1~M5 及其在 75℃ 下的 PV 性能
Table 1 Seeding conditions and PV performances of membranes M1-M5 at 75℃

Sample	Seeding condition			10wt% H ₂ O/IPA		10 wt% H ₂ O/AcOH	
	Seed layer	First seed concentration/wt%	Second seed concentration/wt%	Flux /(kg·m ⁻² ·h ⁻¹)	α _{W/IPA} (-)	Flux /(kg·m ⁻² ·h ⁻¹)	α _{W/AcOH} (-)
M1	S1	2.00	0	—	<5	—	<5
M2	S2	2.00	0.05	2.91	36	1.65	13
M3	S3	2.00	0.20	3.64	3204	0.61	1321
M4	S4	2.00	0.50	2.31	4770	0.20	2046

1.5 表征与测试

通过中科科仪 KYKY-2800B 型扫描电镜(SEM)观测 ZSM-5 沸石分子筛、载体管、晶种管及 ZSM-5 沸石分子筛膜表面和截面的形貌, 操作电压为 15 kV。测试前, 样品表面经真空喷金处理。在日本理学 D/max-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)上进行 XRD 分析, Cu 靶 Kα 线, 管内电压 40 kV, 管内电流 100 mA, 扫描速度 2°/min, 步长 0.02°, 范围 5°~50°。采用自制的渗透汽化性能测试装置对合成的 ZSM-5 沸石分子筛膜进行渗透汽化脱水测试, 渗透侧压力保持在 400 Pa 左右。在 75℃ 下, 分别将 ZSM-5 沸石分子筛膜用于 10wt%水/异丙醇和 10wt%水/乙酸混合物体系做渗透汽化性能测试。原料侧及渗透侧产品的组分含量均通过上海天美 GC7890T 型气相色谱仪进行检测分析。

2 结果与讨论

2.1 ZSM-5 晶种层的制备

实验采用廉价的大孔 α-Al₂O₃ 管作为载体, 其表面孔径大小不均一, 且粗糙不平, 并存在一些大孔缺陷, 如图 1(a)和(b)所示, 相应的 XRD 图谱如图 2(a)。为了在大孔载体表面制备薄且连续均匀的 ZSM-5 晶种层, 实验采用变温热浸渍法在大孔载体表面涂覆大小晶种的方法制备了 ZSM-5 晶种层。

实验中采用的大晶种如图 1(c)所示, 尺寸约为 2~3 μm。图 2(b)为其 XRD 图谱, 特征峰显示其为 ZSM-5 型。将这些大晶种引入大孔 α-Al₂O₃ 载体表面能够有效降低载体表面孔径大小和粗糙度。实验所用的小晶种是由大晶种球磨制得的, 尺寸约为 500 nm, 如图 1(d)所示。

图 3(a)和(b)为载体表面涂覆大晶种后, 并用脱脂棉擦除载体表层过厚的晶种层后的扫描电镜照片, 从图中可以看到载体表面的大部分大孔缺陷被晶种填补覆盖。对已涂覆大晶种液的载体管再次涂覆不同浓度的小晶种液, 如图 3(c)~(h)所示。由图 3 可以

看出, 其表面明显比只涂覆大晶种的表面覆盖度高且平整。随着小晶液浓度的增加, 小晶种在载体表面的覆盖度增加, 并且载体表面趋于平整致密。当涂覆小晶种液浓度达到 0.20wt%时, 载体表面覆盖一层薄薄的晶种层, 且大孔缺陷完全被晶种覆盖; 当涂覆小晶种液浓度为 0.50wt%时, 载体表面形成了一层平整致密的晶种层。然而, 晶种层 S4 表面出现明显的裂纹, 这可能是由于过厚的晶种层

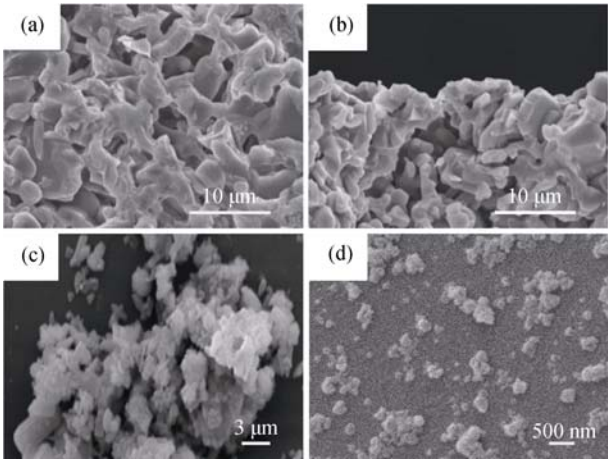


图 1 α-Al₂O₃ 载体及球磨前后 ZSM-5 晶种的 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of the α-Al₂O₃ support (a, b) and ZSM-5 crystal particles without (c) and with (d) ball-milling

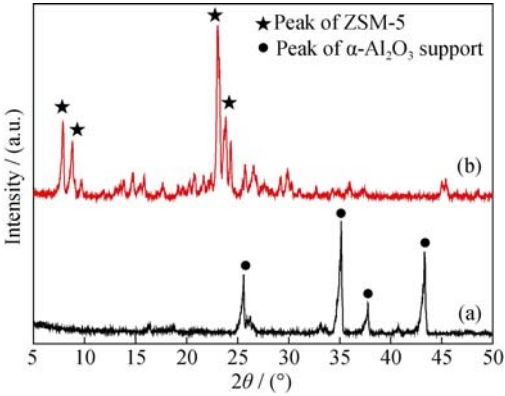


图 2 α-Al₂O₃ 载体和 ZSM-5 晶种的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of α-Al₂O₃ support (a) and ZSM-5 crystal particles

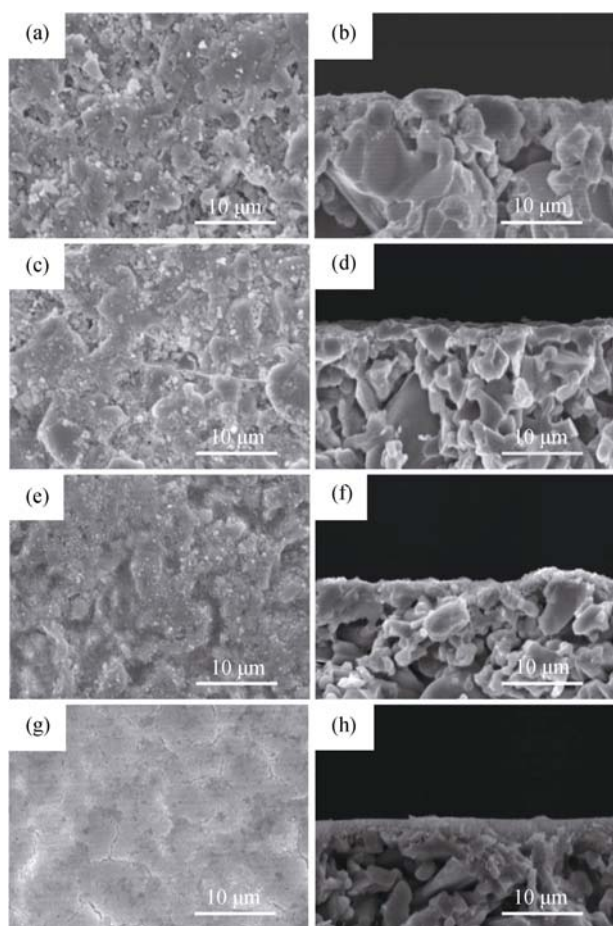


图 3 晶种层 S1~S4 的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images of seed layers of S1 (a, b), S2 (c, d), S3 (e, f), and S4 (g, h)

导致。其截面图也显示晶种层 S4 厚度(约为 5 μm)明显高于其它浓度晶种液涂覆得到的晶种层厚度。

2.2 ZSM-5 沸石分子筛膜的制备

利用二次生长法分别在晶种管 S1~S4 上制备了膜 M1~M4, 其 XRD 图谱如图 4 所示。膜 M1 和 M2 的 ZSM-5 特征峰不明显, 结合图 5 判断, 这可能是

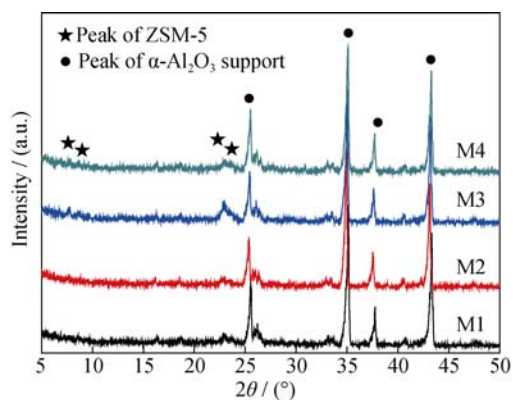


图 4 膜 M1~M4 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of membranes M1-M4

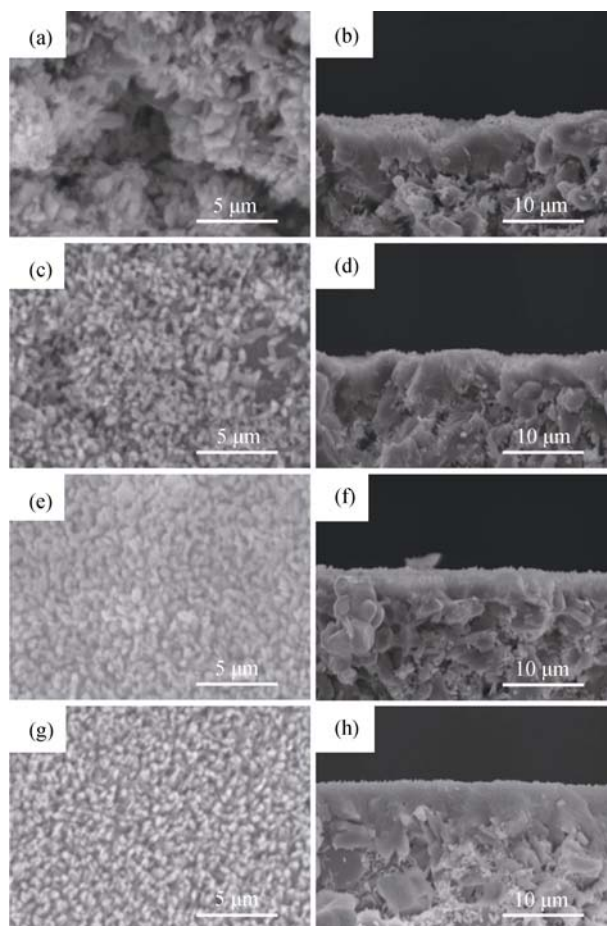


图 5 膜 M1~M4 的扫描电镜照片

Fig. 5 SEM images of membranes of M1 (a, b), M2 (c, d), M3 (e, f), and M4 (g, h)

由于膜 M1 和 M2 的膜层较薄且晶体结晶度低导致的。膜 M3 的衍射特征峰最强, 膜 M4 的衍射特征峰强度较弱, 这可能是由于膜 M4 发生了晶体溶解, 导致晶体结晶度降低。

图 5 为膜 M1~M4 的扫描电镜照片。图 5(a)和 (b)为只涂覆大晶种所制备的膜 M1, 其表面不平整, 存在大孔缺陷。图 5(c)~(h)为采用变温热浸渍法涂覆大小晶种制备的膜 M2、M3 和 M4, 它们的表面比膜 M1 表面更加平整、连续, 且观察不到明显的大孔缺陷。这可能是由于涂覆大小晶种的晶种管表面具有更多的晶体成核点, 更有利于形成平整连续的膜层。M2、M3 和 M4 膜层厚度依次增加, 分别约为 4.0、4.3 和 4.7 μm。但可明显看到膜 M4 表面晶粒均匀而松散, 晶粒尺寸小, 这可能是由于膜 M4 表面发生了晶体溶解。上述结果表明, 采用变温热浸渍法涂覆大小晶种有利于形成高质量的 ZSM-5 沸石分子筛膜。且涂覆小晶种浓度为 0.20wt% 时, 所制备的膜平整、连续, 互生性好, 且膜层厚度较薄。

2.3 ZSM-5 沸石分子筛膜的渗透汽化性能

膜 M1~M4 分别用于渗透汽化分离水/异丙醇和水/乙酸体系的渗透测试结果如表 1 所示。实验结果表明在异丙醇脱水 and 乙酸脱水体系中, 随着小晶种液浓度的增加, 分离选择性增强。其中, 膜 M3 和 M4 选择性均高达 1000 以上, 表明它们的膜层致密度高, 膜层无大的缺陷或裂缝。但膜 M4 的渗透通量低于膜 M3 的渗透通量, 这可能是由于膜 M4 的膜层较厚, 极大地增加了分子扩散的传质阻力, 阻碍了渗透物的透过, 降低了渗透通量。对于膜 M3 来说, 膜层较薄且致密度高, 其渗透汽化分离水/异丙醇和水/乙酸的渗透通量分别高达 3.64 和 0.61 kg/(m²·h), 分离因子分别为 3204 和 1321。

随后, 将膜 M3 分别连续 6 h 渗透汽化分离上述两溶液, 结果显示, 在连续 6 h 的渗透汽化中, 膜 M3 保持优良的分离选择性, 说明膜层没有发生脱落且没有缺陷或裂缝产生, 即膜 M3 具有非常高的机械稳定性; 然而随着时间延长, 膜 M3 渗透通量出现小幅下降, 分别为 3.55 和 0.54 kg/(m²·h), 这可能是由于少量的异丙醇和乙酸分子进入沸石孔口堵塞了沸石孔道, 从而造成渗透通量均表现出一点小幅度的下降。综上, 膜 M3 不仅具有优良的分离性能, 还表现出较好的稳定性, 显示出其极佳的工业应用潜在前景。

3 结论

采用变温热浸渍法在廉价大孔 α -Al₂O₃ 载体管外表面预涂晶种, 并在无有机模板剂的含氟体系下通过二次水热生长法制备了亲水性 ZSM-5 沸石分子筛膜。通过考察小晶种液浓度研究对成膜的影响, 发现小晶种液浓度为 0.20wt% 时, 有利于形成一层覆盖率高且薄的晶种层, 从而制备出平整、连续、互生性好, 且膜层厚度较薄的 ZSM-5 沸石分子筛膜。将其分别用于渗透汽化异丙醇脱水 and 乙酸脱水体系中, 对其均具有优良的分离性能, 渗透通量分别为 3.64 和 0.61 kg/(m²·h), 分离因子分别达 3204 和 1321。

参考文献:

- [1] DIBAN N, AGUAYO A T, BILBAO J, *et al.* Membrane reactors for in situ water removal: a review of applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**(31): 10342–10354.
- [2] GASCON J, KAPTEIJN F, ZORNOZA B, *et al.* Practical approach to zeolitic membranes and coatings: state of the art, opportunities, barriers, and future perspectives. *Chem. Mater.*, 2012, **24**(15): 2829–2844.
- [3] CARO J, NOACK M. Zeolite membranes—recent developments and progress. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2008, **115**(3): 215–233.
- [4] KHAJAVI S, JANSEN J C, KAPTEIJN F. Performance of hydroxy sodalite membranes as absolute water selective materials under acidic and basic conditions. *J. Membr. Sci.*, 2010, **356**(1): 1–6.
- [5] WANG Z B, GE Q Q, SHAO J, *et al.* High performance zeolite LTA pervaporation membranes on ceramic hollow fibers by dip-coating—wiping seed deposition. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(20): 6910–6911.
- [6] WANG X R, YANG Z Z, YU C L, *et al.* Preparation of T-type zeolite membranes using a dip-coating seeding suspension containing colloidal SiO₂. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2014, **197**: 17–25.
- [7] CHEN X X, WANG J Q, YIN D H, *et al.* High-performance zeolite T membrane for dehydration of organics by a new varying temperature hot-dip coating method. *AIChE J.*, 2013, **59**(3): 936–947.
- [8] YAMANAKA N, ITAKURA M, KIYOZUMI Y, *et al.* Acid stability evaluation of CHA-type zeolites synthesized by interzeolite conversion of FAU-type zeolite and their membrane application for dehydration of acetic acid aqueous solution. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2012, **158**: 141–147.
- [9] CHEN Z, LI Y H, YIN D H, *et al.* Microstructural optimization of mordenite membrane for pervaporation dehydration of acetic acid. *J. Membr. Sci.*, 2012, **411**: 182–192.
- [10] SATO K, SUGIMOTO K, KYOTANI T, *et al.* Synthesis, reproducibility, characterization, pervaporation and technical feasibility of preferentially b-oriented mordenite membranes for dehydration of acetic acid solution. *J. Membr. Sci.*, 2011, **385**: 20–29.
- [11] GAO X, ZOU X Q, ZHANG F, *et al.* Eco-friendly fabrication of hydrophilic ZSM-5 membranes for alcohol upgrading. *Chem. Commun.*, 2013, **49**(78): 8839–8841.
- [12] YANG J H, LI L Q, LI W Z, *et al.* Tuning aluminum spatial distribution in ZSM-5 membranes: a new strategy to fabricate high performance and stable zeolite membranes for dehydration of acetic acid. *Chem. Commun.*, 2014, **50**(93): 14654–14657.
- [13] ZHU M H, LU Z H, KUMAKIRI I, *et al.* Preparation and characterization of high water perm-selectivity ZSM-5 membrane without organic template. *J. Membr. Sci.*, 2012, **415**: 57–65.
- [14] PENG Y, LU X F, WANG Z B, *et al.* Fabrication of b-oriented mfi zeolite films under neutral conditions without the use of hydrogen fluoride. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **127**(19): 5801–5804.
- [15] LIU Y, LI Y S, YANG W S. Fabrication of highly b-oriented MFI film with molecular sieving properties by controlled in-plane secondary growth. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**(6): 1768–1769.
- [16] BOURDREAU L C, KUCK J A, TSAPATIS M T. Deposition of oriented zeolite a films: in site and secondary growth. *J. Membr. Sci.*, 1999, **152**(1): 41–59.
- [17] LAI Z P, BONILLA G, DIAZ I, *et al.* Microstructural optimization of a zeolite membrane for organic vapor separation. *Science*, 2003, **300**(5618): 456–460.
- [18] YANG Z Z, LIU Y M, YU C L, *et al.* Ball-milled NaA zeolite seeds with submicron size for growth of NaA zeolite membranes. *J. Membr. Sci.*, 2012, **392**–**393**: 18–28.