

清液体系高性能 T 型分子筛膜的制备及表征

吕尤佳¹, 李华征¹, 杨建华², 王金渠^{1,2}, 殷德宏², 鲁金明²

(1. 大连理工大学 盘锦校区 精细化工国家重点实验室, 石油与化学工程学院, 盘锦 124221; 2. 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: 采用二次生长法, 在廉价大孔 α - Al_2O_3 管状载体上通过变温热浸渍涂晶法获得连续致密的晶种层, 在摩尔配比为 $1\text{SiO}_2:0.05\text{Al}_2\text{O}_3:0.26\text{Na}_2\text{O}:0.09\text{K}_2\text{O}:30\text{H}_2\text{O}$ 清液体系中 120°C 水热晶化 16 h 成功制备出 T 型分子筛膜。实验考察了小晶种液浓度, 晶化时间对 T 型沸石分子筛膜的形貌和性能的影响。XRD 和 SEM 结果表明, 晶化过程中晶种的外延生长和新的晶核成核过程同时进行, 晶种的外延生长和新核的诱导作用产生协同作用, 缩短 T 型沸石膜的生长时间。将制备的 T 型沸石分子筛膜用于 75°C 渗透汽化分离 10wt% 水/异丙醇体系, 其渗透通量和分离系数分别达到 $2.96 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 和 6400。

关 键 词: T 型沸石分子筛膜; 变温热浸渍法; 二次生长法; 渗透汽化

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation and Characterization of High Performance Zeolite T Membranes from Clear Solutions

LV You-Jia¹, LI Hua-Zheng¹, YANG Jian-Hua², WANG Jin-Qu^{1,2}, YIN De-Hong², LU Jin-Ming²

(1. School of Petroleum and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Panjin Campus, Panjin 124221, China; 2. Institute of Adsorption and Inorganic Membrane, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: T-type zeolite membranes with high permeation performance were successfully synthesized on the low cost macroporous α - Al_2O_3 tubular support by secondary growth from clear solutions. The effects of the concentration of seeds and the membrane crystallization time on the morphology and pervaporation properties of zeolite T membranes. When the molar ration of the synthesis solution was $1\text{SiO}_2:0.05\text{Al}_2\text{O}_3:0.26\text{Na}_2\text{O}:0.09\text{K}_2\text{O}:30\text{H}_2\text{O}$, a high quality T zeolite membrane was obtained at crystallization temperature of 120°C for 16 h, with water flux of $2.96 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ and separation factor of 6400 for dehydration of IPA aqueous solution by pervaporation at 75°C . XRD pattern and SEM observation suggested that the shortened membrane crystallization time resulted from the secondary nucleation induced by the seeds and the seeds epitaxial growth.

Key words: T-type zeolite membrane; varying temperature hot dip-coating method; secondary growth; pervaporation

有机物的提纯在石油化工、精细化工和医药化工等领域是必需的过程。传统的分离手段存在着分

离成本高、能耗大和易污染等缺点, 而渗透蒸发技术是一种以料液中各组分的渗透压差作为推动力,

收稿日期: 2015-12-15; 收到修改稿日期: 2016-01-28

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: 吕尤佳(1990-), 男, 硕士研究生. E-mail: youjiaa1990@sina.com

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

并伴随着相变的膜分离过程,具有低能耗、无污染和分离效率高等优点,尤其适合于分离近沸和共沸体系^[1-2]。目前,NaA 型分子筛膜在水/有机物体系中表现出非常优异的渗透汽化性能,已经进行工业化生产,并应用于乙醇和异丙醇等溶剂的脱水过程^[3]。但在弱酸性环境下,NaA 型分子筛骨架中 Al 原子从骨架中脱除,致使 NaA 型分子筛骨架破坏^[4-5],NaA 型沸石膜分离性能劣化,从而限制了 NaA 型分子筛膜的应用^[5]。

T 型分子筛膜的硅铝比为 3~4,较高的骨架硅铝比使其比 NaA 型分子筛膜(Si/Al 为 1)具有更好的水热稳定性和耐酸稳定性^[6],并且其有效孔径为 0.36 nm×0.51 nm,介于水和绝大多数有机物的动力学直径之间。因此,T 型分子筛膜在渗透汽化和气体分离等领域具有十分重要的应用前景^[6-8]。

T 型分子筛膜的制备普遍采用二次生长法,为了获得具有分离性能的膜层,国内外研究人员探索了涂晶方法和制备工艺。Cui 等^[8]率先采用二次生长法,在多孔莫来石载体上 100℃晶化 30 h 成功合成出随机取向的 T 型分子筛膜。周荣飞等^[9]在多孔莫来石载体上 150℃下晶化 35 h 合成出 c 轴优先取向生长 T 型分子筛膜。Wang 等^[10]改进涂晶方法,向晶种液中添加硅溶胶,获得连续晶种层后在 105℃下晶化 30~35 h 成功合成 T 型沸石膜,并成功进行中试规模制备。本课题组曾采用变温热浸渍涂晶法在廉价大孔 α -Al₂O₃载体管上 100℃晶化 30 h 制备出高分离性能的 T 型沸石分子筛膜^[11]。但在 T 型分子筛膜制备的报道中^[8-11],其晶化过程中晶体诱导成核时间长,导致合成时间一般为 30 h 左右,长时间晶化过程中影响成膜因素较多,使其制备的重复性降低,在工业化规模制备时缺乏竞争力。有学者尝试缩短合成时间,Zhou 等^[12]采用微波辅助水热合成法,即在 100℃水热合成 8 h 后,再采用微波加热,在 140℃下晶化 1 h 合成出 a&b 优先取向的 T 型分子筛膜。本研究在前期研究基础上^[11],优化涂晶工艺获得高质量晶种层,利用晶种的外延生长与新核的诱导作用起协同作用,缩短 T 型沸石膜的生长时间,在 120℃清液体系中 16 h 成功制备出高性能 T 型沸石分子筛膜,且制备的重复性良好。

1 实验方法

1.1 实验材料

大孔 α -Al₂O₃管状载体(外径 12 mm,内径 8 mm,管长 50 mm,平均孔径 3~4 μ m,孔隙率 30%~40%,

广东省佛山陶瓷研究所);硅溶胶(SiO₂, 25wt%; Na₂O, 0.05wt%, 青岛海洋化工有限公司);偏铝酸钠(Al₂O₃, 41wt%; Na₂O, 24.92wt%, 国药集团化学试剂有限公司);氢氧化钠及氢氧化钾(天津科密欧化学试剂有限公司)均为分析纯;去离子水(大连理工大学化工学院自制)。

1.2 载体管预处理

分别采用 800 目和 1500 目的砂纸打磨载体管,然后分别浸泡在 1 mol/L 的 HCl 和 1 mol/L 的 NaOH 溶液超声,酸、碱超声后均用去离子水将载体管洗涤至中性,最后将载体管干燥后放入马弗炉中 550℃煅烧 6 h,升温、降温速度均为 1℃/min。

1.3 预涂晶种

晶种液的配制:自制颗粒尺寸为 2 μ m 的 T 型分子筛^[11]加去离子水配制成浓度为 2wt%大晶种液,自制 400 nm 的 T 型分子筛^[11]加去离子水配制成浓度分别为 0.10wt%、0.30wt%和 0.50wt%的小晶种液。将大孔 α -Al₂O₃管状载体两端密封后置于 175℃的烘箱中加热 3 h,然后迅速放入已超声分散均匀的大晶种液中,浸渍约 20 s 后缓慢取出,干燥后用脱脂棉将表面多余的晶种擦掉。将引入大晶种后的载体管再次密封置于 80℃烘箱中加热 3 h,然后浸渍于超声分散好的小晶种液中,浸渍约 25 s 后缓慢取出,最后将处理好的晶种管放入马弗炉中 550℃煅烧 6 h,升温、降温速度均为 1℃/min。

1.4 水热合成 T 型沸石膜

采用合成液的摩尔配比为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{K}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})=1:0.05:0.26:0.09:30$ 。按配比称取一定量的 NaOH、KOH,并加入去离子水溶解,将 NaAlO₂ 缓慢加入到碱液中溶解至澄清,在机械搅拌下缓慢滴加硅溶胶,滴加结束后的溶液继续搅拌陈化 12 h,最终得到合成母液。将涂有晶种层的载体管两端密封后垂直放置于不锈钢反应釜中,缓慢加入合成母液,将反应釜密封并静置 20 min 后放入到 120℃恒温烘箱中静态晶化合成 16 h。晶化结束后取出,用去离子水洗涤至中性,并在 80℃下烘干备用。

1.5 T 型沸石膜的表征

采用日本理学 D/max-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)表征产物品相和结晶度。采用美国 FEI 公司 QUANTA450 型环境扫描电镜(SEM)观测载体管、晶种管及 T 型分子筛膜表面和截面的形貌。采用自制的渗透汽化性能测试装置对合成的 T 型沸石膜进行渗透汽化测试,渗透侧压力保持在 400 Pa 左右。产品各组分的含量均通过上海天美 GC7890-T 气相

色谱仪检测分析。

2 结果与讨论

2.1 T 型分子筛晶种层的制备

采用二次生长法制备 T 型分子筛膜, 影响膜层质量的因素很多, 其中制备出连续、均一的晶种层是合成高性能 T 型分子筛膜的关键。图 1(a)和(b)为

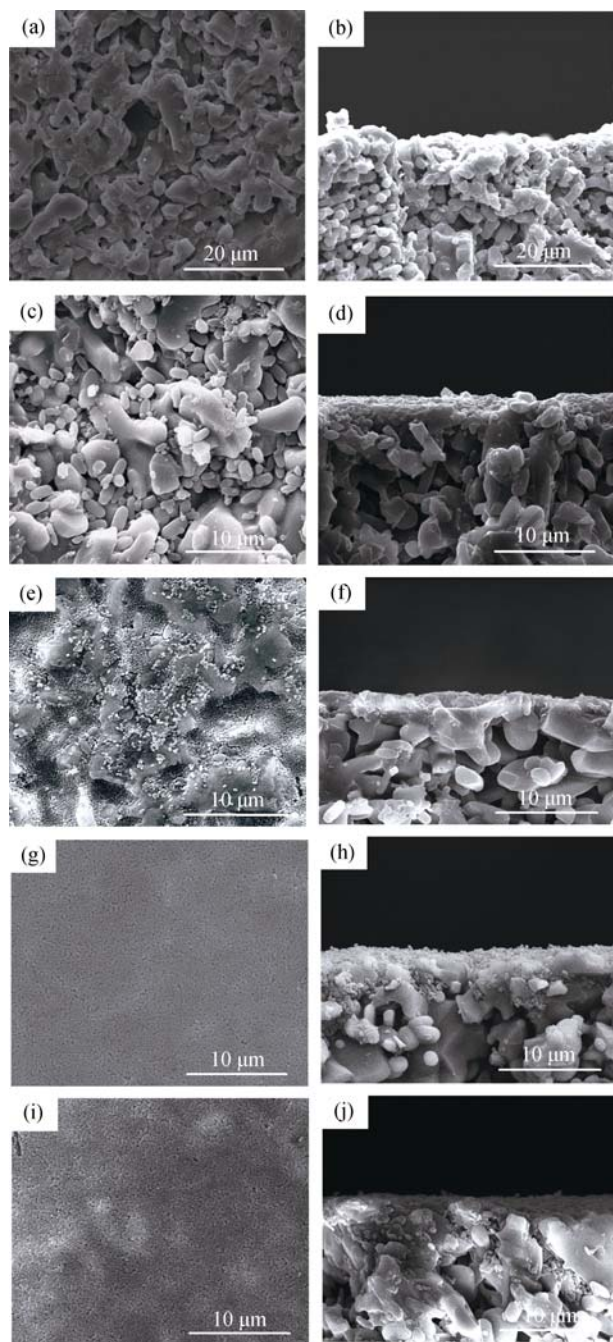


图 1 α - Al_2O_3 载体(a,b), 修饰后载体管(c,d)及晶种层 S1~S3(e~j)的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM images of the α - Al_2O_3 support (a,b), the support modified by seeds (c,d) and seed layers of S1 (e,f), S2 (g,h) and S3 (i,j)

廉价大孔 α - Al_2O_3 管状载体的 SEM 照片, 从图中可以看出其载体表面粗糙, 孔径不均一, 且存在大孔缺陷。图 1(c)和(d)为大晶种修饰后载体的 SEM 照片, 由图中可以看出, 载体表面的粗糙度减小, 有效孔径尺寸大大降低, 这有助于防止二次涂覆时小晶种进入载体孔道并堵塞孔道。图 1(e)~(j)为涂覆不同小晶种液浓度的晶种层 S1~S3 表面和截面 SEM 照片, 由图中可以看出, 当晶种液浓度为 0.10wt% 时, 由于晶种液浓度太低, 晶种在载体表面的覆盖率较小, 晶种层 S1 表面出现大量的载体裸露; 当小晶种液浓度为 0.30wt% 时, 晶种能够很好覆盖载体表面, 晶种层 S2 表面平整致密; 当晶种液浓度增大到 0.50wt% 时, 此时晶种层 S3 的厚度较大, 并且载体表面出现由大量晶种组成的不规则团聚体。

2.2 晶种层对 T 型分子筛膜的影响

采用二次生长法分别将晶种管 S1~S3 制备成膜 T1~T3, 其 XRD 图谱如图 2 所示。从膜 T1~T3 的特征峰可以判断出所制备的膜均为 T 型分子筛膜, 且不存在其他杂相。图 3 为膜 T1~T3 的 SEM 照片, 从图中可以看出, 膜层连续, 均无明显大孔缺陷, 膜层厚度随晶种液浓度的增加而增大。采用清液体系快速晶化制备膜层的过程中, 若晶种对载体表面覆盖度低, 将影响膜层 T1 结构的均一性。由于二次涂覆小晶种不擦涂, 晶种液浓度过高, 会使膜层 T3 厚度增加。上述结果表明, 采用涂覆小晶种液浓度为 0.30wt% 时, 有利于制备出高性能的 T 型分子筛膜, 且所制备的膜层 T2 结构致密均一。

将膜 T1~T3 分别用于 75℃, 10wt% 水/异丙醇体系的渗透测试, 结果如表 1 所示。在异丙醇脱水渗透蒸发测试中, 若小晶种液浓度低, 膜 T1 的分离因子仅为 716, 分离选择性不高。若小晶种液浓度过高, 使膜层 T3 厚度增加, 加大传质阻力, 渗透通量降低。膜 T2 的晶种液浓度控制在 0.30wt% 时, 表现出

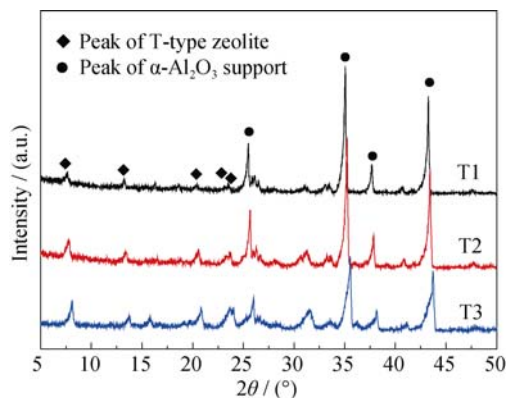


图 2 膜 T1~T3 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of membranes T1~T3

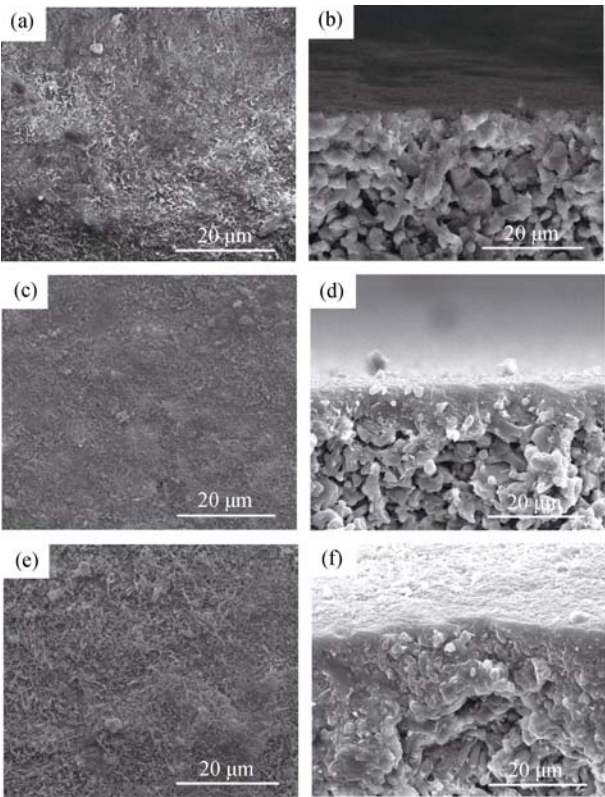


图 3 膜 T1~T3 的扫描电镜照片
Fig. 3 SEM images of zeolite T membranes of T1 (a,b), T2 (c,d), and T3 (e,f)

表 1 不同涂晶浓度所制备的 T 型分子筛膜及其在 75℃ 下渗透蒸发性能
Table 1 Seeding conditions and PV performances of zeolite T membranes at 75℃

Sample	Seed layer	First step coating (2 μm) seed concentration/wt%	Second step coating (400 nm) seed concentration/wt%	Flux/ (kg·m ⁻² ·h ⁻¹)	Separation factor
T1	S1	2.00	0.10	2.31	716
T2	S2	2.00	0.30	2.64	>5700
T3	S3	2.00	0.50	1.17	>10000

Pervaporation conditions: 10% H₂O/IPA, 75℃

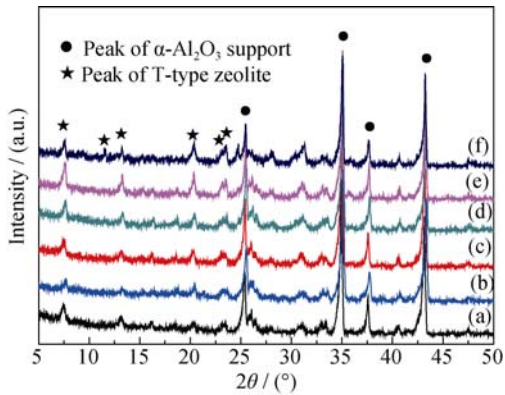


图 4 T 型分子筛晶种层和晶化时间 4~20 h 合成膜的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of seed layer (a); as-synthesized membrane crystallized at 120℃ for 4 h (b); 8 h (c); 12 h (d); 16 h (e) and 20 h (f)

最佳的分离性能。运用上述方法重复制备 12 根 T 型分子筛膜, 成膜率 100%, 应用于 75℃ 下, 10wt% 水/异丙醇体系中, 其渗透通量均大于 2.64 kg/(m²·h), 分离因子高于 5700。这说明在该合成条件下, 膜的制备具有很高的重复性。

2.3 晶化时间对 T 型分子筛膜形成的影响

探究清液体系下制备 T 型分子筛膜的合成过程, 考察晶化时间对 T 型膜形成的影响。图 4(a)~(f) 分别为晶种层和清液体系下晶化 4~20 h 制备的 T 型分子筛膜的 XRD 图谱。从图 4 可以看出, 当晶化时间从 4 h 延长至 20 h, XRD 图谱中的衍射特征峰除了载体的特征峰, 其他均为 T 型分子筛的特征峰, 由此说明在清液体系中利用晶种快速诱导成功在廉价大孔 α-Al₂O₃ 管状载体上制备出一层纯相的 T 型分子筛膜。

图 5(a)和(b)为晶化初期 4 h 膜层表面和截面 SEM 照片, 由图可以看出, 相比于晶种层, 膜层的表面更加平整, 原本清晰的晶界晶化溶解, 这与图 4(b)中 T 型衍射特征峰强度较弱相一致。值得注意的是, 从图 5(a)局部放大图中可以看出, 晶种溶解重结晶的过程伴随着晶种表面生成许多全新细小晶粒。从截面图中观察到, 虽然晶种层厚度没有明显变化, 但是原本呈相互堆积分散的晶种层逐步溶

晶化成连续均一晶相, 这说明膜层晶化程度进一步增加。图 5(c)和(d)为晶化 8 h 膜层表面和截面的 SEM 照片, 随着晶化时间的增加, 表面上新生细小晶粒明显增多, 从局部放大图中可以看出, 晶种诱导二次成核引起更多新生晶粒的同时, 伴随晶种面内外延生长, 使膜层可由高质量晶种层直接晶化而成。从截面图看到, 膜层厚度增加, 晶种溶解重结晶于载体上, 使膜层与载体间结合紧密。图 5(e、f)和 (g、h)分别为晶化 12 h 和 16 h 膜层表面和截面的 SEM 照片。此时, 载体表面被连续致密的 T 型分子筛所覆盖, 膜层无明显孔洞缺陷, 晶体间交互生长, 平整致密, 从截面图看到, 晶化 16 h 后膜层厚度增至 7 μm 左右。当晶化时间继续延长至 20 h 时, 膜层晶体粒度增大, 表面晶间孔增多, 且膜层表面晶

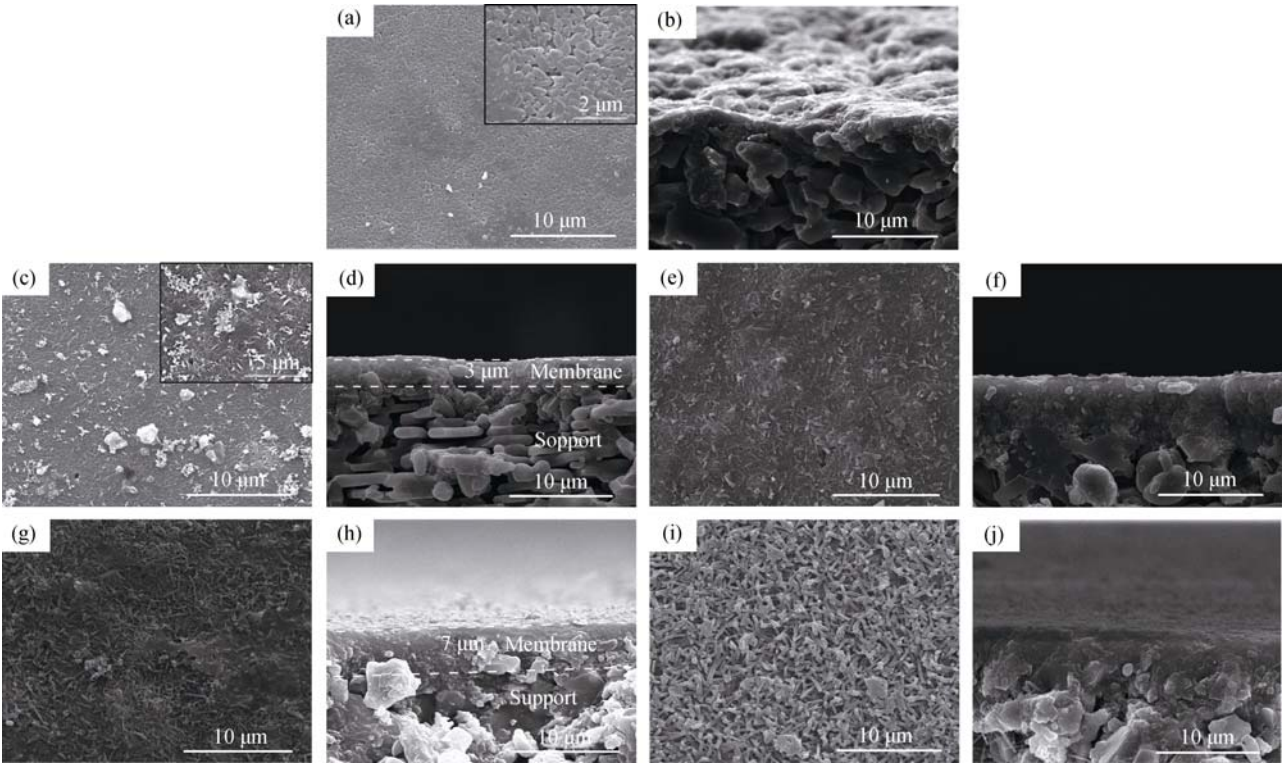


图 5 不同晶化时间的 T 型分子筛膜 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of zeolite T membranes crystallized for 4 h (a,b); 8 h (c,d); 12 h (e,f); 16 h (g,h) and 20 h (i,j)

体有取向生长趋势,这与文献报道一致^[9]。从截面图可看出,随着晶化时间的增加,膜层的厚度逐渐增加。这与图 4 中随晶化时间延长,T 型分子筛膜衍射特征峰强度逐渐增强相一致。

研究发现采用清液体系晶种诱导制备 T 型分子筛膜的过程十分复杂。晶种在晶化过程中引发二次成核,以及表面生长机制共同促进了沸石晶体的快速生长^[13-15]。在本研究中,当清液体系中含有大量晶种(2 μm, 400 nm),且处于 120℃ 的水热晶化过程中,膜层可由连续致密的晶种层直接晶化而成,同时载体表面可以观察到大量细小的 T 型分子筛孪生晶粒。这些小晶粒可能与晶种在强碱性水热环境中晶化消溶有关。晶种的溶解物或残体可能与母液中高活性的硅铝酸盐物质组成 T 型沸石的基本骨架形成晶核,并彼此聚合生长形成细小颗粒,而这些小晶粒在晶化温度 120℃ 的强碱性介质中,比表面积大,表面自由能高,有效地提高了沸石的晶化速度,即晶体的外延生长与晶种引发二次成核诱导作用产生协同作用,促进 T 型分子筛沸石膜的生长,缩短了 T 型沸石膜制备时间。

2.4 晶化时间对 T 型分子筛膜分离性能影响

不同晶化时间制备的 T 型分子筛膜应用于 75℃, 10wt% 水/异丙醇体系渗透汽化性能测试,其渗透蒸发性能结果如表 2 所示。实验结果表明膜层的分离

表 2 不同晶化时间制备 T 型分子筛膜渗透蒸发性能

Table 2 Pervaporation performances of zeolite T membranes crystallized for different time

Sample	Crystallization time/h	Flux/(kg·m ⁻² ·h ⁻¹)	Separation factor
T4	12	1.95	1500
T5	16	2.96	6400
T6	20	2.32	2500
T7	24	1.90	1300
T8	28	1.61	1100

Pervaporation conditions: 10% H₂O/IPA, 75℃

性能随晶化时间延长呈现先增加后降低的变化趋势,晶化时间为 16 h 制备的 T 型分子筛膜渗透汽化性能最佳,该膜的平均渗透通量和分离因子分别达到 2.96 kg/(m²·h)和 6400。

表 3 为合成的 T 型沸石分子筛膜在 75℃ 应用于 10wt% 水/异丙醇体系渗透汽化性能,并与文献进行比较。由表 3 结果可以看出,相比于文献报道,该 T 型沸石分子筛膜的合成时间较短,且表现出较高的分离性能。

3 结论

采用二次生长法,优化涂晶工艺,在大孔 α-Al₂O₃ 管状载体外表面预涂晶种,清液体系 120℃ 下水热

表 3 在 75℃、水/异丙醇(10:90,w/w)体系中 T 型沸石膜的渗透汽化性能

Table 3 PV performance of zeolite T membranes towards water/isopropanol(10:90,w/w) mixture at 75℃

Support	Seed size/ μm	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Time/h	Flux/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	Separation factor	Ref.
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.4-2.0	120	16	2.96	6400	This work
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.4-2.0	100	30	2.52	10000	[11]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	8.0	100+140	8+1	2.15	10000	[12]
Mullite	0.1	150	20	3.10	3400	[9]
Mullite	4.0	150	35	2.50	13000	[9]
Mullite	< 1.0	100	30	2.20	8900	[6]

Note: Hydrothermal synthesis at 100 $^{\circ}\text{C}$ for 8 h followed by microwave heating at 140 $^{\circ}\text{C}$ for 1h

晶化 16 h 成功制备出高性能的 T 型沸石膜。研究认为制备出连续致密的晶种层是合成具有高分离性能膜层的关键,其中 0.30wt%的晶种液浓度有利于制备出高性能的 T 型沸石膜,并有助于提高制膜的重复性。在晶化过程中,晶种的外延生长和新的晶核成核过程同时进行,晶种的外延生长和新核的诱导作用产生协同作用,缩短了 T 型沸石膜的制备时间。将制备的 T 型分子筛膜用于 75℃, 10wt%水/异丙醇体系展现出优良的分离性能,本研究为在大孔载体上 T 型沸石膜的规模化制备提供了技术基础。

参考文献:

- [1] LIPNIZKI F, FIELD R W, TEN P K. Pervaporation-based hybrid process: a review of process design. *J. Membr. Sci.*, 1999, **153**(2): 138–210.
- [2] FENG X, HUANG R Y M. Liquid separation by membrane pervaporation: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36**(4): 1048–1066.
- [3] MORIGAMI Y, KONDO M, OKAMOTO K, *et al.* The first largescale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane. *Sep. Purif. Technol.*, 2001, **25**(1): 251–260.
- [4] LI Y S, ZHOU H, YANG W S, *et al.* Hydrothermal stability of LTA zeolite membranes in pervaporation. *J. Membr. Sci.*, 2007, **297**(1): 10–15.
- [5] HASEGAWA Y, NAGASE Y, KIYOZUMI Y, *et al.* Influence of acid on the permeation properties of NaA-type zeolite membranes. *J. Membr. Sci.*, 2010, **349**(1): 189–194.
- [6] CUI Y, KITA H, OKAMOTO K I. Zeolite T membrane: preparation, characterization, pervaporation of water/organic liquid mixtures and acid stability. *J. Membr. Sci.*, 2004, **236**(1): 17–27.
- [7] CUI Y, KITA H, OKAMOTO K I. Preparation and gas separation performance of zeolite T membrane. *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**(5): 924–932.
- [8] CUI Y, KITA H, OKAMOTO K I. Preparation and gas separation properties of zeolite T membrane. *Chem. Commun.*, 2003, **9**(17): 2154–2155.
- [9] ZHOU R F, HU L, ZHANG Y, *et al.* Synthesis of oriented zeolite T membranes from clear solutions and their pervaporation properties. *Microporous. Mesoporous. Mater.*, 2013, **174**(3): 81–89.
- [10] WANG X, YANG Z, YU C, *et al.* Preparation of T-type zeolite membranes using a dip-coating seeding suspension containing colloidal SiO_2 . *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2014, **197**(10): 17–25.
- [11] 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.
- [12] ZHOU H, LI Y, YANG W S, *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis of a&b-oriented zeolite T membranes and their pervaporation properties. *Sep. Purif. Technol.*, 2009, **65**(2): 164–172.
- [13] KAMIMURA Y, TANAHASHI S, ITABASHI K, *et al.* Crystallization behavior of zeolite Beta in OSDA-Free, seed-assisted synthesis. *J. Phys. Chem.*, 2011, **115**(3): 744–750.
- [14] IYOKI K, ITABASHI K, OKUBO T. Seed-Assisted, One-pot synthesis of hollow Zeolite Beta without using organic structure-directing agents. *Chem-Asian J.*, 2013, **8**(7): 1419–1427.
- [15] ZHENG B, WAN Y F, GUO H C, *et al.* Mechanism of seeding in hydrothermal synthesis of zeolite Beta with organic structure-directing agent-free gel. *Chinese J. Catal.*, 2014, **35**(11): 1800–1810.