

ZSM-5 沸石膜的合成和表征^{*}

李玉光 沈 勇

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘 要 采用预吸附溶胶及原位水热合成方法, 在多孔陶瓷管表面制备了 ZSM-5 沸石膜. X-光衍射测定表明陶瓷基质表面的膜层是纯 ZSM-5 沸石晶相; SEM 结果显示经多次重复合成的沸石膜层晶体相互交连, 形成一种连续的多晶层, 厚度约 $30\mu\text{m}$. H_2/N_2 理想分离因子从原来陶瓷管基质的 2.32 提高到 3.61, 接近 Knudsen 扩散水平. 这一研究表明采用预吸附溶胶及重复多次合成的方法可以制备出交连程度高的连续晶相沸石膜.

关键词 无机膜, 膜反应器, 沸石膜

分类号 O 611.4

分子筛膜的研制目前仍处于探索阶段, 正如 Saracco 等人^[1]指出, 目前制备的分子筛膜晶粒间隙较大, 膜的微小缺陷将很容易影响整个膜的选择分离性能; 此外, 分子筛膜透气率很低, 工业上没有应用价值. 因此, 尽管工业界及科学界对分子筛膜均产生浓厚兴趣, 然而它的制备有许多技术上、基础理论上的问题尚待解决, 工业规模的生产和应用近期难于实现.

本文工作采用预吸附溶胶及多次合成的方法, 试图制备晶体相互交连的 ZSM-5 分子筛膜.

1 实 验

1.1 试 剂

水玻璃(模数 3.2), 广州人民化工厂; 硫酸铝 (AR), 沈阳市试剂二厂; 硫酸 (95%~98%, AR), 广东省廉江安铺化工厂; 正丙胺 (CP), 上海试剂一厂; 氢氧化铝 (CP), 广州化学试剂公司.

1.2 载体及其预处理

陶瓷基质管是中国科学院上海硅酸盐研究所产品, 外径 2 cm, 内径 1.8 cm. 通常截成长约 6 cm, 两端磨平, 并尽可能与中心轴线垂直. 使用前需用碱液充分浸泡, 以除去油渍及其它杂物, 用蒸馏水清洗至 $\text{pH} = 7$, 烘干待用.

1.3 ZSM-5 沸石膜的合成

采用原位水热合成方法制备. 原料配比为:

^{*} 国家自然科学基金 (29236150-02) 资助项目

收稿日期: 1996-07-24 李玉光, 男, 55 岁, 副教授

Al_2O_3 : SiO_2 : Na_2O : Na_2SO_4 : 正丙胺: H_2O = 1.0: 91.4: 7.1: 21.1: 36.6: 3901

考虑到沸石膜合成过程中,晶核在陶瓷基质表面落位是随机的,可能导致沸石膜不均匀,因此采用预吸附溶胶方法,即将上述配比料液制成溶胶后倒入合成釜中,并将陶瓷管浸入溶胶中,在负压条件下抽吸 20 min,使陶瓷管表面吸附一层溶胶,然后在 180℃ 温度下晶化.采用多次成膜的方法以提高沸石膜中晶粒交连程度及沸石膜的均匀性.

1.4 沸石膜的表征

用 X 光衍射 (XRD D/max-3A 型衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 靶, 35 kV, 25 mA) 法测定沸石膜的晶型及结晶度;用扫描电镜 (日立 S-520 扫描电镜分析仪) 观察膜形貌、晶粒聚集状态.膜的渗透率在自装系统中测试.

2 结果与分析

2.1 ZSM-5 沸石膜的鉴别

从陶瓷基质管的 XRD 图谱 (图略) 可知,在 35° 和 43.1° 有极强的衍射峰,在 25.5° 和 37.7° 有两个稍弱的峰.在分子筛膜合成时釜底粉末的 XRD 图谱 (图略) 中,8°、9° 及 23° 位置出现 ZSM-5 沸石特征峰,这表明陶瓷基质是 α -氧化铝.从一次成膜管的 XRD 图谱看,在相应的衍射角度均出现 ZSM-5 和陶瓷基质的特征峰,这表明陶瓷基质上的沸石膜是 ZSM-5 分子筛膜.比较这些图谱还可发现,成膜管 XRD 图谱中出现的 ZSM-5 和陶瓷基质特征峰均比单独的粉末 ZSM-5 和陶瓷基质 XRD 中的特征峰要弱.其原因是成膜制得的 ZSM-5 沸石膜层较薄,与粉末测试结果相比,衍射显然会减弱,而陶瓷管外沸石层的存在必然会减弱基质的衍射峰.经 2 次和 4 次成膜的膜管 XRD 图谱, ZSM-5 的特征峰随合成次数的增加显著地增强,而基质的特征峰则显著地减弱,4 次成膜的 XRD 图谱中,基质特征峰已不显著了.这表明,随着合成次数增加,膜厚度增加.还应指出,这些图谱都表明 ZSM-5 晶体的结晶度是相当高的.

2.2 ZSM-5 沸石膜的形貌和聚集状态

从陶瓷基质管的表面和截面的 SEM 图看,基质管是孔径分布不均匀的烧结体.

经 1 次合成的沸石膜 SEM 图中可见具有 ZSM-5 晶形特征的晶体,但是晶粒间交连不好,有许多较大的空隙,从 4 次合成的沸石膜 SEM 图 (图 1a) 中可看出晶体分布得到了很大的改善,并清晰地表明晶体相互很好的交连,间隙很小,横截面图 (图 1b) 表明该分子筛膜层约 30 μm ,它们和基质很紧密交连.

2.3 ZSM-5 沸石膜的影响因素与优化

ZSM-5 沸石膜的选择性主要取决于膜的连续性,即晶体之间交连程度越高,膜缺陷越少,选择性越高^[2].因而晶核的形成及晶体的生长在成膜过程中起着重要的作用.晶化温度、预先吸附凝胶、酸用量、晶化次数等是影响晶核形成及晶体生长的重要因素.

在合成粉末 ZSM-5 沸石时,低温、搅拌有利于小晶粒的形成,从 SEM 图中看出,尽管晶粒较小,但以单个晶体存在,并未形成晶体相互交连的连续膜.而采用高温、静置的方式有利于晶体之间的相互交连.

陶瓷管外表面预先吸附凝胶有利于连续沸石膜的形成.将陶瓷管两端封口,浸入凝胶中,管内抽至一定负压,使管外表面吸附一层凝胶.由于凝胶被预先吸附在表面和孔中,因而管表面凝胶浓度高,晶化时,晶体之间交连程度高,膜的连续性好,选择性高.

配料中酸用量越少,即形成的凝胶碱度越高,晶核形成速度越快,而晶体的生长速度相对

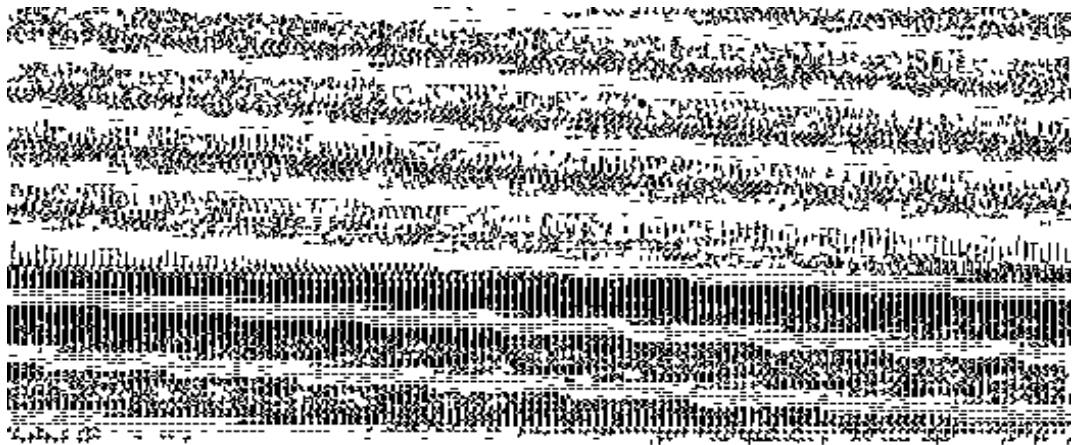


图 1 4次合成的沸石膜(a)和膜管横截面(b)的 SEM图

Fig. 1 SEM of zeolite membrane(a) and cross section(b) for four synthesis

较慢,因而晶体的颗粒小,分布均匀,晶体之间空隙小,有利于膜的形成.

一次合成,晶体之间间隙往往较大,渗透率较高,采用多次合成,晶粒可在间隙中形成,晶化后可减少晶体之间的间隙,从而提高膜的选择性.一般采用 4 次合成,已达较佳效果,超过 4 次,影响不大.

2.4 ZSM-5分子筛膜的渗透特性

沸石膜的气体 (N₂, H₂)透过特性是在自装流动系统上测定的,对于基质管及不同成膜次数的复合膜透气特性结果如表 1所示.

表 1 ZSM-5沸石膜的气体渗透特性
Tab. 1 Gas permeability of ZSM-5 zeolite membranes

样品	成膜次数	渗透率 J ($10^{-7} \text{ }^{\circ} \text{ m}^{-2} \text{ }^{\circ} \text{ s}^{-1} \text{ }^{\circ} \text{ Pa}^{-1}$)		$\alpha = \frac{J(\text{H}_2)}{J(\text{N}_2)}$
		$J(\text{H}_2)$	$J(\text{N}_2)$	
基质管		20.7	8.91	2.32
复合管	1	1.42	0.563	2.53
	2	0.245	0.087	2.82
	3	0.165	0.047	3.51
	4	0.112	0.031	3.61

从表 1 中看出,成膜次数对沸石膜的渗透特性产生显著影响.随着成膜次数增加,气体的渗透率显著减少,理想分离因子 α 也有所提高.但是当合成 3 次以上,渗透率及分离因子变化已不明显,当合成 4 次时,分离因子为 3.61,已接近 Knudsen 扩散传递机制 ($\alpha = 3.74$) 水平.但传递通量较小,仍需进一步改善.

参 考 文 献

- 1 Saracco G, Versteeg G F, Van Swaaij W P M. Current hurdles to the success of high-temperature membrane reactors—review. *J Memb Sci*, 1994(95): 105
- 2 Eduard R G, Marcel J D E, Herman V B. Synthesis and characterization of zeolite (MFI) membranes on porous ceramic supports. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1992(88): 3101

Preparation and Characterization of ZSM-5 Zeolite Membranes on Porous Ceramic Tubes

Li Yuguang^{*} *Shen Yong*

Abstract ZSM-5 zeolite membranes were prepared using novel route, a pre-absorbing sol by in-situ hydrothermal synthesis on porous ceramic tubes. X-ray diffraction confirmed the thin layer on the surface of ceramic tubes to be pure ZSM-5 crystalline phase, and SEM showed that individual ZSM-5 crystals had grown together in three dimensions and formed a continuous polycrystalline layer with thickness of about 30 μ m. The ideal selectivities for H₂ over N₂ was significantly increased from 2.32 of the ceramic substrate to 3.61 of the zeolite membrane, which was close to the range of Knudsen diffusion.

Keywords inorganic membrane, membrane reactor, zeolite membrane

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275