

文章编号: 1000-5862( 2014) 03-0295-05

# 以廉价高岭土和硅藻土为原料合成方沸石分子筛膜

丁民正, 张小亮\*, 王刘杰, 卢章辉, 胡 娜, 桂 田, 陈祥树\*

( 江西师范大学化学化工学院 江西省无机膜材料工程技术研究中心 江西 南昌 330022)

**摘要:** 以廉价高岭土和硅藻土为主要原料 在管状莫来石支撑体上采用 2 次水热生长法合成了方沸石分子筛膜. 通过气体渗透性能测试和 XRD、SEM 等对膜进行表征, 重点考察了合成溶胶中的碱度、合成温度、晶化时间对膜层的晶体形貌和结构以及渗透性能的影响. 结果表明: 在  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O})$  为 200 的合成溶胶体系中, 合成温度为 150 °C 的条件下晶化反应 6 h, 可制备出结晶度好且渗透性能较高的纯相方沸石分子筛膜. 室温下该膜的氢气渗透率为  $1.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  气体分离因子为 15, 高于其努森扩散值( 4.7) .

**关键词:** 高岭土; 硅藻土; 方沸石分子筛膜; 2 次生长法; 氢气分离

**中图分类号:** TQ 028.8

**文献标志码:** A

## 0 引言

分子筛膜由于具有独特的孔道结构、化学稳定性、热稳定性及优异的分选性能, 在膜分离、膜催化、功能材料等方面有诸多的应用前景. 近年来备受关注<sup>[1-5]</sup>. 其中, 方沸石分子筛( analcime, ANA) 是一类晶胞组成为  $[\text{Na}_{16}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_{16}]$  的低硅型分子筛, 其孔道结构由高度扭曲的不规则八元环( 0.42 nm × 0.16 nm) 构成, 在金属离子吸附筛分分离、气体分离、醇水分离等方面有潜在的应用价值<sup>[6-12]</sup>. 在传统的分子筛与分子筛膜材料的制备过程中基本上使用化学纯度较高的试剂与药品, 很少用廉价低纯度原料. 如 Liu Bingsi 等<sup>[7]</sup> 采用氢氧化铝和水玻璃等为原料在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体上由模板剂 TPAOH 作用下诱导合成出 ANA 分子筛膜. 近年来各国研究者使用廉价原料来合成分子筛也见报道<sup>[6-12]</sup>. S. Tangkawanit 等<sup>[9-12]</sup> 分别用泰国珍珠岩、坡缕石、稻壳灰和高岭土等为主要硅( 铝) 源来合成 ANA 分子筛. T. Wajima 等<sup>[13-16]</sup> 也分别用高岭土和硅藻土合成出高纯度的 ZSM-5 型、A 型分子筛和高比表面的 P 型分子筛等材料. 我国高岭土( 化学组成为  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 和硅藻土( 化学组成为  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 储量丰

富, 品质较好且廉价, 可方便地作为合成分子筛( 膜) 材料的硅源和铝源. 尽管采用廉价高岭土和硅藻土为主要原料合成出性能优异的沸石分子筛材料的文献已见报道, 但用来合成高性能的分子筛膜鲜有报道. 本文采用市售高岭土和硅藻土为主要原料, 在大孔管状的莫来石支撑体上采用水热 2 次生长法制备出沸石分子筛膜, 用于氢气分离的研究.

## 1 实验部分

### 1.1 分子筛膜的制备

在 10 cm 长的管状多孔莫来石支撑体( 外径 12 mm, 内径 9 mm, 平均孔径 1.3  $\mu\text{m}$ , Nikkato Corp.) 上采用 2 次水热合成法制备 ANA 分子筛膜. 在已洗净干燥处理好的支撑体外表面上( 支撑体的前处理方法同文献[3-5]) 采用擦涂法涂覆一层均匀的自制方沸石晶种, 然后将涂覆好晶种的支撑体置于 50 °C 的烘箱中干燥备用.

将市售的高岭土( 43%  $\text{SiO}_2$ -36%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 上海晶纯实业有限公司, 经过 650 °C 高温焙烧处理) 与硅藻土( 84%  $\text{SiO}_2$ , 上海晶纯实业有限公司) 分别与适量的氢氧化钠( 质量分数为 96%, 江苏强盛化工有限公司) 和超纯水( 自制) 加热溶解, 搅拌加热至沸

收稿日期: 2014-03-20

基金项目: 国家自然科学基金( 21106059 21310102015) 江西省自然科学基金( 2010GQH0068 20122BAB203018) 和江西师范大学青年英才培养计划资助项目.

通信作者: 陈祥树( 1966-) 男, 江西玉山人, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事无机膜与非均相催化方面的研究;

张小亮( 1980-) 男, 江西峡江人, 副教授, 博士, 主要从事无机膜与膜催化方面的研究.

腾 10 min 后停止加热; 然后补充一定量的氢氧化钠和超纯水, 在室温下搅拌老化 24 h, 所形成的溶胶配比为  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.00 : 0.08 : 2.00 : 200.00 \sim 600.00$ . 将老化后一定量的合成溶胶倒入不锈钢反应釜中, 然后将上述预涂晶种的支撑体竖直置于不锈钢釜中, 在  $130 \sim 170^\circ\text{C}$  温度条件下水热晶化合成一定时间. 晶化反应结束后, 将反应釜迅速冷却, 取出膜, 用去离子水将膜洗至中性, 置于烘箱中于  $100^\circ\text{C}$  下烘干, 待测其渗透性能和表征.

## 1.2 分子筛膜的渗透性能与表征

在自建的膜反应器气体渗透测试装置上测试所合成的分子筛膜的气体渗透性能. 将分子筛膜的两端用 O 型橡胶垫圈密封于膜组件中, 采用压差法测试膜的渗透性能. 根据皂泡流量计测出通过膜渗透的气体通量与膜两侧压差可计算出膜的渗透性能. 膜的气体渗透性能由气体渗透率  $P$  和分离因子  $\alpha$  表示. 任意气体  $i$  通过膜的渗透率  $P$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ) 可由公式  $P_i = N_i / At \Delta p_i$  计算出, 其中  $N_i$  为气体  $i$  在单位时间  $t$  (s) 内通过膜渗透的物质的量 (mol),  $A$  为膜的有效面积 ( $\text{m}^2$ ),  $\Delta p_i$  为膜两侧的压差 (Pa). 气体分离因子  $\alpha$  为在相同测试条件下通过膜渗透的 2 种气体的渗透率之比, 可由公式  $\alpha_{ij} = P_i / P_j$  计算出. 本文主要测试在室温下通过 ANA 分子筛膜的  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$  的渗透性能.

所制备的分子筛膜用 X-射线衍射仪 (XRD, Ultima IV, Rigaku) 表征其晶相结构和结晶特征, 测试条件为  $\text{Cu K}\alpha$  辐射, 石墨单色器, 管压 40 kV, 管流 40 mA. 用扫描电子显微镜 (SEM, SU8020, Hitachi) 来观察所合成的膜表面和截面的微观形貌.

## 2 结果与讨论

### 2.1 碱度的影响

在合成分子筛膜过程中, 合成溶胶中的碱度 (本文用  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O})$  表示) 不但影响硅铝源的溶解度, 而且还影响晶体生长的速率, 从而影响膜的渗透性能. 图 1 为在不同碱度条件下于  $150^\circ\text{C}$  水热晶化 6 h 后制备的 ANA 分子筛膜的渗透性能. 从图 1 可以看出, 随着碱度  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O})$  从 100 增加到 300 时, 膜的  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$  的渗透率都在增加, 分离因子先增加后降低, 当  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O})$  为 300 时所合成的膜几乎无分离性能. 如图 2 所示, 在不同碱度下合成的膜都在  $2\theta = 15.8^\circ, 25.9^\circ, 30.5^\circ$  等处出现了很强的 ANA 分子筛特征峰, 同时也见莫

来石支撑体的特征峰. 当  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O})$  大于 250 时 (见图 2(d)) 所制备的膜还出现了明显的杂峰 NaP 相 (GIS 结构). 这说明只有在中等碱度条件下才能合成纯相 ANA 分子筛. 从 SEM 形貌图也可以验证上述结果: 当  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O})$  为 250 时, 膜表面 ANA 晶体上夹杂较多典型菱状的 NaP 晶

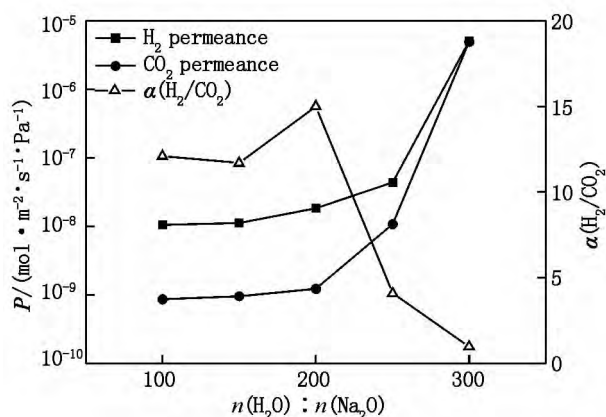
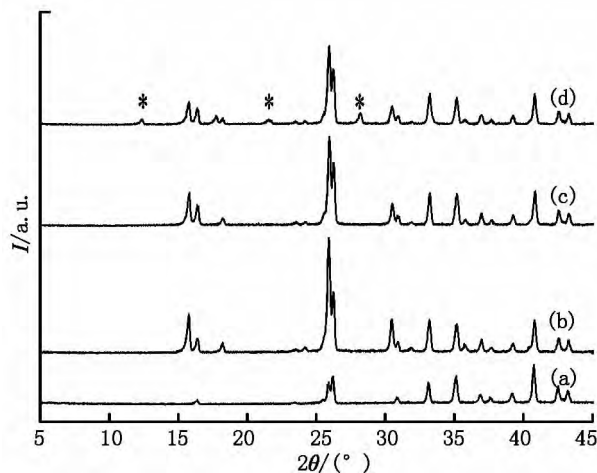


图 1 碱度对膜渗透性能的影响

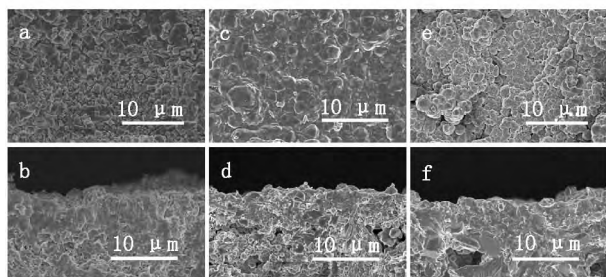
貌, 膜层不致密 (见图 3(a)、图 3(b)); 当  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O})$  为 200 时, 膜表面 ANA 晶体交织共生完好, 没有明显的针孔、堆叠孔等缺陷, 膜层连续 (见图 3(c)、图 3(d)); 而当  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O})$  为 100 时, 膜表面的 ANA 晶体颗粒比较小, 膜层较薄 (见图 3(e)、图 3(f)). 可能原因是碱度较低时, 合成溶胶中的“营养液”相对浓度不够, 该环境下不利于 ANA 分子筛的生长, 导致晶体生长速率较慢, 所形成的膜不连续; 而当碱度较高时则相反, 合成溶胶中的“营养液”浓度趋于饱和, 结晶的生长速率增大, 若过饱和度过大会导致所形成晶体粒径变小. 这也



a. 莫来石支撑体; b.  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O}) = 100$ ;  
c.  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O}) = 200$ ; d.  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O}) = 250$ ; \* . NaP)

图 2 不同碱度条件下所合成膜的 XRD 图

说明只有在中等碱度条件下(如  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O})$  为 200) 才能合成出结晶度较好和渗透性能较高的纯相 ANA 分子筛膜, 该膜氢气渗透率为  $1.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ , 分离因子为 15.



a b:  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O}) = 250$ ; c d:  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O}) = 200$ ; e f:  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O}) = 100$ .

图3 不同碱度条件下所合成膜的 SEM 表面和截面形貌图

## 2.2 合成温度的影响

图4为在上述优化的合成溶胶配比中于合成温度为  $130 \sim 170^\circ\text{C}$  合成 6 h 后所制备出膜的渗透性能. 从图4可以看出, 在低温和高温条件下合成膜对  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$  的渗透率都很高(大于  $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ), 但是选择性都很低, 基本上低于  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  气体的努森扩散值(4.7); 只有在中等合成温度  $150^\circ\text{C}$  条件下合成膜的  $\text{H}_2$  渗透率为  $1.6 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ , 分离因子为 15. 从图5的 XRD 和图6的 SEM 表征结果也可以看出, 低温条件下晶体生长速度慢, 易形成杂相 NaP 分子筛, 膜层不够连续致密(见图5(b)和图6(a)、图6(b)); 而高温条件下膜层生长速度快, 晶体颗粒变细, 同时出现(211)方向优势取向生长, 从而导致膜的渗透性能降低(见图5(d)和图6(e)、图6(f)); 在考察的温度范围内, 合成温度为  $150^\circ\text{C}$  时所形成的膜层为纯相 ANA 分子筛, 膜层连续致密(见图5(c)和图6(c)、图6(d)), 这与图4中的膜渗透性能基本相吻合.

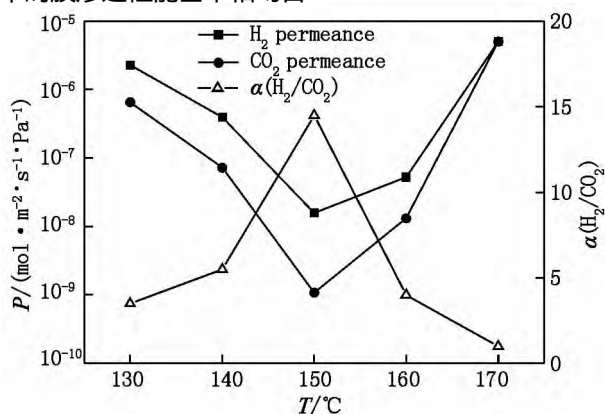
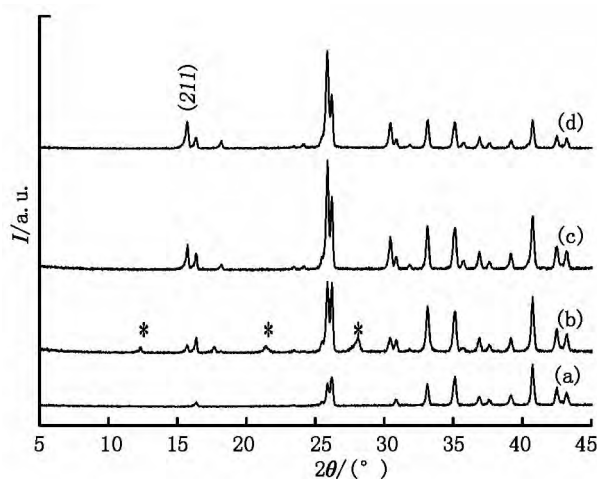
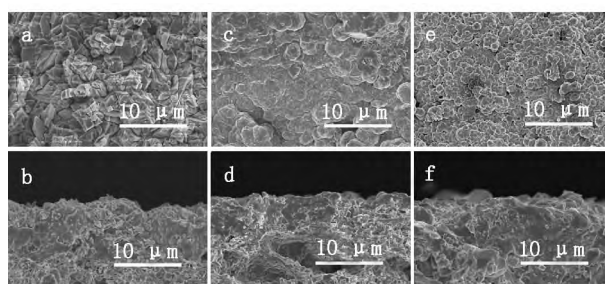


图4 合成温度对膜渗透性能的影响



a. 莫来石支撑体; b.  $130^\circ\text{C}$ ; c.  $150^\circ\text{C}$ ; d.  $170^\circ\text{C}$ ; \* . NaP.

图5 不同合成温度条件下所合成膜的 XRD 图



a b:  $130^\circ\text{C}$ ; c d:  $150^\circ\text{C}$ ; e f:  $170^\circ\text{C}$ .

图6 不同合成温度条件下所合成膜的 SEM 表面和截面形貌图

## 2.3 晶化时间的影响

一般来说, 在水热合成分子筛膜过程中, 随着晶化时间的增加, 膜的厚度将增加, 从而导致膜的渗透性能将逐渐降低. 如图7所示, 采用优化的溶胶配比在  $150^\circ\text{C}$  时水热合成分子筛膜, 随着晶化时间从 4 h 增加到 8 h, 膜对  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$  的渗透率逐渐降低, 而膜的分离因子基本趋于稳定. 从图8中 SEM 图可以看出, 尽管这些膜都具有纯相 ANA 分子筛结构(XRD 谱图略), 但膜层的微观结构不尽相同. 随着晶化时间的增加, 膜表面沉积的分子筛晶体颗粒增加, 膜层变厚, 且 8 h 后所形成膜的表面出现大量的小颗粒晶体, 可能由于晶化时间过长, 合成溶胶中“营养液”消耗完毕, 从而导致在膜表面上沉积小颗粒晶体, 但并不影响膜层结构和膜的渗透性能(见图7和图8(e)、图8(f)). 从上述结果来看, 合成时间为 6 h 更为适合制备出高性能的 ANA 分子筛膜. 在优化合成条件下, 重复制备 3 组 ANA 分子筛膜, 结果表明该系列膜的透氢率为  $(1.8 \pm 0.2) \times$

$10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ , 分离因子为  $15 \pm 1$ , 表现出优良的渗透性能。

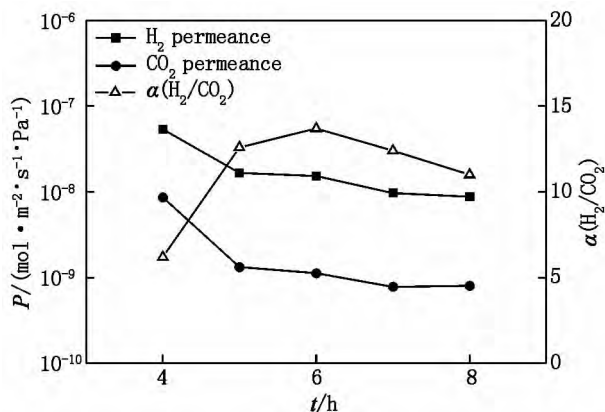
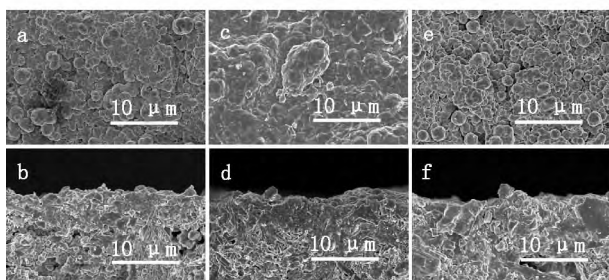


图7 晶化时间对膜渗透性能的影响



a b: 4 h; c d: 6 h; e f: 8 h.

图8 不同晶化时间条件下所合成膜的SEM表面和截面形貌图

### 3 结论

以大孔的管状莫来石为支撑体,采用廉价易得的硅藻土和高岭土为主要原料,通过优化合成条件可制备出较高性能的ANA分子筛膜。在优化摩尔配比为  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.00 : 0.08 : 2.00 : 400.00$  的合成溶胶中,于  $150^\circ\text{C}$  晶化反应 6 h,可合成出结晶度好且渗透性能较高的纯相方沸石分子筛膜。室温下该膜的氢气渗透率为  $1.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  气体的分离因子为 15,高于其努森扩散值。

### 4 参考文献

[1] Caro J, Noack M. Zeolite membranes—recent developments and progress [J]. Micropor Mesopor Mater, 2008, 115: 215-233.  
[2] Lew Christopher M, Cai Rui, Yan Yushan. Zeolite thin films: from computer chips to space stations [J]. Acc

Chem Res 2010, 43(2): 210-219.

[3] 周荣飞, 张小亮, 王振卓, 等. 管状 NaY 型分子筛膜的合成 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2009, 33(5): 505-509.  
[4] 周荣飞, 张小亮, 李军, 等. 丝光沸石分子筛膜的制备与表征 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2009, 33(4): 419-422.  
[5] 张飞, 桂田, 柳波, 等. 高通量 T 型分子筛膜的制备 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2013, 37(6): 589-593.  
[6] Mimura H, Tezuka T, Akiba K. Formation of analcime film under hydrothermal conditions [J]. J Nuclear Sci Technol, 1995, 32(12): 1250-1258.  
[7] Liu Bingsi, Au C T. Preparation and separation performance of a TPAOH-induced ANA zeolite membrane [J]. Chem Lett 2002: 806-807.  
[8] Wang Yi, Li Xuguang, Xue Zhiyuan, et al. Preparation of zeolite ANA crystal from zeolite Y by in situ solid phase iso-structure transformation [J]. J Phys Chem B, 2010, 114: 5747-5754.  
[9] Tangkawanit S, Rangsriwatananon K, Dyer A. Ion exchange of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  in analcime (ANA) synthesized from Thai perlite [J]. Micropor Mesopor Mater, 2005, 79: 171-175.  
[10] 张平萍, 陈雪刚, 程继鹏, 等. 以坡缕石为原料制备方沸石 [J]. 材料科学与工程报 2010, 28(4): 501-504.  
[11] Azizi S N, Yousefpour M. Synthesis of zeolites NaA and analcime using rice husk ash as silica source without using organic template [J]. J Mater Sci 2010, 45: 5692-5697.  
[12] Atta A Y, Jibril B Y, Aderemi B O, et al. Preparation of analcime from local kaolin and rice husk ash [J]. Appl Clay Sci 2012, 61: 8-13.  
[13] Wajima T, Shimizu T, Ikegami Y. Zeolite synthesis from paper sludge ash with addition of diatomite [J]. J Chem Technol Biotechnol 2008, 83: 921-927.  
[14] Du Yucheng, Shi Shuli, Dai Hongxing. Water-bathing synthesis of high-surface-area zeolite P from diatomite [J]. Particuology 2011, 9: 174-178.  
[15] Holmes S M, Khoo S H, Kovo A S. The direct conversion of impure natural kaolin into pure zeolite catalysts [J]. Green Chem 2011, 13: 1152-1154.  
[16] Holmes S M, Alomair A A, Kovo A S. The direct synthesis of pure zeolite-A using “virgin” kaolin [J]. RSC Adv, 2012, 2: 11491-11494.

## The Synthesis of Analcime Zeolite Membranes from Local Kaolin and Diatomite

DING Min-zheng ZHANG Xiao-liang<sup>\*</sup>, WANG Liu-jie, LU Zhang-hui, HU Na, GUI Tian, CHEN Xiang-shu<sup>\*</sup>

( Jiangxi Inorganic Membrane Materials Engineering Centre, College of Chemistry and Chemical Engineering,  
Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

**Abstract:** The analcime(ANA) zeolite membranes were synthesized on the tubular mullite supports by the secondary growth method using local cheap kaolin and diatomite as silica and aluminum sources. The X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope( SEM) and gas permeation tests were used to characterize and evaluate the as-synthesized membranes. Several parameters were systematically investigated to evaluate their influence on crystallization and gas separation performance of the membranes, including the alkalinity, synthesis temperature and crystallization time. The results showed that pure ANA zeolite membranes with high crystallinity and good permeation performance were synthesized at 150 °C for 6 h under the optimized  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O})$  ratio of 200 in the synthesis sols. The hydrogen permeance and ideal selectivity of  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  are achieved to  $1.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  and 15, respectively, which is higher than their Knudsen diffusion values of 4.7 at room temperature.

**Key words:** kaolin; diatomite; analcime zeolite membrane; secondary growth; hydrogen separation

(责任编辑: 刘显亮)

(上接第 273 页)

[16] 漆书青,戴海琦,丁树良. 现代教育与心理测量学原理 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.

[17] 刘珍,丁树良,林海菁. 基于 GPCM 的计算机自适应测验选题策略比较 [J]. 心理学报, 2008, 40(5): 618-625.

[18] 陈平,丁树良,林海菁,等. 等级反应模型下计算机化自适应测验选题策略 [J]. 心理学报, 2006, 38(3): 461-467.

## The Exploration of $p$ -STR Item Selection in Computerized Adaptive Testing for Cognitive Diagnosis

AI Guo-jin, GAN Deng-wen<sup>\*</sup>, DING Shu-liang

( College of Computer Information Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

**Abstract:** A new item selection strategy of computerized adaptive testing for cognitive diagnosis is proposed. It partitioned an item pool into some sub-pools according to the attribute pattern( briefly  $p$ -STR) in item and combined with Fisher information, exposure-control factor and item priority. Compared with pre-existing methods, the new strategy not only improves the measurement accuracy of item pool but also works well in balance of using items.

**Key words:** CD-CAT; pattern-stratified; item selection strategy; securer item pool; measurement accuracy

(责任编辑: 冉小晓)