

离子溶液修饰 SAPO-34 分子筛膜 及其 H₂/CO₂ 分离性能研究

万梦秋 肖志超 孙国锋 刘生鹏*

(武汉工程大学化工与制药学院, 武汉 430073)

摘 要 采用离子溶液修复法来对传统二次生长法制备的分子筛膜进行修饰,制备出了缺陷较少、气体分离选择性能优越的分子筛膜。以四乙基氢氧化铵为模板剂,在 220℃ 下水热晶化 24h 得到 SAPO-34 分子筛晶种。利用二次生长法在氧化铝载体表面水热合成了 SAPO-34 分子筛膜,并通过离子溶液浸渍,对分子筛膜缺陷进行修饰。通过 X 射线衍射及扫描电子显微镜对分子筛进行表征分析。通过气体分离装置对 SAPO-34 分子筛膜进行气体分离性能研究。结果表明:在 298K,0.1MPa 下分子筛膜对 H₂/CO₂ 的分离因子从 5.27 提高到了 6.76。

关键词 SAPO-34,分子筛膜,离子溶液修饰,气体分离

Study on ion solution modified SAPO-34 zeolite membrane and H₂/CO₂ separation performance

Wan Mengqiu Xiao Zhichao Sun Guofeng Liu Shengpeng

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073)

Abstract The ion solution repair method was used to modify the molecular sieve membrane prepared by the traditional secondary growth method, and a molecular sieve membrane with fewer defects and superior gas separation performance was prepared. The SAPO-34 zeolites were synthesized by hydrothermal method with ammonium hydroxide as a template at 220℃ for 24h. The SAPO-34 molecular sieve membrane was hydrothermally synthesized on the surface of the alumina support using the secondary growth method, and the defects of the molecular sieves were modified by the impregnation of the ion solution. The molecular sieves were characterized by XRD and SEM. Gas separation performance of SAPO-34 was studied by a gas separation device. At 298K, the separation factor of the membrane for H₂/CO₂ increased from 5.27 to 6.76 under 0.1MPa.

Key words SAPO-34, zeolite membrane, ion solution modification, gas separation

分子筛膜作为近十几年发展起来的新型无机膜^[1-2],相比较传统的有机膜在很多方面表现出越来越多的优越性,这是一类可以在分子尺度上进行气体筛分的新型无机膜材料。通过将分子筛在多孔材料支撑体上支撑连续致密的形式,可以将其制成一层具有一定厚度与机械强度的膜材料,使其可以应用于气体分离领域^[3-6]。

二次生长法^[7-9]是目前应用最广也是最为有效的分子筛膜合成方法。但是传统的二次生长法制备出的分子筛膜还存在许多不足之处,所以大量的科学工作者开始对制备出的分子筛膜的缺陷进行了修

复研究工作。其中修复方法主要集中在结焦沉积^[10]、化学气相沉积^[11]、硅烷化^[12]、表面涂层法和油水界面化学沉积法^[13-14]等。Das 等^[13]将巯基十一烷酸封端的钨纳米颗粒插入膜表面用来修饰膜缺陷达到提高 H₂/CO₂ 分离效率的作用。Zhang 等^[14]通过将合成的 SAPO-34 分子筛膜在浓度为 1%~2% 的 β-环糊精中浸泡,然后在 473K 下干燥,以减少晶间孔,结果表明分子筛膜的分离性能可以得到提高。王华梅等^[15]采用硅烷聚合物对 SAPO-34 分子筛膜进行修饰,结果表明修饰后的分子筛膜分离性能得到提高。

基金项目:湖北省自然科学基金(2014CFB783);武汉工程大学科研基金(K201751)

作者简介:万梦秋(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为多孔无机材料。

联系人:刘生鹏(1969-),男,博士,教授,主要研究方向为磷系阻燃剂和沸石分子筛。

本研究报道了一种新的且易操作的修饰分子筛膜方法,用离子溶液对分子筛膜表面的缺陷进行修饰,提高分子筛膜的分离性能。

1 实验部分

1.1 试剂

二正丙胺(DPA, AR级)、二乙胺(DEA, AR级)、磷酸(AR级),国药集团化学试剂有限公司;四乙基氢氧化铵(TEAOH, 25%水溶液),浙江肯特化工有限公司;异丙醇铝(AR级),上海麦克林生化科技有限公司生产;硅溶胶(质量分数30%),西陇化工股份有限公司。

1.2 SAPO-34 分子筛的合成及晶种层的制备

按照 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{P}_2\text{O}_5):n(\text{SiO}_2):n(\text{TEAOH}):n(\text{H}_2\text{O})=1.0:1.0:0.6:2:70$ 配制分子筛晶种的合成液。将四乙基氢氧化铵溶液加入去离子水中,然后边搅拌边加入粉末状的异丙醇铝,搅拌2.5h,缓慢滴加硅溶胶至上述溶液中,快速搅拌2.5h后逐滴加入磷酸溶液,搅拌24h后可以得到SAPO-34分子筛的前驱体溶液。将前驱液转移至高压反应釜中,在220℃下晶化24h,待反应釜冷却后将产物离心、洗涤后干燥得到SAPO-34分子筛。

将上述制备的分子筛转移至乙醇溶液中经过超声分散得到SAPO-34分子筛晶种溶液。利用提拉法,将氧化铝载体管两端用聚四氟乙烯帽密封并完全浸没于晶种溶液中15s,然后将载体管置于60℃下干燥2h,最后得到涂有晶种层的载体管。

1.3 SAPO-34 分子筛膜的制备

将异丙醇铝、磷酸、硅溶胶、四乙基氢氧化铵以及水按照摩尔比 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{P}_2\text{O}_5):n(\text{SiO}_2):n(\text{TEAOH}):n(\text{H}_2\text{O})=1.0:1.0:0.6:2:1$ 配制分子筛膜前驱体溶液,将粉末状的异丙醇铝缓慢加入磷酸和水的混合溶液中,搅拌2.5h后缓慢加入硅溶胶,搅拌2h,最后加入四乙基氢氧化铵搅拌24h。将涂有晶种层的载体管两端密封置于前驱液中,最后于高压釜中在220℃下晶化24h,待反应结束后,将得到的分子筛膜用去离子水洗涤至洗涤液呈中性为止并干燥,最后将分子筛膜置于马弗炉中于550℃下煅烧5h除去模板剂,升温速率为1℃/min。

1.4 分子筛膜的离子溶液修复

按照 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3:\text{MgSO}_4:\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3:\text{CaCl}_2=6.79:10.23:2.99:0.085$ 的质量比在去离子水中配制成一定浓度的离子溶液,将溶液混合均匀后通过

滤膜过滤除去溶液中的杂质,最后将制备好的SAPO-34分子筛膜置于滤液中在室温下浸渍24h,在60℃下干燥5h后得到经过离子溶液修复的分子筛膜。

1.5 分子筛膜的表征与测试

SAPO-34分子筛晶种样品用X射线粉末衍射仪(XRD, D8 Advance型,美国Bruker AXS公司)测定, Cu-K α 射线源,石墨单色器,管压40kV,电流40mA,扫描角度为 $2\theta=5\sim55^\circ$,扫描速率 $2.5^\circ/\text{min}$ 。采用电子扫描电镜(SEM, JSM-5510LV型,日本电子株式会社)观测分子筛膜的形貌,工作电压2.0kV;由实验室自制的气体渗透装置进行单气体渗透及混合气体分离性能测试。

分子筛膜气体渗透性能由渗透率(J)和分离因子(α)两个参数进行评价,按式(1)和式(2)一式(3)计算,两组分混合气体分离选择性计算公式有两种。

$$J = Q/S(P_h - P_l) \quad (1)$$

$$\alpha = J_A/J_B \quad (2)$$

$$\alpha = (y_A/y_B)/(x_A/x_B) \quad (3)$$

式中, J 为渗透率, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$; Q 为膜的气体渗透通量, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; S 为膜的有效面积, m^2 ; P_h 和 P_l 分别为膜进料端和渗透端压力, Pa; α 为分离因子, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$; y_A, y_B 分别为组分A、B进料端摩尔浓度; x_A, x_B 分别为组分A、B渗透端摩尔浓度。

2 结果与讨论

2.1 模板剂种类对 SAPO-34 分子筛合成的影响

在制备SAPO-34分子筛的过程中,分别采用了四乙基氢氧化铵、二正丙胺以及二乙胺这3种模板剂,考察模板剂对分子筛合成的影响, XRD和SEM结果分别见图1和图2。

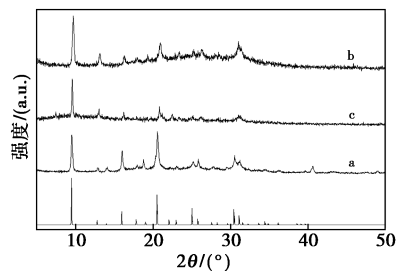


图1 二乙胺(a)、二正丙胺(b)和四乙基氢氧化铵(c)所制SAPO-34分子筛的XRD谱图

由图1可见,3种模板剂合成的SAPO-34分子筛膜在 $2\theta=9.5^\circ$ 、 16.0° 和 26° 处均出现了较强纯相

的具有 CHA 谱图结构的特征衍射峰,并且均无明显杂峰出现,表明 3 种模板剂都可以制备出结晶度较高的 SAPO-34 分子筛,且无其他杂晶出现。

由图 2 可知,二乙胺为模板剂所制 SAPO-34 的晶种尺寸较大约为 $1\sim 3\mu\text{m}$,其形貌结构及尺寸极不规则,所以不宜作为晶种使用。二正丙胺为模板剂制备的晶种,其尺寸大小与四乙基氢氧化铵相近,但是二正丙胺作为模板剂制备出的 SAPO-34 分子筛发生了团聚使得晶种分散不均匀,所以也不适合作为晶种使用。四乙基氢氧化铵为模板剂制备的晶种为立方体块状结构,尺寸约为 $200\sim 500\text{nm}$,大小分布均匀,很适合作为下一步分子筛膜合成的晶种。

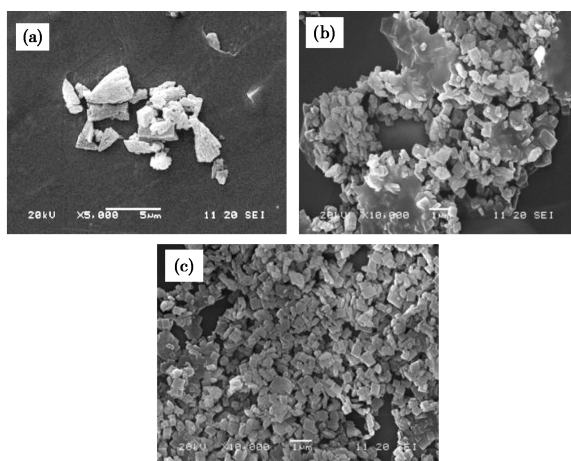


图 2 二乙胺(a)、二正丙胺(b)和四乙基氢氧化铵(c)所制 SAPO-34 分子筛的 SEM 图

2.2 晶化时间对 SAPO-34 分子筛合成的影响

以四乙基氢氧化铵为模板剂, 220°C 下,考察晶化时间对所制 SAPO-34 晶种的影响, XRD 结果见图 3。由图可知,当晶化时间为 12h 时, $2\theta=5^\circ$ 处出现了很强的 SAPO-5 杂晶峰,随着晶化时间延长至 18h, $2\theta=5^\circ$ 处的 SAPO-5 峰强度降低,表明随着晶化时间的延长 SAPO-5 分子筛杂晶逐步转变为 SAPO-34 分子筛晶体。其后,晶化时间继续延长至 24h, SAPO-5 的杂晶峰消失,同时在 $2\theta=9.5^\circ$ 、

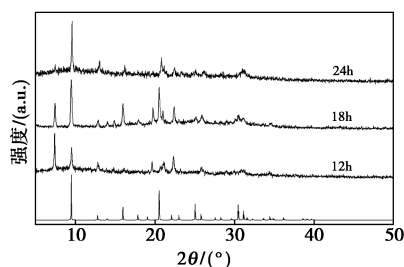


图 3 晶化时间对所制 SAPO-34 分子筛晶种的影响

16.0° 、 26° 和 31° 处均出现了较强的特征衍射峰,与 SAPO-34 的标准卡片 XRD 谱图匹配度很高。所以在 SAPO-34 分子筛晶种制备过程中以四乙基氢氧化铵为模板剂,在 220°C 下,晶化时间为 24h 得到的 SAPO-34 分子筛晶种最适合作为下一步合成分子筛膜的晶种使用,也是二次生长法制备分子筛膜时的最佳晶化时间。

2.3 离子溶液修饰对分子筛膜的影响

取上述最佳条件制备的 SAPO-34 分子筛考察离子溶液修饰对分子筛膜的影响, SEM 结果见图 4。从图 4(a)可以看出,分子筛膜表面出现了晶间缝隙以及针孔状缺陷,这必然会降低膜的分离性能。而图 4(b)所示,经过离子溶液修饰后的分子筛膜表面变得连续致密,其晶间缺陷及针孔状缺陷均被修饰。这是因为分子筛膜通过离子溶液的浸渍,离子溶液渗透进入晶间缺陷及针孔状缺陷中,在干燥过程中随着溶液中溶剂的挥发,溶液中的离子又重新结晶为无机盐而填充进分子筛膜的晶间孔隙中,从而达到修饰分子筛膜缺陷的作用。

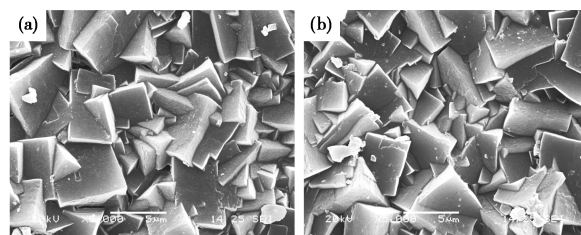


图 4 SAPO-34 经离子溶液修前后的表面 SEM 图
[(a)二次生长法;(b)离子溶液修饰]

2.4 分子筛膜气体分析性能

2.4.1 离子溶液修复对气体渗透性能的影响

在实验室自制的气体渗透装置中对制备出的分子筛膜(M1)以及经过离子溶液修复后最佳制备条件下所制分子筛膜(M2)分别进行气体渗透测试,对膜的渗透性能进行评价。表 1 列出了 298K, 100kPa 压降下在气体渗透装置中分别进行 H_2 和 CO_2 气体渗透测试结果。由表 1 可知,经过离子溶液修饰后得到 M2 的气体渗透率比正常条件下制备的分子筛膜低,但其理想分离因子从 3.74 提高到了 5.45。这也就证明了离子溶液成功修饰了分子筛膜的缺陷。

表 1 SAPO-34 分子筛膜的单气体渗透

分子筛膜	渗透率/ $(\times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$		理想分离因子 H_2/CO_2
	H_2	CO_2	
M1	30.84	8.23	3.74
M2	16.45	3.02	5.45

2.4.2 进料压力对分子筛膜渗透性能的影响

为了研究不同操作压力对分子筛膜气体渗透性能的影响,选取了在最佳条件下制备的分子筛膜(M2)分别在不同压力下进行气体渗透实验,其结果见表 2。

表 2 SAPO-34 分子筛膜在不同压降下的气体渗透

压降/ kPa	渗透率/($\times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)		理想分离因子
	H ₂	CO ₂	H ₂ /CO ₂
20	16.26	2.92	5.47
40	16.99	3.15	5.39
60	16.92	3.22	5.26
80	17.07	3.14	5.44
100	16.45	3.02	5.45

通过表 2 可知,在 20~100kPa 范围中,H₂ 和 CO₂ 气体的渗透率都随着膜两侧压差的增大先增大而后降低,其理想分离因子随膜两侧的压差先减小后增大,但是其变化幅度不大。

2.4.3 混合气体中 CO₂ 浓度对分子筛膜分离性能的影响

在 298K,10kPa 压强下控制混合气体中 H₂ 和 CO₂ 的摩尔比为 1:1,通过气体分离装置分离后,将渗透端的气体通过气相色谱测量各组分浓度,经过计算得到数据,见表 3。

表 3 SAPO-34 分子筛膜的 H₂/CO₂ 气体分离

分子筛膜	渗透率/($\times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)		分离因子
	H ₂	CO ₂	H ₂ /CO ₂
M1	9.16	1.74	5.27
M2	5.50	0.81	6.76

通过表 1 与表 3 中两种混合气体浓度相同时的分离因子的比较可知,实际混合气体分离过程中的分离因子比理想分离因子要大,且分子筛膜对 H₂/CO₂ 的分离因子从 5.27 提高到了 6.76。这是因为理想分离因子是在分别进行两种气体的单气体渗透得到的数据,由式(1)和(2)得到的,而当混合气体分离时,气体在通过分子筛膜时由于筛分作用和竞争吸附作用使得分子尺寸较小的 H₂ 优先通过,所以其分离因子比理想分离因子大。

在研究混合气体中组分浓度对膜分离选择性的影响时,选择膜分离效能较高的 M2 进行测试。对于 H₂/CO₂ 混合体系中 H₂ 的分离会在不同的 CO₂ 浓度下及 298K 温度下进行测试。控制混合气体的

流量不变,分别将不同 CO₂ 浓度下的混合气体经过气体分离后,把渗透端的气体通过色谱检测其中各组分的浓度,通过式(3)计算出不同的 CO₂ 浓度下 H₂/CO₂ 的分离因子,结果见表 4。

表 4 不同 CO₂ 浓度下分子筛膜对 H₂/CO₂ 的分离因子

进料端 H ₂ /CO ₂ 摩尔比		渗透端 H ₂ /CO ₂ 质量比		渗透通量/ ($\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	渗透端 H ₂ /CO ₂ 摩尔比值	分离因子
H ₂	CO ₂	H ₂	CO ₂			
1	9	20.0	80.0	1.08	5.5	49.5
3	7	28.4	71.6	1.67	8.7	20.4
5	5	23.4	76.6	2.36	6.7	6.7
7	3	34.3	65.7	2.98	11.5	4.9
9	1	61.8	38.2	3.85	35.6	3.9

由表 4 可见,在一定温度下,分子筛膜对于 H₂/CO₂ 体系的分离选择性随着混合气体中 CO₂ 浓度的增加而增强,当 CO₂ 摩尔浓度从 10% 增大到 90% 的时候,H₂/CO₂ 的分离因子从 3.9 提高到了 49.5。但是其膜通量随着 CO₂ 浓度的降低而增加,这是因为当混合气体中 CO₂ 浓度降低时,会有更多容易被 SAPO-34 分子筛膜吸附筛分的 H₂ 渗透,从而其渗透通量变大,反之,其渗透通量就会降低。

3 结语

以四乙基氢氧化铵为模板剂,水热晶化 24h 条件下制备出的 SAPO-34 分子筛最适合作为合成分子筛膜的晶种使用。将通过二次生长法水热合成的 SAPO-34 分子筛膜经过离子溶液的修复,其分离性能得到提高。离子溶液浸渍分子筛膜后,在干燥过程中修复了传统方法制备的分子筛膜中晶间孔隙缺陷,所以其分离性能得到提高,分离因子从 5.27 提高到了 6.76。在 298K 下分子筛膜的渗透通量随着 H₂ 浓度的增加而增大,其对于 H₂/CO₂ 混和气体的分离因子随着 CO₂ 浓度的增加而增大。

参考文献

- [1] 徐如人,庞文琴,霍启升.分子筛与多孔材料化学[M].第 2 版.北京:科学出版社,2015,310-311.
- [2] Khulbe K C, Matsuura T, Feng C Y, et al. Recent development on the effect of water/moisture on the performance of zeolite membrane and MMMs containing zeolite for gas separation; review[J]. Rsc Advances, 2016, 6(49): 42943-42961.
- [3] Kosinov N, Gascon J, Kapteijn F, et al. Recent developments in zeolite membranes for gas separation[J]. Journal of Mem-

- brane Science, 2016, 499: 65-79.
- [4] Das J, Das N, Bandyopadhyay S. Highly oriented improved SAPO-34 membrane on low cost support for hydrogen gas separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(16): 4966-4973.
- [5] Ahmad N A, Leo C P, Junaidi M U M, et al. PVDF/PBI membrane incorporated with SAPO-34 zeolite for membrane gas absorption[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 63: 143-150.
- [6] Kgaphola K, Sigalas I, Daramola M O. Synthesis and characterization of nanocomposite SAPO-34/ceramic membrane for post-combustion CO₂ capture [J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2017, 8(2): 304-312.
- [7] Wang Xiaodong, Huang Yujiao, Zhang Xiaoxiao, et al. Synthesis of hydrophilic acid-resistant Ge-ZSM-5 membranes via secondary growth method using silicalite-1 zeolite as seeds [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2017, 33(1): 1-5.
- [8] Bing L, Liu X, Zhang B. Synthesis of thin CrAPO-34 membranes by microwave-assisted secondary growth[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(3): 1-8.
- [9] Vaezi M J, Babaluo A A, Maghsoudi H. Synthesis, modification and gas permeation properties of DD3R zeolite membrane for separation of natural gas impurities (N₂, and CO₂) [J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2018, 55: 495-507.
- [10] Nenoff T M, Thoma S G, Kartin M. Enhanced selectivity of zeolites by controlled carbon deposition: US, 7041616 [P]. 2006-09-17.
- [11] Cui Y, Kita H, Okamoto K. Preparation and gas separation performance of zeolite T membrane[J]. Journal of Materials Chemistry, 2004, 14(5): 924-932.
- [12] 祝振洲, 苏仪, 伊守亮, 等. 有机硅烷改性沸石/PDMS 渗透汽化杂化膜的制备及表征[J]. 化工新型材料, 2010, 38(6): 57-59.
- [13] Das J K, Das N. Mercaptoundecanoic acid capped palladium nanoparticles in a SAPO 34 membrane: a solution for enhancement of H₂/CO₂ separation efficiency [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(23): 20717-20728.
- [14] Zhang Y, Avila A M, Tokay B, et al. Blocking defects in SAPO-34 membranes with cyclodextrin[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 358(1-2): 7-12.
- [15] 王华梅, 布娜, 吴婷, 等. 硅烷聚合物修饰对 SAPO-34 分子筛膜的分离性能的影响[J]. 江西师范大学学报(自然版), 2015, 39(5): 469-473.

收稿日期: 2018-04-08

(上接第 109 页)

- [8] Chen S, Li X, Li Y, et al. Intumescent flame-retardant and self-healing superhydrophobic coatings on cotton fabric[J]. ACS Nano, 2015, 9(4): 4070-4076.
- [9] 周永红, 范天博, 刘露萍, 等. 六方片状氢氧化镁的合成及其第一性原理分析[J]. 化工学报, 2016, 67(9): 3843-3849.
- [10] Pilarska A A, Klapiszewskil, Jesionowskit T. Recent development in the synthesis, modification and application of Mg(OH)₂ and MgO: a review[J]. Powder Technol, 2017, 319(2): 373-407.
- [11] Mclaughlin W J, White J L, Hem S L. The surface chemistry of agglomerates formed in suspensions containing aluminum hydroxycarbonate and magnesium hydroxide[J]. J Colloid Interf Sci, 1993, 158(2): 333-341.
- [12] Rao W, Zhan Y, Chen S, et al. Flower-like Mg(OH)₂ cross nano-sheets for controlling cry1Ac protein loss; evaluates its insecticidal activity and biosecurity[J]. J Agric Food Chem, 2018, 66(14): 3651-3657.
- [13] Cao Q, Huang F, Zhuang Z, et al. A study of the potential application of nano-Mg(OH)₂ in adsorbing low concentrations of uranyl tricarboxylate from water[J]. Nanoscale, 2012, 4(7): 2423-2430.
- [14] Pan X, Wang Y, Chen Z, et al. Investigation of antibacterial activity and related mechanism of a series of nano-Mg(OH)₂ [J]. ACS Appl Mater Inter, 2013, 5(3): 1137-1142.
- [15] Marsh D H, Riley D J, York D, et al. Sorption of inorganic nanoparticles in woven cellulose fabrics [J]. Particuology, 2009, 7(2): 121-128.
- [16] Wang J X, Sun Q, Chen B, et al. Transparent 'solution' of ultrathin magnesium hydroxide nanocrystals for flexible and transparent nanocomposite films[J]. Nanotechnology, 2015, 26(19): 195602.
- [17] Sangcheol Kim. Flame retardancy and smoke suppression of magnesium hydroxide filled polyethylene[J]. J Polym Sci B Polym Phys, 2003, 41(9): 936-944.
- [18] Hornsby P R. The application of magnesium hydroxide as a fire retardant and smoke-suppressing additive for polymers [J]. Fire Mater, 1994, 18(5): 269-276.
- [19] Holder K M, Smith R J, Grunlan J C. A review of flame retardant nanocoatings prepared using layer-by-layer assembly of polyelectrolytes[J]. J Mater Sci, 2017, 52(22): 12923-12959.
- [20] 李歌, 李增和, 马鸿文, 等. 热重分析法研究氢氧化镁纳米粉体的非等温分解动力学[J]. 化工学报, 2014, 65(2): 576-582.

收稿日期: 2018-06-08

修稿日期: 2019-04-09