

# 载体改性制备 SAPO-34 分子筛膜 及其 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 分离性能的研究

李浩阳, 万梦秋, 孙国锋, 刘生鹏\*

(武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430073)

**摘要:**以四乙基氢氧化铵 (TEAOH) 为模板剂, 采用传统水热法合成粒径为纳米级 SAPO-34 分子筛。利用  $\gamma$ -甲基丙稀酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH-570) 对载体表面进行改性, 再用二次生长法在改性载体上成功制备出高性能 SAPO-34 分子筛膜。通过 X-射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对合成的 SAPO-34 分子筛以及 SAPO-34 分子筛膜进行表征。结果表明, 制备出的 SAPO-34 分子筛膜连续致密, 且结晶度高。对 SAPO-34 分子筛膜进行气体分离测试以评价其性能, 在 298 K, 膜两侧压差为 0.1 MPa 条件下, SAPO-34 分子筛膜对 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 的分离选择性从 1.45 提高到 6.20, CO<sub>2</sub> 的渗透率也高达  $1.76 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。

**关键词:** SAPO-34; 分子筛膜; 改性; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

**中图分类号:** TQ028.8

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2017)09-0119-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.09.027

## SAPO-34 membrane synthesized on modified carrier and its separation performance for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

LI Hao-yang, WAN Meng-qiu, SUN Guo-feng, LIU Sheng-peng\*

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

**Abstract:** The nano-scale SAPO-34 zeolites are synthesized by hydrothermal method using tetraethyl ammonium hydroxide (TEAOH) as structure directing agent. The surface of carrier is modified by  $\gamma$ -(methacryloyloxy) propyl trimethoxysilane (KH-570) and then high performance SAPO-34 zeolites membranes are prepared on the modified carrier through secondary growth method. The prepared SAPO-34 zeolite and SAPO-34 zeolite membrane are characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the prepared SAPO-34 membranes are continuous and compact, and of high crystallinity. The gas separation test is carried out for SAPO-34 zeolite membrane in order to evaluate its performance. At 298 K and a trans-membrane pressure of 0.1 MPa, the separation selective factor of SAPO-34 membranes against H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> increases from 1.45 to 6.20, and CO<sub>2</sub> permeability is also as high as  $1.76 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ .

**Key words:** SAPO-34; zeolite membrane; modification; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

分子筛膜作为一类新型无机膜材料, 不仅具备传统无机膜的优点, 而且兼有沸石分子筛的特性, 因此, 展现出非常大的应用价值<sup>[1-2]</sup>。SAPO-34 分子筛作为小孔 (八元环) 分子筛的代表<sup>[3-4]</sup>, 孔径仅为 0.38 nm, 因此 SAPO-34 分子筛膜在小分子体系 H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等混合气体的分离应用中具有重要价值<sup>[5-8]</sup>。

二次生长法是目前应用最为广泛的合成 SAPO-34 分子筛膜的有效方法<sup>[9]</sup>。所谓的二次生长法是通过物理方法先在多空载体表面预涂晶种层, 再把

载体置于分子筛合成液中, 用晶种层引导和促进膜的生长, 在一定的水热合成条件下晶化成膜。晶种的尺寸、形状、晶种溶液的浓度、晶种层的均匀和厚度、晶种与基底的结合紧密程度等对合成的分子筛膜的性能产生重要影响, 因此二次生长法的每一步都至关重要。

由于二次生长法存在诸多不足, 所以科研工作者开发出共价键合二次生长法<sup>[10]</sup>。共价键合二次生长法是指在基底表面进行化学修饰, 通过化学反应引入特定的有机基团, 这些被引入的特定基团可

收稿日期: 2017-03-12

基金项目: 武汉工程大学研究生教育创新基金项目 (CX2015084)

作者简介: 李浩阳 (1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向为沸石分子筛膜, 462290770@qq.com; 刘生鹏 (1969-), 男, 博士, 教授, 研究方向为磷系阻燃剂和沸石分子筛, 通讯联系人, liuahss@163.com。

以作为基底与分子筛晶体之间的桥梁,从而达到定向合成分子筛膜的作用。2010 年 Yang 等<sup>[11]</sup>通过 3-氨丙基三乙氧基硅烷对分子筛膜基底表面修饰,使引入的胺基与分子筛的硅醇基发生共价键合,进而增加分子筛在基底表面的成核几率,促使均匀致密的分子筛膜的合成。2016 年 Yohana 等<sup>[12]</sup>改进共价键合原位水热合成法,采用共价键合二次生长法,即使用 3-氨丙基三乙氧基硅烷对分子筛膜基底表面修饰,在此基础上采用二次生长法合成出连续致密的 NaA 分子筛膜,其合成的分子筛膜表现出优异的气体分离效果。

笔者用  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH-570) 对载体表面进行改性,采用共价键合二次生长法合成出连续致密的 SAPO-34 分子筛膜,膜气体分离选择性得到大幅提高。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

四乙基氢氧化铵 (TEAOH, 25% 水溶液), 浙江肯特化工有限公司生产; 磷酸 ( $H_3PO_4$ , A. R. 级), 西陇化工股份有限公司生产; 异丙醇铝, A. R. 级, 国药集团化学试剂有限公司生产; 硅溶胶 (质量分数为 30%), 西陇化工股份有限公司生产; 二正丙胺, A. R. 级, 国药集团化学试剂有限公司生产。

### 1.2 SAPO-34 分子筛的合成

将四乙基氢氧化铵溶液加入到去离子水中, 搅拌 3 min 后, 将充分研磨的异丙醇铝缓慢加入到上述溶液中, 快速搅拌 2 h, 然后逐滴滴加硅溶胶到上述溶液中, 快速搅拌 2 h 后逐滴加入磷酸溶液, 搅拌 24 h 后得到 SAPO-34 分子筛前驱体溶液, 形成摩尔比  $n(Al_2O_3) : n(P_2O_5) : n(SiO_2) : n(TEAOH) : n(H_2O) = 1.0 : 1.0 : 0.6 : 2.0 : 70$  的反应凝胶。将反应溶液转移至内衬聚四氟乙烯套的晶化釜中, 并将其置于 200℃ 烘箱中恒温晶化 24 h, 产物经离心、洗涤后干燥, 然后置于 550℃ 的马弗炉中煅烧 6 h 以除去模板剂, 最后得到 SAPO-34 分子筛。

### 1.3 载体表面改性制备 SAPO-34 分子筛膜

配制浓度为 2.56 mmol/L  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH-570) 的甲苯溶液, 将处理后的载体陶瓷管浸泡在上述配制的甲苯溶液中, 在氮气氛围中于 110℃ 条件下反应 1 h。待反应结束冷却至室温后, 将载体管放入真空干燥箱于 40℃ 下干燥。采用浸涂法在表面经过改性的载体

上涂覆一层上述制备的 SAPO-34 分子筛, 干燥备用。

以四乙基氢氧化铵 (TEAOH) 和二正丙胺 (DPA) 为模板剂, 以异丙醇铝为铝源, 磷酸为磷源, 按照摩尔比  $n(Al_2O_3) : n(P_2O_5) : n(SiO_2) : n(TEAOH) : n(DPA) : n(H_2O) = 1.0 : 1.0 : 0.3 : 1.0 : 1.6 : 155$  配置合成液, 具体合成步骤为: 首先将充分研磨后的异丙醇铝缓慢加入到盛有磷酸和水的混合溶液的烧杯中, 搅拌 2 h 后逐滴加入硅溶胶, 快速搅拌 30 min 后, 分别加入四乙基氢氧化铵和二正丙胺, 搅拌 30 min 后快速封口并转移到 50℃ 油浴加热陈化 4 d, 得到成膜溶液。将表面经过改性且涂覆有晶种的载体管垂直浸入装有成膜溶液的不锈钢反应釜中在 210℃ 下晶化 6 h, 得到的膜用去离子水冲洗至中性并干燥, 最后将其置于马弗炉中于 550℃ 下煅烧 6 h。

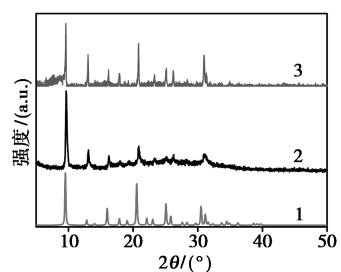
### 1.4 SAPO-34 分子筛膜结构与性能表征

SAPO-34 分子筛晶种以及 SAPO-34 分子筛膜的晶型和结晶度用 X-射线衍射仪 (XRD) 表征, 测试条件是管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA,  $2\theta$  扫描范围为 5~50°。扫描电子显微镜 (SEM) 用于观察晶种和膜的形貌, 其加速电压为 20 kV。采用实验室自主设计的装置对制备出的 SAPO-34 分子筛膜进行单气体渗透和混合气体分离以评价其分离性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水热合成法制备 SAPO-34 分子筛

在合成 SAPO-34 分子筛晶种过程中, 采用四乙基氢氧化铵和二乙胺 (DEA) 2 种模板剂, 以考察模板剂对合成 SAPO-34 分子筛的影响。2 种模板剂制备的分子筛的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 具有 CHA 拓扑结构的 SAPO-34 纯相在  $2\theta$  为 9.5、16.0、26° 以及 31° 出现较强的特征衍射



1—标准卡片; 2—TEAOH; 3—DEA

图 1 TEAOH 和 DEA 作为模板剂合成出的 SAPO-34 分子筛的 XRD 图谱

峰,以 TEAOH 和 DEA 为模板剂合成的 SAPO-34 分子筛 XRD 图谱均在上述角度出现衍射峰,且没有明显的杂峰出现,表明制备出的分子筛膜为 CHA 拓扑结构,结晶度较高,无其他杂相存在。

为观察制备的 SAPO-34 分子筛的形貌结构,对其进行扫描电镜(SEM)表征,如图 2 所示。由图 2 可以看出,用 DEA 模板剂合成出的 SAPO-34 分子筛晶体为不完整的立方体,结晶度低,形貌差,不适合作下一步合成 SAPO-34 分子筛膜的晶种。而用 TEAOH 模板剂合成的 SAPO-34 分子筛晶体呈立方块状,粒径均一,形貌好,结晶度高。其粒径平均尺寸为 250 nm,选择该样作为下一步合成 SAPO-34 分子筛膜的晶种。

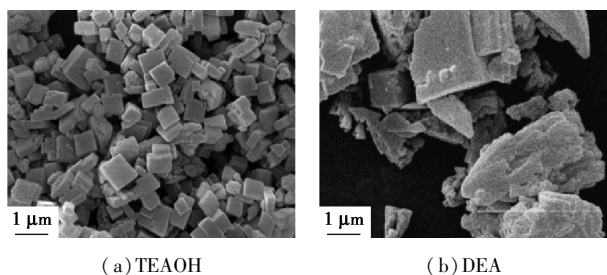
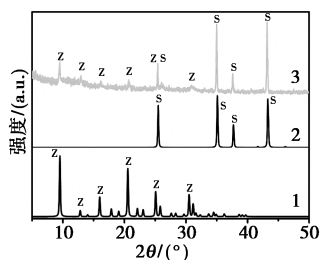


图 2 TEAOH 和 DEA 作为模板剂合成出的 SAPO-34 分子筛的 SEM 图谱

## 2.2 载体表面改性对合成 SAPO-34 分子筛膜的影响

采用二次生长法制备 SAPO-34 分子筛膜的过程中,先对载体表面进行改性,利用改性剂的共价键合作用增加基底与 SAPO-34 分子筛晶体间的附着力,所用的改性剂为  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570)。为确定制备出的分子筛膜的晶型和结晶度,对其进行 XRD 表征,如图 3 所示。由图 3 可以看出,分子筛膜的 XRD 衍射峰与 SAPO-34 分子筛晶体的 CHA 构型特征衍射峰完全吻合,其余的衍射峰与载体氧化铝的特征峰也一一对应,没有出现明显的杂峰。因此,合成的 SAPO-34 分子筛膜的晶体为典型的 CHA 构型,结晶度高。



1—SAPO-34 分子筛;2—载体;3—样品

图 3 SAPO-34 分子筛膜的 XRD 图片

在制备分子筛膜的过程中,采用传统的二次生长法制备出 SAPO-34 分子筛膜,并与采用载体表面改性而制备的 SAPO-34 分子筛膜进行比较。对 2 种方法合成出的分子筛膜进行 SEM 表征,如图 4 所示。由图 4(a)可以看出,采用传统的二次生长法制备出 SAPO-34 分子筛膜出现晶间缝隙(图中虚线圈标示),这势必会影响其分离效果。而由图 4(b)可以看出,采用共价键合二次生长法制备出的 SAPO-34 分子筛膜连续致密,无晶间裂缝或针孔等缺陷。

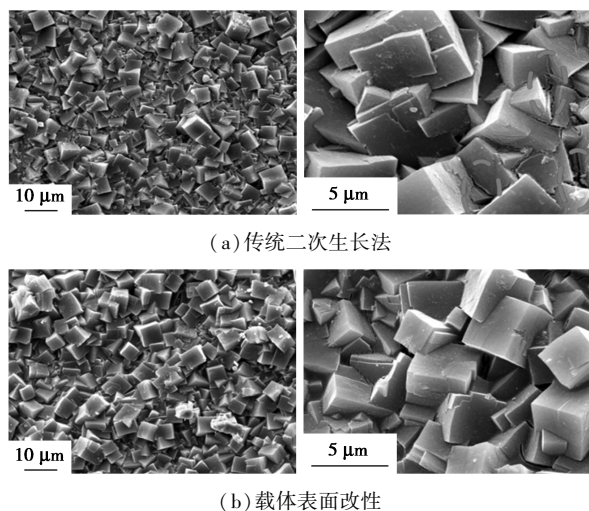


图 4 传统二次生长法及载体表面改性制备的 SAPO-34 分子筛膜 SEM 图

## 2.3 SAPO-34 分子筛膜的气体分离性能测试

采用实验室自主设计的装置对传统二次生长法制备出的 SAPO-34 分子筛膜(M1)和共价键合二次生长法制备出的 SAPO-34 分子筛膜(M2)进行气体分离测试,以评价 2 种方法合成出的分子筛膜的分离性能。在 298 k 和膜两侧压差为 0.1 MPa 条件下,将 M1 和 M2 用于 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 单气体渗透性能测试,其渗透性能与之前文献报道的结果如表 1 所示。笔者采用的二次生长法制备的 M1 对 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 分离选择性达到了 5.07,是文献[13]中相同条件下的 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 分离因子的 3~4 倍,其 CO<sub>2</sub> 的渗透率为  $2.03 \times 10^7 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ,也高于文献值。采用 KH-570 改性载体表面然后用二次生长法制备出的 M2 对 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 分离选择性高达 6.2,是 M1 的 1.3 倍,远远高于文献报道值。由于 M1 存在晶间间隙,所以其气体分离性能弱于 M2,但其 CO<sub>2</sub> 的渗透率要稍大于 M1 对 CO<sub>2</sub> 的渗透率  $1.76 \times 10^7 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 。

表 1 M1、M2 以及文献中 SAPO-34 分子筛膜的  
单气体渗透比较

膜	温度/ °C	渗透率×10 <sup>7</sup> / [mol·(m <sup>2</sup> ·s·Pa) <sup>-1</sup> ]		选择 因子 H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	参考 文献
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		
M1	30	10.30	2.03	5.07	本文
M2	30	10.92	1.76	6.20	本文
SAPO-34	30	0.33	0.23	1.45	[13]
SAPO-34	30	0.60	0.55	1.10	[14]

参考文献

[1] Kosinov N, Gascon J, Kapteijn F, *et al.* Recent developments in zeolite membranes for gas separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 499: 65-79.

[2] 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.

[3] Exter M J D, Jansen J C, Graaf J M V D, *et al.* Zeolite-based membranes preparation, performance and prospects [J]. *Studies in Surface Science & Catalysis*, 1996, 102(6): 413-454.

[4] Das J K, Das N, Roy S N, *et al.* The growth of SAPO-34 membrane layer on support surface for gas permeation application [J]. *Ceramics International*, 2012, 25(12): 1699-1718.

[5] Li G, Yang J, Wang J, *et al.* Thin carbon/SAPO-34 microporous composite membranes for gas separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 374(1/2): 83-92.

[6] Carreon M A, Li S, Falconer J L, *et al.* SAPO-34 seeds and membranes prepared using multiple structure directing agents [J]. *Advanced Materials*, 2010, 20(4): 729-732.

[7] Ping E W, Zhou R, Funke H H, *et al.* Seeded-gel synthesis of SAPO-34 single channel and monolith membranes, for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, s 415-416 (10): 770-775.

[8] Das J K, Das N, Roy S N, *et al.* The growth of SAPO-34 membrane layer on support surface for gas permeation application [J]. *Ceramics International*, 2012, 38(1): 333-340.

[9] Carreon M A, Li S, Falconer J L, *et al.* Alumina-supported SAPO-34 membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(16): 5412-5413.

[10] Kulak A, Lee Y J, Park Y S, *et al.* Orientation - controlled monolayer assembly of zeolite crystals on glass and mica by covalent linkage of surface - bound epoxide and amine groups [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(5): 950.

[11] Huang A, Liang F, Steinbach F, *et al.* Preparation and separation properties of LTA membranes by using 3-aminopropyltriethoxysilane as covalent linker [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 350(1/2): 5-9.

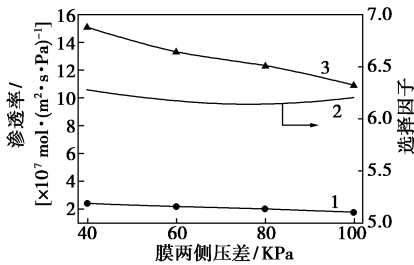
[12] Galeano Y M, Cornaglia L, Tarditi A M. NaA zeolite membranes synthesized on top of APTES-modified porous stainless steel substrates [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 512: 93-103.

[13] Poshusta J C, Tuan V A, And J L F, *et al.* Synthesis and Permeation Properties of SAPO-34 Tubular Membranes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, 37(10): 3924-3929.

[14] Poshusta J C, Tuan V A, Pape E A, *et al.* Separation of light gas mixtures using SAPO-34 membranes [J]. *AIChE Journal*, 2000, 46(4): 779-789. ■

2.4 压差对 SAPO-34 分子筛膜渗透性能的影响

对 M1 分子筛膜进行单气体渗透测试, 研究膜两侧压差对其渗透性能的影响, 结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, M1 分子筛膜对 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的渗透率随着膜两侧压差的增大而变小, 而 M1 分子筛膜对 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 混合气体分离因子随着膜两侧压差的增大先减小后增大。



1—H<sub>2</sub> 渗透率; 2—选择因子; 3—CO<sub>2</sub> 渗透率

图 5 298 K 下 M1 对 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 单气体  
渗透测试

3 结论

在二次生长法制备 SAPO-34 分子筛膜的基础上开发了共价键合二次生长法, 即采用  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷对合成基底表面改性, 利用改性剂的共价键合作用增加基底与 SAPO-34 分子筛晶体间的附着力, 成功制备出高性能的 SAPO-34 分子筛膜。与常规方法制备的 SAPO-34 分子筛膜相比, 所制备的 SAPO-34 分子筛膜没有晶间间隙和针孔等缺陷, 在同等条件下, 对 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气体分离选择性更高。在 298 k 和膜两侧压差为 0.1 MPa 条件下, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气体理想分离因子从 1.45 提高到 6.2, CO<sub>2</sub> 的渗透率从 0.23×10<sup>7</sup> mol/m<sup>2</sup>·s·Pa 提高到 1.76×10<sup>7</sup> mol/m<sup>2</sup>·s·Pa。