

# H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 气体分离膜研究进展

杨启鹏<sup>1</sup>, 李良军<sup>2</sup>, 岳丽宏<sup>1</sup>, 赵学波<sup>2\*</sup>

(1. 青岛理工大学环境与市政工程学院, 山东 青岛 266000;  
2. 中国石油大学(华东)非常规油气与新能源研究院, 山东 青岛 266000)

**摘要:** 气体分离技术有助于提高我国工业废气的回收利用效率, 缓解我国能源短缺的现状。H<sub>2</sub> 是符合人类可持续发展的重要能源, 工业生产中 H<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 气体分离是制备高纯 H<sub>2</sub> 的关键工艺技术。气体分离膜技术由于具备分离效率高、能耗低等特点, 是一种极具发展前景的分离技术。本文以现有膜材料为研究对象, 分析各种气体分离膜的特点及 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离性能, 以期促进该项技术的进一步发展。

**关键词:** 气体分离膜; H<sub>2</sub>; CH<sub>4</sub>; MOF 膜

**中图分类号:** TQ028.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)04-0029-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.04.007

## Research progress of gas separation membrane for H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation

YANG Qi-peng<sup>1</sup>, LI Liang-jun<sup>2</sup>, YUE Li-hong<sup>1</sup>, ZHAO Xue-bo<sup>2\*</sup>

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266000, China;  
2. Research Institute of Unconventional Petroleum and Renewable Energy, China University of

Petroleum(Ease China), Qingdao 266000, China)

**Abstract:** Gas separation technology can improve the recycling efficiency of industrial waste and relieve the stress on energy in China. Hydrogen has been considered as a kind of important energy to meet the requirements of human sustainable development. During production process, the key technology is the separation of pure hydrogen from hydrogen and methane mixtures. Gas separation membrane technology is very important in the future because of its higher separation efficiency and lower energy consumption. In order to promote this technology, the characteristics of different kinds of gas separation membranes are reviewed, which exhibit different gas separation performance for H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

**Key words:** gas separation membrane; H<sub>2</sub>; CH<sub>4</sub>; MOF membrane

我国现代化建设过程中, 工业生产产生大量富含 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的废气, 对于两者的高效分离不仅有助于工业废气的回收再利用, 减轻空气污染, 而且能够促进我国绿色能源的快速发展, 缓解我国能源短缺的现状。目前, H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离技术主要有变压吸附法、深冷法及膜分离法。变压吸附法主要以无机多孔材料为吸附剂, 通过多次间断吸附、脱附过程分离混合气体。深冷法采用机械方法将气体压缩、冷却使之液化, 然后利用 H<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 沸点的不同, 在精馏板上进行质热交换, 从而分离混合气体。目前上述 2 种方法存在能耗大、设备运行成本高、占地面积大、控制系统复杂等问题。气体分离膜技术不仅操作简便, 重要的是其能耗相比其他工艺降低 30% 以上<sup>[1]</sup>, 符合节能型社会发展的要求。该技术的应用将有助于提升 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离工艺水平, 推动我国环保事业快速发展。本文中以现有膜材料为研究对象, 讨论 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 气体分离膜的研究进展, 以期促进

该项技术的进一步发展。

## 1 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离的重要性

现阶段, 我国工业生产产生大量富含 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的混合废气, 如果这些气体直接排空, 会严重危害大气环境, 将成为真正的“废气”, 但这些废气如果能加以回收利用, 将成为巨大的能源宝库。我国的经济要求必须对这些气体回收利用, 促进其变废为宝。一方面 H<sub>2</sub> 热值高, 燃烧后无任何污染物产生, 是理想的绿色能源; 另一方面分离的 CH<sub>4</sub> 可以用作工业制氢的原材料。目前富含 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的混合废气主要有: ①焦炉气, 2 种气体比重占 80% 以上。我国每年产生的焦炉气有 600 多亿 m<sup>3</sup> 被白白浪费, 相当于西气东输项目年输气量的 4 倍。②合成氨过程中产生大量富含 H<sub>2</sub> 的弛放气, 通常 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 体积分数在 70% ~ 90%。

综上, 无论从保护环境角度, 还是能源利用角

收稿日期: 2015-09-29; 修回日期: 2016-01-26

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(21506109)

作者简介: 杨启鹏(1981-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为膜气体分离技术, qipeng\_yang@sina.cn; 赵学波(1965-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为新型金属有机框架材料、新型碳材料的合成、表征及气体吸附特性的研究及新型电极材料、储能材料的开发工作, 通讯联系人, zhaoxuebo@upc.edu.cn。

度,都十分有必要加强低能环保  $H_2/CH_4$  分离技术的发展。此外,我国大力提倡推广的“氢经济”最大问题在于缺乏  $H_2$  输送的基础设施,因而如果能够使用现有的天然气管道进行  $H_2$  输送,将会提高“氢经济”的覆盖面,因此如何经济有效地分离  $H_2/CH_4$  是“氢经济”面临的一个重大问题。

## 2 $H_2/CH_4$ 气体分离膜研究现状

20 世纪 70 年代,已经有关于膜分离  $H_2/CH_4$  的研究报道,随着膜分离技术应用领域的不断拓宽,对于膜材料的研究也得到快速发展,各种膜材料本身及其对  $H_2/CH_4$  气透分离性能各具特点。

### 2.1 有机聚合物膜

有机聚合物膜以聚酰亚胺、聚砜、聚苯醚、乙酸纤维素等最具代表性。由于合成所用的单体二酐和二胺结构种类繁多,目前主要采用聚酰亚胺作为  $H_2/CH_4$  分离膜。聚酰亚胺由于分子结构中自由体积相对较小,因此需要通过引入其他取代基增大其自由体积所占比重,提高膜的气透率。Mariola 等<sup>[2]</sup> 通过热处理含有一 OH 的聚酰亚胺膜,将其自由体积较纯聚酰亚胺膜提高了 1.37 倍,  $H_2$  气透率提高 15 倍,但  $H_2/CH_4$  分离系数有所降低。聚砜类树脂也常用作气体分离膜材料,由于砜基两边含有苯环形成共轭体系,并且硫原子处于最高氧化状态,因此这类聚合物具有良好的抗氧化性。Christopher 等<sup>[3]</sup> 制备聚砜膜,  $H_2$  气透率为 12.1 Barrer,  $H_2/CH_4$  分离系数 30.3。Robeson 等<sup>[4]</sup> 通过对  $H_2/CH_4$  及其他多种气体间大量的分离实验结果分析发现,有机聚合物膜由于自身结构特性,很难同时具备较高气透性及选择性,这是有机聚合物膜未来研究中需要解决的重要问题之一。

### 2.2 混合基膜

用于  $H_2/CH_4$  分离的混合基膜主要是通过添加无机多孔材料改变有机基底的分离性质,通常添加分子筛可以提高混合基膜对于  $H_2/CH_4$  的选择性。理论上,分子筛材料在有机聚合物基底中可以均匀分散,如图 1(a) 所示,气体穿过分子筛扩散,气体分子动力学直径相对较小的  $H_2$  更容易透过膜材料,  $CH_4$  扩散阻力增大,从而达到提高混合基膜选择性的效果。

Wei 等<sup>[5]</sup> 将炭分子筛添加到酚醛树脂中,发现  $H_2$  和  $CH_4$  气透率均略有下降,但两者分离系数增大 181 倍。Gorgojo 等<sup>[6]</sup> 用聚砜与沸石制成混合基膜,当沸石比重由 4% 增大到 14.7% 时,  $H_2/CH_4$  的

分离系数由 165 增大到 398,相比纯聚砜膜增大 12.7 倍。由此可见分子筛的添加可以有效提高纯聚合物膜  $H_2/CH_4$  分离性能。但实际制膜过程中,添加的分子筛材料可能对混合基膜性能产生如下影响。

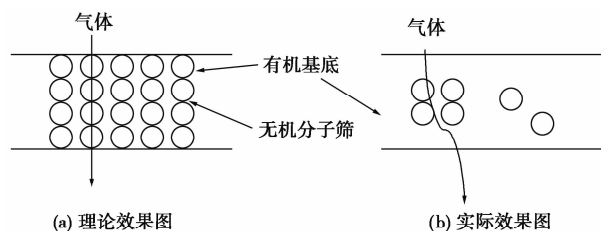


图 1 混合基膜效果图

(1) 分子筛材料与刚性聚合物基底间可能产生缝隙,  $H_2$  和  $CH_4$  通过缝隙产生如图 1(b) 所示效果,即气体没有进入分子筛,而是“绕道而过”。  $H_2$  与  $CH_4$  气体分子动力学直径相差 0.09 nm,这种缝隙将严重影响混合基膜的气体选择性。Liang 等<sup>[7]</sup> 利用聚砜与高岭石掺杂制备混合基膜,随着添加物比重的增加,  $CH_4$  的气透率快速增大,证实混合基膜内存在缝隙,影响膜的气透分离性。Car 等<sup>[8]</sup> 研究发现,随着有机基底中 MOF 晶体比例的增加,出现 MOF 晶体颗粒团聚的现象,从而导致膜气体分离系数降低。

(2) 分子筛材料孔道特点及其对  $H_2$  和  $CH_4$  的吸附性能也起到重要作用。Ren 等<sup>[9]</sup> 研究 MIL-53 (Al) 作为填充物对膜气体分离的影响。MIL-53 (Al) 具有菱形孔道结构,聚酰亚胺无法进入,而小分子  $H_2$  容易进入分子筛内,由于扩散阻力降低,提高了其在混合基膜中的扩散速率,  $H_2$  气透率较纯聚酰亚胺膜提高了 1.06 倍,  $H_2/CH_4$  分离系数提高 5%。Zhang 等<sup>[10]</sup> 研究发现,添加的 MOF 对于  $CH_4$  的吸附能力较强,导致  $CH_4$  气体分子更容易进入 MOF 晶体孔道中,阻断了  $H_2$  分子的渗透扩散路径,从而降低了两者的分离性能。由此可见,正确地选择有机聚合物基底及无机多孔材料的类别对混合基膜  $H_2/CH_4$  的分离性能起到至关重要的作用。

### 2.3 无机膜

近年来,无机膜的发展非常迅速,对于无机膜的研究始于 20 世纪 40 年代,早期的无机膜主要应用在军事领域——核原料铀同位素的分离。90 年代后期,无机膜得到更多的关注。

#### 2.3.1 炭分子筛膜

早在 20 世纪 70 年代已经有关于炭分子筛膜在

气体分离领域的报道,但直到中空纤维炭分子筛膜成功制备后,该项技术才真正引起世界广泛兴趣。通常,可塑性强的聚合物容易涂膜,而且不易产生瑕疵,但在高温、高压下这类有机聚合物制成的膜机械强度较差,容易发生塑化,不易控制炭分子筛膜的质量,例如以聚糠醇制备炭分子筛膜,由于有机膜在热解过程中产生收缩褶皱问题导致实验失败。刚性聚合物有较高的玻璃态转化温度,可以用来制备高质量的炭分子筛膜,缺点是涂膜过程中膜的连续性较差,容易产生瑕疵。近几年对炭分子筛膜基底的研究集中在聚酰亚胺、聚砜等有机物,此类有机聚合物具有高玻璃态转化温度。Kelly等<sup>[11]</sup>热解聚酰亚胺,得到H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分离系数11的炭分子筛膜,H<sub>2</sub>的气透率为 $9.8 \times 10^{-9}$  mol/(Pa·m<sup>2</sup>·s)。另有研究采用以高热稳定性物质与低热稳定性物质混合的方式,利用后者热解容易形成大孔的特点,试图在不降低H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>选择性的同时,提高H<sub>2</sub>气透性。Kim等<sup>[12]</sup>发现,热解聚乙烯吡咯烷酮与聚酰亚胺混合物得到的炭分子筛膜,相比热解纯聚酰亚胺基气体气透率增大。另有研究者采用该方法制膜,提高H<sub>2</sub>气透率的同时,H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分离系数由504.9提高到693.6,由此证明了该方法的可行性。

由于有机聚合物在热解过程中的反应较为复杂,因此炭分子筛膜孔径大小一致性较低,相比炭分子筛膜,碳纳米管膜具有孔径大小一致性高、孔道光滑的特点。研究表明,相比其他多孔材料,气体在碳纳米管中具有更高的扩散速率,结合碳纳米管膜具有孔径大小一致性高的特点,因此碳纳米管膜在气体分离领域的研究潜力将非常大,但由于制备相对较为复杂,目前关于其对于气体分离方面的研究较少。米万良利用 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基底制备了碳纳米管膜,研究结果显示,H<sub>2</sub>的气透率较其他气体快约3倍。未来需要通过简化制备过程、提高孔径一致性、降低管间孔隙率等方法,进一步提高碳纳米管膜的应用范围。

### 2.3.2 沸石膜

自18世纪70年代开始,沸石膜由于具有较好的化学稳定性而受到广泛关注。LTA型沸石膜的制备实现了H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>的气体分离。Huang等<sup>[13]</sup>发现利用静电作用吸附沸石颗粒,使沸石颗粒均匀地沉积在氧化铝表面,这种方法可以制备厚度均匀、孔道定向的沸石膜,H<sub>2</sub>气透率为 $2.5 \times 10^{-7}$  mol/(Pa·m<sup>2</sup>·s),H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>理想分离系数3.6,而且膜具有较好的重现性。Mohammad等<sup>[14]</sup>制备HS沸石膜,发现晶种越

小越容易形成无瑕疵沸石膜,并且对H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>具有较好的选择性,两者分离系数达6.2。另有研究利用钡膜对H<sub>2</sub>有高选择性的特点分离H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>,但钡膜在有其他气体(CH<sub>4</sub>)存在的情况下容易“中毒”失效。为利用钡膜的这种特性,Yu等<sup>[15]</sup>将沸石膜与钡膜组成复合膜,测试时间段内,纯钡膜的H<sub>2</sub>穿透率降低44%,复合膜降低18%,说明复合膜中的沸石膜对钡膜有一定的保护作用,这种功能复合膜是未来分离膜发展的方向之一。

## 2.4 MOF膜

金属有机骨架化合物是一类金属有机杂化材料,具有热稳定性高、孔道结构可控等特点,因而MOF被视为理想的制膜材料。采用MOF膜分离气体主要利用MOF孔道产生的分子筛效应或孔道表面官能团对气体选择性吸附进行气体分离。Yoo等制备IRMOF-3膜,发现孔径降低0.1 nm,H<sub>2</sub>气透率降低25%。Helge等<sup>[16]</sup>制备ZIF-8膜,孔道直径0.34 nm,H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分离系数20.28,H<sub>2</sub>气透率为 $1.54 \times 10^{-7}$  mol/(Pa·m<sup>2</sup>·s),由于ZIF-8对CH<sub>4</sub>的吸附性,因此在混合气体测试中,H<sub>2</sub>气透率下降14%,CH<sub>4</sub>反而增大,导致两者分离系数降低到15.99。对于这种新型膜材料,目前主要采用下列制备方法。

### 2.4.1 原位生长法

原位生长法的特点在于操作过程简单。Liu等<sup>[17]</sup>制备MOF-5膜,H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>理想分离系数2.25,H<sub>2</sub>的最大气透率为 $4.5 \times 10^{-6}$  mol/(Pa·m<sup>2</sup>·s),这是最早报道的关于MOF膜气体分离测试的研究。另有研究采用微波法原位制备MOF-5膜,也得出相似结论,同时缩短了制膜时间。研究者在制备MIL-101膜时指出有机配体与基底表面官能团的性质对原位法制膜影响很大。Hermes等<sup>[18]</sup>研究指出,利用基底表面—CO<sub>2</sub>H基团与Zn<sup>2+</sup>的配位,可以制备致密的MOF-5膜。另有研究者发现,通过基底表面—CO<sub>2</sub>H基团可以定向引导HKUST-1晶体的生长方向,这对于控制MOF膜的结构非常关键。

### 2.4.2 液相外延法

为准确控制MOF膜厚度,研究者提出了液相外延法,但Bell等<sup>[19]</sup>通过研究发现,这种方法的制备条件很难精确控制。Dong-Joo等<sup>[20]</sup>利用该方法制备Ni-MOF-74膜,如图2所示,首先将 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基底在2,5-二羟基对苯二酸溶液中浸泡,然后放入乙酸镍溶液中浸泡一段时间,这样完成一个循环,通过2,5-二羟基对苯二酸上—CO<sub>2</sub>H与 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基底表

面—OH 形成共价键,增强膜与基底的稳定性。同时验证这种方法能定向引导 MOF 膜晶体颗粒定向生长,而且通过循环次数可以准确控制 MOF 膜的厚度。 $\text{Ni-MOF-74}$  膜的  $\text{H}_2$  气透率达  $12.7 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s})$ ,这在 MOF 膜的研究中属于高气透率, $\text{H}_2/\text{CH}_4$  分离系数 2.9。



图 2 液相外延法制备 MOF 膜

### 2.4.3 二次生长法

利用二次生长法制备 MOF 膜过程中,预涂晶种的质量直接决定最终 MOF 膜的质量。研究者提出不同方法改善涂膜工艺:①Varela 等<sup>[21]</sup>将含有晶种的母液滴到基底上,加热到一定温度,防止晶种脱落,原因是有机配体中的 N 与基底表面 Al 形成 N—Al 键,增强了 MOF 膜的稳定性, $\text{H}_2$  气透率约  $1.7 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s})$ ,同时  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  分离系数为 13。②Rajiv 等<sup>[22]</sup>以原位生长法在基底表面形成的不连续 MOF 颗粒为晶种,原位通过二次生长法制备致密的 MMOF 复合膜。目前对于 MOF 膜的制备多采用二次生长法,而且通过实验证实该方法的有效性。研究者利用该方法制备的 HKUST-1 膜, $\text{H}_2$  气透率  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s})$ ,同时  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  分离系数达 5.92。Kang 等<sup>[23]</sup>制备 JUC-150MOF 膜, $\text{H}_2/\text{CH}_4$  分离系数达 26.1,这是比较高的 MOF 膜分离数据。

ZIF 系列膜材料由于孔道直径大多介于  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  分子动力学直径之间,因此近年来的研究越来越多(表 1)。Li 课题组<sup>[24]</sup>合成了 ZIF-7 膜,其孔径 0.35 nm,非常适合  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  的分离,两者分离系数为 14。随着对 ZIF 材料新结构不断探索,研究者陆续制备各种不同形貌 ZIF 膜。ZIF-90 是 Yaghi 课题组<sup>[25]</sup>研制出的一种具有 SOD 结构的晶体,由于 ZIF-90 含有醛基,可以与氨基发生亚胺反应。Huang 等<sup>[26]</sup>基于这一反应,提出了新的制膜方法,以 3-氨基丙基三乙氧基硅作为模板剂,乙氧基与  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  基底表面的羟基反应,同时氨基与 2-羧基咪唑上的醛基反应,这样加固了 ZIF-90 与多孔氧化铝基底的结合度,2 种气体分离系数为 16。这种制膜方法也为今后 ZIF 膜的制备提供了新的思路。

表 1 MOF 膜  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  分离概况

MOF	直径/ nm	厚度/ $\mu\text{m}$	气透性/ $(10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	
			$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$
MOF-5	1.40	85	450	200
MOF-5	1.40	40	80	39
MOF-5	1.40	25	285	103.3
ZIF-7	0.29	1.5	4.55	0.31
ZIF-7	0.29	1.5	7.4	1.18
ZIF-8	0.34	4	6.04	0.48
ZIF-8	0.34	20	17.3	1.33
ZIF-22	0.29	40	20.2	3.02
ZIF-69	0.44	50	6.5	1.85
HKUST-1	0.90	25	110	20

### 2.5 其他膜材料

Blessing 等<sup>[27]</sup>提出利用燃料电池进行  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  分离。Lee 等<sup>[28]</sup>也有过相关报道,但研究发现质子膜电池会因混合气体中含有的碳氢化合物存在导致“中毒”,这是制约其发展的最大问题。Yang 等<sup>[29]</sup>研究制备 COF 膜,这是一类新型的膜材料,COF 可以通过有机配体间的配位作用,形成介于  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  气体分子动力学直径之间的孔道,并且根据有机配体的不同,可以调节孔道表面官能团的性质,实验测得其  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  分离系数约为 10。此外,硅膜由于具有良好的孔隙率,在  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  分离方面也有一定的研究。De 等<sup>[30]</sup>在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  基底上制备高通量硅膜,由于孔径较大(0.38 ~ 0.55 nm), $\text{H}_2$  气透率达  $2 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s})$ , $\text{H}_2/\text{CH}_4$  分离系数大于 500。

### 3 结语

随着我国经济建设的快速发展,能源和环境问题面临的压力越来越大,我国必须采取有效措施,加强节能环保工艺的开发利用,气体分离膜技术是未来具有发展前景的工艺技术,虽然现存膜材料在一定程度上促进了气体膜分离技术的发展,但目前的膜材料都存在一些有待解决的问题,有机聚合物膜的优势在于其可以大尺度地工业化应用,但在高温环境下,有机聚合物膜容易失去原有物理特性。炭分子筛膜具有抗腐蚀能力强,具有较高的化学稳定性、制备成本低的特点,但炭分子筛膜存在孔径大小不易控制、膜制备重复性差的问题。MOF 膜是今后很有发展前景的膜材料,与其他膜材料相比,MOF 膜理论上可以利用气体分子筛效应同时实现  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  的高气透率和高选择性分离,但目前现有文献报道中关于对  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  分离尚缺乏系统的研究,对

混合气体的分离机理还需要大量的实验来进行探索研究。

### 参考文献

- [1] Miral Shah, Michael C McCarthy, Sonny Sachdeva, *et al.* Current status of metal-organic framework membranes for gas separations: Promises and challenges[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 2179 – 2199.
- [2] Mariola Calle, Young Moo Lee. Thermally rearranged (TR) poly(ether-benzoxazole) membranes for gas separation[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(5): 1156 – 116.
- [3] Christopher J Orme, Mark L Stone, Michael T Benson, *et al.* Testing of polymer membranes for the selective permeability of hydrogen[J]. *Separation Science and Technology*, 2003, 38(12): 3225 – 3283.
- [4] Robeson L M. Correlation of separation factor versus permeability membrane[J]. *J Membr Sci*, 1991, 62(2): 165 – 185.
- [5] Wei Wei, Hu Haoquan, You Longbo, *et al.* Preparation of carbon molecular sieve membrane from phenol-formaldehyde Novolac resin[J]. *Carbon*, 2002, 40: 445 – 467.
- [6] Gorgojo P, Uriel S, Tellez C. Development of mixed matrix membranes substrated on zeolite Nu-6(2) for gas separation[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2008, 115: 85 – 92.
- [7] Liang Chia Yu, Uchytíl Petr, Petrychkovych Roman, *et al.* A comparison on gas separation between PES (polyethersulfone)/MMT (Na-montmorillonite) and PES/TiO<sub>2</sub> mixed matrix membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 92(18): 57 – 63.
- [8] Car A, Stropnik C, Peinemann K V. Hybrid membrane materials with different metal-organic frameworks (MOFs) for gas separation[J]. *Desalination*, 2006, 200: 24 – 28.
- [9] Ren Huiqing, Jin Jiaying, Hu Jun, *et al.* Affinity between metal-organic frameworks and polyimides in asymmetric mixed matrix membranes for gas separations[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51(30): 10156 – 10164.
- [10] Zhang Yangfeng, Inga H Musselman, John P Ferraris, *et al.* Gas permeability properties of Matrimid® membranes containing the metal-organic framework Cu-BPY-HFS[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 313(1/2): 170 – 181.
- [11] Kelly Briceno, Montane Daniel, Garcia-Valls Ricard, *et al.* Fabrication variables affecting the structure and properties of supported carbon molecular sieve membranes for hydrogen separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 415: 288 – 297.
- [12] Kim Y K, Park H B, Lee Y M. Carbon molecular sieve membranes derived from thermally labile polymer containing blend polymers and their gas separation properties[J]. *J Membr Sci*, 2004, 243: 9 – 12.
- [13] Huang Aisheng, Jurgen Caro. Cationic polymer used to capture zeolite precursor particles for the facile synthesis of oriented zeolite LTA molecular sieve membrane[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(15): 4353 – 4355.
- [14] Mohammad Sadegh Nabavi, Toraj Mohammadi. Hydrothermal synthesis of hydroxy sodalite zeolite membrane; Separation of  $H_2/CH_4$  [J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 5889 – 5896.
- [15] Yu Jiafeng, Qi Chenchen, Zhang Jixian. Synthesis of a zeolite membrane as a protective layer on a metallic Pd composite membrane for hydrogen purification[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(9): 5000 – 5006.
- [16] Helge Bux, Christian Chmelik, Rajamani Krishna, *et al.* Ethene/ethane separation by the MOF membrane ZIF-8: Molecular correlation of permeation, adsorption, diffusion[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 369(1/2): 284 – 289.
- [17] Liu Yunyang, Ng Zhenfu, Khan Easir A, *et al.* Synthesis of continuous MOF-5 membranes on porous  $\alpha$ -alumina substrates[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 118(1/2/3): 296 – 301.
- [18] Hermes S, Schroder F, Chelminowski R, *et al.* Selective nucleation and growth of metal-organic open framework thin films on patterned COOH/CF<sub>3</sub><sup>-</sup> terminated self-assembled monolayers on Au(III)[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(40): 13744 – 13745.
- [19] Bell C M, Arendt M F, Gomez L, *et al.* Growth of lamellar hofmann clathrate films by sequential ligand exchange reactions; Assembling a coordination solid one layer at a time[J]. *J Am Chem Soc*, 1994, 116(18): 8374 – 8375.
- [20] Dong-Joo Lee, Li Qiming, Hern Kim, *et al.* Preparation of Ni-MOF-74 membrane for CO<sub>2</sub> separation by layer-by-layer seeding technique[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 163(15): 169 – 177.
- [21] Varela Guerrero V, Yoo Y, McCarthy M C, *et al.* Isoreticular metal-organic frameworks and their membranes with enhanced crack resistance and moisture stability by surfactant-assisted drying[J]. *J Mater Chem*, 2011, 27(6): 2652 – 2657.
- [22] Rajiv Ranjan, Michael Tsapatsis. Microporous metal organic framework membrane on porous support using the seeded growth method[J]. *Chem Mater*, 2009, 21(20): 4920 – 4924.
- [23] Kang Zixi, Xue Ming, Fan Lili. Highly selective sieving of small gas molecules by using an ultra-microporous metal-organic framework membrane[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 4053 – 4060.
- [24] Li Yanshuo, Liang Fangyi, Helge Bux, *et al.* Zeolitic imidazolate framework ZIF-7 substrated molecular sieve membrane for hydrogen separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 354: 48 – 54.
- [25] Morris W, Doonan C J, Furukawa H, *et al.* Crystals as molecules: Postsynthesis covalent functionalization of zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Chem Soc*, 2008, 130(38): 12626 – 12627.
- [26] Huang Aisheng, Jurgen Caro. Covalent post-functionalization of zeolitic imidazolate framework ZIF-90 membrane for enhanced hydrogen selectivity[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 4979 – 4982.
- [27] Blessing Ibeh, Chris Gardner, Marten Terman. Separation of hydrogen from a hydrogen/methane mixture using a PEM fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(7): 908 – 914.
- [28] Lee H K, Choi H Y, Choi K H, *et al.* Hydrogen separation using the electrochemical method[J]. *Journal Power Sources*, 2004, 132(1): 92 – 98.
- [29] Yang Zhanlei, Cao Dapeng. Effect of Li doping on diffusion and separation of hydrogen and methane in covalent organic frameworks[J]. *Journal Phys Chem C*, 2012, 116(23): 12591 – 12598.
- [30] De Vos R M, Verwei J H. High-selectivity, high-flux silica membranes for gas separation[J]. *Science*, 1998, 284: 622 – 624. ■