

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.09.021

# CoAPSO-5 分子筛膜制备与 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离性能实验\*

杨文申 郎 林 王凤昆 阴秀丽 吴创之

(中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广州 510640)

**摘要:** 采用原位水热合成法在多孔  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上制备了 CoAPSO-5 分子筛膜; 通过 XRD 和 SEM 检测, 证明所合成的 CoAPSO-5 分子筛膜致密、均一、厚度 20  $\mu$ m 无取向; 通过气体渗透法检测所合成的分子筛膜为无缺陷; 同时, 考察了 CoAPSO-5 分子筛膜对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合气的分离效果, 渗透分离结果显示, 在渗透压差分别为 0.3 和 0.5 MPa 时, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的真实分离系数分别为 4.86 和 5.29。

**关键词:** CoAPSO-5 分子筛膜 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离 水热合成

中图分类号: TK6 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2013)09-0114-04

## CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation Performance and CoAPSO-5 Zeolite Membrane Preparation

Yang Wenshen Lang Lin Wang Fengchan Yin Xiuli Wu Chuangzhi

(Key Laboratory of Renewable Energy and Natural Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The CoAPSO-5 membrane on the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate was synthesized by using in situ crystallization. According to detection results of scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), the 20  $\mu$ m thick membrane was composed of well-intergrown CoAPSO-5 crystals, which were tightly covered on the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate in random orientation. The gas permeation measurements revealed the resulting membrane was of high-quality with few non-zeolitic pores. In addition, the separation property of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> through the synthesized CoAPSO-5 membrane was investigated. When the osmotic pressure was 0.3 MPa and 0.5 MPa, the real separation factor of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> was 4.86 and 5.29 respectively.

**Key words:** CoAPSO-5 Zeolite membrane CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation Hydrothermal synthesis

### 引言

分子筛膜是无机膜的一种, 是一种高效、节能、环保的新型材料, 具有可调控的微孔结构、可调变的催化活性、耐高温、耐有机溶剂、耐生物降解、耐氯化物和强酸强碱溶液、机械稳定性较好、不易老化及使用寿命较长等特点。近年来, 分子筛膜在低品位生物质高效甲烷化利用、液相分离与净化和膜反应器等诸多领域越来越引起人们的广泛关注<sup>[1-7]</sup>。

AFI 型分子筛在催化和分离等领域的应用前

景, 及其具有非线性光学<sup>[8]</sup>和可作为单臂碳纳米管的纳米容器<sup>[9]</sup>等特性, 因此受到了人们广泛关注。AFI 型分子筛包括 SAPO<sub>4</sub>-5、AlPO<sub>4</sub>-5、MeAPO<sub>4</sub>-5 及 MeSPO<sub>4</sub>-5, 均是具有孔道直径为 0.73 nm 的单孔道结构。但分子筛本身的应用具有一定的局限性, 以 CoAPSO-5 分子筛为例, 其本身只能被用作一种催化剂或吸附剂, 且吸附分离过程是一个不连续的过程, 而通过在多孔材料上制备超薄的 CoAPSO-5 分子筛膜层, 或在载体上原位合成厚度仅为亚微米级的 CoAPSO-5 分子筛膜层, 便可通过连续的吸附、选择

收稿日期: 2012-10-10 修回日期: 2012-11-15

\* 国家自然科学基金资助项目(51106165)和广东省自然科学基金重点资助项目(10251007006000000)

作者简介: 杨文申, 助理研究员, 博士, 主要从事生物质燃气净化和生物基纳米材料研究, E-mail: yangws@ms.giec.ac.cn

通讯作者: 阴秀丽, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物质热化学转化与综合利用研究, E-mail: xlyin@ms.giec.ac.cn

渗透、脱附达到气体分离的目的。现阶段,国内外文献中报道的关于 AFI 分子筛膜制备方面采用的方法有二次生长法<sup>[10]</sup>、微波合成法<sup>[11]</sup>、原位水热合成法<sup>[12]</sup>、脉冲激光沉积法<sup>[13]</sup>和电泳沉积法<sup>[14]</sup>。现阶段还没有使用原位水热合成法制备出 CoAPSO-5 分子筛膜的相关报道,更少有关于 AFI 分子筛膜气体渗透分离的报道。本文采用原位水热合成法在多孔  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上制备出连续致密的无取向 CoAPSO-5 分子筛膜,采用 SEM、XRD 及气体渗透法对所合成的分子筛膜进行检测,并考察所制备膜对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合气的分离效果。

## 1 实验

### 1.1 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的制备和预处理

经压片、干燥、焙烧后制得直径 30 mm、厚度 2 mm 的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体。将此载体依次用 1 000 号、1 500 号、2 000 号砂纸打磨至表面平滑,再分别置于 1 mol/L 的 HCl 溶液及 1 mol/L 的 NaOH 溶液中煮沸清洗 15 min,然后在无水乙醇中超声清洗两次,每次 15 min,清洗后的载体在室温下干燥,备用。

### 1.2 CoAPSO-5 分子筛膜的合成

实验过程中所使用的药品均为分析纯,其中异丙醇铝(99.5%)、磷酸(85%)、三乙胺(TEA, 99%)均采购于天津光复试剂有限公司,正硅酸乙酯(TEOS, 98%)为 Aldrich 公司生产。

实验中采用的反应液配方为 1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1.3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.15TEOS:2.4TEA:150H<sub>2</sub>O:0.075Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O。异丙醇铝在常规条件下的溶解度很低,采用油浴溶解的方法将其充分溶解,即将异丙醇铝加入到一定量的水中,并将固液混合物密封在反应釜中,将反应釜放入 403~413 K 的油浴中,在搅拌下溶解 5 h 左右,溶解后的异丙醇铝水溶液为透明状液体。而后将磷酸滴加到异丙醇铝水溶液中,在室温下搅拌 4 h,在搅拌条件下将称量好的乙酸钴加入到混合液中,搅拌 2 h,待金属盐粉末完全溶解后,再将 TEA 和 TEOS 顺次逐步滴加到混合液中,持续搅拌 2 h,待各物质溶解完全后,调解反应液的 pH 值至 4.5。反应液加入到反应釜之前,先将其在室温下老化 10~12 h。将 30 mL 的合成液及  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体置于四氟晶化反应釜内,载体水平向下放置。而后将四氟晶化反应釜密封于不锈钢釜套中,在干燥箱中 453 K 下反应 72 h。反应完毕后,反应釜自然降温至室温,而后取出样品,并用蒸馏水清洗,在干燥箱中 333 K 下过夜干燥。

### 1.3 CoAPSO-5 分子筛膜的表征

CoAPSO-5 分子筛膜表面和截面形貌用飞利浦

公司生产的 XL30ESEM 型扫描电镜进行表征;CoAPSO-5 分子筛膜层用帕纳科公司生产的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪进行表征;同时,采用气体渗透实验检测膜的完备性<sup>[15]</sup>。在脱除模板剂之前,合成出来的完备分子筛膜是不透气的;但是当合成的分子筛膜有缺陷时,气体则是可以透过的。验漏实验中,在膜前端以 N<sub>2</sub> 为示踪气,在膜后端用 He 作为吹扫气,如图 1 所示,通过测定膜后端的 N<sub>2</sub> 含量,即可判定分子筛膜的完备性。

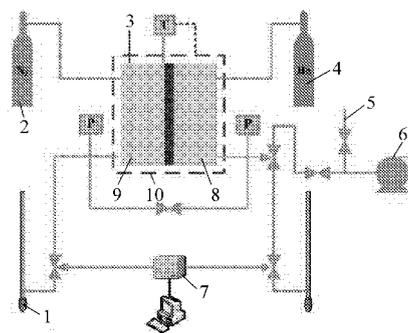


图 1 渗漏实验装备示意图

Fig. 1 Schematic illustration of leaking test

1. 泡沫流量计 2. 检测气 3. 膜池 4. 吹扫气 5. 阀门 6. 真空泵 7. 色谱 8. 渗透端 9. 进气端 10. 炉子

### 1.4 CoAPSO-5 分子筛膜的气体分离评价

在进行气体分离实验之前,样品须放入马弗炉中煅烧以脱除模板剂。即制得的样品经干燥后,在马弗炉中升温至 673 K 并在此温度下保持 3 h,而后继续升温至 753 K 并在此温度下煅烧 8 h,之后再经程序降温至室温(在整个过程中,升温和降温的速率都保持在 0.2 K/min),而后取出样品以进行气体分离实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 与 XRD 表征结果

图 2 为所制备的 CoAPSO-5 分子筛膜的平面和断面 SEM 照片。图 2a 和图 2b 中可以发现  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上生长着一层致密的 CoAPSO-5 分子筛膜,分子筛均是致密交联的,同时由于所加入的金属 Co 的量较低,对分子筛的骨架破坏也较小,所以其形貌虽有变化但并不是很大。

对所制得样品进行 XRD 表征,检测的范围  $2\theta$  为  $5^\circ \sim 50^\circ$ 。检测结果如图 3 中 a 曲线所示,在  $2\theta$  为  $7.44^\circ$ 、 $19.72^\circ$ 、 $21.04^\circ$ 、 $22.34^\circ$  和  $42.68^\circ$  处出现衍射峰,顺次正对应于 CoAPSO-5 分子筛的 (100)、(210)、(002)、(211) 和 (400) 衍射峰,表明所合成的样品为 CoAPSO-5 分子筛膜。图 3 中曲线 b 所示为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的衍射峰,而与图中曲线 a 对比可发现,其  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰的峰高远高于样品中载

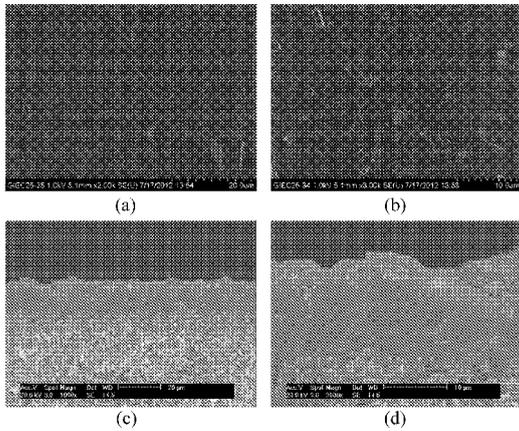


图2 样品 CoAPSO-5 分子筛膜的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of CoAPSO-5 membrane

- (a) 放大 2 000 倍样品平面图 (b) 放大 3 000 倍样品平面图  
(c) 放大 2 000 倍样品断面图 (d) 放大 3 000 倍样品断面图

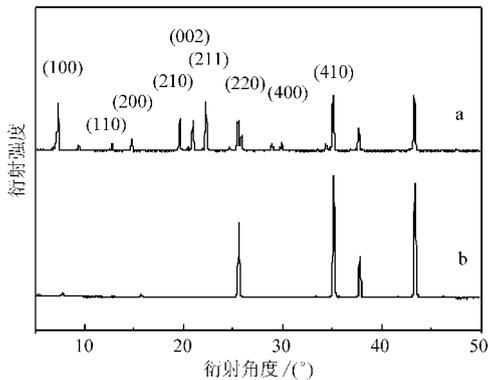


图3 样品 CoAPSO-5 分子筛膜及  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of CoAPSO-5 membrane grown on the  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

体  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的衍射峰,这是由于 CoAPSO-5 分子筛膜生长的相对连续和致密所致。

为了确保膜的完备性,制备的分子筛膜经过干燥箱干燥后,一般先要进行气体渗漏实验。如果其达到标准,然后再经煅烧脱出模板剂后进行  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  气体分离实验。验漏实验中,膜池温度恒定在  $25^\circ\text{C}$ ,前端  $\text{N}_2$  压力为 0.4 MPa,后端 He 为常压,后端气流速约为  $10\text{ mL}/\text{min}$ ,后端气体直接进入气相色谱(GC, FULI9790),在线测定后端气体中的  $\text{N}_2$  含量。当  $\text{N}_2$  渗透量小于  $10^{-11}\text{ mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$  时,可认为该膜致密连续,合成出了较完备的分子筛膜。

$\text{CO}_2/\text{CH}_4$  气体分离实验是在自制的不锈钢气体分离装置中进行的,将合成膜片先用四氟胶带固定在四氟制成的套圈上,然后再将其封入到不锈钢分离器中,用待测气体进行 30 min 吹扫,以确保检

测结果不受杂质气体组分的干扰,膜前后的渗透压差分别控制为 0.3 MPa 和 0.5 MPa。混合气体分离测试采用末端 He 吹扫法,即在气体渗透端用高纯 He 吹扫,用气相色谱检测吹扫气中的气体组分,检测结果如表 1 所示。根据混合气体前后体积分数的变化计算出  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  的真实分离系数分别为 4.86 和 5.29。 $\text{CO}_2$  的动力学直径为 0.33 nm, $\text{CH}_4$  的动力学直径为 0.38 nm,同时根据选择性吸附的原理, $\text{CO}_2$  更容易吸附于 CoAPSO-5 分子筛膜表面形成一层  $\text{CO}_2$  液层,压降越高,这种现象也越加明显<sup>[7]</sup>,使得  $\text{CO}_2$  气体更易透过分子筛膜,从而达到选择性分离的目的。由于 CoAPSO-5 分子筛膜本身孔道大小的限制,通过膜的选择性吸附也只能达到粗分的目的。但利用 CoAPSO-5 分子筛自身的催化活性,在脱除模板剂的过程中,若将 TEA 制备成微孔单壁 CNT<sup>[9]</sup>,便可将 CoAPSO-5 分子筛膜与微孔单壁 CNT(单壁 CNT 膜具有很高的渗透通量<sup>[16]</sup>和  $\text{CO}_2$  选择性<sup>[17]</sup>)的特点和优势结合为一体,从而可提高 CoAPSO-5 分子筛膜在  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  气体分离应用中的选择性。

表 1 在不同压降下,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  混合气在 CoAPSO-5 分子膜分离结果

Tab. 1  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  separating results for synthesized CoAPSO-5 membrane at different pressure drops

| 渗透压差/<br>MPa | 原料气(膜前端)<br>体积分数/% |               | 分离气(膜后端)<br>体积分数/% |               | $\text{CO}_2/\text{CH}_4$<br>分离系数 |
|--------------|--------------------|---------------|--------------------|---------------|-----------------------------------|
|              | $\text{CO}_2$      | $\text{CH}_4$ | $\text{CO}_2$      | $\text{CH}_4$ |                                   |
| 0.3          | 48.42              | 51.58         | 82.02              | 17.98         | 4.86                              |
| 0.5          | 47.77              | 52.33         | 82.88              | 17.12         | 5.29                              |

### 3 结束语

采用传统水热法在多孔  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体上制备出致密交联的 CoAPSO-5 分子筛膜。利用 SEM 和 XRD 分析测试手段及气体渗透实验,证实所制备的分子筛膜是由纯的 CoAPSO-5 分子筛组成,在多孔  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体上形成一层厚度约为  $20\text{ }\mu\text{m}$  的连续致密的无取向分子筛膜,且由于金属 Co 进入分子筛骨架中而导致破坏了其原有形貌。渗透分离结果显示,在渗透压分别为 0.3 和 0.5 MPa 时, $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  的真实分离系数分别为 4.86 和 5.29,由于 CoAPSO-5 分子筛膜本身孔道大小的限制,现阶段只可达到粗分的目的。

### 参 考 文 献

- 徐如人, 庞文琴. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 1~10.
- Lin Y S, Kumakiri I, Nair B N, et al. Microporous inorganic membranes[J]. Separation and Purification Methods, 2002, 31(2):

229 ~ 379.

- 3 Caro J, Noack M, Kölsch P, et al. Zeolite membrane and their potential use in catalysis [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 38(1): 3 ~ 24.
- 4 Jansen K C, Coker E N. Zeolite membranes [J]. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1996, 1(1): 65 ~ 68.
- 5 Ruiz A Z, Li H, Calzaferri G. Organizing supramolecular functional dye-zeolite crystals [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(32): 5 282 ~ 5 287.
- 6 Snyder M A, Tsapatsis M. Hierarchical nanomanufacturing: from shaped zeolite nanoparticles to high performance separation membranes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(40): 7 560 ~ 7 573.
- 7 Li S G, Alvarado G, Richard D N, et al. Effects of impurities on CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations through SAPO-34 membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 251(1 ~ 2): 59 ~ 66.
- 8 Caro J, Marlow F, Hoffmann K, et al. News from AIPO-5: microwave synthesis, application as medium to organise molecules for spectroscopy and nonlinear optics applications, material for one-dimensional membranes [C] // Caro J, Marlow F, Hoffmann K, et al. *Progress in Zeolite and Microporous Materials, Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997, 105: 2 171 ~ 2 178.
- 9 Wang D, Tang Z K, Li G D, et al. Single-walled 4 angstrom carbon nanotube arrays [J]. *Nature*, 2000, 408: 50 ~ 51.
- 10 Hu E P, Li Y, Lai Z P. Synthesis of highly c-oriented AFI membranes by epitaxial growth [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 126(1 ~ 2): 81 ~ 86.
- 11 Yang W S, Zhang B Q, Liu X F. Synthesis and characterization of SAPO-5 membranes on porous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, 117(1 ~ 2): 391 ~ 394.
- 12 Yang W S, Liu X F, Zhang B Q. In situ synthesis and microstructure manipulation of SAPO-5 films over porous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates [J]. *Langmuir*, 2009, 25(4): 2 271 ~ 2 277.
- 13 Trinidad M J, Kenneth J J. Preparation of FeAPO-5 molecular sieve thin films and application as a capacitive type humidity sensor [J]. *Chemistry of Materials*, 1998, 10(12): 4 114 ~ 4 122.
- 14 Lin J C, Yates M Z. Growth of oriented molecular sieve thin films from aligned seed layers [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(17): 4 137 ~ 4 141.
- 15 Lang L, Liu X F, Zhang B Q. Synthesis and characterization of h0h-oriented silicalite-1 films on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(8): 2 353 ~ 2 358.
- 16 Holt J K, Park H G, Wang Y M, et al. Fast mass transport through sub-nanometer carbon nanotubes [J]. *Science*, 2006, 312: 1 034 ~ 1 037.
- 17 宋成文, 姜大伟, 王同华, 等. PMDA - ODA 型聚酰亚胺炭/碳纳米管杂化膜的制备及气体分离性能研究 [J]. *无机化学材料学报*, 2012, 27(9): 923 ~ 927.  
Song Chengwen, Jiang Dawei, Wang Tonghua, et al. Preparation and gas separation properties of carbon/carbon nanotubes hybrid membranes derived from PMDA - ODA polyimide [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, 27(9): 923 ~ 927. (in Chinese)

(上接第 124 页)

- 60 Ahmed J, Ramaswamy H S, Hiremath N. The effect of high pressure treatment on rheological characteristics and colour of mango pulp [J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2005, 40(8): 885 ~ 895.
- 61 Krebbers B, Matser A M, Hoogerwerf S W, et al. Combined high-pressure and thermal treatments for processing of tomato puree: evaluation of microbial inactivation and quality parameters [J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2003, 4(4): 377 ~ 385.
- 62 Plaza L, Munüz M, de Ancos B, et al. Effect of combined treatments of high-pressure, citric acid and sodium chloride on quality parameters of tomato puree [J]. *European and Food Research and Technology*, 2003, 216(6): 514 ~ 519.
- 63 Mavroudis N E, Gidley M J, Sjöholm I. Osmotic processing: effects of osmotic medium composition on the kinetics and texture of apple tissue [J]. *Food Research International*, 2012, 48(2): 839 ~ 847.