文章编号:1000-5862(2017)06-0562-07

合成条件对高硅 SSZ-13 分子筛膜单气体渗透性能的影响

朱美华,袁晓蕾,梁　丽,吴庆喜,张世坤,王贺礼,张　飞,陈祥树*
(江西省无机膜材料工程技术中心,江西师范大学化学化工学院,江西 南昌　330022)

摘要: 采用 2 次水热合成法在多孔莫来石支撑体外表面上制备高硅 SSZ-13 分子筛膜,考察了合成溶胶中的 Si/Al 比、晶化时间、晶化温度、H_2O/SiO_2 比对合成高硅 SSZ-13 分子筛膜的单气体渗透性能的影响. 高硅 SSZ-13 分子筛膜的 CO_2 和 CH_4 的单气体渗透性能依赖于合成溶胶中的 Si/Al 比,Si/Al 比越高,越有利于气体分离. 其次,合成溶胶中 H_2O/SiO_2 比和晶化条件也能够影响分子筛晶体形貌、分子筛层厚度以及分子筛膜的单气体渗透性能. 当合成溶胶的摩尔配比为 1.000 SiO_2:0.100 Na_2O:0.100 TMAdaOH:80.000 H_2O:0.005 Al_2O_3,晶化时间和温度分别为 48 h 和 160 ℃时,制备的高硅 SSZ-13 分子筛膜具有最佳的单气体渗透性能,对 CO_2 的渗透速率可达到 3.0×10^{-7} mol·m^{-2}·s^{-1}·Pa^{-1}),CO_2/CH_4 的理想选择性为 39.

关键词: 高硅 SSZ-13 分子筛膜; Si/Al 比; CO_2/CH_4 气体分离
中图分类号: O 647　　**文献标志码:** A　　**DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2017.06.03

0　引言

CO_2 是导致温室效应加剧的主要因素,因此 CO_2 的分离和捕获是解决与限制人类碳排放的紧急策略之一[1]. 现在工业上 CO_2 的捕捉工艺以化学铵吸附法为主,该法利用 CO_2 气体呈酸性的特点,用呈弱碱性的氨水进行吸收,然后加热使其解吸,从而达到分离 CO_2 的目的. 然而化学铵吸附法存在很多缺陷,吸收剂在循环过程中损耗大、效率低,还出现对系统的腐蚀和发泡现象,造成很大的能耗[2-4],成本昂贵,而且还会对环境造成污染,大大限制了其在工业上大范围推广使用.

膜分离技术是一种高效节能的分离技术,在气体分离方面具有广阔应用前景[5]. 在过去的几十年内许多科研小组成功地将膜材料应用于不同气体分离体系,如有机膜[6]、无机膜[7]、MOF[8] 和混合基质膜[9-10]. 其中分子筛膜具有分子尺寸均匀、孔隙率高、优异的热稳定性和化学稳定性等优点,目前已经有很多关于分子筛膜对气体分离性能的研究和报道[11-12],如 MFI[13-14]、FAU[15]、LTA[16]、DDR[17]、CHA[18-19] 和 MOR[17,20]. Silicalite-1 膜是具有 3 维孔道结构的,但由于其孔道过大导致其分离性能较低,因此不适用于分离小分子气体[21]. 另一方面,全硅 DDR 膜具有八元环(0.36 nm×0.44 nm),且在 CO_2/CH_4 分离体系中对 CO_2 表现出良好的分离性,但是很小的渗透通量限制了它的工业应用[22].

SSZ-13 分子筛膜具有规整的 3 维八元环孔道结构(0.37 nm×0.42 nm),且对 CO_2 具有优先吸附选择性,因此 SSZ-13 分子筛膜对从气体混合物中分离 CO_2 具有潜在应用前景[22-23]. 此外,分子筛膜对水的吸附能力强烈依赖于硅铝比,高硅沸石膜是不可能存在任何孔隙因为水吸附而堵塞的情况,且高硅分子筛膜具备高热稳定性和耐化学性. 此外高硅分子筛膜具备低极性以及很少的非沸石孔道[6-8],所以高硅 SSZ-13 分子筛膜对 CO_2/CH_4 和 CO_2/N_2

收稿日期:2017-05-21
基金项目:"863"计划(2012AA03A609),国家自然科学基金(20906042,20966003)和江西省自然科学基金(2015ACB20018)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,主要从事膜分离与非均相催化的研究. E-mail:cxs66cn@jxnu.edu.cn

小分子气体混合体系是具有优异的分离性能[24]．

本课题组已经成功地制备了 SSZ-13 分子筛膜[25-29]，在较高的进料压力条件下对 CO_2/CH_4 或 C_2H_4/C_2H_6 混合气体体系中的 CO_2 或 C_2H_4 也表现出很好地渗透性能[26]．

为了制备出低缺陷和高性能的高硅 SSZ-13 分子筛膜，需要对合成条件不断地进行优化，所以系统地研究合成条件对膜气体分离性能的影响很有必要．本文在高硅或全硅的合成溶胶（合成溶胶硅铝比的变化范围为 40 ~ +∞）中采用二次水热生长法制备高硅 SSZ-13 分子筛膜，分别研究了不同晶化条件（合成溶胶的 Si/Al 比、H_2O/SiO_2 比、晶化时间、晶化温度）对合成出的高硅 SSZ-13 膜的生长致密程度以及单气体渗透行为的影响．

1　实验部分

1.1　合成高硅 SSZ-13 分子筛膜

通过 2 次水热合成法在多孔莫来石支撑体外表面制备高硅 SSZ-13 分子筛膜．采用涂抹法将自制的 SSZ-13 晶种均匀地涂抹在 10 cm 长的多孔莫来石支撑体（外径 12 mm，内径 8 mm，平均孔径 1.3 m，Nikkato 公司）外表面上．SSZ-13 晶种的平均尺寸约为 500 nm．摩尔配比为 1.000 SiO_2∶0 ~ 0.025 Al_2O_3∶0.100 Na_2O∶40.000 ~ 150.000 H_2O∶0.1000 TMAda-OH（*N*，*N*，*N*-三甲基-1-金刚烷胺），合成所需材料与制备流程在之前的工作中已经有过介绍．为了制备出均相的合成溶胶需要在室温下不断地机械搅拌 2 d．将涂抹晶种的支撑体垂直置于已经放入合成溶胶的不锈钢反应釜中，在 160 ~ 180 ℃烘箱中水热反应 12 ~ 60 h．反应完成后取出膜，用去离子水不断冲洗至中性，然后将其放入常温烘箱中烘干，然后再将烘干后的膜放入 550 ℃的马弗炉中煅烧 15 h，升温和降温速率均为 0.3 ℃ · min^{-1}．煅烧结束后放入 100 ℃的常温烘箱中贮存，备用．

1.2　表征与性能测试

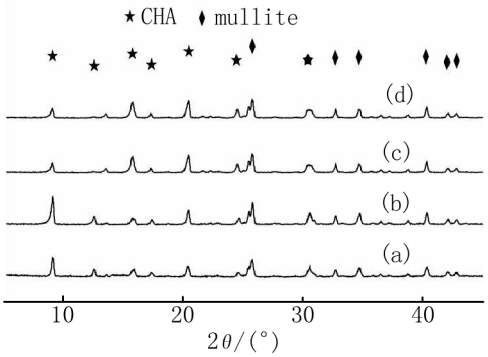
采用型号为 Hitachi SU8020 的场发射扫描电子显微镜（FE-SEM）来观察分子筛膜表面晶粒的尺寸和形貌以及膜层断面厚度和致密程度．采用型号为 Ultima IV 的 X-射线衍射仪（XRD）来测定分子筛膜的取向和结晶程度，测试条件为 Cu K_α 辐射，石墨单色器，管压 40 kV，管流 40 mA，2θ 角度扫描范围为 5° ~ 45°，步长为 0.02 ° · min^{-1}．

采用单气体渗透性来测定膜的分离性能，采用 Wicke-Kallenbach 法在 303 K 和 0.4 MPa 条件下进行测试．将高硅 SSZ-13 分子筛膜置于不锈钢膜组件中，其中膜的两端分别交替用 3 个硅胶圆型圈和 2 个不锈钢圈密封．气体组分透过膜的有效长度默认为 6 cm．

2　结果与讨论

2.1　合成溶胶中 Si/Al 比对高硅 SSZ-13 分子筛膜的影响

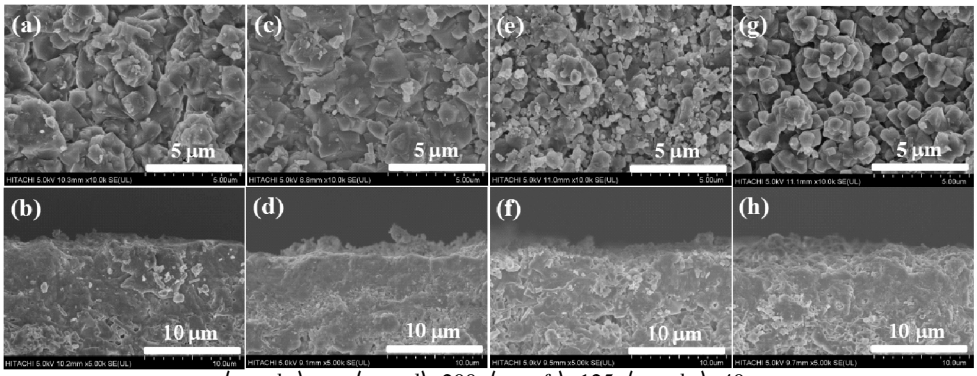
分子筛膜的亲/疏水性强烈依赖 Si/Al 比．Si/Al 比越高，分子筛膜的疏水性越强，越有利于气体分离；Si/Al 比越低，分子筛膜的亲水性越强，越有利于液体分离[29]．另外，相比于低硅条件下，在高硅条件下制备的分子筛膜的缺陷较少[30]．因此，本文研究合成溶胶中的 Si/Al 比对高硅 SSZ-13 分子筛膜的影响．图 1 为不同 Si/Al 比合成溶胶制备出高硅 SSZ-13 分子筛膜的 XRD 图谱，从图 1 可见，在不同 Si/Al 比（Si/Al = 40 ~ +∞）溶胶合成出的高硅 SSZ-13 分子筛膜都具有典型的 CHA 型特征衍射峰，而且没有任何杂晶峰出现．随着合成溶胶中 Si/Al 比的降低，分子筛膜的结晶度呈现先增加后减小的趋势，这是由于 Si/Al 比过低，分子筛膜层表面的晶体被溶解，从而导致结晶度降低．图 2 为不同 Si/Al 比合成溶胶制备的高硅 SSZ-13 分子筛膜 SEM 照片，分子筛膜层的厚度不受合成溶胶中 Si/Al 比的影响，约为 5 m，但合成溶胶中 Si/Al 比会影响分子筛的晶体形貌．从图 2（a）、图 2（c）可以看出，当合成溶胶中 Si/Al 比较高时晶体呈椭球型且尺寸较大；从图 2（e）、图 2（g）可以看出，当合成溶胶中 Si/Al 比较低时晶体趋向于四面体状且尺寸变小；图 2（d）



（a）∞，（b）200，（c）125，（d）40．

图 1　不同 Si/Al 比合成溶胶制备的高硅 SSZ-13 分子筛膜 XRD 图谱

则显示高硅时膜层更为致密. 分子筛膜的气体分离性对膜层中的缺陷是非常敏感的,表 1 列出了不同 Si/Al 比合成溶胶制备的高硅 SSZ-13 分子筛膜的单气体渗透行为数据. 当合成溶胶中 Si/Al 比为 200 时,本研究中的分子筛膜 CHA 型分子筛的衍射峰强度最高(见图 1b),而且分子筛膜层生长更致密(见图 2c 和图 2d),因而制备的高硅 SSZ-13 分子筛膜(M-2)的渗透性能最优(见表 1).



(a,b) ∞,(c,d) 200,(e,f) 125,(g,h) 40.

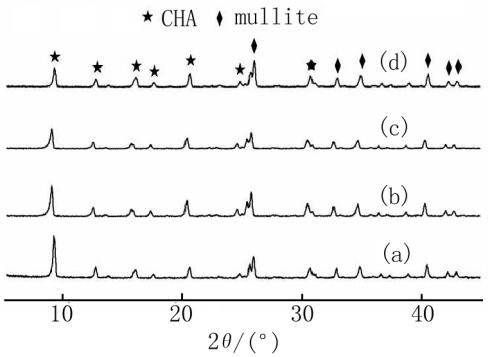
图 2 不同 Si/Al 比合成溶胶制备的高硅 SSZ-13 分子筛膜 SEM 照片

表 1 不同 Si/Al 比合成溶胶对高硅 SSZ-13 分子筛膜单气体渗透性能(25 ℃,0.4 MPa)

编号	Si/Al	渗透速率/(mol·m^{-2}·s^{-1}·Pa^{-1})		α_{CO_2/CH_4}
		CO_2	CH_4	
M-1	∞	8.88E-8	3.15E-9	29
M-2	200	3.00E-7	7.66E-9	39
M-3	125	1.94E-7	1.01E-8	25
M-4	40	4.63E-7	1.33E-7	5

2.2 合成溶胶中 H_2O/SiO_2 比对高硅 SSZ-13 分子筛膜的影响

合成溶胶中水含量的增加会导致溶胶合组分浓度相应地降低. 在水热反应过程中,混合物间的传质性能和碱性对水浓度的变化是十分敏感的. 稀释反应混合物,会使凝胶中各种活性组分的浓度降低,因此,在膜制备过程中,合成溶胶中水的含量起着至关重要的作用. 图 3 为不同 H_2O/SiO_2 比合成溶胶制备出高硅 SSZ-13 分子筛膜的 XRD 图谱. 从图 3 可以看出,基于不同 H_2O/SiO_2 比的高硅 SSZ-13 分子筛膜都具有纯相的 CHA 型特征衍射峰,没有其他杂晶峰的产生,而且随着 H_2O/SiO_2 比的增加,结晶度逐渐减弱. 图 4 为不同 H_2O/SiO_2 比合成溶胶制备的高硅 SSZ-13 分子筛膜的 SEM 照片. 膜层的厚度不受合成溶胶中 H_2O/SiO_2 比的影响. 图 4(a)、图 4(e)、图 4(g)显示出 H_2O/SiO_2 比分别为 40、120、150 时,膜层表面是不致密的,而图 4(c)显示出 H_2O/SiO_2 比为 80 时,膜层表面最为致密. 这归因于低 H_2O/SiO_2 比时溶液中存在更多的晶核,进而产生很多缺陷;另一方面,高 H_2O/SiO_2 比时,溶胶提供的营养不足以支撑晶体在膜表面更好地生长,从而导致膜层缺陷的产生. 表 2 列出了不同 H_2O/SiO_2 比合成溶胶制备的高硅 SSZ-13 分子筛膜的单气体渗透行为数据. 从表 2 可知,随着 H_2O/SiO_2 比的增加,选择性呈现出先增大加后减小的趋势,并且在 H_2O/SiO_2 比为 80 时膜的分离性达到最大值.



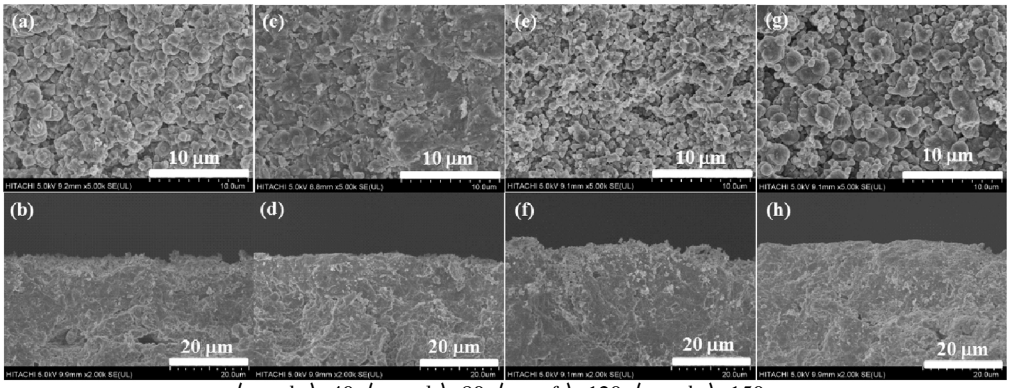
(a) 40,(b) 80,(c) 120,(d) 150.

图 3 不同 H_2O/SiO_2 比合成溶胶制备的高硅 SSZ-13 分子筛膜 XRD 图谱

2.3 2 次水热法中晶化时间与温度对高硅 SSZ-13 分子筛膜的影响

在水热反应的分子筛膜形成初期,晶化温度和

时间会对晶核的形成以及生长产生很大的影响. 此外,由于膜表面晶体的生长取向是随机的,因此晶化条件会对晶体形貌以及分子筛膜的微观结构造成一定的影响. 图 5 和图 7 分别为不同晶化时间和温度条件下制备的高硅 SSZ-13 分子筛膜的 XRD 图谱. 图 6 和图 8 分别为不同晶化时间和温度条件下制备的高硅 SSZ-13 分子筛膜的 SEM 照片. 表 3 和表 4 分别列出了不同晶化条件下高硅 SSZ-13 分子筛膜的单气体渗透行为数据. 图 5 和图 6 显示改变晶化条件均合成出纯相的 CHA 型特征衍射峰,随着晶化温度或时间的增加,结晶度逐渐增强. 由图 6(b) 、图 6(d) 、图 6(f) 、图 6(h) 、图 6(j) 和图 7(b) 、图 7(d) 、图 7(f) 可以发现,随着晶化温度或时间的增加,膜层逐渐增厚. 而在分子筛膜应用于气体分离方面,膜的厚度越薄,越有利于气体的透过. 图 7(g) 显示当晶化时间为 48 h 时,膜层表面最为致密. 图 8(a) 、图 8(b) 显示当晶化温度为 160 ℃时,膜层最薄且致密. 表 3 显示随着时间的延长,膜的选择性逐渐增强,当合成时间为 48 h 时,膜的选择性能达到最佳,继续延长反应时间至 60 h 时,分子筛晶体颗粒逐渐增大,容易导致分子筛层的晶间孔和缺陷增多,进而导致分子筛膜的气体选择性降低. 从表 4 可以明显地看出,随着温度的提高,膜的选择性逐渐降低. 综合上述表征数据可以得出,最佳晶化条件为 160 ℃和 48 h.

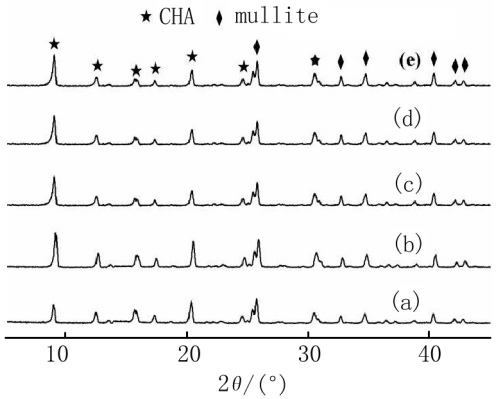


(a, b) 40,(c, d) 80,(e, f) 120,(g, h) 150.

图 4　不同 H_2O/SiO_2 比合成溶胶制备的高硅 SSZ-13 分子筛膜 SEM 照片

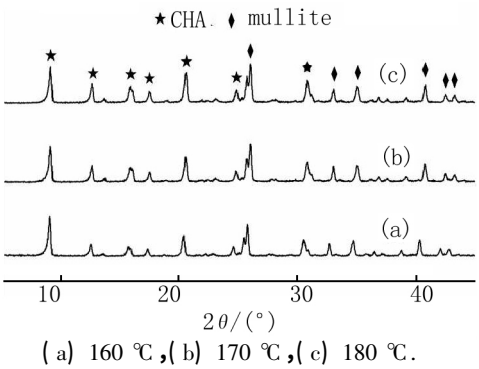
表 2　不同 H_2O/SiO_2 比合成溶胶对高硅 SSZ-13 分子筛膜单气体渗透性能 (25 ℃, 0.4 MPa)

编号	H_2O/SiO_2	渗透速率/(mol · m^{-2} · s^{-1} · Pa^{-1})		α_{CO_2/CH_4}
		CO_2	CH_4	
M-5	40	5.05E-7	2.40E-8	22
M-2	80	3.00E-7	7.66E-9	39
M-6	120	3.60E-7	1.08E-8	33
M-7	150	9.27E-7	9.94E-7	1



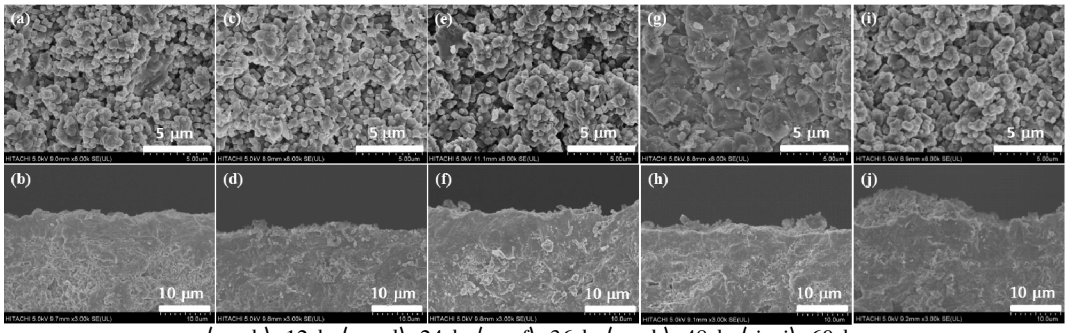
(a) 12 h,(b) 24 h,(c) 36 h,(d) 48 h,(e) 60 h.

图 5　不同晶化时间制备的高硅 SSZ-13 分子筛膜 XRD 图谱



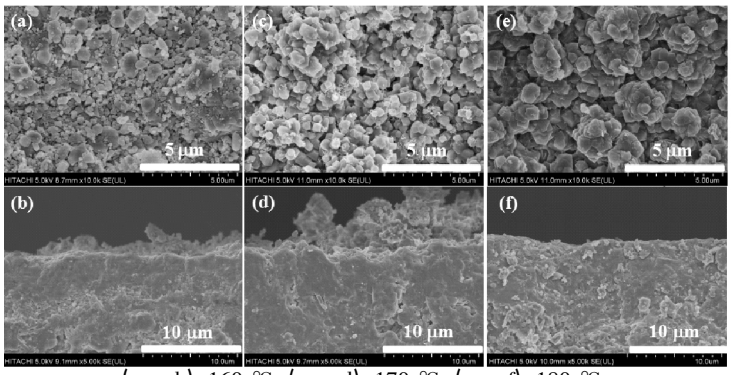
(a) 160 ℃,(b) 170 ℃,(c) 180 ℃.

图 6　不同晶化温度制备的高硅 SSZ-13 分子筛膜 XRD 图谱



(a,b) 12 h,(c,d) 24 h,(e,f) 36 h,(g,h) 48 h,(i,j) 60 h.

图 7 不同晶化时间制备的高硅 SSZ-13 分子筛膜 SEM 照片



(a,b) 160 ℃,(c,d) 170 ℃,(e,f) 180 ℃.

图 8 不同晶化温度制备的高硅 SSZ-13 分子筛膜 SEM 照片

表 3 晶化时间对高硅 SSZ-13 分子筛膜单气体渗透性能(25 ℃,0.4 MPa)

编号	晶化时间/h	渗透速率/(mol·m^{-2}·s^{-1}·Pa^{-1})		α_{CO_2/CH_4}
		CO_2	CH_4	
M-8	12	5.06E-7	4.97E-8	14
M-9	24	3.01E-7	1.53E-8	20
M-10	36	3.01E-7	1.01E-8	30
M-2	48	3.00E-7	7.66E-9	39
M-11	60	3.18E-7	17.14E-8	5

表 4 晶化温度对高硅 SSZ-13 分子筛膜单气体渗透性能(25 ℃,0.4 MPa)

编号	晶化温度/℃	渗透速率/(mol·m^{-2}·s^{-1}·Pa^{-1})		α_{CO_2/CH_4}
		CO_2	CH_4	
M-2	160	3.00E-7	7.66E-9	39
M-12	170	4.21E-7	2.99E-8	14
M-13	180	3.89E-7	3.93E-8	12

3 结论

考察了合成溶胶中的 Si/Al 比、H_2O/SiO_2 比以及晶化时间和温度等合成条件对高硅 SSZ-13 分子筛膜生长及其单气体渗透性能的影响. 当合成溶胶中 Si/Al 比和 H_2O/SiO_2 比分别为 200 和 80,晶化时间和晶化温度分别为 48 h 和 160 ℃时,在管状的莫来石支撑体上能制备一层薄且致密的高硅 SSZ-13 分子筛膜. 在 25 ℃、0.4 MPa 的测试条件下,高硅 SSZ-13 分子筛膜对 CO_2 的渗透速率为 3.0×10^{-7} mol·m^{-2}·s^{-1}·Pa^{-1},理想选择性为 39.

4 参考文献

[1] Yang Zhenzhen,He Liangnian,Gao Jiao,et al. Carbon dioxide utilization with C-N bond formation: carbon dioxide capture and subsequent conversion [J]. Energy Environmental Science,2012,5(5):6602-6639.

[2] Amitesh M. Atomistic modeling toward high-efficiency carbon capture: A brief survey with a few illustrative exam-

ples [J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2014,114(3):163-175.

[3] Ebner A D, Ritter J A. State-of-the-art adsorption and membrane separation processes for carbon dioxide production from carbon dixoxide emitting industries [J]. Searation Science Technology,2009,44(6):273-1421.

[4] Baker R W. Future directions of membrane gas separation technology [J]. Industrial Engineering Chemistry Research,2002,41(6):1393-1411.

[5] Marc P T. Porous inorganic membrane for CO_2 capture: Present and prospects [J]. Chemical Reviews,2014,114(2):1413-1492.

[6] Noack M, Mabande G T P, Caro J, et al. Influence of Si/Al ratio, pre-treatment and measurement conditions on permeation properties of MFI membranes on metallic and ceramic supports [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005,82(1/2):147-157.

[7] Caro J, Albrecht D, Noack M. Why is it so extremely difficult to prepare shape-selective Al-rich zeolite membranes like LTA and FAU for gas separation [J]. Separation and Purification Technology,2009,66(1):143-147.

[8] Noack M, Kolsch P, Dittmar A, et al. Effect of crystal intergrowth supporting substances on the permeation properties of MFI membranes with enhanced Al-content [J]. Microporous and Mesoporous Materials,2006,97(1/2/3): 88-96.

[9] Diestel L, Liu Xinlin, Li Yanshuo, et al. Comparative permeation studies on three supported membranes: Pure ZIF-8, pure polymethylphenylsiloxane, and mixed matrix membranes [J]. Microporous and Mesoporous Materials,2014(189):210-215.

[10] Kosinov N, Auffret C, Gücüyener C, et al. High-flux high-silica SSZ-13 membrane for CO_2 separation [J]. Journal of Materials Chemistry A,2014,2(32):13083-13092.

[11] Kosinov N, Auffret C, Sripathi G, et al. Influence of support morphology on the detemplation and permeation of ZSM-5 and SSZ-13 zeolite membranes [J]. Microporous and Mesoporous Materials,2014(197):268-277.

[12] Gascon J, Kapteijn F, Zorniza B, et al. Practical approach to zeolite memranes and coating: State of the art, opportunities, barriers, and future perspectives [J]. Chemistry of Materials,2012,24(15):2829-2844.

[13] Noack M, Kölsch P, Seefeld V, et al. Influence of the Si/Al ratio on the permeation properties of MFI-membranes [J]. Microporous and Mesoporous Materials,2005,79(1/2/3):329-337.

[14] Nishiyama N, Gora L, Teplyakov V, et al. Evaluation of reproducible high flux silicalite-1 membranes: Gas permeation and separation characterization [J]. Separation and Purification Technology,2001,22/23(1/2/3):295-307.

[15] Huang Aisheng, Wang Nanyi, Caro J. Seeding-free synthesis of dense zeolite FAU membranes on 3-aminopropyltriethoaysilane-functionalized alumina supports [J]. Journal of Membrane Science, 2012(389):272-279.

[16] Kondo M, Kita H. Permeation mechanism through zeolite NaA and T-type membranes for practical dehydration of organic solvents [J]. Journal of Membrane Science,2010, 361(1/2):223-231.

[17] Bergh J, Tihaya A, Kapteijn F. High temperature permeation and separation characteristics of an all-silica DDR zeolite membrane [J]. Microporous and Mesoporous Materials,2010,132(1/2):137-147.

[18] Kosinov N, Auffret C, Gücüyener C, et al. High flux high-silica SSZ-13 membrane for CO_2 separation [J]. Journal of Materials Chemistry A,2014,2(32):13083-13092.

[19] Maghsoudi H, Soltanieh M. Simultaneous separation of H_2S and CO_2 from CH_4 by a high silica CHA-type zeolite membrane [J]. Journal of Membrane Science,2014,470: 159-165.

[20] Nomura M, Tamashiro D, Sakai S, et al. Improvement of MOR zeolite membranes by using ion beam irradiation [J]. Transaction of the Materials Research Society Japan, 2013,38(3):481-484.

[21] Hedin N, DeMartin G J, Roth W J, et al. PFG NMR self-diffusion of small hydrocarbons in high silica DDR, CHA and LTA structures [J]. Microporous and Mesoporous Materials,2008,109(1/2/3):327-334.

[22] Tomita T, Nakayama K, Sakai H. Gas separation characteristic of DDR type zeolite membrane [J]. Microporous and Mesoporous Materials,2004,68(1/2/3):71-75.

[23] Hudson M R, Queen W L, Mason J A, et al. Unconventional, highly selective CO_2 adsorption in zeolite SSZ-13 [J]. Journal of American Chemistry Society,2012,134(4): 1970-1973.

[24] Liu Bo, Zhou Rongfei, Bu Na, et al. Room-temperature ionic liquids modified zeolite SSZ-13 membranes for CO_2/CH_4 separation [J]. Journal of Membrane Science,2017, 524: 12-19.

[25] Zheng Yihong, Hu Na, Wang Huamei, et al. Preparation of steam-stable high-silica CHA (SSZ-13) membranes for CO_2/CH_4 and C_2H_4/C_2H_6 separation [J]. Journal of Membrane Science,2015,475: 303-310.

[26] Kida K, Maeta Y, Yogo K. Preparation and gas permeation properties on pure silica CHA-type zeolite membranes [J]. Journal of Membrane Science,2017,522: 363-370

[27] Wu Ting, Diaz M C, Zheng Yihong, et al. Influence of pro-

pane on CO_2/CH_4 and N_2/CH_4 separations in CHA zeolite membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 473: 201-209.

[28] Kosinov N, Auffret C, Borghuis G J, et al. Influence of the Si/Al ratio on the separation properties of SSZ-13 zeolite membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 484: 140-145.

[29] Huang Aisheng, Wang Nanyi, Caro J. Synthesis of multi-layer zeolite LTA membranes with enhanced gas separation performance by using 3-aminopropyltrirthoxysilane as interlayer [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012 (164): 294-301.

[30] Eilertsen E A, Arstad B, Svelle S, et al. Single parameter synthesis of high silica CHA zeolites from fluoride media [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012(153): 94-99.

The Effects of Synthesis Condition on Single Gas Permeation Performance of High Silica SSZ-13 Zeolite Membrane

ZHU Meihua, YUAN Xiaolei, LIANG Li, WU Qingxi, ZHANG Shikun, WANG Heli, ZHANG Fei, CHEN Xiangshu*

(Jiangxi Inorganic Membane Materials Engineering Research Center, College of Chemical and Chemistry Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: High silica SSZ-13 zeolite membranes are prepared on the outer surface of the porous mullite support by secondary hydrothermal synthesis. Effect of synthesis conditions, such as SiO_2/Al_2O_3 and H_2O/SiO_2 ratios of the precursor synthesis gel, crystallization time and temperature, on the single gas permeation performance of high silica SSZ-13 zeolite membranes are studied in details in this work. The CO_2 and CH_4 single gas permeation performance of high silica SSZ-13 zeolite membranes are greatly depended on the Si/Al ratio of the precursor gel, the high silica SSZ-13 zeolite membranes shows well gas separation performance for CO_2/CH_4 separation. The initial synthesis gel with the medium H_2O/SiO_2 ratio and crystallization conditions are crucial to zeolite crystals morphology, zeolite layer thickness and single gas permeation performance of high silica SSZ-13 zeolite membrane. When the molar composition of the precursor synthesis gel, the crystallization temperature and time are 1.000 SiO_2: 0.100 Na_2O: 0.100 TMAdaOH: 80.000 H_2O : 0.005 Al_2O_3, 160 ℃ and 48 h, the CO_2 permeances is 3.0×10^{-7} mol · m^{-2} · s^{-1} · Pa^{-1} and CO_2/CH_4 separation factor of the as-synthesized SSZ-13 zeolite membrane is 39.

Key words: high silica SSZ-13 zeolite membrane; Si/Al ratio; CO_2/CH_4 gas separation

(责任编辑: 刘显亮)