



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114804146 A

(43) 申请公布日 2022.07.29

(21) 申请号 202210390502.4

(22) 申请日 2022.04.14

(71) 申请人 南京工业大学

地址 211800 江苏省南京市浦口区浦珠南路30号

(72) 发明人 周荣飞 王娜娜 杜靖 柳波
王斌 邢卫红

(74) 专利代理机构 南京瑞弘专利商标事务所
(普通合伙) 32249

专利代理师 冯慧

(51) Int. Cl.

C01B 39/48 (2006.01)

C01B 37/00 (2006.01)

B01D 53/22 (2006.01)

C10L 3/10 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种全硅CHA分子筛膜的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种全硅CHA分子筛膜的制备方法,利用二次生长法在无氟体系中制备全硅CHA分子筛膜。包括以下步骤:(1)全硅CHA分子筛晶种制备;(2)多孔载体上预涂敷晶种;(3)二次生长法制备全硅CHA分子筛膜。本发明采用的溶胶态无氟二次生长法大幅提升了膜制备重复性和过程的环境友好性。本发明所制备的全硅CHA分子筛膜膜层均匀且致密,对CO₂/CH₄和CO₂/N₂混合气体具有良好的优先透CO₂性,可用于天然气纯化和烟道气碳捕集。

1. 一种全硅CHA分子筛膜的制备方法,其特征在于,利用二次生长法在无氟体系中制备全硅CHA分子筛膜;其步骤如下:

(1) 全硅CHA分子筛晶种制备:将硅源、氢氧化锂、有机结构导向剂OSDA和水混合,搅拌老化1~100 h,所形成的溶胶摩尔组成为: SiO_2 : OSDA: LiOH: H_2O =1: (0.1~1): (0.01~0.8): (15~50),将溶胶倒入反应釜并将0~1 wt%的全硅CHA分子筛晶体加入反应釜,在100~250 °C下水热合成1~100 h,将反应所得分子筛晶体经离心、洗涤至中性、干燥和煅烧,得到全硅CHA分子筛晶种;

(2) 多孔载体涂敷晶种:将步骤1中合成的分子筛晶种分散在乙醇溶液中,经超声得到晶种悬浮液,将载体的两端用四氟堵头封闭,在载体上涂覆一层晶种,经烘箱干燥处理后可得到连续致密的晶种层;

(3) 全硅CHA分子筛膜制备:将硅源、氢氧化锂、OSDA和水混合,搅拌老化1~100 h,所形成的溶胶摩尔组成为: SiO_2 : OSDA: LiOH: H_2O =1: (0.1~1): (0.01~0.8): (15~500),将溶胶倒入反应釜,并将步骤2中涂敷晶种的载体放入溶胶,在100~250 °C下水热合成1~100 h,反应完成后取出膜管,再经水冲洗至中性、干燥和煅烧,得到全硅CHA分子筛膜。

2. 根据权利要求1所述的一种全硅CHA分子筛膜的制备方法,其特征在于,步骤1和3所述的硅源为正硅酸四乙酯、正硅酸四甲酯、硅酸钠、硅溶胶、水玻璃或硅粉。

3. 根据权利要求1所述的一种全硅CHA分子筛膜的制备方法,其特征在于,步骤1和3所述的OSDA为*N-N-N*- 三甲基金刚烷基氢氧化铵、*N-N-N*- 三甲基金刚烷基溴化铵、*N-N-N*- 三甲基金刚烷基碘化铵或四乙基氢氧化铵其中一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的一种全硅CHA分子筛膜的制备方法,其特征在于,步骤2中,多孔载体上涂敷晶种层的方法为浸涂法、真空抽吸法、擦涂法或旋涂法。

5. 根据权利要求1所述的一种全硅CHA分子筛膜的制备方法,其特征在于,步骤2中,多孔载体上涂敷晶种层的方法为浸涂法,晶种悬浮液浓度为0.01~0.5 wt%。

6. 根据权利要求1所述的一种全硅CHA分子筛膜的制备方法,其特征在于,步骤2中,全硅CHA分子筛晶种的大小为50~1000 nm,多孔载体上涂敷晶种层厚度为50~1000 nm。

7. 根据权利要求1所述的一种全硅CHA分子筛膜的制备方法,其特征在于,步骤2和3所述的载体材质为氧化锆、氧化钛、莫来石、碳化硅或氧化硅其中的一种或多种或其复合材质。

8. 根据权利要求1所述的一种全硅CHA分子筛膜的制备方法,其特征在于,步骤2和3所述的载体的型式为片状、管状或中空纤维状,平均孔径大小为50~2000 nm。

9. 根据权利要求1所述的一种全硅CHA分子筛膜的制备方法,其特征在于,步骤1和3所述的煅烧采用空气、氧气或臭氧,煅烧温度为150~600 °C,煅烧时间为5~50 h,升降温速率为0.2~2 °C/min。

10. 根据权利要求1所述的一种全硅CHA分子筛膜的制备方法,其特征在于,步骤3所述的加热方式为烘箱加热、油浴加热或微波加热。

一种全硅CHA分子筛膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种全硅CHA分子筛膜的制备方法,特别是利用二次生长法在无氟且溶胶态合成液体系中制备全硅CHA分子筛膜,属分子筛膜制备与分离应用的领域。

背景技术

[0002] 天然气中主要的杂质气体以CO₂为主,由于酸性的不易燃CO₂气体降低了天然气的热值且在潮湿状态下对输送管道有很强腐蚀性,故从天然气(有效成分甲烷)中脱除CO₂成为天然气生产的重要环节。二十世纪七十年代,德国BASF公司开发了甲基二乙醇胺(MEDA)吸收剂用于天然气中脱除CO₂,之后,使用聚合物膜如醋酸纤维膜报道用于工业天然气分离。分子筛膜由于具有优异的化学稳定性、热稳定性和高机械强度,是能高压天然气脱CO₂的理想材料。

[0003] Yu等人(Journal of Membrane Science, 2009, 335: 32-36)报道SAPO-34分子筛膜用于CO₂/CH₄分离;在进料压力为4.6 MPa下,CO₂渗透率为 1×10^{-6} mol/(m² s Pa),CO₂/CH₄选择性为60。磷铝类型的沸石分子筛膜具有较高的亲水性,导致其抗湿性差。文献(Chemical Engineering Research Design, 2020, 153: 37-48)报道在含少量(0.6%)水蒸气下,SAPO-34分子筛膜的CO₂渗透速率大幅下降60%。因此,亲水性低硅分子筛膜在高湿态烟道气碳捕集和天然气纯化应用面临挑战。全硅CHA(也称为全硅CHA)分子筛膜具有八元环的三维孔道结构,孔道尺寸为0.38 nm,在CO₂/CH₄以及CO₂/N₂的混合物气体分离中具有优异的筛分效应。同时全硅骨架赋予了该膜具有超强疏水性。

[0004] 添加氢氟酸等氟化物作为特定矿化剂的分子筛合成路线称为氟路线合成,也成为合成全硅CHA分子筛的通用方法。目前全硅CHA分子筛膜均采用氟路线合成法。WO2017081841A1公开了一种氟路线制备全硅CHA分子筛膜的方法,制备膜的H₂/SF₆选择性大于10。US2014315709A1公开了一种超声选择性沉积一层全硅CHA分子筛晶体层以及在氟路线下制备全硅CHA分子筛膜的方法。文献(Separation and Purification Technology, 2018, 197: 116-121)报道了在氢氟酸为氟源的半固态凝胶体系的全硅CHA分子筛膜制备,CO₂/CH₄分离选择性高达130。作者还发现,在高压且加湿的情况下,膜的CO₂渗透速率与CO₂/CH₄选择性能和在干燥体系中相当,充分表明了全硅CHA分子筛膜的耐湿性和稳定性。文献(Separation and Purification Technology, 2021, 274: 119104)采用六氟化硅作为氟源和硅源合成用于CO₂/CH₄分离的全硅CHA分子筛膜,氟化物的使用对环境仍不友好。

[0005] 目前合成全硅CHA分子筛膜的合成还存在两大难题:(1)现有报道均在氟路线下制备纯相的全硅CHA晶体和膜,氟化物对环境极不友好。(2)在较低且狭窄的n(H₂O)/n(SiO₂)比范围内(比值=4-7)下制备全硅CHA晶体和膜,在这种半固态凝胶体系中难以形成厚度可控且连续致密的膜层,全硅CHA分子筛膜制备的重复性难以保证。

[0006] 如何制备环境友好且高重复制备全硅CHA分子筛膜一直是本领域研究的挑战和难点。氟路线导致全硅CHA分子筛膜的合成路线不绿色;且半固态凝胶难以保证物料流动性而大幅降低膜合成可重复性。

[0007] 目前,由于无法确定硅氧四面体等组分是如何组装成特定孔道结构的分子筛晶体,分子筛晶体在不同反应条件下的成核和结晶的机理尚不清晰(徐如人等《分子筛与多孔材料化学》,2015,科学出版社,第281页),分子筛膜成膜机理更为复杂,不同类型分子筛和分子筛膜的可借鉴性非常小。

发明内容

[0008] 本发明采用溶胶态碱矿化路线替代半固态凝胶氟路线,大幅提升了膜制备重复性和过程的环境友好性。为了避免常用纯氧化铝载体中铝元素迁移到晶体中而降低膜层晶体中的 $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ 比,本发明采用氧化锆、氧化钛等金属氧化物载体。本发明的目的是为了改进现有技术的不足而提供一种全硅CHA分子筛膜的制备方法。通过采用溶胶态碱矿化路线进行二次水热合成全硅CHA分子筛膜,提供一种无氟绿色的全硅CHA分子筛膜的可重复制备方法。

[0009] 本发明的技术方案为:采用溶胶态碱矿化路线,利用二次水热合成的方法在多孔载体上合成全硅CHA分子筛膜。其具体步骤如下:

(1)全硅CHA分子筛晶种制备:将硅源、氢氧化锂、有机结构导向剂OSDA和水混合,搅拌老化1~100 h,所形成的溶胶摩尔组成为: $\text{SiO}_2:\text{OSDA}:\text{LiOH}:\text{H}_2\text{O}=1:(0.1\sim 1):(0.01\sim 0.8):(15\sim 50)$,将溶胶倒入反应釜并将0~1 wt%的全硅CHA分子筛晶体加入反应釜,在100~250℃下水热合成1~100 h,将反应所得分子筛晶体经离心、洗涤至中性、干燥和煅烧,得到全硅CHA分子筛晶种。

[0010] (2)多孔载体涂敷晶种:将步骤1中合成的分子筛晶种分散在乙醇溶液中,经超声得到晶种悬浮液,将载体的两端用四氟堵头封闭,在载体上涂覆一层晶种,经烘箱干燥处理后可得到连续致密的晶种层。

[0011] (3)全硅CHA分子筛膜制备:将硅源、氢氧化锂、OSDA和水混合,搅拌老化1~100 h,所形成的溶胶摩尔组成为: $\text{SiO}_2:\text{OSDA}:\text{LiOH}:\text{H}_2\text{O}=1:(0.1\sim 1):(0.01\sim 0.8):(15\sim 500)$,将溶胶倒入反应釜,并将步骤2中涂敷晶种的载体放入溶胶,在100~250℃下水热合成1~100 h,反应完成后取出膜管,再经水冲洗至中性、干燥和煅烧,可得到全硅CHA分子筛膜。

[0012] 优选地,步骤1和3所述的硅源为正硅酸四乙酯、正硅酸四甲酯、硅酸钠、硅溶胶、水玻璃或硅粉。

[0013] 优选地,步骤1和3所述的OSDA为*N-N-N*-三甲基金刚烷基氢氧化铵、*N-N-N*-三甲基金刚烷基溴化铵、*N-N-N*-三甲基金刚烷基碘化铵或四乙基氢氧化铵其中一种或多种。

[0014] 优选地,步骤2中,多孔载体上涂敷晶种层的方法为浸涂法、真空抽吸法、擦涂法或旋涂法。

[0015] 优选地,步骤2中,多孔载体上涂敷晶种层的方法为浸涂法,晶种悬浮液浓度为0.01~0.5 wt%。

[0016] 优选地,步骤2中,全硅CHA分子筛晶种的大小为50~1000 nm,多孔载体上涂敷晶种层厚度为50~1000 nm。

[0017] 优选地,步骤2和3所述的载体材质为氧化锆、氧化钛、莫来石、碳化硅或氧化硅其中的一种或多种或其复合材质。

[0018] 优选地,步骤2和3所述的载体的型式为片状、管状或中空纤维状,平均孔径大小为

50~2000 nm。

[0019] 优选地,步骤1和3所述的煅烧脱除OSDA采用空气、氧气或臭氧,煅烧温度为150~600 °C,煅烧时间为5~50 h,升降温速率为0.2~2 °C/min。

[0020] 优选地,步骤3所述的加热方式为烘箱加热、油浴加热或微波加热。

[0021] 本发明的有益效果:

本发明专利提出的一种原位制备Si-CHA分子筛膜的方法,避免了采用二次生长法时的制备CHA分子筛晶种以及在载体表面负载晶种的步骤,不需要考虑晶种质量(结晶度和颗粒大小等)对膜制备的影响,膜合成的效率和可重复性大幅提升。本发明中采用了无氟路线进行合成Si-CHA分子筛膜,减少污染,并提升了膜的分离性能。本发明采用溶胶态碱矿化路线替代半固态凝胶氟路线,大幅提升了膜制备重复性和过程的环境友好性。为了避免常用纯氧化铝载体中铝元素迁移到晶体中而降低膜层晶体中的 $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ 比,本发明采用氧化锆、氧化钛等金属氧化物载体。

附图说明

[0022] 图1为实施例1中制备的全硅CHA分子筛晶种的不同放大倍数SEM图。

[0023] 图2为实施例1中氧化锆载体的(a)表面和(b)断面的SEM图。

[0024] 图3为实施例1中涂敷晶种后的载体的(a)表面和(b)断面的SEM图。

[0025] 图4为(a)模拟CHA峰、(b)氧化锆载体、(c)全硅CHA分子筛晶种和(d)实施例1中制备的CHA分子筛膜的XRD图。

[0026] 图5为实施例1中制备的全硅CHA分子筛的表面SEM图。

[0027] 图6为实施例1中制备的全硅CHA分子筛的断面SEM图。

具体实施方式

[0028] 下面结合实施例对本发明做更进一步地解释。下列实施例仅用于说明本发明,但并不用来限定本发明的实施范围。

[0029] 实施例1

全硅CHA分子筛膜制备方法具体如下所述:

(1)全硅CHA分子筛晶种制备:以硅粉为硅源和 N, N, N -三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵为OSDA,将硅粉(Fumed silica, 99 wt%)、氢氧化锂(LiOH, 99.8 wt%)、 N, N, N -三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵(TMAOH, 25 wt%)和水混合,搅拌老化6 h,所形成的溶胶摩尔组成为: SiO_2 : OSDA: LiOH: H_2O =1: 0.3: 0.3: 20,将溶胶倒入反应釜并将0.1 wt%的全硅CHA分子筛晶体加入反应釜,在150 °C下水热合成36 h,将反应所得分子筛晶体经离心、洗涤至中性、干燥,在臭氧气氛下脱除OSDA,煅烧温度为200 °C,煅烧时间为48 h,升温速率为0.5 °C/min,得到~300 nm大小的全硅CHA分子筛晶种。

[0030] (2)多孔载体涂敷晶种:将步骤1中合成的分子筛晶种分散在乙醇溶液中,经超声得到0.05 wt%晶种悬浮液,将管状氧化锆载体的两端用四氟堵头封闭,在多孔载体上涂覆一层晶种,经烘箱干燥处理后可得到连续致密的晶种层,晶种层厚度约为400 nm。

[0031] (3)全硅CHA分子筛膜制备:以硅粉为硅源和 N, N, N -三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵为OSDA,将硅粉(Fumed silica, 99 wt%)、氢氧化锂(LiOH, 99.8 wt%)、 N, N, N -三甲基-

1-金刚烷基氢氧化铵 (TMAdaOH, 25 wt%) 和水混合, 搅拌老化6 h, 所形成的溶胶摩尔组成为: SiO_2 : OSDA: LiOH: H_2O =1: 0.3: 0.3: 35, 将步骤2中涂敷晶种的载体放入溶胶中。装有溶胶和载体的不锈钢反应釜放入烘箱中, 在150 °C下水热合成36 h, 反应后经清洗、干燥和煅烧后得到全硅CHA分子筛膜, 在100 °C下烘干, 在臭氧气氛下脱除OSDA, 煅烧温度为200 °C, 煅烧时间为48 h, 升温速率为0.5 °C/min, 所制得的膜标记为M1。

[0032] 图1为制备的全硅CHA分子筛晶种的不同放大倍数SEM图。合成的全硅CHA晶体呈典型的立方体状, 平均粒径为300 nm。

[0033] 图2为氧化锆载体的表面和断面SEM图。载体平均孔径为200 nm。

[0034] 图3为涂敷晶种的氧化锆载体表面和断面SEM图。晶种完全覆盖载体表面, 晶种层厚度约为400 nm。

[0035] 图4为模拟CHA峰、氧化锆载体、全硅CHA分子筛晶种和制备的CHA分子筛膜的XRD图。与模拟CHA峰项比较, 全硅CHA分子筛晶种和制备的CHA分子筛膜均为纯的CHA分子筛晶体。分子筛膜中含有载体特征峰是由于X射线穿透薄膜检测到载体晶相所致。

[0036] 图5为实施例1中制备的全硅CHA分子筛的表面SEM图。可以看出膜层表面无明显的缺陷, 晶体生长致密。

[0037] 图6为实施例1中制备的全硅CHA分子筛的断面SEM图。可以看出生长的膜层致密连续, 膜层厚度约为1.8微米, 膜层较薄。

[0038] 膜的气体分离性能由气体渗透速率 P 和分离系数 α 两个参数表示。气体渗透速率 P 表示单位时间、单位压力下通过单位面积的膜的气体总量, $P=N/(A \times \Delta P)$, 单位为 $\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$; 分离系数 α 用于评价膜分离效率的高低, $\alpha=P_A/P_B$ 。

[0039] 制备的全硅CHA分子筛膜M1进行 CO_2/CH_4 体系的气体分离性能测试。测试条件为: 温度25 °C, 跨膜压降为0.2 MPa, 渗透侧压力维持在0.103 MPa, 摩尔组成为50/50%, 进料气体流量为4 L/min。用皂泡流量计测定渗透侧的气体流速, 用气相色谱仪(岛津, GC2014)分析渗透侧的气体组成。测试结果见表1。

[0040] 制备的全硅CHA分子筛膜M1进行 CO_2/CH_4 体系的气体分离性能测试。测试条件为: 温度25 °C, 跨膜压降为0.2 MPa, 渗透侧压力维持在0.103 MPa, 摩尔组成为50/50%, 进料气体流量为4 L/min。用皂泡流量计测定渗透侧的气体流速, 用气相色谱仪(岛津, GC2014)分析渗透侧的气体组成。测试结果见表1。

[0041] 制备的全硅CHA分子筛膜M1进行 CO_2/N_2 体系的气体分离性能测试。测试条件和实施例1相同。 CO_2 渗透速率为 $6.3 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 和 CO_2/N_2 选择性为24。

[0042] 实施例2

制备过程与实施例1相同, 不同是步骤1和3中, 硅源为硅溶胶, OSDA为 N , N , N -三甲基-1-金刚烷基溴化铵, 溶胶摩尔组成为: SiO_2 : OSDA: LiOH: H_2O =1: 0.1: 0.1: 15, 合成温度为120 °C, 合成时间为96 h, 使用载体为管状氧化钛载体, 平均孔径为50 nm。所制得的膜标记为M2。

[0043] 制备的全硅CHA分子筛膜M2进行 CO_2/CH_4 体系的气体分离性能测试。测试条件与实施例1相同, 测试结果见表1。

[0044] 实施例3

制备过程与实施例1相同, 不同是步骤1和3中, 硅源为正硅酸四乙酯, OSDA为 N , N ,

N-三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵和四乙基氢氧化铵摩尔比1:1的混合物,溶胶摩尔组成均为:SiO₂: OSDA: LiOH: H₂O=1: 0.5: 0.5: 50,使用载体为中空纤维状二氧化硅/莫来石复合载体,平均孔径为1000 nm。所制得的膜标记为M3。

[0045] 制备的全硅CHA分子筛膜M3进行CO₂/CH₄体系的气体分离性能测试。测试条件与实施例1相同,测试结果见表1。

[0046] 实施例4

制备过程与实施例1相同,不同是步骤1和3中,溶胶老化时间为96 h,反应温度为230 °C,反应时间为5 h,使用载体为片状氧化锆载体,平均孔径为500 nm,在氧气气氛下脱除OSDA,煅烧温度为450 °C,煅烧时间为6 h,升温速率为2 °C/min。所制得的膜标记为M4。

[0047] 制备的全硅CHA分子筛膜M4进行CO₂/CH₄体系的气体分离性能测试。测试条件与实施例1相同,测试结果见表1。

[0048] 实施例5

制备过程与实施例1相同,不同是步骤1和3中,溶胶老化时间为1 h,反应温度为180 °C,反应时间为36 h,在氧气气氛下脱除OSDA,煅烧温度为550 °C,煅烧时间为6 h,升温速率为1 °C/min。所制得的膜标记为M5。

[0049] 制备的全硅CHA分子筛膜M5进行CO₂/CH₄体系的气体分离性能测试。测试条件与实施例1相同,测试结果见表1。

[0050] 实施例6

制备过程与实施例1相同,不同是步骤1中不添加晶种,合成的晶体(作为膜制备用晶种)平均粒径约为1000 nm;步骤2中采用真空抽吸法涂敷晶种,抽吸时间为30 s,晶种液浓度为0.5 wt%,晶种层厚度为1000 nm。所制得的膜标记为M6。

[0051] 制备的全硅CHA分子筛膜M6进行CO₂/CH₄体系的气体分离性能测试。测试条件与实施例1相同,测试结果见表1。

[0052] 实施例7

制备过程与实施例1相同,不同是步骤1中添加晶种为1 wt%,合成的晶体(作为膜制备用晶种)平均粒径约为100 nm;步骤2中采用真空抽吸法涂敷晶种,抽吸时间为60 s,晶种液浓度为0.02 wt%,晶种层厚度为100 nm;步骤3中溶胶摩尔组成为SiO₂: OSDA: LiOH: H₂O=1: 1: 0.8: 400。所制得的膜标记为M7。

[0053] 制备的全硅CHA分子筛膜M7进行CO₂/CH₄体系的气体分离性能测试。测试条件与实施例1相同,测试结果见表1。

[0054] 实施例8

制备过程与实施例1相同,不同是步骤3中,溶胶摩尔组成为1SiO₂: 10SDA: 0.8LiOH: 400H₂O,采用微波加热,反应温度为170°C,反应时间为1 h。所制得的膜标记为M8。

[0055] 制备的全硅CHA分子筛膜M8进行CO₂/CH₄体系的气体分离性能测试。测试条件与实施例1相同,测试结果见表1。

[0056] 对比例1 含氟凝胶体系制备全硅CHA分子筛膜

(1) Si-CHA晶种制备:将硅粉(Fumed silica, 99 wt %)和N-N-N-三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵(TMAdaOH, 25 wt%)和去离子水混合,室温下充分搅拌至完全溶解,再向其中

加入Si-CHA分子筛,将混合物在60℃加热,充分搅拌直至干粉状,向其中加入氢氟酸(HF, 40wt%)直至溶胶成中性。加热蒸发水分到所需的含水量,所合成溶胶摩尔组成为:SiO₂: TMAdaF: H₂O= 1: 0.8: 6.5。将上述溶胶置于不锈钢反应釜中,在150℃温度下水热合成72 h,反应完成后取出,将反应所得产物经离心、洗涤至中性、干燥和煅烧,可得到Si-CHA分子筛晶种,晶种尺寸约为200~300 nm.。

[0057] (2) 多孔载体涂敷晶种:将步骤1中合成的晶种分散在乙醇溶液中,经超声得到0.05 wt%晶种悬浮液,将管状多孔氧化锆载体的两端用四氟堵头封闭,在管状多孔载体(氧化锆/氧化铝复合载体,平均孔径100 nm)上通过浸渍提拉法涂覆一层晶种,经烘箱干燥处理后可得到连续致密的晶种层。

[0058] (3) Si-CHA分子筛膜的制备:溶胶制备与步骤1相同,不同的是合成溶胶摩尔组成:SiO₂: TMAdaF: H₂O= 1: 0.5: 5.5;将涂敷晶种的载体置于装有上述溶胶的不锈钢反应釜中,在150℃下水热合成36 h,反应后经清洗,干燥和煅烧后得到Si-CHA分子筛膜;在100℃下烘干,在臭氧气氛下脱除结构导向剂,煅烧温度为200℃,煅烧时间为48 h,升温速率为0.2℃/min。所制得的膜标记为M9。

[0059] 制备的Si-CHA分子筛膜M9进行CO₂/CH₄气体分离性能测试。测试方法和条件和实施例1一致。测试结果见表1。

[0060] 表1 实施例与对比例对CO₂/CH₄混合气体分离性能

膜编号	CO ₂ 渗透速率 [× 10 ⁻⁷ mol/(m ² s Pa)]	CO ₂ /CH ₄ 分离选择性
M1	5.9	96
M2	5.7	70
M3	5.2	85
实施例 M4	6.1	75
M5	6.3	68
M6	5.5	60
M7	5.0	71
M8	9.6	60
对比例 M9	4.5	45

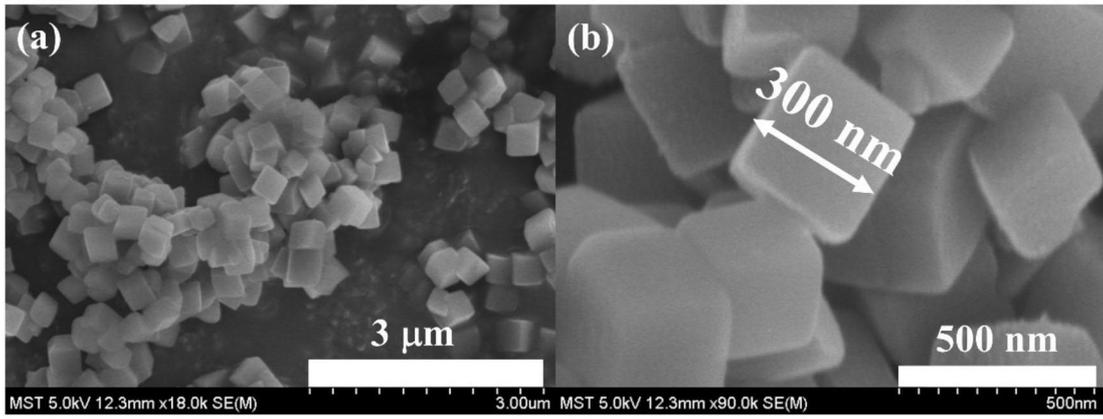


图1

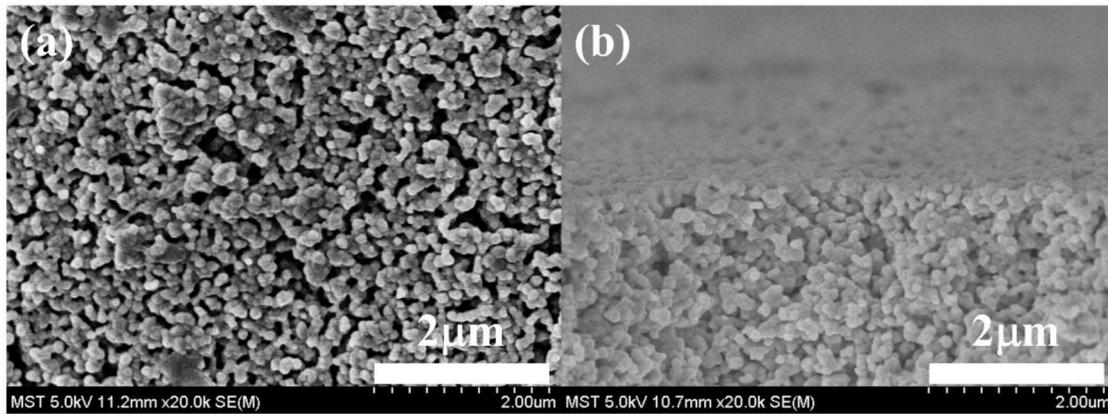


图2

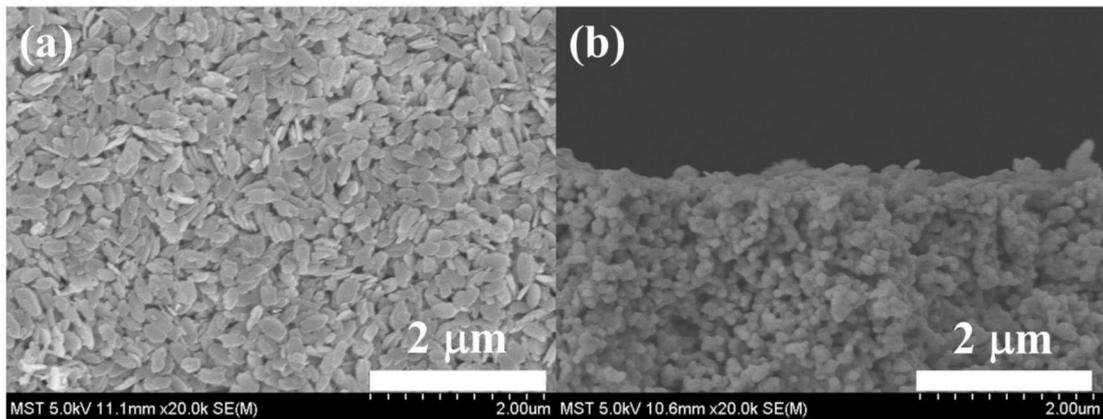


图3

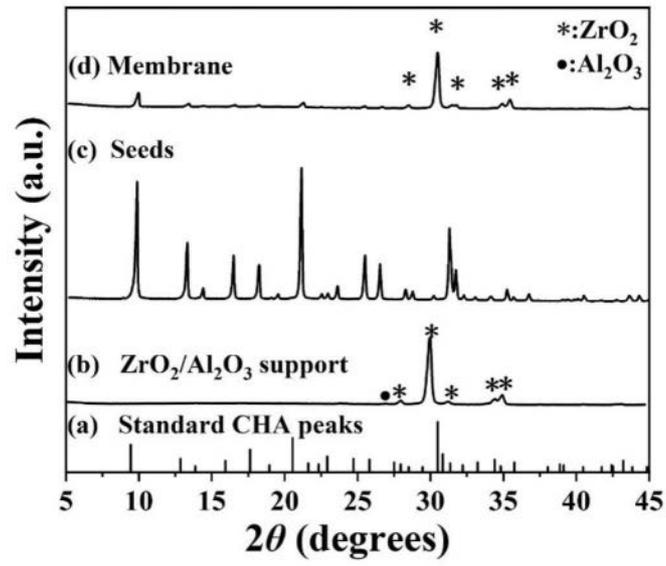


图4

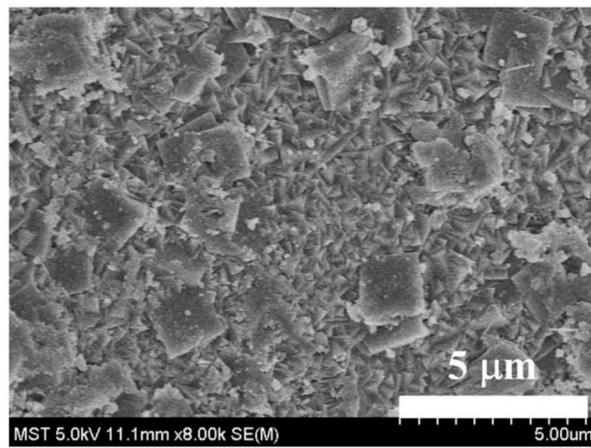


图5

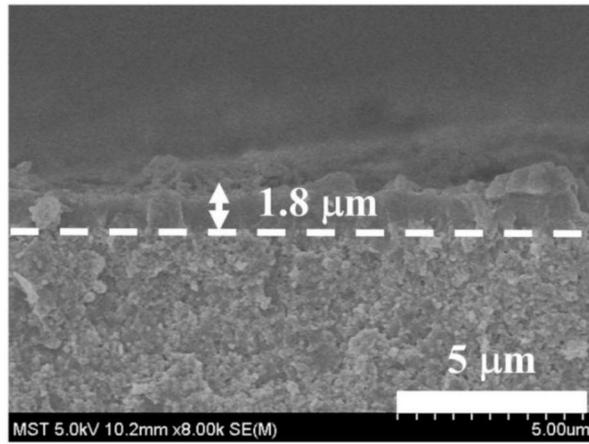


图6