

菱沸石分子筛膜的合成调控与气体分离研究进展

李子宜¹, 章佳佳¹, 邹小勤², 左家玉¹, 李俊¹, 刘应书¹, 裴有康^{3,4}

(1. 北京科技大学 能源与环境工程学院, 北京 100083; 2. 东北师范大学 化学学院, 长春 130024; 3. 香港中文大学(深圳) 理工学院, 深圳 518172; 4. 明尼苏达大学 机械工程系, 明尼阿波利斯 55455, 美国)

摘要: 菱沸石(Chabazite, CHA)分子筛膜因其八元环小孔(0.38 nm)三维孔道结构、可调的表面特性、较高的材料稳定性与制备可重复性, 在轻质气体分离方面具有优异性能, 近年来逐渐成为分子筛膜研究热点之一。本综述介绍了两种CHA分子筛膜(SAPO-34膜、SSZ-13膜)的基本特性, 对比了CHA分子筛膜的合成方法(原位合成法、二次生长法、微波加热法)优缺点及其应用现状, 并重点针对主流的二次生长法制备SSZ-13膜与SAPO-34膜过程中关键条件对薄膜质量的影响规律进行了详细阐述, 包括铺种条件(载体种类、晶种类别、铺种方式), 水热合成条件(晶化时间、晶化温度、含水量、硅铝比、模板剂、阳离子种类)与煅烧方式(常规煅烧、分段煅烧、快速热处理), 经细化分析总结出上述两种膜的优选合成条件; 并进一步汇总了CHA分子筛膜表面化学调控(硅铝比调控、阳离子交换、杂原子替换、氨基功能化、表面修饰)对气体分离增强的策略, 总结了CHA分子筛膜在各种气体体系中的分离特点与单组分气体渗透特性。最后, 对CHA分子筛膜今后的发展和应用前景进行了展望。

关键词: 分子筛膜; 菱沸石; 合成制备; 表面化学调控; 气体分离; 综述

中图分类号: TQ127 文献标志码: A

Synthesis and Gas Separation of Chabazite Zeolite Membranes

LI Ziyi¹, ZHANG Jiajia¹, ZOU Xiaoqin², ZUO Jiayu¹, LI Jun¹, LIU Yingshu¹, PUI David Youhong^{3,4}

(1. School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Institute of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China; 3. School of Science and Engineering, The Chinese University of Hong Kong, Shenzhen 518172, China; 4. Department of Engineering, University of Minnesota, Minneapolis 55455, USA)

Abstract: Chabazite (CHA) zeolite membranes exhibit superior performances in light gas separations owing to the eight-membered ring channel structure with small pore size (0.38 nm), adjustable surface characteristics, and high material stability and preparation reproducibility, and have gradually become one of the hot spots of zeolite membrane research in recent years. This review article first introduces the basic characteristics, the two typical CHA zeolite membranes (SAPO-34 and SSZ-13 membranes), then compares the synthesis and preparation methods of CHA zeolite membranes (*in-situ* synthesis, secondary growth synthesis, microwave heating methods) and analyzes their advantages and disadvantages in application status. The influences of their key synthesis conditions of the secondary growth as the

收稿日期: 2020-09-22; 收到修改稿日期: 2020-10-27; 网络出版日期: 2020-12-10

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(21808012); 中央高校基本科研业务费(FRF-IDRY-19-025)

National Natural Science Foundation of China (21808012); Fundamental Research Funds for the Central Universities (FRF-IDRY-19-025)

作者简介: 李子宜(1990-), 男, 副教授. E-mail: ziyili@ustb.edu.cn

LI Ziyi(1990-), male, associate professor. E-mail: ziyili@ustb.edu.cn

通信作者: 刘应书, 教授. E-mail: ysliu@ustb.edu.cn

LIU Yingshu, professor. E-mail: ysliu@ustb.edu.cn

mainstream synthesis method on the qualities of SSZ-13 and SAPO-34 membranes have been elaborated in detail, mainly including 1) the seeding conditions, such as carrier type, seeding crystal and seeding approach; 2) the hydrothermal synthesis conditions, such as crystallization time and temperature, water content, silica-to-alumina ratio, structure directing agent, and cation type; 3) the calcination approaches, such as conventional calcination, staged calcination, and rapid heating treatments. After comparative analysis, the preferred synthesis conditions of the above two typical CHA zeolite membranes are proposed. Furthermore, the modulation of membrane surface chemistry is discussed for the enhancement in gas separation, such as silica-to-alumina ratio adjustment, ion exchange, heteroatom substitution, amino-group functionalization, and surface modification. The detailed characteristics of gas separation in various gas mixture systems and the permeation properties of different single gases on CHA zeolite membranes are analyzed and summarized as well. Finally, the future development of CHA zeolite membranes is prospected.

Key words: membrane; chabazite; synthesis; surface chemistry modulation; gas separation; review

膜分离技术作为一种高效节能的环保分离技术,在工业产品气制取、废气综合利用及环境保护等方面具有广阔的应用前景。相对于传统的蒸馏、萃取、重结晶等分离方法,膜分离技术具有低能耗、低成本、低污染、高效率等优势。沸石分子筛膜作为无机多孔膜的重要成员之一,除了具备耐高温性、抗微生物性、结构稳定性好、化学性能稳定等优点之外,还因与大多分子尺寸相近的孔道结构以及结构中的较窄孔径分布和均一孔道,具有在分子尺度上对不同动力学直径分子的分离选择性、较强的设计与适应性^[1]。相比中孔(如: MFI)或大孔分子筛(如: FAU)薄膜^[2-3],以 LTA、CHA、DDR、AEI 等为代表的八元环小孔分子筛膜,主孔径一般小于 0.4 nm,在诸多轻质气体分离体系中(如: H₂、CO₂、Xe)备受青睐^[4]。

近 20 年来,CHA 分子筛膜的发表文章数量呈逐年上升趋势,截止到目前已达到约 180 篇,在几大常见的八元环分子筛膜中呈现一定的优势(图 1)。CHA 分子筛膜具有 0.38 nm×0.38 nm 的孔径和 17.3%孔隙度,对 CO₂/烃类、H₂/其他小分子等混合物具有较大的筛分作用,对于 CO₂/CH₄ 分离,分离选择性最高可以达到 270^[5];此外,还因高对称度、开放的三维结构而具备较高的制备可重复性与工业适用性^[6]。SSZ-13 膜和 SAPO-34 膜分别是硅铝、磷铝酸盐的具有 CHA 拓扑结构的两种分子筛膜,前者最早由 Falconer 等^[7]通过二次生长法成功合成,具有硅铝比可调、耐酸、水热稳定性好等优点,同时也存在合成周期较长、合成影响因素较多、模板剂昂贵等缺点;后者最早由 Zhang 等^[8]通过原位合成法合成得到,具有热稳定性好、水热性能稳定等优点,相较于 SSZ-13 膜更易吸附极性分子,但仅具有中等的耐酸性,常温下易吸水,同时具有硅铝比

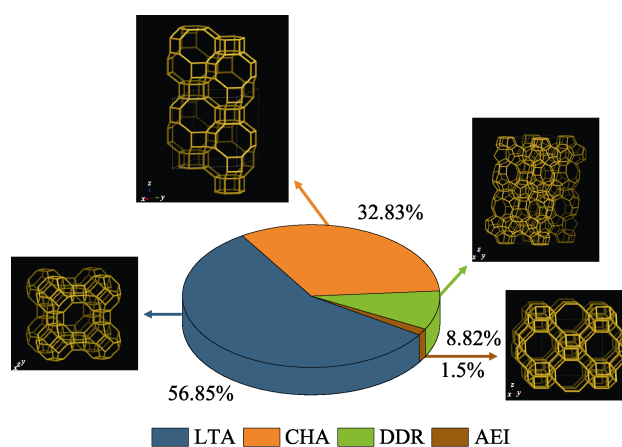


图 1 八元环分子筛膜相关出版文章比例
Fig. 1 Proportions of publications and structures for primary 8-membered ring zeolite members

调节范围较小、合成影响因素较多等不足^[9]。

分子筛膜的气体分离一般分为表面吸附和孔道扩散两个过程^[1,10]。首先,不同的分子吸附在分子筛膜表面;其次,在化学势的作用下,分子从一个吸附位点跃迁至下一个吸附位点或空位^[11],从而进入分子孔道并扩散至渗透端。分子筛膜的表面特性与气体分子极性决定了表面吸附强度,孔径尺寸及构型与气体分子动力学直径的关系决定了孔道扩散特性。CHA 分子筛膜具有与诸多轻质气体动力学直径相近的孔径,同时可通过改变硅铝比调控表面的亲疏水性^[12],易于形成较为显著的膜内扩散差异(极端情况下为分子筛分效应)^[13],是目前分离轻质气体被认可的理想分子筛膜材料之一^[14]。本文重点综述当前国内外 CHA 分子筛膜的合成方法与气体分离研究现状,阐释合成条件对薄膜质量以及薄膜结构对气体分离性能的影响规律,并对其未来发展和应用前景作出了展望。

1 CHA 分子筛膜的合成方法

1.1 原位合成法

原位合成法是将载体直接放置于合成溶液中, 使分子筛直接在载体表面成核、生长, 形成分子筛膜的传统方法(图 2)。该法操作简单且所需合成设备简易, 但难以一次性合成连续且致密的薄膜, 通常需采用多次原位合成弥补缺陷, 但这样又会增加合成复杂性并可能导致已合成晶体转晶或溶解^[15-16]。另外, 原位合成法无法保证分子筛晶体优先生长于载体表面, 不易控制膜厚, 易导致膜过厚或不均匀^[17]。当前采用原位合成法制备 CHA 分子筛膜的成功案例较少, 主要探索集中在 SAPO-34 膜的制备上, 如 Hong^[18]、Li^[19]等利用原位合成法制备出 SAPO-34 膜, 分别用于氢气纯化与 CO₂/CH₄ 分离。

1.2 二次生长法

二次生长法是预先在载体表面涂敷晶种并作为生长中心继续生长成膜的一种合成方法^[20](图 2), 该方法可缩短合成时间, 提高合成效率, 而且能更好地控制膜层厚度和晶体微观结构。此外, 晶种在载体表面的修饰作用还可减少载体对成膜过程的影响, 避免缺陷的产生。目前国内外从事 CHA 分子筛膜合成研究的主要团队, 基本采用二次生长法, 其中包括最初合成 CHA 分子筛膜的科罗拉多大学的 Falconer 和 Noble 等^[5,21-23]。针对 SSZ-13 膜

的二次生长法合成, 国外课题组例如 Kosinov 和 Choi 等^[14,24-26]成功合成出薄而均匀且分离性能良好的高硅 SSZ-13 膜; 国内的顾学红、周荣飞、陈祥树等^[27-34]得到了渗透性较高以及分离性能良好的 SSZ-13 膜。针对 SAPO-34 膜的二次生长法, 国外的 Carreon、Yu 和 Funke 等^[35-40]有着多年的研究经验, 成功制备出对轻质气体具有良好分离效果的 SAPO-34 膜, 国内的顾学红、张延风等^[41-44]也成功合成出渗透性能以及分离性能优良的致密 SAPO-34 膜, 用于 CO₂/CH₄ 和甲醇/碳酸二甲酯分离。在二次生长法合成 CHA 分子筛膜过程中, 不同的铺种、水热合成与煅烧条件都会对膜的结构、致密度、气体渗透性及分离选择性产生不同程度的影响。针对实际工业应用所需的 CHA 分子筛膜大面积、规模化批量生产, 二次生长法亦是首选方法, Sato 等^[45]率先在面积为 45 cm² 的管状载体上合成了具有高重现性的高硅 SSZ-13 膜; Li 等^[1]在面积为 39 cm² 的载体上成功合成了高质量的管状 SAPO-34 膜。

1.3 微波加热法

微波加热法是微波辐射下的水热合成法, 通过离子振荡和偶极子旋转使正常的水分子氢键发生旋转, 分离出的活性水分子具有更高的溶解凝胶的能力(图 2)。与常规加热相比, 合成的晶体尺寸小而均匀, 缩短了合成时间, 提高合成效率^[46]。基于微波加热法, Hu 等^[47]制备出薄(厚度为 4 μm)且致密的

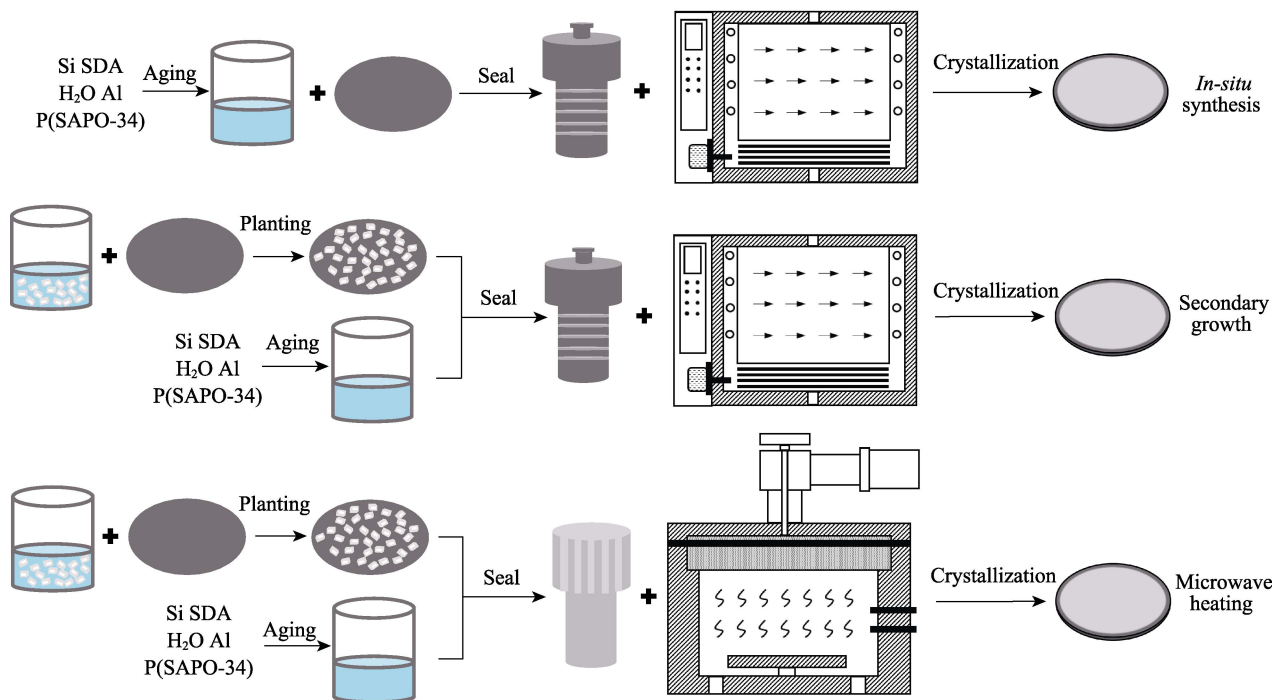


图 2 CHA 分子筛膜制备方法流程图

Fig. 2 Schematic diagrams of CHA zeolite membrane preparation methods

表 1 CHA 分子筛膜合成方法对比
Table 1 Comparison of CHA zeolite membrane synthesis methods

Method	Advantage	Disadvantage	Status of use
<i>In-situ</i> synthesis	① Simple production equipment ② Easy to use	① Low success rate ② Long synthesis time ③ Difficult to control	Less research, basically used for the synthesis of SAPO-34 membrane
Secondary growth	① Simple production equipment ② High success rate ③ Short synthesis time	① Tedious steps	More research, conducive to large-scale mass production
Microwave heating	① High success rate ② Short synthesis time	① Tedious steps ② High equipment cost ③ High energy consumption	New method, still in basic research stage

SSZ-13 膜,用于乙醇和异丙醇的水溶液分离,较常规加热,合成时间缩短为原来的 1/3,渗透通量提升了一倍;Liu 等^[48]合成出尺寸均匀的 SAPO-34 晶体(400 nm)与薄(3 μm)且致密的 SAPO-34 膜;较常规加热,合成时间缩短为原来的 1/4;Chew 等^[49]在短时间内(2 h)成功合成出尺寸均匀(<1 μm)的 SAPO-34 晶体与较薄(3~4 μm)的 SAPO-34 膜,用于 CO₂/CH₄ 分离。然而,微波加热法所需的微波合成设备成本与运行能耗较高,距离实际产业化应用尚远。

1.4 合成方法对比

上述几种 CHA 分子筛膜制备方法的优缺点及使用现状见表 1。针对实验条件、合成效率以及成本等几方面综合考虑,当前大多数研究者们仍然采用二次生长法制备 CHA 分子筛膜,并不断优化其合成条件,相关研究汇总详见本文第二节。

2 二次生长法制备 CHA 分子筛膜的影响因素

2.1 铺种条件的影响

1)载体。在载体材料的选择上, α -氧化铝和莫来石的热膨胀系数与其他载体相比,与 CHA 的相差较小^[50-51],且其作为陶瓷材料与分子筛性质相似,更易于膜层生长^[52]。针对 SSZ-13 膜,周荣飞等^[27,31]基于莫来石管合成了致密的 SSZ-13 膜,Kosinov 和 Lee 等^[14,24-25]基于管状、片状 α -氧化铝合成了性能良好的 SSZ-13 膜。针对 SAPO-34 膜,载体主要集中在 α -氧化铝上,如 Chen 和 Liu 等^[41,53-55]均基于管状 α -氧化铝合成出高渗透通量且致密的 SAPO-34 膜。基于上述研究,可以看出分子筛和载体具有相似的化学组成,对增强载体与分子筛之间的亲和力

起到促进作用:Kosinov 等^[56]在表面粗糙的对称氧化铝上制备的 SSZ-13 膜在去除模板剂的同时能够不产生裂纹;Yu 等^[57]同样通过载体表面改性,在避免合成混合物进入载体孔洞的同时允许沸石晶体在载体表面上沉积,从而得到高质量膜。

2)晶种。晶种是影响分子筛膜合成的关键因素,晶体尺寸、铺种方式与晶种固定措施都会直接影响最终膜的质量。

晶种是影响分子筛膜二次生长的关键因素,晶种尺寸越小,其生长能力越强,更易在载体表面附着生长。纳米晶种可促进致密 CHA 分子筛膜的合成^[37,58],已有诸多文章报道了纳米 CHA 晶种的合成方法^[59-63],亦有通过球磨方式将常见微米级 CHA 晶体研磨至纳米尺寸作为晶种,虽所得晶种形状不定,但因仍保有 CHA 晶型而能够起到诱导合成的作用。Kosinov 等^[14]将~10 μm SSZ-13 晶粒球磨得到 120 nm 的晶种,制备出分离性能良好的致密 SSZ-13 膜;Huang 等^[40]还发现使用大长径比的片状纳米晶种可得到薄且连续的高质量 SAPO-34 膜。

铺种方式对合成平整 CHA 分子筛膜也起着关键作用,晶种在载体表面附着越均匀,越有利于形成高质量 CHA 分子筛膜。针对 SSZ-13 晶种,Karakilic 等^[64]发现采用浸涂法能获取更加均匀的晶种层,而旋涂和擦涂两种方法均难以得到均匀分布的晶种层。针对 SAPO-34 晶种,Jabbari 等^[65]对擦涂、浸涂、电泳沉积等铺种方法进行了比较,发现通过擦涂和电泳沉积能够产生更加均匀且致密的 SAPO-34 晶种层。

铺种后做进一步固定处理可避免因晶种在载体上附着力较弱而落入后续合成液中,部分工作者采用加热方式固定晶种,有时这会成为分子筛膜合成的关键步骤。例如,Hong 等^[26]将球磨晶种附着于载体表面后,在 450 °C 下煅烧用于固定晶种,合成了

致密平整的 SSZ-13 膜,其表面沸石晶体结晶度良好且呈立方型;Qiu 等^[66]采用球磨晶种铺于载体表面,在 200 °C 下煅烧用于固定晶种,合成的 SSZ-13 膜表面光滑平整,共生性良好。

2.2 合成条件的影响

1) 晶化温度。晶化温度会对 CHA 晶体的成核速率和生长速率均产生影响,在允许范围内,温度越高,成核和生长速率越快,结晶度越好,形成的晶粒越大,但若是温度过高,晶体可能会发生结构的转变,产生杂相^[67](图 3)。Bohström 等^[68]探索了晶化温度对 SSZ-13 晶种生长的影响,发现 120~130 °C 没有发生实质性的粒径生长,140~150 °C 发生缓慢粒径生长,160 °C 下粒径快速生长,在 170~180 °C 趋于稳定,超过 180 °C 则会出现杂相,得不到纯相 SSZ-13。SSZ-13 膜与上述 SSZ-13 晶种的合成温度范围基本相一致,都在 150~170 °C 范围内^[14,24,26-27]。相比之下,SAPO-34 膜与 SAPO-34 晶种的合成温度存在一定差异,前者主要在 180~230 °C^[41,53,66],后者基本在 170~190 °C,160 °C 下晶化则会生成 AEI 沸石杂相^[69]。

2) 晶化时间。晶化时间与 CHA 分子筛膜层的结晶度与厚度密切相关,通常要与晶化温度配合选取,晶化时间过短会导致膜层不完整,晶化时间过长会使厚度过大(图 3)。针对 SSZ-13 膜合成,150~170 °C 下晶化时间大多控制在 24~72 h^[14,24]。Zheng 等^[27]在 170 °C 下对 SSZ-13 膜的合成研究发现随着晶化时间(8~48 h)延长,其结晶度和膜厚也随之增大,晶化 48 h 后合成的膜中晶体交联共生性良好,膜厚约为 10 μm,其气体渗透行为与分离性能明显优于其他晶化时间对应的结果。

SAPO-34 膜晶化时间较 SSZ-13 短,通常不超过 30 h。Chen 等^[41]在 180 °C 下对 SAPO-34 膜的合成研究发现,随着晶化时间(6~30 h)的延长,表面晶粒增大,晶体共生行为更加明显,18 h 时即可得到良好的共生性;Liu 等^[48]在 220 °C 晶化温度下探究了 2~8 h 晶化时间内 SAPO-34 膜的生长规律,发现晶化时间为 6 h 时可形成连续且致密的膜,共生性最佳。

3) 含水量。针对 SSZ-13 膜,含水量会对合成液碱度产生影响,合成液碱度过高会溶解部分晶体,过低会降低合成液原料的溶解度,Song 和 Liang 等^[29,32]基于 $1\text{SiO}_2 : 0.05\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.05\text{Na}_2\text{O} : 0.5\text{TMAdaOH}$ (模板剂) : $x\text{H}_2\text{O}$ ($x=40\sim 120$) 的配方,发现 $x=40\sim 120$ 含水量的合成液都能够合成连续的 SSZ-13 膜,随着 x 逐渐增加,晶体形态从立方晶体变为球形晶体, $x=80$ 时的膜共生性与气体渗透性明显优于其他含

水量合成的结果。纯硅的 SSZ-13 膜是在含氟体系下由固体前驱体和少量水的凝胶所制备,对合成液的含水量要求较高,当 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 > 6$ 时易形成 STT-型沸石^[70]。Kida 等^[71]采用 $1.0\text{SiO}_2 : 0.8\text{TMAdaOH} : 0.8\text{HF} : 5.7\text{H}_2\text{O}$ 的配方成功合成出连续致密的纯硅 SSZ-13 膜。

针对 SAPO-34 膜,合成液含水量可直接影响 SAPO-34 膜的膜厚度,探究含水量对 SAPO-34 膜生长的影响规律,对调控其膜厚具有重要意义。Carreon 等^[72-73]基于 $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 1.0\text{P}_2\text{O}_5 : 0.3\text{SiO}_2 : 1.0\text{TEAOH}$ (模板剂) : 1.6DPA (模板剂) : $x\text{H}_2\text{O}$ 的配方,发现含水量 x 在 150~400 范围内均可得到连续致密 SAPO-34 膜,提高含水量可降低膜厚,实现膜厚在 8.7~2.7 μm 范围内的精确调控。

4) 硅铝比。针对硅铝酸盐的 SSZ-13 膜,硅铝比是影响膜表面极性与膜生长特性的重要因素,较低的 Al 含量原则上可以产生更少的缺陷(图 3)。Kosinov 等^[14,24]采用摩尔比为 $x\text{SiO}_2 : y\text{Al}(\text{OH})_3 : 2\text{NaOH} : 2\text{TMAdaOH} : 440\text{H}_2\text{O}$ ($x+y=10.5$, $x/y=5\sim 125$) 的合成液,发现随着硅铝比提高,SSZ-13 膜共生性更好,且高硅 SSZ-13 膜的气体渗透性和选择性更稳定,但硅铝比为 125 时会形成 AFI 型沸石杂相。

针对硅铝磷酸盐的 SAPO-34 膜,可调节的硅铝比范围很有限,通常在 0.15 附近,也有研究人员探索了其他比例,Li 等^[74]基于 $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 1.0\text{P}_2\text{O}_5 : x\text{SiO}_2 : 1.2\text{TEAOH} : 55\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.1\sim 0.6$) 的配方,发现当 $x \geq 0.3$ 时才能合成出纯相 SAPO-34 膜,且硅铝比不会明显影响 SAPO-34 膜的孔道特性。

5) 模板剂。CHA 分子筛膜可基于一种或多种模板剂来制备。针对 SSZ-13 膜的合成,常采用昂贵的 TMAdaOH 作为模板剂,因此研究人员希望找到廉价模板剂作为代替品,或形成混合模板剂以减少其用量,其中 TEAOH 是较适合的替代者,Zheng 等^[27]对比了双模板剂(TEAOH、TMAdaOH)与单模板剂(TMAdaOH)所合成 SSZ-13 膜质量,发现前者晶体呈近立方晶形,具有更高的结晶度,且 CO_2/CH_4 分离系数远高于后者。针对 SAPO-34 膜的合成,探究模板剂的选取主要是为了提高膜合成效率,当前不同模板剂对 SAPO-34 膜合成的影响尚不清晰,Kim 等^[75]发现使用传统单模板 TEAOH 较双模板剂(TEAOH、DPA)合成的 SAPO-34 膜更薄(3~4 μm),且具有更高的气体渗透性和选择性;而 Carreon 等^[23]却发现使用双模板剂(TEAOH、DPA)合成的膜片质量更高,更有利于气体分离。

6) 阳离子种类。调控阳离子种类通常会改变

CHA 分子筛膜表面的亲疏水性及催化特性,也能起到微调孔径的目的,从而改善膜分离性能^[76]。此外,通过改变阳离子种类亦可调控 CHA 分子筛膜的取向生长,日本东京大学的 Sato 等^[45]采用 $1\text{SiO}_2 : 0.05\sim 0.1\text{Al}_2\text{O}_3 : (0.05\sim 0.1)\text{Na}_2\text{O} : (0.03\sim 0.06)\text{K}_2\text{O} : (0.03\sim 0.05)\text{TMAOH} : (80\sim 120)\text{H}_2\text{O}$ 的配方,通过在合成液中添加 K^+ 得到一种能够在膜生长过程中选择性对 $[1,1,1]_r$ 轴方向优先结晶的高硅 SSZ-13 膜,膜表面形成了紧密排布的晶粒,而晶体的 $[1,1,1]_r$ 轴方向垂直于膜表面(图 3)。

2.3 煅烧条件的影响

完成水热合成后的 CHA 分子筛膜,需脱除孔内模板剂、打开分子筛孔道,目前传统的高温煅烧方式,即将空气或者纯氧以一定流量通入盛放膜片的马弗炉或者管式炉,采用 $0.2\sim 2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 低升/降温速率,使膜在 $400\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 $4\sim 10\text{ h}$,模板剂被氧化分解成气体,从孔中逸出^[21-24,37-41,77-78]。由于分子筛膜层与载体的热膨胀系数差异以及 CHA 分子筛相较其他类型分子筛具有更高的孔隙率(17.3%),高温煅烧过程中大量气体的逸出容易导致分子筛膜开裂,产生晶界缺陷^[79]。

为解决上述问题,有研究者提出并探索了分段煅烧^[64]、快速热处理(Rapid Thermal Processing, RTP)^[80]、优化快速热处理(Optimized Rapid Thermal Processing, O-RTP)^[43,81]等改进方式。Karakilic 等^[64]基于分段煅烧,在升温过程中分别在 400 和 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 停留 2 h ,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下保持 2 h 后降温,缩短分子筛膜在高温下暴露时间的同时延长其在中间温度的煅烧时间,所得 SSZ-13 膜的气体渗透性能优于传统煅烧得到的膜。Kim 等^[80]将快速热处理与常规煅烧相结合,将 SSZ-13 膜暴露于 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下 1 min 后自然冷却,再采用常规煅烧方式,快速升温可在模板剂去除引起平面内拉应力积累之前,使相邻晶粒间的 Si-OH 基团发生缩合,增强晶粒间的粘结,与常规煅烧所制得的 SSZ-13 膜相比更能抑制缺陷的产生, CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 混合物的选择性均有显著提高。Chang 和 Tang 等^[43,81]在上述方法基础上又进行了优化,即 CHA 分子筛膜暴露于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下 1 min 后,省略自然冷却以及升温过程,直接进入预热好的反应炉中进行高温煅烧以及低速率降温,这样的方式进一步加强了沸石晶体之间的键合,缩短了热暴露时间, CO_2/CH_4 选择性提高了 2 倍。除了

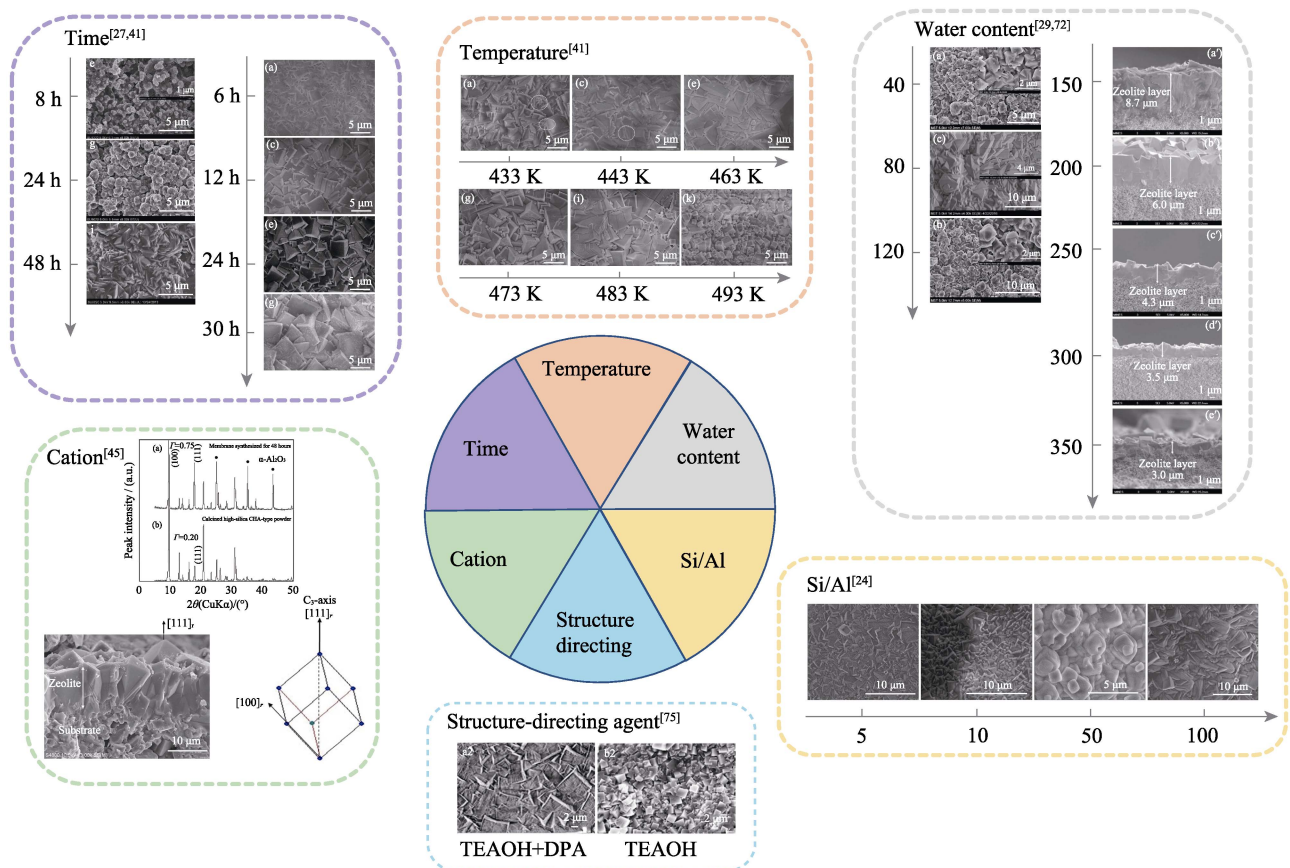


图 3 CHA 分子筛膜合成条件影响规律汇总图

Fig. 3 Summary of influences of CHA zeolite membrane synthesis conditions

利用高温的手段外, Yang 等^[82]利用紫外线辐射的方式对模板剂进行分解和去除, 紫外线照射促进环境氧的离解, 产生臭氧和原子氧, 同时也刺激分解了模板剂, 从而产生活性物质, 如离子、自由基和激发态分子等, 这些活性有机物易受到原子氧或臭氧的攻击, 转化为 CO₂、H₂O 和 N₂ 逸出, 该方法可以在近环境条件下进行, 规避了高温煅烧时热膨胀所带来的缺陷, H₂/C₃H₈ 选择性提升了近 200 倍。

表2对CHA分子筛膜二次生长法的关键影响因素进行了分析总结, 汇总得到SSZ-13和SAPO-34两种典型CHA分子筛膜的优选合成条件。

3 CHA分子筛膜表面化学调控及气体分离研究

3.1 CHA分子筛膜表面化学调控策略

1) 硅铝比调控。通过调控CHA分子筛膜硅铝比来促进气体分离主要体现在增强表面吸附与膜内扩散两个方面。在增强表面吸附方面, 分子筛膜硅铝比越低, 电荷补偿阳离子就越多, 越有利于偶极矩或四极矩较大的气体分子吸附, 可促进如CO₂/CH₄等极性相差较大的混合体系的分离。Kosinov 等^[14]采用硅铝比为100的SSZ-13膜获取了CO₂/CH₄分离系数43、CO₂渗透通量 $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$; Wu 等^[21]采用硅铝比为20的SSZ-13膜则在相近条件下将CO₂/CH₄分离系数提升至178, CO₂渗透通量仅仅降低至 $2.1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。

在增强膜内扩散方面, 硅铝比越高, 阳离子越

少, 膜内扩散位阻减小, 可促进如N₂/CH₄等动力学直径相差较大的混合体系的分离^[24,83](图4(a))。Wu 和 Li 等^[21,31]分别合成了Si/Al=20、100的SSZ-13膜用于N₂/CH₄分离, 其N₂渗透率分别达到 0.18×10^{-7} 、 $1.07 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, N₂/CH₄分离选择性分别为9、13。

此外, 针对实际应用场景, 较高硅铝比的SSZ-13膜更适用于潮湿环境下的气体分离, 例如: Lee 等^[84]对比了两种硅铝比(Si/Al=100、∞)的SSZ-13膜在CO₂/N₂分离中的性能差异, 发现在干燥条件下当Si/Al比从100增加到∞时, CO₂/N₂分离系数由~4.8提升至~6.0; 在潮湿条件下, CO₂/N₂分离系数由10提升至18。

2) 阳离子交换。CHA膜阳离子种类的种类交换不仅能够改变膜表面与气体分子的吸附作用, 还会影响不同气体的渗透行为, 阳离子的碱性高(电负性低), 与弱酸性分子的结合力越强, 阳离子的电荷密度越大, 与气体的静电作用越强; 另外阳离子交换后, 膜内孔道特征也会发生变化, 从而影响气体分子的膜内扩散^[85-86]。Hong 等^[18]采用Li⁺、Na⁺、K⁺、NH₄⁺和Cu²⁺对H-SAPO-34膜进行离子交换, 其中与碱性高的K⁺交换后, CO₂/CH₄的分离选择性提升了60%, 在所有金属中选择性增强最为显著。Chew 等^[49]利用不同的碱土阳离子(Ca²⁺、Mg²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺)与H-SAPO-34膜进行交换, 其中与Ba²⁺交换后的SAPO-34膜的CO₂/CH₄分离选择性提升约240%, 其主要原因在于碱性阳离子增强了酸性CO₂分子的吸附性能(图4(b))。

如上一节所述, 合成过程中改变阳离子种类可

表2 SSZ-13膜和SAPO-34膜二次合成优选条件汇总表

Table 2 Summary table of preferred conditions for secondary synthesis of SSZ-13 membrane and SAPO-34 membrane

Influencing factors		SSZ-13	SAPO-34
Seed conditions	Support	α -Al ₂ O ₃ , mullite	α -Al ₂ O ₃
	Seed crystal	Ball milled nano seeds	Flake nano seeds
	Seeding method	Dip coating	Wipe, electrophoretic deposition
Hydrothermal synthesis conditions	Formula (structure directing agent, Si/Al, water content, cationic species)	Non-pure silica: 1SiO ₂ : (5-100)Al ₂ O ₃ : (0.1-0.2)NaOH : (0-0.06)KOH(Oriented growth regulation) : (0.05-0.6)TMAdaOH : (0-0.05)TEAOH : (40-120)H ₂ O Pure silica: 1SiO ₂ : (0.5-1.4)TMAdaOH : (0.5-1.4)HF : (3-6)H ₂ O	1Al ₂ O ₃ : (1-2)P ₂ O ₅ : (0.3-0.6)SiO ₂ : (1-4)TEAOH : (0-1.6)DPA : (55-400)H ₂ O
	Temperature	160-170 °C	180-230 °C
	Time	24-72 h	6-30 h
	Calcination conditions	Conventional calcination	400-550 °C (6-12 h), temperature rise and fall rate 0.2-1 °C/min
Rapid heat treatment		700-1000 °C (0.5-2 min)+conventional calcination	700 °C (1-5 min)+conventional calcination

调节CHA膜的取向生长, Sato等^[45]通过在合成液中添加 K^+ 发现在SSZ-13膜形成过程中会出现两种形态, 第一种是沿 $[1,1,1]$ 轴生长的金字塔形, 第二种是呈特殊形态的棱镜形; 随着合成时间延长, 第一种形态逐渐增加, 第二种形态逐渐消失, 从而获得SSZ-13膜沿 $[1,1,1]$ 轴优选取向生长的构型, 使得该分子筛孔道朝向基本一致, 有助于获得高质量以及高渗透性的膜。在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 针对 $H_2O(50\text{wt}\%)/NMP(50\text{wt}\%)$ 混合体系的分离, 能够得到1100的分离系数和 $36\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 的 H_2O 渗透通量。

3) 杂原子替换。针对SSZ-13膜, Ti原子通过取代沸石骨架中Al原子实现杂原子替换, 可形成Ti-CHA膜, 与高硅或纯硅CHA膜相比, Ti-CHA膜具有更高的热稳定性、酸稳定性以及疏水性^[87], 从而促进在含水条件下的气体分离(图4(c))。Araki等^[88]发现Si/Ti比为347的Ti-CHA膜在 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理及 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 的盐酸溶液处理5d后, 其晶体结构仍能保持不变; 与高硅CHA膜相比, CO_2 的渗透性和选择性略微降低, 而 CO_2/CH_4 的选择性提高了1.7倍至38。

4) 氨基功能化。在CHA膜表面接枝氨基官能团, 亦可促进与酸性气体的吸附。针对SAPO-34膜, 氨基基团首先吸附在B酸上, 桥接SAPO-34的 $-OH$ 基团, 其他氨基基团可与SAPO-34骨架金属原子配位, 其中最易发生配位的是 $Al-N$ ^[89-92]。含氨基的分子筛膜能够有效地捕获 CO_2 , 促进 CO_2 的优先吸附

(图4(d))。Carreon等^[36]通过二胺、己胺和辛胺几种氨基阳离子接枝到分子筛骨架中, 通过FT-IR光谱证实了氨基阳离子成功嫁接至SAPO-34骨架上; 与未改性的SAPO-34膜相比, 基于乙二胺的氨基功能化改性的SAPO-34膜的 CO_2/N_2 分离系数提高了167%。

5) 表面修饰。利用Si-O-Si基团的共价键合, 将硅烷化的咪唑基化合物接枝到SSZ-13膜表面, 达到增强膜表面极性的目的, 以促进表面吸附, 但这种表面修饰也会占据沸石孔口, 使得渗透组份渗透率降低, 因此需要找到合适的负载量^[93-95]。周荣飞等^[28]利用化学液相沉积法通过沸石表面的羟基与乙烯基三乙氧基硅烷进行缩合, 以及硅氧烷与1-烯丙基咪唑聚合, 成功将10wt%~15wt%含咪唑基的硅氧烷聚合物(VTEOS, AMD, VMD)接枝到SSZ-13膜的表面上, 其 CO_2/CH_4 选择性(108)提高了9倍, CO_2 渗透性($1.9\times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)仅降低了25%。Liu等^[95]利用膜表面羟基与前驱体之间的硅烷化反应将5wt%硅烷化的咪唑基离子液(RTILs)前驱物接枝到沸石表面, 使 CO_2/CH_4 的选择性(87)提高了7倍, 而 CO_2 的渗透率($1.0\times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)降低了44%。

3.2 CHA分子筛膜的气体分离应用

CHA分子筛膜在气体分离上表现出极大的应用潜力, 研究主要集中在 N_2 、 H_2 、 CO_2 以及 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 等轻烃类气体的分离上, 也有对稀有气体分离等其他体系的探索。图5和图6分别汇总了

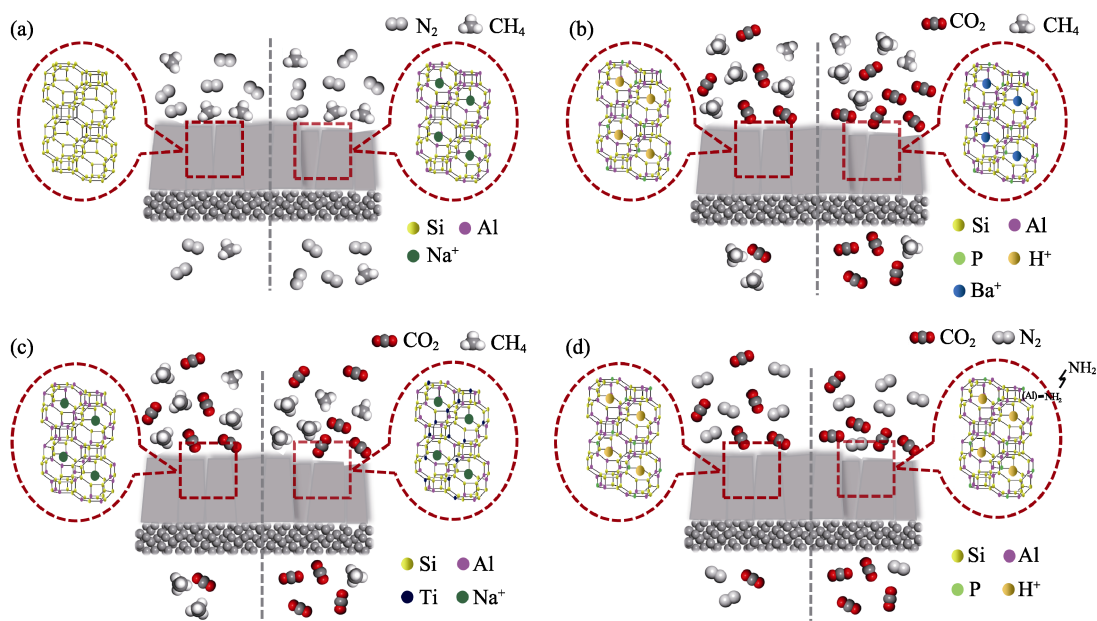


图4 CHA分子筛膜表面化学调控前(左)和后(右)的气体分离机制示意图^[24,36,49,83,87]

Fig. 4 Schematic diagram of gas separation mechanisms on CHA zeolite membrane before (left) and after (right) the modulation of membrane surface chemistry^[24,36,49,83,87]

(a) Si/Al regulation; (b) Cation exchange; (c) Heteroatom replacement; (d) Amino functionalization

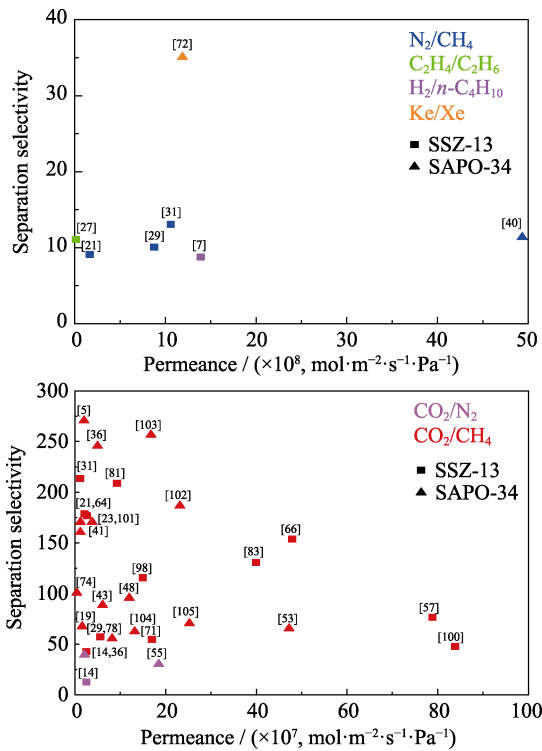


图 5 CHA 分子筛膜对不同气体体系的分离性能
 Fig. 5 Separation performances of different gas mixtures on CHA zeolite membranes
 Temperature range: -25–80 °C; Pressure range: 0.05–0.9 MPa

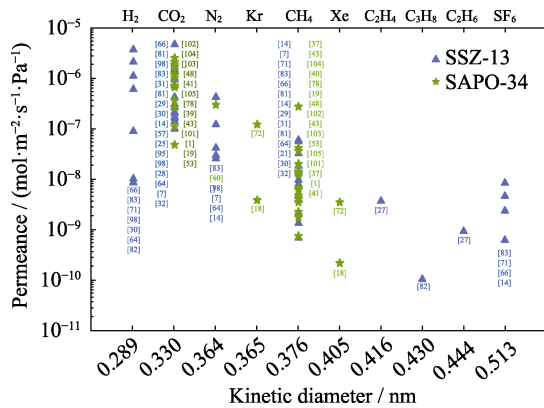


图 6 不同动力学直径气体在 CHA 分子筛膜的渗透率
 Fig. 6 Performance of gas with different kinetic diameters on CHA zeolite membranes

CHA 分子筛膜在各气体分离体系中的分离特性(分离选择性与渗透率)以及单组分气体的渗透特性(透

透率)。

对于 H₂/烷烃体系, 由于二者动力学直径相差较大, 其在 CHA 分子筛膜上的分离性能主要取决于孔径筛分效应; 对于 Kr/Xe(核废气回收)、C₂H₄/C₂H₆(石油精炼)体系, 待分离气体组分的动力学直径与极化率均相差不大, 其分离性能由表面吸附与膜内扩散间的具体竞争关系决定。上述气体体系在 CHA 膜上的分离性能如表 3 所示。

作为三大能源气之一的天然气常常含有 CO₂、N₂ 等杂质气体^[96], 这些杂质气体的存在不仅会在潮湿条件下腐蚀运输管道, 在使用过程中还会降低天然气的热值, 严重降低天然气的使用效率^[97]。天然气中 CH₄(0.38 nm)、CO₂(0.33 nm)、N₂(0.364 nm)的动力学直径均与 CHA 分子筛膜孔径(0.38 nm)相近, 且 CH₄(25.93×10⁻²⁵ cm³, 0)、CO₂(29.11×10⁻²⁵ cm³, 4.30×10⁻²⁶ esu·cm²)、N₂(17.4×10⁻²⁵ cm³, 1.52×10⁻²⁶ esu·cm²)的极化率和四极矩都存在差异, 因此, 可基于 CHA 分子筛膜表面吸附与孔径筛分作用对 CO₂/CH₄、CO₂/N₂ 等体系进行分离, 分离机理如图 6 所示。大量研究表明通过改变合成条件、优化煅烧条件、修饰 CHA 分子筛膜表面等手段在提高 CO₂ 渗透量的同时也可提高 CO₂/CH₄、CO₂/N₂ 分离选择性, 具体分离条件与效果汇总见表 4。

天然气中除了 N₂、CO₂ 等一些小分子杂质气体, 还存在一些短链烃类气体(主要为 C₂H₆、C₃H₈、C₄H₁₀), 虽然浓度很低, 但仍然会影响膜分离, 研究这些杂质气体对分离体系的干扰程度更有利于控制实际分离过程。部分学者研究了这些气体对 CO₂/CH₄ 分离的影响, 如吴婷等^[21]发现 1%~9% 的丙烷会显著降低分离效果, 其对 N₂/CH₄ 分离的影响大于对 CO₂/CH₄ 分离的影响, 主要是因为 CO₂ 相较于 N₂ 与丙烷具有更强的吸附竞争能力。Chisholm 等^[22]利用 SSZ-13 膜从烷烃(CH₄、C₃H₈、*n*-C₄H₁₀)中分离出 CO₂, 发现 C₃H₈ 和 *n*-C₄H₁₀ 虽然吸附在 SSZ-13 晶体粉末上, 但不吸附在 SSZ-13 膜的孔隙中, 且在气体混合物中, 相较于 C₂H₆ 对 CO₂/CH₄ 分离的干扰, 这两种烷烃(C₃H₈、*n*-C₄H₁₀)对 CO₂ 在 SSZ-13 膜上的渗透能力影响很小。

表 3 CHA 分子筛膜对 H₂、烃类气体、稀有气体的分离性能

Table 3 Separation performances of H₂, hydrocarbon and noble gases on CHA zeolite membranes

Serial number	Ref.	Thickness/ μm	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Pressure/MPa	Gas separation, X/Y	X permeance/ ($\times 10^{-8}$, mol·m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	Separation selectivity, X/Y
1	Kalipcilar ^[7]	10–40	25	–	H ₂ / <i>n</i> -C ₄ H ₁₀	14	8.7
2	Zheng ^[27]	10	30	0.2	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	0.29	11
3	Feng ^[72]	4.3	20	0.138	Kr/Xe	12	35
4	Yang ^[82]	3.7	22	–	H ₂ /C ₃ H ₈	8.4	810

表 4 CHA 分子筛膜对 CO₂/CH₄、CO₂/N₂、N₂/CH₄、H₂/CH₄ 分离性能
 Table 4 Separation performances of CO₂/CH₄, CO₂/N₂, N₂/CH₄, H₂/CH₄ on CHA zeolite membranes

Serial number	Ref.	Thickness/ μm	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Pressure/MPa	Gas separation, X/Y	X permeance/ ($\times 10^{-7}$, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)	Separation selectivity, X/Y
1	Kosinov ^[14]	4–6	20	0.6	CO ₂ /CH ₄	2.5	42
			20	0.6	CO ₂ /N ₂	2.5	12
2	Wu ^[21]	6–8	20	0.27	CO ₂ /CH ₄	2.1	178
			20	0.27	N ₂ /CH ₄	0.18	9
3	Song ^[29]	6	25	0.2	CO ₂ /CH ₄	5.6	56.5
			25	0.2	N ₂ /CH ₄	0.89	10
4	Li ^[31]	2	25	0.2	CO ₂ /CH ₄	1.16	213
			25	0.2	N ₂ /CH ₄	1.07	13
5	Yu ^[57]	1.5	–24	0.9	CO ₂ /CH ₄	79	76
6	Karakiliç ^[64]	2–4	22	0.2	CO ₂ /CH ₄	2.6	176
7	Qiu ^[66]	0.44	20	0.14	CO ₂ /CH ₄	48	153
8	Kida ^[71]	–	40	0.1	CO ₂ /CH ₄	17	54
			40	0.1	H ₂ /CH ₄	11	34
9	Tang ^[81]	10	20	0.2	CO ₂ /CH ₄	9.3	208
10	Kida ^[83]	5	25	0.1	CO ₂ /CH ₄	40	130
11	Imasaka ^[98]	3	40	0.3	CO ₂ /CH ₄	15	115
12	Maghsoudi ^[99]	20	30	0.1	CO ₂ /CH ₄	0.34	21.6
13	Yu ^[100]	1.3	3	0.9	CO ₂ /CH ₄	84	47
14	Li ^[5]	5	80	0.14	CO ₂ /CH ₄	2.0	270
15	Li ^[19]	–	24	0.138	CO ₂ /CH ₄	1.6	67
16	Carreon ^[23]	–	22	0.138	CO ₂ /CH ₄	3.8	170
			22	0.138	CO ₂ /CH ₄	5.0	245
17	Venna ^[36]	–	22	0.138	CO ₂ /N ₂	2.1	39
			22	0.138	N ₂ /CH ₄	4.93	11.3
18	Huang ^[40]	2	22	0.074	N ₂ /CH ₄	4.93	11.3
19	Chen ^[41]	2–3	25	0.1	CO ₂ /CH ₄	1.18	160
20	Chang ^[43]	–	–	4	CO ₂ /CH ₄	6.1	88
21	Liu ^[48]	3	30	0.1	CO ₂ /CH ₄	12	95
22	Rehman ^[53]	–	80	0.4	CO ₂ /CH ₄	47.3	65
23	Liu ^[55]	7–15	25	0.1	CO ₂ /N ₂	18.5	29.8
24	Li ^[74]	4–6	22	7	CO ₂ /CH ₄	0.4	100
25	Zhang ^[78]	–	20	4.6	CO ₂ /CH ₄	8.2	55
26	Noble ^[101]	–	22	0.14	CO ₂ /CH ₄	1.2	170
27	Shi ^[102]	2–4	22	0.14	CO ₂ /CH ₄	23.2	186
28	Shi ^[103]	4–5	22	0.14	CO ₂ /CH ₄	16.8	256
29	Li ^[104]	3	–	4	CO ₂ /CH ₄	13.2	62
30	Bai ^[105]	0.8	–	0.2	CO ₂ /CH ₄	25.3	70

4 结语与展望

本文立足于小孔分子筛 CHA 膜的合成与气体分离应用,介绍了目前合成 CHA 分子筛膜的常用方法,特别是探讨了主流二次合成法中关键合成条件对薄膜质量的影响规律;总结归纳了 CHA 分子筛膜对轻质气体分离的性能以及应用潜能,着重研究了气体分离增强策略,为今后功能导向的分子筛膜

的设计合成与开发提供了重要的科学参考。

经过 20 年的发展,CHA 分子筛膜在制备与气体分离方面取得了一定进展,然而 CHA 膜在实际应用方面仍有巨大的提升空间。基于当前主流的二次生长法,CHA 分子筛膜的实验室级小规模合成已日趋成熟,在合成条件与操作影响因素较多的情况下能实现部分性能的精准确控,其中控制膜厚、晶体取向生长、膜缺陷等调控值得继续深入探究。

为了实现工业应用, CHA 分子筛膜的批量化制备势在必行, 虽然已出现相关案例, 但仍然存在成本昂贵、良品率不足等问题。昂贵的模板剂和载体^[106]是 CHA 分子筛膜生产成本控制的重点, 已有研究者提出采用廉价模板剂合成 CHA 分子筛膜, 但膜质量暂时还难以达到要求, 未来需深入探索经济型模板剂降低成本; 目前常用的 α -氧化铝与莫来石载体也难以避免成本较高的问题, 因此寻找或开发一种价格低廉且性能与 CHA 分子筛膜相适配的载体或是未来的重要课题之一。

在 CHA 分子筛膜的其他制备方法方面, 微波加热法有望成为新兴的膜合成思路, 虽然当前该法存在设备成本较高以及运行能耗高等问题, 但其合成时间短以及成功率高等优势, 使其在合成时间长、难以控制膜厚的 CHA 分子筛膜的制备上具有较大的潜力, 值得进一步研究, 重点需要解决微波合成设备放大与运行能耗降低等问题。

在 CHA 分子筛膜的气体分离方面, 目前研究大多集中在天然气、氢气等能源气体回收, 少量用于核废料稀有气体回收。考虑到 CHA 膜适宜的孔道尺寸与丰富可调的表面特性, 其能覆盖到的气体分离体系应不限于此, 未来可深入探索其他工业气体体系与 CHA 分子筛膜的匹配性, 扩充其气体分离应用场合。例如, 光纤制造中 He/O₂ 的分离用于 He 回收、D₂/N₂ 分离用于 D₂ 回收、烟气解吸气中 SO₂/NO₂ 的分离用于二者富集资源化等。

参考文献:

- [1] LI S, CARREON M A, ZHANG Y, *et al.* Scale-up of SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Membrane Science*, 2010, **352**(1/2): 7–13.
- [2] NAIR S, LAI Z, NIKOLAKIS V, *et al.* Separation of close-boiling hydrocarbon mixtures by MFI and FAU membranes made by secondary growth. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2001, **48**(1): 219–228.
- [3] GU X H, DONG J H, NENOFF T M, *et al.* Synthesis of defect-free FAU-type zeolite membranes and separation for dry and moist CO₂/N₂ mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, **44**(4): 937–944.
- [4] ZHU W, GORA L, VAN DEN BERG A W C, *et al.* Water vapour separation from permanent gases by a zeolite-4A membrane. *Journal of Membrane Science*, 2005, **253**(1/2): 57–66.
- [5] LI S, MARTINEK J G, FALCONER J L, *et al.* High-pressure CO₂/CH₄ separation using SAPO-34 membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, **44**(9): 3220–3228.
- [6] MA L, CHENG Y, CAVATAIO G, *et al.* Characterization of commercial Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts with hydrothermal treatment for NH₃-SCR of NO_x in diesel exhaust. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **225**(3): 323–330.
- [7] KALIPCILAR H, BOWEN T C, NOBLE R D, *et al.* Synthesis and separation performance of SSZ-13 zeolite membranes on tubular supports. *Chemistry of Materials*, 2002, **14**(8): 3458–3464.
- [8] ZHANG L X, JIA M D, MIN E. Synthesis of SAPO-34/ceramic composite membranes. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997, **105**(11): 2211–2216.
- [9] YAN N, XU H, ZHANG W, *et al.* Probing locations of organic structure-directing agents (OSDAs) and host-guest interactions in CHA-type SAPO-34/44. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, **264**: 55–59.
- [10] YU M, NOBLE R D, FALCONER J L. Zeolite membranes: microstructure characterization and permeation mechanisms. *Accounts of Chemical Research*, 2011, **44**(11): 1196–1206.
- [11] WANG J Q, YANG J H, LI H Z, *et al.* Research progress of zeolite molecular sieve membrane. *Membrane Science and Technology*, 2014, **34**(3): 1–7, 42.
- [12] CARO J, NOACK M. Zeolite membranes—recent developments and progress. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, **115**(3): 215–233.
- [13] BOWEN T C, NOBLE R D, FALCONER J L. Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*, 2004, **245**(1/2): 1–33.
- [14] KOSINOV N, AUFFRET C, GVCVCYENER C, *et al.* High flux high-silica SSZ-13 membrane for CO₂ separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(32): 13083–13092.
- [15] TOTTH A J, SZILAGYI B, HAAZ E, *et al.* Enhanced separation of maximum boiling azeotropic mixtures with extractive heterogeneous-azeotropic distillation. *Chemical Engineering Research and Design*, 2019, **147**: 55–62.
- [16] CLET G, GORA L, NISHIYAMA N, *et al.* An alternative synthesis method for zeolite Y membranes. *Chemical Communications*, 2001, **1**: 41–42.
- [17] JIANG H, ZHANG B, LIN Y S, *et al.* Synthesis of zeolite membranes. *Chinese Science Bulletin*, 2004, **49**(24): 2547–2554.
- [18] HONG M, LI S, FUNKE H F, *et al.* Ion-exchanged SAPO-34 membranes for light gas separations. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, **106**(1/2/3): 140–146.
- [19] LI S, FALCONER J L, NOBLE R D. SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Membrane Science*, 2004, **241**(1): 121–135.
- [20] SAPATIS M, LOVALLO M, OKUBO T, *et al.* Characterization of zeolite L nanoclusters. *Chemistry of Materials*, 1995, **7**(9): 1734–1741.
- [21] WU T, DIAZ M C, ZHENG Y, *et al.* Influence of propane on CO₂/CH₄ and N₂/CH₄ separations in CHA zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*, 2015, **473**: 201–209.
- [22] CHISHOLM N O, FUNKE H H, NOBLE R D, *et al.* Carbon dioxide/alkane separations in a SSZ-13 membrane. *Journal of Membrane Science*, 2018, **568**: 17–21.
- [23] CARREON M A, LI S, FALCONER J L, *et al.* SAPO-34 seeds and membranes prepared using multiple structure directing agents. *Advanced Materials*, 2008, **20**(4): 729–732.
- [24] KOSINOV N, AUFFRET C, BORGHUIS G J, *et al.* Influence of the Si/Al ratio on the separation properties of SSZ-13 zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*, 2015, **484**: 140–145.
- [25] LEE M, HONG S, KIM D, *et al.* Chabazite-type zeolite membranes for effective CO₂ separation: the role of hydrophobicity and defect structure. *Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(4): 3946–3960.
- [26] HONG S, KIM D, JEONG Y, *et al.* Healing of microdefects in SSZ-13 membranes via filling with dye molecules and its effect on dry and wet CO₂ separations. *Chemistry of Materials*, 2018, **30**(10): 3346–3358.
- [27] ZHENG Y, HU N, WANG H, *et al.* Preparation of steam-stable high-silica CHA (SSZ-13) membranes for CO₂/CH₄ and C₂H₄/C₂H₆ separation. *Journal of Membrane Science*, 2015, **475**: 303–310.
- [28] ZHOU R, WANG H, WANG B, *et al.* Defect-patching of zeolite membranes by surface modification using siloxane polymers for CO₂ separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, **54**(30): 7516–7523.
- [29] SONG S, GAO F, ZHANG Y, *et al.* Preparation of SSZ-13 membranes with enhanced fluxes using asymmetric alumina supports for N₂/CH₄ and CO₂/CH₄ separations. *Separation and*

- Purification Technology*, 2019, **209**: 946–954.
- [30] WANG B, ZHENG Y, ZHANG J, *et al.* Separation of light gas mixtures using zeolite SSZ-13 membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, **275**: 191–199.
- [31] LI X, WANG Y, WU T, *et al.* High-performance SSZ-13 membranes prepared using ball-milled nanosized seeds for carbon dioxide and nitrogen separations from methane. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, **28(5)**: 1285–1292.
- [32] LIANG L, ZHU M, CHEN L, *et al.* Single gas permeance performance of high silica SSZ-13 zeolite membranes. *Membranes*, 2018, **8(3)**: 43.
- [33] JIANG J, WANG X, ZHANG Y, *et al.* Fabrication of pure-phase CHA zeolite membranes with ball-milled seeds at low K^+ concentration. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, **215**: 98–108.
- [34] JIANG J, PENG L, WANG X, *et al.* Effect of Si/Al ratio in the framework on the pervaporation properties of hollow fiber CHA zeolite membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, **273**: 196–202.
- [35] WU T, LUCERO J, CRAWFORD J M, *et al.* SAPO-34 membranes for xenon capture from air. *Journal of Membrane Science*, 2019, **573**: 288–292.
- [36] VENNA S R, CARREON M A. Amino-functionalized SAPO-34 membranes for CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 separation. *Langmuir*, 2011, **27(6)**: 2888–2894.
- [37] ZONG Z, CARREON M A. Thin SAPO-34 membranes synthesized in stainless steel autoclaves for N_2/CH_4 separation. *Journal of Membrane Science*, 2017, **524**: 117–123.
- [38] FUNKE H H, TOKAY B, ZHOU R, *et al.* Spatially resolved gas permeation through SAPO-34 membranes. *Journal of Membrane Science*, 2012, **409**: 212–221.
- [39] PING E W, ZHOU R, FUNKE H H, *et al.* Seeded-gel synthesis of SAPO-34 single channel and monolith membranes, for CO_2/CH_4 separations. *Journal of Membrane Science*, 2012, **415**: 770–775.
- [40] HUANG Y, WANG L, SONG Z, *et al.* Growth of high-quality, thickness-reduced zeolite membranes towards N_2/CH_4 separation using high-aspect-ratio seeds. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54(37)**: 10843–10847.
- [41] CHEN Y, ZHANG Y, ZHANG C, *et al.* Fabrication of high-flux SAPO-34 membrane on $\alpha-Al_2O_3$ four-channel hollow fibers for CO_2 capture from CH_4 . *Journal of CO_2 Utilization*, 2017, **18**: 30–40.
- [42] WANG M, LI M, CHANG N, *et al.* Vapor separation of methanol-dimethyl carbonate mixture on SAPO-34 zeolite membrane. *Journal of Membrane Science*, 2018, **565**: 311–321.
- [43] CHANG N, TANG H, BAI L, *et al.* Optimized rapid thermal processing for the template removal of SAPO-34 zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*, 2018, **552**: 13–21.
- [44] LIGHTFOOT P, WOODCOCK D A, MAPLE M J, *et al.* The widespread occurrence of negative thermal expansion in zeolites. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, **11(1)**: 212–216.
- [45] SATO K, SUGIMOTO K, SHIMOTSUMA N, *et al.* Development of practically available up-scaled high-silica CHA-type zeolite membranes for industrial purpose in dehydration of N-methyl pyrrolidone solution. *Journal of Membrane Science*, 2012, **409**: 82–95.
- [46] BRAUN I, SCHULZ EKLOFF G, WOHRLE D, *et al.* Synthesis of $AlPO_4-5$ in a microwave-heated, continuous-flow, high-pressure tube reactor. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **23(1/2)**: 79–81.
- [47] HU N, LI Y, ZHONG S, *et al.* Microwave synthesis of zeolite CHA (chabazite) membranes with high pervaporation performance in absence of organic structure directing agents. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, **228**: 22–29.
- [48] LIU X, DU S, ZHANG B. The seeded growth of dense and thin SAPO-34 membranes on porous $\alpha-Al_2O_3$ substrates under microwave irradiation. *Materials Letters*, 2013, **91**: 195–197.
- [49] CHEW T L, AHMAD A L, BHATIA S. Ba-SAPO-34 membrane synthesized from microwave heating and its performance for CO_2/CH_4 gas separation. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **171(3)**: 1053–1059.
- [50] AKHTAR F, OJUVA A, WIRAWAN S K, *et al.* Hierarchically porous binder-free silicalite-1 discs: a novel support for all-zeolite membranes. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21(24)**: 8822–8828.
- [51] HE Y, CUI X, LIU X, *et al.* Preparation of self-supporting NaA zeolite membranes using geopolymers. *Journal of Membrane Science*, 2013, **447**: 66–72.
- [52] STOEGER J A, CHOI J, TSAPATSIS M. Rapid thermal processing and separation performance of columnar MFI membranes on porous stainless steel tubes. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4(9)**: 3479–3486.
- [53] REHMAN R U, SONG Q, PENG L, *et al.* Hydrophobic modification of SAPO-34 membranes for improvement of stability under wet condition. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, **27(10)**: 2397–2406.
- [54] MU Y, CHEN H, XIANG H, *et al.* Defects-healing of SAPO-34 membrane by post-synthesis modification using organosilica for selective CO_2 separation. *Journal of Membrane Science*, 2019, **575**: 80–88.
- [55] LIU B, TANG C, LI X, *et al.* High-performance SAPO-34 membranes for CO_2 separations from simulated flue gas. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, **292**: 109712.
- [56] KOSINOV N, AUFFRET C, SRITAPHI V G P, *et al.* Influence of support morphology on the detemplation and permeation of ZSM-5 and SSZ-13 zeolite membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, **197**: 268–277.
- [57] YU L, HOLMGREN A, HEDLUND J. A novel method for fabrication of high-flux zeolite membranes on supports with arbitrary geometry. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7(17)**: 10325–10330.
- [58] CARREON M A, LI S, FALCONER J L, *et al.* Alumina-supported SAPO-34 membranes for CO_2/CH_4 separation. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130(16)**: 5412–5413.
- [59] LIU J Q, LUO Y B, LI M G, *et al.* Synthesis of nanosized SSZ-13 zeolite and performance of its mixed matrix membrane for CO_2/CH_4 separation. *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*, 2019, **21(2)**: 19–26.
- [60] TAKATA T, TSUNOJI N, TAKAMITSU Y, *et al.* Nanosized CHA zeolites with high thermal and hydrothermal stability derived from the hydrothermal conversion of FAU zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, **225**: 524–533.
- [61] NAJAFI N, ASKARI S, HALLADJ R. Hydrothermal synthesis of nanosized SAPO-34 molecular sieves by different combinations of multi templates. *Powder Technology*, 2014, **254**: 324–330.
- [62] YANG H, LIU X, LU G, *et al.* Synthesis of SAPO-34 nanoplates via hydrothermal method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, **225**: 144–153.
- [63] SUN Q, WANG N, GUO G, *et al.* Ultrafast synthesis of nanosized zeolite SAPO-34 with excellent MTO catalytic performance. *Chemical Communications*, 2015, **51(91)**: 16397–16400.
- [64] KARAKILIÇ P, WANG X, KAPTEIJN F, *et al.* Defect-free high-silica CHA zeolite membranes with high selectivity for light gas separation. *Journal of Membrane Science*, 2019, **586**: 34–43.
- [65] JABBARI Z, FATEMI S, DAVOODPOUR M. Comparative study of seeding methods; dip-coating, rubbing and EPD, in SAPO-34 thin film fabrication. *Advanced Powder Technology*, 2014, **25(1)**: 321–330.
- [66] HENGE Q, ZHANG Y, KONG L, *et al.* High performance SSZ-13 membranes prepared at low temperature. *Journal of Membrane Science*, 2020, **603**: 118023.
- [67] WHITE J C, DUTTA P K, SHQAU K, *et al.* Synthesis of ultrathin zeolite Y membranes and their application for separation of carbon dioxide and nitrogen gases. *Langmuir*, 2010, **26(12)**: 10287–10293.

- [68] BOHSTRÖM Z, ARSTAD B, LILLERUD K P. Preparation of high silica chabazite with controllable particle size. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, **195**: 294–302.
- [69] VAN HEYDEN H, MINTOVA S, BEIN T. Nanosized SAPO-34 synthesized from colloidal solutions. *Chemistry of Materials*, 2008, **20(9)**: 2956–2963.
- [70] MIYAMOTO M, NAKATANI T, FUJIOKA Y, *et al.* Verified synthesis of pure silica CHA-type zeolite in fluoride media. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, **206**: 67–74.
- [71] KIDA K, MAETA Y, YOGO K. Preparation and gas permeation properties on pure silica CHA-type zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*, 2017, **522**: 363–370.
- [72] FENG X, ZONG Z, ELSAIDII S K, *et al.* Kr/Xe separation over a chabazite zeolite membrane. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138(31)**: 9791–9794.
- [73] CARREON M A. Molecular sieve membranes for N₂/CH₄ separation. *Journal of Materials Research*, 2018, **33(1)**: 32–43.
- [74] LI S, FALCONER J L, NOBLE R D. SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separations: effect of Si/Al ratio. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, **110(2/3)**: 310–317.
- [75] KIM S J, LIU Y, MOORE J S, *et al.* Thin hydrogen-selective SAPO-34 zeolite membranes for enhanced conversion and selectivity in propane dehydrogenation membrane reactors. *Chemistry of Materials*, 2016, **28(12)**: 4397–4402.
- [76] RIVERA RAMOS M E, RUIZ MERCADO G J, HERNANDEZ MALDONADO A J. Separation of CO₂ from light gas mixtures using ion-exchanged silicoaluminophosphate nanoporous sorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, **47(15)**: 5602–5610.
- [77] AVILA A M, FUNKE H H, ZHANG Y, *et al.* Concentration polarization in SAPO-34 membranes at high pressures. *Journal of Membrane Science*, 2009, **335(1/2)**: 32–36.
- [78] ZHANG Y, TOKAY B, FUNKE H H, *et al.* Template removal from SAPO-34 crystals and membranes. *Journal of Membrane Science*, 2010, **363(1/2)**: 29–35.
- [79] PENG C, LIU Z, HOORIMOTO A, *et al.* Preparation of nanosized SSZ-13 zeolite with enhanced hydrothermal stability by a two-stage synthetic method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, **255**: 192–199.
- [80] KIM J, JANG E, HONG S, *et al.* Microstructural control of a SSZ-13 zeolite film via rapid thermal processing. *Journal of Membrane Science*, 2019, **591**: 117342.
- [81] TANG H, BAI L, WANG M, *et al.* Fast synthesis of thin high silica SSZ-13 zeolite membrane using oil-bath heating. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44(41)**: 23107–23119.
- [82] YANG S, KWON Y H, KOH D Y, *et al.* Highly selective SSZ-13 zeolite hollow fiber membranes by ultraviolet activation at near-ambient temperature. *ChemNanoMat*, 2019, **5(1)**: 61–67.
- [83] KIDA K, MAETA Y, YOGO K. Pure silica CHA-type zeolite membranes for dry and humidified CO₂/CH₄ mixtures separation. *Separation and Purification Technology*, 2018, **197**: 116–121.
- [84] LEE M, JEONG Y, HONG S, *et al.* High performance CO₂-perm-selective SSZ-13 membranes: elucidation of the link between membrane material and module properties. *Journal of Membrane Science*, 2020, **611**: 118390.
- [85] DJIEUGOUE M A, PRAKASH A M, KEVAN L. Catalytic study of methanol-to-olefins conversion in four small-pore silicoaluminophosphate molecular sieves: influence of the structural type, nickel incorporation, nickel location, and nickel concentration. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, **104(27)**: 6452–6461.
- [86] CHEN X, GUO J, FU Z, *et al.* Characterization and catalytic behaviors of methylamine modified FAU zeolites. *Journal of Porous Materials*, 2013, **20(5)**: 1271–1281.
- [87] IMASAKA, ISHII H, HAYASHI J, *et al.* Synthesis of CHA-type titanasilicate zeolites using titanium oxide as Ti source and evaluation of their physicochemical properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, **273**: 243–248.
- [88] ARAKI S, ISHII H, IMASAKA S, *et al.* Synthesis and gas permeation properties of chabazite-type titanasilicate membranes synthesized using nano-sized seed crystals. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, **292**: 109798.
- [89] SERGEI A ZUBKOV, LEONID M KUSTOV, VADIM B KAZANSKY, *et al.* Investigation of hydroxyl groups in crystalline silicoaluminophosphate SAPO-34 by diffuse reflectance infrared spectroscopy. *Journal of the Chemical Society*, 1991, **87**: 897.
- [90] HUANG J, ZOU J, HO W S W. Carbon dioxide capture using a CO-selective facilitated transport membrane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, **47(4)**: 1261–1267.
- [91] ZOU J, HO W S W. CO₂-selective polymeric membranes containing amines in crosslinked poly(vinyl alcohol). *Journal of Membrane Science*, 2006, **286(1/2)**: 310–321.
- [92] TEE Y H, ZOU J, HO W S W. CO₂-selective membranes containing dimethylglycine mobile carriers and polyethylenimine fixed carrier. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 2006, **37(1)**: 37–47.
- [93] SINGH Z V, COWAN M G, MCDANEL W M, *et al.* Determination and optimization of factors affecting CO₂/CH₄ separation performance in poly(ionic liquid)-ionic liquid-zeolite mixed-matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 2016, **509**: 149–155.
- [94] BARA J E, CAMPER D E, GIN D L, *et al.* Room-temperature ionic liquids and composite materials: platform technologies for CO₂ capture. *Accounts of Chemical Research*, 2010, **43(1)**: 152–159.
- [95] LIU B, ZHOU R, BU N, *et al.* Room-temperature ionic liquids modified zeolite SSZ-13 membranes for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Membrane Science*, 2017, **524**: 12–19.
- [96] CHEN K J, MADDEN D G, PHAM T, *et al.* Tuning pore size in square-lattice coordination networks for size-selective sieving of CO₂. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55(35)**: 10268–10272.
- [97] SINGH Z V, COWAN M G, MCDANEL W M, *et al.* Determination and optimization of factors affecting CO₂/CH₄ separation performance in poly(ionic liquid)-ionic liquid-zeolite mixed-matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 2016, **509**: 149–155.
- [98] IMASAKA S, ITAKURA M, YANO K, *et al.* Rapid preparation of high-silica CHA-type zeolite membranes and their separation properties. *Separation and Purification Technology*, 2018, **199**: 298–303.
- [99] MAGHSOUDI H, SOLTANIEH M. Simultaneous separation of H₂S and CO₂ from CH₄ by a high silica CHA-type zeolite membrane. *Journal of Membrane Science*, 2014, **470**: 159–165.
- [100] YU L, HOLMGREN A, ZHOU M, *et al.* Highly permeable CHA membranes prepared by fluoride synthesis for efficient CO₂/CH₄ separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(16)**: 6847–6853.
- [101] LI S, FALCONER J L, NOBLE R D. Improved SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separations. *Advanced Materials*, 2006, **18(19)**: 2601–2603.
- [102] SHI H. Synthesis of SAPO-34 zeolite membranes with the aid of crystal growth inhibitors for CO₂-CH₄ separation. *New Journal of Chemistry*, 2014, **38(11)**: 5276–5278.
- [103] SHI H. Organic template-free synthesis of SAPO-34 molecular sieve membranes for CO₂-CH₄ separation. *RSC Advances*, 2015, **5(48)**: 38330–38333.
- [104] LI M, ZHANG J, LIU X, *et al.* Synthesis of high performance SAPO-34 zeolite membrane by a novel two-step hydrothermal synthesis+dry gel conversion method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, **225**: 261–271.
- [105] BAI L, CHANG N, LI M, *et al.* Ultrafast synthesis of thin SAPO-34 zeolite membrane by oil-bath heating. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, **241**: 392–399.
- [106] KOSINOV N, GASCON J, KAPTEIJN F, *et al.* Recent developments in zeolite membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 2016, **499**: 65–79.