

# 硼掺杂 DDR 分子筛膜的制备与 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离性能

周诗航, 李静博, 张玉亭\*

(南京工业大学 化工学院 材料化学工程国家重点实验室, 南京 211816)

**摘要:** DDR 分子筛膜因孔径适当、热化学稳定性好等优势在 CO<sub>2</sub> 气体分离领域受到关注, 但是用于 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离仍然存在选择性较低的不足。为了提高 DDR 分子筛膜的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离性能, 本研究以四硼酸钠为硼源, 采用二次生长法在四通道 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中空纤维载体表面制备了硼掺杂 DDR(B-DDR) 分子筛膜。XRD、BET 比表面积和 FTIR 等表征结果都证实了 B 原子成功掺入 DDR 分子筛骨架。CO<sub>2</sub> 吸附结果表明硼掺杂提升了 DDR 分子筛的 CO<sub>2</sub> 吸附量。当膜合成液中四硼酸钠物质的量比为 0.2 时, 制备的 B<sub>0.8</sub>-DDR 分子筛膜用于 298 K 等物质的量 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合气分离, CO<sub>2</sub> 渗透性为  $3.60 \times 10^{-8}$  mol/(m<sup>2</sup> · s · Pa), 同时分离选择性为 15.60, 是 DDR 分子筛膜分离选择性(5.91)的 2 倍多。降低温度和增加进料压力都有利于提高 B-DDR 分子筛膜的分离选择性, 当 CO<sub>2</sub> 进料浓度为 50% (体积分数) 时, 膜的分离选择性最高。此外, B<sub>0.8</sub>-DDR 分子筛膜在水汽环境中仍然保持稳定的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离性能, 表明其具有良好的耐水汽稳定性。

**关键词:** DDR 分子筛膜; CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离; 硼掺杂; 四硼酸钠; 中空纤维

**中图分类号:** TQ028.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)06-0053-09

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.06.006

随着我国“双碳”战略的实施, 二氧化碳(CO<sub>2</sub>) 的捕集与利用已经成为过程工业共同关注的重点<sup>[1]</sup>。天然气是氢碳比最高的化石能源, 近年来我国天然气的开采量正逐年增加。天然气开采出来后含有大量 CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 不仅会降低天然气的热值, 而且遇水会腐蚀天然气管网, 因此天然气在进入管网运输前必须脱除 CO<sub>2</sub><sup>[2-3]</sup>。除了天然气, 氢能的利用也是减少碳排放的重要途径之一。工业上氢气主要来源于重整气变换<sup>[4-6]</sup>, 氢气在生产的过程中会同时产生 CO<sub>2</sub>。因此脱除 CO<sub>2</sub> 也是氢气纯化的必要步骤<sup>[7]</sup>。常见的 CO<sub>2</sub> 分离方法有吸附法<sup>[8]</sup>、吸收法<sup>[9]</sup> 和低温精馏法等<sup>[10]</sup>, 这些方法普遍能耗较高且设备

复杂。膜分离具有能耗低、操作简单、环境友好等优势, 被认为是一种前景广阔的气体分离方法<sup>[11-12]</sup>。CO<sub>2</sub> 分离膜包括聚合物膜和无机膜等, 部分聚合物膜已经实现了商品化, 但是仍然面临 CO<sub>2</sub> 塑化和分离选择性低等不足<sup>[13-14]</sup>。无机膜特别是分子筛膜具有分离效率高、孔径可调和化学稳定性好等优点<sup>[15-17]</sup>, 因此在气体分离领域受到广泛的关注<sup>[18]</sup>。

DDR 型分子筛膜的孔径为 0.36 nm × 0.44 nm, 介于 CO<sub>2</sub>(0.33 nm) 和 CH<sub>4</sub>(0.38 nm) 分子动力学直径之间, 适合两者的分离<sup>[19-20]</sup>。全硅 DDR 型(DD3R) 分子筛膜疏水性强, 水热稳定性好, 在苛刻环境中仍然表现出良好的分离稳定性<sup>[21-22]</sup>。尽管

收稿日期: 2025-05-13; 修改稿收到日期: 2025-06-03

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22378192)

第一作者简介: 周诗航(2004-), 男, 江苏连云港人, 研究方向为分子筛膜制备与分离。\* 通讯作者, E-mail: zyt@njtech.edu.cn

引用本文: 周诗航, 李静博, 张玉亭. 硼掺杂 DDR 分子筛膜的制备与 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离性能[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(6): 53-60, 90.

Citation: Zhou S H, Li J B, Zhang Y T. Boron-doped DDR Zeolite Membranes[J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2025, 45(6): 53-60, 90.

DD3R 分子筛膜的  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  分离性能优异,但是  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  分离选择性十分有限,这是因为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的分子动力学直径都小于 DD3R 分子筛膜的孔径,两者的分离主要依赖于两者吸附性的差异,而  $\text{CO}_2$  在全硅分子筛膜内的吸附量较低,与  $\text{H}_2$  吸附量差异较小<sup>[23]</sup>。根据吸附扩散机制,强化膜的  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  吸附选择性可以有效提高膜的分离选择性。在分子筛骨架中引入易吸附  $\text{CO}_2$  的硼(B)原子可以强化分子筛的  $\text{CO}_2$  吸附性。Othman 等<sup>[24]</sup> 分别制备了全硅 silicalite-1、Na-ZSM-5 和硼掺杂 ZSM-5(B-ZSM-5)分子筛膜用于  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  分离,结果发现 B-ZSM-5 分子筛膜的  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  分离选择性最高(8.17)。Sebastián 等<sup>[25]</sup> 分别制备了 Na-ZSM-5 和 B-ZSM-5 分子筛膜用于  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  分离,结果发现 B-ZSM-5 分子筛膜的分离选择性更高(13)。

本研究以四硼酸钠( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )作为硼源,采用二次生长法在四通道  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中空纤维载体表面制备了硼掺杂 DDR(B-DDR)分子筛膜。系统考察了膜合成液中四硼酸钠浓度对 B-DDR 分子筛膜形貌结构以及  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  分离性能的影响,获得了最佳膜合成条件。在此基础上,进一步考察了操作条件(温度、压力、进料组成)和水汽环境对 B-DDR 分子筛膜分离性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 球磨 Sigma-1 分子筛的制备

采用原位生长法制备 Sigma-1 分子筛晶种,在聚四氟乙烯瓶中加入硅溶胶[SM-30, 30%(质量分数),Sigma-Aldrich]和去离子水充分混合,然后加入模板剂金刚烷胺[ADA, 97%(质量分数),Sigma-Aldrich]超声处理 10 min 使其充分溶解。再依次加入氢氧化钠(NaOH,分析纯,国药集团)和偏铝酸钠[ $\text{NaAlO}_2$ , 98%(质量分数),Sigma-Aldrich],溶液中各组分物质的量比为  $n(\text{ADA}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{NaOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 10 : 60 : 1 : 3 : 2\ 400$ ,溶液在 333 K 水浴搅拌老化 1 h 后倒入反应釜中,置于 453 K 烘箱内晶化 24 h。晶化结束后冷却、洗涤至中性,在 333 K 烘干后获得分子筛固体,置于马弗炉中在 973 K 煅烧 8 h 以脱除模板剂,升降温速率为 2 K/min。对脱除模板剂后的 Sigma-1 分子筛进行球磨处理,设置球磨转速为 350 r/min,球磨时间为 4 h,将球磨后的悬浊液洗涤烘干备用。

### 1.2 B 掺杂 DDR(B-DDR)分子筛膜的制备

#### 1.2.1 晶种液的配制与晶种涂覆

称取一定量的球磨 Sigma-1 晶种置于去离子水中,加入 1%(质量分数)的硅溶胶溶液,搅拌超声后配制成质量分数为 0.5%的 Sigma-1 晶种液,采用浸渍提拉法在四通道  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  中空纤维载体外表面涂覆球磨晶种,涂覆时间为 15 s,然后放入 333 K 烘箱烘干。实验所用的中空纤维支撑体为实验室自制,外径为 3.7 mm,内径为 0.9 mm,孔隙率约 44%, $\text{N}_2$  渗透性为  $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。

#### 1.2.2 B-DDR 分子筛膜的制备

称取金刚烷胺置于聚四氟乙烯锥形瓶中,接着加入乙二胺[EN, 99%(质量分数),Sigma-Aldrich],超声搅拌处理使金刚烷胺完全溶解。然后加入去离子水在室温搅拌 20 min,在搅拌的状态下逐滴加入硅溶胶( $\text{SiO}_2$ , Ludox SM-30, Sigma-Aldrich)并加入四硼酸钠[ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 99%(质量分数),Maclin],在 333 K 下搅拌陈化 1 h。溶液中各组分物质的量比为  $n(\text{ADA}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{EN}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 3 : 100 : 50 : 4\ 000 : x$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4$ ),根据不同四硼酸钠浓度制备的分子筛膜分别标记为 DDR、 $\text{B}_{0.2}\text{-DDR}$ 、 $\text{B}_{0.4}\text{-DDR}$ 、 $\text{B}_{0.8}\text{-DDR}$  和  $\text{B}_{1.6}\text{-DDR}$ 。

将涂晶后的中空纤维载体垂直放置于反应釜中,缓慢加入合成液,将反应釜放入烘箱,在 413 K 温度下晶化 44 h。将合成的分子筛膜用去离子水冲洗、干燥然后放入臭氧气氛炉内煅烧脱除模板剂,煅烧温度为 473 K,煅烧时间为 72 h。

### 1.3 表征

分子筛膜的微观形貌采用冷场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Hitachi, S-4800)观察。分子筛及分子筛膜的晶体结构采用 X 射线衍射仪(XRD, MiniFlex 600, Rigaku)分析,采用铜靶产生  $\text{K}\alpha$  射线,衍射范围  $5^\circ \sim 50^\circ$ ,衍射步长为  $0.02^\circ/\text{s}$ 。分子筛的傅里叶变换红外谱图采用红外光谱仪(FTIR, Nicolet 8700, Nicolet)测试。分子筛的  $\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$  吸附等温线采用物理吸附仪(JW-BK300C, JWGB Instruments)测试,采用 Brunauer-Emmet-Teller(BET)法计算比表面积,采用  $t$ -plot 法计算微孔比孔容。采用双位点 Langmuir 吸附等温式拟合分子筛的  $\text{CO}_2$  吸附等温线,如式(1)所示:

$$Q = \frac{q_1 K_1 p}{1 + K_1 p} + \frac{q_2 K_2 p}{1 + K_2 p} \quad (1)$$

式中： $Q$  为吸附量，mmol/g； $q_1$  和  $q_2$  为位点 1 和 2 的饱和吸附量，mmol/g； $p$  为压力，kPa； $K_1$  和  $K_2$  为位点 1 和 2 的 Langmuir 常数，kPa<sup>-1</sup>[20]。

### 1.4 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 气体分离

图 1 为分子筛膜的气体分离实验装置示意图。将中空纤维分子筛膜置于自制的不锈钢分离膜组件中，两端采用硅橡胶 O 型密封圈密封，膜的有效长度约 5 cm(有效膜面积约 5.8 cm<sup>2</sup>)。原料侧压力通过背压阀调节，渗透侧保持常压，通过配备有温度控制器的加热炉控制分离体系的温度。膜的外表面作为进料侧通入等物质的量 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 或者 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>

混合气，混合气流量为 100 mL/min，氦气作为吹扫气进入膜的内腔，流量为 50 mL/min。此外，在考察 B-DDR 分子筛膜的水汽稳定性时，在膜的进料侧增加气体增湿装置，采用鼓泡的方式使得水汽与原料气混合，在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 的体系中，水汽含量为 1.5%(体积分数)。渗透侧气体经干燥柱后通入色谱(GC2014, 日本岛津)分析。膜的分离性能分别采用气体渗透性 [ $P_{m,i}$ , mol/(m<sup>2</sup> · s · Pa)] [如式(2)] 与分离选择性 ( $S_{i/j}$ ) [如式(3)] 表示：

$$P_{m,i} = F_i / \Delta p \quad (2)$$

$$S_{i/j} = P_{m,i} / P_{m,j} \quad (3)$$

式中： $F_i$  为气体渗透通量，mol/(m<sup>2</sup> · s)； $\Delta p$  为跨膜压差，Pa。

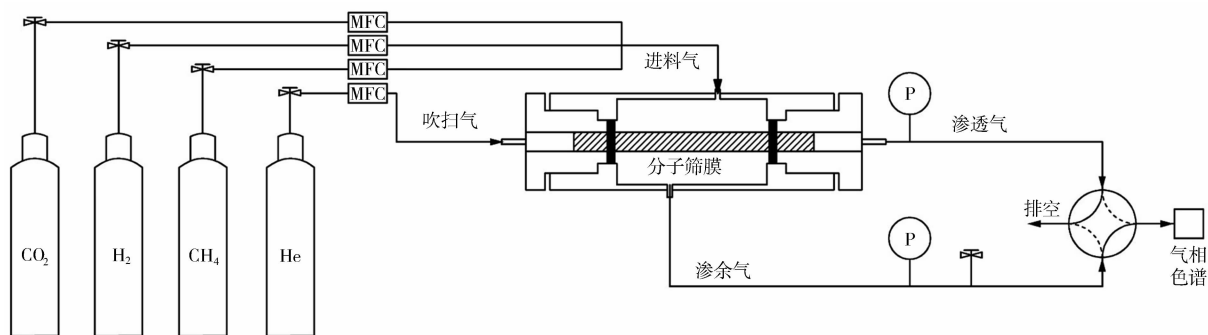


图 1 分子筛膜气体分离装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of gas separation apparatus for zeolite membrane

## 2 结果与讨论

### 2.1 四硼酸钠浓度对 B-DDR 分子筛的影响

图 2 为不同 B-DDR 分子筛的 XRD 谱图。从图 2(a)可以看出，不同四硼酸钠物质的量比制备的

B-DDR 分子筛衍射峰与 DDR 分子筛特征峰位置保持一致，未发现其他杂晶。由图 2(b)局部放大图谱可以看出，随着四硼酸钠物质的量比的增加，B-DDR 分子筛衍射峰向高角度偏移，表明 B 原子掺入 DDR 分子筛骨架后引起分子筛骨架略微收缩。

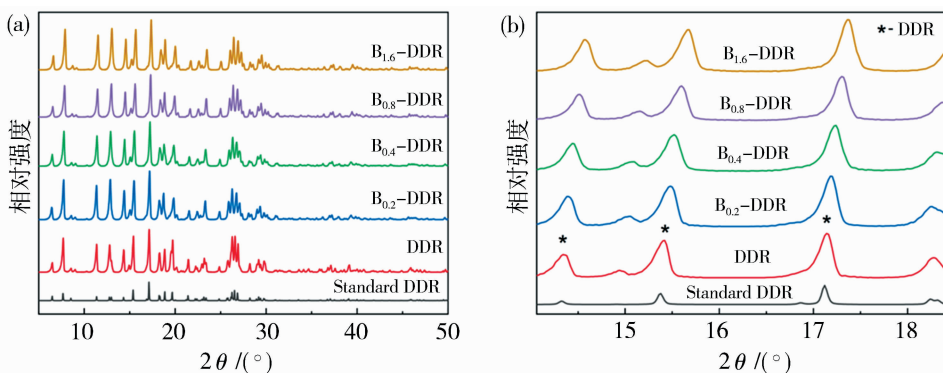


图 2 不同 B 掺杂量 DDR 分子筛 XRD 谱图：2θ 范围为 5°~50°(a)；2θ 范围为 14°~18.5°(b)

Fig. 2 XRD patterns of different B-DDR zeolites；2θ range 5°~50° (a)；2θ range 14°~18.5° (b)

图 3 为不同 B-DDR 分子筛的傅里叶变换红外谱图。从图中可以看出，3 461 cm<sup>-1</sup> 为分子筛

Si—OH 伸缩振动峰，1 111 cm<sup>-1</sup> 为 Si—O—Si 伸缩振动峰，789 cm<sup>-1</sup> 为 Si—O 四面体振动峰，452 cm<sup>-1</sup>

为 Si—O—Si 弯曲振动峰,与文献中报道的 DDR 分子筛谱图一致。当四硼酸钠物质的量比为 0.2 和 0.4(即 B<sub>0.8</sub>-DDR 和 B<sub>1.6</sub>-DDR)时,在 961 cm<sup>-1</sup>处出现了明显的 B—O—Si 伸缩振动峰,表明 B 原子掺杂进入了 DDR 分子筛骨架。而当四硼酸钠物质的量比小于 0.2 时,B—O—Si 伸缩振动峰可能因信号强度较弱而未被发现。

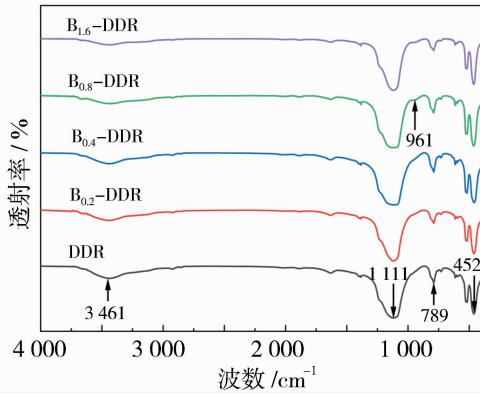


图3 不同 B-DDR 分子筛的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of different B-DDR zeolites

表 1 为不同 B-DDR 分子筛的 BET 比表面积和微孔比孔容结果。从表中结果可以看出,随着四硼酸钠物质的量比的增加,B-DDR 分子筛的比表面积由 345.9 m<sup>2</sup>/g 降低到 253.8 m<sup>2</sup>/g,微孔比孔容由 0.136 cm<sup>3</sup>/g 降低到 0.109 cm<sup>3</sup>/g。这是因为 B 原子部分取代了 DDR 分子筛骨架中的 Si 原子,使得键长减小,键角增大,导致了分子筛的比表面积和微孔比孔容减小。

表 1 不同 B-DDR 分子筛的 BET 比表面积和微孔比孔容

Table 1 BET surface area and specific pore volume of different B-DDR zeolites

分子筛	BET 比表面积/ (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	微孔比孔容/ (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )
DDR	345.9	0.136
B <sub>0.2</sub> -DDR	333.0	0.129
B <sub>0.4</sub> -DDR	317.5	0.120
B <sub>0.8</sub> -DDR	256.8	0.115
B <sub>1.6</sub> -DDR	253.8	0.109

为了探究硼掺杂对 DDR 分子筛 CO<sub>2</sub> 吸附能力的影响,在 298 K 测试了不同 B-DDR 分子筛的 CO<sub>2</sub> 吸附等温线。如图 4 所示,硼掺杂明显提高了 DDR 分子筛的 CO<sub>2</sub> 吸附量,这可能是因为 B(III)取代 DDR 分子筛骨架中部分 Si(IV)之后增加了易吸

附 CO<sub>2</sub> 的碱金属离子(Na<sup>+</sup>)吸附位点。B-DDR 分子筛的 CO<sub>2</sub> 吸附量随着硼掺杂量的增加而逐渐增加,100 kPa 下 B<sub>1.6</sub>-DDR 分子筛的 CO<sub>2</sub> 吸附量为 1.40 mmol/g,高于未掺杂 B 的 DDR 分子筛 CO<sub>2</sub> 吸附量(1.18 mmol/g)。采用双位点 Langmuir 吸附等温式[式(1)]拟合不同分子筛 CO<sub>2</sub> 吸附等温线的实验值,吻合度良好(拟合相关系数 R<sup>2</sup>>0.999)。由表 2 可知,随着四硼酸钠物质的量比的增加,B-DDR 分子筛的 CO<sub>2</sub> 饱和和吸附量和 Langmuir 常数都相应增加,表明硼掺杂提升了 DDR 分子筛的 CO<sub>2</sub> 吸附能力。

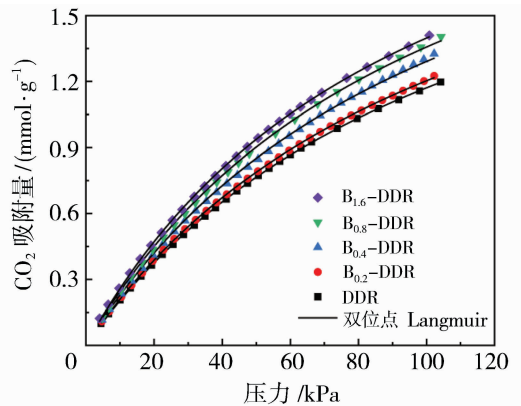


图 4 不同 B-DDR 分子筛在 298 K 温度下的 CO<sub>2</sub> 吸附等温线

Fig. 4 CO<sub>2</sub> adsorption isotherms of different B-DDR zeolites at 298 K

表 2 双位点 Langmuir 吸附等温式拟合不同 B-DDR 分子筛 CO<sub>2</sub> 吸附等温线所得的参数

Table 2 Parameters obtained by fitting dual-site Langmuir equation on CO<sub>2</sub> adsorption isotherms of different B-DDR zeolites

分子筛	q <sub>1</sub> / (mmol · g <sup>-1</sup> )	K <sub>1</sub> /(×10 <sup>-3</sup> kPa <sup>-1</sup> )	q <sub>2</sub> / (mmol · g <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> /(×10 <sup>-3</sup> kPa <sup>-1</sup> )
DDR	1.51	8.67	0.98	9.30
B <sub>0.2</sub> -DDR	1.55	8.70	0.99	9.50
B <sub>0.4</sub> -DDR	1.67	8.81	1.00	10.18
B <sub>0.8</sub> -DDR	1.68	9.45	1.05	10.50
B <sub>1.6</sub> -DDR	1.69	9.95	1.06	11.00

## 2.2 四硼酸钠浓度对 B-DDR 分子筛膜形貌结构的影响

图 5 为不同 B-DDR 分子筛膜的 SEM 图。从膜表面图可以看出,B 原子掺杂改变了 DDR 分子筛膜表面形貌,分子筛晶体表面由平整的三角形转变为曲面块状结构。膜层始终保持连续致密,分子筛

交互生长良好。从膜断面图可以看出, B 原子掺杂对膜层厚度影响不大, 分子筛膜膜层厚度基本保持约 5 μm。

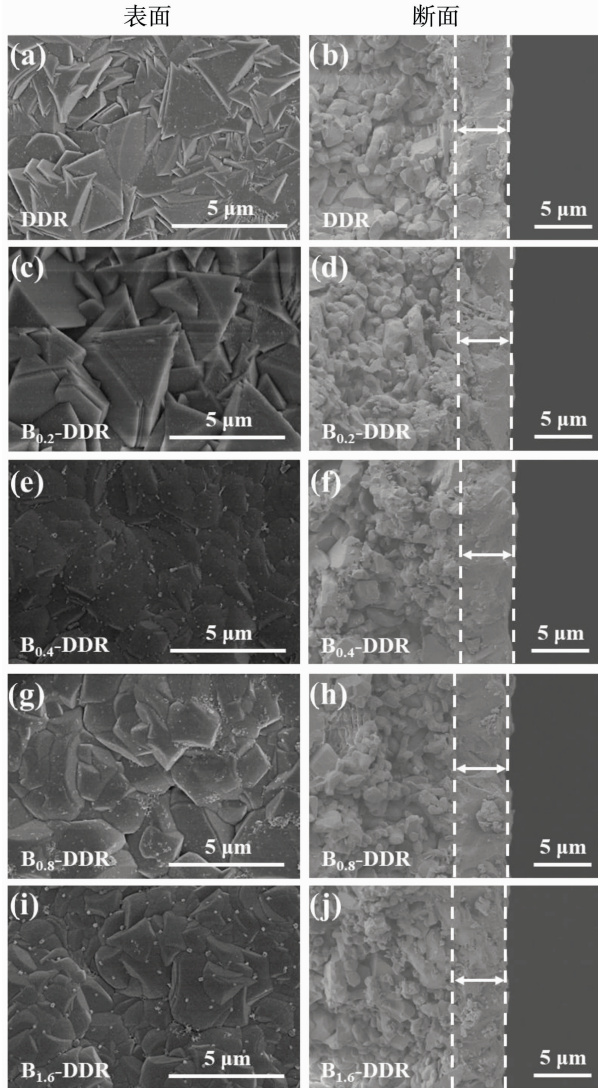


图 5 不同 B-DDR 分子筛膜的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of different B-DDR zeolite membranes

图 6 为不同 B-DDR 分子筛膜的 XRD 谱图。

从图中可以看出, 所有 B-DDR 分子筛膜的衍射峰

位置都与 DDR 分子筛膜衍射峰几乎保持一致, 未发现其他杂晶的生成, 表明合成的 B-DDR 分子筛膜都是纯相的。

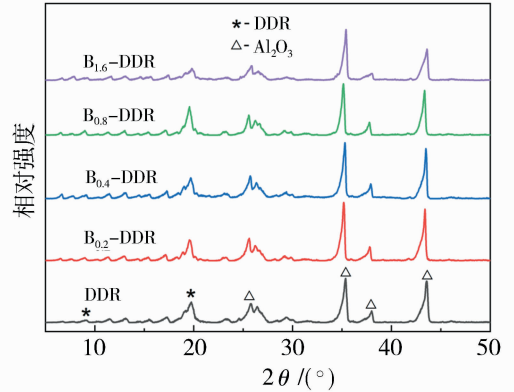


图 6 不同 B-DDR 分子筛膜 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of different B-DDR zeolite membranes

### 2.3 四硼酸钠浓度对 B-DDR 分子筛膜分离性能的影响

#### 2.3.1 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离

由于 DDR 型分子筛膜的孔径介于 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 分子动力学直径, 采用等物质的量的 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 气体分离实验评价膜的致密性。表 3 为不同 B-DDR 分子筛膜的 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离结果, 分离温度为 298 K, 进料侧压力为 0.2 MPa, 渗透测为常压。从表中可以看出, B 掺杂 DDR 分子筛膜后并未影响膜的致密性, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离选择性都大于 400。随着合成液四硼酸钠物质的量比的增加, B-DDR 分子筛膜的 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 渗透性均逐渐降低, 这是因为随着 B 掺杂量的增加, B-DDR 分子筛膜孔径逐渐减小, 气体扩散速率逐渐降低, 特别是 CH<sub>4</sub> 渗透性下降更加明显, 导致分离选择性逐渐增加。当四硼酸钠物质的量比从 0.05 增加至 0.2 时, B-DDR 分子筛膜的分离选择性从 409 逐渐增加至最高值(467), 此时 CO<sub>2</sub> 渗透性为  $3.50 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。而

表 3 不同 B-DDR 分子筛膜的 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离性能

Table 3 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance of different B-DDR zeolite membranes

分子筛膜	CO <sub>2</sub> 渗透性/ ( $\times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )	CH <sub>4</sub> 渗透性/ ( $\times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 分离选择性
DDR	4.36±0.15	10.70±0.30	408±11
B <sub>0.2</sub> -DDR	4.03±0.25	9.90±0.36	409±39
B <sub>0.4</sub> -DDR	3.63±0.21	8.73±0.31	415±9
B <sub>0.8</sub> -DDR	3.50±0.12	7.56±0.21	467±19
B <sub>1.6</sub> -DDR	3.12±0.26	6.83±0.25	454±29

当四硼酸钠物质的量比继续从 0.2 增加至 0.4 时,分离选择性则小幅降低至 454,这主要是因为孔径继续减小,CO<sub>2</sub> 渗透性下降较为明显。

### 2.3.2 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离

表 4 为不同 B-DDR 分子筛膜的等物质的量 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离结果,温度为 298 K,进料侧压力为 0.3 MPa,渗透测为常压。从表中可以看出,对于 DDR 分子筛膜,CO<sub>2</sub> 渗透性为 4.60 × 10<sup>-8</sup> mol/(m<sup>2</sup> · s · Pa),此时 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离选择性仅为 5.91。当合成液四硼酸钠物质的量比从 0.05 增加至 0.2

时,CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 渗透性均逐渐下降,这主要是由于 B 掺杂导致分子筛膜孔径减小。另一方面,CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离选择性逐渐增加,当合成液四硼酸钠物质的量比为 0.2 时,B<sub>0.8</sub>-DDR 分子筛膜的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 选择性提高至 15.60,此时 CO<sub>2</sub> 渗透性为 3.60 × 10<sup>-8</sup> mol/(m<sup>2</sup> · s · Pa)。这主要是因为 B 掺杂强化了 DDR 分子筛膜对 CO<sub>2</sub> 的吸附,提升了膜的吸附选择性。当合成液四硼酸钠物质的量比继续增加至 0.4 时,CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 气体渗透性继续降低,由于 CO<sub>2</sub> 渗透性降低较为明显,CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 选择性略有下降(13.80)。

表 4 不同 B-DDR 分子筛膜的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离性能

Table 4 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> separation performance of different B-DDR zeolite membranes

分子筛膜	CO <sub>2</sub> 渗透性/(×10 <sup>-8</sup> mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> 渗透性/(×10 <sup>-9</sup> mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> 分离选择性
DDR	4.60±0.10	7.76±0.15	5.91±0.19
B <sub>0.2</sub> -DDR	4.30±0.22	5.47±0.06	7.86±0.30
B <sub>0.4</sub> -DDR	3.77±0.15	3.73±0.06	10.09±0.41
B <sub>0.8</sub> -DDR	3.60±0.15	2.30±0.15	15.60±0.21
B <sub>1.6</sub> -DDR	3.03±0.21	2.20±0.10	13.80±1.52

### 2.4 温度对 B<sub>0.8</sub>-DDR 分子筛膜 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离性能的影响

进一步对 B<sub>0.8</sub>-DDR 分子筛膜开展 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离研究。图 7 为不同温度下 B<sub>0.8</sub>-DDR 分子筛膜的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离性能,进料压力为 0.3 MPa。从图中可以看出,当温度从 298 K 上升至 373 K 时,CO<sub>2</sub> 的渗透性从 3.60 × 10<sup>-8</sup> mol/(m<sup>2</sup> · s · Pa)大幅降低至 3.0 × 10<sup>-9</sup> mol/(m<sup>2</sup> · s · Pa),H<sub>2</sub> 渗透性则略微下降,CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 选择性从 15.60 降低至 1.60。这主要是因为 CO<sub>2</sub> 在 B<sub>0.8</sub>-DDR 分子筛膜内的渗透受

吸附主导,温度升高会大幅减少膜表面的 CO<sub>2</sub> 吸附量,因此 CO<sub>2</sub> 渗透性下降十分明显,而 H<sub>2</sub> 在膜内的吸附性弱,因此受温度影响程度较小。

### 2.5 进料压力对 B<sub>0.8</sub>-DDR 分子筛膜 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离性能的影响

图 8 为不同进料压力下 B<sub>0.8</sub>-DDR 分子筛膜的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离性能,分离温度为 298 K。从图中可以看出,当进料压力从 0.10 增加到 0.35 MPa 时,CO<sub>2</sub> 渗透性从 4.30 × 10<sup>-8</sup> mol/(m<sup>2</sup> · s · Pa)小幅降低至 3.45 × 10<sup>-8</sup> mol/(m<sup>2</sup> · s · Pa),H<sub>2</sub> 渗透性

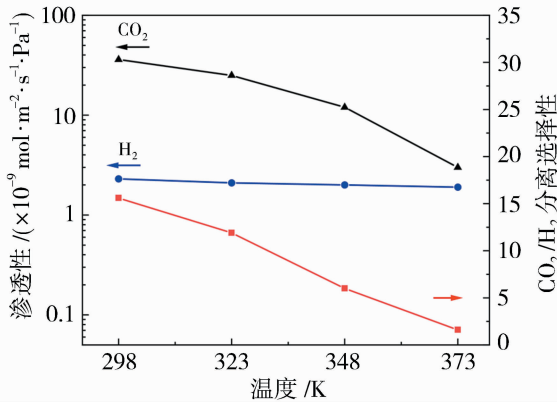


图 7 不同温度下 B<sub>0.8</sub>-DDR 分子筛膜的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离性能

Fig. 7 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> separation performance of B<sub>0.8</sub>-DDR zeolite membrane at different temperature

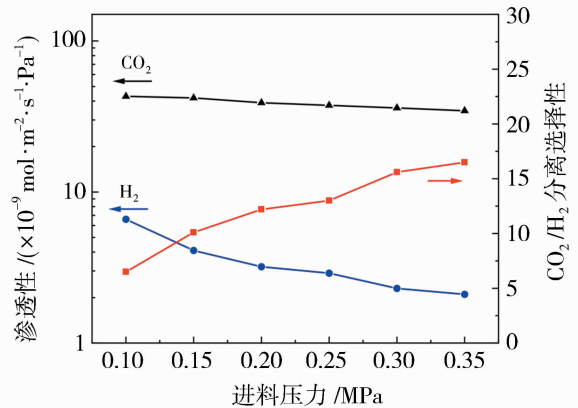


图 8 不同进料压力下 B<sub>0.8</sub>-DDR 分子筛膜的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离性能

Fig. 8 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> separation performance of B<sub>0.8</sub>-DDR zeolite membrane at different feed pressure

则从  $6.60 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$  显著降低至  $2.09 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ , 因此 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离选择性由 6.51 增加至 16.51。这是因为 CO<sub>2</sub> 在分子筛膜内的吸附量与进料压力呈非线性增长关系, CO<sub>2</sub> 在膜内吸附量的增长程度小于压力的增加, 因此 CO<sub>2</sub> 的渗透性随着压力的增大而降低; 同时由于膜内 CO<sub>2</sub> 吸附量的增加, H<sub>2</sub> 在膜孔内的扩散受到抑制, 因此 H<sub>2</sub> 渗透性大幅降低。

## 2.6 进料组成对 B<sub>0.8</sub>-DDR 分子筛膜 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离性能的影响

图 9 为不同进料组成下 B<sub>0.8</sub>-DDR 分子筛膜的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离性能, 分离温度为 298 K, 进料压力为 0.3 MPa。从图中可以看出, 随着 CO<sub>2</sub> 进料浓度由 10% (体积分数, 下同) 提高至 90%, CO<sub>2</sub> 由于分压的增加渗透性持续降低, H<sub>2</sub> 渗透性则先降低后上升, 导致 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 选择性先增加后下降, 当进料 CO<sub>2</sub> 浓度为 50% 时, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离选择性最高, 为 15.60。这是因为当 CO<sub>2</sub> 进料浓度较低时, 提高 CO<sub>2</sub> 分压会增加膜内 CO<sub>2</sub> 吸附量, 从而抑制 H<sub>2</sub> 的渗透, 导致 H<sub>2</sub> 渗透性逐渐降低, 当 CO<sub>2</sub> 进料浓度大于 50% 时, 尽管 H<sub>2</sub> 通量逐渐降低, 但是其分压降下降得更加显著, 因此导致 H<sub>2</sub> 渗透性逐渐增加。

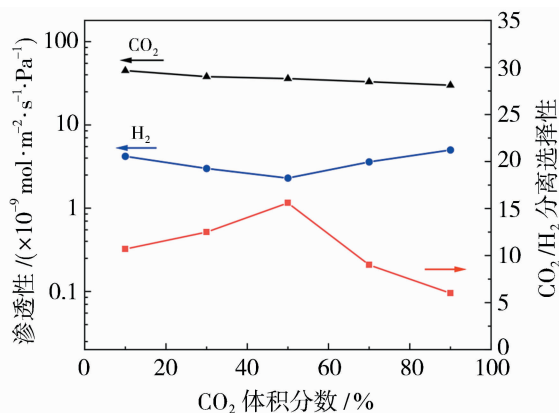


图 9 不同进料组成下 B<sub>0.8</sub>-DDR 分子筛膜的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离性能

Fig. 9 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> separation performance of B<sub>0.8</sub>-DDR zeolite membrane at different feed composition

## 2.7 B<sub>0.8</sub>-DDR 分子筛膜的耐水汽稳定性

考虑到 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合气中常常含有少量的水汽, 膜的耐水汽稳定性也是关注的重要指标。图 10 为 B<sub>0.8</sub>-DDR 分子筛膜在干湿 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合气中的分离稳定性, 进料温度为 298 K, 进料压力为 0.2 MPa。如图所示, 没加水汽前, CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 渗透

性分别为  $4.04 \times 10^{-8}$  和  $3.62 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ , 分离选择性为 11.16。当加入体积分数为 1.5% 的水汽后, CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 渗透性分别降低至  $1.42 \times 10^{-8}$  和  $1.32 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ , 分离选择性约为 10.76, 并且能够稳定 48 h。气体渗透性的下降是因为水汽易吸附在分子筛膜表面和孔道中, 阻塞了气体分子的扩散。特别是对易吸附的 CO<sub>2</sub>, 水汽对其渗透影响更加显著, 因此分离选择性略微下降。移除水汽后, 膜的分离性能基本恢复, CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 渗透性分别为  $3.61 \times 10^{-8}$  和  $2.98 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ , 分离选择性为 12.11, 表明 B-DDR 分子筛膜在湿气环境中仍然具有良好的稳定性。

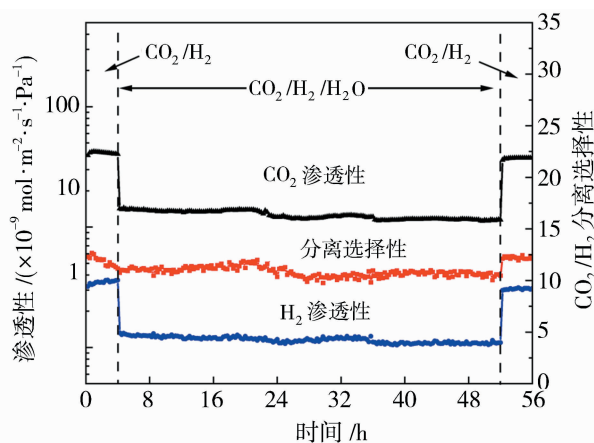


图 10 干湿 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合气分离的 B<sub>0.8</sub>-DDR 分子筛膜稳定性

Fig. 10 Stability of B<sub>0.8</sub>-DDR zeolite membrane in separation of dry and humid CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mixture

## 3 结论

采用四硼酸钠作为硼源, 在四通道氧化铝中空纤维载体表面制备了致密的 B-DDR 分子筛膜, 系统考察了合成液四硼酸钠浓度对膜形貌结构以及 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离性能的影响。XRD、BET 比表面积和 FTIR 表征结果证实了 B 原子有效掺入了 DDR 分子筛骨架。CO<sub>2</sub> 吸附结果证实硼掺杂提升了 DDR 分子筛的 CO<sub>2</sub> 吸附能力。当四硼酸钠物质的量比为 0.2 时, 制备的 B<sub>0.8</sub>-DDR 分子筛膜具有最高的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离选择性 (15.60), 同时 CO<sub>2</sub> 渗透性为  $3.60 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。降低温度或者增加进料压力有利于提高 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离选择性。B<sub>0.8</sub>-DDR 分子筛膜在含有水汽的环境中仍然保持很好

的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离稳定性,体现了硼掺杂 DDR 分子筛膜用于 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离的重要优势。

### 参考文献:

- [1] Yang H, Xu Z, Fan M, *et al.* Progress in carbon dioxide separation and capture: A review[J]. *J Environ Sci*, 2008, 20(1): 14-27.
- [2] Kanniche M, Gros-Bonnivard R, Jaud P, *et al.* Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Appl Therm Eng*, 2010, 30(1): 53-62.
- [3] Jeon Y W, Lee D H. Gas membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (biogas) separation: A review[J]. *Environ Eng Sci*, 2015, 32(2): 71-85.
- [4] Haryanto A, Fernando S, Merali N, *et al.* Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review[J]. *Energ Fuel*, 2005, 19(5): 2098-2106.
- [5] Aasberg-Petersen K, Hansen J H B, Christensen T S, *et al.* Technologies for large-scale gas conversion[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2001, 221(1/2): 379-387.
- [6] Dang C, Long J, Li H, *et al.* Pd-promoted Ni-Ca-Al bi-functional catalyst for integrated sorption-enhanced steam reforming of glycerol and methane reforming of carbonate[J]. *Chem Eng Sci*, 2021, 230: 116226.
- [7] Voldsund M, Jordal K, Anantharaman R. Hydrogen production with CO<sub>2</sub> capture [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41(9): 4969-4992.
- [8] Ebner A D, Ritter J A. State-of-the-art adsorption and membrane separation processes for carbon dioxide production from carbon dioxide emitting industries[J]. *Sep Sci Technol*, 2009, 44(6): 1273-1421.
- [9] Luis P, Van Gerven T, Van der Bruggen B. Recent developments in membrane-based technologies for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Prog Energy Combust Sci*, 2012, 38(3): 419-448.
- [10] Shen M, Tong L, Yin S, *et al.* Cryogenic technology progress for CO<sub>2</sub> capture under carbon neutrality goals: A review[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 299: 121734.
- [11] Powell C E, Qiao G G. Polymeric CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases[J]. *J Membr Sci*, 2006, 279(1/2): 1-49.
- [12] Dai Y, Niu Z, Luo W, *et al.* A review on the recent advances in composite membranes for CO<sub>2</sub> capture processes[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 307: 122752.
- [13] He W, Wang Z, Li W, *et al.* Cyclic tertiary amino group containing fixed carrier membranes for CO<sub>2</sub> separation[J]. *J Membr Sci*, 2015, 476: 171-181.
- [14] Salim W, Ho W S W. Recent developments on nanostructured polymer-based membranes [J]. *Curr Opin Chem Eng*, 2015, 8: 76-82.
- [15] Lin Y S, Duke M C. Recent progress in polycrystalline zeolite membrane research[J]. *Curr Opin Chem Eng*, 2013, 2(2): 209-216.
- [16] Korelskiy D, Ye P, Fouladvand S, *et al.* Efficient ceramic zeolite membranes for CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> separation[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(23): 12500-12506.
- [17] Lei L, Pan F, Lindbråthen A, *et al.* Carbon hollow fiber membranes for a molecular sieve with precise-cut-off ultramicropores for superior hydrogen separation [J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 268.
- [18] Wang L, Zhang C, Gao X, *et al.* Preparation of defect-free DDR zeolite membranes by eliminating template with ozone at low temperature[J]. *J Membr Sci*, 2017, 539: 152-160.
- [19] Zhou Y, Du P, Song Z, *et al.* Synthesis of thin DD3R zeolite membranes on hollow fibers using gradient-centrifuged seeds for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation [J]. *J Membr Sci Lett*, 2023, 3(1): 100038.
- [20] Van den Bergh J, Zhu W, Gascon J, *et al.* Separation and permeation characteristics of a DD3R zeolite membrane[J]. *J Membr Sci*, 2008, 316: 35-45.
- [21] Okazaki J, Hasegawa H, Chikamatsu N, *et al.* DDR-type zeolite membrane: A novel CO<sub>2</sub> separation technology for enhanced oil recovery [J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 218: 200-205.
- [22] Zhang P, Gong C, Zhou T, *et al.* Helium extraction from natural gas using DD3R zeolite membranes[J]. *Chin J Chem Eng*, 2022, 49: 122-129.
- [23] Van den Bergh J, Tihaya A, Kapteijn F. High temperature permeation and separation characteristics of an all-silica DDR zeolite membrane[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2010, 132: 137-147.
- [24] Othman M R, Tan S C, Bhatia S. Separability of carbon dioxide from methane using MFI zeolite-silica film deposited on gamma-alumina support [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2009, 121: 138-144.
- [25] Sebastián V, Kumakiri I, Bredesen R, *et al.* Zeolite membrane for CO<sub>2</sub> removal: Operating at high pressure[J]. *J Membr Sci*, 2007, 292: 92-97.

mixed hydrogel [octopus ink@ polyvinyl alcohol (PVA) hydrogel] solar evaporation membrane was prepared for efficient solar-driven interfacial evaporation. The physical properties such as the microscopic morphology, structural characteristics, wetting performance and photothermal performance of the evaporation membrane were systematically studied, and a comprehensive assessment of its application prospects in the field of seawater desalination was conducted. The research results showed that the superhydrophilicity and the porous water delivery channels formed by freeze-thaw cycling acted synergistically to ensure the excellent water supply capacity of the evaporation membrane. Under the standard solar radiation intensity, the evaporation rate could reach  $2.49 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , and the corresponding photothermal conversion efficiency was approximately 86.58%. Furthermore, the prepared evaporation membrane demonstrated high salt tolerance. The evaporation rate could still reach  $1.33 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  in 15% brine concentration, and it had excellent self-cleaning ability. Moreover, it showed good desalination performance in outdoor seawater desalination experiments. The ion concentrations of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  in the collected condensate all met the drinking water standards of the World Health Organization, indicating that it has broad application prospects in the field of seawater desalination.

**Key words:** biomass; solar interfacial evaporation; hydrogel; seawater desalination

(上接第 60 页)

## Preparation and $\text{CO}_2/\text{H}_2$ separation performance of boron-doped DDR zeolite membranes

ZHOU Shihang, LI Jingbo, ZHANG Yuting

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

**Abstract:** DDR zeolite membrane has been attractive in  $\text{CO}_2$  separation because of its suitable pore size and good thermochemical stability. However, it has limited selectivity in  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  separation. To address this issue, boron-doped DDR (B-DDR) zeolite membranes were synthesized on four-channel  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  hollow fibers by secondary growth using sodium tetraborate as the boron source. The successful doping of B atoms in DDR zeolite framework was confirmed by XRD, BET surface area and FTIR results. The  $\text{CO}_2$  adsorption results demonstrated that the doping of B atoms improved the  $\text{CO}_2$  adsorption amount of DDR zeolite. When the molar ratio of sodium tetraborate in precursor was 0.2, the  $\text{CO}_2$  permeance of the resultant membrane ( $\text{B}_{0.8}\text{-DDR}$  membrane) in the separation of equimolar  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  mixed gas at 298 K was  $3.60 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ . The  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  selectivity of the membrane was 15.60, which was more than twice of that of the DDR zeolite membrane (5.91). Lowering temperature or increasing feed pressure was beneficial for improving separation selectivity of the B-DDR membrane. The maximum  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  selectivity was achieved when the  $\text{CO}_2$  feed concentration was 50% (volume fraction). In addition, the membrane maintained stable separation performance under humid environment, indicating the good tolerance of the membrane to water vapor.

**Key words:** DDR zeolite membrane;  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  separation; boron doping; sodium tetraborate; hollow fiber