

生物模板法制备 SAPO-34 分子筛及其对 CO₂/CH₄ 吸附分离性能的研究

董晓莹^{1,2*}, 周扬³, 宁跃文³, 肖永厚¹

(1. 大连理工大学盘锦产业技术研究院, 辽宁省化学助剂合成与分离省市共建重点实验室, 辽宁 盘锦 124000; 2. 农业农村部农业废弃物资源化利用重点实验室, 北京 100000; 3. 沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁 辽阳 111000)

摘要:采用生物质模板(茶花粉)掺杂制备 SAPO-34 分子筛,研究了 SAPO-34 分子筛对 CO₂ 和 CH₄ 的静态吸附性能,同时考察了水热晶化时间、硅铝摩尔比(SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比)和有机模板剂对茶花粉掺杂合成 SAPO-34 分子筛的影响。结果表明,茶花粉的加入可以制备性能良好的 SAPO-34 分子筛并降低其尺寸在 1~2 μm 之间;晶化时间(24~36 h)的延长有利于分子筛结晶;当硅铝比为 0.6、有机模板剂摩尔比为 2 时,SAPO-34 分子筛的晶化效果最佳。茶花粉清液合成的 SAPO-34 分子筛在静态吸附实验压力为 100 kPa 时,CO₂ 和 CH₄ 的总吸附量分别为 2.92 mmol/g 和 0.58 mmol/g,CO₂/CH₄ 的理想分离系数为 5.05。

关键词:生物模板法;SAPO-34 分子筛;CO₂/CH₄;吸附分离;天然气

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)08-0128-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.08.026

Preparation of SAPO-34 molecular sieve by biological template method and its application in CO₂/CH₄ adsorption separation

DONG Xiao-ying^{1,2*}, ZHOU Yang³, NING Yue-wen³, XIAO Yong-hou¹

(1. Liaoning Key Laboratory of Chemical Additive Synthesis and Separation, Panjin Industrial Technology Institute, Dalian University of Technology, Panjin 124000, China; 2. Key Laboratory of Agricultural Waste Utilization as Energy, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China, Beijing 10000, China; 3. School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111000, China)

Abstract: SAPO-34 molecular sieve is prepared by doping biomass template (camellia powder). Static adsorption properties of SAPO-34 molecular sieve for CO₂ and CH₄ are investigated, and the influence of hydrothermal crystallization time, the molar ratio of silicon to aluminum and organic template on the synthesis of SAPO-34 molecular sieve by doping camellia powder are probed. The results show that the addition of camellia powder can aid in preparation of SAPO-34 molecular sieve and reduce its size by 1~2 μm. The prolongation of crystallization time (24~36 h) is conducive to the crystallization of molecular sieve. SAPO-34 molecular sieve shows the optimal crystallization effect when the molar ratio of silicon to aluminum is 0.6 and the ratio of organic template is 2. Under a 100 kPa of static adsorption experimental pressure, SAPO-34 molecular sieve synthesized from camellia powder clear liquid can adsorb 2.92 mmol·g⁻¹ of CO₂ and 0.58 mmol·g⁻¹ of CH₄, respectively, and the ideal separation coefficient of CO₂/CH₄ is 5.05.

Key words: biological template method; SAPO-34 molecular sieve; CO₂/CH₄; adsorption separation; natural gas

天然气的主要成分是 CH₄, 而地下开采的富酸天然气和人工发酵天然气中 CO₂ 含量均较高, 不仅会降低天然气热值且影响其运输使用。传统的天然气净化技术如醇氨法和低温/分馏法等存在成本高且二次污染严重的问题^[1]。因此, 开发新的天然气处理分离技术已变得至关重要。其中, 吸附分离法相较于其他方法具备能耗较低、操作稳定性更好、分离后重复利用性能好、对设备腐蚀性较低且不会对环境造成二次污染等诸多优势^[2], 他是基于气体

与固体吸附剂表面上活性点之间的分子间引力来实现的, 不同组分与吸附剂之间吸附能力不同这一差异来进行选择性吸附从而实现组分的分离^[3-4]。采用吸附剂从天然气中分离回收 CO₂ 具有低能耗、低成本、无污染及较短的时间内能够快速脱附等优点, 从而成为了天然气脱碳优选。近年来, 吸附法在去除天然气中 CO₂ 应用中取得了很大的提升, 利用沸石分子筛吸附或分子筛膜的选择分离性能(因其规整的孔道结构、适度且可调控的表面酸性、优良的热

收稿日期:2021-10-23;修回日期:2022-06-16

基金项目:辽宁省化学助剂合成与分离省市共建重点实验室开放课题(ZJKF2003);农业农村部农业废弃物资源化利用重点实验室开放课题(KLERUAR2020-04)

作者简介:董晓莹(1984-),女,工学博士,副研究员,研究方向为生物质资源化及气体净化,通讯联系人,dongxy@dlut.edu.cn。

和水热稳定性)应用在气体分离领域具有广泛的应用前景^[5]。

在传统方法中,学者们采用 SAPO-34 分子筛均印证了其 CO₂/CH₄ 的有效分离性^[6-10]。近几年,学者们发现通过在分子筛原料液中加入生物质,可以改变其孔道结构。如将棉线^[11]、花粉和茶叶等生物质^[12]作为辅助模板剂掺杂在分子筛合成液中能使其内部结构产生变化,大幅提升了 CO₂/CH₄ 分离的选择性。但其生成机理尚未解释清楚,学者们推测是生物质中所含有的氨基化合物与有机模板剂反应得到的氨基化合物在结晶过程中导致其结构发生变化,使其分离性能得到了提高。本实验考察一种新花粉的两种预处理方法对 SAPO-34 分子筛的掺杂制备及吸附性能的影响。

1 实验部分

1.1 试验药品

磷酸(H₃PO₄, AR),科密欧化学试剂有限公司生产;三乙胺(C₆H₄N, AR),大茂化学试剂厂生产;二氧化硅(SiO₂, 99.9%)、三氧化二铝(Al₂O₃, 99.9%),阿拉丁生产;H-SAPO-34(Si_xP₄Al₂O₂, SiO₂/Al₂O₃(摩尔比)=0.5),南开大学催化剂厂生产;破壁茶花粉,沂蒙蜜语养蜂场生产。

1.2 SAPO-34 分子筛的制备

将 5 mL H₂O 与 H₃PO₄ 和 5 mL H₂O 与 Al₂O₃ 混合后剧烈搅拌并缓慢加入稀释后的 H₃PO₄ 溶液,迅速称量 SiO₂、晶种、TEA,并依次缓慢加入上述正在搅拌的溶液中,加入花粉上清液或剩余 H₂O,剧烈搅拌 4 h。将所得凝胶加入反应釜中,在 200℃ 下水热晶化 24 h。取出晶化液,真空抽滤并不断加入去离子水洗涤(直至溶液呈中性)。取出晶体置于 80℃ 烘箱中干燥 12 h。样品煅烧:样品由 30℃ 经过 120 min 升温至 120℃,并保持 120℃ 下 240 min,后经过 240 min 升温至 550℃,并保温 360 min。最后经 30 min 降温至 30℃。

1.3 SAPO-34 分子筛的 SEM 表征

为评估合成的 SAPO-34 分子筛的形貌及粒径尺寸,利用 FEI Nova NanoSEM 450 超高分辨场发射扫描电镜对样品进行测试,为避免团聚颗粒对观测的影响,在测试之前需将样品进行研磨,之后通过导电石墨胶带将样品粘贴在圆盘上,测试时加速电压为 20.00 kV,束斑直径为 3.0 nm,工作距离为 6.9 mm,放大倍数为 5 000~50 000。

1.4 比表面积(BET)

为研究不同溶剂(去离子水和花粉上清液)对合成 SAPO-34 样品的比表面积和孔径孔容等影响,利用 SSA-4200 型孔径比表面积分析仪器对样品进行 N₂ 物理吸附测试。所需样品质量为 100 mg 左右,对样品进行抽真空处理并在 200℃ 下脱气 6 h。然后利用液氮将吸附环境降低至 77 K 下并进行氮气吸附,最后利用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)公式计算样品的比表面积,Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模型计算孔径分布及孔容等参数。

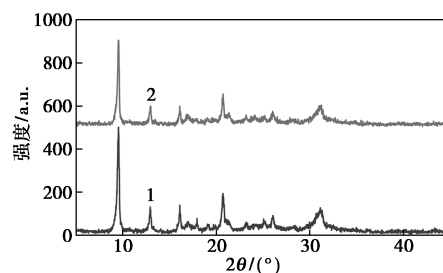
1.5 SAPO-34 分子筛静态吸附 CO₂/CH₄ 研究

为了测量合成的 SAPO-34 分子筛对 CO₂/CH₄ 的选择吸附能力,利用 IGA 智能重量分析仪(英国 HIDEN ANALYTICAL)对样品进行分析测试,IGA 系统主要通过高精度天平分析样品的吸附性能,其可以通过自动地、可靠地测量材料的质量变化、压力和温度以及在不同操作条件下的吸附、脱附的等温、等压曲线,评估 CO₂/CH₄ 动态吸附的极限分离能力。称取样品的质量范围为 80~150 mg;在测定前需将环境在 50 kPa/s 的抽真空速率下抽至 0 kPa 对样品环境进行抽真空处理,并以 5℃/min 的升温速率升温至 200℃ 保持 4 h,以保证样品在测试前将所吸附的气体全部释放。预处理结束后在 0~100 kPa 之间每间隔 10 kPa 设置一个吸附点,每个点的吸附时间为 45 min。

2 结果与讨论

2.1 不同溶剂及晶化时间对 SAPO-34 合成的影响

在分子筛合成原料中的硅铝比为 0.6、有机模板剂摩尔比为 4、水热晶化温度为 200℃ 时,去离子水和花粉上清液分别作溶剂合成 SAPO-34 的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,去离子水和花粉上清液合成的分子筛特征峰基本一致,并没有

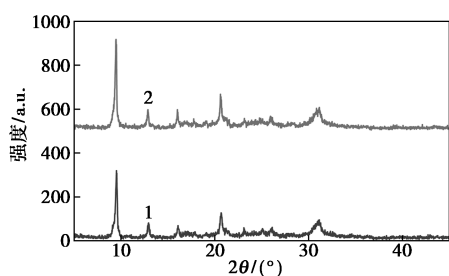


1—去离子水;2—花粉清液

图 1 去离子水和花粉清液合成的 SAPO-34 的 XRD 图谱

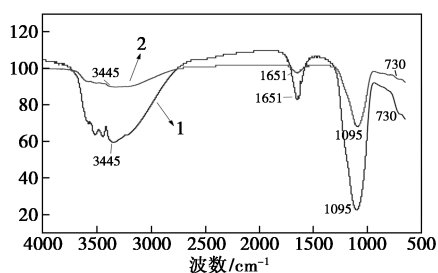
发生偏移,且杂峰较少,两者在 2θ 为 9.5° 、 13° 、 16.1° 、 17.8° 和 20.7° 都有相应的特征峰,并且 26° 和 31° 的衍射双峰正是 SAPO-34 特有的峰^[13],表明所合成的样品均为 SAPO-34 分子筛。有研究表明,原料加料顺序、加热方式及晶化时间均对 SAPO-34 分子筛的晶型晶貌有影响^[14]。郝阿辉等^[15]采用 Fe 对 SAPO-34 分子筛进行改性,发现铁元素的添加比例(摩尔比)对分子筛的结晶度也有影响。

样品水热晶化时间从 24 h 延长到 36 h 对合成 SAPO-34 分子筛结晶度的影响如图 2 所示。从图 2 中可以看出,随着晶化时间的延长,分子筛的各特征峰的峰强得到明显增强,说明随着晶化时间的增加会促进 SAPO-34 分子筛成型过程中结晶度的提高,不仅可以提高混合原料液晶化过程中分子筛生成骨架的机率,还可以促进样品结晶后内部孔道的完全形成,使其内部结构更加稳定,避免焙烧过程的高温使分子筛孔道发生烧结,从而增加了分子筛性能稳定性。但另一方面,晶化时间未必越长越好,因为与诱导作用的物质接触过多会导致所合成的样品内部形成密闭的空间结构,造成其内部空隙空间减少,从而降低其吸附性能。花粉浓度过大或晶化时间过长会导致 N_2 的吸附曲线中迟滞环消失,从而降低吸附性能。因此需控制合成晶化时间和花粉清液浓度。去离子水和花粉清液合成的 2 种 SAPO-34 的 FT-IR 光谱如图 3 所示。



1—晶化 24 h;2—晶化 36 h

图 2 不同晶化时间的 SAPO-34 的 XRD 图谱



1—去离子水;2—花粉清液

图 3 去离子水和花粉上清液 e 合成的 SAPO-34 的 FT-IR 光谱图

由图 3 中可以看出,2 种分子筛的所有特征峰与文献^[16]报道的特征峰一致, 726 cm^{-1} 和 $1\ 095\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别为 P—O(或 Al—O)的对称拉伸振动和 O—P—O 的非对称拉伸振动。此外, $1\ 651\text{ cm}^{-1}$ 处的峰对应于样品中吸附水产生的羟基振动;以 $3\ 445\text{ cm}^{-1}$ 为中心的宽峰为 Si—OH 和 P—OH 基团通过氢键相互作用的特征波数,表明两者都具有 SAPO-34 的 CHA 结构。利用花粉清液合成的 SAPO-34 分子筛的 $1\ 095\text{ cm}^{-1}$ 的特征波数出现了一定程度的飘移,说明花粉清液所含有的氨基化合物与有机模板剂三乙胺反应生成的氨基化合物介导的 SAPO-34 分子筛的结晶导向生成原理是有一定的区别的,花粉清液合成的 2 种 SAPO-34 的各个特征波数虽然都出现了一定程度地降低,其结晶性能出现了一定程度的降低,但是其 CO_2 吸附性能得到有效提高,说明花粉的引入使样品微观结构出现了一定的调整。另外,王芑用三乙胺(TEA)作为模板合成 SAPO-34 分子筛的酸量最多且酸性最强, CO_2 吸附量可达 1.16 mmol/g ,分离因子为 46.98 ^[17]。

2.2 茶花粉掺杂 SAPO-34 分子筛的电镜(SEM)图和氮气吸附-脱附曲线

茶花粉清液合成的 SAPO-34 分子筛的 SEM 图如图 4 所示,其中硅铝比为 0.6、模板剂比例为 4、晶化时间为 36 h。

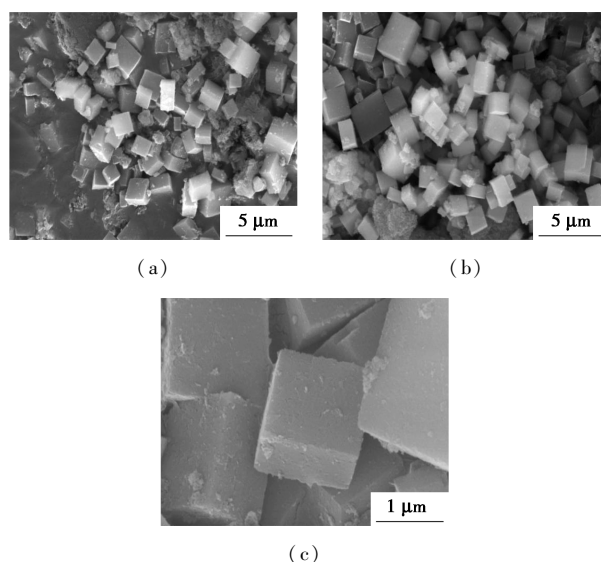


图 4 茶花粉清液合成 SAPO-34 分子筛的 SEM 图

由图 4 中可以看出,分子筛仍然保持原有的立方体形貌,并具备完整 CHA 结构。分子筛骨架中存在一些不定形物质及粒径不均一现象[见图 4(a)、图 4(b)],原因是在对样品进行扫描电镜观测时选择的部位不同而存在的偶然性,还有可能是合成原

料中配比存在偏差或未完全均匀,导致样品在焙烧过程中出现部分孔道坍塌、未完全结晶现象,造成分子筛的规整度有一定程度的下降。说明 SAPO-34 的内部孔道及结构依然存在不足,CO₂ 静态吸附量仍未到达上限,若能通过调整原料比例、改变加料顺序及晶化时间等方法使其能够合成结晶度更高的 SAPO-34 分子筛,其 CO₂ 静态吸附量理论上还有很大提升。

通过局部放大图像图 4(c)可观察到,SAPO-34 晶体表面并不完全光滑,存在一定的附着物,这同时验证了在结晶的早期阶段,生成的磷酸铝凝胶被转化为无定形球形或椭球形聚集体,其中覆盖了一些纳米粒子。随着茶花粉的引入,其内部结构从晶体有一定的附着物之后各晶体通过附着物相互粘附,最终晶体由于粘附形成堆积在一起的层状结构^[18],这在如图 5 所示的氮气的吸附-脱附曲线中的磁滞回线也得到了印证,通过磁滞回线可以知道其存在一定量的堆积孔。其粒径基本在 1~2 μm 之间,相较于其他原料配比所合成的 SAPO-34 分子筛粒径较小,其原因是茶花粉清液的加入,其所含的氨基酸等物质对分子筛生成尺寸进行了微观调整。

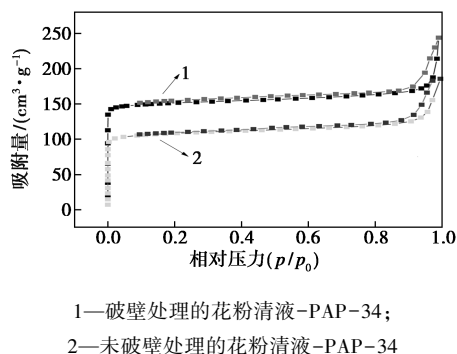


图 5 不同溶剂合成样品的氮气吸附-脱附曲线

2.3 硅铝比对于茶花粉掺杂 SAPO-34 合成的影响

合成原料中不同硅铝比的 3 种 SAPO-34 的 XRD 谱图如图 6 所示。

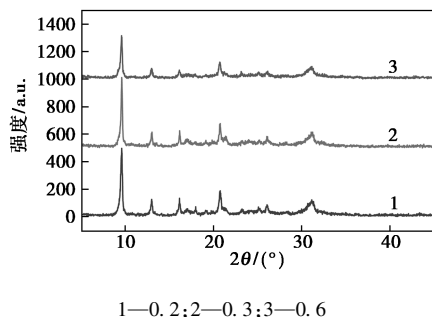


图 6 不同硅铝比合成 SAPO-34 的 XRD 图谱

由图 6 可以看出,3 种硅铝比合成的 SAPO-34 的特征峰没有出现较大的偏移,峰强度高且无基线漂移,表明所有样品结晶度高且无杂质,在 2θ 为 9.5、13、16.1、17.8° 和 20.7° 处都有相应的特征峰,并且 26° 和 31° 的衍射双峰正是 SAPO-34 特有的峰,表明所合成的样品均为 SAPO-34,样品的结晶度均较高。但在硅铝比为 0.3 的谱图中 17.8、26° 处的特征峰强度较弱,合成的样品的结晶度出现下降且存在一定结构缺陷。当硅铝比为 0.2 时,特征双峰变得平缓,说明降低样品硅铝比会降低样品的结晶度。原因是硅铝比的降低导致分子筛结构的稳定性降低,从而在焙烧时导致部分 SAPO-34 孔道结构出现塌陷。同时,从图 6 中还可以看到,当合成原料中硅铝比为 0.3 和 0.2 时,在 15° 到 26° 这个区间均出现了一些并不属于 SAPO-34 的特征峰,说明样品含有部分其他杂质,原因是由于硅铝比降低,导致样品结晶为其他物质或因为配比不合适,多余原料没有生成分子筛骨架残留在孔道中降低了样品结晶性,进而影响样品的吸附及选择性。

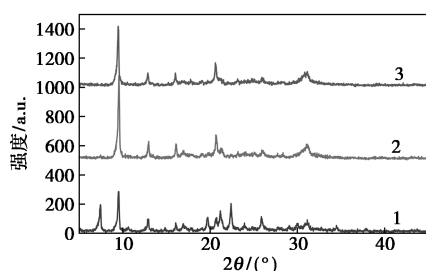
硅铝比为 0.6 和 0.3 所合成的 SAPO-34 的比表面积、平均孔容及孔径如表 1 所示。从表 1 中可以看出,随着硅铝比的降低,其比表面积和孔容均出现了一定程度地降低,这是因为铝源的减少导致在焙烧时部分孔道被烧结和部分分子筛骨架结构塌陷,造成 SAPO-34 分子筛结构稳定性、比表面积、平均孔径和孔容均降低。分子筛样品比表面积的增加可以增加被吸附气体与分子筛接触概率,当硅铝比为 0.6 时所合成的 SAPO-34 的比表面积达到最佳,有利于天然气气体与分子筛样品更多接触,提高分子筛吸附量,且较高的平均孔容有助于促进大分子气体在分子筛中扩散,增加天然气在孔道中的徘徊概率,从而增加对天然气中 CO₂/CH₄ 的分离选择性。对比 2 种硅铝比所合成样品的平均孔径,硅铝比为 0.6 合成的 SAPO-34 分子筛的平均孔径为 3.38 nm,由于 CO₂ 分子的动力学直径为 3.3 nm,甲烷的动力学直径为 3.8 nm,此数值刚好大于 CO₂ 的动力学直径,且比表面积最大,因此,利用其进行分离甲烷中的 CO₂ 是较适宜的硅铝比,同时,该硅铝比下所合成的 SAPO-34 分子筛的结晶度和经过焙烧处理过的产量也最高,为节约样品合成中原料的使用,需权衡结晶度以及样品塌陷程度与原料硅铝比的关系,因此在后续的合成研究中,均选取硅铝比为 0.6,高硅沸石通常更具疏水性且更耐存在潮湿的空气中^[19]。

表 1 不同硅铝比合成的 SAPO-34 样品的
比表面积及孔径

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
APO-34-Si/Al=0.6	502.035292	0.423640	3.375382
SAPO-34-Si/Al=0.2	497.916929	0.378267	3.038799

2.4 有机模板剂对茶花粉掺杂 SAPO-34 分子筛合成的影响

不同模板剂摩尔比下所合成的 3 种 SAPO-34 的 XRD 谱图如图 7 所示。



1—1.50; 2—1.75; 3—2.00

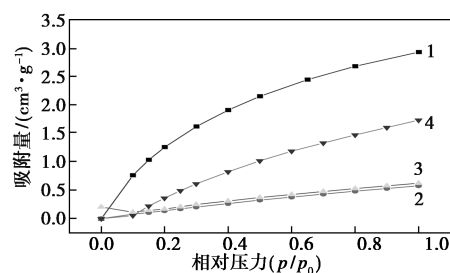
图 7 不同模板剂摩尔比合成的 SAPO-34 的 XRD 图谱

由图 7 中可以看出, 3 种硅铝比的特征峰没有出现较大的偏移, 峰强度高且无基线漂移, 表明所有样品结晶度高且无杂质, 随着模板剂摩尔比降低至 1.75, 其各特征峰的峰强与模板剂摩尔比为 2.0 相比均没有太多变化, 且在 17.8、26° 的特征峰峰强较强, 说明其结晶度仍然保持较高水平, 且经过高温焙烧后结构缺陷较少^[20], 但继续降低模板剂摩尔比为 1.5 时, 合成出来的样品为 SAPO-34 的前驱体 SAPO-5, 说明模板剂摩尔比的最低值为 1.75, 其未结晶的原因是当模板剂比例过少时不能生成 SAPO-34 的骨架。夏鸿鹄^[21]采用四乙基氢氧化铵充当模板并在任何加热方式下, 当模板剂摩尔比 $x = 1.2$ 时, 合成的 SAPO-34 分子筛具有相对高的相纯度和均匀的粒径。

2.5 茶花粉掺杂 SAPO-34 分子筛吸附 CO_2 和 CH_4 的静态吸附研究

花粉清液和常规去离子水分别作为溶剂合成 SAPO-34 分子筛的 CO_2/CH_4 等温吸附曲线如图 8 所示。由图 8 中可以看出, 当硅铝比为 0.6、模板剂质量分数为 4、晶化时间为 36 h 时, 2 种不同溶剂合成的样品对 CO_2 的吸附量都明显高于 CH_4 的吸附量, 2 种溶剂合成的分子筛在各压力点及吸附时间

相同情况下 CH_4 的总吸附量并没有出现较大的差别, 但是其 CO_2 的吸附量出现较大的提升, 说明花粉清液的引入使 SAPO-34 的孔道结构进行了一定程度的调整, 对于 CH_4 进入限制并没有发生改变。但是花粉清液作为溶剂合成的分子筛对于 CO_2 具备更高的吸附能力。花粉清液合成的 SAPO-34 分子筛在 100 kPa 时 CO_2 和 CH_4 的总吸附量分别为 2.92 mmol/g 和 0.58 mmol/g, CO_2/CH_4 的理想分离系数为 5.05。在相同条件下, 用去离子水合成的 SAPO-34 对 CO_2 和 CH_4 的总吸附量分别为 1.73 mmol/g 和 0.62 mmol/g, CO_2/CH_4 的理想分离系数为 2.79。与文献[22-24]中利用油菜花粉合成的 SAPO-34 的 CO_2 吸附能力分别为 2.77 mmol/g 相比, 本试验中 SAPO-34 分子筛的 CO_2 吸附容量更佳, CO_2/CH_4 的理想吸附比与大多报道合成的 SAPO-34 相比都是良好的。将 SAPO-34 分子筛做成混合基质膜可大幅提高 CO_2/CH_4 的分离性^[25-27]。SAPO-34 的酸浓度与 CO_2 吸附容量之间存在密切关系^[28]。另外, 王芑用三乙胺 (TEA) 作为模板合成 SAPO-34 分子筛的酸量最多且酸性最强, CO_2 吸附量可达 1.16 mmol/g, 分离因子为 46.98^[17]。Sohrab 研究发现在 SAPO-34 分子筛结构中添加磷, 可以提高其稳定性且对 CO_2 的吸附率显著提高^[10]。Marta 等对 SAPO-34 分子筛在 CO_2/CH_4 分离过程中水分存在的影响进行了评估, 结果表明: 当 8 元环空腔中存在较大的硅岛时增加了 SAPO-34 材料的疏水性, 影响了 CO_2/CH_4 的分离效率^[19]。



1—花粉清液- CO_2 ; 2—花粉清液- CH_4 ;
3—去离子水- CH_4 ; 4—去离子水- CO_2

图 8 花粉清液合成的 SAPO-34 和常规 SAPO-34 的 CO_2 和 CH_4 的等温吸附曲线

除此之外, 智能重量分析仪的吸附饱和时间也可以反映不同溶剂合成分子筛的吸附选择能力。2 种分子筛在进行 CH_4 吸附时, 每个压力下吸附饱和时间均为 5 min 左右; 但是花粉清液合成的 SAPO-

34 在进行 CO₂ 吸附时每个压力下吸附饱和时间可达 17 min 左右,常规去离子水合成 SAPO-34 的吸附饱和时间为 12 min 左右。说明将去离子水替换为花粉清液后,溶于水中的微观生物物质对于 SAPO-34 分子筛的孔道结构有一定的调整作用。

3 结论

采用生物物质(茶花粉)掺杂制备 SAPO-34 分子筛,考察了以茶花粉上清液作为溶剂、晶化时间、硅铝比及有机模板剂摩尔比对合成 SAPO-34 分子筛的影响:

(1) 试验结果表明:水热晶化时间的延长(从 24 h 增加至 36 h)可以提高 SAPO-34 分子筛的结晶度,以茶花粉上清液合成 SAPO-34 分子筛的形貌比去离子水作为溶剂并未发生较大改变,但是分子筛粒径尺寸降低到 1~2 μm。

(2) 当有机模板剂摩尔比为 2 和 1.75 时可合成 SAPO-34 分子筛;但有机模板剂摩尔比降低至 1.5 时,原料液水热合成的是前驱体 SAPO-5。

(3) 当合成原料液的硅铝比为 0.6 时,合成 SAPO-34 分子筛的结晶度最高。当硅铝比下降为 0.3 和 0.2 时,合成样品均出现杂质峰。

(4) 茶花粉掺杂合成 SAPO-34 分子筛可以有效提高其对 CO₂ 的吸附性能,花粉清液合成的 SAPO-34 分子筛在 100 kPa 时 CO₂ 和 CH₄ 的总吸附量分别为 2.92 mmol/g 和 0.58 mmol/g, CO₂/CH₄ 的理想分离系数为 5.05。

参考文献

- [1] Rehman R U, Song Q N, Peng L, *et al.* A facile coating to intact SAPO-34 membranes for wet CO₂/CH₄ mixture separation[J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2020, 153: 37-48.
- [2] 刘露, 段振红, 贺高红, 等. 天然气脱除 CO₂ 方法的比较与进展[J]. *化工进展*, 2009, 28(S1): 290-292.
- [3] 艾莹莹. 低浓度二氧化碳高效吸附剂的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- [4] 叶振华. 化工吸附分离过程[M]. 北京: 中国石化出版社, 1992.
- [5] 张红霞, 李强, 徐长友, 等. SAPO-34 分子筛膜的合成及 CO₂/CH₄ 分离性能研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(2): 134-139.
- [6] Krishna R, van Baten J M. Using molecular simulations for screening of zeolites for separation of CO₂/CH₄ mixtures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 133(1): 121-131.
- [7] Wu T, Diaz M C, Zheng Y H, *et al.* Influence of propane on CO₂/CH₄ and N₂/CH₄ separations in CHA zeolite membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 473: 201-209.
- [8] Ahmad N N R, Leo C P, Ahmad A L. Effects of solvent and ionic liquid properties on ionic liquid enhanced polysulfone/SAPO-34 mixed matrix membrane for CO₂ removal[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 283: 64-72.
- [9] Han Y F, Li M, Wang T W, *et al.* A novel microporous hydrogen-bonding framework constructed with tetrathiafulvalene tetracarboxylate ligand: Synthesis, structure and magnetic properties[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2008, 11(9): 945-947.
- [10] Fathi S, Asgari S. Improving SAPO-34 performance for CO₂/CH₄ separation and optimization of adsorption conditions using central composite design[J]. *Separation Science and Technology*, 2020, 55(7): 1260-1276.
- [11] 杨舒, 贡洁, 宋烁烁, 等. 一种棉线为模板合成小粒径多级结构 SAPO-34 的制备方法: CN201811359500.9[P]. 2019-01-11.
- [12] 张利雄, 贡洁, 曾昌凤, 等. 纳米片组装的花形可控的 SAPO-34 沸石材料及其制备方法: CN201410136177.4[P]. 2014-07-23.
- [13] 拜冰阳. 改性 ZSM-5/堇青石整体式催化剂的制备及甲醇制烯烃性能[D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
- [14] 郑懿. SAPO-34 分子筛膜的微波辅助合成及其在 CO₂/CH₄ 分离中的应用[D]. 天津: 天津大学, 2015.
- [15] 郝阿辉. Fe-SAPO-34 分子筛膜的合成及其 CO₂/CH₄ 分离性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2017.
- [16] Tan J, Liu Z M, Bao X H, *et al.* Crystallization and Si incorporation mechanisms of SAPO-34[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, 53(1-3): 97-108.
- [17] 王芑. SAPO-34 合成、改性及其吸附分离 CH₄/CO₂ 性能的研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2019.
- [18] Gong J, Wang C Q, Zeng C F, *et al.* Hydrothermal preparation of hierarchical SAPO-34 constructed by nano-sheets using rapeseed pollen extract as water and its CO₂ adsorption property[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 221: 128-136.
- [19] Romero M, Navarro J C, Bobadilla L F, *et al.* Time-resolved operando DRIFTS-MS study of the moisture tolerance of small-pore SAPO-34 molecular sieves during CH₄/CO₂ separation[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 298: 110071.
- [20] 王跃远, 李秀伟, 胡云峰, 等. 合成 SAPO-34 分子筛的研究进展及应用[J]. *化工科技*, 2018, 26(2): 66-71.
- [21] 夏鸿鹄. SAPO-34 分子筛及其膜的合成与 CO₂/CH₄ 的分离性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2018.
- [22] Topuz B, Oral E E, Kalpçılar H. Low temperature synthesis of SAPO-34 in a recirculating-flow system[J]. *Journal of Porous Materials*, 2013, 20(6): 1491-1500.
- [23] Venna S R, Carreon M A. Microwave assisted phase transformation of silicoaluminophosphate zeolite crystals[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(20): 3138-3140.
- [24] Venna S R, Carreon M A. Synthesis of SAPO-34 crystals in the presence of crystal growth inhibitors[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(51): 16261-16265.
- [25] Zhao X, Liu W, Liu X, *et al.* Mixed matrix membranes incorporated with aminosilane-functionalized SAPO-34 for upgrading CO₂/CH₄ separation performances[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(38): 13927-13937.
- [26] Wu T, Shi Y Y, Liu Y S, *et al.* Improved gas permeation properties of 6FDA-TrMPD mixed-matrix membrane with SAPO-34 crystals toward CO₂ separation[J]. *Energy and Fuels*, 2021, 35(13): 10680-10688.
- [27] Haider B, Dilshad M R, Akram M S, Islam A, Kaspereit M J C P. Novel polydimethylsiloxane membranes impregnated with SAPO-34 zeolite particles for gas separation[J]. *Chemical Papers*, 2021, 75: 6417-6431.
- [28] Wang D H, Tian P, Yang M, *et al.* Synthesis of SAPO-34 with alkanolamines as novel templates and their application for CO₂ separation[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 19: 8-14. ■