

阳离子改性对SAPO-34分子筛吸附分离CO₂/N₂的性能影响及动力学研究

张婷¹, 任申勇^{1*}, 王久江², 彭福斌¹, 赵红娟², 刘宏海², 申宝剑¹, 徐春明¹

1. 中国石油大学(北京)化学工程与环境学院, 重质油全国重点实验室, 北京 102249

2. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, CNPC催化重点实验室, 兰州 730060

* 联系人, E-mail: shenyong@cup.edu.cn

2025-01-15 收稿, 2025-05-16 修回, 2025-09-24 接受, 2025-10-20 网络版发表

国家自然科学基金创新研究群体科学基金(22021004)资助

摘要 采用离子交换法, 分别将不同价态的金属阳离子(Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺)引入到SAPO-34分子筛骨架中. 通过X射线衍射(XRD)、N₂物理吸脱附、扫描电子显微镜(SEM)、X射线荧光光谱(XRF)等表征手段分析了离子改性对SAPO-34分子筛形貌及结构的影响. 通过双组分气体动态穿透吸附实验研究了不同离子改性后SAPO-34分子筛对CO₂/N₂的吸附行为, 采用穿透曲线公式及平衡选择性计算公式分别对CO₂、N₂吸附量及吸附选择性进行分析计算. 同时, 采用Avrami动力学模型及Virial方程分别对分子筛吸附动力学和热力学进行了研究. 实验结果表明, 阳离子改性后SAPO-34分子筛对CO₂吸附量均有所提高. 其中, 钠离子改性分子筛的CO₂吸附量为1.751 mmol/g, 相较于改性前提高了30%, 吸附选择性为9.414, 相较于改性前提高了40%.

关键词 离子交换, SAPO-34分子筛, 吸附分离, Avrami动力学模型

近年来, 化石燃料的使用造成二氧化碳排放量急剧上升, 报告显示, 2024年人为造成的二氧化碳排放量416亿吨, 比2023年增长2%. 其中近90%来自化石燃料, 其余来自森林砍伐和野火引起的土地变化^[1]. 过量的二氧化碳排放导致全球气候变暖、海平面上升以及极端天气的频繁发生. 为了实现二氧化碳减排的目标, 中国提出了“双碳”战略, 即碳达峰和碳中和. 这一战略的实施旨在通过一系列政策措施和技术革新, 推动经济社会发展全面绿色转型, 最终达到温室气体排放与吸收相平衡的状态. 在实现这一宏伟目标的过程中, 诸多研究者在二氧化碳捕集、利用和储存(CCUS)等领域进行了大量的工作. 其中, 二氧化碳的吸附是捕集二氧化碳排放量的强有力措施之一^[2,3]. 研究者在相关吸附剂的开发以及这一过程中动力学研究等方面投入了大量的精力, 但仍然面临着诸多问题, 从能耗、成本到材料

的性能^[4], 都有待进一步深入探索.

理想的CO₂吸附剂应具有高CO₂容量、高CO₂选择性、高水热稳定性和易于脱附再生等特点^[5]. 目前广泛应用的CO₂吸附剂主要包括胺接枝固体吸附剂^[6]、金属有机骨架(MOFs)和碳基材料等^[7,8]. 这些材料在捕集二氧化碳时面临成本高、选择性低、热稳定性差等问题, 阻碍了其在工业中的大规模应用. 沸石分子筛由于具有独特的孔道结构、优异的选择性、良好的热稳定性和疏水性等特点在吸附分离方面更具优势^[4,9]. 其中, 磷硅铝分子筛(SAPO-34)具有规则孔道和笼状CHA拓扑结构, 它具有同硅铝分子筛相似的吸附性能, 且电场梯度弱于硅铝分子筛, 有利于CO₂气体分子的可逆吸附, 从而实现循环利用^[10-12]. Yu等人^[4]研究了SAPO-34分子筛中浸渍1-丁基-3-甲基咪唑乙酸酯([Bmim][Ac])对CO₂吸附性能的影响, 结果表明, 相较于改性前吸附

引用格式: 张婷, 任申勇, 王久江, 等. 阳离子改性对SAPO-34分子筛吸附分离CO₂/N₂的性能影响及动力学研究. 科学通报, 2026, 71: 3521–3530

Zhang T, Ren S, Wang J, et al. Effect of cation modification of zeolite SAPO-34 on the adsorption and separation of CO₂/N₂ and its kinetics (in Chinese).

Chin Sci Bull, 2026, 71: 3521–3530, doi: [10.1360/TB-2025-0063](https://doi.org/10.1360/TB-2025-0063)

量提高了20.6%。Bellatreche等人^[13]研究了SAPO-34分子筛中Li⁺、Na⁺、K⁺、Cs⁺对CO₂吸附量的影响,结果表明,随着交换离子半径增大,SAPO-34分子筛对CO₂吸附量逐渐下降。Wu等人^[14]研究了亚铜离子单层分散至SAPO-34分子筛中对一氧化碳和氮气吸附分离性能,结果表明,离子的引入能显著提高CO吸附量及选择性。然而,针对高价态金属阳离子对分子筛吸附性能的影响,以及多组分气体吸附分离行为和吸附机理,还需进一步深入研究。

本研究采用不同价态的金属阳离子对SAPO-34分子筛进行改性,使其进入分子筛的骨架中。通过双组分气体动态穿透实验来考察分子筛样品的吸附行为。研究CO₂/N₂双组分气体的吸附量和吸附选择性,来评价改性前后分子筛在二氧化碳的吸附捕集中的性能变化。同时,通过Avrami模型及Virial方程对吸附过程的动力学及热力学进行研究,以揭示CO₂/N₂双组分气体在SAPO-34分子筛中的吸附机理。

1 实验

1.1 SAPO-34分子筛的制备

采用水热合成法进行SAPO-34分子筛的制备。首先将9.2 g磷酸(H₃PO₄, 85%, Sachem Inc.)、5.6 g拟薄水铝石(AlOOH, 80%, sigma)与11.7 g去离子水混合。在室温下将搅拌1 h。然后,将4.8 g的硅溶胶(30%, Strem Chemical)与47.12 g四乙基氢氧化铵(TEAOH, 25%)加入上述混合液中,继续搅拌24 h。将搅拌后形成的凝胶转移到200 mL具有聚四氟乙烯内衬的高压釜之中,在473 K的动态条件下晶化48 h。将反应后的溶液真空过滤,用大量去离子水及乙醇洗涤,并在353 K下干燥8 h可得SAPO-34分子筛原粉。最后,在823 K的空气气氛中煅烧4 h,可得SAPO-34分子筛。

1.2 SAPO-34分子筛的改性

通过离子交换对SAPO-34分子筛进行改性,将Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺等金属离子引入到SAPO-34分子筛中。将SAPO-34分子筛原粉与1 mol/L金属氯化物溶液在333 K下搅拌4 h,然后用大量去离子水及乙醇洗涤,并在353 K下干燥8 h。最后,在823 K的空气气氛中煅烧4 h。通过改变氯化物溶液及交换次数可得到不同离子交换后的分子筛。离子交换后SAPO-34分子筛命名为X-SAPO-34-Y(X为不同价态金属阳离

子, Y为改性次数)。

1.3 SAPO-34分子筛的表征

用X射线衍射仪(XRD, X'Pert3 powder, PANalytical, 荷兰)在Cu K α 辐射(40 kV, 40 mA)下进行SAPO-34分子筛晶体结构的确定。采用扫描电子显微镜(SEM, EVO MA10, ZEISS, Germany)对样品进行形貌分析。通过Micromeritics 3Flex在77 K氮气氛围下进行改性后SAPO-34分子筛孔隙结构的测定。采用XRF(XRF-1800)对改性后SAPO-34分子筛进行元素定量分析。采用Highscore plus软件,根据分子筛XRD图谱特征峰的强度,计算所得分子筛的相对结晶度:

$$\text{相对结晶度}(\%) = \frac{\text{所得样品的特征峰面积之和}}{\text{标准样品的特征峰面积之和}} \times 100\% \quad (1)$$

1.4 双组分气体动态穿透实验

双组分气体动态穿透性实验是在特定气体吸附分离实验装置(SIRIUS-HG-40G)上进行。首先将分子筛进行压片,筛选出40~60目的颗粒,然后装入吸附管,在523 K、真空状态下活化8 h后冷却至室温。通过质量流量计将混合气(20%CO₂和80%N₂)以10 mL/min的流速在室温下送入气体吸附分离实验装置。其中,吸附后的气体通过质谱法进行成分测定。实验过程中的温度由具有加热和冷却功能的热稳态循环浴控制。

1.5 Avrami吸附动力学模型

采用吸附柱穿透曲线法^[15,16],分别在298、323和348 K下测量CO₂动力学曲线,所得曲线用Avrami动力学模型^[17,18]进行拟合:

$$q = a(1 - e^{-(kt)^n}) \quad (2)$$

其中, q 为吸附剂的平衡吸附量, a 、 k 、 n 为模型常数, t 为时间。

利用阿伦尼乌斯方程计算吸附活化能^[19]:

$$k = k_0 e^{\frac{E}{RT}} \quad (3)$$

其中, k_0 是吸附速率常数, E 为吸附活化能, R 为气体常数, T 为绝对温度。

1.6 吸附热力学

CO₂的吸附热计算采用Virial方程进行计算,其表达式如式(4)所示:

$$\ln P = \ln N + \frac{1}{T} \sum_{i=0}^m a_i N^i + \sum_{j=0}^n b_j N^j, \quad (4)$$

式中, P 为压力(bar), N 为吸附量(mmol/g), T 为温度(K); a_i 和 b_j 是与温度无关的Virial系数, m 和 n 分别为描述等温线所需的项数.

基于上述方程, 利用Virial系数 a_0 到 a_m 来计算吸附热 Q_{st} :

$$Q_{st} = -R \sum_{i=0}^m a_i N^i, \quad (5)$$

其中, Q_{st} 为吸附热.

2 结果与讨论

2.1 金属离子交换后分子筛样品的表征

图1为SAPO-34分子筛通过不同金属离子交换前后的XRD图, 谱图中其特征峰位置与SAPO-34分子筛标准谱图一致, 在 2θ 为 9.5° 、 12.8° 、 16.0° 、 20.5° 、 26.0° 、 31.0° 位置均出现明显的特征峰, 表明所得的样品具有较好的结晶度和晶相. 同时, 上述样品的XRD图中未观察到明显的杂峰, 表明改性后的分子筛中不存在金属氧化物和金属颗粒等杂质.

图2为X-SAPO-34-1分子筛SEM照片, 由图2(a)可知, SAPO-34分子筛的平均粒径为 $0.5 \mu\text{m}$ 左右, 呈立方晶型, 且其表面光滑平整, 在改性后, SAPO-34分子筛表面形貌未发生明显变化.

图3为SAPO-34以及通过不同金属离子改性后的 N_2 脱吸附曲线. 由图可知, SAPO-34分子筛为标准

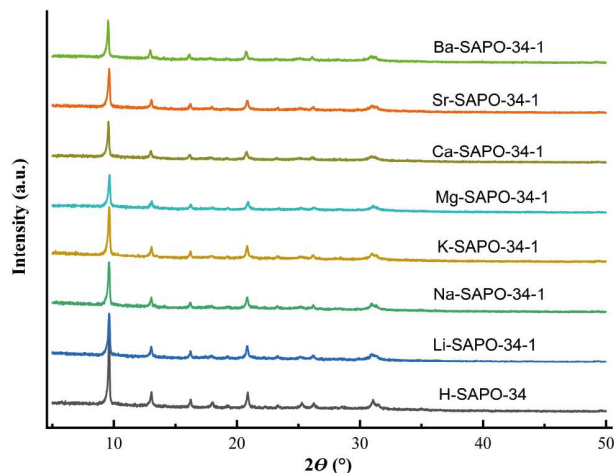


图1 (网络版彩色)X-SAPO-34-1分子筛XRD图
Figure 1 (Color online) XRD of X-SAPO-34-1 zeolite

的I型等温曲线, 金属离子改性并未对此产生影响. 由表1可知, SAPO-34具有较大的比表面积, 达到了 $680 \text{ m}^2/\text{g}$, 在经过金属离子改性后, 所得样品的比表面积均有所下降. 其中, Na^+ 离子改性后的分子筛比表面积下降最多, 其比表面积为 $487 \text{ m}^2/\text{g}$, Ca^{2+} 离子改性对分子筛的比表面积影响最小, 为 $566 \text{ m}^2/\text{g}$. 总体来看, 不同价态金属离子改性对SAPO-34分子筛的比表面积以及孔隙结构均产生较大的影响, 改变了分子筛的孔径, 会对其二氧化碳的吸附过程产生一定影响.

2.2 双组分气体 CO_2/N_2 吸附分离性能

研究 CO_2 与 N_2 竞争吸附与动态效应对二氧化碳捕

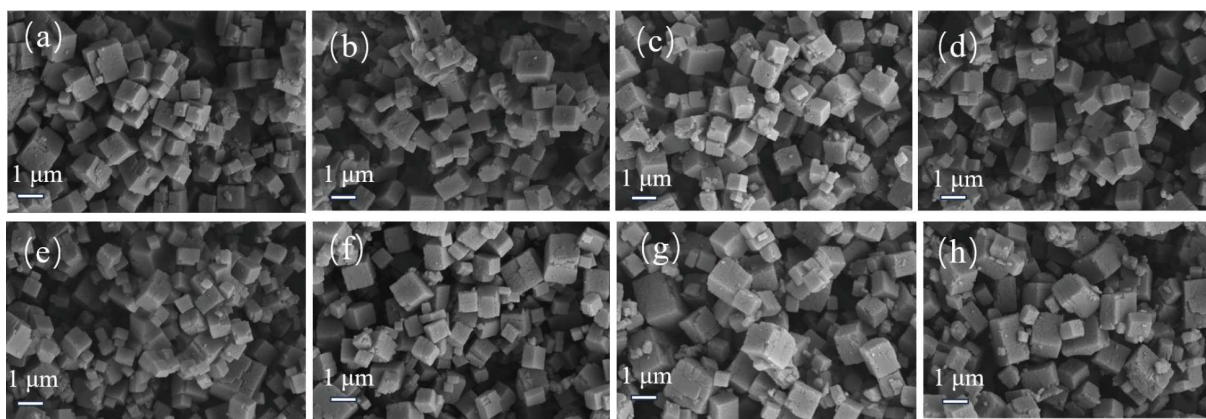


图2 X-SAPO-34-1分子筛的SEM照片. (a) H-SAPO-34; (b) Li-SAPO-34-1; (c) Na-SAPO-34-1; (d) K-SAPO-34-1; (e) Mg-SAPO-34-1; (f) Ca-SAPO-34-1; (g) Sr-SAPO-34-1; (h) Ba-SAPO-34-1

Figure 2 SEM of Zeolites X-SAPO-34-1. (a) H-SAPO-34; (b) Li-SAPO-34-1; (c) Na-SAPO-34-1; (d) K-SAPO-34-1; (e) Mg-SAPO-34-1; (f) Ca-SAPO-34-1; (g) Sr-SAPO-34-1; (h) Ba-SAPO-34-1

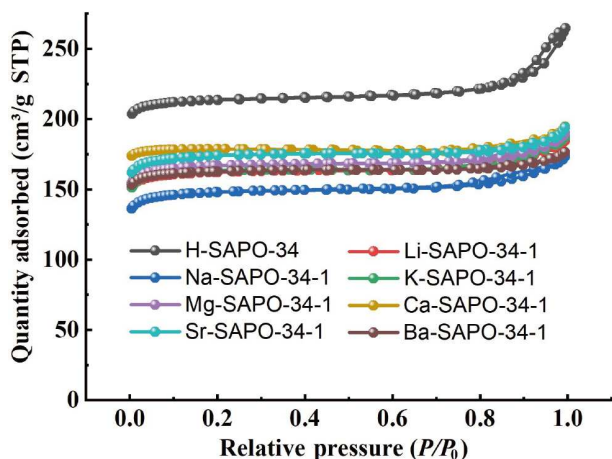


图3 (网络版彩色)X-SAPO-34-1分子筛N₂吸脱附曲线图
Figure 3 (Color online) Adsorption-desorption curve of N₂ in X-SAPO-34-1 zeolite

集具有重要的理论意义。采用CO₂/N₂=20/80(101.3 kPa, 298 K)对离子改性前后的SAPO-34分子筛样品进行二元气体动态吸附穿透实验。如图4所示, X-SAPO-34-1样品穿透实验均有显著的差异性。陡峭的穿透曲线表明分子筛快速吸附气体。在吸附过程中, N₂先于CO₂从吸附管中穿透出来, 且N₂穿透时间极短, 证明了吸附剂的分离能力。同时, CO₂和N₂的穿透时间差异显著, 表明CO₂的吸附能力远大于N₂, 表现出较好的CO₂吸附性能。此外, 在所有SAPO-34动态穿透曲线中都观察到N₂浓度高于混合气体的初始浓度, 表明CO₂与N₂存在竞争吸附现象^[20-22]。

$$q = \frac{F \times C_0 \times \int_0^{t_i} (1 - \frac{C_t}{C_0}) dt - V_{\text{dead}}}{m}, \quad (6)$$

其中, q 为某组分气体饱和和吸附量; m 为吸附剂质量; V_{dead} 为装置死体积; C_0 为气体入口浓度; C_t 为 t 时刻气体出口浓度; t_i 为吸附时间; F 为气体总流速。

表1 离子改性前后SAPO-34分子筛织构数据表

Table 1 Data table of SAPO-34 zeolite texture before and after ion modification

样品	$S_{\text{总孔}}(\text{m}^2/\text{g})$	$S_{\text{介孔}}(\text{m}^2/\text{g})$	$S_{\text{微孔}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{总孔}}(\text{m}^3/\text{g})$	$V_{\text{介孔}}(\text{m}^3/\text{g})$	$V_{\text{微孔}}(\text{m}^3/\text{g})$	平均孔径(nm)
H-SAPO-34	680	39	641	0.409	0.096	0.314	2.406
Li-SAPO-34-1	517	36	481	0.286	0.05	0.231	2.210
Na-SAPO-34-1	487	22	467	0.304	0.044	0.260	2.202
K-SAPO-34-1	521	35	481	0.290	0.052	0.238	2.226
Mg-SAPO-34-1	530	40	490	0.294	0.054	0.241	2.221
Ca-SAPO-34-1	566	9	557	0.301	0.028	0.273	2.217
Sr-SAPO-34-1	555	42	512	0.300	0.050	0.251	2.266
Ba-SAPO-34	518	32	486	0.273	0.035	0.238	2.108

$$S = \frac{q_{\text{CO}_2}/q_{\text{N}_2}}{y_{\text{CO}_2}/y_{\text{N}_2}}, \quad (7)$$

其中, S 为CO₂的平衡选择性, q_{CO_2} 和 q_{N_2} 代表CO₂和N₂的平衡吸附量, y_{CO_2} 和 y_{N_2} 代表吸附平衡时混合气体中CO₂和N₂的摩尔比。

利用穿透曲线计算公式(4)^[23]及平衡选择性计算公式(5)^[24]分别计算出二氧化碳和氮气的吸附量及平衡选择性, 计算结果如表2所示, Na-SAPO-34-1分子筛对CO₂/N₂吸附分离选择性最好, 吸附量为1.751 mmol/g, 选择性为9.414。相比未交换的SAPO-34分子筛对二氧化碳吸附量提高了30%, 选择性提高了40%。随着交换离子半径的增大, 氮气吸附量逐渐增大, 分离因子逐渐减小。不同的金属离子电荷密度及离子半径有所不同, 金属离子的引入会改变SAPO-34分子筛骨架的电荷密度, 从而改变了SAPO-34分子筛和气体分子之间的相互作用力, 使不同金属离子改性后SAPO-34分子筛对CO₂/N₂吸附量及选择性不同。通过分析动态穿透实验结果(表2), 可以发现改性后SAPO-34分子筛对二氧化碳吸附性能由强到弱为: Na-SAPO-34>K-SAPO-34>Mg-SAPO-34>Ca-SAPO-34>Sr-SAPO-34>Ba-SAPO-34>Li-SAPO-34。通过计算金属离子改性后SAPO-34分子筛相对结晶度, 发现均有不同程度的降低, 其中Li离子改性后分子筛相对结晶度降低幅度最大, CO₂的吸附除了受到分子筛与气体分子的相互作用力的影响外, 还在一定程度上与分子筛的结构有关, 综合各种因素Na⁺离子交换后SAPO-34分子筛的吸附性能最优。

2.3 金属离子交换深度对双组分气体CO₂/N₂吸附分离性能的影响

由气体吸附分离性能可知, 通过向SAPO-34分子

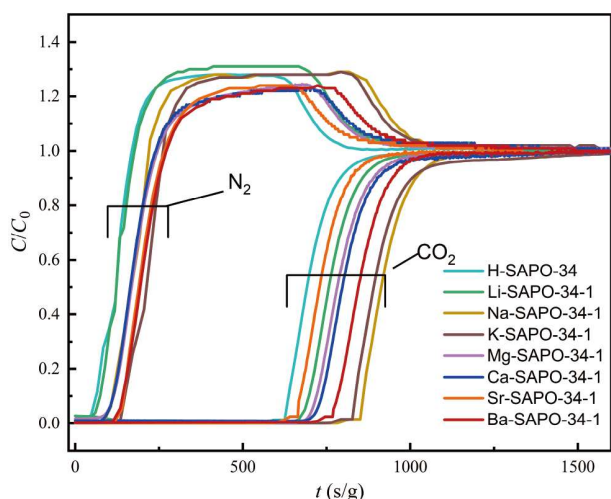


图4 (网络版彩色)X-SAPO-34-1分子筛动态穿透曲线图
Figure 4 (Color online) Dynamic penetration curve of X-SAPO-34-1 zeolite

表2 X-SAPO-34-1分子筛吸附量表

Table 2 Table of X-SAPO-34-1 zeolite adsorption

样品	CO ₂ 吸附量 (mmol/g)	N ₂ 吸附量 (mmol/g)	分离因子
H-SAPO-34	1.327	0.789	6.723
Li-SAPO-34-1	1.438	0.421	13.649
Na-SAPO-34-1	1.751	0.744	9.414
K-SAPO-34-1	1.728	1.071	6.452
Mg-SAPO-34-1	1.530	0.816	7.498
Ca-SAPO-34-1	1.552	0.797	7.787
Sr-SAPO-34-1	1.416	1.001	5.657
Ba-SAPO-34-1	1.608	1.011	5.657

筛中引入不同的金属离子能显著提高CO₂/N₂的吸附量及选择性. 为了进一步探究离子交换深度对CO₂/N₂吸附量及选择性影响, 对SAPO-34分子筛进行不同程度的离子交换, 图S1中X-SAPO-34-2与X-SAPO-34-3分别为离子交换两次和三次的分子筛XRD图, 所得XRD图中其特征峰位置与SAPO-34分子筛标准特征峰一致, 在2 θ 为9.5°、12.8°、16.0°、20.5°、26.0°、31.0°均出现明显的特征峰. 同时, 上述样品的XRD图中未观察到明显的杂峰, 表明改性后的分子筛中不存在金属氧化物和金属颗粒等杂质. 由图S1(a), (b)可以明显观察出随着不同金属离子交换次数的增大, SAPO-34分子筛XRD特征峰强度下降, 表明随着SAPO-34分子筛交换次数增加, 分子筛相对结晶度下降.

图S2显示了各种金属阳离子不同交换次数的SEM图. 图S2(b)~(h)为X-SAPO-34-2分子筛SEM图, 图S2(i)~

(o)为X-SAPO-34-3分子筛SEM图. X-SAPO-34-2分子筛具有与原粉相同且完整的晶型形貌, 同时交换后的SAPO-34分子筛晶体棱角分明, 粒度尺寸约为0.5 μ m, 具有较好的结晶形态. 实验发现X-SAPO-34-3分子筛的颗粒表面相较于交换两次的SAPO-34分子筛粗糙, 原本呈现均匀立方体形状的分子筛晶体, 经过离子改性后部分转变为不规则的多面体或碎片状, 且经过离子改性后分子筛晶体尺寸明显减小, 尺寸分布变得不均匀, 有较多微小晶体颗粒出现, 这表明离子交换导致分子筛形貌一定程度的破坏, 对结晶度有一定的影响, 这XRD表征结果一致.

图S3为H-SAPO-34、X-SAPO-34-2及X-SAPO-34-3分子筛的N₂吸脱附曲线. 由改性后SAPO-34分子筛N₂吸脱附曲线可知, 随着改性次数的增加, 比表面积逐渐降低(表S1), 在Li-SAPO与Ca-SAPO中均观察到这种现象, 说明改性次数的增加对SAPO-34分子筛的比表面积和孔径结构具有较大的影响.

图S4为多次改性后SAPO-34分子筛动态穿透曲线图. 如图所示, 在多次交换后, Na⁺离子改性的SAPO-34-2、SAPO-34-3分子筛对CO₂具有最高的吸附量(表S2), 分别为1.703、1.642 mmol/g, 相较于第一次改性后的分子筛, 其吸附量呈逐步下降的趋势, 同样, 其选择性随着改性次数的增加出现了逐步下降的趋势, 即Na-SAPO-34-1>Na-SAPO-34-2>Na-SAPO-34-3. 对于其他金属离子而言, 多次改性同样使分子筛对CO₂/N₂的吸附量及选择性出现了不同程度的下降, 其中, Li⁺离子多次改性后对分子筛CO₂/N₂吸附量及选择性的影响最大, 三次改性后, 其选择性下降了69.14%.

2.4 CO₂吸附动力学

研究吸附过程的动力学可以用来描述吸附剂吸附CO₂的速率快慢, 通过动力学模型对实验数据进行拟合, 得到吸附方程, 并计算吸附CO₂所需活化能^[25], 从而探讨其吸附机理. 文献中有几种动力学模型用于拟合CO₂的吸附行为. Wang等人^[26]的研究结果表明, 一级和二级动力学模型在描述多孔吸附剂吸附CO₂的过程时还存在一定的局限性, 而Avrami模型能较好地拟合吸附剂对CO₂的吸附. 通过前文实验研究, Na⁺离子改性的SAPO-34分子筛进行CO₂吸附性能更优, 因此选取H-SAPO-34分子筛与Na⁺离子改性的样品进行动力学研究, 探讨其吸附机理.

通过吸附柱穿透曲线法测试一定温度下单组分

CO₂吸附量随时间的变化, 采用Avrami动力学模型对其进行线性拟合, 不同温度下动力学曲线如图5所示. 分子筛的动力学拟合参数结果如表S3所示, 其决定系数(R^2)大于0.99, 说明Avrami动力学模型能很好地拟合Na-SAPO-34分子筛吸附动力学数据^[27]. 阿弗拉米方程中的指数 n 是与吸附机理密切相关的重要参数. 不同的 n 值对应不同的吸附模型, 如单层吸附、多层吸附或孔隙填充等^[28-30]. 对于SAPO-34分子筛的拟合结果, 得到的阿弗拉米指数 n 值位于1~2, 表明吸附过程受到二维扩散的控制, 即吸附质在平面上扩散并形成吸附层. 这种类型的吸附通常涉及较弱的物理吸附, 表明Na-SAPO-34对二氧化碳的吸附主要为物理吸附. 吸附开始阶段, 吸附剂Na-SAPO-34分子筛表面存在大量的吸附位点, 大量的CO₂分子发生吸附, 随着CO₂吸附过程的进行, 吸附位点逐渐被占据最终达到饱和使CO₂吸附速率急剧下降.

由表S3可以看出, 随着吸附温度的升高, 吸附剂CO₂吸附速率常数 k 呈现上升趋势, 这一现象主要归于两方面的原因: (1) 随着温度的升高, CO₂分子运动加剧, 与吸附剂活性位点的接触加剧, 使得吸附速率增加;

(2) 随着温度的升高, 有利于CO₂分子在吸附剂孔道内部的扩散, 这在另一方面也增加了CO₂分子与吸附剂表面活性位点的碰撞次数, 提高了吸附剂的CO₂吸附速率.

基于Avrami动力学方程拟合参数, 绘制 $\ln k$ 对 $1/T$ 的直线(如图5中直线所示), 确定阿伦尼乌斯方程, 对于分子筛H-SAPO-34、Na-SAPO-34-1、Na-SAPO-34-2和Na-SAPO-34-3的阿伦尼乌斯方程分别如式(8)~(11)所示:

$$\ln k = \frac{2202.14007}{T} + 1.44046, \quad (8)$$

$$\ln k = \frac{802.38894}{T} - 2.6721, \quad (9)$$

$$\ln k = \frac{1100.16435}{T} - 1.71936, \quad (10)$$

$$\ln k = \frac{1230.91943}{T} - 1.28417. \quad (11)$$

根据式(8)~(11)可以分别计算出各样品对CO₂的吸附活化能 E , 如表S4所示. SAPO-34分子筛吸附活化能均较小, 表明该吸附过程是物理吸附, 这与阿弗拉米方程所描述的动力学行为是一致的. 离子交换后的SAPO-34分子筛其活化能明显低于未交换的SAPO-34

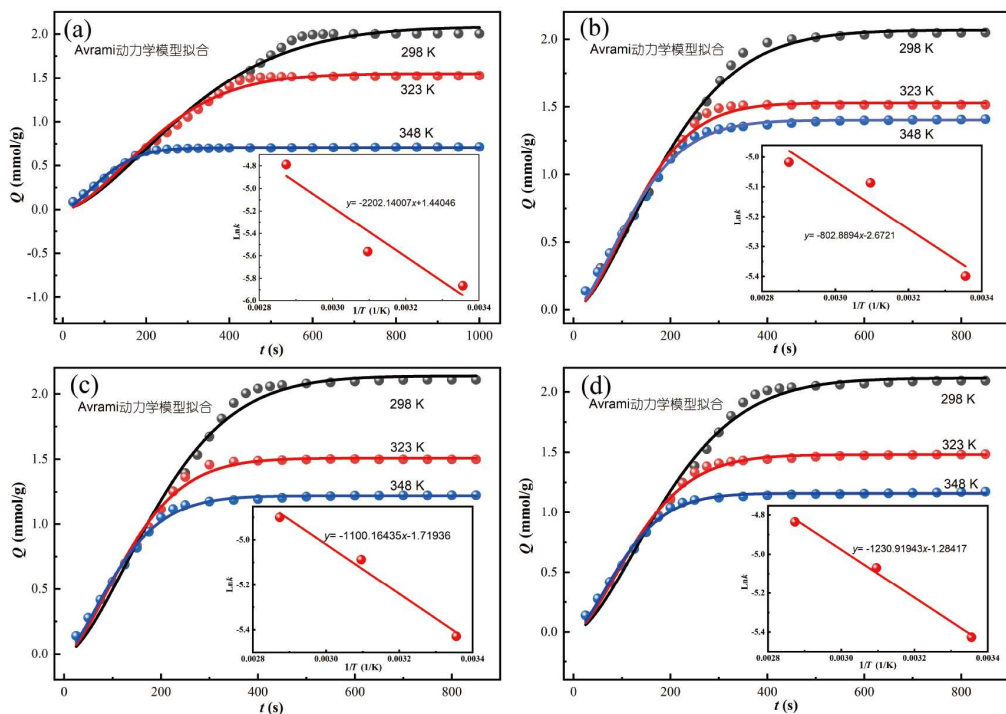


图5 (网络版彩色)分子筛对CO₂吸附的Avrami动力学模型拟合图及 $\ln k$ 对 $1/T$ 的拟合曲线. (a) H-SAPO-34; (b) Na-SAPO-34-1; (c) Na-SAPO-34-2; (d) Na-SAPO-34-3

Figure 5 (Color online) Fitting diagram of the Avrami kinetic model of CO₂ adsorption by zeolite and the fitting curve of $\ln k$ to $1/T$. (a) H-SAPO-34; (b) Na-SAPO-34-1; (c) Na-SAPO-34-2; (d) Na-SAPO-34-3

分子筛,随着 Na^+ 离子交换次数的增加, Na^+ 的含量小幅度增加,而SAPO-34分子筛对二氧化碳的吸附活化能逐渐增大, CO_2 的吸附量逐渐减少,说明吸附性能逐渐降低.当SAPO-34未进行离子交换时,其 CO_2 吸附量较低,活化能较高.引入 Na^+ 离子后能显著提高其吸附量,降低其活化能.但随着 Na^+ 离子量的增加,离子交换后分子筛相对结晶度逐渐下降且通过SEM表征发现,离子交换后分子筛表面较为粗糙,由较为规则的立方体形貌变为不规则的多面体或碎片状分子筛,表明多次离子交换会对分子筛结构造成一定程度的破坏.通过 N_2 吸脱附曲线获得的质构数据表可知,离子交换次数增多,分子筛孔体积减小,可能是由于交换过程中形成的碎片,使分子筛孔道受到一定程度的堵塞,从而导致其吸附性能逐渐降低.

2.5 CO_2 吸附热力学

在吸附过程的热力学研究中,吸附热是分析吸附质与吸附剂间相互作用强度的重要参数.采用AIM软件^[31]通过热力学模型对实验数据进行拟合,可计算得到 CO_2 的吸附热,进而深入探讨其吸附机理^[32].目前,文献中常采用Langmuir模型与Freundlich模型对吸附质-吸附剂间的相互作用进行分析.然而,Langmuir模型假设吸附过程为单分子层吸附且吸附质分子间无相互作用,属于理想吸附模型;Freundlich模型虽能在一定程度上描述非理想吸附行为,但其物理意义相对模糊,且二者均难以准确反映实际吸附体系中可能存在的非理想特性及多分子间相互作用.

相比之下,Virial方程可有效描述非理想吸附过程及多分子作用机制,基于此模型计算得到的吸附热更接近真实的能量变化规律.鉴于此,选用Virial方程对

吸附剂的 CO_2 吸附行为进行热力学分析.结合前文实验结果可知,经 Na^+ 离子一次改性的SAPO-34分子筛展现出更优异的 CO_2 吸附性能.因此,本部分研究选取未改性的H-SAPO-34分子筛与 Na^+ 离子一次改性的SAPO-34分子筛作为研究对象,通过对比二者的吸附热力学特性,进一步揭示 Na^+ 离子改性对SAPO-34分子筛 CO_2 吸附机理的影响.

图6为273和298 K条件下 CO_2 在H-SAPO-34分子筛原粉及 Na^+ 离子一次改性SAPO-34分子筛上的吸附等温线.由图可见,在两种温度条件下,经 Na^+ 离子一次改性的SAPO-34分子筛的 CO_2 吸附量均显著高于H-SAPO-34原粉,这一结果表明 Na^+ 离子的引入可有效增强SAPO-34分子筛对 CO_2 的吸附能力,推测其可能通过调控分子筛表面活性位点或孔道微环境,促进了与 CO_2 分子的相互作用.为进一步量化分析吸附质与吸附剂之间的相互作用机制,采用Virial方程对上述吸附等温线数据进行拟合,拟合得到的方程参数如表S5所示.所有样品的拟合决定系数(R^2)均大于0.999,表明Virial方程能很好地描述 CO_2 在两种分子筛上的吸附行为,拟合结果具有较高的可靠性,可用于后续吸附热等热力学参数的计算与分析.

基于表S5中Virial方程的拟合参数,结合吸附热计算公式,可进一步计算得到SAPO-34分子筛对 CO_2 的吸附热.计算结果显示,H-SAPO-34分子筛及经 Na^+ 离子一次交换后的分子筛对 CO_2 的吸附热均处于物理吸附的能量范围(通常为2~40 kJ/mol),这表明两种分子筛对 CO_2 的吸附过程均以物理吸附为主要作用机制.

为直观呈现不同吸附量下吸附质与吸附剂之间的相互作用强度随吸附量的变化规律,绘制了吸附热与吸附量的关系点线图(图S5).由图可见,在整个吸附量

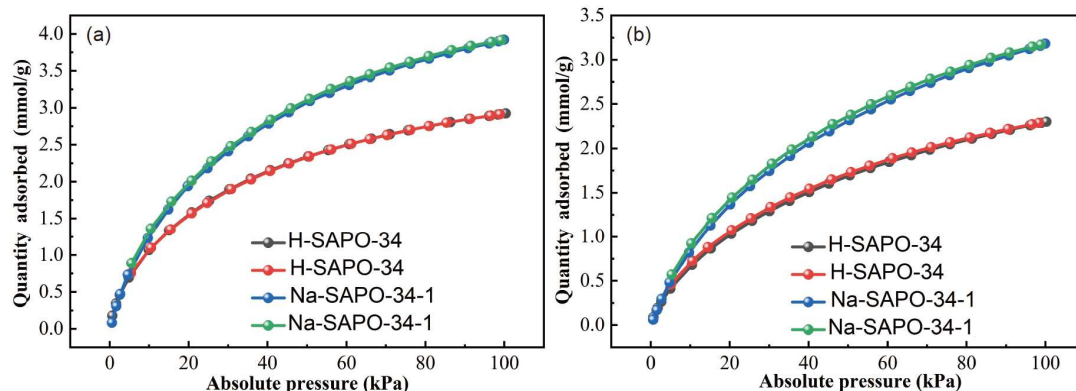


图6 (网络版彩色)分子筛对 CO_2 吸附/脱附等温线. (a) 273 K; (b) 298 K

Figure 6 (Color online) Adsorption/desorption isotherms of CO_2 on zeolites. (a) 273 K; (b) 298 K

范围内,经 Na^+ 离子一次改性后的分子筛对 CO_2 的吸附热均高于H-SAPO-34分子筛.这一结果表明, Na^+ 离子的引入增强了分子筛与 CO_2 之间的相互作用强度.该现象与前文所述的吸附量变化规律形成呼应,即当分子筛对 CO_2 的吸附量增加时,其对应的吸附热也随之升高,进一步印证了吸附质与吸附剂之间相互作用强度的增强会促进吸附量的提升.

3 结论

采用后处理改性法,成功将不同的金属阳离子(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+})引入到SAPO-34分子筛骨架中,形成框架外阳离子.(1)通过XRD、 N_2 物理吸脱附、SEM分析表明,改性后SAPO-34分子筛结构及形貌未发生明显变化;(2)常温常压

下,对改性前后的SAPO-34分子筛进行双组分 CO_2/N_2 动态穿透吸附实验,通过动态穿透曲线计算公式及理想吸附溶液理论公式计算出各组分吸附量及选择性,结果表明离子改性后SAPO-34分子筛对 CO_2 吸附量均有所提高,其中,钠离子改性的分子筛提高幅度最大,其吸附量为 1.751 mmol/g ,提高了30%,选择性为9.414,提高了40%;(3)采用Avrami动力学模型及Virial方程对钠离子改性后的SAPO-34分子筛分别进行了吸附动力学和吸附热力学研究.两者结果均表明,二氧化碳在SAPO-34分子筛吸附剂上的吸附行为主要为物理吸附,通过离子交换能显著降低二氧化碳吸附活化能以及增强吸附质与吸附剂之间的相互作用.吸附能力依赖于分子筛与气体分子间相互作用力,同时也受到分子筛结构的影响.

参考文献

- Xu R. Global carbon dioxide emissions hit a record high (in Chinese). China Science Daily, 2024-11-14(001) [徐锐. 全球二氧化碳排放量创历史新高. 中国科学报, 2024-11-14(001)]
- Siegelman R L, Kim E J, Long J R. Porous materials for carbon dioxide separations. *Nat Mater*, 2021, 20: 1060–1072
- Liu R, Shi X, Wang C, et al. Advances in post-combustion CO_2 capture by physical adsorption: from materials innovation to separation practice. *ChemSusChem*, 2021, 14: 1428–1471
- Yu Y, Li X, Krishan R, et al. Enhancing CO_2 adsorption and separation properties of aluminophosphate zeolites by isomorphous heteroatom substitutions. *ACS Appl Mater*, 2018, 20: 1528–1551
- Zhang K, Wang R. A critical review on new and efficient adsorbents for CO_2 capture. *Chem Eng J*, 2024, 485: 149495
- LI G, Shang J, Gu Q F, et al. Temperature-regulated guest admission and release in microporous materials. *Nat Commun*, 2017, 8: 15777
- Remy T, Gobechiya E, Danaci D, et al. Biogas upgrading through kinetic separation of carbon dioxide and methane over Rb- and Cs-ZK-5 zeolites. *RSC Adv*, 2014, 4: 62511–62524
- Shang J, Li G, Singh R, et al. Adsorption of CO_2 , N_2 , and CH_4 in Cs-exchanged chabazite: a combination of van der Waals density functional theory calculations and experiment study. *J Chem Phys*, 2014, 140: 084705
- Bai R, Song X, Yan W, et al. Low-energy adsorptive separation by zeolites. *Natl Sci Rev*, 2022, 9: nwac064
- Wang X, Yan N, Xie M, et al. The inorganic cation-tailored “trapdoor” effect of silicoaluminophosphate zeolite for highly selective CO_2 separation. *Chem Sci*, 2021, 12: 8803–8810
- Li Y, Chen H, Wang C, et al. Achieving highly selective CO_2 adsorption on SAPO-35 zeolites by template-modulating the framework silicon content. *Chem Sci*, 2022, 13: 5687–5692
- Wang X H, Chen H W, Zhang M S, et al. Organic template-free synthesis of K-SAPO-34 zeolite for efficient CO_2 separation. *Fuel*, 2022, 338: 12733
- Bellatreche S, Hasnaoui M A, Ghezini R, et al. Thermodynamic adsorptive properties of exchanged chabazite-like aluminophosphate SAPO-34. *Fluid Phase Equilib*, 2017, 459: 230–237
- Wu Y, Chen Z, Li B, et al. Highly selective adsorption of CO over N_2 on CuCl-loaded SAPO-34 adsorbent. *J Energy Chem*, 2019, 36: 122–128
- Serna-Guerrero R, Sayari A. Modeling adsorption of CO_2 on amine-functionalized mesoporous silica. 2: kinetics and breakthrough curves. *Chem Eng J*, 2010, 161: 182–190
- Liu Y, Yu X. Carbon dioxide adsorption properties and adsorption/desorption kinetics of amine-functionalized KIT-6. *Appl Energy*, 2018, 211: 1080–1088
- Chen X X. Study on the high-temperature CO_2 adsorption characteristics and reaction kinetics of doped lithium silicate adsorbent (in Chinese). Doctor Dissertation. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2018 [陈潇湘. 掺杂型硅酸锂吸附剂高温 CO_2 吸附特性与反应动力学研究. 博士学位论文. 武汉: 华中科技大学, 2018]

- 18 Chen S P X. Study on the CO₂ adsorption performance and kinetics of a new amino modified solid adsorbent (in Chinese). Doctor Dissertation. Changsha: Hunan University, 2021 [陈书攀. 新型氨基改性固体吸附剂的CO₂吸附性能及其动力学研究. 博士学位论文. 长沙: 湖南大学, 2021]
- 19 Zhao G T. Synthesis, Adsorption, and catalytic properties of hydrophobic mesoporous materials with perfluorocarbon chains (in Chinese). Doctor Dissertation. Guangzhou: South China University of Technology, 2014 [赵国涛. 含全氟碳链疏水性介孔材料的合成及其吸附和催化性能研究. 博士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2014]
- 20 Jia J Z, Xiao L Y. Study on the microscopic characteristics of CO₂/CH₄/N₂ competitive adsorption of lignite from Tiebei coal mine in Inner Mongolia (in Chinese). Coal Conversion, 2024, 47: 10–23 [贾进章, 肖聆伊. 内蒙古铁北煤矿褐煤的CO₂/CH₄/N₂竞争吸附微观特性研究. 煤炭转化, 2024, 47: 10–23]
- 21 Wang Z Q, Zhang S M, Liu Z Y, et al. Study on competitive adsorption characteristics of formaldehyde and benzene on activated carbon based on molecular simulation (in Chinese). Environ Pollut Prev Control, 2024, 46: 507–512 [王志强, 张世民, 刘兆阳, 等. 基于分子模拟的甲醛和苯在活性炭上的竞争吸附特性研究. 环境污染与防治, 2024, 46: 507–512]
- 22 Zhang T H, Chen M Y, Tian F C, et al. Molecular simulation study on the competitive adsorption characteristics of CH₄/O₂/N₂ gases in lignite (in Chinese). J Mining Sci, 2023, 8: 817–827 [张同浩, 陈明义, 田富超, 等. 褐煤中CH₄/O₂/N₂气体竞争吸附特性的分子模拟研究. 矿业科学学报, 2023, 8: 817–827]
- 23 Ren K X, Lu J H, Sui L, et al. Experimental study on adsorption characteristics of low humidity CO₂/H₂O mixed gas (in Chinese). Chem Industry Eng Progress, 2022, 41: 6698–6710 [任可欣, 鲁军辉, 随林, 等. 低湿CO₂/H₂O混合气体吸附特性实验. 化工进展, 2022, 41: 6698–6710]
- 24 Bower J K, Barpaga D, Proding S, et al. Dynamic adsorption of CO₂/N₂ on cation-exchanged chabazite SSZ-13: a breakthrough analysis. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10: 14287–14291
- 25 Zhang L, Zhan N, Jin Q, et al. Impregnation of polyethylenimine in mesoporous multilamellar silica vesicles for CO₂ capture: a kinetic study. Ind Eng Chem Res, 2016, 55: 5885–5891
- 26 Wang C, Zhang Z, Meng L, et al. Preparation, characterization, and adsorption kinetics of magnetic chitosan/nano-corn straw cellulose composite for the adsorption of Cr⁶⁺. Russ J Phys Chem, 2025, 99: 1637–1647
- 27 Wang X, Guo X, Jiang W, et al. Porous wood ceramics for CO₂ adsorption: adsorption capacity, kinetics, isotherms and CO₂/N₂ selectivity. Wood Sci Technol, 2024, 58: 1797–1820
- 28 Nair S, Raghavan R. Synthesis and CO₂ sorption kinetics of lithium zirconate. ThermoChim Acta, 2021, 706: 179074
- 29 Yap P L, Nguyen H H, Ma J, et al. Exploring kinetic and thermodynamic insights of graphene related two dimensional materials for carbon dioxide adsorption. Separation Purification Tech, 2024, 348: 127633
- 30 Vega M F, Díaz-Faes E, Barriocanal C. Kinetic and mechanistic study of CO₂ adsorption on activated hydrochars. J CO₂ Util, 2024, 81: 102716
- 31 Hassan M, Yoon S, Chen Y, et al. AIM: a user-friendly GUI workflow program for Isotherm fitting, mixture prediction, isosteric heat of adsorption estimation, and breakthrough simulation. Comput Phys Commun, 2026, 319: 109944
- 32 Bai R B, Yan N N, He G Y, et al. Ethylene pretreatment enhances ethylene adsorption and separation over Cu@SAPO-RHO zeolite. Angew Chem Int Ed, 2025, 64: e202501053

补充材料

图S1 X-SAPO-34-2, X-SAPO-34-3分子筛XRD图

图S2 H-SAPO-34, Li-SAPO-34-2, Na-SAPO-34-2, K-SAPO-34-2, Mg-SAPO-34-2, Ca-SAPO-34-2, Sr-SAPO-34-2, Ba-SAPO-34-2, Li-SAPO-34-3, Na-SAPO-34-3, K-SAPO-34-3, Mg-SAPO-34-3, Ca-SAPO-34-3, Sr-SAPO-34-3, Ba-SAPO-34-3分子筛SEM图片

图S3 X-SAPO-34-2分子筛N₂吸脱附曲线图和X-SAPO-34-3分子筛N₂吸脱附曲线图

图S4 X-SAPO-34-2分子筛动态穿透曲线图和X-SAPO-34-3分子筛动态穿透曲线图

图S5 H-SAPO-34, Na-SAPO-34-1分子筛对CO₂的吸附热曲线

表S1 X-SAPO-34-2与X-SAPO-34-3分子筛织构数据表

表S2 X-SAPO-34-2及X-SAPO-34-3分子筛吸附量表

表S3 Avrami动力学模型拟合参数表

表S4 Na-SAPO-34分子筛活化能

表S5 Virial方程拟合参数表

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “阳离子改性对SAPO-34分子筛吸附分离CO₂/N₂的性能影响及动力学研究”

Effect of cation modification of zeolite SAPO-34 on the adsorption and separation of CO₂/N₂ and its kinetics

Ting Zhang¹, Shenyong Ren^{1*}, Jiujiang Wang², Fubin Peng¹, Hongjuan Zhao², Honghai Liu², Baojian Shen¹ & Chunming Xu¹

¹ State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

² Petrochemical Research Institute of PetroChina, The Key Laboratory of Catalysis of CNPC, Lanzhou 730060, China

* Corresponding author, E-mail: shenyong@cup.edu.cn

Anthropogenic CO₂ emissions reached 41.6 billion tons in 2024, a 2% increase from 2023, with nearly 90% derived from fossil fuels. This excessive emission triggers severe environmental crises, including global warming, sea-level rise, and frequent extreme weather events. To address this, China has proposed the “dual carbon” strategy (carbon peaking and carbon neutrality), which aims to achieve a balance between greenhouse gas emissions and absorption through policy measures and technological innovation. Among the key technologies for this strategy, carbon capture, utilization, and storage (CCUS) is critical, and CO₂ adsorption stands out as an efficient capture method. However, current adsorbents such as amine-grafted solids, metal-organic frameworks (MOFs), and carbon-based materials face challenges of high cost, low selectivity, and poor thermal stability, limiting their industrial application.

Zeolites, especially SAPO-34 with regular pores and a cage-like CHA topological structure, exhibit superior adsorption performance due to their reversible CO₂ adsorption enabled by a weaker electric field gradient than aluminosilicate zeolites. Previous studies have explored modifying SAPO-34 with monovalent cations, but the effects of high-valence metal cations on its adsorption performance, as well as the adsorption mechanism for multi-component gases, remain understudied.

Metal cations with different valence states (Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) were incorporated into the SAPO-34 zeolite framework via ion-exchange. Pristine SAPO-34 was synthesized hydrothermally: a mixture of 9.2 g H₃PO₄ (85%), 5.6 g pseudo-boehmite (80%), and 11.7 g deionized water was stirred at room temperature for 1 h; 4.8 g silica sol (30%) and 47.12 g TEAOH (25%) were then added, followed by 24 h of stirring. The gel was crystallized in a 200 mL Teflon-lined autoclave at 473 K for 48 h, filtered, washed, dried at 353 K for 8 h, and calcined at 823 K for 4 h. Modified samples (X-SAPO-34-Y, X: cation, Y: exchange cycles) were prepared by stirring pristine SAPO-34 with 1 mol/L metal chloride solutions at 333 K for 4 h, followed by washing, drying, and calcination.

The effects of ion modification on the morphology and structure of SAPO-34 were systematically examined using X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption isotherms, scanning electron microscopy (SEM), and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), showing that modified SAPO-34 retained its characteristic XRD peaks and cubic morphology without impurities. However, the specific surface area decreased from 680 m²/g (pristine) to 487 m²/g (Na⁺-modified) and 566 m²/g (Ca²⁺-modified), indicating altered pore structures.

Dual-component dynamic breakthrough experiments at 298 K and 101.3 kPa. The experimental results demonstrated that cation modification consistently enhanced the CO₂ adsorption capacity of SAPO-34 in all cases. Among them, the Na⁺-exchanged SAPO-34 exhibited the highest CO₂ uptake of 1.751 mmol/g, representing a 30% increase relative to the unmodified sample, while the adsorption selectivity reached 9.414, corresponding to a 40% improvement. Performance declined with increasing cation radius (e.g., Ba²⁺-modified samples showed lower capacity than Na⁺-modified ones) and exchange cycles: Na-SAPO-34-3 had a capacity of 1.642 mmol/g, and Li⁺-modified samples with three cycles exhibited a 69.14% selectivity drop, attributed to reduced crystallinity and pore blockage.

Avrami kinetic model fitting ($R^2 > 0.99$) indicated that the Avrami exponent n ranged between 1 and 2, suggesting two-dimensional diffusion-controlled physical adsorption. Adsorption rate constants increased with temperature, and Na-SAPO-34-1 had a lower activation energy, facilitating CO₂ adsorption. The Virial equation ($R^2 > 0.999$) calculated adsorption heats (2–40 kJ/mol), confirming physical adsorption; Na⁺-modified samples had higher heats, indicating stronger adsorbent-adsorbate interactions.

In conclusion, cation modification effectively improves SAPO-34's CO₂/N₂ separation performance, with Na-SAPO-34-1 being the optimal adsorbent. CO₂ adsorption on SAPO-34 is primarily physical, influenced by cation properties and zeolite structure. This study provides valuable insights for developing high-performance zeolite-based CO₂ adsorbents.

ion exchange, SAPO-34 zeolite, adsorption separation, Avrami kinetic model

doi: [10.1360/TB-2025-0063](https://doi.org/10.1360/TB-2025-0063)