

اصلاح جاذب SAPO-34 برای جداسازی CO₂ از گاز طبیعی در فشار پایین: بررسی اثر اسیدیت، تبادل یون و نسبت Si/Al

سهراب فتحی*⁺، سامانه عسگری، نگین قائمی

دانشکده انرژی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

شهرام شریف‌نیا

دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

چکیده: از میان فرایندهای گوناگون جداسازی ناخالصی‌ها از گاز طبیعی، جذب بر روی جاذب جامد به علت سادگی و هزینه پایین و نیز امکان دستیابی به مقدارهای حذف بالای CO₂ مورد توجه قرار گرفته است. جاذب SAPO-34 که یک غربال مولکولی است به علت اندازه حفره‌های همانند کرین دی‌اکسید و بزرگ‌تر از CH₄ سبب جداسازی بالای CO₂ از گاز طبیعی می‌شود. در این پژوهش، جاذب SAPO-34 با فسفریک اسید اصلاح و تغییر ویژگی‌های آن منجر به جداسازی بیش‌تر CO₂ از گاز طبیعی شد. تغییرها در SAPO-34 شامل تغییر در نسبت Si/Al، تغییر اسیدیت و همچنین تبادل یون می‌باشد. این تغییرها با فناوری‌های گوناگون آنالیز مانند SEM، EDX، XRD و BET مورد ارزیابی قرار گرفت. اثر دما و فشار بر مقدار جذب با انجام آزمایش روی جاذب‌ها در دماهای ۵، ۲۰ و ۳۵ و در فشارهای ۳، ۵ و ۷ bar مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که با افزایش فشار و کاهش دما، مقدار جذب افزایش یافته است و با به‌کارگیری روش طراحی آزمایش‌های دمای ۱۷،۴ °C و فشار ۴،۶ bar به‌عنوان شرایط بهینه برای دستیابی به بیش‌ترین مقدار حذف CO₂ از گاز طبیعی (۹۵٪) تعیین شد.

واژه‌های کلیدی: CO₂/گاز طبیعی؛ SAPO-34؛ تبادل یون؛ اصلاح جاذب.

KEYWORDS: CO₂/Natural gas; SAPO-34; Ion exchange; Modification of adsorbent.

مقدمه

در سال‌های اخیر مطالعه‌های فراوانی روی جداسازی ناخالصی‌ها از گاز طبیعی انجام شده است. در این مطالعه‌ها، غشاها و جاذب‌های گوناگونی با هدف جایگزینی با فرایندهای معمول همچون جداسازی با آمین، بررسی شدند و تلاش در راستای تحقق این هدف و کاهش هزینه‌های عملیاتی و کارخانه‌ای هنوز ادامه دارد. گاز طبیعی شامل ناخالصی‌هایی از جمله CO₂، SO₂، H₂S، H₂O، CO و NO_x می‌باشد. از این بین، CO₂ و H₂S به علت سمی بودن و ایجاد مشکل‌هایی همچون خوردگی در خطوط لوله و کاهش ارزش گرمایی گاز باید در همان مرحله‌های نخستین حذف شوند و یا به میزان استاندارد کمتر از ۲٪ حجمی CO₂ کاهش یابند [۱].

فراندهای اصلی جداسازی CO₂ از گاز طبیعی شامل تقطیر دما پایین،

فراندهای اصلی جداسازی CO₂ از گاز طبیعی شامل ناخالصی‌هایی از جمله

*عده دار مکاتبات

+E-mail: s.fathi@kut.ac.ir

مانند زئولیت T (۰/۴۱ nm)، DDR (۰/۳۶-۰/۴۴ nm) و SAPO-34 (۰/۳۸ nm)، حفره‌هایی دارند که در اندازه همانند CH_4 (۰/۳۸ nm) اما بزرگ‌تر از CO_2 (۰/۳۳ nm) هستند. با مقایسه اندازه حفره‌های زئولیت‌ها و مولکول‌ها، می‌توان انتظار داشت که این غشاها با مکانیسم غربال مولکولی، انتخاب‌پذیری بالای CO_2/CH_4 را ارائه دهند [۴]. آروالو^(۱) و همکاران، گزارش دادند که با تبادل یون زئولیت SAPO-34 با Na^+ با کاتیون‌های Sr^{2+} و Ba^{2+} ظرفیت جذب و در نتیجه جداسازی CO_2 از مخلوط گازی افزایش می‌یابد [۵]. کریشنا^(۲) و همکاران، گزارش دادند که برای جداسازی CO_2 از مخلوط‌های گازی با CH_4 ، N_2 یا Ar ، زئولیت‌های قفس مانند DDR، CHA، LTA و ERI مناسب می‌باشند. در این زئولیت‌ها انتخاب‌پذیری جداسازی CO_2 ناشی از هر دو مشخصات جذب و نفوذ است. نتیجه‌های شبیه‌سازی GCMC و MD نشان داد که ناحیه‌های پنجره‌ای زئولیت قفس مانند منجر به جذب بالاتر CO_2 می‌شود. DDR و CHA انتخاب‌پذیری نفوذ بالاتر برای جداسازی مخلوط‌های CO_2/CH_4 ، CO_2/N_2 و CO_2/Ar دارند، درحالی‌که برای جداسازی N_2/CH_4 ، DDR و ERI بهترین انتخاب‌اند [۸]. رضایی و همکاران جداسازی CO_2 و N_2 را با استفاده از جاذب 13X با روش جذب سطحی بررسی نمودند و شرایط بهینه مانند فشار و زمان سیکل، برای رسیدن به خلوص بالای CO_2 را تعیین نمودند [۱۴]. اشرف تالش^(۳) و همکاران، ذره‌های ریز غربال مولکولی SAPO-34 را با روش گرمایی ژل محلول به منظور بررسی نسبی جذب CO_2 و CH_4 سنتز کردند و اثر زمان بلور شدن به عنوان یکی از عامل‌های مهم سنتز بر اندازه ذره‌ها و بلورینگی، جذب سینتیک و تعادلی و انتخاب‌پذیری CO_2/CH_4 بررسی شد. بلورینگی، پارامترهای هم‌دمای جذب تعادلی، انتخاب‌پذیری جذب و گرمای جذب بیانگر از آن هستند که ذره‌های ریز SAPO-34 سنتز شده، گزینه مناسبی برای جداسازی CO_2 از CH_4 است. نتیجه‌ها نشان داد که درجه بلورینگی SAPO-34 عامل مهمی در جذب و جداسازی مولکول‌هاست. افزایش زمان بلور شدن می‌تواند بلورینگی فاز تشکیل‌شده را بهبود دهد، بلورینگی بیش‌تر باعث ظرفیت جذب بیش‌تر می‌شود. فرآورده‌ی SAPO-34 با بلورینگی بالا و اندازه ذره‌های کم‌تر، انتخاب‌پذیری بیش‌تر و نرخ جذب بیش‌تر CO_2 از CH_4 را نشان می‌دهد [۱۸].

با توجه به مطالعه‌های انجام شده در این زمینه، در این پژوهش،

جذب سطحی، جذب توسط حلال‌های فیزیکی و شیمیایی و جداسازی توسط غشا می‌باشد. فرایندهای یاد شده با وجود کارایی زیادی که امروزه در صنعت دارند، فرایندهایی پیچیده، نیازمند سرمایه‌گذاری و هزینه‌های عملیاتی و نصب بالا هستند، انرژی زیادی نیز مصرف می‌کنند و همواره با مشکل‌های زیست محیطی همراه می‌باشند [۱]. برای انتخاب درست فرایند شیرین‌سازی از میان روش‌های بسیار موجود باید تعدادی ملاک‌های مربوط به عملیات را مدنظر داشت که از جمله آن‌ها می‌توان به نوع و غلظت ناخالصی‌ها و هیدروکربن‌های موجود در گاز ترش، دما و فشار گاز ترش، ویژگی‌های گاز خروجی از فرایند، حجم گاز ترش ورودی، گزینش‌پذیری مورد نیاز برای حذف گاز اسیدی، هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی فرایند و ملاحظات زیست محیطی اشاره کرد [۲]. استفاده از فناوری جذب سطحی برای جداسازی ترکیب‌های موجود در یک گاز در پژوهش‌های صورت گرفته گزارش شده است که می‌توان به جداسازی N_2 از CH_4 اشاره کرد [۳].

جاذبهایی که برای جداسازی CO_2 از CH_4 به کار رفته‌اند، شامل زئولیت‌ها، چارچوب‌های آلی فلزی، کربن‌ها، اکسیدهای متخلخل، سیلیکا با تخلخل ریز اصلاح‌شده با آمین، آلومینیوم فسفات، پلیمرهای متخلخل، MOF، COF، کربن، دیگر اکسیدهای متخلخل، سیلیکا با تخلخل متوسط اصلاح‌شده با آمین، هیدروتالکیت و جاذب‌های دیگر می‌باشد. در این بین جاذب‌های زئولیتی به دلیل برخوردار بودن از ساختار منافذ یکنواخت در سطح مولکولی مورد توجه قرار گرفته‌اند. یکی از زئولیت‌هایی که به دلیل پایداری شیمیایی و گرمایی، به تازگی در فناوری‌های کاتالیستی و جذب مورد استفاده قرار گرفته، SAPO-34 می‌باشد. SAPO-34 یک غربال مولکولی سیلیکو آلومینو فسفات ساختار نوع چابازیت است که اندازه حفره‌های نزدیک قطر سینتیکی مولکول CH_4 (۰/۳۸ nm) و بزرگ‌تر از قطر سینتیکی مولکول CO_2 (۰/۳۳ nm) می‌باشد، بنابراین انتظار می‌رود که انتخاب‌پذیری و جداسازی بالایی برای CO_2/CH_4 ارائه دهد. زئولیت‌ها به طور معمول آب‌دوست‌اند و استفاده از آن‌ها برای جذب CO_2 از گاز دودکش دشوار است. مواد جامد متخلخل متوسط آب‌گریز در حضور بخار آب قوی‌تر هستند. این جاذب‌ها از طریق غربال مولکولی یا انتخاب سینتیکی CO_2 از N_2 و CH_4 جدا کنند.

کارو^(۱) و همکاران، گزارش دادند که زئولیت‌های حفره ریز

(۱) Caro

(۲) Krishna

(۲) Arévalo

(۴) Ashraf Talesh

محلول کنترل شده و پس از ۳ h تبادل یون، محلول به مدت ۵min و با ۴۵۰۰ rpm سانتریفیوژ شده و چندین بار با آب مقطر شسته شد تا pH محلول خنثی شود (۶/۸). سپس محلول به منظور حذف مایع‌ها و خشک شدن زئولیت به صورت شبانه با دمای °C ۶۰ در آن قرار داده شد. این روند به منظور تکمیل فرایند تبادل یون، یک‌بار دیگر تکرار شده تا زئولیت Na-SAPO-34 به دست آید.

در مرحله بعد با استفاده از آمونیوم نیترات به منظور افزایش اسیدیته‌ی سطح، پروتونه کردن انجام شد. در مرحله دوم، این زئولیت در ۷۵ mL محلول ۱ M آمونیوم نیترات ریخته شد و به مدت ۳ h در °C ۷۵ بر روی همزن قرار داده شد و فرایند تبادل یون انجام شد. پس از سرد شدن، سانتریفیوژ کردن، شستن و خشک کردن در آن انجام شد و این مرحله‌های تبادل یون برای بار دوم تکرار شد. در انتها نیز عملیات کلسیناسیون انجام شد. برای این کار نمونه در بوتله چینی قرار داده شد و با شدت ۲۰ C/min دمای کوره افزایش یافته تا به دمای °C ۵۵۰ برسد که به مدت ۳ h در این دما داخل کوره نگه داشته شد که این کار به منظور حذف آمونیاک و پروتونه شدن نمونه انجام شد که سرانجام زئولیت H-SAPO-34 به دست آید.

برای اصلاح جاذب با استفاده از فسفریک اسید، ۵ g زئولیت SAPO-34 تجاری در ۱۰۰ ml محلول فسفریک اسید ۰/۰۵ M ریخته شد، سپس محلول به مدت ۳ h در °C ۷۵ روی همزن قرار داده شد و فرایند تبادل یون انجام شد که سرانجام جاذب P-SAPO-34 به دست می‌آید. همچنین به علت این که در دمای بالا انتقال جرم افزایش می‌یابد از گرما در زمان تبادل یون استفاده شد. شمای فرایند اصلاح جاذب در شکل ۱ نشان داده شده است.

آماده‌سازی جاذب و خوراک

برای انجام آزمایش ۱ g از جاذب‌های پودری H-SAPO-34 و P-SAPO-34 اصلاح شده، با ۱ g خاک کائولین با نسبت وزنی ۵۰-۵۰ مخلوط و سپس به شکل گلوله‌های با قطر ۳ mm دانه‌بندی شد. در مطالعه‌های پیشین ثابت شد که کائولین نسبت به SAPO-34 مساحت سطح BET خیلی کم‌تری دارد (۲۵/۹ m²/g) در مقابل (۴۴۹/۷ m²/g)، بنابراین انتظار نمی‌رود که قادر به جذب CO₂ از مخلوط CO₂/CH₄ باشد [۱۹]. با این وجود، برای اطمینان از تأثیر نداشتن کائولین بر درصد جذب CO₂ دانه‌های کائولین به‌عنوان جاذب استفاده شد و مقدار جذب بسیار پایین (۰/۲٪)

جاذب SAPO-34 با فسفریک اسید اصلاح شد و در شرایط عملیاتی گوناگون جداسازی CO₂ از گاز طبیعی در آزمایشگاه بررسی شد. سپس، اثر تبادل یون، دما و فشار بر مقدار جذب مورد بررسی قرار گرفت. سرانجام، از نتیجه‌های آزمایش‌ها، شرایط عملیاتی بهینه برای رسیدن به بالاترین درصد جذب CO₂ مشخص شد. جداسازی CO₂ از گاز طبیعی در فشارهای پایین مورد نظر قرار گرفت و جاذب برای عملیات در این شرایط اصلاح شد.

بخش تجربی

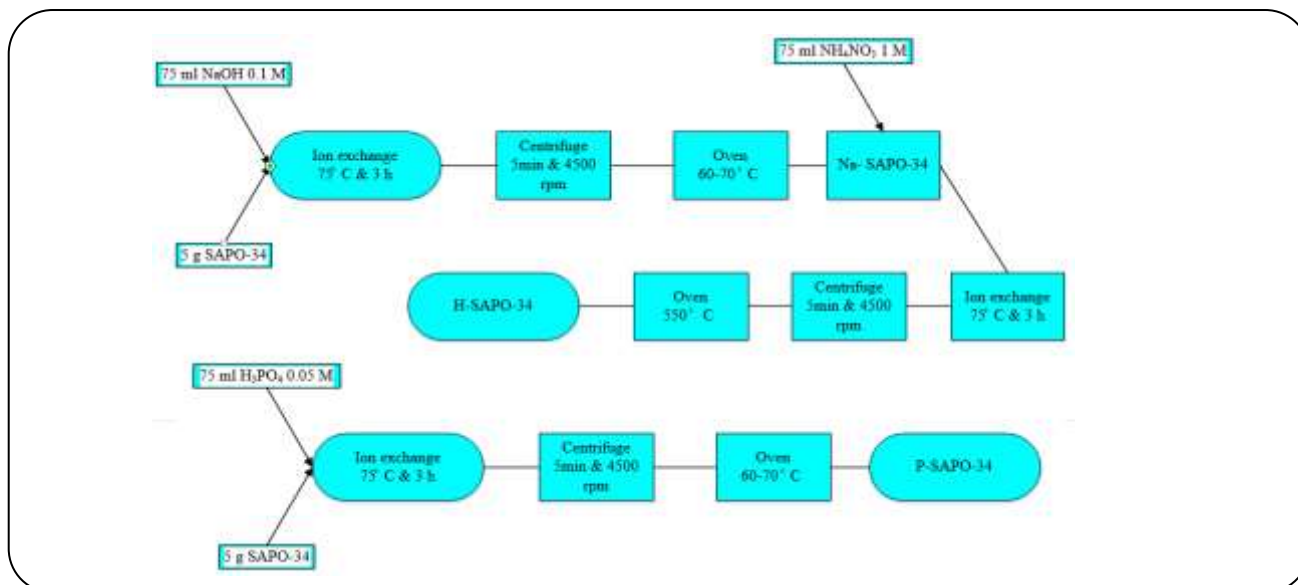
مواد و دستگاه‌ها

مواد مورد استفاده در این پژوهش شامل زئولیت SAPO-34 تجاری با نسبت مولی (۲۱) Si (۳۲) P (۴۷) Al شرکت Zeochem، سود سوزآور ۹۸/۵-۱۰۰٪، فسفریک اسید ۸۵٪ حجمی و آمونیوم نیترات ۹۹٪ از شرکت مرک، آب مقطر و کائولین می‌باشد. تجهیزات مورد نیاز برای انجام روند اصلاح جاذب شامل ترازوی آزمایشگاهی، همزن، آون، کوره و سانتریفیوژ می‌باشد. همچنین کپسول‌های CH₄، CO₂، کنترل کننده جریان جرمی، فشارسنج، ترموکوپل، پمپ خلأ، دتکتور CO₂ و راکتور حامل جاذب استفاده شده است. آشکارساز COZIR مدل CM-0123 20% تهیه شده از شرکت CO₂ Meter، مقدار گاز را بر حسب درصد حجمی و درصد مولی و با استفاده از نرم‌افزار Gaslab با دقت بسیار بالا نشان می‌دهد. راکتور گازی مورد استفاده در این آزمایش‌ها، شامل یک لوله‌ی استیل ضدزنگ با طول ۳۰ cm و قطر ۱/۴ in می‌باشد.

آنالیز (XRD (X-Ray Diffraction توسط دستگاه BRUKER D8 ADVANCE دانشگاه صنعتی برلین، آنالیز (Brunauer-EMMETT-Teller) BET توسط دستگاه BET مدل BELSORP دانشگاه صنعتی برلین، آنالیز (Scanning Electrons Microscope SEM) توسط دستگاه MIRA3 TESCAN دانشگاه کردستان و آنالیز (EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) نیز توسط طیف SEM-EDX دانشگاه کردستان به منظور بررسی ساختار و تعیین ویژگی‌های جاذب انجام شد.

اصلاح جاذب

در مرحله اول ۵ g سود برای تهیه محلول ۰/۱ M استفاده شد (به ازای هر g زئولیت، ۱۵ mL محلول سود افزوده شد). پس از یکنواخت شدن، محلول به یک بشر منتقل و روی همزن در دمای °C ۷۵ به مدت ۳ h قرار داده شد. با استفاده از یک دماسنج دمای



شکل ۱- شمای فرایند اصلاح جاذب SAPO-34.

زنولیت چابازیت اصلاح شده، نمودار XRD زنولیت P-SAPO-34 به دست آمد. تصویرهای SEM جاذب P-SAPO-34 شامل اطلاعاتی مانند توپوگرافی و ویژگی‌های سطح، شکل، اندازه و ترکیب ذره‌ها در ساختار تهیه شده نیز ارایه شده‌اند. آنالیز EDX برای تجزیه و تحلیل ساختاری و ویژگی‌های شیمیایی جاذب و نیز تعیین درصد عناصر جاذب انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

ویژگی‌های ساختاری و مورفولوژی جاذب

آنالیزهای زیر برای بررسی و تعیین ساختار جاذب‌ها انجام شده است.

XRD

به منظور بررسی اصلاحات اعمال شده در ساختار زنولیت چابازیت تحت شرایط عملیاتی گوناگون، نمودار XRD جاذب‌های SAPO-34 و H-SAPO-34 به دست آمد. مقایسه بین SAPO-34 و جاذب‌های اصلاح شده در شکل ۳ نشان می‌دهد که همه نمونه‌ها از طرح شکست ساختار چابازیت تبعیت می‌کنند و توافق خوبی با نتیجه‌های سایر پژوهشگران نیز دارند. با بررسی نمودار XRD نمونه‌ها دیده می‌شود که هیچ قله اضافی، انتشار خطی یا تغییر به دلیل جاگذاری یون در ساختار جاذب وجود ندارد. قله‌های مشخصه در ۱۰، ۱۶، ۲۴ و ۳۷ درجه توافق خوبی با گزارش‌های پیشین و مساوی برای همه طرح‌ها هستند [۲۰].

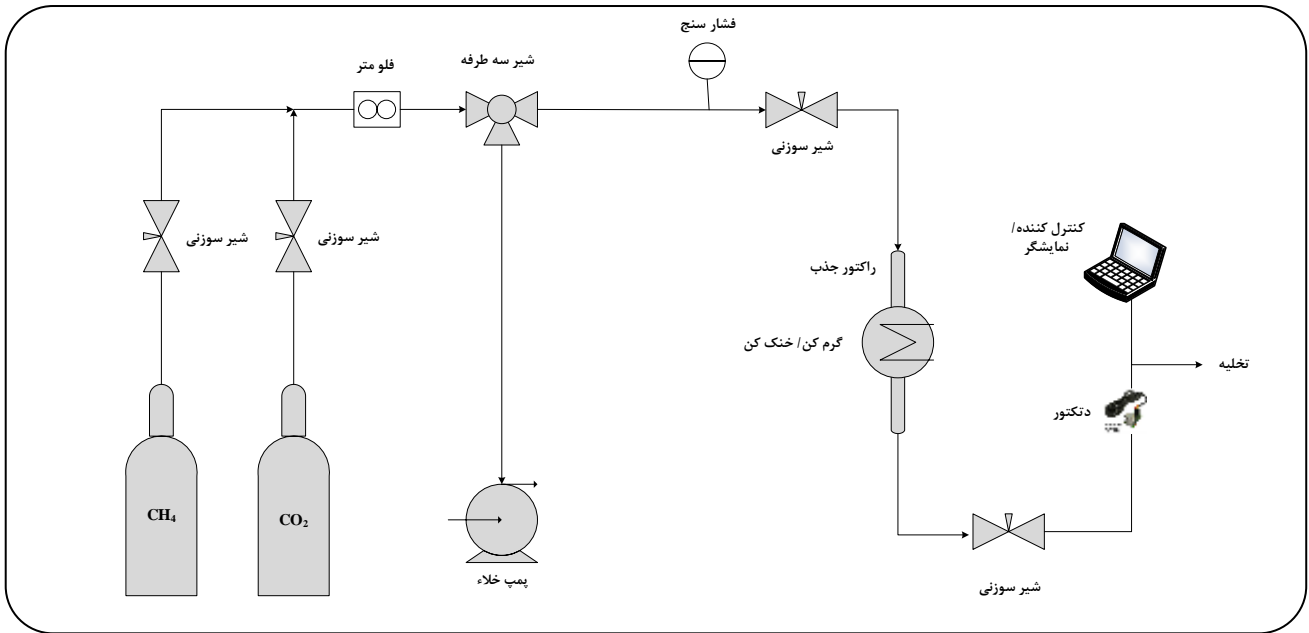
به دست آمد. مخلوط خوراک گاز مورد استفاده در آزمایش‌ها نیز با نسبت حجمی $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 90/10$ تهیه شد.

روشی آزمایش

پس از قرار دادن جاذب در راکتور، به مدت ۳۰ min بستر جذب در دمای 100°C قرار گرفت و هم‌زمان با استفاده از یک پمپ خلاء تمام سامانه تحت خلاء قرار گرفت، به طوری که تمام ناخالصی‌های احتمالی جاذب حذف شود و در مسیرها هیچ هوایی وجود نداشته باشد. در مرحله بعد منبع گرما حذف و دمای بستر پایین آورده شد. سپس پمپ خلاء خاموش و شیر کپسول گاز خوراک تا رسیدن به فشار مورد نظر باز گذاشته شد. پس از آن شیر کپسول گاز و شیر ورودی به راکتور نیز بسته شد و به بستر جذب ۲۰ min زمان داده شد که جذب انجام شود. پس از این زمان اقامت، مقدار کمی از مخلوط گاز به سمت آشکارساز هدایت شد و میزان جذب CO_2 با توجه به اختلاف درصد ابتدایی آن در خوراک و جریان خروجی از راکتور محاسبه شد. در شکل ۲ شمای سامانه آزمایشگاهی به کار برده شده نشان داده شده است.

تعیین ویژگی‌های جاذب

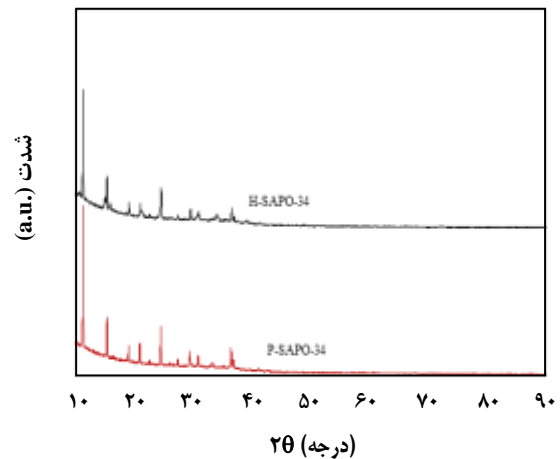
آنالیز مساحت سطح BET بر اساس حجم گاز اندازه‌گیری شده توسط جذب و دفع N_2 در دمای ثابت N_2 مایع، ۷۷ K به منظور مطالعه ساختار حفره‌های جاذب انجام شد. به منظور مطالعه ساختار



شکل ۲- شمای سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده برای حذف CO₂.

BET

همدماهای جذب و واجذب N₂ در دمای ۷۷ K به منظور مطالعه ساختارهای حفره‌ای جاذب‌ها و مقایسه آنها اندازه‌گیری شد. نمودارهای BET به دست آمده در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. مطابق دسته‌بندی ۱۹۸۴ IUPAC، تمام نمونه‌ها همدماهای جذب نوع IV را نشان می‌دهند که برای مواد متخلخل به کار می‌رود. اگر نسبت P/P₀ کم باشد شبیه همدمای نوع II است ولی اگر این نسبت خیلی بزرگ باشد، ماده دارای روزنه‌های بسیار باریک و به صورت مویین است. در نتیجه میزان جذب به مقدار چشمگیری افزایش می‌یابد و ماده جذب‌شونده روی سطح متراکم می‌شود. این نوع هم‌دما اغلب برای کاتالیست‌های صنعتی دیده می‌شود. منحنی مربوط برای تعیین توزیع اندازه‌ی روزنه‌ها استفاده می‌شود. عده‌های به دست آمده برای جذب گاز N₂ روی جاذب‌های H-SAPO-34 و P-SAPO-34 به ترتیب ۱۳/۱ V/ml (STP) و ۳۰ می‌باشد که انتظار می‌رود جاذب P-SAPO-34 که حجم حفره خالی بیشتری نسبت به H-SAPO-34 دارد، ظرفیت جذب بالاتری نیز برای CO₂ داشته باشد. همان‌گونه که از داده‌های BET از آنالیز نشان داده شده در جدول ۱ مشخص است، جاذب P-SAPO-34 به علت داشتن بالاترین حجم گاز N₂ جذب و واجذب شده، مساحت سطح به ازای هر g جاذب و حجم حفره کلی نسبت به جاذب دیگر، ظرفیت جذب بیشتری

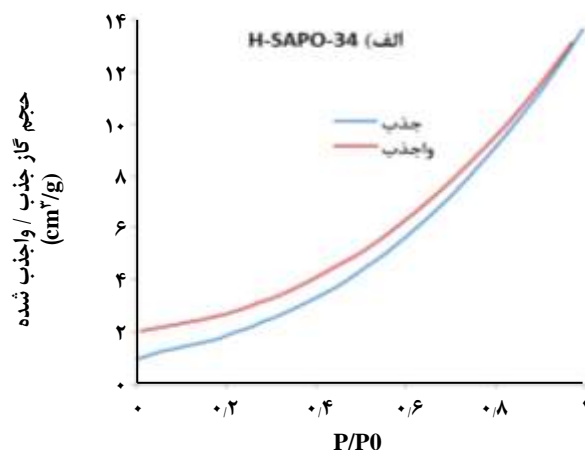
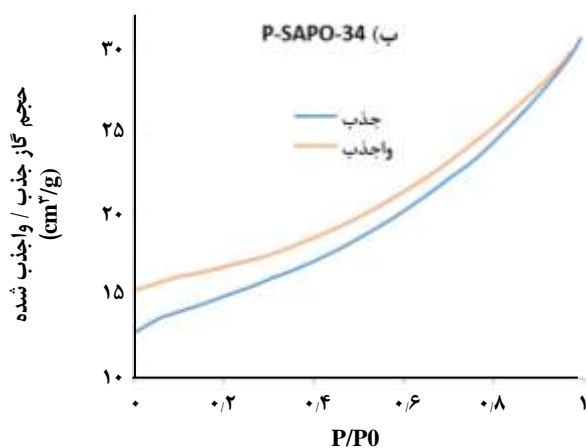


شکل ۳- طرح XRD جاذب‌های H-SAPO-34 و P-SAPO-34 برای حذف CO₂.

همان‌گونه که اشاره شده است، طرح XRD نشان می‌دهد که ساختار بلوری H-SAPO-34 پس از فرایند تبادل یون با فسفر به تقریب بدون تغییر است، همچنین هیچ‌گونه بلورینه تشکیل نشده است. تنها در $2\theta = 10^\circ$ دارای شدت بیشتری است که به علت جاسازی یون در ساختار بلور است، اما سایر قله‌ها در $37^\circ - 24^\circ - 16^\circ - 10^\circ = 2\theta$ به تقریب ثابت مانده‌اند که نشان‌دهنده این است که ساختار بلوری جاذب تغییری نکرده است [۲۱ و ۲۲].

جدول ۱- داده‌های آنالیز BET جاذب‌ها.

جاذب	حجم گاز جذب شده (cm ³ (STP)/g)	سطح ویژه (m ² /g)	حجم حفره کل (cm ³ /g . E-۲)	متوسط قطر حفره‌ها (nm)
H-SAPO-34	۱۳٫۱	۴۱۵٫۵	۲٫۰۹۱۳	۷٫۹۲۸۸
P-SAPO-34	۳۰	۴۶۲٫۳	۴٫۷۰۰۷	۴٫۰۶۷۱



شکل ۴- نمودارهای جذب و واجذب برای نمونه‌های الف) H-SAPO-34 و ب) P-SAPO-34.

حضور عنصرهای سیلیسیوم، آلومینیوم و فسفر در ساختار جاذب‌ها قابل دیدن است و درصد هر یک در جدول ۲ گزارش شده است. نسبت Si/Al به صورت $H-SAPO-34 > P-SAPO-34$ تغییر می‌یابد. نسبت Si/Al کم‌تر جاذب P-SAPO-34 به معنای اسیدیته سطح بیشتر و در نتیجه جذب مقدار بیش‌تری CO₂ است که نتیجه‌های آزمایشگاهی گزارش شده در بخش‌های بعدی نیز این عملکرد را تأیید می‌کنند. افزون بر اسیدیته، حجم خالی حفره‌ها و مساحت سطح ویژه نیز در ظرفیت جذب CO₂ مؤثر می‌باشند.

مکانیسم جداسازی

مولکول‌های CH₄ قطر سینتیکی ۰٫۳۸ nm و مولکول‌های CO₂ قطر سینتیکی ۰٫۳۳ nm دارند، از طرفی قطر حفره‌های جاذب SAPO-34 نیز هم‌اندازه مولکول‌های CO₂ است. پس با عبور مخلوط گاز CO₂/CH₄ از روی این جاذب با مکانیسم غربال مولکولی، CO₂ درون حفره‌ها SAPO-34 نفوذ می‌کند و به دام می‌افتد. ولی مولکول‌های CH₄ بدون نفوذ درون حفره‌ها از بستر عبور می‌کند. حتی اگر فرض کنیم برخی از مولکول‌های CH₄ روی سطح و یا درون حفره‌های جاذب نفوذ کنند، تعدادشان بسیار کم است [۲۳].

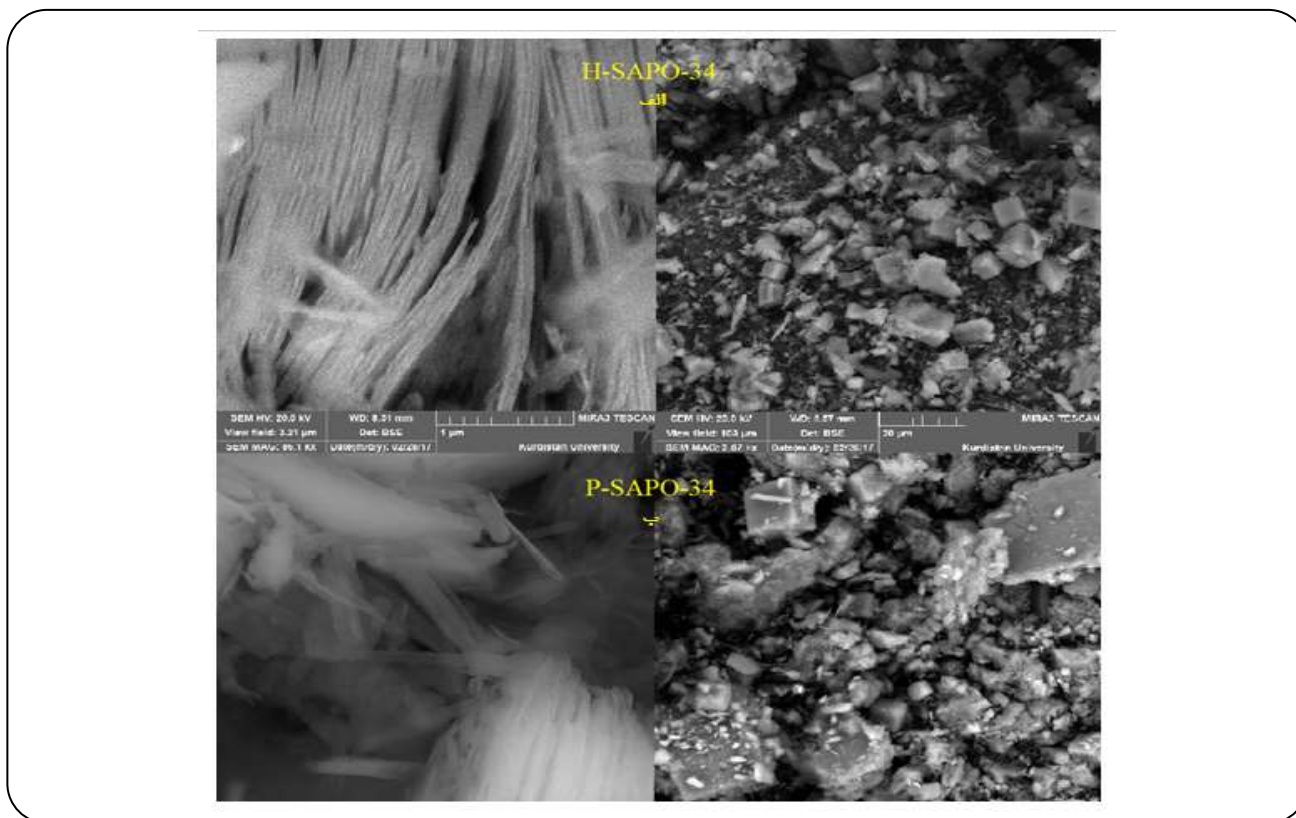
برای حذف CO₂ ارابه می‌دهد. داده‌های تجربی جذب CO₂ روی این جاذب نیز، نتیجه‌های BET را تأیید می‌کند.

SEM

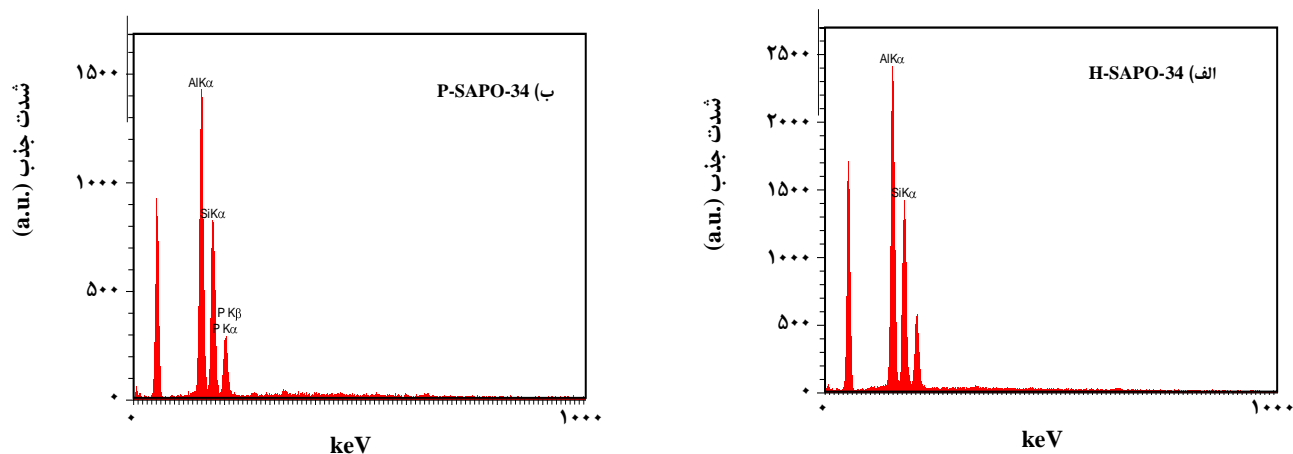
تصویرهای SEM جاذب‌های H-SAPO-34 و P-SAPO-34 در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود این تصویرها در بزرگ‌نمایی‌های ۱ و ۲۰ μm به‌خوبی ذره‌های بلوری یکنواخت و منظم جاذب را نشان می‌دهند. در تصویرهای با بزرگ‌نمایی بیش‌تر، بلورهای SAPO-34 به‌صورت رشته‌ای قابل دیدن هستند که متوسط اندازه رشته‌ها در جاذب‌ها حدود ۵۰-۱۰۰ nm می‌باشد. همچنین، متوسط اندازه ذره‌ها در بازه‌ی ۱۵-۵ μm با اندازه‌های به تقریب مکعبی می‌باشد که یک ریخت شناسی معمولی برای آن‌هاست. در نتیجه اندازه و شکل بلورها پس از تبادل یون نیز تفاوت چندانی با یکدیگر پیدا نکرده است.

EDX

به‌منظور تعیین درصد عناصر جاذب‌ها آنالیز EDX توسط دستگاه SEM-EDX انجام شده و طیف‌های به دست آمده در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۵ - تصویرهای SEM جاذب‌های الف) H-SAPO-34 و ب) P-SAPO-34.



شکل ۶ - نمودار EDX جاذب‌های الف) H-SAPO-34 و ب) P-SAPO-34.

کاتیونی (H⁺ و Na⁺) تعیین شد. اگرچه هر زئولیت یک مقدار ثابت بار منفی دارد، دیده شد که مقدار جذب Na⁺ هر زئولیت به شدت در مقدارهای pH-pNa پایین، کاهش یافت (در آن pH-pNa برابر $\log(\text{Na}^+)/(\text{H}^+)$ می‌باشد). با استفاده از نمودار مقدار جذب Na⁺ برحسب pH-pNa، یک شاخص انتخاب‌پذیری H⁺ که همانند مقدار pKa اسیدهاست، برای هر نوع زئولیت محاسبه شد.

یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های زئولیت‌ها نسبت Si/Al ساختار آنهاست. اگر نسبت Si/Al یک زئولیت را کاهش دهیم، اسیدیته آن زئولیت افزایش می‌یابد. زیرا، جذب کاتیون‌ها به بار منفی زئولیت‌ها ناشی از تعویض Si و Al نسبت داده شده است. برای بررسی وابستگی نسبت Si/Al و اسیدیته، مقدار جذب Na⁺ روی انواع زئولیت 4A، X، Y و Na-P در محیط‌های آبی، در دو سامانه

جدول ۲- آنالیز EDX درصد عنصرهای جاذب‌ها.

Si/Al	P	H	Cu	Si	Al	جاذب/درصد عنصر (W%)
۰٫۸۰	-	-	-	۴۴٫۵۴	۵۵٫۴۶	H-SAPO-34
۰٫۷۶	۱۶٫۴۰	-	-	۳۶٫۳۶	۴۷٫۲۴	P-SAPO-34

همان‌گونه که در شکل ۷ نیز نشان داده شده است، با افزایش دما مقدار جذب CO_2 کاهش می‌یابد. زیرا در دماهای بالاتر تحرک و آشفستگی مولکول‌های گاز بیشتر می‌شود و کمتر روی سطح جاذب می‌نشینند. از سویی کاهش بیش از حد دما برای افزایش مقدار جذب نیز مناسب نیست. همان‌گونه که پیداست مقدار جذب CO_2 در 5°C نسبت به 20°C تفاوت اندکی دارد، زیرا در دماهای پایین نیز مولکول‌ها تحرک لازم برای انتقال جرم و نفوذ به داخل حفره‌های جاذب را ندارند. از سویی کاهش دما مشکل‌های اقتصادی و عملیاتی خاصی در پی دارد، بنابراین برای دما نیز باید یک مقدار بهینه در نظر گرفت. با استفاده از طراحی آزمایش‌ها برای حذف CO_2 ، دمای بهینه $17/4^\circ\text{C}$ ارایه شده است که بررسی‌ها نشان می‌دهد این دما مطابقت خوبی با دمای گاز ورودی به بخش جداسازی با آمین دارد که این فرایند به عنوان جایگزین آن پیشنهاد می‌شود. با افزایش فشار نیز مقدار جذب افزایش می‌یابد، اما در فشارهای بالاتر این روند تا حدی متوقف می‌شود که می‌تواند به دلیل اشباع شدن سریع حفره‌های جاذب در اثر افزایش فشار و در دسترس نبودن حفره‌های ریز برای قرار گرفتن CO_2 باشد. سرانجام فشار بهینه $4/6\text{ bar}$ برای رسیدن به بالاترین ظرفیت جذب CO_2 به دست آمد. این تأیید می‌کند که می‌توان از فرایند جذب سطحی، با استفاده از یک جاذب مناسب، در شرایط عملیاتی ملایم که نیاز به هزینه‌های بالا ندارد، برای جداسازی CO_2 از گاز طبیعی اقدام کرد.

SAPO-34 گزینه مناسبی برای جاذب سینتتیکی برای جداسازی CO_2/CH_4 است، پس از تبادل کاتیون، H-SAPO-34 در فشارهای نسبتاً کم، جذب بیشتری برای CO_2 ارایه می‌دهد، زیرا پروتونه کردن باعث افزایش سطح اسیدی می‌شود [۲۵]. همان‌گونه که از نتیجه‌های آنالیز جذب BET انتظار می‌رفت، نتیجه‌های آزمایش‌ها نیز نشان داد که جاذب P-SAPO-34 به علت داشتن کم‌ترین مقدار نسبت Si/Al و در نتیجه اسیدیته بیشتر، بالاترین حجم حفره‌های خالی و مساحت سطح ویژه به ازای g جاذب، بالاترین ظرفیت جذب را برای جداسازی CO_2 ارایه می‌دهد و در ترکیب با دما و فشار بهینه می‌تواند مقدار درخشان 95%

با کاهش نسبت Si/Al زئولیت‌ها، این شاخص تمایل به افزایش داشت که نشان می‌دهد زئولیت با Si/Al کم‌تر و چگالی بار منفی بالاتر انتخاب‌پذیری جذب بالاتری دارد [۲۴].

از سویی CO_2 به علت الکترون‌گاتیوی بیشتر اتم‌های اکسیژن نسبت به کربن، دارای بار موضعی منفی است، همچنین پیوندهای قطبی دارد، بنابراین تمایل به جذب روی سایت‌های اسیدی زئولیت دارد. یکی از دلیل‌های این که SAPO-34 گاز N_2 را نسبت به CO_2 خیلی جذب نمی‌کند، غیر قطبی بودن N_2 است. اگر نسبت Si/Al یک زئولیت را کاهش دهیم، خاصیت اسیدی آن زئولیت تقویت یافته و در واقع سایت‌های جذب CO_2 که مقداری بار منفی دارد، افزایش می‌یابد. روشن است که سطح مؤثر بیشتر نیز سایت‌های جذب بیشتری ارایه می‌دهد.

یافته‌ها نشان می‌دهد برای جذب مولکول‌های CO_2 و جداسازی آن از CH_4 ، هر دو مکانیزم غربال مولکولی و جذب سطحی مشارکت دارند. نمی‌توان به‌طور دقیق مشخص کرد که اثر کدام یک بیشتر است، اما چون برای جاذب‌های SAPO-34 اصلاح‌شده، امکان بازیابی 100% جاذب وجود دارد می‌توان گفت که مکانیسم جذب سطحی، فیزیکی است و برای جداسازی CO_2 جذب سطحی شیمیایی چشمگیری رخ نمی‌دهد. ویژگی‌های یک جاذب مناسب برای جداسازی CO_2 عبارت است از پایداری گرمایی و شیمیایی، ارزان بودن و قابلیت استفاده دوباره. جاذب SAPO-34 اصلاح‌شده با افزایش دما و کاهش فشار به‌وسیله خلاءسازی به طور کامل بازیابی شد و آزمون‌های بعدی با همان جاذب انجام شد، پس این جاذب ویژگی مهم قابلیت احیا را نیز تأیید می‌کند.

تعیین شرایط عملیاتی بهینه در حذف CO_2

آزمایش‌های جذب CO_2 از مخلوط دارای $90\% \text{CH}_4$ و $10\% \text{CO}_2$ مطابق شرایط عملیاتی گزارش شده در جدول ۳ انجام شد و نتیجه‌های زیر به دست آمد.

از آنجا که جذب پدیده‌ای گرمزاست به‌صورت نظری انتظار می‌رود که در فشارهای بالا و دماهای پایین بهتر انجام شود.

جدول ۳- شرایط آزمایش و نتیجه‌های جذب CO₂.

میزان جذب (%)	شرایط عملیاتی			شماره آزمایش
	جاذب	دما (°C)	فشار (bar)	
۴۵	H-SAPO-34	۵	۳	۱
۲۰	H-SAPO-34	۵	۷	۲
۲۳	H-SAPO-34	۳۵	۳	۳
۱۸	H-SAPO-34	۳۵	۷	۴
۵۶	H-SAPO-34	۲۰	۳	۵
۴۴	H-SAPO-34	۲۰	۷	۶
۵۷	H-SAPO-34	۵	۵	۷
۲۲	H-SAPO-34	۳۵	۵	۸
۶۸	H-SAPO-34	۲۰	۵	۹
۷۰	P-SAPO-34	۵	۳	۱۰
۵۰	P-SAPO-34	۵	۷	۱۱
۴۹	P-SAPO-34	۳۵	۳	۱۲
۳۹	P-SAPO-34	۳۵	۷	۱۳
۷۲	P-SAPO-34	۲۰	۳	۱۴
۷۰	P-SAPO-34	۲۰	۷	۱۵
۶۵	P-SAPO-34	۵	۵	۱۶
۶۰	P-SAPO-34	۳۵	۵	۱۷
۹۵	P-SAPO-34	۲۰	۵	۱۸

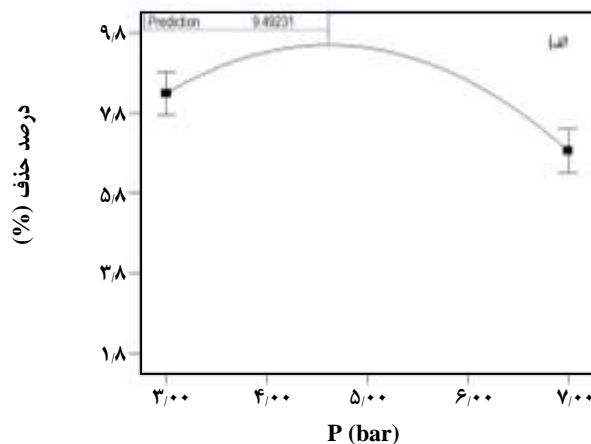
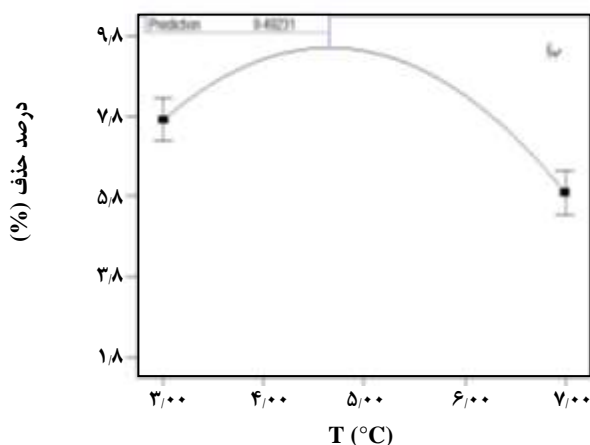
مقدارهای Si افزایش یافت [۲۷]. همچنین آن‌ها با اصلاح کاتالیست SAPO-34 با Cu²⁺ پایداری گرمایی را افزایش دادند. نمونه‌های Cu-SAPO-34 با بارهای گوناگون (۶۷۸-۰٪ وزنی) سنتز شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که این عملکرد منجر به متلاشی شدن ساختار SAPO-34 در بار صفر یا کم Cu می‌شود که شکستن پیوندهای Si-O-Al نشانه آن است [۲۸]. صدیقی^(۳) و همکاران، با استفاده از H₂O و P₂O₅ در ژل ابتدایی سنتز، اثر مقدارهای فسفر و آب بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی غربال مولکولی SAPO-34 مطالعه کردند. نتیجه‌ها نشان داد که مقدار فسفر و آب بر کریستالیت، تعداد مکان‌های اسیدی و اندازه بلور اثر دارد.

از CO₂ یک مخلوط ۱۰/۹۰ را جذب کند. شرایط عملیاتی بهینه برای حذف بالاترین مقدار CO₂ در شکل ۸ نشان داده شده است. جینگ ما^(۱) و همکاران، با افزودن فلورید برای سنتز کاتالیست Cu-SAPO-34، کریستالیت و اسیدیته H-SAPO-34 را بهینه‌سازی کردند. H-SAPO-34 سنتز شده، کریستالیت بالا، توزیع اندازه ذره‌های یکنواخت، مساحت سطح ویژه بزرگ و حجم حفره بزرگ و اسیدیته زیاد ارائه داد [۲۶]. وانگ^(۲) و همکاران، اثر سیلیسیوم بر ویژگی‌های کاتالیستی Cu-SAPO-34 را بررسی کردند. نتیجه‌های NH₃-TPD نشان داد که تعداد مکان‌های اسیدی در کاتالیست Cu-SAPO-34 با کاهش

(۱) Jing Ma

(۳) Sedighi

(۲) Wang



شکل ۷- اثر (الف) فشار و (ب) دما بر فرایند جذب CO_2 .

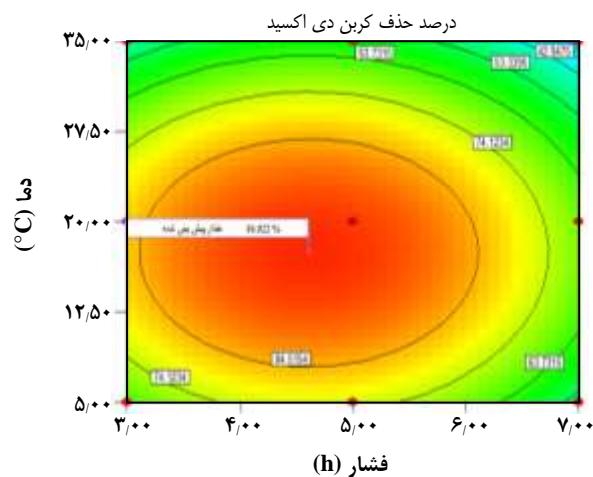
به تقریب مکعبی می‌باشد که یک مورفولوژی معمولی برای آن‌هاست. در نتیجه اندازه و شکل بلورها پس از تبادل یون نیز تفاوت چندانی با یکدیگر پیدا نکرده است.

EDX

به منظور تعیین درصد عناصر جاذب‌ها آنالیز EDX توسط دستگاه SEM-EDX انجام شده و طیف‌های به دست آمده در شکل ۶ نشان داده شده است.

حضور عناصر سیلیسیوم، آلومینیوم و فسفر در ساختار جاذب‌ها با افزایش نسبت مولی $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، کریستالیت‌ها و اندازه بلور افزایش یافت، اما افزایش بیش‌تر $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ این روند را وارون کرد. همچنین مقدار آب بیش‌تر در ژل سنتز، سبب غلظت یون کم‌تر و کاهش نیرو محرکه سنتز شد. افزایش غلظت‌های گروه‌های هیدروکسیل اسیدی قوی حضور مقدار بیش‌تر مکان‌های اسیدی برونستد را نشان داد [۲۹]. این گزارش‌ها با نتیجه‌های به دست آمده از اصلاح جاذب‌ها در این پژوهش تطابق دارند.

افزایش درصد جذب ناشی از افزایش فشار، از لحاظ اقتصادی دلخواه نیست، از طرفی انجام عملیات در دمای خیلی پایین یا بالا نیز به علت مصرف انرژی هزینه دارد. در صنعت فرایند جداسازی CO_2 از گاز طبیعی در فشار بالای ۷۵ bar و دمای 50°C انجام می‌گیرد. از آنجا که هدف پروژه نیز انجام عملیات جذب در فشارهای پایین است و دمای $20-18^\circ\text{C}$ نیز با متوسط دمای گاز طبیعی ورودی به پالایشگاه‌های گاز در تابستان و زمستان نزدیک می‌باشد، نیازی



شکل ۸- شرایط عملیاتی بهینه برای حذف CO_2 .

برای حذف CO_2 ارایه می‌دهد. داده‌های تجربی جذب CO_2 روی این جاذب نیز، نتیجه‌های BET را تأیید می‌کند.

SEM

تصویرهای SEM جاذب‌های H-SAPO-34 و P-SAPO-34 در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود این تصویرها در بزرگنمایی‌های 1 و 20 μm به خوبی ذره‌های بلوری یکنواخت و منظم جاذب را نشان می‌دهند. در تصویرهایی با بزرگنمایی بیش‌تر، بلورهای SAPO-34 به صورت رشته‌ای قابل دیدن هستند که متوسط اندازه رشته‌ها در جاذب‌ها حدود $50-100$ nm می‌باشد. همچنین، متوسط اندازه ذره‌ها در بازه‌ی $5-15$ μm با اندازه‌های

CO₂ را کاهش می‌دهد.

۳- الگوهای XRD تغییر نیافتن ساختار جاذب و توافق با ساختار چابازیت را پس از فرایند اصلاح نشان می‌دهد. همچنین داده‌های هم‌دمای جذب و واجذب N₂ در ۷۷ K نشان می‌دهد که P-SAPO-34 بیش‌ترین ظرفیت جذب را ارائه می‌دهد. آنالیز SEM-EDAX نیز ریخت شناسی جاذب و درصد یون‌های تبادل شده در ساختار آن را نشان می‌دهد.

۴- سرانجام از نتیجه‌های طراحی آزمایش‌ها، دمای ۱۷،۴ °C، فشار ۴/۶ bar به‌عنوان شرایط عملیاتی بهینه به دست آمد که بالاترین درصد جذب CO₂ از مخلوط CO₂/CH₄ را ارائه می‌دهد که مقدار ۹۵٪ می‌باشد.

۵- می‌توان کارایی این جاذب برای حذف همزمان H₂S و CO₂ از گاز طبیعی را نیز بررسی کرد. از آنجا که قطبیت H₂S خیلی بیش‌تر از CO₂ است امکان جداسازی H₂S از گاز طبیعی توسط این جاذب وجود دارد. با توجه به امکان بازیابی کامل این جاذب و افزایش مقدار جذب پس از اصلاح آن، به نظر می‌رسد که از این جاذب بتوان در صنعت تصفیه گاز استفاده کرد. زیرا بیش‌ترین ناخالصی‌های گاز ترش که در پالایشگاه‌های گاز تصفیه می‌شود وجود H₂S و CO₂ می‌باشد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۳/۱۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۸/۲۹

به‌صرف هزینه‌های عملیاتی اضافی برای انجام فرایند جذب ندارد، با بررسی پایانی و مقایسه نتیجه‌ها، عملکرد مناسب شرایط بهینه در جذب تأیید می‌شود.

نتیجه‌گیری

به‌طور خلاصه مهم‌ترین نتیجه‌های این پژوهش در زیر آورده می‌شود.

۱- چون جذب پدیده‌ای گرمازاست، پیش‌بینی می‌شد با افزایش فشار در دمای ثابت، مقدار جذب CO₂ به‌صورت صعودی افزایش یابد و همچنین با کاهش دما در فشار ثابت، مقدار جذب CO₂ به‌صورت نزولی کاهش یابد. اما به علت کم‌تحرک بودن مولکول‌های گاز در دمای خیلی پایین و نیز تحرک بیش از حد در دماهای بالا و قرار نگرفتن بر روی سطح جاذب، دمای متوسط برای بیشینه درصد جذب مناسب‌تر است. همچنین در فشارهای خیلی پایین مولکول‌ها قدرت نفوذ نداشته و جذب نمی‌شوند و در فشارهای بالا نیز به نظر می‌رسد حفره‌های سطحی جاذب به‌سرعت اشباع شوند.

۲- با افزودن یون فسفر به ساختار SAPO-34 بیش‌ترین افزایش مقدار جذب CO₂ به‌دست می‌آید. زیرا فسفر باعث افزایش حجم حفره‌های جاذب و در نتیجه ظرفیت جذب می‌شود هر چند افزایش بیش‌تر غلظت فسفر نیز روند را وارون می‌کند و جذب

مراجع

- [1] Strathmann H., *Membrane Separation Processes: Current Relevance and Future Opportunities*, *AIChE*, **47**: 1177-87 (2001).
- [2] Bahadori A., "Natural Gas Processing: Technology and Engineering Design", Elsevier Science, 483-518 (2014).
- [3] واشقانی فراهانی، ابراهیم؛ پاک سرشت، سعید؛ رشیدی، علی مراد، امکان سنجی استفاده از جذب سطحی برای جداسازی نیتروژن از CH₄، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۲: ۳۵ تا ۴۷ (۱۳۸۱).
- [4] Juergen Caro M.N., *Zeolite Membranes - Recent Developments and Progress*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **115**: 215-233 (2008).
- [5] Arévalo-Hidalgo A.G., Riqiang Fu., Yasuyuki I., Hernández-Maldonado A.J., *Separation of CO₂ From Light Gas Mixtures Using Nanoporous Silicoaluminophosphate Sorbents: Effect of Multiple-Step Ion Exchange and Adsorption Mechanism via Computational Studies*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **130**: 142-153 (2010).

- [6] Xu L., Liu Z., Du A., Wei Y., Sun Z., [Synthesis, Characterization, and MTO Performance of MeAPSO-34 Molecular Sieves](#), *Surf. Sci. Catal.*, **147**: 445-450 (2004).
- [7] Zhang L., Rivera-Ramos M. E., Hernández-Maldonado A. J., [Location and Valence State of Strontium Cations on the Framework of a Carbon Dioxide Selective Porous Silicoaluminophosphate](#), *Chem. Eng. J.*, **209**: 356-361 (2012).
- [8] Krishna R., Van Baten j. M., [Segregation Effects in Adsorption of CO₂-Containing Mixtures and Their Consequences for Separation Selectivities in Cage-Type Zeolites](#), *Sep. Purif. Technol.*, **61**: 414-423 (2008).
- [9] Salmasi M., Fatemi S., Doroudian Rad M., Jadidi F., [Study of Carbon Dioxide and Methane Equilibrium Adsorption on Silicoaluminophosphate-34 Zeotype and T- Type Zeolite as Adsorbent](#), *Environ. Sci. Technol.*, **10**: 1067-1074 (2013).
- [10] Deroche I., Gaberova L., Maurin G., Llewellyn P., Castro M., Wright P., [Adsorption of Carbon Dioxide in SAPO STA-7 and AIPO-18: Grand Canonical Monte Carlo Simulations and Microcalorimetry Measurements](#), *Adsorption*, **14**: 207-213 (2008).
- [11] Cheung O., Liu Q., Bacsik Z., Hedin N., [Silicoaluminophosphates as CO₂ Sorbents](#), *Microporous Mesoporous Mater.*, **156**: 90-96 (2012).
- [۱۲] آشویی، فرزاد؛ موسوی، سید عباس؛ روستا آزاد، رضا، طراحی و ساخت یک واحد آزمایشگاهی برای جداسازی H₂S و CO₂ از CH₄ با استفاده از تماس دهنده غشایی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۳: ۲۱ تا ۳۰ (۱۳۹۳).
- [۱۳] مختاری حسینی، زهرا بیگم؛ شنوائی زارع، تکتیم؛ کمالی فر، یونس، حذف CO₂ از گاز دودکش کارخانه سیمان توسط کلینوپتیلولیت طبیعی منطقه سبزوار، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۴: ۶۳ تا ۷۲ (۱۳۹۴)
- [۱۴] رضایی، فاطمه؛ صدرعاملی، سید مجتبی؛ توفیقی داریان، جعفر؛ مفرحی، مسعود، جداسازی مخلوط گازی CO₂ و N₂ با روش جذب سطحی با تناوب فشار- خلأ، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۲: ۳۹ تا ۴۵ (۱۳۹۲).
- [۱۵] پرویزی مریدانی، سجاد؛ موسوی، سید عباس؛ رحیمی، محمد؛ صادقی، مسعود، مدل سازی حذف گاز CO₂ از گاز طبیعی حاوی H₂S به کمک تماس دهنده های غشایی، نشریه علوم و مهندسی جداسازی، (۲) ۸: ۲۱ تا ۲۹ (۱۳۹۵).
- [۱۶] بیات، یاسر؛ بابالو، علی اکبر، علیزاده، رضا، ساخت لایه های نازک غشایی کوپلیمر پلی آمید - پلی اتر روی پایه های نانوکامپوزیتی سرامیکی و ارزیابی عملکرد آنها در جداسازی CO₂ از N₂ و CH₄، نشریه علوم و مهندسی جداسازی، (۱) ۴: ۶۹ تا ۷۵ (۱۳۹۱).
- [17] Zhang L., Fu R., Mathivathanan L., Hernández-Maldonado A. J., [Strontium\(II\) Chabazite-Type Silicoaluminophosphate Prepared via Microwave Synthesis and Partial Detemplation: A Superior CO₂ Adsorbent](#), *Microporous Mesoporous Mater.*, **147**: 274-280 (2012).

- [18] Ashraf Talesh S.S., Fatemi S., Hashemi S. J., Emrani P., [Comparative Study of Carbon Dioxide and Methane Adsorption by Synthesized Fine Particles of SAPO-34 Molecular Sieve](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **29**(3): 37-45 (2010).
- [19] Zhu J., Cui Y., Nawaz Z., Wang Y., Wei F., [In situ Synthesis of SAPO-34 Zeolites in Kaolin Microspheres for a Fluidized Methanol or Dimethyl Ether to Olefins Process](#), *Chin. J. Chem. Eng.*, **18**: 979-987 (2010).
- [20] Zeinali Varzaneh A., Tawfighi J., Mohamadalizadeh A., [Comparative Study of Naphtha Cracking over SAPO-34 and HZSM-5: Effects of Cerium and Zirconium on the Catalytic Performance](#), *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **107**: 165-173 (2014).
- [21] Xue J., Wang X., Qi G., Wang J., Shen M., Li W., [Characterization of Copper Species over Cu/SAPO-34 in Selective Catalytic Reduction of NO_x with Ammonia: Relationships between Active Cu sites and de-NO_x Performance at Low Temperature](#), *J. Catal.*, **297**: 56-64 (2013).
- [22] Leng Chew T., Ahmad A. L., Bhatia S., [Ba-SAPO-34 Membrane Synthesized from Microwave Heating and Its performance for CO₂/CH₄ Gas Separation](#), *Chem. Eng. J.*, **171**: 1053-59 (2011).
- [23] Lok B.M., Messina C.A., Patton R.L., Gajek R.T., Cannan T.R., Flanigen E.M., [Silicoaluminophosphate Molecular Sieves: Another New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **106**: 6092–6093 (1984).
- [24] Munthali M. W., Elsheikh M. A., Johan E., Matsue N., [Proton Adsorption Selectivity of Zeolites in Aqueous Media: Effect of Si/Al Ratio of Zeolites](#), *Molecules*, **19**: 20468-81 (2014).
- [25] Martin C., Tosi-Pellenq N., Patarin J., Coulomb J.P., [Sorption Properties of AlPO₄-5 and SAPO-5 Zeolite-like Materials](#), *Langmuir*, **14** (7): 1774–8 (1998).
- [26] Ma J., Wu X., Weng D., Ma Y., [Optimizing the Crystallinity and Acidity of H-SAPO-34 by 2 Fluoride for Synthesizing Cu/SAPO-34 NH₃-SCR Catalyst](#), *J. Environ. Sci.*, **41**: 244-251 (2015).
- [27] Wang J., Yu T., Wang X., Qi G., Xue J., Shen M., Li W., [The Influence of Silicon on the Catalytic Properties of Cu/SAPO-34 for NO_x Reduction by Ammonia-SCR](#), *Appl. Catal., B*, **127**: 137-147 (2012).
- [28] Wang j., Fan D., Yu T., Wang J., Hao T., Hu X., Shen M., Li W., [Improvement of Low-Temperature Hydrothermal Stability of Cu/SAPO-34 Catalysts by Cu²⁺ Species](#), *J. Catal.*, **322**: 84-90 (2015).
- [29] Sedighi M., Towfighi J., Mohamadalizadeh A., [Effect of Phosphorus and Water Contents on Physico-Chemical Properties of SAPO-34 Molecular Sieve](#), *Powder Technol.*, **259**: 81-86 (2014).