

含铁丝光沸石分子筛的合成及性能

程 莹, 程士敏, 谭广宇, 李盛鹏, 王 闯, 尹冬雪, 王 倩, 袁 龙

(正大能源材料(大连)有限公司, 辽宁 大连 116000)

摘 要: 含铁丝光沸石(Fe-MOR)分子筛因其独特的结构特点和良好的应用潜力, 近年开始引起较多的关注。采用无有机模板剂法水热合成含铁丝光沸石分子筛, 通过精细调节合成过程的酸碱度及晶化时间可控的合成出棒簇状形貌的 Fe-MOR 分子筛。通过粉末 X 射线衍射仪, 扫描电子显微镜, X 射线荧光分析仪, CO₂ 静态吸附, CO₂ 吸附穿透试验分别对所得产物进行结构性质表征及 CO₂ 吸附性能测试。成功将 Fe 元素引入到丝光沸石分子筛的骨架结构中, 所合成的形貌新颖的 Fe-MOR 分子筛样品 CO₂ 静态吸附量最高可以达到 3.57 mmol/g。

关键词: 含铁丝光沸石; 模板剂; 二氧化碳吸附性能

中图分类号: TQ170.6 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)09-3047-08

网络出版时间: 2024-08-21



丝光沸石是最早发现的沸石之一, 分为天然存在和人工合成 2 种。1948 年, Barrer 等^[1]用碳酸钠为矿化剂, 将硅酸凝胶与铝酸钠水溶液混合后在 265~295 °C 水热晶化, 人工合成出丝光沸石。近年来, 主要采用模板剂法成功合成出各种性质的丝光沸石分子筛。Sasaki 等^[2]、Tsuda 等^[3]和 Lu 等^[4-6]采用四乙基氢氧化铵为模板剂, 在含氟体系中合成了高硅铝比的丝光沸石。任思帅等^[7]通过向常规合成体系引入环己胺及六亚甲基亚胺作为模板剂, 并控制晶化条件可以实现丝光沸石形貌的调控, 成功合成了纤维束状、规则针柱状、薄片状的丝光沸石。代光等^[8]以表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为模板剂, 在不添加晶种和有机共溶剂的情况下采用简单的一步水热合成法制备了含有 2~4 nm 介孔的多级孔纳米丝光沸石。虽然模板剂法备受关注, 但是模板剂特别是有机模板剂的添加会增加原料成本, 而且后续的处理会对环境产生危害, 因此采用无有机模板剂的方法更为经济环保。例如 Hincapie 等^[9]报道了在无模板剂的条件下, 通过调节合成条件合成了晶粒尺寸小于 100 nm 的丝光沸石。

丝光沸石是一种骨架状硅铝酸盐, 具有优良的耐热、耐酸和抗水汽性能, 工业上广泛用作气体或液体混合物分离的吸附剂及石油化工与精细化工的催化剂^[10-11]。此外近年来, 通过引入杂原子改性丝光沸石的合成和应用的研究也越来越多, 并且改性后的丝光沸石分子筛的应用性能更好。Zhang 等^[12]采用离子交换法、浸渍法等多种方法制备了 Cu 改性的丝光沸石。Wang 等^[13]制备了一系列金属(Cu, Ni, Co, Zn, Ag)改性的氢型丝光沸石用于二甲醚羰基化反应。Zhou 等^[14]采用无模板剂法合成含铁丝光沸石(Fe-MOR)在二甲醚羰基化合成乙酸甲酯中起到重要作用。Zhou 等^[15]采用无模板剂法, 合成了整体式 Fe-MOR 分子筛, 且具有优异的 CO₂/N₂ 分离性能和高效的 CO₂ 捕集性能。此外, Fe-MOR 分子筛能将 N₂O 催化分解为 N₂ 和 O₂^[16], 能有效地降低大气中 N₂O 的含量, 减少空气污染, 在未来有潜在应用。

显然, 采用无模板剂法制备金属离子改性的丝光沸石分子筛的研究具有重要意义。采用无有机模板剂法水热合成了 Fe-MOR 分子筛, 通过精

收稿日期: 2023-10-20。 修订日期: 2023-11-11。

基金项目: 大连市重点科技研发计划项目(2023YF16GX024)。

第一作者: 程 莹(1992—), 女, 学士, 工程师。

通信作者: 程士敏(1984—), 男, 博士, 高级工程师。

Received date: 2023-10-20. Revised date: 2023-11-11.

First author: CHENG Ying(1992—), female, Bachelor, Engineer.

E-mail: chengying@ctdmto.com

Correspondent author: CHENG Shimin(1984—), male, Ph.D., Senior Engineer.

E-mail: chengshimin@ctdmto.com

细调节合成过程的酸碱度及晶化时间可控的合成出呈棒簇状形貌新颖的 Fe-MOR 分子筛, 此外研究了该分子筛的 CO₂ 吸附性能。

1 实验

1.1 样品的合成

通过无有机模板剂法^[15], 直接水热合成 Fe-MOR 分子筛。将 26.41g 正硅酸四乙酯(TEOS, 上海国药集团化学试剂有限公司, AR, 98.6%)加入到精制水中, 于室温下剧烈搅拌, 接着向其中缓慢滴加 1.25~1.88 g 浓盐酸(天津市科密欧化学试剂有限公司, 36.5%), 再向上述混合溶液中加入 0.128g 九水硝酸铁(天津市科密欧化学试剂有限公司, AR, 98.5%), 于室温搅拌 24 h, 所得混合溶液标记为 A。将 5.54g 十八水硫酸铝(阿拉丁, AR, 99.95%)溶于水中, 再加入 3.125~6.04g 氢氧化钠(天津市科密欧化学试剂有限公司, AR, 96%), 搅拌至溶解, 所得澄清溶液标记为 B。将 B 加入 A 中, 在室温搅拌 24 h, 得到 $n(\text{Fe}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{HCl}) = 0.0025 : 1.0000 : x : 30.0000 : 0.0665 : y$ (n 为物质的量, $x = 0.3000 \sim 0.5800$, $y = 0.1000 \sim 0.1500$) 的凝胶混合物, 将得到的混合物转移至聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中, 在 180 °C 静态晶化 7~14 d。待反应结束后, 将反应釜降温冷却, 对产物进行离心分离, 去离子水洗涤至中性。最后, 将滤饼放于烘箱中 110 °C 干燥, 得白色粉末状样品, 分别命名为样品 a、样品 b、样品 c、样品 d、样品 e、样品 f、样品 g、样品 h、样品 i、样品 j、样品 k, 具体合成条件见表 1。

表 1 样品的合成条件

Table 1 The synthetic conditions of the samples

Samples	Molar ratio of Na ₂ O/SiO ₂	Molar ratio of HCl/SiO ₂	Day of crystallization
a	0.580	0.100	14
b	0.400	0.100	14
c	0.375	0.100	14
d	0.360	0.100	14
e	0.300	0.100	14
f	0.375	0.100	12
g	0.375	0.100	9
h	0.375	0.100	7
i	0.400	0.100	9
j	0.400	0.125	9
k	0.400	0.150	9

1.2 样品的表征

采用荷兰帕纳科公司的 PANalytical X'Pert Powder 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析, 测试条件: CuK α , 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 50^\circ$ 。采用日立高新技术公司的 S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品形貌, 制样方法: 将待测样品研磨成粉末, 取微量样品粘于样品盘上的导电胶带上, 并进行喷金处理。采用布鲁克公司的 S8-tiger 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析样品元素组成。样品结晶度的测定: 以样品 b 的 XRD 谱为基准(结晶度设为 100%), 将 XRD 谱上 2θ 为 6.5°、9.7°、13.5°、19.6°和 22.3°处 5 个特征衍射峰峰高之和做对比, 按式(1)计算样品的相对结晶度:

$$P_i = \Sigma_i^I / \Sigma_b^I, \quad (1)$$

式中: Σ_b^I 和 Σ_i^I 分别为基准样和试样的相应特征峰峰高加和值(b 为基准样品, 样品 b; i 代表其它样品, I 代表上述 5 个特征衍射峰峰高), P_i 为样品的相对结晶度。晶胞参数的计算: 在各纯相样品的 XRD 谱中, 选取了 9 个特征峰的详细信息, 其 2θ 分别为 6.5°、9.8°、13.5°、19.7°、22.3°、25.7°、26.3°、27.7°、27.9°, 对应的晶面分别为(110)、(200)、(111)、(400)、(150)、(202)、(350)、(511)、(530), 通过 Unitcell 软件, 计算出各样品的晶胞参数(a_0 , b_0 , c_0)。

1.3 CO₂ 吸附评价

对所合成的典型纯相样品, 选取样品 c、样品 f 和样品 k 进行测试, 首先将干燥后的样品在马弗炉中进行 550 °C 焙烧 4 h, 进行 CO₂ 静态吸附和床层穿透动态吸附评价之前分别还需要对样品进行预处理。用 ASAP-2460 型物理吸附分析仪对样品进行静态 CO₂ 吸附性能测试。采用固定床装置, 利用 Hiden Analytical HPR-20 在线质谱仪对样品进行 CO₂ 穿透实验检测。

1.3.1 CO₂ 静态吸附 CO₂ 静态吸附测试在物理吸附仪上进行。称取样品 0.1 g 放入样品管中, 在仪器的脱附位进行加热抽真空处理, 温度为 300 °C, 时间 3 h, 以确保样品所吸附的杂质完全排出。CO₂ 等温吸附线在 0 °C 进行测量, 相对压力(p/p_0 , p 为测试压力; p_0 为 CO₂ 在零度下的饱和蒸汽压为固定值)范围为 0~0.029, 选取在大气压($p = 100$ Kpa, $p/p_0 = 0.029$)下的实验数据进行换算, 得到静态吸附结果。

1.3.2 CO₂ 穿透实验 将焙烧后的样品进行压片造粒, 过筛并称取 20~40 目(0.425 ~ 0.850 mm)的颗

粒 0.4 g, 装入固定床反应器中, 在 100 °C 的 N_2 气流中(流量 42.5 mL/min)进行热处理 30 min, 之后密封降温至 30 °C, 然后通入 $n(CO_2) : n(N_2) = 15 : 85$ 的混合气(气流量分别为 7.5 mL/min 和 42.5 mL/min), 通过测试其穿透曲线^[17]来计算其对 CO_2 的动态吸附性能。

2 结果与讨论

2.1 碱度对合成 Fe-MOR 分子筛的影响

通过调节 NaOH 的用量即调控 Na_2O 与 SiO_2 的摩尔比以考察初始凝胶的碱度对合成 Fe-MOR 的影响, 样品编号及实验工艺条件见表 1。图 1 为所合成样品的 XRD 谱, 可见样品 a 在 15.8°、18.3°、26.01°、33.36°等位置有方沸石衍射峰且无其他结构特征峰, 表明当 Na_2O 与 SiO_2 的摩尔比为 0.58 时所合成样品为纯相方沸石(PDF 01-080-1828)。样品 b 和样品 c 均具有典型的 MOR 拓扑结构沸石的特征峰, 且无其他杂质峰, 表明当 Na_2O 与 SiO_2 的摩尔比为 0.400 和 0.375 时所得产品为纯相 MOR 结构(PDF 00-029-1257), 从 XRD 峰强度可见样品结晶度较好, 同时采用样品 b 的 XRD 特征峰的角度和晶面数据计算得到的晶胞参数为 $a_0 = 18.0618 \text{ \AA}$, $b_0 = 20.4271 \text{ \AA}$, $c_0 = 7.5083 \text{ \AA}$, 计算样品 c 的晶胞参数为 $a_0 = 18.0715 \text{ \AA}$, $b_0 = 20.4254 \text{ \AA}$, $c_0 = 7.5051 \text{ \AA}$, 结果与 MOR 标准谱呈现的信息基本一致。样品 d 具有 MOR 特征峰的同时在 9.3°处出现微小杂晶峰。由图 1 可见, 随着 Na_2O 与 SiO_2 的摩尔比从 0.40 逐渐降至 0.36, 丝光沸石的衍射峰强度逐渐降低, 如 6.49°、9.76°、13.43°所对应的(110)、(200)、(111)晶面, 且样品结晶度由 100%降至 59.17%, 表明在一定范围内样品结晶度随着碱度的降低而减小。而当 Na_2O 与 SiO_2 的摩尔比继续降低至 0.3 时, 得到的样品 e 为无定形产物。以上结果表明, 在 Na_2O 与 SiO_2 的摩尔比在 0.30~0.58 范围内, 合成体系碱度过高会得到方沸石, 过低则会出现无定形相。因此适度的碱度有利于硅、铝等组分更好的发生相互作用, 促进结晶产物的成核及生长, 有助于丝光沸石的合成^[18]。

图 2 为不同 Na_2O 与 SiO_2 的摩尔比所制备样品的 SEM 照片, 样品 a 为圆球状形貌, 直径约为 20 μm , 大小均匀; 样品 b 和样品 c 为杆状聚集的棒簇状形貌, 其中棒簇状物中单个棒的截面近似为六边形(图 2d), 棒的轴向长度约 70 μm , 簇的直径约为 50 μm , 形貌均匀一致, 表明在该合成条件下, 晶体得到完

全生长, 结晶完好; 样品 d 形貌分布不太规整, 稍显凌乱; 样品 e 呈现出不规则的无定形相颗粒物, 与 XRD 谱相吻合。

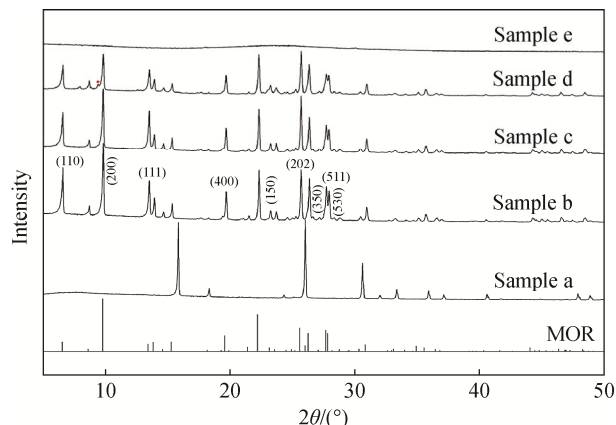


图 1 不同 Na_2O 与 SiO_2 的摩尔比合成的样品 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of samples synthesized at different Na_2O - SiO_2 molar ratios

表 2 为所合成的纯相丝光沸石样品 b 和样品 c 的 XRF 表征结果, 晶化产物由 Fe、Si、Na、Al 等元素组成, 结果表明得到的产物中含有 Fe 元素。前述样品 b 和样品 c 为纯相丝光沸石结构且没有铁氧化物等杂质, 此外样品颜色为纯白色, 结合样品的 XRF 结果可以证实 Fe 离子成功进入到丝光沸石的骨架中, 即所合成的样品为纯相 Fe-MOR 分子筛。因此, 通过适当降低 NaOH 用量即 Na_2O 与 SiO_2 的摩尔比即降低初始凝胶混合物的碱度, 可避免方沸石的生成, 进而可控得到纯相 Fe-MOR 分子筛。

表 2 合成的纯相丝光沸石样品的 XRF 结果

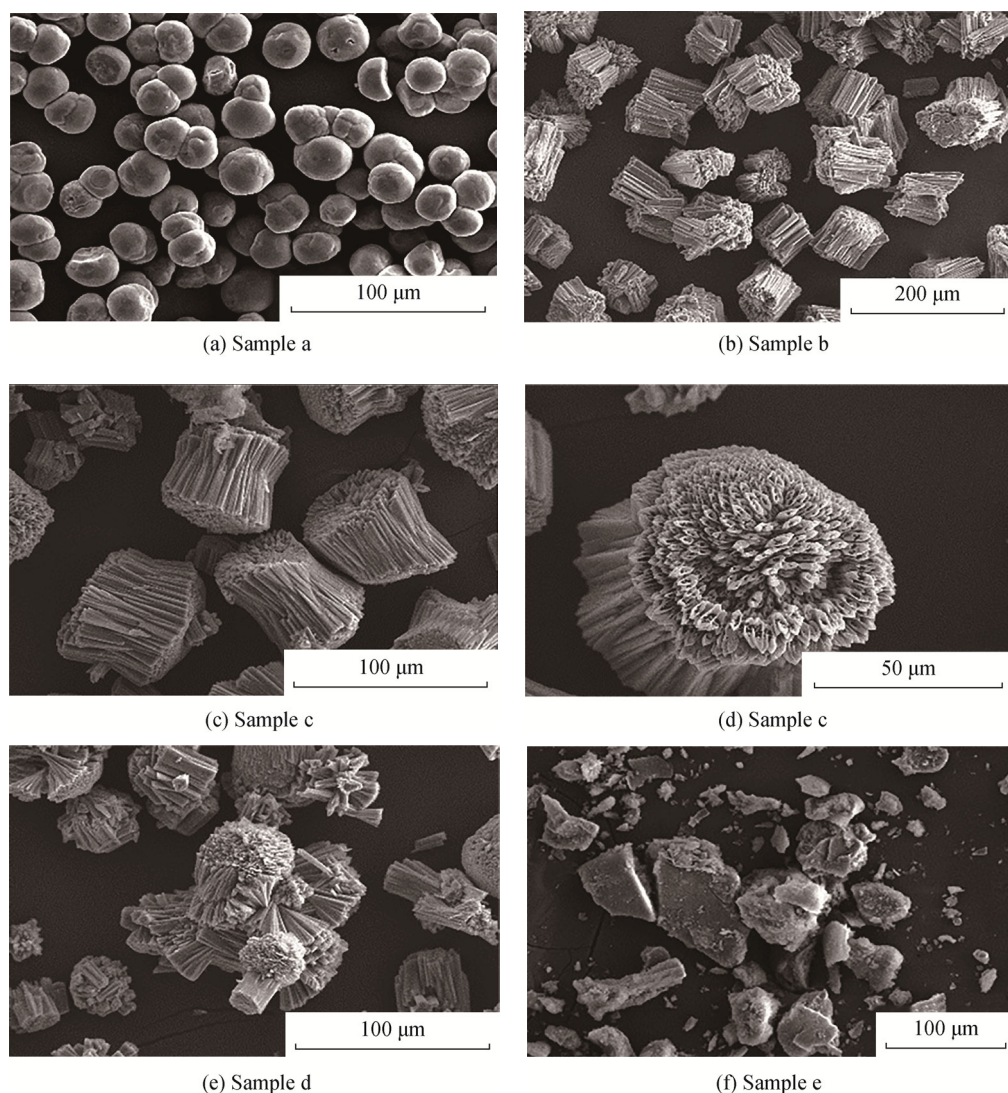
Table 2 XRF of synthesized pure mordenite samples

Samples	$n(Na_2O)$	$n(Al_2O_3)$	$n(SiO_2)$	$n(Fe_2O_3)$	$n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$
b	0.093 0	0.085	1	0.003 2	11.7
c	0.088 5	0.081	1	0.003 2	12.3

Note: n is in mole.

2.2 晶化时间对合成 Fe-MOR 分子筛的影响

进一步考察晶化时间对合成产物的影响。图 3 为所合成样品的 XRD 谱, 可见样品 c、样品 f、样品 g 均具有典型的 MOR 拓扑结构沸石的特征峰, 且无其他杂质峰, 表明所得产物均为纯相的 Fe-MOR 分子筛, 同时计算样品 f 的晶胞参数为 $a_0 = 18.0733 \text{ \AA}$, $b_0 = 20.4268 \text{ \AA}$, $c_0 = 7.5080 \text{ \AA}$, 样品 g 的晶胞参数为 $a_0 = 18.0745 \text{ \AA}$, $b_0 = 20.4277 \text{ \AA}$, $c_0 = 7.5084 \text{ \AA}$, 结果与 MOR 标准谱的参数也基本一致。样品 h 具有 MOR 特征峰的同时在 15.9°处

图 2 不同 Na_2O 与 SiO_2 摩尔比合成样品的 SEM 照片Fig. 2 SEM photographs of samples synthesized at different Na_2O – SiO_2 molar ratios

出现了小的方沸石特征峰。样品 c、样品 f、样品 g、样品 h 的结晶度分别为 86.45%、86.44%、75.82% 及 70.82%，表明结晶度随着晶化时间的缩短而降低。当晶化时间为 12 d 时，晶核生成基本完全，此时再延长晶化时间对结晶度影响较小。图 4 为所合成样品的 SEM 照片，可以看出样品 c、样品 f、样品 g 均为杆状聚集的棒簇状形貌，且形貌均匀一致，为纯相 Fe-MOR 分子筛；样品 h 的 SEM 照片中出现了圆球状的方沸石杂晶相，这和 XRD 结果一致。另外样品 c、样品 f、样品 g 中棒簇状颗粒的轴向大小分别约为 70、60 μm 和 50 μm ，3 个样品的簇状直径均约为 50 μm 。可见在酸碱度一定的条件下，适当缩短晶化时间也可以合成出纯相 Fe-MOR 分子筛，同时随着晶化时间的减少，所合成样品的轴向尺寸也相应变小，表明晶化时间越长越有利于

晶体的轴向生长；但当晶化时间缩短至 7 d 时，XRD 谱中出现了方沸石杂晶峰，同时 SEM 照片中存在方沸石形貌的杂晶相。

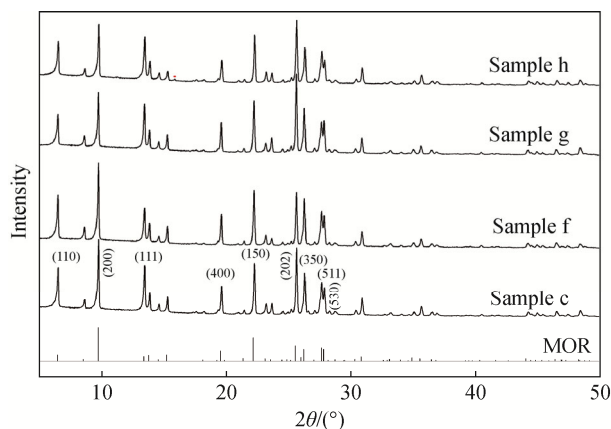


图 3 不同时间下合成的样品 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of samples synthesized at different time

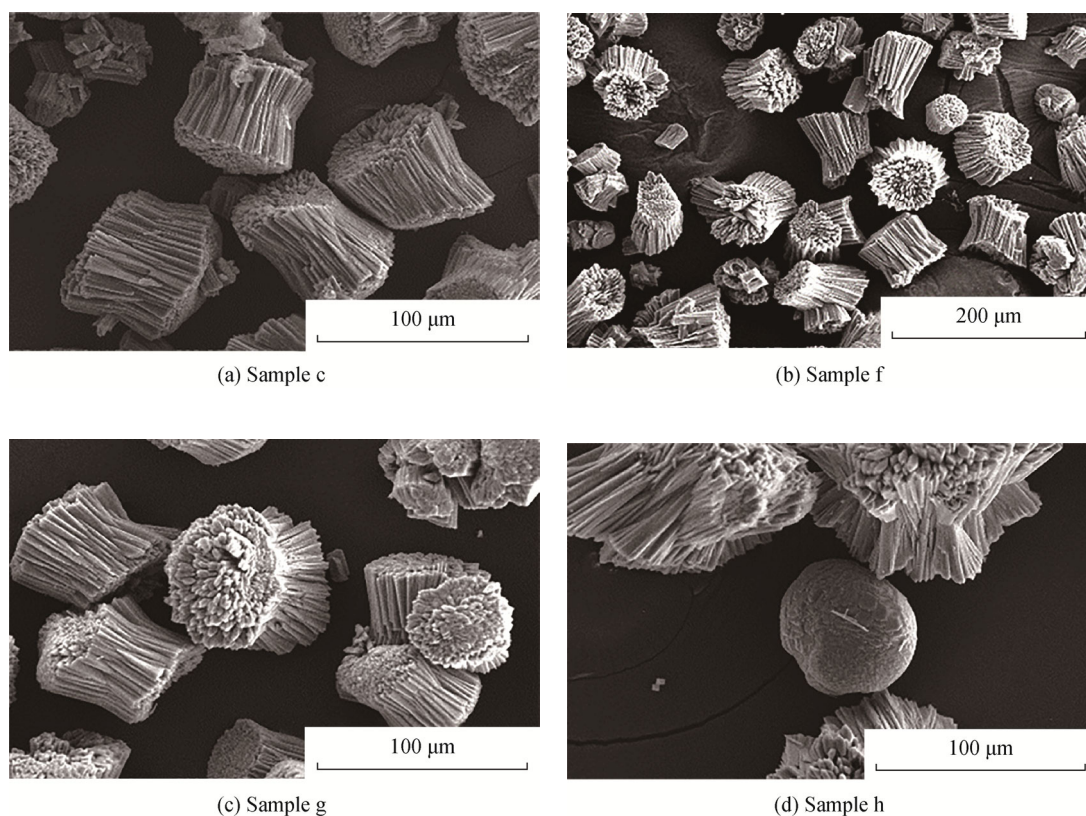


图 4 不同时间下合成样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of samples synthesized at different time

2.3 酸度对合成 Fe-MOR 分子筛的影响

通过调控初始凝胶混合物中的 NaOH 使用量可以控制产物品相, 即初始凝胶混合物的酸碱度对合成纯相 Fe-MOR 至关重要。此外, 可通过调节浓 HCl 的用量, 来调控体系酸碱度, 进而考察其对合成产物的影响。

图 5 为所合成样品的 XRD 谱, 样品 j 和样品 k 均具有典型的 MOR 拓扑结构沸石的特征峰, 且无其他杂质峰, 总体结晶较好, 样品结晶度分别为 90.8% 和 94.77%, 同时计算样品 j 的晶胞参数为 $a_0 = 18.0951 \text{ \AA}$, $b_0 = 20.4771 \text{ \AA}$, $c_0 = 7.5139 \text{ \AA}$; 样品 k 的晶胞参数为 $a_0 = 18.0819 \text{ \AA}$, $b_0 = 20.4596 \text{ \AA}$, $c_0 = 7.5087 \text{ \AA}$, 结果与 MOR 标准谱的参数也基本一致。但样品 i 在 19.4° 处出现微小杂晶峰。图 6 为所合成样品的 SEM 照片, 可以看出样品 j 和样品 k 呈杆状聚集的棒簇状形貌, 为典型的纯相 Fe-MOR 分子筛; 而样品 i 中有少许杂晶存在, 晶体整体形貌呈扁平板状。TEOS 在酸性条件下水解时, 得到的 SiO_2 前驱体不同于在碱性条件下得到的 SiO_2 前驱体, 在碱性介质中, 水解速率大于聚合速率, 易形成短链交联结构的 SiO_2 球形胶粒; 在酸性介质中, 聚合速率

大于水解速率, 易形成三维笼状 SiO_2 胶粒, 这有利于沸石形貌的控制^[19-20]。TEOS 在浓 HCl 的作用下, 会改善体系中 TEOS 和水的混溶性, 当 $\text{pH} = 2$ 的酸溶液作为酸性介质水解 TEOS 时, 其水解程度随着时间延长而增大, 当水解时间为 20 h 时可确保 TEOS 完全水解^[20], 这有利于晶化反应的进行。本研究表明, 当碱度一定时, 调节浓 HCl 的用量, 同样可以合成出纯相的 Fe-MOR 分子筛。

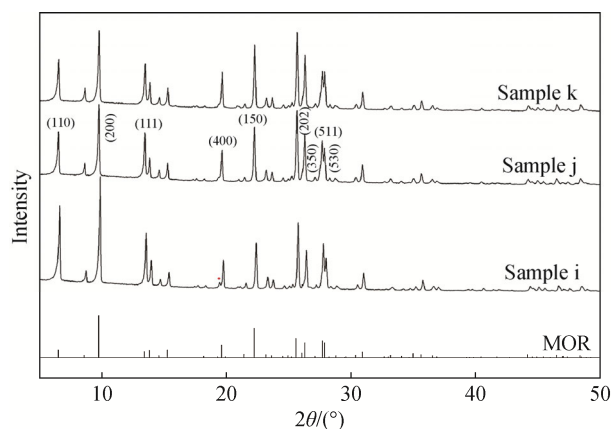
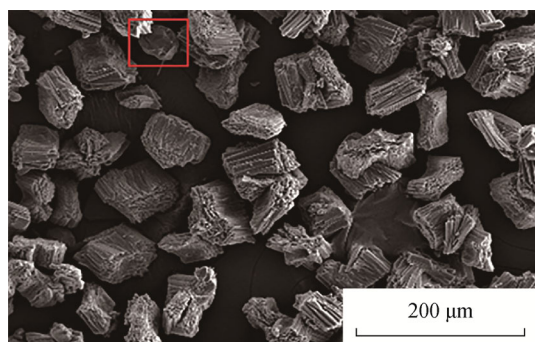
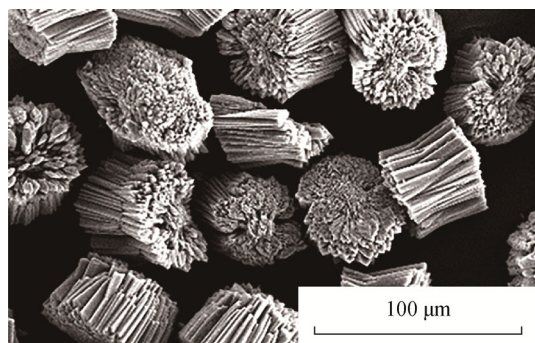


图 5 不同浓 HCl 用量合成的样品 XRD 谱

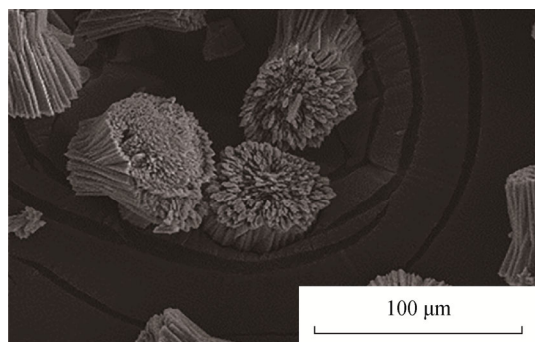
Fig. 5 XRD patterns of samples synthesized with different amount used of concentrated hydrochloric acid



(a) Sample i



(b) Sample j



(c) Sample k

图6 不同浓 HCl 用量合成样品的 SEM 照片

Fig. 6 SEM photographs of samples synthesized with different amount used of concentrated hydrochloric acid

3 CO₂ 吸附性能

表3为CO₂吸附性能实验结果,可见尽管几个样品的合成条件不同,但CO₂静态吸附量整体较一致,其中样品f吸附量结果最高,达3.57 mmol/g,其吸附量约为文献报道的2/3^[15]。文献[15]对合成产物在不同压力、不同温度下分别进行了CO₂静态吸附实验,当与本工作相同条件(0℃)时,CO₂的静态吸附量为5.68 mmol/g,由于合成的Fe-MOR分子筛的形貌、组成等指标与本工作中所合成样品的结果有所不同,故CO₂吸附量也会不同。另有研究^[21]表明在CO₂浓度为0.04%,温度为30℃时,不同

MOR型沸石的吸附量为1.05~1.15 mmol/g。在CO₂动态穿透试验中,经过计算得到CO₂动态吸附量,其中样品c结果最高,达到1.47 mmol/g。

本工作所得样品的CO₂静态吸附量的值在1个大气压的CO₂条件下测试的,该数值高度依赖于分子筛中所有的吸附位点,硅铝比高的分子筛吸附位点少,静态吸附结果相对会低。本工作所合成的Fe-MOR分子筛,硅铝比大体相当,所以CO₂静态吸附量较接近。而在低CO₂分压条件下特别是动态吸附条件下,CO₂吸附量主要由分子筛中能量和结构合适的位点决定^[21],即在低CO₂分压条件下的动态CO₂穿透试验中,主要是MOR的八元环孔道中电场合适的位点决定了其吸附量^[21]。此外,可以推测不同条件合成的Fe-MOR分子筛的微观结构存在差异,从而导致几个样品的CO₂动态吸附量有一定差异。

表3 CO₂吸附性能实验结果Table 3 Experimental results of CO₂ adsorption performance

Samples	Static adsorption/(mmol·g ⁻¹)	Dynamic adsorption/(mmol·g ⁻¹)
c	3.51	1.47
f	3.57	1.0
k	3.51	0.9

4 结论

采用绿色无有机模板剂法水热可控合成了杆状聚集的棒簇状Fe-MOR分子筛。结果表明合成体系的酸碱度及晶化天数均会明显影响Fe-MOR分子筛的合成,在浓HCl用量一定时,高碱度会得到方沸石晶体,低碱度则会出现无定形相;但当NaOH的用量较高时,适当提高浓HCl的用量也会合成出纯相的Fe-MOR分子筛;在适当的酸碱度下,晶体的轴向尺寸会随着合成时间的缩短逐渐变小,并且结晶度也会随之降低,当合成时间缩短至7 d时,有方沸石杂晶相出现,这归因于合成时间太短,晶化不彻底。因而在合成Fe-MOR分子筛时,调控体系的NaOH或浓HCl的用量以及晶化时间很关键。本工作成功合成了棒簇状新颖形貌的Fe-MOR分子筛,且对CO₂具有良好的静态和动态吸附能力,其CO₂静态吸附量可达3.57 mmol/g。

参考文献:

- [1] BARRER R M. 435. Syntheses and reactions of mordenite[J]. J Chem Soc, 1948: 2158.
- [2] SASAKI H, OUMI Y, ITABASHI K, et al. Direct hydrothermal

- synthesis and stabilization of high-silica mordenite (Si : Al = 25) using tetraethylammonium and fluoride ions[J]. *J Mater Chem*, 2003, 13(5): 1173–1179.
- [3] TSUDA T, LU B W, SASAKI H, et al. Direct synthesis of high-silica mordenite and its thermal stability[M]//*Studies in Surface Science and Catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 2004: 224–232.
- [4] LU B W, TSUDA T, SASAKI H, et al. Effect of aluminum source on hydrothermal synthesis of high-silica mordenite in fluoride medium, and its thermal stability[J]. *Chem Mater*, 2004, 16(2): 286–291.
- [5] LU B W, KANAI T, OUMI Y, et al. Characterization of high-silica mordenites synthesized by various direct hydrothermal synthesis methods[M]//*Molecular Sieves: From Basic Research to Industrial Applications*, Proceedings of the 3rd International Zeolite Symposium (3rd FEZA). Amsterdam: Elsevier, 2005: 725–732.
- [6] LU B W, OUMI Y, ITABASHI K, et al. Effect of ammonium salts on hydrothermal synthesis of high-silica mordenite[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2005, 81(1–3): 365–374.
- [7] 任思帅, 崔岩, 李发永, 等. 不同形貌丝光沸石的合成及烷基化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(12): 1976–1981.
REN Sishuai, CUI Yan, LI Fayong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(12): 1976–1981.
- [8] 代光, 肖欢, 郝文明, 等. 具有多级孔结构的丝光沸石的合成与性能研究[J]. *无机材料学报*, 2018, 33(4): 397–402.
DAI Guang, XIAO Huan, HAO Wenming, et al. *J Inorg Mater*, 2018, 33(4): 397–402.
- [9] HINCAPIE B O, GARCES L J, ZHANG Q H, et al. Synthesis of mordenite nanocrystals[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2004, 67(1): 19–26.
- [10] 孙慧, 李勇. 丝光沸石吸附剂应用于污染治理的研究进展[J]. *现代化工*, 2018, 38(4): 55–58.
SUN Hui, LI Yong. *Mod Chem Ind*, 2018, 38(4): 55–58.
- [11] 李晓峰, 吕志平, 李玉平. 丝光沸石应用研究现状与前景[J]. *太原科技*, 2004(3): 73–75.
LI Xiaofeng, LU Zhiping, LI Yuping. *Taiyuan Sci Technol*, 2004(3): 73–75.
- [12] ZHANG X, LI Y P, QIU S B, et al. Synthesis of methyl acetate by dimethyl ether carbonylation over Cu/HMOR: Effect of catalyst preparation method[J]. *Chin J Chem Phys*, 2013, 26(1): 77–82.
- [13] WANG S R, GUO W W, ZHU L J, et al. Methyl acetate synthesis from dimethyl ether carbonylation over mordenite modified by cation exchange[J]. *J Phys Chem C*, 2015, 119(1): 524–533.
- [14] ZHOU H, ZHU W L, SHI L, et al. Promotion effect of Fe in mordenite zeolite on carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate[J]. *Catal Sci Technol*, 2015, 5(3): 1961–1968.
- [15] ZHOU Y, ZHANG J L, WANG L, et al. Self-assembled iron-containing mordenite monolith for carbon dioxide sieving[J]. *Science*, 2021, 373(6552): 315–320.
- [16] ZHOU T Q, LI L D, JIE C, et al. Fe-mordenite/cordierite monolith for the catalytic decomposition of nitrous oxide[J]. *Ceram Int*, 2009, 35(8): 3097–3101.
- [17] 赵毅, 沈艳梅, 白鹭. 固定床 CO₂ 吸附的穿透曲线模型及传质动力学[J]. *华北电力大学学报(自然科学版)*, 2012, 39(4): 107–112.
ZHAO Yi, SHEN Yanmei, BAI Lu. *J N China Electr Power Univ Nat Sci Ed*, 2012, 39(4): 107–112.
- [18] 马忠林, 赵天波, 宗保宁. ZSM-5/丝光沸石混晶分子筛的合成、表征及性能研究[J]. *石油学报(石油加工)*, 2004, 20(2): 21–27.
MA Zhonglin, ZHAO Tianbo, ZONG Baoning. *Acta Petrolei Sin Petrol Process Sect*, 2004, 20(2): 21–27.
- [19] ŠEFČIK J, MCCORMICK A V. Kinetic and thermodynamic issues in the early stages of sol-gel processes using silicon alkoxides[J]. *Catal Today*, 1997, 35(3): 205–223.
- [20] 陈彦广, 韩彤, 张亚男, 等. 以酸解正硅酸乙酯为硅源合成 ZSM-5 分子筛的过程调控[J]. *无机盐工业*, 2020, 52(7): 88–93.
CHEN Yanguang, HAN Tong, ZHANG Yanan, et al. *Inorg Chem Ind*, 2020, 52(7): 88–93.
- [21] FU D L, PARK Y, DAVIS M E. Confinement effects facilitate low-concentration carbon dioxide capture with zeolites[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2022, 119(39): e2211544119.

Study on Synthesis and Properties of Iron-Containing Mordenite Molecular Sieves

CHENG Ying, CHENG Shimin, TAN Guangyu, LI Shengpeng, WANG Chuang, YIN Dongxue, WANG Qian, YUAN Long
(Chia Tai Energy Materials (Dalian) Co., Ltd., Dalian 116000, Liaoning, China)

Extended Abstract

Introduction In recent years, mordenite molecular sieves with various properties have been successfully synthesized by template method. Although the template method has received a lot of attention, the addition of the templating agents especially organic templating agents, would increase the cost of raw materials, and could be harmful to environment. Therefore, the method without organic template is more economical and environmentally friendly. Recently, the synthesis and applications of mordenite modified by hetero-atom have getting more and more attentions, and the performance of modified mordenite molecular sieve shows better. The common methods for modifying mordenite molecular sieve include ion exchange method and impregnation method. Some researchers have synthesized monolithic iron-containing mordenite (Fe-MOR) by template-free method, which has excellent CO₂/N₂ separation performance and high carbon dioxide capture performance. In addition, Fe-MOR zeolite can catalytically decompose N₂O into N₂ and O₂, which can effectively reduce the N₂O content in the atmosphere. In this work, Fe-MOR zeolite was synthesized by hydrothermal method without organic template. A novel rod-cluster-shaped Fe-MOR zeolite was controllably synthesized by fine adjustment of pH and crystallization time, and its CO₂ adsorption properties were investigated.

Methods Deionized water, tetraethyl orthosilicate, concentrated hydrochloric acid, ferric nitrate, aluminum sulfate and sodium

hydroxide were used. A mixture with $n(\text{Fe}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{HCl}) = 0.0025 : 1.0000 : x : 30.0000 : 0.0665 : y$ (n is molar ratio, $x=0.3000\sim0.5800$, $y=0.1000\sim0.1500$) was obtained, then the mixture was transferred into a polytetrafluoroethylene lined stainless steel autoclave and crystallized at 180°C for 7 to 14 days. When the reaction finished, a white powder sample was obtained after post-treatment.

The crystalline phase and crystallinity of the samples were analyzed by PANalytical X'Pert Powder (XRD). S-3400N scanning electron microscope (SEM) was used to observe the morphology of the samples. The elemental composition of the samples was analyzed by S8-tiger X-ray fluorescence spectrometer (XRF). The static CO_2 adsorption performance of the samples was measured by ASAP-2460 physical adsorption analyzer. A fixed-bed apparatus and a Hiden Analytical HPR-20 on-line mass spectrometer were used to determine the dynamic CO_2 adsorption performance of the samples.

Results and discussion The crystalline phase of the product is effected by the amount of sodium hydroxide or the concentration of hydrochloric acid used in the initial gel mixture. The pH value of the initial gel mixture is crucial for the synthesis of pure phase Fe-MOR. The XRD results show that the peak intensity of MOR decreases gradually with the decrease of Na_2O molar ratio from 0.4 to 0.36, indicating the crystallinity of samples related to the basicity in a certain range. When the molar ratio of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ is 0.4 or 0.375, the pure phase MOR with rod-shaped cluster was obtained, in which the single rod is approximately hexagonal and the morphology is uniform. When the molar ratio of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ is in the range of 0.3–0.58, the analcite will arise if the alkalinity of the system is too high, and the amorphous phase will appear if the alkalinity is too low. This means that moderate alkalinity is conducive to the interaction of silicon, aluminum and other components, promoting the nucleation and growth of the crystallization, contributing to the synthesis of pure mordenite. Moreover, when the molar ratio of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ is 0.4, the pure phase of Fe-MOR can be controllably synthesized by adjusting the molar ratio of concentrated hydrochloric acid.

The pure phase Fe-MOR molecular sieves can also be synthesized by shortening the crystallization time under the constant pH. The axial size of the synthesized samples also decreases with the decrease of the crystallization time. The results show that the longer the crystallization time is, the better the axial growth of the crystals, but when the crystallization time is less than 7 days, the hetero-crystalline phase of analcite appears.

The static adsorption capacity of CO_2 on Fe-MOR samples was similar because the adsorption mainly depends on the atmosphere pressure. The capacity of dynamic adsorption of CO_2 is due to the difference of the suitable site of electric field in the 8-membered ring channel of MOR, which determines the adsorption capacity in the dynamic CO_2 penetration under low partial pressure of CO_2 . The microstructure of Fe-MOR molecular sieves synthesized under different conditions are different, which results in the difference of CO_2 dynamic adsorption capacity of several samples.

Conclusions The results show that the pH of the gel mixture and crystallization time affected the synthetic products. When the amount of hydrochloric acid is constant, the high alkalinity results in analcite crystals while the low alkalinity results in amorphous phase. When the amount of sodium hydroxide is high, increasing the amount of hydrochloric acid will result in the pure Fe-MOR molecular sieves. The axial size of the crystal will decrease with the shortening of the synthesis time under appropriate pH value. When the crystallization time was less than 7 days, the hetero-crystalline phase of analcite appeared, which was attributed to the short synthesis time leading to incomplete crystallization. Rod cluster Fe-MOR molecular sieves were synthesized by hydrothermal method without organic template and showed good static and dynamic adsorption capacity for CO_2 , and the static adsorption capacity was up to 3.57 mmol/g.

Keywords iron-containing mordenite; template; carbon dioxide adsorption