(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104936691 B
(45)授权公告日 2019.09.03

(21)申请号 201380071115.3
(22)申请日 2013.11.25
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104936691 A
(43)申请公布日 2015.09.23
(30)优先权数据
10-2012-0134078 2012.11.23 KR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.07.22
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2013/010735 2013.11.25
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/081259 KO 2014.05.30
(73)专利权人 西江大学校产学协力团
地址 韩国首尔
(72)发明人 尹景炳 范曹盛東 朴鏞洙
(74)专利代理机构 北京市中伦律师事务所 11410
代理人 石宝忠
(51)Int.Cl.
B01J 20/18(2006.01)
C01B 7/14(2006.01)
C01B 7/09(2006.01)
(56)对比文件
CN 86102713 A,1986.10.22,
CN 101829542 A,2010.09.15,
CN 101829542 A,2010.09.15,
CN 86102713 A,1986.10.22,
KR 0146503 B1,1997.02.19,
CN 1277885 A,2000.12.27,
KR 10-2009-0074422 A,2009.07.07,
审查员 刘蕾

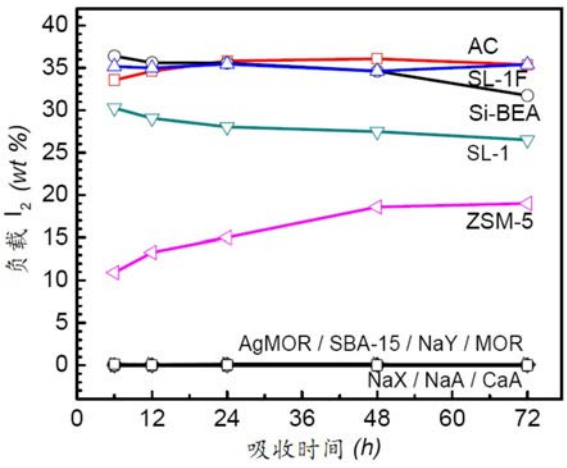
权利要求书1页 说明书8页 附图10页

(54)发明名称

含有限制在孔中的碘或溴的沸石复合材料及其用途

(57)摘要

本发明涉及包括Si/Al比为15或更高的沸石的碘(I_2)或溴(Br_2)吸附剂;包括该I_2或Br_2吸附剂的I_2或Br_2载体;用该I_2或Br_2吸附剂填充的塔;一种制品由该I_2或Br_2吸附剂制品组成,或这样的制品,其具有附着到该制品的该I_2或Br_2吸附剂;使用该I_2或Br_2吸附剂吸附或去除I_2或Br_2的方法;含碘或溴的沸石复合材料,其包括多孔沸石和限制在该沸石的孔中的碘(I_2)或溴(Br_2);半导体材料,其包括该含碘或溴的沸石复合材料;和使用该含碘或溴的沸石复合材料制备含碘或溴的产品的方法。



CN 104936691 B

1.一种用于去除放射活性I_2的方法,所述方法包括将放射活性I_2吸附到包含多孔沸石的用于吸附碘的吸附剂的孔隙中而不会将所吸附的I_2转化成I^-的步骤,所述沸石选自由SL-1F、Si-BEA和SL-1组成的组,其中SL-1为硅沸石-1,SL-1F为加入氟离子的硅沸石-1。

2.根据权利要求1所述的用于去除放射活性I_2的方法,还包括:

通过与溶解I_2的有机溶剂接触,通过加热,或通过在加热的空气或氮气中吹扫,从所述沸石解吸吸附的I_2的步骤;和

通过使解吸的I_2与$AgNO_3$反应形成沉淀的步骤。

3.根据权利要求2所述的方法,其中所述有机溶剂为乙醇、二乙醚、AcOH、苯、$CHCl_3$、二硫化碳、或它们的混合物。

4.根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述多孔沸石为粉末、泡沫体、或膜的形式。

5.一种半导体器件,其利用半导体材料的电子性质,所述半导体材料包括含碘的沸石复合材料,

其中所述含碘的沸石复合材料包括多孔沸石和限制在所述沸石的孔中的碘,并且具有小于3.0eV的带隙或沿所述含碘的沸石复合材料的至少一个沸石晶轴的0.1西门子/m或更高的电导率,所述沸石选自由SL-1F、Si-BEA和SL-1组成的组,其中SL-1为硅沸石-1,SL-1F为加入氟离子的硅沸石-1。

6.根据权利要求5所述的半导体器件,其中已知含量的碘捕集于其中。

含有限制在孔中的碘或溴的沸石复合材料及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及包括具有Si/Al比为15或更高的沸石的碘(I_2)或溴(Br_2)吸附剂;包括该I_2或Br_2吸附剂的I_2或Br_2载体;用该I_2或Br_2吸附剂填充的塔;由该I_2或Br_2吸附剂组成的制品或这样的制品,其具有附着到其上的I_2或Br_2吸附剂;使用该I_2或Br_2吸附剂吸附或去除I_2或Br_2的方法;含碘或溴的沸石复合材料,其包括多孔沸石和限制在该沸石的孔中的碘(I_2)或溴(Br_2);半导体材料,其包括该含碘或溴的沸石复合材料;和使用该含碘或溴的沸石复合材料制备含碘或溴的产品的方法。

背景技术

[0002] 碘是一种室温下的挥发性(升华性)、腐蚀性固体。由于其挥发性,难以在天平上精确地称重碘的量,并且碘蒸气会腐蚀所使用的天平。类似地,溴是一种在室温下的高度挥发性和腐蚀性液体,难以在天平上精确称重,并且溴蒸气会腐蚀所使用的天平。

[0003] 在37种已知的碘的同位素中,除了稳定的I-127以外都是放射性元素。而大多数放射性同位素具有1天或更短时间的非常短的半衰期,I-124、I-125、I-126和I-131具有4-60天的相对长的半衰期。其中,I-131在原子反应器爆炸中产生最强烈的放射性破坏。I-129衰变要经历一个非常长的时期,其半衰期为15,700,000年。由于其低放射性辐射,它的危险性低于其它放射性同位素并被归为一种潜在的放射性材料,因为大量的放射性同位素即使拥有缓慢的放射活性辐射也可以带来高的辐射剂量。然而,该同位素的捕集在核废料的处理中是一个重要部分,因为约0.55%的铀衰变成I-129。由于I-129以一定水平天然存在,它可以用作时间测定的指标。也就是说,所捕集的痕量的天然存在的I-129使精确地计时成为可能。

[0004] 在溶液中,碘通常作为碘离子(I^-)和碘分子(I_2)存在。理论上,碘阴离子可以利用阴离子交换剂回收。然而,一旦该粒子流入海水,由于海水中高的氯离子浓度,不可能使用该阴离子交换剂回收碘离子。中性的碘分子是氧化的并且通过海水中存在的各种还原材料的氧化易于转化成碘离子。因此,在他们被转化成碘离子之前,中性碘分子需要从包括海水或空气的水圈回收。为此,能够对水或空气中包含的碘进行有效捕集的方法对于阻挡放射活性碘的传播是有用的。

[0005] 直到最近,活性炭或沸石已被用于从水或空气中回收中性碘分子。然而,这些吸附剂易于将大量吸附的中性碘还原成碘离子。由于这样的性质,难以去除碘,尤其是在水中的。因此,有必要开发出一种能够很好地捕集中性碘但不会将中性碘分子转化成碘离子的碘吸附剂或捕集剂。

发明内容

[0006] 已知活性炭(AC)能够良好地吸附I_2。然而,显著量的被吸附的I_2被存在于活性炭中的还原材料还原成I^-。难以去除由此产生的I^-,并且含有I^-的活性炭的I_2吸附能力非常低。因此,当使用填充到固定床的AC从废燃料去除I_2时,几次加载-卸载循环后,该固定床中的

AC就应该被新鲜AC替换。因此，需要强物理吸附剂，其即使在许多次加载-卸载循环后，仍能够以纯物理方式吸附而无需替换。

[0007] 本发明的发明人检验了各种沸石的I_2吸附能力和在I_2吸附后的I^-形成。结果，发明人发现，具有高Si/Al比的沸石不仅良好地吸附空气中的碘气体(I_2)，而且还良好地吸附溶于水中的I_2，并且被吸附的I_2可以作为I_2分离，因为其没有被还原成I^-。因此，该沸石吸附剂可以重复利用许多次而吸附能力也不会下降。而且，发明人发现，该沸石不仅可以吸附I_2，而且还可以吸附Br_2。此外，发明人发现，限制在该沸石的孔中的碘(I_2)可以很容易地使用有机溶剂解吸，并通过加热完全解吸。

[0008] 此外，发明人发现，含碘或溴的沸石复合材料显示出半导体性质，因此，其中含有碘分子或溴分子的沸石可以用于各种应用。

[0009] 本发明基于了这些发现。

[0010] 技术手段

[0011] 在一方面，本发明提供了含有Si/Al比为15或更高的沸石的I_2或Br_2吸附剂。

[0012] 具体来说，该沸石可具有的氧上的桑德森(Sanderson)部分负电荷($-\delta^0$)为0.2或更低。

[0013] 该沸石的非限制性实例可包括SL-1F，Si-BEA，SL-1，ZSM-5，MTW，二氧化硅MTW，二氧化硅DDR，高二氧化硅DDR(ZSM-58，Si/Al＝190)，二氧化硅SSZ-73，全二氧化硅笼形硅(clathrasil)DD3R，二氧化硅镁碱沸石，二氧化硅TON，二氧化硅LTA，二氧化硅ITQ-1，二氧化硅ITQ-2，二氧化硅ITQ-3，二氧化硅ITQ-4，二氧化硅ITQ-7，二氧化硅ITQ-29，二氧化硅ITQ-32，具有CHA、STT、ITW或SVR拓扑结构的二氧化硅沸石，二氧化硅FAU，二氧化硅AST，具有MSE拓扑结构的二氧化硅沸石YNU-2，二氧化硅RUB-41，二氧化硅ZSM-22，二氧化硅MEL，或Si/Al比为15或更高的沸石相似物。该沸石的优选实例可包括硅沸石-1(SL-1)，加入氟离子(F^-)的硅沸石-1(SL-1F)，其通过加入氟离子(F^-)释放剂而合成，具有二氧化硅骨架的β沸石(全二氧化硅β，Si-BEA)，具有二氧化硅骨架的TON(ZSM-22)，具有二氧化硅骨架的镁碱沸石(ZSM-35)，具有二氧化硅骨架的DDR，ZSM-5等，或它们的混合物。在根据本发明的碘(I_2)或Br_2吸附剂中，沸石可为粉末、泡沫体、或膜的形式或可为与天然聚合物、合成聚合物、或不具有优异的碘或溴吸附能力的另一沸石的共混混合物。

[0014] 在另一方面，本发明提供了包括根据本发明的I_2或Br_2吸附剂的I_2或Br_2载体；用根据本发明的I_2或Br_2吸附剂填充的固定床塔；和由根据本发明的I_2或Br_2吸附剂组成的制品，或这样的制品，其具有附着到其上的该I_2或Br_2吸附剂。该制品可为服装。

[0015] 制备沸石泡沫体或将沸石附着到基材上的方法的非限制性实例描述于本发明的发明人拥有的韩国专利No.0392408和0607013中，它们在此通过引用纳入本文。

[0016] 在另一方面，本发明提供了I_2或Br_2的吸附方法，包括使用根据本发明的I_2或Br_2吸附剂、根据本发明的固定床塔、或根据本发明的制品吸附I_2或Br_2。

[0017] 在另一方面，本发明提供了去除I_2或Br_2的方法，包括：使用根据本发明的I_2或Br_2吸附剂、根据本发明的固定床塔、或根据本发明的制品吸附I_2或Br_2；通过与溶解I_2或Br_2的有机溶剂接触，通过加热，或通过在加热的空气或氮气中吹扫，从所述沸石解吸吸附的I_2或Br_2；和通过使解吸的I_2或Br_2与$AgNO_3$反应形成不溶性碘化银或溴化银沉淀。

[0018] 在另一方面，本发明提供了含碘或溴的沸石复合材料，其包含多孔沸石和限制在

该沸石的孔中的碘(I_2)或溴(Br_2)。已知含量的碘或溴可捕集在该复合材料中。

[0019] 根据本发明的含碘或溴的沸石复合材料表现出半导体性质,因此其可以用作半导体材料。

[0020] 在另一方面,本发明提供了制备含碘或溴的产品或通过碘或溴催化剂产生的化合物的方法,包括在溶解I_2或Br_2的有机溶剂中经由通过所述有机溶剂从根据本发明的含碘或溴的沸石复合材料解吸的碘或溴与另一化合物的化学反应来形成含碘或溴的产品,或在溶解I_2或Br_2的有机溶剂中经由通过所述有机溶剂从所述根据本发明的含碘或溴的沸石复合材料解吸的碘或溴的催化作用来形成所述化合物。这是基于这样的情况,该含碘或溴的沸石复合材料在其孔中限制碘(I_2)或溴(Br_2),并且I_2或Br_2可通过有机溶剂、热、或与热空气或氮气接触而释放。

[0021] 技术效果

[0022] Si/Al比为15或更高的沸石不仅可以吸附空气中的碘(I_2)或溴(Br_2)气体,而且还可以吸附溶于水中的I_2或Br_2。尤其是,它不仅可以吸附和捕集空气中的放射性碘气体,而且还可以吸附和捕集溶解于海水或地下水中的放射性I_2或Br_2。此外,在根据本发明的沸石中,氧上的桑德森部分电荷($-\delta^0$)为0.2或更低的沸石既不会将吸附的I_2转化成I^-,也不会将吸附的Br_2转化成Br^-,并且可以通过与有机溶剂接触或通过加热而完美地释放I_2或Br_2而没有损失,因此可以无限地再循环。

[0023] 此外,由于根据本发明的含碘或溴的沸石复合材料(其包含多孔沸石和限制在该沸石的孔中的碘(I_2)或溴(Br_2))表现出半导体性质,它可用作半导体材料。此外,由于它捕集碘(I_2)或溴(Br_2),它可用于各种应用,例如,作为碘或溴载体,或作为释放确定量的碘或溴的碘或溴释放试剂。

附图说明

[0024] 图1显示了I_2从其饱和水溶液到活性炭(AC)和作为固体吸收剂的各种沸石SL-1F、Si-BEA、SL-1、ZSM-5、AgMOR、SBA-15、NaY、MOR、NaX、NaA和CaA的吸收。

[0025] 图2显示了对于活性炭(AC)和各种沸石来说随时间的水溶液中碘(I_2)的吸收量(wt%)(每100g沸石吸收的I_2量(g))。

[0026] 图3显示了I_2从固体I_2的升华,和其吸收进入硅沸石泡沫体(SL-1形式)和硅沸石粉末(SL-1粉末)。

[0027] 图4通过在313K(40℃)的水蒸气吸附等温线比较了活性炭(AC)和各种沸石的疏水性。

[0028] 图5显示了用于通过提高温度同时注入氮气来解吸I_2的装置。

[0029] 图6显示了根据温度I_2从固体吸附剂解吸的程度。

[0030] 图7显示了MFI型沸石粉末(新鲜煅烧的),具有0.1%、1.0%、6.9%、22.3%、或34.4%吸附的I_2的MFI型沸石,和已再煅烧的(再煅烧)I_2吸附的MFI型沸石的XRD图谱。

[0031] 图8a和图8b分别显示了通过活性炭(AC)和各种沸石随时间在固体吸收剂(8a)内和在溶液(8b)中形成的碘离子(I^-)的量(wt%)。图8a显示了在固体吸收剂内形成的碘离子(I^-)的量(wt%),图8b显示了在水溶液中形成的碘离子(I^-)的量(wt%),图8c显示了形成的碘离子(I^-)的总量。

[0032] 图9显示了对于活性炭(AC)和各种沸石来说氧上的桑德森部分电荷与固体吸收剂内形成的和溶液中的碘离子(I^-)总量(wt%)之间的关系。

[0033] 图10A显示了通过活性炭(AC)和各种沸石从具有各种I^-浓度的饱和的碘离子(I^-)水溶液的I_2吸收量(wt%)。图10B显示了通过活性炭(AC)和各种沸石从饱和的海水的I_2吸收量(wt%)。

[0034] 图11显示了吸附了Br_2的Si-BEA、ZSM-5、和SL-1DML的散射和反射UV-Vis光谱。可以看到,沸石有效地吸附Br_2。

具体实施方式

[0035] 术语沸石总体是指结晶铝硅酸盐。

[0036] 沸石骨架由通过氧原子桥联的$[SiO_4]^{4-}$和$[AlO_4]^{5-}$形成的四面体单元组成。由于$[AlO_4]^{5-}$的Al的形式电荷为+3,而$[SiO_4]^{4-}$的Si的形式电荷为+4,每个Al具有一个负电荷。因此,存在阳离子来平衡电荷。阳离子不存在于骨架中,但是存在于空隙中,并且剩余空间通常由水分子占据。

[0037] 因为铝硅酸盐骨架中的铝占据的位置带负电荷,在空隙中存在用于电荷平衡的阳离子,并且孔隙的内部是强极化的。

[0038] 同时,已知各种相似物(类沸石分子筛),其中构成沸石骨架结构的硅(Si)和铝(Al)部分地或完全地被各种其它元素替换。已知例如多孔硅沸石,其中铝已被完全消除,($AlPO_4$)型沸石相似物,其中硅已被磷(P)替换,和通过用各种金属元素比如Ti、Mn、Co、Fe、Zn等替换沸石或沸石相似物的骨架金属原子而获得的其它沸石相似物。这些相似物也包括在根据本发明的沸石的范围内。

[0039] MFI型沸石或其相似物的实例可包括ZSM-5,硅沸石-1,TS-1,AZ-1,Bor-C,硼硅沸石C,Encilite,FZ-1,LZ-105,单斜H-ZSM-5,穆丁钠石,NU-4,NU-5,TSZ,TSZ-III,TZ-01,USC-4,USI-108,ZBH,ZKQ-1B等。ZSM-5是一种特定比的硅和铝形成的MFI型沸石,硅沸石-1是仅由二氧化硅(SiO_2)组成的沸石,TS-1是一种MFI型沸石,其中钛(Ti)占据了一些铝的位置。

[0040] SL-1和SL-1F都是MFI型。SL-1是在完全没有添加NH_4F的情况下合成的,而SL-1F是通过添加NH_4F以显著提高疏水性而形成的。

[0041] 各种沸石的化学组成和氧上的桑德森部分电荷在表1中给出。

[0042] 表1

[0043]

	化学组成(式)	$-\delta^0$
SL-1	$Si_{96}O_{192}$	0.1501
Ag-MOR	$H_{4.0}Ag_{1.2}Al_{5.2}Si_{42.8}O_{96}$	0.1596
MOR	$H_{4.0}Na_{1.2}Al_{5.2}Si_{42.8}O_{96}$	0.1613
ZSM-5	$H_{0.2}Na_{0.75}K_{2.75}Al_{3.7}Si_{94.3}O_{192}$	0.1684
CaA	$H_{15}Ca_{22.5}Na_{34.5}Al_{94.5}Si_{97.5}O_{384}$	0.2615
NaY	$Na_{52.3}Al_{52.3}Si_{139.7}O_{384}$	0.2640
NaA	$H_6Na_{88.5}Al_{94.5}Si_{97.5}O_{384}$	0.3251

NaX	$H_3Na_{92.7}Al_{95.75}Si_{96.25}O_{384}$	0.3367

[0044] 当I^-在I_2吸附剂中产生时，该I_2吸附剂不再能吸附I_2并且I^-难以从其中去除。当I^-存在于溶液中时，它可以使用阴离子交换树脂或银溶液去除。然而，当I^-存在于吸附剂内时，即使用阴离子交换树脂或银溶液也不能将其去除。本发明的发明人已经检测了各种沸石的I_2-吸附能力和I_2吸附后的I^-形成。结果，发明人发现，存在一些沸石，它们在I_2吸附后，尤其是在水中的I_2吸附后，不产生或几乎不产生I^-。

[0045] 以下给出更详细的说明。

[0046] 饱和I_2水溶液的I_2浓度为约1.5mM。研究了活性炭(AC)和各种沸石ZSM-5、SL-1粉末、SL-1泡沫体、Si-BEA、NaA、NaY、SBA-15、MOR和AgMOR是否良好地吸附在水中饱和的I_2(图1)。如从图1中可见，活性炭、沸石ZSM-5、SL-1粉末、SL-1泡沫体和Si-BEA可以吸附在水中的I_2。

[0047] 同时，对于活性炭(AC)和各种沸石SL-1F、Si-BEA(全二氧化硅沸石-β)、SL-1、ZSM-5、AgMOR、SBA-15、NaY、MOR、NaX、NaA、和CaA来说，在水溶液中测量了随时间的碘(I_2)的吸附量(wt％)。如从图2中可见，活性炭和沸石SL-1F、BEA、SL-1和ZSM-5显示出15wt％或更高的高碘(I_2)吸附量，而AgMOR、SBA-15、NaY、MOR、NaX、NaA和CaA几乎不吸附碘(I_2)。

[0048] 此外，从固体I_2升华的I_2的吸附，对硅沸石-1泡沫体(SL形式)和硅沸石-1粉末(SL粉末)得到证实，它们是MFI型沸石(图3)。从图3可以看到，硅沸石-1泡沫体和硅沸石-1粉末的颜色由于吸附了I_2而变紫。

[0049] 同时，通过在313K(40℃)的水蒸气吸附等温线研究了活性炭(AC)和各种沸石SL-1F、Si-BEA、SL-1、ZSM-5、AgMOR、SBA-15、NaY、MOR、NaX、NaA和CaA的疏水性。如从图4看到的，具有较大碘(I_2)吸附量的沸石SL-1F、Si-BEA、SL-1和ZSM-5表现出比其它沸石更高的疏水性。也就是说，碘(I_2)吸附量随疏水性提高，这表明，沸石中碘(I_2)的吸附是由于疏水结合。疏水性的顺序为ZSM-5<SL-1<Si-BEA<SL-1F。由于沸石的疏水性随Si/Al比提高，根据本发明的能够吸附碘(I_2)的沸石的Si/Al比(摩尔比)为15或更高，具体来说为20或更高，更具体来说为30或更高。对于不含Al的SL-1、SL-1F和Si-BEA来说，该Si/Al比为无限大(∞)。

[0050] 同时，使用图5中所示的通过提高温度同时注入氮气来解吸I_2的装置，对于活性炭(AC)和各种沸石Si-BEA、SL-1F和SL-1研究了依据温度的碘解吸的程度(图6)。虽然I_2是高度挥发性的，一旦它吸附到沸石上，即使在高温下它也不易解吸。如从图6看到的，与活性炭(AC)不同，对于沸石Si-BEA、SL-1F和SL-1来说，I_2在175℃解吸。也就是说，当注入高于特定温度的热空气或热氮气时，I_2从所有这些吸附剂解吸。对于活性炭(AC)来说，一些转变为I^-的吸附的I_2保留，并且碘没有完全解吸。

[0051] 研究了SL-1粉末(新鲜煅烧的)，具有0.1％、1.0％、6.9％、22.3％或34.4％吸附的I_2的SL-1，和已再煅烧的(再煅烧)吸附I_2的SL-1的XRD图样。如从图7看到的，观察到当SL-1中的纳米线通道被I_2完全填充时(34.4％)，与孔隙率相关的峰消失。此外，可以从图7中所示的XRD图样中看到，与孔隙率相关的峰对于已再煅烧的(再煅烧)的吸附I_2的SL-1来说再次出现，并且如同在新鲜SL-1中那样。这证实了骨架结构无论I_2的吸附还是解吸都得到了保持。

[0052] 同时，对于活性炭(AC)和各种沸石SL-1F、Si-BEA、SL-1、ZSM-5、AgMOR、SBA-15、NaY、MOR、NaX、NaA和CaA，测量了在固体吸附剂内和在溶液中随时间形成的碘离子(I^-)的量

(wt%)。结果分别示于图8a和图8b。图8a显示了固体吸附剂内形成的碘离子(I^-)的量(wt%),图8b显示了溶液中形成的碘离子(I^-)的量(wt%),图8c显示了形成碘离子(I^-)的总量。

[0053] 如从图8a-8c看到的,固体吸附剂内形成的碘离子(I^-)的量对于活性炭(AC)来说是最高的。溶液中形成的碘离子(I^-)的量的顺序为NaX>NaA>CaA>NaY。对于MOR、AgM、ZSM-5、SL-1F、SL-1、Si-BEA和SBA-15,碘离子(I^-)几乎没有在固体吸附剂内或溶液中形成。

[0054] 图9显示了对于活性炭(AC)和各种沸石SL-1F、Si-BEA、SL-1、ZSM-5、AgMOR、SBA-15、NaY、MOR、NaX、NaA和CaA来说,氧上的桑德森部分电荷与固体吸附剂内和溶液中形成的碘离子(I^-)总量(wt%)之间的关系。

[0055] 从图9可以看到,对于活性炭(AC)和各种沸石来说,碘离子(I^-)的形成量(wt%)正比于氧上的桑德森部分电荷。因此,用作碘(I_2)吸附剂以防止碘离子(I^-)形成的沸石可具有的氧上的桑德森部分电荷($-\delta^0$)具体来说为0.2或更低,更具体来说为0.1-0.2。

[0056] 如从图1-9看到的,沸石SL-1F、Si-BEA、SL-1和ZSM-5的优点在于,它们表现出高碘(I_2)吸附量并且几乎没有显示出在固体吸附剂内和在溶液中形成碘离子(I^-)。沸石SL-1F、Si-BEA、SL-1和ZSM-5与其它沸石相比具有较强的疏水性和较低的氧上的桑德森部分电荷。

[0057] 因此,本发明的特征在于,Si/Al比为15或更高的沸石被用作吸附碘(I_2)的沸石,在这样的沸石中,氧上的桑德森部分电荷($-\delta^0$)为0.2或更低的沸石用于防止吸附的I_2形成碘离子(I^-)。

[0058] 图10A显示了在不同I^-浓度下,活性炭(AC)和各种沸石Si-BEA、SL-1F和SL-1的I_2饱和吸附量(wt%)。可以看到,根据本发明的沸石可以吸附I_2,即使当它如I^-那样溶于水。

[0059] 此外,图10B显示了在人工海水(ASW)中活性炭(AC)和各种沸石Si-BEA、SL-1F和SL-1的I_2饱和吸附量(wt%)。可以看到,根据本发明的沸石可以吸附I_2,即使在它溶于海水中的时候。

[0060] I_2更易溶于海水中,因为它形成了络合物。根据本发明的沸石可以在I_2溶于海水、地下水等中时,容易地去除I_2,特别是放射性I_2。

[0061] 同时,本发明的沸石还可以吸附水中的Br_2(图11)。

[0062] 根据本发明的沸石不仅可以吸附具有稳定的I-127的I_2,而且还可以吸附具有表2中所述的所有I的同位素的I_2。

[0063] 表2

[0064]

同位素	半衰期	衰变模式	E_{max} (keV)	主 γ-X-射线能量(keV)(丰度)
^{123}I	13.27 h	EC+β^+	1074.9 (97%, EC)	159 (83%)
^{124}I	4.18 d	EC+β^+	2557 (25%, EC), 3160 (24%, EC), 1535 (12%, β^+), 2138 (11%, β^+)	602.7 (63%), 723 (10%), 1691 (11%)
^{125}I	59.41 d	EC	150.6 (100%)	35.5 (6.68%), 27.2 (40%), 27.5 (76%)
^{126}I	13.11 d	EC+β^+, β^-	869.4 (32%, β^-), 1489 (29%, EC), 2155 (23%, EC)	338.6 (34%), 666.3 (33%)
^{127}I	稳定			
^{128}I	24.99 m	β^-, EC+β^+	2119 (80%, β^-)	442.9 (17%)
^{129}I	1.57×10^7 y	β^-	154.4 (100%)	39.6 (7.5%), 29.5 (20%), 29.8 (38%)
^{130}I	12.36 h	β−	587 (47%), 1005 (48%)	536 (99%), 668.5 (96%), 739.5 (82%)
^{131}I	8.02 d	β^-	606 (90%)	364.5 (82%)
^{132}I	2.30 h	β^-	738 (13%), 1182 (19%), 2136 (19%)	667.7 (99%), 772.6 (76%)
^{132m}I	1.39 h	IT, β^-	1483 (8.6%, β^-)	600 (14%), 173.7 (8.8%)
^{133}I	20.8 h	β^-	1240 (83%)	529.9 (87%)
^{134}I	52.5 m	β^-	1307 (30%)	847 (95%), 884 (65%)
^{135}I	6.57 h	β^-	970 (22%), 1388 (24%)	1260 (29%)
同位素的半衰期计为 m: 分钟; h: 小时; d: 天; 和 y: 年。衰变模式: EC 为电子俘获; β^+为正电子发射; β^-为 β 发射; IT 为内部转移。一种同位素可通过一种以上的模式衰变。				

[0065] 同时,在各种有机溶剂中比较SL-1F和BEA中碘(I_2)的溶解度(wt%)。结果示于表3。电子给体溶剂可以溶解大量I_2,因为它们形成电子给体-受体络合物。虽然硅沸石-1(SL-1F)是弱的电子给体,但溶剂可以溶解非常大量的I_2。

[0066] 表3

[0067]

溶剂	I_2 在 25°C 的溶解度 (g/100 mL)	溶剂密度 (g/mL)	溶剂重量 (g)	浓度(%)	wt%
乙醇	21.43	0.79	79.0	21.34	27.12
二乙醚	25.20	0.71	71.0	26.19	35.49
AcOH	14.09	1.05	105.0	11.83	13.42
苯	14.09	0.88	88.0	13.80	16.01
$CHCl_3$	14.09	1.48	148.3	8.68	9.50

[0068]

CCl_4	2.603[a]	1.59	159.0	1.61	1.64
二硫化碳(CS_2)	16.47	1.26	126.0	11.56	13.07
水	0.029[b], 0.078[c]	1.00	100.0	0.029, 0.078	0.029, 0.078
己烷(指数数据)	0.94	0.66	65.9	1.41	1.43
硅沸石-1 (SL-1F)	63.72	1.80	180.0(100mL)	26.14	35.40
BEA	56.96	1.61	161.0(100mL)	26.25	35.60
AC	11.55	0.32	32.0(100mL)	26.52	36.10
[a]在 35°C, [b]在 20°C, [c]在 50°C, I_2密度= 4.93 g/mL。					

[0069] 如可以从表3看到,虽然吸附到根据本发明的沸石的I_2不能在水中去除,它可以使用对I_2表现出高溶解度的有机溶剂去除。然而,吸附到活性炭(AC)的I_2即使在使用对I_2表现出高溶解度的有机溶剂时也不能去除。由于根据本发明的沸石是疏水性的,因此它具有强烈的吸收所述有机溶剂的趋势,并且被吸收的有机溶剂会溶解I_2,从而从所述沸石释放I_2。

[0070] 根据本发明的沸石可以被无限再循环,因为吸附到其上的I_2可以使用有机溶剂(比如乙醇)完全去除。相反,活性炭(AC)必须在3-4次使用后抛弃,因为吸附到其上的I_2不能通过水或有机溶剂去除。因此,根据本发明的沸石可以在填充到固定床塔时无限使用,这是由于吸附到其上的I_2可以使用有机溶剂完全去除,而作为I_2吸附剂填充到固定床塔的活性炭(AC)需要定期更换。

[0071] 用于从所述沸石溶解I_2的有机溶剂的非限制性实例可包括乙醇、二乙醚、AcOH、苯、$CHCl_3$、二硫化碳或它们的混合物。

[0072] 同时,从所述沸石回收的和保持溶解于所述有机溶剂中的I_2可通过与$AgNO_3$水溶液反应转化为小尺寸的AgI或AgIO沉淀以进行永久性掩埋。

[0073] 本发明的发明人发现,包含多孔沸石和限制在该沸石的孔中的碘(I_2)或溴(Br_2)的含碘或溴的沸石复合材料表现出半导体性质,具有窄带隙能量(E_g)。例如,它可具有带隙能量E_g<3.0eV和电导率0.1西门子/m或更高。

[0074] 具体来说,电子力显微镜(electron force microscopy)测量的含碘的硅沸石-1(I_2@SL-1)的电导率结果如下:

[0075] 沿a-轴的$\sigma_a = 1.67 \times 10^4 Sm^{-1}$

[0076] 沿b-轴的$\sigma_b = 1.99 \times 10^4 Sm^{-1}$

[0077] 此外,由于捕集在根据本发明的含碘的沸石复合材料中的碘(I_2)在50℃或更低的温度下不蒸发,因此能够精确地对碘进行量化。它可以应用于多种需要碘的化学反应,因为如果该已量化的含碘的沸石复合材料被加入反应器,则通过有机溶剂释放精确的已知量的碘。

[0078] 此外,根据本发明的含碘的沸石复合材料可通过缓慢添加能够释放碘的溶剂而用作受控释放体系。

[0079] 本申请对于含溴的沸石复合材料来说也是如此。

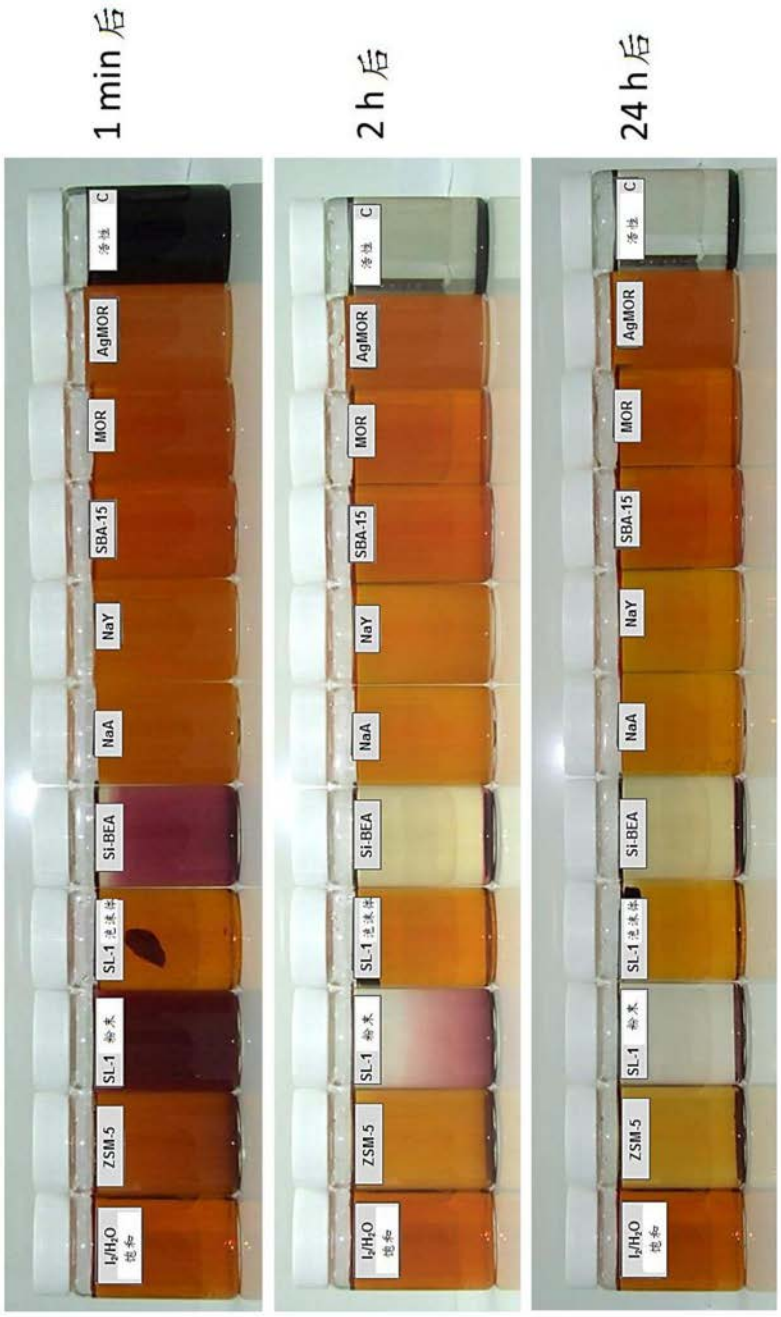

1 min 后
2 h 后
24 h 后
I2/H2O 饱和
ZSM-5
SL-1 粉末
SL-1 悬浊液
Si-BEA
NaA
NaY
SBA-15
MOR
AgMOR
活性 C

图1

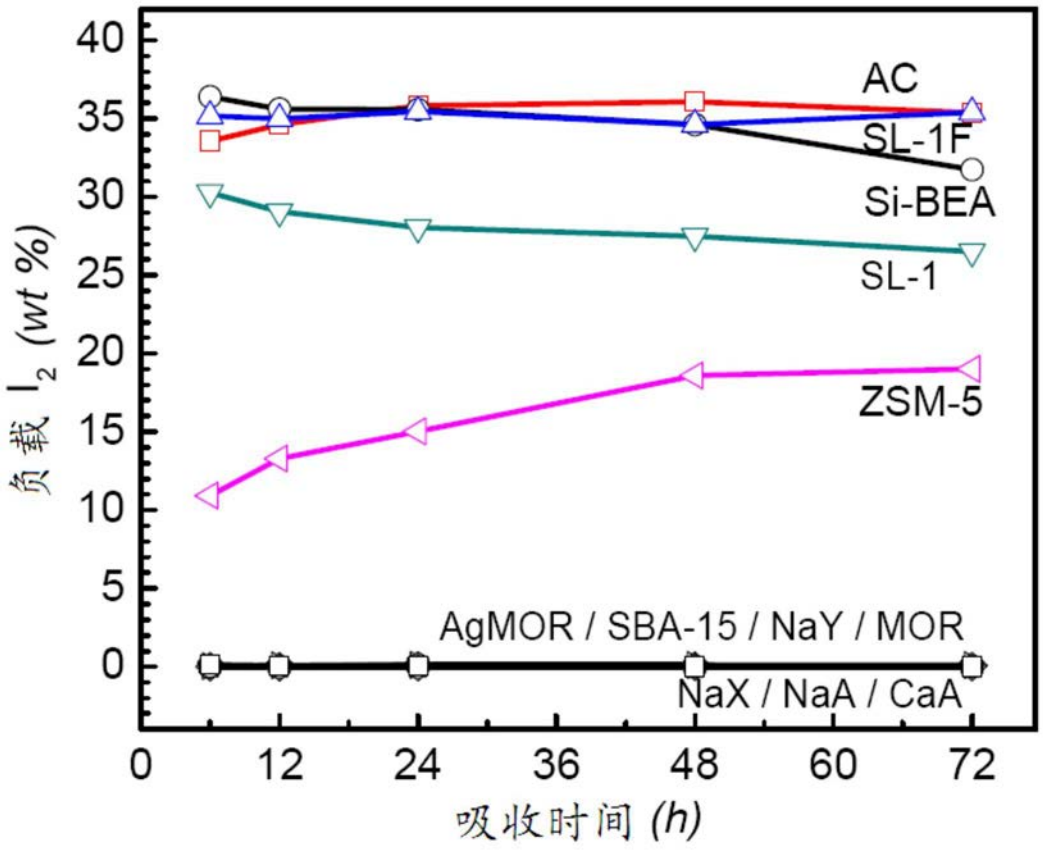

AC
SL-1F
Si-BEA
SL-1
ZSM-5
AgMOR / SBA-15 / NaY / MOR
NaX / NaA / CaA
负载 I_2 (wt %)
吸收时间 (h)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
0
12
24
36
48
60
72

图2

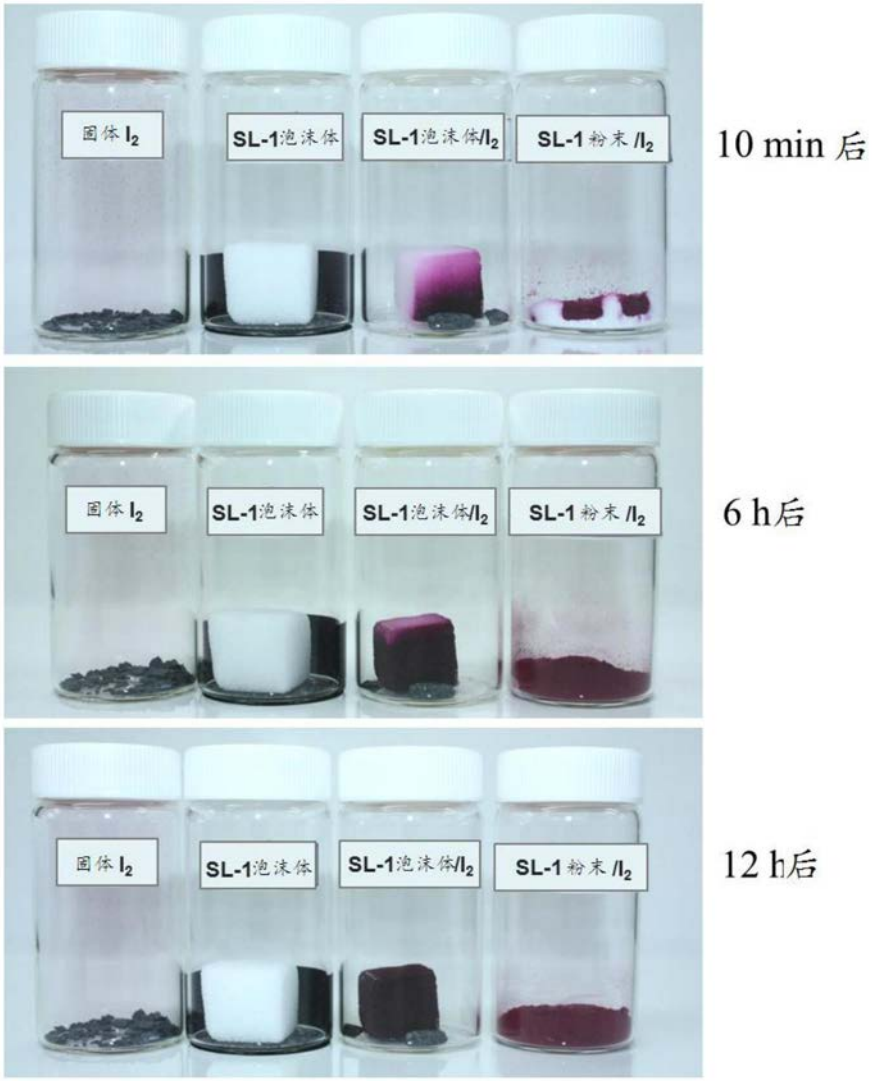

固体 I_2
SL-1泡沫体
SL-1泡沫体/I_2
SL-1 粉末 /I_2
10 min 后
固体 I_2
SL-1泡沫体
SL-1泡沫体/I_2
SL-1 粉末 /I_2
6 h后
固体 I_2
SL-1泡沫体
SL-1泡沫体/I_2
SL-1 粉末 /I_2
12 h后

图3

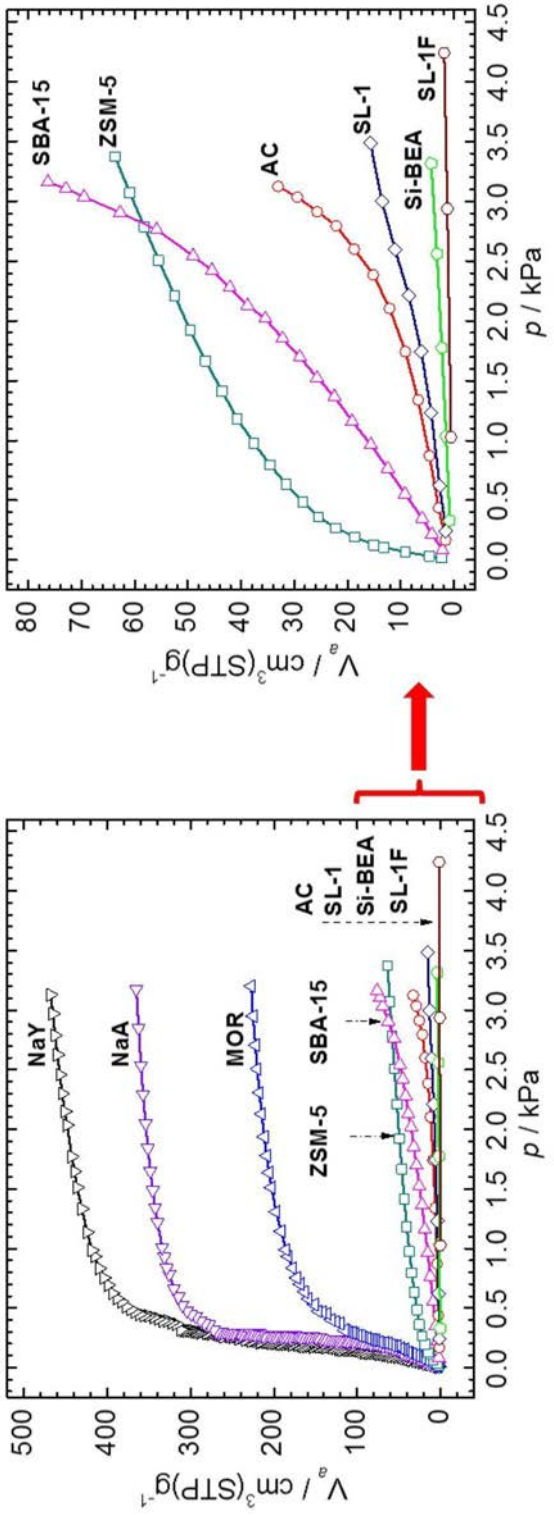

SBA-15
ZSM-5
AC
SL-1
Si-BEA
SL-1F
NaY
NaA
MOR
SBA-15
ZSM-5
AC
SL-1
Si-BEA
SL-1F
p / kPa
V_a / cm³(STP)g⁻¹

图4

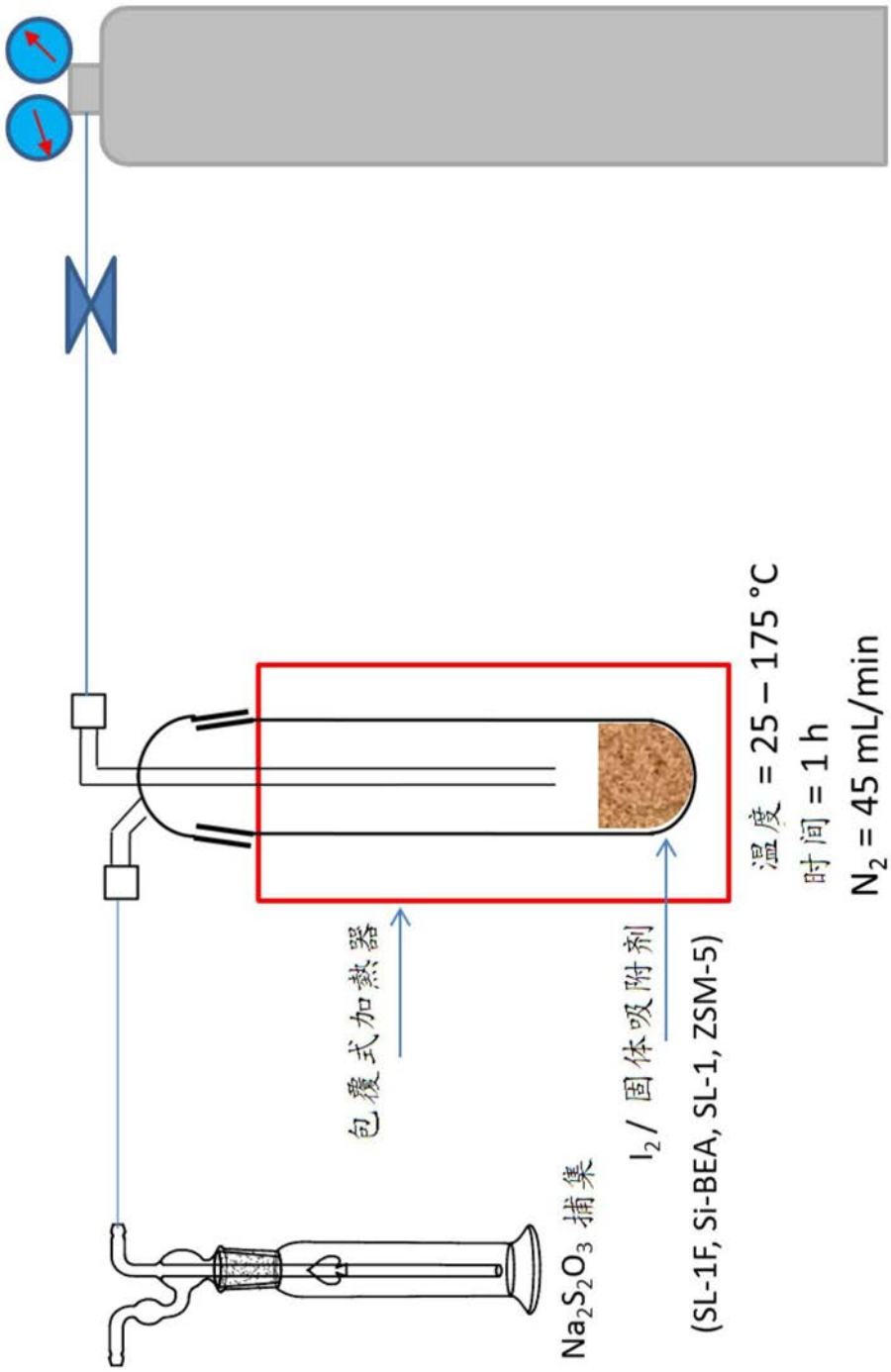

温度 = 25 – 175 °C
时间 = 1 h
N_2 = 45 mL/min
包覆式加热器
I_2 / 固体吸附剂
(SL-1F, Si-BEA, SL-1, ZSM-5)
$Na_2S_2O_3$ 捕集

图5

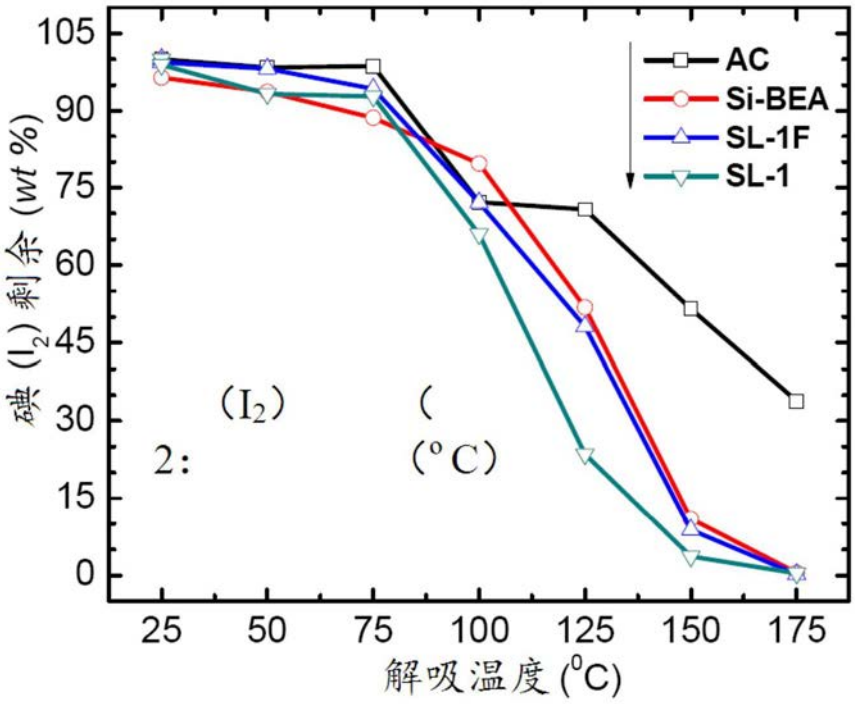

AC
Si-BEA
SL-1F
SL-1
碘 (I_2) 剩余 (wt %)
105
90
75
60
45
30
15
0
(I_2)
(
2:
(°C)
25
50
75
100
125
150
175
解吸温度 (^{0}C)

图6

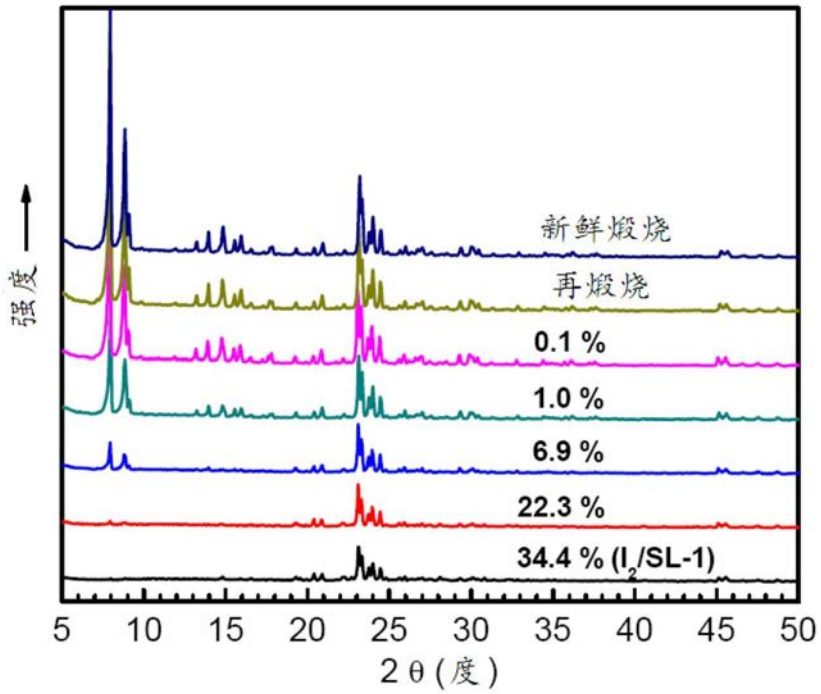

新鲜煅烧
再煅烧
0.1 %
1.0 %
6.9 %
22.3 %
34.4 % (I_2/SL-1)
强度
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
2θ (度)

图7

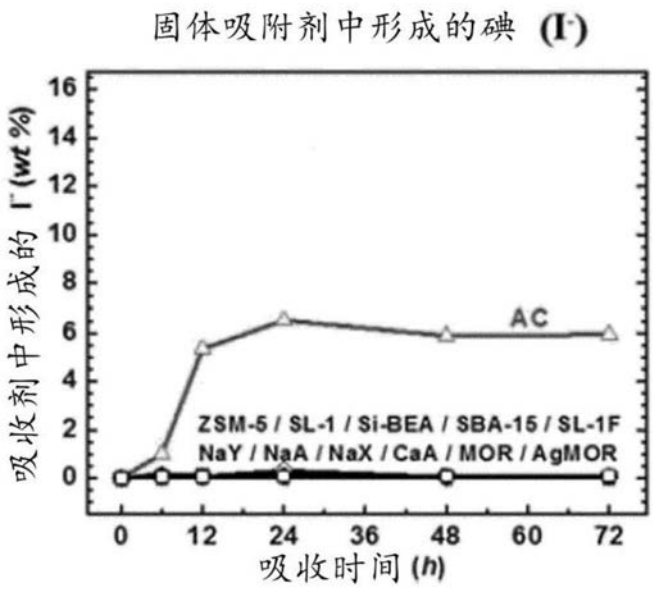

固体吸附剂中形成的碘 (I⁻)
吸收剂中形成的 I⁻(wt %)
16
14
12
10
8
6
4
2
0
AC
ZSM-5 / SL-1 / Si-BEA / SBA-15 / SL-1F
NaY / NaA / NaX / CaA / MOR / AgMOR
0
12
24
36
48
60
72
吸收时间 (h)

图8a

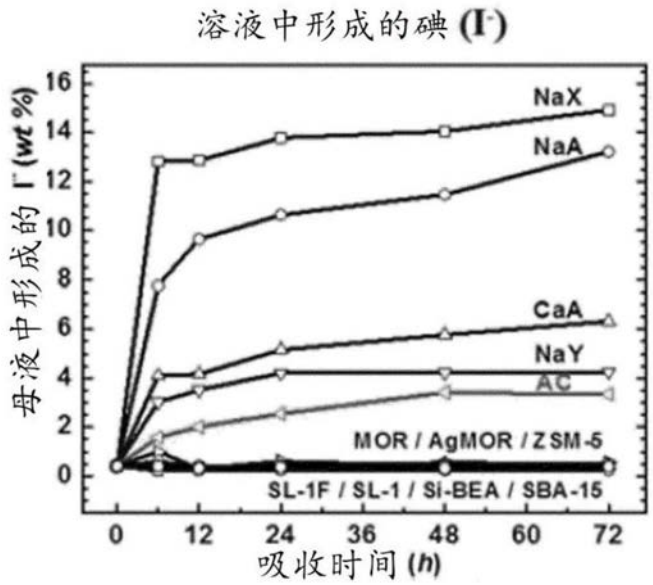

溶液中形成的碘 (I⁻)
母液中形成的 I⁻(wt %)
16
14
12
10
8
6
4
2
0
NaX
NaA
CaA
NaY
AC
MOR / AgMOR / ZSM-5
SL-1F / SL-1 / Si-BEA / SBA-15
0
12
24
36
48
60
72
吸收时间 (h)

图8b

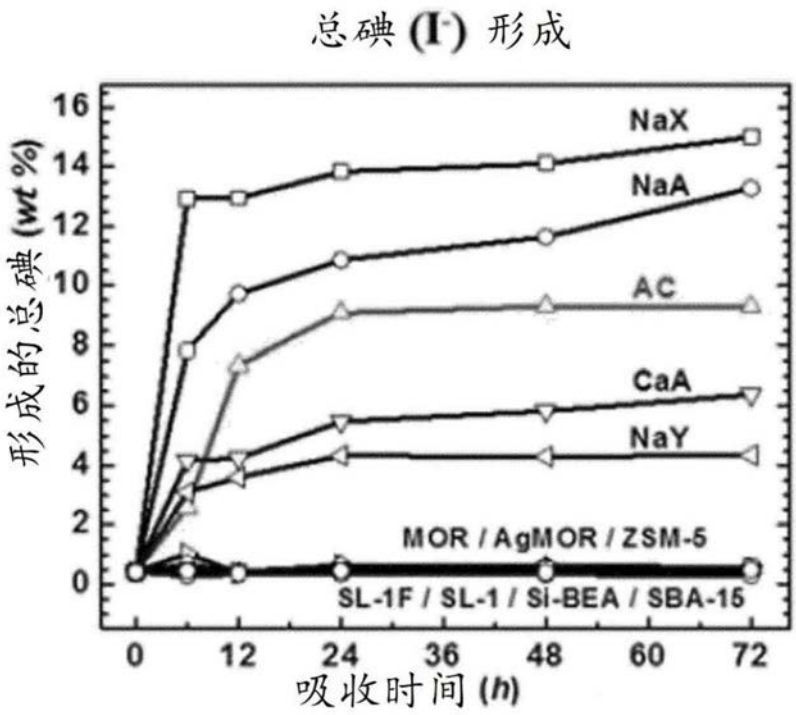

总碘 (I⁻) 形成
形成的总碘 (wt %)
吸收时间 (h)
NaX
NaA
AC
CaA
NaY
MOR / AgMOR / ZSM-5
SL-1F / SL-1 / Si-BEA / SBA-15
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0
12
24
36
48
60
72

图8c

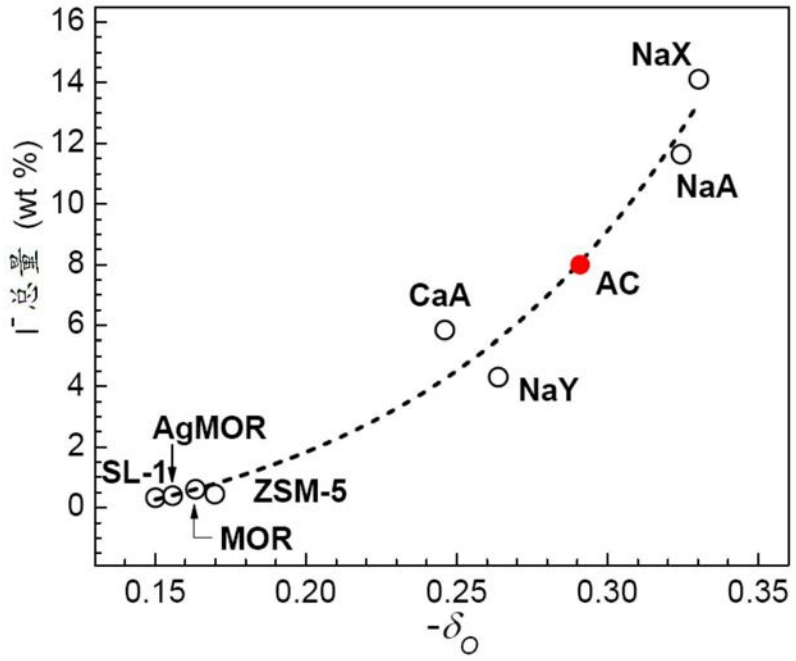

I⁻总量 (wt %)
-δO
NaX
NaA
AC
CaA
NaY
AgMOR
SL-1
ZSM-5
MOR
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0.15
0.20
0.25
0.30
0.35

图9

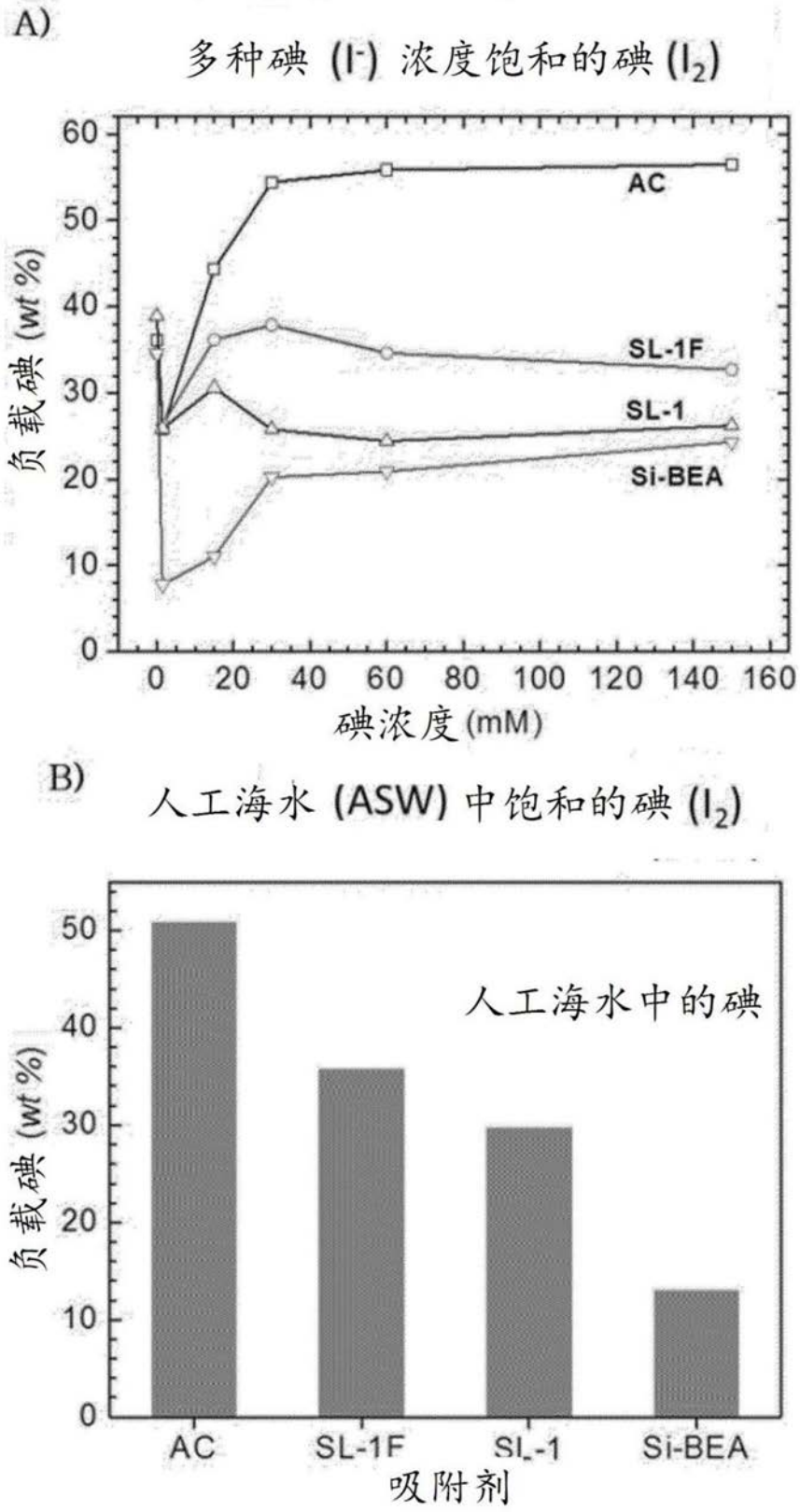

A)
多种碘 (I^-) 浓度饱和的碘 (I_2)
负载碘 (wt%)
碘浓度 (mM)
AC
SL-1F
SL-1
Si-BEA
B)
人工海水 (ASW) 中饱和的碘 (I_2)
人工海水中的碘
负载碘 (wt%)
AC
SL-1F
SL-1
Si-BEA
吸附剂

图10

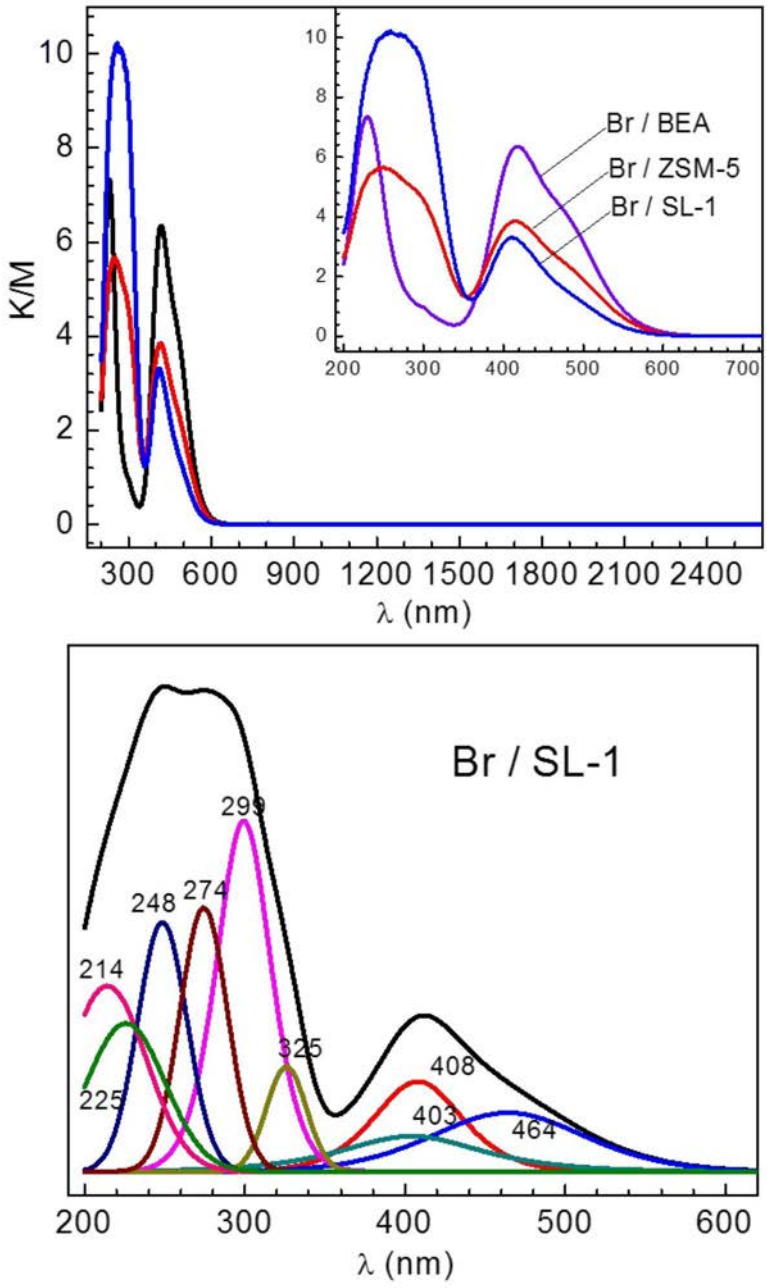

K/M
λ (nm)
Br / BEA
Br / ZSM-5
Br / SL-1
Br / SL-1
214
225
248
274
299
325
403
408
464
λ (nm)

图11