

# 具有镶嵌结构 T-L 多级孔道复合分子筛的快速合成与表征

吕爱凝<sup>1</sup>, 杨冬花<sup>1\*</sup>, 李建华<sup>1</sup>, 马存存<sup>1</sup>, 李晓峰<sup>2</sup>, 窦涛<sup>2,3</sup>

(1. 太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 精细化工研究所, 山西 太原 030024;

3. 中国石油大学(北京) 化工学院 CNPC 催化重点实验室, 北京 102249)

**摘要:** 采用水热法, 在  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{HMBR}_2-\text{H}_2\text{O}$  体系, 一步法快速合成了具有 T 型和 L 型两种结构特征的 T-L 复合分子筛, 通过 XRD、 $\text{N}_2$  吸附-脱附、SEM-EDX、TEM、FT-IR 和 TG-DTG 等手段, 对合成样品的物理化学性质进行了表征. 结果表明: 所合成的分子筛是球形 L 型分子筛镶嵌在椭圆体 T 型分子筛一侧, 形成的  $1 \sim 2 \mu\text{m}$  左右的双结构复合分子筛; 孔道性质表征说明其具有微孔和介孔的多级孔道结构, 微孔平均孔径为  $0.82 \text{ nm}$ , 介孔的孔径主要分布在  $3.8 \text{ nm}$  左右. 通过对阳离子比  $R = \text{K}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$  影响因素进行分析, 获得 T 型、L 型及 T-L 复合分子筛的转化规律,  $R$  的大小在  $0.3 \sim 0.5$  范围内可以合成结晶度高的 T-L 复合分子筛.

**关键词:** 镶嵌结构; T-L 复合分子筛; 多级孔道; 表征

**中图分类号:** O643.3; TQ426

**文献标志码:** A

T 型分子筛和 L 型分子筛都是具有一定孔道结构和空穴的硅酸盐晶体. 1960 年 Breck 等<sup>[1]</sup> 首先报道了 T 型分子筛的合成, 该分子筛属于六方晶系, 孔径大约为  $0.45 \text{ nm}$  左右<sup>[2]</sup>, 骨架由钙霞石笼和六方晶柱组成; L 型分子筛的结构是在 1969 年由 Barrer 和 Villiger 确定的<sup>[3]</sup>, 该分子筛同属于六方晶系, 孔道尺寸为  $0.71 \text{ nm}$ , 骨架由钙霞石笼和双六元环组成. 这两种分子筛在特性上具有一定互补性, 如 L 型分子筛在轻烃芳构化反应中具有较高的选择性, 但对低碳烃 ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$  烃) 的活性稳定性较低且寿命较短<sup>[4-11]</sup>; 而 T 型分子筛在有关低碳烃的反应中则表现出很高的活性<sup>[12-14]</sup>, 但由于它的孔径分布较窄, 限制了其应用于较大分子的反应. 因此, 如果将 L 型分子筛对于芳烃的高选择性和 T 型分子筛对于低碳烃的高活性有机地结合起来, 有利于克服单一分子筛的自身局限, 实现其协同作用. 目前, 国内 FCC 汽油中烯烃含量过高, 而芳烃含量相对较低, 在降低 FCC 中烯烃含量的同时如何保持或增加汽油的辛烷值是国内能源发展中一个急需解决的问题. 复合分子筛作为一种新型的轻烃芳构化

催化材料<sup>[15-17]</sup>, 将受到人们越来越多的关注.

吕新春等<sup>[18]</sup> 报道的 T-L 复合分子筛, 采用在低温老化 1 d、 $100 \text{ }^\circ\text{C}$  晶化 7 d, 合成了 L 型分子筛附生在 T 型分子筛一端的铆钉状 T-L 复合分子筛, 这种方法存在合成时间长, 导致成本较高的问题. 我们采用一步法并添加极少量模板剂的方法, 在  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  晶化 2 d, 合成了具有球形颗粒镶嵌在椭圆体颗粒一侧形貌的 T-L 复合分子筛, 该方法达到了缩短合成周期, 降低能耗的目的. 通过分析 T-L 复合分子筛的孔结构数据, 获得镶嵌结构 T-L 复合分子筛孔径的变化规律.

## 1 实验方法

### 1.1 实验试剂

铝酸钠 ( $\text{NaAlO}_2$ ), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司,  $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 41\%$ ; 氢氧化钾, 分析纯, 氢氧化钠, 化学纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 硅溶胶 ( $\text{SiO}_2$ ,  $5.98 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 北京兴达信化工公司; 溴化六甲双铵 ( $\text{HMBR}_2$ ,  $98\%$ ), 实验室自制; 去离子水, 实验室自制.

**收稿日期:** 2015-10-28; **修回日期:** 2015-12-14.

**基金项目:** 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2012CB215002); 国家自然科学基金 (20973123); 山西省自然科学基金 (2013011041-1) (National Key Basic Research Development Plan (973 Plan 2012CB215002); National Science Foundation (20972123); Nutural Science Foundation of Shanxi Province (2013011041-1)).

**作者简介:** 吕爱凝 (1990-), 女, 硕士研究生, 主要从事催化新材料研究, E-mail: 15034099443@163.com (Lv Aining, (1990-), Woman, master, Study on new catalytic material, E-mail: 15034099443@163.com).

\* 通讯联系人, Tel: 86-13546305881, E-mail: ydh1962@163.com.

1.2 分子筛的合成

1.2.1 T-L 复合分子筛的合成 T-L 复合分子筛采用一步法快速水热晶化合成. 所使用的原料摩尔比为： $n(\text{HMBr}_2) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{K}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = (0.8) : (4.59 \sim 7.65) : (7.65 \sim 10.7) : (1) : (40.48 \sim 48.00) : (347 \sim 450)$ .

合成步骤：首先称取一定量的氢氧化钠、氢氧化钾和铝酸钠加入去离子水中并使其溶解，其次加入少量溴化六甲双铵作为模板剂，充分搅拌待所加物质基本溶解以后，缓慢加入硅溶胶，继续搅拌 1 h，然后将物料倒入 100 mL 不锈钢反应釜中密封，100 ℃ 晶化 48 h；晶化完成后，经洗涤、抽滤，再放入 100 ~ 120 ℃ 烘箱中干燥，550 ℃ 焙烧 5 h 脱除模板剂即得 T-L 复合分子筛样品.

1.2.2 T+L 机械混合分子筛的制备 将 L 型分子筛和 T 型分子筛按质量比 3 : 17 混合均匀获得机械混合分子筛(记为 T+L). L 型分子筛和 T 型分子筛为本实验室自制.

1.2.3 L 质量分数的确定 T-L 复合分子筛中 L 含量由 XRD 谱图中 L 衍射峰  $2\theta = 5.5^\circ$  峰强度与 L 含量的标准曲线来确定. 标准曲线由一系列已知 L 含量的 T+L 机械混合分子筛的 XRD 谱图中 L 衍射峰  $2\theta = 5.5^\circ$  峰强度作纵坐标，相应的 L 含量作横坐标所获得.

1.3 表征方法

采用日本理学 RigakuD/max2500 粉末型 X 射线衍射仪进行 XRD 物相分析，测试条件：CuK $\alpha$  射线，石墨单色器，管电压 40 kV，管电流 100 mA， $5^\circ \sim 35^\circ$  扫描，扫描速率为  $8^\circ/\text{min}$ ，扫描步长  $0.02^\circ$ . 采用 TSM-1 型扫描电子显微镜拍摄分子筛样品的 SEM 照片，并对其进行 EDX 元素分析. 采用日本 JEOL 公司的 FT-IRGC314-JEM-2100F 场发射透射电子显微镜拍摄分子筛样品的 TEM 照片. 样品骨架分析采用日本岛津公司 FT-IR 8400 型红外光谱仪完成.  $\text{N}_2$  吸附-脱附测试在美国 Micromeritics 公司 ASAP2000 自动物理吸附仪上进行. 热稳定性分析采用德国 TG-DTA (NETZSCHSTA409C)，空气气氛，升温速率  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 物相分析 图 1 为 L, T-L, T+L 和 T 的 XRD 图谱. 图 1(a) 显示在  $2\theta = 5.5^\circ$ 、 $19.2^\circ$  和

$29.0^\circ$  等处出现衍射峰，这是 L 型分子筛的特征衍射峰<sup>[19]</sup>，图 1(d) 在  $7.7^\circ$ 、 $13.3^\circ$ 、 $31.4^\circ$  等处有尖锐的衍射峰，为 T 型分子筛的特征衍射峰<sup>[20]</sup>. T 和 L 的特征衍射峰在样品的 XRD 图谱(图 1(b))中共存，表明采用一步法在低温水热条件下合成的样品同时具有 T 和 L，为 T-L 复合分子筛<sup>[18]</sup>；参比样机械混合分子筛 T+L 的 XRD 图(图 1(c))中同样出现了 T 和 L 的特征衍射峰，为两者共存的 T+L 机械混合分子筛. 由图 1 可知，复合分子筛 T-L 中出现了 T 和 L 的特征衍射峰，没有其他杂峰出现，表明 T-L 复合分子筛可以很好的通过一步法快速水热晶化合成. 复合分子筛中  $5.5^\circ$  处衍射峰的峰强度较弱，表明复合分子筛中 L 型分子筛含量较低，这与合成体系中氢氧化钾和氢氧化钠比例有关. 复合分子筛 T-L 和机械混合分子筛 T+L 中 L 的质量百分含量为 15%.

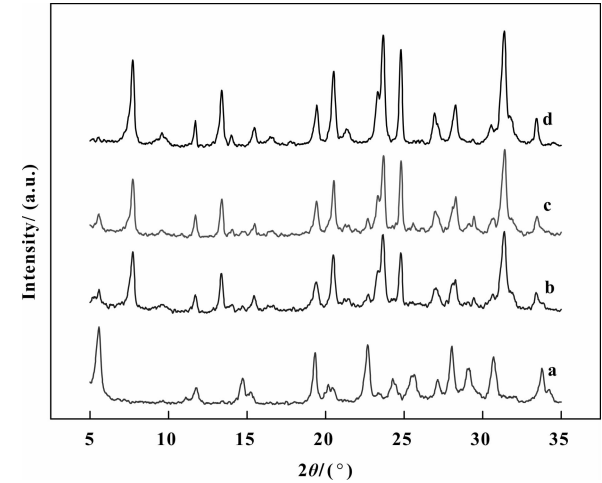


图 1 分子筛样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of different samples

a: L; b: T-L composite zeolite (L 15%);  
c: T+L mechanical mixture (L 15%); d: T

2.1.2 孔道性质分析 表 1 给出了 T-L 复合分子筛中 L 质量分数为 0, 15%, 50% 和 100% 的 4 种样品的孔结构参数. 由表 1 可见，T 型分子筛具有较大的 BET 比表面积  $487 \text{ m}^2/\text{g}$ ，微孔平均孔径为  $0.8 \text{ nm}$ ，远大于文献[2]中给出的  $0.45 \text{ nm}$ . 而 L 型分子筛的 BET 比表面积较小，为  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ ，微孔平均孔径为  $0.85 \text{ nm}$ ，也超过了文献[3]中给出的  $0.71 \text{ nm}$ ，这是由于两种分子筛在合成过程中使用了模板剂，达到了孔径增大的效果. 复合分子筛 T-L (L 含量为 50%) 的微孔平均孔径为  $0.82 \text{ nm}$ ，BET

表 1 分子筛样品的孔结构参数  
Table 1 Textural properties of different zeolite samples

| Sample | L<br>/% | $S_{\text{BET}}^{\text{a}}$<br>/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $S_{\text{mic}}^{\text{b}}$<br>/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $S_{\text{ext}}^{\text{b}}$<br>/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $V_{\text{mic}}^{\text{b}}$<br>/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $V_{\text{ext}}^{\text{c}}$<br>/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $D^{\text{d}}$<br>/nm |
|--------|---------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| L      | 100     | 250                                                                  | 185                                                                  | 65                                                                   | 0.08                                                                  | 0.16                                                                  | 0.85                  |
| T-L    | 50      | 391                                                                  | 346                                                                  | 45                                                                   | 0.14                                                                  | 0.07                                                                  | 0.82                  |
| T-L    | 15      | 455                                                                  | 411                                                                  | 44                                                                   | 0.16                                                                  | 0.05                                                                  | 0.80                  |
| T      | 0       | 487                                                                  | 449                                                                  | 38                                                                   | 0.18                                                                  | 0.04                                                                  | 0.80                  |

a. Calculated by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method;  
b. Obtained from the  $t$ -plot method;  
c.  $V_{\text{ext}} = V_{\text{total}} - V_{\text{mic}}$ ;  
d. Calculated through Horvath-Kawazoe (HK) method.

比表面积为 391 m<sup>2</sup>/g, 外表面积 45 m<sup>2</sup>/g; T-L(L 含量为 15%) 的微孔平均孔径为 0.8 nm, BET 比表面积为 455 m<sup>2</sup>/g, 外表面积 44 m<sup>2</sup>/g, 两种复合分子筛样品的 BET 比表面积和外表面积都介于单一 T 和 L 型分子筛之间.

复合后适宜的孔道结构是催化反应的基础. 如图 2 所示, 本实验测量了 T-L 复合分子筛中 L 质量分数为 0, 15%, 50% 和 100% 的 4 种样品 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线以及相应的 BJH 孔径分布图. 由图可知, 复合分子筛 T-L(L 含量为 50%) 和 T-L(L 含量为 15%) 的吸脱附等温线位于单一分子筛 T 和 L 吸脱附等温线之间, 表明两者是 T 和 L 两种分子筛样品的混合物. 在低压时, 所有样品均发生单层吸附, N<sub>2</sub> 分子进行微孔填充, 反映出的吸附量随着压力的升高而迅速增加, 当达到一定压力后, 其吸附

量随压力的变化就不太明显了, 而在  $p/p_0 > 0.7$  时等温线开始上翘, 并出现滞后环, 这是晶粒聚集产生的规则的二次孔道特征. 当 L 含量为 15% 时, 滞后环较小, 反映出的介孔含量较少; 然而随着复合分子筛中 L 含量的逐渐增加, 滞后环越来越明显, 反映出的介孔含量也逐渐增多; 直到 L 含量为 100% 时, 介孔孔容达到了 0.16 cm<sup>3</sup>/g. 上述结果表明, 合成的 T-L 复合分子筛是包含微孔和介孔的复合材料, 其滞后环的大小与复合分子筛中 L 的含量是成正比的, 且本实验中 L 的含量在合成过程中基本是可控的. 从相应的 BJH 孔分布图上看, 复合分子筛 T-L(L 含量为 50%) 和 T-L(L 含量为 15%) 的介孔孔径主要分布在 3.8 nm 左右, 进一步说明合成的复合分子筛具有微孔和介孔的多级孔道结构, 能为催化反应提供不同的扩散路径.

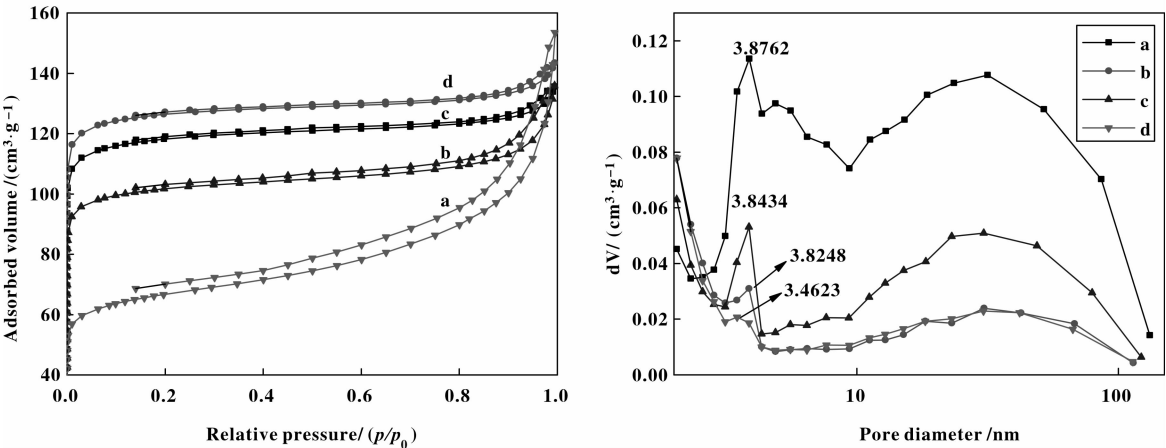


图 2 分子筛样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线和孔径分布图  
Fig. 2 N<sub>2</sub> adsorption/desorption curves and pore size distributions of different zeolite samples  
a: L; b: T-L composite zeolite (L 50%); c: T-L composite zeolite (L 15%); d: T

**2.1.3 形貌分析** 图3为L、T和T-L(L含量为15%)的SEM图. 各分子筛样品的形貌及晶粒大小都存在明显地差别. L型分子筛的粒径大小分布均匀, 介于 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 之间, T型分子筛呈现出层

状堆积的椭圆体形貌, 粒径大约为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 左右. 不同于简单地机械混合, 复合分子筛T-L的形貌为球形L型分子筛镶嵌在椭圆体T型分子筛的一侧, 粒径大约为 $1 \mu\text{m}$ 左右.

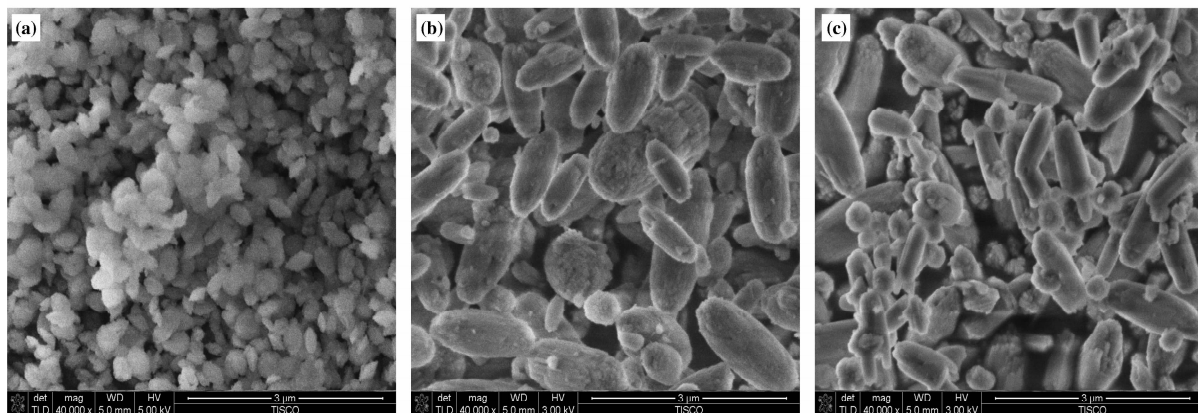


图3 分子筛样品的SEM照片

Fig. 3 SEM photographs of different samples

(a): L; (b): T; (c): T-L composite zeolite (L 15%)

图4为L、T和T-L的TEM图. 图4中可以清晰地看到L和T型分子筛具有长程有序的均匀微孔孔道结构, 同时由图4(a<sub>2</sub>)中看到由小粒子堆积产生的较宽的短程有序而长程无序的明纹, 表明L型分子筛中存在着一定数量的介孔孔道, 这个在BET结果中得到证实. 由图4(b<sub>2</sub>)可见T型分子筛的孔道方向与晶体的伸长方向一致, 图4(c<sub>1</sub>)中T型分子筛右下方缺陷处表明T型分子筛为层状材料堆积而成. 图4(c<sub>1</sub>)显示T-L分子筛为球形颗粒镶嵌在椭圆体颗粒的一侧, 图4(c<sub>2</sub>)是T和L交界处的局部放大, 在图4(c<sub>2</sub>)中可以清晰地看到T-L复合分子筛较大的孔道结构, 上方相对较小的球形颗粒为L型分子筛, 下方为T型分子筛, 两者的交界处非常致密, 表明它们是交互生长而成, 并非偶然的简单相连. TEM照片进一步说明了所制备的样品是交互生长的镶嵌结构复合分子筛, 不同于简单机械混合的样品. 镶嵌结构会影响分子筛骨架中碱金属的含量, 例如, 合成T-L复合分子筛(L含量为15%)时, 投料的体系中K的添加量少于L型分子筛, 而表2的EDX元素分析表明, T-L复合分子筛中K的含量为3.94%, 明显多于L型分子筛中的2.61%, 这可能是是因为T-L复合分子筛镶嵌处复杂的孔道结构阻碍了K<sup>+</sup>的流失; Na的含量两者相差不大, 这是因为Na<sup>+</sup>直径为0.19 nm, 相对K<sup>+</sup>直

径较小, 而双六元环组成的六棱柱或钙霞石笼的最大孔径约为0.19 nm, 结构的改变对Na的含量影响不大.

**2.1.4 骨架结构分析** 红外光谱对短程有序较敏感, 可用于检测分子筛的微晶结构. 对T、L、及T-L复合分子筛样品分别进行FT-IR分析, 结果如图5所示. 由图可见, L型分子筛的FT-IR谱中(图5(a))出现T—O键的弯曲振动峰( $475 \text{ cm}^{-1}$ ), 六元环双环振动吸收峰( $609 \text{ cm}^{-1}$ ), 外部四面体的反对称伸缩振动峰( $786 \text{ cm}^{-1}$ ), Al—O—Si键的反对称伸缩振动峰( $1033 \text{ cm}^{-1}$ ), T—O—T面内及面外对称伸缩振动峰( $1093 \text{ cm}^{-1}$ ), 这些峰均为L型分子筛的特征谱带<sup>[21]</sup>. T型分子筛的FT-IR谱中(图5(c))出现双环振动吸收峰( $636 \text{ cm}^{-1}$ ), 为T型分子筛的特征谱带<sup>[22]</sup>. T-L复合分子筛的红外光谱(图5(b))中双环振动吸收峰出现在 $636 \text{ cm}^{-1}$ 处, 归属于T型分子筛的双环伸缩振动, 没有出现L型分子筛的双环振动吸收峰( $609 \text{ cm}^{-1}$ ), 可能是T-L复合分子筛中L型分子筛的含量较少, 双六元环伸缩振动减弱, 主要体现为T型分子筛的双六元环伸缩振动.

**2.1.5 热稳定性分析** T-L复合分子筛(L含量为15%)的TG和DTG曲线示于图6. 可见复合分子筛在359、699和977 K处有3个峰, 359 K的失重峰归属表面水和晶格水的脱除; 在699 K的失重峰归

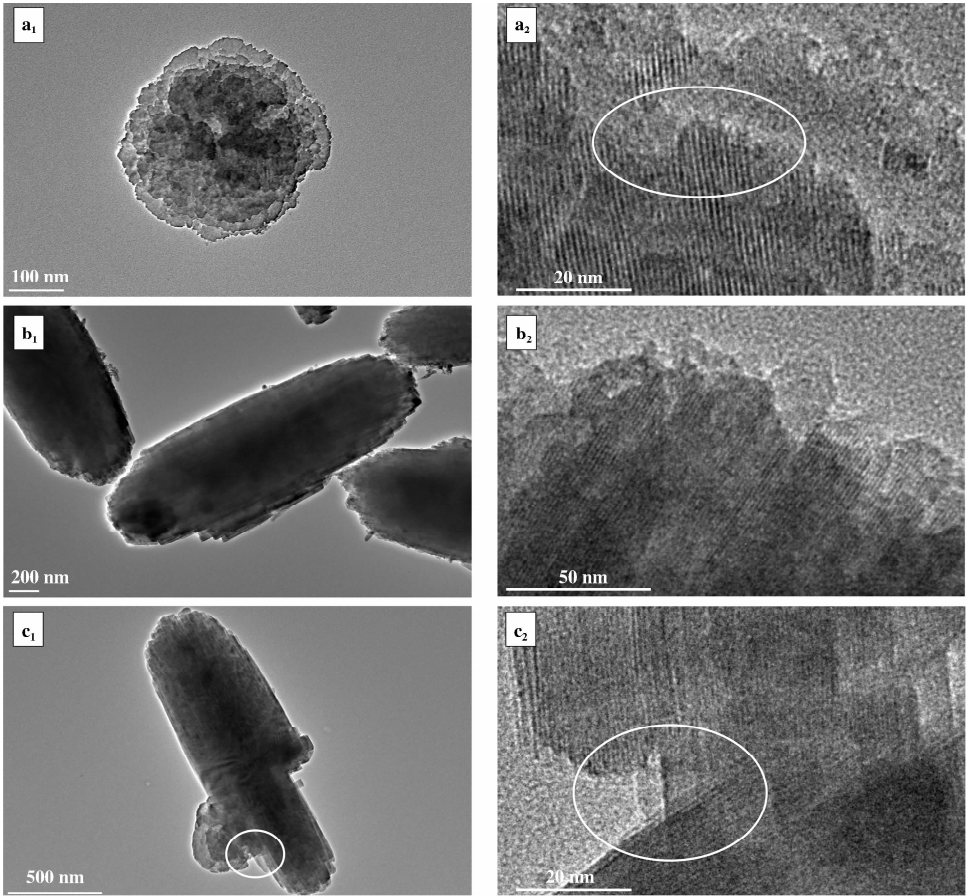


图 4 分子筛样品的 TEM 照片

Fig. 4 TEM photographs of different samples

a<sub>1</sub>: L; a<sub>2</sub>: L; b<sub>1</sub>: T; b<sub>2</sub>:T; c<sub>1</sub>: T-L composite zeolite (L 15%); c<sub>2</sub>: T-L composite zeolite (L 15%)

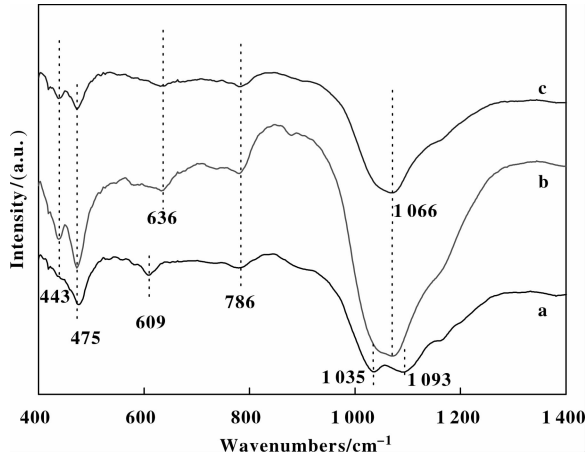


图 5 分子筛样品的 FT-IR 谱

Fig. 5 FT-IR spectra of different samples

a: L; b: T-L composite zeolite (L 15%); c: T

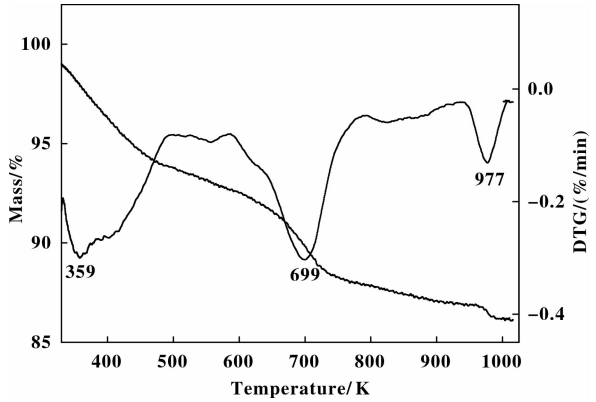


图 6 T-L 复合分子筛的 TG-DTG 图

Fig. 6 TG-DTG patterns of T-L composite zeolite(L 15%)

属 T-L 复合分子筛的模板剂脱除，相应的失重率为 4.86%，表明在较低温度下可以将模板剂脱除，复

合分子筛是具有稳定的结构；在 977 K 存在一个小的失重峰，归属于复合分子筛部分骨架的坍塌。由此可见本方法合成 T-L 复合分子筛的模板剂用量较少，有助于降低原料成本。

2.2 阳离子比对 T 和 L 型分子筛转化的影响

阳离子比是影响沸石合成的主要因素之一，它是指氧化钾占碱金属氧化物的比例，即  $R = K_2O / (K_2O + Na_2O)^{[23]}$ 。图 7 为考察在  $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2-HMBr_2-H_2O$  体系中，调节阳离子比可以合成不同分子筛样品的 XRD 图谱。每种分子筛都有其合适的合成条件，当  $R$  值在 0.5 ~ 1 范围内时，即  $K^+$  在加入体系的碱金属氧化物中所占比例较多时，都可以合成高结晶度的 L 型分子筛(图 7(a-c))；随着  $R$  值的减小，即  $Na^+$  的增加， $7.7^\circ$  等处明显出现了 T 型分子筛的特征衍射峰，L 型分子筛的衍射峰强度逐渐降低，生成了含有 T 和 L 两种分子筛结构的 T-L 复合分子筛样品，并且产物中所含两种结构的衍射峰强度在  $R=0.4$  时基本相等(图 7(d-e))；当  $R$  减小到 0.2 时，复合分子筛中含有的 L 型分子筛结构的特征衍射峰完全消失，T 型分子筛的衍射峰强度达到最高，进一步合成了单一 T 型分子筛(图 7(f))，这表明阳离子比对于在相同体系可以合成不同分子筛起了非常关键的作用。

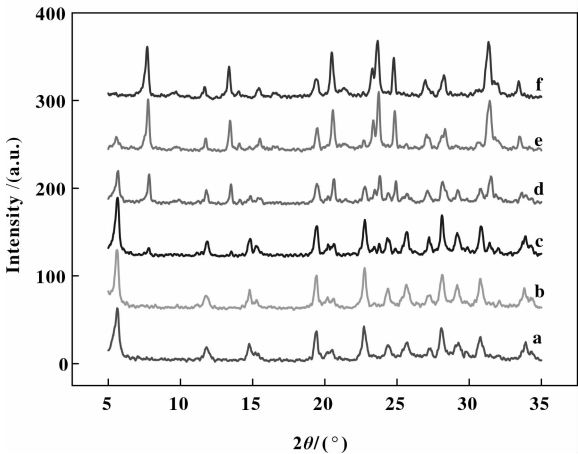


图 7 不同阳离子比合成分子筛样品的 XRD 图谱  
Fig. 7 XRD patterns of as-synthesized samples with different R  
a: 1(L); b: 0.7(L); c: 0.5(L); d: 0.4(T-L; L 50%);  
e: 0.3(T-L; L 15%); f: 0.2(T)

其原因可以理解为：L 型分子筛和 T 型分子筛骨架的主要次级结构单元都主要是钙霞石笼，每个钙霞石笼中硅原子和铝原子的总数为 18，由表 2 测

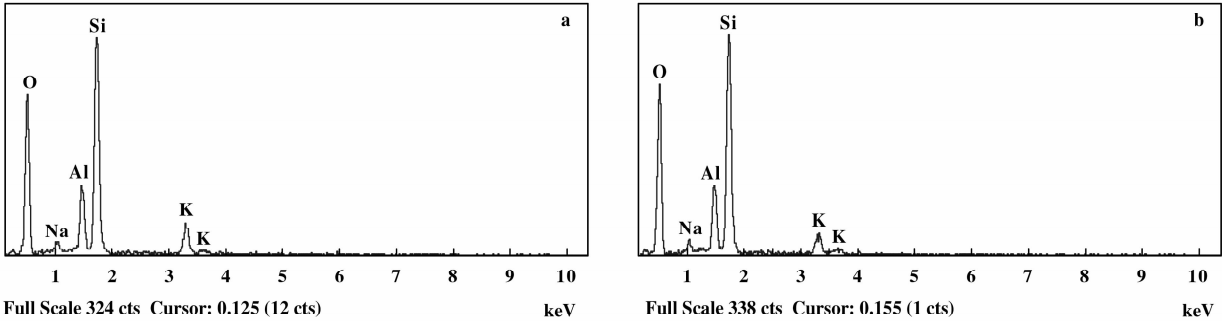


图 8 不同分子筛样品的 EDX 元素分析结果  
Fig. 8 Chemical composition of different samples tested by EDX  
a: T-L composite zeolite(L 15%); b: L

表 2 测定区域的元素组成  
Table 2 Elemental composition of selective region

| Sample | L/ % | Element composition of molecular sieves( atomic/ % ) |      |      |       |      |
|--------|------|------------------------------------------------------|------|------|-------|------|
|        |      | O                                                    | Na   | Al   | Si    | K    |
| T-L    | 15   | 67.18                                                | 1.18 | 5.60 | 22.10 | 3.94 |
| L      | 100  | 68.31                                                | 1.42 | 5.97 | 21.69 | 2.61 |

定区域的 EDX 元素分析可知：T-L 复合分子筛(L 含量为 15%)的硅铝原子比为 3.95，折算为每个钙霞石笼含有 3.64 个铝原子，说明复合分子筛中可能含有两种钙霞石笼，一种含有 3 个铝原子，记为  $\alpha$ -钙霞石笼，一种含有 4 个铝原子，记为  $\beta$ -钙霞石

笼；表 2 测定区域的 EDX 元素分析单一 L 型分子筛硅铝原子比为 3.63，折算为每个钙霞石笼含有 3.89 个铝原子，说明所合成的 L 型分子筛主要是由  $\beta$ -钙霞石笼和极少量的  $\alpha$ -钙霞石笼相互联结构成。这是因为钙霞石笼中都是  $K^+$  占位<sup>[24]</sup>，在这里

可以解释为 $\beta$ -钙霞石笼都是 $K^+$ 占位, $K^+$ 是合成L型分子筛的特征离子,也对 $\beta$ -钙霞石笼的形成起决定作用,合成L的原料中偏铝酸钠和钠型硅溶胶中含有少量钠,这些 $Na^+$ 促使生成了少量含有3个铝原子的 $\alpha$ -钙霞石笼。

综上所述, $Na^+$ 主要促进 $\alpha$ -钙霞石笼的生成, $K^+$ 主要促进 $\beta$ -钙霞石笼的生成。当 $\alpha$ -钙霞石笼只占少量的时候, $\alpha$ -钙霞石笼、 $\beta$ -钙霞石笼和双六元环相互联结,形成L型分子筛;随着 $Na^+$ 的增加, $\alpha$ -钙霞石笼逐渐增多, $\beta$ -钙霞石笼越来越少,L型分子筛结构开始减少,T型分子筛结构开始生成,形成了T和L型分子筛结构共存的T-L复合分子筛;继续增加 $Na^+$ 的添加量,即 $K^+$ 减少到一定量时, $K^+$ 导向生成的 $\beta$ -钙霞石笼逐渐消失,产物结构中 $\alpha$ -钙霞石笼开始占据主导地位,在XRD谱图中表现为L型分子筛的特征衍射峰逐渐消失,T型分子筛的衍射峰强度达到最高,形成了单一的T型分子筛。有关阳离子影响T-L复合分子筛微观结构的原理有待进一步分析。

### 3 结论

**3.1** 在 $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2-HMBr_2-H_2O$ 体系,采用一步法快速合成了同时具备T型和L型分子筛两种结构特征的T-L复合分子筛,该样品具有多级孔道结构,形貌为球形L型分子筛镶嵌在椭圆柱体T型分子筛的一侧。

**3.2** 在相同体系中,阳离子比 $R=K_2O/(K_2O+Na_2O)$ 的大小是成功晶化合成出T-L复合分子筛的关键, $R$ 在0.3~0.5的范围内成功合成了T-L复合分子筛;通过调节 $R$ 值的大小,在0.5~1的范围内合成了单一L型分子筛;在 $R=0.2$ 时合成了单一T型分子筛。

### 参考文献:

- [1] Breck D W. Crystalline zeolite T, USP[P]: 2950952, 1960.
- [2] Gard J A, Tait J M. The crystal structure of the zeolite offretite,  $K_{1.1}Ca_{1.1}Mg_{0.7}[Si_{2.8}Al_{5.2}O_{36}] \cdot 15.2H_2O$ [J]. *Acta Cryst*, 1972, **B28**: 825-834.
- [3] Barrer R M, Villiger H. The crystal structure of the synthetic zeolite L[J]. *Z Kristallogr*, 1969, **128**(5/6): 352-370.
- [4] a. Dong Jia-lu(董家禄), Hu Pei-xian(胡佩贤), Zhu Jian-hua(朱建华). Studies on a new type reforming catalyst--roles of acidity and basicity of zeolites in catalysts (新型重整催化剂的研究--Pt/L中沸石酸碱性的作用)[J]. *Acta Pet Sin (Petr Pro Sec)*(石油学报(石油加工)), 1996, **12**(2): 13-18.
- b. Yang Dong-hua(杨冬花), Shi Bao-bao(石宝宝), Dai Rong(代蓉), *et al.* Synthesis and density functional theory studies of ITQ-13 zeolites(ITQ-13分子筛合成及DFT理论计算)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2014, **28**(6): 564-573.
- [5] a. Zheng Jian(郑坚), Dong Jia-lu(董家禄), Xu Qin-hua(须沁华). The influence of Fe on the aromatization reactivity and sulphur-resistance of Pt/KL zeolite(添加Fe对Pt/KL沸石芳构化及抗硫性能的影响)[J]. *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报), 1997, **13**(6): 573-576.
- b. Dai Rong(代蓉), Yang Dong-hua(杨冬花), Zheng Zi-liang(郑子良), *et al.* Theoretical study on the acidity of neighboring acid sites in EU-1 zeolite and its acidity characterization(EU-1分子筛相邻酸性位的DFT计算和酸性表征)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2014, **28**(5): 474-484.
- [6] Gary J, Cristina L P, Daniel E R. Comparative study of *n*-hexane aromatization on Pt/KL, Pt/Mg(Al)O, and Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts: clean and sulfur-containing feeds[J]. *J Catal*, 1998, **179**(1): 43-55.
- [7] Gary J, Walter E A, Daniel E R. Study of preparation parameters of powder and pelletized Pt/KL catalysts for *n*-hexane aromatization[J]. *Appl Catal A: Gener*, 2001, **206**(2): 267-282.
- [8] Siriporn J, Paneeya S, Thirasak R. *n*-Octane aromatization on a Pt/KL catalyst prepared by vapor-phase impregnation[J]. *J Catal*, 2003, **218**(1): 1-11.
- [9] Supak T, Siriporn J, Thirasak R. *n*-Octane aromatization over Pt/KL of varying morphology and channel lengths[J]. *Appl Catal A: Gener*, 2006, **313**(2): 189-199.
- [10] Ke Ming(柯明), Zhu Kun-lei(朱坤磊), Song Zhao-feng(宋昭峰). Comparison of performance to removing olefins in FCC gasoline by aromatization between ZSM-5 zeolite and L zeolite(ZSM-5沸石和L沸石对FCC汽油芳构化降烯烃性能比较)[J]. *J Petrochem Univer*(石油化工高等学校学报), 2006, **19**(1): 56-60.
- [11] Shi Ying-zhen(石映祯), Jiang Xian(姜贤), Zhang Yong(张勇). Mechanism of aromatization of alkanes over Pt/L zeolite catalysts(铂/L分子筛重整催化剂烷烃芳构化反应机理)[J]. *J Catal*(催化学报), 1993, **14**(4): 312-316.
- [12] Michael W A, Mario L O, Jacek K. Carbon-13 and pro-

- ton magic-angle-spinning NMR studies of the conversion of methanol over offretite/erionite intergrowths [J]. *J Phys Chem*, 1992, **96**(1): 388–392.
- [13] Occelli M L, Innes R A, Pollack S S. Quaternary ammonium cation effects on the crystallization of offretite-erionite type zeolite; Part 1. Synthesis and catalytic properties[J]. *Zeolites*, 1987, **7**(3): 265–271.
- [14] Maria D A, Antonio A R, Mario L O. In situ NMR studies of the conversion of methanol into gasoline on aluminosilicate and gallosilicate offretites[J]. *J Phys Chem*, 1997, **101**(26): 5166–5171.
- [15] Guo Wan-ping (郭万平), Huang Li-min (黄立民), Chen Hai-ying (陈海鹰). A Novel MCM-41- $\beta$ -zeolite composite molecular sieve with mesoporous and microporous structure(新型 MCM-41- $\beta$ -沸石中孔-微孔复合分子筛)[J]. *Chem J Chin Univer* (高等学校化学学报), 1999, **20**(3): 356–358.
- [16] Li-min Huang, Wan-ping Guo, Peng Deng. Investigation of synthesizing MCM-41/ZSM-5 composites [J]. *Phys Chem B*, 2000, **104**(13): 2817–2823.
- [17] Wan Hai (万海), Zhang Xiao-yu (张小雨), Zhang Ruo-jie (张若杰). Synthesis of high performance ZSM-5-L composite zeolite and its catalytic properties for n-pentane aromatization(高效 ZSM-5-L 二元复合分子筛的合成及正戊烷芳构化性能)[J]. *Chem J Chin Univer* (高等学校化学学报), 2014, **35**(10): 2220–2226.
- [18] Lv Xin-chun (吕新春), Zhao Rong (赵荣), Wu Tai-liu (吴泰琉). Synthesis and characterization of a novel intergrowth zeolite T-L(一种新型共生沸石(T-L)的合成与表征)[J]. *Acta Chim Sin* (化学学报), 2005, **11**(63): 961–963.
- [19] Wu Xing-jie (武行洁). The exploration of special synthesis method of zeolite L(L 沸石特种合成路线的探索)[D]. Taiyuan University of Technology(太原理工大学): 35.
- [20] Zhang Zhi-guo (张志国). Synthesis of zeolite T using water glass as silica Source(以水玻璃为硅源合成 T 型沸石的研究)[D]. Dalian University of Technology(大连理工大学): 14–19.
- [21] Montes de C C, Villa de P A Luz, Ramirez-Corredores M M. Synthesis and characterization of cobalt modified LTL-type zeolite[J]. *Appl Catal A: Gener*, 2000, **197**(1): 151–156.
- [22] Yang Sanyuan, Evmiridis N P. Synthesis and characterization of an offretite/erionite type zeolite[J]. *Micro Mater*, 1996, **6**(1): 19–26.
- [23] Sun Jian-fei (孙剑飞), Tian Yi-guang (田一光), Li Guang-jun (李广君). Synthesis of zeolite L at high-temperature(L 型沸石的高温合成)[J]. *J Shenyang Ins Chem Technol* (沈阳化工学院学报), 1997, **11**(1): 55–59.
- [24] Sato M, Morikawa K, Kurosawa S. X-ray rietveld analysis of cation exchanged zeolite-L(LTL)[J]. *Eur J Miner*, 1990, **2**(6): 851–860.

## Rapid Synthesis and Characterization of Hierarchical Structured T-L Composite Zeolite with the Mosaic Morphology

LV Ai-ning<sup>1</sup>, YANG Dong-hua<sup>1\*</sup>, LI Jian-hua<sup>1</sup>, MA Cun-cun<sup>1</sup>, LI Xiao-feng<sup>2</sup>, DOU tao<sup>2,3</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Research Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

3. CNPC Key Laboratory of Catalysis, College of Chemical Engineering, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

**Abstract:** The T-L composite zeolite with the binary structures of zeolite T and zeolite L was synthesized rapidly in the system of  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-HMBR}_2\text{-H}_2\text{O}$  by a direct approach under conventional hydrothermal conditions and characterized by means of XRD,  $\text{N}_2$  adsorption-desorption, SEM-EDX, TEM and FT-IR. The results showed that the synthetic sample possessed a composite phase with the mosaic morphology about 1 ~ 2  $\mu\text{m}$  of zeolite L grow on one side of zeolite T particle. The promotion effect is attributed to complex pore channel structure in the T-L composite zeolite; the composite sample has hierarchical structure, coupled with an uniform micropore size of about 0.82 nm and an average mesopore size of 3.8 nm. The optimum atomic ratio of  $\text{K}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$  ranges from 0.3 to 0.5.

**Key words:** mosaic morphology; T-L composite zeolite; hierarchical zeolite; characterization