

具有管状镶嵌结构 L/EU-1 复合分子筛的合成及表征

马存存¹, 胡丽¹, 杨冬花^{1,*}, 王杰¹, 吕爱凝¹, 李建华¹, 李晓峰¹, 窦涛²

(1. 太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030024;

2. 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: 采用晶种法在极浓体系中, 快速合成了 L/EU-1 复合分子筛, 通过 XRD、SEM、NH₃-TPD、TG-DTG 等多种手段对其进行了表征。结果表明: 随原始溶胶中添加硼和铁的质量分数的增加, 复合分子筛中 L 分子筛的特征衍射峰分别向高角度和低角度方向发生偏移, L 分子筛的晶胞参数和晶胞体积分别有所减小和增加; 含硼和铁的 L/EU-1 复合分子筛尺寸大小长约为 0.5 ~ 3 μm , 宽 0.2 ~ 1 μm , 形貌为小颗粒聚集 L 分子筛附着生长管状镶嵌结构复合分子筛; 镶嵌结构改变了复合分子筛的酸性、稳定性和孔道性质。影响因素分析表明, 碱硅比低时, K⁺ 对促进钙霞石笼的形成起主导作用, 碱硅比高时, K⁺ 对溶胶的聚沉起主导作用。

关键词: 极浓体系; L/EU-1; 复合分子筛; 表征

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

L 型分子筛属于六方晶系, 孔道直径为 7.1 Å × 7.1 Å, 具有一维十二元环孔道体系的三维骨架结构^[1], 骨架由双六元环 (D₆R) 和钙霞石笼 (CAN 笼) 构成, 由于这种特殊的孔道结构, L 分子筛在催化裂化、催化重整等方面有非常广泛的应用^[2-3]。传统的 L 型分子筛合成^[4-5], 硅铝比投料高, 晶化时间长或温度高, 过程繁琐, 导致成本较高。文献 [6-7] 报道了快速合成 L 型分子筛的方法, 高温法使晶化速率过快, 导致产物形貌不规整, 导向剂法需要单独合成出导向剂, 合成过程繁琐。因此, 在分子筛合成过程中探索低能耗、高原料利用率的快速合成路线具有重要意义。

EUO 型分子筛包括: EU-1、TPZ-3、ZSM-50 3 种分子筛。它们孔道结构排布相同, 由于分子筛在形成的过程受各自模板剂的导向作用, 使得晶格中铝元素的排列方式不同而区别开来。EU-1 分子筛采用溴化六甲双铵为模板剂合成, 属于正交晶系, 具有一维的微孔孔道结构, 包括一维十元环 (0.58 nm × 0.41 nm) 主孔道结构和与其垂直连通且空旷的

十二元环 (0.68 nm × 0.58 nm × 0.81 nm) 侧袋的独特孔道结构^[8]。正是由于这种特殊的孔道结构, 使其具有独特的择形反应性能, 在二甲苯异构化^[9] 等择形反应中有良好的应用前景。

作者采用溴化六甲双铵为模板剂合成了 L 型分子筛、EU-1 分子筛及含 EU-1 基本单元的复合分子筛^[10-11], 上述分子筛采用同一模板剂溴化六甲双铵获得, 该模板剂具有高电荷密度, 它能够导向分子筛晶体结构的生长, 对分子筛的骨架结构起着一定的导向和支撑作用, 同时具有平衡骨架电荷、增强热稳定性等作用。我们尝试以 EU-1 分子筛为晶种、添加少量溴化六甲双铵为模板剂的条件下, 能快速合成含有特定结构的 L/EU-1 复合结构晶体, 为复合结构分子筛的合成探索提供思路。

1 实验部分

1.1 实验试剂

氢氧化钾: 分析纯, 天津科密欧化学试剂开发中心; 硅铝微球: 工业级, 抚顺石化公司催化剂厂;

收稿日期: 2017-01-06; 修回日期: 2017-01-31。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973 项目, 2012CB215002); 国家自然科学基金 (20973123); 山西省自然科学基金 (2013011041-1); 山西省高等学校大学生创新创业训练项目 (National Program on Key Basic Research Project (973 Program, 2012CB215002); National Natural Science Foundation of China (20973123); Natural Science Foundation of Shanxi Province (2013011041-1); Shanxi Province Clooee Students Training Program for Innovation and Entrepreneurship)。

作者简介: 马存存 (1990-), 男, 硕士, 山东济南人, 主要从事催化材料的研究, 287201531@qq.com (Author's brief introduction: MA Cun-cun (1990-), male, master, from Jinan of Shandong province, mainly engaged in the research of catalytic materials, 287201531@qq.com)。

* 通讯联系人, ydh1962@163.com。

白炭黑: 工业级, 山西河曲化工厂; 硼酸: 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 九水硝酸铁: 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 去离子水、EU-1 晶种、溴化六甲双铵 (HMBBr₂): 实验室自制。

1.2 分子筛的合成

含硼和铁的 L/EU-1 复合分子筛在极浓体系中合成, 所使用的原料摩尔比为: $n(\text{HMBBr}_2) : n(\text{K}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{H}_3\text{BO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = (0.8 \sim 2) : (11 \sim 13) : 1 : (0.05 \sim 5) : (25 \sim 30) : (360 \sim 450)$ 。

合成步骤: 首先将去离子水、氢氧化钾、溴化六甲双铵、硅铝微球、白炭黑按照一定比例混合, 使其混合均匀后加入自制的 EU-1 晶种 (合成因素分析中添加的 EU-1 晶种比例均为 $m(\text{EU-1})/m(\text{体系}) = 0.064$), 然后添加硼酸或者九水硝酸铁, 搅拌均匀后将凝胶倒入反应釜中, 在 453 K 条件下晶化 1~2 d 的时间。晶化完成后将样品水洗, 抽滤, 干燥, 研磨得到的白色粉末就是含硼或铁的 L/EU-1 复合分子筛。将合成的分子筛于 623~923 K 条件下焙烧脱除模板剂。

1.3 样品的表征

XRD 采用丹东方圆仪器有限公司的 DX-2700 型 X 射线衍射仪, CuK α 射线, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围 5°~35°, 扫描速率 8°/min, 步长 0.02°。

扫描电子显微镜 (SEM) 分析在 TSM-1 型上拍摄。

透射电子显微镜 (TEM) 分析在 JEOL GG314-JEM-2100F 型上拍摄。

差热-热重分析 (TG-DTG) 在 Netzsch/STA409C 热重差热分析仪上进行。分子筛在氮气气氛下从 295 加热到 1 163 K, 升温速率为 10 K/min, 氮气流量为 30 mL/min。

NH₃-TPD 表征是在自制的 NH₃ 脱附装置上进行分子筛酸性的测定。筛选粒径 0.900~0.450 mm 的样品大约 0.2 g 于氮气气氛下 873 K 下活化 1~2 h, 降温到 393 K 进行 NH₃ 吸附约 0.5 h。氮气吹扫除去分子筛外表面吸附的 NH₃ 后, 自 393 K 以 10 K/min 的升温速率升至 823 K, 用热导池检测器测量 NH₃ 信号。

N₂ 吸附-脱附采用美国的 Quadrasorb SI 型全自动比表面及孔径分析仪。分子筛经 523 K 真空脱气 12 h, 在 77 K 下测定 N₂ 吸附脱附等温线。

2 结果与讨论

2.1 复合分子筛的表征

2.1.1 XRD 分析 图 1 为各样品的 XRD 图。图 1 (a) 显示在 $2\theta = 5.6^\circ$ 、 22.7° 、 25.6° 和 29.1° 等处出现衍射峰, 为 L 分子筛的特征衍射峰^[12], 图 1 (b) 在 $2\theta = 7.9^\circ$ 、 20.5° 、 22.3° 和 27.2° 等处出现衍射峰, 为 EU-1 分子筛的特征衍射峰^[13]。L 和 EU-1 的特征衍射峰在 XRD 图 (图 1 (c)) 中同时出现, 且没有杂峰, 表明本实验在极浓体系中合成了 L/EU-1 复合分子筛。

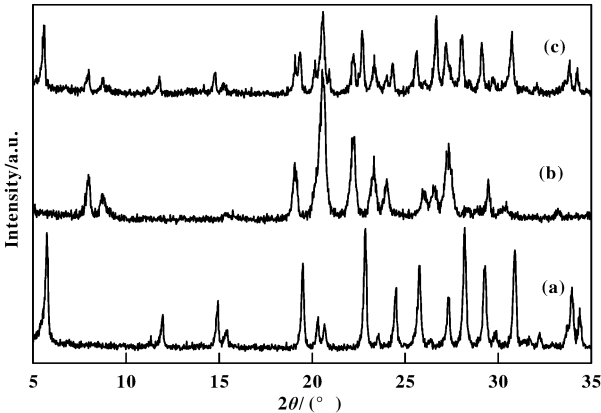


图 1 L、EU-1 和 L/EU-1 复合分子筛样品的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of L, EU-1 and L/EU-1 composite zeolite samples
a: L b: EU-1 c: L/EU-1

图 2、图 3 分别为硼、铁添加量对复合分子筛合成影响的 XRD 图及放大图。由图可知, 随着添加硼和添加铁的质量分数的增加, 复合分子筛中 L 在 $2\theta = 22.7^\circ$ 、 25.6° 处的特征衍射峰分别向高角度和低角度方向发生偏移。这可能是所引入的硼或铁原子取代了分子筛骨架中的硅或铝原子, 原子半径发生变化引起晶胞参数和晶胞体积的变化^[14], 结果与文献^[15-16]报道一致。从图中可以看出, 分子筛在 $2\theta = 22.7^\circ$ 、 25.6° 处的特征衍射峰向高角度方向发生偏移的程度大于向低角度方向发生偏移的程度, 可能是硼原子比铁原子更容易进入分子筛骨架中, 使含硼复合分子筛的晶胞急剧收缩, 导致含硼复合分子筛的特征衍射峰偏移程度更大。

根据复合分子筛中 L 的 221 晶面和 112 晶面计算的晶胞参数和晶胞体积列于表 1 中。由表可知, 加入 B 和 Fe 后, 复合分子筛中 L 的晶胞参数和晶胞体积分别有所减小和增加。

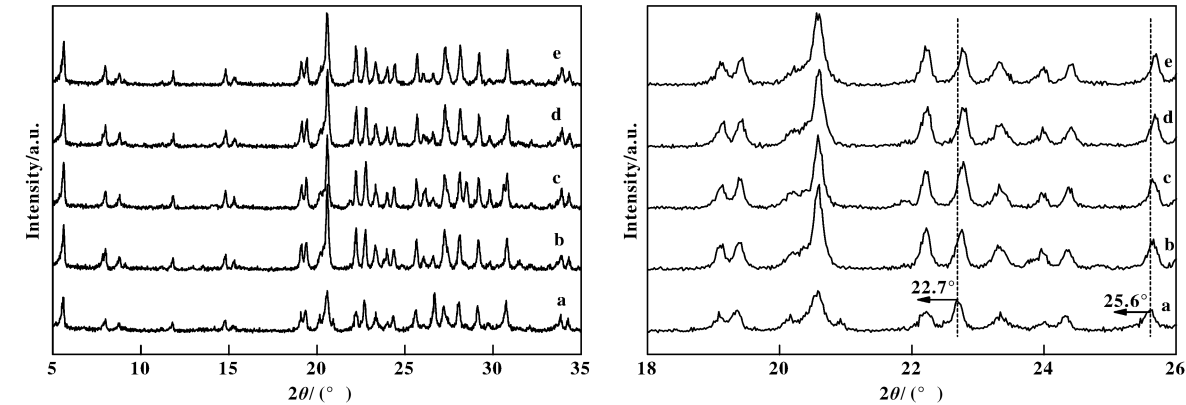


图 2 不同硼含量的 B-L/EU-1 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of composite zeolites samples with different B contents

W_B : a: 0% b: 0.10% c: 0.20% d: 0.30% e: 0.40%

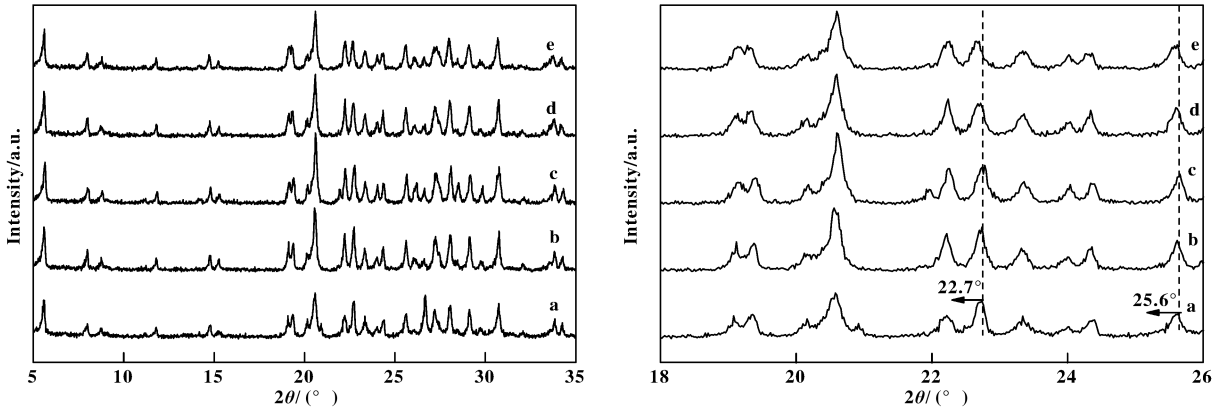


图 3 不同铁含量的 Fe-L/EU-1 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of composite zeolites samples with different Fe contents

W_{Fe} : a: 0% b: 0.30% c: 0.60% d: 0.90% e: 1.20%

表 1 掺 B 和 Fe 样品的晶胞参数

Table 1 Unit cell parameters of samples with B and Fe contents

Zeolites	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm ³
B-L/EU-1 ($W_B=0\%$)	1.835	1.835	0.752	6.579
B-L/EU-1 ($W_B=0.10\%$)	1.830	1.830	0.751	6.534
B-L/EU-1 ($W_B=0.30\%$)	1.829	1.829	0.750	6.518
Fe-L/EU-1 ($W_{Fe}=0\%$)	1.835	1.835	0.752	6.579
Fe-L/EU-1 ($W_{Fe}=0.90\%$)	1.837	1.837	0.752	6.593
Fe-L/EU-1 ($W_{Fe}=1.20\%$)	1.841	1.841	0.752	6.622

2.1.2 形貌分析 形貌的特征变化与合成溶胶的电荷变化有关联,图 4 为各样品的 SEM 照片.由图可知,合成的 L/EU-1 复合分子筛为球形小颗粒的 L 包覆在椭圆状 EU-1 的周围,形成椭形的颗粒聚

集体.合成的 B-L/EU-1 的形貌为大小不等的长条管状的集聚体,尺寸大小长约为 0.5~3 μm,宽 0.2~0.5 μm,而合成的 Fe-L/EU-1 的形貌变成颗粒较宽的管状集聚体,尺寸大小长约为 0.5~2 μm,

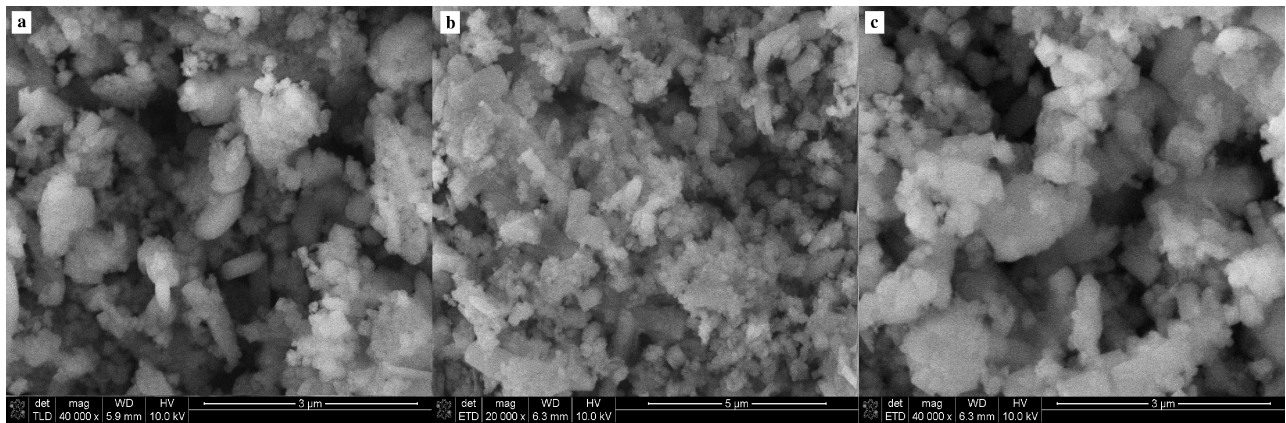


图 4 样品的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of samples

a: L/EU-1 b: B-L/EU-1 c: Fe-L/EU-1

宽 0.5 ~ 1 μm. 上述形貌的改变可以理解为: 模板剂溴化六甲双铵电荷密度高, 它能够影响分子筛合成溶胶的电荷, 导致分子筛晶体结构的生长发生变化. 溶胶的电荷 zeta 电位的数值是胶体电荷的重要参数, zeta 电位的绝对值越小, 溶胶体系越不稳定, 粒子越容易聚集^[17-18]. 分析实验过程中 zeta 电位的变化可知, 合成溶胶的 zeta 电位值为 -50.06 mV, 加入模板剂溴化六甲双铵后, L/EU-1 的合成溶胶的 zeta 电位值为 -46.006 mV, 说明模板剂溴化六甲双铵电荷密度影响分子筛的电位. 引入硼后溶胶的 zeta 电位值为 -39.512 mV, 这是因为硼酸

属于路易斯一元弱酸, 能够接受溶胶体系中水分子中的氢氧根, 从而释放出质子, 氢离子的聚沉能力强, 所以添加硼酸后溶胶的稳定性降低, 粒子发生聚集; 引入铁后溶胶的 zeta 电位值为 -39.746 mV, 在体系中加入九水硝酸铁, 合成的含铁分子筛颗粒变大, 这是由于铁离子使溶胶表面电荷发生变化, 导致溶胶粒子表面负电荷被中和, 小粒子容易聚集为特定结构的大颗粒.

TEM 照片进一步说明了所制备的样品是交互生长的管状形貌复合分子筛, 图 5 为 B-L/EU-1 和 Fe-L/EU-1 的 TEM 图. 由图 5(b₁) 可见球形 L 小颗

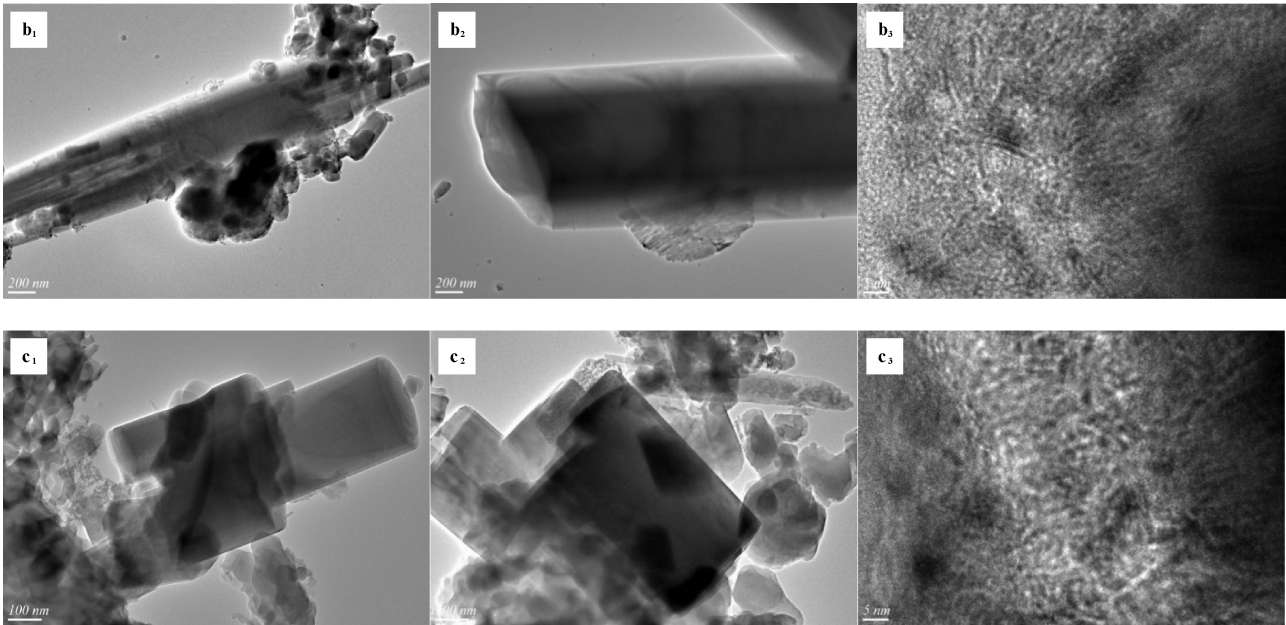


图 5 样品的 TEM 图

Fig. 5 TEM images of samples

b₁, b₂, b₃: B-L/EU-1 c₁, c₂, c₃: Fe-L/EU-1

粒聚集到一起附着或生长在长条管状的侧面,图 5 (b₂) 显示球形小颗粒镶嵌在管状体的一侧,这不同于简单机械混合的样品. 镶嵌结构会影响分子筛骨架,进而影响分子筛的酸性、稳定性和孔道性质. 在图 5 (c₁) 和图 5 (c₂) 中也看到聚集的球形小颗粒包覆在较宽的管状体的侧面,还有的镶嵌在较宽管状体的一侧. 图 5 (b₃) 和图 5 (c₃) 分别是图 5 (b₁) 和图 5 (c₂) 的局部放大图,在两图中都可以看到分子筛具有排列整齐的微孔孔道,小粒子堆积产生的

较宽的短程有序而长程无序的明纹,表明复合分子筛中存在着一定数量的介孔孔道,其中 Fe-L/EU-1 比 B-L/EU-1 的介孔孔道要宽,这个在 BET 结果中得到证实.

借助 EDX 元素分析进一步说明 B-L/EU-1 和 Fe-L/EU-1 的管状镶嵌结构复合分子筛中, L 型分子筛的晶胞参数和晶胞体积的变化,图 6 为 B-L/EU-1 和 Fe-L/EU-1 的 EDX 元素分析,表 2 为两者的元素组成. L 型分子筛的骨架结构主要是钙霞石

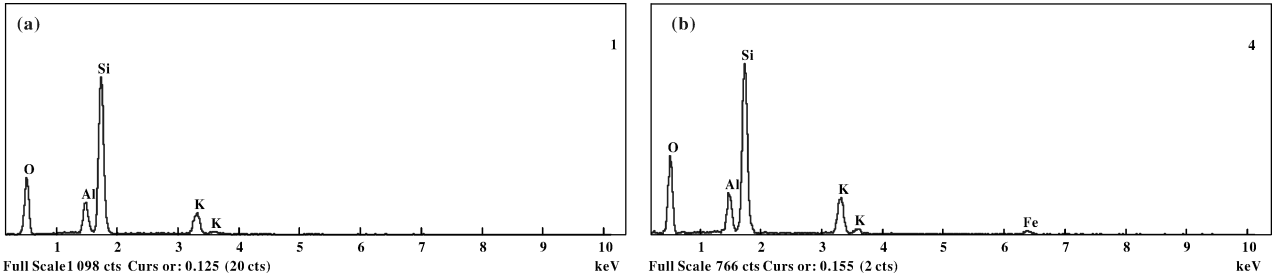


图 6 不同分子筛样品的 EDX 元素分析结果
Fig. 6 Chemical composition of different samples tested by EDX
(a): B-L/EU-1 (b): Fe-L/EU-1

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

Sample	Element composition of molecular sieves (atomic/%)					
	O	Al	Si	K	Fe	B
B-L/EU-1	61.78	4.88	23.67	6.45	0	0
Fe-L/EU-1	62.96	5.28	24.50	7.07	0.05	0

笼,每个钙霞石笼中硅铝原子总数为 18^[19]. 由表 2 测定的元素组成可知, B-L/EU-1 的硅铝原子比为 4.85, 折算为每个钙霞石笼含有 3.08 个铝原子, Fe-L/EU-1 的硅铝原子比为 4.6, 折算为每个钙霞石笼含有 3.21 个铝原子,说明合成的样品可能含有两种钙霞石笼,一种含有 3 个铝原子,记为 α -钙霞石笼,一种含有 4 个铝原子,记为 β -钙霞石笼,且合成的样品是由 α -钙霞石笼和 β -钙霞石笼联结组成. 分子筛的合成同晶取代中,由于铝的原子半径及 Al—O 键长(0.1298 及 0.175 nm)大于硅的原子半径及 Si—O 键长(0.117 及 0.159 nm), B-L/EU-1 复合分子筛每个钙霞石笼中含有的 3.08 个铝原子低于 Fe-L/EU-1 复合分子筛每个钙霞石笼中含有的 3.21 个铝原子,因此 B-L/EU-1 中 L 型分子筛的晶胞参数变小, Fe-L/EU-1 中 L 型分子筛的晶胞参数变大,与加入 B 和 Fe 后,复合分子筛中 L 的晶胞参数和晶胞体积分别有所减小和增加的规律一致.

2.1.3 酸性质分析 图 7 为各样品的 NH₃-TPD 曲线. 由图可知, L/EU-1 复合分子筛(图 7(a))在 513 和 673 K 出现两个脱附峰,分别代表其弱酸和强酸中心,峰面积代表其酸量. 与 L/EU-1 相比,

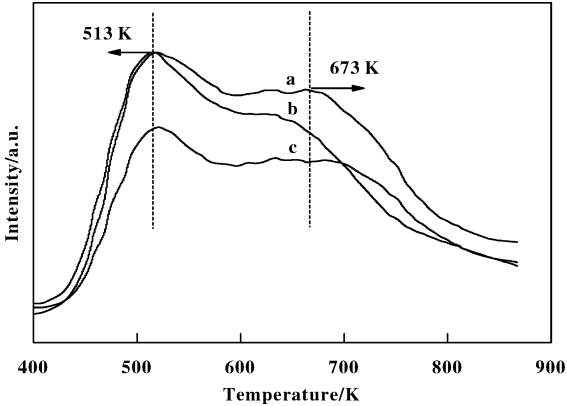


图 7 不同 L/EU-1 样品的 NH₃-TPD
Fig. 7 NH₃-TPD profiles of different L/EU-1 samples
a: L/EU-1 b: Fe-L/EU-1 c: B-L/EU-1

Fe-L/EU-1(图 7(b))和 B-L/EU-1(图 7(c))的弱酸强度几乎没变, 强酸强度都有所降低, 并且两分子筛的酸量都有所减少。另外, 杂原子的引入可能也降低了其酸量^[20]。从图中还可以看出 B-L/EU-1 比 Fe-L/EU-1 的酸强度要强, 是由于硼原子进入分子筛骨架后, 对水分子或羟基的极化能力强, 表面羟基 O—H 键的键能在硼的诱导效应下减弱, 使羟基

质子更加易动, 从而羟基表现出更强的酸性^[21-22]; 而 Fe-L/EU-1 的酸强度低, 可能是因为只有少量的铁原子进入分子筛骨架中, 且铁原子在分子筛表面或孔道是以氧化物的形式存在, 所以酸性较弱^[15]。

2.1.4 热稳定性分析 图 8 为复合分子筛 B-L/EU-1 和 Fe-L/EU-1 的 TG-DTG 图。由图可知, B-L/EU-1 和 Fe-L/EU-1 都有两个失重峰, 其中两分子

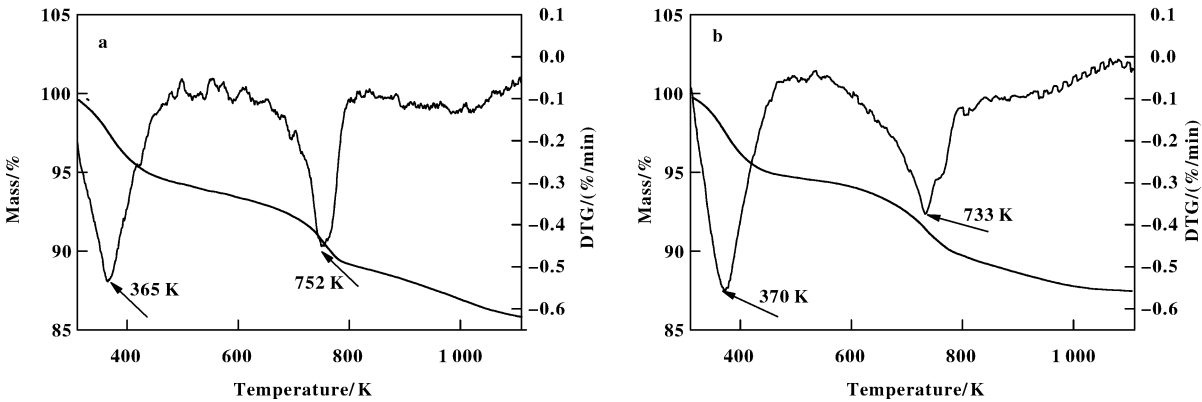


图 8 复合分子筛样品的 TG-DTG 图

Fig. 8 TG-DTG curves of composite zeolite samples

a: B-L/EU-1 b: Fe-L/EU-1

筛物理吸附水的脱除分别在 365 和 752 K, 分子筛孔道内模板剂的脱除分别在 752 和 733 K。明显可见 B-L/EU-1 比 Fe-L/EU-1 孔道内模板剂的脱除温度要高出 20 K 左右, 原因可能是硼原子半径及 B—O 键长小于硅铝原子半径和 Si—O、Al—O 键长, 铁原子半径及 Fe—O 键长大于硅铝原子半径和 Si—O、Al—O 键长, 硼原子进入分子筛骨架后导致分子筛晶胞参数减小, 半径和键长缩小, 增加了对

模板剂的束缚能力^[23], 铁原子进入分子筛骨架后导致分子筛晶胞参数增大, 对模板剂的束缚能力减弱^[17]。B-L/EU-1 和 Fe-L/EU-1 模板剂脱除温度下相应的失重率为 7.6% 和 6.3%, 说明复合分子筛具有稳定的结构, 需要的模板剂较少, 达到了节约合成成本的目标。

2.1.5 孔道性质分析 图 9 为 B-L/EU-1 和 Fe-L/EU-1 复合分子筛的 N₂ 吸附-脱附等温线, 内插图为

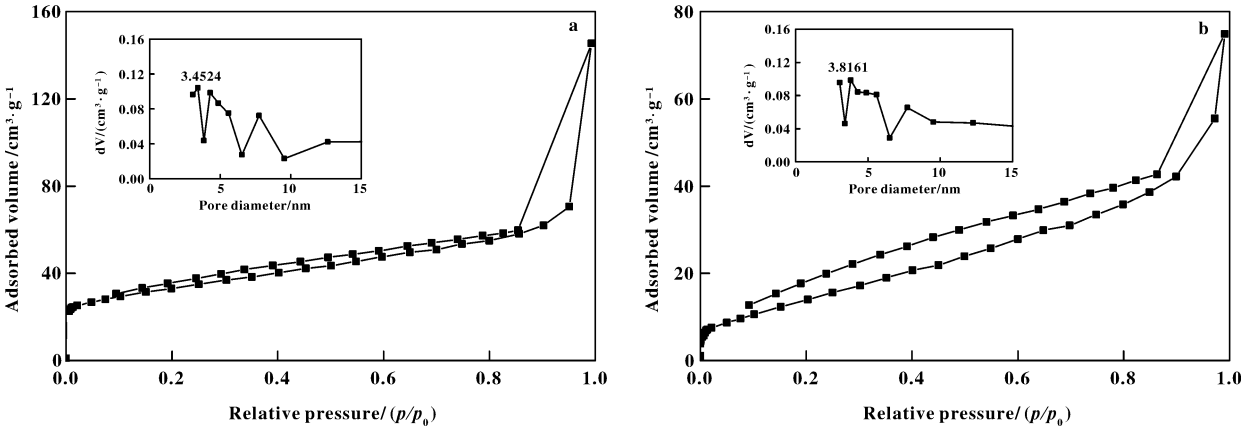


图 9 复合分子筛样品的 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布图

Fig. 9 N₂ adsorption/desorption curve and pore size distribution of composite zeolite samples

a: B-L/EU-1 b: Fe-L/EU-1

相应的孔径分布曲线. 如图所示, B-L/EU-1 在 $P/P_0 < 0.1$ 时, N_2 分子在样品上发生单层吸附, 气体分子进行微孔填充, 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, 其吸附量随相对压力的变化不太明显. 在 $p/p_0 > 0.85$ 时, 等温线开始上翘, 并出现滞后环, 发生了多分子层的吸附, 这是晶粒聚集产生的规则二次孔道特征. 如图所示, Fe-L/EU-1 在 $P/P_0 < 0.1$ 时, 吸附量较高, 表现出微孔吸附的特征. 在 $P/P_0 = 0.1$ 时, 出现滞后环, 并且等温线在 $p/p_0 > 0.9$ 时出现明显上翘现象, 表现出二次孔道的特征. 由孔径分布图可知, B-L/EU-1 和 Fe-L/EU-1 的介孔孔径主要分布在 3.45 和 3.82 nm 左右, 说明合成的杂原子复合分子筛同时具有微孔和介孔的多级孔道结构, 可以为催化反应提供不同的扩散路径.

表 3 为各样品的孔结构参数. L/EU-1 分子筛具有较大的比表面积 $295\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 加入硼、铁后分子筛的比表面积分别为 $206\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $283\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. B-L/EU-1 和 Fe-L/EU-1 的孔体积、平均微孔孔径分别为 $0.11\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 0.78 nm 和 $0.23\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 1.68 nm . 与 L/EU-1 复合分子筛相比, 含硼分子筛的孔体积和平均微孔孔径减小, 含铁分子筛孔体积和平均微孔孔径增大, 这与表 1 的分析相一致.

表 3 分子筛样品的孔结构参数

Table 3 Pore structure parameters of different zeolite samples			
Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D/nm
L/EU-1	295	0.19	0.86
B-L/EU-1	206	0.11	0.78
Fe-L/EU-1	283	0.23	1.68

2.2 合成因素分析

2.2.1 碱硅比的影响 L 分子筛和 L/EU-1 复合分子筛的骨架由双六元环 (D_6R) 和钙霞石笼 (CAN 笼) 构成, 钙霞石笼都是 K^+ 占位^[24], 因此可以说 K^+ 是钙霞石笼形成的模板剂, 在硅酸根离子的参与下, 通过 K^+ 定向聚合, 是形成钙霞石笼的关键^[25]. 当碱硅比较低也就是 K^+ 较少时, 会影响钙霞石笼形成, 复合分子筛中 L 的特征衍射峰微弱, 当碱硅比增大即 K^+ 增加时, 能够提高 L 分子筛的结晶度, 复合分子筛中 L 的特征衍射峰明显.

图 10 为不同碱硅比合成 L/EU-1 复合分子筛

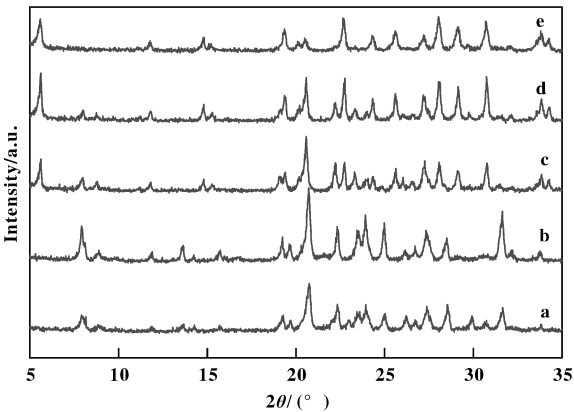


图 10 不同 $n(K_2O)/n(SiO_2)$ 的原料合成的 L/EU-1 分子筛的 XRD 图谱

Fig. 10 XRD patterns of as-synthesized L/EU-1 zeolites with different $n(K_2O)/n(SiO_2)$ ratio

$n(K_2O)/n(SiO_2)$: a: 0.3 b: 0.35 c: 0.4
d: 0.45 e: 0.5

的 XRD 图. 由图可以看出, 当 $n(K_2O)/n(SiO_2)$ 为 0.3 ~ 0.35 时, L 在 5.6° 处的特征衍射峰完全没有. 当 $n(K_2O)/n(SiO_2)$ 为 0.4 ~ 0.45 时, L 和 EU-1 的特征衍射峰明显, 且结晶度较高. 当 $n(K_2O)/n(SiO_2)$ 为 0.5 时, EU-1 在 7.9° 、 8.7° 等处的特征衍射峰消失.

由图 11 的复合分子筛相对结晶度和 zeta 电位曲线关联图进一步解释 (记碱硅比为 0.45 时分子

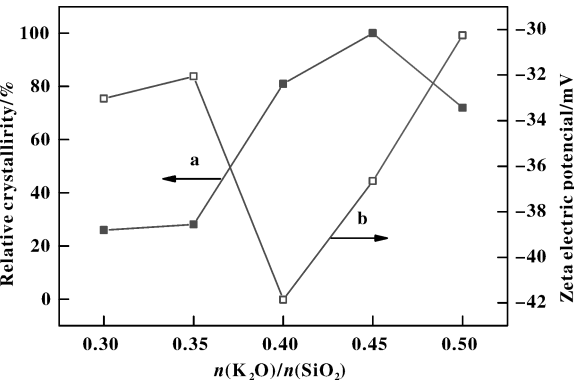


图 11 不同 $n(K_2O)/n(SiO_2)$ 合成分子筛样品 相对结晶度和 zeta 电位曲线图

Fig. 11 Relative crystallinity curve and zeta potential curve of zeolite samples with different $n(K_2O)/n(SiO_2)$ ratio

a: relative crystallinity b: zeta

筛的相对结晶度为 100%), 当 KOH 添加量较少时, 凝胶的 zeta 电位为 -32.062 mV , 体系不稳定, 晶体不能正常成核, 造成样品的相对结晶度比较

低;随着 KOH 添加量的增加,凝胶的 zeta 电位降低到-41.857 mV,这是因为 K^+ 对促进钙霞石笼的形成起主导作用^[25];当 KOH 添加量继续增加时,凝胶 zeta 电位增加到-36.754 mV,分子筛的相对结晶度增加,这是由于 K^+ 比 Na^+ 的半径大,聚沉能力强, K^+ 的聚沉起主导作用^[26]. 继续增加 KOH 添加量时,不利于晶体正常成核,合成的样品结晶度也随之降低. 因此碱硅比是 L 分子筛和 L/EU-1 复合分子筛合成过程中的重要影响因素.

2.2.2 晶化时间的影响 晶化时间是分子筛合成的重要参数. 晶化时间短,会混有杂晶或无定形相,样品的结晶度较低;若晶化时间太长,会使最初生成的目标产物相转晶生成其它相. 图 12 为在不同晶化时间下合成样品的 XRD 图. 由图可以看

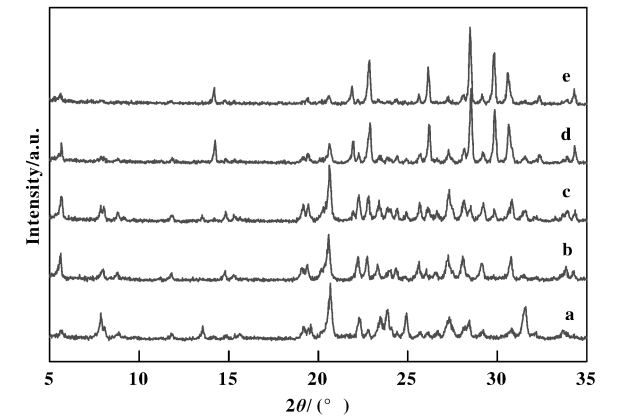


图 12 不同晶化时间合成的 L/EU-1 分子筛的 XRD 图谱
Fig. 12 XRD patterns of as-synthesized L/EU-1 zeolites with different crystallization time
a: 12 h; b: 24 h; c: 36 h; d: 48 h; e: 60 h

出,当晶化时间为 12 h 时, L 在 $2\theta=5.6^\circ$ 、 22.7° 、 25.6° 、 30.7° 处的特征衍射峰明显较低,主要显示为 EU-1 分子筛的特征衍射峰. 随着晶化时间增加到 24~36 h,可以清晰的看到 L 和 EU-1 的特征衍射峰,且结晶度较高,合成时间明显缩短. 继续延长晶化时间至 48~60 h, L 和 EU-1 的某些特征衍射峰逐渐消失. 说明在添加 EU-1 分子筛晶种条件下,能够快速合成含有特定结构晶体的 L/EU-1 复合分子筛.

图 13 为不同晶化时间下合成 L/EU-1 复合分子筛样品的 zeta 电位曲线图和相对结晶度(以 24 h 时分子筛的相对结晶度为 100% 绘制). 由图可知,晶化初期的凝胶与的模板剂相互作用,形成了分散

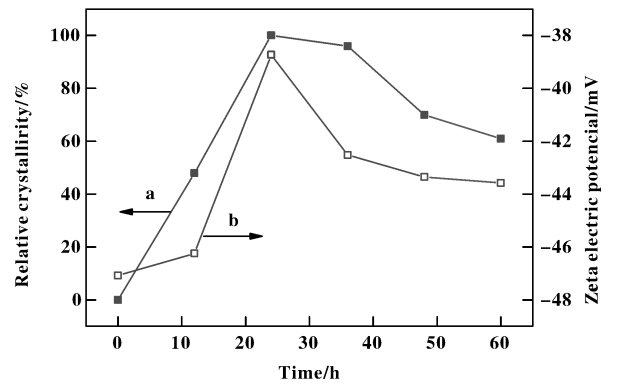


图 13 不同晶化时间合成分子筛样品相对结晶度和 zeta 电位曲线图
Fig. 13 Relative crystallinity curve and zeta potential curve of zeolite samples with different crystallization time
a: relative crystallinity b: zeta

性较好的凝胶体系, zeta 电位为-47.085 mV. 当晶化时间增加至 24 h, 此时合成体系的 zeta 电位为-39.085 mV, 溶胶在模板剂的导向作用下逐渐形成相对结晶度较高的复合分子筛. 可以理解为添加的 EU-1 分子筛硅铝微晶物种, 从晶种表面首先溶解到体系中, 增加了成核及生长的活性位, 相应电位增加, 加入的 EU-1 分子筛晶种在复合分子筛的合成中起到导向剂的作用, 与水热法相比, 省去了凝胶先溶解于液相然后再成核生长的过程, 因而缩短了晶化时间^[27]. 继续延长晶化时间, L 和 EU-1 的某些特征衍射峰逐渐消失, 可能是晶体发生转变^[28].

3 结论

3.1 快速合成出同时具有 L 和 EU-1 特征衍射峰的复合分子筛, 且结晶度较好; L/EU-1 复合分子筛是椭圆颗粒聚集体, 加入硼、铁原子后复合分子筛变成球形小颗粒聚集到一起生长或镶嵌在管状体的侧面.

3.2 热稳定性表明, B-L/EU-1 和 Fe-L/EU-1 复合分子筛模板剂脱除温度下相应的失重率为 7.6% 和 6.3%; 孔道性质表明, 合成的复合分子筛同时具有微孔和介孔, B-L/EU-1 的平均微孔孔径、介孔孔径为 0.78 和 3.45 nm, Fe-L/EU-1 的平均微孔孔径、介孔孔径为 1.68 和 3.82 nm.

3.3 最佳合成条件: $n(K_2O)/n(SiO_2) = 0.4 \sim 0.45$, 晶化时间为 24~36 h.

参考文献:

- [1] Breck D W, Acara N A. Crystalline zeolite L: US, [P] 3216789. 1965.
- [2] a. Kao J L, Ramsey S A. Naphtha reforming catalyst and process: US, [P] 5980731. 1999.
b. Qian Zhen(钱震), Zhao Wen-ping(赵文平), Geng Yu-xia(耿玉侠), *et al.* Advance in research on the mechanism of methanol conversion to hydrocarbons(甲醇制烃反应机理研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(6): 593-600.
c. Zhang Yu(张宇), Wang Kang-jun(王康军), Zhang Ya-jing(张雅静), *et al.* Synthesis of dimethyl ether from CO₂ Hydrogenation over La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/HZSM-5 catalysts (CO₂ 加氢制二甲醚 La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/HZSM-5 催化剂的性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(6): 525-533.
- [3] a. Himpsl F L, Koermer G S. Catalytic cracking of hydrocarbons with a mixture of zeolite L and zeolite Y: US, [P] 5106485. 1992.
b. Du Jie(杜杰), Zhang Ya-jing(张雅静), Zhang Yu(张宇), *et al.* Effect of SiO₂ promoter on performance of CuO-ZnO /HZSM-5 catalysts for synthesis of DME from CO₂ hydrogenation(SiO₂ 助剂对 CuO-ZnO/HZSM-5 催化 CO₂ 加氢制 DME 性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(4): 346-353.
- [4] Young D A, Linda Y, Calif. Method of preparing crystalline "L" zeolite: US, [P] 3867512. 1975.
- [5] Woltel T M. Catalyst for aromatization of hydrocarbons: US, [P] 4593133. 1986.
- [6] Wortel T M. Zeolite L and proecess for its preparation: US, [P] 4701315. 1987.
- [7] Li Shou-gui(李守贵), Xu Ru-ren(徐如人). Synthesis of L zeolite by using seed solution(导向剂法合成 L 型沸石): CN, [P] 85103013 A. 1986.
- [8] Willock D J, Lewis D W, Catlow C R A, *et al.* Designing templates for the synthesis of microporous solids using de novo molecular design methods[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 1997, **119**(1/3): 415-424.
- [9] Wang Jian-wei(王建伟), Gui Shou-xi(桂寿喜), Jing Zhen-hua(景振华). Advance in research on xylene isomerization catalyst(二甲苯异构化催化剂的研究进展) [J]. *Chem Indus Engin Pro(化工进展)*, 2004, **23**(3): 244-247.
- [10] Lv Ai-ning(吕爱凝), Yang Dong-hua(杨冬花), Li Jian-hua(李建华), *et al.* Rapid synthesis and characterization of hierarchical structured T-L composite zeolite with the mosaic morphology(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) [J]. *J Mol Catal(分子催化)*, 2016, **30**(1): 72-79.
- [11] Wang Xin-bo(王新波). Synthesis and characterization of heteroatomic composite molecular sieve based on the conversion of methanol to xylene(基于甲醇转化制二甲苯反应的新型复合分子筛的合成及表征) [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology(太原: 太原理工大学), 2014.
- [12] Lu Ya-kun(卢亚昆), Wan Hai(万海), Ren Chuang(任创), *et al.* Synthesis, characterization and catalytic property of the L zeolite(L 沸石的合成条件与反应性能研究) [J]. *J Petrochem Univer(石油化工高等学校学报)*, 2012, **25**(1): 13-17.
- [13] Zhou Peng-yan(周朋燕), Li Xiao-feng(李晓峰), Wang Yu-xin(王裕鑫), *et al.* Synthesis of EU-1 zeolite by using seed solution(导向剂法合成 EU-1 分子筛) [J]. *Acta Petro Sin(石油学报)*, 2008, **24**(s1): 226-229.
- [14] Ren Yong-li(任永利), Liu Guo-zhu(刘国柱), Mi Zhen-tao(米镇涛). An introduction on spectroscopy identification of framework hetero-atom in molecular sieves(杂原子进入分子筛骨架结构的波谱学判据) [J]. *Chem Bull(化学通报)*, 2004, **67**(6): 433-438.
- [15] Zhang Li-dong(张立东), Gao Jun-hua(高俊华), Hu Jin-xian(胡津仙), *et al.* Preparation of Fe/ZSM-5 and catalytic behavior for toluene alkylation with methanol (Fe/ZSM-5 的制备及其催化甲苯/甲醇烷基化反应行为) [J]. *Chem Indus Engin Pro(化工进展)*, 2009, **28**(8): 1360-1365.
- [16] Wang Qing-song(汪青松), Li Gong(李工), Guo Jian-qiao(郭剑桥), *et al.* Catalytic performance of boron-containing Na-B-ZSM-5 molecular sieves in methanol dehydrogenation to formaldehyde(含硼杂原子 Na-B-ZSM-5 分子筛对甲醇脱氢制甲醛反应的催化性能) [J]. *J Fuel Chem Technol(燃料化学学报)*, 2014, **42**(5): 616-624.
- [17] Yang Dong-hua(杨冬花), Zhao Jun-fu(赵君芙), Zhang Jun-liang(张军亮), *et al.* Designed synthesis and crystallization of Fe-Al-EU-1 zeolites containing framework-iron(含铁骨架 Fe-Al-EU-1 分子筛的设计合成和晶化) [J]. *Acta Phys-Chim Sin(物理化学学报)*, 2012, **28**(3): 720-728.
- [18] Xiao Qi(肖奇), Wang Ping-hua(王平华), Ji Ling-ling(纪伶伶), *et al.* Dispersion of carbon nanotubes in aqueous solution with cationic surfactant CTAB(分散剂 CTAB 对碳纳米管悬浮液分散性能的影响) [J]. *J In-*

- org Mater (无机材料学报), 2007, **22** (6): 1122 - 1126.
- [19] Li Shou-gui (李守贵), Li Xi-kai (李锡凯), Xu Ru-ren (徐如人). Studies on the ageing mechanism for the directing agent of zeolite L (L 沸石导向剂陈化机制的研究) [J]. Chem J Chin Univer (高等学校化学学报), 1992, **13** (2): 145-148.
- [20] Wang Xiao-xing (王晓星), Zhang Tao (张涛), Zhang Jun-feng (张俊峰), et al. Synthesis of mesoporous HZnZSM-5 zeolite and its catalytic performance in methanol aromatization (介孔 HZnZSM-5 分子筛的合成及其甲醇芳构化性能) [J]. Acta Petro Sin (石油学报), 2014, **30** (2): 336-342.
- [21] Zhao Jun-qiao (赵俊桥), Shen Zhi-hong (沈志虹), Ju Ya-na (鞠雅娜), et al. Effects of hetero-atoms B on the performances of Y molecular sieves (杂原子硼对 Y 型分子筛性能的影响) [J]. Petrochem Technol (石油化工), 2005, **34** (7): 648-651.
- [22] Zhang Ying-zhen (张盈珍), Xu Heng-yong (徐恒泳), Qi Kui-hua (戚奎华), et al. Study on dealuminated faujasite zeolites II. Hydroxyl and acidity (脱铝八面沸石的研究 II. 羟基及其酸性) [J]. Chin J Catal (催化学报), 1988, **9** (4): 366-372.
- [23] Yang Dong-hua (杨冬花), Zhou Peng-yan (周朋燕), Zhao Jun-fu (赵君芙), et al. Rapid synthesis and characterization of heteroatomic zeolite B-Al-EU-1 (含杂原子分子筛 B-Al-EU-1 的快速合成与表征) [J]. Acta Petro Sin (石油学报), 2010, **26** (3): 371-375.
- [24] Sato M, Morikawa K, Kurosawa S. X-ray rietveld analysis of cation exchanged zeolite-L [J]. Euro J Miner, 1990, **2** (6): 851-859.
- [25] Yin Xiao-yan (尹晓燕), Chu Nai-bo (初乃波), Zhao Qing-yu (赵庆宇), et al. Synthesis of zeolite L effect of synthesis parameters on crystallization (L 沸石合成及其影响因素的研究) [J]. Bull Chin Cera Soc (硅酸盐通报), 2008, **27** (4): 791-795.
- [26] Wu Li-li (吴力立), Tang Shu-fen (汤淑芬), Chen Yuyin (陈玉银), et al. Influence of Na^+/K^+ on stability and rheological property of silica sol (钠钾离子对二氧化硅溶胶稳定性和流变性的影响) [J]. Chin J Coll & Poly (胶体与聚合物), 2013, **31** (2): 51-53.
- [27] Wang Yu-xin (王裕鑫). The synthesis and characterization of the NU-87 and the NU-87/MOR intergrowths zeolite (NU-87 及 NU-87/MOR 两相共生分子筛的合成与表征研究) [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology (太原: 太原理工大学), 2009.
- [28] Wang Y S, Xu Y P, Tian Z J. Research progress in ionothermal synthesis of molecular sieves [J]. Chin J Catal, 2012, **33** (1): 39-50.

Synthesis and Characterization of L/EU-1 Composite Zeolites with the Tubular Mosaic Morphology

MA Cun-cun¹, Hu Li¹, YANG Dong-hua^{1,*}, WANG Jie¹, LV Ai-ning¹, LI Jian-hua¹,
LI Xiao-feng¹, DOU Tao²

- (1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. CNPC Key Laboratory of Catalysis, College of Chemical Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: L/EU-1 composite zeolites were synthesized rapidly by the method of crystal seed in extremely dense system, the synthetic samples were characterized by XRD, SEM, NH_3 -TPD, TG-DTG and so on. The results showed that with increasing the mass fraction of boron and iron in the original sol, the characteristic diffraction peaks of L in the composite zeolites migrated to higher angle and lower angle direction, respectively. The cell parameters and cell volume of L zeolite were decreased and increased, respectively. L/EU-1 composite zeolites contains boron and iron 0.5 ~ 3 μm long, width of 0.2 ~ 1 μm and they have the characteristics of small particle aggregation L zeolite attachment growth with the tubular mosaic structure. The mosaic structure changed the acidity, stability and pore properties of the composite zeolites. When $n(\text{K}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ is low, K^+ plays a leading role in promoting the formation of cancrinite cages. When $n(\text{K}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ is high, K^+ plays a dominating role in coagulation of sol.

Key words: extremely dense system; L/EU-1; composite zeolites; characterization