

“蒸汽相转化”法制备纳米多级 Beta 沸石催化材料

孙晓勃¹, 杜艳泽^{1,2}, 秦 波², 孔庆岚¹, 吴 亮¹,
郑家军¹, 潘 梦¹, 李瑞丰¹

(1. 太原理工大学 能源化工与催化研究中心, 太原 030024; 2. 中国石油化工集团 抚顺石油化工研究院, 抚顺 113001)

摘 要: 由于多级孔沸石具有实际及潜在的应用价值, 合成具有微孔-介孔孔道体系的多孔沸石引起了广泛关注。本研究在不添加二次模板剂的基础上, 采用“蒸汽相转化”法制备了多级孔 Beta 沸石催化材料, 对影响多级孔 Beta 沸石形成因素, 如凝胶碱度、模板剂用量、硅铝比、蒸汽压力和晶化时间等进行了讨论。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、傅立叶变换红外(FT-IR)光谱、拉曼(Raman)光谱、N₂ 吸附-脱附以及 NH₃-TPD 等表征手段对制备材料的结构性能进行了表征。在借助红外光谱、拉曼光谱及扫描电镜等表征手段的基础上, 对多级孔 Beta 沸石的形成机制进行了探索。结果表明: 通过“蒸汽相转化”法所制备的 Beta 沸石为纳米多晶聚集体, 这些多晶聚集体由粒径为 10~40 nm 的初级晶粒构成, 在初级纳米粒子之间形成了 2~30 nm 的介孔结构; 干胶制备过程中生成的初级和次级结构单元有利于快速形成大量的 Beta 沸石核, 较高的成核速率有利于 Beta 沸石纳米晶粒形成, 这些纳米晶粒相互聚集最终形成纳米多晶 Beta 沸石聚集体。

关 键 词: 多级孔; Beta 沸石; “蒸汽相转化”法

中图分类号: TQ426 文献标识码: A

Hierarchical Beta Zeolite Prepared by Steam-assisted Conversion Method

SUN Xiao-Bo¹, DU Yan-Ze^{1,2}, QIN Bo², KONG Qing-Lan¹, WU Liang¹,
ZHENG Jia-Jun¹, PAN Meng¹, LI Rui-Feng¹

(1. Research Center of Energy Chemical & Catalytic Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Fushun 113001, China)

Abstract: Synthesis of hierarchical zeolite with complex micropore-mesopore structures has attracted great attention because of their practical or potential applications. In present study, hierarchical Beta zeolite was synthesized by the “steam-assisted conversion (SAC)” method without secondary template. Factors affecting formation of the hierarchical Beta, such as the added amount of organic template, alkalinity and silica to alumina ratio of the gel precursors yielding the hierarchical Beta zeolite, vapor pressure and crystallization time during the “steam-assisted conversion (SAC)” process, were investigated. The structural, crystalline and textural properties of the as-synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, Raman spectrum, N₂ adsorption-desorption, and NH₃-TPD. The for-

收稿日期: 2017-03-28; 收到修改稿日期: 2017-05-08

基金项目: 国家自然科学基金委-中石化联合基金(U1463209); 国家自然科学基金(21371129, 21376157); 中国石油化工股份有限公司资助项目(116050)

Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China-China Petroleum and Chemical Corporation (U1463209); National Natural Science Foundation of China (21371129, 21376157); SINOPEC (116050)

作者简介: 孙晓勃(1991-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1585539410@qq.com

通讯作者: 郑家军, 副教授. E-mail: zhengjiajun@tyut.edu.cn

mation mechanism of the hierarchical Beta was explored on the base of the results detected by FT-IR, Raman spectrum, and SEM. Results showed that the as-synthesized Beta zeolite was composed of primary nano-sized crystals with a diameter of 10–40 nm, and a mesoporous structure ranging from 2 to 30 nm was therefore introduced. A tremendous amount of primary and/or subprime building units, which were bred during preparation of dry gel, induced a burst in nucleation rate. Nano-sized zeolite crystals were, therefore, created that subsequently formed polycrystalline Beta zeolite material by aggregating the nanocrystals with each other.

Key words: hierarchical pore; Beta zeolite; “steam-assisted conversion” method

与传统大粒径沸石相比, 纳米沸石具有如下显著优点: (1) 纳米沸石具有较大的外表面积^[1], 其酸位可及性得以大大提高; (2) 由于晶粒尺寸小, 其微孔孔道被有效缩短, 反应分子在材料孔道内的扩散限制被大大减轻, 有效地提高了反应分子在沸石孔道内的扩散速率^[2]; (3) 反应产物从纳米沸石孔道中释放速率更快, 可显著降低二次反应发生的几率^[2]。纳米 Beta 沸石的合成很早就受到人们的关注。例如, Cambor 等^[3]以白炭黑为硅源, 金属铝为铝源, 四乙基氢氧化铵为模板剂, 在无碱金属离子的条件下水热晶化合成出粒子大小在 10~200 nm 的 Beta 沸石; Landau 等^[4]则以硅溶胶为硅源, 异丙醇铝为铝源, 在低钠离子含量下合成出粒径分布为 60~100 nm 的 Beta 沸石聚集体, 这些聚集体由更小的初级粒子 (10~20 nm) 聚集而成。虽然纳米沸石在提高其酸位可及性, 改善扩散性能方面表现出色, 但是由于晶粒太过于细小, 纳米沸石在传统水热合成中难于实现固-液分离。

“蒸汽相转化”法^[5-8]采用固-液分离的形式, 合成的材料为大“块状”材料, 可以解决纳米沸石在制备过程中难于实现固-液分离的难题。例如, DOU 等^[7]以硅胶为硅源, 铝酸钠为铝源, 四乙基氢氧化铵为模板剂, 通过“蒸汽相转化”法成功制备了纳米晶粒组成的多级 Beta 催化材料, 与传统水热法合成材料相比, 该催化材料在乙酰丙酸与乙醇酯化反应中表现出更好的活性和稳定性。ZHENG 等^[6]利用“蒸汽相转化”法成功制备了纳米多级 ZSM-5 沸石。尽管利用“蒸汽相转化”法成功制备了多级 Beta^[7-8]和多级 ZSM-5^[6]沸石, 但是由于干胶最终得到多级沸石的原因和纳米沸石形成机制还不是十分明确。本工作利用合成 Beta 沸石前驱体凝胶制得整块干胶, 然后利用“蒸汽相转化”法制备多级 Beta 沸石, 利用多种手段对制备材料进行详细表征, 并揭示“蒸汽相转化”法中纳米沸石形成机制以及多级 Beta 沸石形成原因。

1 实验方法

1.1 实验试剂

铝酸钠(NaAlO_2), 分析纯, 上海国药试剂集团, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=41\%$, $w(\text{Na}_2\text{O})=35\%$; 氢氧化钠, 分析纯, 天津科密欧化学试剂开发中心, $w(\text{NaOH})=96\%$; 硅溶胶, 工业品, 青岛海洋试剂厂, $w(\text{SiO}_2)=40\%$; 四乙基氢氧化铵(TEAOH), 化学纯, 天津科密欧化学试剂开发中心; 蒸馏水, 自制。

1.2 多级 Beta 沸石合成

干胶制备: 按照摩尔比 1 SiO_2 : 0.004~0.020 Al_2O_3 : 0.12~0.18 Na_2O : 0.08~0.12 TEAOH : 15 H_2O 称量原料。在一定量的蒸馏水中, 加入一定量的 NaOH 和一定量的 TEAOH 搅拌, 直到形成透明的水溶液。随后, 添加一定量的 NaAlO_2 , 搅拌 30 min 使其充分溶解。再将一定量的硅溶胶添加到上述澄清溶液中, 室温下搅拌 2 h 后在 60°C 烘箱加热干燥 12 h 形成干胶。

多级 Beta 沸石制备: 将一定量的上述干胶转移至 40 mL 聚四氟乙烯杯中, 再将其放入盛有一定量蒸馏水的 180 mL 不锈钢高压釜中, 在静态条件下 140°C 的烘箱晶化一段时间后, 取出用蒸馏水洗净, 120°C 烘箱中干燥 24 h, 样品记为 Beta-*r-t-s*, 其中“*r*”代表样品的硅铝比; “*t*”代表晶化时间; “*s*”代表蒸汽相转化。为便于比较, 对应的水热晶化样品记为 Beta-*r-t-h*, 其中“*h*”代表水热晶化。

钠型和氢型沸石制备: 样品在马弗炉中 550°C 焙烧 6 h 去除模板剂得到钠型沸石; 钠型沸石在室温下、0.5 mol/L 的氯化铵溶液中交换 3 次, 每次 2 h, 然后在 550°C 下焙烧 4 h 得到氢型样品。

1.3 催化剂表征

在天津先权公司 TP-5076 型全自动程序升温化学吸附仪上进行 NH_3 -TPD 测试。100 mg 样品置于石英管中, 先用 30 mL/min 的载气(He)进行吹扫, 随后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 400°C 并恒温 3 h, 再降至

120℃, 通入 $V(\text{NH}_3) : V(\text{He}) = 15 : 85$ 的混合气, 30 mL/min, 吸附 30 min, 然后切换为纯 He 吹扫, 待基线平稳后, 以 10℃/min 升温速率升至 600℃, TCD 检测器检测 NH_3 的脱附量。在美国康塔 (Quantachrome) 公司的 Quantachrome Quadrasorb S 型物理吸附仪上进行氮气吸附-脱附试验, 测定样品的比表面积、孔径和孔结构。在日本岛津公司 LabX XRD-6000 型全自动旋转靶 X 射线衍射仪上进行结构分析, $\text{Cu-K}\alpha$ 射线, Ni 滤波, 40 kV, 30 mA, 8°/min 的扫描速度, 步长 0.01°, 扫描范围为 5°~35°。采用日本岛津公司 FT-IR 8400 型红外光谱仪进行红外扫描分析。采用 S-4800 扫描电镜和 JEM-2100F 透射电镜分别观察样品的形貌以及晶粒大小。拉曼光谱采用英国雷尼绍公司的 InVia 激光共焦显微拉曼光谱。

2 结果与讨论

2.1 TEAOH/SiO₂ 的影响

图 1(a) 为凝胶中 TEAOH/SiO₂ 对合成的 Beta 沸石的影响。当 TEAOH/SiO₂ 比小于 0.02, 140℃ 晶化 2 d, 很难观察到 Beta 沸石的特征衍射峰。保持其他条件不变, 当 TEAOH/SiO₂ 比为 0.04 时, 样品在 $2\theta=7.55^\circ$ 和 22.44° 处出现衍射峰, 且 $2\theta=7.55^\circ$ 为一宽峰, 而 $2\theta=22.44^\circ$ 为一尖峰, 这与文献[8-10]报道的 Beta 沸石独特的拓扑结构相吻合。TEAOH/SiO₂ 比进一步增大, Beta 沸石的特征衍射峰逐渐增强, 当 TEAOH/SiO₂ 比增大到 0.08 时, 进一步增加模板剂的用量, Beta 沸石特征衍射峰无明显变化。上述结果表明相比于水热合成^[9-10], “蒸汽相转化”法制

备 Beta 沸石模板剂用量相对较少。

2.2 凝胶碱度的影响

保持晶化温度 140℃、晶化时间 2 d 不变的情况下, 通过改变凝胶 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比, 制备的 Beta 沸石的 XRD 图谱如图 1(b) 所示。当 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 在 0.06~0.08 之间, 产物主要为无定型; 当 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 为 0.12 时, 产物为纯 Beta 沸石; 当 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 为 0.12~0.18 之间, 凝胶中碱度增大, 合成样品的 Beta 沸石特征衍射峰增强; 当碱度进一步增大, 样品中 Beta 沸石的结晶度反而降低。这可能是因为干胶碱度过高抑制了 Beta 沸石晶体的生长^[10], 进而影响到样品的结晶度。

2.3 液相的影响

在沸石结晶的整个过程中, 干胶和作为蒸汽源的液态水被物理分离^[8,11-12], 是“蒸汽相转化”法的一个重要特点。预先加入反应釜底部的水形成蒸汽吸附在干胶的内外表面, 然后参与沸石的成核和晶体生长过程^[11]。但是, 过多水分聚集在干凝胶的空隙内, 可能会影响晶体生长, 因为过多水形成的局部连续水相会导致有机模板作用下降^[12]。因此, 对于“蒸汽相转化”法来说, 水蒸汽对沸石形成的作用是至关重要的。图 1(c) 为不同 H_2O /干胶比条件下得到 Beta 沸石的 XRD 图谱, 由图可见合成体系中 H_2O /干凝胶比值在 0.02~0.30 之间可以得到 Beta 沸石, 且随着 H_2O /干胶比增大, Beta 沸石结晶度降低; 当 H_2O /干凝胶比值大于 0.40 时, 样品几乎为无定型。

2.4 晶化时间的影响

晶化时间对 Beta 沸石影响见图 1(d)。当晶化时

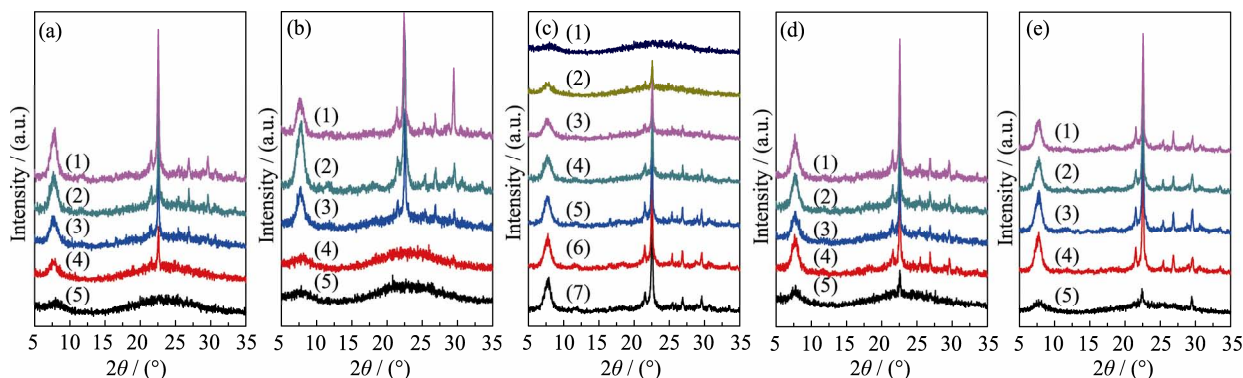


图 1 多级 Beta 沸石的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the as-synthesized Beta zeolite

(a) With different TEAOH/SiO₂ ratios in the precursors gel 1-5 of 0.10, 0.08, 0.06, 0.04, 0.02, respectively; (b) With different $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratios in the precursors gel 1-5 of 0.24, 0.18, 0.12, 0.08, 0.06, respectively; (c) With different H_2O /dry gel ratios during the “steam-assisted conversion” process 1-7 of 0.50, 0.40, 0.30, 0.25, 0.20, 0.10, 0.02, respectively; (d) With different steaming-treated time 1-5 for 72 h, 60 h, 48 h, 36 h, 24 h, respectively; (e) With different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios in the precursors gel 1-5 at 100, 80, 60, 40, 20, respectively

间小于 24 h, 样品以无定型为主; 当晶化时间延长到 36 h, 得到了结晶度较高的 Beta 沸石; 随着晶化时间进一步延长, Beta 沸石的结晶度并无明显变化。表明在该合成体系下, 晶化时间为 36 h 时 Beta 晶体生长已接近完成。而水热法合成样品, 当晶化时间达到 96 h 以上, 如 Beta-40-96-h 样品(未附图), 其结晶度与蒸汽相转化 48 h 的样品 Beta-40-48-s 结晶度相当。上述结果也表明与水热合成法相比^[9-10], “蒸汽相转化”法所需时间相对较短。

2.5 硅/铝比的影响

凝胶硅铝比对合成多级 Beta 沸石的影响见图 1(e)。相同条件下, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比过低($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$), 样品主要为无定型; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40\sim60$ 所得样品结晶度较高; 硅铝比进一步增大, 样品的结晶度稍有下降。上述结果表明, 在该条件下制备 Beta 沸石, 硅物种与铝物种之间有一定匹配, 硅物种过多或者过少都不利于 Beta 沸石的形成, 并最终影响产物的结晶度。

2.6 多级 Beta 沸石的表征

图 2 为采用“蒸汽相转化”法合成的 Beta-r-48-s 以及水热法合成的 Beta-40-96-h 的 N_2 吸附-脱附等温线和 DFT 孔径分布图。由图 2 可见水热法制备的 Beta-40-96-h 的氮吸附-脱附曲线为“T”型等温线, 表明通过水热合成法制备的 Beta-40-96-h 主要为微孔材料。图 2 还表明利用蒸汽相转化制备的 Beta-r-48-s 沸石的 N_2 吸附-脱附曲线结合“T”和“IV”型等温线的特点。在较低的相对压力($p/p_0<0.1$)下氮气吸附量迅速上升, 归因于微孔填充; 在相对压力为 $p/p_0=0.45\sim0.8$ 处, 等温线出现了滞后环, 归因于毛细凝聚现象^[8-10]。上述结果表明, 利用“蒸汽相转化”法合成的 Beta-r-48-s 沸石样品中生成了中孔结构。

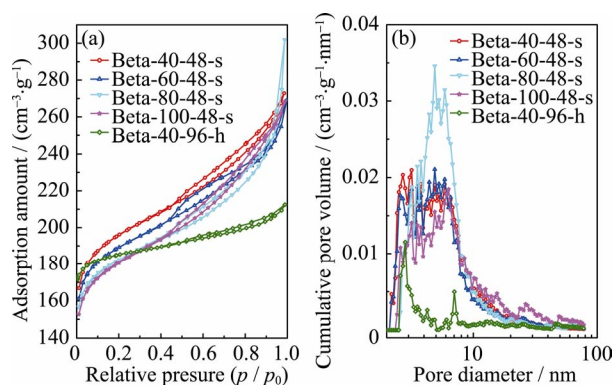


图 2 合成的 Beta 沸石样品的 N_2 吸附-脱附曲线(a)和 DFT 孔径分布曲线(b)

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and DFT pore size distributions curves (b) of Beta zeolite samples

图 2(b)为样品对应的孔径分布曲线图。从孔径分布图上可以看出, “蒸汽相转化”法制备的样品中具有显著的介孔结构, 且样品中介孔尺寸主要分布在 2~30 nm 之间; 与样品 Beta-40-48-s 相比, 对应的水热法制备样品 Beta-40-96-h 很难观测到相似的介孔结构。

表 1 为合成 Beta 沸石的孔结构参数数据。水热合成的样品 Beta-40-96-h 具有较大的微孔面积($S_{\text{MIC}}=621 \text{ m}^2/\text{g}$)和微孔容积($V_{\text{MIC}}=0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$), 应该归因于其较大的晶粒尺寸(图 5(b)); “蒸汽相转化”法制备的样品具有大的 BET 表面积($S_{\text{BET}}=692\sim754 \text{ m}^2/\text{g}$), 相对较大的孔体积($0.36\sim0.44 \text{ cm}^3/\text{g}$)和较高的介孔容积($0.13\sim0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$)。与水热合成法制备的样品 Beta-40-96-h 相比, 对应的蒸汽相转化样品 Beta-40-48-s 微孔特性($S_{\text{MIC}}=600 \text{ m}^2/\text{g}$; $V_{\text{MIC}}=0.24 \text{ cm}^3/\text{g}$)稍有减小, 归因于其三维微孔结构有序性因粒径减少而受到削弱的缘故。与样品 Beta-40-96-h ($S_{\text{EXT}}=51 \text{ m}^2/\text{g}$; $V_{\text{MESO}}=0.07 \text{ cm}^3/\text{g}$)相比, “蒸汽相转化”所得样品 Beta-40-48-s 具有更大的外表面积($S_{\text{EXT}}=154 \text{ m}^2/\text{g}$)和更高的介孔容($V_{\text{MESO}}=0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$)。较高的外表面积和介孔容积可归因于蒸汽相转化制得的样品晶粒的纳米化^[6]。上述结果进一步表明合成的 Beta 沸石具有显著的多级孔结构特征。

图 3 是 Beta-40-48-s 的扫描电镜和透射电镜照片, 由图 3(a)可见合成的 Beta 沸石是由大小为 200~300 nm 椭球状颗粒相互粘连在一起形成大的“整块”沸石材料。从图 3(b)可见, 这些大小不一的椭球状颗粒是由数十纳米的初级晶粒组成。图 3(c)透射电镜图像表明这些构成椭球状颗粒的初级纳米粒子粒径在 10~40 nm 之间(与表 1 的初级晶粒大小很好吻合), 且取向各异, 从图 3(c)还可以看见初级晶粒之间存在几个纳米至几十纳米的晶粒间隙, 这与图 2(b)的孔径分布结果很好吻合。

图 4 是干胶及 Beta 沸石的红外光谱图。Beta 沸石在 521、571、794 和 1089 cm^{-1} 处均出现了特征吸收峰, 其中 521 cm^{-1} 处吸收峰归属于双六元环的特征振动, 571 cm^{-1} 属于双五元环振动峰, 794 和 1089 cm^{-1} 谱带则归属于骨架四面体外部连接非对称伸缩振动^[13]。干胶在 794 和 1113 cm^{-1} 处出现归属于骨架四面体外部连接非对称伸缩振动峰^[13]。骨架四面体外部连接非对称伸缩振动的存在意味着干胶中的硅、铝物种以初级或次级结构单元^[14-16]形式存在。上述结果表明, 干胶制备过程相当于“预晶化作用”, 这种“预晶化作用”促使干胶体系中生成了沸石骨架构建所需的初级和次级结构单元。初

表 1 多级 Beta 沸石的结构参数
Table 1 Structure parameters of hierarchical Beta zeolite

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{\text{MIC}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{\text{EXT}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{MIC}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{MESO}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	Size of primary crystalline grain/nm
Beta-40-48-s	754	600	154	0.24	0.13	30 ^a
Beta-60-48-s	728	581	147	0.23	0.17	35 ^a
Beta-80-48-s	702	569	133	0.23	0.21	39 ^a
Beta-100-48-s	692	535	157	0.21	0.15	44 ^a
Beta-40-96-h	672	621	51	0.25	0.07	1500 ^b

a: Obtained by Scherrer equation; b: Obtained by SEM results

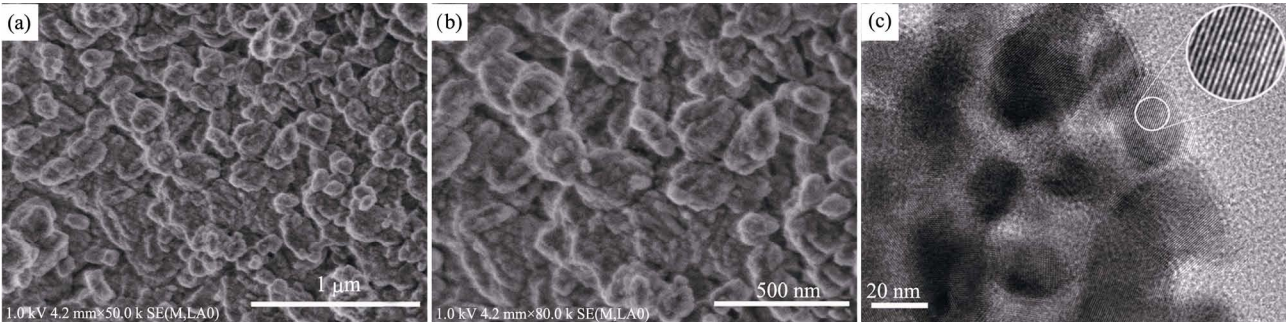


图 3 Beta-40-48-s 沸石的 SEM (a, b)和 TEM (c)照片
Fig. 3 SEM (a, b) and TEM (c) images of Beta zeolite Beta-40-48-s

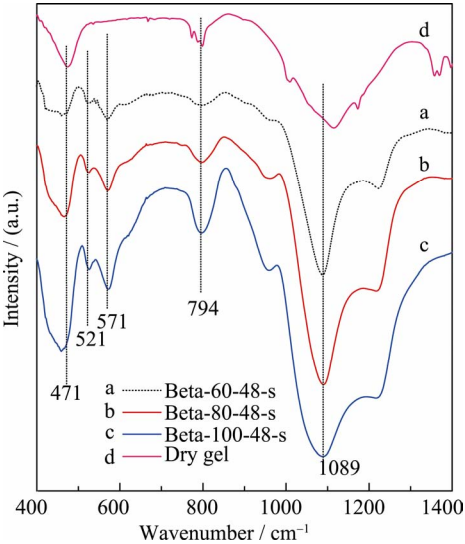


图 4 干胶及合成的 Beta 沸石的红外光谱图
Fig. 4 FT-IR spectra of dry gel and the hierarchical Beta zeolite samples

级和次级结构单元的存在,正是“蒸汽相转化”法较传统水热合成所需晶化时间较短的主要原因。

图 5(a, b, c)是水热晶化样品 Beta-40-t-h 的扫描电镜照片。当水热晶化时间为 48 h 时,样品主要为不规则的颗粒,并可见 1~2 μm 椭球型微粒,其表面较疏松粗糙(图 5(a));当晶化时间延长到 96 h 时,样品主要为 1 μm 左右的球形颗粒,且颗粒大小分布均匀(图 5(b)),这些球形颗粒外表面较为致密光滑(图

5(c))。干胶主要为蠕虫状多孔无定型材料,与水热晶化初期的样品截然不同,表面疏松多孔,且存在较多细小颗粒(图 5(d))。蒸汽处理 12 h 后的样品 Beta-40-12-s 为粒径分布在 10~50 nm 多晶组成的整“块状”材料(图 5(e));蒸汽处理时间进一步延长,上述“块状”材料开始“碎裂”成较小的“块状”样品,这些“碎裂”的“块状”区域由更为细小的初级纳米粒子构成。“碎裂”应该归因于从无定型向晶体转变过程中材料的骨架密度逐渐增大,“干胶”宏观体积仍然保持不变产生较大应力的结果。蒸汽处理时间进一步延长,这些“碎裂”区域逐渐分化成椭球状的多晶聚集体,如 Beta-40-24-s 为 100~300 nm 的多晶聚集体,这些不规则的多晶聚集体又由更小的初级纳米粒子组成(图 5(f));蒸汽处理时间继续延长,这些不规则的多晶聚集体逐渐由无规则向椭球状转变。由图 5(h)可见,合成的 Beta-40-48-s 沸石是由大小为 200~300 nm 椭球状颗粒相互粘连在一起形成大的整块沸石材料。

拉曼光谱对沸石骨架中环的存在非常敏感^[17-19],为进一步分析干胶中是否存在环等次级结构单元,采用拉曼光谱对制备的干胶进行分析。拉曼光谱中对应于 400~500 cm⁻¹ 的峰应归结为沸石骨架中存在的四元环或六元环弯曲振动。图 5(i)为干胶的拉曼光谱,420 cm⁻¹ 处谱峰为四元环振动^[20-21],673 cm⁻¹ 处谱峰可能对应于一些铝的氧化物和氢氧化物^[22],

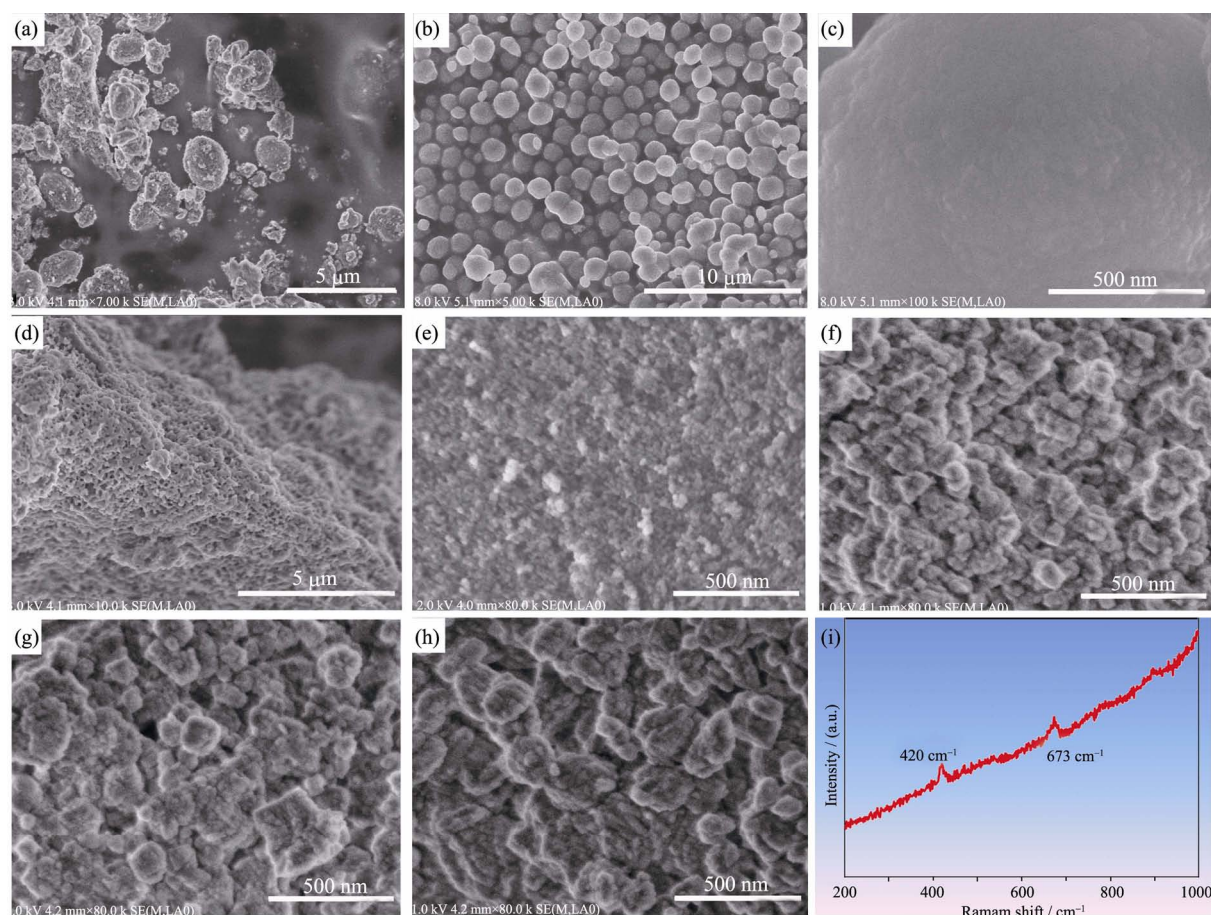


图 5 样品的 SEM 照片(a~h)和拉曼光谱(i)

Fig. 5 SEM images (a-h) and Raman spectrum (i) of Beta-40

(a) Beta-40-48-h; (b, c) Beta-40-96-h; (d) Beta-40-0-s; (e) Beta-40-12-s; (f) Beta-40-24-s; (g) Beta-40-36-s;
(h) Beta-40-48-s; (i): Raman spectrum of Beta-40-0-s

也可能是由围绕在 Beta 沸石周围一些非晶体结构的 Si-O 矩阵所产生的^[23-24]。拉曼光谱分析结果进一步表明, 利用“蒸汽相转化”制备 Beta 沸石的干胶中存在某些次级结构单元, 如四元环, 这些环的存在有利于无定型的前驱体向三维 BEA 晶体结构转变。

与传统水热合成方法不同, 干胶的形成是“蒸汽相转化”法制备沸石初步过程, 在构建 Beta 沸石骨架过程中, 初级和次级结构单元的形成是必不可少的。在干胶制备过程中, 由于原始凝胶中的水在高温下蒸发后促使 TEA^+ 浓缩富集, 增强次级结构单元的稳定性^[16], 初级和次级结构单元在一定条件下进化成 Beta 沸石的晶核^[8,14], 并促使大量 Beta 沸石成核中心产生^[8]。蒸汽相转化过程中, 大量晶核促使纳米晶体生成进而组装成 Beta 沸石纳米多晶聚集体。

基于前述结果, 提出多级 Beta 沸石的形成机制如下: (1)干胶制备过程中生成初级和次级结构单元(前述的红外、拉曼表征结果), 如图 6 中“a→b”过程所示; (2)在适宜条件下初级和次级结构单元进一步

“进化”成 Beta 沸石晶核^[14], 这个过程可能产生于干胶制备过程, 也可能产生于蒸汽相转化过程的初始阶段, 如图 6 中“b→c”所示; (3)干胶中的初级和次级结构单元有利于在短期内形成众多的 Beta 沸石核, 较高的成核/晶体生长速率有利于在较短时间内形成众多的 Beta 微晶, 由于单个的纳米晶粒在热力学上极不稳定, 彼此相互吸引以降低自己表面能, 并趋于热力学稳定形式^[2], 最终形成纳米多晶 Beta 沸石聚集体, 如图 6 中“c→d→e”所示。在“蒸汽相转化”法制备沸石的过程中, 干胶制备中产生的“初级”和“次级”结构单元有以下几个方面的积极作用: (1)有利于成核或形成目标沸石微晶, 加快无定型前驱体向沸石晶体结构转变, 这也是“蒸汽相转化”法较传统水热合成沸石晶化时间更短的原因之一; (2)有利于短时间内形成众多晶核或微晶, 进一步促使合成体系形成纳米多晶聚集体。

图 7 为所合成多级 Beta 沸石的 NH_3 -TPD 图谱, 所有的样品都具有两个明显的脱附峰。一个峰集中在 $220\sim 240^\circ\text{C}$, 对应催化剂的弱酸酸位; 另一个在

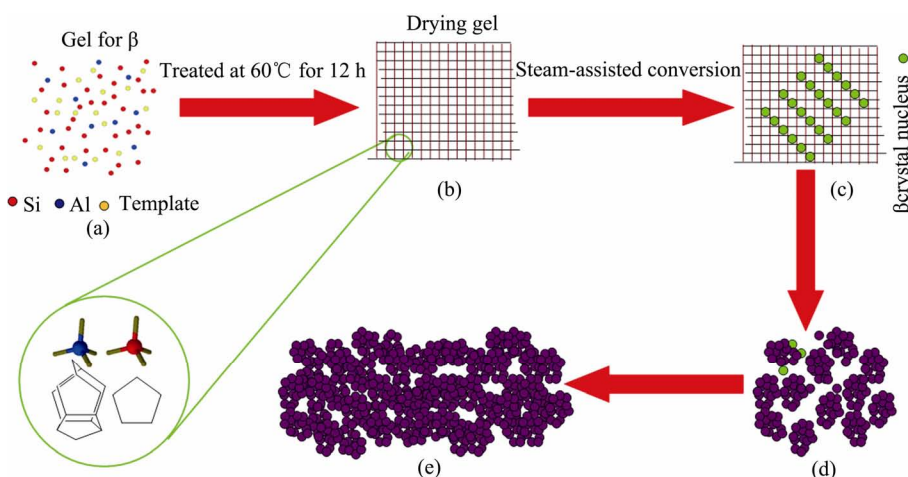
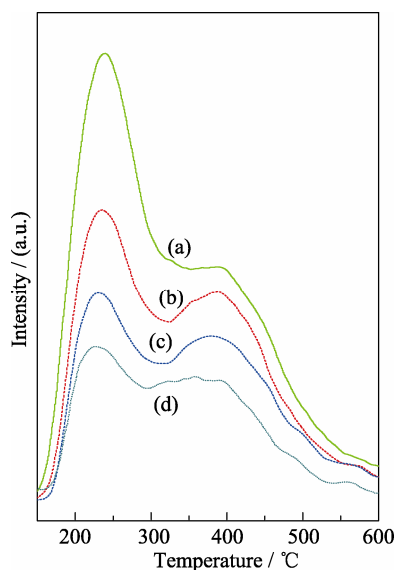


图 6 多级孔 Beta 沸石形成机制示意图

Fig. 6 Schematic representation of the process of hierarchical Beta composed of nanocrystals

图 7 多级 Beta 沸石的 NH_3 -TPD 图谱Fig. 7 NH_3 -TPD spectra of hierarchical Beta zeolite

(a) Beta-40-48-s; (b) Beta-60-48-s; (c): Beta-80-48-s; (d) Beta-100-48-s

380~400°C 之间, 对应催化剂的强酸酸位。图 7 还表明, 随着样品的硅铝比增大, 其酸量减少。

3 结论

采用“蒸汽相转化”法合成了多级 Beta 沸石。分别对凝胶碱度、模板剂用量、硅铝比的变化以及晶化时间等影响因素进行了详细探讨, 并对制备的多级 Beta 沸石进行了详细表征, 结果表明:

1) 在 140°C 下, 当 $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2=0.04\sim 0.10$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.12\sim 0.24$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{干胶}=0.02\sim 0.3$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40\sim 100$ 、晶化时间大于 36 h 的条件下可以得到 Beta 沸石;

2) Beta 沸石为 10~40 nm 的初级晶粒构成的多晶聚集体, 存在 2~30 nm 之间的介孔结构;

3) 制备的样品具有较大的 BET 表面积($S_{\text{BET}}=692\sim 754 \text{ m}^2/\text{g}$)、外表面积($S_{\text{EXT}}=133\sim 157 \text{ m}^2/\text{g}$)、孔体积($0.36\sim 0.44 \text{ cm}^3/\text{g}$)和较高的介孔容积($0.13\sim 0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$), 为典型的多级孔 Beta 沸石。

参考文献:

- [1] ZHANG H Y, WANG G S, ZHENG J J, *et al.* Synthesis of hierarchical ZSM-5 composed of nanocrystals without a secondary template. *Chemistry Letters*, 2016, **45**(4): 481–483.
- [2] ZHENG J J, ZHANG H Y, LIU Y J, *et al.* Synthesis of wool-ball-like ZSM-5 with enlarged external surfaces and improved diffusion: a potential highly-efficient FCC catalyst component for elevating pre-cracking of large molecules and catalytic longevity. *Catalysis Letters*, 2016, **146**(8): 1457–1469.
- [3] CAMBLOR M A, CORMA A, VALENCIA S J. Characterization of nanocrystalline zeolite Beta. *Microporous & Mesoporous Materials*, 1998, **25**(1/2/3): 59–74.
- [4] LANDAU M V, TAVOR D, REGEV O, *et al.* Colloidal nanocrystals of zeolite β stabilized in alumina matrix. *Chemistry of Materials*, 1999, **11**(8): 2030–2037.
- [5] XU W Y, DONG J X, LI J P, *et al.* A novel method for the preparation of zeolite ZSM-5. *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, 1990, **10**(10): 755–756.
- [6] ZHENG J J, ZHANG H Y, PAN M, *et al.* Synthesis of monolith hierarchical ZSM-5 zeolite composed of nanocrystals by vapor-phase transformation method. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(11): 1157–1162.
- [7] ZHANG J L, CAO P, YAN H Y, *et al.* Synthesis of hierarchical zeolite Beta with low organic template content via the steam-assisted conversion method. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **291**: 82–93.
- [8] MOLLER K, YILMAZ B, JACUBINAS R M, *et al.* One-step synthesis of hierarchical zeolite Beta via network formation of uniform nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(14): 5284–5295.
- [9] ZHAO Q Q, QIN B, ZHENG J J, *et al.* Core-shell structured zeolite-zeolite composites comprising Y zeolite cores and nano- β zeolite

- shells: synthesis and application in hydrocracking of VGO oil. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **257**: 262–272.
- [10] ZHENG J J, MA J H, WANG Y, *et al.* Synthesis and catalytic property of a zeolite composite for preparation of dimethyl ether from methanol dehydration. *Catalysis Letters*, 2009, **130**(3): 672–678.
- [11] MATSUKATA M, OGURA M, OSAKI T, *et al.* Conversion of dry gel to microporous crystals in gas phase. *Topics in Catalysis*, 1999, **9**(1): 77–92.
- [12] CHEN B H, HUANG Y N. ^{17}O solid-state NMR spectroscopic studies of the involvement of water vapor in molecular sieve formation by dry-gel conversion. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**(19): 6437–6446.
- [13] ZHANG X W, GUO Q, QIN B, *et al.* Structural features of binary microporous zeolite composite Y-Beta and its hydrocracking performance. *Catalysis Today*, 2010, **149**(1): 212–217.
- [14] RANI V R, SINGH R, PRAMATHA PAYRA A, *et al.* Existence of colloidal primitive building units exhibiting memory effects in zeolite growth compositions. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**(52): 20465–20470.
- [15] HOUSSIN C J Y, KIRSCHHOCK C E A, MAGUSIN P C M M, *et al.* Combined *in situ* ^{29}Si NMR and small-angle X-ray scattering study of precursors in MFI zeolite formation from silicic acid in TPAOH solutions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, **5**(16): 3518–3524.
- [16] INAGAKI S, NAKATSUYAMA K, SAKA Y, *et al.* Elucidation of medium-range structure in a dry gel-forming BEA-type zeolite. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(28): 10285–10293.
- [17] DUTTA P K, SHIEH D C, PURI M. Correlation of framework Raman bands of zeolites with structure. *Zeolites*, 1988, **8**(4): 306–309.
- [18] DUTTA P K, TWU J. Influence of framework silicon/aluminum ratio on the Raman spectra of faujasitic zeolites. *Journal of Physical Chemistry*, 1991, **95**(6): 2498–2501.
- [19] HOLMES A J, KIRKBY S J, OZIN G A, *et al.* Raman spectra of the unidimensional aluminophosphate molecular sieves $\text{AlPO}_4\text{-11}$, $\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{AlPO}_4\text{-8}$, and VPI-5. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, **98**(17): 4677–4682.
- [20] 于 沂. 紫外共振拉曼光谱表征沸石分子筛. 长春: 吉林大学硕士学位论文, 1999.
- [21] CHEN Z, SONG W J, ZHU S H, *et al.* Synthesis of a multi-branched dandelion-like SAPO-11 by an *in situ* inoculating seed-induced-steam-assisted conversion method (SISAC) as a highly effective hydroisomerization support. *RSC Advances*, 2017, **7**(8): 4656–4666.
- [22] DE FARIA D L A, VENAUNCIO SILVA S, DE OLIVEIRA M T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1997, **28**(11): 873–878.
- [23] TOSHEVA L, MIHAILOVA B, VALTCHEV V, *et al.* Zeolite beta spheres. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2001, **48**(1/2/3): 31–37.
- [24] LEWANDOWSKA A E, BANARES M A, TIELENS F, *et al.* Different kinds of tetrahedral V species in vanadium-containing zeolites evidenced by diffuse reflectance UV–Vis, Raman, and periodic density functional theory. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(46): 19771–19776.