

晶种导向蒸汽辅助晶化法全硅 BETA 沸石的合成研究

冯守爱¹, 周俊¹, 杨玄宇², 刘鸿¹, 黄江锋¹,
白家峰¹, 程晓维², 邓勇辉²

(1. 广西中烟工业有限责任公司技术中心, 南宁 530001; 2. 复旦大学 化学系, 上海 200433)

摘要: 全硅 BETA 沸石在卷烟烟气减害和石油化工领域有较好的应用前景。利用单模板剂合成方法——晶种导向蒸汽辅助晶化法(SAC)合成了全硅的 BETA 沸石。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、红外(FT-IR)和氮吸附对样品进行了分析。结果表明, 晶种量、模板剂四乙基氢氧化铵(TEAOH)和碱度对全硅 BETA 沸石的合成有着重要的影响。同时还发现, 利用 SAC 法合成的全硅 BETA 沸石晶体中, 四方晶系(A 晶型)占有 58%~68%, 并且原料的配比不影响 A 晶型的丰富程度。全硅 BETA 沸石具有一定疏水性, 有望用于有机物/水分离体系。

关键词: 晶种导向; 蒸汽辅助晶化法; SAC; 全硅; BETA 沸石

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Synthesis of Pure-silica BETA Zeolite by the Method of Seed-direct Steam-assisted Crystallization

FENG Shou-Ai¹, ZHOU Jun¹, YANG Xuan-Yu², LIU Hong¹, HUANG Jiang-Feng¹,
BAI Jia-Feng¹, CHENG Xiao-Wei², DENG Yong-Hui²

(1. Technology Center of China Tobacco Guangxi Industrial Co., Ltd, Nanning 530001, China; 2. Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The pure-silica zeolite BETA has a promising prospect in the field of cigarette harm reduction and petrochemical industry. In present work, the single-template method, named as the seed-direct steam-assisted crystallization (SAC), was used to synthesize the pure-silica zeolite BETA. And then the samples were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), nitrogen adsorption, and Fourier Transform infrared spectroscopy (FT-IR). The results revealed that BETA seeds, template (TEAOH) and alkalinity exert great effects on the synthesis of pure-silica zeolite BETA. The BETA zeolite with polymorph A enrichments (58%-68%) is synthesized by SAC method, which can not be affected by the change of molar ratio of the raw materials. The pure-silica zeolite BETA possesses the hydrophobic properties, which can be used in the separation of organic/H₂O, and the removal of harmful organic materials in cigarette smoke.

Key words: seed-directed; steam-assisted-crystallization; SAC; pure-silica; zeolite BETA

1967 年, 人类首次利用含有阳离子的有机物作为模板剂合成出高硅铝比沸石^[1], 这种沸石具有更高的热稳定性和酸性。BETA 沸石是一种大孔三维

结构的沸石, 其通道是无笼结构的开放系统, 孔道直径在 0.75~0.8 和 1.2~1.3 nm 之间^[2], 具有耐酸和抗结焦性好等特点和较好的选择催化性能。与在卷

收稿日期: 2017-11-20; 收到修改稿日期: 2018-02-24

基金项目: 上海自然科学基金重点项目(15ZR1402000); 上海浦江人才计划(16PJ1401100)

Natural Science Foundation of Shanghai (15ZR1402000); Shanghai Pujiang Talent Program (16PJ1401100)

作者简介: 冯守爱(1974-), 男, 博士. E-mail: 897178472@qq.com

通讯作者: 程晓维, 副教授. E-mail: xwcheng@fudan.edu.cn

烟烟气减害^[3-5]、石油化工中研究^[6-7]或应用广泛的Y型沸石相比,BETA沸石具有大范围可调变的硅铝比,具有更好的热稳定性和水热稳定性。与另一种应用较广的ZSM-5沸石相比,BETA沸石的三维十二元环大孔道结构不仅有利于反应物分子和产物分子的扩散而使其具有较高的催化稳定性,而且不失其对反应物分子、反应中间体及产物分子良好的选择性。因此BETA沸石具有多方面独特的性能,在烟气减害、石油化工领域中具有十分重要的应用前景。它的主要催化反应有烷基化反应、烷基异构化反应、烷基转移反应和烃基裂解反应等^[8]。Nersam等^[9]利用高分辨率电子显微镜、电子衍射结合计算机辅助模拟技术,对BETA沸石的结构进行了研究,认为BETA沸石是两种原型结构有序堆积成的堆垛层错结构,它们分别是A型(四方晶系)和B型(单斜晶系)。Higgins等^[10]通过构造模型法,原子间最小二乘法修正和骨架模型的XRD拟合相结合的方法,发现BETA沸石除了A型和B型两种结构之外,还有第三种原型结构C型(单斜晶系)。

BETA沸石的合成方法通常有水热法^[11]、气固相法^[12]、微波法^[13]、转晶法^[14]和空间限域法^[15]等。高硅BETA沸石具有特殊的表面性质、酸性和稳定性,在吸附和催化等领域获得一定关注,通常采用脱铝法获得。全硅BETA沸石还可以用二甲基二苯基铵等作为模板剂,通过水热法直接合成^[16]。Moller等^[17]报道了一种新颖的SAC法,在极少量水体系中,合成BETA沸石分子筛。肖丰收等^[18]报道了一种全新的无有机模板剂合成BETA分子筛的方法。但上述合成的均是低硅铝比BETA沸石。本文以四乙基氢氧化铵(TEAOH)作为有机模板剂,在晶种导向作用下,利用蒸汽辅助晶化法合成全硅BETA沸石。

1 实验方法

1.1 试剂

白炭黑(FS),四乙基氢氧化铵(TEAOH),NaOH,BETA晶种(Si/Al=28)。

1.2 合成方法

以 $\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{TEAOH}:\text{H}_2\text{O}$ 为1:0.3:0.1:9.4的摩尔配料比(Seed/SiO₂=10wt%)计算各种原料的用量,准确称取FS 6 g,NaOH(分析纯)12.462 g,TEAOH(25% 达华公司)5.888 g,H₂O 12.462 g。将NaOH、TEAOH和H₂O加入塑料杯中充分混合,用塑料棒搅拌约10 min,加入BETA沸石晶种并搅拌,然后缓慢加入FS,边加边搅拌,直至原料成为糊状。将原料放入60℃烘箱内烘干成干胶(DG)、捣碎,

称取3 g DG置于聚四氟乙烯制成的多孔筛子中,在45 mL不锈钢反应釜底放入0.75 mL H₂O,并用不锈钢丝将装有DG的筛子固定在反应釜中部,不接触水的位置。旋紧釜钮,放入预热过的150℃烘箱中,恒温静置晶化,时间约48 h。反应完全后,取出反应釜,冷却,产物经过滤、洗涤后在80℃烘箱内烘干,得到全硅BETA沸石样品。

1.3 样品表征

用Philips XL-30扫描电镜表征样品形貌。以S4 EXPLORER自动衍射仪测试样品的X射线粉末衍射图谱,进行物相鉴定,测试条件为:Cu K α ,Ni滤波,管压30 kV,管电流20 mA,狭缝宽度0.3 nm,扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 35^\circ$,扫描速率 $8^\circ/\text{min}$ 。用Micromeritics ASAP 2000吸附仪测定样品低温氮吸/脱附等温线。用Nicolet Magna-550红外光谱仪测定样品的红外图谱。

2 结果与讨论

2.1 结晶分析

采用晶种导向SAC法合成的全硅BETA沸石样品如表1所示。在 $\text{TEA}^+/\text{SiO}_2<0.2$ 体系中,当Seed/SiO₂=2wt%,无法合成全硅BETA沸石;当提高晶种含量至5wt%~10wt%时,则能够合成出结晶度较好的全硅BETA沸石。说明晶种在BETA沸石结晶过程中起到了重要的导向作用,并且晶种含量必须大于2wt%。此外,配料比的总碱度也有着重要的影响。从表1中编号14到17样品中可以看出,当 OH^-/SiO_2 为0.4或0.5时,均能够结晶生成BETA沸石;但当 OH^-/SiO_2 降至0.3时,无法结晶生成BETA沸石,即使另外加入NaCl,也未能结晶生成BETA沸石,可以排除Na⁺对于结晶的影响,因此当 OH^-/SiO_2 降低至0.4以下时,利用SAC法无法合成全硅的BETA沸石。除了晶种与总碱度对结晶度有影响外,TEAOH含量对结晶度也有作用,如表1的编号1,当TEAOH含量降低至0时,利用SAC法也无法得到全硅的BETA沸石,因此TEAOH对于BETA沸石的结晶也有导向作用;而当 $\text{TEA}^+/\text{SiO}_2>0.1$ 时,在合适反应条件下,均可获得较高结晶度的BETA沸石(表1和图1)。

2.2 晶体分析

图2(a)是预合成样品的XRD图谱,所合成样品的第一个BETA沸石特征峰都可以看出在强峰的左边有一个小的凸起,这种现象经常是由于在BETA沸石的骨架内部存在互相连通的不同晶形所造成的^[19]。通过对宽峰的XRD图谱分析,能够半定量地计

表 1 全硅 BETA 沸石的合成条件及产物列表
Table 1 Synthesis conditions and products of pure silica BETA zeolite

Code	Sample	Molar composition	(Seed/SiO ₂)/wt%	Temp.(°C)/Time (h)	Product
1	BETA-0T10S150/48	1SiO ₂ :0TEAOH : 0.4NaOH : 9.4H ₂ O	10	150/48	Amorphous
2	BETA-0.1T10S140/48	1SiO ₂ : 0.1TEAOH : 0.3NaOH : 9.4H ₂ O	10	150/48	Amorphous
3	BETA-0.1T2S150/48	1SiO ₂ : 0.1TEAOH : 0.3NaOH : 9.4H ₂ O	2	150/48	Amorphous
4	BETA-0.1T5S150/48	1SiO ₂ : 0.1TEAOH : 0.3NaOH : 9.4H ₂ O	5	150/48	BETA
5	BETA-0.1T8S150/48	1SiO ₂ : 0.1TEAOH : 0.3NaOH : 9.4H ₂ O	8	150/48	BETA
6	BETA-0.1T10S150/48	1SiO ₂ : 0.1TEAOH : 0.3NaOH : 9.4H ₂ O	10	150/48	BETA
7	BETA-0.2T2S150/48	1SiO ₂ : 0.2TEAOH : 0.2NaOH : 9.4H ₂ O	2	150/48	Amorphous
8	BETA-0.2T5S150/48	1SiO ₂ : 0.2TEAOH : 0.2NaOH : 9.4H ₂ O	5	150/48	BETA
9	BETA-0.2T8S150/48	1SiO ₂ : 0.2TEAOH : 0.2NaOH : 9.4H ₂ O	8	150/48	BETA
10	BETA-0.2T10S150/48	1SiO ₂ : 0.2TEAOH : 0.2NaOH : 9.4H ₂ O	10	150/48	BETA
11	BETA-0.3T2S150/48	1SiO ₂ : 0.3TEAOH : 0.1NaOH : 9.4H ₂ O	2	150/48	Amorphous
12	BETA-0.3T5S150/48	1SiO ₂ : 0.3TEAOH : 0.1NaOH : 9.4H ₂ O	5	150/48	BETA
13	BETA-0.3T8S150/48	1SiO ₂ : 0.3TEAOH : 0.1NaOH : 9.4H ₂ O	8	150/48	BETA
14	BETA-0.3T10S150/48	1SiO ₂ : 0.3TEAOH : 0.1NaOH : 9.4H ₂ O	10	150/48	BETA
15	BETA-0.3T10S150/48 I	1SiO ₂ : 0.3TEAOH : 0NaOH : 9.4H ₂ O	10	150/48	Amorphous
16	BETA-0.3T10S150/48 II	1SiO ₂ : 0.3TEAOH : 0NaOH : 9.4H ₂ O : 0.1NaCl	10	150/48	Amorphous
17	BETA-0.3T10S150/48III	1SiO ₂ : 0.3TEAOH : 0.2NaOH : 9.4H ₂ O	10	150/48	BETA

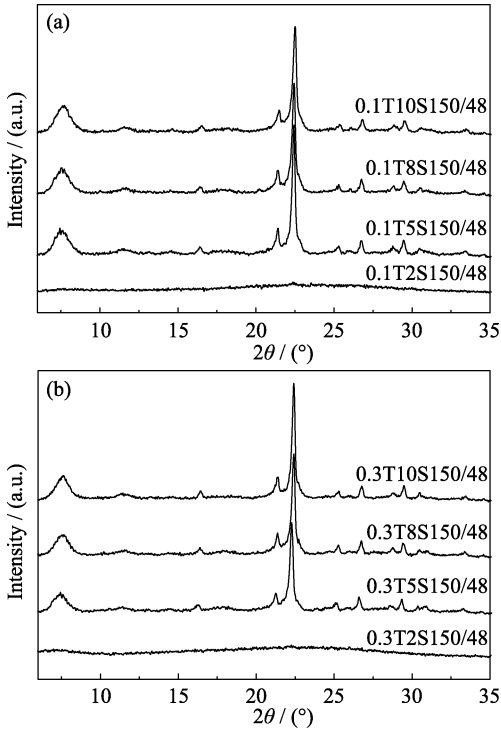


图 1 不同 TEAOH(a)和不同 BETA 晶种含量(b)下样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the samples synthesized under different TEAOH (a) and BETA seed contents (b)

算出 BETA 沸石骨架内不同晶形的含量。如图 3 所示, 将宽峰放大为 6°~10°后, 模拟成 7.16°和 7.81°两个峰的叠加。较低位置的峰(大约 7.16°)归属于 B 型晶体(单斜晶系), 较高位置的峰(大约 7.81°)归属于

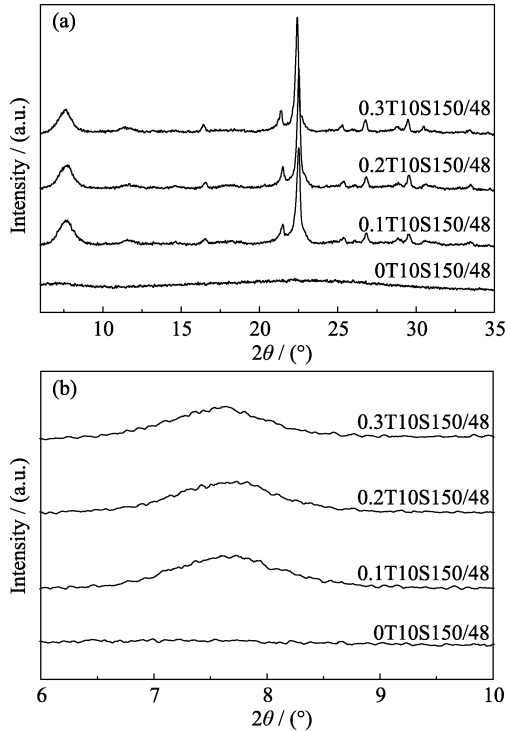


图 2 (a)预合成样品的 XRD 图谱和(b)预合成样品的小角 XRD 图谱
Fig. 2 (a) XRD patterns and (b) low angle XRD patterns of selected as-synthesized samples

A 型晶体(四方晶系), 通过观测峰的强度, 可以大致推算出该晶型的含量^[20]。对于 A 型在晶体中含量可以表达为 A/(A+B)的比例, 如表 2 所示, 可以看出其含量基本保持在 60%左右, 与文献高硅 BETA 样品

结果相一致。

2.3 形貌分析

通过 SEM 照片可以清楚地看到 SAC 法制成的

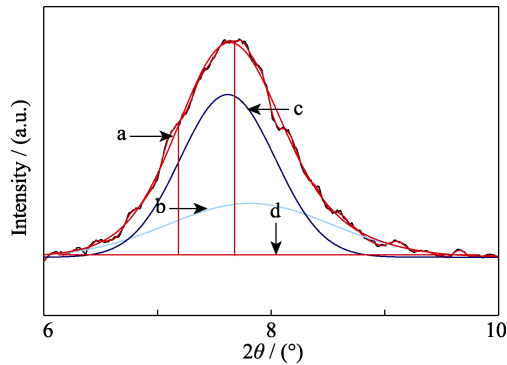


图 3 全硅沸石的小角 X 射线衍射分析(样品编号 BETA-0.1T10S150/48)
Fig. 3 Peak separation of the first low angle peak of pure silica zeolite beta(sample BETA-0.1T10S150/48)
(a) Observed data; (b) Lower angle peak; (c) Higher angle peak; (d) Base line data

表 2 样品的多晶性

Table 2 Polymorphic enrichments in SAC samples

Code	Sample	Height[cts] lower angle peak	Height[cts] higher angle peak	A/(A+B) peak ratio
1	BETA-0.3T 5S150/48	1000	1673	62.6%
2	BETA-0.3T 8S150/48	1102	1738	61.2%
3	BETA-0.3T 10S150/48	982	2073	67.9%
4	BETA-0.2T 5S150/48	1414	2235	61.2%
5	BETA-0.2T 8S150/48	945	2061	68.6%
6	BETA-0.2T 10S150/48	1139	2036	64.1%
7	BETA-0.1T 5S150/48	1358	1940	58.8%
8	BETA-0.1T 8S150/48	1211	2061	63.0%
9	BETA-0.1T 10S150/48	1252	2121	62.9%

全硅 BETA 沸石的形貌及大小, 如表 3、图 4 和图 5 所示。在 $\text{TEA}^+/\text{SiO}_2=0.1\sim0.3$ 体系下, 随着晶种量的增加, 生成的 BETA 沸石颗粒尺寸均有不同程度的减小。这是由于晶种作为成核中心, 使干胶更容易在其表面进行生长。随着晶种量的增加, 晶体生长的核增加, 所以合成的 BETA 沸石晶体随着晶种量的增加晶体尺寸逐渐减小。

从图 4 和图 5 可以看到, 在晶体生长过程中会形成椭圆形全硅 BETA 沸石小单晶, 尺寸在 150~630 nm 之间, 并且颗粒表面平整光滑, 具有很好的分散性, 晶体颗粒之间没有团聚现象。

2.4 BET 分析

将样品置于马弗炉中焙烧, 以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度从 10°C 升温至 550°C 脱除模板剂。并通过低温氮吸附仪对样品进行测定, 可以得到样品中的介-微孔比表面和孔容积。图 6 所示样品的氮吸附曲线为典型的 I 类吸附等温线, 表明全硅 BETA-0.3T10S150/48 和 BETA-0.3T5S150/48 具有微孔结构; 明显的迟滞环说明全硅 BETA 沸石样品中存在介孔, 并且这种介孔可能是由于纳米晶体在互相堆积的过程中所形成的晶间孔(图 4 和图 5)。随着晶种量的增加, 晶体的比表面积(BET)从 $422\text{ m}^2/\text{g}$ 增至 $553\text{ m}^2/\text{g}$ 。一般来说, 样品晶体的颗粒越小, 比表面积就越大^[21], 通过对图 4、图 5 与表 3 的观察与分析, 证明这一点。介孔比表面积较低, 说明利用 SAC 法合成的全硅

表 3 全硅 BETA 沸石样品颗粒尺寸

Table 3 Crystal sizes of the pure BETA zeolite samples

Code	Sample	Average size/nm
1	BETA-0.3T5S150/48	310
2	BETA-0.3T8S150/48	280
3	BETA-0.3T10S150/48	200
4	BETA-0.2T5S150/48	630
5	BETA-0.2T8S150/48	420
6	BETA-0.2T10S150/48	150
7	BETA-0.1T5S150/48	300
8	BETA-0.1T8S150/48	315
9	BETA-0.1T10S150/48	190

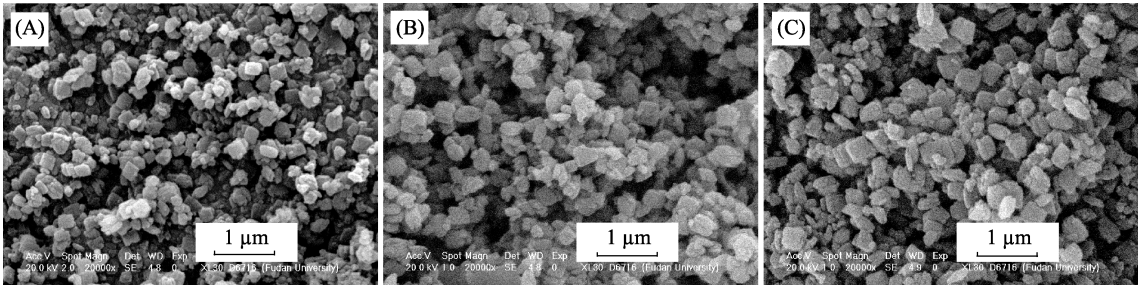


图 4 全硅 BETA 沸石样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of pure silica BETA zeolite samples

(A) BETA-0.1T10S150/48; (B) BETA-0.1T8S150/48; (C) BETA- 0.1T5S150/48

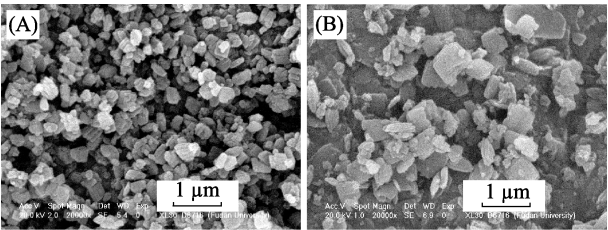


图 5 全硅 BETA 沸石样品的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of pure silica BETA zeolite samples
(A) BETA-0.3T10S150/48; (B) BETA-0.3T5S150/48

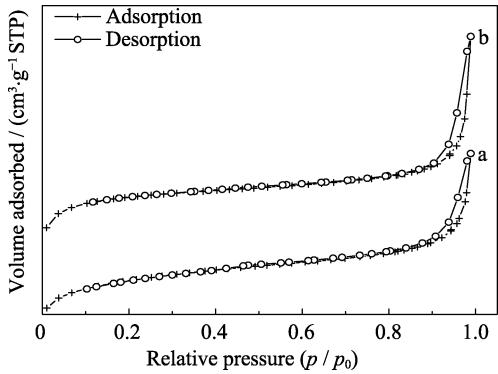


图 6 全硅 BETA 沸石样品低温氮吸附-脱附曲线
Fig. 6 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the selected pure-silica BETA zeolite samples
(a) BETA-0.3T5S150/48; (b) BETA-0.3T10S150/48

BETA 沸石虽然存在介孔, 但介孔含量不够丰富, 样品的孔道主要还是以微孔为主。

2.5 组分分析

由于 Al-O 键的振动频率比 Si-O 键低, 随着骨架中铝的摩尔分数的不同, 骨架振动的红外光谱也会有不同程度的位移, 因此可以通过对样品的红外光谱的测定, 快速了解样品的硅铝比, 1000 cm⁻¹附近的不对称伸缩峰的位置会随着铝含量的增加而降低^[22]。从图 7 可以看出, 1000 cm⁻¹处峰的位置向右位移至 1090 cm⁻¹的位置, 说明样品有较高的硅铝比。通过 XRF 来测定样品的硅铝比, 得到全硅 BETA 沸

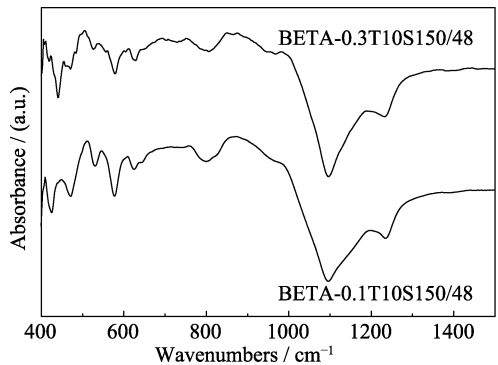


图 7 样品 BETA-0.3T5S150/48 和 BETA-0.1T10S150/48 的红外谱图
Fig. 7 FT-IR spectra of BETA-0.3T5S150/48 and BETA-0.1T10S150/48

表 4 样品的静态水吸附量
Table 4 Water absorption amount of selected pure silica BETA zeolite sample and BETA seeds

Code	Sample	Si/Al	m_1/g	m_2/g	$(m_2-m_1)/m_1$
1	BETA-0.3T10S150/48	∞	0.0698	0.0715	2.4%
2	BETA seeds	27	0.0417	0.0558	33.8%

石样品都含有 0.46%微量的铝。这是由于制样过程中使用了含有铝的 BETA 沸石晶种, 最终样品的硅铝比为 348。

2.6 静态水吸附测定

全硅 BETA 沸石的吸水性高, 因此在醇/水分离上有着优越的性能。通过全硅 BETA 沸石的静态水吸附测定, 能够很好地了解其吸水性能。

实验步骤如下: 将全硅的 BETA 沸石样品置于马弗炉中焙烧, 以 2℃/min 的速度从 10℃升温至 550℃脱去水分及模板剂, 得到干燥的沸石样品, 并称取重量得到 m_1 。将干燥后的沸石样品置于 90℃水蒸汽环境下吸水 24 h 后, 取出并降至室温, 称重后得到 m_2 。以吸水率 $=(m_2-m_1)/m_1$ 来描述沸石样品的吸水能力。从表 4 中可以看出, 全硅 BETA-0.3T10S150/48 相对于低硅的 BETA 晶种(BETA-seed), 水吸附量仅为 2.4%, 显示出较低的吸水能力, 说明 SAC 法合成的全硅 BETA 沸石作为疏水大孔吸附剂, 有希望应用在有机物/水分离上。

3 结论

利用晶种导向蒸汽辅助晶化法(SAC)合成全硅 BETA 沸石是一种比较廉价的合成方法。此方法只用到了—种模板剂——四乙基氢氧化铵(TEAOH), 此外硅源也是相对比较廉价的白炭黑。采用 SAC 合成法, 晶种量、碱度与 TEAOH 的量对产物均具有重要影响, 其合成条件为, TEAOH (0.1~0.3), 晶种 (5wt%~10wt%), OH⁻/SiO₂>0.4, 温度 150℃, 时间 48 h。利用此方法, 可以合成出颗粒大小在 150~630 nm 之间的全硅 BETA 沸石, 并且沸石晶体中 A 晶型的含量比较丰富, 在 58%~68%之间。颗粒大多呈现方形形状。由于颗粒互相堆积, 形成了少量介孔孔道。全硅 BETA 沸石具有一定疏水性, 有望用于有机物/水分离体系。

参考文献:

[1] WADLINGER R L, KERR G T, ROSINSKI E J, *et al.* Catalytic composition of a crystalline zeolite. U. S. A., C1, US 3308069. 1967. 03. 07.

- [2] BENSLAMA R, FRAISSARD J, ABIZANE A, *et al.* An example of the technique of studying adsorbed xenon by ^{129}Xe N.M.R.: approximate determination of the internal void space of zeolite beta. *Zeolites*, 1988, **8**(3): 196–198.
- [3] MARCILLA A, GÓMEZ-SIURANA A, BERENGUER D, *et al.* Reduction of tobacco smoke components yield in commercial cigarette brands by addition of HUSY, NaY and Al-MCM-41 to the cigarette rod. *Toxico. Rep.*, 2015, **2**(28): 152–164.
- [4] MARCILLA A, BELTRÁN M I, GÓMEZ-SIURANA A, *et al.* Effect of the concentration of siliceous materials added to tobacco cigarettes on the composition of the smoke generated during smoking. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015, **54**(6): 1916–1929.
- [5] LI Y Y, CAO Y, YUE M B, *et al.* Hierarchical composites to reduce *N*-nitrosamines in cigarette smoke. *Materials*, 2015, **8**(3): 1325–1340.
- [6] KUBIČKA D, KIKHTYANIN O. Opportunities for zeolites in biomass upgrading—lessons from the refining and petrochemical industry. *Catal. Today*, 2015, **243**(243): 10–22.
- [7] KHALIL U, MURAZA O, KONDOH H, *et al.* Robust surface-modified beta zeolite for selective production of lighter fuels by steam-assisted catalytic cracking from heavy oil. *Fuel*, 2016, **168**(1): 61–67.
- [8] VASILIADOU E S, GOULD, N S, LOBO R F. Zeolite-catalyzed formaldehyde-propylene prins condensation. *ChemCatChem*, 2017, **9**(23): 4417–4425.
- [9] NEWSAM J M, TREACY M M J, KOETSIER W T, *et al.* Structural characterization of zeolite beta. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1988, **420**(1859): 375–405.
- [10] HIGGINS J B, LAPIERRE R B, SCHLENKER J L, *et al.* The framework topology of zeolite beta. *Zeolites*, 1988, **8**(6): 446–452.
- [11] YOSHIHIRO K, SHINYA T, KEIJI I, *et al.* Crystallization behavior of zeolite beta in OSDA-free, seed-assisted synthesis. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(3): 744–750.
- [12] XU R R. Zeolite and Porous Materials, Beijing: Science Press, 2015: 171–175.
- [13] YOU H S, JIN H, MO Y, *et al.* CO₂ adsorption behavior of microwave synthesized zeolite beta. *Mater. Lett.*, 2013, **108**(5): 106–109.
- [14] HONDA K, YASHIKI A, ITAKURA M, *et al.* Influence of seeding on FAU-*BEA interzeolite conversions. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2011, **142**(1): 161–167.
- [15] YANG H, YANG P, LIU X, *et al.* Space-confined synthesis of zeolite beta microspheres via steam-assisted crystallization. *Chem. Eng. J.*, 2016, **299**(10): 112–119.
- [16] VAN DER WAAL J C, GIGUTTO M S, VAN BEKKUM H. Synthesis of all-silica zeolite beta. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, **10**(10): 1241–1242.
- [17] MÖLLER K, YILMAZ B, JACUBINAS R M, *et al.* One-step synthesis of hierarchical zeolite beta via network formation of uniform nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**(14): 5284–5295.
- [18] WU Q, LIU X, ZHU L, *et al.* Solvent-free synthesis of zeolites from anhydrous starting raw solids. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**(3): 1052–1055.
- [19] ZHU Z, XU H, JIANG J, *et al.* Structural reconstruction: a milestone in the hydrothermal synthesis of highly active Sn-beta zeolites. *Chem. Commun.*, 2017, **53**(93): 12516–12519.
- [20] TAKAGI Y, KOMATSU T, KITABANA Y. Crystallization of zeolite beta in the presence of chiral amine or rhodium complex. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, **109**(1/2/3): 567–576.
- [21] PETUSHKOV A, MERILIS G, LARSEN S C. From nanoparticles to hierarchical structures: controlling the morphology of zeolite beta. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2011, **143**(1): 97–103.
- [22] GONZÁLES-RIVERA JOSÉ, GALINDO-ESQUIVEL IGNACIO R, ONOR MASSIMO, *et al.* Heterogeneous catalytic reaction of microcrystalline cellulose in hydrothermal microwave-assisted decomposition: effect of modified zeolite beta. *Green Chem.*, 2014, **16**(3): 1417–1425.