

Beta 分子筛晶种法合成及其加氢脱氧性能

刘 琰¹, 陈玉晶¹, 李 闯^{1*}, 孟记朋¹, 王同华², 梁长海^{1*}

(1. 大连理工大学 化工学院 先进材料与催化工程实验室, 辽宁 大连 116024;

2. 大连理工大学 化工学院 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 采用晶种法制备一系列 Beta 分子筛, 考察了晶化温度和时间等因素对合成 Beta 分子筛的影响, 并采用 XRD、XRF、SEM、N₂ 物理吸附、TG-DSC 等手段对产物进行表征, 结果显示合成的 Beta 分子筛具有良好的结晶度、孔道结构、热稳定性和相近的硅铝比; 通过对初始凝胶进行老化处理可加快 Beta 分子筛的晶化速率, 产物晶粒尺寸变小、比表面积和孔容变大; 在晶种-凝胶体系中加入少量有机模板剂, Beta 分子筛的收率和热稳定性均有提升。NH₃-TPD 和 Pyridine-FTIR 分析结果表明不存在有机模板剂的晶种-凝胶体系中合成的 Beta 分子筛催化剂有更多的总酸量和 Brønsted 酸的数量, 使其在苯甲醚加氢脱氧反应中表现出高活性和环己烷选择性。

关键词: Beta 分子筛; 晶种导向合成; 陈化处理; 有机模板剂; 初始凝胶

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

Beta 分子筛是一种具有交叉十二元环通道结构的高硅沸石分子筛, 属于 BEA 拓补结构^[1-2]。Beta 分子筛具有独特的三维孔道结构, 有利于反应物分子和产物分子的扩散, 已被广泛应用于烃类加氢裂解、加氢异构化、烷烃芳构化、酰基化和烯烃水合等石油化工催化领域^[3-8]。

通常条件下, 合成 Beta 沸石分子筛需要使用季胺碱、季铵盐类(如四乙基氢氧化铵、四乙基溴化铵)作为有机模板剂(organic structure-directing agent, OSDA)^[9-11]。然而有机模板剂的大量使用导致了 Beta 沸石分子筛合成过程成本的高昂, 并且加剧了对环境的污染。Xie 等^[12]率先使用焙烧后的 Beta 沸石作为晶种, 在不加任何有机模板剂的凝胶中成功地合成了 Beta 沸石, 引起了学者和工业界的广泛关注。Majano 等^[13]报道了在少量有机模板剂的参与下, 在初始凝胶中加入不经焙烧过的 Beta 晶种也可以成功合成出 Beta 沸石。Kamimura 等^[14-15]详尽地考察了初始凝胶组成、晶种添加量以及硅铝比组成对合成 Beta 沸石的影响, 发现对初始凝胶经水热前处理后再加入晶种能够加快 Beta 沸石的晶化速率。Baerdemaeker 等^[16]考察了利用晶种作为结构导向剂的凝胶体系中合成 Beta 沸石分子筛作为催化剂, 并且在苯烷基化和正癸烷裂化反应展现了

很好的催化活性。尽管通过晶种法合成的 Beta 沸石具有硅铝比低、酸量大, 晶化速率比使用有机模板剂合成的 Beta 沸石更快等特点, 但在实际合成过程中, 由于不加入有机模板剂, 存在得到的产品晶体缺陷多、产物收率低且易出现杂晶等^[17-20]问题, 限制了其广泛应用。

为了改善上述存在的问题, 我们通过调变晶种法制备 Beta 沸石分子筛的原料配比、凝胶合成体系等工艺条件, 研究不同合成条件下产物的晶化速率、杂晶的比例、产物收率、晶粒尺寸以及热稳定性等性质的变化, 并考察不同的合成体系对其作为催化剂对苯甲醚加氢脱氧催化性能的影响。通过对底物苯甲醚加氢脱氧提质实现高选择性生成饱和烷烃液体燃料的方法, 得到绿色环保的清洁能源。

1 实验部分

1.1 Beta 分子筛的合成

1.1.1 晶种体系合成 Beta 分子筛 根据文献^[18]制备 Si/Al 为 12 的 H-Beta 沸石作为晶种。称取偏铝酸钠(AR, 57%(质量分数) Al₂O₃)、氢氧化钠分别溶于去离子水中形成澄清溶液, 缓慢向其中加入硅溶胶(40%(质量分数) SiO₂), 搅拌 1 h 形成均匀的混合凝胶, 加入 Beta 晶种再剧烈搅拌 5 ~

收稿日期: 2019-01-26; 修回日期: 2019-02-19.

基金项目: 辽宁省博士启动基金(20170520395)和中央高校基本科研业务费专项资金(DUT18ZD211)(The Doctoral Scientific Research Foundation of Liao Ning Province(20170520395) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (DUT18ZD211)).

作者简介: 刘琰(1993-), 男, 硕士生(LIU Yan (1993-), Male, Master student).

* 通讯联系人, E-mail: chuangli@dlut.edu.cn; changhai@dlut.edu.cn.

10 min, 形成晶种-凝胶混合物, 将其装入不锈钢釜内, 在 120~140 °C 恒温水热晶化. 原料配比为 1 : SiO_2 : 0.025 Al_2O_3 : 0.387 Na_2O : 27 H_2O , 晶种添加量 10% (质量百分数). 晶化结束收集产物经过滤、洗涤、干燥、焙烧得到 Na 型 Beta 沸石原粉, 铵交换后得到 H 型 Beta 沸石分子筛, 记作 Beta-SG (Seed+Gel).

1.1.2 晶种-老化体系合成 Beta 分子筛 其它步骤不变, 在加入晶种前将混合凝胶在 25、100、130 °C 密封陈化处理一定的时间, 随后取出陈化凝胶加入晶种搅拌均匀, 在 130 °C 晶化 10~60 h, 产物记作 Beta-SAG (Seed+Aging Gel).

1.1.3 晶种-有机模板剂体系合成 Beta 分子筛 其它步骤不变, 取一定量的四乙基氢氧化铵溶液 (AR, 25% (质量百分数) TEAOH) 加入混合溶液中, $\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0.06$. 随后分别加入硅溶胶和晶种搅拌均匀, 在 130 °C 晶化 12~44 h, 产物记作 Beta-SOG (Seed+Organic Template+Gel).

1.1.4 有机模板剂体系合成 Beta 分子筛 有机模板剂-凝胶体系合成 Beta 沸石分子筛的方法如下, 以硅溶胶为硅源, 偏铝酸钠为铝源, TEAOH 为有机模板剂. 原料摩尔配比 1 SiO_2 : 0.087 Al_2O_3 : 0.106 Na_2O : 0.266 TEAOH : 11.8 H_2O , 晶化温度 140 °C, 晶化时间 60 h, 产物记作 Beta-OG (Organic Template+Gel).

1.1.5 Pt/Beta 分子筛催化剂的制备 以氯铂酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 为 Pt 源, 用尿素沉淀法将不同合成体系得到的 H 型 Beta 制备成负载型分子筛催化剂, 90 °C 回流搅拌 24 h, 经离心、干燥、焙烧得到 Pt/beta 分子筛催化剂. 400 °C、20% O_2/Ar 气氛下焙烧 3 h, 得到不同凝胶体系合成的 Pt/Beta 分子筛催化剂, Pt 理论负载量为 1.0% (质量百分数).

1.2 Beta 分子筛的表征

采用日本 Rigaku 公司生产的 SmartLab 9 kw X 射线衍射仪测定合成样品的晶相结构, Cu 靶, 操作电压 40 kV, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 40^\circ$, 扫描速率 $20^\circ/\text{min}$. 相对结晶度的计算以样品的 XRD 谱图特征峰 ($20.0^\circ \sim 30.0^\circ$) 面积与相同测试条件下参比样品特征峰 ($20.0^\circ \sim 30.0^\circ$) 面积之比表示, 选取合成的所有样品中 XRD 谱图特征峰最强的样品作为标准样品^[18-19].

采用美国 FEI 公司生产的 NOVA NanoSEM 450 型场发射扫描电镜对所制备分子筛催化剂的形貌进行分析.

热重分析 (TG-DSC) 采用美国 TA SDT 650 同步

热分析仪, 在氩气气氛下从室温升到 1200 °C, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 并记录 TG-DSC 谱图.

采用 Bruker SRS-3400 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 测定样品的硅铝比; 负载型分子筛催化剂中 Pt 含量采用 Perkin-Elmer Optima 2000DV 等离子原子发射光谱仪进行分析 ((ICP-AES)).

采用美国 Quantachrome Autosorb-iQ 物理吸附仪对所制备催化剂或材料的比表面积、孔径分布及孔容进行分析. 样品测试前在 300 °C、0.133 Pa 条件下脱气 4 h, 于 -196 °C 下的吸附等温线计算样品比表面积和孔径分布. 比表面积采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算, 孔径分布采用非定域密度函数理论 (NLDFT) 方法计算.

采用吡啶吸附红外光谱对样品表面酸性进行分析, 仪器为 Bruker TENSOR 27 FT-IR spectrometer, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32. 经压片后的样品在 300 °C 下 N_2 吹扫 30 min, 降至室温吸附吡啶 30 min, 然后分别在 150、300 °C 采集样品的红外谱图.

采用 NH_3 -TPD 法分析测定样品的酸强度. 样品首先在氩气气氛下, 300 °C 脱气处理 2 h, 随后降温至 100 °C, 在 10% NH_3/He 混合气氛吸附 NH_3 , 1 h 后达到饱和吸附, 混合气体流量为 50 mL/min. 经 He 气氛下吹扫除去物理吸附的 NH_3 , 最后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 700 °C, 记录升温过程中样品脱附的 NH_3 .

1.3 催化性能测试

采用 50 mL 釜式高压反应器, 对制备的不同催化剂进行苯甲醚加氢脱氧反应的性能评价. 焙烧后的催化剂经 H_2 还原, 反应前使用氩气置换多次去除反应器内的空气, 当温度升到目标温度时通入氢气并开始计时, 待反应时间结束后, 冷却到室温后打开反应器取液体产物. 典型反应条件为: 反应温度 200 °C, 反应时间 4 h, 氢气压力 1.0 MPa, 转速 700 rpm, 底物苯甲醚 5 mmol, 催化剂用量为 50 mg, 溶剂十氢萘 20 mL. 产物定量分析使用 Bruker 450-GC 气相色谱仪, FFAP 型色谱柱, 氢火焰离子化检测器; 产物定性分析使用 Agilent 7890B-5977A GC-MSD 气相色谱质谱联用仪, HP-5 型色谱柱, 氢火焰离子化检测器.

2 结果与讨论

2.1 晶种法 Beta 沸石的结晶过程研究

2.1.1 晶种-凝胶体系 图 1 为晶种体系不同温度

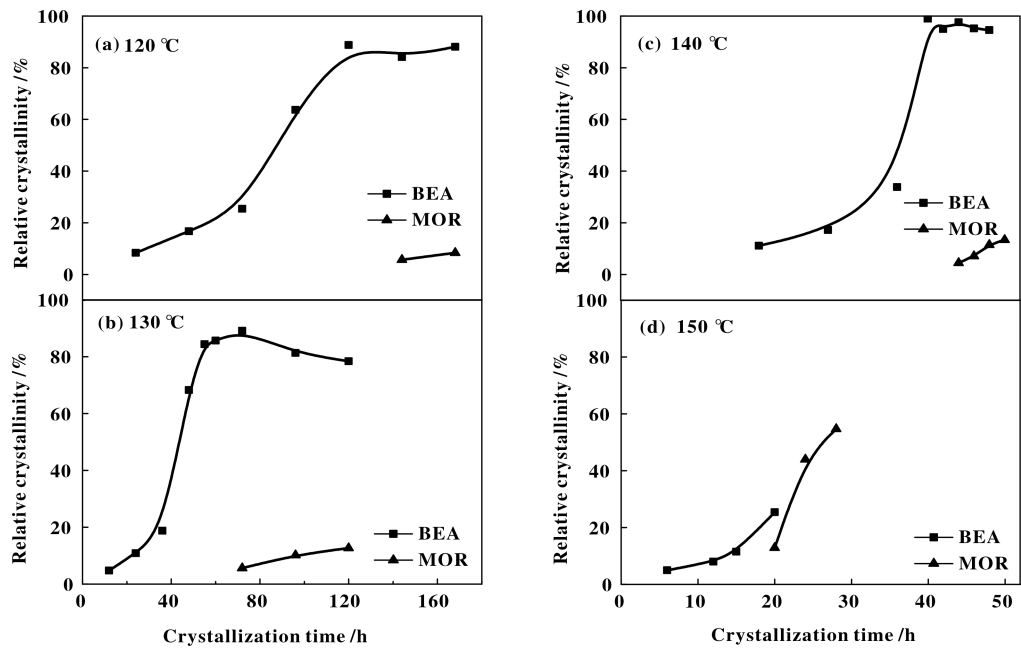


图 1 不同温度下产物 Beta-SG(■)以及 MOR(▲)的晶化曲线

Fig.1 Crystallization curves of Beta-SG (■) or MOR (▲) synthesized at different temperatures
(a) 120 °C ; (b) 130 °C ; (c) 140 °C ; (d) 150 °C

合成 Beta 沸石分子筛晶化曲线. 在 120~140 °C 下晶化过程较适宜 Beta 的生长, 产物相对结晶度达到最高点, 延长晶化时间结晶度会略有下降, 并伴随有少量杂晶 MOR 生成. 在 120 °C 下 Beta-SG 的晶化速率较缓慢, 到达完全晶化需要时间较长, 但晶化后期相对稳定, 晶化第 6 d 才有 MOR 出现; 在 130 和 140 °C 下 Beta-SG 晶化速率较快, 延长晶化时间也会转晶形成 MOR, 相比 140 °C 完全晶化后延长 4 h 即有少量 MOR 的生成, 在 130 °C 的晶化温度到达产品的最高结晶度后, 延长晶化时间后产物中 MOR 杂晶的比例较少, 晶化过程更稳定. 在 150 °C 晶化时, 晶化 20 h 后 Beta-SG 的最高结晶度仅有

25%, 随后迅速转晶生成大量 MOR. 说明在此热力学状态有利于 MOR 的生长^[20], 并不适宜 Beta 的生长. 综上所述, 由晶种导向制备 Beta 沸石采取在 130 °C 晶化, 较适宜的合成条件.

2.1.2 晶种-陈化凝胶体系 为了考察凝胶陈化对 Beta 沸石晶化过程的影响, 将凝胶经不同的陈化时间和陈化温度处理后再加入 Beta 晶种, 得到了一系列产物 Beta-SAG 的晶化曲线. 由图 2 a) 可以看出, 当陈化时间固定(5.5 h), 随着陈化处理的温度升高, Beta-SAG 到达其最高结晶度的晶化时间提前, 在 130 °C 陈化 Beta-SAG 的晶化速率最快, 在 25 °C 陈化 Beta-SAG 的晶化速率最慢. 根据液相转变机

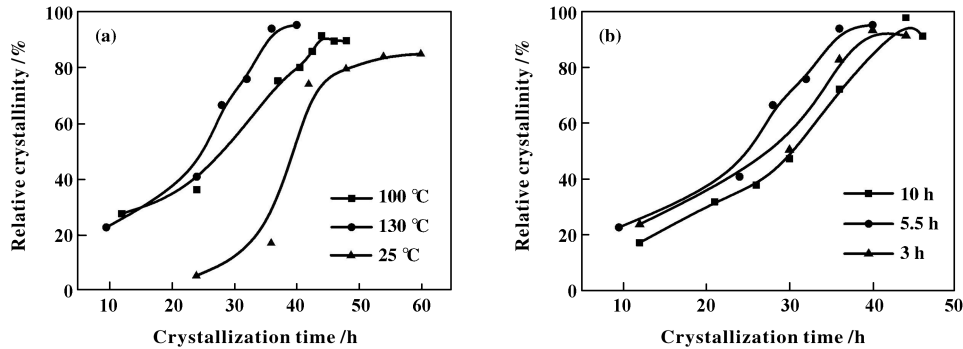
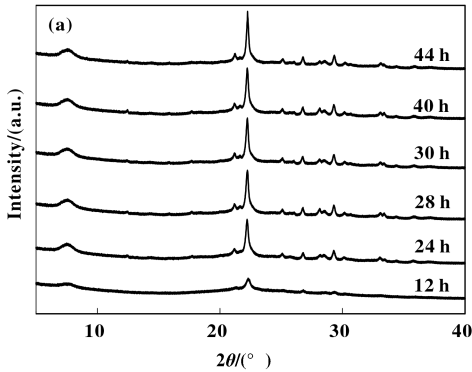


图 2 不同陈化温度(a)、陈化时间(b) Beta-SAG 的晶化曲线

Fig.2 Crystallization curves of Beta-SAG synthesized at different Aging temperatures (a) and Aging time (b)

理^[21]，晶化前期初级凝胶缩聚转变为次级凝胶，随后溶解生成固相的无定形硅铝酸盐和液相的母液。而加热陈化凝胶的组成和结构发生变化，与常温陈化的凝胶相比，随着陈化温度升高，硅铝凝胶缩聚和溶解的速率加快，并生成更多的无定形硅铝酸盐，晶种加入后与固相硅铝酸盐的表面接触更多，有利于缩短沸石晶化诱导期。图 2 b) 为 130 ℃ 陈化温度，改变凝胶体系陈化时间产物的晶化曲线。由图可知，当陈化时间由 3 h 延长到 5.5 h，Beta-SAG



的晶化速率加快；当陈化时间延长到 10 h，Beta-SAG 的晶化速率反而有所下降，说明在一定实验条件下，存在着有利于沸石成核生长最佳的凝胶陈化时间^[22]。

2.1.3 TEOAH-晶种-凝胶体系 为了考察有机模板剂和晶种在凝胶中共存对 Beta 沸石分子筛晶化过程的影响，在配制混合凝胶时加入了少量有机模板剂(TEOAH/SiO₂ = 0.06)，其它配比保持不变，得到的产物记作 Beta-SOG。图 3 是不同晶化时间下产

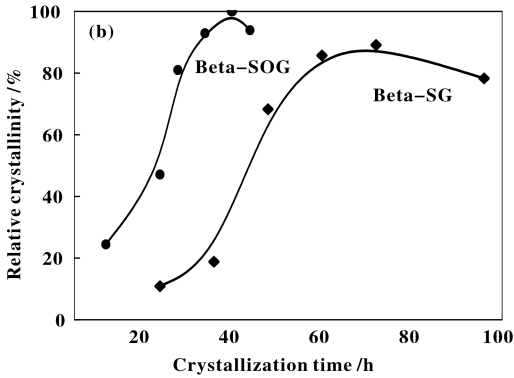


图 3 晶种+TEAOH-凝胶体系的产物 Beta-SOG 的 XRD 谱图 a) 和晶化曲线 b)

Fig.3 XRD patterns a) and crystallization curves b) of Beta-SOG crystallized in the presence of seed and TEOAH in the initial gels

物的 XRD 图谱以及晶化曲线，经图 3 a) XRD 谱图分析，晶化初期产物为 BEA 与无定形物质的混合相，晶化完全后产物为 Beta 沸石分子筛，没有无定形物质和杂晶。图 3 b) 为 Beta-SOG 的晶化曲线，可以看出配制混合凝胶过程中加少量的季胺碱，起到了和陈化凝胶处理类似加速 Beta 沸石晶化过程的效果。一方面，由季胺碱引入的 TEA⁺阳离子与 Beta 晶种在凝胶中共存，都起到了结构导向作用；另一

方面，TEAOH 作为有机碱源，使得凝胶总碱度升高，有利于沸石晶种在初始凝胶中的溶解^[15,17]，而沸石晶种只有被溶解成为更小的结构单元，才能作为晶核起到导向沸石生长的作用。因此，少量有机模板剂的引入不但增加了晶种-凝胶体系的结构导向剂的数量，并且有利于晶化初期沸石晶种的溶解，缩短沸石晶化的诱导期和成核时间。

表 1 为考察在不同凝胶体系和晶化条件下得到

表 1 不同凝胶体系、晶化条件 Beta 的收率

Table 1 Product yield of zeolite Beta crystallized at different synthesis conditions or initial gels

Sample	Treatment	Temperature /℃	Crystallization time/h	Relative crystallinity /% ⁽¹⁾	Solid yield /% ⁽²⁾	Beta yield /% ⁽²⁾
BEA-1	Seed+Gel	120	120	98.0	32.1	31.5
BEA-2	Seed+Gel	130	60	95.1	30.8	29.3
BEA-3 ^a	Seed+Gel	140	42	100	27.6	27.6
BEA-4	Seed+ Gel	150	20	32.3	25.2	8.2
BEA-5	Seed+ Aging Gel	130	40	91.2	32.1	29.3
BEA-6	Seed+TEAOH+Gel	130	40	93.3	36.7	34.3

(1) Crystallinity is calculated on the basis of BEA-3.
(2) Solid Yield is calculated on the basis of total mass of SiO₂+Al₂O₃ in the initial mixture gel; Beta Yield=Solid Yield×Crystallinity.

的固体收率和 Beta 收率的计算结果. 晶化温度从 120 升至 150 ℃, Beta 沸石收率反而从 31.3% 下降至 8.2%. 另外, 在晶种-凝胶体系中添加少量的 TEOAH 后, Beta-SOG 的收率为 34.3%, 高于在相同晶化温度得到的 Beta-SG 的收率 29.3% 和 Beta-SAG 的 29.3%, 同时也优于已报道的利用晶种导向合成 Beta 沸石的产物收率^[16,18]. 结合 Beta-SOG 的晶化曲线分析, 在晶种-凝胶体系中少量有机模板剂的存在, 使得母液在晶化初期积聚了更多有利于沸石成核的结构单元, 从而提高了凝胶中硅源和铝源的利用率.

2.2 不同方法合成的 Beta 沸石结构表征

采用不同凝胶体系水热合成一系列 Beta 沸石分子筛, 并对合成样品进行了 XRD、SEM 和 N₂-吸附脱附、TG-DSC 等表征.

图 4 给出了不同的晶种-凝胶体系下合成的 Beta 沸石分子筛的 XRD 谱图, 发现 Beta-SG、Beta-SAG、Beta-SOG、Beta-OG 4 个样品在 7.60° 和 22.30° 附近均显示出 BEA 型沸石的特征衍射峰, 没有其它杂晶相. 通过与标准谱图 (Zeolite Beta, PDF#

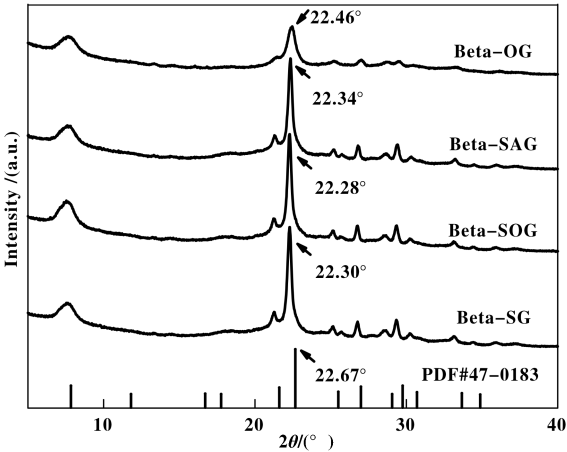


图 4 不同凝胶合成体系产物 XRD 谱图
Fig.4XRD patterns of samples synthesized from different initial gels

47-0183) 进行比对, 所有样品的特征峰位置均向低衍射角度偏移, 这种衍射峰偏移表明有更多的 Al 进入沸石骨架中生成富铝型 Beta 沸石产物^[14,23-24]. 从表 2 的数据结果可以看出, 样品硅铝比范围在 10~14 之间, 证明合成出富铝型 Beta 沸石分子筛.

表 2 不同凝胶体系合成的样品的结构特性

Table 2 Textural properties of samples synthesized from different initial gels

Sample	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ⁽¹⁾	S_{BET}	S_{micro}	S_{ex}	V_{total}	V_{micro}
		$/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})^{(2)}$	$/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})^{(2)}$	$/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})^{(2)}$	$/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})^{(2)}$	$/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})^{(2)}$
Beta-SG	10.1	553	400	153	0.37	0.16
Beta-SAG	10.6	632	434	198	0.50	0.19
Beta-SOG	11.4	600	388	212	0.49	0.17
Beta-OG	13.9	555	403	152	0.42	0.17

(1) SiO₂/Al₂O₃ ratio is determined by XRF;
(2) S_{BET} is Calculated by the BET method; S_{micro} and V_{micro} are measured by the t-plot method; $S_{\text{ex}} = S_{\text{BET}} - S_{\text{micro}}$; V_{total} is the total pore volume determined at $p/p_0 = 0.95$

Beta-SG、Beta-SAG、Beta-SOG 3 个由晶种导向制备的样品在 22.30° 附近具有尖锐的衍射峰, 而有机模板剂导向制备的 Beta-OG 样品衍射峰变宽, 且峰强变弱, 这与产物晶体颗粒尺寸和表面缺陷区域大小有关^[24].

图 5 为样品的 FE-SEM 照片, 由晶种-凝胶体系合成的产物 (a-c) 均具有缺角多面体的小晶粒堆积组成, 其晶粒尺寸和堆叠形貌与已报道晶种法合成的 Beta 沸石接近^[13-15]; 由有机模板剂制备的 Beta-OG d) 呈团聚体形态且表面生长了一层密集的小晶粒^[17], 没有观察到缺角八面体的晶体形貌. 由常规

的晶种-凝胶体系制备得到 Beta-SG 晶粒大小为 300~500 nm; 而经凝胶陈化和凝胶中引入少量有机胺得到的 Beta-SAG 和 Beta-SOG 晶粒大小为 70~140 nm, 比 Beta-SG 沸石的晶粒尺寸要小, 并且晶粒大小更均匀. 该结果表明对晶种-凝胶体系中初始凝胶进行陈化处理或向初始凝胶中引入季铵碱, 制备出比常规晶种法更小晶粒的 Beta 沸石.

样品的 N₂ 吸附等温线和孔径分布如图 6 所示, 所有样品的吸附等温线均在较低相对压力时吸附量迅速增加, 符合 I 型等温线, 表明样品均为典型的微孔材料. 不同凝胶体系合成的 Beta 沸石分子筛都

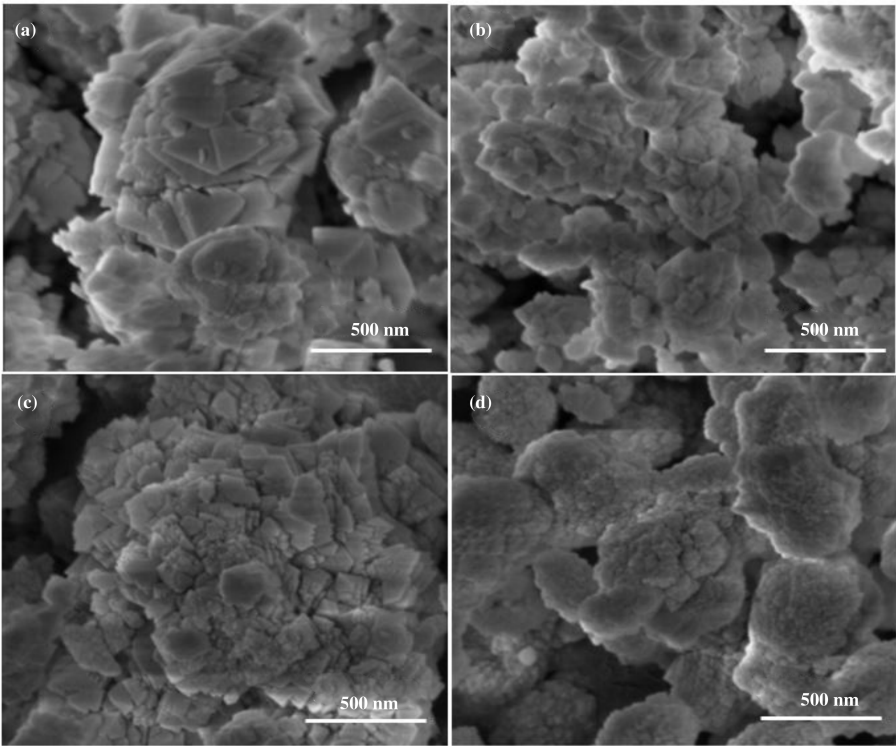


图 5 不同凝胶合成体系产物的 FE-SEM 照片

Fig.5 FE-SEM images of samples synthesized from different initial gels
(a) Beta-SG, (b) Beta-SAG, (c) Beta-SOG, (d) Beta-OG

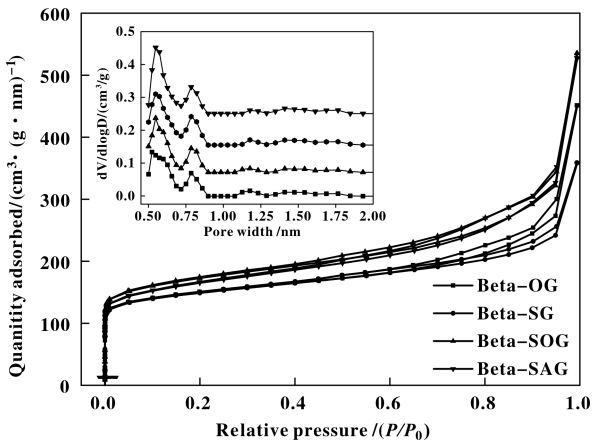


图 6 不同样品的 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线
Fig.6 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore distribution of samples

显示出相似的孔径分布曲线，并且孔尺寸以直径小于 1 nm 的微孔为主. 表 2 为不同样品的结构特性，可以看出，Beta-SG 和 Beta-OG 的总比表面积均为 550 m² · g⁻¹ 左右，孔体积分别为 0.37 cm³ · g⁻¹ 和 0.42 cm³ · g⁻¹；而 Beta-SAG 和 Beta-SOG 的总比表面积和孔体积均有所增加，且主要增加外比表面

积，分别为 632 和 600 m² · g⁻¹，孔体积分别为 0.50 和 0.49 cm³ · g⁻¹；结合 SEM 结果表明对初始凝胶进行陈化处理或向初始凝胶中引入季铵碱后，产物的晶粒尺寸减小，导致孔体积和比表面积增大^[25].

为考察不同凝胶体系得到的 Beta 沸石产品的热稳定性差异，对制备的一系列样品在 Ar 气下焙烧得到的 TG-DSC 谱图进行了分析. 图 7 中 Beta-SG (a) 和 Beta-SAG (b) 的 DSC 曲线有两个峰；Beta-SOG (c) 以及 Beta-OG (d) 的 DSC 曲线有 3 个峰，在其 TG 曲线上皆有对应的失重段. 所有样品的第 1 个峰均出现在 300 °C 以前，是样品表面和孔道内部吸附水分的脱除峰；凝胶体系内存在有机模板剂合成的两个样品 Beta-SOG 和 Beta-OG 在 370~510 °C 温区出现第 2 个峰，归属于样品孔道内有机模板剂的分解；第 3 个峰在 950~1100 °C 温区出现，归属于沸石分子筛骨架坍塌，表明样品被加热到该温度范围发生了骨架结构破坏. 而 Beta-SAG 和 Beta-OG 在 1100 °C 附近出现一个很小的峰，是由分子筛骨架倒塌后在高温下缩聚形成致密相导致^[27]. 热稳定性

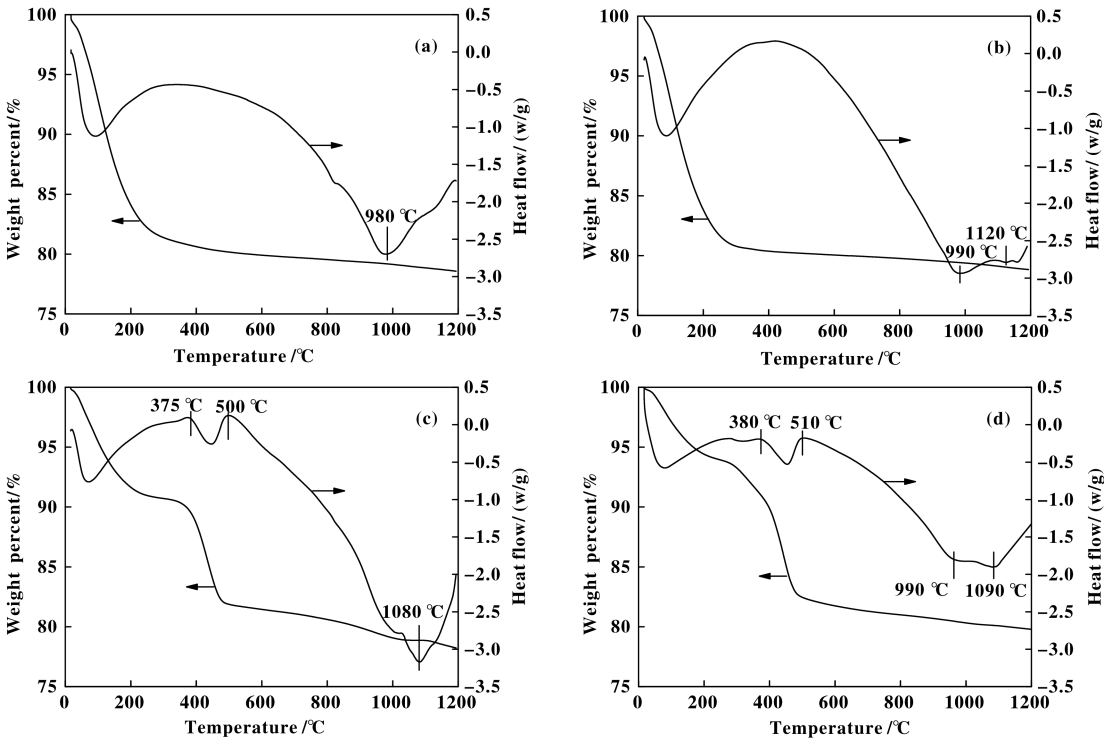


图 7 不同样品的 TG-DSC 谱图

Fig.7 TG-DSC curves of samples synthesized from different initial gels
(a) Beta-SG; (b) Beta-SAG; (c) Beta-SOG; (d) Beta-OG

方面, Beta-SG a) 和 Beta-SAG b) 分别在 980、990 °C 发生坍塌, 而 Beta-SAG c) 在 1080 °C 附近发生坍塌, 说明在晶种-凝胶体系引入少量有机模板剂制备的 Beta 沸石的热稳定性比常规晶种-凝胶体系制备的 Beta 沸石有所提高.

2.3 不同方法合成的 Beta 沸石表面酸性表征

图 8 为不同合成体系下制备的 Pt/Beta 分子筛样品于室温吸附吡啶后, 分别在 150、300 °C 脱附的红外谱图. 其中 1544 和 1453 cm^{-1} 分别对应吡啶分子与样品 Brønsted 酸位、Lewis 酸位作用的特征谱带, 1487 cm^{-1} 谱带对应的是样品 Brønsted 酸位和 Lewis 酸位共同作用的结果. 各个样品表面的 Brønsted 酸和 Lewis 酸数量计算结果均列于表 5, 所有样品的 Brønsted 酸量均大于 Lewis 酸数量; Pt/Beta-SG 和 Pt/Beta-SAG 的 Brønsted 酸数量接近, 且数值上大于 Pt/Beta-OG 和 Pt/Beta-SOG, 说明相比存在有机模板剂的凝胶体系合成的 Beta 分子筛, 不存在有机模板剂的晶种-凝胶体系合成的 Beta 分子筛表面具有更多的 Brønsted 酸, 该现象与 Baeremaeker 等^[16]报道的结果一致.

图 9 给出了不同 Pt/Beta 分子筛样品的 NH_3 -TPD 曲线. 由 NH_3 脱附的温度可以判断样品酸性的强弱, 而脱附峰面积与样品酸量的大小有关^[18]. 对于不同晶种-凝胶体系合成的 Pt/Beta 分子筛, NH_3 -TPD 谱图均有 3 个明显的脱附峰, 根据脱附温度由低到高分别对应样品的弱酸位(120~250 °C)、中强酸位(250~400 °C)、强酸位(400~500 °C). 计算样品表面的酸性性质以及各种酸性分布数量^[28], 具体的计算结果见表 3, 由晶种-凝胶体系合成的 Beta-SG 和 Beta-SAG 的弱酸和中强酸数量明显比晶种-凝胶体系中加入有机模板剂的 Beta-SOG 和有机模板剂体系合成的 Beta-OG 要多, 而强酸的数量基本保持一致, 从而总酸量 $\text{Pt/Beta-SG} > \text{Pt/Beta-SAG} > \text{Pt/Beta-OG} > \text{Pt/Beta-SOG}$.

2.4 不同 Pt/Beta 分子筛苯甲醚加氢脱氧性能评价

选取苯甲醚加氢脱氧反应, 考察不同合成体系下得到的沸石分子筛催化剂的催化性能. 经 ICP-AES 结果显示 4 种 Pt/Beta 分子筛催化剂的 Pt 含量约为 1.0%, 不同凝胶合成体系得到的 Pt/Beta 催化剂催化性能如图 10 a) 所示, 在相同的反应条件下,

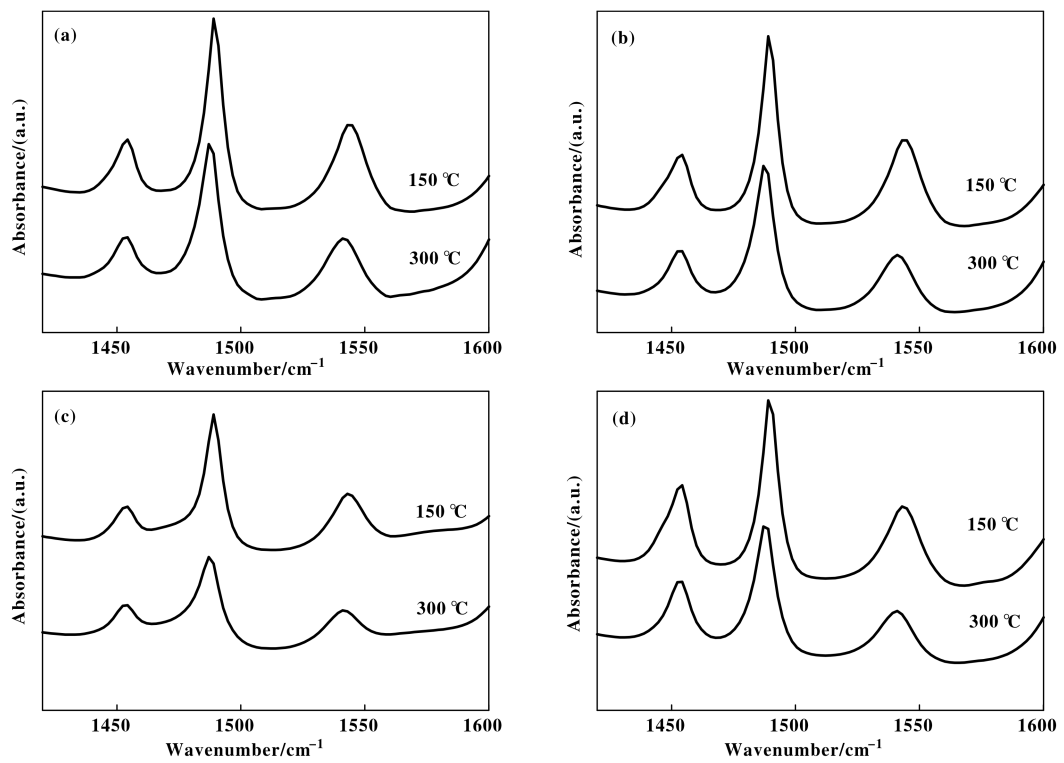


图 8 不同样品分别在 150、300 °C 脱附 Pyridine-FTIR 谱图

Fig.8 FT-IR spectra of pyridine adsorption of samples at the desorption temperature of 150、300 °C

(a) Beta-SG; (b) Beta-SAG; (c) Beta-SOG; (d) Beta-OG

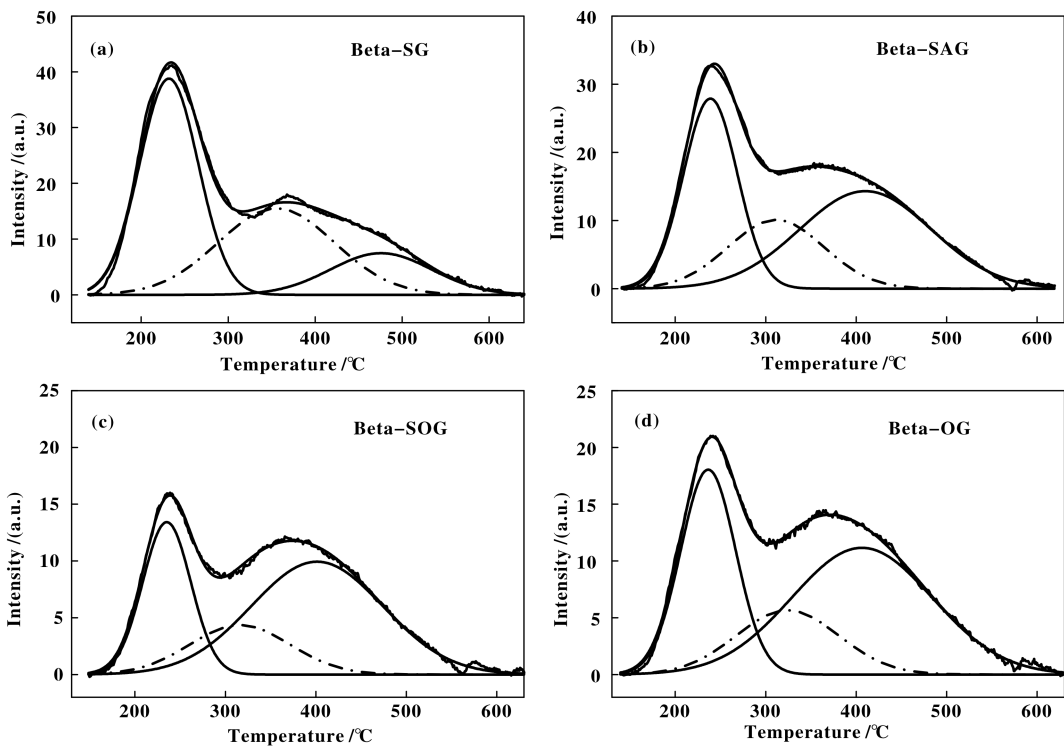


图 9 不同样品的 NH_3 -TPD 曲线

Fig.9 NH_3 -TPD profiles of samples synthesized from different initial gels

(a) Beta-SG; (b) Beta-SAG; (c) Beta-SOG; (d) Beta-OG

表 3 不同凝胶体系合成的 Pt/Beta 分子筛的酸性性质
Table 3 Acid properties of Pt/Beta synthesized from different initial gels

Catalyst	Acid sites/(NH ₃ mmol · g ⁻¹) ⁽¹⁾				C _B /(mmol · g ⁻¹) ⁽²⁾		C _L /(mmol · g ⁻¹) ⁽²⁾		C _T /(mmol · g ⁻¹) ⁽²⁾	
	Weak	Medium	Strong	Total	150 °C	300 °C	150 °C	300 °C	150 °C	300 °C
Pt/Beta-SG	0.156	0.126	0.069	0.351	0.261	0.085	0.177	0.065	0.346	0.242
Pt/Beta-SAG	0.139	0.067	0.138	0.344	0.263	0.076	0.181	0.056	0.339	0.237
Pt/Beta-SOG	0.046	0.035	0.082	0.163	0.143	0.035	0.094	0.033	0.178	0.127
Pt/Beta-OG	0.101	0.070	0.124	0.295	0.179	0.086	0.089	0.046	0.265	0.135

(1) Determined by NH₃-TPD and calculated by the deconvolution method.
(2) Calculated from the result of Py-FTIR result.

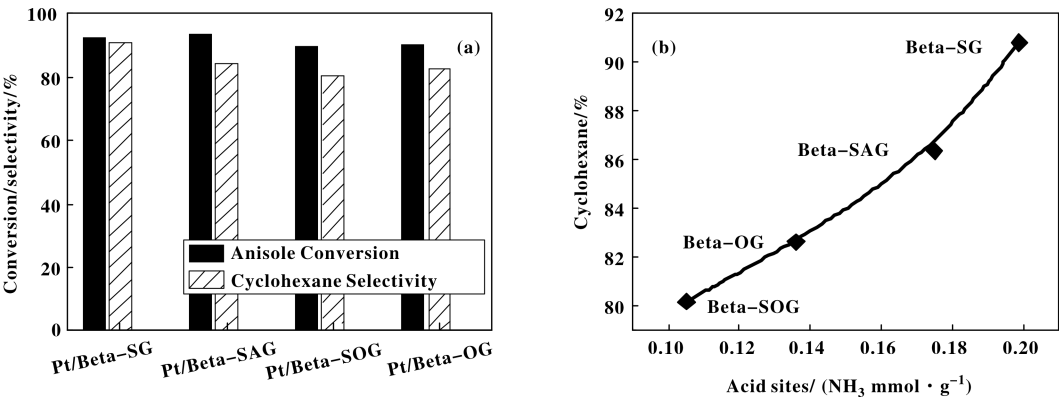


图 10 不同合成体系得到的 Pt/Beta 分子筛对苯甲醚加氢脱氧的性能(a)和表面酸量与环己烷选择性的关系(b)

Fig.10 Hydrodeoxygenation of anisole (a) and the correlation between the selectivity to cyclohexane and the surface amount of acid (b) on Pt/Beta catalyst synthesized from different initial gels

Reaction conditions: 0.05 g Catalyst, 5% anisole in 20 mL decalin, 200 °C, 1.0 MPa, 4 h, 700 rpm

4 种催化剂均表现出很好的催化加氢脱氧的反应活性,以芳环加氢的产物为主.从底物苯甲醚的转化率来看,反应 4 h 时,由晶种-凝胶体系得到的 Pt/Beta-SG 催化剂对苯甲醚的转化率达到 93%,其次是 Pt/Beta-SOG 的 92%,Pt/Beta-SAG 和 Pt/Beta-OG 催化剂对环己烷的选择性为 90% 左右.4 种催化剂转化率的差异可以从催化剂表面 Brønsted 酸的数量角度解释,据报道 Pt/Beta 分子筛表面 Brønsted 酸与其附近的 Pt 粒子能发挥协同作用,强化底物苯甲醚加氢脱氧的反应过程^[29],Brønsted 酸量的提升有利于提高底物苯甲醚的转化率.在主产物环己烷的选择性方面,从高到低依次为 Pt/Beta-SAG (90%) > Pt/Beta-SG (86%) > Pt/Beta-OG (82%) > Pt/Beta-SOG (80%).图 10 b) 中环己烷选择性的差异主要是由于催化剂表面酸中心数量决定的,Pt/Beta-SG 和 Pt/Beta-SAG 的总酸量高于 Pt/Beta-OG 和 Pt/Beta-SOG,研究表明,随着催化剂表面酸量的增加,环己烷的选择性升高^[30].结合结构

表征和上述反应数据,沸石分子筛的 Brønsted 酸的数量、孔道结构对催化苯甲醚加氢脱氧反应性能有决定性作用^[31-33];酸中心数量对主产物环己烷选择性有显著影响.而沸石分子筛的比表面积、晶粒尺寸的差异对催化剂活性的影响不明显,这与采用间歇式反应器搅拌下进行反应有关,当搅拌充分时,反应过程中由于催化剂比表面积和粒径不同所导致的扩散效应可忽略.

3 结论

以硅溶胶为硅源,偏铝酸钠为铝源,采用晶种诱导晶化,在不同的初始凝胶体系下水热晶化合成出 Beta 沸石分子筛.在晶种-凝胶体系中加入少量有机季胺碱或凝胶陈化处理均能加快产物的晶化速率,得到低硅铝比、结晶度高、热稳定性好、比表面积大的小晶粒 Beta 沸石;通过控制晶化温度、晶化时间等条件可以抑制 MOR 杂晶的生成.另外,少量的有机季胺碱引入能提高产物 Beta 沸石的热稳

定性以及收率. Pt/Beta 沸石分子筛催化剂具有丰富的酸中心, 其中 Pt/Beta-SG 和 Pt/Beta-SAG 的总酸量更多, 尤其是 Brønsted 酸较多, 在苯甲醚加氢脱氧反应中表现出更好的催化性能.

参考文献:

- [1] Higgins J B, Lapierre R B, Schlenker J L, *et al.* The framework topology of zeolite beta[J]. *Zeolites*, 1988, **8** (6): 446–452.
- [2] Tomlinson S M, Jackson R A, Catlow C R A. *et al.* A computational study of zeolite beta[J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1990, **11**: 813–816.
- [3] Tarach K, Góra-Marek K, Tekla J, *et al.* Catalytic cracking performance of alkaline-treated zeolite Beta in the terms of acid sites properties and their accessibility[J]. *J Catal*, 2014, **312**(2): 46–57.
- [4] LI Gui-xian(李贵贤), Sun Lie-dong(孙烈东), JI Dong(季东), *et al.* Study on the reaction of benzene and methanol to toluene by modified beta molecular sieve(改性 beta 分子筛催化苯和甲醇制甲苯反应的研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2017, **31**(1): 74–81.
- [5] Batalha N, Morisset S, Pinard L, *et al.* BEA zeolite nanocrystals dispersed over alumina for n-hexadecane hydroisomerization[J]. *Micro Mes Mater*, 2013, **166** (2): 161–166.
- [6] Yihui W U, Tian F, Liu J, *et al.* Enhanced catalytic isomerization of α -pinene over mesoporous zeolite beta of low Si/Al ratio by NaOH treatment[J]. *Micro Mes Mater*, 2012, **162**(162): 168–174.
- [7] a. HU Yun-feng(胡云峰), Su Xun-ming(苏寻明), KANG Qi-qi(康琪琪), *et al.* Catalytic performance of molecular sieves with different structures in 1-butene cracking(不同结构的分子筛在 1-丁烯中催化裂解性能的研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2017, **31**(1): 38–45.
b. Wang Gai(王改), Yang Dong-hua(杨冬花), Bo Qiong(薄琼), *et al.* Synthesis and characterization of a multichanne porous MCM-41/Y composite zeolites(具有多级孔 MCM-41/Y 复合分子筛的合成及表征)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2018, **32**(4): 325–333.
c. Ren Rong-xin(任容欣), Song Wan-cang(宋万仓), Liu Guan-feng(刘冠锋), *et al.* Recent research in preparation and application of hierarchical titanium silicalite-1 molecular sieve(多级孔钛硅分子筛的制备及应用进展)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2017, **31** (6): 594–604.
- [8] Tingfang H U, Chen J, Wang H, *et al.* Influence of shaped and modified H β zeolite on etherification of FCC light gasoline[J]. *Micro Mes Mater*, 2006, **94**(1): 283–287.
- [9] Cambor M A, PérezPariente J. Crystallization of zeolite beta: Effect of Na and K ions[J]. *Zeolites*, 1991, **11** (3): 202–210.
- [10] Lohse U, Altrichter B, Donath R, *et al.* Synthesis of zeolite beta.Part1.-Using tetraethylammonium hydroxide/bromide with addition of chelates as templating agents[J]. *J Am Chem Soc Faraday Trans*, 1996, **92**(1): 159–165.
- [11] Wadlinger R L, Kerr G T, Rosinski E J. US[P], 3308069. 1967.
- [12] Xie B, Song J, Ren L, *et al.* Organotemplate-free and fast route for synthesizing beta zeolite[J]. *Chem Mater*, 2008, **20**(14): 4533–4535.
- [13] Majano G, Delmotte L, Valtchev V, *et al.* Al-rich zeolite beta by seeding in the absence of organic template[J]. *Chem Mater*, 2009, **21**(18): 4184–4191.
- [14] Kamimura Y, Chaikittisilp W, Itabashi K, *et al.* Critical factors in the seed-assisted synthesis of zeolite beta and “Green Beta” from OSDA-Free Na⁺-aluminosilicate gels[J]. *Chem Asian J*, 2010, **5**(10): 2182–2219.
- [15] Kamimura Y, Tanahashi S, Itabashi K, *et al.* Crystallization behavior of zeolite beta in OSDA-free, seed-assisted synthesis[J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**: 744–750.
- [16] De Baerdemaeker T, Yilmaz B, Müller U, *et al.* Catalytic applications of OSDA-free Beta zeolite[J]. *J Catal*, 2013, **308**: 73–81.
- [17] Xie B, Zhang H, Yang C, *et al.* Seed-directed synthesis of zeolites with enhanced performance in the absence of organic templates[J]. *Chem Commun*, 2011, **47** (13): 3945–3947.
- [18] Ye G, Sun Y, Guo Z, *et al.* Effects of zeolite particle size and internal grain boundaries on Pt/Beta catalyzed isomerization of n-pentane[J]. *J Catal*, 2018, **360**: 152–159.
- [19] Zhang H, Xie B, Meng X, *et al.* Rational synthesis of beta zeolite with improved quality by decreasing crystallization temperature in organotemplate-free route[J]. *Micro Mes Mater*, 2013, **180**(9): 123–129.
- [20] Bajpai P K. Synthesis of mordenite type zeolite[J]. *Zeolites*, 1986, **6**(1): 2–8.
- [21] Kerr G T. Chemistry of crystalline aluminosilicates. I. Factors affecting the formation of zeolite A[J]. *J Phys Chem*, 1966, **70**(4): 1047–1050.
- [22] Ren N, Bronic J, Subotic B, *et al.* Controllable and

- SDA-free synthesis of sub-micrometer sized zeolite ZSM-5. Part 2: Influence of sodium ions and ageing of the reaction mixture on the chemical composition, crystallinity and particulate properties of the products[J]. *Micro Mes Mater*, 2012, **147**(1): 229–241.
- [23] Zheng B, Wan Y, Yang W, *et al.* Mechanism of seeding in hydrothermal synthesis of zeolite beta with organic structure-directing agent-free gel [J]. *Chin J Catal*, 2014, **35**(11): 1800–1810.
- [24] Szostak R, Lillerud K P, Stocker M, *et al.* Properties of tschernichite, the aluminum-rich mineral analog of zeolite beta[J]. *J Catal*, 1994, **148**(1): 91–99.
- [25] Modhera B, Chakraborty M, Parikh P A, *et al.* Synthesis of nano-crystalline zeolite β : Effects of crystallization parameters[J]. *Cryst Res Technol*, 2009, **44**(4): 379–385.
- [26] Kamimura Y, Iyoki K, Elangovan S P, *et al.* OSDA-free synthesis of MTW-type zeolite from sodium aluminosilicate gels with zeolite beta seeds[J]. *Micro Mes Mater*, 2012, **163**: 282–290.
- [27] Wang Xing-yi (王幸宜). Catalyst characterization (催化剂表征)[M]. Beijing: East China University of Science and Technology Press (华东理工大学出版社), 2008.
- [28] Emeis C A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts [J]. *J Catal*, 1993, **141**(2): 347–354.
- [29] Ouyang Qian (欧阳仟), Yang Ni (杨妮), Yao Jing-wen (姚静雯), *et al.* Research on the catalytic performance of supported Pt catalyst for hydrodeoxygenation of biodiesel (负载 Pt 催化生物柴油加氢脱氧性能研究) [J]. *J Fuel Chem Technol* (燃料化学学报), 2018, **46**(10): 1202–1209.
- [30] Lee H, Kim H, Yu M J, *et al.* Catalytic hydrodeoxygenation of Bio-oil model compounds over Pt/HY catalyst [J]. *Sci Rep*, 2016, **6**: 28765.
- [31] Yang Y, Ochoa-Hernández C, Víctor A, *et al.* Effect of metal-support interaction on the selective hydrodeoxygenation of anisole to aromatics over Ni-based catalysts[J]. *Appl Catal B Environ*, 2014, **145**: 91–100.
- [32] Zhu X, Lobban L L, Mallinson R G, *et al.* Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst[J]. *J Catal*, 2011, **281**(1): 21–29.
- [33] Zanuttini M S, Lago C D, Gros M S, *et al.* Hydrodeoxygenation of anisole with Pt catalysts[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2017, **56**(22): 6419–6431.

Seed-directed Synthesis of Zeolite Beta and Its Catalytic Properties for Hydrodeoxygenation of Anisole

LIU Yan¹, CHEN Yu-jing¹, LI Chuang^{1*}, MENG Ji-peng¹, WANG Tong-hua², LIANG Chang-hai^{1*}

(1. Laboratory of Advanced Materials and Catalytic Engineering, School of Chemical Engineering,

Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The seed-directed synthesis of zeolite Beta were successfully synthesized and characterized using a wide range of characterization techniques such as XRD, XRF, SEM, TG-DSC and BET. These as-synthesized zeolite Beta samples from different initial reactant gels have similar relative crystallinity, Si/Al ratios and thermal stability. The effect of synthesis conditions such as crystallization temperature, crystallization time, impurity of MOR zeolite and the composition of initial reactant gel were investigated in detail. It is found that aging treatment or introduce low content of TEOAH to the initial reactant gel could accelerate the crystallization rate, and obtain Beta zeolites with smaller average crystal size, larger surface area and more micro pores. It is also found that the yield and thermal stability of zeolite Beta were improved when a small amount of TEOAH was added. NH_3 -TPD and pyridine-IR results indicate that zeolite Beta synthesized in the absence of TEOAH possess abundant acidic sites, in particular Brønsted sites, and show good catalytic properties as catalysts for the hydrodeoxygenation of anisole to a range of hydrocarbons, such as cyclohexane and toluene.

Key words: zeolite Beta; seed-directed synthesis; aging treatment; organic template; initial reactant gel