

重结晶法制备多级孔 Sn-Beta 分子筛用于催化葡萄糖异构化为果糖

周彦斌, 庄军平, 王兰英, 余开荣, 武书彬

(华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东广州 510640)

摘要: 以脱铝 Beta 分子筛作为硅源, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为锡源, 在介孔模板剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的作用下经过两步水热重结晶法制备了同时具有微孔和介孔的多级孔 Sn-Beta 分子筛催化剂, 并将其用于葡萄糖异构化反应。采用 FT-IR、XRD、SEM、TEM、ICP 和 N_2 吸附脱附等温线等对多级孔 Sn-Beta 分子筛进行了表征。考察了分子筛中硅锡摩尔比、反应温度、反应时间和催化剂用量对葡萄糖转化率和果糖得率的影响, 并对其重复使用性和再生利用进行了研究。结果表明: 该分子筛除了具有典型的 BEA 微孔分子筛的骨架结构外还具有介孔的结构。在催化葡萄糖异构反应中, 当分子筛硅锡摩尔比为 100, 反应温度 $120\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 2 h, 40 mL 质量分数为 10% 的葡萄糖, 催化剂用量为 4 g 时, 果糖的得率高达 47.20%, 且具有较好的可再生和多次重复使用性。

关键词: 多级孔 Sn-Beta; 葡萄糖异构化; 果糖

文章篇号: 1673-9078(2017)5-155-160

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.5.025

Catalytic Isomerization of Glucose to Fructose Using a Hierarchical Sn-Beta Molecular Sieve Prepared by Recrystallization

ZHOU Yan-bin, ZHUANG Jun-ping, WANG Lan-ying, YU Kai-rong, WU Shu-bin

(State Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: With an aluminum-free beta molecular sieve as the silicon source and tin (IV) chloride pentahydrate as the tin source, a microporous and mesoporous hierarchical Sn-Beta zeolite catalyst was prepared by two-step hydrothermal recrystallization under the action of a mesoporous template agent, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). The hierarchical Sn-Beta molecular sieve was then used in the isomerization of glucose to fructose. The properties of the sieve were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), and nitrogen adsorption-desorption isotherm. The effects of reaction temperature, reaction time, amount of catalyst, and molar ratio of silicon/tin on glucose conversion and fructose yield were investigated, and the reusability and regeneration of the novel catalyst were also studied. The results showed that the hierarchical Sn-Beta molecular sieve had not only the typical framework structure of BEA-type micropore molecular sieves, but also the mesopore structure. In the catalytic isomerization of glucose, the yield of fructose could reach 47.20% when the reaction temperature was $120\text{ }^\circ\text{C}$, the reaction time was two hours, the molar ratio of silicon oxide/tin oxide was 100, and 4 g of catalyst and 40 mL glucose (10 wt%) were used. Additionally, the catalyst exhibited a good regenerative property and reusability.

Key words: hierarchical Sn-Beta; glucose isomerization; fructose

糖类是生物质最重要的组成部分, 纤维素水解的产物葡萄糖在自然界中储量丰富并且应用广泛。果糖同样作为自然界中重要的碳水化合物, 可以作为甜味

收稿日期: 2017-02-17

基金项目: 广州市科技计划项目 (201607020025); 制浆造纸工程国家重点实验室自主研究课题 (2016C16)

作者简介: 周彦斌 (1990-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 生物质催化转化及预处理

通讯作者: 庄军平 (1971-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 生物质科学与工程

剂用于食品行业当中, 也可以作为原材料合成呋喃类化合物代替石油衍生物制备聚合材料和液体燃料添加剂^[1]。

葡萄糖和果糖都是六碳糖, 前者为醛糖后者为酮糖, 两者互为异构体。呋喃类化合物在合成新型聚合材料和液体燃料等方面有非常广泛的应用^[2]。由于在自然界中葡萄糖的储量要高于果糖, 而果糖的化学性质较活泼使其在合成呋喃类化合物如 5-羟甲基糠醛 (HMF) 方面又比葡萄糖更具优势, 因此研究葡萄糖异构化成果糖具有十分重义^[3]。葡萄糖异构化为果糖的

方法主要有酶法和化学法两种。酶法是通过葡萄糖异构化酶进行的,然而酶法有几个缺点:费用高、反应时间长和不可逆失活等^[4]。化学法则具有更宽的反应温度范围大和使用周期长等优点,而且近年来固体酸催化剂得到了更多的研究关注^[5],例如氯化铬和氯化铝用于催化葡萄糖得到果糖的收率大概为 20~26%^[6,7]。而 Sn-Beta 作为一种非均相催化剂具有特殊的孔结构及金属原子锡为活性中心,广泛应用于吸附、分离和催化等领域^[8]。Moliner 等合成微孔 Sn-Beta 分子筛用于葡萄糖异构化反应得到果糖的得率为 31%^[9,10],然而 Sn-Beta 分子筛孔道狭窄使大分子物质难以进入孔道与活性中心接触,另外由于分子筛微孔结构的存在会导致积碳现象使催化剂失活,这些不足制约了其在化工领域的应用。

近年来,将介孔结构引入微孔分子筛中制成具有多级孔道的分子筛逐渐受到广泛关注^[11]。这种多级孔沸石具有较大的孔径分布使分子筛在催化大分子方面表现出优异的催化性能。传统的多级孔沸石分子筛制备主要是通过脱硅和脱铝处理产生介孔结构合成的,但是通过脱硅和脱铝的方法产生的孔道杂乱无章而且对于微孔的孔道的保留很低。最近,一种多步合成技术用于制备多级孔沸石的方法引起了越来越多的关注,该方法首先制备出常规的沸石前驱体作为初晶,然后加入介孔的表面活性剂进行继续晶化使其自组装成具有介孔结构的分子筛^[12,13]。

本研究利用这种多步重结晶技术以 Beta 型沸石分子筛作为母体,通过化学方法进行脱铝破坏其母体结构形成小的沸石颗粒以产生介孔,然后先用微孔模板剂对脱铝的 Beta 分子筛进行第一次晶化,加入介孔模板剂后进行第二次晶化,经两步水热晶化制备多级孔 Sn-Beta 分子筛用于葡萄糖的异构化反应。

1 材料与方法

1.1 试剂

葡萄糖,分析纯,天津福晨化学试剂厂;果糖,分析纯,阿拉丁试剂、四乙基氢氧化铵(TEAOH),浙江肯特催化材料股份有限公司;Al-Beta 沸石,天津元立化工有限公司;HNO₃(69 wt%),广州化学试剂厂;四丙基氢氧化铵(TMAOH)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),上海晶纯生化科技股份有限公司;SnCl₄·5H₂O 和 NH₄F,天津市大茂化学试剂厂;超纯水,所在实验室制备。

1.2 多级孔 Sn-Beta 分子筛的制备

首先,将购买的 Al-Beta 沸石(硅铝比 25)进行脱铝处理,具体方法如下:将 Al-Beta 沸石与 HNO₃(69 wt%)按照固液比 1/20 混合后在 80 °C 下处理 20 h,之后进行离心分离,100 °C 干燥后即可得到脱铝沸石,记作: deAl-Beta。

以 deAl-Beta 为硅源,在介孔模版剂 CTAB 辅助下两步法合成多级孔 Sn-Beta:称取 6.0 g deAl-Beta 和 0.35 g SnCl₄·5H₂O 于 19.88 g TEAOH (40 wt%)中,剧烈搅拌 6 h 后形成溶胶,取 0.74 g NH₄F 于 1.4 g 超纯水中缓慢滴加如上述溶胶中,搅拌 2 h 得到粘稠状胶体。使其胶体中各物质的摩尔比:100 SiO₂:1 SnO₂:27 (TEA)₂O:20 NH₄F:750 H₂O。将上述胶体转移到高压反应釜中 150 °C 温度下进行第一次水热晶化 12 h 后形成初晶,冷却至室温备用。

取出上述的沸石初晶、8.74 g CTAB 和 1.82 g TMAOH 与一定量的超纯水混合,剧烈搅拌 3 h 后将溶胶转移到高压反应釜中进行第二次晶化,晶化温度 135 °C。这时各物质的摩尔比为:100 SiO₂:1 SnO₂:27 (TEA)₂O:20 NH₄F:24 CTAB; 20 TMAOH:5000 H₂O。晶化 24 h 后,经冷却、洗涤、干燥后于马弗炉中 550 °C 进行焙烧 6 h 后得到硅锡摩尔比为 100 的多级孔 Sn-Beta 沸石分子筛。

1.3 多级孔 Sn-Beta 沸石分子筛的表征

样品的 FT-IR 测试采用德国的 TENSOR27 型红外光谱仪, KBr 压片法,测试范围 400~4000 cm⁻¹。样品的 XRD 物相分析在德国 Bruker 公司 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪上进行,CuK α 辐射源,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 2θ 为 0.5 °~50 °,步长 0.02 °,扫描速率 0.1 s/步。

锡元素分析在美国 PerkinElmer 仪器公司 OPTIMA 8000DV 型的电感耦合等离子体发射光谱仪上进行,用来测定样品中 Sn 的实际质量百分含量。

SEM 在德国 Zeiss 公司 Merlin 型的高分辨场发射扫描电子显微镜上进行,加速电压:0.05 kV~30 kV,放大倍数 50000~100000。

TEM 在日本电子株式会社公司的 JEM-2100F 型的场发射透射电子显微镜上进行,加速电压 200 kV。

氮气吸附/脱附等温线由美国麦克默瑞提克仪器有限公司 ASAP 2460 型的比表面积孔径分析仪在液氮温度 77 K 下测得。样品测试前在 200 °C 真空脱气 12 h。样品的孔分布利用 HK 和 BJH 方法由等温线的吸附支计算。

1.4 多级孔 Sn-Beta 沸石分子筛催化葡萄糖异

构化

该实验以高压反应釜作为反应器,加入 40 mL 质量分数为 10%的葡萄糖溶液和一定质量的多级孔 Sn-Beta 分子筛催化剂,保证反应釜密闭且不断搅拌,在不同的反应时间、反应温度和催化剂用量的条件下反应完成后,反应液经过过滤后取出用来检测分析产物组成。

本实验的葡萄糖、果糖的定量分析是通过外标法测定的。样品分析采用安捷伦 1200 高效液相色谱仪(示差检测器)上进行,采用 Shodex 公司的 SUGAR SC1011 糖分析柱(8.0 mm ID×300 mmL),流动相为超纯水,流速为 1 mL/min,运行时间为 12 min,柱温为 80 °C,示差检测器温度为 50 °C,进样体积为 5 μL。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

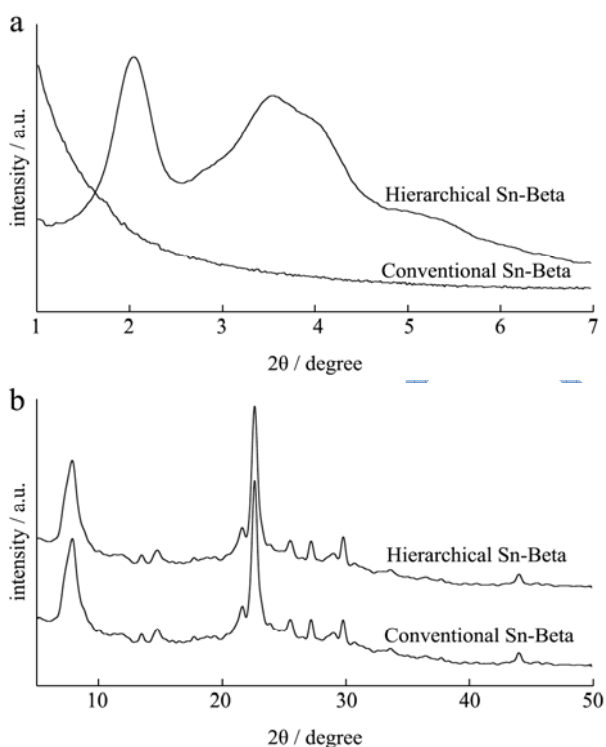


图1 多级孔 Sn-Beta 和常规微孔 Sn-Beta 的小角度 XRD 谱图(a) 和大角度 XRD 谱图(b)

Fig.1 XRD patterns of hierarchical Sn-Beta and conventional Sn-Beta at low-angle (a) and wide-angle (b)

图 1a 为多级孔 Sn-Beta 与常规 Sn-Beta 分子筛的小角度 XRD 谱图,从小角度的 XRD 图中可以看出在 XRD 衍射角度 $2\theta=2.2^\circ$ 和 3.6° 处具有典型的归属于介孔材料的衍射峰^[14],而常规的微孔 Sn-Beta 分子筛在小角度范围内不存在特征衍射峰。图 1b 为多级孔

Sn-Beta 分子筛与常规 Sn-Beta 分子筛的大角度 XRD 谱图,可以看出多级孔 Sn-Beta 在 $2\theta=7.9^\circ$ 和 22.4° 处出现了明显的很强的归属于微孔 BEA 微孔分子筛结构的吸收峰^[15,16],因此根据样品的小角度和大角度 XRD 衍射图表明,通过两步结晶法制备的多级孔 Sn-Beta 样品同时存在微孔和介孔两种孔径的分子筛。

为了更好的了解所制备样品的形貌特征,对样品进行了 SEM 表征,如图 2a 和 2b 分别为放大 50000 倍和 100000 倍的 SEM 图,从图可以看出合成的沸石分子筛呈现出粒径为几十纳米的微球粒子形貌,而所得到的微球是由更小的球形粒子组装而成的。

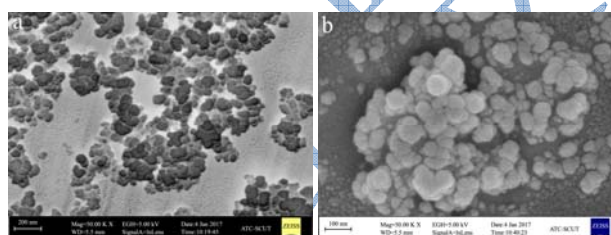


图2 多级孔 Sn-Beta 的 SEM 电镜图

Fig.2 SEM images of hierarchical Sn-Beta

注: a, ×50000; b, ×100000。

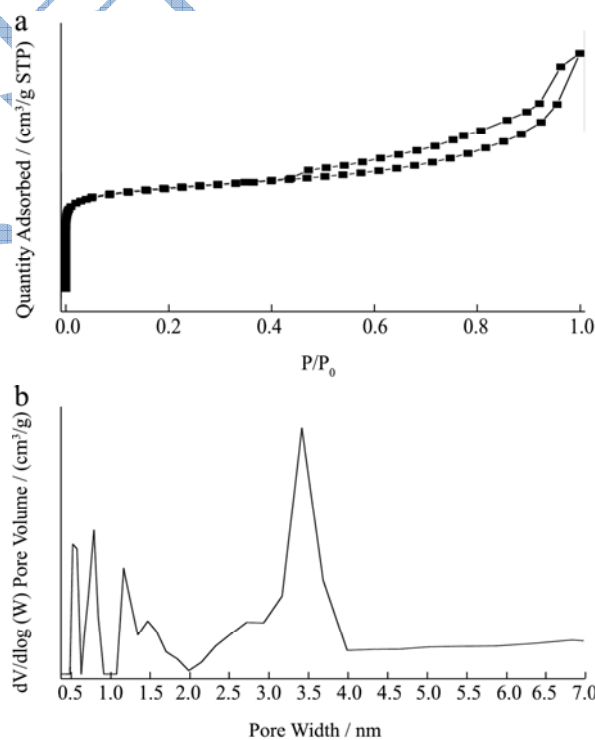


图3 多级孔 Sn-Beta 分子筛 N₂ 吸附-脱附等温线 (a) 及孔分布图 (b)

Fig.3 Nitrogen(N₂) adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of the hierarchical Sn-beta

图 3 为样品的 N₂ 吸附-脱附等温线及孔径分布图,从图 3a 可看出样品在低比压区 (0.0<P/P₀<0.02) 存在吸附量的突跃,同时在高比压区 (0.4<P/P₀<1.0) 出现

了明显的滞后环,使其具有等温线 IUPAC 分类中的 I 型和 IV 型的共同特征,因此说明其既有微孔孔道也有介孔孔道^[17],而这些介孔是由于粒子自组装过程中形成的晶间孔导致的。从样品的孔分布图(图 3b)可以看出,样品具有比微孔分子筛更宽的孔径分布范围,既有从属于微孔的小于 1 nm、1~2 nm 也有属于介孔的最可几孔径 3.5 nm,而这种多级孔的分布尤其是一定的介孔结构使得多级孔沸石分子筛在催化方面有了更广的应用。

为进一步确认样品中的介孔结构利用 TEM 对样品进行表征,结果如图 4 所示。从图 4a 中的高分辨图片可以清晰的观察到有序的晶格条纹,其中的白色亮点应是 CTAB 这种介孔模板剂煅烧后产生的介孔孔道,介孔孔径为 2~10 nm,这与 N₂ 吸附-脱附实验得到的结果相符。图 4b 是对应的电子衍射谱图,从图中可以看出其具有明显对称的晶格亮点,说明样品具有很高的结晶度,这与 XRD 谱图得的信息一致。

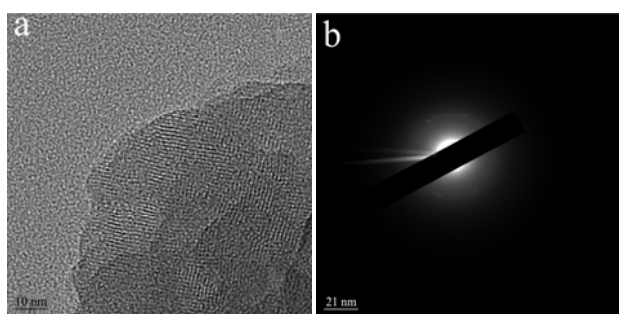


图 4 多级孔 Sn-Beta 的 TEM 电镜图片(a)及电子衍射图(b)
Fig.4 TEM image of hierarchical Sn-Beta (a) and electron diffraction pattern (b)

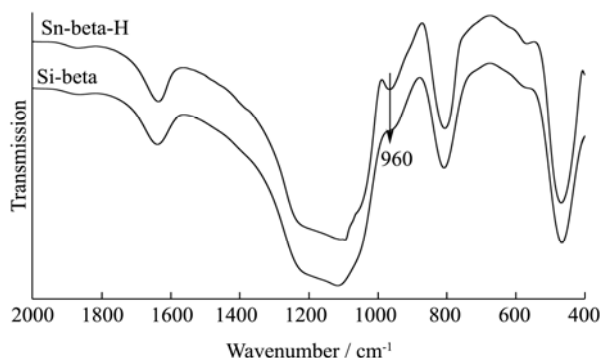


图 5 多级孔 Sn-Beta 的红外光谱图

Fig.5 FT-IR spectra of hierarchical Sn-Beta

Sn-Beta 分子筛中 Sn 原子是决定样品是否具有催化活性的关键,其催化活性中心为骨架上的 Sn-O-Si 键,在沸石分子筛的 FT-IR 光谱中 960 cm⁻¹ 处的吸收峰通常作为 Sn 进入分子筛骨架的依据。从图 5 为常规微孔 Beta 分子筛和多级孔 Sn-Beta 分子筛的 FT-IR 谱图,从图 5 可以看出 Sn-Beta 分子筛在 960 cm⁻¹ 处

具有明显的吸收峰而常规 Beta 分子筛在此处没有吸收峰,说明了 Sn⁴⁺ 进入了沸石骨架内部,这与之前的研究相符^[18-22]。通过 ICP-AES 对样品进行了元素分析得到的 Sn 的质量分数为 2.85 wt% (SnO₂) 高于常规的 Sn-Beta 分子筛中的 Sn 含量。

2.2 多级孔 Sn-beta 分子筛催化葡萄糖异构化反应

2.2.1 SiO₂/SnO₂ 不同摩尔比的多级孔 Sn-beta 分子筛对葡萄糖异构化的影响

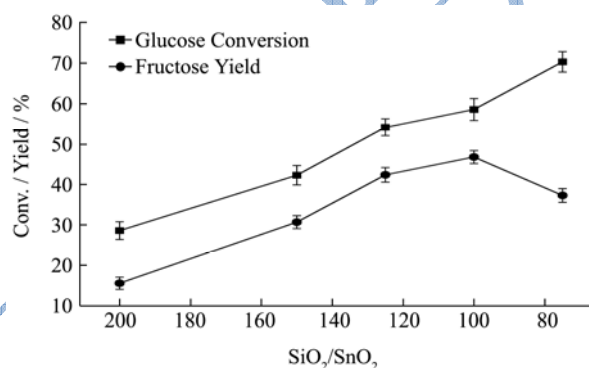


图 6 不同 SiO₂/SnO₂ 比的多级孔 Sn-beta 分子筛葡萄糖转化率
和果糖得率的影响

Fig.6 Effects of different molar ratios of silicon dioxide(SiO₂)/tin dioxide(SnO₂) on glucose conversion and fructose yield

分别合成 SiO₂/SnO₂ 摩尔比为 200、150、125、100 和 75 的多级孔 Sn-beta 分子筛。图 6 为将合成的不同 SiO₂/SnO₂ 摩尔比的样品在温度为 120 °C, 时间为 2 h, 40 mL 质量分数的为 10% 葡萄糖溶液, 4 g 催化剂反应条件下的反应结果。如图所示随着 SiO₂/SnO₂ 比的减小葡萄糖的转化率逐渐上升, 果糖的得率也逐渐上升, 且在 SiO₂/SnO₂ 比为 100 时达到最大, 当 SiO₂/SnO₂ 比为 75 时果糖得率反而下降, 说明分子筛中的 SiO₂/SnO₂ 比有一定的范围要求, 过多的 Sn 的加入反应使果糖继续反应, 产生了副产物。当 SiO₂/SnO₂ 比为 125 和 100 时果糖的得率分别为 42.50% 和 46.90%, 因此多级孔 Sn-beta 中 SiO₂/SnO₂ 比在 100~125 的范围内比较适宜。

2.2.2 反应时间和反应温度的影响

不同反应温度和不同反应时间下葡萄糖转化率和果糖得率如图 7 所示。从图中可知, 当温度为 100 °C 时, 果糖得率非常低, 即使反应 2 h 后得率也不到 30%, 当温度升到 120 °C 时, 反应 2 h 后果糖得率达到近 50%, 而当继续提高到温度为 130 °C 时, 在反应时间 30 min 时果糖就达到了最大值 38.20%, 随着反应时间

的增长,果糖的得率反而下降,这可能是高温下合成的果糖继续反应生成了聚合物或者脱水后的副产物。因此葡萄糖异构化反应的较优条件为温度 120 °C, 时间 2 h。

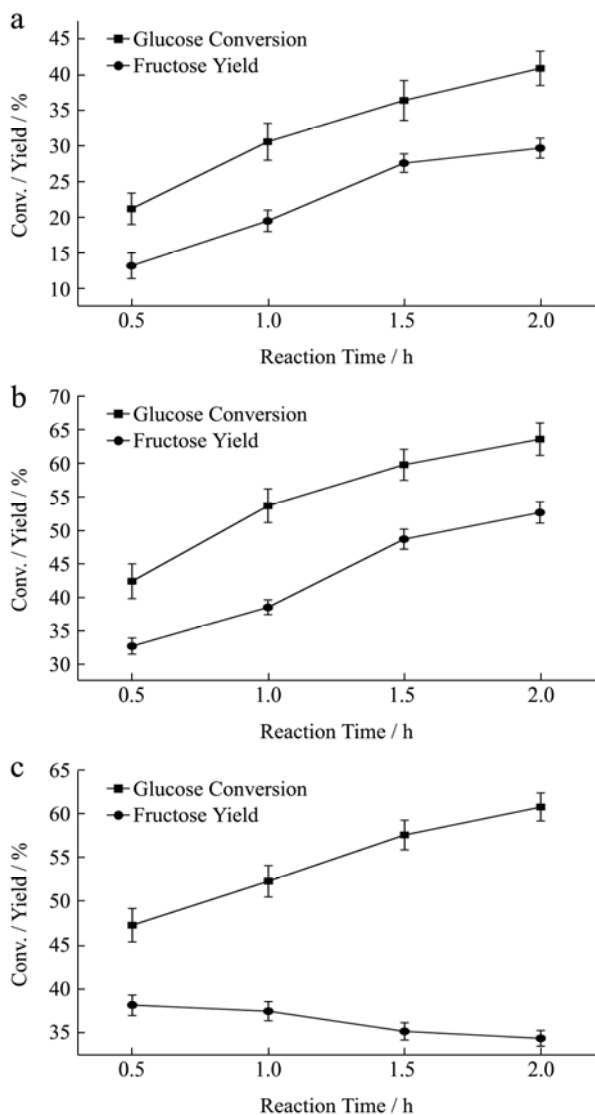


图 7 T=100 °C (a), 120 °C (b), 130 °C (c) 时葡萄糖转化率和果糖得率随反应时间的变化

Fig.7 Effects of reaction time on glucose conversion and fructose yield at 100 °C (a), 120 °C (b) and 130 °C (c)

2.2.3 催化剂用量的影响

图 8 为不同催化剂用量对葡萄糖异构化反应的影响。在温度为 120 °C, 时间为 2 h 的条件下, 40 mL 质量分数为 10% 的葡萄糖溶液的条件下, 分别加入 1.0 g、2.0 g、3.0 g、4.0 g、5.0 g 和 6.0 g 催化剂来考察催化反应。由图可知随着催化剂用量的增加, 葡萄糖的转化率不断增加, 果糖产量在催化剂用量 4.0 g 前不断上升并达到最高, 产量为 47.20%, 大于常规的微孔 Sn-beta 分子筛(31%)^[9], 继续增加催化剂用量果糖得率反而下降, 这可能是果糖继续反应了, 所以加入 4.0

g 催化剂为最佳用量。

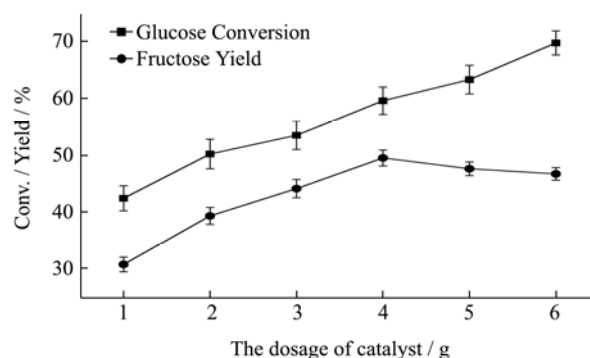


图 8 催化剂用量对葡萄糖转化率和果糖得率的影响

Fig.8 Effects of catalyst dosage on glucose conversion and fructose yield

2.2.4 催化剂的重复利用

表 1 催化剂连续重复使用 7 次的催化活性

Table 1 Catalytic activity of the catalysts used seven times continuously

催化剂	葡萄糖转化率/%	果糖得率/%
第一次	57.60	46.80
第二次	39.80	30.50
第三次	31.80	22.40
第四次	27.80	18.10
第五次	26.50	17.80
第六次	24.90	16.30
第七次	23.70	14.80

表 2 催化剂焙烧再生重复使用 5 次的催化活性

Table 2 Catalytic activity of the catalysts regenerated by calcination and reused five times

催化剂	葡萄糖转化率/%	果糖得率/%
新鲜催化剂	55.20	44.70
第一次重生	56.70	46.20
第二次重生	53.80	42.60
第三次重生	52.10	43.30
第四次重生	54.70	45.80
第五次重生	53.50	43.70

表 1 为催化剂使用 7 次的催化性能比较, 每次催化剂使用完后在 100 °C 烘干继续进行下一次的反应。从表可以得出前四次使用后的葡萄糖转化率和果糖得率都大幅度的降低, 葡萄糖转化率从 57.60% 降至 27.80% 而果糖的得率也从 46.80% 降至 18.10%, 这可能是反应中大量积碳覆盖了活性中心导致活性降低, 而继续使用从催化剂催化显示下降的趋势变缓葡萄糖转化率维持在 20% 以上, 而果糖得率也可维持在 10% 以上, 这可能是催化剂中存在介孔的原因, 使其分子能更好的扩散使其葡萄糖转化率和果糖得率下降缓

慢。表 2 为催化剂每次反应后在 550 °C 的马弗炉中进行再生后反应的结果,可以看出催化剂经过五次再生后,葡萄糖转化率和果糖得率都与初次使用差不多,说明这种多级孔 Sn-beta 分子筛催化剂具有良好的再生使用性能。

3 结论

3.1 Al-beta 经 HNO₃ 进行脱铝后作为硅源,首先在微孔模板剂条件下合成初晶,然后再加入介孔模板剂,制备出具有微孔和介孔的多级孔 Sn-beta 分子筛。

3.2 FT-IR、XRD、SEM 和 TEM 等表征表明制备的多级孔 Sn-beta 分子筛兼有微孔孔道和介孔孔道。

3.3 用两步重结晶的方法合成的多级孔 Sn-beta 分子筛催化葡萄糖异构化为果糖的最优反应条件为:反应温度: 120 °C 时间: 2 h, 40 mL、10%葡萄糖溶液加入 4 g 催化剂,葡萄糖转化率最高为 60.20%,果糖得率为 47.20%。

3.4 多级孔 Sn-beta 沸石分子筛具有较好的重复使用和再生性能。催化剂经过五次再生后葡萄糖转化率和果糖得率没有明显的降低,果糖得率保持在 40%以上。

参考文献

- [1] Y Román-Leshkov, C J Barrett, Z Y Liu, et al. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates [J]. *Nature*, 2007, 447(7147): 982-985
- [2] Climent M J, Corma A, Iborra S. Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts [J]. *Cheminform*, 2011, 42(31): 520-540
- [3] Yang G, Pidko E A, Hensen E J. The mechanism of glucose isomerization to fructose over Sn-BEA zeolite: a periodic density functional theory study [J]. *Chemsuschem*, 2013, 6(9): 1688-1696
- [4] Buchholz K, Seibel J. Industrial carbohydrate biotransformations [J]. *Carbohydrate Research*, 2008, 343(12): 1966-1979
- [5] S Zhao, X Guo, P Bai, L Lv. Chemical isomerization of glucose to fructose production [J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2014, 26(15): 4537-4543
- [6] V Choudhary, S H Mushrif, C Ho, et al. Insights into the interplay of Lewis and Brønsted acid catalysts in glucose and fructose conversion to 5-(hydroxymethyl) furfural and levulinic acid in aqueous media [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(10): 3997-4006
- [7] J Q Tang, X W Guo, L F Zhu, et al. Mechanistic study of glucose-to-fructose isomerization in water catalyzed by [Al(OH)₂(aq)]⁺ [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(9): 5097-5103
- [8] N K Mal, A Bhaumik, R Kumar, et al. Sn-ZSM-12, a new, large pore MTW type tin-silicate molecular sieve: synthesis, characterization and catalytic properties in oxidation reactions [J]. *Catalysis Letters*, 1995, 33(3): 387-394
- [9] Moliner M, Román-Leshkov Y, Davis M E. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water [J]. *Natl. Acad. Sci. USA.*, 2010, 107(14): 6164-6168
- [10] Bermejo-Deval R, Assary R S, Nikolla E, et al. Metalloenzyme-like catalyzed isomerization of sugars by Lewis acid zeolites [J]. *Natl. Acad. Sci. USA.*, 2012, 109(109): 9727-9732
- [11] Koohsaryan E, Anbia M. Nanosized and hierarchical zeolites: A short review [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(4): 447-467
- [12] Chu N, Yang J, Li C, et al. An unusual hierarchical ZSM-5 microsphere with good catalytic performance in methane dehydroaromatization [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2009, 118(1): 169-175
- [13] J Gu, Z Zhang, P Hu, et al. Platinum nanoparticles encapsulated in MFI zeolite crystals with two-step DGC method as highly selective hydrogenation catalyst [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(11): 6893-6901
- [14] Watanabe K, Ogura M. Effective factors on solid phase conversion of Fe-containing mesoporous silica into Fe-beta [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2008, 114(1-3): 229-237
- [15] J B Higgins, R B LaPierrea, J L Schlenker, et al. The framework topology of zeolite beta [J]. *Zeolites*, 1988, 9(4): 358-358
- [16] J M Newsam, M M J Treacy, W T Koetsier, et al. Structural characterization of zeolite beta [J]. *Proceedings of the Royal Society A*, 1988, 420(1859): 375-405
- [17] Lopezorozco S, Inayat A, Schwab A, et al. Zeolitic materials with hierarchical porous structures [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(22-23): 2602-2615
- [18] Mal N K, Ramaswamy A V. Oxidation of ethylbenzene over Ti, V- and Sn-containing silicalites with MFI structure [J]. *Applied Catalysis A General*, 1996, 143(1): 75-85
- [19] Ramaswamy A V. Synthesis and catalytic properties of large-pore Sn-beta and Al-free Sn-beta molecular sieves [J]. *Chemical Communications*, 1997, 5(5): 425-426
- [20] Mal N K, Ramaswamy A V. Hydroxylation of phenol over Sn-silicalite-1 molecular sieve: solvent effects [J]. *Journal of*

- Molecular Catalysis A Chemical, 1996, 105(3): 149-158
- [21] P S Niphadkar, M S Kotwal, S S Deshpande, et al. Tin-silicalite-1: Synthesis by dry gel conversion, characterization and catalytic performance in phenol hydroxylation reaction [J]. Materials Chemistry & Physics, 2009, 114(1): 344-349
- [22] Z Kang, X Zhang, H Liu, et al. A rapid synthesis route for Sn-Beta zeolites by steam-assisted conversion and their catalytic performance in Baeyer-Villiger oxidation [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 218(3): 425-432

现代食品科技