

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

介-微孔 Silicalite-1 分子筛的构筑及其气相贝克曼重排催化性能

黄文斌, 张蕴梅, 白天瑜, 许振, 周亚松, 魏强

(中国石油大学(北京)重质油全国重点实验室, 北京 102249)

摘要: 气相贝克曼重排是生产己内酰胺(CPL)的绿色工艺。MFI型 Silicalite-1 分子筛是该反应中应用最广泛的催化剂,但其单一的微孔结构严重限制了反应物环己酮肟(CHO)和产物CPL的扩散,导致副反应增多。本文以正丁胺体系合成的 Silicalite-1 (NE-S-1) 为对象,系统对比了原位引入十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、三乙醇胺(TEA)以及氢氧化钠(NaOH)碱处理三种介-微孔构筑策略。结果表明,CTAB虽能大幅增加介孔体积,但会严重破坏微孔结构,导致催化活性下降;TEA主要起形貌调节作用,无法有效构筑介孔;相比之下,焙烧后碱处理(S-1-NaOH-2)可在保留微孔骨架的同时引入平均孔径3.8 nm的丰富介孔,并将末端硅羟基重构为富含氢键的硅羟基窝,生成高效活性中心。该样品在保持高转化率(>95%)的同时,将CPL选择性提升至95%以上,实现了高活性与高选择性的协同优化。

关键词: 沸石; 介-微孔结构; 碱处理; 分子合成; 扩散

中图分类号: TQ426.94

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-10

Construction of hierarchical micro-mesoporous Silicalite-1 zeolite and its catalytic performance in vapor-phase Beckmann rearrangement

HUANG Wenbin, ZHANG Yunmei, BAI Tianyu, XU Zhen, ZHOU Yasong, WEI Qiang

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Vapor-phase Beckmann rearrangement is a green process for the production of ϵ -caprolactam (CPL). MFI-type Silicalite-1 zeolite is the most widely used catalyst for this reaction; however, its sole microporous structure severely restricts the diffusion of both the reactant cyclohexanone oxime (CHO) and the product CPL, leading to increased side reactions. In this study, using Silicalite-1 synthesized in a *n*-butylamine system (NE-S-1) as the object, three strategies for constructing hierarchical micro-mesoporous structures were systematically compared: in-situ incorporation of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), addition of triethanolamine (TEA), and post-synthesis alkali treatment with sodium hydroxide (NaOH). The results show that although CTAB significantly increases the mesopore volume, it severely damages the microporous structure, resulting in decreased catalytic activity. TEA mainly acts as a morphology regulator and fails to effectively generate mesopores. In contrast, post-synthesis alkali treatment (S-1-NaOH-2) introduces abundant mesopores with an average pore size of 3.8 nm while preserving the microporous framework, and simultaneously reconstructs the terminal silanols into hydrogen-

收稿日期: 2026-06-21 修回日期: 2026-07-22

通信作者: 魏强(1979—),男,博士,教授,qwei@cup.edu.cn

第一作者: 黄文斌(1996—),男,博士,讲师,wbhuang611@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(22508222);国家重点研发计划项目(2022YFA1503400);重质油全国重点实验室开放课题(WX20250146)

引用本文: 黄文斌,张蕴梅,白天瑜,许振,周亚松,魏强. 介-微孔 Silicalite-1 分子筛的构筑及其气相贝克曼重排催化性能[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–10

Citation: HUANG Wenbin, ZHANG Yunmei, BAI Tianyu, XU Zhen, ZHOU Yasong, WEI Qiang. Construction of hierarchical micro-mesoporous Silicalite-1 zeolite and its catalytic performance in vapor-phase Beckmann rearrangement[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–10

bond-rich silanol nests, generating highly efficient active centers. This sample achieves a synergy of high activity and high selectivity, maintaining a high conversion (>95%) while increasing the CPL selectivity to over 95%.

Keywords: zeolite; micro-mesoporous structure; alkali treatment; molecular synthesis; diffusion

引 言

己内酰胺(CPL)作为合成尼龙6的关键单体,其市场需求持续增长^[1]。目前工业上主流的CPL生产工艺是以浓硫酸为催化剂的液相贝克曼重排路线。该工艺虽技术成熟、收率较高,但存在诸多固有弊端:浓硫酸对设备腐蚀严重,需要使用昂贵的特种合金材料^[2];反应后需用氨水中和,根据羟胺生产工艺的不同,每生产1吨CPL约副产1.6至4.4吨低价值的硫酸铵^[3],原子经济性差,给企业带来沉重的环保和经济负担^[4]。因此,开发绿色可持续的CPL生产新工艺已成为学术界和工业界共同关注的焦点^[2,4]。

气相贝克曼重排工艺采用固体酸催化剂替代液体浓硫酸,具有原子经济性高、无设备腐蚀、无硫酸铵副产、流程简化等显著优势,被公认为是CPL合成技术的绿色升级方向^[2]。在众多固体酸催化剂中,MFI拓扑结构的Silicalite-1分子筛因其独特的性能而脱颖而出^[5]。首先,Silicalite-1为全硅骨架,仅存在来源于骨架缺陷的弱酸性位点,避免了ZSM-5等含铝分子筛上强酸中心可能引发的过度裂解、聚合等副反应^[6];其次,其规整的微孔孔道(直孔道约0.53 nm×0.56 nm,正弦孔道约0.51 nm×0.55 nm)与环己酮肟(CHO)分子的动力学直径(约0.6 nm)相近,能够提供适宜的限域效应以稳定反应过渡态^[7];此外,Silicalite-1优异的热稳定性和水热稳定性使其能够适应气相反应的高温操作条件。基于以上优势,Silicalite-1已成为气相贝克曼重排反应研究中使用最广泛、最具工业应用潜力的催化剂体系^[8]。

然而,Silicalite-1单一的微孔结构也带来了严峻的扩散限制问题^[9]。反应物CHO和产物CPL分子的尺寸与微孔孔径处于同一量级,扩散速率较慢,导致产物在孔道内的滞留时间延长。滞留的CPL分子极易在活性中心上发生开环、聚合等二次反应,不仅降低了CPL选择性,还会生成积碳前驱体,堵塞孔道,导致催化剂快速失活^[10]。因此,改善传质性能、缩短扩散路径是突破Silicalite-1催化性能瓶颈的关键^[11]。

针对这一问题,研究者们开发了多种构筑介-微孔复合结构(即多级孔结构)的策略,大致可分为“自下而上”的原位合成法和“自上而下”的后处理法两大类^[12]。

在原位合成法方面,通过在合成凝胶中引入额外的介孔模板剂,可在晶体生长过程中直接形成介孔。例如,Jacobsen等^[13]首次使用纳米碳颗粒作为硬模板,成功合成了具有晶内介孔的MFI分子筛单晶,证明了硬模板法的可行性。随后,各种碳材料(如碳纳米管、介孔碳、炭黑等)被广泛用作硬模板。Fan等^[14]通过三维有序介孔碳模板的限域生长,成功合成了具有有序介孔结构的Silicalite-1纳米晶体,实现了对微孔晶体中介孔尺寸和形貌的精确调控。然而,硬模板法通常需要预先合成模板,且后续焙烧去除模板的过程较为繁琐。软模板法操作相对简便,Yang等^[15]采用有机硅烷 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{C}_{16}\text{H}_{33}][\text{Br}^-]$ 作为双功能模板剂,一步合成了具有规整介孔的MFI纳米片。Choi等^[16]报道了利用双头季铵盐表面活性剂 $(\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_{13})$ 合成多层MFI纳米片的方法,实现了对分子筛厚度的精准调控。此外,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为经典的介孔模板剂也被广泛应用于MCM-41等介孔材料的合成,并尝试用于多级孔分子筛的制备。Bi等^[17]通过构建CTAB包覆的二氧化硅球前驱体,成功合成了多级孔ZSM-5。三乙醇胺(TEA)作为一种多齿配体,也被报道能够通过硅物种的络合作用影响晶体的成核与生长,从而调控产物的形貌与孔结构^[18]。

在后处理法方面,碱处理(脱硅)是最经典、应用最广泛的多级孔构筑方法。Groen等^[19]系统研究了碱处理对MFI分子筛孔结构的影响,提出了脱硅机理,并指出通过优化处理条件(碱浓度、温度、时间)可实现介孔结构的可控构筑。Verboekend等^[20]进一步综述了碱处理在构建多级孔沸石催化剂中的设计原则。对于全硅Silicalite-1体系,由于缺乏骨架铝的保护,脱硅行为的调控更具挑战性。Dai等^[21]报道了在四丙基氢氧化铵(TPAOH)溶液中对Silicalite-1进行碱处理,通过脱硅-重结晶过程成功制备了空心纳米立方体和三维大孔整体材料,并提

出了TPA⁺保护晶面、Na⁺竞争吸附调控孔结构的机制。

尽管上述研究已取得重要进展,但仍存在以下不足:其一,大多数研究仅关注单一策略的效果,缺乏对原位合成法和后处理法在相同前驱体基础上进行系统对比的报道;其二,对于同一前驱体,不同处理方式如何系统性影响孔结构、硅羟基物种分布以及催化性能之间的内在关联,目前的认识仍不清晰;其三,原位法中模板剂(如CTAB、TEA)与硅物种的相互作用机制及其对微孔结构的负面影响常被忽视,而后处理法中焙烧预处理的关键作用也缺少深入探讨。

基于此,本文以本实验室优化的正丁胺(NBA)体系合成的Silicalite-1(记为NE-S-1)为基础材料,系统对比了两种原位合成策略:在合成体系中分别引入CTAB和TEA,以及NaOH碱处理后处理。通过多维度表征手段,结合CHO气相贝克莱曼重排探针反应,深入揭示了不同方法对催化剂孔结构、结晶度、硅羟基性质与催化性能的差异化影响规律,旨在阐明介孔构筑策略、材料微结构与催化性能之间的构效关系,为设计高效Silicalite-1催化剂提供理论依据和实验参考。

1 实验材料和方法

1.1 材料

本研究所用主要化学试剂及原料如下:碱性硅溶胶(SiO₂质量分数30%)购自广州穗欣化工有限公司,作为硅源使用。正丁胺(NBA, C₄H₁₁N, 分析纯)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, C₁₉H₄₂BrN, 分析纯)、三乙醇胺(TEA, C₄H₁₀NO₃, 分析纯)、氢氧化钠(NaOH, 分析纯)、无水乙醇(C₂H₅OH, 分析纯)、环己酮肟(CHO, C₆H₁₁NO, 分析纯)、己内酰胺(CPL, C₆H₁₁NO, 分析纯)及十六烷(C₁₆H₃₄, 分析纯)均购自阿拉丁化学试剂有限公司。氩气(Ar, 纯度99.9%)购自张家口创启气体有限公司。实验用水为实验室自制的去离子水。

1.2 催化剂制备

NE-S-1的合成参照本课题组前期工作进行^[22]:采用NBA体系水热合成。将NBA溶于去离子水,搅拌下加入碱性硅溶胶,随后加入无水乙醇和Silicalite-1晶种(5 wt%)。凝胶摩尔组成为1 SiO₂:0.35 NBA:23 H₂O:1.13 Ethanol。将凝胶转移至高压

反应釜中,110°C预晶化12 h,170°C动态晶化48 h。产物经洗涤、干燥后,在550°C焙烧4 h,得到NE-S-1。

原位合成介-微孔Silicalite-1:在NE-S-1合成凝胶基础上,分别加入CTAB(CTAB/SiO₂=0.05,样品记为S-1-C3)或TEA(TEA/SiO₂=0.3,晶化温度110°C,样品记为S-1-T2),后续晶化及处理步骤与NE-S-1相同。

碱处理制备介-微孔Silicalite-1:取焙烧后的NE-S-1粉末,加入0.2 mol·L⁻¹的NaOH溶液中,在80°C水浴中处理1 h。处理后的产物经冷却、离心、洗涤、干燥后,在550°C焙烧4 h,样品记为S-1-NaOH-2。作为对比,使用未焙烧的NE-S-1原粉进行相同碱处理,样品记为UR S-1-NaOH-2。

1.3 催化剂表征

采用X射线衍射(XRD)在布鲁克AXS D8型衍射仪上对催化剂的晶相结构进行分析,使用Cu K α 射线(λ =0.154 nm),扫描范围 2θ =5–40°。采用GeminiSEM300型扫描电镜观察催化剂的微观形貌,操作电压3 kV。N₂物理吸附-脱附测试在美国麦克ASAP2420型吸附仪上进行,样品在300°C下真空预处理6 h,BET法计算比表面积,t-plot法计算微孔孔容,BJH模型分析介孔分布。NH₃程序升温脱附(NH₃-TPD)在Micromeritics AutoChem II 2920型化学吸附仪上进行,样品在He气氛下300°C预处理1 h,50°C下吸附NH₃至饱和,以10 °C·min⁻¹升温至800°C脱附。傅里叶变换红外光谱(FT-IR)在Bruker VERTEX 80V型光谱仪上采集,样品在流动Ar气氛下400°C预处理1 h,冷却至30°C后采集3000–4000 cm⁻¹波段的光谱。固体魔角旋转核磁共振(MAS NMR)在Bruker AVANCE NEO 600型核磁共振仪上采集²⁹Si和¹H谱。

1.4 催化剂性能评价

在固定床反应器上进行。将0.5 g催化剂(20–40目)装填于反应管中,在Ar气氛(50 mL·min⁻¹)下于400°C预处理1 h。反应温度为370°C,原料为环己酮肟(CHO)-乙醇混合溶液(质量比1:9),质量空速(基于CHO)为6 h⁻¹,Ar为载气(50 mL·min⁻¹)。产物经冰水浴冷凝后收集,使用气相色谱仪进行分析,十六烷为内标物。CHO转化率和己内酰胺(CPL)选择性的计算参见文献的方法^[23]。

2 实验结果与讨论

2.1 晶体结构与形貌分析

图1为不同样品的XRD谱图。所有样品均在 $2\theta=7.9^\circ$ 、 8.9° 、 23.2° 、 24.0° 和 24.5° 处呈现出典型的MFI拓扑结构特征衍射峰^[24],表明各处理方式均未改变Silicalite-1的基本骨架类型。然而,不同样品的衍射峰强度和相对结晶度存在显著差异。S-1-T2的衍射峰强度最高,高于参比样品NE-S-1,表明TEA的引入有利于提高晶体的长程有序性^[25]。S-1-C3的衍射峰强度有所下降,相对结晶度约为80%,表明CTAB的引入对MFI晶体的有序生长产生了一定干扰,其原因可能是CTAB胶束在晶体生长界面上的吸附阻碍了硅物种的规整缩聚,同时CTAB与主模板剂NBA之间可能存在竞争作用,破坏了原有的成核-生长平衡^[26]。相比之下,碱处理样品S-1-NaOH-2和UR S-1-NaOH-2的衍射峰强度下降最为显著,远低于NE-S-1,表明碱处理对骨架结构造成了较大程度的刻蚀,结晶度明显降低^[27]。

图2的SEM照片直观展示了各样品的形貌差异。NE-S-1为典型的六棱柱状晶体,晶面清晰、边缘平直,尺寸均匀(约700 nm),表面光滑洁净。S-1-C3的形貌发生严重畸变:晶体棱角模糊、边缘破损,出现大量无定形团聚体和碎片状颗粒,晶粒尺寸分布极不均匀,与XRD结果高度吻合。这表明过

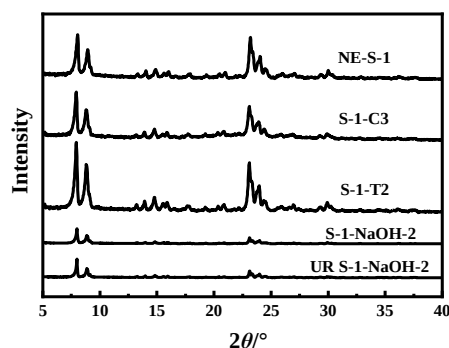


图1 不同Silicalite-1样品的XRD谱图

Fig.1 XRD patterns of different Silicalite-1 samples

量的CTAB严重干扰了MFI晶体的各向异性生长。S-1-T2仍保持六棱柱状形貌,但晶体间堆积更为紧密,表面无明显缺陷,说明TEA主要影响晶体的堆积方式而非晶面生长^[28]。碱处理样品中,S-1-NaOH-2的六棱柱状晶体轮廓依然清晰,但表面明显变得粗糙,可观察到大量蚀刻坑和纳米尺度的凹凸不平,表明碱液对晶体进行了较为充分的脱硅处理。相比之下,UR S-1-NaOH-2样品虽也有一定程度的刻蚀,但表面变化不如S-1-NaOH-2明显,仍相对光滑,这证实了孔道内残留的有机模板剂在碱处理过程中起到了物理屏障作用,一定程度上阻碍了 OH^- 离子向晶体内部的渗透以及与骨架的有效接触^[29]。

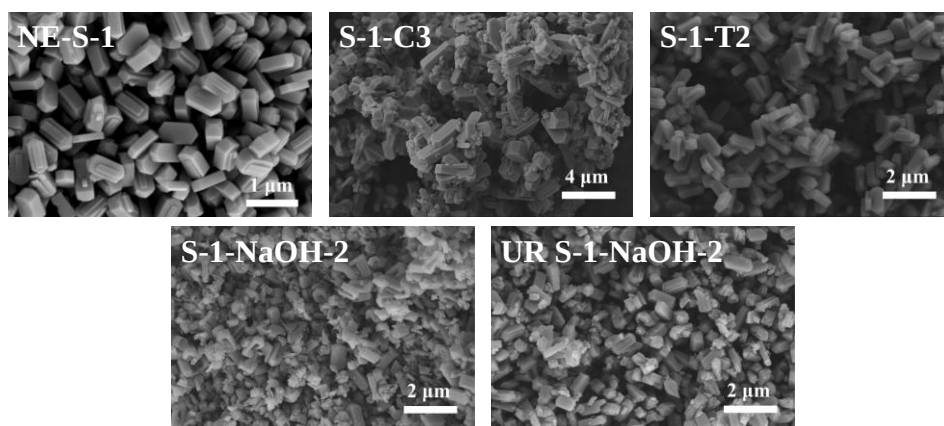


图2 不同Silicalite-1样品的SEM谱图

Fig. 2 SEM images of different Silicalite-1 samples

2.2 孔结构分析

N_2 吸附-脱附测试是评价多孔材料孔结构特征的最直接手段。图3展示了各样品的吸附-脱附等温线及孔径分布,表1汇总了详细的织构性质参数。

NE-S-1呈现IV型等温线,在低相对压力区($P/P_0 < 0.02$) N_2 吸附量急剧上升,表明存在丰富的微孔结构;回滞环出现在高压区($P/P_0 > 0.9$),源于晶粒堆积形成的少量晶间介孔^[30]。其微孔比表面积高达 $358 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,微孔孔容 $0.16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,介孔孔容仅0.11

表1 不同Silicalite-1样品的织构性质参数
Table 1 Textural properties of different Silicalite-1 samples

样品名称	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{Micro} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{ext} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{T} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{Micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{Meso} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
NE-S-1	409	358	51	0.27	0.16	0.11
S-1-C3	249	142	107	0.69	0.06	0.63
S-1-T2	420	403	17	0.26	0.18	0.08
S-1-NaOH-2	410	328	82	0.43	0.14	0.29
UR S-1-NaOH-2	417	396	21	0.26	0.18	0.08

$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。S-1-C3 同样呈现 IV 型等温线,回滞环也出现在 $P/P_0 > 0.9$,但较 NE-S-1 更为狭长。其介孔体积大幅增加至 $0.63 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,是 NE-S-1 的近 6 倍,外表面积也从 $51 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加至 $107 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。然而,巨大的代价是微孔结构的严重破坏^[31]:微孔比表面积从 $358 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 骤降至 $142 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,微孔孔容从 $0.16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 跌至 $0.06 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。这表明 CTAB 在本合成体系中未能如预期那样充当晶内介孔模板,而是通过吸附在晶体生长界面、干扰晶粒有序堆积,形成了大量晶间堆积介孔。TEA 改性样品 S-1-T2 同样呈现 IV 型等温线,回滞环也出现在 $P/P_0 > 0.9$,但不如 NE-S-1 和 S-1-C3 明显。孔参数与 NE-S-1 相比变化不大,介孔体积仅为 $0.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,外表面积甚至略有下降 ($17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。这说明 TEA 在本合成体系中无法有效导向介孔的形成,其主要作用体现在对晶体形貌的微调而非孔道结构的改造。

碱处理样品 S-1-NaOH-2 同样呈现 IV 型等温线,在 $P/P_0 = 0.4-0.9$ 出现明显的回滞环,表明成功引入了介孔结构^[32]。其孔径分布曲线(图 3b)显示介孔分布较为集中,平均孔径约为 3.8 nm 。与 NE-S-1 相比,S-1-NaOH-2 的微孔比表面积和微孔孔容仅略有下降(分别为 $328 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.14 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$),保留率

超过 85%;与此同时,外表面积从 $51 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 大幅增加至 $82 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,介孔孔容增加至 $0.29 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。值得注意的是,尽管 S-1-C3 的介孔体积 ($0.63 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) 远高于 S-1-NaOH-2 ($0.29 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$),但其催化性能却远不及后者(图 4),这说明单纯追求高介孔体积而牺牲微孔结构,对于依赖微孔提供活性位点的催化反应而言是不利的。更深层次的原因在于,CTAB 破坏规整 MFI 微孔骨架后,大量无序晶间介孔取代晶内微孔,大幅削弱 MFI 微孔针对环己酮肟重排过渡态的孔道限域效应。气相贝克曼重排高度依赖微孔限域稳定氮正离子过渡态,微孔骨架完整性破坏后,无规介孔无法提供匹配的空间约束,易诱发反应物开环、产物聚合等副反应,同时微孔内氢键硅羟基活性位点大量流失,双重作用导致催化活性显著衰减。这一结果清晰地表明,以焙烧后的晶体为前驱体进行碱处理,实现了在有效保留微孔骨架的同时可控引入介孔的预期目标,这对于维持高密度活性位点至关重要。作为对照,未焙烧样品 UR S-1-NaOH-2 未能检测到明显的介孔信号,其外表面积和介孔孔容甚至略有下降,这可能是残留模板剂在碱处理过程中部分分解并迁移堵塞了部分晶间孔隙所致^[33]。

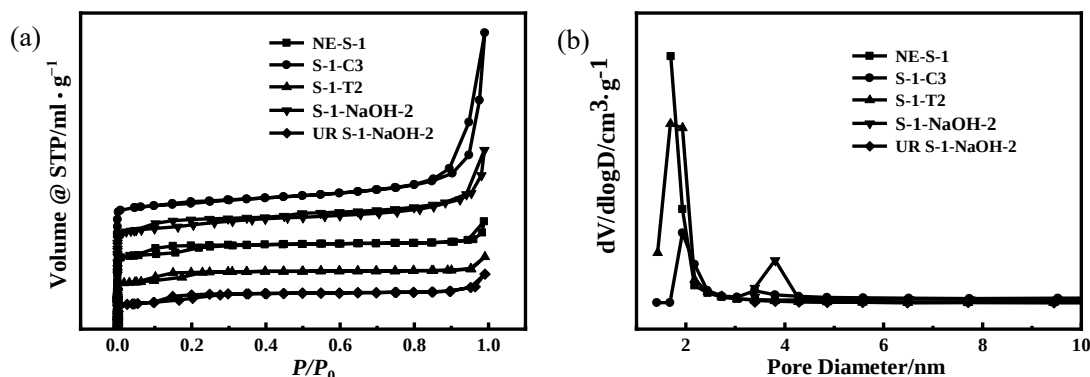


图3 不同Silicalite-1样品的 N_2 吸附-脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b)

Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of different Silicalite-1 samples

2.3 催化性能

图4展示了不同Silicalite-1催化剂在CHO气相贝克曼重排反应中的催化性能。评价在固定床反应器中进行,反应温度400°C,CHO质量空速6 h⁻¹,反应时间6 h。

从CHO转化率来看,NE-S-1表现出高且稳定的催化活性,在6 h反应时间内转化率稳定维持在95%以上。S-1-NaOH-2的转化率与NE-S-1相当,稳定性良好。S-1-T2的转化率随反应时间延长呈下降趋势,稳定性不及NE-S-1。S-1-C3的转化率下降最为迅速,反应3 h后已低于80%。UR S-1-NaOH-2的转化率基本低于80%,在五个样品中最低。

从CPL选择性来看,各样品表现出更大的差异。NE-S-1的选择性约为85%,但是随反应时间波动较大,这可能是因为NE-S-1仅存在晶间堆积介孔,无晶内介孔辅助传质,反应物CHO与产物CPL扩散阻力大,产物极易在微孔孔道内滞留。反应初期,孔道洁净,重排选择性稳定;随反应进行,孔道内逐步生成微量积碳前驱体、环状副产物,间歇性堵塞部分微孔活性位点,改变局部硅羟基微环境;同时,产物在孔道累积会诱发可逆开环副反应,造成CPL选择性随时间呈现明显波动。S-1-T2的选择性最高,提升至95%以上。S-1-NaOH-2的选择性也大幅提升,达到95%左右。S-1-C3的选择性提升至约90%。UR S-1-NaOH-2的选择性仅为70%左右,在五个样品中表现最差。NE-S-1仅存在晶粒间堆积介孔,晶体内部无贯通介孔,分子扩散阻力较高,产物易在微孔孔道长时间滞留,进而诱发开环、聚合等副反应,因此CPL选择性偏低且随反应时间明显波动。CTAB原位改性样品虽介孔体积大幅提升,但MFI微孔骨架严重坍塌,大量依托微孔存在的硅羟基活性位点流失,催化转化率随反应时长快速下降。TEA改性样品仅起到晶体形貌调控作用,无法生成晶内介孔,传质效率较NE-S-1无明显改善。经焙烧后NaOH碱处理得到的S-1-NaOH-2在完整保留微孔骨架的基础上引入平均3.8 nm的晶内介孔,大幅缩短反应物与产物的晶内扩散路径,有效减少产物滞留带来的副反应。

上述结果表明,不同处理方式对Silicalite-1的催化性能产生了显著影响。其中,S-1-T2虽获得了最高的选择性,但其转化率稳定性不佳;S-1-C3因介孔的引入选择性有所提升,但微孔结构的破坏导

致转化率下降最为严重;UR S-1-NaOH-2的转化率和选择性均不理想;而碱处理样品S-1-NaOH-2在保持高且稳定转化率的同时,实现了选择性的显著提升,表现出最优的综合催化性能。为进一步评价最优样品S-1-NaOH-2的长效催化稳定性,在相同反应条件下开展了25 h长周期评价实验。图4(c)结果显示,连续运行25 h过程中,CHO转化率始终稳定维持在95%以上,CPL选择性也无明显衰减,证明该多级孔催化剂具备优异的长周期催化稳定性。

催化性能评价结果表明,不同处理方式对Silicalite-1的催化性能产生了显著影响,其中碱处理样品S-1-NaOH-2表现最优。为探究其性能差异的内在原因,进一步采用²⁹Si MAS NMR、¹H MAS NMR、FT-IR和NH₃-TPD对样品的硅羟基物种及酸性性质进行了表征。

固体MAS NMR是研究分子筛骨架结构和表面硅羟基物种的有力工具。²⁹Si MAS NMR谱图(图5)中,化学位移 $\delta=-103$ ppm处的信号归属于Q³物种,即(Si-O)₃Si-OH结构单元,代表与一个硅羟基相连的硅原子; $\delta=-113$ ppm处的信号归属于Q⁴物种,即(Si-O)₄Si结构单元,代表骨架中完全缩合的硅原子^[8]。Q³/Q⁴峰面积比值可定量反映样品中硅羟基的相对丰度。计算结果表明,NE-S-1的Q³/Q⁴比值为0.070。经碱处理后,S-1-NaOH-2的Q³/Q⁴比值显著增加至0.102,增幅超过45%。这说明碱处理在骨架中创造了更多缺陷位点,总体硅羟基数量增加。这一结果与NH₃-TPD观测到的S-1-NaOH-2总酸量增加(从116.4增至166.0 μmol·g⁻¹)的趋势完全一致。相比之下,未经焙烧的UR S-1-NaOH-2的Q³/Q⁴比值高达0.109,但其催化性能却最差。这一现象表明,Q³/Q⁴比值反映的是硅羟基的总量,而非其类型分布和催化有效性。UR S-1-NaOH-2的高Q³/Q⁴比值主要来源于模板剂残留物分解产生的非骨架硅羟基物种,而非真正对反应有益的骨架硅羟基窝。

NH₃-TPD结果(图6)进一步揭示了不同处理对样品酸性质的影响。所有样品均在约150°C处出现一个NH₃脱附峰,归属于弱酸位,这是Silicalite-1的典型特征^[34]。此外,部分样品在约350-450°C和600°C以上区域也出现了脱附峰,分别归属于中强酸位和强酸位。S-1-NaOH-2的总酸量为166.0 μmol·g⁻¹,高于NE-S-1(116.4 μmol·g⁻¹)。UR S-1-

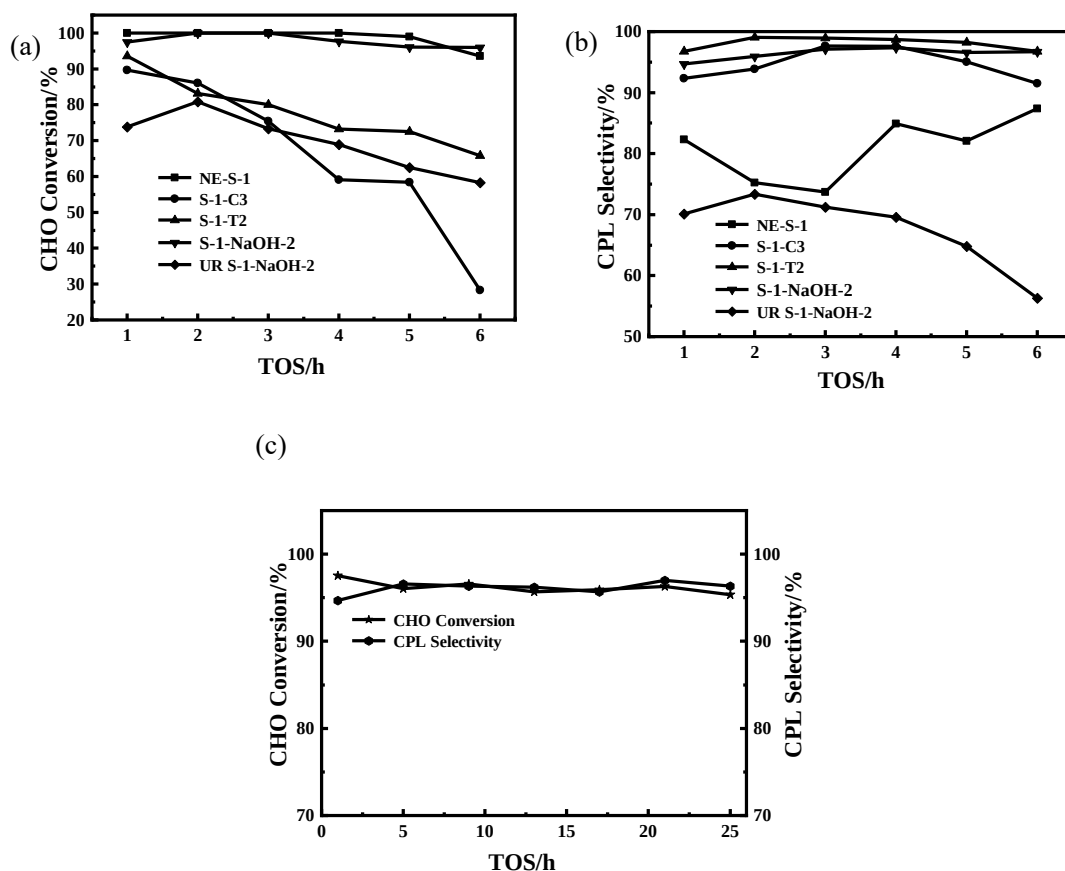


图4 不同Silicalite-1催化剂的CHO转化率(a)和CPL选择性(b)及S-1-NaOH-2催化剂的长周期反应性能(c)

Fig. 4 CHO conversion (a) and CPL selectivity (b) over different Silicalite-1 catalysts and the long-term reaction performance (c) of S-1-NaOH-2 catalyst

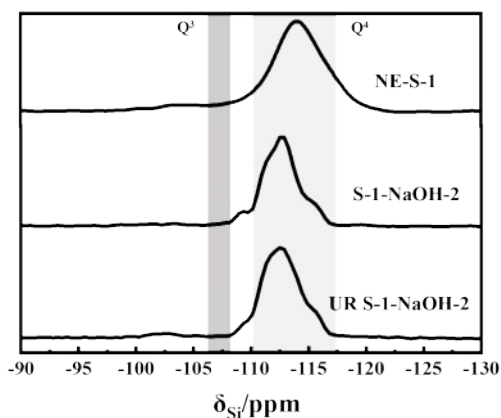


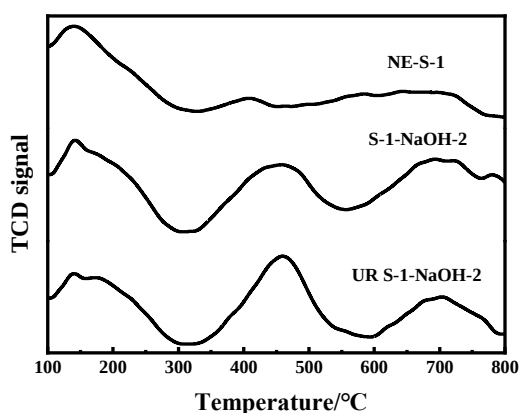
图5 不同Silicalite-1样品的 ^{29}Si MAS NMR谱图

Fig. 5 ^{29}Si MAS NMR spectra of different Silicalite-1 samples

NaOH-2的总酸量最高($181.6 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$),其在高温区域($>600^\circ\text{C}$)的脱附峰尤为显著,这部分酸量并非来源于对反应有益的骨架硅羟基,而主要来源于模板剂残留物分解产生的非选择性酸中心^[35]。UR S-

1-NaOH-2为未焙烧前驱体直接碱处理样品,孔道内部残留大量正丁胺有机模板分子;对比经 550°C 充分焙烧脱除模板的S-1-NaOH-2,其高温脱附峰强度大幅削弱、总酸量明显降低。二者唯一变量为孔道内是否存在有机模板残留,这进一步说明UR S-1-NaOH-2高温脱附信号由残留模板衍生的非本征酸性位点贡献。有机胺类模板分子高温下会发生热分解,分解片段可与 NH_3 形成强吸附作用,在高温区间形成虚假脱附峰;而完全脱除模板的样品仅保留分子筛本征硅羟基弱酸中心,无明显高温脱附信号,侧面印证高温峰与模板残留直接相关,与孔结构数据和固体MAS NMR结果一致。

FT-IR光谱(图7)在羟基伸缩振动区($3400\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$)提供了硅羟基类型的信息。NE-S-1在 3740 cm^{-1} 处出现尖锐的吸收峰,归属于孤立的末端硅羟基;在 3500 cm^{-1} 附近存在一个宽而弱的弥散峰,归属于硅羟基窝^[36]。经碱处理后,S-1-NaOH-2的谱图发生显著变化: 3740 cm^{-1} 处的末端硅羟基峰

图6 不同Silicalite-1样品的NH₃-TPD曲线Fig. 6 NH₃-TPD profiles of different Silicalite-1 samples

大幅减弱,而3500 cm⁻¹和3690 cm⁻¹处的吸收峰显著增强,后者归属于邻位硅羟基^[37]。这表明焙烧后碱处理将孤立、易引发副反应的末端硅羟基转化为富含氢键网络的硅羟基窝和邻位硅羟基。相比之下,UR S-1-NaOH-2的谱图仍以3740 cm⁻¹处的末端硅羟基为主,3500 cm⁻¹和3690 cm⁻¹处信号无明显增强,说明模板剂的残留抑制了碱处理对硅羟基物种的有益重构。UR S-1-NaOH-2孔道内残留大量正丁胺有机模板分子。有机胺在3500 cm⁻¹羟基区间产生宽C-H、N-H伸缩振动杂峰,与硅羟基信号重叠,大幅降低红外光谱信噪比,掩盖硅羟基窝特征吸收;同时残留模板分子占据孔道内部空间,阻碍NaOH对末端硅羟基的重构过程,无法生成大量氢键硅羟基窝。

¹H MAS NMR谱图(图8)进一步精细区分了硅羟基的化学环境。化学位移在1.0–2.0 ppm范围内

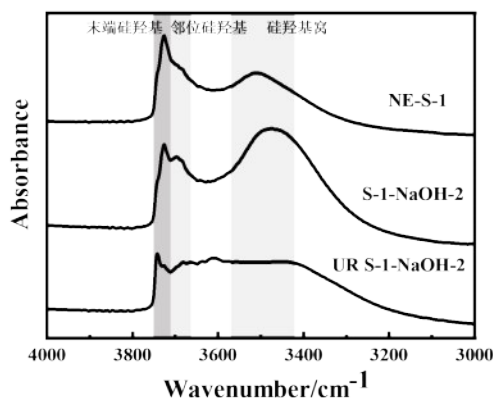
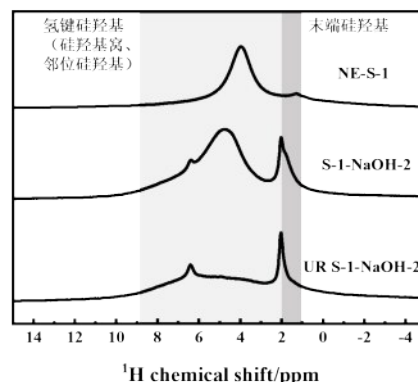


图7 不同Silicalite-1样品的FT-IR光谱(OH伸缩振动区)

Fig. 7 FT-IR spectra of different Silicalite-1 samples in the OH stretching region

的信号归属于末端硅羟基,而化学位移大于2.0 ppm的信号归属于氢键硅羟基,包括硅羟基窝和邻位硅羟基。NE-S-1的谱图中,在1.8 ppm附近出现一个较强的信号峰,归属为硅羟基窝的氢键硅羟基;同时在1.2 ppm附近存在一个肩峰,归属为末端硅羟基。经碱处理后,S-1-NaOH-2的谱图中化学位移大于2.0 ppm的区域信号强度明显增强,表明氢键硅羟基的含量增加;同时1.2 ppm处末端硅羟基的信号也有所增强,这与²⁹Si MAS NMR中Q³/Q⁴比值增加所反映的硅羟基总量增加相一致。结合FT-IR观察到的硅羟基窝和邻位硅羟基峰增强,可以认为碱处理在增加硅羟基总量的同时,成功构筑了更多对主反应有利的氢键硅羟基结构^[5]。对于UR S-1-NaOH-2样品,其谱图在1.2–1.8 ppm范围内出现宽而复杂的信号包络,难以清晰分辨末端硅羟基和氢键硅羟基的特征峰,这主要是由于模板剂残留物的分解产物产生了干扰信号,与FT-IR中UR系列缺乏硅羟基窝的特征相一致^[38]。分子筛表面孤立末端硅羟基易催化己内酰胺开环、含氮有机物聚合等副反应,而氢键型硅羟基窝能够稳定贝克曼重排反应的氮正离子过渡态,显著提升目标产物CPL选择性。碱脱硅处理可重构分子筛表面硅羟基分布,消耗大量孤立末端硅羟基,同步提升氢键硅羟基窝的相对含量,优化催化活性中心微观环境。

图8 不同Silicalite-1样品的¹H MAS NMR谱图Fig. 8 ¹H MAS NMR spectra of different Silicalite-1 samples

3 结论

(1)原位合成法:高浓度CTAB(CTAB/SiO₂=0.05)虽能大幅增加介孔体积(0.63 cm³·g⁻¹),但会严重破坏微孔骨架(微孔孔容从0.16降至0.06 cm³·g⁻¹)并降低结晶度,导致催化活性显著下降。TEA在合成体系中主要起形貌调节作用,无法有效构筑晶

内介孔,对催化性能无明显改善。两种原位策略均难以平衡介孔引入与微孔保留的矛盾。

(2)后处理碱蚀刻法:以焙烧后样品为前驱体进行NaOH处理(S-1-NaOH-2),可在有效保留微孔骨架(微孔孔容保留率>85%)的同时,可控地引入平均孔径约3.8 nm的丰富介孔(介孔体积 $0.29\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,外表面积 $82\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)。该策略是平衡传质改善与活性位点保留的有效途径。

(3)固体MAS NMR揭示了碱处理对硅羟基的调控机制: ^{29}Si MAS NMR显示 Q^3/Q^4 比值从0.070增至0.102,表明硅羟基总量增加; ^1H MAS NMR进一步证实,新增的硅羟基主要为化学位移>2.0 ppm的氢键硅羟基(硅羟基窝/邻位硅羟基),而末端硅羟基相对含量下降。FT-IR结果(3740 cm^{-1} 峰减弱, 3500 cm^{-1} 和 3690 cm^{-1} 峰增强)与NMR结果高度一致。碱处理实现了将催化副反应的末端硅羟基向有利于主反应的氢键硅羟基的有益重构。

(4)S-1-NaOH-2催化剂在保持与微孔样品相当的高转化率(>95%)的同时,将CPL选择性大幅提升至95%以上,实现了高活性与高选择性的协同优化。本工作揭示了孔道结构与活性中心的协同机制,为设计高性能气相贝克莱曼重排催化剂提供了重要参考,同时也为其他扩散限制型催化反应的催化剂设计提供了借鉴。

参考文献

- [1] 赵俊琦,孙斌,王诗晴,等.尼龙-6单体己内酰胺绿色生产技术[J].石油炼制与化工,2024,55(1):202-207.
Zhao J Q, Sun B, Wang S Q, et al. Green production technology for nylon-6 monomer: Caprolactam[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2024, 55(1): 202-207.
- [2] Ichihashi H, Sato H. The development of new heterogeneous catalytic processes for the production of ϵ -caprolactam[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 221(1-2): 359-366.
- [3] Izumi Y, Ichihashi H, Shimazu Y, et al. Development and industrialization of the vapor-phase beckmann rearrangement process[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2007, 80(7): 1280-1287.
- [4] Wang H, Qin M Y, Wu Q M, et al. Zeolite catalysts for green production of caprolactam[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(5): 2217-2224.
- [5] Zai T M, Chen W, Yuan J M, et al. Silicalite-1 zeolite nanosheets with rich H-bonded silanols for boosting vapor-phase Beckmann rearrangement: One-pot synthesis and theoretical investigation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2024, 67: 82-90.
- [6] Takahashi T, Nishi M, Tagawa Y, et al. Catalyst deactivation of high-silica HZSM-5 in the beckmann rearrangement reaction of cyclohexanone oxime[J]. Microporous Materials, 1995, 3(4-5): 467-471.
- [7] Cesana A, Palmery S, Buzzoni R, et al. Silicalite-1 deactivation in vapour phase beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to caprolactam[J]. Catalysis Today, 2010, 154(3-4): 264-270.
- [8] Zhang P, Wang X X, Yi X F, et al. Modulating the microenvironment of silanols in pure-silicon zeolites for boosting vapor-phase beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(34): 40478-40487.
- [9] Chen D H, Jiang Z Y, Jia Y S, et al. Silicalite-1 zeolites for toluene sorption: Effects of the particle size and intracrystalline mesopores[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2023, 356: 112596.
- [10] Takahashi T, Nakanishi M, Kai T. Effect of micropore size on catalyst deactivation in vapor phase beckmann rearrangement over zeolites[J]. Journal of the Japan Petroleum Institute, 2006, 49(6): 301-307.
- [11] Qi X D, Vattipalli V, Dauenhauer P J, et al. Silica nanoparticle mass transfer fins for MFI composite materials[J]. Chemistry of Materials, 2018, 30(7): 2353-2361.
- [12] Chen L H, Sun M H, Wang Z, et al. Hierarchically structured zeolites: From design to application[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(20): 11194-11294.
- [13] Jacobsen C J H, Madsen C, Houzvicka J, et al. Mesoporous zeolite single crystals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(29): 7116-7117.
- [14] Fan W, Snyder M A, Kumar S, et al. Hierarchical nanofabrication of microporous crystals with ordered mesoporosity[J]. Nature Materials, 2008, 7(12): 984-991.
- [15] Chen H Y, Yang M F, Shang W J, et al. Organosilane surfactant-directed synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolites with improved catalytic performance in methanol-to-propylene reaction[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(32): 10956-10966.
- [16] Choi M, Cho H S, Srivastava R, et al. Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity[J]. Nature Materials, 2006, 5(9): 718-723.
- [17] Bi J C, Zhan Q F, Chen Y J, et al. Dynamic switch of CTAB as the sole template for the synthesis hierarchically porous ZSM-5 through a straightforward conventional static hydrothermal method[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2025, 397: 113768.
- [18] Berger C, Gläser R, Rakoczy R A, et al. The synthesis of large crystals of zeolite Y re-visited[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 83(1-3): 333-344.
- [19] Groen J C, Peffer L A A, Moulijn J A, et al. On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2004, 69(1-2): 29-34.
- [20] Verboekend D, Pérez-Ramírez J. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication[J]. Catalysis Science & Technology, 2011, 1(6): 879-890.
- [21] Dai C Y, Zhang A F, Li L L, et al. Synthesis of hollow nanocubes and macroporous monoliths of silicalite-1 by alkaline treatment[J]. Chemistry of Materials, 2013, 25(21): 4197-4205.
- [22] Zhang Y M, Bai T Y, Huang W B, et al. In situ regulation of silanol nests in silicalite-1 molecular sieves and development of green synthesis pathways[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2026, 96: 1-11.

- [23] 陶金泉, 贾亦静, 白天瑜, 等. Fe原位改性小晶粒Silicalite-1分子筛催化醛氨缩合性能研究[J]. 燃料化学学报(中英文), 2024, **52**(9): 1280-1289.
Tao J Q, Jia Y J, Bai T Y, et al. Study on the catalytic performance of Fe in-situ modified small crystallite Silicalite-1 zeolite in Chichibabin condensation reaction[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2024, **52**(9): 1280-1289.
- [24] Treacy M M J, Higgins J B. Ferrierite[M]//Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Amsterdam: Elsevier, 2007: 178-179.
- [25] 徐莉, 柯学斌, 曾昌凤, 等. 合成条件及添加三乙醇胺对水热法合成TS-1分子筛及其性能的影响[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2007, **29**(3): 7-12.
Xu L, Ke X B, Zeng C F, et al. Effect of synthesis conditions and the addition of triethanolamine on the hydrothermal synthesis of TS-1 and its properties[J]. Journal of Nanjing University of Technology (Natural Science Edition), 2007, **29**(3): 7-12.
- [26] Yu Q, Wang T, Chen Z L, et al. A systematic investigation of synthesis conditions on the silanol defects of silicalite-1[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2026, **403**: 114020.
- [27] Han Z, Zhou F, Zhao J M, et al. Synthesis of hierarchical GaZSM-5 zeolites by a post-treatment method and their catalytic conversion of methanol to olefins[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, **302**: 110194.
- [28] Cubillas P, Gebbie J T, Stevens S M, et al. Atomic force microscopy and high resolution scanning electron microscopy investigation of zeolite a crystal growth. Part 2: In presence of organic additives[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, **118**(40): 23092-23099.
- [29] Liu K F, Xie S J, Wei H J, et al. Alkali-treatment of template-containing MCM-22 zeolite and its application in alkylation and transalkylation reactions[J]. Applied Catalysis A: General, 2013, **468**: 288-295.
- [30] Khatrin I, Kusuma R H, Kadja G T M, et al. Significance of ZSM-5 hierarchical structure on catalytic cracking: Intra- vs inter-crystalline mesoporosity[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2023, **149**: 110447.
- [31] Verboekend D, Vilé G, Pérez-Ramírez J. Hierarchical Y and USY zeolites designed by post - synthetic strategies[J]. Advanced Functional Materials, 2012, **22**(5): 916-928.
- [32] 魏方方, 宋卫国, 魏芳, 等. 由纳米晶前驱体组装有序介孔silicalite-1分子筛[J]. 催化学报, 2015, **36**(6): 838-844.
Wei F F, Song W G, Wei F, et al. Ordered mesoporous silicalite-1 zeolite assembled from colloidal nanocrystalline precursors[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, **36**(6): 838-844.
- [33] Van Laak A N C, Zhang L, Parvulescu A N, et al. Alkaline treatment of template containing zeolites: Introducing mesoporosity while preserving acidity[J]. Catalysis Today, 2011, **168**(1): 48-56.
- [34] 冯英杰, 冯静, 张明森. 多级孔分子筛Silicalite-1的制备及其在合成气直接制低碳烯烃反应中的应用[J]. 石油化工, 2018, **47**(8): 781-787.
Feng Y J, Feng J, Zhang M S. Hierarchical porous Silicalite-1 for direct conversion of syngas to light olefins[J]. Petrochemical Technology, 2018, **47**(8): 781-787.
- [35] 龚艳, 黄星亮, 胡龙旺, 等. ZSM-35分子筛中模板剂的脱除对1-己烯骨架异构化反应性能的影响[J]. 高校化学工程学报, 2017, **31**(3): 592-599.
Gong Y, Huang X L, Hu L W, et al. Effects of template removal of ZSM-35 zeolite on 1-hexene skeletal isomerization[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2017, **31**(3): 592-599.
- [36] 陶伟川, 毛东森, 陈庆龄, 等. Silicalite-1的后处理对其催化环己酮肟气相 Beckmann 重排反应性能的影响[J]. 催化学报, 2005, **26**(5): 417-422.
Tao W C, Mao D S, Chen Q L, et al. Effect of post-treatment of silicalite-1 on its catalytic performance for vapor-phase beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2005, **26**(5): 417-422.
- [37] Hijazi N, Cerrillo J L, Dikhtiarenko A, et al. Is silicalite-1 inert or reactive towards alkene oligomerization[J]. Journal of Catalysis, 2025, **450**: 116247.
- [38] Müller M, Harvey G, Prins R. Quantitative multinuclear MAS NMR studies of zeolites[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, **34**(3): 281-290.