

文章编号: 1001-3555(2019)03-0219-10

# 以天然矿物为全部硅铝源低成本绿色合成 ZSM-5分子筛的研究

向永生<sup>1</sup>, 胡晓荣<sup>3</sup>, 岳源源<sup>2\*</sup>, 王磊<sup>4</sup>, 鲍晓军<sup>2</sup>, 姚文君<sup>3</sup>, 李景锋<sup>3</sup>, 张岩<sup>1</sup>

(1. 中国石油兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060;

2. 福州大学石油化工学院 化肥催化剂国家工程研究中心, 福建 福州 350116;

3. 中国石油呼和浩特石化分公司, 内蒙古 呼和浩特 010070;

4. 中国石油抚顺石化公司石油二厂, 辽宁 抚顺 113006)

**摘要:** ZSM-5分子筛被广泛地应用于催化、吸附分离、离子交换和绿色化工等领域, 但目前其合成主要是以无机化学品为硅铝源, 从源头来看是非绿色化的过程. 我们以热活化的硅藻土和亚熔盐活化的累托土为全部硅铝源, 通过调变两种矿物的加入比例调变合成体系的硅铝比, 在水热合成体系中制备 ZSM-5分子筛. 系统地考察模板剂用量、碱度、投料硅铝比、晶化时间等合成条件对产物结构和性质的影响, 并对在最优条件下合成的 ZSM-5分子筛的物化性质进行了详细地表征, 结果表明: 以天然矿物为全部硅铝源可以合成出具有较高结晶度、晶粒尺寸约为 4  $\mu\text{m}$  的六面体孪晶形貌的 ZSM-5分子筛, 该分子筛比商业 ZSM-5分子筛具有更高的水热稳定性和更优的加氢异构性能.

**关键词:** 硅藻土; 累托土; ZSM-5; 合成条件; 水热稳定性

**中图分类号:** O643.32 **文献标志码:** A

ZSM-5分子筛自1972年由美国原 Mobil 公司的 Argauer 等<sup>[1]</sup>首次报道以来, 由于其独特的三维孔道结构和择形催化性能, 且具有高硅铝比、亲油疏水、优异的热和水热稳定性及高催化活性等特点, 在石油化工和环境保护等多个领域得到了广泛应用<sup>[2-4]</sup>. 因而, 近年来有关 ZSM-5分子筛合成的研究有增无减, 多种合成方法被相继提出, 其中符合绿色化工发展趋势的低成本、绿色合成方法倍受青睐<sup>[5-6]</sup>.

ZSM-5分子筛通常是以水玻璃、硫酸铝等无机化学硅铝盐类为前驱物, 在碱性环境中采用经典的水热晶化法合成. 合成 ZSM-5分子筛所使用的这些无机化学硅铝盐类主要是从天然矿物经过繁杂的反应和分离过程制得, 是典型的高能耗、高物耗、高污染排放的过程, 因而是高成本、非绿色化的过程<sup>[7-8]</sup>. 以铝酸钠的生产为例, 铝酸钠是由天然铝土矿经过一系列繁杂的反应与分离过程而得到的,

在生产过程中存在大量废渣-赤泥的排放, 我国每年的赤泥排放量在  $3 \times 10^7$  t 以上, 造成了大量的土地和地下水污染<sup>[9-11]</sup>. 如果能从天然矿物直接合成 ZSM-5分子筛, 而不经制备无机化学品的中间过程, 不仅将缩短从天然矿物到分子筛材料的生产过程, 有效地缓解分子筛生产成本和环境压力, 而且还会拓宽分子筛生产的原料范围, 从而发展低成本、绿色化的分子筛材料合成新技术路线.

以天然矿物为原料合成分子筛的研究已有很多报道<sup>[12-16]</sup>. 但迄今为止, 以天然矿物为原料合成分子筛的研究主要集中于以单一矿物为原料, 在合成与原料矿物硅铝比差别大的 ZSM-5分子筛时, 尚需添加无机化学品硅源或铝源来调节合成体系的硅铝比. 如果以几种不同硅铝比的矿物为原料, 在无需外加无机化学品硅铝源的情况下制备具有不同硅铝比的分子筛, 有可能形成一条全新的分子筛绿色合成路线.

收稿日期: 2019-03-22; 修回日期: 2019-04-23.

基金项目: 国家自然科学基金(91434206); 国家青年科学基金(21506034); 中国石油科技项目(kywx-18-015)(National Natural Science Foundation of China(91434206); National Youth Science Fund of China(21506034); PetroChina Science and Technology Project(kywx-18-015)).

作者简介: 向永生(1980-), 男, 高级工程师(Xiang Yong-sheng(1980-), male, Senior Engineer).

\* 通讯联系人, yueyy@fzu.edu.cn.

为设计和开发完全脱离无机化学品硅铝源合成 ZSM-5 分子筛的新工艺,我们以热活化的硅藻土和亚熔盐活化的累托土为起始硅铝源,采用常规的水热合成体系,成功制备出了具有高纯度、高结晶度和优异催化性能的 ZSM-5 分子筛。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

累托土(含 43.2%(重量百分数)  $\text{SiO}_2$  和 37.2%(重量百分数)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),湖北钟祥名流累托石开发有限公司;硅藻土(含 95.1%(重量百分数)  $\text{SiO}_2$  和 2.9%(重量百分数)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),青岛川一硅藻土有限公司;四丙基溴化铵(TPABr),浙江肯特化工有限公司;氢氧化钠(NaOH),北京益利精细化学品有限公司;商业 NaZSM-5 分子筛,南开大学催化剂厂。

### 1.2 ZSM-5 分子筛的合成

**硅藻土活化:**将天然硅藻土矿物置于 800 °C 马弗炉中焙烧 4 h。

**累托土活化:**将天然累托矿物加入到 NaOH- $\text{H}_2\text{O}$  亚熔盐介质中,置于 250 °C 烘箱中烘干,活化产物冷却至室温、粉碎。

**ZSM-5 分子筛的合成:**先将活化后的硅藻土、氢氧化钠、去离子水按一定的质量比混合均匀,于 70 °C 水浴中搅拌一段时间,然后加入活化后的累托土、TPABr、去离子水,快速搅拌 5 min,用硫酸溶液调节混合物的 pH 值,在搅拌的条件下于 70 °C 水浴中老化一段时间后,将该混合物转移至带聚四氟乙烯内衬的不锈钢晶化釜内,升温至 170 °C 静态晶化。待晶化结束后,冷却、过滤除去母液,洗涤固体产物至中性,于 120 °C 下干燥,最后将固体产物置于 550 °C 马弗炉中焙烧 4 h 以脱除模板剂,即得到 NaZSM-5 分子筛。将焙烧脱除模板剂的 NaZSM-5 分子筛以 1:10 的比例(质量比)加入到 1 mol/L 的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中进行离子交换,于 70 °C 水浴中搅拌 4 h,经抽滤、洗涤、烘干及 520 °C 焙烧,并重复以上步骤一次,即可获得 HZSM-5 分子筛。

### 1.3 表征及分析方法

合成样品的晶相结构采用 Bruker AXS D8 Avance X 射线衍射仪(XRD,德国 Bruker 公司)测定。合成样品的形貌采用荷兰 FEI 公司生产的 Quanta 200F 型场发射环境扫描电子显微镜(FESEM)观测。合成样品的化学组成采用日本理学 ZSX-100e 4580 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定。合成样品的比表面积

及孔结构等织构参数采用 ASAP 2020 型全自动吸附仪(美国 Micromeritics 公司)测定。合成样品(HZSM-5)的酸性采用天津市先权工贸有限公司生产的 TP-5076 型  $\text{NH}_3$ -程序升温脱附仪( $\text{NH}_3$ -TPD)和美国 Nicolet 公司生产的 Magna-IR 560 E.S.P 型吡啶-红外光谱分析仪(Py-FTIR)测定。样品的体相硅铝摩尔比采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 iCAP 7000 型电感耦合等离子体发射光谱法测定,骨架硅铝摩尔比采用德国 Bruker 公司生产的 Advance III 500MHz 型 $^{29}\text{Si}$  固体核磁共振谱仪(MAS NMR)测定并通过计算获得。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ZSM-5 分子筛的合成化学

**2.1.1 模板剂用量** 在 ZSM-5 分子筛的水热合成过程中,模板剂对分子筛的形成具有结构导向和电荷平衡作用<sup>[17]</sup>。模板剂分子通过影响胶凝组成和成核过程,使分子筛晶格形成所需的化学势降低,进而在热力学和动力学两方面均有利于促进分子筛的合成<sup>[18]</sup>。另外,模板剂在分子筛的合成过程中作为空间填充物,对骨架起支撑、稳定作用。在合成 ZSM-5 分子筛所用的诸多模板剂中,有机胺是较为常用的模板剂。美国 Mobil 公司于 1972 年首次合成 ZSM-5 分子筛就是以  $\text{TPA}^+$  为模板剂<sup>[1]</sup>。我们以 TPABr 为模板剂合成 ZSM-5 分子筛,并对 TPABr 的用量进行考察。

图 1 为采用不同模板剂用量所合成的 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图。由图可知,5 个样品的 XRD 谱

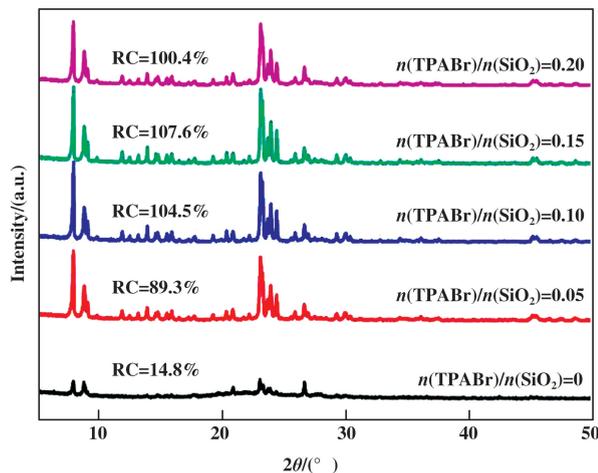


图 1 不同 TPABr 用量下晶化产物的 XRD 谱图  
Fig.1 XRD patterns of the crystallization products at different TPABr/ $\text{SiO}_2$  molar ratios

图均具有明显的 MFI 型分子筛的特征峰<sup>[19]</sup>, 说明在模板剂用量范围之内均可以合成出 ZSM-5 分子筛. 当模板剂的加入量为 0, 即不添加模板剂的情况下, 样品的 XRD 谱图仅出现较弱的 ZSM-5 分子筛的衍射峰, 通过扫描五指峰峰面积计算得知, 其相对结晶度(RC)仅为 14.8%. 随着模板剂用量的增加, 所合成的 ZSM-5 分子筛的衍射峰强度逐渐增强, 相对结晶度逐渐增加, 但是当模板剂用量过大时, ZSM-5 分子筛的衍射峰强度又趋于降低, 在  $n(\text{TPABr})/n(\text{SiO}_2) = 0.15$  时, 所合成的 ZSM-5 分子筛的相对结晶度最高, 达到 107.6%. 这是因为, 随着模板剂用量的增加,  $\text{TPA}^+$  的结构导向作用增强, 所合成的 ZSM-5 分子筛的结晶度增加; 但当模板剂的用量过大时, 阳离子表面活性剂胶束浓度较高, 易于与硅酸根阴离子聚合, 形成较多的晶核, 而体系中提供“营养源”的硅铝凝胶的量是一定的, 无法促使所形成的大量晶核完全生长, 因此, 当模板剂用量过大时, ZSM-5 分子筛结晶不完全导致其结晶度降低.

2.1.2 碱度 图 2 为不同碱度下所合成的 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图. 由图可知, 所有样品的 XRD

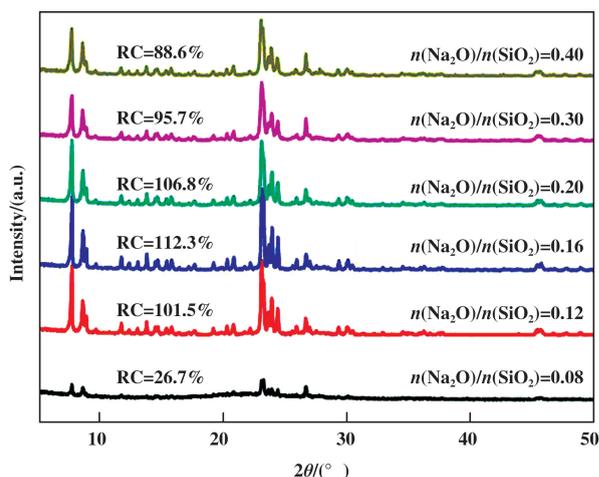


图 2 不同碱度下晶化产物的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of the crystallization products at different  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  molar ratios

谱图均具有典型的 MFI 型分子筛的衍射峰<sup>[19]</sup>, 说明在所用的碱度范围之内均可以合成出 ZSM-5 型分子筛, 且谱图中无其它杂峰, 表明所合成的产品具有较高的纯度. 从图中还可以看出, 随着碱度的提高, 所合成的 ZSM-5 分子筛样品的衍射峰强度先增强后降低, 通过扫描五指峰峰面积并计算可知,

样品的相对结晶度先增加后减小, 当  $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2) = 0.16$  时, 相对结晶度达到最大, 这是因为当碱度较低时, 不足以使硅藻土中的无定形二氧化硅溶解, 而且已经溶解的硅酸根离子形成硅铝凝胶, 在低碱度体系中, 硅铝凝胶的溶解度降低, 聚合速度增加, 阻碍硅铝凝胶向分子筛相的转变<sup>[20]</sup>, 因此相对结晶度较低. 随着碱度的增加, 硅藻土中的无定形二氧化硅的溶解度增加, 硅铝凝胶的溶解速度增加, 而聚合速度减小, 促进硅铝凝胶转变为沸石相, 得到更多的 ZSM-5 分子筛, 因此产品的相对结晶度增加. 但当碱度过高时, 生成的 ZSM-5 分子筛又重新溶解, 导致其相对结晶度降低.

2.1.3 投料硅铝比 图 3 为采用不同投料硅铝比所合成的 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图. 由图可知, 所

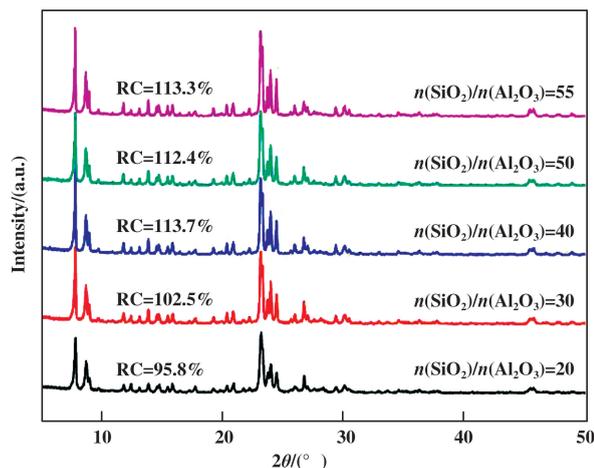


图 3 不同投料硅铝比下晶化产物的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of the crystallization products at different initial  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratios

有样品的 XRD 谱图均具有典型的 MFI 型分子筛的衍射峰<sup>[19]</sup>, 说明在我们的投料硅铝比范围之内均可以合成出 ZSM-5 型分子筛, 且谱图中无其它杂峰, 表明所合成的产品为高纯度的 ZSM-5 分子筛. 从图中还可以看出, 随着投料硅铝比的增加, 样品的衍射峰强度逐渐增强, 通过扫描五指峰峰面积并计算可知, 样品的相对结晶度逐渐增加.

2.1.4 晶化时间 图 4 为不同晶化时间所合成的 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图. 由图可知, 当晶化时间低于 4 h 时, XRD 谱图中没有出现 ZSM-5 分子筛衍射峰, 即没有得到目的产物 ZSM-5 分子筛; 晶化时间达到 4 h 时, XRD 谱图中出现了微弱的 ZSM-5 分子筛的衍射峰, 通过扫描五指峰峰面积并计算可

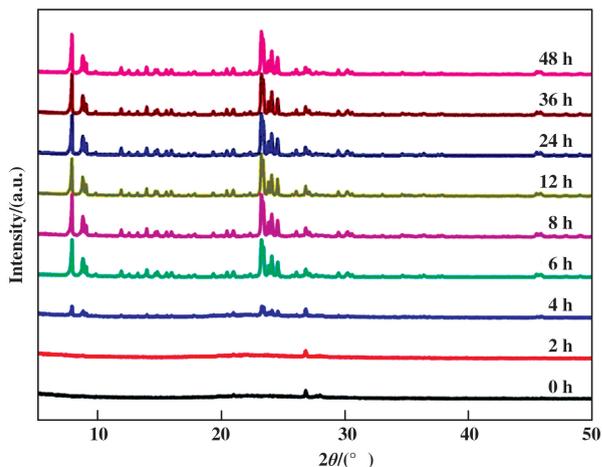


图4 不同晶化时间下晶化产物的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of the crystallization products at different crystallization times

知, 样品的相对结晶度仅为 23.0%; 在 4 h 以后, 随着晶化时间的延长, ZSM-5 分子筛的特征峰的强度逐渐增强, 当晶化时间达到 24 h 时, 样品的相对结晶度达到最大为 116.0%; 继续增加晶化时间 ZSM-5 分子筛的特征峰的强度变化不再明显。

产物相对结晶度随晶化时间的变化曲线如图 5 所示。由图可知, ZSM-5 分子筛的合成主要分为两

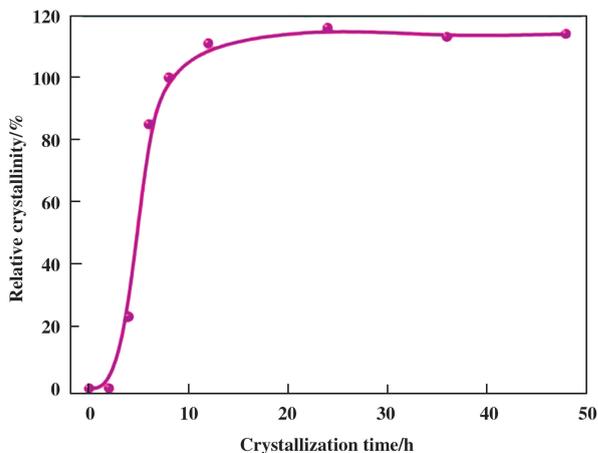


图5 晶化动力学曲线

Fig.5 Kinetic crystallization curves of the ZSM-5 zeolites

个过程: 诱导期和晶体生长期。在 4 h 之前的诱导期期间, 生成大量的晶核, 并生长到一定的尺寸, 此时使用 XRD 技术并不能检测到晶体的存在; 在 4 h 之后合成过程进入晶体生长期, 又可以分为晶体生长前期和稳定期, 在晶体生长前期, 由于凝胶

的过饱和度较大, 晶体迅速生长, 其晶化曲线的斜率也就较大, 当晶化 24 h 之后, 凝胶中的有效营养成分消耗殆尽, 晶体生长处于稳定期, 其相对结晶度几乎不再变化。

## 2.2 ZSM-5 分子筛的物化性质表征

在上述最优的合成条件下 ( $n(\text{TPABr})/n(\text{SiO}_2) = 0.15$ 、 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2) = 0.16$ 、 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 40$  及晶化时间 24 h), 以热活化的硅藻土和亚熔盐活化的累托土为全部硅铝源合成出了 ZSM-5 分子筛, 其产物收率(产物质量/投料  $\text{SiO}_2$  的质量)为 75.6%(重量百分数)。我们对其进行物理化学性质的表征, 并与商业 ZSM-5 分子筛(南开催化剂厂生产)进行对比。

2.2.1 晶型结构 图 6 为以天然黏土矿物为全部硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛及标准样品的 XRD 谱

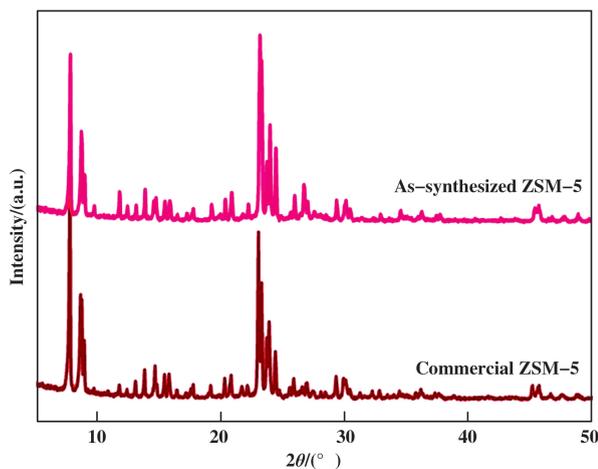


图6 不同 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图

Fig.6 XRD patterns of the different ZSM-5 zeolites

图。由图可知, 我们所合成的样品具有 ZSM-5 分子筛所有的特征峰, 谱图中无其它杂质峰, 且通过扫描五指峰的峰面积并计算所得的 ZSM-5 分子筛的结晶度为 115%, 远高于标准样品的 100%, 说明采用本方法可以合成出高结晶度的 ZSM-5 分子筛。

2.2.2 化学组成 表 1 为以天然黏土矿物为全部硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛样品及商业 ZSM-5 分子筛样品的化学组成结果。由表可见, 我们合成的 ZSM-5 分子筛与商业 ZSM-5 分子筛主要组分均为  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 通过计算可知, 两者的体相硅铝摩尔比分别为 46 和 38, 与 ICP-OES 测定得到的结果相一致。

表 1 不同 ZSM-5 分子筛的化学组成

Table 1 Chemical compositions of the different ZSM-5zeolites

Sample	Component, wt%								SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> molar ratio		
	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bulk <sup>a</sup>	Bulk <sup>b</sup>	Framework <sup>c</sup>
As-synthesized ZSM-5 zeolite	1.77	3.42	92.60	0.11	0.69	0.49	0.25	0.22	46	45	42
Commercial ZSM-5 zeolite	1.70	4.13	92.40	0.08	0.53	0.40	0.13	0.12	38	38	36

Note: a. Calculated by XRF; b. obtained by ICP-OES; c. measured by <sup>29</sup>Si MAS NMR.

2.2.3 形貌 图 7 为以天然黏土矿物为全部硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛样品及商业 ZSM-5 分子筛

样品的 FESEM 照片. 其中, A 和 B 为以天然黏土矿物为全部硅铝源合成的 ZSM-5 样品的 FESEM 照

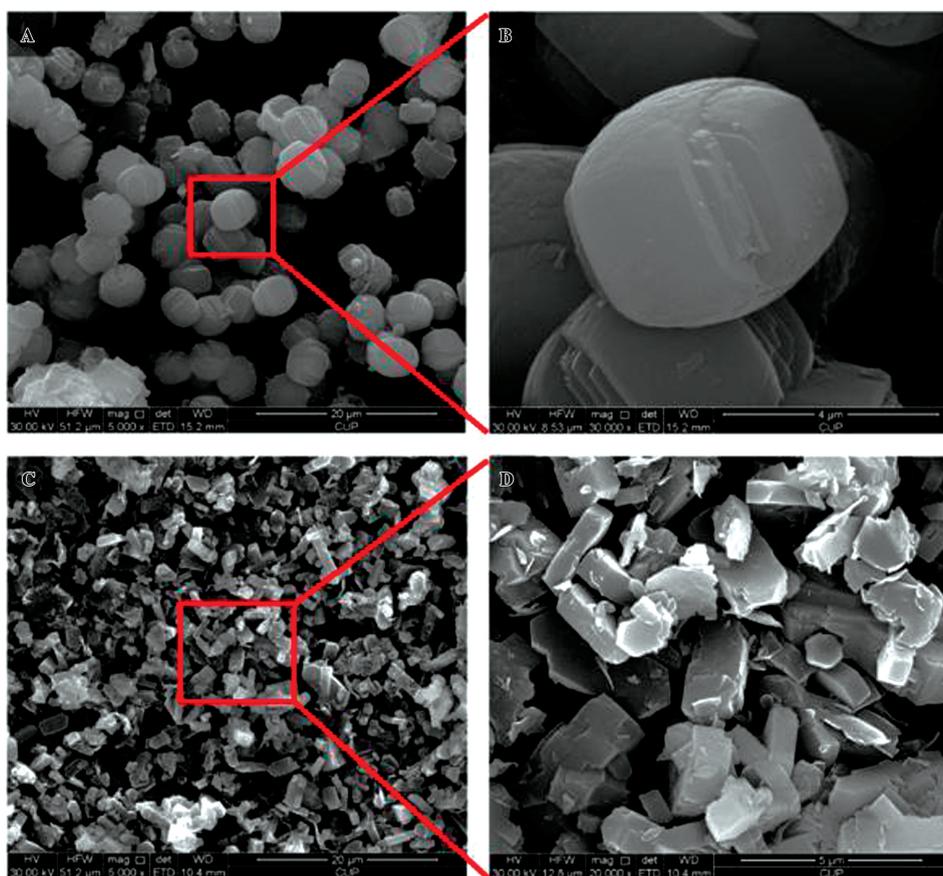


图 7 不同 ZSM-5 分子筛在不同放大倍数下得到的 FESEM 照片

(A 和 B: 以天然黏土矿物为全部硅铝源合成的 ZSM-5 样品; C 和 D: 商业 ZSM-5 分子筛样品)

Fig.7 FESEM images of the different ZSM-5 zeolites under different magnifications

(A and B: as-synthesized ZSM-5 zeolite from natural minerals; C and D: commercial ZSM-5 zeolite)

片; C 和 D 为商业 ZSM-5 分子筛样品的 FESEM 照片. 由图可见, 两种分子筛的形貌差别极大, 以天然黏土矿物为全部硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛为

六面体孪晶结构, 表面光滑, 粒径分布均匀, 晶粒尺寸约为 4 μm; 而商业 ZSM-5 分子筛为典型的“棺形”, 粒径分布不均一, 有部分团聚现象, 且晶型不

完整.

2.2.4 织构性质 图 8 为以天然黏土矿物为全部硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛样品及商业 ZSM-5 分

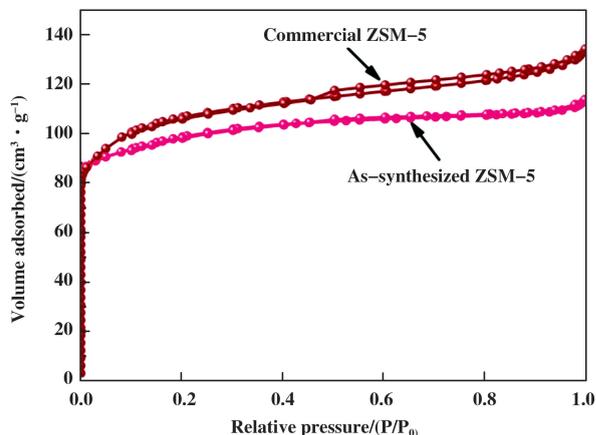


图 8 不同 ZSM-5 分子筛的  $N_2$  吸附-脱附等温线

Fig.8  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of the different ZSM-5 zeolites

子筛样品的  $N_2$  吸附-脱附等温线. 由图可知,  $N_2$  在两样品上的吸附类型均为典型的 I 型等温线, 在相对压力较低的吸附阶段 ( $P/P_0 = 0$ ),  $N_2$  吸附量陡峭的上升反映了  $N_2$  在微孔内的吸附, 表明两种分子筛均具有明显的微孔结构. 在相对稍高的吸附阶段 ( $P/P_0 > 0.4$ ),  $N_2$  在以天然黏土矿物为全部硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛上的吸附量变化不大, 而在商业 ZSM-5 分子筛上的吸附量略微增加, 呈现出较小的 H4 型滞后环, 这可能是由于 ZSM-5 分子筛晶粒之间的堆积而产生了少量晶间介孔, 这与 FESEM 照片中观察到的结果是吻合的.

表 2 列出了以天然黏土矿物为全部硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛样品及商业 ZSM-5 分子筛样品的

表 2 不同 ZSM-5 分子筛的孔结构参数

Table 2 Pore structure parameters of the different ZSM-5 zeolites

Sample	Synthesized ZSM-5 zeolite	Commercial ZSM-5 zeolite
BET surface area, $m^2 \cdot g^{-1}$	323	351
Micropore surface area, $m^2 \cdot g^{-1}$	218	219
External surface area, $m^2 \cdot g^{-1}$	105	132
Pore volume, $cm^3 \cdot g^{-1}$	0.17	0.20
Micropore volume, $cm^3 \cdot g^{-1}$	0.10	0.10
Mesopore volume, $cm^3 \cdot g^{-1}$	0.07	0.10

比表面积等孔结构参数. 由表可知, 以天然黏土矿物为全部硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛的表面积为  $323 m^2 \cdot g^{-1}$ , 小于商业 ZSM-5 分子筛的  $351 m^2 \cdot g^{-1}$ , 两者的微孔比表面积相关不大, 但外比表面积的差别较大(以天然黏土矿物为全部硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛的外比表面积为  $105 m^2 \cdot g^{-1}$ , 比商业 ZSM-5 分子筛低  $27 m^2 \cdot g^{-1}$ ); 同时, 前者的孔体积为  $0.17 cm^3 \cdot g^{-1}$ , 低于商业 ZSM-5 分子筛的  $0.20 cm^3 \cdot g^{-1}$ , 这可能是因为后者的晶粒部分发生了团聚, 形成了较大的外比表面积及孔体积.

2.2.5 酸性质 图 9 为以天然黏土矿物为全部硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛样品及商业 ZSM-5 分子

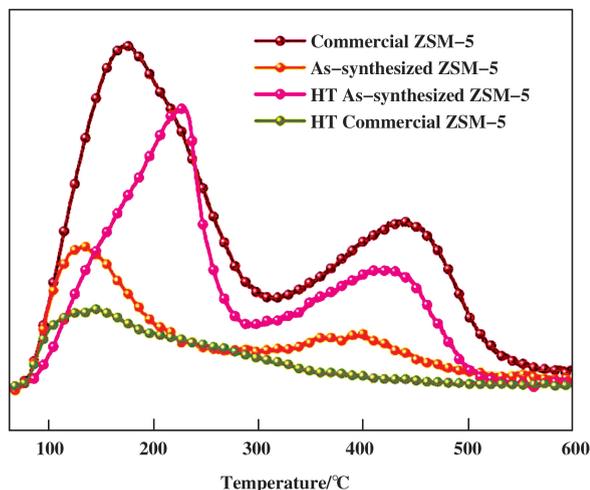


图 9 不同 ZSM-5 分子筛的  $NH_3$ -TPD 曲线

Fig.9  $NH_3$ -TPD curves of the different ZSM-5 zeolites

筛样品的  $NH_3$ -TPD 曲线. 样品的  $NH_3$ -TPD 曲线上包含两个  $NH_3$  脱附峰, 低温峰对应于  $NH_3$  从弱酸位上的脱附, 高温峰对应于  $NH_3$  从强酸位上的脱附, 酸量的多少可用曲线的积分面积表示. 由图可知, 以天然黏土矿物为全部硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛的强酸位向低温方向偏移(其强酸脱附峰在  $430^\circ C$  附近, 而商业 ZSM-5 分子筛的强酸脱附峰在  $450^\circ C$  附近), 而弱酸位向高温偏移(其弱酸脱附峰在  $220^\circ C$  附近, 而商业 ZSM-5 分子筛的弱酸脱附峰在  $170^\circ C$  附近), 这说明该 ZSM-5 分子筛的强酸酸强度低于商业 ZSM-5 分子筛, 而弱酸酸强度高于商业 ZSM-5 分子筛. 由图还可以看出, 以天然黏土矿物为全部硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛的峰面积低于商业 ZSM-5 分子筛, 说明前者的酸量少于商业 ZSM-5 分子筛的酸量. 这是由于 ZSM-5 分子筛的酸

性是由样品中的 Al 所提供的, 硅铝比越高, Al 原子提供的酸性位越少, 酸量越低<sup>[21-22]</sup>. 虽然以天然黏土矿物为全部硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛的投料硅铝比与商业 ZSM-5 分子筛的投料硅铝比相当, 但是天然黏土中含有 Fe、Ti 等杂质, 这些杂质可能在合成过程中进入分子筛骨架, 同晶取代骨架中的 Al 原子, 使得骨架中的 Al 原子数量减少(如表 1 所示, 合成样品与商业样品的体相硅铝摩尔比分别为

45 和 38, 骨架硅铝比分别为 42 和 36), 故以天然黏土矿物为全部硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛的酸量低于商业 ZSM-5 分子筛的酸量.

为了进一步获得以天然黏土矿物为全部硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛样品及商业 ZSM-5 分子筛样品的酸类型, 分别对两个样品进行了 Py-FTIR 测试, 其结果如表 3 所示. 由表可知, 两个样品中均存在 Bronsted (B) 酸位和 Lewis (L) 酸位, 且以天然

表 3 不同 ZSM-5 分子筛的酸性质

Table 3 Acidity properties of the different ZSM-5 zeolites

Sample	B acidity/( $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ )			L acidity/( $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ )		
	200 °C	300 °C	400 °C	200 °C	300 °C	400 °C
As-synthesized ZSM-5 zeolite	208.5	183.2	122.3	154.6	126.5	95.4
Commercial ZSM-5 zeolite	272.6	226.5	141.2	218.6	170.2	130.5

黏土矿物为全部硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛样品的总酸量、B 酸量和 L 酸量均低于商业 ZSM-5 分子筛样品的, 这与  $\text{NH}_3$ -TPD 的结果一致.

2.2.6 水热稳定性 图 10 为以天然黏土矿物为全部硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛样品及商业 ZSM-5

品在水热处理之后的 XRD 谱图均仍具有明显的 ZSM-5 分子筛的特征衍射峰, 说明 MFI 型分子筛的骨架仍然得以保留. 通过扫描五指峰面积计算可知, 水热处理后, 以天然黏土矿物为全部硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛的相对结晶度由 115% 降至 86%, 结晶度保留度为 75%; 而商业 ZSM-5 分子筛的相对结晶度由 100% 降至 65%, 结晶度保留度仅为 65%. 由水热处理后的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线(图 9)可以看出, 两个样品经水热处理后酸量和酸强度均显著降低, 不同的是, 以天然黏土矿物为全部硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛样品经水热处理后的酸量高于商业 ZSM-5 分子筛样品水热处理后的, 且仍存在强酸位; 而商业 ZSM-5 分子筛样品经水热处理后仅有少量的弱酸位, 却无强酸位. 上述结果说明我们合成的 ZSM-5 分子筛具有明显高于商业 ZSM-5 分子筛的水热稳定性, 这是因为以天然黏土矿物为全部硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛的相对结晶度较高, 结构更加稳定<sup>[23]</sup>.

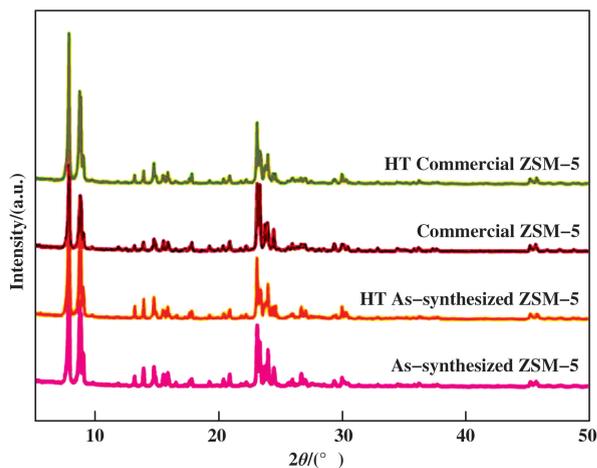


图 10 不同 ZSM-5 分子筛水热处理前后的 XRD 谱图

Fig.10 XRD patterns of the different ZSM-5 zeolites before and after the hydrothermal treatment (HT)

分子筛样品经水热处理前后的 XRD 谱图, 其中 HT as-synthesized ZSM-5 和 HT commercial ZSM-5 分别为以天然黏土矿物为全部硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛样品和商业 ZSM-5 分子筛在 800 °C、100% 水蒸气条件下处理 4 h 后的样品. 由图可知, 两个样

### 2.3 ZSM-5 分子筛的催化性能评价

为了考察以天然黏土矿物为全部硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛的催化性能, 分别以全天然黏土矿物为硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛和商业 ZSM-5 分子筛为载体负载 0.5% (重量百分数) 的 Pt 制备了加氢异构催化剂 CAT-1 和 CAT-2, 并以正辛烷为模型化合物在 10 mL 微型连续流动固定床反应器上进行催化性能评价, 其结果如表 4 所示. 由表可知, 随着

表 4 CAT-1 和 CAT-2 在不同温度下的正辛烷加氢异构反应结果<sup>a</sup>

Table 4 Catalytic results of n-octanehydroisomerization over CAT-1 and CAT-2 at different temperatures

Catalyst	Temperature/°C	Conversion/%	Isomers selectivity/%	Cracking selectivity/%
CAT-1	260	81.2	25.4	53.2
	280	85.6	27.8	58.5
	300	91.3	29.5	62.6
	320	99.5	32.6	65.1
	340	100.0	30.7	67.8
CAT-2	260	83.5	16.5	60.9
	280	88.4	17.4	64.8
	300	93.8	18.6	70.1
	320	100.0	20.2	76.3
	340	100.0	18.5	78.4

Note: a. The reactions were carried out under the typical industrial conditions at reaction pressure of 1.5 MPa, H<sub>2</sub>/n-octane volume ratio of 300, and weight hourly space velocity of 1.5 h<sup>-1</sup>.

反应温度的增加, 正辛烷在两个催化剂上的转化率和裂化选择性均明显增加, 而异构烷烃选择性呈现先增加后降低的趋势. 在整个温度区间内, 与 CAT-2 相比, CAT-1 始终具有更高的正辛烷转化率和异构烷烃选择性, 且更低的裂化选择性, 说明以全天然黏土为硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛的加氢异构性能显著强于商业 ZSM-5 分子筛的. 由于两个分子筛样品具有相似的孔道结构, CAT-1 和 CAT-2 的催化性能的差异主要归因于两个分子筛载体酸性性质的差异. 众所周知, 烷烃的异构化反应需要在酸性位上进行, 但过强的酸性更有利于裂化副反应的发生, 因此要求催化剂具有适宜的中强酸量, 特别是中强 B 酸量<sup>[24]</sup>. 由 NH<sub>3</sub>-TPD 和 Py-FTIR 结果(图 9 和表 3)可知, 以全天然黏土矿物为硅铝源合成的 ZSM-5 分子筛的酸量和强酸强度低于商业 ZSM-5 分子筛的, 而中强酸量和弱酸强度较高, 即前者具有更适宜的酸量和酸强度, 更有利于异构化反应的进行.

### 3 结论

我们对以天然黏土矿物为全部硅铝源合成 ZSM-5 分子筛的新方法进行了系统研究, 得到如下结论: (1) 以热活化的硅藻土和亚熔盐活化的累托土为全部硅铝源在水热合成条件下成功地制备了具有不同硅铝比的 ZSM-5 分子筛. 模板剂用量、碱度、

投料硅铝比、晶化时间等合成条件对产物的结构和性质均有影响, 适宜条件为:  $n(\text{TPABr})/n(\text{SiO}_2) = 0.15$ ,  $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2) = 0.16$ , 晶化时间为 24 h; (2) 对在最优条件下合成的 ZSM-5 分子筛进行了 XRD、FESEM、N<sub>2</sub>吸附-脱附、NH<sub>3</sub>-TPD 及水热稳定性表征, 结果表明: 以热活化的硅藻土和亚熔盐活化的累托土为全部硅铝源可以合成出具有较高结晶度、晶粒尺寸约为 4 μm 的六面体孪晶形貌的微孔 ZSM-5 分子筛, 该分子筛比商业 ZSM-5 分子筛具有更高的水热稳定性和更优的加氢异构性能.

**致谢:** 感谢国家自然科学基金重大研究计划重点支持项目(91434206)和基金青年基金项目(21506034)及中国石油天然气股份有限公司(kywx-18-015)对本研究提供的经费支持.

### 参考文献:

- [1] Argauer R J, Landelt G R. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same. US[P], 1972.
- [2] a. Corma A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis[J]. *Chem Rev*, 1997, **97**(6): 2373-2420.  
b. Bo Qiong(薄琼), Wang Gai(王改), Yang Donghua(杨冬花), et al. Synthesis and characterization of nanowired ZSM-5/L composite molecular sieves (具有纳米线镶嵌结构 ZSM-5/L 复合分子筛的合成及表征)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2018, **32**(6):

- 555-564.
- c. Fan Zong-liang(范宗良), Bian Jie(边杰), Ji Dong(季东), *et al.* The catalytic performance evaluation of acid-base modified nano-ZSM-11 zeolite on alkylation of benzene with methanol to prepare toluene (改性纳米ZSM-11分子筛及其催化苯与甲醇烷基化反应的性能) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2018, **32**(2): 180-186.
- d. Ji Dong(季东), Du Zhi-song(杜知松), Wang Dong-liang(王东亮), *et al.* Study on the reaction of benzene and methanol by Nd/HZSM-5 molecular sieve(Nd/HZSM-5分子筛催化苯与甲醇烷基化的研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2018, **32**(1): 27-34.
- [3] a. Arandes J M, Torre I, Azkoiti M J, *et al.* HZSM-5 zeolite as catalyst additive for residue cracking under FCC conditions[J]. *Energy & Fuels*, 2009, **23**(9): 4215-4223.
- b. Zheng Bu-me(郑步梅), Fang Xiang-chen(方向晨), Guo Rong(郭蓉), *et al.* Hierarchical ZSM-5 zeolite: synthesis and application in oil refinery (多级孔ZSM-5分子筛的制备及其在炼油领域中的应用) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2017, **31**(5): 486-500.
- c. Zhao Geng-xiang(赵庚香), Liu Hua-yan(刘华彦), Zhu qiu-lian(朱秋莲), *et al.* Deactivation behavior of ZSM-5 zeolites modified by  $\text{LiNO}_3$  in dehydration of lactic acid to acrylic acid ( $\text{LiNO}_3$ 改性ZSM-5分子筛催化乳酸制丙烯酸的失活行为研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2017, **31**(2): 152-158.
- [4] Schipper P H, Dwyer F G, Sparrell P T, *et al.* Zeolite ZSM-5 in fluid catalytic cracking: Performance, benefits, and applications[M]. *American Chemical Society*, 1988. 64-86.
- [5] Meng X, Xiao F S. Green routes for synthesis of zeolites [J]. *Chem Rev*, 2014, **114**(2): 1521-1543.
- [6] Coronas J. Present and future synthesis challenges for zeolites[J]. *Chem Engineer J*, 2010, **156**(2): 236-242.
- [7] Fawer M, Concannon M, Rieber W. Life cycle inventories for the production of sodium silicates[J]. *Inter J Life Cycle Assess*, 1999, **4**(4): 207-212.
- [8] Balomenos E, Papias D, Paspaliaris I. Energy and exergy analysis of the primary aluminum production processes: A review on current and future sustainability [J]. *Miner Proce Extra Metal Rev*, 2011, **32**(2): 69-89.
- [9] Chen Nian-yi(陈念怡). Physicochemistry of Alumina Production(氧化铝生产的物理化学) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishing House(上海:上海科学技术出版社), 1962.
- [10] Vachon P, Tyagi R D, Auclair J C, *et al.* Chemical and biological leaching of aluminum from red mud[J]. *Environ Sci & Technol*, 1994, **28**(1): 26-30.
- [11] Atasoy A. The comparison of the bayer process wastes on the base of chemical and physical properties[J]. *J Therm Anal Calor*, 2007, **90**(1): 153-158.
- [12] Kovo A S, Hernandez O, Holmes S M. Synthesis and characterization of zeolite Y and ZSM-5 from Nigerian Ahoko kaolin using a novel, lower temperature, metakaolinization technique [J]. *J Mater Chem*, 2009, **19**: 6207-6212.
- [13] Anderson M W, Holmes S M, Hanif N, *et al.* Hierarchical pore structures through diatom zeolitization [J]. *Angew Chem Inter Ed*, 2000, **39**(15): 2707-2710.
- [14] Holmes S M, Plaisted R J, Crow P, *et al.* The zeolitisation of diatoms to create hierarchical pore structures[M]. *FFFDRA Galarneau and J Vedrine Elsevier*, 2001. 296.
- [15] Wei B, Liu H, Li T, *et al.* Natural rectorite mineral: A promising substitute of kaolin for in-situ synthesis of fluid catalytic cracking catalysts [J]. *AIChE J*, 2010, **56**(11): 2913-2922.
- [16] Ding J, Liu H, Yuan P, *et al.* Catalytic properties of a hierarchical zeolite synthesized from a natural aluminosilicate mineral without the use of a secondary mesoscale template [J]. *Chem Cat Chem*, 2013, **5**(8): 2258-2269.
- [17] Lok B M, Cannan T R, Messina C A. The role of organic molecules in molecular sieve synthesis [J]. *Zeolites*, 1983, **3**(4): 282-291.
- [18] Yoshikawa M, Wagner P, Lovallo M, *et al.* Synthesis, characterization, and structure solution of CIT-5, a new, high-silica, extra-large-pore molecular sieve [J]. *J Phys Chem B*, 1998, **102**(37): 7139-7147.
- [19] Treacy M M J, Higgins J B. MFI-tetrapropylammonium ZSM-5 [M]. *Amsterdam: Elsevier Science B V*, 2007.
- [20] Kang N Y, Song B S, Lee C W, *et al.* The effect of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  salt on the synthesis of ZSM-5 by template free crystallization method [J]. *Micro Mes Mater*, 2009, **118**(1/3): 361-372.
- [21] Shirazi L, Jamshidi E, Ghasemi M R. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size [J]. *Crys Res Technol*, 2008, **43**(12): 1300-1306.
- [22] Zhu X, Liu S, Song Y, *et al.* Catalytic cracking of C4 alkenes to propene and ethene: Influences of zeolites pore structures and Si/Al<sub>2</sub> ratios [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2005, **288**(1/2): 134-142.

- [23] Zhu J, Cui Y, Wang Y, *et al.* Direct synthesis of hierarchical zeolite from a natural layered material[J]. *Chem Commun*, 2009, **45**(22): 3282–3284.
- [24] Zhu J, Cui Y, Wang Y, *et al.* Direct synthesis of hierarchical zeolite from a natural layered material[J]. *Chem Commun*, 2009, **45**(22): 3282–3284.
- [25] Jung J S, Park J W, Seo G. Catalytic cracking of *n*-octane over alkali-treated MFI zeolites [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2005, **288**(1/2): 149–157.

## Study on Low Cost Green Synthesis of ZSM-5 Zeolite Using Natural Minerals as All Silicon and Aluminum Sources

XIANG Yong-sheng<sup>1</sup>, HU Xiao-rong<sup>3</sup>, YUE Yuan-yuan<sup>2\*</sup>, WANG Lei<sup>4</sup>, BAO Xiao-jun<sup>2</sup>,  
YAO Wen-jun<sup>3</sup>, LI Jing-feng<sup>3</sup>, ZHANG Yan<sup>1</sup>

(1. Lanzhou Petrochemical Research Center of PetroChina, Lanzhou 730060, China;

2. College of Petroleum and Chemical Engineering of Fuzhou University, National Engineering  
Research Center for Fertilizer Catalysts, Fuzhou 350116, China;

3. Hohhot Petrochemical Company of PetroChina, Hohhot 100070, China;

4. Fushun Petrochemical Company of PetroChina, Fushun 113006, China)

**Abstract:** ZSM-5 zeolite is widely used in catalysis, adsorption and separation, ion exchange and green chemical industry, but its synthesis is mainly based on inorganic chemicals as silicon-aluminum source, which is a non-green process from the source. In this paper, ZSM-5 zeolite was prepared in hydrothermal synthesis system by adjusting the ratio of silicon to aluminum in the synthesis system by using thermally activated diatomite and submolten salt activated rectorite as all silicon-aluminum sources. The effects of synthesis conditions such as template dosage, basicity, ratio of silicon to aluminum and crystallization time on the structure and properties of ZSM-5 zeolite were systematically investigated. The physical and chemical properties of ZSM-5 zeolite synthesized under the optimum conditions were characterized in detail. The results showed that hexahedral crystalline morphology with high crystallinity and grain size of about 4 microns could be synthesized by using natural minerals as all sources of silicon and aluminum. ZSM-5 zeolite has higher hydrothermal stability than commercial ZSM-5 zeolite.

**Key words:** diatomite; rectorite; ZSM-5; synthesis conditions; hydrothermal stability