文章编号: 1001-3555(2024)05-0448-09

研究论文

# 高岭土基 ZSM-5 沸石用于吉木萨尔页岩油 加氢裂化反应性能研究

刘佳辉,陈昌宏,则拉莱·艾尼瓦尔,刘凯菲,杨武奎,艾沙·努拉洪\* (新疆大学化工学院,新疆煤炭清洁转化与化工过程重点实验室,新疆乌鲁木齐 830017)

摘要: ZSM-5 沸石由于其独特的晶体结构, 在化工领域展现出了优异的催化性能, 非金属矿产资源高岭土广泛应用 于造纸行业、涂料生产、油漆和塑料等行业的填料等.以天然高岭土为原料合成的分子筛具有很高的研究价值.我 们以高岭土为原料,晶种辅助水热法合成了微孔结构的纳米 ZSM-5 沸石,并用于新疆吉木萨尔页岩油 220~350 ℃ 馏分加氢催化裂化反应. 高岭土基 ZSM-5 沸石合成最优条件为: 晶化温度为 195 ℃、晶化时间为 2 h、水硅比为 48. 将合成的 ZSM-5 沸石用于新疆吉木萨尔页岩油 220~350 ℃ 馏分加氢催化裂化反应时,在氢初压为 4 MPa,催化剂 用量(质量比)为1:10的条件下,汽油收率达到了45.23%.

关键词:高岭土; ZSM-5; 合成条件; 页岩油; 加氢催化裂化 中图分类号: O643.32

文献标志码:A

石油作为全球经济的重要组成部分,作为汽油 和柴油等能源物质的来源,仍然是不可或缺的燃料. 如今,随着我国经济的快速发展,对于石油的需求与 日俱增,然而石油主要依赖于进口,因此石油资源的 压力开始逐年增高.页岩油是指在页岩层中的石油 资源,一般包含在泥页岩的孔隙和裂缝中的石油资 源. 页岩油的组成与普通石油相似, 其中含有大量的 烃类物质,这些烃类物质经分解后变为烷烃和芳烃 及其化合物.我国页岩油气资源非常丰富,近年来在 多个盆地取得了勘探佳绩,具有巨大的资源潜力.其 中,准噶尔、鄂尔多斯、松辽、渤海湾、四川、三塘 湖和柴达木盆地都有重大勘探进展,先后建立了新 疆吉木萨尔和大庆古龙国家级陆相页岩油示范区, 也在四川涪陵、威远和长宁等地建立了页岩气示范 区<sup>[1]</sup>. 页岩油的成分复杂, 除了富含不饱和烃之外, 还含有一定量的硫、氮、氧等非烃类化合物.加氢催 化裂化技术能够提升页岩油的品质和利用价值.页 岩油的加氢精制工艺是指: 在特定的温度和压力下 进行催化加氢,实现页岩油的加氢催化裂化,并同时 脱出页岩油及其馏分中含硫、含氮等化合物,使页 岩油中不饱和馏分饱和的过程. 通过加氢处理后得 到的产品具有极高的附加值,因此,各国都在进行页 岩油加氢催化裂化制取燃料的研究与开发[2-5].

#### DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.05.006

ZSM-5 沸石由于其独特的孔道结构、良好的热 稳定性和水热稳定性以及可调控的酸性等特点,因 此在催化领域得到了广泛应用. 然而, 传统 ZSM-5 分子筛的合成方法 (如水热法)存在合成时间长、成 本高以及易团聚等问题,所以,探索 ZSM-5 分子筛 的绿色合成方法,成为近年来的研究热点,向永生等<sup>69</sup> 以热活化硅藻土和亚熔盐活化累托土为原料,成功 合成出高结晶度、高催化性能的 ZSM-5 分子筛, 为 其低成本、绿色合成开辟了新途径.除此之外,研究 人员也在积极探索开发更加快速、环保、可控的 ZSM-5 沸石合成方法. 例如采用晶种辅助法合成纳 米 ZSM-5 分子筛<sup>[7]</sup>, 以及利用超声化学方法在室温 下快速合成 ZSM-5 分子筛<sup>[8]</sup>, 还有研究采用纳米 silicalite-1 晶种, 通过控制水含量、温度、碱度和模 板剂含量等因素,成功制备了一系列不同尺寸的 silicalite-1 晶种,并进一步应用于 ZSM-5 分子筛的 合成,获得了高结晶度、高分散性和均匀晶粒尺寸 的纳米 ZSM-5 分子筛<sup>[9]</sup>.

除了绿色合成以外,一些研究也开始关注利用 天然硅铝资源合成 ZSM-5 沸石以降低成本、减少 环境污染.徐经纬等<sup>[10]</sup>以高岭土为原料成功合成了 ZSM-5 沸石, 证明了利用天然矿物合成 ZSM-5 的 可行性. Yue 等<sup>[11]</sup>利用天然铝硅酸盐矿物成功合成

收稿日期: 2024-06-24;修回日期: 2024-08-19.

作者简介:刘佳辉 (2005-), 男, 本科生, 主要研究方向为工业催化 (Liu Jia-hui(2005-), male, undergraduate, engaged in research of industrial catalysis).

<sup>\*</sup> 通信联系人, E-mail: aisa705@163.com.

了微孔和分级的 ZSM-5 沸石, 并应用于正辛烯加氢 异构化反应, 展现出优异的催化性能.

由于高岭土矿本身价值较低,同时我国出口的 高岭土虽然较多,但高附加值的有机高岭土却需进 口<sup>[12]</sup>,因此,如何有效利用我国低附加值的高岭土矿 也是一个难题. 我们以典型的高岭土资源化利用为 出发点,为探索出一种绿色环保、高附加值的高岭 土利用方式,实现高岭土高值化利用为目标,力求为 环境友好和资源高效利用做出贡献. ZSM-5 沸石作 为催化裂化反应的常用催化剂,其孔结构和表面酸 性对催化性能有着重要影响<sup>[13]</sup>. 通过对 ZSM-5 进行 改性,例如引入介孔结构,可以有效调控其孔结构和 表面酸性,从而提高催化剂的活性和选择性<sup>[14]</sup>. Wang 等<sup>[15]</sup>利用 TPAOH 后处理 ZSM-5 沸石, 制备 出具有微孔-介孔结构的 Pt/ZSM-5 催化剂,该催化 剂在 VOCs 低温氧化反应中表现出优异的催化性 能. 我们以廉价的新疆托克逊县的高岭土为原料合 成的 ZSM-5 沸石分子筛为催化剂,并将其应用于新 疆吉木萨尔页岩油加氢催化裂化反应体系中,使页 岩油轻质化得到汽油、柴油等产品,实现"以废治废, 综合利用"的目标.

### 1 实验部分

#### 1.1 ZSM-5 沸石合成及表征分析

如图 1 所示, 750 ℃ 预处理的高岭土作为铝源, 正 硅酸乙酯 (TEOS) 为 硅源,四丙 基氢氧化铵 (TPAOH) 为模板剂,控制其晶种添加量为 3%、模 板剂添加量为 n(TPAOH)/n(SiO<sub>2</sub>)=0.3、硅铝比为 15,改变其水硅比,在晶化反应釜中一定温度下晶 化 2 h,然后进行抽滤,得到的样品在干燥箱中 120 ℃ 干燥 12 h,冷却研磨,最后在 550 ℃ 下焙烧 6 h 烧除 模板剂得到 ZSM-5 分子筛<sup>[16]</sup>.

XRF 表征采用的是德国公司 Bruker, 型号为 SRS-3400. SEM 采用的是 KYKY-2800B 型. XRD 测试使用的 Bruker Advanced D8 仪器来分析表征 ZSM-5 沸石的组分、晶粒和晶相等.



图 1 ZSM-5 分子筛的制备流程 Fig.1 Flowchart for the preparation of ZSM-5 molecular sieve

#### 1.2 页岩油的馏分切割和加氢催化裂化实验

取原页岩油 350 g 于原油快速蒸馏系统中进行 馏分切割, 打开收集箱, 将装有 220~350 °C 的试管 依次称重并记录. 装入同一个圆底烧瓶中并密封防 止 220~350 °C 页岩油馏分过快的氧化. 再将加氢裂 化反应后的 220~350 °C 的页岩油馏分通过 GC-MS 进行分析, 并按照 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 组分 (液化气, 干气)、 C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> 组分 (汽油)、C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 组分 (柴油) 以及 C<sub>19</sub> 以上组分 (重油) 进行分类. 吉木萨尔页岩油加氢催 化裂化反应条件为: 反应温度为 370 °C, 反应釜搅 拌速率 300 r·min<sup>-1</sup>, 反应时间 6 h 的条件下考察了 氢气初始压力和催化剂用量. 装置图如图 2 和图 3 所示.

#### 1.3 相对结晶度计算方法

合成样品相对结晶度 ( $R_c$ )根据  $R_c=\sum A_{(ES,2\theta)}/\sum A_{(SS,2\theta)}$ 计算,式中 $\sum A_{(ES,2\theta)}$ 和 $\sum A_{(SS,2\theta)}$ 分别为实验样品和标准样品 XRD 谱 2 $\theta$ 在 7°~25°处出现的特征 衍射峰强度峰面积之和.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 ZSM-5 分子筛的合成

高岭土为原料主要制备 ZSM-5 沸石,因为高岭 土中硅铝比接近,而与 ZSM-5 沸石需要的硅铝比相 差又较大.因此若想以高岭土为原料合成 ZSM-5 沸 石,需要对高岭土进行硅铝比调控,通过调控凝胶中 正硅酸乙酯的添加量来控制合成体系的硅铝比.在



图 2 常减压蒸馏吉木萨尔页岩油流程图 Fig.2 Flowchart of atmospheric distillation of Jimsar shale oil



图 3 加氢催化裂化流程图 Fig.3 Flowchart of hydrocracking process

常规水热体系中,以高岭土为原料,使用晶种辅助法(晶种辅助法具有减少晶化时间、提高结晶度、易于调节粒径等优点,已被广泛应用于各种沸石晶体的结晶过程中).在有机模板剂和晶种共同作用下,通过外加硅源来增加合成凝胶中的硅源来调节硅铝比. Xing等<sup>[17]</sup>研究了不同铝源合成的 ZSM-5 沸石中 Al 对含量的影响,发现 [Al(OH)<sub>4</sub>] 比 Al[(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>更容易形成 Al 对.在不加氢氧化钠的条件下,采用四丙基氢氧化铵为模板剂,成功合成了 ZSM-5 沸石分子筛.

2.1.1 原料高岭土物化性质分析

组成分析:不同地区及形成条件不同都会造成 高岭土的化学成分和含量的差异<sup>[18]</sup>,且高岭土的矿 物成分和化学组成对后续的化学反应性能有不可忽视的影响,因此通过实验对选取的高岭土进行了 XRF 表征,分析高岭土中的化学组成及其含量(质量分数).高岭土的主要成分包括SiO<sub>2</sub>(52.75%)和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(45.35%),两者总占比高达95%以上,计算得 知高岭土的硅铝摩尔比约为1.9,高岭土中的主要杂 质为TiO<sub>2</sub>(0.86%)、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.38%)和K<sub>2</sub>O(0.14%)等, 灼烧失重约为20%.

物相分析:高岭土的 X-射线粉末衍射数据如 图 4(a) 所示.从图中可以看出,该高岭土的衍射峰 狭窄、尖锐、对称、数量众多,表明其具有良好的结 晶度.由 XRD 分析可得,20在35°和40°附近有两 个明显的"山"字型结构峰,这是典型的高岭石特征



图 4 高岭土的 (a) XRD 图与 (b, c) SEM 图 Fig.4 (a) XRD pattern and (b, c) SEM images of kaolin

峰. 高岭土的物相主要是高岭石 (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>)、石 英 (2*θ*=21.47°) 和莫来石 (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>, PDF#79-1276) (2*θ*=16.4°、26.1°), 还有少量的伊利石.

形貌分析:高岭土在不同产地,其形成条件也 不同,因此晶体的形态、结晶程度及有序度也会有 较大差异.我们所使用的高岭土来源于中国新疆托 克逊县.图4(b-c)为高岭土的扫描电镜图,由图可 以清晰的看到,高岭土均为片状,多数为无序堆积的 叠片状,呈现不规则形态.

2.1.2 ZSM-5 沸石的物相及形貌分析

由图 5(a) 可知, 以高岭土为原料合成的 ZSM-5 沸石, 具有 ZSM-5 的 MFI 特征衍射峰, 2θ 分别在 7.8°、8.7°、22.9°、23.2°、23.6°、23.8°和 24.3°处均 为 ZSM-5 特征衍射峰, 可以看得出无杂晶, 也不存 在无定形硅铝的衍射带, 因此可认为载体 ZSM-5 沸 石纯度很高. 我们还对 ZSM-5 沸石催化剂进行了 NH<sub>3</sub>-TPD 表征, 见图 5(b). 将 ZSM-5 沸石催化剂压 片、粉碎、筛分,取14mg 0.250~0.425mm 样品进 行 NH<sub>3</sub>-TPD 表征. 从图中可以看出, ZSM-5 沸石催 化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线呈现两个明显的脱附峰, 分别 位于 230 和 430 ℃ 左右, 表明该催化剂表面存在强 度不同的两种酸性中心: 低温脱附峰对应的弱酸中 心和高温脱附峰对应的强酸中心. 图 5(c) 所示的 UV-Vis 光谱为 ZSM-5 沸石催化剂中 Si 和 Al 的价 态变化提供了有效表征.此外, N2吸附脱附测试结 果 (图 5(d)) 显示, 该催化剂的吸脱附曲线呈现 I 型 和 IV 型混合型等温线 (IUPAC 分类), 表明其结构 以微孔为主,并含有一定量的介孔.在中等相对压力 下,吸脱附曲线间出现的轻微 H4 型回滞环,以及结 合 SEM 图中观察到的晶体微小颗粒聚集现象,共 同表明样品中存在由晶体堆积形成的不规则晶间狭 缝孔. 根据 BJH 法得到的孔径分布图 (图 5(d) 内插



图 5 ZSM-5 的 (a) XRD, (b)NH<sub>3</sub>-TPD, (c) UV-Vis 光谱与 (d) BET 曲线 Fig.5 (a) XRD pattern, (b) UV-Vis spectrum, (c) NH<sub>3</sub>-TPD profile and (d) BET isotherm of ZSM-5 图) 可知, 样品的孔径集中分布在 4 nm 左右, 表明 产物结构以微孔为主导, 并也存在部分介孔, 比表面 积为 329.88 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。

图 6 是以高岭土为原料合成的 ZSM-5 的 SEM 图,由图可以看出,晶粒呈现有序、有规则的晶体状态,所有晶体都比较均匀,晶体大小晶粒尺寸、形貌 等都比较均匀.形貌规整,但也能看到少量的杂质, 单晶样品表面相对比较光滑.少量杂质的存在可能 是由于高岭土中未完全脱除的羟基基团与沸石核之 间的强相互作用,从而会诱导沸石核在高岭土表面 沿晶体 b 轴生长,将沸石纳米颗粒组装成线性链状 结构.而这些结构有丰富的晶间孔,对大分子有较强 的吸附脱附能力.

#### 2.1.3 合成条件对 ZSM-5 沸石的影响

晶化温度的影响: 沸石晶体的生长需要较高的 晶化温度, 因为较高的温度有利于物质原子之间的 重排, 能够促进晶核的形成以及晶体的生长. 不同温 度下, 如图 7(a) 所示, 在 135、150、165、180 和 195 ℃ 晶化后的 ZSM-5 沸石均在 2*θ* 为 7.8°、8.8°、23.1°、 23.9°和 24.4°处出现了 MFI 分子筛的特征峰. 随着 晶化温度不断升高, 分子筛特征峰的强度逐渐增 强, 当晶化温度达至 195 ℃时, ZSM-5 沸石的特 征衍射峰强度达到最高, 相对结晶度达到了 100% (图 7(b)).

不同水硅比的影响:水在分子筛的合成中不仅 是溶剂,还可以改变溶液中的硅酸根离子浓度并调 节碱性,进而影响沸石的晶化过程<sup>[19]</sup>,由图 8(a)可 知,在 H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>的摩尔比为 24~48 内均能合成 ZSM-5 沸石,无其他晶型杂峰出现.当 H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 的 摩尔比为 24~36 时,沸石的衍射峰强度较低,可能 是由于水量较低以至于硅酸根离子浓度较大,从而 导致晶化不完全,故结晶度较低.随着水量增加,结 晶度逐渐增加,当 H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 的摩尔比为 48 时,相对 结晶度最高为 100%(图 8(b)).

不同晶化时间的影响:晶化时间是分子筛合成 过程中至关重要的因素.过短的晶化时间会导致分 子筛无法成核,而过长的晶化时间则会导致晶型转 变和不必要的能耗.图9展示了不同晶化时间下合



#### 图 6 ZSM-5 的 SEM 图 Fig.6 SEM image of ZSM-5 Scale: 10.0 µm; 5.00 µm; 1.00 µm



图 7 不同晶化温度下合成的 ZSM-5 沸石的 (a) XRD 图谱及 (b) 相对结晶度

Fig.7 (a) XRD patterns and (b) relative crystallinity of ZSM-5 zeolite synthesized at different crystallization temperatures





Fig.8 (a) XRD patterns and (b) Relative crystallinity of ZSM-5 molecular sieve synthesized with different water-to-silica ratios

成 ZSM-5 的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 在 0~1 h 的晶化时间内, 样品中没有出现 ZSM-5 沸石的 MFI 特征衍射峰, 主要呈现出莫来石和石英的特征峰. 表明在此阶段, 水热处理过程无法将足够的非晶 硅溶解并转化为结晶 ZSM-5, 仍处于诱导期. 当晶 化时间延长至 2 h, 在 2*θ* = 7.8°、8.7°、23.0°、23.2°、23.6°、23.8°和 24.3°处出现了 ZSM-5 的特征衍射峰, 这表明晶化 2 h 后, 样品中形成了 ZSM-5 和莫 来石的混合相.

虽然晶化时间不同,莫来石的特征峰始终存在, 但晶化时间大于2h时,随着ZSM-5晶相的形成莫 来石特征峰强度有所降低,之后随着晶化时间的延 长,其强度基本保持不变,这主要归因于莫来石高稳 定的性质.继续延长晶化时间,ZSM-5沸石特征峰 强度变化不明显,说明继续延长晶化时间对结晶度



图 9 不同晶化时间下合成的 ZSM-5 的 XRD 图谱 Fig.9 XRD patterns of ZSM-5 synthesized at different crystallization times

的影响有限,反而会导致晶体过度生长和转晶现象.因此,综合考虑能耗和成本,选择2h为最佳晶化时间.

# **2.2 ZSM-5 沸石对页岩油的加氢催化裂化性能** 2.2.1 页岩油原料组成

将切割好的吉木萨尔页岩油 220~350 ℃ 馏分 送检 GC-MS 的结果见图 10,可以看出该馏分中液 化气的含量为 4%,汽油的含量为 13%,柴油的含量 为 74%,重油的含量为 9%.地区及形成条件的不同 都会造成页岩油的化学成分和含量存在差异,页岩 油的馏分组成对后续的加氢催化裂化结果有直接的 影响.所切割的页岩油中柴油和重油的含量比较多, 而轻组分的含量比较少.通过加氢催化裂化反应使 重组分轻质化得到更多的汽油等产品.



#### 2.2.2 加氢催化裂化性能

不同氢初压下测试了 ZSM-5 沸石对页岩油的 加氢催化裂化性能. 将反应后的 220~350 ℃ 吉木萨 尔页岩油馏分产物进行分析, 分析结果由图 11(a) 所示. 由图可以明显看出液化气的量均比较低, 不超 过 2%; 而汽油的量最高增长为原来的近 2 倍; 柴油 的比重下降最为明显, 降幅约 28%; 但重油均较于 原料有所上升, 这可能是因为进行加氢催化裂化反 应过程中又出现了重整等二次反应导致重油含量有 所增加<sup>[20]</sup>.不同催化剂用量能影响页岩油的加氢催 化裂化性能<sup>[21-24]</sup>.由图 11(b)可以明显看出,催化剂 的用量对吉木萨尔页岩油加氢催化裂化反应的影 响,重油和柴油的比例明显下降了,但随着催化剂用 量的增加,汽油含量逐渐降低,而柴油含量逐渐增 加,这可能是因为页岩油加氢催化裂化反应过程中 需要合适的催化剂和原料比.





## 3 结论

通过对原料高岭土进行组成分析和表征,并采 用活化预处理高岭土的方法成功地从中提取和分离 合成了 ZSM-5 沸石所需的硅源和铝源.采用水热法 合成了 ZSM-5 沸石催化剂,当晶化温度为 195 ℃、 晶化时间为 2 h、水硅比为 48 时是高岭土基 ZSM-5 沸石制备的最好条件.所合成的 ZSM-5 沸石用于 新疆吉木萨尔页岩油加氢催化裂化反应体系.考察 了氢初压和催化剂用量对产物的影响,氢初压为 4 MPa, ZSM-5 沸石与 220~350 ℃ 页岩油馏分原料的 质量比为 1:10 时催化效果最好.新疆吉木萨尔页 岩油加氢催化裂化产物含量 (质量分数)中汽油达 到了 45.23%,柴油 48.63%,重油 4.57%.

#### 参考文献:

 [1] Li Yue-qing(李月清). Continental shale oil has become a national strategic resource(陆相页岩油成为国家战 略资源)[J]. Chin Pet Ent(中国石油企业), 2023(7):

#### 54-55.

- [2] Landau M V, Herskowitz M, Givoni D, et al. Mediumseverity hydrotreating and hydrocracking of Israeli shale oil. 1. Novel catalyst systems[J]. Fuel, 1996, 75(7): 858–866.
- [3] Pan H, Li X, Shen Y, et al. Novel design of lubricanttype vacuum distillation process for lube base oils production from hydrocracking tail oil[J]. Chin J Chem Eng, 2022, 45: 121–132.
- Ling H, Wang Q, Shen B X. Hydroisomerization and hydrocracking of hydrocracker bottom for producing lube base oil[J]. *Fuel Process Technol*, 2009, **90**(4): 531– 535.
- [5] Shao Zhen-fu(邵振福), Zhang Da-wei(张大伟), Cheng Hong(程虹). Comparison and analysis of lubricating oil hydrogenation isomerization dewaxing technologies at home and abroad(国内外润滑油加氢异构脱蜡技术对比分析)[J]. *Liaoning Chem Ind* (辽宁化工), 2015, 44(5): 560-562.
- [6] Xiang Yong-sheng(向永生), Hu Xiao-rong(胡晓荣), Yue Yuan-yuan(岳源源), et al. Study on low cost green

synthesis of ZSM-5 zeolite using natural minerals as all silicon and aluminum source(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)[J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2019, **33**(3): 219-228.

- [7] Xie Xin(谢 鑫). Hydrothermal synthesis of ZSM-5 zeolite by seed method(晶种法水热合成 ZSM-5 分子 筛)
  [D]. Lanzhou(兰州): Lanzhou University of Technology(兰州理工大学), 2018.
- [8] Pal P, Das J K, Das N, *et al.* Synthesis of NaP zeolite at room temperature and short crystallization time by sonochemical method[J]. *Ultrason Sonochem*, 2013, 20(1): 314–321.
- [9] Zhao Piao-rou(赵飘柔). Seed-assisted template-free synthesis of nano-sized ZSM-5 with related investigation of mechanism(无模板体系纳米 ZSM-5 分子筛的 晶种辅助法合成及机理研究) [D]. Taiyuan(太原): Taiyuan University of Technology(太原理工大学), 2021.
- [10] Xu Jing-wei(徐经纬), Su Xi(苏 熹), Zhou Xiang-na(周 相娜), et al. Hydrothermal synthesis of ZSM-5 zeolite from nature silicon-aluminum clay(以纯天然矿物为硅 铝原料水热合成 ZSM-5 分子筛)[J]. Ind Catal(工业催 化), 2018, 26(11): 88-92.
- [11] Yue Y, Gu L, Zhou Y, et al. Template-free synthesis and catalytic applications of microporous and hierarchical ZSM-5 zeolites from natural aluminosilicate minerals[J]. Ind Eng Chem Res, 2017, 56(36): 10069–10077.
- [12] Wan Hong-yu(万宏宇), Feng Yang-yang(冯洋洋), Feng Yi(冯毅). The resource characteristics and research progress of kaolin(高岭土的资源特征及研究进展)[J]. *Miner Resour Geol(矿产与*地质), 2023, **37**(1): 72-78.
- [13] Liu J, Li Y, Chen Z, et al. Hierarchical ZSM-5 zeolites with tunable sizes of building blocks for efficient catalytic cracking of *i*-butane[J]. Ind Eng Chem Res, 2018, 57(31): 10327–10335.
- Inagaki S, Shinoda S, Hayashi S, *et al.* Improvement in the catalytic properties of ZSM-5 zeolite nanoparticles via mechanochemical and chemical modifications[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, 6(8): 2598–2604.
- [15] Wang J, Guo X, Shi Y, et al. Synergistic effect of Pt nanoparticles and micro-mesoporous ZSM-5 in VOCs low-temperature removal[J]. J Environ Sci, 2021, 107: 87–97.
- [16] Lu Jing-shan(鲁景山), Fang Ya-ping(方亚平), Dilinur Ali(迪丽努尔·艾力), et al. Synthesis of ZSM-5 zeolite using kaolin as aluminum source and its CO<sub>2</sub> adsorption performance(以高岭土为铝源合成 ZSM-5 分子

筛及其 CO<sub>2</sub>吸附性能研究)[J]. Pet Process Petrochem(石油炼制与化工), 2023, 54(2): 90-99.

- [17] Xing M, Zhang L, Cao J, *et al.* Impact of the aluminum species state on Al pairs formation in the ZSM-5 framework[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2022, 334: 111769.
- [18] Yin Jiang-ning(阴江宁), Ding Jian-hua(丁建华), Chen Bing-han(陈炳翰), et al. Metallogenic geological characteristics and mineral resource assessment of kaolin in China(中国高岭土矿成矿地质特征与资源潜力评 价)[J]. Geol China(中国地质), 2022, 49(1): 121-134.
- [19] Song Yue-qin(宋月芹), Liu Feng(刘锋), Kang Chenglin(康承琳), et al. Alkali treatment for improving the isomerization performance of Pt/ZSM-5(碱处理法改善 Pt/ZSM-5 异构化性能)[J]. Chin J Catal(催化学报), 2009, **30**(02): 159-164.
- [20] García J R, Falco M, Sedran U. Intracrystalline mesoporosity over Y zeolites: PASCA evaluation of the secondary cracking inhibition in the catalytic cracking of hydrocarbons[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56(6): 1416–1423.
- [21] Li Jiang-yuan(李江圆), Li Jian(李健), Tuo Chang-min (庹昌民), et al. Preparation of fly ash-based Y-type molecular sieves and their performance for CO<sub>2</sub> hydrogenation (粉煤灰基 Y 型分子筛的制备及其对 CO<sub>2</sub> 加 氢性能的研究)[J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2024, **38**(3): 245-253.
- [22] Ren Shen-yong(任申勇), Huang Zhi-gang (黄志岗), Sun Hua-yang(孙华阳), et al. Preparation of highly selective hydrocracking/hydroisomerization catalyst for *n*-hexadecane by tuning porosity and acidity of SAPO-11(通过调变 SAPO-11 的孔道和酸性制备高选择性 加氢裂化/异构化催化剂)[J]. J Mol Catal (China) (分 子催化), 2022, 36(6): 534-546.
- [23] Ren Shen-yong(任申勇), Zhang Li(张莉), Liu Huangfei(柳黄飞), et al. Alkali treatment of molecular sieve ZSM-11 and its catalytic cracking for olefin production(碱改性 ZSM-11 分子筛及其催化裂化增产烯烃 性能)[J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2023, 37(3): 234-240.
- [24] He Dong-cheng(何东城), Li Teng(李 腾), Liu Shujuan(柳淑娟), et al. N-ligand regulated heterogenous copper catalyst for selective hydrogenation of cinnamaldehyde (1,10-菲啰啉修饰 Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化肉桂醛羰基 高效选择性加氢)[J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2023, **37**(7): 213-224.

## Hydrocracking Performance of Kaolinite-Based ZSM-5 Zeolite for Jimsar Shale Oil

LIU Jia-hui, CHEN Chang-hong, ZELALA Ainiwar, LIU Kai-fei, YANG Wu-kui, AISHA Nulahong<sup>\*</sup>

(Xinjiang Key Laboratory of Coal Clean Transformation and Chemical Process, College of Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830017, China)

**Abstract:** ZSM-5 zeolite, with its unique crystal structure, exhibits excellent catalytic performance in the chemical industry. Kaolinite, as a non-metallic mineral resource, is widely used in papermaking, coatings, paints, and plastics. Synthesizing zeolites using natural kaolinite as raw material holds a significant research value. In this study, nano-sized ZSM-5 zeolite with a microporous structure was synthesized using kaolinite as raw material by the seed-assisted hydrothermal method. The optimal synthesis conditions were determined as follows: the crystallization temperature of 195 °C, the crystallization time of 2 h, and the  $H_2O/SiO_2$  mole ratio of 48. The synthesized ZSM-5 zeolite was applied to the hydrocracking of 220~350 °C fractions of Jimsar shale oil in Xinjiang, which achieved a gasoline yield of 45.23% under the conditions of 4 MPa hydrogen initial pressure and the catalyst dosage of 1 g catalyst per 10 g shale oil.

Key words: kaolinite; ZSM-5; synthesis conditions; shale oil; hydrocracking