

无溶剂合成 ZSM-5 分子筛研究进展

梁柳悦 田海兰 胡翠莹 (沈阳师范大学, 化学化工学院, 辽宁 沈阳 110034)

摘要: 沸石分子筛是一类重要的工业材料, 被广泛应用于石油化工、医药行业和环境净化等领域。本文主要总结了利用无溶剂法合成纳米和多级孔 ZSM-5 分子筛等方面的研究工作。最后, 展望了 ZSM-5 分子筛绿色化合成方法的未来发展前景。

关键词: 无溶剂; 绿色合成; ZSM-5 分子筛

0 引言

沸石分子筛因其具有高度规整有序的微孔结构, 较大的比表面积、适宜的酸性、良好的热稳定性等特点, 赋予了其可作为高活性固体酸催化剂、负载型催化剂的良好载体以及特殊的择型催化的性能, 被广泛应用于催化裂化、烷基化、歧化、异构化以及甲醇转化等催化领域, 在化学工业中产生了极大的需求。此外, MFI 型沸石分子筛膜材料具有孔径均一、硅铝比可调、耐高温、耐腐蚀等特性; 同时具有极高的硅铝比, 在催化反应、渗透蒸发、气体分离方面都有着广阔的应用前景。

ZSM-5 分子筛是具有规整骨架和有序孔结构的分子筛, 也是 MFI 分子筛中最具有代表性的材料之一。传统水热法合成的 ZSM-5 分子筛时间较长, 水溶剂含量较高, 反应原料在聚四氟乙烯内衬水热釜中加热到 80℃~200℃时, 易导致反应釜内产生高压造成安全隐患^[1]。此外, 水热合成过程中需要使用大量含硅铝的化工产品和有机模板剂, 导致沸石分子筛的合成成本较高、效率较低, 且环境污染较为严重。模板剂诱导形成分子筛骨架的同时会遗留在分子筛孔道中。因此, 开放孔道结构的形成往往需要高温焙烧脱除模板剂, 不仅能耗高, 且产生 NO_x、CO₂ 等有毒废气; 并且高温易破坏分子筛的规整骨架结构。

无溶剂法合成 ZSM-5 分子筛可以解决传统水热过程中高耗能、高耗水、高污染的问题, 具有低耗水, 低耗能且对环境无污染的优点^[2]。对无溶剂法合成 ZSM-5 分子筛的研究可以帮助我们加深对沸石分子筛合成机理的认识和研究, 对无溶剂法实现工业化也有一定的借鉴意义。

1 无模板剂合成 ZSM-5 分子筛

ZSM-5 沸石水热合成中使用的溶剂和有机结构导向剂 (OSDA) 是实现可持续合成路线的主要障碍。因此, 迫切需要开发环保的 ZSM-5 沸石合成方法。Zhang^[3] 等提出利用铁矿石尾矿 (IOT) 合成 ZSM-5 分子筛的创新性绿色合成路线, 无需使用有机模板, 通过晶种辅助无溶剂的方法, 可以从铁矿石尾矿成功合成 ZSM-5 沸石。通过 XRD, XRF, SEM, ²⁷Al MAS NMR 和 BET 分析对原料和合成产物进行表征, 系统研究了 Na₂CO₃·10H₂O/SiO₂ 摩尔比, 晶种量对 ZSM-5 结晶过程的影响。合成的 ZSM-5 沸石具有与晶种相同的介孔和微孔结构。该方法不仅通过将 IOT 转换为 ZSM-5 沸石来实现其再利用解决了环境问题, 而且创造了巨大的经济利益。

Wu^[4] 等报道利用无有机模板和无溶剂合成的 Beta 和

ZSM-5 沸石具有与常规 Beta 和 ZSM-5 沸石几乎相同的物化性质以及在枯烯裂化和二甲苯异构化中的催化性能。合成在低压条件下进行, 不排放有害气体, 并能提高原料利用率和分子筛产品的产率。非常有趣的是, 这种简单的合成方法是理解沸石结晶的良好模型。详细特征表明, S-Beta 晶体是由沸石构建单元 (主要是 4MRs) 的组装形成的, 而骨架中的 5MRs 只是在 S-ZSM-5 的结晶过程中形成的, 而不是存在于起始固体混合物中。在结晶过程中, 少量水对二氧化硅和 / 或铝硅酸盐物质的水解和缩合起重要作用。

2 无溶剂合成纳米 ZSM-5 分子筛

Wei^[5] 等在无溶剂合成 ZSM-5 分子筛过程中通过添加适量碳酸钠成功制备了粒径在 10~40 nm 左右的纳晶 ZSM-5 分子筛, 样品具有较高的结晶度比表面积和丰富的介孔结构, 对低密度聚乙烯 (LDPE) 等聚合物裂解具有良好的催化活性。本方法为纳米沸石的无溶剂合成提供了新思路 and 理论依。

张培青^[6] 等在不添加有机模板剂和溶剂的基础上以高岭土为原料通过晶种诱导绿色高效地合成出 ZSM-5 分子筛。运用 X 射线衍射、N₂ 吸附-脱附、扫描电镜、透射电镜等技术对 ZSM-5 分子筛进行表征。与原位水热法合成的 ZSM-5 分子筛相比, 原位无溶剂法合成 ZSM-5 分子筛具有结晶度高、晶体粒径小和酸强度略高的特点。

3 无机溶剂合成多孔 ZSM-5 分子筛

在许多涉及大分子的石化反应中, 多级孔结构对于促进沸石的质量传输和活性位点利用具有重要意义。无论是传统的石化工艺还是新兴的可再生生物能源工艺, 当涉及到体积较大的反应物 / 产物时, 往往伴随着沸石晶体内部严重的扩散问题和随之而来的孔隙堵塞问题。引入介孔 (直径 2~50nm) 或分级孔隙度, 人们认为这是一种很有前途的解决方案。

Wang^[7] 等采用无孔模板组装和固相结晶两阶段合成方法成功制备了 ZSM-5 分级分子筛。所制备的介孔分子筛具有良好的水热稳定性和优异的催化性能, 适用于木质素在超临界乙醇中的解聚反应和萘的深度加氢反应。其独特的无介观模板合成和固体结晶条件大大简化了沸石的合成路线, 降低了沸石的生产成本, 避免了沸石行业常见的污染问题。其优越的催化性能和经济有利的合成路线可能会激发进一步的探索兴趣。

Liu 等采用无溶剂法合成了具有高结晶度, 高比表面

积,可调节硅铝比和适宜酸性的 ZSM-5 沸石。合成的分子筛具有甲醇转换率高, C_5^+ 选择性高 ($> 60\%$), 在 MTG 过程中寿命长 (350h)。甲醇制汽油 (MTG 技术) 依赖于非石油资源, 已被认为是平衡日益减少的石油储量的重要途径。既可以缓解甲醇产量过剩的局面, 又可以增加汽油的供应。

4 结论

可持续和环境友好的合成沸石技术的发展引起了广泛的关注, 因为在沸石的水热合成中使用有机模板和溶剂是实现绿色和可持续合成方式的主要障碍。与 ZSM-5 分子筛的经典水热晶化合成路线相比, 这种新颖, 简便的无机溶剂制备多级孔 ZSM-5 的方法, 通过使用简单的机械混合固体原料, 然后进行加热晶化, 合成的沸石分子筛具有高结晶度, 高比表面积, 可调节硅铝比和适宜酸性。此外, 无溶剂法可以显著提高沸石的产率, 避免大量的废水污染, 在多级孔沸石分子筛的制备和工业化应用中具有很大的吸引力。因此, 它将为沸石分子筛的大规模生产开辟了一种绿色经济环保的技术路线。

参考文献:

- [1] 历阳, 孙洪满, 王有和, 等. 沸石分子筛的绿色合成路线[J]. 化学进展, 27,(2015):503-510.
- [2] Xiangju Meng, Qinming Wu, Fang Chen, et al. Solvent-free synthesis of zeolite catalysts[J]. Sci China Chem

January,58,(2015):6-13.

- [3] Peng Zhang, Suqin Li, Penghui Guo et al. Seed Assisted, OSDA Free, Solvent Free Synthesis of ZSM5 Zeolite from Iron Ore Tailings[J]. Waste and Biomass Valorization 11 (2020):4381-4391.
- [4] Qinming Wu, Xiong Wang, Guodong Qi et al. Sustainable Synthesis of Zeolites without Addition of Both Organotemplates and Solvents[J]. J. Am. Chem. Soc. 136(2014):4019-4025.
- [5] Wei Luo, Xuanyu Yang, Zhengren Wang et al. Synthesis of ZSM-5 aggregates made of zeolite nanocrystals through a simple solvent-free method. Microporous and Mesoporous Materials 243 (2017): 112-118.
- [6] 张培青, 刘思成, 郑淑琴, 等. 高岭土原位无溶剂法合成小粒径 ZSM-5 分子筛[J]. 无机化学学报, 36(2020):289-294.
- [7] Yuxin Wang, Jianjun Song, Nathan C. Baxter et al. Synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolites by solid-state crystallization and their catalytic properties[J]. Journal of Catalysis, 349(2017):53-65.

致谢: 感谢沈阳师范大学 2020 年大学生创新创业训练计划“沸石分子筛的绿色合成及其催化性能的研究”校级重点项目的资助 (项目编号: x20201016606)

(上接第 230 页) 研究认为, 土壤粘粒比表面积比较大, 对 As 的吸持能力较大^[12]。可见土壤不同粒径含量也是影响淋洗效率重要因素。

4 实验结论

本试验研究了相同淋洗药剂不同浓度对土壤中 As 的淋洗效果: ① EDTA 对土壤中砷有着较好的淋洗效果; ② EDTA 浓度处于 0.2~0.3mmol/L 时, 随着 EDTA 浓度的增加, 对土壤中砷的去除率增大, 但增幅随着 EDTA 浓度升高而下降; ③ 土壤颗粒越细, EDTA 对砷的去除难度越大, 淋洗效果与土壤粒径呈反比。

参考文献:

- [1] 郑喜坤, 鲁安怀, 高翔, 等. 土壤中重金属污染现状及防治方法[J]. 土壤与环境, 2002, 11(1):79-84.
- [2] Atlanta GA. Agency for Toxic Substances and Disease Registry[J]. Asian American & Pacific Islander Journal of Health, 1997, 5(2):121.
- [3] 梁成华, 刘学, 杜立宇, 等. 砷在棕壤中的吸附解吸行为及赋存形态研究[J]. 河南农业科学, 2009, 000(004):64-68.
- [4] 马铁铮, 马友华, 徐露露, 等. 农田土壤重金属污染的农业生态修复技术[J]. 农业资源与环境学报, 2013(5):39-43.
- [5] 陈靖宇. 淋洗法修复砷污染土壤技术研究进展[J]. 化工

管理, 2019, 12(2):128-129.

- [6] 杨冰凡, 胡鹏杰, 李柱, 等. 重金属高污染农田土壤 EDTA 淋洗条件初探[J]. 土壤, 2013, 45(005):928-932.
- [7] 可欣, 李培军, 张昀, 等. 利用乙二胺四乙酸淋洗修复重金属污染的土壤及其动力学[J]. 应用生态学报, 2007, 18(003):601-606.
- [8] 董汉英, 仇荣亮, 赵芝灏, 等. 工业废弃地多金属污染土壤组合淋洗修复技术研究[J]. 土壤学报, 2010, 47(6):1126-1133.
- [9] 陈灿, 陈寻峰, 李小明, 等. 砷污染土壤磷酸盐淋洗修复技术研究[J]. 环境科学学报, 2015(8):2582-2588.
- [10] 陈寻峰, 李小明, 陈灿, 杨麒, 邓琳静, 谢伟强, 钟宇, 黄斌, 杨伟强, 张志贝. 砷污染土壤复合淋洗修复技术研究[J]. 环境科学 (3 期):1147-1155.
- [11] 江建斌, 宁银中, 宋刚练. 不同淋洗剂对 As 污染土壤淋洗效果研究[J]. 安徽农学通报, 2019(15):115-118.
- [12] 张乃明等. 重金属污染土壤修复理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.

作者简介:

朱瑞利 (1990-), 男, 汉族, 山东菏泽人, 硕士, 工程师, 环境监测和污染防治。