

ZSM-5 分子筛母液回用及晶貌对其催化裂解性能的影响

高明军*, 王涛, 郭卡莉, 许鹏飞, 徐荣霞, 钟晓亮, 金鑫
(青岛惠城环保科技股份有限公司, 山东 青岛 266580)

摘要:以水玻璃和 ZSM-5 母液制备的硅胶为硅源、ZSM-5 分子筛为晶种, 采用水热合成法制备了 ZSM-5 分子筛。研究了 ZSM-5 母液制备硅胶的影响因素以及硅胶加入量、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比和晶化温度对 ZSM-5 分子筛的合成及晶貌的影响。结果表明, 利用 ZSM-5 母液制备的硅胶可以制备出结晶度 $>95\%$ 、比表面积 $>350\text{ cm}^2/\text{g}$ 、均一、单分布、粒径在 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 之间的 ZSM-5 分子筛; 随着投料碱度的降低或水量的增加, ZSM-5 分子筛的晶貌由单晶向孪晶变化; 随着晶化温度的升高, 晶化时间缩短, 晶貌由孪晶向单晶变化, ZSM-5 分子筛倾向于团聚生长。利用 ZSM-5 分子筛制备的丙烯助剂使用性能优异, HZ-14 的液化气产率、丙烯产率和液化气中丙烯质量分数分别为 24.89%、8.66% 和 34.8%, 说明均一、单分散、晶型为孪晶的 ZSM-5 分子筛使用性能更加优异。

关键词: ZSM-5 母液; 硅胶; 晶种法; 晶貌; 丙烯助剂

中图分类号: TE62

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)03-0203-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.03.037

Influence of mother liquor reuse and crystal morphology of ZSM-5 molecular sieve on its catalytic cracking performance

GAO Ming-jun*, WANG Tao, GUO Ka-li, XU Peng-fei, XU Rong-xia, ZHONG Xiao-liang, JIN Xin
(Qingdao Huicheng Environmental Protection Technology Co., Ltd., Qingdao 266580, China)

Abstract: ZSM-5 molecular sieves are prepared through hydrothermal synthesis method using sodium silicate and silica gel prepared from ZSM-5 mother liquor as the silica source, and ZSM-5 molecular sieves as crystal seeds. The influencing factors for preparation of silica gel from ZSM-5 mother liquor are studied, and the effects of silica gel addition, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratio, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratio and crystallization temperature on the synthesis and crystal morphology of ZSM-5 molecular sieves are investigated. The results show that ZSM-5 molecular sieves prepared by using silica gel from ZSM-5 mother liquor are homogeneous and single distribution, and have a crystallinity more than 95%, a specific surface more than $350\text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$, and a particle size between $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$. The crystal morphology of ZSM-5 molecular sieves changes from single crystal to twin crystal with the decrease of feeding alkalinity or the increase of water quantity. The crystal morphology changes from twin to single crystal, and ZSM-5 molecular sieves tend to grow in agglomerates when the crystallization temperature increases and the crystallization time decreases. The propylene additives prepared by these ZSM-5 molecular sieves have excellent using performance, over which the liquefied gas yield, propylene yield and propylene mass fraction in liquefied gas of HZ-14 are 24.89%, 8.66% and 34.8%, respectively, indicating that these ZSM-5 molecular sieves are homogeneous and monodisperse, have a twin crystal form and exhibit better performance.

Key words: mother liquor of ZSM-5; silica gel; seed crystal method; crystal morphology; additives for propylene

ZSM-5 分子筛具有良好的水热稳定性、适宜的酸强度以及较好的择形催化能力被广泛应用于石油化工领域^[1-3]。在 ZSM-5 分子筛的众多合成方法中, 使用有机结构导向剂作为模板制备 ZSM-5 分子筛最为常见, 但合成成本较高、催化效率较低, 并且会产生环境污染^[4-6]。众多研究者采用晶种代替有机模板剂的方法制备 ZSM-5 分子筛^[7-11]。但是很多晶种是采用昂贵的原材料合成, 不利于工业化生产, 直接采用 ZSM-5 分子筛作为晶种不仅节约成本、减少环境污染, 还可以极大地缩短晶化时间, 有利于实际应用。

工业化合成的 ZSM-5 分子筛一般用水玻璃作

为硅源、硫酸铝作为铝源并用硫酸来调节反应体系的 pH。由于反应物料的高黏度, 难以获得均匀的凝胶, 进而造成水玻璃在 ZSM-5 分子筛的合成过程中不能完全反应, 在母液中留下部分硅^[12]。

因此, 笔者利用水玻璃和 ZSM-5 母液制备的硅胶为硅源、硫酸铝为铝源、ZSM-5 分子筛作为晶种在短的合成时间合成 ZSM-5 分子筛。系统地研究了 ZSM-5 母液制备硅胶的影响因素, 同时也探究了硅胶加入量、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比和晶化温度对 ZSM-5 分子筛合成以及对 ZSM-5 分子筛晶貌及使用性能的影响。为了保证实际生产的可能性, 使用高压反应釜对 ZSM-5 分子筛的合成进

收稿日期: 2022-03-11; 修回日期: 2023-01-10

作者简介: 高明军(1978-), 男, 本科, 高级工程师, 主要从事催化裂化催化剂和助剂的研发工作, 通讯联系人, gaomj@hepect.com。

行 10 倍放大实验,并将合成的 ZSM-5 分子筛用作丙烯助剂,考察其对蜡油的催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂

ZSM-5 母液、水玻璃、硫酸铝、硫酸、液碱、高岭土、磷铝胶、硅溶胶以及晶种(Z-HC),青岛惠城环保科技有限公司生产,以上试剂直接从公司原料罐中取得,使用前不经过任何处理。

1.2 ZSM-5 分子筛的制备

ZSM-5 分子筛主要通过晶种法制备。取一定量的 ZSM-5 母液加入硫酸调节 pH 得到凝胶,将此凝胶过滤、洗涤即可得到硅胶。将硅胶、晶种、硫酸/液碱、硫酸铝以及水玻璃按一定的摩尔比加入去离子水中进行反应。将反应后的凝胶转移到水热釜中在高温下晶化一段时间。晶化完成后得到的产物用去离子水洗至中性,然后在 150℃ 下干燥完全得到 Na 型 ZSM-5 分子筛。将此 Na 型 ZSM-5 分子筛用氯化铵进行置换得到 $\text{NH}_4/\text{ZSM-5}$ 分子筛,记为 ZSM-5 分子筛。

1.3 丙烯助剂的制备

将高岭土、磷铝胶和去离子水打浆搅拌均匀,再

依次加入 ZSM-5 分子筛和硅溶胶,用喷雾塔对上述样品进行喷雾定型,得到的丙烯助剂命名为 HZ-x, x 代表 ZSM-5 分子筛名称的序号。

1.4 ZSM-5 分子筛的表征

利用日本日立公司生产的 S-4800 型冷场发射扫描电镜分析样品的晶貌。利用 Rigaku Model 3271E 型 X 射线荧光光谱仪测定样品的元素组成,将粉末样品压片成型后,在 X 射线荧光光谱仪上测定各元素特征谱线的强度并用外标法求出元素的含量。利用美国 Quantachrome 公司生产的 Autosorb Multistation 型全自动比表面积及孔隙度分析仪对样品的比表面积进行测试。样品比表面积采用 BET 法计算,孔体积和孔径分布采用 BJH 法计算。

1.5 ZSM-5 分子筛的性能评价

在 ACE Model-AP 中评价由 ZSM-5 分子筛制备的丙烯助剂在油品反应中的催化性能。评价前丙烯助剂在吊篮以 17 h、800℃、1.8 g $\text{H}_2\text{O}/\text{min}$ 的条件老化。评价条件:反应温度为 527℃,剂油比为 6, HZ-x+5% 助剂。ACE Model-AP 评价装置包括控制系统、催化剂装卸系统、进料系统、反应系统、油气分离及收集系统等 5 部分,其流程图如图 1 所示。评价用油蜡油的性质如表 1 所示。

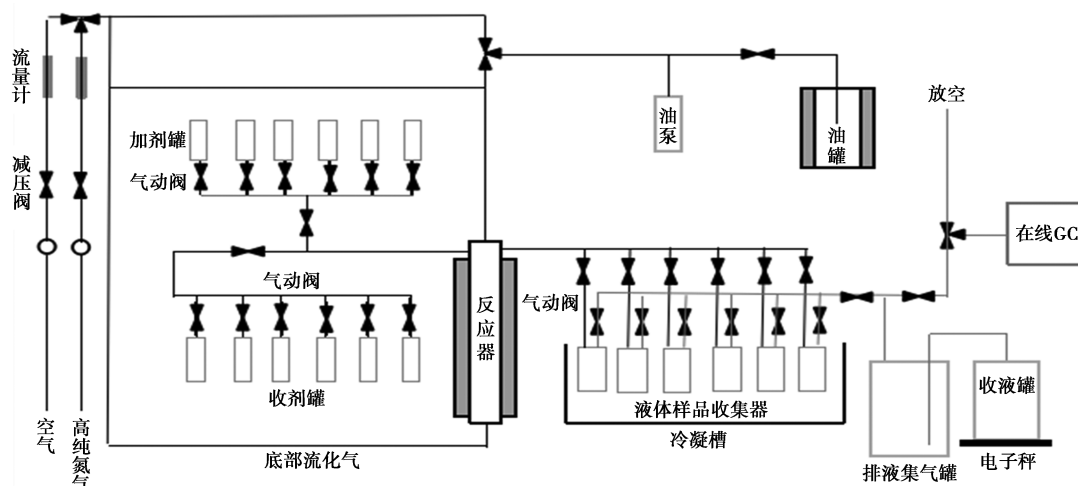


图 1 ACE Model-AP 评价装置示意图

表 1 原料油分析数据

油品	金属分析结果/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)			w (饱和分)/	w (芳香分)/	w (胶质)/	w (碱性氮)/	元素分析结果/%		
	Ca	Fe	Ni	%	%	%	%	C	H	N
蜡油	1.37	2.44	0.03	75.26	18.93	5.81	178.1	86.250	12.417	0.085

2 结果与讨论

2.1 影响硅胶合成因素分析

取一定量的 ZSM-5 母液在水浴锅内加热至

65℃,然后逐滴加入硫酸(H_2SO_4 的质量分数为 8%)形成凝胶,用 pH 计监控凝胶 pH 的变化。pH 在 5.5~12 之间均可以得到硅胶,不同 pH 下滤饼情况和过滤速度如表 2 所示。

表2 不同pH下滤饼情况和过滤速度

凝胶 pH	过滤时间/s	滤液中 SiO ₂ 的质量浓度/(g·L ⁻¹)	滤饼质量
5.5	230	1.5	较差
6.5	187	0.9	一般
7.5	168	0	好
8.5	156	0	较好
9.5	165	0	好
10.5	189	0.2	一般
12.0	221	1.8	较差

从表2中可以看出,pH不同则得到的滤饼质量和过滤时间不同,滤液中SiO₂的质量浓度也不同。当pH在7.5~9.5之间,滤饼的过滤时间较快,得到的滤饼比较有弹性、硬度良好,水洗时不易破裂,并且滤液中没有SiO₂的存在,有利于工业化生产,因此在后续硅胶的制备过程中,将凝胶的pH控制在7.5~9.5之间。

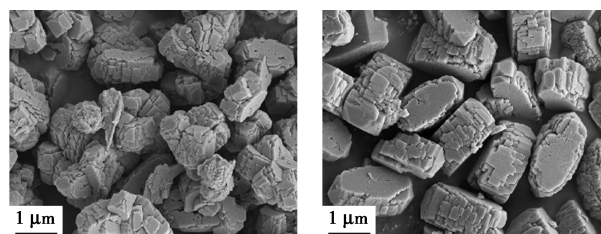
为了保证得到的硅胶可以更好地被回用制备ZSM-5分子筛,应尽量降低硅胶中Na₂O和SO₄²⁻的质量浓度。因此,选用pH在8.5和9.5时制备的硅胶,探究不同水洗倍数下的滤饼各组份质量浓度的变化,结果如表3所示。从表3中可以看出,随着水洗倍数的增加,硅胶中SiO₂的质量浓度在增加,Na₂O的质量浓度在降低,SO₄²⁻的质量浓度也在降低(要求SO₄²⁻的质量浓度<3 g/L)。水洗倍数为15时明显达到要求,因此在后续实验过程中,选用15倍水洗。

表3 相同硅胶pH、不同水洗倍数下的硅胶质量情况

硅胶 pH	水洗倍数	滤饼中各组份质量浓度/(g·L ⁻¹)		
		SiO ₂	Na ₂ O	SO ₄ ²⁻
8.5	0	56.1	20.1	10.6
	10	78.1	15.6	3.1
	15	90.1	12.1	1.1
	20	90.6	11.9	0.6
9.5	0	53.1	20.5	11.2
	10	74.8	16.8	3.5
	15	89.5	13.2	1.3
	20	90.1	12.3	0.8

实验室制备的硅胶形态是凝胶物,这导致硅胶中锁住了大量的水分并且大多团聚在一起,致使合成ZSM-5分子筛过程中投料的碱度低,合成的ZSM-5分子筛团聚在一起成长,不利于实际应用,因此在实验室通过一定的方法提高硅胶的固含量和

硅胶的分散度。硅胶处理前后对合成ZSM-5分子筛形态的影响如图2所示。从图2中可以明显看出,利用处理后的硅胶合成的ZSM-5分子筛粒径均一,基本呈现单分布状态。



(a) 未处理的硅胶

(b) 处理后的硅胶

图2 未处理的硅胶和处理后的硅胶合成的ZSM-5分子筛的SEM图

2.2 影响ZSM-5分子筛晶貌合成的因素

2.2.1 硅胶质量分数对ZSM-5分子筛合成的影响

当 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为0.1、 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为26时,加入不同质量分数的硅胶合成ZSM-5分子筛的结晶度、硅铝物质的量的比和比表面积如表4所示。

表4 加入不同质量分数的硅胶合成ZSM-5分子筛的性能

样品	硅胶掺杂质量分数/%	结晶度/%	硅铝物质的量的比	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
Z-0	0	97.8	29.3	358
Z-1	15	99.8	31.0	365
Z-2	30	97.8	28.1	371
Z-3	50	98.1	27.1	380
Z-4	80	95.5	28.2	389
Z-5	90	56.1	32.2	350

从表4中可以看出,当硅胶的质量分数在0%~80%变化时,可以成功制备出结晶度>95、硅铝物质的量的比在27~31之间ZSM-5分子筛;当硅胶的质量分数继续增加至90%时,合成出的ZSM-5分子筛结晶度只有56.1。这主要由于反应过程中随着硅胶加入量的增加,水玻璃加入量的减少,反应体系会通过硫酸消耗氧化钠,然后通过氢氧化钠补充钠源,从而降低了ZSM-5分子筛结晶度。陈艳红等^[13]研究发现,反应体系中的硫酸钠和氧化钠对ZSM-5分子筛的合成有一定的影响,当硅胶质量分数在90%时体系中的硫酸钠和氧化钠平衡被破坏,致使合成的ZSM-5分子筛结晶度降低。

硅胶合成的ZSM-5分子筛的SEM图如图3所示。

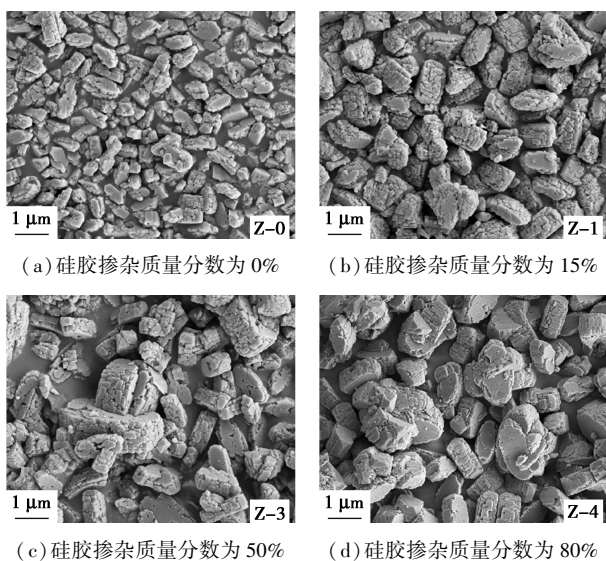


图 3 硅胶合成的 ZSM-5 分子筛的 SEM 图

从图 3 中可以看出,Z-1 分子筛与 Z-2 分子筛的晶貌变化不大,说明加入 ZSM-5 母液合成的硅胶对 ZSM-5 分子筛的晶貌影响不大。随着硅胶质量分数的增加,合成的 ZSM-5 分子筛晶粒尺寸略微增加,但仍然呈现单一、均匀的分佈,有利于 ZSM-5 分子筛的实际应用。

2.2.2 Na₂O/SiO₂ 摩尔比对 ZSM-5 分子筛晶貌合成的影响

通过计算可知,使用 100% 水玻璃合成 ZSM-5 分子筛时,硅的利用率可以达到 75%~82%,因此在后续硅胶的利用中,选用硅胶的质量分数为 25%。在 ZSM-5 分子筛的合成过程中,碱度对其有着显著的影响,由朱等^[14]的研究结果可知,当反应体系的碱度过低时,容易生成不定型物质;体系碱度过高时,容易生成杂晶相。

当 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 26、硅胶掺杂质量分数为 25% 时,不同 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比对合成 ZSM-5 分子筛的影响如表 5 所示。

表 5 不同 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比下合成 ZSM-5 分子筛的性能

样品	$n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$	结晶度/ %	硅铝 摩尔比	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	
				介孔	微孔
Z-6	0.05	30.1	28.5	—	—
Z-7	0.08	97.6	27.9	5.1	373.2
Z-8	0.09	98.1	29.1	7.5	371.9
Z-9	0.12	96.4	30.2	6.9	370.7
Z-10	0.14	76.4	28.1	—	—

由表 5 可以看出,当 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比为 0.05 时,Z-6 分子筛结晶度只有 30.1%,为大量的无定形

物质;随着碱度的升高,ZSM-5 分子筛的结晶度增加,当 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比为 0.09 时,Z-8 的结晶度达到 98.1%;碱度继续升高,合成的分子筛开始发生转晶,结晶度下降。反应体系中的碱度影响硅铝酸盐的溶解,当反应体系的碱度过低时,硅铝酸盐的聚沉速度快于溶解速度而形成无定形物质,当反应体系碱度过高时,大部分的硅铝酸盐溶解于液相中致使形成其他晶相而非 ZSM-5 分子筛^[15]。在此体系中, Na_2O 摩尔分数的高低不仅影响碱度,也起了部分结构导向剂的作用。

不同 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 的摩尔比下合成 ZSM-5 分子筛的 SEM 图如图 4 所示。

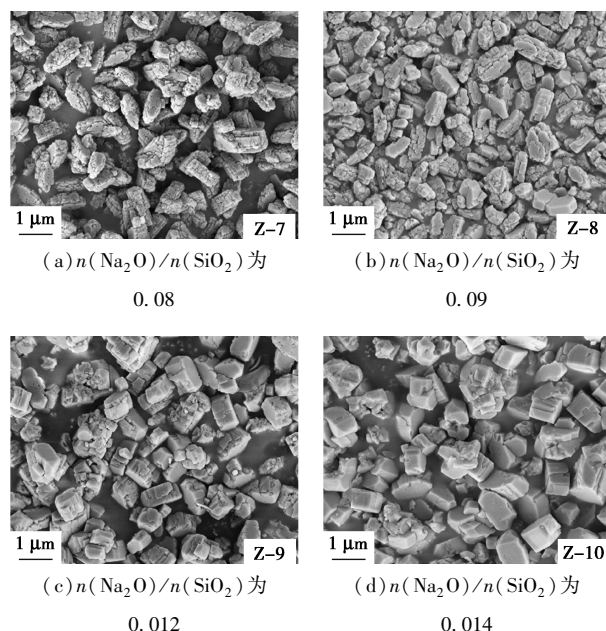


图 4 不同 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 的摩尔比合成 ZSM-5 分子筛的 SEM 图

从图 4 中可以看出,随着投料碱度的增加,合成 ZSM-5 分子筛的晶型由孪晶向单晶变化,但是合成的 ZSM-5 分子筛粒径均一,呈现单分布状态,粒径的尺寸在 1~2 μm 之间。随着体系碱度的增加,硅铝酸盐的聚沉速度逐渐加快,使得合成的 ZSM-5 分子筛表面逐渐趋于光滑,使得 ZSM-5 分子筛的晶型由孪晶向单晶变化^[16]。

2.2.3 H₂O/SiO₂ 摩尔比对 ZSM-5 分子筛晶貌合成的影响

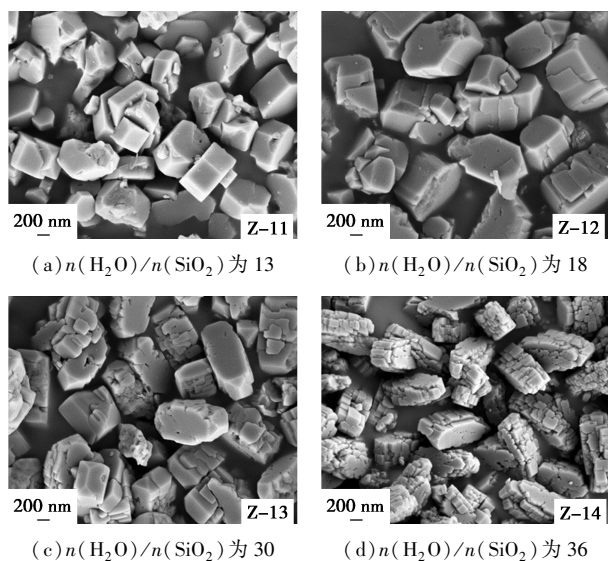
分子筛合成中的水分不仅可以影响最终产品质量,还决定了工业化制备效率。因此,当 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 0.1、硅胶掺杂质量分数为 25% 时,研究水量对 ZSM-5 分子筛制备的影响,结果如表 6 所示。

表 6 不同 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 的摩尔比合成 ZSM-5 分子筛的性能

样品	$n(\text{H}_2\text{O})/$ $n(\text{SiO}_2)$	结晶度/ %	硅铝 摩尔比	比表面/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)		孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	
				介孔	微孔	介孔	微孔
Z-11	13	94.4	29.3	6.1	371.9	0.015	0.156
Z-12	18	98.2	30.5	5.7	375.5	0.020	0.161
Z-13	30	96.9	28.9	4.4	377.7	0.013	0.169
Z-14	36	97.4	29.7	6.3	377.8	0.011	0.171

由表 6 中可以看出,当 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比低至 13 时,Z-11 分子筛的结晶度约为 94.4%,其比表面积为 $378.0 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。在低 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比下,起始混合物的黏度较高,这将导致硅的不完全利用。随着投料水量的增大分子筛的结晶度也随之增加,当 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比为 18 时,结晶度可以达到 98.2%,其比表面积也略微增加至 $381.2 \text{ cm}^2/\text{g}$ (样品 Z-12);再继续增加 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比时,所合成的 ZSM-5 分子筛结晶度变化不大,但比表面积上升,这与 ZSM-5 分子筛晶貌的变化有关。

不同 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比下合成 ZSM-5 分子筛的 SEM 图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,ZSM-5 分子筛粒径均一,基本呈现单分布状态,粒径在 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 之间。随着水量的增加,ZSM-5 分子筛的晶型由单晶向孪晶变化。随着投料 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比的增加,反应体系的碱度降低,ZSM-5 分子筛的晶貌的变化可以由 ZSM-5 分子筛的形成机理解释^[14-16],当 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比较小时,硅酸根离子可以完全水解,可与阳离子胶束充分结合,胶束间的规则排列使得分子筛晶粒外形较规整,合成晶粒表面

图 5 不同 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比合成 ZSM-5 分子筛的 SEM 图

较光滑[如图 5(a)所示]。随着 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比的增大,硅酸根离子水解不完全,使得硅酸根离子不足,胶束表面没有发生聚合反应,不能规则聚集,使得合成的 ZSM-5 分子筛晶粒表面逐渐由光滑向粗糙过渡,直至合成孪晶 ZSM-5 分子筛[如图 5(d)所示]。

2.2.4 晶化温度对 ZSM-5 分子筛晶貌合成的影响

当 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 0.1、 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 26、水玻璃加入质量分数在 25% 时,不同晶化温度对 ZSM-5 结晶度、硅铝摩尔比和比表面积的影响如表 7 所示。

表 7 不同晶化温度下合成 ZSM-5 分子筛的性能

样品	晶化温度/ °C	结晶度/ %	硅铝 摩尔比	比表面/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	
				介孔	微孔
Z-15	160	30.1	28.5	—	—
Z-16	180	97.6	27.9	5.1	376.6
Z-17	200	98.1	28.1	4.9	377.7
Z-18	220	96.4	28.1	6.1	375.3

从表 7 中可以看出,当晶化温度为 160°C 时,合成不出 ZSM-5 分子筛;当晶化温度增加至 180°C 时,可以合成出结晶度为 97.6、硅铝摩尔比为 27.9 的 ZSM-5 分子筛;然而继续增加晶化温度至 220°C 时,也可以合成出理化指标优异的 ZSM-5 分子筛,并且通过对晶化时间的探究发现,当晶化温度提升至 220°C 时只需 4 h 就可以合成出 Z-18。随着晶化温度的提高,ZSM-5 分子筛的比表面积变化不大,在 $380 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右。

不同晶化温度下合成 ZSM-5 分子筛的 SEM 图如图 6 所示。

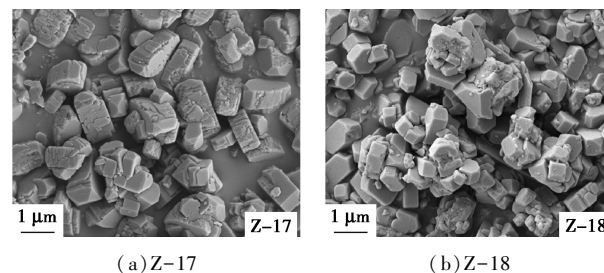


图 6 不同晶化温度下合成 ZSM-5 分子筛的 SEM 图

从图 6 中可以看出,随着晶化温度改变,合成的 ZSM-5 分子筛晶型也发生了改变,在上述投料配比下,晶化温度为 180°C 时,合成的 ZSM-5 分子筛为孪晶,但随着晶化温度的增加,ZSM-5 分子筛晶型逐渐变为单晶。随着晶化温度的增加,ZSM-5 分子筛的分散性变差,当晶化温度为 220°C 时,ZSM-5 分子筛大量聚集在一起生长。

2.3 ZSM-5 分子筛用作丙烯助剂性能评价

选取 Z-0、Z-4、Z-7、Z-11、Z-14 与 Z-18 分子筛的制备条件,利用 10 L 高压釜进行放大实验,将上述 ZSM-5 分子筛制备成丙烯助剂,评价结果如表 8 所示。

表 8 助剂评价结果

	HZ-0	HZ-4	HZ-7	HZ-11	HZ-14	HZ-18
w(液化气)/%	24.59	24.47	24.51	23.05	24.89	22.14
w(汽油)/%	47.05	47.46	46.41	45.32	46.37	44.89
w(柴油)/%	16.03	16.39	16.32	16.01	16.67	15.65
w(重油)/%	6.89	6.98	7.01	8.78	7.43	9.01
转化率/%	76.20	76.63	75.81	73.21	75.90	72.67
液收/%	87.41	88.32	87.44	84.90	87.93	83.69
w(丙烯)/%	8.34	8.36	8.42	7.98	8.66	7.15
w(总丁烯)/%	7.98	8.05	8.09	8.32	8.22	8.78
w(异丁烯)/%	2.32	2.47	2.48	2.19	2.54	1.99
液化气中丙烯 质量分数/%	34.56	34.18	34.70	33.47	34.80	32.87

从表 8 中可以看出,HZ-0、HZ-7 和 HZ-14 的液化气产率、丙烯产率和液化气中丙烯浓度的差距不大,其中 HZ-14 的液化气产率、丙烯产率和液化气中丙烯质量分数最高,分别为 24.89%、8.66% 和 34.8%,说明使用 25% 硅胶和 75% 水玻璃对合成的 ZSM-5 分子筛性能影响不大;由 HZ-7 和 HZ-14 的评价结果可以看出,调节碱度或者水量制备的孪晶 ZSM-5 分子筛的性能差距不大。由 HZ-11 和 HZ-14 的评价结果可以看出,ZSM-5 分子筛的晶貌对其用作丙烯助剂的性能有较大的影响,孪晶 ZSM-5 分子筛的使用性能更加。由 HZ-11 和 HZ-18 的评价结果可以看出,ZSM-5 分子筛的分布状态也对其用作丙烯助剂的性能有一定的影响。综合上述结果可知,均一、单分散、晶型为孪晶的 ZSM-5 分子筛使用性能更加优异。

3 结论

(1) 利用 ZSM-5 母液制备出硅胶,利用该硅胶制备出结晶度 >95、比表面 >350 cm²/g、粒径在 1~2 μm 之间、均匀单分散的 ZSM-5 分子筛。

(2) ZSM-5 分子筛合成过程中投料的碱度、水量以及晶化温度对其晶貌有着显著影响,随着碱度的降低或者水量的增加,ZSM-5 分子筛的晶貌由单晶向孪晶变化;随着晶化温度的升高,晶貌由孪晶向单晶变化,ZSM-5 分子筛倾向于团聚生长。

(3) 利用母液制备的硅胶制备的 ZSM-5 分子

筛使用性能优异,液化气产率、丙烯产率和液化气中丙烯质量分数受到 ZSM-5 分子筛晶貌和分散性的影响,均一、单分散、晶型为孪晶的 ZSM-5 分子筛使用性能更加优异,其中 HZ-14 的液化气、丙烯产率和液化气中丙烯质量分数最高,分别为 24.89%、8.66% 和 34.8%。

参考文献

- [1] Busra Karakaya, Bahar Ipek Fluoride-free synthesis of mesoporous [Al]-[B]-ZSM-5 using cetyltrimethylammonium bromide and methanol-to-olefin activity with high propene selectivity [J]. Appl Catal A-Gen, 2020, 610: 117915.
- [2] Wannapakdee W, Suttipat D, Dugkhuntod P, et al. Aromatization of C₅ hydrocarbons over Ga-modified hierarchical HZSM-5 nanosheets [J]. Fuel, 2019, 236(15): 1243-1253.
- [3] 朱夔, 李杨, 刘汉文, 等. 白炭黑在 ZSM-5 分子筛工业合成中的应用 [J]. 工业催化, 2018, 26(5): 151-154.
- [4] 曹庆胜, 魏振浩, 邢蓝吁, 等. 晶种法合成 ZSM-5 及其在甲醇芳构化中的应用 [J]. 石油化工, 2017, 46(2): 151-156.
- [5] 孙洪满, 王有和, 尹寒梅, 等. 模板剂法水热合成高硅铝比 ZSM-5 分子筛 [J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(4): 1121-1132.
- [6] Sun Yu, Ma Tong, Cao Shiwei, et al. Defective sites in ZSM-5 zeolite synthesized by n-butylamine template facilitating uniform meso-microporosity by alkali-treatment [J]. Micropor Mesopor Mat, 2021, 326: 111360.
- [7] Gao Yan, Wu Guang, Ma Fangwei, et al. Modified seeding method for preparing hierarchical nanocrystalline ZSM-5 catalysts for methanol aromatization [J]. Micropor Mesopor Mat, 2016, 226: 251-259.
- [8] Yue Yuanyuan, Gu Liliang, Zhou Yanni, 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.
- [9] Kartick Prasad Dey, Sourav Ghosh, Milan Kanti Naskar. Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite particles using rice husk ash as silica source [J]. Ceram Int, 2013, 39(2): 2153-2157.
- [10] 郝亚堃, 王洁, 张瑞珍, 等. 无模板一段晶化法 ZSM-5 分子筛的制备与表征 [J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 2020, 45(1): 14-21.
- [11] Majid Nada, Sarah C Larsen. Insight into seed-assisted template free synthesis of ZSM-5 zeolites [J]. Microp Mesop Mat, 2016, 239: 444-452.
- [12] Yang Jun, Huang Yaxi, Pan Yuanming, et al. Green synthesis and characterization of zeolite silicalite-1 from recycled mother liquor [J]. Microp Mesop Mat, 2020, 303: 110247.
- [13] 陈艳红, 张强, 李春义, 等. 母液中 Na₂O 和 Na₂SO₄ 对无模板剂合成 ZSM-5 分子筛的影响 [J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(10): 2775-2779.
- [14] 朱玉琴, 管雅倩. ZSM-5 分子筛水热合成条件的实验研究 [J]. 西安石油大学学报: 自然科学版, 2020, 35(4): 102-113.
- [15] Marjan Razavian, Shohreh Fatemi. Synthesis and evaluation of seed-directed hierarchical ZSM-5 catalytic supports; Inductive influence of various seeds and aluminosilicate gels on the physicochemical properties and catalytic dehydrogenative behavior [J]. Mater Chem Phys, 2015, 165(1): 55-65.
- [16] 韩顺玉, 刘新辉, 姜男哲. 具有特殊晶貌 ZSM-5 分子筛的控制合成 [J]. 材料导报, 2016, 30(12): 111-139. ■