

高岭土水热合成 ZSM-5 及其在甲醇制芳烃中的应用

周 苗¹, 刘明慧¹, 曹庆胜¹, 朱学栋^{1,2*}

(1. 华东理工大学工业大型反应工程教育部工程研究中心, 上海 200237;
2. 华东理工大学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要:以高岭土为原料, 采用晶种替代模板剂在水热条件下合成 ZSM-5 分子筛。考察了晶种质量分数、碱硅摩尔比及晶化时间对合成分子筛的影响。用 XRD、FESEM、N₂ 吸附-脱附、NH₃-TPD 等手段对合成样品进行了表征, 并在甲醇制芳烃 (Methanol to Aromatics, MTA) 反应中评价其催化性能。结果表明: 晶种质量分数为 3%, NaOH/SiO₂ 摩尔比为 0.15, 晶化时间为 24 h, 晶化温度为 200℃ 时, 合成出的 ZSM-5 分子筛相对结晶度最高为 96%, 晶粒为典型六棱柱状, 大小约为 1 μm。合成的 ZSM-5 分子筛在 MTA 反应中具有较高的催化活性, BTX 和芳烃选择性分别为 29.7% 和 31.6%, 较南开 ZSM-5 原粉分别提高 1.5% 和 0.3%。

关键词:高岭土; 晶种; 水热合成; ZSM-5 分子筛; MTA

中图分类号: TQ426.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)01-0083-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.01.019

Hydrothermal synthesis of ZSM-5 from kaolin and its application in methanol synthesis

ZHOU Zhuo¹, LIU Ming-hui¹, CAO Qing-sheng¹, ZHU Xue-dong^{1,2*}

(1. Engineering Research Centre of Large Scale Reactor Engineering and Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: ZSM-5 zeolite is directly synthesized from kaolin by seeded method. The effects of crystal seed dosage, molar ratio of NaOH/SiO₂ and crystallization time are investigated. The synthesized samples are characterized by means of XRD, FESEM, N₂ adsorption-desorption and NH₃-TPD. Their catalytic performance is evaluated by methanol to aromatic (MTA) reaction. The results show that ZSM-5 crystallites with highest crystallinity (96%) can be achieved under the following conditions: 3% of crystal seed dosage, 200℃ of the crystallization temperature, 0.15 of molar ratio of NaOH/SiO₂ and 24 hours of crystallization time. The ZSM-5 crystallite has typical hexagonal prism and the size is less than 1 μm. Moreover, the synthesized ZSM-5 exhibits better catalytic performance. The selectivity of the BTX and aromatic are 29.7% and 31.6%, respectively, which are increased by 1.5% and 0.3%, respectively, compared with the catalytic activity of parent ZSM-5.

Key words: kaolin; crystal seed; hydrothermal crystallization; ZSM-5 zeolite; MTA

ZSM-5 分子筛改性后在甲醇制汽油^[1]、芳烃烷基化^[2]、轻烃芳构化^[3]和甲苯歧化^[4]等反应中表现出水热稳定性、耐酸性、不易积碳性等, 广泛应用于催化裂化等领域。传统合成 ZSM-5 主要采用以有机胺等为模板剂的水热法, 这类模板剂结构导向性强但价格昂贵且有毒, 因此, 晶种法成为研究者们关注的热点。目前, ZSM-5 的合成主要采用硅溶胶、正硅酸乙酯等做硅源, 同时还要添加硫酸铝、异丙醇铝等铝源^[5], 成本较高。高岭土在我国储藏丰富且低廉^[6], 硅铝摩尔比接近 1:1^[7], 被用来合成低硅铝

摩尔比的分子筛。近年来, 研究发现可以用脱硅、补铝等处理方法来拓展高岭土做原料合成分子筛的应用领域。孙书红等^[8]用原位晶化法合成出 ZSM-5 分子筛, 但结晶度较低且不能用于 MTA 反应中。Pan 等^[9-10]以 TPAOH 浸渍高岭土, 通过蒸汽辅助晶化法合成出典型六棱柱状 ZSM-5 分子筛。Shen 等^[11]用高岭土合成出晶形为稻草束状的 ZSM-5 分子筛团簇。但上述方法均以有机胺为模板剂^[9-11], 难以实现工业化应用。

为此, 笔者以晶种代替模板剂, 以高岭土作硅铝

收稿日期: 2016-07-07

作者简介: 周苗 (1989-), 硕士研究生, 主要从事催化剂和化工工艺开发工作, m15800590151@163.com; 朱学栋 (1966-), 男, 博士, 教授, 从事大型反应器设计和化工工艺开发, 通讯联系人, xdzh@ecust.edu.cn。

源,利用晶种法水热合成 ZSM-5 分子筛,大幅降低了合成成本,探究了不同合成条件对分子筛组成及结构的影响,并在 MTA 反应中考评其催化效果。

1 实验部分

1.1 实验原料

高岭土,记为 kaolin,中国高岭土公司生产;ZSM-5 原粉($n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 25$),记为 NK,南开大学催化剂厂生产;NaOH,分析纯,上海凌峰化学试剂公司。

1.2 实验过程

1.2.1 高岭土的预处理

将 kaolin 置于马弗炉中 800℃ 焙烧 2 h;然后浸渍在 6 mol/L 的 HCl 溶液中酸洗,液固比为 5:1,90℃ 恒温 2 h;分离;120℃ 干燥 6 h;得到酸洗偏高岭土,记为 DK。根据 Pan 等^[9]研究得 DK 中各组分的质量比为 $m(\text{Al}):m(\text{Si}):m(\text{Fe}):m(\text{Ti}) = 1:30.51:0.10:0.84$ 。

1.2.2 ZSM-5 分子筛的制备

定量称取 DK,与 NaOH、水混合,其中各组分摩尔比为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{NaOH}):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:0.017:0.15:30$,加入不同量 NK。将混合物置于烧杯中,室温下连续搅拌 12 h;然后将其转入晶化釜内,200℃ 动态晶化一定时间;急冷;抽滤;洗涤;120℃ 干燥 12 h;胺交换后于马弗炉 550℃ 焙烧 6 h 得到 HZSM-5 分子筛,记为 NF1(其中 1 代表晶种中 SiO_2 的质量分数)。同理可制得 NF3、NF5、NF7、NF10。所有分子筛以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为助挤剂,用稀硝酸作粘结剂,挤条成型,筛分出 20~40 目,焙烧留用。

1.3 分子筛表征

XRD 分析在日本理学公司 D/max-2550 型 X 射线粉末衍射仪中进行;氨程序升温脱附($\text{NH}_3\text{-TPD}$)在 ChemiSorb 2720 型程序升温化学吸附仪上进行;分子筛孔结构测试在贝士德仪器公司生产的 3H-2000PS4 型比表面及孔分析仪上进行;用 FEI 公司 NOVA Nano SEM450 型超高分辨场发射扫描电子显微镜观测样品形貌。

1.4 催化剂的活性评价

在连续固定床反应器上进行催化剂的活性评价。反应管的规格为 600 mm × 10 mm,装填量为 2.5 g, N_2 为载气,反应温度为 400℃,压力为 0.15 MPa,质量空速为 1.9 h^{-1} ,反应时间为 4 h,得到油相、水相、气相产物,分别用气相色谱 Agilent 6820、

GDX103、GC9160 进行分析。产物分 6 部分:M(甲烷)、O(乙烯、丙烯和丁烯)、P(乙烷、丙烷和丁烷)、 C_{5+} 、BTX(苯、甲苯、二甲苯)、 C_{9+} ^[12],BTX 与 C_{9+} 之和为芳烃。以甲醇的转化率、芳烃和 BTX 的选择性作为评价催化剂反应性能的指标,其计算式分别为:

$$S_i = (C_i/C_{\text{total}}) \times 100\%$$

$$X = 1 - (n/N) \times 100\%$$

$$Y_i = S_i \times X$$

式中: n 为未反应甲醇物质的量; N 为进料中甲醇物质的量; C_i 为 i 组分所含碳的数目; C_{total} 为进料中甲醇所含的碳原子总数。

2 结果与讨论

2.1 高岭土的预处理

kaolin 中的硅和铝均是以结晶的形式存在,这种形式的硅铝非常稳定^[7],无法对其直接改性,因此需对 kaolin 进行焙烧及酸处理。kaolin 及 DK 的 XRD 谱图如图 1 所示。

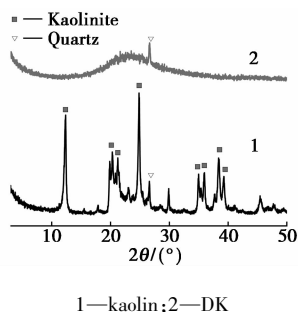
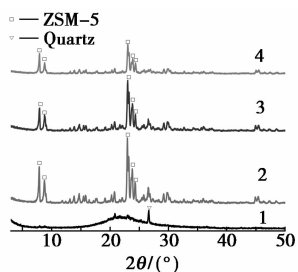


图 1 kaolin 及 DK 的 XRD 谱图

由图 1 可知,kaolin 的物相主要是高岭石以及石英。改性后,DK 中的高岭石峰消失而出现连续而平缓的丘状峰,说明 DK 中的 SiO_2 大部分以无定形的形式存在,其余少量为方石英。

2.2 晶种的影响

无晶种、NK 晶种、TPAOH 为模板剂晶化产物以及 ZSM-5 分子筛原粉的 XRD 谱图如图 2 所示。



1—无晶种;2—NK 晶种;3—TPAOH;4—ZSM-5 原粉

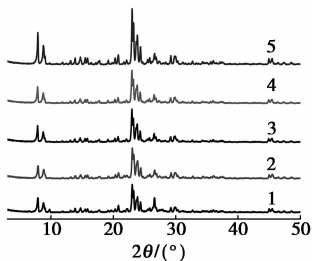
图 2 晶种/模板剂对 ZSM-5 分子筛合成影响的 XRD 谱图

由图2可知,加入NK晶种的晶化产物与以TPAOH为模板剂的晶化产物的衍射峰和ZSM-5分子筛原粉的衍射峰位置吻合,均在 $2\theta = 7.9、8.8、23.1、23.8、24.4^\circ$ 处具有明显的MFI结构类型的特征峰;而当不加晶种和模板剂时,XRD仅存在丘状峰。说明在此体系中,晶种可以代替有机氨模板剂合成ZSM-5分子筛,晶种在分子筛的合成中起到类似于导向剂的作用。同时,以高岭土为原料合成的ZSM-5分子筛在 $2\theta = 26.6^\circ$ 处有微弱石英特征峰,说明高岭土中少量的石英在分子筛合成过程中处于惰性状态,未参与反应。

2.3 合成条件对ZSM-5分子筛的影响

2.3.1 晶种质量分数的影响

窦涛等^[13]认为,晶化开始时,硅铝微晶物种首先溶解到体系中。其作用是:一方面可使 TO_4 四面体以其为中心进行生长,增加产物成核及生长的活性位;另一方面抑制杂晶的生长。大量晶种的加入,有利于诱导晶化而不利于降低成本。所以在一定晶化条件下,考察晶种质量分数对ZSM-5分子筛的影响,结果如图3所示。



1—NF1;2—NF3;3—NF5;4—NF7;5—NF10

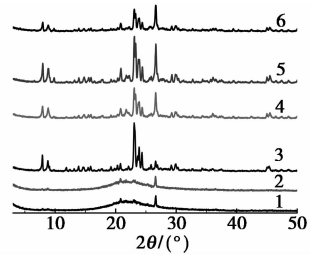
图3 不同质量分数晶种晶化产物的XRD图

由图3可以看出,当晶种质量分数为1%时,晶化产物XRD图中出现ZSM-5特征峰,但同时存在明显的杂峰;当晶种质量分数为3%时,ZSM-5特征峰明显增强且惰性石英峰显著减弱;晶种质量分数进一步增加,XRD谱图变化不大。这是由于:随着晶种质量分数的增大,产物结晶度随成核中心的增多而变高,同时杂相减少,但当晶种超过一定量后,过量的晶种不能溶解于饱和体系中而不能发挥结构导向作用;晶体生长过程的诱导期随着晶种质量分数的增加而缩短,但当投入晶种超过一定量后,诱导期的变化对晶体生长期的影响较小。说明晶种适宜的质量分数为3%。

2.3.2 碱硅摩尔比的影响

体系碱度在合成中主要有2个作用:一是保证高浓度硅铝酸盐凝胶的形成;二是控制料液中硅铝

酸盐阴离子的状态及各组分的平衡分布,保证反应向ZSM-5分子筛形成的方向进行。在一定晶化条件下,考察碱硅摩尔比对晶化产物的影响,结果如图4所示。



1— $n(\text{Na})/n(\text{Si}) = 0.05$;2— $n(\text{Na})/n(\text{Si}) = 0.1$;
3— $n(\text{Na})/n(\text{Si}) = 0.15$;4— $n(\text{Na})/n(\text{Si}) = 0.2$;
5— $n(\text{Na})/n(\text{Si}) = 0.25$;6— $n(\text{Na})/n(\text{Si}) = 0.3$

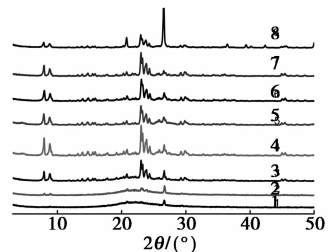
图4 不同碱硅摩尔比晶化产物XRD谱图

由图4可以看出,当碱硅摩尔比小于0.15时,无ZSM-5特征峰出现,说明晶化产物中无ZSM-5分子筛出现;当碱硅摩尔比为0.15时,出现明显的ZSM-5特征峰,并且无明显的杂峰,此时ZSM-5分子筛结晶度最好。随着碱硅摩尔比的进一步提高,ZSM-5特征峰逐渐减小,杂相特征峰变得明显,说明ZSM-5分子筛结晶度迅速降低。

当碱硅摩尔比过低时,无ZSM-5分子筛形成,这是由于体系碱度过低,无法形成较稳定的高浓度硅铝酸盐凝胶;而当碱硅摩尔比过高时,晶化产物中ZSM-5分子筛逐渐转变为石英杂相,这是因为反应体系中的硅铝酸盐凝胶的组成和结构不利于ZSM-5分子筛的有效成核,或者是介稳态ZSM-5分子筛晶核和晶体转晶速率过高。

2.3.3 晶化时间的影响

不同晶化时间晶化产物的XRD图谱如图5所示。



1—2 h;2—4 h;3—6 h;4—8 h;5—10 h;6—12 h;
7—24 h;8—48 h

图5 不同晶化时间晶化产物XRD图谱

由图5可以看出,晶化时间小于6 h,XRD均为丘状峰,无ZSM-5分子筛形成。这是因为分子筛合

成过程中存在明显的诱导期。以高岭土作硅铝源合成分子筛时,这些硅铝源要先溶解后才能进入反应体系,这样势必会增加诱导期;当晶化时间超过 6 h,迅速出现 ZSM-5 特征峰;在晶化时间为 24 h 时,ZSM-5 特征峰达到最高且基本不存在杂峰,此时,ZSM-5 分子筛的相对结晶度达到最大,为 96%;在晶化时间为 24 h 后,ZSM-5 特征峰迅速下降,这是因为晶化时间过长,介稳态的 ZSM-5 分子筛会转变为更为稳定的石英。

不同晶化时间所得晶化产物的 SEM 照片如图 6 所示。

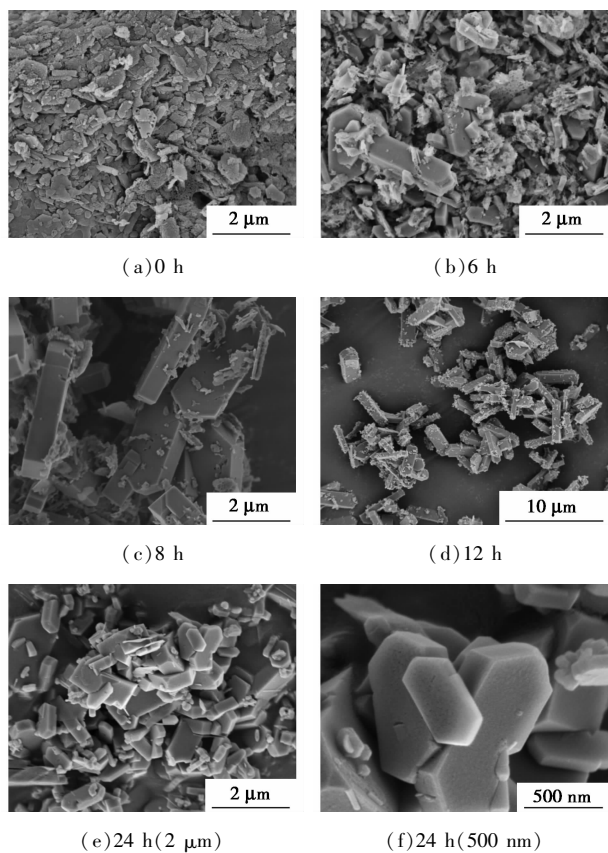


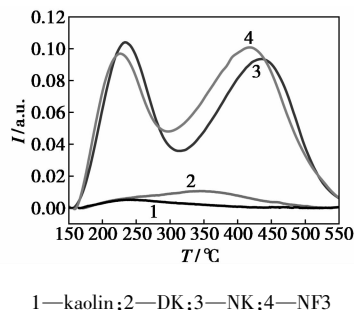
图 6 不同晶化时间晶化产物 SEM 照片

由图 6(a)可知,DK 的形貌以不规则片状为主,不规则片状中有单片也有叠片。晶化 6 h 后,已有少量 DK 溶解并生成 ZSM-5 分子筛,合成产物中的 ZSM-5 分子筛呈典型的六棱柱状。当晶化时间延长至 8~12 h,大部分 DK 均已反应生成 ZSM-5 分子筛,同时还可见未完全反应的 DK 片层夹杂其中,合成的 ZSM-5 分子筛晶粒大小约为 1~2 μm。当晶化时间达到 24 h 时,由图 6(e)可知,片状结构基本消失,说明 DK 已全部生成 ZSM-5 分子筛,颗粒粒径在 0.5~1.0 μm 左右,且表面光滑,分散度较好,这与图 5 结果相一致。

2.4 ZSM-5 分子筛的表征

2.4.1 NH₃-TPD 分析

DK、NT 及 NF3 的 NH₃-TPD 图谱如图 7 所示。



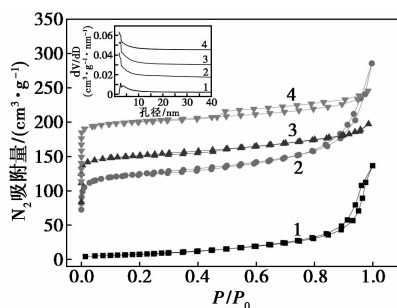
1—kaolin;2—DK;3—NK;4—NF3

图 7 DK、NT 及 NF3 的 NH₃-TPD 图谱

由图 7 可知,kaolin 与 DK 基本没有酸性。NK 及 NF3 的 NH₃-TPD 谱图均为典型的双峰氨脱附曲线,说明样品表面存在 2 个不同强度的酸中心,分别为 H 键和 Si—O 键提供的弱酸中心和 Al 原子提供的强酸中心。对比于 NK,NF3 的弱酸量减少而强酸量增加,这是因为高岭土中少量的杂原子如 Fe²⁺、Ti⁺ 在晶化过程中进入 ZSM-5 分子筛的骨架,取代弱酸位而形成强酸位,这与文献 [10] 的结果相一致。

2.4.2 N₂ 吸附-脱附分析

kaolin、DK、NK 及 NF3 的 N₂ 吸附-脱附等温线如图 8 所示,其孔结构性质如表 2 所示。



1—kaolin;2—DK;3—NK;4—NF3

(内插图为 kaolin、DK、NK、NF3 的孔径分布图)

图 8 kaolin、DK、NK 及 NF3 的吸附-脱附等温线

表 1 kaolin、DK、NK 与 NF3 的比表面积和孔结构参数

样品	BET 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	微孔比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/ nm
kaolin	34	0	0.20	0	25
DK	277	165	0.38	0.13	6
NK	250	166	0.20	0.12	3
NF3	278	198	0.22	0.14	3

由图 8 可知, NK 及 NF3 均为 I 型脱附吸附等温线, 说明分子筛存在高度集中的规整微孔结构。DK 与 kaolin 的脱附吸附等温线为 IV 型, 具有中孔结构。结合孔径分布图可知, kaolin 中基本不含有微孔。

由表 1 知, DK 的比表面积和孔体积远远大于 kaolin, 说明改性后, kaolin 原有结构发生明显变化。NF3 较 NK 比表面积、微孔体积有显著地提高, 说明 NF3 存在更多规整的微孔, 表示 NF3 的结晶度更高。因此, 以 DK 为原料可以合成出具有常规 ZSM-5 分子筛的微孔结构、微孔分布集中的 ZSM-5 分子筛。

2.5 ZSM-5 的甲醇制芳烃催化性能

用 MTA 反应评价了 NK、NF3、NF5 的催化性能, 结果如表 2 所示。从表 2 中可知, 采用 NK 时, BTX 和芳烃的收率分别为 28.3% 和 31.3%。当采用 NF3 时, BTX 收率为 29.7%, 较 NK 提高 1.4%, 芳烃收率较 NK 提高 0.3%; 当采用 NF5 时, BTX 和芳烃收率较 NK 分别提高 0.5% 和 4.6%。这是因为 NF3、NF5 较 NK 具有更强的酸量和规整的微孔结构所致。由于高岭土较为低廉, 由高岭土合成的 ZSM-5 分子筛应用前景广阔。

表 2 催化剂在 MTA 的反应性能对比 收率/%

转化率/%	M	O	P	C ₅₊	BTX	C ₉₊	芳烃
NK	100	0.8	4.5	43.2	20.2	28.3	31.3
NF3	100	1.0	5.4	45.4	16.6	29.7	31.6
NF5	100	1.1	4.9	47.4	10.7	28.8	35.9

3 结论

(1) 高岭土经过 800℃ 焙烧、6 mol/L HCl 酸洗除铝后, 原有结构遭到破坏, 而形成无定形的 Si 和 Al, 为水热合成 ZSM-5 提供了全部的硅源和铝源。

(2) 以高岭土为原料, 加入少量 ZSM-5 晶种, 采用水热法合成出的 ZSM-5 的适宜条件为: 晶种质量分数为 3%, 晶化时间为 24 h, 晶化温度为 200℃, $n(\text{NaOH})/n(\text{SiO}_2)$ 为 0.15。

(3) 合成的 ZSM-5 分子筛比表面积为 278 m²/g, 晶粒大小约 1 μm。且在 MTA 反应中 BTX、芳烃的收率分别为 29.7% 和 31.6%, 较南开原粉分别提高 1.5% 和 0.3%, 有更好的反应效果。

参考文献

- [1] Firoozia M, Baghalhaa M, Asadib M. The effect of micro and nano particle sizes of H-ZSM-5 on the selectivity of MTP reaction[J]. Catalysis Communication, 2009, 10: 1582 - 1585.
- [2] 钱伯章. 甲醇制汽油路线及其应用[J]. 精细化工原料及中间体, 2010, (1): 10 - 15.
- [3] 詹必增, 曾昭槐. 稀土对 ZSM-5 分子筛芳烃烷基化反应性能影响[J]. 石油冶炼, 1993, 24(7): 35 - 37.
- [4] 贾立明, 方向晨, 刘全杰, 等. Zn-Pt-Re/ZSM-5 催化剂上烷烃芳构化反应规律的研究[J]. 石油炼制与化工, 2012, 43(8): 53 - 58.
- [5] Cundy C S, Cox P A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism[J]. Microp Mesop Mater, 2005, 82(2): 71 - 78.
- [6] 罗在明, 韦灵敦. 广西优质高岭土的开发与展望[J]. 广西地质, 2002, 15(1): 11.
- [7] 郑昆鹏, 江露英, 吴丽, 等. 高岭土合成沸石分子筛的研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29(z2): 232 - 236.
- [8] Sun Shuhong, Ma Jiantai, Pang Xinmei, et al. Synthesis of ZSM-5 in kaolin microspheres and its fluidized catalytic cracking performance[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(6): 757 - 761.
- [9] Pan F, Lu X, Zhu Q, et al. Direct synthesis of HZSM-5 from nature clay[J]. J Mater Chem A, 2015, 3: 4058 - 4066.
- [10] Pan F, Lu X, Zhu Q, et al. A fast route for synthesizing nano-sized ZSM-5[J]. J Mater Chem A, 2014, 2, 20667 - 20675.
- [11] Shen K, Qian W, Wang N, et al. Direct synthesis of c-axis oriented ZSM-5 nanoneedles[J]. J Matter Chem A, 2013, 1: 3272 - 3275.
- [12] Aguayo A T, Mier D, Gayubo A G, et al. Kinetics of methanol transformation into hydrocarbons on a HZSM-5 Zeolite catalyst at high temperature(400 ~ 550°C)[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2010, 49(24): 12371 - 12378.
- [13] Li Xiaofeng, Wang Lili, Dou Tao, et al. Effects of homogeneous and heterogeneous crystal seeds in the synthesis of EU-1 zeolite[J]. Acta Petrolei Sinica, 2006, 10(S): 93 - 95. ■