第 49 卷第 9 期
2021 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 9
September，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210032

乙醇体系合成高硅铝比 ZSM-5 分子筛

陶金泉[1,2]，崔　岩[1]，张淑莹[1,2]，迟克彬[1]，周亚松[2]

(1. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院，北京 102206；2. 中国石油大学(北京)，北京 102206)

摘　要：在乙醇体系内合成高硅铝摩尔比[$n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$>70]的 ZSM-5 分子筛，使用晶种辅助晶化，通过精确调整乙醇用量、晶化时间、碱硅比的条件合成出高硅铝比 ZSM-5 分子筛，采用 X 射线衍射谱、扫描电子显微镜等方式对其晶型、形貌、孔道结构进行了表征。结果表明：当硅铝比低于 70，醇硅比为 1.5 时在单一的乙醇体系内可以直接合成出结晶度较高、分散度较好的 ZSM-5 分子筛，当硅铝比大于 90 时单一的乙醇体系中难以合成出高结晶度的 ZSM-5 分子筛。加入微量晶种可明显提高乙醇体系下可合成出 ZSM-5 分子筛的硅铝比范围至 150，并且可以缩短晶化诱导期及总体晶化时间。加入晶种辅助晶化的产品 ZSM-5 分子筛形貌区别于单独以晶种或乙醇体系合成的 ZSM-5 分子筛，晶粒尺寸更加均一，且分散性更高。以晶种辅助晶化时最佳碱硅比随着硅铝比的提高有所下降，但仍需提供体系足够的碱性以溶解硅源以发生晶化反应。

关键词：ZSM-5 分子筛；乙醇；晶种；水热合成；碱硅比
中图分类号：TQ170.6　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)09–2009–08
网络出版时间：2021–07–25



Synthesis of ZSM-5 Zeolite with High Si / Al Ratio in Ethanol System

TAO Jinquan[1,2], *CUI Yan*[1], *ZHANG Shuying*[1,2], *CHI Kebin*[1], *ZHOU Yasong*[2]
(1. PetroChina Petrochemical Research Institute, Beijing 102206, China; 2. China University of petroleum-Beijng, Beijing 102206, China)

Abstract: ZSM-5 zeolite with a high Si/Al ratio ($n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$>70) was synthesized in ethanol system *via* seed-assisted crystallization. The crystal form, morphology and pore structure of ZSM-5 zeolite were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that ZSM-5 zeolite with high crystallinity and well-dispersion can be directly synthesized in a single ethanol system when Si /Al ratio is lower than 70 and ethanol/Si ratio is 1.5. However, it is difficult to synthesize ZSM-5 zeolite with a high crystallinity in a single ethanol system when Si/Al ratio is greater than 90. Also, the addition of a small amount of seed can increase Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite synthesized in ethanol system to 150, and shorten the crystallization induction period and overall crystallization time. The morphology of ZSM-5 zeolite in seed-assisted crystallization is different from that of ZSM-5 zeolite synthesized in seed or ethanol alone, and the grain sizes are more uniform and the dispersion is higher. The optimum ratio of alkali to silicon decreases with the increase of Si/Al ratio, but it is still necessary to provide enough alkali to dissolve silicon source for crystallization.

Keywords: ZSM-5 zeolite; ethanol; seed; hydrothermal synthesis; alkali silica ratio

1972 年，美国 Mobil 公司合成出了 ZSM-5 分子筛[1]。ZSM-5 分子筛具备一套平行的十元环直孔道以及一套与之相通的正弦曲折十元环孔道[2]，分子筛硅铝比(摩尔比 $n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$，下同)可由 20 至纯硅调变，从而可以适用于不同的催化反应过程或吸附过程等[3]，已经被广泛用于催化裂化、芳烃烷基化、甲醇制汽油和轻烃芳构化等催化剂的制备[4–11]，特别是通过对 ZSM-5 分子筛十元环直孔

收稿日期：2021–01–11。　修订日期：2021–03–04。
基金项目：中国石油天然气股份有限公司直属科研院所基金(2020-CB-05-05)。
第一作者：陶金泉(1994—)，男，硕士研究生。
通信作者：崔　岩(1988—)，男，硕士，高级工程师。

Received date: 2021–01–11.　**Revised date:** 2021–03–04.
First author: TAO Jinquan (1994–), male, Master.
E-mail: 807680745@qq.com
Correspondent author: CUI Yan (1988–), male, Engineer.
E-mail: cuiyan010@petrochina.com.cn

道进行调控后可以表现出优异的择形催化性能[7]。一般认为中低硅铝比(≤70)ZSM-5 分子筛的裂化性能比较突出，其生产可以通过晶种法[12]、乙醇法实现[13]，产品晶粒尺寸较大(≥100 nm)。而高硅铝比(>70) ZSM-5 分子筛的异构化功能[14]更突出，在其生产过程中只引入乙醇或者晶种往往不能得到高结晶度产品，仍需要引入有机胺类模板剂[15–17]。另外通过使用有机胺类模板剂可以实现全硅铝比区间纳米 ZSM-5 分子筛(晶粒尺寸≤20 nm)合成[18]，但是该方法存在成本高，污染严重、产品热稳定性差等的问题[19]。

在乙醇体系中可以实现不添加有机胺模板剂直接合成 ZSM-5 分子筛，乙醇的存在对晶体结构的形成具有十分明显的促进作用，且对分子筛的形貌表现出了一定的影响作用，但是无法以此方法直接合成高硅铝比分子筛产品，且乙醇在分子筛合成过程中的作用机理尚无法准确证明[20–23]。以乙醇体系合成 ZSM-5 分子筛具有以下优势：乙醇相对有机胺类模板剂相对低廉，可以有效降低生产成本；乙醇体系合成 ZSM-5 分子筛过程中产生的污染物较少，生产过程绿色环保；在分子筛产品后续处理过程中，大部分乙醇通过沸水洗涤等简易方式便可实现从分子筛中脱除，并可以回收再利用以进一步降低生产成本。因此，开展以乙醇体系合成 ZSM-5 分子筛的研究很有必要。

本研究以偏铝酸钠和工业级硅溶胶作为主要原料，以乙醇体系合成出了高硅铝比的 ZSM-5 分子筛，系统考察了乙醇用量、反应时间、碱硅比等条件的影响规律，并通过引入微量晶种合成出了高结晶度高硅铝比的 ZSM-5 分子筛。

1 实验

1.1 原料

硅溶胶；SiO_2 有效含量 30% (质量分数)，Na_2O 含量小于 0.1%)，正硅酸乙酯(含量 98%)，异丙醇铝(含量 99%)，偏铝酸钠(Al_2O_3 有效含量 41%)，氢氧化钠(99%)，去离子水(实验室自制)，乙醇(含量 95%)，四丙基氢氧化铵溶液(含量 25%)。

1.2 晶种合成

在去离子水中加入异丙醇铝及四丙基氢氧化铵溶液，剧烈搅拌 1 h 后，加入正硅酸乙酯，继续剧烈搅拌 3 h，得到晶化凝胶，其混合摩尔比为 $75SiO_2$:$1Al_2O_3$:25TPAOH:3 $000H_2O$。将混合物置于聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜中，在 100 ℃环境中动态晶化 24 h 后，对产物进行离心分离，并用去离子水重复洗涤 3 次，得到 ZSM-5 分子筛晶种。

1.3 乙醇体系合成 ZSM-5 分子筛

用去离子水将氢氧化钠溶解，再加入偏铝酸钠，持续搅拌得到澄清溶液 A。在剧烈搅拌条件下向溶液 A 中慢速加入硅溶胶，加完后持续搅拌 2 h 得到均匀凝胶 B。在剧烈搅拌条件下将乙醇逐滴加入凝胶 B 中，加完后持续搅拌 2 h，得到晶化凝胶，其混合摩尔比为 $1Al_2O_3$:(50~150)SiO_2:(6~23)Na_2O:(1 300~4 000)H_2O:(0~342)ethanal。将凝胶置于 100 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜中，160～180 ℃晶化 10～55 h。产品经过冷却、抽滤、烘干后得到 ZSM-5 分子筛原粉。

1.4 样品表征

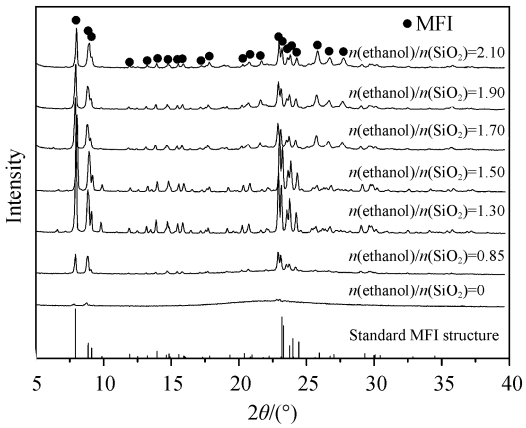
用 Bruker D2 PHASER 型 X 射线衍射仪分析产物物相组成，测试条件：Cu K_α 射线，电压为 10 kV，电流为 10 mA，测定晶相的扫描范围 2θ=5°～40°，扫描速度为 3(°)/min。计算样品相对结晶度的对比样品为市售 ZSM-5 分子筛，取 23°～26°特征峰面积之和的比计算相对结晶度。

用 Bruker S8 TIGER 型 X 射线荧光光谱仪分析产物元素组成。将待测样品干燥，进行压片、扫描。测定样品中硅铝氧化物含量，以计算样品硅铝比。用 Micromeritics ASAP2020 型吸附仪分析产物比表面及孔隙度。将合成的样品进行干燥，压片，粉碎成均匀颗粒，称取一定量样品装入样品瓶，220 ℃脱气 6 h 后进行分析。用 JEOL JSM-7610F PLUS 型热场发射扫描电子显微镜表征产物形貌，测试条件：电压为 3 kV，二次电子成像模式(SEI)。将待测样品研成粉末，以乙醇分散，再经过超声分散，取微量样品粘于样品盘上的导电胶带上，并进行喷铂金处理后进行测定。用 HCT-04 型差热热重天平分析产物内残留物，测试条件：样品称重 10~20 mg，升温速率 5 ℃/min，空气氛围。

2 结果与讨论

2.1 乙醇用量对合成 ZSM-5 分子筛的影响

当投料硅铝比为 70 时，不同乙醇用量(醇硅摩尔比)下合成 ZSM-5 分子筛产品的 XRD 谱和相对结晶度如图 1、图 2 所示。由图 1 可以看出，当醇硅比为 1.30～2.10 时，产品均为纯相 ZSM-5 分子筛。从图 2 可以看出，随着乙醇用量的提高，产品分子筛的相对结晶度呈先升高后降低的趋势。



n is mole.

图 1　不同醇硅比下合成 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱

Fig. 1　XRD spectra of ZSM-5 zeolites synthesized under different ethanol-silicon ratio conditions

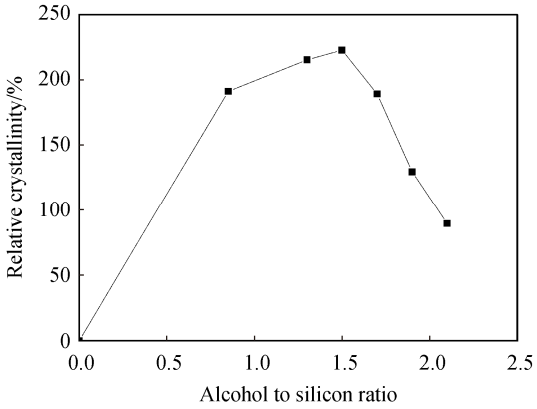
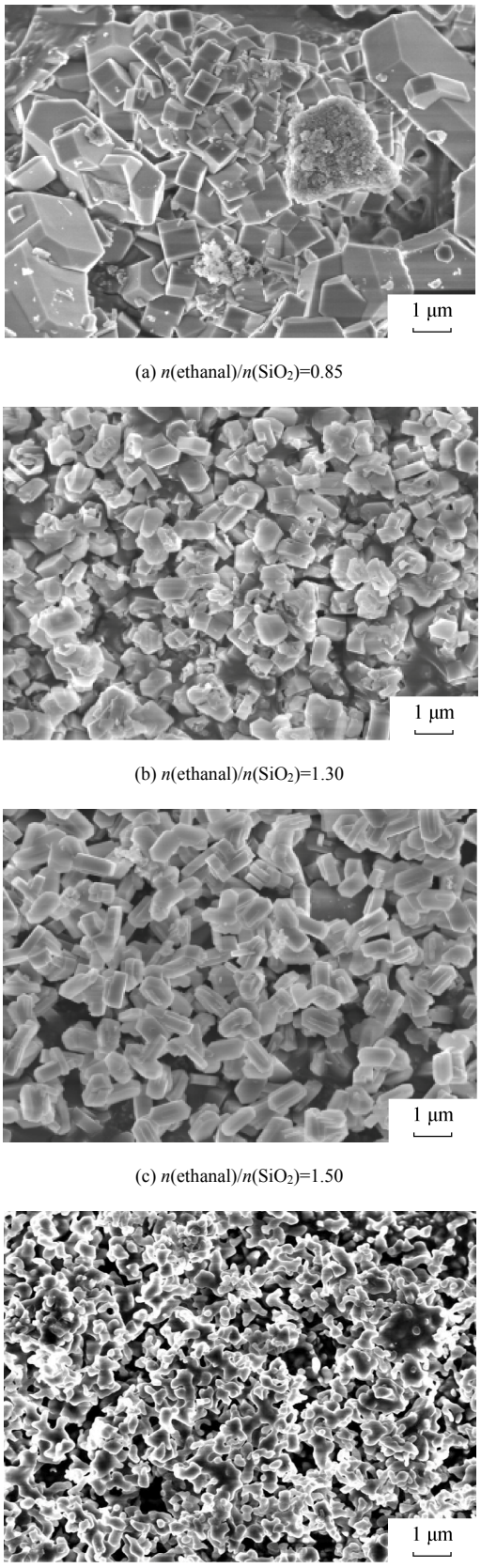


图 2　不同醇硅比下合成 ZSM-5 分子筛的相对结晶度

Fig. 2　Relative crystallinity of ZSM-5 zeolites synthesized under different ethanol-silicon ratio conditions

图 3 为不同醇硅比条件下合成的 ZSM-5 分子筛的 SEM 照片。由图 3 可见，当醇硅比为 0.85 时，产品中的 ZSM-5 分子筛晶体尺寸为 1.0~8.0μm 不等，由于 XRD 谱中未出现明显杂峰，说明存在无定型物质。当醇硅比提高至 1.30 时，分子筛晶体尺寸明显减小，且无定型物质也有明显减少。当醇硅比提高至 1.50 时，产品相对结晶度达到最高，晶体呈规则 *ac* 面取向六棱柱形貌，并且呈单分散状态。当醇硅比继续升高至 2.10 时，产品中又开始出现大量无定型物质，说明过高的乙醇用量会对 ZSM-5 分子筛的晶化反应产生抑制作用，分析其原因可能为过量乙醇影响了硅铝物种在水中的溶解度从而阻碍晶体生长。

上述结果表明，乙醇的存在无疑对 ZSM-5 分子筛晶体的生长具有十分明显的促进作用，但是乙醇是如何发挥出类似于传统季胺类模板剂的结构导向作用的机理尚待进一步研究，在此提出乙醇体系对



(a) *n*(ethanal)/*n*(SiO_2)=0.85

(b) *n*(ethanal)/*n*(SiO_2)=1.30

(c) *n*(ethanal)/*n*(SiO_2)=1.50

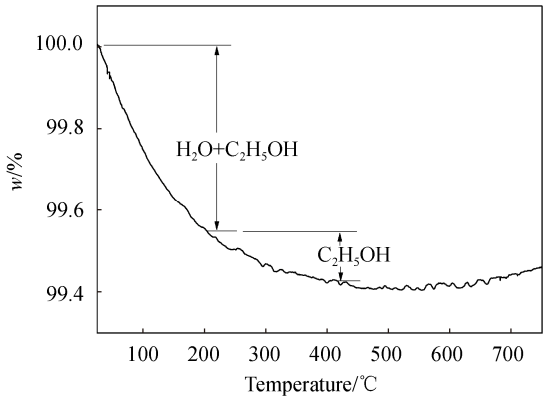
(d) *n*(ethanal)/*n*(SiO_2)=2.10

图 3　不同醇硅比下合成 ZSM-5 分子筛的 SEM 照片

Fig. 3　SEM photographs of ZSM-5 zeolites synthesized under different ethanol-silicon ratio conditions

促进合成 ZSM-5 分子筛的 2 种可能性：1) 乙醇分子或其聚集体对MFI结构晶体具有明确的结构导向作用；2) 在无有机胺合成体系中，硅铝物种仅在碱金属阳离子的作用下具有多重不同晶型自发生长竞争趋势，而乙醇分子的存在可以抑制除 MFI 结构晶体外其他晶型晶化过程的进行。

图 4 为乙醇体系中合成 ZSM-5 分子筛的 TG 曲线。从图 4 可以看出，样品在约 50~200 ℃时主要发生脱水及部分乙醇过程，在 200~450 ℃时发生乙醇脱除及分解积碳过程，在 500 ℃以上时发生积碳氧化，质量缓慢少量回升。图 5 为乙醇体系中合成的 ZSM-5 分子筛在焙烧前和焙烧后的 N_2 吸附脱附图，从图中可以看出，曲线呈较为典型的 I 型吸附等温线，说明合成的 ZSM-5 分子筛主要含有微孔孔道结构，焙烧前总表面积为 154 m^2/g，微孔比表面积为 128 m^2/g，平均孔径为 2.95 nm，焙烧后总比表面积为 304 m^2/g，微孔比表面积为 208 m^2/g，平均孔径为 2.50 nm，说明焙烧后的 ZSM-5 分子筛微孔结构增多。由于合成体系不含有机胺类模板剂，说明通过焙烧脱除了分子筛微孔孔道内的乙醇分子，这和 TG 曲线显示乙醇在高温下才能完全脱除的结果是吻合的，N_2 吸附脱附测试前的 220 ℃脱气过程无法完全脱除乙醇。综上说明，乙醇分子在分子筛孔道内有停留，并且需要加热到较高温度才能脱除，这可能和乙醇发挥了结构诱导作用，与分子筛骨架存在较强作用力有关。



w—Mass fraction.

图 4 乙醇体系合成 ZSM-5 分子筛的 TG 曲线

Fig. 4 TG spectrum of ZSM-5 zeolite synthesized in ethanol system

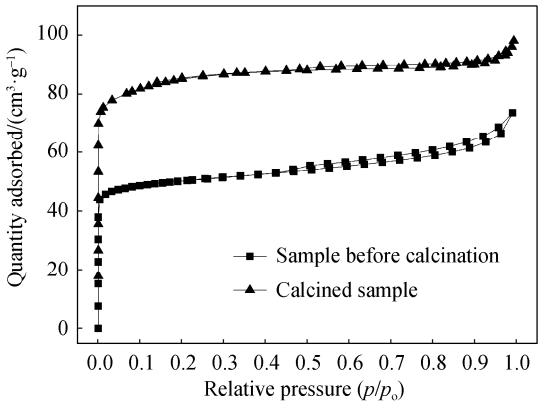


图 5 乙醇体系合成 ZSM-5 分子筛的 N_2 吸附脱附曲线

Fig. 5 Adsorption and desorption spectra of ZSM-5 zeolite synthesized in ethanol system

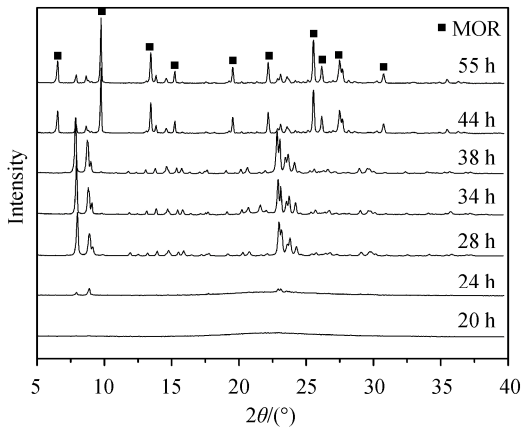


图 6 不同晶化时间合成 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱

Fig. 6 XRD spectra of ZSM-5 zeolites synthesized under different crystallization times

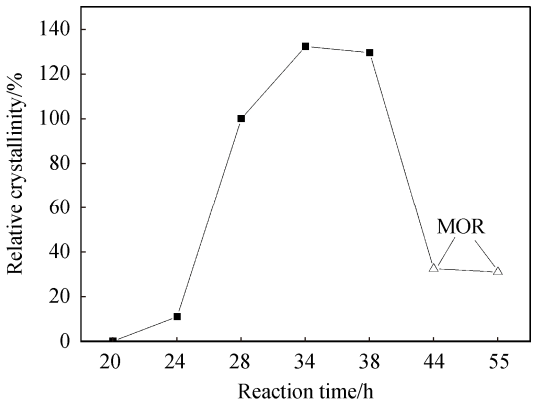


图 7 不同晶化时间合成 ZSM-5 分子筛相对结晶度

Fig. 7 Relative crystallinity of ZSM-5 zeolites synthesized under different crystallization times

2.2 晶化时间对合成 ZSM-5 分子筛的影响

不同晶化时间条件下合成 ZSM-5 分子筛产品的 XRD 谱和相对结晶度如图 6 和图 7 所示。从图 6 和图 7 可以看出，在该合成条件下，晶化诱导期约为 26 h，晶化时间短于 26 h 时产品中未出现 ZSM-5 分子筛特征峰；晶化 26 h 后进入晶体快速

生长阶段，产品结晶度迅速提高，在晶化时间为 34 h 时，相对结晶度达到最高并不再明显升高；继续延长晶化时间，产品中开始出现丝光沸石特征峰并逐渐增强，ZSM-5 分子筛特征峰明显减弱，说明过长的晶化时间会使 ZSM-5 分子筛转晶成为丝光沸石。

2.3　投料硅铝比对合成 ZSM-5 分子筛的影响

不同投料硅铝比条件下合成 ZSM-5 分子筛产品的 XRD 谱如图 8 所示。从图 8 可以看出，当投料硅铝比从 50 升高至 90 时，产品虽然均为纯相 ZSM-5 分子筛，但是特征峰强度已呈明显下降趋势。当硅铝比升高至 110 时，产品中开始出现明显的麦羟硅钠石特征峰，分析其原因为乙醇相比传统的四丙基铵盐或有机胺类模板剂的结构导向作用较弱，当投料硅铝比提高后，晶化难度提高，产品相对结晶度下降并开始出现杂晶。并且通过增加乙醇的投入量、延长反应时间均无法得到结晶度较高的 ZSM-5 分子筛，且无法有效抑制麦羟硅钠石的生长。说明单独以乙醇体系难以合成出高结晶度的高硅铝比 ZSM-5 分子筛。

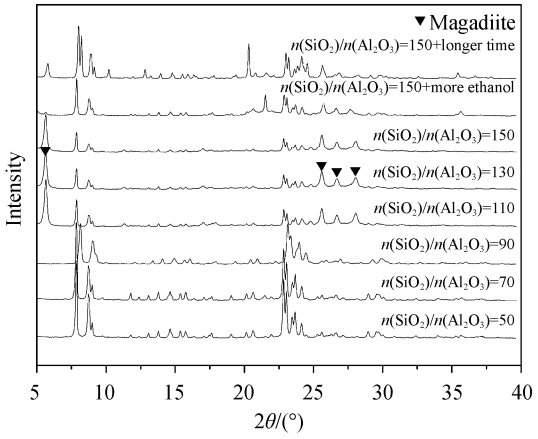


图 8　不同投料硅铝比合成 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱

Fig. 8　XRD spectra of ZSM-5 zeolites synthesized with different silicon to aluminum ratios

2.4　晶种辅助合成 ZSM-5 分子筛

由图 8 可知，在单一的乙醇体系内难以直接合成出高硅铝比 ZSM-5 分子筛，发现向合成体系中引入微量晶种可有效拓宽 ZSM-5 分子筛的可合成硅铝比范围。向反应体系中加入 0.035% (晶种中 $m\mathrm{SiO_2}$/投料中 $m\mathrm{SiO_2}$)晶种后晶化产物的 XRD 谱如图 9 所示。从图 9 可以看出，当投料硅铝比达到 150 时，加入晶种辅助晶化得到的产品仍为纯相 ZSM-5 分子筛，并且具有较高结晶度。对比图 8，说明晶种的加入有效抑制了杂晶的出现，且提高了产品的结晶度，而在投料硅铝比为 150 仅加入 0.035%晶种是无法合成结晶度较高的 ZSM-5 分子筛的。

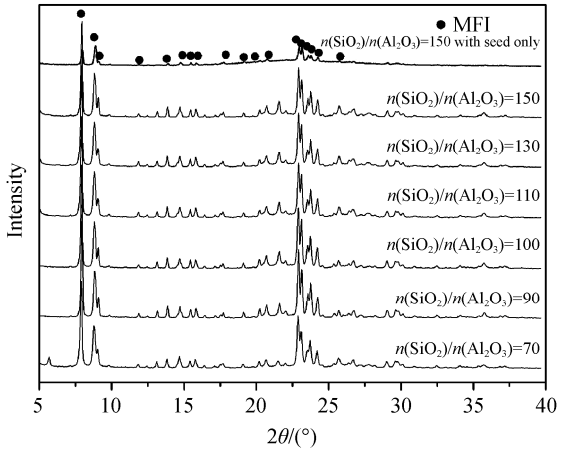


图 9　加入晶种后不同投料硅铝比合成 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱

Fig. 9　XRD spectra of ZSM-5 zeolite synthesized with different silicon to aluminum ratios after seeding

通过对比加入晶种前后产品相对结晶度的差异，结果如图 10 所示。由图 10 可见，随着投料硅铝比的提高，加入晶种后对产品结晶度的提高越明显，也从侧面说明了单一乙醇体系更有利于合成中低硅铝比的 ZSM-5 分子筛，且具有良好的结构导向功能，无需加入晶种。

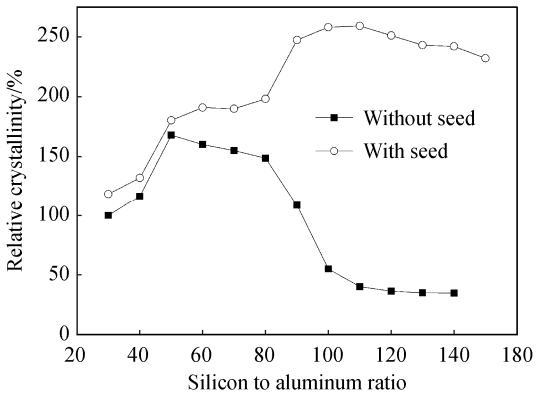


图 10　加入晶种前后不同投料硅铝比合成 ZSM-5 分子筛的相对结晶度

Fig. 10　Relative crystallinity of ZSM-5 zeolites synthesized under different silicon to aluminum ratios before and after seeding

表 1 为加入晶种后合成的不同硅铝比的 ZSM-5 分子筛的孔结构及化学组成。从表 1 可以看出，产品硅铝比较投料硅铝比有比较明显的降低，这

表 1 不同硅铝比 ZSM-5 分子筛的孔结构及化学组成

Table 1 Pore structure and chemical composition of ZSM-5 zeolites with different silicon to aluminum ratios

Sample No.	$n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$ in gel	$n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$ in product	BET		
			S_{total}/($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{mic}/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)
ZSM-5-1	70	57	304	208	0.152
ZSM-5-2	90	71	293	217	0.161
ZSM-5-3	100	77	280	205	0.152
ZSM-5-4	110	86	273	202	0.159
ZSM-5-5	130	104	204	138	0.143
ZSM-5-6	150	123	185	123	0.147

和反应体系的碱性较高有关，造成部分硅源未发生充分晶化反应而损失。且可以看出，随着硅铝比的提高，产品的总比表面积及微孔结构均发生了比较明显的降低趋势，分析这和在合成高硅铝比 ZSM-5 分子筛过程中部分游离态硅源在分子筛孔道内发生沉积并堵塞孔道有关，尚需进一步研究。

当投料硅铝比为 150 时，合成 ZSM-5 分子筛的产品相对结晶度随晶化时间变化曲线如图 11 所示。从图中可以看出，加入晶种后晶化诱导期较图 7 的 26 h 缩短到了 12 h，这是因为晶种的加入直接为晶化体系提供了大量具有较强结构诱导作用的分子筛微晶晶核，有效加快了体系成核过程，使得成核诱导期缩短，从而使达到最高产品结晶度所用的晶化时间缩短为 22 h。

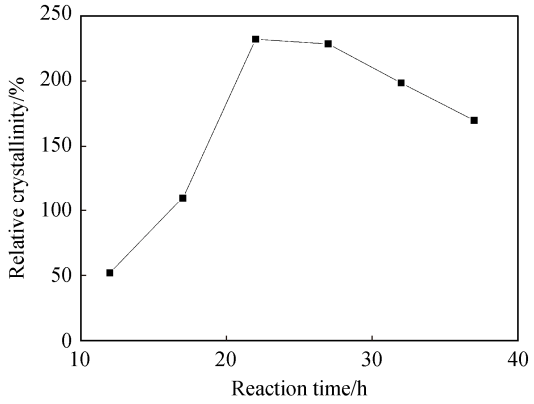
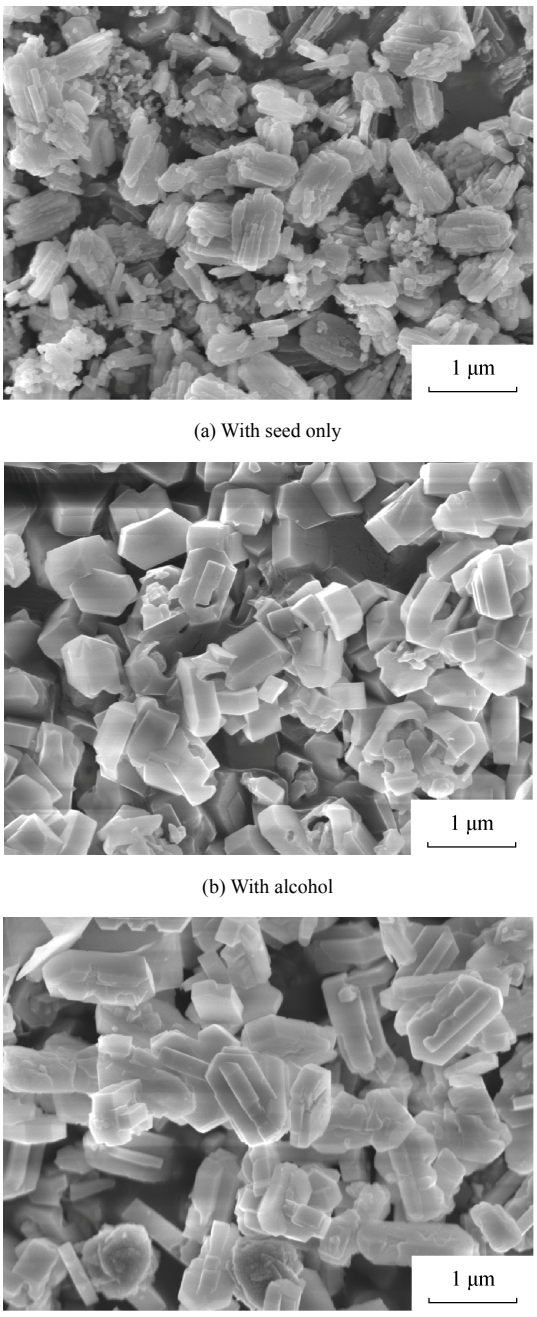


图 11 加入晶种后合成 ZSM-5 分子筛的相对结晶度

Fig. 11 Relative crystallinity of ZSM-5 zeolites synthesized under different crystallization times after seeding

另外通过对比当投料硅铝比为 70，晶化温度为 160 ℃，晶化时间为 24 h 时合成的 ZSM-5 分子筛产品形貌，如图 12 所示，在乙醇体系中加入晶种辅助晶化，产品的形貌区别于单独以晶种或乙醇体系合成的 ZSM-5 分子筛，晶粒多呈孪晶且尺寸更加均一，分散性更高。



(a) With seed only

(b) With alcohol

(c) With seed and ethanol

图 12 不同体系合成 ZSM-5 分子筛的 SEM 照片

Fig. 12 SEM photographs of ZSM-5 zeolites synthesized in different systems

2.5　碱量对合成 ZSM-5 分子筛的影响

在乙醇体系合成 ZSM-5 分子筛过程中，合成体系的碱度对硅铝酸盐阴离子的聚集状态具有较大的影响，从而影响到分子筛的形成。Na_2O 主要来自氢氧化钠、偏铝酸钠，微量来自硅溶胶。当投料硅铝比为 150 时，不同碱量条件下的 ZSM-5 分子筛产品的 XRD 谱如图 13 所示。从图 13 可以看出，当碱硅比为 0.040 时，产品的 ZSM-5 分子筛特征峰强度很弱，这主要是由于过低的碱量无法完全解聚硅源从而无法发生晶化反应导致的。当碱硅比为 0.053~0.105 时，可以合成出高结晶度纯相 ZSM-5 分子筛。当碱硅比高于 0.118 时，开始出现丝光沸石杂晶特征峰。从图 14 可以看出，随着投料硅铝比的提高，晶化体系所需碱度是逐渐降低的，这和分子筛骨架需要用来平衡铝原子负电荷的正离子数量有关。

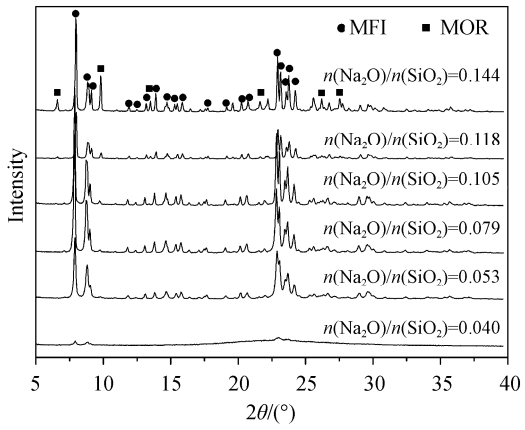


图 13　不同碱硅比合成 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱

Fig. 13　XRD spectra of ZSM-5 zeolites synthesized with different alkali to silicon ratios

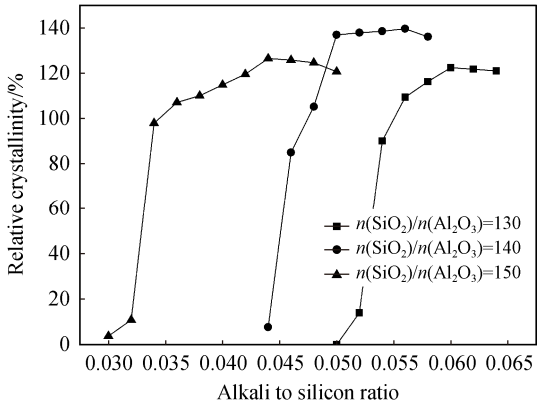


图 14　不同碱硅比合成 ZSM-5 分子筛的相对结晶度

Fig. 14　Relative crystallinity of ZSM-5 zeolites synthesized with different alkali to silicon ratios

2.6　1 000 mL 放大合成

以投料硅铝比为 150，醇硅比为 1.50，碱硅比为 0.055，晶种加入量为 0.035%，反应时间 22 h 的条件在 1 000 mL 反应釜中进行了放大合成实验。放大合成产品的 XRD 谱和 SEM 照片结果与 100 mL 合成产品基本相同，说明该 ZSM-5 分子筛的合成方法的放大重复性良好，如图 15、图 16 所示。

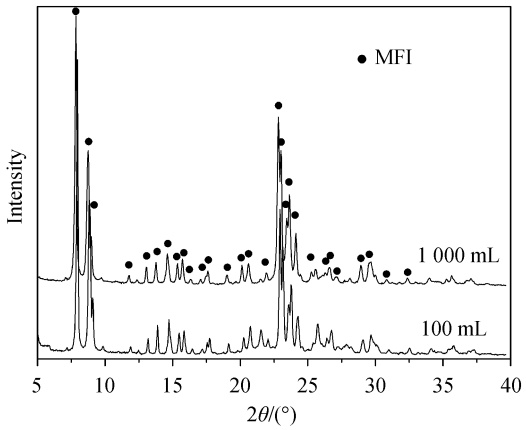


图 15　1 L 釜合成 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱

Fig. 15　XRD spectrum of ZSM-5 zeolite synthesized in 1 L autoclave

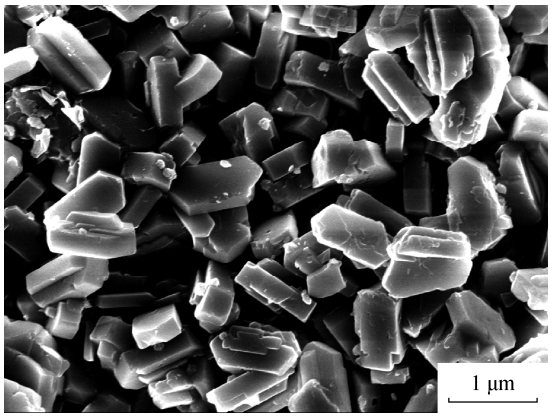


图 16　1 L 釜合成 ZSM-5 分子筛的 SEM 照片

Fig. 16　SEM photograph of ZSM-5 zeolite synthesized in 1 L autoclave

3　结论及展望

1) 在投料硅铝比低于 70、醇硅比为 1.5 时，可直接合成出高结晶度的 ZSM-5 分子筛，晶体分散程度较高，在一定醇硅比范围内，晶粒尺寸随着醇硅比升高有减小趋势且有利于提高晶体的分散性。

2) 在乙醇体系中，难以在投料硅铝比高于 90 的情况下合成高结晶度的 ZSM-5 分子筛。加入微量晶种可明显提高乙醇体系下可合成出 ZSM-5 分子

筛的硅铝比范围至 150，并且可以缩短晶化诱导期及总体晶化时间。

3) 在乙醇体系中加入晶种辅助晶化，产品 ZSM-5 分子筛的形貌区别于单独以晶种或乙醇体系合成的 ZSM-5 分子筛，晶粒尺寸更加均一，且分散性更高。

4) 以晶种辅助乙醇体系合成 ZSM-5 分子筛，最佳碱硅比随着硅铝比的提高有所下降，但仍需提供体系足够的碱性以溶解硅源以发生晶化反应。

5) 乙醇体系合成 ZSM-5 分子筛具有生产过程绿色环保、生产成本低等优势，且可合成的产品硅铝比已可基本满足大部分催化过程，具有非常广阔的市场应用空间。

6) 乙醇体系促进 ZSM-5 分子筛晶体生长的作用机理尚需进一步研究。

参考文献:

[1] 张洪菡, 张善鹤, 李春义. 多级孔ZSM-5分子筛的一步合成及反应性能[J]. 石化技术与应用, 2017, 35(6): 429–433.
ZHANG Honghan, ZHANG Shanhe, LI Chunyi. Petrochem Technol Appl (in Chinese), 2017, 35(6): 429–433.

[2] KADJA GTM, SUPROANTI TR, ILMI MM, et al. Sequential mechanochemical and recrystallization methods for synthesizing hierarchically porous ZSM-5 zeolites[J]. Micropor Mesopor Mater, 2020, 308(2): 131–134.

[3] MIN X Z, ZHOU C D, HAN C Y, et al. The influence of ZSM-5 structure on As (V) adsorption performance: pseudomorphic transformation and grafting of rare-earth Ce onto ZSM-5[J]. J Mater Sci, 2020, 55(8): 8145–8154.

[4] 汤雁婷, 郭一帆, 袁世阳, 等. 无模板剂多级孔Ce-ZSM-5分子筛的制备及其吸附脱硫性能[J]. 石油化工, 2020, 49(2): 119–125.
TANG Yanting, GUO Yifan, YUAN Shiyang, et al. Petrochem Indust(in Chinese), 2020, 49(2): 119–125.

[5] KILMARTIN T, POSMYK L. Hemiarthroplasty for second MTP joint osteoarthrosis. [J]. J Foot Ankle Surg, 2020, 35(8): 1050–1053.

[6] 段超, 谢小莉, 张睿, 等. 磷的引入对Zn-ZSM-5催化剂甲醇芳构化性能的影响[J]. 工业催化, 2019, 27(1): 51–55.
DUAN Chao, XIE Xiaoli, ZHANG Rui, et al. Indust Catal(in Chinese), 2019, 27(1): 51–55.

[7] 童锴, 李军辉, 奚志文, 等. 金属氧化物和硅沉积改性ZnO/SiO_2/ZSM-5的甲醇择形芳构化反应催化研究[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(2): 221–227.
TONG Kai, LI Junhui, XI Zhiwen, et al. J fuel Chem(in Chinese), 2015, 43(2): 221–227.

[8] ZHAO J J, WANG Y Q, SUN C, et al. Synthesis of hierarchical ZSM-5 aggregates by an alkali-treated seeds method with cetyltrimethylammonium bromide for the methanol to gasoline reaction[J]. React Kinet Mech Catal, 2019, 128(2): 1079–1096.

[9] 陈文文, 向雪雯, 刘冬梅, 等. 碱处理工艺对HZSM-5分子筛孔结构及其噻吩烷基化反应能力的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(10): 1373–1382.
CHEN Wenwen, XIANG Xuewen, Liu Dongmei, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(10): 1373–1382.

[10] 张川, 郭芳, 许俊强, 等. Ce、Zr改性Mn/ZSM-5分子筛催化剂对C_3H_6-SCR反应性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(4): 486–493.
ZHANG Chuan, GUO Fang, XU Junqiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(4): 486–493.

[11] LUAN H M, LEI C, MA Y, et al. Alcohol-assisted synthesis of high-silica zeolites in the absence of organic structure-directing agents[J]. Chinese J Catal, 2021, 42(4): 563–570.

[12] 娄阳, 程光剑, 王忠启, 等. 硅–金属氧化物改性ZSM-5分子筛对碳八芳烃异构化反应性能的影响[J]. 石化技术与应用, 2020, 38(2): 104–107.
LOU Yang, CHENG Guangjian, WANG Zhongqi, et al. Petrochem Technol Appl(in Chinese), 2020, 38(2): 104–107.

[13] MEEPRASERT J, JUNGSUTIIWONG S, TRUONG T. N, et al. Effects of amine organic groups as lattice in ZSM-5 on the hydrolysis of dimethyl ether[J]. J Mol Graph Model, 2013, 43(1): 31–40.

[14] 张凯, 杨仕超, 罗敏, 等. 纳米片层状ZSM-5分子筛制备及其对室内环境VOCs吸附性能[J]. 环境工程, 2020, 38(1): 60–64.
ZAHNG Kai, YANG Shichao, LUO Min, et al. Chin J Environ Eng(in Chinese), 2020, 38(1): 60–64.

[15] 孟锦滢, 张克, 冯超群, 等. Zn改性纳米ZSM-5分子筛的物化性能及催化甲醇制汽油反应性能研究[J]. 化学与粘合, 2020, 42(3): 153–158.
MENG Jinying, ZHANG Ke, FENG Chaoqun, et al. Chem Adhes(in Chinese), 2020, 42(3): 153–158.

[16] MA S L, ZUO X T, JUAN X, et al. Feasibility of high silica ZSM-5 recovery by ozone with sulfamethoxazole removal from water[J]. J Water Process Eng, 2019, 32(2): 989–992.

[17] MALIK R, TOMER V, JOSHI N. Au–TiO_2-loaded cubic g-C_3N_4 nanohybrids for photocatalytic and volatile organic amine sensing applications. [J]. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(40): 978–980.

[18] GU Y, WANG X H, QIN Z X, et al. Intra-crystalline mesoporous ZSM-5 zeolite by grinding synthesis method[J]. Micropor Mesopor Mat, 2020, 36(8): 1002–1007.

[19] FAN S B, TUO J, WANG D, et al. Facile synthesis of proton-type zsm-5 By using quasi-solid-phase (Qsp) method[J]. Chem-Eur J, 2020, 26(39): 8532–8535.

[20] 王清遐, 蔡光宇, 周智远, 等. 非有机胺型ZSM-5沸石催化剂的研究[J]. 催化学报, 1982, 3(4): 284–289.
WANG Qingxia, CAI Guangyu, ZHOU Zhiyuan, et al. Chin J Catal(in Chinese), 1982, 3(4): 284–289.

[21] UGUINA M A, LUCAS A D, Ruiz F, et al. Synthesis of ZSM-5 from ethanol-containing systems. influence of the gel composition[J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34(2): 451–456.

[22] AZADEH Z, PATRICIA G, GEOFFREY A, et al. Chemicals from heavy oils by ZSM-5 catalysis in supercritical water: Model compound and reaction engineering[J]. Aiche J, 2020, 66(7): 1430–1437.

[23] LIU X R, SUN Y Q. Effect of ethanol on the morphology and textual properties of ZSM-5 zeolite[J]. Catalysts, 2020, 10(2): 293.