



纳米级ZSM-5绿色合成研究进展

褚金洋, 王家亮, 牡丹阳, 张红丹*, 程鹏*

沈阳师范大学化学化工学院, 能源与环境催化研究所, 沈阳 110034

*通讯作者, E-mail: zhanghd11@163.com; chengp1987@126.com

收稿日期: 2024-10-31; 接受日期: 2024-11-28; 网络版发表日期: 2024-12-18

国家自然科学基金(编号: 22172102, 22202137)、辽宁省基本科研项目(编号: LJ202410166003, LJ202410166021)和大学生创新创业训练计划资助项目

摘要 纳米级ZSM-5是一种具有高催化活性和高稳定性的沸石, 在工业生产的各个领域发挥着重要的作用. 但在传统的合成过程中, 大量价格昂贵且不宜回收有机模板剂的使用及长时间晶化造成的高能耗限制了纳米级ZSM-5的应用并对环境造成了一定的污染. 此外, 高温导致反应釜体系压强过大, 形成了一定的安全隐患. 因此, 开发纳米级ZSM-5沸石绿色合成策略具有重要的意义. 本文从“绿色化学”原则的角度出发, 系统地阐述了近10年纳米级ZSM-5的绿色合成方法, 对比了不同绿色合成方法的优势与局限性, 并对其未来发展前景进行了展望.

关键词 纳米ZSM-5, 绿色合成, 晶化时间, 低能耗, 结晶度

1 引言

“绿色化学”核心内容体现在原子经济性原则和“5R”原则, 即减少原料用量和废物产出(reduction)、循环使用(reuse)、资源回收(recycling)、再生利用(regeneration)和拒绝有毒有害物(rejection)^[1]. 近年来, 绿色化学3个主要研究领域分别包括: (1) 替代合成途径^[2]; (2) 替代反应条件或提高选择性并减少废物的排放^[3]; (3) 设计比现有替代品毒性更低的生态相容性化学品^[4,5].

ZSM-5沸石是一种由SiO₄和AlO₄相互连接而成具有规则三维孔道结构的结晶铝硅酸盐^[6], 其具有丰富的Brønsted酸和Lewis酸位点^[7,8], 在工业化汽油生产^[9]、甲醇制烃类(MTH)^[10]和甘油转化生物烃(bio-BTX)等反应^[11]中广泛应用. 然而, 常规ZSM-5分子筛晶体粒径较大, 不可避免地增加了反应中间体和产物

在孔道内的停留时间, 容易生成积碳而急剧失活^[12]. 纳米分子筛一般是指晶体某个维度尺寸小于100 nm的分子筛^[13], 由于其具有更大的比表面积和更小的晶粒尺寸, 因此表现出明显的表面效应、体积效应和量子尺寸效应, 从而具有独特的化学及物理性能, 在催化剂、吸附剂和离子交换剂等多个领域发挥着重要的作用^[14,15]. 纳米级ZSM-5晶粒尺寸小, 具有更短的扩散路径, 改善了分子的扩散传质, 极大地抑制了焦炭的沉积, 显著提高了沸石的催化寿命^[16~19]. 但传统纳米级ZSM-5的制备具有耗时长、产量低、耗能高、强压安全隐患等局限性; 同时, 还会有大量废液、废气的产生造成环境污染^[20~24].

科研人员经过不懈的努力, 开发了多种绿色的制备方法, 如低温结晶^[25]、晶种辅助合成^[26]、微波/超声辅助合成^[27~29]、无溶剂合成^[30]、蒸汽辅助结晶^[31]、

引用格式: Chu J, Wang J, Du D, Zhang H, Cheng P. Recent research progress in green synthesis of nano-sized ZSM-5. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 345–357, doi: 10.1360/SSC-2024-0256

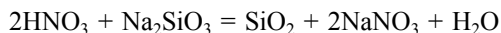
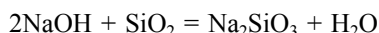
绿色原料^[32]和母液循环^[33]、离子热合成^[34]等。此前, Meng等^[35]、Mintova等^[36]、Maghfirah等^[37]已经分别从沸石的绿色合成、纳米分子筛的制备和多级孔沸石的绿色合成等角度对分子筛的合成策略进行了总结和归纳。纳米ZSM-5作为工业上最重要的分子筛催化剂之一, 每年消耗量巨大, 绿色合成纳米ZSM-5分子筛无论对于基础研究还是工业生产都具有重要的意义。本文综述了不同方法绿色制备纳米ZSM-5的研究进展, 系统地阐述了每种方法的优势与局限性, 并对纳米级ZSM-5绿色制备未来的发展方向做出了展望。

2 低温结晶

低温结晶方法因相对简单且能耗较低的特点, 近年来获得了广泛的关注。该方法通过降低结晶温度, 实现了更精细的晶体生长控制, 成为了制备高性能纳米材料的优选策略^[38-40]。

2004年, Aguado等^[41]针对在透明溶液中高碱度、高水含量和碱性阳离子的存在不利于获得小晶体的问题, 在低温(70~90℃)常压下, 通过水热法制备了具有超小晶粒(10~20 nm)和较大外延面积(高达200 m²/g)的ZSM-5晶体。这种低温和常压条件避免了传统合成工艺中长时间高温处理造成的大量能源消耗和体系高压所产生的安全隐患问题。

阿伦尼乌斯方程指出, 降低温度会使反应速率呈指数级下降, 这一推论使低温结晶策略早期没有得到广泛的应用。Kadja在100℃下采用酸碱浸取处理, 得到稻壳中的二氧化硅^[42]。



以此硅源与异丙醇铝(AIP)混合形成含水量极少的浓凝胶体系, 同时减少了有机模板剂的用量^[43], 在90℃条件下晶化得到纳米级ZSM-5分子筛。稻壳是一种具有高含量二氧化硅的农业废弃物, 将其加工为硅源不仅减小了露天燃烧带给环境的危害, 还提高了其附加价值, 为得到可持续的天然二氧化硅提供了可能性; 同时该合成方案中有机模板剂的用量显著降低, 有效地减少了有机物引起的环境污染和高处理成本问题。

通过两段水热结晶法制备具有多级孔结构的纳米ZSM-5在近些年广受关注^[44]。2019年, Wu等^[39]开发了

一种基于水热合成的两段结晶法, 将高固液比的硅铝酸盐在静态条件下低温成核, 在第二阶段的低温结晶中实现沸石晶体的稳定生长及结构缺陷修复, 最终得到一种在甲醇制丙烯(MTP)反应中具有高催化活性的纳米ZSM-5, 该方法克服了长时间高温处理的高能耗问题。同时, 他们发现在MTP反应中, 随着沸石晶粒尺寸的减小, 分子的扩散路径变短, 轻质烯烃的选择性得到提高。

Chen等^[45]采用连续冷冻真空干燥后加热结晶的绿色工艺合成出具有高结晶度的纳米级ZSM-5分子筛。与传统的合成工艺相比, 前期的低温处理和少量四丙基氢氧化铵(TPAOH)的使用使该合成过程更为绿色, 产物具有更高的酸位密度和酸强度。在甲醚制烯烃(DTO)的反应中表现出优异的催化性能, 催化寿命是传统ZSM-5催化剂的3.7倍。

随着羟基自由基($\cdot\text{OH}$)能够有效促进沸石成核研究的不断深入^[46], Feng等^[47]向初始凝胶中添加过硫酸钠作为羟基自由基引发剂促进硅铝源的解聚和聚合, 在低温(90℃)下合成出平均粒径为10 nm超细ZSM-5沸石的聚集体(图1), 并且具有很高的结晶度。而在常规高温水热不添加过硫酸钠时, 产物的粒径为100 nm左右。将此纳米分子筛与传统水热法制备的纳米ZSM-5同时应用于甲醇制汽油(MTG)反应中, 结果表明, 通过自由基低温辅助制备的催化剂酸性更温和、汽油收率可达65.5%、甲醇转化率为97.2%; 反应80 h后, 甲醇转化率和汽油收率仍保持较高水平, 催化剂的使用寿命更长。

2022年, Zhang等^[48]提出了一种无溶剂条件下, 90℃低温结晶制备纳米ZSM-5的合成策略。研究发现, 该条件下, 在30 h内就可以合成晶体尺寸超小(约25 nm)的ZSM-5分子筛。与传统水热法合成的ZSM-5沸石相比, 该纳米ZSM-5具有更多的酸性位点和介孔体积, 使其在甲醇制烯烃反应(MTO)中展现了优越的催化性能。

低温合成策略凭借显著的优势, 正逐步奠定其在绿色化学经济中的核心地位。这一策略不仅有效减少了沸石原料在强碱性条件下的过度消耗, 还显著降低了水热合成过程中的能耗和成本, 进而减轻了对环境的负面影响。因此, 低温合成策略以其绿色、经济、环保的特性, 正获得越来越多的关注, 展现出巨大的价值。

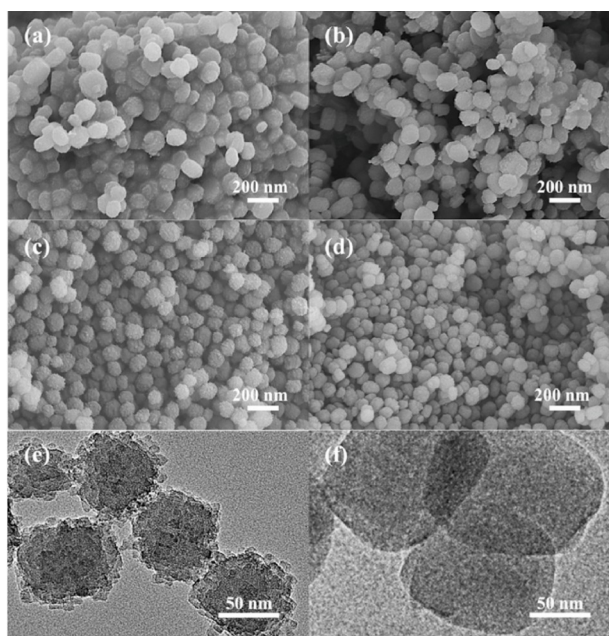


图 1 低温过硫酸钠辅助不同结晶时间纳米ZSM-5的扫描电镜照片: (a) 1天, (b) 2天, (c) 3天, (d) 6天. (e) 低温过硫酸钠辅助纳米ZSM-5的透射电镜照片; (f) 高温常规纳米ZSM-5的透射电镜照片^[47]

Figure 1 SEM images of nano ZSM-5 with different crystallization times via $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ at low temperature: (a) 1 d, (b) 2 d, (c) 3 d, (d) 6 d. TEM images of (e) nano ZSM-5 synthesized via $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ at low temperature and (f) conventional nano ZSM-5 synthesized at high temperature ^[47].

3 晶种辅助合成

传统制备纳米ZSM-5分子筛技术中对大量有机模板剂的依赖不仅导致资源的持续性消耗, 还引发了环境污染问题, 对纳米ZSM-5的实际应用形成了制约^[49]; 同时, 当前的合成途径普遍面临合成时间长、能源消耗过高及操作步骤繁琐等挑战. 鉴于此, 迫切需要探索并开发一种摒弃有机模板剂, 更加环保且高效的纳米ZSM-5绿色合成工艺^[50].

2002年, Reding等^[51]提出了在常压下使用胶体silicalite-1晶种进行两步结晶, 极大地降低了对设备的刚性要求, 产物骨架的Si/Al比与早期合成方法制备出的产物几乎相同; 在此基础上, silicalite-1晶种诱导操作简单并能稳定储存的优势便凸显出来了.

Wakihara等^[52]为克服分子筛合成中原料利用率低的问题, 将ZSM-5晶种球磨后, 用稀释的硅铝酸盐溶液将破坏的部分再结晶的方式制得纳米ZSM-5. 该条件下, 研磨后的ZSM-5中晶化度较低的部分更容易再结

晶到ZSM-5上, 从而产生更有序的产物. 利用球磨工艺与再结晶技术相融合的策略, 能够有效减小产物的粒径至约100 nm; 再结晶步骤促使这些晶粒显著提升了微观结构的精细度, 所得产物不需要特定的有机模板剂便能控制沸石的成核和晶体生长. 同时他们发现, 经球磨后的沸石粉末回收率接近100%, 极大地提高了纳米ZSM-5制备过程中的原子经济性, 适用于纳米级沸石的大规模绿色生产.

Qin等^[53]在 NH_4F 介质中以silicalite-1为晶种合成出纳米ZSM-5. 经过对晶体生长动力学曲线研究发现, MFI型沸石的结晶过程强烈依赖于晶种的存在. 在5 wt% silicalite-1晶种的存在下, 反应的晶化时间能够缩短至1.5 h, 获得尺寸在100 nm左右的ZSM-5聚集体. 与中性介质下合成的纳米ZSM-5对比结果表明, 在氟化物介质中进行晶种辅助合成具有减小沸石的晶体尺寸的作用, 同时保持了其催化活性高的优点.

Chen等^[54]报道了一种在氧化铝-硅胶体系中使用TPAOH-silicalite-1的胶体合成尺寸在50~80 nm的纳米级ZSM-5聚集体的方法. 该方法克服了纳米沸石合成中必须使用过量特定模板剂和随之而来的煅烧步骤等缺点. 制备的纳米沸石聚集体在傅克烷基化和傅克酰基化反应中表现出较高的催化活性. 该策略成功解决了纳米沸石聚集体制备中原料昂贵及环境污染等问题. 同年, Jiang等^[55]为加快沸石成核过程中的速率, 将凝胶晶种前驱体溶液在微波辐射条件下加热结晶, 仅用3 h即得到50~100 nm的ZSM-5聚集体. 该催化剂酸强度及Brønsted酸位点密度较低、介孔体积较大, 更有利于抑制结焦, 延长催化剂的催化寿命.

2018年, Fan等^[56]将少量二甲基十八烷基-(3-三甲氧基硅烷基丙基)-氯化铵(TPOAC)与silicalite-1晶种均匀混合, 在碱性条件下诱导合成纳米ZSM-5. 他们发现在结晶过程中, 存在一种独特的中间相再转变为MFI相的过程, 该过程中嵌入铝硅酸盐的TPOAC发生重排, 形成相对有序的有机疏水长尾排列, 使结晶从完全随机无序的状态转变为相对有序状态, 最终指导了纳米片状结构的形成. 晶种的加入避免了直接使用大量有机结构导向剂(OSAD), 有效地指导合成具有更高催化性能的多层ZSM-5纳米片.

Javdani等^[57]以焦炭沉积的废沸石催化剂为晶种, 通过碱液处理得到硅源和铝源, 并将其置于80℃水溶液中搅拌得到黑色凝胶, 最终晶化制得纳米级ZSM-5.

该方法简单环保, 节省了晶种的煅烧过程及其所致的环境污染。同年, Han等^[58]以酸浸伊利石黏土为原料, 通过晶种辅助在不添加有机模板的条件下对高硅纳米ZSM-5的绿色合成进行了探索。通过对比发现, 伊利石活化温度低于高岭土活化温度, 减少了高温处理的能耗, 且获得的纳米ZSM-5结晶度更高、石英杂质含量更低。此外, 还发现伊利石为原料制备的沸石骨架中能够提供更多的酸性位点, 在甲苯歧化反应中表现出更好的催化性能。

纳米片分子筛凭借其较高的催化活性和稳定的催化寿命而备受关注^[16]。Jeon等^[59]通过纳米晶种互生的方法合成出厚度为5 nm的ZSM-5纳米片。研究发现, 这些超薄的纳米片用于制备无缺陷MFI涂层膜具有更高的通量和超高的选择性, 与现有MFI材料制备的选择性膜相比, 具有更显著的优势。

Wang等^[60]为解决无模板合成体系较高的成核和生长活化能及较长的制备时间等问题, 利用silicalite-1晶种在水热条件下通过高低温处理相结合的多步法制备了25~40 nm的ZSM-5, 与相同条件下采用ZSN-5晶种合成的分子筛相比, 晶体尺寸小得多(图2), 并成功将结晶时间缩短至6 h。

2021年, Zhang等^[61]使用silicalite-1晶种通过高低温两段法制备了纳米级ZSM-5, 并提出了详细的机理(图3): silicalite-1晶种在室温下轻度溶解于强碱性溶液中成初生核, 在220℃时发生剧烈解聚形成大量较小的次生核; 通过控制结晶时间避免团聚使其生长受限, 经过快速冷却和剧烈搅拌得到高分散性的纳米晶体; 最后在180℃下经过一定时间晶化得到具有较高结晶度和良好分散性的超细纳米ZSM-5分子筛。同年,

Kim等^[62]以silicalite-1为晶种, 发现当分子筛合成原料的Si/Al低于常规一倍以下时, 晶化2 h就可以制备出尺寸小于100 nm的ZSM-5晶体, 这一方法显著减少了传统合成策略中大量硅源、铝源的浪费, 同时具有结晶时间短、不添加有机模板剂、产物的杂质少等优点。

2021年, Hou等^[63]以低成本硅溶胶为原料合成silicalite-1晶种, 后续在不添加结构导向剂的条件下合成出厚度为60 nm, 具有规则堆叠结构的ZSM-5纳米片定向聚集体, 与常规silicalite-1晶种辅助合成的随机聚集体有明显区别(图4)。他们认为, 纳米片晶体的规则堆叠形态, 可能是大量具有相似生长长度和特定定向聚集行为的纳米片晶体相互作用的结果。

Wang等^[64]将回收得到的煅烧ZSM-5沸石作为晶种在无任何有机物的溶胶凝胶体系中合成了棒状纳米ZSM-5聚集体。该策略不仅能保持晶种法缩短结晶时间的优势, 还为无OSAD体系中制备纳米沸石提供了一种简单可行的方法。2023年, Bu等^[65]以纳米团聚体为晶种, 在不添加TPAOH的情况下更快地制备了粒径更小的纳米ZSM-5。在甲醇制芳烃(MTA)反应中, 该催化剂的寿命约为常规ZSM-5的2.9倍。

不难看出, 晶种辅助技术在加速分子筛成核过程中表现出了显著的效率提升和环境友好性。通过引入晶种作为成核的中心点, 能够显著缩短分子筛的晶化时间, 实现快速成核, 进而优化整个合成过程。值得注意的是, 一些特殊晶种辅助技术在很大程度上减少了对有机模板剂的依赖, 这不仅简化了后续高温煅烧以去除模板剂的步骤, 还有效降低了合成过程中的能源消耗, 实现了节能减排的目标。

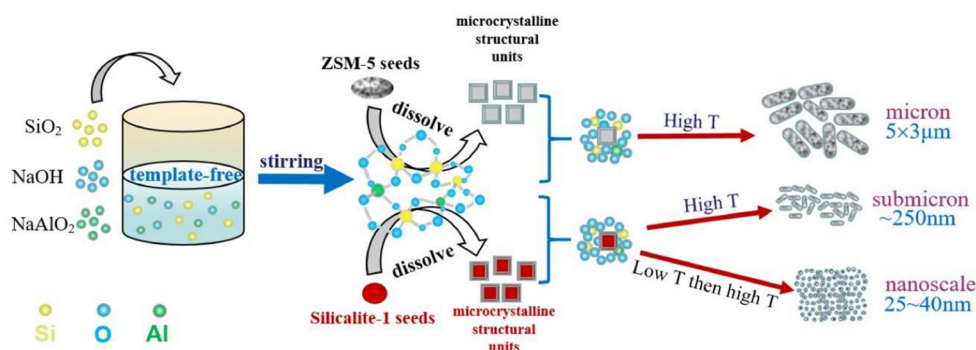


图2 (网络版彩图)无模板体系不同晶种辅助纳米ZSM-5合成示意图^[60]

Figure 2 (Color online) Schematic illustration of different seeds assisted synthesis of nano ZSM-5 in template free system [60].

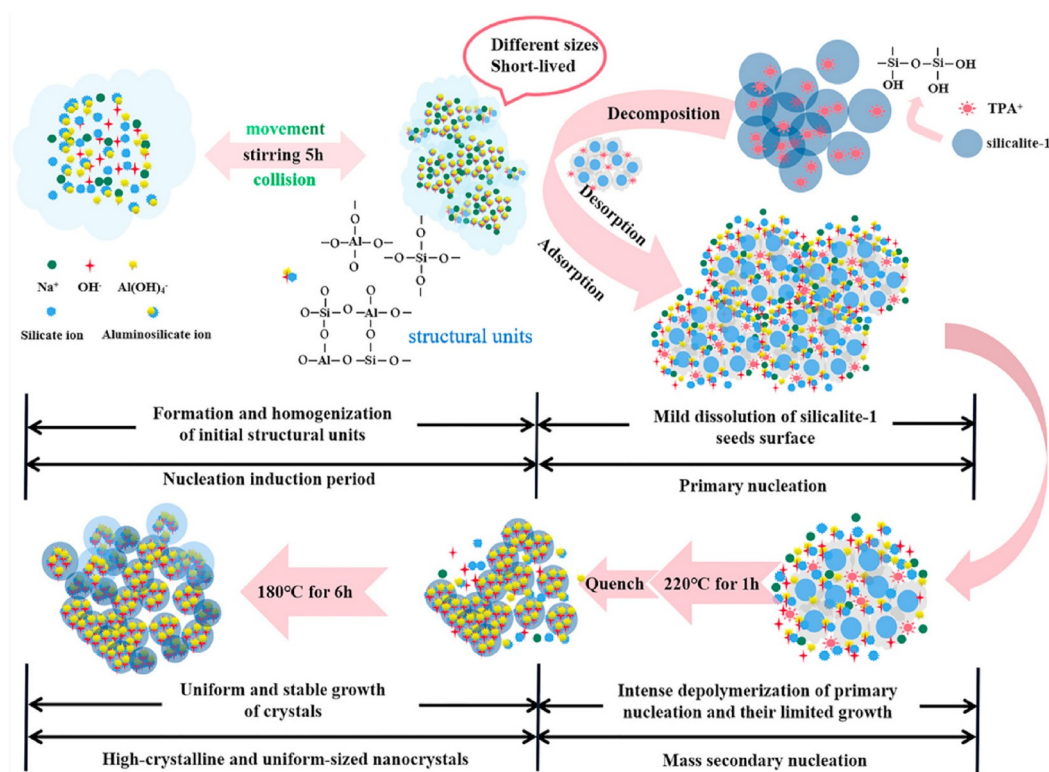


图 3 (网络版彩图)晶种辅助两段结晶过程可能的机理^[61]

Figure 3 (Color online) Possible mechanism of the seed-assisted two-stage crystallization process [61].

4 微波/超声辅助合成

传统纳米级分子筛晶化时间长、能耗高, 如何在不改变原合成路径的基础上实现快速、节能的合成成为了创新的焦点^[66]. 研究人员发现通过微波或超声处理能够加速液体和固体反应物的接触, 促进沸石快速成

核, 极大地缩短了晶化时间, 从而实现绿色合成的目标^[58].

2014年, Kong等^[67]采用超声辅助双模板及两步结晶法制备了纳米ZSM-5. 在静态水热法的基础上将搅拌步骤改为超声处理1 h, 产物结晶时间缩短为静态水热的1/3, 实现了能耗的降低. 通过与传统水热法合成的催化剂进行对比, 发现超声辅助合成的纳米ZSM-5具有结晶度更高、尺寸更小的优点.

Moradiyan等^[68]对分子筛前驱体进行超声处理后, 水热合成出一种具有高效烷烃裂解性能的纳米ZSM-5复合催化剂, 同样能实现缩短合成周期、减小分子筛尺寸(<100 nm)等目的. 但该工作对于超声辅助是如何在微观上对沸石结晶产生影响的机理未做出详细解释. 同年, Zhuang等^[69]通过对超声辐射结晶过程进行跟踪, 揭示了超声对晶体生长的影响: 超声处理通过不同程度地破坏较弱的化合键以影响初始非晶态凝胶, 从而诱导形成沸石; 当超声作用时间小于60 min, 不仅得到了纳米尺寸晶粒, 而且沸石中的有序结构也得以很好地保持; 但长时间超声处理则会导致沸石微

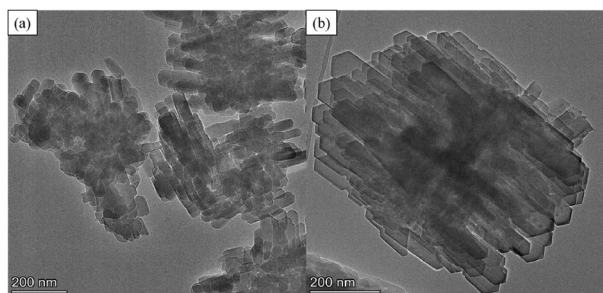


图 4 (a) 低成本硅源制备的silicalite-1晶种和(b) 常规silicalite-1晶种辅助合成的堆叠结构ZSM-5纳米片聚集体的透射电子显微镜照片^[63]

Figure 4 TEM images of stacked ZSM-5 nanosheet aggregates synthesized with (a) silicalite-1 seeds prepared with low-cost silicon sources and (b) conventional silicalite-1 seeds [63].

孔结构的破坏。

Yit等^[70]证实了超声处理是一种由声空化产生的化学效应。在液-固体系中,当超声波传输导致压力降至蒸气压以下时,声空化现象会产生气泡,这些气泡在累积超声能量后坍塌,释放出高能量,形成高温和压力,进而促进沸石晶体的快速结晶,生成尺寸更小、更致密且更薄的沸石膜,从而优化了结晶过程。他们发现,随着超声处理时间从30 min增加到120 min,纳米沸石的结晶度和结晶效率都逐渐提高,合成时间从7天缩短到2天,且最终产物的晶粒尺寸大多在纳米级别,该技术为批量制备工业所需的纳米分子筛提供了新的思路。

2020年,Chen等^[71]发现超声波的存在可以加速ZSM-5凝胶体系的结晶,并且可以通过选择适当的辐射功率和辐射时间来控制结晶产物的尺寸,随着辐射功率的增大,ZSM-5的结晶时间逐渐缩短。研究发现,常规合成(非超声体系)中诱导周期长是由于TPA⁺掺入速度慢,晶粒尺寸大是硅铝酸盐粒子不均匀演化的结果;而超声作用下晶体生长速率的提高则可能是由于晶体表面硅烷醇基团的增加,促进了铝硅酸盐之间缩聚的结果。同年,Sivalingam等^[72]以农业废弃物稻壳灰(RHA)为原料,经过筛分去除黏土颗粒并萃取纯化,然后将RHA与盐酸溶液混合经过一定处理得到初产品;随后采用超声辅助-水热结晶两步法得到纳米ZSM-5

沸石(图5)。通过表征发现,nZSM-5平均晶粒尺寸小于8.5 nm且分子筛产率能达到87%。值得注意的是,该研究探索了使用纳米ZSM-5超声辅助吸附去除水溶液中有毒甲基紫(CV)染料^[73]的效果,发现nZSM-5对染料具有非常好的吸附能力,且可以循环使用,在染料漂白领域可以作为一种可再生的高效纳米吸附剂。

Hu等^[74]将前驱体室温下连续搅拌48~72 h,然后在微波辐射条件下制备了纳米ZSM-5。研究发现,随着合成温度和合成时间的增加,纳米沸石的晶体尺寸逐渐增大。在0~250℃的条件下,提高合成温度能显著实现加快晶体生长的目的。2021年,Kim等^[75]采用微波辅助的方法,水热合成了纳米ZSM-5沸石(<100 nm),极大地缩短了合成时间。在军用燃料裂解制轻烃的反应中,该催化剂具有更高的催化活性和油气选择性。

2022年,Su等^[76]采用微波辅助的方法,在60 min内即获得了形貌均匀、结构规则、酸性位点丰富的20~60 nm的ZSM-5纳米片(图6),将结晶时间缩短至传统合成策略的1/3。与常规纳米ZSM-5相比,纳米片型ZSM-5在MTG反应中表现出更优异的催化活性和汽油选择性,产物中芳烃的比例更高,并且该催化剂具有更强的抗结焦能力。

超声/微波辅助的辐射方法已被证明是一种切实可行的合成纳米ZSM-5的实用技术^[77],相较于传统水热处理,该方法具有更快的结晶速率^[78],在新型纳米和微结构材料的合成中展现出新技术显著的优势。

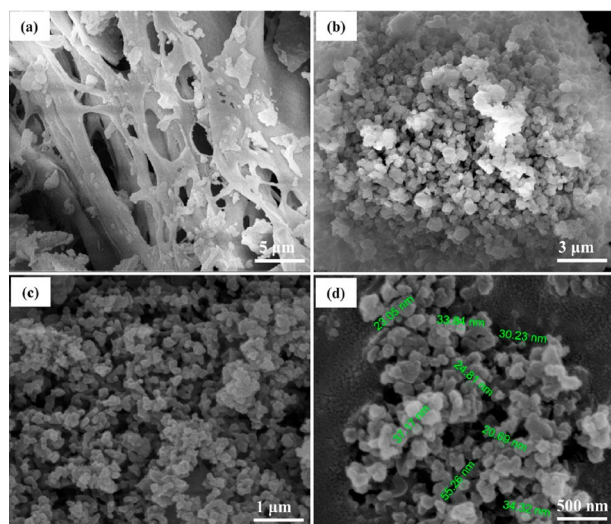


图5 (网络版彩图) (a) RHA和(b-d)不同倍率纳米ZSM-5的场发射扫描电子显微镜照片^[72]

Figure 5 (Color online) FESEM images of (a) RHA and (b-d) different magnifications of nano ZSM-5 ^[72].

5 无溶剂合成

传统水热合成策略以大量水作为溶剂,在密闭的高压釜中进行反应,水作为反应物的运输介质起到了重要作用^[79]。然而,也正是由于反应过程中使用了大量的溶剂,导致溶解其中的原料不可避免地造成损失;同时大量溶剂的使用会导致反应釜内安全隐患增加,反应产生的废液会对环境造成严重的污染^[80]。因此,寻求一种无溶剂合成的方法对于实际生产显得尤为重要。

2012年,Ren等^[81]报道了一种直接混合研磨初始原料,完全避免使用额外液态水作为溶剂合成纳米ZSM-5的方法。该方法避免了实验后多余溶剂造成的二次污染问题。

2017年,Luo等^[82]使用十水碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

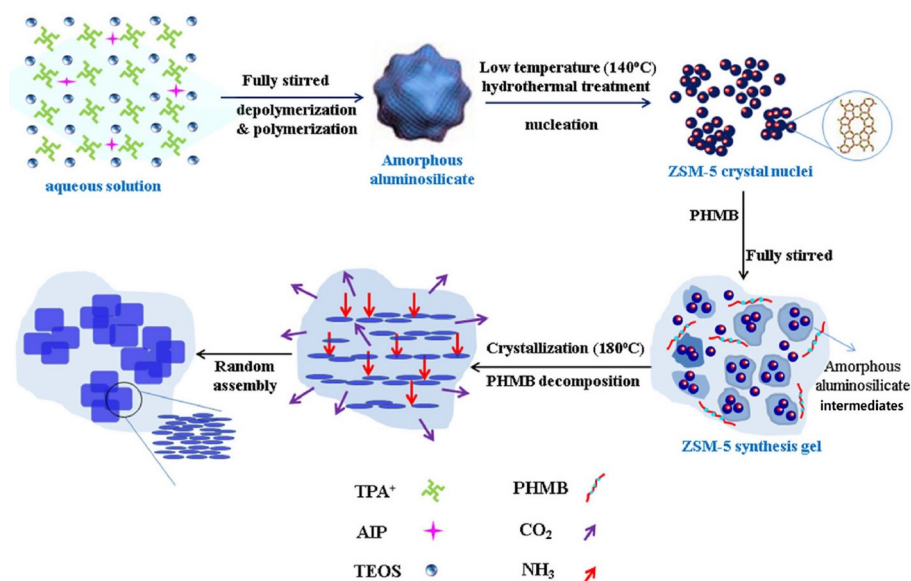


图 6 (网络版彩图) ZSM-5 纳米片的合成示意图^[76]

Figure 6 (Color online) Schematic illustration of the formation of ZSM-5 zeolite nanosheet assemblies [76].

为 Si-O-Si (或 Si-O-Al) 键的水解和缩合提供碱和结晶水, 建立了一种新型无溶剂合成体系, 并成功合成了 10~40 nm 的 ZSM-5 分子筛, 并研究了纳米沸石对白色污染如低密度聚乙烯 (LDPE) 的催化裂解性能^[82], 发现纳米沸石的堆垛结构有利于低密度聚乙烯的裂解, 其裂解温度降低了 45°C。同年, Wang 等^[83]提出一种既不需要模板材料也不需要溶剂参与, 直接通过无模板组装和固态结晶两阶段法合成纳米 ZSM-5 的策略 (图 7)。在固相结晶的过程中, 无定形硅铝酸盐储存在单个纳米凝胶中缓慢转化, 随着硅源、铝源的水解和缩合, 相邻的纳米凝胶通过较弱的固-固相互作用聚集到一起; 当结晶延伸到纳米凝胶的边缘, 新形成的晶体晶核与周围的纳米晶体作用, 最终连接成一块连续的纳米晶体片。值得一提的是该条件下所制备的分子筛在傅克烷基化反应中展现了优异的催化性能, 苯甲醇的转化率高达 71%。该策略不仅大大简化了沸石的合成路线, 还避免了因体系压强过大而导致的安全隐患和常见的液体污染问题, 是绿色工业的重要研究方向。

Chen 等^[84]以浸出的伊利石黏土为原料, 采用无模板、无溶剂的方法合成纳米 ZSM-5。研究发现, 凝胶前驱体加热后形成具有沸石构建单元的非晶态相; 随着晶化时间的延长, 晶核得到激活, 通过消耗固态非晶相开始逐渐生长为晶体, 在此过程中以 Na^+ 离子为结

构导向剂, 避免了有机结构导向剂的后续煅烧步骤和有害气体的产生。Li 等^[85]以伊利石为原料, 水热浸出得到合成分子筛所需的原料底液, 通过固态转化直接制备了形貌均匀、粒径均一的纳米 ZSM-5。相较于普通 ZSM-5, 该方法得到的纳米 ZSM-5 在 MTA 反应中对甲苯选择性更高, 且较小的晶体尺寸减少了大量焦炭的沉积, 提高了催化剂的稳定性。

与传统的水热合成相比, 无溶剂合成路线具有明

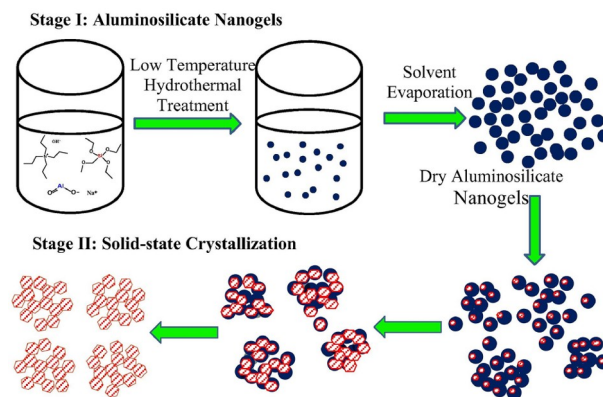


图 7 (网络版彩图) 无介孔模板剂条件固态合成纳米 ZSM-5 聚集体路线示意图^[83]

Figure 7 (Color online) Schematic illustration of the meso-template free synthesis and solid-state crystallization route toward nano ZSM-5 aggregates [83].

显的优势: (1) 合成过程简单, 无需添加溶剂, 极大地降低了溶剂对环境的污染; (2) 充分利用了反应釜的容积, 沸石产率高; (3) 原料利用率高, 合成过程避免了沸石生长所需的物质溶解到溶剂中导致的浪费。

6 蒸汽辅助结晶

水热、溶剂热、离子热等合成策略大多需要大量的溶剂(水、有机溶剂或离子液体)以实现反应物的快速传质^[86], 然而这些方法最终都不可避免地导致了沸石的低产率及二次污染。蒸汽辅助结晶(SAC)法不仅能够制备纳米晶体^[87], 同时可以提高收率、减少有机模板剂用量^[88]。

在极低的TPA⁺离子浓度下, 传统水热技术不适用于合成高Si/Al的纳米ZSM-5。2016年, Rilyanti等^[89]在蒸汽辅助下, 以传统合成法中20%量的有机结构导向剂(OSDA)成功制备了纳米级ZSM-5。同时发现, 在经过较长一段结晶时间后, 样品中出现缺陷的细长晶体逐步向着典型的棺材型取向生长。从工业生产的角度来看, 减少有机结构导向剂在经济成本和环保上都是有益的。

Jia等^[90]采用“干凝胶转化-蒸汽辅助结晶”(DGC-SAC)法在较低的SiO₂含量下成功合成了平均粒径小于50 nm的ZSM-5。得益于在DGC-SAC工艺中晶体的成核次数增加, 使用于晶体生长的无机铝硅酸盐减少, 晶体尺寸也相应减小, 比传统的“水热结晶”工艺具有更高的原料利用率; 并且这些小的纳米晶粒随机堆积的同时还产生了大量的晶间介孔。在甲醛芳构化反应中发现, 蒸汽辅助得到的纳米ZSM-5平均成焦速率更小, 具有更长的催化寿命, 且对轻质芳烃的选择性也显著提高。

Xie等^[91]报道了一种结合固态研磨和蒸汽辅助结晶的高效无有机模板的纳米ZSM-5合成方法。铝硅酸盐前驱体的固态研磨(SSG)避免了溶剂的使用, 在无有机模板剂的条件下采用蒸汽辅助转化(SAC), 使纳米ZSM-5的结晶速度更快。值得注意的是, 在反应器中产生的蒸汽保证了纳米ZSM-5结晶过程中固体原料的均匀受热, 结晶度更高, 粒径更均匀。

蒸汽辅助结晶(SAC)法因收率高、浪费少、模板消耗少的特点而受到越来越多的关注。同时, 蒸汽辅助结晶法对合成原料需求量少却仍能得到具有较高结晶度

的产物, 对实现低料高产的工业合成具有深刻研究意义。

7 可持续原料和母液循环

7.1 绿色原料

传统纳米ZSM-5的合成工艺大多使用复杂、昂贵且对环境不友好的方式处理Al源、Si源, 然而这些处理方式成本高、耗能大、残余废液处理困难、环境污染严重^[92]; 另一方面, 制备纳米沸石过程中大量剩余母液中仍残留有可利用的成分, 直接当作废液处理既增加了工业成本又降低了原料的利用率^[93,94]。因此, 从源头上实现工艺的绿色化、高原子经济效益就显得尤为重要。

随着化学科学技术和工业生产工艺的快速发展, 科学家从矿石和常见原材料中成功提取了铝源和硅源。2009年, Zhu等^[95]以天然高岭土为原料成功合成了具有高结晶度和优异水热稳定性的纳米ZSM-5分子筛。Yue等^[96]将天然铝硅酸盐矿物(累托石/高岭土)通过将碱处理得到高岭土和热活化的硅藻土作为唯一的硅源和铝源, 采用常规水热方法合成了纳米ZSM-5 (图8)。X射线荧光光谱(XRF)结果表明, 两种天然矿物中几乎所有的二氧化硅和氧化铝种类都掺入到沸石晶体之中。

为了减少农业废弃物的浪费, 从中提取高附加价值的化合物, Zhang等^[97]将稻壳灰(RHA)进行回收再利用, 在无溶剂条件下将其转化为纳米ZSM-5分子筛。且与水热合成相比, 该策略具有更高的沸石收率(提升约70%)和低成本等优势。通过对稻壳灰的回收提供了新的绿色替代方案, 进一步减轻了环境和卫生保健问题, 具有较高的实用价值和经济价值。

在纳米ZSM-5的合成工艺中, 如何制备更小粒径的沸石及降低成本一直是工业生产的两个关注焦点。Chen等^[98]提出了以粉煤灰提取的Al(OH)₃为铝源, 提出了从浸出的伊利石黏土中无模板和无溶剂合成均匀六边形结构的层状纳米ZSM-5的新方法。由于有机分子的立体构型的影响, 晶粒尺寸较小, 分布更广, 单分散性好这一成果成功地结合了矿物黏土合成ZSM-5的绿色方法, 实现了矿物黏土的高附加值利用。

2024年, Wang等^[99]从废硅藻土固体废弃物中提取硅铝酸盐为原料, 通过固相转化的方式直接合成了纳米级ZSM-5聚集体。该策略只需要少量的TPAOH作为结构导向剂, 不需要添加其他矿化剂和溶剂, 减少了废

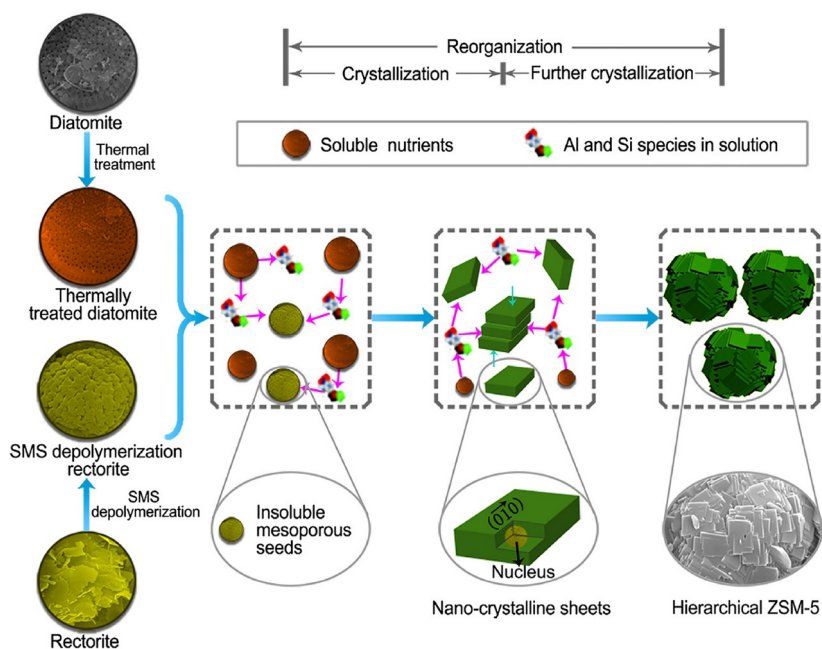


图 8 (网络版彩图)通过纳米级解聚-重组方法从天然矿物合成的纳米片ZSM-5沸石聚集体可能形成过程的示意图^[96]

Figure 8 (Color online) Schematic illustration of a possible formation process of the nanosheet ZSM-5 zeolite aggregates synthesized from natural minerals via the nanoscale depolymerization-reorganization approach ^[96].

液排放并避免了随后的离子交换过程。同年, Kumar等^[100]使用生物柴油衍生的废甘油作为绿色模板制备出单晶尺寸在20~30 nm的ZSM-5聚集体。研究发现, 生物甘油和TPA⁺模板剂均导向了MFI结构的ZSM-5分子筛的生成, 说明生物甘油发挥了与TPA⁺相似的模板作用。该策略可以取代或最大限度地减少昂贵硬模板的使用, 从而降低ZSM-5的合成成本, 在纳米沸石材料的可持续合成中具有重要价值。

7.2 母液循环

传统纳米沸石合成收率低, 部分原料随着废液被遗弃。研究发现废液组成实际上与原合成液的组成非常接近, 直接丢弃会导致大量有价值的化学原料损失。2007年, Larsen等^[101]对水热晶化后的母液进行离心处理, 得到足够大的产物晶粒, 而循环清液中存在非常小的沸石晶体(10 nm以下), 以这些循环液中的小晶体为成核点直接长成更大的晶体。该策略不但节省了原来所需的成核和生长时间, 而且纳米沸石的产率也显著提高了6~10倍。在此基础上, Pan等^[102]对母液循环的合成机理进行研究发现, 回收母液中的ZSM-5碎片/微晶发育成新的晶核, 这些微晶为沸石生长提供了一个

平台, 相比初次成核需要的能量更少。同时, 硅胶表面与循环母液发生“碰撞繁殖”产生了自成核, 在形成较小的晶体颗粒的同时使纳米ZSM-5的结晶诱导期明显缩短。该循环工艺使母液中的残余成分实现了有效的清洁高效利用, 避免了大量废液的排放。

Zong等^[103]提出了在无模板条件下, 将母液以水的形式循环利用, 并作为原料的一部分合成纳米ZSM-5分子筛。随着母液循环次数的增加, 母液中的Si、Al和Na含量逐渐稳定。母液中的初级结构单元的协同作用使纳米ZSM-5团聚体的尺寸显著减小。环己烯水合反应中, 经过9次循环的纳米ZSM-5催化剂的活性与新鲜催化剂几乎相同。该方法为100%原子效率的纳米ZSM-5的可持续合成提供了新的思路, 并为化学工业中沸石材料大规模生产提供了新方向。

8 离子热合成

离子液体的熔点通常低于100℃, 有时甚至低于室温。与传统溶剂相比, 离子液体可以作为多种无机物和有机物的溶剂, 并具有许多明显的优点, 如热稳定性好、合成柔韧性高, 在合成反应中既可以作为溶剂,

又可以作为模板^[104]; 另一方面, 离子热合成可以在常压下进行, 避免了传统水热、溶剂热合成中的高压环境, 消除了安全隐患. 该策略为反应物提供了一种新的化学环境.

优异的微波吸收性能保证了微波技术可以安全地应用于离子热合成^[105], Hoang等^[106]通过微流控(DIM)技术辅助离子液体将沸石的晶化时间从14天缩短到十几小时, 大大提高了合成效率. 且由于离子液体中含有大量的OH⁻, 加入少量F⁻和微量水可进一步促进硅源的水解和缩聚反应, 解决了硅源在离子液体中溶解性较差的问题.

Nokhodiyan等^[107]采用TPAOH和聚氨酯泡沫塑料作为模板剂, 通过离子热处理合成得到包括纳米ZSM-5在内的MFI型分子筛. 该策略使制备时间进一步缩短到2 h. 因此使用离子液体将微波加热技术应用于离子热合成, 既大大缩短了沸石的合成时间; 同时, 由于离子液体优越的吸湿性、非挥发性保持了纳米ZSM-5在高温和环境压力下凝胶结晶具备足够的储水能力和晶体稳定性, 因此被认为是一种安全、快速的工业生产工艺, 对分子筛的批量合成具有重要意义.

9 总结与展望

近年来, 绿色合成策略在纳米级ZSM-5分子筛的制备中展现出巨大潜力^[27], 研究人员通过调节结晶温度、晶化时间、晶化过程、原料及有机模板等条件使纳米级ZSM-5的合成更贴近于绿色环保的目标^[108].

通过低温结晶、晶种辅助结晶、微波/超声辅助合成、无溶剂合成、蒸汽辅助结晶、选择可持续原

料、母液循环等方式, 克服传统纳米ZSM-5在合成工艺中能耗高、结晶周期长、原料利用率低、污染大等缺点(表1). 但当前纳米分子筛的绿色合成在实际工业生产应用中仍存在着一定的局限性:

(1) 相比于常规分子筛, 纳米晶体的制备周期仍然较长: 为得到纳米级的分子筛, 大部分绿色合成策略中结晶周期通常为数天甚至数周的时间, 特别是在低温结晶和母液循环等策略中, 由于化学动力学的限制, 导致制备过程需要延长结晶周期以达到控制晶粒尺寸及结晶度的目的, 在规模化制备中存在较大的阻力. 因此, 在保持绿色合成条件的基础上缩短纳米分子筛的结晶周期仍然是当前的研究重点

(2) 在绿色合成方法中, 几乎所有的合成体系都不可避免地使用了大量的模板剂或溶剂, 在处理的过程中会产生有毒有害气体或废液, 对环境造成二次污染. 如何在既无有机模板剂又无溶剂的体系中可控制备多种纳米分子筛是今后的重点研究方向之一.

(3) 大多数绿色合成方法都是独立的, 各策略之间总是存在着一定的竞争关系. 例如, 许多种类的沸石可以在无溶剂条件下制备, 但仍然需要有机模板的存在; 在微波条件下辅助合成可以降低能耗, 节约结晶时间, 但会导致体系压强增大; 利用可持续原料、母液循环合成可以在源头上实现绿色理念, 但原料的预处理仍会产生大量废料及污水. 因此, 探索多种绿色路线的合理组合在合成纳米沸石方面可能具有广阔的前景.

面对上述问题与挑战, 科研人员应在改进完善已有的合成策略的基础上, 不断设计开发出更高效环保的普适性纳米级ZSM-5绿色合成策略, 以期待大规模、绿色环保的纳米级ZSM-5的工业生产.

表 1 不同绿色合成策略的优势与局限性

Table 1 Advantages and limitations of different green synthesis strategies

结晶方式	优势	局限性
低温结晶	结晶度高, 产物结构完整, 热稳定性高	晶化速率较慢
晶种诱导结晶	结晶时间短, 结晶度高, 有机模板剂使用量小(或不使用), 减少污染	晶种的制备成本高, 循环再利用性差
超声辅助结晶	结晶速率快, 结晶度高, 晶体形貌易于控制	能量消耗大, 规模放大难度高, 对原料的普适性差, 设备要求高
无溶剂结晶	避免大量溶剂的使用及处理, 减少污染	产物纯度和结晶度较低, 合成时间长
蒸汽辅助结晶	改善晶体形貌, 结晶时间较短	能耗高, 可能破坏产物结构的有序性
绿色原料	原料成本低	产物纯度和结晶度较低, 原料需要预处理
母液循环	原料利用率高	结晶度和形貌控制难度大
离子热合成	热稳定性好, 产物柔韧性高	离子液体制备成本高

参考文献

- 1 Anastas P, Eghbali N. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 301–312
- 2 Tundo P, Anastas P, Black DSC, Breen J, Collins TJ, Memoli S, Miyamoto J, Polyakoff M, Tumas W. *Pure Appl Chem*, 2000, 72: 1207–1228
- 3 Abd Elkodous M, Hamad HA, Abdel Maksoud MIA, Ali GAM, El Abboubi M, Bedir AG, Eldeeb AA, Ayed AA, Gargar Z, Zaki FS, Farage DAM, Matsuda A, Abdelnour MR, Sabra BA, Elsayed A, Abdelrazek TA, Abdelhameed ST, Gharieb MA, Rabee MM, Aboeldiar SA, Abdo NA, Elwakeel AM, Mahmoud AS, Elsaid MMM, Omar WM, Hania RA, Mahmoud NG, Elsayed ASS, Mohamed TM, Sewidan MA, Sayed MAM, Abbas AA, Elsayed AH, Alazab AM, Basyooni MA, Magdy M, Mashaly EA, Salem OM, Saber S, Hafez AA, Tan WK, Kawamura G. *Nanotechnol Rev*, 2022, 11: 2215–2294
- 4 Zimmerman JB, Anastas PT, Erythropel HC, Leitner W. *Science*, 2020, 367: 397–400
- 5 Horváth IT, Anastas PT. *Chem Rev*, 2007, 107: 2169–2173
- 6 Zhang K, Ostraat ML. *Catal Today*, 2016, 264: 3–15
- 7 Vogt ETC, Weckhuysen BM. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 7342–7370
- 8 Moreno-Recio M, Santamaría-González J, Maireles-Torres P. *Chem Eng J*, 2016, 303: 22–30
- 9 Li L, Kong Z, Xue Y, Wang T, Kato H, Li YY. *Sci Total Environ*, 2020, 699: 134370
- 10 Silva LL, Florindo BR, Catuzo GL, Zapelini IW, Cardoso JVS, Luna FMT, Cavalcante Jr. CL, Martins L. *Mol Catal*, 2022, 529: 112557
- 11 He S, Zuur K, Santosa DS, Heeres A, Liu C, Pidko E, Heeres HJ. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 281: 119467
- 12 Jun Y, Lee S, Lee K, Choi M. *Microporous Mesoporous Mater*, 2017, 245: 16–23
- 13 Song W, Justice RE, Jones CA, Grassian VH, Larsen SC. *Langmuir*, 2004, 20: 8301–8306
- 14 Viswanadham N, Kamble R, Singh M, Kumar M, Murali Dhar G. *Catal Today*, 2009, 141: 182–186
- 15 Jia Y, Shi Q, Wang J, Ding C, Zhang K. *RSC Adv*, 2020, 10: 29618–29626
- 16 Choi M, Na K, Kim J, Sakamoto Y, Terasaki O, Ryoo R. *Nature*, 2009, 461: 246–249
- 17 Firoozi M, Baghalha M, Asadi M. *Catal Commun*, 2009, 10: 1582–1585
- 18 Rownaghi AA, Hedlund J. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 11872–11878
- 19 Konno H, Tago T, Nakasaka Y, Ohnaka R, Nishimura J, Masuda T. *Microporous Mesoporous Mater*, 2013, 175: 25–33
- 20 Abelló S, Bonilla A, Pérez-Ramírez J. *Appl Catal A-Gen*, 2009, 364: 191–198
- 21 Na K, Choi M, Ryoo R. *Microporous Mesoporous Mater*, 2013, 166: 3–19
- 22 Koohsaryan E, Anbia M. *Chin J Catal*, 2016, 37: 447–467
- 23 Khan W, Jia X, Wu Z, Choi J, Yip A. *Catalysts*, 2019, 9: 127
- 24 Pan T, Wu Z, Yip ACK. *Catalysts*, 2019, 9: 274
- 25 Fu T, Zhou H, Li Z. *Fuel Processing Tech*, 2021, 211: 106594
- 26 Pan F, Lu X, Wang T, Yan Y. *Mater Lett*, 2017, 196: 245–247
- 27 Mirshafiee F, Khoshbin R, Karimzadeh R. *J Cleaner Production*, 2022, 361: 132159
- 28 Koo JB, Jiang N, Saravanamurugan S, Bejblova M, Musilova Z, Čejka J, Park SE. *J Catal*, 2010, 276: 327–334
- 29 Zhou L, Wang M, Yang S, Guo W, Pu X, He Y, Zhu J, Wang B, Zheng M, Liu S, Zhang Y. *Ultrason Sonochem*, 2022, 88: 106098
- 30 Shi L, Wang J, Li N, Lin S. *J Alloys Compd*, 2017, 695: 2488–2498
- 31 He X, Ge T, Hua Z, Zhou J, Lv J, Zhou J, Liu Z, Shi J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 7118–7124
- 32 Liu Y, Han S, Guan D, Chen S, Wu Y, Yang Y, Jiang N. *Microporous Mesoporous Mater*, 2019, 280: 324–330
- 33 Xi D, Sun Q, Chen X, Wang N, Yu J. *Chem Commun*, 2015, 51: 11987–11989
- 34 Ma Z, Yu J, Dai S. *Adv Mater*, 2009, 22: 261–285
- 35 Meng X, Xiao FS. *Chem Rev*, 2014, 114: 1521–1543
- 36 Mintova S, Gilson JP, Valtchev V. *Nanoscale*, 2013, 5: 6693–6703
- 37 Maghfirah A, Ilmi MM, Fajar ATN, Kadja GTM. *Mater Today Chem*, 2020, 17: 100348
- 38 Liu C, Gu W, Kong D, Guo H. *Microporous Mesoporous Mater*, 2014, 183: 30–36
- 39 Wu Z, Zhao K, Zhang Y, Pan T, Ge S, Ju Y, Li T, Dou T. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 10737–10749
- 40 Yang J, Yu S, Hu H, Zhang Y, Lu J, Wang J, Yin D. *Chem Eng J*, 2011, 166: 1083–1089

- 41 Aguado J, Serrano DP, Escola JM, Rodríguez JM. *Microporous Mesoporous Mater*, 2004, 75: 41–49
- 42 Kadja GTM, Fabiani VA, Aziz MH, Fajar ATN, Prasetyo A, Suendo V, Ng EP, Mukti RR. *Adv Powder Tech*, 2017, 28: 443–452
- 43 Wang J, Groen JC, Yue W, Zhou W, Coppens MO. *J Mater Chem*, 2008, 18: 468–474
- 44 Fu H, Gu Y, Gao T, Li F, Gu H, Ge H, Liu Y, Li Z, Lin H, Cao J. *Chin J Chem Eng*, 2024, 65: 92–105
- 45 Chen Z, Li Z, Zhang Y, Chevella D, Li G, Chen Y, Guo X, Liu J, Yu J. *Chem Eng J*, 2020, 388: 124322
- 46 Feng G, Cheng P, Yan W, Boronat M, Li X, Su JH, Wang J, Li Y, Corma A, Xu R, Yu J. *Science*, 2016, 351: 1188–1191
- 47 Feng C, Su X, Wang W, Xu S, Fan B, Xin Q, Wu W. *Microporous Mesoporous Mater*, 2021, 312: 110780
- 48 Zhang L, Wang X, Shi C. *Inorg Chem Front*, 2022, 9: 1992–2000
- 49 Majano G, Darwiche A, Mintova S, Valtchev V. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 7084–7091
- 50 Chen YH, Han DM, Zhang Q. *Adv Powder Tech*, 2022, 33: 103666
- 51 Reding G, Mäurer T, Kraushaar-Czarnetzki B. *Microporous Mesoporous Mater*, 2003, 57: 83–92
- 52 Wakihara T, Ihara A, Inagaki S, Tatami J, Sato K, Komeya K, Meguro T, Kubota Y, Nakahira A. *Cryst Growth Des*, 2011, 11: 5153–5158
- 53 Qin Z, Lakiss L, Tosheva L, Gilson J-, Vicente A, Fernandez C, Valtchev V. *Adv Funct Mater*, 2013, 24: 257–264
- 54 Chen H, Wang Y, Sun C, Gao F, Sun L, Wang C, Wang Z, Wang X. *Catal Commun*, 2017, 100: 107–111
- 55 Jiang X, Su X, Bai X, Li Y, Yang L, Zhang K, Zhang Y, Liu Y, Wu W. *Microporous Mesoporous Mater*, 2018, 263: 243–250
- 56 Fan C, Wang Y, Li H, Wang X, Sun C, Zhang X, Wang C, Wang S. *New J Chem*, 2018, 42: 17043–17055
- 57 Javdani A, Ahmadpour J, Yaripour F. *Microporous Mesoporous Mater*, 2019, 284: 443–458
- 58 Han S, Liu Y, Yin C, Jiang N. *Microporous Mesoporous Mater*, 2019, 275: 223–228
- 59 Jeon MY, Kim D, Kumar P, Lee PS, Rangnekar N, Bai P, Shete M, Elyassi B, Lee HS, Narasimharao K, Basahel SN, Al-Thabaiti S, Xu W, Cho HJ, Fetisov EO, Thyagarajan R, Dejacó RF, Fan W, Mkhoyan KA, Siepmann JI, Tsapatsis M. *Nature*, 2017, 543: 690–694
- 60 Wang J, Zhang R, Han L, Wang J, Zhao L. *J Solid State Chem*, 2020, 290: 121536
- 61 Zhang R, Zhao P, Han L, Wang J, Zhao L. *Microporous Mesoporous Mater*, 2021, 312: 110754
- 62 Kim HS, Kang SK, Zhang H, Tikue ET, Lee JH, Lee PS. *Energies*, 2021, 14: 485
- 63 Hou Z, Mi X, Li X, Liu H. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60: 12100–12108
- 64 Wang X, Ji Z, Jiao Q, Jiao C, Ma X, Wang Q, Zheng J, Zhang L, Liu Y, Li W, Li R. *Preprints*, 2023, 1: 1272
- 65 Zhou YW, Chen YF, Jiang K, Liu Z, Mao ZJ, Zhang WY, Lin WF, Cai WB. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 280: 119393
- 66 Xu H, Zeiger BW, Suslick KS. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 2555–2567
- 67 Kong J, Sheng X, Zhou Y, Zhang Y, Zhou S, Zhang Z. *J Porous Mater*, 2014, 21: 241–249
- 68 Moradiyan E, Halladj R, Askari S. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 1871–1882
- 69 Zhuang S, Hu Z, Huang L, Qin F, Huang Z, Sun C, Shen W, Xu H. *Catal Commun*, 2018, 114: 28–32
- 70 Yit Siew Ng T, Leng Chew T, Fong Yeong Y. *Mater Today-Proc*, 2019, 16: 1935–1941
- 71 Chen CT, Iyoki K, Yonezawa Y, Okubo T, Wakihara T. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 11516–11524
- 72 Sivalingam S, Sen S. *J Mater Res Tech*, 2020, 9: 14853–14864
- 73 Hamza W, Dammak N, Hadjltaief HB, Eloussaief M, Benzina M. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2018, 163: 365–371
- 74 Hu Y, Liu C, Zhang Y, Ren N, Tang Y. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, 119: 306–314
- 75 Kim S, Lauterbach J. *Microporous Mesoporous Mater*, 2021, 328: 111446
- 76 Su X, Liu B, Feng C, Wu W. *Microporous Mesoporous Mater*, 2022, 344: 112215
- 77 Ning F, Cong W. *J Manufacturing Processes*, 2020, 51: 174–190
- 78 Sadeghpour P, Haghighi M, Ebrahimi A. *Ultrasons SonoChem*, 2021, 72: 105416
- 79 Meng X, Xiao FS. *Chem Rev*, 2013, 114: 1521–1543
- 80 Maghfirah A, Ilmi MM, Fajar ATN, Kadja GTM. *Mater Today Chem*, 2020, 17: 100348
- 81 Ren L, Wu Q, Yang C, Zhu L, Li C, Zhang P, Zhang H, Meng X, Xiao FS. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 15173–15176
- 82 Luo W, Yang X, Wang Z, Huang W, Chen J, Jiang W, Wang L, Cheng X, Deng Y, Zhao D. *Microporous Mesoporous Mater*, 2017, 243: 112–118
- 83 Wang Y, Song J, Baxter NC, Kuo GT, Wang S. *J Catal*, 2017, 349: 53–65
- 84 Chen S, Guan D, Zhang Y, Wang Z, Jiang N. *Microporous Mesoporous Mater*, 2019, 285: 170–177

- 85 Li X, Han S, Guan D, Jiang N, Xu J, Park SE. *Appl Clay Sci*, 2021, 203: 106028
- 86 Groen JC, Zhu W, Brouwer S, Huynink SJ, Kapteijn F, Moulijn JA, Pérez-Ramírez J. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 355–360
- 87 Chang CC, Cho HJ, Wang Z, Wang X, Fan W. *Green Chem*, 2015, 17: 2943–2951
- 88 Luo Y, Zhu Y, Pan J, Chen X. *Green Chem*, 2020, 22: 1681–1697
- 89 Rilyanti M, Mukti RR, Kadja GTM, Ogura M, Nur H, Ng EP, Ismunandar EP. *Microporous Mesoporous Mater*, 2016, 230: 30–38
- 90 Jia Y, Wang J, Zhang K, Chen G, Yang Y, Liu S, Ding C, Meng Y, Liu P. *Powder Tech*, 2018, 328: 415–429
- 91 Xie H, Xu W, Ran S, Li X, Li B, Li Y, Wang L. *Microporous Mesoporous Mater*, 2022, 345: 112238
- 92 Jermy BR, Tanimu A, Siddiqui MA, Qureshi ZS, Aitani A, Akah A, Xu Q, AlHerz M. *Fuel Processing Tech*, 2023, 241: 107610
- 93 Wang J, Groen JC, Yue W, Zhou W, Coppens MO. *Chem Commun*, 2007, 44: 4653–4655
- 94 Wang Y, Wu J, Wang S. *RSC Adv*, 2013, 3: 12635–12640
- 95 Zhu J, Cui Y, Wang Y, Wei F. *Chem Commun*, 2009, 22: 3282–3284
- 96 Yue Y, Liu H, Yuan P, Li T, Yu C, Bi H, Bao X. *J Catal*, 2014, 319: 200–210
- 97 Zhang C, Li S, Bao S. *Waste Biomass Valor*, 2018, 10: 2825–2835
- 98 Chen Y, Cong S, Wang Q, Han H, Lu J, Kang Y, Kang W, Wang H, Han S, Song H, Zhang J. *J Hazard Mater*, 2018, 349: 18–26
- 99 Wang W, Yin H, Jiang N, Jin G, Wang Z. *J Environ Chem Eng*, 2024, 12: 112239
- 100 Kumar M, Singh V, Kumar S, Tathod AP, Arumugam S, Viswanadham N. *Langmuir*, 2024, 40: 2686–2697
- 101 Larsen SC. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 18464–18474
- 102 Pan H, Pan Q, Zhao Y, Luo Y, Shu X, He M. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 7294–7302
- 103 Zong L, Xu H, Wang X, Wei H. *New J Chem*, 2021, 45: 8582–8590
- 104 Schmidt F, Lohe MR, Büchner B, Giordanino F, Bonino F, Kaskel S. *Microporous Mesoporous Mater*, 2013, 165: 148–157
- 105 Morris RE. *Chem Commun*, 2009, 2990
- 106 Hoang PH, Park HS, Kim DP. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 14765–14770
- 107 Nokhodiyan Isfahani N, Bahadori M, Marandi A, Tangestaninejad S, Moghadam M, Mirkhani V, Beheshti M, Afzali N. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 11970–11978
- 108 Bensafi B, Chouat N, Djafri F. *Coord Chem Rev*, 2023, 496: 215397

Research progress in green synthesis of nano-sized ZSM-5

Jinyang Chu, Jialiang Wang, Danyang Du, Hongdan Zhang^{*}, Peng Cheng^{*}

Institute of Catalysis for Energy and Environment, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China

**Corresponding authors (email: zhanghd11@163.com; chengp1987@126.com)*

Abstract: As a type of zeolite with high catalytic activity and high stability, nano ZSM-5 plays an important role in various fields of industry. However, a large amount of expensive and non-recyclable organic templates, as well as the high energy consumption caused by long-term crystallization, limit the application of nano ZSM-5 and cause environmental pollution. In addition, high temperature leads to excessive pressure in autoclave, posing safety hazard. Therefore, developing green synthesis strategies for nano ZSM-5 zeolite is of great significance. In this review, green synthesis methods of nano ZSM-5 in recent years are systematically described based on “green chemistry” principles. The advantages and limitations of different green synthesis methods are compared, and their development directions are prospected.

Keywords: nano ZSM-5, green synthesis, crystallization time, low energy consumption, crystallinity

doi: [10.1360/SSC-2024-0256](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0256)