

改性 HZSM-5 催化乙醇脱水制乙烯的研究

沈德建, 刘宗章, 张敏华*

(1. 天津大学 石油化工技术开发中心, 天津 300072; 2. 天津大学 绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072)

摘 要: 采用离子交换法分别制备了铁、钴、镍改性的 HZSM-5 分子筛催化剂. 在连续流动固定床微型反应装置上对催化剂进行了活性评价, 结果表明镍改性的催化剂具有较好的低温活性. 采用透射电镜 (TEM), X 射线衍射 (XRD), 吡啶程序升温脱附 (Py-TPD), N_2 -吸附脱附和程序升温氧化 (TPO) 等手段对催化剂反应前后的物性进行了表征, 结果表明催化剂的表面酸性决定其催化乙醇脱水的性能. 镍改性后, 降低了催化剂的强酸量、增加了弱酸量, 有利于乙醇转化率和乙烯选择性的提高, 镍是比较合适的改性金属. 以镍改性的 HZSM-5 为催化剂, 对乙醇脱水制乙烯反应的工艺条件进行了优化.

关 键 词: 乙醇; 乙烯; HZSM-5; 催化脱水

中图分类号: O643.32; TQ426

文献标识码: A

乙烯是重要的化工基础原料, 由乙烯可以生产一系列的化工产品, 如聚乙烯、乙二醇、环氧乙烷和聚氯乙烯等^[1]. 工业上乙烯的生产主要来自于石脑油或天然气等烃类的裂解. 然而石油路线生产乙烯反应温度高, 能耗大, 并且产生大量的 CO_2 . 近些年石油资源的紧缺、原油价格的上涨以及石油路线生产乙烯带来的环境问题迫使人们寻求新的可持续发展的乙烯生产工艺^[2-4]. 其中采用可再生的生物质发酵获得的乙醇溶液为原料, 催化脱水制备乙烯的方法近些年来受到广泛关注^[5,6]. 目前报道的乙醇脱水催化剂主要有 $\gamma-Al_2O_3$, 杂多酸(盐)和分子筛等, 其中 HZSM-5 分子筛最有工业化应用前景^[7-9]. 然而 HZSM-5 表面酸性较强, 在乙醇脱水反应中生成的乙烯容易低聚, 进而积碳失活; 在大量水存在时, 高温下 HZSM-5 易发生骨架脱铝, 严重时造成催化剂的不可逆失活^[10,11]. 不理想的抗积碳能力和水热稳定性限制了其工业化应用. 为解决这些问题许多研究者对 HZSM-5 进行改性以改善其催化性能. Mao^[12] 等, 采用浸渍的方法用 Mn 和 Zn 对 HZSM-5 改性, 改性后乙烯的选择性得到很大提高; Ramesh 等^[13], 报道了磷改性后 HZSM-5 的活性和乙烯选择性都很高. 但是以上改性 HZSM-5 催化乙醇脱水制乙烯的反应温度很高, 达 400 °C, 因此能耗很大.

目前关于低温下乙醇脱水制乙烯催化剂的研究报道还较少, 低温反应不仅可以减小能耗, 而且可以有有效的减缓分子筛骨架脱铝, 提高催化剂的稳定性. 我们采用离子交换法, 分别引入 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 3 种不同离子对 HZSM-5 分子筛进行改性, 期望找出合适的活性金属, 使改性 HZSM-5 有较好的低温活性.

1 实验部分

1.1 试剂与原料

HZSM-5 分子筛 ($SiO_2/Al_2O_3 = 38$): 南开大学催化剂厂; 无水乙醇: 分析纯, 天津市江天化工技术有限公司; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: 分析纯, 天津市光复科技发展有限公司; $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$: 分析纯, 天津博迪化工股份有限公司.

1.2 催化剂制备

用 HZSM-5 分子筛原粉, 加入一定量 0.4 mol/L 的硝酸镍溶液. 在 80 °C 搅拌回流条件下进行离子交换 8 h. 之后抽滤, 用去离子水洗涤, 在 100 °C 干燥 6 h, 540 °C 焙烧 5 h, 此时完成一次离子交换. 为了达到一定的交换度, 分子筛经过一次离子交换后, 再进行第二次离子交换. 将第二次离子交换后的分子筛压片、过筛 (粒径 0.90 ~ 0.45 mm) 制得 Ni 改性的 HZSM-5 分子筛, 标记为 Ni-Z-0.12%

收稿日期: 2012-03-28; 修回日期: 2012-05-03.

作者简介: 沈德建, 男, 生于 1986 年, 硕士研究生.

* 通讯联系人, Tel: 022-27406119; E-mail mhzhzhang@tju.edu.cn.

(0.12% 是 ICP 测定的分子筛上 Ni 的质量百分数)

同样的方法,采用两次离子交换制备 Fe 和 Co 改性的催化剂 Fe-Z-0.24%、Co-Z-0.17% (0.24% 和 0.17% 分别是 ICP 测定的分子筛上 Fe 和 Co 的质量百分数)。

1.3 催化剂的表征

采用透射电子显微镜 (HRTEM, FEI Tecnai G2 F20) 观察催化剂上改性物种的分散情况;采用荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert PRO 型 X-射线衍射仪进行 XRD 分析, Cu K α , 扫描范围 5° ~ 35°, 管电流 30 A, 电压 40 kV, 扫描速率为 5°/min; 在美国 TJA 公司的 Atomscan16 型电感耦合等离子体元素分析仪上分析交换上的元素含量;在美国 Quantachrome 公司生产的 Autosorb-1 型吸附仪上,测定比表面积、孔体积和孔径;采用 AutochemII2920 (Micromeritic, USA) 吸附仪进行吡啶程序升温脱附 (Py-TPD) 测定催化剂的酸强度. TCD 检测器, 电流 70 mA, 载气为氦气, 流量为 50 mL/min; 采用 AutochemII 2920 吸附仪, 进行程序升温氧化反应 (TPO) 测定反应后催化剂的积碳情况. 反应气氛为氮氧混合气 (氧气体积分数为 5%), 反应尾气由质谱监测。

1.4 催化剂的性能评价

乙醇脱水制乙烯反应在天津先权仪器有限公司生产的 WFSM3010 型固定床微型反应装置中进行, 如图 1. 反应器是内径为 8 mm 的石英管. 催化剂的用量是 0.5 g, 催化剂床层上部填充一段石英砂用来预热和混合反应物. 在通入反应物之前, 在 500 °C、50 mL/min N₂ 气氛下对催化剂活化 2 h. 乙醇溶液由日本生产的 NP-KX-105 型微量计量泵注入, 经预热器汽化后进入反应器. 反应产物经冷凝器和气液分离器后, 气相产物由气相色谱 Agilent 1790 (TCD 检测器, 色谱柱: HP-INNOWax) 在线分析, 液相产物由气相色谱 Agilent 7890 (TCD 检测器, 色谱柱: GS-CARBONPLOT) 取样分析。

$$X_{EtOH} = \frac{N_{EtOH,in} - N_{EtOH,out}}{N_{EtOH,in}} \times 100$$

$$S_{Ethylene} = \frac{N_{ethylene}}{N_{EtOH,in} - N_{EtOH,out}} \times 100$$

X_{EtOH} 是乙醇的转化率, $N_{EtOH,in}$ 是通入反应器中乙醇的摩尔数, $N_{EtOH,out}$ 是未反应乙醇的摩尔数, $S_{Ethylene}$ 是乙烯的选择性, $N_{ethylene}$ 是反应生成的乙烯的摩尔数 (与生成乙烯所消耗的乙醇的摩尔数相等)。

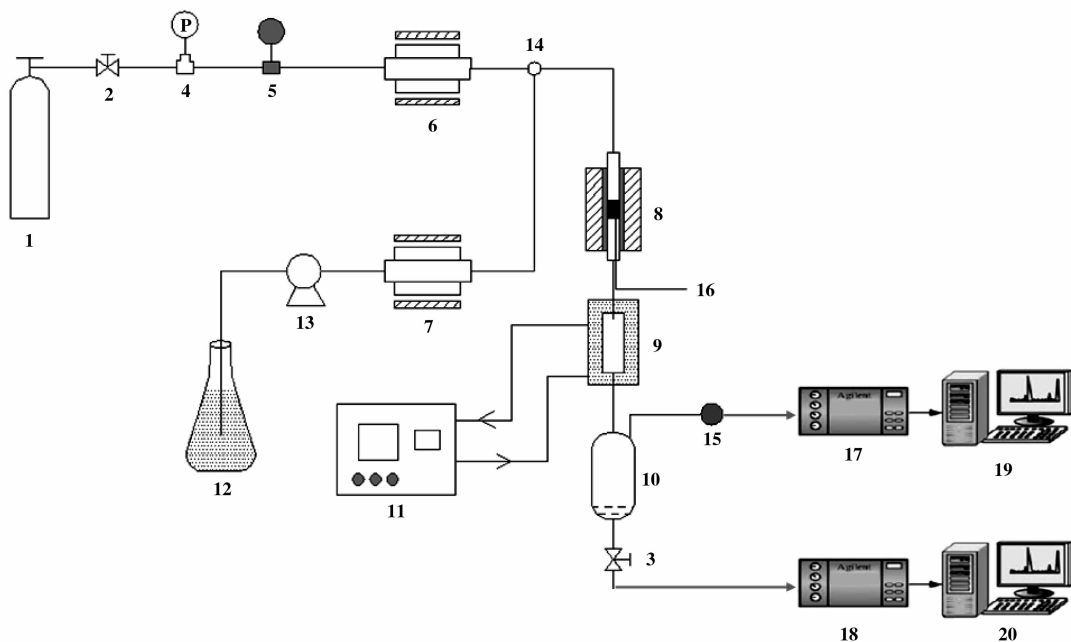


图 1 催化剂活性评价装置

Fig. 1 Experimental set-up for catalysts activity test

1-N₂; 2、3-valve; 4-pressure gauge; 5-flowmeter; 6、7-preheater; 8-reactor; 9-condenser; 10-gas liquid separator; 11-circulating condenser at constant temperature; 12-ethanol tank; 13-metering pump; 14-tee; 15-six-port valve; 16-thermocouple; 17-gas chromatography of Agilent 1790; 18-gas chromatography of Agilent 7890; 19、20-data acquisition system

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性评价

在反应温度 260 ℃，质量空速 2 h⁻¹，0.1 MPa，50% (v) 乙醇水溶液为原料的条件下考察不同金属改性催化剂的活性。前两个小时为反应稳定时间，从第三个小时开始取样分析，乙醇转化率与乙烯选择性近 10 h 的评价结果见图 2 和图 3。

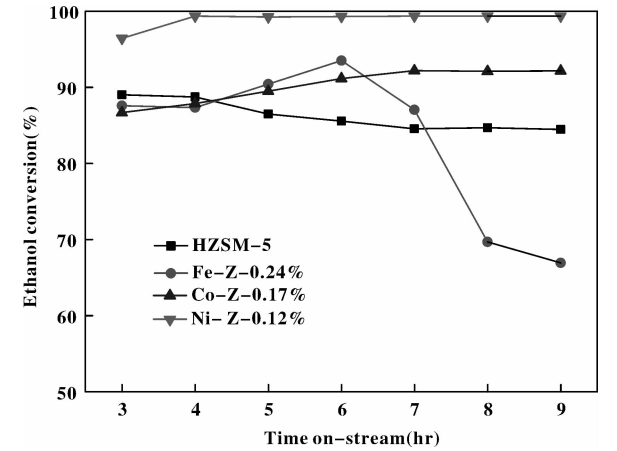


图 2 各催化剂上乙醇的转化率

Fig. 2 Ethanol conversion over different zeolites

从图 2 可以看出 HZSM-5 上在刚开始反应时乙醇的转化率为 89.0%，随着反应的进行转化率逐渐下降；Fe-Z-0.24% 上乙醇的转化率随着反应的进行先升高，而后迅速降低；Co-Z-0.17% 在刚开始反应时乙醇的转化率为 86.7%，之后随着反应的进行转化率稍有升高，稳定后达 92.1%；Ni-Z-0.12% 上乙

醇的转化率在反应不久后就稳定在 99.3% 以上。从图 3 可以看出 Co-Z-0.17% 和 Ni-Z-0.12% 上乙烯的选择性较高，反应稳定后两种催化剂上乙烯的选择性达 97.6% 以上，而 HZSM-5 和 Fe-Z-0.24% 上乙烯的选择性较低。以上结果表明 Ni-Z-0.12% 在考察的反应条件下乙醇转化率和乙烯选择性都很高，是合适的乙醇脱水制乙烯催化剂。

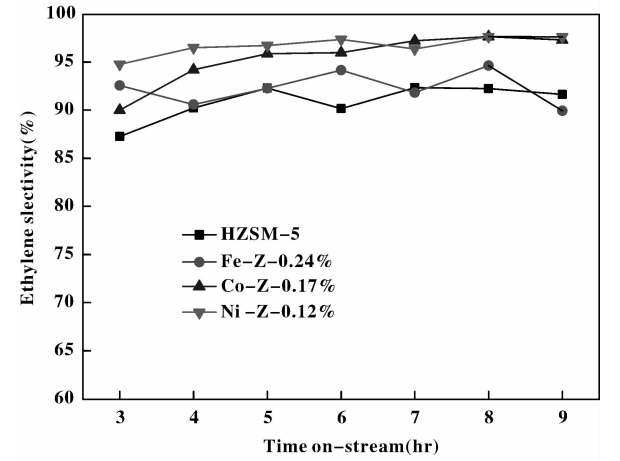


图 3 各催化剂上乙烯的选择性

Fig. 3 Ethylene selectivity over different zeolites

2.2 催化剂表征

2.2.1 催化剂的 TEM 表征 对改性分子筛进行了 TEM 测试，结果见图 4 (仅给出 Ni-Z-0.12% 的 TEM 照片作为代表)。TEM 结果表明所有改性样品均看不到改性物种聚集的颗粒，这说明改性金属在 HZSM-5 中是高度分散的。

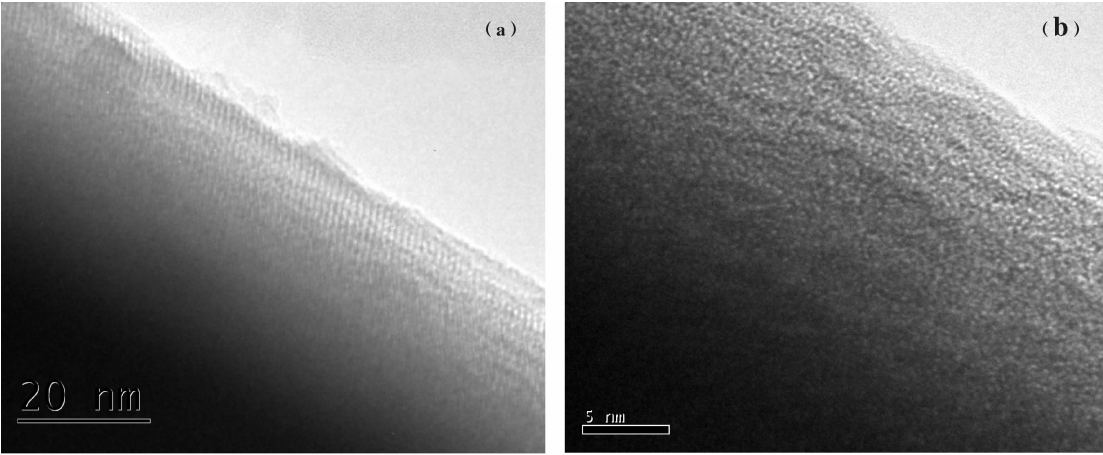


图 4 Ni-Z-0.12% 的扫描电镜照片

Fig. 4 Transmission electron micrographs of Ni-Z-0.12%

2.2.2 催化剂的表面酸性 图 5 为不同金属改性催化剂的 Py-TPD 曲线. 所有样品的 Py-TPD 曲线都有两个不同温度下的脱附峰, 低温下的脱附峰对应催化剂的弱酸中心, 高温下的脱附峰对应强酸中心. 脱附峰的峰面积可以表示催化剂表面酸量的相对多少. 对峰面积进行积分, 求出催化剂样品的总酸量, 弱酸量和强酸量, 结果见表 1. 从表 1 可以看出和改性前相比, Fe-Z-0.24% 总酸量增多, 弱酸量和强酸量都增多; Co-Z-0.17% 总酸量明显减少, 弱酸量和强酸量都减少; Ni-Z-0.12% 总酸量稍有减少, 但弱酸量比改性前增多, 强酸量减少. 并且 Co 和 Ni 改性后高温脱附峰的峰顶温度向低温方向移动, 表明 Ni 和 Co 改性后催化剂强酸中心的酸强度减弱. Ni 改性后可能是产生了新的相对较弱的酸中心. 结合评价结果, Co-Z0.17% 和 Ni-Z-0.12% 上乙烯的选择性明显提高, 表明降低催化剂的强酸量和酸强度可以减少副反应的发生, 提高乙烯的选择

性^[14-16]. 但 Co-Z0.17% 上乙醇的转化率不高, 可能是由于总酸量太低, 活性中心太少所致.

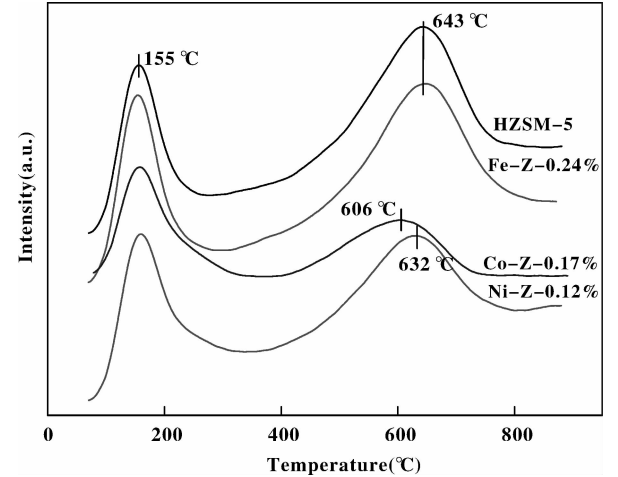


图 5 HZSM-5, Fe-Z-0.24%, Co-Z-0.17% 和 Ni-Z-0.12% 的 Py-TPD 曲线

Fig. 5 Py-TPD profiles of HZSM-5, Fe-Z-0.24%, Co-Z-0.17% and Ni-Z-0.12%

表 1 各分子筛样品的相对酸量

Table 1 Surface acidity of different zeolite samples

Catalysts	Total acidic sites	Weak acidic sites	Strong acidic sites
HZSM-5	1.00	0.36	0.64
Fe-Z-0.24%	1.16	0.39	0.77
Co-Z-0.17%	0.60	0.31	0.29
Ni-Z-0.12%	0.93	0.46	0.47

2.2.3 反应前后催化剂的物相结构分析 采用 X 射线衍射对改性前后的新鲜催化剂及反应之后的催化剂进行了物相分析, 见图 6. 从图 6(a) 可以看出, 铁、钴、镍改性后, 除了 MFI 分子筛的特征衍射峰外并没有出现其它的特征衍射峰, 说明改性后催化剂的晶型结构没有发生变化, 分子筛衍射峰的峰强度均有所降低, 可能是由于改性造成分子筛骨架部分脱铝, 使得分子筛的相对结晶度降低. 从图 6(b) 可以看出, 用于反应之后分子筛的 ZSM-5 特征衍射峰都存在, 只是峰强度降低, 说明反应之后其晶体结构仍属于 ZSM-5 结构. 稍有不同的是新鲜催化剂中在 $2\theta = 23.0^\circ$ 和 $2\theta = 23.3^\circ$ 的两个峰, 在反应后的催化剂中合并为 $2\theta = 23.1^\circ$ 的一个峰, 说明催化剂由正交晶系转变为四方晶系. 这种现象的原

因可能是由于催化剂的部分表面羟基被生成的积碳所取代, 并使催化剂的孔分布和其它物化性质发生变化^[17].

2.2.4 反应前后比表面积及微孔结构分析 反应前后催化剂样品的比表面积, 微孔孔径及孔容数据见表 2. 可以看出新鲜催化剂中, 相对于未改性的 HZSM-5, 改性后分子筛的孔径和孔容变化不大, Fe-Z-0.24% 和 Ni-Z-0.12% 的比表面积增加, Co-Z-0.17% 的比表面积减小. 这可能是由于 Ni 和 Fe 改性后, 分子筛有新的微孔产生, 致使催化剂比表面积增大^[18]. 反应后的催化剂比表面积、孔体积和孔径都有不同程度的减小, 尤其是 Fe-Z-0.12% 反应后比表面积减小的明显, 说明 Fe-Z-0.12% 有较多积碳生成.

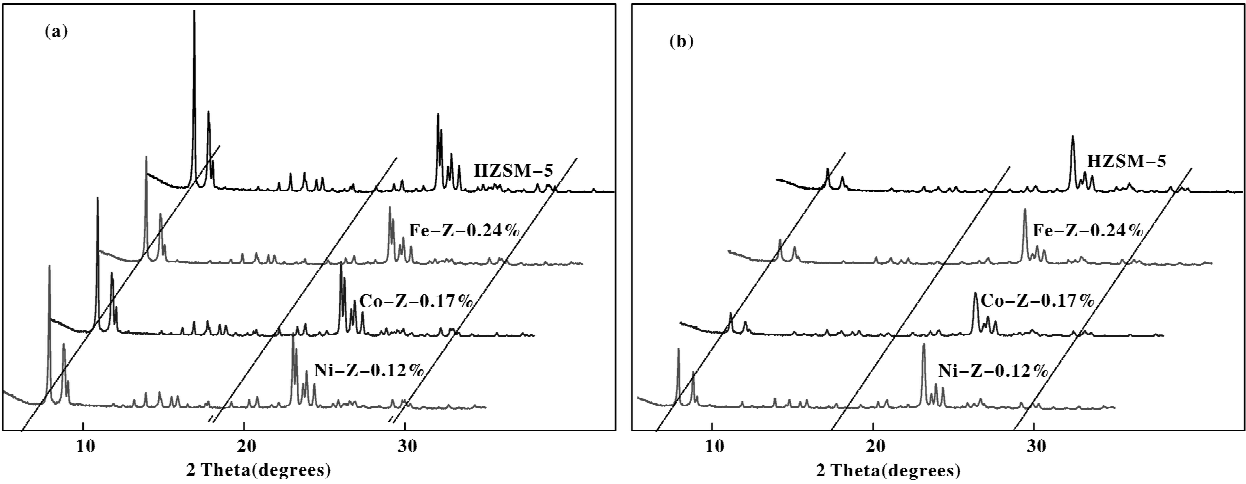


图 6 反应前后各分子筛样品的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of different zeolite samples before or after reaction

a. fresh catalysts; b. catalysts used for reaction

表 2 反应前后各分子筛样品的孔结构参数

Table 2 Texture characteristics of different zeolite samples before and after reaction

Catalysts	Fresh catalysts			Catalysts used for reaction		
	S_{BET} (m^2/g) ^a	V_{P} (cm^3/g) ^b	W_{P} (nm) ^c	S_{BET} (m^2/g)	V_{P} (cm^3/g)	W_{P} (nm)
HZSM-5	314	0.11	0.592	302	0.10	0.590
Fe-Z-0.24%	338	0.12	0.590	292	0.10	0.585
Co-Z-0.17%	303	0.11	0.590	286	0.11	0.587
Ni-Z-0.12%	347	0.12	0.587	334	0.11	0.586

a: The BET surface area, b: The micro pore volume, c: The micro pore width

2.2.5 催化剂程序升温氧化(TPO)积碳情况 由催化剂的活性评价结果可以看出,相同方法制备的铁、钴、镍改性的 HZSM-5 中, Ni-Z-0.12% 的催化性能最好, Fe-Z-0.24% 的催化性能最差. 采用 TPO 对这两种催化剂反应后的积碳情况进行考察, 反应尾气中的 CO_2 用质谱在线监测, 由 $m/e=44$ 的特征离子峰的强度表示 CO_2 相对含量, 结果见图 7.

由图 7 可以看出 Fe-Z-0.24% 的 TPO 曲线有 3 个 CO_2 脱附峰, Ni-Z-0.12% 的 TPO 曲线有两个 CO_2 脱附峰. 130 $^{\circ}\text{C}$ 的峰对应的应该是分子筛吸附的 CO_2 , 400 $^{\circ}\text{C}$ 左右的峰对应的可能是长链烯烃或者芳烃. 610 $^{\circ}\text{C}$ 的峰对应的碳在高温下才能被氧化除去, 可能是石墨碳类物种. 可以看出 Fe-Z-0.24% 的积碳主要集中在高温脱除区, 并且积碳程度远大于 Ni-Z-0.12%. 由催化剂活性评价结果, Fe-Z-0.24% 反应几小时后乙醇转化率显著降低, 应该是 Fe-Z-0.24% 上生成较多积碳, 覆盖部分活性中心所致.

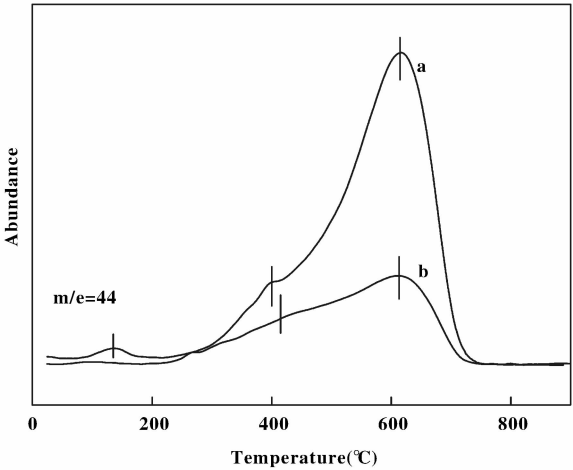


图 7 Fe-Z-0.24% 和 Ni-Z-0.12% 反应后样品的 TPO 曲线 ($m/e=44$), a: Fe-Z-0.24%; b: Ni-Z-0.12%

Fig. 7 TPO profiles of Fe-Z-0.24% and Ni-Z-0.12% after reaction ($m/e=44$), a. Fe-Z-0.24%; b. Ni-Z-0.12%

2.3 反应条件的优化

2.3.1 温度对 Ni-Z-0.12% 上乙醇脱水影响 以 Ni-Z-0.12% 为催化剂, 质量空速为 2 h^{-1} 、乙醇浓度为 50% 的条件下, 考察了反应温度对乙醇催化脱水制乙烯的影响. 从表 3 可以看出在 260 $^{\circ}\text{C}$ 前乙醇的转化率随着反应温度的升高而升高, 在 260 $^{\circ}\text{C}$ 后乙醇转化率变化不大; 乙烯的选择性随着反应温度的升高, 先升高而后急剧下降, 在 260 $^{\circ}\text{C}$ 乙烯选择

性最高, 达 97.7%. 反应温度较低时乙醇转化率较低, 是由于温度较低不能够给乙醇脱水提供足够高的活化能, 催化活性较低. 在 260 $^{\circ}\text{C}$ 之后随着反应温度的升高乙醇脱水生成的乙烯容易发生深度反应生成 C4 烯烃和芳烃等, 导致乙烯选择性下降. 在反应温度为 260 $^{\circ}\text{C}$ 时 Ni-Z-0.12% 的催化性能最好, 乙醇的转化率达 99.3%, 乙烯的选择性达 97.7%.

表 3 不同温度下 Ni-Z-0.12% 上的产物分布
Table 3 Product distribution at different temperatures over Ni-Z-0.12%

Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Ethanol Conversion (%)	Ethylene selectivity (%)	Content of byproducts (wt%)				
			Ether	Acetaldehyde	Ethane	C4 Olefins	Others
200	79.7	75.4	2.4	0.3	—	0.8	15.6
230	86.6	87.4	0.8	0.1	1.0	3.3	5.6
260	99.3	97.7	—	—	0.1	1.3	1.0
290	99.8	83.5	—	0.1	0.4	14.5	1.5
320	99.9	16.1	—	0.1	1.4	1.5	45.1

Note: WHSV: 2 h^{-1} , ethanol concentration: 50%, “—” means the product was not detected

2.3.2 浓度对 Ni-Z-0.12% 上乙醇脱水影响 以 Ni-Z-0.12% 为催化剂, 温度为 260 $^{\circ}\text{C}$ 、质量空速 2 h^{-1} 的条件下, 考察了乙醇浓度对乙醇催化脱水制乙烯的影响. 从表 4 可以看出当乙醇的浓度大于 50% 后, 随着乙醇浓度的升高, 乙醇的转化率和乙烯的选择性明显降低. 可能是由于低浓度时, 乙醇原料中的水能够把反应过程中可能形成的乙烯聚合物带走, 避免催化剂孔道堵塞, 有利于反应物和产物扩散, 从而提高乙醇的转化率和乙烯的选择

性^[19]. 考虑到生物乙醇的发酵醪液通过精馏初步分离后(主要是为了除去发酵醪液里含有的固体杂质)乙醇体积分数约为 40% ~ 60%, 选用体积分数 50% 的乙醇为最佳进料浓度.

2.3.3 质量空速对乙醇脱水的影响 以 Ni-Z-0.12% 为催化剂, 温度 260 $^{\circ}\text{C}$ 、乙醇浓度 50% 的条件下, 考察了质量空速对乙醇催化脱水制乙烯的影响. 从表 5 可以看出在 1 ~ 3 h^{-1} 范围内随着空速的增大, 乙醇的转化率变化不是很明显, 乙烯的选择

表 4 不同乙醇浓度下 Ni-Z-0.12% 上的产物分布
Table 4 Product distribution at different ethanol concentrations over Ni-Z-0.12%

Ethanol concentration (%)	Ethanol Conversion (%)	Ethylene selectivity (%)	Content of byproducts (wt%)				
			Ether	Acetaldehyde	Ethane	C4 Olefins	Others
10	99.8	97.4	—	—	—	1.5	1.1
30	98.2	95.7	—	—	0.4	2.1	1.8
50	99.3	97.7	—	—	0.1	1.3	1.0
70	89.8	91.5	0.2	0.1	0.1	2.4	4.8
90	63.4	62.0	4.4	0.2	0.2	0.9	17.7

Note: Temperature: 260 $^{\circ}\text{C}$, WHSV: 2 h^{-1} , “—” means the product was not detected

性先增大后减小. 当空速为 2 h^{-1} 乙烯的选择性最高, 因此合适的质量空速为 2 h^{-1} , 此时乙醇的转化率和乙烯的选择性分别达 99.3% 和 97.7%.

表 5 不同质量空速下 Ni-Z-0.12% 上的产物分布
Table 5 Product distribution at different WHSV over Ni-Z-0.12%

WHSV (h^{-1})	Ethanol Conversion (%)	Ethylene selectivity (%)	Content of byproducts (wt%)				
			Ether	Acetaldehyde	Ethane	C4 Olefins	Others
1.0	97.6	86.0	0.1	0.1	—	3.5	9.9
1.5	99.1	94.2	0.1	—	0.4	2.4	3.3
2.0	99.3	97.7	—	—	0.1	1.3	1.0
2.5	99.7	92.4	—	—	—	3.5	0.9
3.0	99.9	92.9	—	—	—	3.5	3.5

Note: Temperature: 260 $^{\circ}\text{C}$, ethanol concentration: 50%, “—” means the product was not detected

3 结 论

3.1 铁、钴、镍改性可以调变 HZSM-5 分子筛的酸性. 和 HZSM-5 相比, Fe-Z-0.24% 的, 弱酸量、强酸量都增多, 总酸量增多; Co-Z-0.17% 的弱酸量、强酸量都减少, 总酸量减少; Ni-Z-0.12% 的弱酸量明显增多, 强酸量减少, 总酸量稍有减少.

3.2 催化剂活性评价结合 XRD、TPD、 N_2 -吸附脱附和 TPO 等表征结果表明分子筛的表面酸性决定其催化乙醇脱水的性能. Fe-Z-0.24% 上强酸量太多, 容易导致积碳失活, 在反应不久后乙醇转化率就显著降低; Co-Z-0.17% 上强酸量较少, 乙烯选择性较高, 但 Co-Z-0.17% 上总酸量较低, 活性中心较少, 乙醇转化率不高; Ni-Z-0.12% 上强酸量较少, 但弱酸量较多, 乙醇转化率和乙烯选择性都很高. Ni-Z-0.12% 具有较好的低温活性, Ni 是合适的改性金属.

3.3 以 Ni-Z-0.12% 为催化剂对乙醇脱水制乙烯反应的工艺条件进行了优化, 得到最佳反应条件为: 温度 260 $^{\circ}\text{C}$, 质量空速 2 h^{-1} , 乙醇进料浓度 50% (V).

参考文献:

[1] Morse P M. Ethylene market stretched thin [J]. *Chemical and Engineering News*, 1999, **77**(27): 20–22
[2] Chen G W, Li S L, Jiao F J, *et al.* Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts in microchannel reactors [J]. *Catalysis Today*, 2007, **125**: 111–119

[3] Phillips C B, Datta R, Production of ethylene from hydrous ethanol on H-ZSM-5 under mild conditions [J]. *Ind. Eng. Chem. Res*, 1997, **36**: 4 466–4 475
[4] Rass-Hansen J, Hanne F, Betina J, *et al.* Bioethanol: fuel or feedstock [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2007, **82**(4): 329–333
[5] Le Van Mao R, St-Laurent. Catalytic conversion of aqueous ethanol to ethylene, US [P]. 4873392, 1989
[6] Le Van Mao R, Nguyen T M. McLaughlin G P, The bioethanol-to-ethylene (B. E. T. E.) process [J]. *Applied Catalysis*, 1989, **48**: 265–277
[7] Su G D (苏国东), Huang H (黄和), Cheng Y H (成源海), *et al.* Dehydration of ethanol to ethylene over La-HZSM-5 catalyst [J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2009, **25**(1): 46–51
[8] Bi J D, Guo X W, Liu M, *et al.* High effective dehydration of bio-ethanol into ethylene over nanoscale HZSM-5 zeolite catalysts [J]. *Catal. Today*, 2010, **149**: 143–147
[9] Zhan N N, Hu Y, Li H, *et al.* Lanthanum-Phosphorous modified HZSM-5 catalysts in dehydration of ethanol to ethylene: a comparative catalysis [J]. *Catal. Commun*, 2010, **11**: 633–637
[10] Schulz J, Bandermann F. Conversion of ethanol over zeolite H-ZSM-5 [J]. *Chem. Eng. Teh*, 1994, **17**(3): 179–186
[11] Sun L, Guo X W, Liu M, *et al.* Ethylation of coking benzene over nanoscale HZSM-5 zeolites: effects of hydrothermal treatment, calcination and La_2O_3 modification [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, **355**: 184–191

- [12] Le Van Mao R, Levesque P, McLaughlin G, *et al.* Ethylene from ethanol over zeolite catalysts [J]. *Appl. Catal*, 1987, **34**: 163 – 179
- [13] Ramesh K, Hui L M, Han Y F, *et al.* Structure and reactivity of phosphorous modified H-ZSM-5 catalysts for ethanol dehydration [J]. *Catal. Commun.*, 2009, **10**: 567 – 571
- [14] Khandan N, Kazemeini M, Aghaziarati M. Determining an optimum catalyst for liquid-phase dehydration of methanol to dimethyl ether [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, **349**: 6 – 12
- [15] Long H Y, Wang X S, Sun W F, *et al.* Effect of acidity on n-octene reaction over potassium modified nanoscale HZSM-5 [J]. *Fuel*, 2008, **87**: 3 660 – 3 663
- [16] Han Y W, Lu C Y, Xu D S, *et al.* Molybdenum xoxide modified HZSM-5 catalyst: Surface acidity and catalytic performance for the dehydration of aqueous ethanol [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, **396**: 8 – 13
- [17] Wang F, Luo M, Xiao W. Catalytic performance and coking behavior of a submicron HZSM-5 zeolite in ethanol dehydration [J]. *Chin. J. Chem*, 2011, 29: 1 326 – 1 334
- [18] Zhang Dong-sheng (张东升), The catalytic performance of P-modified HZSM-5 molecular sieves in the reaction of ethanol dehydration to ethylene [D]. *Master Degree Dissertation of Tianjin University* (天津大学硕士论文), 2009
- [19] Chiang H, Bhan A, Catalytic consequences of hydroxyl group location on the rate and mechanism of parallel dehydration reactions of ethanol over acidic zeolites [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, **271**: 251 – 261

Ethylene Production by Catalytic Dehydration of Ethanol over Modified HZSM-5 Zeolites

SHEN De-jian, LIU Zong-zhang, ZHANG Min-hua

(1. R&D Center for Petrochemical Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Key Laboratory for Green Chemical Technology of Ministry of Education, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The catalytic dehydration of ethanol to ethylene was studied over Fe, Co, Ni ion exchange modified HZSM-5 catalysts. The reaction was carried out in a continuous flow fixed-bed reactor. Results showed that the catalyst modified by Ni exhibited the best conversion and selectivity at low temperature. The catalysts were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), pyridine temperature programmed desorption (Py-TPD), N₂ adsorption-desorption and temperature programmed oxidation (TPO). Characterization revealed that the improved catalytic performance of Ni modified HZSM-5 could be attributed to the harmonious acid sites. The effects of operation parameters on dehydration of ethanol to ethylene over Ni modified HZSM-5 were also investigated.

Key words: ethanol; ethylene; HZSM-5; catalytic dehydration