

改性蒙脱土催化剂制备及催化低浓度乙醇脱水制乙烯研究

李 星, 李宝茹, 吴 旭, 安 霞, 谢鲜梅*

(太原理工大学 化学化工学院, 气体能源高效清洁利用山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 采用硫酸将蒙脱土层间杂质溶出、板层发生层离后, 基于它的“记忆效应”, 通过离子交换的方式引入聚合基铝, 再在其表面负载磷钨酸, 从而得到不同改性的蒙脱土催化剂. 运用氮气吸脱附分析、X 射线衍射 (XRD)、傅里叶红外光谱 (FT-IR)、热重分析 (TG) 和 NH_3 -程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 表征手段对催化剂的结构变化进行了分析, 通过微反固定床反应器评价不同催化剂在低浓度乙醇脱水制乙烯反应中的催化性能. 结果表明: 经改性后, 蒙脱土比表面积增加, 孔容增大, 酸含量和分布优化, 在低浓度乙醇脱水反应中表现出优异的催化性能, 在使用 PW-Al-MMT 催化剂质量空速为 0.65 h^{-1} , 乙醇体积分数为 20%, 反应温度为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 反应时间为 12 h, 乙醇的转化率为 95.7%, 乙烯的选择性达 98.6% 以上.

关键词: 蒙脱土; 酸改性; 聚合羟基铝; 磷钨酸; 乙醇脱水

中图分类号: TQ426; O643.38

文献标志码: A

全球人口增长伴随的是对各种化学品需求的大幅上涨, 作为合成药物和聚合物前驱体的乙烯就是其中之一^[1]. 目前乙烯主要来自化石燃料的蒸汽裂解, 反应温度高达 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[2]. 并且由于化石燃料和页岩气的储量有限, 不能维持这样无止境的增长, 因此需要寻找新型原料来代替^[3]. 由于生物乙醇生产成本较低、资源丰富、环境友好等优点, 被当作生产乙烯的理想替代品^[4]. 这方面已经有很多相关的研究^[5-7].

乙醇脱水制乙烯的关键在于催化剂的研究, 目前应用的催化剂主要有分子筛^[7]、 γ -氧化铝^[8]、杂多酸^[9-11]和金属氧化物^[12]. 其中, 氧化铝类催化剂^[13]稳定性高、再生性好、产物纯度高, 但是反应时温度高、空速低、能耗大. 而杂多酸催化剂^[14]反应温度低、选择性好、收率高, 但是杂多酸水溶性强、热稳定性差、高温易分解、比表面积小不利于充分发挥其催化活性, 一般将其负载到某种载体上改善其催化性能^[15]. 如果将上述两者同时复合到一种载体上, 在合适的条件下充分发挥各自的优点,

这将对催化乙醇脱水制乙烯反应具有重要的意义.

蒙脱土 (MMT)^[16] 是一类由表面带负电的硅酸盐片层依靠层间的静电作用堆积在一起粘土矿物, 其晶胞是由两层硅氧四面体中间夹一层铝氧八面体构成, 这种结构赋予了其独特的性质, 如阳离子交换性、膨胀性、层间距可控、导热性等. 同时由于其特有结构效应^[17], 常用作催化剂的载体, 但是由于未改性蒙脱土的质地为紧实的粘土块状, 各性质难以满足其众多的用途, 因此常通过各种改性方法来改善其结构^[18]. 目前, 已有一些将蒙脱土作为载体负载活性中心应用于该类反应的研究^[19-20], 主要集中在蒙脱土表面直接负载杂多酸、矿物酸和钨酸钠等活性物质, 用于低浓度乙醇脱水制乙烯反应.

基于以上现状, 本文研究了在硫酸改性的 Na 基蒙脱土基础上, 利用蒙脱土的“记忆效应”重构 Al_{13}^{7+} 柱撑蒙脱土, 再利用浸渍法在其表面负载磷钨杂多酸. 基于引入 Al_{13}^{7+} 表面丰富的 OH 基团与 PW 杂多酸分子的作用, 增加载体与活性组分间的作用力提高催化剂的耐水性能, 制备低浓度乙醇脱水制

收稿日期: 2017-11-18; 修回日期: 2018-01-21.

基金项目: 国家自然科学基金 (51541210); 山西省自然科学基金 (201701D121042) (The National Natural Science Foundation of China (51541210); The Natural Science Foundation of Shanxi Province (201701D121042)).

作者简介: 李星 (1992-), 男, 硕士生, 从事蒙脱土改性与多相催化的研究 (Li Xing (1992-), male, Master candidate, Engaged in montmorillonite modification and heterogeneous catalysis).

* 通讯联系人, E-mail: xxmsxy@sina.com.

乙烯的高性能催化剂.

1 实验部分

1.1 试剂及表征

乙醇(AR)、硫酸(98%),天津市科密欧化学试剂公司;磷钨酸(AR),天津市化学试剂四厂; H_2 、 N_2 、Ar:高纯; C_2H_4 :标准气.

钠型蒙脱土(Na-MMT),浙江三鼎科技有限公司,主要组成是 SiO_2 (65.18%)、 Al_2O_3 (17.12%)、 Na_2O (4.06%)、 MgO (3.63%),含有微量的Ca、Fe、K等金属元素,阳离子交换量(CEC)是110 mmol/100 g.

X射线衍射(XRD)分析所用仪器为日本Rigaku公司的D/Max-2500型衍射仪,采用Cu靶 $K\alpha$ 射线,靶电压为40 kV,管电流为100 mA,扫描范围 $4^\circ \sim 40^\circ$,扫描速度 $8^\circ/\text{min}$.

比表面积以及孔结构采用美国Micromeritics ASAP 2020型自动吸附仪进行测定.称取样品约0.020 g左右,真空条件下 100°C 处理4 h,使样品脱附去吸附的杂质,吸附剂为高纯氮.用BET法计算比表面积,BJH方法计算孔容、孔径分布.

FTIR分析测试所用仪器为Bruker公司所产NICOLET Nexus型傅立叶变换红外光谱仪.扫描范围为 $4\,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$.

通过热重分析确定样品的热解行为,利用Diamond TG/DTA热重分析仪.实验条件:样品用量5~8 mg; N_2 的流量为20 mL/min.采用程序升温加热至 800°C ,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

采用美国Micromeritics公司的Auto Chem 2910型全自动化学吸附仪进行 NH_3 -TPD测试,以表征样品的酸强度以及酸浓度.样品用量为50 mg,在流速为50 mL/min的 NH_3 (3%)/He气氛下经 500°C 预处理1 h,分析过程在He气氛中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 800°C ,通过TCD检测器检测反应信号.

1.2 催化剂的制备

(1)将浓硫酸稀释成体积分数为25%的硫酸溶液,向其中加入蒙脱土(固液比=1:50),在 80°C 酸化7 h,静置、抽滤、水洗、干燥.将制得的样品记为H-MMT.

(2)利用 NH_4Cl -NaOH法^[21]测定H-MMT的阳离子交换量(CEC),制备^[22]聚合羟基铝离子:取0.2 mol/L的 $AlCl_3$ 溶液150 mL置于500 mL的烧杯

中, 60°C 水浴搅拌,以1 mL/min的速度向其中加入0.2 mol/L的NaOH溶液.当 $n(OH^-)/n(Al^{3+})=2.4$ 时停止滴加, 60°C 回流24 h.按照CEC的80%向H-MMT引入聚合羟基铝离子, 60°C 下搅拌回流24 h,静置、抽滤、水洗、干燥.将制得的样品记为Al-MMT.

(3)取与Al-MMT质量比为15%的磷钨酸,通过浸渍法负载到Al-MMT上, 80°C 干燥6 h, 500°C 活化4 h.制得的样品记为:PW-Al-MMT.

1.3 催化剂的评价

催化反应在直径 $\Phi=12\text{ mm}$ 、长 $L=250\text{ mm}$ 的不锈钢管常压微型固定床反应装置中进行(见图1),催化剂用量为1 g,颗粒尺寸 $0.900 \sim 0.450\text{ mm}$.反应前通入 N_2 吹扫净化20 min,一定体积比的水醇混合液通过恒流泵经 120°C 气化室汽化后进入反应器.在质量空速为 0.65 h^{-1} 、反应温度 300°C ,测试催化反应中乙醇转化率和乙烯选择性.采用上海海欣色谱仪器公司GC-950型气相色谱仪分析气相产物和液相产物的组成,GDX-401色谱柱,TCD检测,面积归一化定量.气相产物通过气相色谱在线分析,液相产物离线分析.一般采用两种方式对催化剂的催化性能进行评判:(Eq.1)乙醇转化率;(Eq.2)各产物选择性.

$$C_{\text{ethanol}} = \frac{n(\text{ethanol}_{\text{in}}) - n(\text{ethanol}_{\text{out}})}{n(\text{ethanol}_{\text{in}})} \quad (1)$$

$$S_i = \frac{n(P_i)}{\sum_{i=1}^n n(P_i)} \times 100\% \quad (2)$$

式中 C_{ethanol} 是乙醇的转化率, S_i 是各产物的选择性.

2 结果与讨论

2.1 氮气吸脱附分析

图1是蒙脱土经不同方法改性后的等温吸附-脱附曲线.

根据吸脱附曲线类型可知^[23],钠型蒙脱土的等温吸附曲线属于Ⅲ型,是无孔的,其滞后环是H4型,这表明其孔隙形状是由蒙脱土的层状结构产生的狭缝孔.经酸改性之后,滞后环由H4转变成H3型,说明孔类型成了片状粒子的堆积孔^[23].

图2是蒙脱土经不同方法改性后的BJH孔径分布图,表1是上述各催化剂的比表面积测定结果.

从图2和表1可知,酸改性后,比表面积由

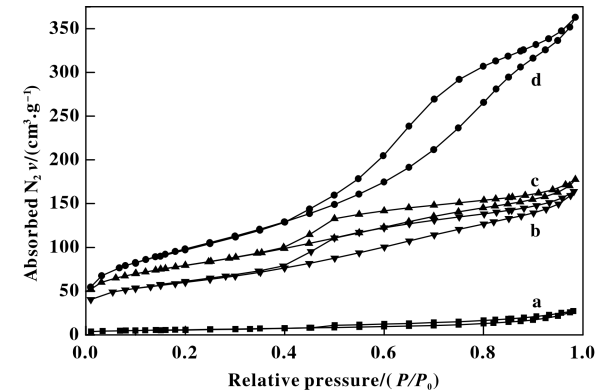


图 1 不同改性蒙脱土 N₂ 吸附/脱附曲线

Fig.1 N₂ adsorption/desorption isotherms of different modified MMT

a. Na-MMT; b. H-MMT; c. Al-MMT; d. PW-Al-MMT

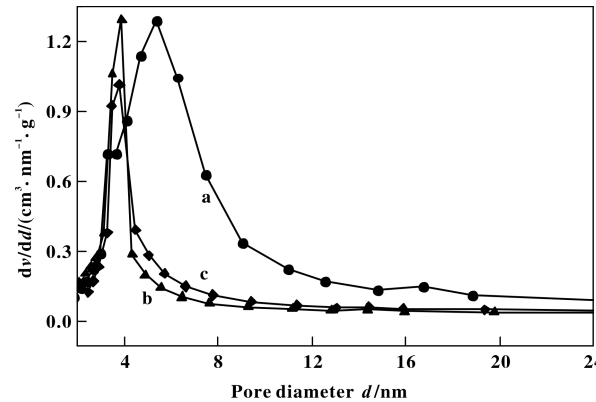


图 2 不同改性蒙脱土的孔径分布曲线

Fig.2 pore size distributions of different modified MMT

a. H-MMT; b. Al-MMT; c. PW-Al-MMT

表 1 不同改性蒙脱土的孔结构性质		
Table 1 Physical properties of different modified MMT		
Catalyst	BET surface area	Pore volume
	$A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
Na-MMT	21	0.044
H-MMT	357	0.561
Al-MMT	281	0.275
PW-Al-MMT	212	0.244

21 m²/g 增加到 357 m²/g. 这是因为钠型蒙脱土在酸处理过程中, 由于层间离子被溶解, 层间作用力减弱, 板层发生层离, 这些板层无序堆积形成了大量的堆积孔. Al-MMT 与 Na-MMT 相比, 孔容增加了 6 倍, 比表面积增加了 13 倍, 同时聚羟基铝离子在孔道内均匀分散. 在 Al-MMT 表面负载磷钨酸后,

比表面积和孔容均有所降低, 这可能是由于磷钨酸不仅负载到了 Al-MMT 的表面, 而且有部分磷钨酸进入孔道, 与孔内的聚羟基铝离子发生作用, 当杂多酸的量多到饱和时, 甚至发生团聚形成磷钨酸聚集体堵塞孔道^[24].

2.2 XRD 表征

图 3 是不同改性蒙脱土 XRD 图谱. 钠型蒙脱土经硫酸初步改性时, 由于 H⁺ 的半径小, 而层间

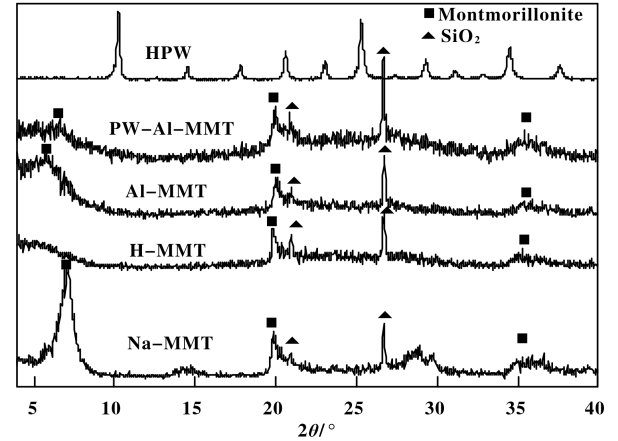


图 3 不同改性蒙脱土 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of different modified MMT

Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等阳离子半径大, H⁺ 将其置换和溶出后, 可扩大空腔, 疏通孔道, 并形成了无数个活性酸点^[25]. 从图 3 可以看到, 酸改性后 H-MMT 的 (001) 晶面衍射峰消失, 这是因为随着酸改性时间的增长, 蒙脱土的基面衍射峰逐渐宽化和减弱, 在酸改性时间达到 7 h 时, (001) 衍射峰彻底消失, 说明其层状有序性被破坏, 片层被剥离. 而引进聚羟基铝后, Al-MMT 的层状结构又恢复了, 这是因为蒙脱土具有“记忆效应”^[26], 聚合羟基铝离子的 [Al(OH)₆] 非公共角顶的 (OH) 离子周围的 H⁺ 与蒙脱土硅酸盐层的 O²⁻ 形成化学键, 从而使蒙脱土的结构恢复.

另外, 由于前一阶段酸改性过程中蒙脱土骨架间的 Al 有部分溶脱, 板层有一定的损坏, 导致 Al-MMT 的结晶度有所降低. 与 Na-MMT 相比, 层间距 d₍₀₀₁₎ 从 1.26 nm 增加到 1.52 nm, 结合 BET 的分析知, Al-MMT 的孔道更均一规整, 活性中心分布合理, 更有利于反应物和生成物通过和反应的进行. 在 Al-MMT 上负载磷钨酸, 其 XRD 图谱上没有出现磷钨酸的特征衍射峰, 同时 (001) 衍射峰的强度也有所降低, 说明载体表面的磷钨酸均匀分布, 而进

入孔道的磷钨酸与蒙脱土骨架相互作用,影响了PW-Al-MMT的结晶度.

2.3 FT-IR 分析

图 4 是不同改性蒙脱土的红外光谱图. Na-MMT 在 1 031、526 和 470 cm^{-1} 出现吸收峰, 硫酸改

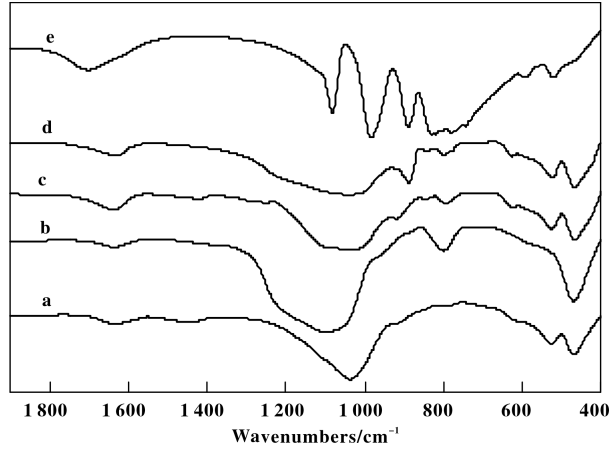


图 4 不同改性蒙脱土的红外光谱图

Fig.4 FT-IR spectra of different modified MMT
a. Na-MMT; b. H-MMT; c. Al-MMT; d. PW-Al-MMT; e. HPW

性后, H-MMT 的 Si-O-Si 的伸缩振动峰从 1 031 cm^{-1} 处向高波数移动到 1 105 cm^{-1} 且峰强度增加, 796 cm^{-1} 处石英石中的 Si—O 对称伸缩振动峰增强, 526 cm^{-1} 处的 Al—O—Si 弯曲振动峰消失, 这是因为在酸改性中蒙脱土片层剥离, 层间及骨架中的 Al 和 OH 部分甚至全部溶脱, 使得暴露的 Si—O 增多, Si—O—Si 的振动峰有所增强.

聚合羟基铝改性后, Al-MMT 的 Si—O—Si 的振动峰回到原波长, Al—O—Si 弯曲振动峰重现, 与钠土相同, 说明蒙脱土的层状结构恢复, 进一步说明了蒙脱土具有“记忆效应”. 负载磷钨酸的 PW-Al-MMT, 受 P-O (1 082 cm^{-1}) 和 W-O (982 cm^{-1}) 不对称伸缩振动吸收峰的影响, Si—O—Si (1 031 cm^{-1}) 的振动峰变宽, 同时 889 cm^{-1} 处出现了明显的 W—O—W 的弯曲振动峰, 这说明磷钨酸已经成功负载到了 Al-MMT 载体上.

2.4 热重分析

图 5 给出了不同改性蒙脱土从 30 到 900 $^{\circ}\text{C}$ 的热解行为.

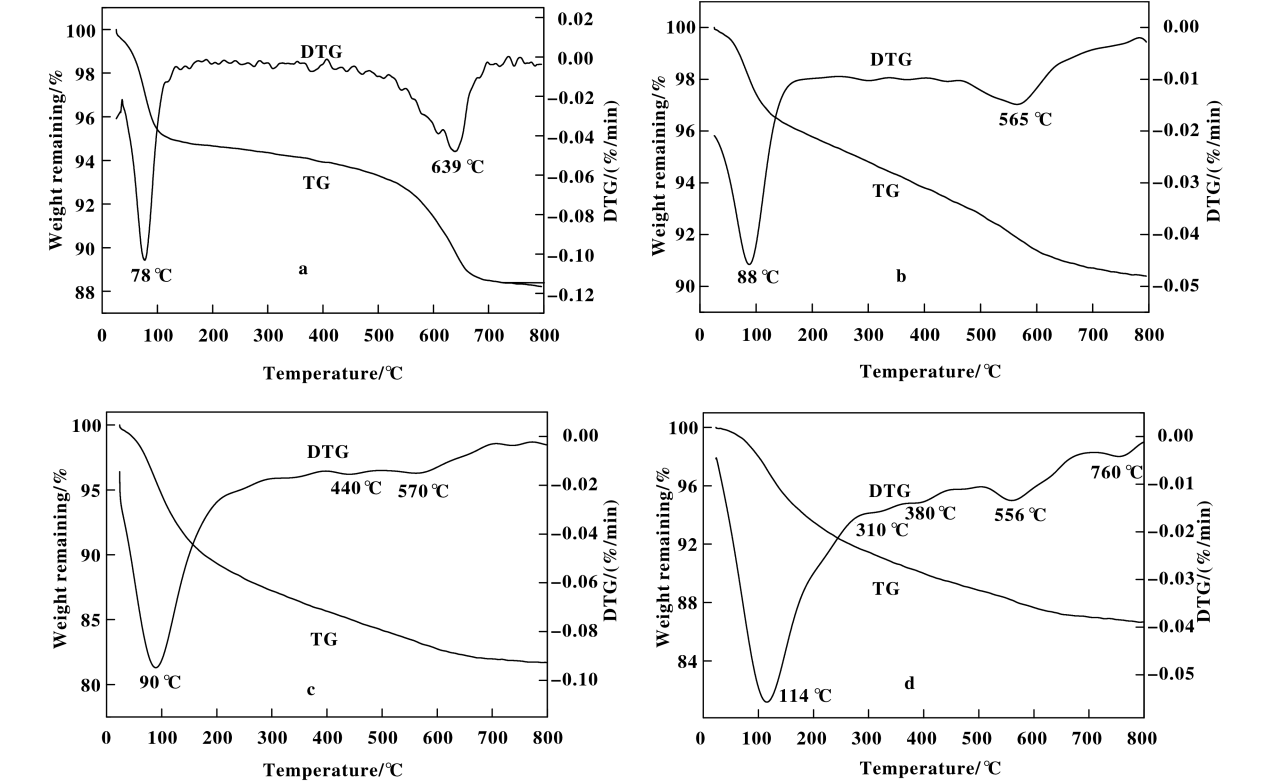
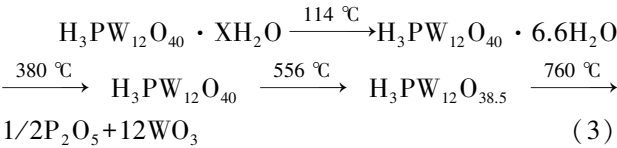


图 5 不同改性蒙脱土的 TG-DTG 分布图

Fig.5 TG-DTG curves of different modified MMT
a. Na-MMT; b. H-MMT; c. Al-MMT; d. PW-Al-MMT

Na-MMT 出现了两个失重峰：78 ℃ 的失重峰是表面及层间自由水失去的峰，639 ℃ 是蒙脱土板层结构中羟基的失重峰。经酸改性后，H-MMT 的板层剥离成片，热稳定性降低，羟基对应的失重峰温度降至 565 ℃，这是因为酸改性影响了层间阳离子的分布和骨架中的铝的含量，致使八面体中的阳离子组成和矿物结晶度发生变化，从而影响了蒙脱土脱羟温度^[27]。引进聚合羟基铝后 Al-MMT 的层状结构恢复，440 ℃ 的失重峰对应聚合羟基铝中羟基的失去峰^[28]，同时结构中羟基的失重出现在 570 ℃，说明引入聚合物后没有降低热稳定性。

在 Al-MMT 上负载杂多酸磷钨酸后，出现了 4 个失重峰：114 ℃ 失去杂多酸体相中的游离型结晶水，与杂多阴离子几乎没有相互作用，容易脱去^[29]；310~380 ℃ 过程中失去结合型结晶水，由于这部分结晶水与杂多酸的 H⁺ 或杂多阴离子结合在一起，故需较高的温度才能将其从体相中脱出^[29]；556 ℃ 的失重峰则是磷钨酸中质子 H 的脱离，此峰与载体的结构羟基脱出峰重叠，有分峰的趋势；当温度升高至 760 ℃ 时，磷钨酸开始分解，最终生成 WO₃ 和 P₂O₅；磷钨酸在 Al-MMT 上分解过程如 Eq.3：



从各样品的热解行为来看，经过不同程度改性的蒙脱土在高温区(>550 ℃)热稳定均有所下降，所以 500 ℃ 焙烧时不会破坏其层状结构。

2.5 NH₃-TPD 分析

对蒙脱土进行改性，其实质是对其酸性进行调节，利用 NH₃-TPD 可对改性过程中蒙脱土的酸性变化进行监控，脱附峰的面积即样品对 NH₃ 的脱附量，峰面积越大，相对应酸含量越多，结果如图 6 所示。在 NH₃-TPD 曲线上可观察到各样品均有 2 个 NH₃ 脱附峰：96~107 ℃ 对应的是弱酸中心，595~630 ℃ 对应强酸中心，将各吸附峰面积积分计算得出酸的含量如表 2。

未经改性的 Na-MMT 在 630 ℃ 有一个很强的吸收峰，该吸收峰是结构羟基以水的形式脱除时对 NH₃ 的吸收峰^[26]，不能全部归属为强酸的酸含量。经硫酸改性后，H-MMT 中质子酸 H⁺ 的含量增加引起弱酸含量增加，由 0.086 mmol/g 增加到了

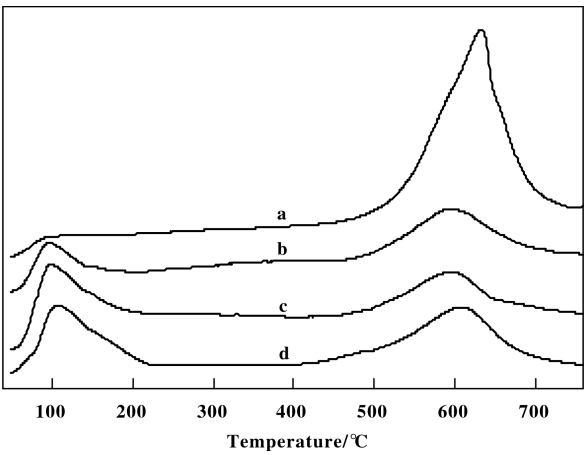


图 6 不同改性蒙脱土的 NH₃-TPD 谱图
Fig.6 NH₃-TPD profiles of different modified MMT
a. Na-MMT; b. H-MMT; c. Al-MMT; d. PW-Al-MMT

表 2 不同改性蒙脱土的酸含量
Table 2 The acid amount of different modified MMT

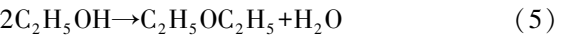
Catalyst	Weak acid amount	Strong acid amount
	/(mmol · g ⁻¹)	/(mmol · g ⁻¹)
Na-MMT	0.086	—
H-MMT	0.134	0.195
Al-MMT	0.191	0.187
PW-Al-MMT	0.205	0.216

0.134 mmol/g，同时由于蒙脱土层状结构的破坏，结构羟基减少，强酸处的吸收峰降低；引入聚羟基铝之后，Al-MMT 的层间氧化铝提供了弱酸位，表现为弱酸的含量增多至 0.191 mmol/g。在 Al-MMT 上负载 PW，样品经 500 ℃ 活化后，杂多酸的含水量为 1%~2%，此时杂多酸具有最大的酸强度^[30]，因此 PW-Al-MMT 的强、弱酸的含量都有所增加，而且强酸的峰温向高温方向移动。

2.6 催化性能测试

图 7 为不同改性蒙脱土在不同时间段的乙醇转化率和乙烯选择性。催化反应选用体积分数为 30% (Φ_{ethanol} = 30%) 的模拟生物乙醇来用作原料，控制质量空速为 0.65 h⁻¹，反应温度为 300 ℃，反应时间为 10.5 h。乙醇脱水有两个平行反应发生：

乙醇分子内脱水生成乙烯(Eq.4)，而分子间脱水成乙醚(Eq.5)，从图 7 的反应结果来看，该实验条件下分子内脱水是主反应。



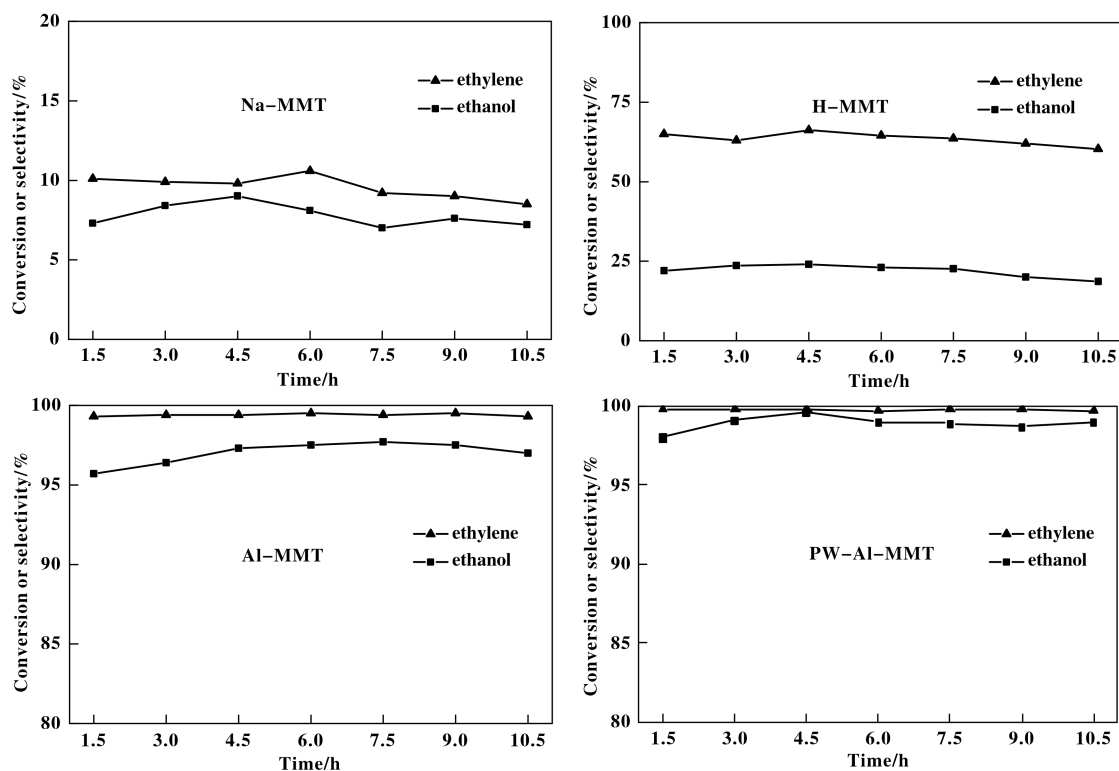
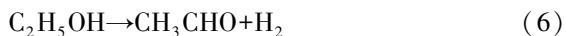


图 7 不同改性蒙脱土的催化性能随反应时间的变化

Fig.7 Change of catalytic performances of different modified montmorillonite with reaction time

($\Phi_{\text{ethanol}} = 30\%$)

Na-MMT 对乙醇脱水的反应有很低的活性, 这部分活性来源于蒙脱土本身的结构, 从上述 NH_3 -TPD 分析中可知 Na-MMT 具有部分的酸活性中心, 这也对蒙脱土做载体有很大的帮助. 同时, 由于未改性蒙脱土中含有大量的金属氧化物杂质, 因此会发生乙醇脱氢的副反应, 产生少量的副产物甲醛 (Eq.6). Na-MMT 在催化乙醇脱水制乙烯反应中, 乙醇的转化率在 8%, 乙烯的选择性为 11% 左右.



H-MMT 由于蒙脱土片层处于剥离状态, 大部分是片层的堆积孔, 孔的尺寸分布广、杂乱无规则, 不利于反应的传质传热. 但是在酸改性过程中, 溶解除去了大量的杂质, 部分 H^+ 取代了作为平衡电荷的 Na^+ , NH_3 -TPD 和 BET 也显示弱酸含量和 S_{BET} 大大增加, 这些变化都有利于主反应的进行, 减少了副反应的发生. H-MMT 在反应中的催化性能较为稳定, 乙醇转化率提升到了 24%, 乙烯的选择性保持在 64.5% 左右.

Al-MMT 中蒙脱土的板层结构已经恢复, 由于聚合羟基铝与上下片层的键合作用, 为反应提供了

一个较稳定的二维空间. 由于前一阶段酸改性的影响, 蒙脱土片层中的杂质和骨架中的铝部分溶出, 整体电性更负, CEC 增大, 但是如果引进太多聚羟基铝离子, 蒙脱土板层间的斥力太大使得层状结构稳定性降低; 而如果聚羟基铝离子量太少, 则不能有效地与板层相互作用, 不足以保证两者的相容性, 活性中心少, 同样不能得到性能优异的复合物材料. 通过大量的实验和表征探索出了合适的聚羟基铝引入量. 前述表征说明 Al-MMT 孔尺寸均一、孔容大, 弱酸含量进一步增加, 同时焙烧后聚合羟基铝均匀地分布在孔道内, 产生了大量的活性中心 Al_2O_3 . 综合这些影响, 使得 Al-MMT 在 300 °C 时对 30% 的乙醇水溶液有很好的催化活性. Al-MMT 的催化性能优异, 乙醇转化率最高可达 97%, 乙烯的选择性接近 100%.

上述催化结果可以看出 PW-Al-MMT 与 Al-MMT 的催化性能在此条件下很接近, 为了更明显的突出负载磷钨酸后催化性能的提升, 同时考虑到由生物发酵得到的乙醇浓度较低 (13%~26%), 因此将原料乙醇水溶液的体积分数降为 25% ($\Phi_{\text{ethanol}} = 25\%$) 和 20% ($\Phi_{\text{ethanol}} = 20\%$), 催化结果见图 8.

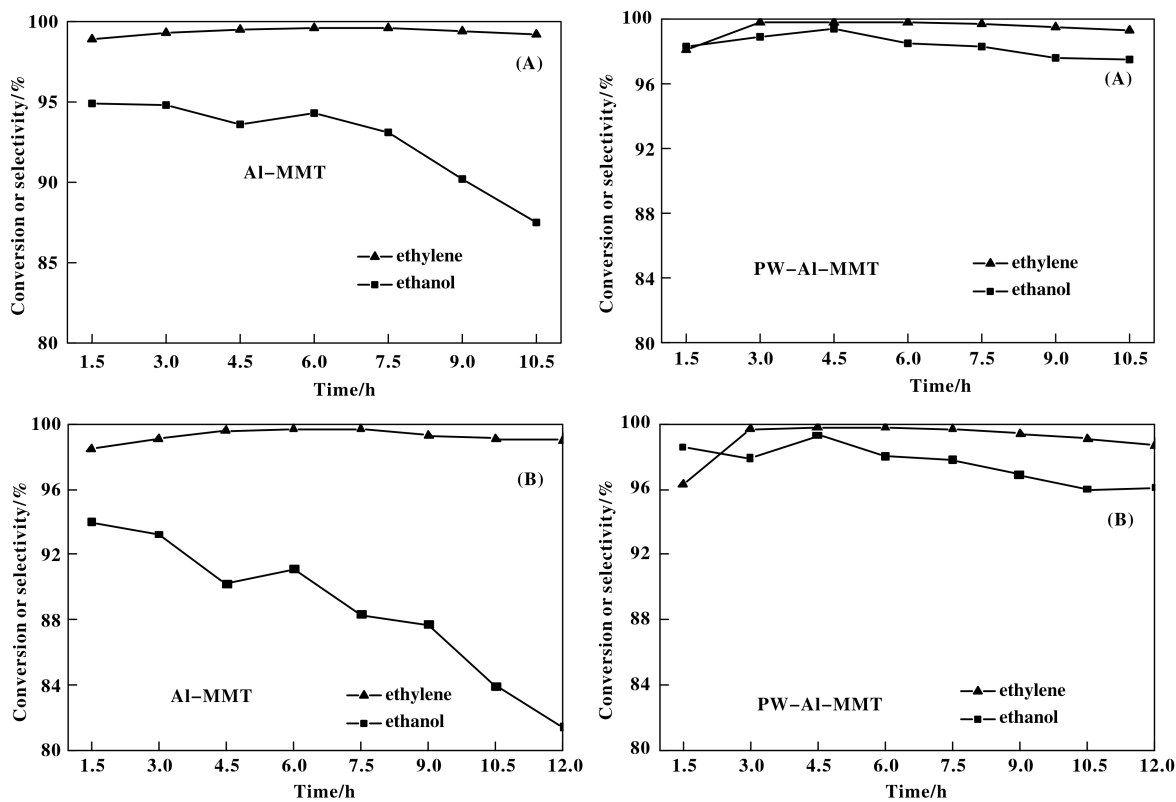


图 8 不同改性蒙脱土的催化性能随反应时间的变化
Fig.8 Change of catalytic performances of different modified montmorillonite with reaction time
(A: $\Phi_{\text{ethanol}} = 25\%$; B: $\Phi_{\text{ethanol}} = 20\%$)

从图 8 可以看出，当反应物浓度降低时，随反应时间延长，Al-MMT 的催化活性明显减弱，乙醇的转化率迅速降低，当原料乙醇体积分数为 20% 时，反应 12 h 其转化率仅为 82.5%。图 9 为该条件

下不同改性蒙脱土的 NH_3 -TPD 谱图，从图 9 可以看出，反应 12 h 以后的催化剂，经过 500 $^{\circ}\text{C}$ 预处理 1 h，然后进行 NH_3 -TPD 检测，其表面酸碱性与反应前图 6 相差不大，反应活性之所以降低可能是因为原料浓度的改变会使内外扩散传质阻力改变，而且反应中空速较低，随着反应时间的延长，传质的不利影响可能被扩大化，同时水的增多也会带来气化段的供热量有所增加。除此之外，大量的水蒸气会持续地与活性中心氧化铝进行水化反应，促使氧化铝颗粒间 Al—O—Al 桥键，加剧烧结，可能影响水热稳定性，导致催化剂的孔道堵塞，比表面积减少，所以催化活性有所下降。

而 PW-Al-MMT 依旧具有良好的催化活性，当原料乙醇体积分数为 20% 时，乙醇转化率保持在 95.7%，乙烯的选择性为 98.6%。这是因为以 Al-MMT 做载体时，层间聚合羟基铝的 Keggin 结构在高温焙烧活化时脱去结构中的羟基，转变成相应的氧化物 Al_2O_3 分布在层间的孔道内，具有高比表面和均匀的中孔结构，所以对 PW 而言，有更多可接

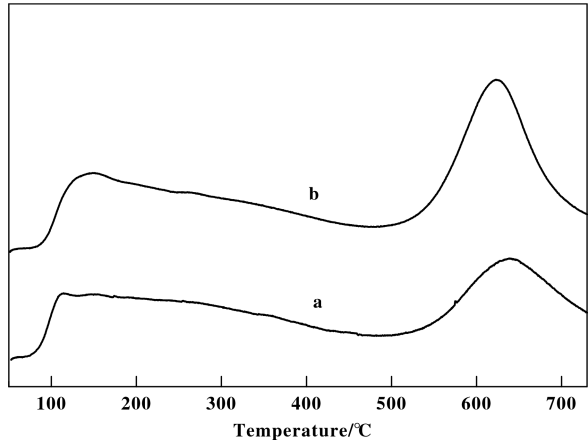


图 9 反应后不同改性蒙脱土的 NH_3 -TPD 谱图
Fig.9 NH_3 -TPD profiles of different modified MMT
after 12 h test ($\Phi_{\text{ethanol}} = 20\%$)
a. Al-MMT; b. PW-Al-MMT

近的表面 OH 基团, 每个 PW 杂多酸分子可能与更多的表面 OH 基团相作用, PW 与载体之间的相互作用增强, 使得催化剂的酸性位进一步增加, 且活性位点分布均匀. 在反应中表现为催化剂耐水性提升, 活性组分不易流失, 因此进一步降低反应物浓度时, 依然具有较好的催化活性.

3 结论

蒙脱土经过各步改性后, 物理结构和表面酸性均得到优化, 在催化低浓度乙醇脱水制乙烯反应中, 表现出了良好的催化性能.

Al-MMT 引入了大量的聚合羟基铝离子, 焙烧后成为活性中心, 均匀分布在孔道内. 当原料乙醇体积分数为 30% 时, 乙醇的转化率为 97%, 乙烯选择性接近 100%. 而当原料乙醇体积分数为 20% 时, 乙醇的转化率为 94%, 乙烯选择性变化不大, 且活性降低很快, 反应 12 h 时, 乙醇转化率降低为 85.4%.

PW-Al-MMT 由于表面磷钨酸的覆盖, 强弱酸含量有所提高, 充分利用了载体的外表面, PW 杂多酸分子与表面 OH 基团相作用, 耐水性提升, 活性组分不易流失, 降低反应物浓度时, 依然具有较好的催化活性. 当原料乙醇体积分数为 20% 时, 乙醇的转化率为 98%, 乙烯选择性接近 100%, 反应 12 h, 乙醇转化率仍可保持在 95.7%, 选择性为 98.6%.

参考文献:

- [1] Potter M E, Aswegen S V, Gibson E K, *et al.* Spectroscopic investigation into the design of solid - acid catalysts for the low temperature dehydration of ethanol [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, **18**(26): 17303-17310.
- [2] Gucbilmez Y, Dogu T, Balci S. Ethylene and acetaldehyde production by selective oxidation of ethanol using mesoporous V-MCM-41 catalysts [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, **45**(10): 3496-3502.
- [3] Bruijninx P C A, Weckhuysen B M. Shale gas revolution: an opportunity for the production of biobased chemicals? [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, **52**(46): 11980-11987.
- [4] Zhang M H, Yu Y Z. Dehydration of ethanol to ethylene [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, **52**(28): 9505-9514.
- [5] Tungatarova S A, Shaizada E, Naurzybaeva A Z, *et al.* Conversion of bio-Ethanol into olefins and synthesis-gas

- [J]. *Chem Eng Trans*, 2015, **45**: 721-726.
- [6] Chokcharoenchai B, Jitkarnka S. $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as a catalyst for green chemicals production via catalytic dehydration of bio-ethanol [J]. *Chem Eng Trans*, 2015, **45**: 685-690.
- [7] Chinniyomphanich U, Wongwanichsin P, Jitkarnka S. $\text{Sn}_x\text{O}_y/\text{SAPO-34}$ as catalysts for catalytic dehydration of bio-ethanol: Impacts of oxidation state, interaction, and loading amount [J]. *J Clean Prod*, 2016, **111**: 25-33.
- [8] Ovchinnikova E V, Isupova L A, Danilova I G, *et al.* Study of acid-modified aluminum oxides produced by centrifugal thermal activation in dehydration of Ethanol [J]. *Russ J Appl Chem*, 2016, **89**(5): 683-689.
- [9] Popa A, Sasca V. The influence of surface coverage on the catalytic activity of silica-supported heteropolyacids [J]. *Reac Kinet Mech Cat*, 2016, **117**(1): 205-221.
- [10] Marci G, Garcia-Lopez E I, Palmisano L. Heteropolyacid-based materials as heterogeneous photocatalysts [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2014, **2014**(1): 21-35.
- [11] Hueber D, Hoffmann M, Louis B, *et al.* Inorganic-organic heteropolyacid-gold (I) hybrids: structures and catalytic applications [J]. *Chem Eur J*, 2014, **20**(14): 3903-3907.
- [12] Phung T K, Hernandez L P, Busca G. Conversion of ethanol over transition metal oxide catalysts: Effect of tungsta addition on catalytic behaviour of titania and zirconia [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2015, **489**: 180-187.
- [13] Zhu Xiao-ru (朱晓茹). Dehydration of bioethanol into ethylene over modified nano-scale HZSM-5 catalysts (大连理工大学硕士论文) [D]. 2007.
- [14] Zhao Ben-liang (赵本良), Wang Jing-bo (王静波), Wang Chun-mei (王春梅). Ethylene preparation with alcohol dehydration catalyzed by heteropoly acid (杂多酸催化剂催化乙醇脱水制乙烯) [J]. *J Nort Norm Univ (Natural Science Edition) (China)* (北师大学报(自然科学版)), 1997, **29**(3): 41-43.
- [15] Xu Ling (徐玲), Liu Zong-rui (刘宗瑞), Wu Shu-jie (吴淑杰), *et al.* Production ethylene from ethanol dehydration catalyzed by mesoporous material supported HPW (介孔材料负载杂多酸催化剂催化乙醇脱水制乙烯) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2010, **24**(2): 123-128.
- [16] Xie You-li (谢友利), Zhang Meng (张猛), Zhou Yong-hong (周永红). Progress in the organic modification of montmorillonite (蒙脱土的有机改性研究进展) [J]. *Chem Ind & Eng Pro (China)* (化工进展), 2012, **31**(4): 844-851.

- [17] Pitman M C, Van Duin A C T. Dynamics of confined reactive water in smectite clay-zeolite composites [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(6): 3042-3053.
- [18] Liu Ju(刘菊). The research progress of bentonite modification methods(膨润土改性方法的研究进展)[J]. *Guangdong Chem Ind (China)* (广东化工), 2012, **39**(1): 69-70.
- [19] Bokade V V, Yadav G D. Heteropolyacid supported on montmorillonite catalyst for dehydration of dilute bio-ethanol [J]. *Appl Clay Sci*, 2011, **53**(2): 263-271.
- [20] Krutpjit C, Jongsomjit B. Catalytic ethanol dehydration over different acid-activated montmorillonite clays [J]. *J Oleo Sci*, 2016, **65**(4): 347-355.
- [21] Guo Xin-feng(郭新锋), Li Yan(黎艳), Wang Juan-fang(王娟芳), *et al.* Comparison of several measuring methods for bentonite cation exchange capacity(几种测定膨润土阳离子交换容量方法的比较)[J]. *Indus Mea (China)* (工业计量), 2008, **18**(1): 10-12.
- [22] Cao Ming-li(曹明礼), Yu Yong-fu(余永富), Cao Ming-he(曹明贺). PreParation and properties of Al-pillared interlayer montmorillonite(Al-柱撑蒙脱石的制备及其特性研究)[J]. *J Chin Univer Min & Technol (China)* (中国矿业大学学报), 2003, **32**(4): 416-418.
- [23] Chen Song-ying(陈涌英), Sun Yu-han(孙予罕), Ding Yun-jie(丁云杰), *et al.* Adsorption and Catalysis(吸附与催化)[M]. Zhengzhou: Henan Science and Technology Press(郑州:河南科学技术出版社), 2001.
- [24] Song Yan-fen(宋艳芬), Huang Shi-yong(黄世勇), Guo Xing-cui(郭星翠), *et al.* Synthesis of PW/MCM-41 catalyst and its performance in synthesis of tri-*n*-butyl-citrate(PW/MCM-41 催化剂的合成及对合成柠檬酸三丁酯反应的研究)[J]. *Indus Catal (China)* (工业催化), 2004, **12**(3): 22-25.
- [25] Lu Yi-mo(吕以模). The use and performance of activated clay and the choice of process flow method(活性白土的用途和性能与工艺流程方法的选择)[J]. *West-Chin Explor Eng (China)* (西部探矿工程), 2001, **13**(A1): 227-228.
- [26] Li Zheng(李政). Preparation of inorganic MMT and its catalytic properties of low concentration ethanol dehydration to ethylene(太原理工大学硕士论文)[D]. 2015.
- [27] Luan Wen-lou(栾文楼), Li Ming-lu(李明路). Development and Application of Bentonite(膨润土的开发应用)[M]. Beijing: Geological Press(北京:地质出版社), 1998.
- [28] Tepmatee P, Siriphannon P. Effect of preparation method on structure and adsorption capacity of aluminum pillared montmorillonite [J]. *Mater Res Bull*, 2013, **48**(11): 4856-4866.
- [29] Du Ze-xue(杜泽学), He Yi-gong(何奕工), Min En-ze(闵恩泽). Characterization of crystal water in HPA-W and its effect on acidity of HPA-W catalysis(结晶水的性质及其对含钨杂多酸酸性的影响)[J]. *J Petrol Sci: Pet Process (China)* (石油学报:石油加工), 1999, **15**(1): 61-65.
- [30] Li Qin(李琴). Preparation, characterization and catalytic performance of silica-supported heteropolyacid catalyst(中国石油大学硕士论文)[D]. 2008.

The Preparation of Modified Montmorillonite Catalyst and Study on the Catalytic Properties for Ethanol Dehydration to Ethylene

LI Xing, LI Bao-ru, WU Xu, AN Xia, XIE Xian-mei *

(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi Key Laboratory of Gas Energy
Efficient and Clean Utilization Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China*)

Abstract: The montmorillonite interlayer was eluted with sulfuric acid to obtain the delaminated structure. Based on its "memory effect", polyhydroxyl aluminum was introduced into montmorillonite by ion exchange, and then phosphotungstic acid was supported on its surface to obtain different modified montmorillonite. The structure of the catalyst was systematically analyzed by N_2 adsorption-desorption, XRD, FT-IR, TG and NH_3 -TPD, and studied the catalytic properties of different catalysts in ethanol dehydration reaction of ethylene. The modified montmorillonite catalyst showed increased specific surface area and the pore volume, optimized acid content and distribution, promoted catalytic performance in the low concentration ethanol dehydration. The conversion of ethanol and selectivity of ethylene of PW-Al-MMT catalyst was 95.7% and 98.6%, respectively, when the reaction time was 12 h, reaction temperature was 300 °C, weight hour space velocity was 0.65 h^{-1} , water to ethanol volume ratio was 4 : 1.

Key words: montmorillonite; acid treatment; polyhydroxyl aluminum; phosphotungstic acid; ethanol dehydration