

文章编号: 1001-8719(2016)06-1212-09

# 孔结构和酸性对纳米 HZSM-5 分子筛 催化生物乙醇制丙烯反应性能的影响

翟小龙, 毛东森, 皇甫娇娇, 郭强胜

(上海应用技术学院 化学与环境工程学院 应用催化研究所, 上海 201418)

**摘要:** 对纳米 HZSM-5 分子筛分别进行 NaOH 处理、Mg 改性以及两者的复合改性。采用 N<sub>2</sub> 吸附-脱附、XRD、<sup>27</sup>Al MAS NMR、NH<sub>3</sub>-TPD 和 TGA 等技术手段对改性前后样品的结构、织构和酸性进行表征, 并采用微型固定床反应器, 在常压、500°C 和乙醇质量空速(MHSV)为 3.3 h<sup>-1</sup> 的条件下, 考察其催化生物乙醇制丙烯反应的性能。结果表明, 对纳米 HZSM-5 分子筛复合改性时, 第 1 步的 NaOH 溶液处理使分子筛的孔道结构得到修饰, 使后续 Mg 改性过程中有更多的乙酸镁自配物进入分子筛孔道, 对其内表面的强酸位改性。这样复合改性的纳米 HZSM-5 分子筛在催化乙醇制丙烯反应中可有效抑制孔道内发生积炭等副反应, 从而提高丙烯选择性, 其稳定性也明显改善。

**关键词:** 碱处理; 镁改性; 纳米 HZSM-5 分子筛; 生物乙醇; 丙烯

中图分类号: O643 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1001-8719.2016.06.018

## Effects of Pore Structure and Acidity of Nano-HZSM-5 on Its Catalytic Performance for the Conversion of Bio-ethanol to Propene

ZHAI Xiaolong, MAO Dongsen, HUANGFU Jiaojiao, GUO Qiangsheng

(Research Institute of Applied Catalysis, School of Chemical and Environmental Engineering,  
Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

**Abstract:** A series of modified nanosized HZSM-5 zeolites were prepared by NaOH treatment, Mg modification and composite modification of both. These catalysts were characterized by N<sub>2</sub> adsorption-desorption, XRD, <sup>27</sup>Al MAS NMR, NH<sub>3</sub>-TPD and TGA. Their catalytic performance for selective conversion of bio-ethanol to propene was tested by using a continuous flow fixed-bed micro-reactor at atmospheric pressure, 500°C and ethanol mass hourly space velocity (MHSV) of 3.3 h<sup>-1</sup>. The results showed that in the composite modification of nanosized HZSM-5 by NaOH treatment and Mg modification, the porous structure of zeolite was modified under the first step of NaOH solution treatment, which enabled more amounts of the magnesium acetate to enter the micropores of zeolite to adjust the strong acid located in the internal surface during the consequent step of Mg modification. With the co-modified nanosized HZSM-5 as catalyst the propene selectivity of bio-ethanol conversion to propene was noticeably enhanced, at the same time, the catalyst stability was improved.

**Key words:** alkali treatment; Mg modification; nano-HZSM-5; bio-ethanol; propene

收稿日期: 2015-11-02

基金项目: 上海市教委重点学科建设项目(J51503)资助

第一作者: 翟小龙, 男, 硕士研究生, 主要从事生物乙醇制丙烯催化剂的研究; Tel/Fax: 021-60873301; E-mail: 1185764289@qq.com

通讯联系人: 毛东森, 男, 教授, 博士, 主要从事多相催化剂及反应工艺的研究; Tel/Fax: 021-60873625; E-mail: dsmao@sit.edu.cn

丙烯是仅次于乙烯的重要的基本有机化工原料,主要用于生产聚丙烯、丙烯腈、环氧丙烷、丙烯酸等化工产品。现有的丙烯生产工艺主要包括蒸汽裂解制乙烯的联产、炼油厂催化裂化装置的排放气、丙烷脱氢、烯烃(乙烯与丁烯)歧化、高碳烃的裂解、甲醇制烯烃/丙烯(MTO/MTP)等,这些生产工艺的初始原料基本上都来自于石油、天然气和煤等不可再生的化石能源。然而化石能源的储量有限,难以满足日益增长的能源需求。此外,对丙烯衍生物特别是聚丙烯需求的快速增长,使传统的丙烯供应处于紧张状态,迫切需要改善传统路线和寻求新的生产工艺<sup>[1]</sup>。非石油路线制备丙烯工艺,已经引起了世界各国的广泛关注。随着生物质制乙醇技术的突破,规模化生产乙醇成为可能<sup>[2]</sup>。以生物乙醇为原料,选择性催化转化制取丙烯(Ethanol to propene, ETP),被认为是将有机化工与生物化工完美结合的一种增产丙烯的重要技术<sup>[3-4]</sup>。

在现有的 ETP 研究中, HZSM-5 分子筛由于具有独特的孔道结构和酸性易调变的特性得到了广泛应用<sup>[5-7]</sup>, 但丙烯的选择性较低, 通常在 20%~30%, 而且随着反应的进行而快速降低, 尚无法达到工业应用的水平<sup>[8]</sup>。人们采用多种方法对 HZSM-5 进行改性, 如采用磷<sup>[9-10]</sup>、稀土金属<sup>[11]</sup>、碱土金属<sup>[12]</sup>和锆<sup>[13-14]</sup>改性, 但其性能仍有待进一步提高, 迫切需要探索新的有效的改性方法。

影响 HZSM-5 分子筛催化 ETP 反应性能(丙烯的选择性和稳定性)的主要因素是催化剂的酸性和孔结构。弱酸性有利于乙烯的生成, 强酸性有利于芳烃和烷烃的生成, 中等强度的酸性有利于丙烯的生成<sup>[13-15]</sup>。另外, 积炭是造成 HZSM-5 分子筛催化剂失活的主要原因<sup>[10,16]</sup>, 而积炭的生成主要发生在 HZSM-5 分子筛的强酸性中心上<sup>[17]</sup>。因此, 对 HZSM-5 分子筛进行酸性调变, 降低其酸强度, 可提高其催化 ETP 反应的丙烯选择性, 并改善催化剂的稳定性<sup>[9-15]</sup>。此外, HZSM-5 分子筛的微孔结构不利于丙烯及积炭前驱体的快速扩散, 从而也会降低丙烯的选择性和催化剂的稳定性<sup>[18]</sup>。

与常规的微米分子筛相比, 纳米分子筛短的孔道和存在的晶间介孔可显著提高分子筛的扩散性能, 从而在许多催化反应中表现出更好的催化性能<sup>[19-22]</sup>。HZSM-5 分子筛晶粒尺寸对其催化 ETP 反应性能有影响, 小晶粒的 HZSM-5 分子筛因具有更短的孔道和更多的孔口, 有利于反应产物迅速地

分子筛的孔道内扩散出来, 有效减少了二次反应发生的几率, 从而使得芳香烃等积炭前驱体的选择性降低, 丙烯的选择性增加, 同时催化剂的稳定性也得到明显改善<sup>[18]</sup>。最近, Xia 等<sup>[23]</sup>发现, 随着 HZSM-5 分子筛晶粒的减小(5/1.3/0.7/0.3  $\mu\text{m}$ ), 其催化 ETP 的丙烯选择性逐渐增加。另外, Takamitsu 等<sup>[24]</sup>发现, 纳米 HZSM-5 分子筛催化 ETP 反应的丙烯选择性下降的速率比微米分子筛要慢得多。

笔者以纳米 HZSM-5 分子筛作为对象, 首先对其进行 NaOH 溶液处理, 以在分子筛晶粒内部引入介孔, 然后再对其进行 Mg 改性, 以降低其酸强度。同时, 将上述复合改性的样品同单一 NaOH 溶液处理和单一 Mg 改性的样品对比, 考察复合改性纳米 HZSM-5 分子筛在催化生物乙醇(乙醇体积分数 90%)制取丙烯反应中的优越性。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

纳米 HZSM-5 分子筛由山东淄博京村精细化工有限责任公司提供,  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=38$ , 其晶粒的平均大小为 80 nm, 记为 HZ。乙酸镁, 分析纯, 上海化学试剂公司产品。

将纳米 HZSM-5 分子筛和 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液以 20 mL/g 的配比混合均匀, 并在 60℃ 恒温处理 2 h; 迅速冷却并用去离子水洗涤至中性, 置于 110℃ 干燥 12 h, 得到 NaZSM-5 分子筛。将干燥的 NaZSM-5 分子筛按 1g 分子筛添加 10 mL 浓度为 1.0 mol/L 的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液, 在 80℃ 下进行离子交换 1.5 h; 经洗涤后再重复离子交换 2 次, 最后 110℃ 干燥 12 h, 550℃ 空气气氛下焙烧 4 h, 得到 NaOH 溶液处理的纳米 HZSM-5 分子筛, 记为 AZ。

采用等体积浸渍法, 称取一定量的乙酸镁溶解于一定体积的去离子水中, 得到含 Mg 浸渍液。将定量称取的纳米 HZSM-5 分子筛浸渍于其中, 室温下浸渍 4 h, 110℃ 干燥 12 h, 550℃ 空气气氛下焙烧 4 h, 得到 MgO 质量分数为 6% 的 Mg 改性纳米 HZSM-5 分子筛, 记为 MgZ。

采用制备 MgZ 相同的方法, 将碱处理后得到的 AZ 样品制备成 MgO 负载质量分数 6% 的复合改性的纳米 HZSM-5 分子筛样品, 记为 AMgZ。

### 1.2 催化剂的表征

采用荷兰 PANalytical 公司 PW3040/60X' Pert

PRO 多晶 X 射线衍射仪表征催化剂的晶相结构。石墨单色器, Cu  $K\alpha$  射线, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA,  $2\theta$  扫描范围  $5^\circ \sim 50^\circ$ , 扫描速率  $4^\circ/\text{min}$ 。

采用美国 FEI 公司 Quanta 200FEG 场发射环境扫描电子显微镜表征催化剂的形貌。测试前采用真空溅射技术镀金样品以改善样品的导电性能, 所有样品都在相同的放大倍数下扫描拍摄。

采用美国 Micromeritics 公司 ASAP2020M+C 型多功能吸附仪测得催化剂的比表面积、孔容和孔径。高纯氮气作为吸附介质, 测试前样品在  $200^\circ\text{C}$  下真空处理 8 h, 手动脱气 5 h, 液氮 ( $-196^\circ\text{C}$ ) 恒温下进行微孔全分析。

采用德国 Bruker 公司 AVANCE-III 500 核磁共振波谱仪测定不同分子筛样品的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱。 $\text{Al}$  的共振频率 130.23 MHz,  $90^\circ$  脉冲宽度  $3.0 \mu\text{s}$ , 对应的循环延迟 1.0 s, 样品转速 5 kHz, 采样次数 2000, 参比样品为 1.0 mol/L 的硝酸铝溶液, 所有样品均在饱和氯化铵溶液氛围下吸水至饱和。

采用自制的吸附-脱附装置进行催化剂的氨-程序升温脱附分析。准确称取 0.10 g 样品, 在  $500^\circ\text{C}$  用高纯  $\text{N}_2$  (30 mL/min) 吹扫 1 h, 降至室温, 然后在此温度下吸附体积分数 10%  $\text{NH}_3\text{-N}_2$  混合气至饱和, 再在  $100^\circ\text{C}$  经  $\text{N}_2$  气吹扫以除去物理吸附的  $\text{NH}_3$  后, 以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升至  $550^\circ\text{C}$ , 采用浙江温岭福立公司 9750 型气相色谱仪的热导池检测器 (TCD) 测定脱附的  $\text{NH}_3$ 。

采用德国 Netzsch 公司 STA 449 F3 型热分析仪对反应后催化剂进行热重分析。称取一定量的反应后催化剂样品, 在空气气氛中, 以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  从  $30^\circ\text{C}$  升至  $850^\circ\text{C}$ 。以  $400 \sim 700^\circ\text{C}$  范围内的失重量作为催化剂表面的积炭量, 并结合催化剂的反应时间计算得到催化剂的积炭速率。

### 1.3 催化剂催化性能的评价

采用自建的常压连续流动微型固定床不锈钢反应器(反应管内径为 6 mm)评价催化剂对生物乙醇制丙烯的催化活性。催化剂用量 0.30 g, 并在催化剂段两端填充相同粒度的石英砂。在  $500^\circ\text{C}$  下用高纯  $\text{N}_2$  吹扫 1 h, 以除去物理吸附的杂质, 然后停止  $\text{N}_2$  吹扫并通入生物乙醇溶液(乙醇体积分数 90%), 经气化后进入反应器。采用带有自动进样阀的 Agilent 6820 型气相色谱仪在线分析产物组成,

HP-Plot-Q 毛细管柱, 氢火焰离子化检测器 (FTD)。反应器出口至气相色谱仪进样口的连接管用加热带保温至  $180^\circ\text{C}$  以避免反应产物的冷凝。

该反应除生成目的产物丙烯外, 还有乙烯、丁烯等低碳烯烃, 甲烷、乙烷、丙烷等烷烃, 碳五以上的烯烃以及甲苯、二甲苯和三甲苯等芳烃。在乙醇完全转化的情况下根据碳原子的物质的量计算产物的选择性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NaOH 处理和 Mg 改性纳米 HZSM-5 催化剂的结构和织构性能

图 1 为 NaOH 处理和 Mg 改性纳米 HZSM-5 的 XRD 谱。由图 1 可见, 3 种改性样品均呈现出 HZSM-5 分子筛所特有的晶相的特征衍射峰, 表明所采用的 NaOH 溶液处理、Mg 改性以及复合改性都保留了 ZSM-5 分子筛特有的 MFI 拓扑结构。但其衍射峰的强度有所减弱, 相对结晶度(以  $2\theta$  为  $22^\circ \sim 25^\circ$  内 3 个最强衍射峰的强度之和计算得到)都减小, 且复合改性样品减小的幅度最大。另外, 在 Mg 改性的 MgZ 和 AMgZ 2 个样品均出现了 MgO 的特征衍射峰, 表明有部分 MgO 以晶相形式存在<sup>[25]</sup>。值得注意的是, MgZ 样品的 MgO 衍射峰的强度明显大于 AMgZ 样品, 这可能是因为复合改性第一步的碱处理使分子筛的晶粒内部生成了新的介孔, 缩短了分子筛的孔道, 并增大了外表面积<sup>[26-27]</sup>, 有利于乙酸镁分子进入分子筛的孔道内及在外表面的分散, 从而提高了 MgO 在分子筛表面的分散度。

图 2 为 NaOH 处理和 Mg 改性纳米 HZSM-5 的

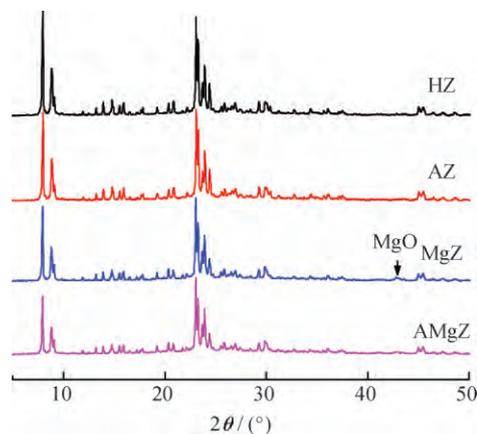


图 1 NaOH 处理和 Mg 改性纳米 HZSM-5 样品的 XRD 谱  
Fig 1 XRD patterns of HZSM-5 samples modified by NaOH treatment and Mg

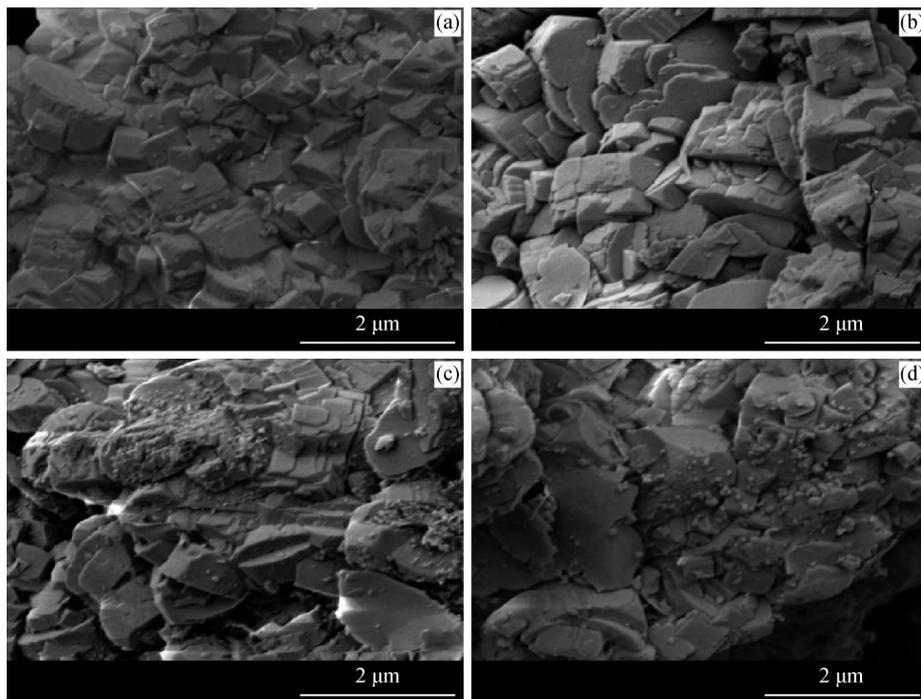


图 2 NaOH 处理和 Mg 改性纳米 HZSM-5 样品的 SEM 照片

Fig 2 SEM images of HZSM-5 samples modified by NaOH treatment and Mg  
(a) HZ; (b) AZ; (c) MgZ; (d) AMgZ

SEM 照片。由图 2 可见, 样品 HZ 周围有一些碎片, 可能是分子筛合成过程中所形成的无定型硅物种; NaOH 溶液处理对 HZ 样品的形貌和颗粒大小几乎不产生影响, 但一些小碎片消失; 而经 Mg 改性后得到的样品 MgZ 和 AMgZ 表面都出现细小的 MgO 颗粒, 且 AMgZ 样品表面 MgO 晶粒的数量明显少于 MgZ 样品。复合改性第一步的碱处理所产生的介孔使得乙酸镁分子更容易进入分子筛的孔道内, 从而提高了 MgO 在分子筛表面的分散度。该结果与前述的 XRD 表征结果相一致。

图 3 为 NaOH 处理和 Mg 改性纳米 HZSM-5 分子筛的  $N_2$  吸附-脱附等温线, 其比表面积等数据列于表 1。从图 3 和表 1 可以看出, 不同样品的  $N_2$  吸附-脱附等温线大致相同,  $p/p_0$  为 0.50~0.95 范围内均出现了回滞环, 表明样品中均含有一定量的介孔。其中, 未改性样品的介孔可归于纳米分子筛晶粒堆积而成的晶间介孔<sup>[25]</sup>。碱处理样品 AZ 的回滞环明显增大, 表明有新的介孔生成<sup>[28]</sup>, 外比表面积和介孔孔容均明显增大, 但微孔孔容不变。Mg 改性对 HZ 样品的吸附-脱附等温线及孔容、孔径的影响均较小, 但使其比表面积有所减小。与 AZ 相比, AMgZ 样品的回滞环明显减小, 表明 MgO 负载于

分子筛的孔壁后使其介孔孔容、孔径均减小。

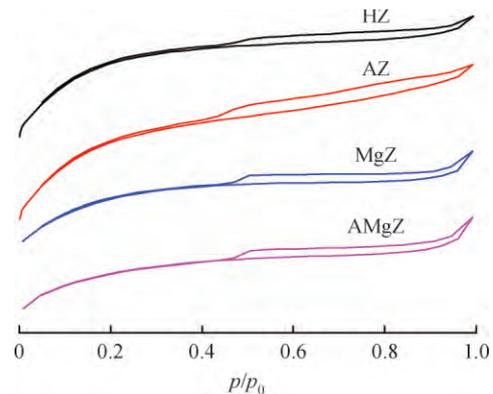


图 3 NaOH 处理和 Mg 改性纳米 HZSM-5 样品的  $N_2$  吸附-脱附等温线

Fig 3  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of HZSM-5 samples modified by NaOH treatment and Mg

图 4 为 NaOH 处理和 Mg 改性纳米 HZSM-5 的<sup>27</sup>Al MAS NMR 谱。由图 4 可见, HZ 样品在  $\delta=55$  和 0 左右的位置分别出现了 1 个强的尖峰和弱的宽峰, 分别归属于四配位的骨架铝和六配位的非骨架铝。非骨架铝可能是在焙烧过程中产生的<sup>[29]</sup>。Mg 改性使 HZ 和 AZ 样品的非骨架铝的宽峰消失, 表明 MgO 和非骨架铝物种之间存在很强的相互作用

表 1 NaOH 处理和 Mg 改性纳米 HZSM-5 样品的结构性质  
Table 1 Texture properties of HZSM-5 samples modified by NaOH treatment and Mg

Sample	Surface area/(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )			Pore volume/(cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )			Average pore diameter/nm
	Total	Micropore	External	Total	Mesopore	Micropore	
HZ	344	251	93	0.21	0.07	0.14	2.23
AZ	349	240	109	0.23	0.09	0.14	2.36
MgZ	295	221	73	0.19	0.06	0.13	2.27
AMgZ	281	221	60	0.19	0.06	0.13	2.23

用, 从而改变了非骨架铝的配位环境<sup>[25]</sup>。另外, HZ 和 MgZ 在  $\delta=55$  处的峰强度近似相同, 而 AZ 和 AMgZ 的该峰强度均小于 HZ 的, 这是由于在碱处理时, 分子筛上的骨架硅脱出, 且脱硅的同时也使少量的骨架铝从分子筛的骨架上脱落的结果<sup>[30]</sup>。

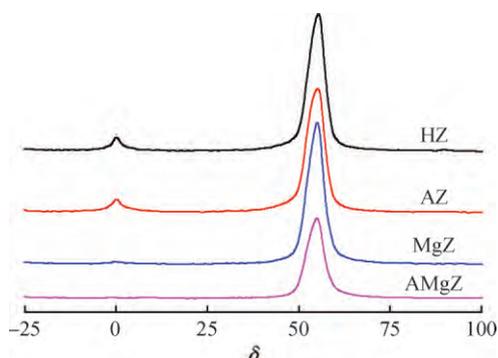


图 4 NaOH 处理和 Mg 改性纳米 HZSM-5 样品的 <sup>27</sup>Al MAS NMR 谱

Fig 4 <sup>27</sup>Al MAS NMR profiles of HZSM-5 samples modified by NaOH treatment and Mg

## 2.2 NaOH 处理和 Mg 改性纳米 HZSM-5 催化剂的酸性

图 5 为 NaOH 处理和 Mg 改性纳米 HZSM-5 样品的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线。其中, 低温脱附峰对应催化剂表面的弱酸位, 高温脱附峰对应催化剂表面的强酸位, 其定量分析的结果列于表 2。从图 5 和表 2 可知, 与 HZ 样品相比, AZ 的强酸位和弱酸位的强度基本不变, 但数量都有所减少, 这可能是由骨架 Al 的脱除和相对结晶度的降低造成的<sup>[31-32]</sup>。与 HZ 和 AZ 相比, MgZ 和 AMgZ 的强酸位的数量显著减少, 而弱酸位的数量明显增加。此外, Mg 改性使 HZ 和 AZ 的高、低温脱附峰均向低温方向偏移, 表明其强、弱酸位的酸强度均降低。在 Mg 改性过程中, Mg<sup>2+</sup> 取代了 -OH 上的质子形成了属于 L 酸的

Mg(OH)<sup>+</sup> 基团, 使得 HZSM-5 分子筛上的弱酸性位的数量增加, 同时由于 -OH 上的质子被取代而导致 HZSM-5 分子筛上的强酸性位的数量显著下降<sup>[25]</sup>。

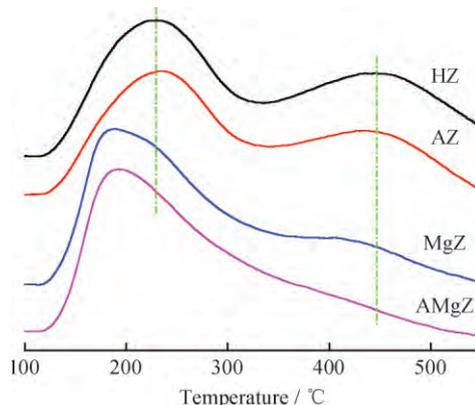


图 5 NaOH 处理和 Mg 改性纳米 HZSM-5 样品的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线

Fig 5 NH<sub>3</sub>-TPD curves of HZSM-5 samples modified by NaOH treatment and Mg

另外, Mg 改性对 AZ 样品酸性的影响程度要大于对 HZ 的影响。这是由于乙酸镁在溶液中生成分子体积较大的自配合物, 难以进入 HZSM-5 分子筛的孔道内部, 因此, 经焙烧后分解所生成的 MgO 也主要分布在分子筛的外表面, 进入孔道内部的量较少<sup>[33-34]</sup>。对于 AMgZ 样品, 上述的 XRD、N<sub>2</sub> 吸附-脱附和 SEM 表征结果均表明, 第一步碱处理所产生的介孔使得乙酸镁分子更容易进入分子筛的孔道内部, 从而对 AMgZ 样品的酸性产生更大的影响。

## 2.3 NaOH 处理和 Mg 改性纳米 HZSM-5 催化生物乙醇制丙烯的活性

图 6 为以 NaOH 处理和 Mg 改性纳米 HZSM-5 分子筛作为催化剂, 在乙醇转化率始终保持 100% 情况下, ETP 反应所得目的产物丙烯的选择性随反

表 2 NaOH 处理和 Mg 改性纳米 HZSM-5 样品 NH<sub>3</sub>-TPD 的定量结果Table 2 Quantitative results of NH<sub>3</sub>-TPD of HZSM-5 samples modified by NaOH treatment and Mg

Sample	Weak acid peak		Strong acid peak		Total acid amount/(a. u.)
	Temperature/°C	Acid amount/(a. u.)	Temperature/°C	Acid amount/(a. u.)	
HZ	230.8	426.3	447.0	166.0	592.3
AZ	235.5	388.3	437.9	142.2	530.5
MgZ	188.7	534.3	415.8	35.8	570.1
AMgZ	191.4	553.0	420.5	22.2	575.2

应时间的变化。由图 6 可知, 各催化剂催化 ETP 反应所得丙烯选择性随反应时间的变化趋势相似, 即随反应时间的延长, 丙烯选择性先增大后逐渐减小, 但丙烯初始选择性、达到选择性最大值的反应时间(诱导期)和选择性降低的速率各不相同。

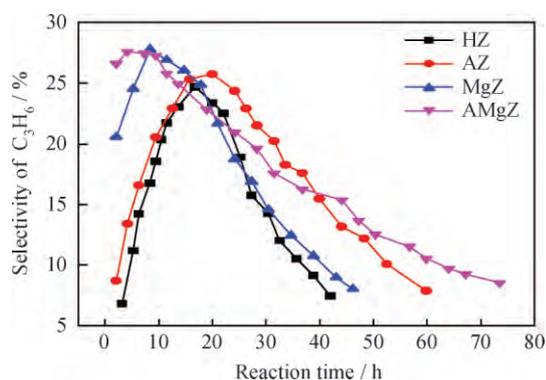


图 6 NaOH 处理和 Mg 改性纳米 HZSM-5 催化 ETP 的丙烯选择性随反应时间的变化

Fig 6 Propene selectivity vs reaction time of ETP over HZSM-5 samples modified by NaOH treatment and Mg

$p=0.1 \text{ MPa}$ ;  $T=500^\circ\text{C}$ ;  $V(\text{ethanol})/V(\text{water})=9$ ;

$\text{MHSV}_{\text{EtOH}}=3.3 \text{ h}^{-1}$

HZ 催化 ETP 反应的初始丙烯选择性较低(仅为 6.8%), 经过 16.8 h 的反应后达到最大值(24.8%), 之后快速降低, 维持丙烯选择性高于 10% 的时间仅为 32.2 h。碱处理对纳米 HZSM-5 分子筛催化 ETP 的丙烯初始选择性和诱导期影响不大, 分别为 8.7% 和 20.0 h, 但使催化剂的稳定性有了较大的提高, 维持丙烯选择性高于 10% 的时间由 32.2 h 提高至 49.9 h。Mg 改性使其催化 ETP 的丙烯初始选择性明显提高(20.6%)、诱导期显著缩短(8.4 h), 但对催化剂稳定性改善的效果不如碱处理。AMgZ 同时具备了碱处理样品稳定性好和 Mg 改性样品的丙烯初始选择性高、诱导期短的优点, 丙烯的初始选择性和维持丙烯选择性高于 10% 的时

间分别高达 26.6% 和 62.8 h, 较 HZ 分别提高了 291.2% 和 95.0%。

积炭被认为是造成 HZSM-5 分子筛催化 ETP 丙烯选择性下降的一个重要原因<sup>[10,16,24]</sup>。笔者采用 TGA 法测定了反应后各催化剂上的积炭量, 结果示于图 7。由图 7 可见, HZ、AZ、MgZ 和 AMgZ 的相对积炭量依次为 6.9%、8.2%、4.1% 和 4.5%。根据相对积炭量和催化剂的使用时间可以计算出不同催化剂的平均积炭速率分别为  $1.6 \times 10^{-3}$ 、 $1.4 \times 10^{-3}$ 、 $8.9 \times 10^{-4}$  和  $6.1 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$ 。

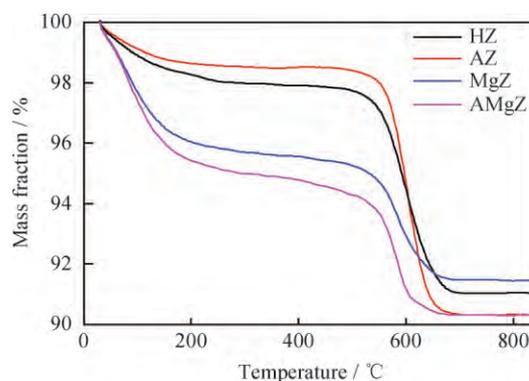


图 7 催化 ETP 反应后 NaOH 处理和 Mg 改性纳米 HZSM-5 样品的 TG 曲线

Fig 7 TG curves of HZSM-5 samples modified by NaOH treatment and Mg after the duration test of ETP

在 ETP 反应中, 乙醇首先发生脱水反应生成乙烯, 乙烯进一步发生聚合、裂解、脱氢、芳构化、氢转移等后续反应生成大分子烯烃、烷烃和芳烃, 丙烯由大分子烯烃尤其是 C<sub>6</sub> 烯烃裂解得到<sup>[35]</sup>。这些反应所需要的酸中心的强度不尽相同。一般认为, 乙醇生成乙烯的反应需要弱酸中心, 而乙烯的聚合、裂解生成丙烯的反应需要较强的酸中心, 生成烷烃和芳烃的反应需要的酸中心更强<sup>[13,15]</sup>。根据这一反应历程及上述催化剂的酸性、孔结构和积炭的表征结果, 可解释上述各催化剂的不同催化活性。HZ

样品因具有较多的强酸中心(图 3 和表 2), 故其催化 ETP 的丙烯初始选择性较低, 而烷烃和芳烃的初始选择性较高; 另外, 由于生成积炭的反应主要发生在催化剂的强酸中心<sup>[17]</sup>, 故催化剂的积炭速率较快, 导致催化剂快速失活。碱液处理对 HZ 的酸性影响不大, 催化剂表面仍存在较多的强酸中心(图 3 和表 2), 故其催化 ETP 的丙烯初始选择性仍较低, 积炭速率也较快; 但由于碱液处理在分子筛的晶粒内部生成了新的介孔, 使催化剂具有较大的介孔孔容和外比表面积(表 1), 故其抗积炭失活的能力增强<sup>[36]</sup>, 从而使催化剂的稳定性有较大的改善, 维持丙烯选择性高于 10% 的反应时间由 32.2 h 延长至 49.9 h。Mg 改性使 HZ 强酸中心的数量大大减少, 故使丙烯的初始选择性显著增大和诱导期大大缩短, 积炭速率明显减慢; 但由于 Mg 改性使介孔孔容和外比表面积减小(表 1), 使催化剂抗积炭失活的能力有所降低, 从而导致催化剂稳定性改善的程度不大; 与 MgZ 相比, AMgZ 已无明显的强酸峰(图 3), 强酸中心的数量更少(表 2), 故其催化 ETP 的丙烯初始选择性更高、诱导期更短、积炭速率更慢, 从而具有最高的稳定性。

### 3 结 论

(1) NaOH 溶液处理对 HZSM-5 分子筛的酸性影响不大, 其表面仍存在较多的强酸中心, 故在催化生物乙醇制丙烯的反应中, 丙烯的初始选择性较低, 积炭速率较快。但 NaOH 溶液处理可在分子筛的晶粒内部产生一定数量的介孔, 使得其外比表面积和介孔孔容增大, 使催化剂抗积炭失活的能力显著增强, 从而有效改善了催化剂的稳定性。

(2) Mg 改性是一种调节 HZSM-5 分子筛表面酸性质的有效方法。Mg 改性使得纳米 HZSM-5 分子筛的强酸中心数量明显减少, 大大提高了在催化生物乙醇制丙烯的反应中丙烯的初始选择性, 并可有效抑制反应过程中积炭的生成。但由于 Mg 改性使催化剂的介孔孔容和外表面积减小, 使其抗积炭失活的能力有所降低, 从而导致催化剂稳定性改善程度不大。

(3) 在对 HZSM-5 分子筛复合改性时, 第一步的 NaOH 溶液处理为下一步 Mg 改性时更多的乙酸镁自配物进入分子筛的孔道内部创造了条件。与单一 Mg 改性得到的催化剂相比, 复合改性得到的催化剂的强酸中心的数量更少, 从而在催化生物乙醇

制丙烯的反应中表现出更高的丙烯初始选择性和更好的稳定性。

### 参 考 文 献

- [1] 柳彦从, 胥月兵, 陆江银. ZSM-5 催化乙醇制低碳烯烃[J]. 化学进展, 2010, 22(4): 754-759. (LIU Yancong, XU Yuebing, LU Jiangyin. Conversion of ethanol to light olefins over ZSM-5 catalysts [J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(4): 754-759.)
- [2] 严良政, 张琳, 王士强, 等. 中国能源作物生产生物乙醇的潜力及分布特点[J]. 农业工程学报, 2008, 24(5): 213-216. (YAN Liangzheng, ZHANG Lin, WANG Shiqiang, et al. Potential yields of bio-ethanol from energy crops and their regional distribution in China[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(5): 213-216.)
- [3] 张莉, 段超, 张昕, 等. 乙醇制丙烯反应热力学及 HZSM-5/SAPO-34 复合分子筛的催化性能[J]. 石油化工, 2012, 41(5): 520-528. (ZHANG Li, DUAN Chao, ZHANG Xin, et al. Thermodynamics of preparation of propylene from ethanol and the HZSM-5/SAPO-34 composite zeolite catalysts[J]. Petrochemical Technology, 2012, 41(5): 520-528.)
- [4] 程杰, 王峰, 张莉, 等. Zn/H $\beta$  催化剂上乙醇制丙烯[J]. 石油化工, 2014, 43(4): 386-393. (CHENG Jie, WANG Feng, ZHANG Li, et al. Conversion of ethanol to propylene over Zn/H $\beta$  catalysts [J]. Petrochemical Technology, 2014, 43(4): 386-393.)
- [5] ATSUSHI T, XIA W, WU Q, et al. Difference between the mechanisms of propylene production from methanol and ethanol over ZSM-5 catalysts[J]. Appl Catal A: Gen, 2013, 467: 380-385.
- [6] DUAN C, ZHANG X, ZHOU R, et al. Hydrothermally synthesized HZSM-5/SAPO-34 composite zeolite catalyst for ethanol conversion to propylene[J]. Catal Lett, 2010, 136(1): 14-19.
- [7] XIA W, ATSUSHI T, ISAO N, et al. Study of active sites on the MFI zeolite catalysts for the transformation of ethanol into propylene[J]. J Mol Catal A: Chem, 2010, 328(1-2): 114-118.
- [8] MASAKAZU I. Selective catalytic conversion of bio-ethanol to propene: A review of catalysts and reaction pathways[J]. Catal Today, 2015, 242: 243-248.
- [9] SONG Z X, ATSUSHI T, ISAO N, et al. Phosphorus-modified ZSM-5 for conversion of ethanol to propylene[J]. Appl Catal A: Gen, 2010, 384(1-2): 201-205.
- [10] ATSUSHI T, WEI X, ISAO N, et al. Effects of added

- phosphorus on conversion of ethanol to propylene over ZSM-5 catalysts[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2012, 423-424: 162-167.
- [11] KENICHIRO I, KIYOMI O, MEGUMU I, et al. Metal modification effects on ethanol conversion to propylene by H-ZSM-5 with Si/Al<sub>2</sub> ratio of 150[J]. *React Kinet Mech Catal*, 2010, 101(2): 477-489.
- [12] DAISUKE G, YASUMITSU H, YOSHIYASU F, et al. Conversion of ethanol to propylene over HZSM-5 type zeolites containing alkaline earth metals[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2010, 383(1-2): 89-95.
- [13] SONG Z X, ATSUSHI T, NAOKI M, et al. Production of propylene from ethanol over ZSM-5 zeolites[J]. *Catal Lett*, 2009, 131(3-4): 364-369.
- [14] SONG Z X, LIU W, CHEN C, et al. Production of propylene from ethanol over ZSM-5 Co-modified with zirconium and phosphorous [J]. *React Kinet Mech Catal*, 2013, 109(1): 221-231.
- [15] KENICHIRO I, KIYOMI O, MEGUMU I, et al. Catalytic conversion of ethanol to propylene by H-ZSM-11[J]. *React Kinet Mech Catal*, 2010, 101(1): 227-235.
- [16] 柳彦从, 李娜, 陆江银. P/HZSM-5 分子筛催化剂催化乙醇制备低碳烯烃的研究[J]. *天然气化工*, 2011, 36(2): 32-35. (LIU Yancong, LI Na, LU Jiangyin. Catalytic conversion of ethanol to light olefins over P/HZSM-5 catalyst[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2011, 36(2): 32-35.)
- [17] BI J D, LIU M, SONG C S, et al. C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> light olefins from bioethanol catalyzed by Ce-modified nanocrystalline HZSM-5 zeolite catalysts[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2011, 107(1-2): 68-76.
- [18] MENG T, MAO D S, GUO Q S, et al. The effect of crystal sizes of HZSM-5 zeolites in ethanol conversion to propylene[J]. *Catal Commun*, 2012, 21: 52-57.
- [19] 滕加伟, 赵国良, 谢在库, 等. ZSM-5 分子筛晶粒尺寸对 C<sub>4</sub> 烯烃催化裂解制丙烯的影响[J]. *催化学报*, 2004, 25(8): 602-606. (TENG Jiawei, ZHAO Guoliang, XIE Zaiku, et al. Effect of ZSM-5 zeolite crystal size on propylene production from catalytic cracking of C<sub>4</sub> olefins [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2004, 25(8): 602-606.)
- [20] WANG K Y, WANG X Sh. Comparison of catalytic performances on nanoscale HZSM-5 and microscale HZSM-5[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, 112(1-3): 187-192.
- [21] 郭强胜, 毛东森, 劳嫣萍, 等. 氟改性对纳米 HZSM-5 分子筛催化甲醇制丙烯的影响[J]. *催化学报*, 2009, 30(12): 1248-1254. (GUO Qiangsheng, MAO Dongsen, LAO Yanping, et al. The effect of fluorine modification on catalytic performance of nanosized HZSM-5 zeolite for conversion of methanol to propene[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, 30(12): 1248-1254.)
- [22] 孙林平, 乔迁, 刘民, 等. 纳米和微米 ZSM-5 分子筛在焦化苯乙基化反应体系中稳定性比较[J]. *石油学报(石油加工)*, 2013, 29(1): 46-50. (SUN Linping, QIAO Qian, LIU Min, et al. Comparison of catalyst stability of nano-sized and micro-sized ZSM-5 zeolites in ethylation of coking benzene [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2013, 29(1): 46-50.)
- [23] XIA W, CHEN K, TAKAHASHI A, et al. Effects of particle size on catalytic conversion of ethanol to propylene over H-ZSM-5 catalysts—Smaller is better [J]. *Catal Commun*, 2016, 73: 27-33.
- [24] TAKAMITSU Y, YAMAMOTO K, YOSHIDA S, et al. Effect of crystal size and surface modification of ZSM-5 zeolites on conversion of ethanol to propylene [J]. *J Porous Mater*, 2014, 21: 433-440.
- [25] MAO D S, YANG W M, XIA J C, et al. Highly effective hybrid catalyst for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas with magnesium oxide-modified HZSM-5 as a dehydration component [J]. *J Catal*, 2005, 203(1): 140-149.
- [26] 刘晓玲, 王艳, 王旭金, 等. 高硅 ZSM-5 分子筛介孔化及其催化裂解性能[J]. *石油学报(石油加工)*, 2012, 28(S): 26-31. (LIU Xiaoling, WANG Yan, WANG Xujin, et al. Preparation of hierarchical high-silica ZSM-5 zeolites by desilication and their performance of catalytic cracking[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2012, 28(S): 26-31.)
- [27] 刘冬梅, 翟玉春, 马健, 等. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 处理法制备微介孔 ZSM-5 沸石及其催化硫醚化性能[J]. *石油学报(石油加工)*, 2015, 31(1): 38-44. (LIU Dongmei, ZHAI Yuchun, MA Jian, et al. Preparation of microporous ZSM-5 modified by Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and its catalytic performance for sulfur etherification[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2015, 31(1): 38-44.)
- [28] 赵文平, 刘满丽, 孔德嘉, 等. 碱液后处理对纳米 ZSM-5 沸石孔道和酸度的影响[J]. *分子催化*, 2013, 27(4): 307-315. (ZHAO Wenping, LIU Manli, KONG Dejia, et al. Effect of alkaline treatment on pore and acidity of nano-ZSM-5 zeolite[J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 2013, 27(4): 307-315.)

- [29] 陈雷, 邓风, 叶朝辉. HZSM-5 分子筛焙烧脱铝的<sup>27</sup>Al MAS NMR 研究[J]. 物理化学学报, 2002, 18(9): 786-790. (CHEN Lei, DENG Feng, YE Chaohui. Dealumination of HZSM-5 zeolite by calcination: <sup>27</sup>Al multiple quantum MAS NMR study[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2002, 18(9): 786-790.)
- [30] JIN F, CUI Y G, LI Y D. Effect of alkaline and atom-planting treatment on the catalytic performance of ZSM-5 catalyst in pyridine and picolines synthesis[J]. Appl Catal A: Gen, 2008, 350(1): 71-78.
- [31] HIROSHI M, TOSHIYUKI Y, HIROYUKI I, et al. Effect of desilication of H-ZSM-5 by alkali treatment on catalytic performance in hexane cracking[J]. Appl Catal A: Gen, 2012, 449: 188-197.
- [32] LI Y N, LIU S L, ZHANG Z K, et al. Aromatization and isomerization of 1-hexene over alkali-treated HZSM-5 zeolites: Improved reaction stability[J]. Appl Catal A, 2008, 338(1-2): 100-113.
- [33] 王珏, 赵璧英, 谢有畅. MgO/HZSM-5 中 MgO 分散状态和催化性能的关系[J]. 物理化学学报, 2001, 17(11): 966-971. (WANG Jue, ZHAO Biying, XIE Youchang. Correlations between the dispersion state of MgO and catalytic behavior of MgO/HZSM-5[J]. Acta Phys Chim Sin, 2001, 17(11): 966-971.)
- [34] 毛东森, 张斌, 杨为民, 等. 氧化镁改性 HZSM-5 分子筛的酸性及在合成气直接制二甲醚反应中的应用——镁前驱体的影响[J]. 高校化学工程学报, 2008, 22(1): 134-139. (MAO Dongsen, ZHANG Bin, YANG Weimin, et al. Acidity of magnesium oxide modified HZSM-5 zeolite and its application in the direct synthesis of dimethyl ether from syngas—The effect of magnesium precursor [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2008, 22(1): 134-139.)
- [35] MEGUMU I, KAZUHISA M, ISAO T, et al. Production of olefins from ethanol by Fe and/or P-modified H-ZSM-5 zeolite catalysts [J]. J Chem Technol Biotechnol, 2011, 86(1): 95-104.
- [36] ZHANG X F, WANG R J, YANG X X. Effect of alkaline treatment on pore structure and acidity of HZSM-5 in the synthesis of ethyl mercaptan[J]. Catal Commun, 2015, 60: 32-36.

## Ei 对中英文摘要的要求

摘要应包含正文的要点, 一般来说, 应该包含研究目的、研究方法、得到的结果和最后的结论 4 部分。写英文摘要时, 不能因为某些内容不好翻译就弃掉要点; 摘要应尽量简洁, 尽可能删掉课题研究的背景信息; 摘要中出现的数字应该是最重要、最关键的数据; 不需要自己标榜自己的研究结果; 二次文献信息将脱离原文而独立存在, 因此摘要中不能出现图表数据; 摘要中的内容应在正文中出现, 摘要不能对原文进行补充和修改; 摘要中的缩写名称在第 1 次出现时要有全称; 摘要中的句子应尽量简短, 主谓语要搭配。