

丝光沸石催化乙醇脱水的性能研究

方媛¹, 辛洪川², 孟起燕², 李明时^{1*}, 李学兵²

(1. 常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164;

2. 中科院青岛生物能源与过程研究所, 山东青岛 266101)

摘要:研究了 ZSM-5、丝光沸石(MOR)以及碱处理丝光沸石(MOR-deSi)在乙醇催化脱水制乙烯反应中的性能。反应在常压、150~350℃的固定床反应器中进行。结果显示, 乙烯选择性主要取决于沸石的弱酸性位的量。其中, MOR-deSi 在空速为 2.37 h⁻¹, 乙醇分压为 20 kPa, 温度为 210~350℃反应条件下, 乙醇完全转化, 并同时保持较高的乙烯选择性和稳定性。而 ZSM-5 在同样的条件下乙烯选择性随着温度的升高急剧降低。与 ZSM-5 相比, 丝光沸石在更大范围的反应温度下具有高且稳定的乙烯选择性, 这在工业应用方面有显著优势。

关键词: MOR; ZSM-5; 后处理; 乙醇脱水

中图分类号: TQ032.41

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)04-0096-04

Dehydration of ethanol catalyzed by mordenite

FANG Yuan¹, XIN Hong-chuan², MENG Qi-yan², LI Ming-shi^{1*}, LI Xue-bing²

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2. Key Laboratory of Biofuels, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China)

Abstract: The dehydration of ethanol to ethylene catalyzed by ZSM-5, mordenite and alkali-treated mordenite (MOR-deSi) is studied. The dehydration reaction is carried out at 150–350℃ under atmospheric pressure in a fixed bed reactor. The results show that the selectivity of ethylene depends strongly on the percentage of weak acid sites in zeolite catalysts. MOR-deSi gains a complete ethanol conversion as well as high and stable ethylene selectivity at 210–350℃, while ZSM-5 dramatically decreases ethylene selectivity with elevated temperature. Compared with ZSM-5, the mordenite catalysts exhibit remarkably high stability for ethylene production under varying reaction conditions, which will be practically interesting in industrial application.

Key words: MOR; ZSM-5; post-treatment; ethanol dehydration

乙烯是石油化工的重要组成部分, 目前以石油烃为主要原料的烃类裂解方法仍占据乙烯生产的主导地位^[1], 由于化石资源局限性的逐渐显现, 越来越多的目光开始转向绿色可再生能源^[2]。生物乙醇正是基于这一点而作为脱水制备乙烯工艺的原料之一^[3]。该工艺过程中催化剂的选择非常关键, 其中, 沸石催化剂的优良性能可降低催化反应温度, 从而非常具有商业价值。ZSM-5 沸石是目前工业应用最广泛的沸石催化剂^[4-5], 他可将乙醇催化转化为各种烃类^[6-8]。高硅铝比 ZSM-5 酸性低, 因而乙醇转化率通常比较低^[9], 但是低硅铝比高酸性的 ZSM-5 却容易生成副产物, 从而降低乙烯选择性, 甚至造成催化剂失活。因此有很多研究针对 ZSM-5 的改性进行, 其中脱硅、脱铝可以通过产生介孔、降低酸性来优化这些缺陷^[10-12]。此外, 丝光沸石(MOR)也可用于催化乙醇脱水。据报导, 在常压下 180℃ 的反应中, MOR 的表现比 ZSM-5 还要出

色^[13]。此外, 由于乙氧基生成乙烯的活化能在孔径小的沸石上比较大^[14], 所以孔径大的沸石在反应中催化活性会更好。迄今为止虽然有部分关于乙醇脱水的报道中涉及丝光沸石, 但该研究仍然比较少。笔者采用碱处理脱硅改性 MOR, 并与相似硅铝比的 MOR 与 ZSM-5 对比, 考察其在不同温度下乙醇脱水制乙烯反应中的性能表现。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

丝光沸石、ZSM-5 沸石、NaOH、NH₄NO₃ 和乙醇(分析纯)。Bruker D8 Advance X-射线衍射仪; Micromeritics ASAP 2020 m + c sorptometer; Micromeritics Autochem 2920。

1.2 催化剂的制备

用 0.2 mol/L NaOH 溶液对丝光沸石进行脱硅^[15]: 将 3.3 g 样品加入 100 mL 的 NaOH 溶液中,

在 65℃ 下搅拌 30 min。反应结束后用冰水混合物冷却,过滤,洗涤,将所得固体产物在 100℃ 下干燥。然后对该产物用 1 mol/L NH_4NO_3 进行 3 次铵交换以得到 H 型分子筛。产物在马弗炉中于 550℃ 煅烧 5 h (升温速率为 1℃/min)。对 NaOH 脱硅的样品命名采用后缀 -deSi 表示,原料丝光沸石记为 MOR,故脱硅的丝光沸石记为 MOR-deSi。

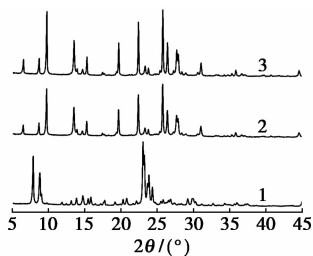
1.3 乙醇脱水催化活性测试

乙醇催化制乙烯反应在 150 ~ 350℃ 常压下进行,采用连续的下降流式固定床反应器,升温速率为 0.5℃/min。试验中,取 0.2 g 60 ~ 80 目的催化剂与 0.2 g 60 ~ 80 目的石英砂混合稀释,装入石英管,放入反应器内。首先在 300℃ He 气气氛下对催化剂进行预处理活化 2 h,He 气的流速为 23.5 mL/min,且该气体的流速在反应过程中一直保持不变。无水乙醇以 0.01 mL/min 通过反应器,对应的乙醇分压为 20 kPa,质量空速为 2.37 h⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示,其中 ZSM-5 具有典型的 MFI 结构,原料 MOR 和 MOR-deSi 具有相同的 MOR 型晶体结构,表明实验中的脱硅处理条件不会对丝光沸石晶体造成结构损伤。3 种催化剂的相关结构参数如表 1 所示。碱处理丝光沸石,介孔和微孔体积均无明显变化,但是其 BET 比表面积明显增大,而 ZSM-5 几乎不存在介孔(介孔体积 = 0.04 cm³/g),外表面积也非常小(13 m²/g),表明脱硅没有对丝光沸石的结构带来实质上的改变。但是通过 SEM-EDX 计算可以看出,MOR-deSi 的硅铝比(8.3)较之原料 MOR(9.4)有所降低,说明在用 NaOH 溶液进行后处理的过程中,硅被优先选择脱除。综上所述,实验中采用的脱硅条件比较温和。



1—ZSM-5; 2—MOR; 3—MOR-deSi

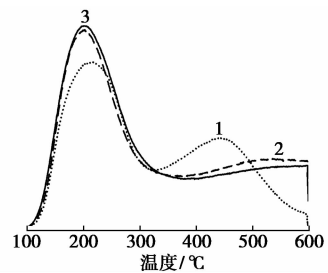
图 1 ZSM-5、MOR 和 MOR-deSi 催化剂的 XRD 图谱

催化剂的酸强度分布用 NH_3 -TPD 进行表征,如图 2 所示。图中催化剂都具有 2 个主要脱附峰,分别对应不同类型的酸性位。对于 ZSM-5 来说,中心在 200℃ 附近低温脱附峰对应弱酸性位,450℃ 附近的高温脱附峰对应着强酸性位^[12]。MOR 和 MOR-deSi 的低温脱附峰也在 200℃ 附近,但其高温脱附峰在 500℃。ZSM-5、MOR 和 MOR-deSi 催化剂的结构性质如表 1 所示。由表 1 可以看出,在 3 种催化剂总酸量几乎相同的情况下,他们的弱酸性位数量都远大于强酸性位,其中丝光沸石的弱酸性位浓度要明显大于 ZSM-5,但同时丝光沸石的强酸性位浓度小于 ZSM-5。经过脱硅的丝光沸石,强酸性位减少,弱酸性位增加,但这些变化都较小。不过,弱酸性位的百分比增加,会造成乙醇脱水反应中乙烯选择性的增加。

表 1 ZSM-5、MOR 和 MOR-deSi 催化剂的结构性质

催化剂	硅铝比 (Si/Al)	总酸量/ (mmol·g ⁻¹)	BET 比 表面积 ^① / (m ² ·g ⁻¹)	外表 面积 ^② / (m ² ·g ⁻¹)	介孔 体积 ^③ / (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔 体积 ^④ / (cm ³ ·g ⁻¹)
ZSM-5	15.1	1.96	396	13	0.04	0.16
MOR	9.4	1.94	507	55	0.10	0.18
MOR-deSi	8.3	1.96	543	49	0.09	0.19

注:①BET 法;②t-plot 法;③BJH 法。



1—ZSM-5; 2—MOR; 3—MOR-deSi

图 2 ZSM-5、MOR 和 MOR-deSi 催化剂的 NH_3 -TPD 图谱

2.2 反应温度对催化性能的影响

不同催化剂上乙醇转化率随温度变化情况如图 3 所示。由图 3 可以看出,3 种催化剂上乙醇转化的趋势相似。低于 200℃ 时,ZSM-5 和丝光沸石上乙醇的转化率都随温度升高而增加,丝光沸石的活性某种程度上较高;高于 200℃ 以后,他们的乙醇转化率都保持较稳定。在 210 ~ 350℃ 之间,2 种丝光沸石上的乙醇转化率均高于 99%,而 ZSM-5 上

乙醇的转化率从 200℃ 的 99% 降至 300℃ 的 95%。此外, MOR-deSi 上, 乙醇转化率达到 99% 出现在 203℃, 而 MOR 达到 99% 却在 213℃。在整个反应温度区间内, MOR-deSi 一直表现出比 ZSM-5 好的乙醇转化率。总的来说, MOR-deSi 在 3 种催化剂中表现出更好的催化活性和稳定性。

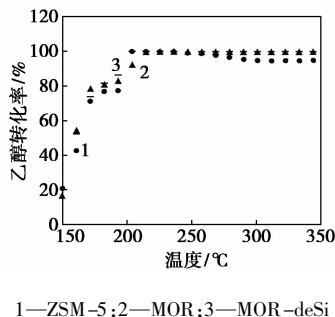


图 3 ZSM-5、MOR、MOR-deSi 催化剂上的乙醇转化率

不同催化剂上乙烯和乙醚的选择性对比如图 4 和图 5 所示。ZSM-5 的乙烯选择性在整个反应温度区间都低于丝光沸石, 且超过 240℃ 以后, ZSM-5 上乙烯的选择性随温度升高而急剧下降。不过, 在 210℃ 以下, 3 种催化剂上乙烯选择性都随温度升高而增加。在 150~210℃ 的温度区间内, 这 3 种催化剂上乙烯选择性按以下趋势下降: MOR-deSi >

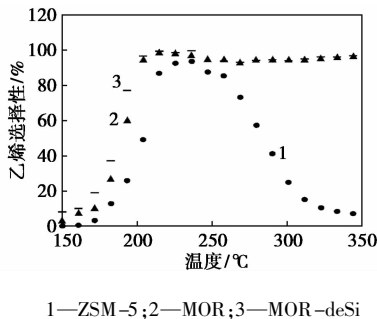


图 4 ZSM-5、MOR、MOR-deSi 催化剂上乙烯选择性

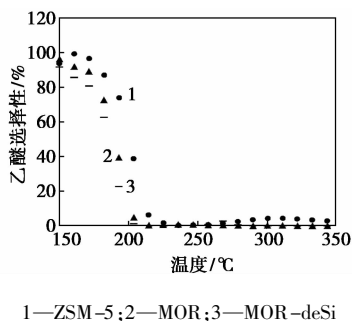


图 5 ZSM-5、MOR、MOR-deSi 催化剂上的乙醚选择性

MOR > ZSM-5。对于实验中的 2 种丝光沸石来说, 他们的高乙醇转化率伴随着高乙烯选择性。结合图 4 的结果可知, MOR-deSi 是本实验中最合适的催化剂, 他可以在低温 (200℃) 下使乙醇转化率达到 99%, 乙烯选择性达到 96%, 在随后的升温过程中保持稳定状态。从工业角度考虑, 催化剂应用环境通常是有温度波动, 与 ZSM-5 相比, 丝光沸石在更大范围的反应温度下有良好的适应性。因为 ZSM-5 只在 210~260℃ 的温度范围内具有比较稳定并超过 85% 的乙烯选择性。简单来说, 脱硅提高了丝光沸石催化转化乙醇制乙烯的性能。由图 5 可知, 所有催化剂都在低温下表现出了较高的乙醚选择性。当温度低于 210℃ 时, 所有催化剂上乙醚的选择性都随温度升高而急剧降低。结合图 4 可以看出, 在整个反应温度区间, 2 种丝光沸石的产物都主要只有乙烯和乙醚 2 种, 他们的选择性达到了 94%。但是 ZSM-5 上相似的趋势只在 240℃ 之前存在, 在高温下 ZSM-5 与丝光沸石的表现差异非常大。虽然 ZSM-5 上乙醚选择性也低于 5%, 但是反应中有大量乙烯以外的烯烃类生成。

为了提高 MOR-deSi 乙醇转化率和乙烯产率, 研究了催化剂结构、酸性与反应结果之间的关系。这其中, 表面积 (或孔径) 与乙醇转化率 (或乙烯选择性) 间没有明显的联系。然而, 当丝光沸石在高温下 (210℃ 以上) 保持较稳定的乙烯选择性时, ZSM-5 上乙烯的选择性则急速下降, 这种现象源于 ZSM-5 较小的介孔体积导致的扩散缓慢。此外, 乙烯选择性与 ZSM-5 的总酸量 (或硅铝比) 有关^[16]。然而, 试验中乙烯选择性与催化剂的总酸量并没有关系 (如表 1 所示), 因为实验中 3 种催化剂的总酸量是一样的 (约 1.9 mmol/g)。本实验中, 与乙烯选择性密切相关的是催化剂的弱酸性位。事实上, MOR-deSi 与原料 MOR 相比, 弱酸性位密度较大 (如图 2 所示), 且在低温反应过程中表现出较高的乙烯选择性 (如图 4 所示)。这与之前的报道结果相一致^[10], 在这些报道中, 实验数据表明弱酸性位有利于乙烯的生成, 但是却没有给出乙烯与弱酸性位间的明确关系。在之前的研究中, 对这种关系给出了实验和理论上的支持^[12]。而当进一步研究对比丝光沸石与 ZSM-5 时, 更加确定了弱酸性位的增加会导致乙烯选择性的增加。除去不同沸石间结构 (MFI 和 MOR) 的影响, 在低温下乙烯选择性会随着弱酸性位百分比的增加而增加。值得注意的是, 之前有报道对硅铝比为 45 的 ZSM-5 和 MOR 在乙醇

脱水中的应用进行过研究^[17]。报道称,在相同反应条件下 ZSM-5 比 MOR 的乙烯产率高很多。这是由于 MOR 的酸性分布引起的,因为这里的 MOR 强酸性位的量要多于弱酸性位的量,而这一点与本研究中丝光沸石恰好相反。

从图 4 和图 5 中还可以得到,ZSM-5 上乙烯选择性在温度高于 240℃ 以后急剧下降,相应地,产物中开始有大量的副产物烯烃生成。这是因为 3 种催化剂中 ZSM-5 的强酸性位最多,而强酸性位是乙醇转化成长链烃类的重要场所。但是丝光沸石上的烃类副产物在整个反应温度范围内都低于 7%,在高温下有非常好的稳定性且乙烯选择性一直保持在 93% 以上。造成这种不同的原因归结于 ZSM-5 较大的强酸性位比例,这种强酸性位有利于长链烯烃和芳香烃的生成^[10]。总的来说,MOR 上大量的弱酸性位增加了乙烯的产率,同时抑制了高碳烃类的生成。从理论上说,Al-OH 基团被认为是与乙醇分子有强烈的联系,而脱硅会暴露出更多的 Al-OH 基团,因此,增加 B 酸性位(涉及 Al-OH 基团)有助于乙醇转化生成乙烯。然而关于酸性位的确切化学性质仍然需要进一步研究。

3 结论

乙醇脱水催化反应中,与 ZSM-5 对比,原料丝光沸石和后处理过的丝光沸石在乙醇转化率和乙烯选择性两个方面都表现出相当高的稳定性。尤其是高温情况下,ZSM-5 催化剂上乙烯的形成严重受到 C₃₊ 烃类副产物的抑制,而丝光沸石催化剂在更大范围的反应温度下保持了乙烯选择性(高于 93%)的稳定。低于 210℃ 时,所有催化剂上乙醚选择性均随温度升高急剧降低。乙烯选择性与弱酸性位的浓度间的关系已被证实,即弱酸性位在乙醇转化生成乙烯的过程中发挥了重要作用。此外,丝光沸石对反应温度出色的适应性为乙烯生产的工业应用方面提供了重要的参考。

参考文献

[1] 王松汉,何细藕. 乙烯工艺与技术[M]. 北京:中国石化出版社,2000:1-82.

[2] Shi A, Du Z, Ma X, *et al.* Production and evaluation of biodiesel and bioethanol from high oil corn using three processing routes[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 128: 100-106.

[3] Bedia J, Barrionuevo R, Rodríguez-Mirasol J, *et al.* Ethanol dehy-

dration to ethylene on acid carbon catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 103(3/4): 302-310.

[4] Sun X, Mueller S, Shi H, *et al.* On the impact of co-feeding aromatics and olefins for the methanol-to-olefins reaction on HZSM-5[J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 314: 21-31.

[5] Park J H, Choung J H, Nam I S, *et al.* N ₂ O decomposition over wet- and solid-exchanged Fe-ZSM-5 catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 78(3): 342-354.

[6] Sun J, Wang Y. Recent advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(4): 1078-1090.

[7] Wang F, Luo M, Xiao W, *et al.* Coking behavior of a submicron MFI catalyst during ethanol dehydration to ethylene in a pilot-scale fixed-bed reactor[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 393(1): 161-170.

[8] Barthos R, Széchenyi A, Solymosi F. Decomposition and aromatization of ethanol on ZSM-based catalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(43): 21816-21825.

[9] Zhang M, Yu Y. Dehydration of ethanol to ethylene[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(28): 9505-9514.

[10] Gayubo A G, Alonso A, Valle B, *et al.* Selective production of olefins from bioethanol on HZSM-5 zeolite catalysts treated with NaOH[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2010, 97(1/2): 299-306.

[11] Groen J C, Moulijn J A, Pérez-Ramírez J. Desilication: On the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(22): 2121-2131.

[12] Xin H, Li X, Fang Y, *et al.* Catalytic dehydration of ethanol over post-treated ZSM-5 zeolites[J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 312: 204-215.

[13] Takahara I, Saito M, Inaba M, *et al.* Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2005, 105(3/4): 249-252.

[14] Kondo J N, Nishioka D, Yamazaki H, *et al.* Activation energies for the reaction of ethoxy species to ethene over zeolites[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(47): 20107-20113.

[15] Groen J C, Bach T, Ziese U, *et al.* Creation of hollow zeolite architectures by controlled desilication of Al-zoned ZSM-5 crystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(31): 10792-10793.

[16] Levanmao R, Nguyen T M, Yao J. Cconversion of ethanol in aqueous-solution over ZSM-5 zeolites-influenc of reaction paramenter and catalyst acidic properties as studied by ammonia tpd technique[J]. *Applied Catalysis*, 1990, 61(1): 161-173.

[17] Takahara I, Saito M, Matsushashi H, *et al.* Increase in the number of acid sites of a H-ZSM-5 zeolite during the dehydration of ethanol[J]. *Catalysis Letters*, 2007, 113(3/4): 82-85. ■