

文章编号: 0253-2409(2013)12-1495-07

## HZSM-5 催化乙醇脱水停料效应的研究

张叶龙<sup>1</sup>, 李媛媛<sup>1</sup>, 贾忱<sup>2</sup>, 韩毓旺<sup>1</sup>, 胡焱<sup>3</sup>

(1. 南京工业大学理学院, 江苏南京 210009; 2. 南京工业大学化学化工学院, 江苏南京 210009;

3. 南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 江苏南京 210009)

**摘要:** 在 HZSM-5 分子筛催化乙醇脱水反应中观察到了停料效应; 即当停止乙醇-水进料一定时间, 恢复进料后乙烯选择性明显提高。通过考察不同反应条件下的停料效应, 发现乙醇质量分数控制在 55% 附近、延长停料时间、升高反应温度和降低乙醇进料空速会提高停料效应强度, 并较长时间维持高乙烯选择性。500 h 的催化剂稳定性测试表明, 停料效应可有效延长催化剂的使用寿命。结合含水乙醇脱水反应机理和实验结果, 推测 HZSM-5 催化乙醇脱水停料效应产生的原因是停料时乙氧基中间体的积累和催化活性空位的再生。

**关键词:** 乙醇脱水; 乙烯; HZSM-5 催化剂; 停料效应

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A

### Research on stop-effect on the catalytic dehydration of ethanol over HZSM-5

ZHANG Ye-long<sup>1</sup>, LI Yuan-yuan<sup>1</sup>, JIA Chen<sup>2</sup>, HAN Yu-wang<sup>1</sup>, HU Yi<sup>3</sup>

(1. College of Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

3. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** The stop-effect phenomenon on the catalytic dehydration of ethanol over HZSM-5 zeolite was observed. That is, when stopping ethanol-water feed for a period of time and restoring the feed, a dramatic increase on ethylene selectivity could be found. At different reaction conditions, it was found that the stop-effect was enhanced by increasing the stop time and reaction temperature or decreasing the feed speed. When the ethanol concentration was kept at 55%, the stop-effect could be strengthened and the high ethylene selectivity was maintained at long time. 500 h catalyst stability test showed that the stop-effect can improve the life span of the catalyst effectively. By studying the aqueous ethanol dehydration mechanism and experimental results, the preliminary conclusion is that causes of the stop-effect on the catalytic dehydration of ethanol over HZSM-5 is the accumulation of ethoxy intermediate and regeneration of empty catalytic active sites in stop operation.

**Key words:** ethanol dehydration; ethylene; HZSM-5 catalyst; stop-effect

乙烯是化学工业最重要的基础原料, 是消耗石油资源最多的石化产品。随着石油资源的日益枯竭, 通过可再生生物质资源生产的生物乙醇脱水制备乙烯的生物乙烯路线成为当前的研究热点<sup>[1~3]</sup>。生物乙烯产业化的关键技术之一是乙醇脱水催化剂的开发。工业上大多用氧化铝等金属氧化物作为催化剂, 但由于其反应温度高、进料空速低、综合能耗高等缺点<sup>[4]</sup>, 不适宜低浓度乙醇脱水制备乙烯。而分子筛催化剂如 HZSM-5 等可弥补金属氧化物催化剂的缺点, 有望大规模工业化应用<sup>[5~9]</sup>。

停料效应, 即在催化乙醇脱水反应中停止进料一定时间而使乙烯选择性迅速提高的效应。Koubek 等<sup>[10~12]</sup>在研究  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化乙醇脱水时发

现这种现象, 称其为“stop-effect”。他通过使催化剂酸、碱中心中毒的方法探究了其反应机制, 认为碱中心的可逆抑制吸附是产生停料效应的主要原因。Moravek 等<sup>[13,14]</sup>通过终止-开始进料和脉冲进料等手段探究了  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化乙醇脱水的停料效应, 考虑了各产物及反应物对催化剂表面的影响, 认为水分子吸附抑制是产生停料效应的主要原因。文献<sup>[15~18]</sup>在 Koubek 研究的基础上考虑了乙醚和水的影响, 使机理更符合实际反应过程。

本实验利用 BET 和 NH<sub>3</sub>-TPD 表征手段, 考察停料效应对催化剂孔结构和表面酸性的影响; 通过研究停料效应的反应条件, 结合含水乙醇脱水反应机理探究停料效应产生的根本原因。

收稿日期: 2013-04-22; 修回日期: 2013-06-05。

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK2009494); 中石化科技开发项目(L411003); 材料化学工程国家重点实验室自主研究课题重点资助项目(ZK200815)。

联系作者: 韩毓旺, Tel: 13913996723; E-mail: hanyw@njut.edu.cn。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

将一定质量的 HZSM-5 分子筛 (南开大学催化剂厂,  $n(\text{Si}):n(\text{Al})=38$ ) 于  $500\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧 4 h, 得到的样品标记为 HZ; 将煅烧过的催化剂压片, 敲碎, 过筛, 控制粒径在  $0.6\sim 0.9\text{ mm}$ , 置于真空干燥器中备用。将连续反应后得到的催化剂标记为 CHZ, 进行停料操作后得到的催化剂标记为 SHZ- $t$  (其中,  $t$  为停料时间/min)。

### 1.2 催化剂的表征

催化剂的比表面积及孔结构在 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型全自动化学物理吸附仪上通过低温  $\text{N}_2$  吸附-脱附法 (BET) 进行测定。

催化剂的表面酸性 ( $\text{NH}_3$ -TPD 法) 采用 BEL 公司 CAT-B-82 型  $\text{NH}_3$  程序升温脱附仪测定, TCD 检测器进行检测。采用前期实验方法<sup>[8]</sup>: 将  $0.1\text{ g}$  样品在 He 气氛中升温至  $500\text{ }^\circ\text{C}$  且吹扫  $40\text{ min}$ ; 降温至  $50\text{ }^\circ\text{C}$  并连续通入  $30\text{ min}$  体积分数  $10\%\text{ NH}_3$ - $90\%\text{ He}$  混合气 (流量  $30\text{ mL/min}$ ); 切换成 He 在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  下吹扫  $90\text{ min}$  以除去多余的  $\text{NH}_3$ ; 以  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$  的速率升温至  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , 对脱附下来的  $\text{NH}_3$  进行检测。

### 1.3 催化剂的性能评价

催化剂装填量为  $6\text{ g}$ 。用恒流泵将乙醇水溶液泵入气化器, 经气化后进入连续流动固定床反应器进行脱水反应, 反应产物直接进入气相色谱仪 (GC-2001 型, 山东滕海分析仪器有限公司) 在线检测, 通过面积归一法定量分析产物组成, 由反应产物中各组分的含量, 以碳原子物质的量计算乙醇转化率、乙烯选择性和乙醚选择性。停料操作通过电磁阀变道控制, 停料时间通过秒表计时。

## 2 结果与讨论

### 2.1 典型的停料效应实验

图 1 为典型的 HZSM-5 催化乙醇脱水的停料效应实验。文献<sup>[10~18]</sup>中  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上的停料效应发生在停料期间; 然而, HZSM-5 催化乙醇脱水反应的停料期间并没有观察到停料效应, 停料效应发生在恢复进料后。由图 1 可知, 当反应进行  $100\text{ min}$  时停料  $5\text{ min}$ , 发现恢复进料后乙烯选择性迅速上升, 且乙烯高选择性维持  $450\text{ min}$  后回到稳态值。乙醚选择性则出现与乙烯选择性相反的趋势。由此说明, 停料操作可有效提高 HZSM-5 催化乙醇脱水制乙烯的选择性。

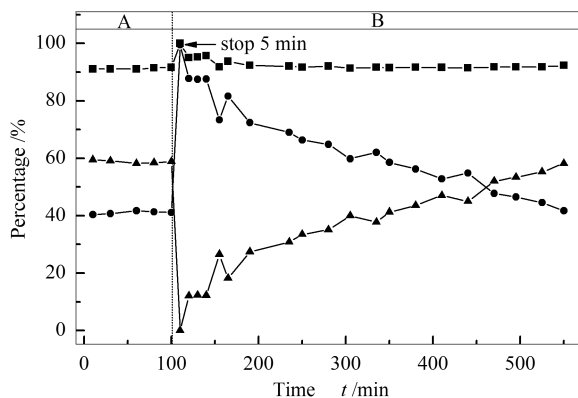


图 1 HZSM-5 催化乙醇脱水的停料效应

Figure 1 Typical stop-effect experiment on the catalytic dehydration of ethanol over HZSM-5 reaction conditions;  $503\text{ K}$ ,  $50\%\text{ ethanol feedstock}$ ,  $\text{WHSV}=3.0\text{ h}^{-1}$ ;  
A: continuous feed; B: feed after stop 5 min;  
■: ethanol conversion;  
●: ethylene selectivity; ▲: ether selectivity

### 2.2 BET 表征

表 1 为不同反应条件下 HZSM-5 催化剂的比表面积和孔结构参数。由表 1 可知, 新鲜催化剂 (HZ)、连续进料  $5\text{ h}$  的催化剂 (CHZ) 和停料  $5\text{ min}$  后连续进料  $5\text{ h}$  的催化剂 (SHZ-5) 的微孔孔径、孔体积和比表面积变化不大, 说明停料效应的产生没有引起催化剂孔结构的变化。

表 1 不同反应条件下 HZSM-5 催化剂的比表面积和孔结构参数

Table 1 Specific surface area and pore structure of HZSM-5 catalysts with various reaction conditions

| Catalyst | $A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | $v_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ | Pore width $d/\text{nm}$ |
|----------|---|--|--------------------------|
| HZ       | 282   | 0.174  | 0.541                    |
| CHZ      | 274   | 0.171  | 0.536                    |
| SHZ-5    | 272   | 0.177  | 0.540                    |

### 2.3 $\text{NH}_3$ -TPD 表征

不同反应条件下 HZSM-5 催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图见图 2。其中, 低温区 ( $450\text{ K}$  附近) 的吸附峰归属于弱酸, 高温区 ( $630\text{ K}$  附近) 的吸附峰归属于强酸, 而位于两者之间的吸附峰归属于中强酸<sup>[19,20]</sup>。由图 2 可知, 新鲜催化剂 (HZ)、连续进料  $5\text{ h}$  的催化剂 (CHZ) 和停料  $5\text{ min}$  后连续进料  $5\text{ h}$  的催化剂 (SHZ-5) 的各温区吸附峰差别较小, 即催化剂表面酸量差别不大。由此说明停料效应不会改变催化剂的表面酸性。

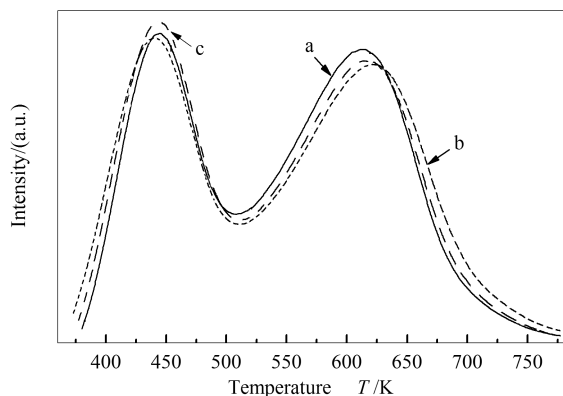


图 2 不同反应条件下 HZSM-5 催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图  
Figure 2  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of HZSM-5 catalysts with various reaction conditions  
a: HZ; b: CHZ; c: SHZ-5

## 2.4 停料时间对停料效应的影响

图 3 为不同停料时间对 HZSM-5 催化乙醇脱水活性的影响。A 为稳态连续进料区, B、C、D、E 分别为停料 60、30、15 和 5 min 后继续通入乙醇溶液进行反应的区域。由图 3 可知, 随着停料时间的延长, 乙烯选择性提高的幅度增大, 维持高乙烯选择性的时间变长, 停料 60 min 乙烯选择性即可提升至近 100%。乙醚选择性的趋势则与乙烯选择性相反。因此, 增加停料时间可有效强化停料效应。

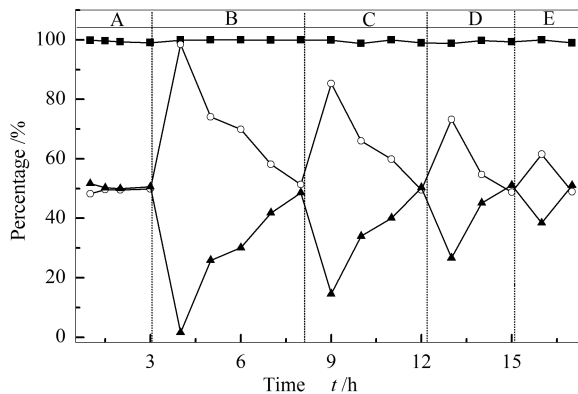


图 3 不同停料时间下 HZSM-5 催化乙醇脱水的停料效应  
Figure 3 Stop-effect on the catalytic dehydration of ethanol over HZSM-5 with various stop-time reaction conditions:  
523 K, 55% ethanol feedstock, WHSV = 4.0  $\text{h}^{-1}$ ;  
A: continuous feed; B: feed after stop 60 min;  
C: feed after stop 30 min; D: feed after stop 15 min;  
E: feed after stop 5 min;  
■: ethanol conversion; ○: ethylene selectivity;  
▲: ether selectivity

## 2.5 反应温度对停料效应的影响

反应温度对停料效应的影响见图 4。A 为稳态连续进料区, B 为停料 5 min 后继续进料区。由图 4

可知, 当进料空速和乙醇浓度一定时, 升高温度会使乙烯选择性增幅变大, 维持高乙烯选择性的时间变长。当反应温度低于 483 K 时, 停料效应的维持时间迅速缩短, 5 min 内即恢复至稳态值; 而反应温度高于 483 K 时, 高乙烯选择性能持续较长时间。

## 2.6 乙醇浓度对停料效应的影响

不同乙醇浓度下的停料效应见图 5。由图 5 可知, 当反应温度和进料空速一定时, 随着乙醇浓度的增大, 停料效应逐渐被弱化, 乙烯高选择性的持续时间逐渐缩短。当乙醇浓度达到 95% 时, 停料效应几乎消失; 然而, 乙醇浓度过低时, 乙烯选择性的增幅也随之降低, 乙醇质量分数存在阈值, 在 55% 附近。由此说明原料中的水是停料效应产生的重要因素。

## 2.7 乙醇进料空速对停料效应的影响

图 6 为不同乙醇进料空速下的停料效应。由图 6 可知, 当反应温度和乙醇浓度一定时, 随着进料空速的增大, 高乙烯选择性的维持时间迅速缩短。当空速达到 5.5  $\text{h}^{-1}$  时, 5 min 内即恢复到稳态值。说明较低的乙醇进料空速可有效强化停料效应。

## 2.8 停料效应对 HZSM-5 催化乙醇脱水使用寿命的影响

图 7 为催化剂寿命实验曲线, 作者在乙醇脱水反应进行第 225、325、375、425 和 450 h 时分别停料 1 h, 考察恢复进料后乙烯选择性和乙醚选择性的变化趋势。实验发现, 对于五次停料操作, 乙烯选择性均有明显的提高且能维持较长时间; 乙醚选择性的趋势则与之相反。在反应 500 h 后乙烯选择性仍能维持较高水平。由此可得, 停料效应可有效延长催化剂的使用寿命。

## 2.9 HZSM-5 上停料效应产生原因的探讨

HZSM-5 几乎不存在碱性中心, 因而 HZSM-5 上停料效应的原因与文献<sup>[10]</sup>提及的碱中心可逆抑制吸附不同。Cory 等<sup>[21]</sup>于 1997 年提出 HZSM-5 催化含水乙醇脱水的反应机理, 认为反应时存在乙氧基中间体, 原料中的水在催化剂表面形成水合质子, 如  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  等。乙醇浓度高时, 两个乙醇分子共吸附, 有利于生成乙醚; 而乙醇浓度低时, 乙醇分子和水分子共吸附, 有利于生成乙烯。Chiang 等<sup>[22]</sup>认为, 乙氧基是生成乙烯的中间体, 乙醇二聚体是生成乙醚的中间体, 乙氧基的生成和乙醇二聚体的分解是速率控制步骤。Schulz 等<sup>[23]</sup>认为, 高温有利于乙氧基生成, 低温有利于乙醇二聚体生成。结合文献和实验结果, 作者提出了图 8 所示的含水乙醇脱水的反应机理。

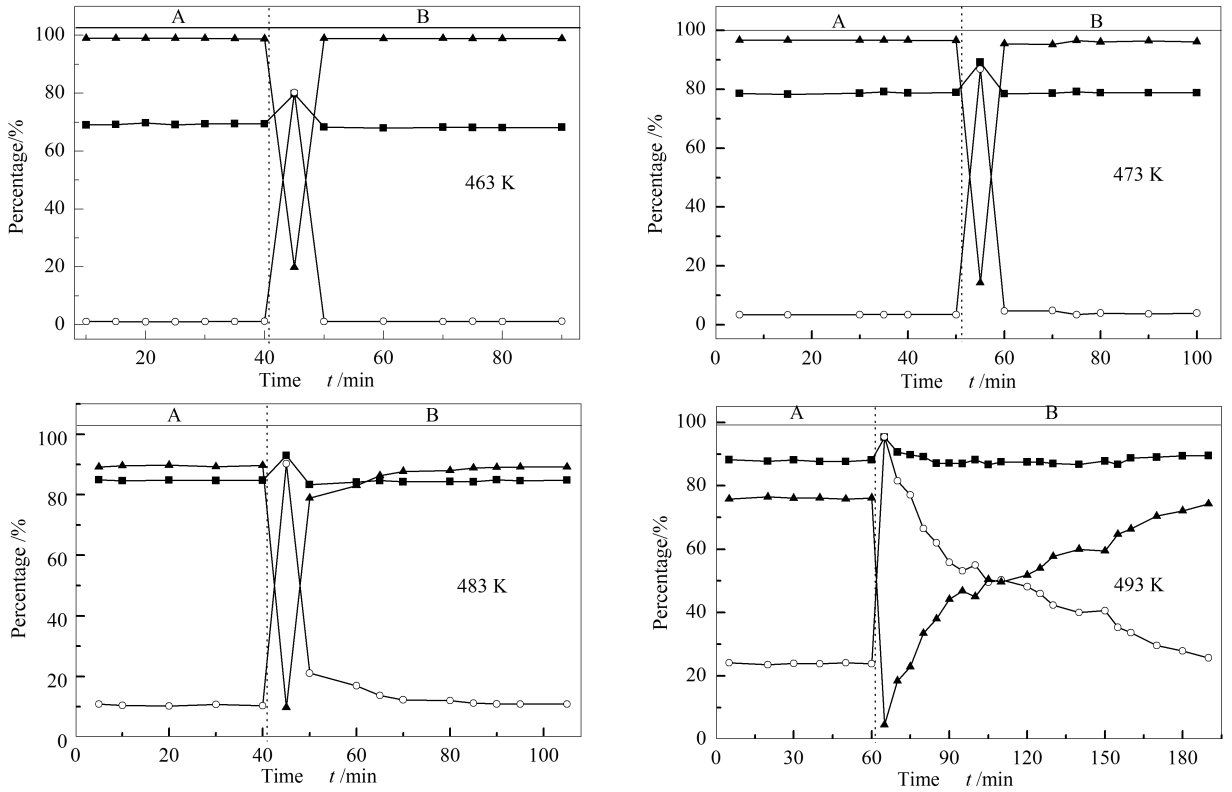


图4 不同反应温度下 HZSM-5 催化乙醇脱水的停料效应

Figure 4 Stop-effect on the catalytic dehydration of ethanol over HZSM-5 with various reaction temperature reaction conditions: 55% ethanol feedstock, WHSV = 3.0 h<sup>-1</sup>; A: continuous feed; B: feed after stop 5 min; ■: ethanol conversion; ○: ethylene selectivity; ▲: ether selectivity

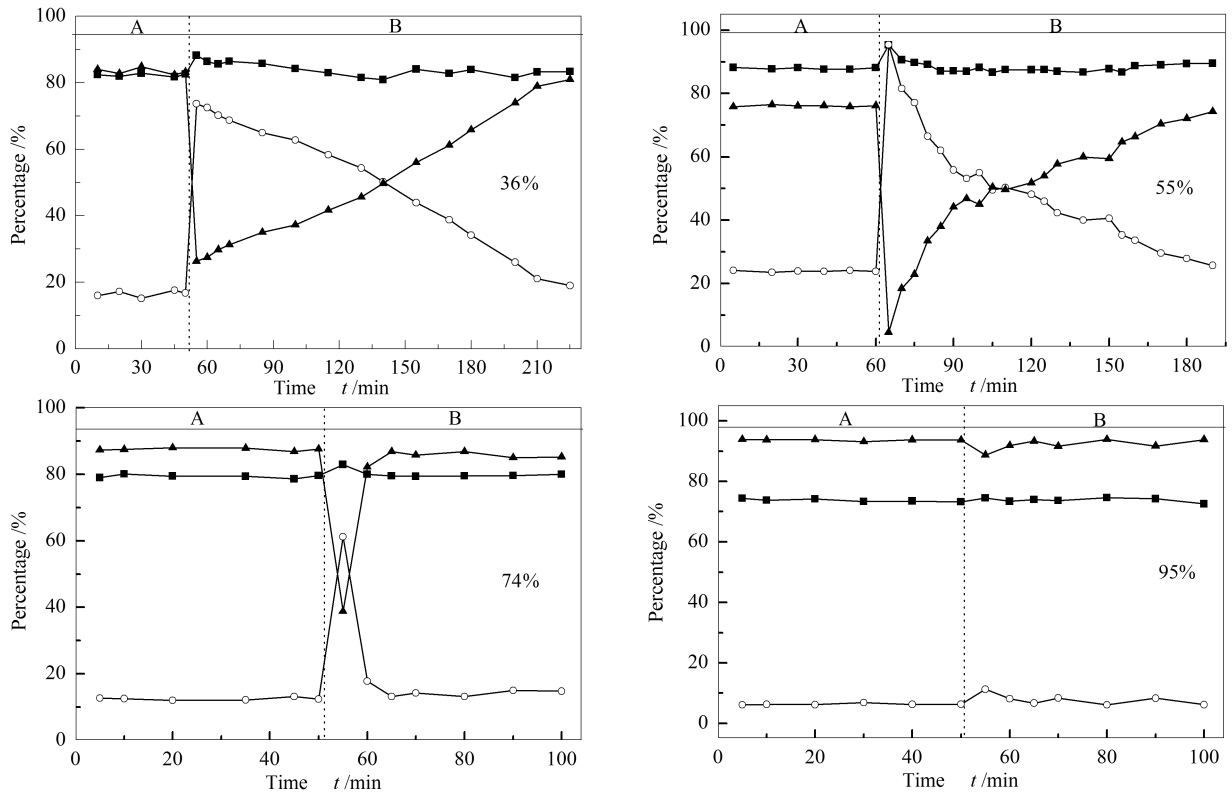


图5 不同乙醇浓度下 HZSM-5 催化乙醇脱水的停料效应

Figure 5 Stop-effect on the catalytic dehydration of ethanol over HZSM-5 with various concentration of ethanol feedstock reaction conditions: 493 K, WHSV = 3.0 h<sup>-1</sup>; A: continuous feed; B: feed after stop 5 min; ■: ethanol conversion; ○: ethylene selectivity; ▲: ether selectivity



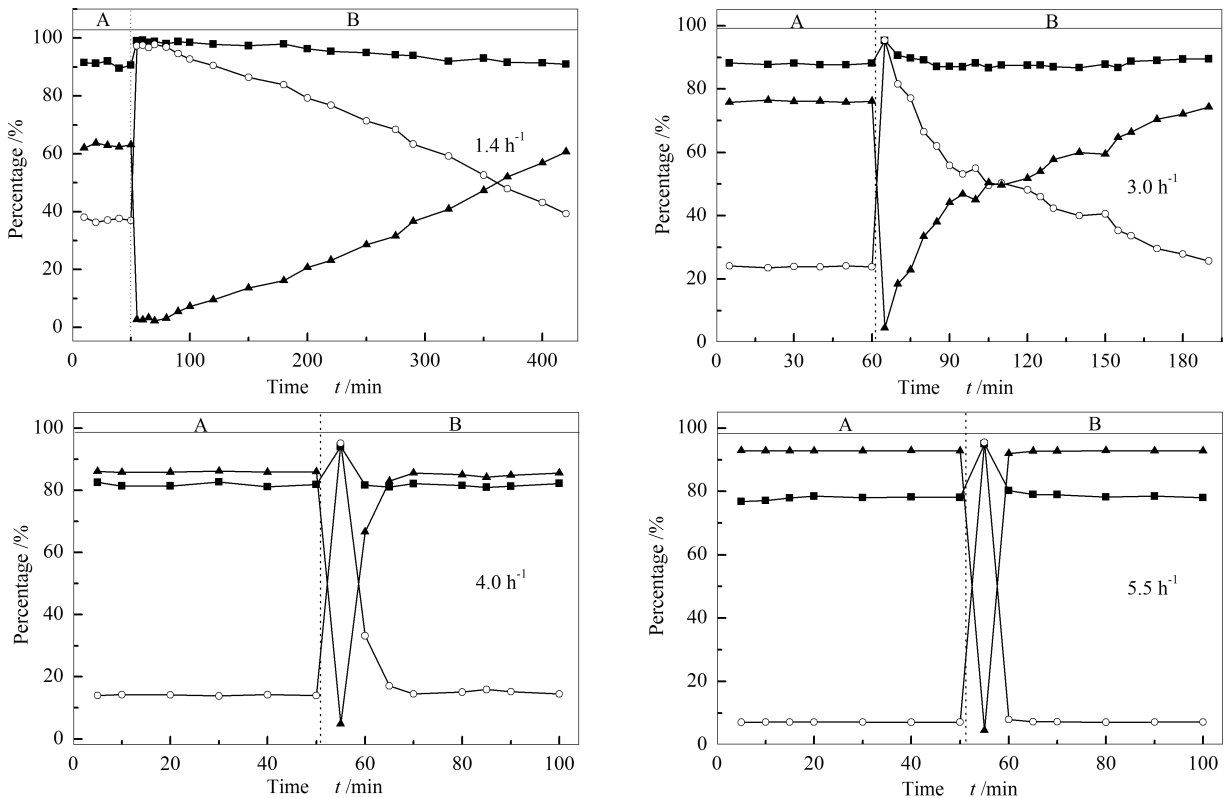


图 6 不同乙醇进料空速下 HZSM-5 催化乙醇脱水的停料效应

Figure 6 Stop-effect on the catalytic dehydration of ethanol over HZSM-5 with various ethanol space velocity reaction conditions: 493 K, 55% ethanol feedstock; A: continuous feed; B: feed after stop 5 min; ■: ethanol conversion; ○: ethylene selectivity; ▲: ether selectivity

由图 8 可知,反应初始,水和乙醇分子在催化剂表面以单分子吸附态的形式存在 (step 1 和 2)。然后单分子吸附态的水和乙醇分子通过一个平行反应路径,分别生成乙氧基 (step 3) 或乙醇二聚体 (step 5),并进一步得到乙烯 (step 4) 或乙醚 (step 6)。由上述机理初步推测停料效应产生的原因是:一方面,停料时乙氧基通过与催化剂表面残留的水分子共吸附而提高其在 HZSM-5 表面的稳定性,并且能逐渐积累而不易分解,恢复进料后,由于积累的部分乙氧基的分解使得乙烯生成速率迅速提高;另一方面,停料时单分子吸附态的乙醇分子和乙醇二聚体转变为乙氧基,活性空位数目则随之增加,导致恢复进料后有更多的反应位点,从而使乙烯生成速率升高且能维持高于稳态值速率一段时间。

根据以上推测,升高反应温度和降低乙醇进料空速会促进停料时乙氧基的生成,有利于提高停料效应的强度;延长停料时间使停料时活性空位的数目增加,从而延长停料效应的持续时间。增加原料中的水含量不仅促进乙氧基的生成,并能提高停料时乙氧基的稳定性,使得乙氧基不易分解而积累起

来。但过量的水会降低乙氧基积累量,影响停料效应强度。由此说明推测与实验数据基本吻合,可较好解释停料效应产生的原因。当然,停料效应产生的原因还需原位光谱和动力学做进一步的验证。

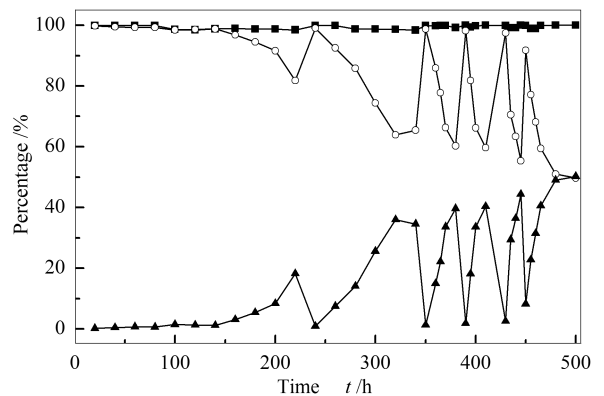


图 7 停料效应对 HZSM-5 催化乙醇脱水使用寿命的影响  
Figure 7 Effect of stop-effect on the stability of HZSM-5 catalyst in dehydration of ethanol reaction conditions: 523 K, 55% ethanol feedstock, WHSV=3.0 h<sup>-1</sup>; ■: ethanol conversion; ○: ethylene selectivity; ▲: ether selectivity

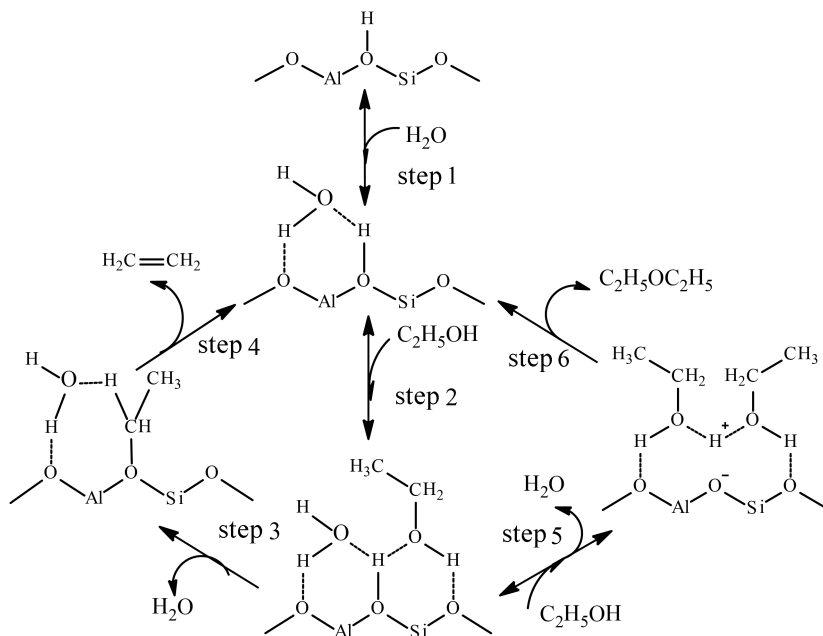


图8 HZSM-5 上含水乙醇脱水的反应机理

Figure 8 Reaction mechanism for catalytic dehydration of ethanol over HZSM-5

### 3 结论

实验在 HZSM-5 分子筛催化乙醇脱水反应中观察到了停料效应。结果表明,维持乙醇质量分数在 55% 附近、延长停料时间、升高反应温度和降低乙醇进料空速会提高停料效应的强度和维持时间。通过

催化剂寿命实验发现停料效应可有效提高催化剂的使用寿命,使之能维持较长时间的高乙烯选择性。

结合文献和实验结果提出了含水乙醇的反应机理,初步推测 HZSM-5 上停料效应产生的原因是乙氧基的积累和催化活性空位再生。

### 参考文献

- [1] 胡蕊, 李慧, 黄和, 胡耀池. 生物乙烯开发进展与产业化[J]. 现代化工, 2009, **29**(1): 6-9. (HU Yi, LI Hui, HUANG He, HU Yao-chi. Development progress and industrialization of bio-ethylene[J]. Modern Chemical Industry, 2009, **29**(1): 6-9.)
- [2] 王红秋, 郑轶丹. 世界乙烯工业发展现状与展望[J]. 国际石油经济, 2010, **10**: 51-56. (WANG Hong-qiu, ZHENG Yi-dan. Present and future status of the global ethylene industry[J]. International Petroleum Economics, 2010, **10**: 51-56.)
- [3] 潘锋, 吴玉龙, 张建安, 童军茂. 生物发酵乙醇催化脱水制乙烯发展状况[J]. 现代化工, 2006, **26**(S2): 27-29. (PAN Feng, WU Yu-long, ZHANG Jian-an, TONG Jun-mao. Development status of ethylene production by catalytic dehydration of fermented alcohol[J]. Modern Chemical Industry, 2006, **26**(S2): 27-29.)
- [4] 刘铭, 初旭明, 李慧, 胡蕊. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化乙醇脱水制乙烯[J]. 石油化工, 2010, **39**(8): 861-865. (LIU Ming, CHU Xu-ming, LI Hui, HU Yi. Catalytic dehydration of ethanol to ethylene over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. Petrochemical Technology, 2010, **39**(8): 861-865.)
- [5] 沈德建, 刘宗章, 张敏华. ZSM-5 上乙醇催化脱水制乙烯的研究进展[J]. 分子催化, 2011, **25**(4): 348-35. (SHEN De-jian, LIU Zong-zhang, ZHANG Min-hua. Study of catalytic dehydration of ethanol into ethylene over ZSM-5 [J]. Journal of Molecular Catalysis(China), 2011, **25**(4): 348-35.)
- [6] ZHANG X, WANG R J, YANG X X, ZHANG F B. Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene[J]. Micropor Mesopor Mater, 2008, **116**(1/3): 210-215.
- [7] HAN Y W, LU C Y, XU D S, ZHANG Y L, HU Y, HUANG H. Molybdenum oxide modified HZSM-5 catalyst: Surface acidity and catalytic performance for the dehydration of aqueous ethanol[J]. Appl Catal A: Gen, 2011, **396**(1/2): 8-13.
- [8] 陆翠云, 张叶龙, 卢圣国, 韩毓旺. Mo/HZSM-5 催化乙醇制备乙烯的性能研究[J]. 石油化工, 2011, **40**(12): 1281-1286. (LU Cui-yun, ZHANG Ye-long, LU Sheng-guo, HAN Yu-wang, Ethanol dehydration to ethylene over Mo/HZSM-5 catalyst [J]. Petrochemical Technology, 2011, **40**(12): 1281-1286.)
- [9] BI J D, GUO X W, LIU M, WANG X S. High effective dehydration of bio-ethanol into ethylene over nanoscale HZSM-5 zeolite catalysts[J]. Catal Today, 2010, **149**(1/2): 143-147.
- [10] KOUBEK J, PASEK J, RUZICKA V. Exploitation of a nonstationary kinetic phenomenon for the elucidation of surface progresses in a

- catalytic reaction[C]. *New horizons in catalysis*, Amsterdam-Tokyo: Elsevier-Kodansha, 1980: 853-862.
- [11] KOUBEK J, PASEK J, RUZICKA V. Stationary and nonstationary deactivation of alumina and zeolites in elimination reactions[C]. *Catal Deactivation*, Amsterdam; Elsevier, 1980: 251-260.
- [12] PEKAI M, KOUBEK J. Modelling study of transient behaviour of elimination reactions of alcohols and amines on oxide catalysts[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 1997, **123**(2/3): 131-139.
- [13] MORAVEK V, KRAUS M. Transient behavior of the system ethanol-diethyl ether-water-alumina[J]. *J Catal*, 1984, **87**(2): 452-460.
- [14] MORAVEK V. Steady-state and transient kinetics of displacement adsorption and educt inhibition in dehydration of alcohols on alumina[J]. *J Catal*, 1992, **133**: 170-178.
- [15] RENKEN A. Reactor performance enhancement under periodic operation for the ethanol dehydration over  $\gamma$ -alumina, a reaction with a stop-effect[J]. *Chem Eng Sci*, 1999, **54**: 4469-4474.
- [16] GOLAY S, DOEPPER R, RENKEN A. In-situ characterization of the surface intermediates for the ethanol dehydration reaction over  $\gamma$ -alumina under dynamic conditions[J]. *Appl Catal A: Gen*, 1998, **172**: 97-106.
- [17] GOLAY S, WOLFRATH O, DOEPPER R, RENKEN A. Model discrimination for reactions with stop-effect[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1997, **109**: 295-304.
- [18] THULLIE J, RENKEN A. Forced concentration oscillations for catalytic reactions with stop-effect[J]. *Chem Eng Sci*, 1991, **46**(4): 1083-1088.
- [19] 董娇娇, 朱瑾, 申群兵, 刘子玉, 朱学栋, 朱子彬.  $\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$  催化剂上重芳烃加氢脱烷基反应[J]. *石油化工*, 2008, **37**(3): 232-237.  
(DONG Jiao-jiao, ZHU Jin, SHEN Qun-bing, LIU Zi-yu, ZHU Xue-dong, ZHU Zi-bin. Hydrodealkylation of heavy aromatics on  $\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$  catalyst[J]. *Petrochemical Technology*, 2008, **37**(3): 232-237.)
- [20] 李斌, 李景林, 梁宇宁.  $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$  分子筛的表征和液相催化酯化活性[J]. *广西大学学报*, 1999, **24**(1): 57-60.  
(LI Bin, LI Jing-lin, LIANG Yu-ning. Characteristics and activity of catalytic esterification in liquid phase of  $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$  zeolites[J]. *Journal of Guangxi University*, 1999, **24**(1): 57-60.)
- [21] CORY P, RAVINDRA D. Production of ethylene from hydrous ethanol on H-ZSM-5 under mild conditions[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, **36**(11): 4466-4475.
- [22] 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]. *J Catal*, 2010, **271**(2): 251-261.
- [23] SCHULZ J, BANDERMANN F. Conversion of ethanol over zeolite H-ZSM-5[J]. *Chem Eng Technol*, 1994, **17**(3): 179-186.