

文章编号: 1001-3555(2017)02-0152-07

LiNO₃ 改性 ZSM-5 分子筛催化乳酸制丙烯酸的失活行为研究

赵庚香, 刘华彦*, 朱秋莲, 张泽凯, 卢晗锋, 陈银飞

(浙江工业大学 化学工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 采用 X 射线粉末衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、热重-差示扫描量热分析(TG-DSC)、X 射线光电子能谱(XPS)对新鲜和再生 Li-ZSM-5 催化剂在乳酸脱水制丙烯酸反应中的失活原因进行了研究。结果表明, 催化剂失活主要是因为乙醛和丙烯酸在酸性位点结焦生成酮类或醛类积碳前驱体、低聚烃类和高聚烃类积碳, 导致活性位减少而失活。催化剂经焙烧再生, 若碳物种不能脱除干净, 将导致积碳速率增加, 活性位减少的速度加快, 稳定性降低。

关键词: 失活; 乳酸脱水; Li-ZSM-5 分子筛; 积碳; 稳定性

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI:10.16084/j.cnki.issn1001-3555.2017.02.004

丙烯酸是一种重要的化学品, 目前工业上丙烯酸的生产主要采用丙烯两步氧化法, 其主要原料来源于不可再生的石化产品。而用生物质方法代替化石原料生产化学品, 成为近年来研究的热点^[1-2]。乳酸作为一种具有羟基和羧基双官能团的生物质原料, 广泛应用于生产乙醛^[3]、丙酸^[4]、丙烯酸^[5]、2,3-戊二酮^[6]等化学品。而乳酸选择性转化为丙烯酸需要使用合适的催化剂抑制其他产物的生成。分子筛是乳酸脱水制丙烯酸主要采用的催化剂, 目前已开展了一些碱金属改性的分子筛催化乳酸脱水制取丙烯酸的研究, 孙鹏等^[7]用 KI 改性 NaY 分子筛转化率为 97.6%, 丙烯酸选择性 68%, 反应 6 h 选择性降到 40.8%。袁川等^[8]用 KNO₃ 改性钠型 ZSM-5 反应 60 h, 转化率从 97.18% 降到 90.59%, 而选择性从 64.92% 增加到 79.39%。改性分子筛催化剂在乳酸制丙烯酸反应使用过程中不可避免地存在积碳失活问题, 袁川等^[8]认为具有强酸位点和超笼的孔道结构, 如 NaY, 易于积碳并导致快速失活, 而仅具有弱酸和碱位有利于提高丙烯酸的选择性和抑制积碳形成。Nafe 等^[9]认为可能是因为形成含有羧基团簇的沉淀物阻断了活性位点导致催化剂失活。研究催化剂的失活原因有利于发现催化剂改进的方向, 对提高催化剂稳定性具有指导作用, 我

们主要研究 LiNO₃ 改性 ZSM-5 沸石分子筛在乳酸制丙烯酸的失活行为。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

ZSM-5 分子筛(SiO₂/Al₂O₃ = 80, 天津南化催化剂有限公司); 异丙醇, 杭州双林化工试剂厂; 硝酸锂、乳酸、对羟基苯甲醚, 阿拉丁化工有限公司; 均为分析纯。

1.2 催化剂制备与再生

取一定量氢型 SiO₂/Al₂O₃ = 80 的 ZSM-5 分子筛, 经 550 °C 焙烧 6 h 预处理后备用。

Li-ZSM-5 分子筛的制备: 取 10 g 处理后的分子筛与 0.95 g LiNO₃ 置于 15 mL 水中, 于 80 °C 下搅拌 6 h, 旋转蒸干, 110 °C 下干燥 24 h, 再在 550 °C 中焙烧 4 h, 压片过筛, 得到粒径 0.900 ~ 0.450 mm 的 Li-ZSM-5 催化剂。

反应失活后的催化剂在空气气氛中 550 °C 焙烧 4 h 再生。

1.3 催化剂活性评价

采用常压固定床反应器进行催化剂活性评价, 反应管为玻璃管, 管径 10 mm, 长 512 mm。在反应

收稿日期: 2017-01-28; 修回日期: 2017-03-06。

作者简介: 赵庚香(1990-), 女, 硕士研究生。研究方向: 分子筛催化剂的失活和再生(Zhao Geng-xiang(1990-) female, postgraduate. Research direction: Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts)。

* 通讯联系人, E-mail: hylu@zjut.edu.cn。

管中部加入一定量催化剂, 上下两端放入石英棉, 再在其上加入一定量石英砂. 催化剂在 N₂ 气氛下, 空速 1.17 h⁻¹, 反应温度 365 °C, 39% 乳酸水溶液通过微量注射泵打入汽化室汽化, 60 mL/min 氮气带入反应管中, 进入催化剂床层反应, 产物经反应器底部出口导入冰水混合物中冷凝, 液体产物接收入收集瓶中, 不凝尾气放空. 催化剂失活后, 先关闭进料泵, 氮气吹扫 1 h 除去管路和催化剂上残余的反应物, 待自然冷却后, 取出失活催化剂.

反应液体产物由 GC-MS 定性, 由 Agilent 6890N 气相色谱仪进行分析, 采用内标法定量, 异丙醇为内标物. 检测条件: FID 检测器和 HP-Innowax 毛细管柱, 进样口温度 230 °C, FID 检测器温度 250 °C, 采用程序升温, 初始温度 50 °C, 停留 2 min, 以 10 °C/min 升至 190 °C, 维持 4 min, 终止时间为 20 min.

1.4 反应体系转化率、收率和选择性的计算方法

$$X_{LA} = \frac{n_{LA, out}}{n_{LA, in}} \quad (1)$$

$$S_j = \frac{n_{j, out}}{n_{LA, out}} \quad (2)$$

$$Y_j = X_{LA} \times S_j \quad (3)$$

其中: X_{LA} 、 S_j 和 Y_j 分别表示乳酸转化率、产物 j 的选择性和产物 j 的收率, $n_{LA, out}$ 和 $n_{LA, in}$ 分别表示反应消耗乳酸的量和乳酸的进料量, $n_{j, out}$ 表示产物 j 消耗乳酸的量.

1.5 催化剂表征

催化剂样品的晶体结构采用荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析, Cu-K α , $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$, 扫描速率 5°/min, 扫描范围 5°~60°, 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA.

红外光谱表征在 Bruker 公司生产的 Vertex70 光谱仪上进行. 测试前, 在研钵中将样品与溴化钾混合, 研磨压片, 光谱扫描范围 400~4 000 cm⁻¹, 扫描分度为 4 cm⁻¹. TG 分析在德国 NETZSCH 公司生产的 STA 409PC 仪器进行, 取约 10 mg 样品, 置于热平衡反应室以空气为载气, 载气的流速为 50 mL/min, 以 10 °C/min 的加热速率从室温下升温至 800 °C.

XPS 分析采用日本岛津-KRATOS 公司的 Kratos AXIS U1 tra DLD 型号进行检测, 采用单色化 Al 靶 X 射线源及双阳极 Al/Mg 靶 X 射线源, 功率 45 W, 宽扫范围 1 400~0, 窄扫范围 295~275. 电子结合能使用碳的 C 1s 峰 (284.8 eV) 校正.

2 结果与讨论

2.1 催化剂稳定性及再生性能考察

由图 1 可知, 新鲜 Li-ZSM-5 催化剂上乳酸转化率在 0~30 h 内基本稳定在 94%, 30~128 h 从

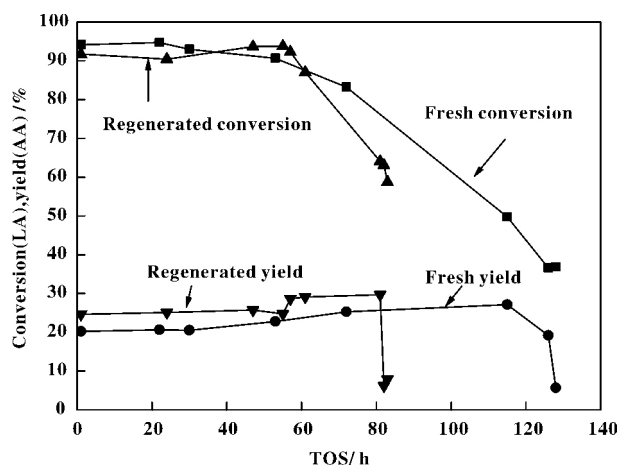


图 1 新鲜和再生 Li-ZSM-5 催化剂的稳定性

Fig. 1 Stability of fresh and regenerated Li-ZSM-5 catalysts

93% 缓慢降至 36%; 丙烯酸收率在 0~30 h 稳定在 20%, 30~115 h 由 20% 逐步上升到 27%, 115~128 h 内从 27% 急剧下降到 5% 而失活. 经空气气氛中焙烧再生的 Li-ZSM-5 催化剂上乳酸转化率在 0~55 h 稳定在 92%, 55~83 h 从 93% 快速下降到 58%; 丙烯酸收率在 0~55 h 内基本维持在 24%, 55~81 h 从 24% 略有增加, 达到 29%, 81~83 h 则从 29% 急剧降至 7%, 再次失活. 对比新鲜和再生 Li-ZSM-5 催化剂性能发现, 两者催化活性表现出类似的变化规律, 但再生后乳酸转化率稍微下降, 丙烯酸收率略有提高, 总体而言, 催化剂稳定性下降.

图 2 为新鲜和再生催化剂乙醛收率随时间变化曲线图, 新鲜催化剂上乙醛收率在 0~128 h 从 35% 降到 9%, 而再生催化剂上乙醛收率在 0~83 h 从 31% 快速降到 8%. 对比新鲜催化剂和再生催化剂上的乙醛收率, 可发现它们的变化存在相似规律, 再生催化剂上乙醛的收率低于新鲜催化剂.

2.2 XRD 分析

新鲜, 失活的和再生后 Li-ZSM-5 催化剂的 XRD 表征结果如图 3 所示. 新鲜催化剂在 $2\theta = 7.9^\circ, 8.9^\circ, 23.2^\circ, 23.9^\circ, 24.3^\circ$ 表现出典型的 MFI 衍射特性^[10], 在 $2\theta = 24.92^\circ$ 有一个强的吸收

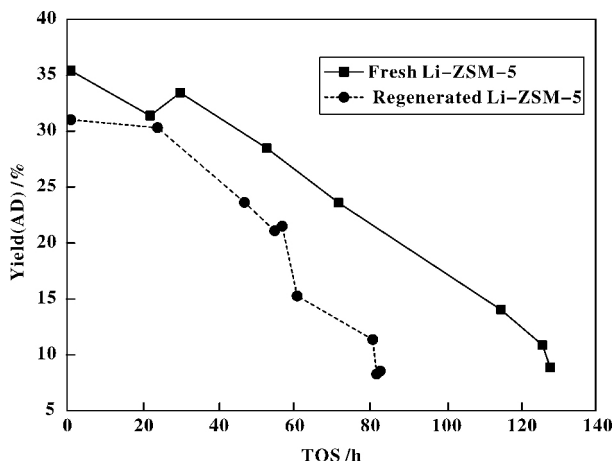


图2 乙醛收率随时间变化的曲线

Fig. 2 Acetaldehyde yield with time-on-stream

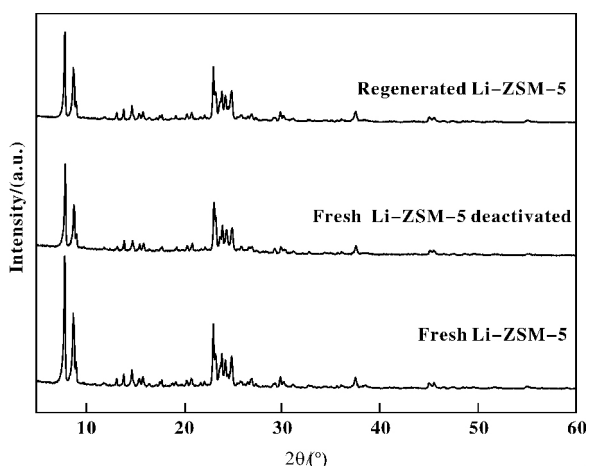


图3 新鲜、失活、再生 Li-ZSM-5 催化剂的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of fresh deactivated and regenerated Li-ZSM-5 catalysts

峰,根据 JCDs 可知,这是 Li^+ 与分子筛一起作用形成的特征峰. 对比新鲜和失活催化剂,发现它们的特征峰位置没有变化,说明失活催化剂的晶相结构没有被破坏. 但催化剂失活后在 $2\theta = 7.9^\circ, 8.9^\circ$ 和 23.2° 的衍射峰强度降低,在 $2\theta = 23.3^\circ$ 处强度明显上升. 如 Bibby 和 Bauer 所述,结焦的 ZSM-5 沸石 XRD 谱中峰强度变化可归因于 ZSM-5 沸石的晶格由于沸石孔隙内含碳物质的沉积引起变形^[11]. 结合催化剂活性评价实验,经焙烧再生后催化剂活性能够恢复可知,催化剂失活主要是积碳造成. 将再生的与失活的、新鲜的催化剂比较,发现 Li-ZSM-5 的 XRD 图谱基本相似,表明再生的 Li-ZSM-5 在晶体结构上也没有明显变化,但在 $2\theta = 7.9^\circ, 8.9^\circ$ 的衍射峰,再生后的强度和失活时的强度相当,可能是 Li-ZSM-5

再生时未能把分子筛上的积碳完全除去.

2.3 IR

由图 4 可知,新鲜 Li-ZSM-5 催化剂在 $1\ 221, 1\ 094, 790, 556$ 和 $450\ \text{cm}^{-1}$ 显示了 ZSM-5 结构的 5

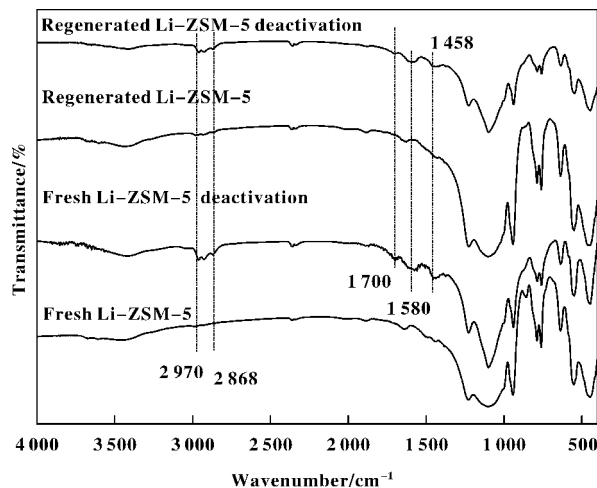


图4 Li-ZSM-5 的红外谱图

Fig. 4 FTIR spectra of Li-ZSM-5

个吸收带. $1\ 221, 1\ 094$ 和 $790\ \text{cm}^{-1}$ 处是 SiO_4 四面体单元的特征带,归属于 TO_4 ($T = \text{Si}$ 或 Al) 四面体中 $\text{Si}-\text{O}-\text{T}$ 的外部不对称,内部不对称和外部对称伸缩振动^[12-15]. $556\ \text{cm}^{-1}$ 代表双五元环的特征振动和 $450\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收带代表内部四面体振动^[16]. Szostak 等^[17]认为 $960\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收带归属于极化的 $\text{SiO}^{\delta-} \cdots \text{Tx}^{\delta+}$ (Tx 为进入骨架的杂原子), $950\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的吸收带表明 Li^+ 进入了分子筛骨架,与 XRD 表征结果相一致. 而其在 $795\ \text{cm}^{-1}$ 出现分叉应该是受到进入骨架 Li^+ 的影响,在 $634\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收带是 $\text{Li}-\text{O}$ 的振动^[12]. $2\ 326\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收带是由于大气中的 CO_2 引起的^[18]. 催化剂失活后可看到 ZSM-5 结构的 5 个吸收峰强度明显降低,这可能是因为 Li-ZSM-5 失活时有大量结焦物质沉积在催化剂表面. 且催化剂失活后积碳物种在 $2\ 970 \sim 2\ 868\ \text{cm}^{-1}$ 有 3 个饱和烃的 C—H 伸缩振动带^[19], $1\ 458\ \text{cm}^{-1}$ 有一个 C—H 弯曲振动带^[20], $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 左右为高度不饱和聚烯烃或芳族化合物的 C—C 的伸缩振动^[20], $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 左右为酮类或醛类的伸缩振动带^[21],说明催化剂表面可能存在酮类或醛类、长碳链、高度不饱和的烃类积碳物种. 催化剂再生后和新鲜催化剂的振动带相同,说明催化剂再生后骨架结构能恢复. 而再生催化剂失活和新鲜催化剂失活的积碳物种形成的振动带相同,说明新

鲜的和再生的催化剂失活后形成的积碳物种类似, 遵循相同的失活规律.

2.4 TG-DSC

图 5 为新鲜和再生 Li-ZSM-5 失活后的 DSC 图, 新鲜 Li-ZSM-5 在 100 °C 左右的吸热峰为失水峰, 通过对谱图拟合, 并结合图 6 新鲜和再生 Li-ZSM-5 失

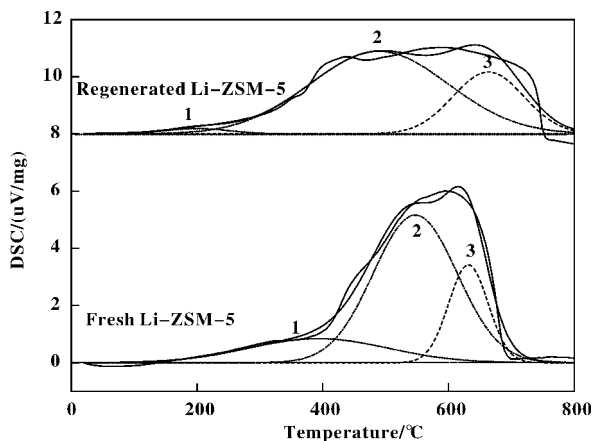


图 5 新鲜和再生 Li-ZSM-5 失活后的 DSC 图

Fig. 5 DSC spectra of fresh and regenerated Li-ZSM-5 after deactivation

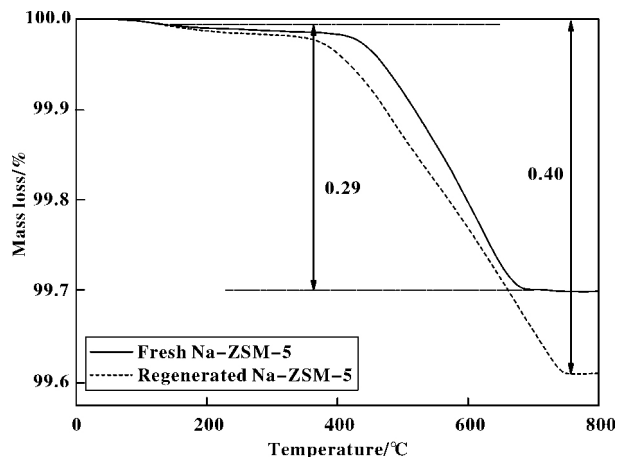


图 6 新鲜和再生 Li-ZSM-5 失活后的 TG 图

Fig. 6 TG spectra of fresh and regenerated Li-ZSM-5 after deactivation

活后的 TG 图, 分析处理得到 TG-DSC 结果如表 1. 对比发现, 新鲜和再生 Li-ZSM-5 失活后的催化剂均存在 3 个明显的失重过程, 说明催化剂表面主要存在 3 种积碳物种, 根据 IR 表征碳质沉淀物随着 C/H 比的增加, 积碳峰的位置也随之向高温方向移

表 1 新鲜和再生 Li-ZSM-5 失活后 TG-DSC 数据

Table 1 Data of TG-DSC after deactivation of fresh and regenerated Li-ZSM-5

Catalyst	Peak 1		Peak 2		Peak 3	
	$A_{peak} / ^\circ\text{C}$	$v_{carbon} \% / \text{h}$	$A_{peak} / ^\circ\text{C}$	$v_{carbon} \% / \text{h}$	$A_{peak} / ^\circ\text{C}$	$v_{carbon} \% / \text{h}$
Fresh	392.5	0.050	547.1	0.183	631.6	0.057
Regenerated	200.1	0.009	489.4	0.283	663.5	0.108

动^[22], 推测新鲜和再生催化剂表面的积碳物种类似, 放热峰 1 为积碳前驱体^[23], 主要为酮类或醛类. 放热峰 2 为低聚烃类积碳, 放热峰 3 主要为高聚烃类积碳. 由表 1 可知, 再生后积碳前驱体放热峰温度和积碳量降低, 低聚合烃类积碳和高聚烃类积碳速率明显增加, 总积碳速率也从 0.29% 增加到 0.40%, 说明再生后积碳前驱体向积碳物种转移, 催化剂更易积碳, 这可能与经焙烧再生催化剂表面的积碳物种没有完全脱除有关.

2.5 XPS

图 7 为新鲜 Li-ZSM-5 催化剂失活后的 XPS 光谱, 通过分峰拟合处理, 可知催化剂表面的碳有 5 种存在形式, 结合能位于 284.3 eV 归属于不饱和和碳 (17.08%), 284.9 eV 的峰归属于 C—C (42.96%), 285.4 eV 归属于脂族聚合物 C_xH_y 中的

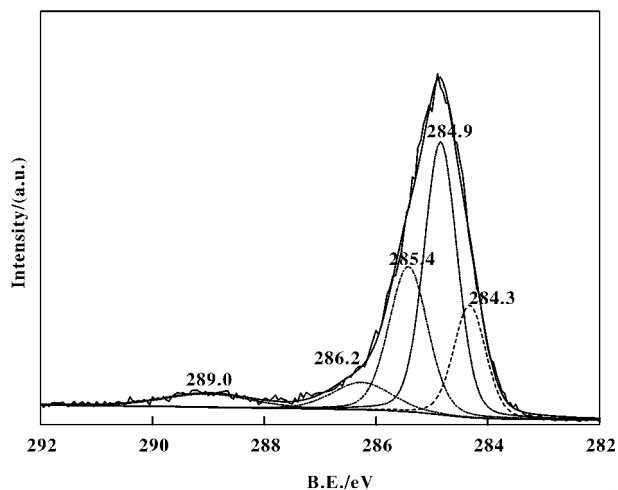


图 7 新鲜 Li-ZSM-5 失活后的 XPS 谱图

Fig. 7 XPS spectra of fresh Li-ZSM-5 after deactivation

氢化物物质 (26.67%), 286.2 eV 归属于酮基的 $\text{C}=\text{O}$ (7.72%), 289.1 eV 归属于羧基的 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (5.56%)^[24-25]. 这和 IR 表征结果类似, 并得到相互印证.

2.6 讨论

根据 XRD 表征结果, 结合催化剂再生后活性能够恢复的现象, 可知 Li-ZSM-5 催化剂失活主要是因为积碳造成的. 实验发现当乳酸转化率开始快速下降时, 产物收率有增加即丙烯酸选择性上升, Nafe 等^[26]认为产生该现象的原因主要是催化剂活性位点逐渐被阻断, 使得催化剂活性位点减少, 从而降低乳酸转化率. 该反应中的主要副产物为乙醛, 由图 2 可知, 无论新鲜还是再生的催化剂, 乙醛在反应初期收率达到 30% 以上, Bo Yan 等^[27]认为乙醛主要由酸性位催化的脱羧或脱羧反应产生. 袁川等^[8]对碱金属 (Li, Na, K, Cs) 改性的 ZSM-5 催化剂做了 NH_3 -TPD 表征了解催化剂表面酸性分布, 根据其表征可知, Li-ZSM-5 催化剂表面酸碱性减弱, 表面现为强酸性位减少, 而存在大量中等强酸位 (200 ~ 400 °C) 和少量弱酸位 (200 °C 以下). 夏坪等^[28]认为乳酸脱水反应的质子交换是在弱酸性位上进行, 且该反应步骤是弱酸脱水制丙烯酸的速控步骤, 较高的弱酸性位比例能抑制乙醛的生成. 而 Li-ZSM-5 中弱酸位比例较低, 所以副产物乙醛在中等强酸性位上大量形成, 该副反应与乳酸生成丙烯酸形成强烈的竞争, 催化剂再生后丙烯酸产率增加, 可能就是因为乙醛产率下降而引起的. 乙醛收率随着时间的增加而下降, 说明催化乙醛生成的活性位点即中等强度酸性位点因乙醛二次反应结焦减少, 乙醛收率和乳酸转化率降低, 乙醛相比于丙烯酸的竞争能力降低, 丙烯酸收率增加, 这和 Gunter 等^[29]提出酸性位点脱羧形成的乙醛是载体结焦的主要途径类似. 根据 Gayubo 等^[30]所述, 焦炭分子会不断生长形成长碳链分子, 反应时间增长, 分子筛上积碳量增加, 而结焦分子越来越大, 会对气体组分在催化剂孔道内的扩散起一定的阻碍作用, 从而使丙烯酸在活性位上的停留时间变长. Wadley 等^[31]认为丙烯酸在活性位点的停留时间变长, 丙烯酸会发生二次副反应, 导致活性位积碳失活, 所以催化剂在反应后期丙烯酸收率快速下降. 根据 IR、TG-DSC 和 XRS 表征发现失活催化剂表面的碳有 5 种存在形式, 其中不饱和碳方式存在的 C 占 C 总量的 17.08%, C-C 方式存在的 C 占 C 总

量的 42.96%, 脂族聚合物 C_xH_y 中的氢化物物质中 C 占 C 总量的 26.67%, 酮基的 $\text{C}=\text{O}$ 中的 C 占 C 总量的 7.72%, 羧基的 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 中的 C 占 C 总量的 5.56%. 据此推断催化剂表面主要存在 3 种积碳物种—酮类或醛类积碳前驱体、低聚烃类积碳和高聚烃类积碳的结果, 推测经乙醛、丙烯酸的结焦路线如下: 乙醛或丙烯酸 \rightarrow 酮类或醛类积碳前驱体 \rightarrow 低聚烃类积碳 \rightarrow 高聚烃类积碳. 而催化剂焙烧再生时积碳物种脱除不完全会导致再次使用时积碳速率增加, 活性位减少的速度加快, 所以稳定性降低.

3 结论

Li-ZSM-5 催化剂失活主要是因为副产物乙醛和产物丙烯酸在活性位上结焦生成酮类或醛类积碳前驱体、低聚烃类和高聚烃类积碳, 导致活性位减少而失活. 催化剂再生时若积碳物种脱除不完全将导致积碳速率增加, 活性位减少的速度加快, 稳定性降低.

参考文献:

- [1] Corma A, Huber G, Sauvanaud L, et al. Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network [J]. *J Cataly*, 2008, **257**(1): 163-171.
- [2] Werpy T, Petersen G, Aden A, et al. Top value added chemicals from biomass. Volume 1-Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas [R]. DTIC Document, 2004.
- [3] Katryniok B, Paul S, Dumeignil F. Highly efficient catalyst for the decarboxylation of lactic acid to acetaldehyde [J]. *Green Chem*, 2010, **12**(11): 1910-1913.
- [4] Korstanje T J, Kleijn H, Jastrzebski J T B H, et al. Biopropionic acid production via molybdenum-catalyzed deoxygenation of lactic acid [J]. *Green Chem*, 2013, **15**(4): 982-988.
- [5] Beerthuis R, Granollers M, Brown D R, et al. Catalytic acetoxylation of lactic acid to 2-acetoxypropionic acid, en route to acrylic acid [J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(6): 4103-4108.
- [6] Zhang J, Feng X, Zhao Y, et al. Sodium nitrate modified SBA-15 and fumed silica for efficient production of acrylic acid and 2,3-pentanedione from lactic acid [J]. *J Indust Engineer Chem*, 2014, **20**(4): 1353-1358.
- [7] Sun P, Yu D, Tang Z, et al. NaY zeolites catalyze dehy-

- dration of lactic acid to acrylic acid: studies on the effects of anions in potassium salts [J]. *Indust & Engineer Chem Res*, 2010, **49**(19): 9082–9087.
- [8] Yuan C, Liu H, Zhang Z, *et al.* Alkali-metal-modified ZSM-5 zeolites for improvement of catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid [J]. *Chin J Catal*, 2015, **36**(11): 1861–1866.
- [9] Năfe G, López-Martínez M A, Dyballa M, *et al.* Deactivation behavior of alkali-metal zeolites in the dehydration of lactic acid to acrylic acid [J]. *J Catal*, 2015, **329**: 413–424.
- [10] Zhao X, Wei L, Julson J, *et al.* Catalytic cracking of non-edible sunflower oil over ZSM-5 for hydrocarbon bio-jet fuel [J]. *New Biotechnol*, 2015, **32**(2): 300–312.
- [11] Lin X, Fan Y, Shi G, *et al.* Coking and deactivation behavior of HZSM-5 zeolite-based FCC gasoline hydro-upgrading catalyst [J]. *Ener & Fue*, 2007, **21**(5): 2517–2524.
- [12] Othman I, Mohamed R M, Ibrahim I A, *et al.* Synthesis and modification of ZSM-5 with manganese and lanthanum and their effects on decolorization of indigo carmine dye [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2006, **299**: 95–102.
- [13] Armaroli T, Simon L J, Digne M, *et al.* Effects of crystal size and Si/Al ratio on the surface properties of H-ZSM-5 zeolites [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2006, **306**: 78–84.
- [14] Shirazi L, Jamshidi E, Ghasemi M R. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size [J]. *Crys Res Technol*, 2008, **43**(12): 1300–1306.
- [15] Zhao X, Wei L, Julson J, *et al.* Catalytic cracking of inedible camelina oils to hydrocarbon fuels over bifunctional Zn/ZSM-5 catalysts [J]. *Korean J Chem Engineer*, 2015, **32**(8): 1528–1541.
- [16] Chen Lian-zhang(陈连璋). Zeolite molecular sieve catalysis(沸石分子筛催化) [M]. Dalian: Dalian University of Technology Press(大连:大连理工大学出版社), 1990: 13–15.
- [17] Szostak R. Molecular sieves [M]. *Springer*, 1989: 315, 312, 240, 234.
- [18] Vu B K, Song M B, Park S-A, *et al.* Electronic density enrichment of Pt catalysts by coke in the propane dehydrogenation [J]. *Korean J Chem Engineer*, 2011, **28**(2): 383–387.
- [19] Rozwadowski M, Lezanska M, Wloch J, *et al.* Investigation of coke deposits on Al-MCM-41 [J]. *Chem Mater*, 2001, **13**(5): 1609–1616.
- [20] Bauer F, Chen W-H, Zhao Q, *et al.* Improvement of coke-induced selectivation of H-ZSM-5 during xylene isomerization [J]. *Micro Mes Mater*, 2001, **47**(1): 67–77.
- [21] Silverstein R M, Webster F X, Kiemle D J, *et al.* Spectrometric identification of organic compounds [M]. *John Wiley & Sons*, 2006. 97, 92.
- [22] Xu L, Liu J, Yang H, *et al.* Regeneration behaviors of Fe/Si-2 and Fe-Mn/Si-2 catalysts for C₂H₆ dehydrogenation with CO₂ to C₂H₄ [J]. *Catal Lett*, 1999, **62**(2/4): 185–189.
- [23] Dejaifve P, Auroux A, Gravelle P C, *et al.* Methanol conversion on acidic ZSM-5, offretite, and mordenite zeolites: a comparative study of the formation and stability of coke deposits [J]. *J Catal*, 1981, **70**(1): 123–136.
- [24] Vu B K, Song M B, Ahn I Y, *et al.* Location and structure of coke generated over Pt-Sn/Al₂O₃ in propane dehydrogenation [J]. *J Indus Engineer Chem*, 2011, **17**(1): 71–76.
- [25] Zhang G, Zhang X, Bai T, *et al.* Coking kinetics and influence of reaction-regeneration on acidity, activity and deactivation of Zn/HZSM-5 catalyst during methanol aromatization [J]. *J Ener Chem*, 2015, **24**(1): 108–118.
- [26] Năfe G, Traa Y, Hirth T, *et al.* True catalytic behavior of lactic acid dehydration on zeolite Na-Y in the gas phase measured by means of a novel apparatus design [J]. *Catal Lett*, 2014, **144**(7): 1144–1150.
- [27] Yan B, Tao L-Z, Liang Y, *et al.* Sustainable production of acrylic acid: Catalytic performance of hydroxyapatites for gas-phase dehydration of lactic acid [J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(6): 1931–1943.
- [28] Xia Ping(夏坪), Liu Hua-yan(刘华彦), Chen Yin-fei(陈银飞). Research on molecular sieves NaY modified by rare earth element(Y, Nd, Ce, La) and their catalytic performance for lactic acid dehydration to acrylic acid(稀土元素(Y、Nd、Ce、La)改性 NaY 分子筛催化乳酸脱水制丙烯酸) [J]. *Indus Catal(工业催化)*, 2013, (02): 38–43.
- [29] Gunter G C, Craciun R, Tam M S, *et al.* FTIR and 31P-NMR spectroscopic analyses of surface species in phosphate-catalyzed lactic acid conversion [J]. *J Catal*, 1996, **164**(1): 207–219.
- [30] Gayubo A G, Alonso A, Valle B, *et al.* Kinetic modeling for the transformation of bioethanol into olefins on a hydrothermally stable Ni-HZSM-5 catalyst considering the deactivation by coke [J]. *Chem Engineer J*, 2011, **167**(1): 262–277.

- [31] Wadley D C , Tam M S , Kokitkar P B , *et al.* Lactic acid conversion to 2,3-pentanedione and acrylic acid over silica-supported sodium nitrate: reaction optimization and identification of sodium lactate as the active catalyst [J]. *J Catal* , 1997 , **165**(2) : 162-171.

Deactivation Behavior of ZSM-5 Zeolites Modified by LiNO_3 in Dehydration of Lactic Acid to Acrylic Acid

ZHAO Geng-xiang , LIU Hua-yan , ZHU qiu-lian , ZHANG Ze-kai , LU Han-feng , CHEN Yin-fei
(College of Chemical Engineering , Zhejiang University of Technology , Hangzhou 310014 , China)

Abstract: The deactivation behavior of fresh and regenerated Li-ZSM-5 catalyst in the dehydration of lactic acid to acrylic acid was studied by X-ray Powder Diffraction (XRD) , Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetry-differential scanning calorimetry(TG-DSC) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) . It was found that the catalyst deactivation was mainly due to the formation of ketones or aldehydes coke precursors from acetaldehyde and acrylic acid at the acid sites , furthermore carbon deposits of low hydrocarbons and high hydrocarbons resulted in decrease of active sites. Incomplete removal of the carbon species deposited in the catalyst surface during the regeneration by calcining will lead to an increase in carbon deposition rate during the next cycle , and accelerating the rate of active sites reduction , so the stability of Li-ZSM-5 decrease.

Key words: deactivation; dehydration of lactic acid; Li-ZSM-5 zeolites; carbon deposition; stability