

Zn 与 Mn 复合改性 HZSM-5 催化低浓度乙醇脱水制乙烯

潘锋^{1,2}, 吴玉龙², 张建安², 杨明德², 刘德华², 童军茂¹

(1. 石河子大学食品学院, 新疆 石河子 832003; 2. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要:对浸渍法锌锰复合改性 HZSM-5 分子筛用于催化低浓度乙醇脱水制备乙烯进行了研究. 探讨了改性溶液类型、HZSM-5 原粉硅/铝比和改性条件(改性溶液浓度、浸渍时间、浸渍温度、焙烧温度)对 Zn/Mn/ZSM-5 催化乙醇脱水效果的影响, 通过 XRD、孔体积与比表面积、微观形貌分析等方法对改性前后的 HZSM-5 进行了表征. 结果表明, 当 HZSM-5 原粉硅/铝比为 25, 改性温度为 40 °C, Zn(NO₃)₂ 和 MnCl₂ 浓度分别为 2% 和 6% 条件下改性 1 h, 再于 550 °C 焙烧获得的分子筛催化效果最好, 乙醇转化率和乙烯选择性分别达到 99% 和 92% 以上. 表征结果表明, Zn²⁺ 和 Mn²⁺ 进入了分子筛骨架中, 分子筛能很好地保持原有的结构, 并且 B 酸中心量减少, L 酸中心量增多, 这有利于乙醇催化脱水制乙烯.

关键词: HZSM-5; 改性; 乙醇; 脱水; 乙烯

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2007)03-0490-06

1 前言

乙烯是最重要的基本有机化工原料之一, 大约 75% 的化工产品以乙烯为原料. 目前石脑油裂解仍是生产乙烯的主要方法, 但此方法以不可再生且日益减少的化石资源为原料, 并有大量的伴生产品, 产品纯化过程复杂, 设备庞大昂贵, 因此有必要探索一条新的途径. 由生物乙醇脱水制乙烯是以可再生资源为原料, 不存在对石油的依赖, 且具有副产物少、乙烯纯度高、投资少、设备简单、工艺易于控制等优点, 目前已受到广泛关注^[1,2].

乙醇脱水制乙烯是石油化工发展之前制备乙烯的主要方法, 目前一些国家包括我国的部分中小企业仍采用这种工艺. 但传统工艺大多以活性氧化铝等金属氧化物为催化剂, 原料要求乙醇浓度大于 95%, 能耗大、空速低等不足使该方法缺乏市场竞争力. 随着石油资源的日益枯竭、价格不断上涨, 研究者们^[3-7]开始对传统乙醇脱水工艺进行改进, 将分子筛进行改性用于乙醇脱水制乙烯, 取得了较好的效果. 但通过浸渍法对 HZSM-5 分子筛改性作为催化剂, 并在温和条件下进行乙醇脱水制乙烯的研究较少.

ZSM-5 是 1970 年前后由美国 Mobil 公司开发出来的高硅三维交叉直通道分子筛, 它具有独特的基于微孔结构特征的形状选择性及较低的积碳量, 在石油化工领域中显示出广阔的应用前景. 但用 ZSM-5 作催化剂时需要对其原有结构进行适宜的修饰以控制其酸性, 通过引入某些金属来改变催化剂的催化活性成为研究热点.

本工作用浸渍法对 HZSM-5 进行改性, 通过优化改

性条件制得催化活性优异、反应温度较低的催化剂, 用于低浓度乙醇脱水制备乙烯, 为进一步开发利用生物乙醇脱水制备乙烯新工艺提供理论依据.

2 实验

2.1 催化剂改性

将 10 g HZSM-5 分子筛(购于南开大学催化剂厂)置于 100 mL 相应浓度的 Zn(NO₃)₂(或 ZnCl₂)溶液中, 搅拌一定时间后过滤, 于 120 °C 干燥 12 h, 得到 Zn/ZSM-5; 在 Zn/ZSM-5 中加入相应浓度的 MnCl₂[或 Mn(NO₃)₂]溶液, 放置 0.5 h 后于 120 °C 干燥 12 h, 最后在马弗炉中焙烧 12 h, 得到复合改性催化剂 Zn/Mn/ZSM-5.

2.2 催化剂活性评价

催化剂活性评价在不锈钢固定床微反应器(φ10 mm×2 mm×300 mm)中进行, 反应器前设置汽化室由调压仪控制; 反应器的温度由温控仪(朝阳自动温控仪厂)控制. 原料液由蠕动泵先通入汽化室汽化后与载气混合进入反应器, 反应后物料经过冷凝器冷凝并进行气液分离, 气相和液相分别收集并进行色谱分析. 催化剂装填量为 4.0 g(0.83~0.38 mm), 乙醇浓度为 10%(接近发酵液中的乙醇浓度), 在一定条件下反应.

2.3 产物分析

液相和气相产物均采用岛津 GC-2010 气相色谱进行分析. 色谱柱为填充柱, 色谱固定相 GDX-103, 进样口温度 100 °C, 柱温 100 °C, 检测器 FID, 150 °C.

2.4 催化剂表征

XRD 在日本理学 D/max-III A 型 X 射线衍射仪上测

收稿日期: 2006-08-04, 修回日期: 2006-10-23

作者简介: 潘锋(1981-), 男, 重庆市梁平县人, 硕士研究生, 食品工程与生物化工专业; 张建安, 通讯联系人, Tel: 010-89796086, E-mail: zhangja@tsinghua.edu.cn.

定, Cu靶, 管压 30 kV, 管电流 30 mA, 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $5^\circ\sim 60^\circ$. 孔体积与比表面积在 Micromeritics ASAP2400 型静态氮吸附仪上测定. 晶体形貌分析采用飞利浦公司 XL30E 型扫描电镜. 分子筛表面酸性由 BIO-RAD FTS3000 型吡啶红外吸附仪测定.

3 结果与讨论

3.1 溶液类型的影响

通过浸渍法对 HZSM-5 改性, 所选溶液不同, 其改性效果也不同. 表 1 列出了在反应温度 400°C 、空速 2.68 h^{-1} 条件下, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 MnCl_2 四种溶液对 HZSM-5 进行单一改性(溶液浓度均为 2%)及复合改性(Zn 离子溶液为 2%, Mn 离子溶液为 6%)的效果.

从表可看出, 与未改性的 HZSM-5 相比, 改性后的 HZSM-5 用于乙醇脱水, 其转化率和产物选择性均明显提高. 但是在液相和气相产物中经色谱检测有乙醛和少量的丙烯产生. 单一溶液改性效果 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液优于 ZnCl_2 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 与 MnCl_2 相当. 复合改性用 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 MnCl_2 溶液效果最佳. 此外, 复合改性的效果比单一改性好, 表明经过复合改性后, 2 种离子活性近似并具有协同作用, 这有利于提高催化剂的选择性. 因此, 采用 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 MnCl_2 溶液对 HZSM-5 进行复合改性.

表 1 不同溶液改性后 HZSM-5 对乙醇脱水的影响

Table 1 The influence of various modified solutions on ethanol dehydration catalyzed by modified HZSM-5

Zeolite	Conversion rate (%)	Selectivity (%)	Yield (%、 ω)
HZSM-5 ¹⁾	95.54	12.13	11.59
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ²⁾	99.98	45.38	45.37
ZnCl_2	99.92	33.62	33.59
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	99.98	43.88	43.87
MnCl_2	99.99	43.97	43.96
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2+\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	99.99	43.10	43.09
$\text{ZnCl}_2+\text{MnCl}_2$	99.99	40.46	40.45
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2+\text{MnCl}_2$	99.97	49.58	49.56
$\text{ZnCl}_2+\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	99.99	41.81	41.80

Note: 1) Unmodified catalyst; 2) HZSM-5 molecular sieve modified by $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ solution, the others have the same meaning in Table 1.

3.2 硅/铝比的影响

HZSM-5 是酸性催化剂, 具有不同硅/铝比的分子筛其表面酸性也不相同. 从而影响催化剂的活性和选择性. 实验中选取了硅/铝比为 25, 38, 50 和 150 四种 HZSM-5 型催化剂改性后进行实验. 反应条件: 温度 250°C 、空速 1.0 h^{-1} 、催化剂用量 4.0 g.

从图 1 可知, 硅/铝比为 25 的 HZSM-5 经改性后催化乙醇的转化率和乙烯的选择性最高. 因为随着硅/铝比的减小, ZSM-5 分子筛的酸性逐渐增大, 较强的酸性有利于乙醇脱水. 此外, 随着硅/铝比的增大, 脱附活化

能逐渐增大, 导致了选择性和转化率均降低^[8]. 因此, 实验中选用硅/铝比 25 的 ZSM-5 作为原粉.

比较图 1 与表 1 可见, 当催化脱水反应温度由 400°C 降到 250°C 、空速由 2.68 h^{-1} 降到 1.0 h^{-1} 时, 在转化率基本不变的情况下, 反应选择性大大提高. 在温度 250°C 、空速 1.0 h^{-1} 、催化剂用量 4.0 g 条件下, 后续实验的转化率均达到 99.5% 以上, 因此催化活性的比较主要以乙烯的选择性为标准.

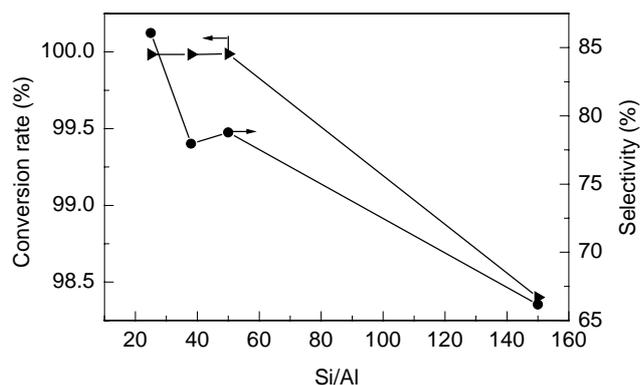


图 1 硅/铝比对催化乙醇脱水的影响

Fig.1 Effect of Si/Al ratio on ethanol dehydration with modified HZSM-5

3.3 改性条件的影响

3.3.1 浸渍时间的影响

图 2 为不同浸渍时间对催化乙醇脱水的影响. 从图可以看出, 随着改性时间的增加, 乙醇脱水的选择性增加, 当改性时间为 1 h 时, 选择性最高, 达到 90%; 此后, 随着改性时间的增加, 选择性降低. 这可能是因为浸渍时间太短, 离子负载量少, 改性不完全. 但浸渍时间过长时, 会导致催化剂负载量过多, 造成聚集, 堵塞孔道并覆盖催化剂的活性位, 降低产物的选择性和产率. 因此, 选择浸渍时间为 1 h.

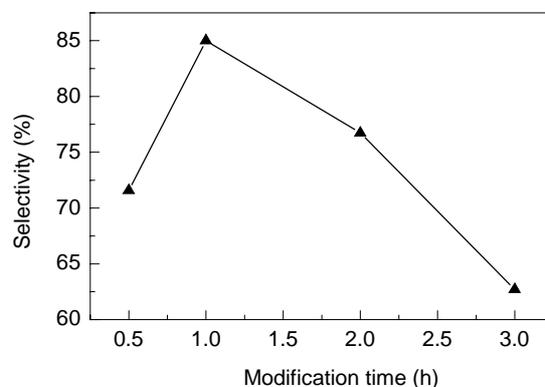


图 2 浸渍时间对催化剂活性的影响

Fig.2 Effect of modification time on catalytic activity of modified HZSM-5

3.3.2 浸渍温度的影响

图3是浸渍温度对催化效果的影响.从图可以看出,随着浸渍温度的增加,选择性先增加后降低,当浸渍温度为40℃时,选择性最高,达90%.这可能是由于温度影响金属离子扩散速度.浸渍温度过低,扩散较慢,改性不完全;浸渍温度过高,金属离子扩散太快而容易流失.因此,适宜的浸渍温度为40℃.

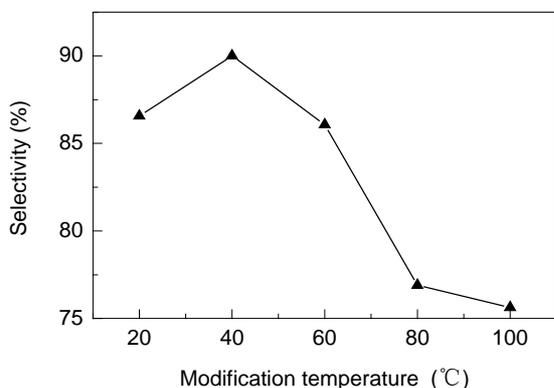


图3 浸渍温度对催化剂活性的影响

Fig.3 Effect of modification temperature on catalytic activity of modified HZSM-5

3.3.3 溶液浓度的影响

(1) $Zn(NO_3)_2$ 浓度的影响

图4反映了 $Zn(NO_3)_2$ 浓度对催化乙醇脱水效果的影响.从图可以看出,随着锌含量的增加,催化剂对产物乙烯的选择性先是显著提高,当浓度为2%时,选择性达到90%.但浓度进一步增大时,乙烯的选择性开始下降. $Zn/ZSM-5$ 催化剂上负载的锌与载体的酸性中心之间存在相互协同作用, HZSM-5上Zn负载量不是越多越好,而是存在一个最佳负载量.当负载浓度大于2%以后,大量的 Zn^{2+} 在HZSM-5分子筛表面聚集,产生较大空间位阻,从而阻碍了乙醇脱水反应,导致乙烯选择

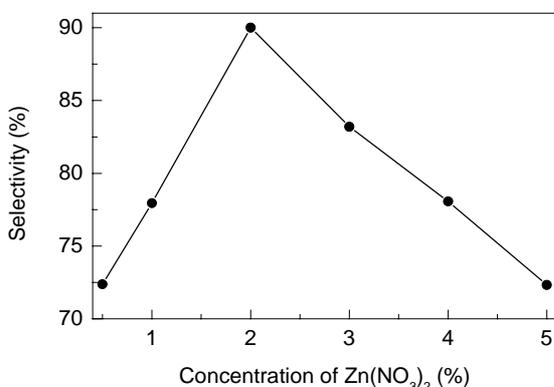


图4 $Zn(NO_3)_2$ 浓度对催化剂活性的影响

Fig.4 Effect of $Zn(NO_3)_2$ concentration on catalytic activity of modified HZSM-5

性下降.另一方面,由于锌含量提高导致催化剂表面上形成的 $Zn(OH)^+$ 浓度升高,而 $Zn(OH)^+$ 是一种强酸,使乙醇发生其他副反应,导致乙烯量减少^[9].此外, $Zn(NO_3)_2$ 浓度过低对反应也不利.因此,在锌含量为2%时,催化效果最好.

(2) $MnCl_2$ 浓度的影响

Zn^{2+} , Mn^{2+} 与ZSM-5的酸性中心之间存在相互协同作用, Mn^{2+} 也有一个最佳浓度.图5是 $MnCl_2$ 浓度对催化乙醇脱水效果的影响.由图可知,当 $MnCl_2$ 浓度为6%时,对乙烯的选择性达到90%,随着 Mn^{2+} 浓度继续增大,乙烯的选择性开始逐渐下降,可能由于 $MnCl_2$ 浓度大于6%时, Mn^{2+} 对催化剂的活性有抑制作用.因此,实验中选择 $MnCl_2$ 浓度为6%.

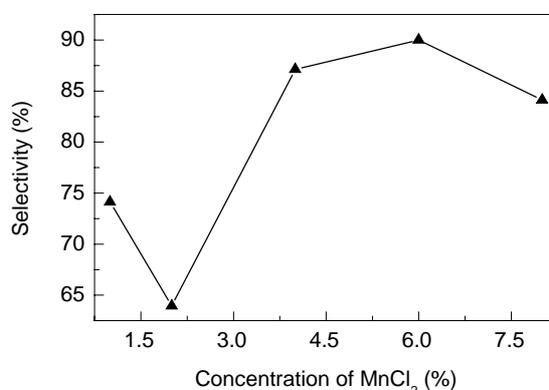


图5 $MnCl_2$ 浓度对催化剂活性的影响

Fig.5 Effect of $MnCl_2$ concentration on catalytic activity of modified HZSM-5

3.3.4 焙烧温度的影响

不同焙烧温度对催化剂活性也有较大影响,结果见图6.由图可知,焙烧温度为550℃时活性最高,焙烧温度小于550℃时,分子筛表面残留的或与骨架结合不稳的离子未完全脱离,导致乙烯选择性偏低.随着焙烧

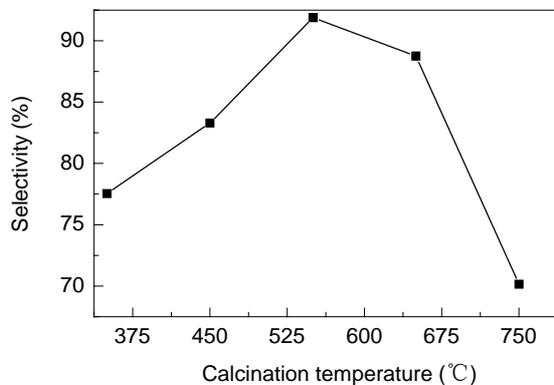


图6 焙烧温度对催化剂活性的影响

Fig.6 Effect of calcination temperature on the catalytic activity of modified HZSM-5

温度的升高, ZSM-5 骨架上的铝可能脱除进入分子筛孔道而形成骨架外铝, 其酸性受到影响^[10]. 特别当焙烧温度为 650℃ 以上时, 乙烯选择性显著下降, 表明已有骨架脱硅现象发生, 部分骨架遭到严重破坏. 因此, 选择焙烧温度为 550℃.

3.4 结构与形貌

3.4.1 XRD 分析

图 7 为未改性的 HZSM-5 原粉和改性后的 HZSM-5 分子筛的 XRD 谱图. 从图可看出, 各分子筛谱形基本相同, 只是衍射峰位和强度稍有差别, 在 $2\theta=7.9^\circ$ 处, 改性后的 ZSM-5 峰强略有下降, 而在 24.4° 处, 改性后的 ZSM-5 峰强略有增加. 这表明浸渍改性和高温焙烧对 ZSM-5 的结构未造成显著影响, 但 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 取代 ZSM-5 分子筛骨架中的 Al^{3+} 而进入骨架中, 由于所取代的离子价态不同, 可能造成分子筛上的电荷发生差异, 从而导致 XRD 图谱上呈现部分差异.

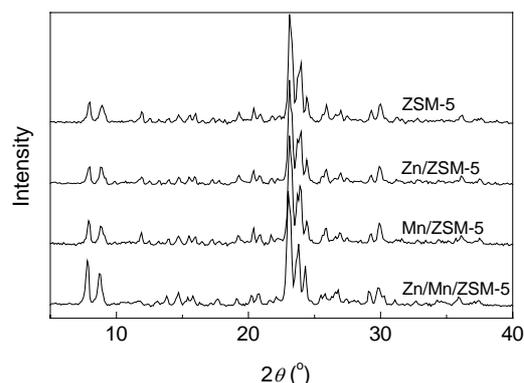


图 7 ZSM-5 原粉和改性 ZSM-5 的 XRD 谱图
Fig.7 XRD patterns of zeolites

3.4.2 比表面测试

用比表面测定仪对 HZSM-5 原粉和复合改性后的样品进行孔径、比表面和孔容进行表征, 结果见表 2.

表 2 HZSM-5 和 Zn/Mn/HZS-5 的孔结构及比表面测试结果

Table 2 The results of pore structure and specific surface area of HZSM-5 and Zn/Mn/HZS-5			
Sample	Pore size (nm)	Specific surface area, S_{BET} (m^2/g)	Specific pore volume, V (cm^3/g)
ZSM-5	24.09	342.0	0.206
Zn/Mn/ZSM-5	25.51	272.4	0.174

从表 2 结果来看, 经过复合改性后比表面积和孔体积有所减小, 而孔径差别不大, 说明大部分 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 直接进入了骨架与 Al^{3+} 发生交换, 并非堵塞分子筛的孔道. 因为 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 半径比 Al^{3+} 大, 使比表面积有所下降. 从图 8 中 Zn/Mn/ZSM-5 的 SEM 形貌图也可以看出, 在晶体表面均匀分散着一些小颗粒, 这说明 Zn 和 Mn 分散在 ZSM-5 分子筛上.

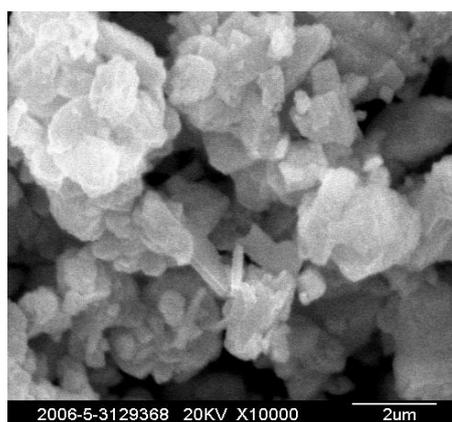


图 8 Zn/Mn/ZSM-5 的 SEM 形貌图
Fig.8 SEM picture of Zn/Mn/ZSM-5

3.4.3 酸度测定

图 9 是 250℃ 时分子筛羟基区和吡啶吸附区的红外光谱图. 从图可以看出, HZSM-5 有 3 个羟基振动谱带,

分别在 $3610, 3744$ 和 3663 cm^{-1} 处, 3610 cm^{-1} 处为骨架 $Al-OH$ 的振动峰, 具有强酸性; 3744 cm^{-1} 处为 $Si-OH$ 的振动峰; 3663 cm^{-1} 处的振动峰结构尚不清楚. 通过 Zn, Mn 复合改性后, 在 3610 cm^{-1} 处的振动峰降低, 在 3744 和 3663 cm^{-1} 处的振动峰没有明显的变化.

一般认为, 1454 和 1547 cm^{-1} 处的转动峰分别对应分子筛的 L 酸中心和 B 酸中心, 在 1490 和 1635 cm^{-1} 处的振动峰则是由 B 酸和 L 酸共同作用的结果. 由图 9 可见, 改性后的 Zn/ZSM-5, Mn/ZSM-5, Zn/Mn/ZSM-5 上述相应各振动峰的强度发生了明显的变化, 在 1454 cm^{-1} 和 1616 cm^{-1} 处振动峰增强, 而在 1545 和 1635 cm^{-1} 处振动峰减弱, 表明改性后 ZSM-5 分子筛的 B 酸中心和 L 酸中心重新分布, L 酸中心数增加, 而 B 酸中心数减少. 改性分子筛的 B 酸中心和 L 酸中心的再分布可能是由于多价金属离子的水解引起的^[11], 新增加的 L 酸中心归因于 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 的存在. 在 1616 cm^{-1} 处出现 1 个振动峰, 可能是 Zn-L 酸中心. 根据峰面积对 B 酸和 L 酸进行定量计算, 结果见表 3. 表 3 是分别在 200 和 450℃ 下 ZSM-5 和改性 ZSM-5 酸性测试结果. 从表可以看出, 随着温度的提高, 未改性的 ZSM-5 和改性后的 Zn/ZSM-5, Mn/ZSM-5, Zn/Mn/ZSM-5 中 L 酸、B 酸和总酸均降低. 在同一温度下, 与未改性的 ZSM-5 相比, 改性后的 Zn/ZSM-5, Mn/ZSM-5 和 Zn/Mn/ZSM-5 的总酸性

均显著增强,其中L酸大幅增加,而B酸减少.此外,改性的ZSM-5之间相互比较表明,Zn/Mn/ZSM-5的酸性变化情况介于Zn/ZSM-5和Mn/ZSM-5之间,说明L

酸起主要的活性作用,但并非越多越好.而复合改性后Zn/Mn/ZSM-5的催化乙醇脱水制乙烯的效果最好,说明Zn, Mn有协同作用.

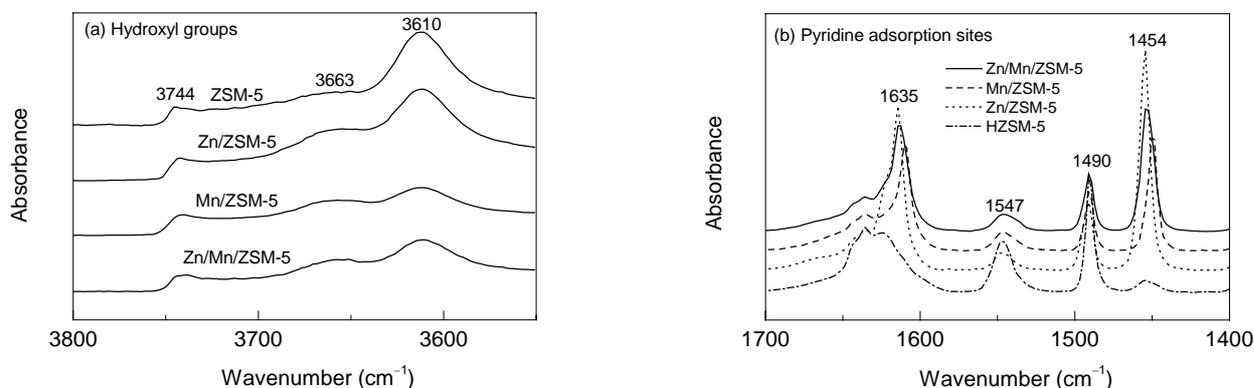


图9 分子筛羟基区和吡啶吸附区的红外光谱图

Fig.9 The FT-IR spectra of hydroxyl groups and pyridine adsorption sites of zeolites

表3 改性前后分子筛酸性测试结果

Table 3 The acidity of unmodified and modified HZSM-5 determined by pyridine-infrared spectrometry

Sample	200 °C				450 °C			
	L (μmol/g)	B (μmol/g)	Total (μmol/g)	B/L	L (μmol/g)	B (μmol/g)	Total (μmol/g)	B/L
HZSM-5	8.9	38.8	47.7	0.2	6.4	31.2	37.6	0.2
Zn/ZSM-5	128.8	11.1	139.9	11.6	98.2	6	104.2	16.4
Mn/ZSM-5	77.9	13.1	91.0	5.9	43.2	8.2	51.4	5.4
Zn/Mn/ZSM-5	79.5	10.9	90.4	7.3	65.5	7.7	73.2	8.5

4 结论

(1) 通过浸渍法对 HZSM-5 进行 Zn, Mn 改性, 并用于催化乙醇脱水制备乙烯. 单一改性采用 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的催化效果优于 ZnCl_2 , 采用 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 与 MnCl_2 改性其催化效果相当; 复合改性采用 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 MnCl_2 溶液效果最佳.

(2) HZSM-5 原粉的硅/铝比对改性催化剂的活性有重要影响, 硅/铝比为 25 的 HZSM-5 改性效果最佳.

(3) 当改性温度为 40 °C、改性时间为 1 h、改性溶液 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 浓度分别为 2% 和 6%、焙烧温度为 550 °C 时, 改性的催化剂效果最好.

(4) 通过 XRD、比表面孔隙率测定、表面形貌观测和表面酸性测定等方法对改性前后的分子筛进行了表征, 结果表明, 通过浸渍法改性后, Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 进入分子筛骨架中, 分子筛能很好地保持原有的结构, 分子筛上的 B 酸中心量减少, L 酸中心量增多, 改变了分子筛的酸性、微孔结构和表面状态, 从而有利于乙醇催化脱水得到乙烯.

参考文献:

- [1] Kochar N K. Ethylene from Ethanol [J]. Chem. Eng., 1980, 28(1): 80-81.
- [2] 闵恩泽. 利用可再生农林生物质资源的炼油厂——推动化学工业迈入“碳水化合物”新时代 [J]. 化学进展, 2006, 18(2/3): 131-141.
- [3] William R. Silicon-rich HZSM-5 Catalyzed Conversion of Aqueous Ethanol to Ethylene [J]. J. Catal., 1989, 117: 19-32.
- [4] 潘履让. HZSM-5 分子筛上乙醇脱水反应选择性的研究 [J]. 石油化工, 1987, 16(14): 746-751.
- [5] Mao L V, Nguyen T M, McLaughlin G P. The Bioethanol to Ethylene (B.E.T.E) Process [J]. Appl. Catal., 1989, 48: 265-277.
- [6] Nguyen T M, Mao L V. Conversion of Ethanol in Aqueous Solution over ZSM-5 Zeolites [J]. Appl. Catal., 1990, 58: 119-129.
- [7] Phillips C B, Datta R. Production of Ethylene from Hydrous Ethanol on H-ZSM-5 under Mild Conditions [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36(11): 4466-4475.
- [8] 宋欣荣. 乙醇一步法合成乙酸乙酯过程中 Pd Cu/ZSM-5 催化剂的研究 [J]. 纺织高校基础科学学报, 1996, 9(2): 111-115.
- [9] 栾春晖. 烃类 HZSM-5 和 Zn/HZSM-5 上芳构化反应和动力学考察 [J]. 天然气化工, 1994, 19(24): 20-25.
- [10] 鲍金勇. 吡啶的合成研究 [D]. 西安: 西北大学, 2004. 26-27.
- [11] 尹双凤, 林杰, 于中伟. 锌含量对 Zn/HZSM-5 催化剂性能的影响 [J]. 催化学报, 2002, 22(1): 57-61.

Ethanol Dehydration to Ethylene over HZSM-5 Catalyst Modified by Zn and Mn

PAN Feng^{1,2}, WU Yu-long², ZHANG Jian-an², YANG Ming-de², LIU De-hua², TONG Jun-mao¹

(1. China Food College, Shihezi University, Shihezi, Xinjiang 832003, China;

2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Preparation of ethylene from ethanol dehydration catalyzed by HZSM-5 molecular sieve modified with Zn and Mn was studied. The effects of modified solution, Si/Al ratio of HZSM-5, and modified conditions, such as concentration of modified solution, modification reaction time and temperature, and calcination temperature, were investigated. The results showed that when the Si/Al ratio of ZSM-5 was 25, modification temperature was 40 °C, the concentrations of Zn(NO₃)₂ and MnCl₂ were 2% and 6% respectively, the modification time was 1 h, and the calcination temperature was 550 °C, the catalytic activity of modified HZSM-5 was higher. The HZSM-5 and modified ZSM-5 were characterized by XRD, BET, SEM and FT-IR techniques. The result indicated that Zn²⁺ and Mn²⁺ were located in the zeolite frame, and the crystalline structure of the modified zeolites was not changed, in addition B acid sites were decreased slightly and L acid sites increased greatly, which were favorable to catalytic dehydration of ethanol to ethylene.

Key words: HZSM-5; modification; ethanol; dehydration; ethylene