

Schulz, J., F. Bandermann, 1993. Conversion of Ethanol over Metal-exchanged Zeolites. *Chemical Engineering & Technology* 16:332-337.

論文摘要：

1. 將 (1) Zeolite Y、ZSM-5、zeolite T 與 Alkali metal (Li、Na、K)；(2) ZSM-5 與 alkaline earth (Mg、Ca、Sr、Ba)；(3) ZSM-5 與 transition metal (La、Ce、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Pd、Cu、Zn) 進行 metal exchanged，製備各種 metal exchanged samples of ZSM-5。
2. 探討 zeolites 與 Alkali metal、alkaline earth 及 transition metal 之金屬交換對 ethanol conversion 之影響。
3. 產物之分析項目包括 C_2^- (ethene、diethyl)、 C_{3-4} Olefins、Paraffins、 C_{5+} 、Arenes (芳香烴)。

文獻討論：

1. 乙醇轉換之產物選擇性因 ion exchange 而改變。其原因在於 metal ions 之作用如同 Brönsted acidic centres：(1) polarize water molecules of their hydrate shells；(2) split off protons。
2. Metal ions 之作用還包括：(1) polarize C/H bonds；(2) catalyze the cracking of paraffins chains or hydrogen transfer reactions。

實驗內容與條件：

1. 製備不同之 metal exchanged examples of ZSM-5。
2. 探討催化反應效果：(1) catalyst 先於 He stream、540°C 下煅燒 10 h。(2) 將 pure ethanol 以 2 l/h 之 He stream (as carrier gas) 載入，預熱至反應溫度，再饋入 reactor。(3) 轉換反應條件為壓力 0.2 bar、WHSV 3 h⁻¹、catalyst 0.33 g、反應溫度 300~500°C。

研究結果：

1. 分別說明 alkali metal exchanged zeolites、alkaline earth exchanged ZSM-5、alkaline earth impregnated H-ZSM-5、Transition metal exchanged ZSM-5 之 ethanol conversion。
2. Alkali metal exchanged zeolites 之主要產物為 ethene；其中，以 Li- Zeolite Y 之產率最佳。比較不同反應溫度 (400、300、250°C) 對 ethene 產率之影響，顯示溫度 400、300°C 者產率較高，然溫度 250°C 者，產率較低且隨反應時間之拉長而降低。
3. Alkaline earth exchanged 與 alkaline earth impregnated zeolites 之活性較 Alkali metal exchanged zeolites 高。產物除了 ethene 外，還包括 C3-4 Olefins

、Paraffins、C5+、Arenes。其中，C3-4 Olefins 與 Arenes 產率之高低依序為 Ca > Mg > Sr > Ba。

4. Transition metal exchanged zeolites 之產物較多樣性，C2= (ethene、diethyl) 選擇最高者為 Cu²⁺；Arene 選擇最高者為 Ni²⁺；Paraffin 選擇最高者為 Cr³⁺。