

Murata, K., M. Inaba, I. Takaha, 2008. Effects of surface modification of H-ZSM-5 catalysts on direct transformation of ethanol into lower olefins. Journal of Japan Petroleum Institute 51(4): 234-239.

論文摘要：

1. 以 H-ZSM-5 及添加 W、Mo、Re 後之 W/ H-ZSM-5、Mo/ H-ZSM-5、Re/ H-ZSM-5 用於乙醇轉換，從產物之選擇性，選擇丙烯選擇性最高者 (W/ H-ZSM-5)。
2. 以 W/H-ZSM-5 用於乙醇轉換，探討反應溫度 (573 K~773 K)、W 劑量 (0 ~ 20 wt. %) 及 Si/Al 比之影響。
3. 將 W 添加到不同之多孔性氧化物擔體 (porous oxide supports)，探討不同擔體對乙醇轉換之影響。
4. 以 W/ H-ZSM-5 為擔體，添加 La、P、B、Mg，探討不同添加物對乙醇轉換之影響，並選擇丙烯選擇性最高者。
5. 以 1 wt. % La -10 wt.%/ H-ZSM-5 用於乙醇轉換，探討反應時間 (time-on stream) 對產物選擇性之影響 (673 K)。

反應條件：

汽化之乙醇與 N₂ 混合，以 25 ml/min. 之流率帶入，乙醇與 N₂ 之比例為 23% : 77 vol. %；溫度 723 K；壓力 0.1 MPa；Catalyst 0.5 g；W、Mo、Re 劑量 10 wt.%；La、P、B、Mg 劑量 1~5 wt.%。

研究結果：

1. 【選擇添加物】HZSM-5 之乙烯與丙烯選擇性，低於 C₁-C₄、C₅-C₁₀ 及 BTX。HZSM-5 添加 W、Mo、Re 後，有助於提高乙烯及丙烯之選擇性，惟壓抑 aromatics 與 olefins 之產出。其中，以添加 W 者 (W/ H-ZSM-5) 之丙烯選擇性最高 (溫度 723 K)。
2. 【反應溫度】就 W/ H-ZSM-5 而言，丙烯選擇性隨溫度上升 (573~723 K) 而增加，惟溫度超過 723 K 後，反而下降。乙烯之選擇性以溫度 773 K 最佳。
3. 【W 劑量】就 W/ H-ZSM-5 而言，乙烯與丙烯選擇性隨 W 劑量之增加 (0~10 wt.%) 而增加，惟濃度超過 10 % 後，反而下降。
4. 【不同 supports】從不同擔體對乙醇轉換之影響得知，擔體之 Brønsted acid sites 數量及孔結構與乙烯與丙烯之選擇性有關。
5. 【Si/Al 比】Si/Al = 29 者，丙烯之選擇性最高。增加 Si/Al 比，丙烯之選擇性降低，乙烯之選擇性卻增加。Si/Al > 190 者，乙烯之產出反而因乙醛之形成 (Acetaldehyde formation) 而降低。

6. 【添加 La、P、B、Mg】 丙烯選擇性最高者，為 10 wt.% W/ H-ZSM-5 上添加 1 wt. % La 者。La-W/H-ZSM5 之 total acid 低於 H-ZSM-5，惟 Brønsted acid sites 佔 total number of acid sites 之比例高於 H-ZSM-5。顯示丙烯之形成與 Brønsted acid sites 所佔比率有關。
7. 1 wt. % La -10 wt.%/ H-ZSM-5 於反應 26 小時後，丙烯之選擇性仍維持在 21~23%，但乙烯之選擇性則由 17.1%增加至 46.8%。
8. 1 wt. % La -10 wt.%/ H-ZSM-5 is a promising candidate for the direct transformation of ethanol into propylene.