

学校编码: 10384

分类号____密级____

学 号:

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

**H-ZSM-5 催化剂上乙烯直接转化
为丙烯反应的研究**

**Studies on H-ZSM-5 catalyst for direct conversion
of Ethene to Propylene**

林 宝 敏

指导教师姓名: 王 野 教 授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2009 年 11 月

论文答辩时间: 2009 年 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 11 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

A thesis submitted to Xiamen University for PhD Degree

**Studies on H-ZSM-5 catalyst for direct conversion of
Ethene to Propylene**

By Baomin Lin

Supervisor: Prof. Ye Wang

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

NOVEMBER, 2009

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

2009年12月9日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

2009年 12月 9日

目 录

摘 要	I
Abstract	II
第一章 绪 论	
1.1 引言	1
1.2 丙烯的用途和供需关系	2
1.3 传统的丙烯工业生产方法	3
1.3.1 石脑油的高温裂解(Stream Cracker)	5
1.3.2 重油的催化裂化工艺(Fluid Catalytic Crack, FCC)	5
1.3.3 丙烷脱氢(Propane dehydrogenation, PDH)	6
1.3.4 乙烯/丁烯复分解反应制丙烯	7
1.4 简述生产丙烯新途径的前沿探索	8
1.4.1 甲醇制丙烯(Methanol To Propylene, MTP)	8
1.4.2 甲烷或甲醇与乙烯的共反应制丙烯	11
1.4.3 乙烯或生物乙醇直接制备丙烯	13
1.5 乙烯或生物乙烯制丙烯反应的重要性和进展	18
1.6 微孔分子筛简介	20
1.6.1 微孔分子筛	20
1.6.2 微孔分子筛在酸催化中的应用	25
1.6.3 聚合与裂解反应	26
1.7 论文的构思和目的	27
1.8 论文的构成与概要	28
参考文献	30
第二章 实验部分	
2.1 原料与试剂	39
2.2 催化剂的制备	40

2.2.1 介孔分子筛的合成.....	40
2.2.2 微孔分子筛的合成.....	41
2.2.3 从Na型分子筛到H型分子筛的离子交换.....	45
2.2.4 负载型H-ZSM-5 催化剂的制备.....	45
2.3 催化剂反应性能评价及相关的计算公式.....	45
2.3.1 催化反应性能的实验及反应装置图.....	45
2.3.2 性能评价的计算公式.....	47
2.3.3 关联物质的由来及其关联因子的计算.....	48
2.4 催化剂的表征.....	49
2.4.1 X射线粉末衍射(XRD).....	49
2.4.2 低温N ₂ 物理吸脱附.....	50
2.4.3 紫外可见漫反射(Uv-Vis).....	50
2.4.4 氨气程序升温脱附(NH ₃ -TPD).....	50
2.4.5 傅里叶红外表征FT-IR.....	51
2.4.6 电感耦合等离子发射光谱(ICP-AES).....	53
2.4.7 扫描电子显微镜(SEM).....	54
2.4.8 氧气程序升温氧化(O ₂ -TPO).....	54
参考文献.....	55
第三章 H-ZSM-5 催化剂上乙烯制丙烯和乙醇制丙烯反应研究	
3.1 引言.....	57
3.2 实验部分.....	58
3.3 乙烯转化为丙烯反应的结果与讨论.....	58
3.3.1 催化剂催化活性的考察.....	59
3.3.1.1 不同孔径分子筛上的催化性能对比.....	59
3.3.1.2 不同氢交换度H[Na]-ZSM-5 的催化性能.....	60
3.3.1.3 不同Si/Al 比的H-ZSM-5 催化反应活性.....	61
3.3.1.4 P或B元素的修饰对H-ZSM-5 催化性能的影响.....	63
3.3.1.5 其它元素修饰H-ZSM-5 对催化性能的影响.....	65
3.3.2 H-ZSM-5 催化剂的反应寿命.....	66

3.3.2.1 H-ZSM-5 的粒子尺寸对活性及寿命的影响.....	66
3.3.2.2 H-ZSM-5 上的寿命实验.....	68
3.3.3 H-ZSM-5 催化剂上乙烯转化为丙烯反应的动力学研究.....	71
3.3.3.1 反应温度的影响.....	71
3.3.3.2 乙烯分压的影响.....	73
3.3.3.3 水蒸气分压的影响.....	74
3.3.3.4 接触时间的考察.....	75
3.4 H-ZSM-5 催化转化乙醇直接制丙烯的反应.....	76
3.4.1 反应温度的考察.....	77
3.4.2 寿命的考察.....	78
3.5 本章小结.....	79
参考文献.....	80
第四章 催化剂表征和构效关联	
4.1 引言.....	83
4.2 实验部分.....	83
4.3 结果与讨论.....	84
4.3.1 合成分子筛结构的考察.....	84
4.3.1.1 SAPOs系列合成样品结构的确认.....	84
4.3.1.2 硅铝分子筛结构的确认.....	86
4.3.1.3 ZSM-5 样品结构的确认.....	90
4.3.2 分子筛表面积考察.....	92
4.3.2.1 一些分子筛的比表面积.....	92
4.3.2.2 ZSM-5 分子筛的比表面积.....	93
4.3.3 分子筛酸性的考察.....	94
4.3.3.1 几种分子筛的酸性比较.....	95
4.3.3.2 ZSM-5 分子筛的酸性类别.....	96
4.3.3.3 ZSM-5 样品的酸量对比.....	98
4.3.3.4 ZSM-5 酸量与活性的关联.....	103
4.3.4 分子筛形貌的考察.....	104

4.3.4.1 几种典型分子筛的形貌.....	104
4.3.4.2 不同尺寸大小的H-ZSM-5 分子筛.....	105
4.3.5 H-ZSM-5 催化剂上乙烯反应的微观化学信息.....	106
4.3.5.1 乙烯原位吸附红外表征(C ₂ H ₄ -FTIR).....	106
4.3.5.2 紫外可见漫反射(Uv-Vis)	115
4.3.5.3 氧气程序升温氧化(O ₂ -TPO).....	116
4.4 本章小结	117
参考文献	118
 第五章 结 论	
5.1 乙烯直接转化为丙烯的反应	121
5.2 乙醇转化为丙烯的反应	122
作者简介	123
致谢.....	125

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1. General Introduction	
1.1 Introduction	1
1.2 Relationship of Supply and Demand of Propylene	2
1.3 Traditional Manufacture of Propylene	3
1.3.1 Steam Cracker of Naphtha	5
1.3.2 Fluid Catalytic Crack, FCC.....	5
1.3.3 Propane dehydrogenation, PDH.....	6
1.3.4 Methathetical Reaction between Ethene and Butene.....	7
1.4 Explore of New Productivity for Propylene	8
1.4.1 Methanol To Propylene, MTP.....	8
1.4.2 Methane or Methanol reacted with Ethene to Propylene.....	11
1.4.3 Ethene or biological EtOH to Propylene	13
1.5 Importance of Ethene or EtOH to Propylene	18
1.6 Summary of Micropore Zeolite	20
1.6.1 Micropore Zeolite	20
1.6.2 Application of Micropore Zeolite in Catalytic field	25
1.6.3 Polymerization and Cracking.....	26
1.7 Concept and Purpose of the Thesis	27
1.8 Constitution and Summary of the Thesis	28
References	30
Chapter 2. Experimental Section	
2.1 Crude Materials	39
2.2 Preparation of Catalyst	40
2.2.1 Synthesis of Mesopore Zeolite.....	40

2.2.2 Synthesis of Micropore Zeolite.....	41
2.2.3 Transformate Na-type Zeolite to H-type.....	45
2.2.4 Preparation of loaded H-ZSM-5 catalyst.....	45
2.3 Evaluation and Formula of Catalytic Performance	45
2.3.1 Experiment and Setting drawing of Catalytic Performance	45
2.3.2 Explanation and Formula of Catalytic Test.....	47
2.3.3 Explanation of Correlation Factor	48
2.4 Characterization of Catalyst.....	49
2.4.1 XRD	49
2.4.2 N ₂ physical adsorption	50
2.4.3 Uv-Vis	50
2.4.4 NH ₃ -TPD.....	50
2.4.5 FT-IR.....	51
2.4.6 ICP-AES	53
2.4.7 SEM	54
2.4.8 O ₂ -TPO	54
References.....	55
 Chapter 3. Reaction of Ethene or EtOH to Propylene over	
H-ZSM-5	
3.1 Introduction.....	57
3.2 Experiment	58
3.3 Reaction of Ethene to Propylene.....	58
3.3.1 Investigation on the activity.....	59
3.3.1.1 Catalytic Test of Catalyst with various Structure.....	59
3.3.1.2 Effect of H[Na]-ZSM-5 with various H-level.....	60
3.3.1.3 Effect of H[Na]-ZSM-5 with various ratio (Si/Al)	61
3.3.1.4 Modification of P or B over H-ZSM-5	63
3.3.1.5 Modification of other element over H-ZSM-5.....	65
3.3.2 Life Test of H-ZSM-5	66

3.3.2.1 Size Effect of H-ZSM-5	66
3.3.2.2 Life and Repeat test of H-ZSM-5	68
3.3.3 Kinetics of Ethene to Propylene over H-ZSM-5.....	71
3.3.3.1 Effect of the Reaction Temperature	71
3.3.3.2 Effect of Partial Pressure of Ethene.....	73
3.3.3.3 Effect of Partial Pressure of Steam.....	74
3.3.3.4 Studies on the Contact Time	75
3.3.4 Reaction of EtOH to Propylene over H-ZSM-5 Catalyst	76
3.3.4.1 Studies on the Temperature.....	77
3.3.4.2 Life Test	78
3.4 Conclusions	79
References	80
 Chapter 4. Characterization of catalysts and Structure-Reactivity	
Relationships	
4.1 Introduction	83
4.2 Experiment	83
4.3 Results and Discussions	84
4.3.1 Structure and feature of used Zeolites.....	84
4.3.1.1 Structure Affirmation of SAPOs Zeolites	84
4.3.1.2 Structure Affirmation of aluminosilicate	86
4.3.1.3 Structure Affirmation of ZSM-5	90
4.3.2. Surface Area of Zeolites.....	92
4.3.2.1 Surface Area of some Zeolites	92
4.3.2.2 Surface Area of ZSM-5	93
4.3.3 Acidity of Zeolites.....	94
4.3.3.1 Acidity of some Zeolites	95
4.3.3.2 Acidity of ZSM-5.....	96
4.3.3.3 Acidic Amount of ZSM-5	98
4.3.3.4 Relation between Acidic Amount of ZSM-5 and Activity.....	103

4.3.4 Pattern of Zeolites	104
4.3.4.1 Pattern of some Zeolites.....	104
4.3.4.2 SEM profiles of ZSM-5 with nano or micro size	105
4.3.5 Chemical Information on the reaction of Ethene to Propylene over H-ZSM-5 Catalyst.....	106
4.3.5.1 In situ C ₂ H ₄ -FTIR	106
4.3.5.2 Uv-Vis	115
4.3.5.3 O ₂ -TPO	116
4.4 Conculsions	117
References	118
 Chapter 5. General Conclusions	
5.1 Reaction of Ethene to Propylene	121
5.2 Reaction of EtOH to Propylene	122
Personal Introduction and List of Publications	123
Acknowledgements	125

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

廈門大學博碩