

Gayubo, A. G., P. L. Benito, A. T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, 1996a. Relationship between surface acidity and activity of catalysts in the transformation of methanol into hydrocarbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 65:186-192.

論文摘要：

1. 依據不同 Si/Al 比之 HZSM-5 zeolites 之 acidic structure，說明其於 MTG 反應之活性與選擇性。
2. 探討之 zeolites 具有相似之 porous structure。

相關研究：

1. 觸媒之酸性是影響觸媒活性之重要因素，其涉及化學鍵之斷裂與接合反應。酸有 Brønsted acid 與 Lewis acid 兩種；前者為質子供應者 (Donor)，後者為電子吸收者 (Acceptor)。
2. ZSM-5 zeolites 之所以用於 MTG 製程，在於具有 shape selectivity。平均 5.5Å 之孔洞除提供產物體積之擴散限制 (Diffusional restrictions)，使得產物得以集中在特定偏好之範圍，並可抑制 coke precursor 之成長反應。
3. ZSM-5 zeolites 引人注目之處，在於獨特之催化性能與抵抗失活 (Deactivation) 之能力，而其性能與能力就是來自特殊之孔洞結構與酸特徵。【ZSM-5 zeolites attract much attention because of their interesting catalytic properties and great resistance to deactivation. These properties originate from their specific pore structure and particular acidic characteristics.】
4. ZSM-5 zeolites 之活性、選擇性及抵抗失活之能力均源自該觸媒之組成。當 Al 含量增加，aromatic 之選擇性即提高，olefin 之選擇性即降低 (Luk'yanov, 1992)。酸結構固然影響 catalyst 之 kinetic behavior，然影響酸結構者，不只是 Si/Al，製備觸媒過程中相關之環境因素也必須加以考慮。換言之，Si/Al 不是唯一可以解讀活性與選擇性之因子。

實驗內容與方法：

1. Nature of acidic sites – analysis of OH groups and ratio of Brønsted/Lewis sites – by FTIR。
2. Surface acidic strength distribution and Total acidity – measurement of the differential adsorption heat of ammonia and tert-butylamine – by differential scanning calorimetry (差掃描熱分析儀^[1]，DSC) + GC。

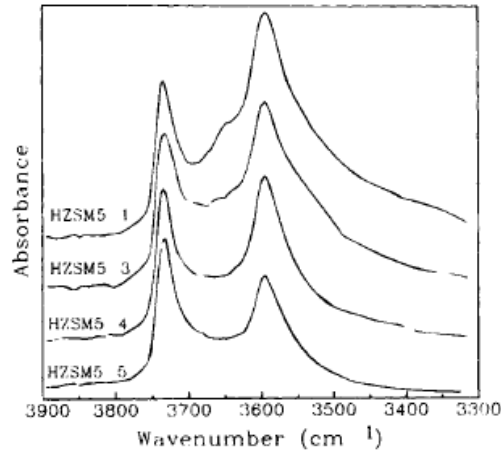
研究結果

1. HZSM-5 zeolites 含有兩種 OH groups：
 - (1) Skeletal OH group SiOHAl，代表 strong Brønsted acidity，紅外線頻帶 (

IR band) 約為 3610 cm^{-1} ，頻帶強度與 Al 含量及質子交換數量有關。

(2) 與氧化矽非結晶不純物 (silica amorphous impurities) 及 Silanol group SiOH 有關，位於 zeolites 之外表面，紅外線頻帶 (IR band) 約為 $3740\sim 3720\text{ cm}^{-1}$ ，屬於 non-acidic 或 weakly acidic。

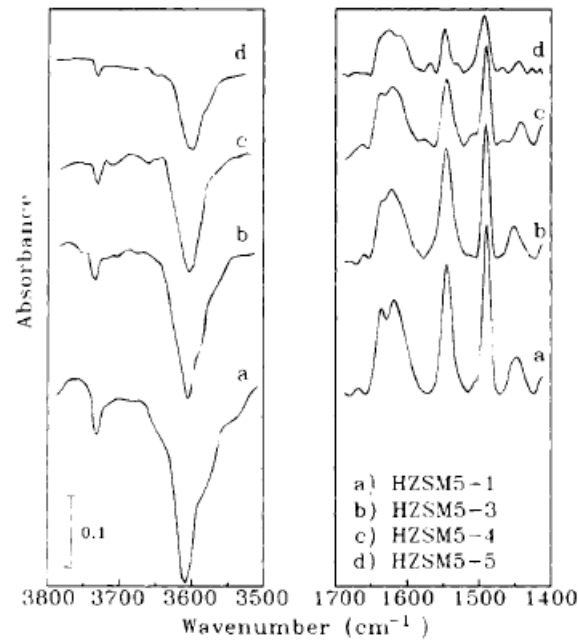
2. 由 IR spectra 【2】可見，代表 Silanol group 之 peak 大小，與 Si/Al 無關；然相當於 Skelatal OH group 之 peak 則隨 Si/Al 之增加而減少。顯示 zeolites 之 Al 含量增加 (即 Si/Al 降低)，Skelatal OH group (SiOHAl) 之數量亦增加。



FTIR analysis of hydroxyl groups of HZSM-5 zeolites with different Si/Al ratios (HZSM-1: Si/Al = 24; HZSM-5: Si/Al = 154).

3. 由 IR spectra of adsorbed pyridine ^[3] 顯示，負吸收峰 (negative absorbance peaks) 代表吸附發生後消失之 species，正吸收峰 (positive absorbance peaks) 代表吸附發生後生成之 species。Brønsted/Lewis sites ratio 為吸收頻帶 1550 cm^{-1} 與 1455 cm^{-1} 強度之比。Si/Al 越高者，Brønsted acid sites 越少，然因 Lewis acid sites 更少，故 Brønsted/Lewis sites ratio 反而越大。即 Si/Al 越大，acidic sites 密度越低。

4. 從 NH_3 與 tert-butylamine 之 differential adsorption heat 量測顯示，Acidic strength distribution 差異不大，然 total acidity (mmol NH_3 或 tert-butylamine g_{zeolites}⁻¹) 則隨 Si/Al 之增加而降低。



FTIR analysis of pyridine adsorbed at 423 K on HZSM5 zeolites with different Si/Al ratios.

5. 從 NH_3 與 tert-butylamine 之 TPD 量測顯示，Si/Al 越高者，maximum of chemical desorption peak 移往較低之溫度，即 Temperature of the chemical desorption peak 越低，total acidity 越低。
6. Si/Al 對 MTG 製程選擇性之影響，主要來自 total acidity。
7. 從產物分佈與 MTG 之 kinetic scheme 來看，Si/Al 越高，light olefin 之選擇性越高，total acidity 越低（active sites 數量越低），且 Kinetic scheme 中之第二步驟（formation of heavy hydrocarbons）被減弱。

【1】 熱示差掃描卡量計（Differential Scanning Calorimeter, DSC）是用於量測樣品材料在特定溫度條件下之能量變化情形之儀器。其主要原理係將樣品置於一個可透過程控式升溫、降溫或恆溫之加熱爐中，通入氮氣、氧氣等環境氣體，當樣品發生蒸發、融熔、結晶等相變化時，會伴隨能量之吸放熱變化，而藉由能量隨溫度或時間之變化情形，即可判定材料之反應熱、熔點、玻璃化溫度、結晶溫度、比熱、熱穩定性、氧化安定性、交聯反應熱、及動力學分析等。

【2】 The spectra have been registered by diffuse reflectance in a catalytic chamber, once the samples have been activated at 673 K for 1 h.

【3】 The spectra have been carried out once the samples have been activated at 673 K for 1 h, pyridine has been adsorbed at 423 K and physisorbed pyridine has been removed by vacuum at 423 K. The spectra that are shown have been obtained by

subtracting the corresponding white trial (prior to pyridine adsorption) from the spectrum of each sample.