

Benito, P. L., A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, 1996b. Effect of Si/Al ratio and of acidity of H-ZSM5 zeolites on the primary- products of methanol to gasoline conversion. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 66:183-191.

### 論文摘要：

1. Methanol → gasoline 之 process，仍有爭議。受到 zeolites 孔洞結構之（擴散）限制，process 中 secondary reaction 之速度比 primary reaction 快很多，因此對「first hydrocarbon products」之界定出現不一致之看法。
2. 討論 primary product 之本質或種類—分析 methanol 與 catalyst 酸位之互動，以及 methanol 吸附到 catalyst 後形成之結構。
3. 形成第一個 C-C bond 之機制—透過 MTG 實驗找出 first products。
4. Si/Al 與 acidity 對於 primary products (Methanol → Gasoline) 之影響。

### 實驗內容與方法：

#### 1. Zeolites 特徵分析：

- (1) Al/Si、BET area、 $V_{\text{pore}}$ 、Density、Crystallinity、Crystal size、Micropore volume distribution。
- (2) Nature of acidic sites—FTIR<sup>[1]</sup>。
- (3) Total acidity—TPD<sup>[2]</sup>。

#### 2. Identification of surface species：

- (1) Catalyst 表面與 methanol 接觸後，利用 FTIR spectroscopy 分析形成之 surface species 性質。將 catalyst 置入 catalytic chamber 中，於 673 K 下活化 1 小時後，冷卻至 303 K，以氫氣帶入甲醇吸附於 catalyst 表面後，抽成真空，再依序提高溫度（423~673 K），並量測各對應溫度下吸附 methanol 之 zeolites 之 FTIR spectra (obtained in the catalytic chamber for the phase adsorbed on the zeolites)。
- (2) Catalyst 分別於 373 K 與 473 K 下與 methanol 反應，量測各該溫度下氣態產物之 FTIR spectra (obtained in the catalytic chamber for the gaseous reaction products produced on the zeolites)。

#### 3. Identification of primary products：界定 Primary products—microreactor，catalyst $10^{-2}$ g，溫度 383~448 K；introduced methanol pulses $10^{-4}$ cm<sup>3</sup>。

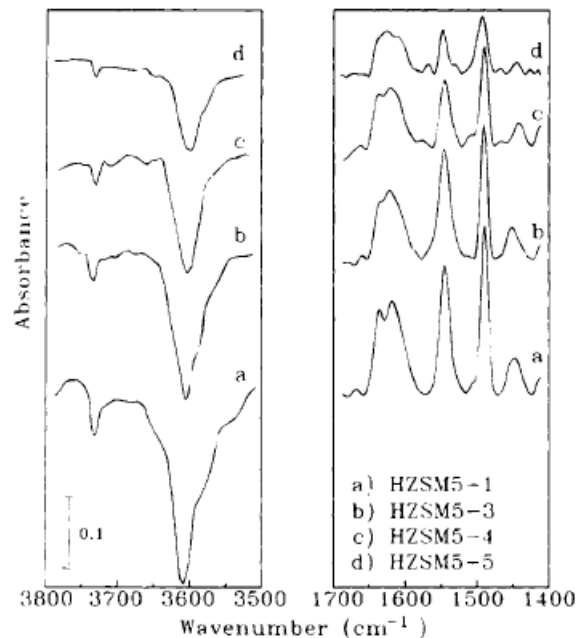
### 結果

#### 1. Nature of acidic sites

- (1) 由 FTIR spectrum of adsorbed pyridine 顯示，負吸收峰（negative absorbance peaks）代表吸附 pyridine 後消失之 species。其中，3610

$\text{cm}^{-1}$  者，係對應於 skeletal OH group； $3740 \text{ cm}^{-1}$  者，則對應於 Terminal silanol group SiOH。

- (2) 正吸收峰 (positive absorbance peaks) 代表吸附 pyridine 後生成之 species。其中， $1550 \text{ cm}^{-1}$  者，係對應於 pyridinium ion<sup>[3]</sup>，與 Brønsted proton 成比例。其強度隨 Si/Al 之增加而降低。 $1455 \text{ cm}^{-1}$  者，則對應於 Lewis acid sites，比 Brønsted acidity band 小。
- (3)  $1550 \text{ cm}^{-1}$  與  $1455 \text{ cm}^{-1}$  兩個頻帶強度之比，為 Brønsted/Lewis sites ratio。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。
- (4) Si/Al 越大，acidic sites 密度越低，dehydroxylation (脫羥基) 越困難。

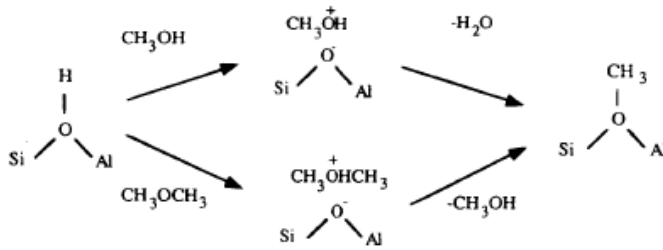


FTIR spectrum of pyridine adsorbed at 423 K on HZSM5 zeolites with different Si/Al ratios.

2.Total acidity ( $\text{mmol NH}_3 \text{ g}_{\text{zeolites}}^{-1}$ ) 則隨 Si/Al 之增加而降低。

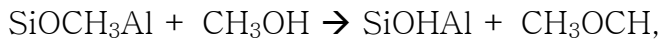
3.Identification of surface species

- (1) 從溫度 303 K、423 K、473 K、573 K、673 K 相對應之 FTIR spectra (obtained in the catalytic chamber for the phase adsorbed on the zeolites) 來推估，skeletal methoxy group (甲氧基  $-\text{O}-\text{CH}_3$ ) 之形成過程如下：



(2) 從氣態產物之 FTIR spectra (obtained in the catalytic chamber for the gaseous reaction products produced on the zeolites) 來看，溫度 373 K 下，產物內僅有 methanol，但溫度提高到 473 K，產物則含有 methanol 與 DME (CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>)。

(3) 綜合 zeolites 與氣態產物之 FTIR spectra 分析，可以推論 DME 之形成與 skeletal methoxy group 之出現一起發生，也可以假設 DME 之形成，係來自於 skeletal methoxy group 與 methanol 之反應。



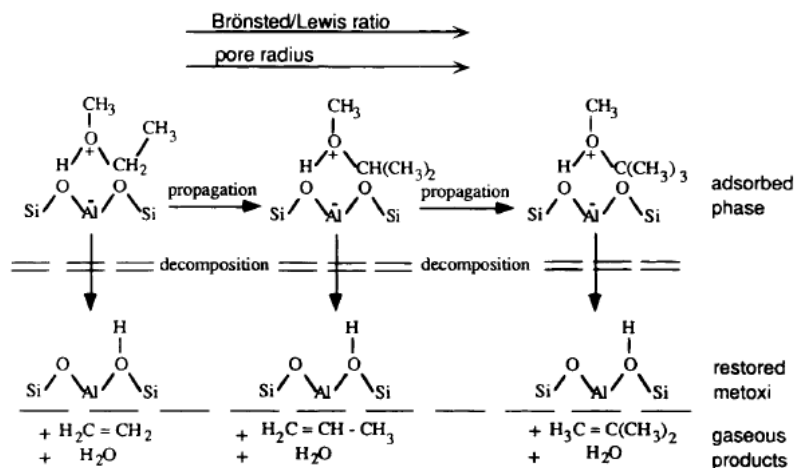
(4) 當反應溫度提高，skeletal methoxy group 較為活耀，且參與 C-C bonds 之形成。

#### 4.Primary products :

- (1) First product 為 DME，惟 first hydrocarbons 則因 Si/Al 不同而異。
- (2) 總酸越低者，開始形成 primary products 之溫度越高，primary products 之濃度越低。

#### 5.Formation mechanism of the primary products :

(1) Alkene 之形成可以 alkye-methyl ester 之繁衍與分解 (propagation-decomposition) 機制來說明：



(2) 因使用之 catalysts 微孔結構相似，故產物之差異主要源自 Brønsted/Lewis sites ratio 與 acidic sites 密度 (特別是 Brønsted sites) 。因

Brønsted/Lewis sites ratio 差異並非很大，故影響因子仍以 acidic sites 密度為主。

- 【1】 The spectra have been carried out once the samples have been activated at 673 K for 1 h, pyridine has been subsequently adsorbed at 423 K and physisorbed pyridine is 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.
- 【2】 The sample has been saturated with ammonia at 423 K and the TPD has been carried out by following a ramp of  $0.083 \text{ K}^{-1}$  between 423 K and 873 K, with a helium flow of  $0.33 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  and using gas chromatography (Hewlett Packard 5890 connected with a Perkin-Elmer ion trap detector) for measurement of desorption products.
- 【3】 Pyridine 在被 Brønsted acid sites 吸附後，會形成 pyridinium ion 型態。