

Ausavasukhi, A. and T. Sooknoi. 2009. Additional Bronsted acid sites in [Ga]HZSM-5 formed by the presence of water. *Applied Catalysis A: General* 361: 93 – 98.

《目的》

- ▶將 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ incorporated into HZSM-5 (對 HZSM-5 改質)，比較改質前後之 HZSM-5 及 [Ga]HZSM-5 在 ethanol/ethylene \rightarrow hydrocarbons 之活性。
- ▶將 [Ga]HZSM-5 經 steam treatment \rightarrow st-[Ga]HZSM-5，討論 catalyst 物化特徵改變。
- ▶比較 ethanol 及 ethylene 之 aromatization，以及水對 [Ga]HZSM-5 催化反應之影響。

《Catalyst》

- ▶ $\text{NH}_4\text{ZSM-5} \rightarrow$ calcining at 550°C 、4 h \rightarrow HZSM-5。
- ▶ $\text{NH}_4\text{ZSM-5} \rightarrow$ impregnated with $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow$ calcining at 550°C 、4 h \rightarrow [Ga]HZSM-5。
- ▶[Ga]HZSM-5 \rightarrow heating at 425°C under $\sim 1\% \text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 3h \rightarrow st-[Ga]HZSM-5 (即 steam treatment)。
- ▶利用 ^1H MAS NMR spectra、FTIR spectra、 NH_3 -TPD、TPR、TGA/DTA 分析 catalyst 之物化特徵。

《Reactant》

- ▶95% ethanol、pure ethanol、ethylene。

《Catalytic reaction》

- ▶使用 fixed bed flow reactor、以 N_2 載入 ethanol/ethylene，溫度 $425\sim 525^\circ\text{C}$ 。

《Conclusion》

- ▶經過 steam treatment 後，[Ga]HZSM-5 之 Ga_2O_3 因 steam 之作用而 re-dispersed，進而有助於 $\text{GaO}(\text{OH})$ 之形成，並出現額外之 acid site： $\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{GaO}(\text{OH})$ 。
- ▶由 [Ga]HZSM-5 經 steam treatment 後之物化特徵改變，可知 water 加入 [Ga]HZSM-5 之 reaction stream 將改變 [Ga]HZSM-5 之催化行爲。其影響程度在反應溫度低於 450°C 實較爲明顯。
- ▶對 HZSM-5 而言，水加入 HZSM-5 之 reaction stream 將不利於 higher hydrocarbon 之產生，即抑制 oligomerization。
- ▶對 [Ga]HZSM-5 而言，水加入 [Ga]HZSM-5 之 reaction stream 將有助於 C_{4+} 之選擇性，其原因在水之出現，將產生額外之 acid sites。增加之 acid sites (activity) 有助於 ethylene oligomerization 及後續之 aromatization。顯示，

GaO^+ 已與 H_2O 反應形成 $\text{GaO}(\text{OH})$ 。

- ▶ 對 $[\text{Ga}]\text{HZSM-5}$ 而言，當溫度超過 450°C ，水加入 $[\text{Ga}]\text{HZSM-5}$ 之 reaction stream，將出現反效果，ethylene conversion 及 BTX selectivity 均減少。顯示，高溫下 $\text{GaO}(\text{OH})$ 被壓抑。