

Ramesh, K., L. M. Hui, Y. F. Han, A. Borgna, 2009. Structure and reactivity of phosphorous modified H-ZSM-5 catalysts for ethanol dehydration. *Catalysis Communications* 10:567 – 571.

論文摘要

以乾浸漬方法 (Dry impregnation)，於 H-ZSM-5 載入不同劑量 (5%、10%、20%) 之磷酸 (H_3PO_4) 改變 H-ZSM-5 zeolite (Si/Al = 30) 之物化性質：(1) 探討不同劑量磷酸對 zeolite 之表面積、孔洞體積、孔洞寬度大小、酸量 (Total acidity)、酸強度分布 (Acidity strength distribution)、結晶度 (Crystallinity) 之影響；(2) 將 zeolite 用於乙醇脫水 (Dehydration) 反應，探討 H_3PO_4 載入量與溫度對轉換率 (Conversion) 及產物—乙烯 (Ethylene) 及乙醚 (Diethyl ether) 選擇性 (Selectivity) 之影響。

文獻探討

1. 乙烯之重要性與製程：

- (1) Ethylene is a key intermediate for the production of important chemicals such as ethylene oxides, polythene (聚乙烯) and styrene (苯乙烯) .
- (2) Ethylene is mainly produced by cracking of higher hydrocarbons, such as naphtha (石油腦) . (energy intensive)
- (3) Ethylene can be produced by the dehydration of lower alcohols such as methanol and ethanol .

2. Ethanol → ethylene 之關鍵在於 solid acid catalyst。已知之 ZSM-5 zeolites 對 ethanol dehydration 具有相當之活性，然因 poor hydrothermal stability 及 resistance to coke formation，使得其工業上之應用性仍不可行。因此，如何提高 ZSM-5 zeolite 之穩定性？

- (1) 進料中添加水分，增加 H-ZSM-5 穩定度。(Oudejans et al., 1982; De Lucas et al., 2001)
- (2) 摻入 Mn 及 Zn 等金屬提高 H-ZSM-5 用於乙醇轉換乙烯之選擇性 (Lê Van Mao and Dao, 1987) 。

Catalyst preparation

1. 市售之 NH_3 -ZSM-5 (Si/Al = 30) 於 773K、Air 中鍛燒 4 h，製得 H-ZSM-5。
2. 於去離子水中，將劑量 5~20 wt % 之磷酸 (H_3PO_4) 與 H-ZSM-5 徹底混合、過夜輾軋後，於 473 K、air 中乾燥 16 h，再於 773K、Air 中鍛燒 4 h，製得 H_3PO_4 劑量分別為 5、10 與 20 wt% 之 5HP-ZSM-5、10HP-ZSM-5 與 20HP-ZSM-5 catalyst。

反應條件

1. Catalyst 裝填入 reactor 後，先於 773 K 下，以 20 ml/min. 之 N stream 沖洗 4 h。
2. Catalyst 500 mg ; 100 % ethanol ; pressure 1 atm、溫度 523~723K。

Characteristics of Catalyst

1. 磷酸浸漬量越高者，觸媒表面積 (surface area) 越小、孔洞體積 (pore volume) 越小、孔洞寬度 (pore width) 除 20HP-ZSM-5 catalyst 增大外，其餘 (ZSM-5、5HP-ZSM-5、10HP-ZSM-5) 幾乎相同。
2. 孔洞體積縮小歸因於 polymeric phosphates species 在 pore channel 進口形成。
3. 依 ZSM-5、5HP-ZSM-5、10HP-ZSM-5 與 20HP-ZSM-5 catalyst 之 XRD profile， H_3PO_4 載入量越多，intensity of peaks 越來越小，結晶度 (crystallinity) 越低。
4. 依 ZSM-5 與 20HP-ZSM-5 catalyst 之 NH_3 -TPD profiles，ZSM-5 之兩個 peaks 分別出現在 500 K 與 749 K，peaks 面積比為 72% : 28% ; 20HP-ZSM-5 之兩個 peaks 分別出現在 476 K 與 749 K，peaks 面積比為 88% : 12% ; 後者之 total peak area 比前者低 8%。顯示 total acidity 及 acid strength distribution 受 PO_4^- 之影響。
5. 依 ZSM-5 catalyst 之 ^{27}Al MAS NMR spectra，分別在 55 ppm 與 0.33 ppm 處出現 peak，前者代表 tetrahedral Al，其峰強度隨 H_3PO_4 載入量而降低，顯示出現 partial dealumination ; 後者來自 octahedrally coordinated Al species，在載入 H_3PO_4 後即消失，並在 -10 ppm 處出現 new peak，顯示 Al-P-O species 之形成。其中，20HP-ZSM-5 之 ^{27}Al MAS NMR spectra 在 36.4 ppm 與 -17 ppm 處分別出現 new peak。
6. 依 5HP-ZSM-5 catalyst 之 ^{31}P MAS NMR spectra，在 22.9、-7.28、-13.73、-39 ppm 處之 peaks，其 intensities 隨 H_3PO_4 載入量之增加而增加。其中，-7 ppm 處之 peak 相當於 pyrophosphoric acid 或 terminal groups 之 P atom ; -13.73 處之 peak 歸屬於 octahedral aluminium， $Al(OP)_4(OH)_2$ 。與孔洞體積縮小之原因相符。

→ Summary : 載入 H_3PO_4 將至少產生下列兩效應 :

- (1) modification of **surface acidity** (number or strength) 。
- (2) blockage of pores 。

Effect of H_3PO_4 Loading and Temperature

2. 於反應溫度 673 K 下，乙醇轉換率皆維持約 99% ; 惟乙烯之選擇性隨 H_3PO_4 Loading 而提高。

- 就 20 HP-ZSM-5 而言，乙醇轉換率與乙烯之選擇性隨反應溫度 (523~723) 之提高而提高。溫度 623K 以上，乙醇轉換率與乙烯之選擇性均已達 99%。diethyl ether 僅在 623 K 以下才出現。
- 於反應溫度 573 K 下，H-ZSM-5 與 20 HP-ZSM-5 之轉換率分別為 90%與 71%，ethylene 之選擇性分別為 79%與 35%；其中，20 HP-ZSM-5 之產物有較多之 diethyle ether，顯示 DEE 應為 ethylene 之中間產物。

Stability of catalyst

- 於溫度 673 K 下，採用 20 HP-ZSM-5，歷經 110 h 反應，ethanol conversion 維持在 99%，見不到失活現象。
- 於溫度 673 K 下，採用 H-ZSM-5，經 25 h，ethanol conversion 尚維持在 99%，惟經 60 h，轉換率降低為 75%。失活現象在反應時間 50 h 後，變得明顯。
- 載入 H_3PO_4 有助於提高 H-ZSM-5 之 hydrothermal stability，與孔洞被阻塞，ethanol、diethyl ether 與 ethylene 之 multiple adsorption 被減少等因素有關。

Acidity of catalyst

- 載入 H_3PO_4 改變 **surface acidity** (number or strength) 之原因有二：
 - 出現部分脫鋁 (partial dealumination)。
 - 形成 P-O-Al species。
- Number of Bronstedt acid sites 隨磷酸添加量之增加而降低。由 NH_3 -TPD profiles 可見 strong acid sites 消失，且 total acidity 降低。
- Tetrahedral Al is mainly responsible for the surface acidity of zeolite。由 ^{27}Al MAS NMR spectra 位於 55 ppm 處之 peak 隨 H_3PO_4 載入量之增加而降低，不難理解 total acidity 之變化。
- 載入 H_3PO_4 、降低 **surface acidity** (number or strength)，壓抑 higher olefins 與 aromatics 之形成。由於 catalyst 之失活來自於 higher product 之產出，特別是 aromatics，這都說明何以載入 H_3PO_4 ，壓抑 higher olefins 與 aromatics 之形成，會相對提高 catalyst 之穩定度。【這種結論有點『本當如此』之味道，也應該是老天的安排！】

Si/Al ratio and Effect of P

- 提高 H-ZSM-5 之 Si/Al ratio 至 50 及 80，雖有助於提高 H-ZSM-5 之 ethylene selectivity，但 ethylene 之產率仍低於 20 HP-ZSM-5。
- P 之載入，導致 zeolite-framework 中 tetrahedral Al 之轉換，伴隨酸強度之改變，在 ethylene selectivity 上扮演關鍵角色。

→Conclusions

- 載入 H_3PO_4 有助於提高 ethanol dehydration 之活性、穩定性及產製 ethylene 之

選擇性。

2. 由 ^{27}Al NMR spectra 可見，載入 H_3PO_4 將導致 zeolite 出現 partial dealumination 並形成類 AlPO_4 species，造成 total acidity 降低。

3. 載入 H_3PO_4 有助於提高 hydrothermal stability，增加抵抗 coke formation 之能力。

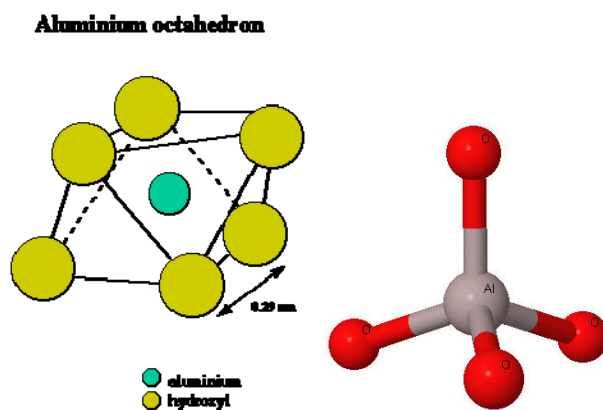
【延伸閱讀】

Oudejans, J. C., Van den Oosterkamp, P. F, Van Bekkum, 1982. Conversion of ethanol over zeolite H-ZSM-5 in the presence of water. Applied Catalysis 3: 109-116. 【No deactivation is observed, probably due to the present of water.】

De Lucas, A., P. Cañizares, A. Durán, 2001. Improving deactivation behavior of HZSM-5 catalysts. Applied Catalysis A General 206: 87-93. 【Addition of water to the feed leads to stabilisation of aromatisation activity, since strong Brönsted sites responsible for coke deposition are deshydroxylated to Lewis sites, thus decreasing the rate of coke formation.】

Lê Van Mao, P. Levesque, G. McLaughlin, L. H. Dao, 1987. Ethylene from thanol over zeolite catalysts. Applied Catalysis 34: 163-179.

Lê Van Mao, R., L. H. Dao, 1987. Ethylene light olefins from ethanol. US United States Patent 4,698,452.



Zeolites are aluminosilicate minerals that have a ratio of oxygen to aluminum and silicon of 2 to 1. Within a zeolite crystal silicon (or aluminum) and oxygen atoms are arranged in tetrahedral $[\text{SiO}_4]^{4-}$ and $[\text{AlO}_4]^{5-}$ groups.