

# 鋁源與鋁源添加方式對鋁在微/介孔 ZSM-5 沸石的骨架結構上的比例之影響

王昭鈞, 張簡文銓, 蔡仁富, 蔡振章\*

Department of Applied Chemistry, National University of Kaohsiung, Kaohsiung, 811, Taiwan

\*Email: tctsai@nuk.edu.tw

## 摘要

本研究以不同的鋁源先合成出介孔氧化矽 Al-MCM-41 或先合成出 MCM-41，在含浸不同的鋁源，接著，在不同的水熱環境下進行固體轉換，合成出微/介孔 Al-ZSM-5 沸石。藉以觀察鋁在骨架結構上(四配位)與非骨架結構上(六配位)的比例。實驗結果顯示，以不同的鋁源合成 Al-MCM-41，再轉換成 Al-ZSM-5，其四配位鋁與六配位鋁的比例在轉晶前後，四配位鋁的比例會有略微提升，其中以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作為鋁源的，所得到四配位鋁的比例最低。而若以直接合成的 Al-MCM41 與 MCM-41 含浸鋁源的方式，來合成得到 Al-ZSM-5 互相比較，直接合成的方式所得到的四配位鋁的比例會比較高。

關鍵字：MCM-41，ZSM-5，介孔，原位轉換法，鋁源

## 介紹

美國 Mobil 公司於 1965 年首先合成出的新型微孔沸石 ZSM-5，ZSM-5 沸石屬於 MFI 結構沸石，MFI 由八個五員環所組成的多面體，這些多面體連接後構成三度空間的十員環孔洞結構，其骨架中有兩種孔道；一為鋸齒狀孔徑  $0.51 \times 0.55$  nm，一為直管狀孔徑  $0.53 \times 0.56$  nm，此結構在 1978 年由 Kokotailo 等人所提出，因為孔道結構特殊，因此具有極佳的分子形狀選擇性，高矽鋁比值、高熱穩定性、良好的離子交換能力及可調整性的物化性質，使得 ZSM-5 具有廣泛的工業用途。

雖然 ZSM-5 在催化方面應用很廣泛，但由於規則性微孔限制了分子之質量傳遞速率<sup>[1]</sup>。近年來科學家發展想將介孔 ZSM-5 沸石，在其微孔結構上具有介孔性質，藉以提高分子反應擴散係數，以增強催化能力。

合成介孔沸石有很多種方法<sup>[2]~[8]</sup>，本實驗室蔡仁富學長參考 2008 年 Zhu 等人<sup>[9]</sup>，他們利用含浸方式將 TPAOH 含浸於 MCM-41 中，藉由水熱處理進行固體原位轉換合成介孔 ZSM-5 沸石。並延伸，將介孔氧化矽 MCM-41 作為固體矽源，在不同水熱環境(酸性、中性及蒸氣)下進行，合成介孔 ZSM-5 沸石。本研究的目的是以此為基礎，嘗試不同的鋁源與添加方式，欲合成出具有骨架結構鋁的 Al-ZSM-5 沸石。

## 實驗

### MCM-41 合成

將 CTAB 溶於水後，配置成溶液 A。接著，10.66 g  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  與所需克數  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (或  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{NaAlO}_2$ ) 依序加入水中，攪拌溶解後，配置成溶液 B。將溶液 A 倒入溶液 B 中，攪拌 10 分鐘後，利用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液調整 pH 約為 9，之後再攪拌 20 分鐘，接著放入  $100^\circ\text{C}$  反應爐加熱 1 天，冷卻到室溫，過濾，並以去離子水沖洗至濾液 pH 值為 7.0，在  $100^\circ\text{C}$  烘箱中乾燥，得到的白色粉末即為未去除模板的 MCM-41 或是 Al-MCM-41。

### 前趨物製備

將未去除模板 MCM-41 或是 Al-MCM41、TPAOH 與乙醇按照 1：2：3 的克數比添加混合(若是 MCM-41 為矽源，則必須添加所需克數的鋁源)，在室溫下攪拌一天後。將混合溶液於  $70^\circ\text{C}$  烘箱中乾燥，可得到微/介孔沸石前趨物 (TPAOH /MCM41 或 TPAOH / Al-MCM41)。

### Al-ZSM-5 合成

將前趨物與硫酸溶液(酸性環境)或是與去離子水(中性環境)依照 1：1 的克數比添加混和，攪拌 2 小時後，接著在  $180^\circ\text{C}$  下，長晶 12 小時，冷卻到室溫，過濾，並以去離子水沖洗，之後，在  $70^\circ\text{C}$  下乾燥。

而水蒸氣環境的製備是將前趨物置於自製的容器中，在PTFE瓶中添加5.00 mL去離子水，將三角架放入，把容器置於三角架上，鎖入鋼罐中，利用蒸煮方式，在180 °C下，長晶12小時，即為水蒸氣環境製備，待冷卻到室溫，過濾，並以去離子水沖洗，之後，在70°C下乾燥。所有樣品在乾燥之後，在550 °C下煅燒8小時，除去模板。

## 結果與討論

在沸石骨架結構 (Framework) 上的Al屬於四配位，其化學位移在50 ~ 65 ppm (以AlCl<sub>3</sub>的水溶液為參考)，非骨架結構上的<sup>27</sup>Al屬於六配位，化學位移約在0 ppm，另有五配位的<sup>27</sup>Al，其化學位移約在30 ppm<sup>[10]</sup>；吾人利用<sup>27</sup>Al NMR偵測原樣品Al-MCM-41(Si/Al=50)與經12小時合成後ZSM-5樣品，其<sup>27</sup>Al源為Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，由圖1和表1我們可以觀察到原始的Al-MCM41之<sup>27</sup>Al配位數有四配位及六配位，經固體水熱轉換後其配位數似乎並無改變，因此吾人再藉由不同之鋁源確認是否原MCM-41樣品之<sup>27</sup>Al配位價數透過固體水熱合成之長晶方法能可以維持，由圖2為利用NaAlO<sub>2</sub>作為鋁源合成Al-MCM41(SMCM41)，從圖2和表2我們可以得知其<sup>27</sup>Al配位數幾乎為四配位，經固體轉換後其Al之配位數也均為四配位，保留了原始材料<sup>27</sup>Al的配位價數。我們亦可從這些圖表知道活性較大的鋁源(如Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O與NaAlO<sub>2</sub>)相較於活性小的鋁源(如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)易使<sup>27</sup>Al位於骨架結構上。而從表2與表3來比較，我們可以看到，將Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>與NaAlO<sub>2</sub>這兩種鋁源以後含浸的方式合成出的ZSM-5樣品，其<sup>27</sup>Al的配位數都有約八成為四配位，雖然效果不如直接合成Al-MCM-41，再轉成ZSM-5的樣品，但是絕大部份的<sup>27</sup>Al都還是能進入到沸石的骨架結構中。

## 結論

原Al-MCM41之<sup>27</sup>Al配位數與合成後的ZSM-5樣品之<sup>27</sup>Al配位數大致相同，所以，原始樣品的性質可以透過固體水熱轉換方式移到所合成的樣品上。同時知，活性較強的鋁源比活性較弱的鋁源更易得到位於骨架結構上的鋁。另外，直接先合成的方法得到的骨架結構鋁的效果會比後含浸的方法還佳。

## 致謝

感謝中央研究院原子與分子科學研究所劉尚斌實驗室協助測量<sup>27</sup>Al NMR的偵測。

## 參考文獻

- [1] A. Corma, V. Martínez-Soria, E. Schnoefeld, *J. Catal.* **2000**, 192, 163.
- [2] C. J. H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmidt, A. Carlsson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7116.
- [3] Y. Tao, Y. Hattori, A. Matumoto, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 194.
- [4] F. S. Xiao, L. Wang, C. Yin, K. Lin, Y. Di, J. Li, R. Xu, D. Su, R. Schlögl, T. Yokoi, T. Tatsumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3090.
- [5] M. Choi, H.S. Cho, R. Srivastava, C. Venkatesan, D. H. Choi, R. Ryoo, *Nat. Mater.*, **2006**, 5, 718.
- [6] H. Zhu, Z. Liu, Y. Wang, D. Kong, X. Yuan, Z. Xie, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 1134.
- [7] P. A. Parikh, N. Subrahmanyam, Y. S. Bhat, A. B. Halgeri, *J. Mol. Catal.*, **1994**, 85, 88.
- [8] J. C. Groen, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2005**, 87, 153.
- [9] M. B. Yue, L. B. Sun, T. T. Zhuang, X. Dong, Y. Chun, J. H. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 2044-2050.
- [10] D. B. Shukla, V. P. Pandya, F. Feeing, *Mater. Chem. and Phy.*, **1993**, 33, 50.

## 圖文實驗代號統整

1. AMCM-41：鋁源為Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>的MCM-41
2. OMCM-41：鋁源為Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的MCM-41
3. SMCM-41：鋁源為NaAlO<sub>2</sub>的MCM-41
4. OMDAZ-12：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的Al-MCM41在酸性環境下合成的ZSM-5
5. OMDHZ-12：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的Al-MCM41在中性環境下合成的ZSM-5
6. OMDDZ-12：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的Al-MCM41在水蒸氣環境下合成的ZSM-5

7. SMDAZ-12 -----  $\text{NaAlO}_2$  的Al-MCM41在酸性環境下合成的ZSM-5
8. AMDAZ-12 -----  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的Al-MCM41在酸性環境下合成的ZSM-5
9. MISAZ-12 ----- MCM41含浸 $\text{NaAlO}_2$ ，之後在酸性環境下合成的ZSM-5
10. MIAAZ -12----- MCM41含浸 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ，在酸性環境下合成的ZSM-5

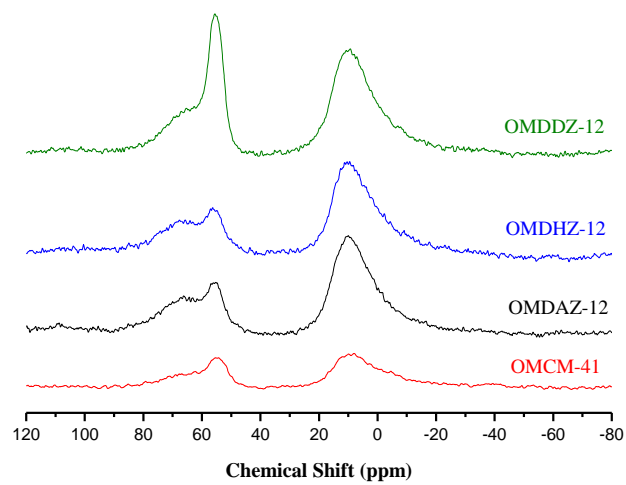


圖 1 鋁源為  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的樣品之  $^{27}\text{Al}$  NMR 圖譜

表 1 鋁源為  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的樣品之四配位及六配位所占百分比。

Sample	IV(%)	VI(%)
OMCM41 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Si/Al=50 in gel)	39.3	60.7
OMDAZ-12	35.2	64.8
OMDHz -12	30.8	69.2
OMDDZ -12	44.2	55.8

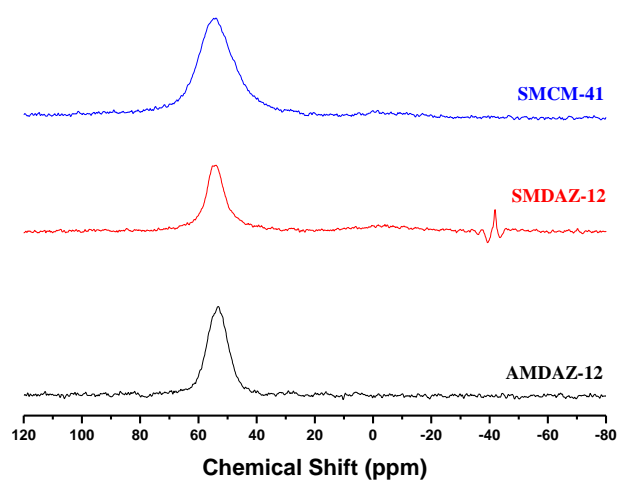


圖 2 鋁源為  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  與  $\text{NaAlO}_2$  的樣品之  $^{27}\text{Al}$  NMR 圖譜

表2 鋁源為  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  與  $\text{NaAlO}_2$  的樣品之四配位及六配位所占百分比。

Sample	IV(%)	VI(%)
SMCM41 ( $\text{NaAlO}_2$ , Si/Al=50 in gel)	98.0	2.0
SMDAZ-12	100	0
AMDAZ-12	100	0

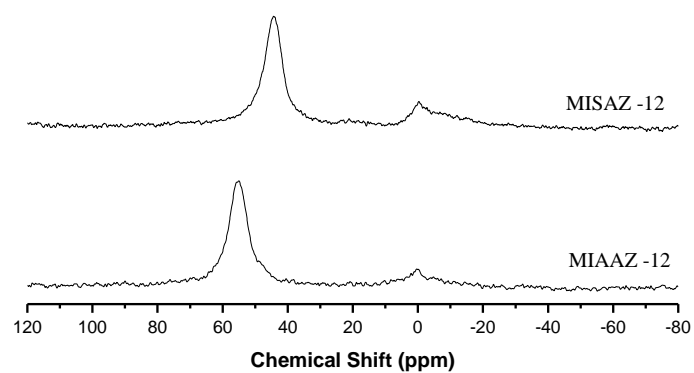


圖 3 以含浸  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  或  $\text{NaAlO}_2$  方式的樣品之  $^{27}\text{Al}$  NMR 圖譜

表3 以含浸 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 或 $\text{NaAlO}_2$ 方式的樣品之四配位及六配位所占百分比。

Sample	IV(%)	VI(%)
MISAZ (Si/Al=50)	78.9	21.1
MIAAZ (Si/Al=50)	86.2	13.8