

# 2021 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030026  
參展科別 化學  
作品名稱 以氯化鎂負載之 ZSM-5 觸媒行甲烷轉化為芳香煙之研究  
得獎獎項 大會獎 四等獎

就讀學校 國立臺南第一高級中學

指導教師 林裕川

作者姓名 廖韋程、吳欣俞

關鍵詞 甲烷、氯化鎂、ZSM-5

## 作者簡介



我們是來自台南一中高三的廖韋程和吳欣俞，高中時因緣際會下接觸到許多跟科學相關的知識，也多虧學校提供豐富的教學資源，讓我們能有機會到成大化工系接受教授的指導並完成此次科展作品。相當感謝林裕川教授及實驗室的學長姐，讓我們在碰到難關時能一一請教並釐清原理，也因為他們的協助，這份研究才能順利完成，在此感謝所有曾經幫忙過我們的人！

## 摘要

本研究以沸石觸媒進行甲烷轉化之研究。以水熱法合成的 ZSM-5 為擔體，藉含浸法合成  $\text{GaO}_x/\text{ZSM-5}$  與藉裂解硝酸鎂/三聚氰胺/ZSM-5 的混合物合成  $\text{GaN}/\text{ZSM-5}$ 。研究發現，這三種觸媒都具有 MFI 的特徵結晶訊號，且  $\text{GaO}_x$  或  $\text{GaN}$  都能均勻的分散在 ZSM-5 內。然負載上  $\text{GaO}_x$  或  $\text{GaN}$  的 ZSM-5 酸性基點會被置換，導致酸度降低。於 700 °C 下甲烷轉化的測試中發現，ZSM-5 幾乎無活性，而  $\text{GaO}_x/\text{ZSM-5}$  略低於  $\text{GaN}/\text{ZSM-5}$  呈現的轉化率。產物分布上， $\text{GaO}_x/\text{ZSM-5}$  產生大量的積碳； $\text{GaN}/\text{ZSM-5}$  除了有部分的苯與甲苯外，最多的產物便是乙腈與氰化氫。乙腈與氰化氫的產生意味著  $\text{GaN}$  具有活化甲烷的能力。本研究為甲烷轉化提供了一條新的途徑。

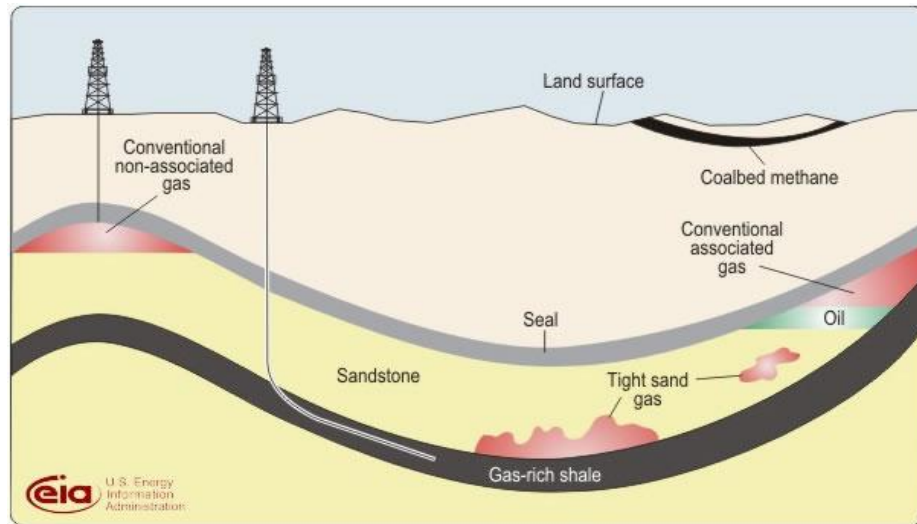
## Abstract

ZSM-5 based catalysts were used in methane conversion. ZSM-5 was prepared by the hydrothermal method,  $\text{GaO}_x/\text{ZSM-5}$  was synthesized by impregnation, and  $\text{GaN}/\text{ZSM-5}$  was synthesized by pyrolyzing the mixture of gallium nitrate, melamine, and ZSM-5. All catalysts have Modernite Framework Inverted (MFI) crystalline structure.  $\text{GaO}_x$  and Ga can be highly dispersed in ZSM-5. However, some acid sites of ZSM-5 were replaced by immobilized  $\text{GaO}_x$  or  $\text{GaN}$  species, resulting in reduced acidities. For activity evaluation of  $\text{CH}_4$  conversion at 700 °C, ZSM-5 had a negligible activity, whereas the a slightly lower conversion of  $\text{GaO}_x/\text{ZSM-5}$  (2%~3.5%) was found than that of  $\text{GaN}/\text{ZSM-5}$  (2%~5.5%). For product analysis, deposited carbonaceous species were dominated over  $\text{GaO}_x/\text{ZSM-5}$ . In contrast,  $\text{GaN}/\text{ZSM-5}$  produced acetonitrile and hydrogen cyanide as main products with little amounts of benzene and toluene, suggesting that  $\text{GaN}$  is effective in methane activation. This study paves a new way of methane upgrading to value-added chemicals.

# 壹、前言

## 一、頁岩氣革命

古代生物遺骸經由成岩作用，被掩埋（儲存）於頁岩層中（見圖一）。沉積物逐漸堆疊使原有含遺骸的岩層被掩埋至地殼深處，在高溫與高壓環境下，遺骸被轉化為原油或天然氣等化石原料。



圖一、天然氣來源(Lee & Kim, 2016)

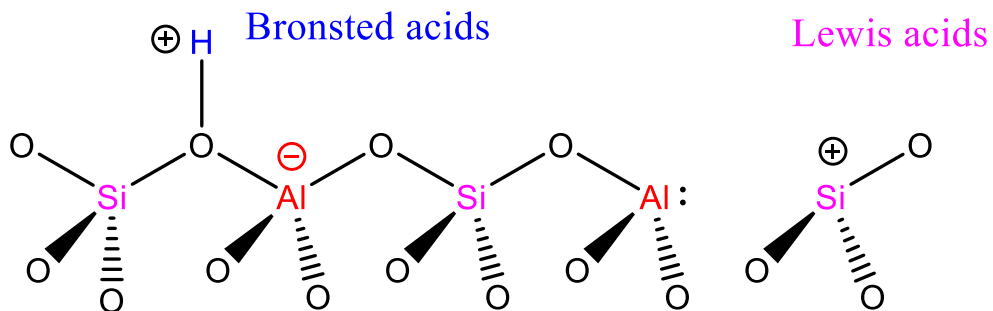
頁岩氣的蘊藏量較傳統原油多，開採壽命超過 50 年(范振誠, 曾繁銘, 劉致中, & 陳明君, 2013)，原油的開採常受地質結構與地域的限制，在特定的區域內方能進行有效的開採。與原油開採相比，頁岩氣的採集較不受限，但因頁岩具有薄而緻密的岩理構造，孔隙不連通，導致開採不易。直到 1998 年，頁岩氣之父喬治米契（George Mitchell）改良水平鑽探與高水壓裂岩的技術並成功商化，開啟了頁油氣革命(Ehrman, 2013)。

頁岩氣的問世改變現有石化製程原料的供應生態，頁岩氣的成份以碳數低的烷烴類（ $C_1-C_3$ ）為主，而原油的成份主要以碳數高（ $C_{8+}$ ）的烷烴類為主。產值達 4.3 兆新台幣的石化業大多使用石油腦作為原料進行生產。頁岩氣的出現改變了由輕油裂解所得產物的供需市場，造成低碳的產品產能過剩而高碳（ $C_{4+}$ ）產品供應不足的問題。經濟部工業局預估未來三年內全球的乙烯供給量較需求量多出 845 公噸(經濟部工業局, 2019)，國內芳香烴仍有高達 125 萬公噸的缺口(行政院主計總處, 2013)。因此，轉化低碳料源為高碳產品為石化高值化之關鍵。

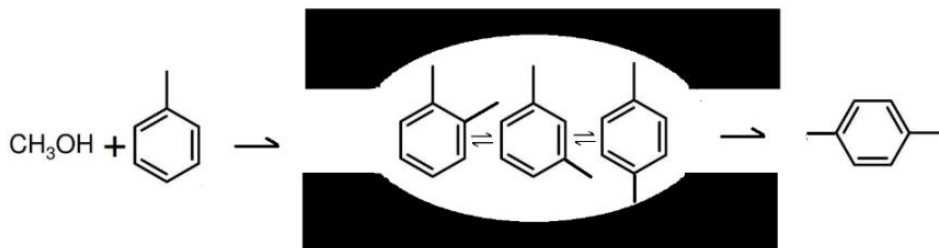
若能將甲烷轉化為高碳數的化合物，可提高原子經濟性 (Atom economy) (Haynes et al., 2000)，讓頁岩氣中的甲烷能夠充分利用，而非僅作為燃料提供熱能，也能彌補因頁岩氣革命所造成的芳香烴產量缺口。

## 二、沸石之特性

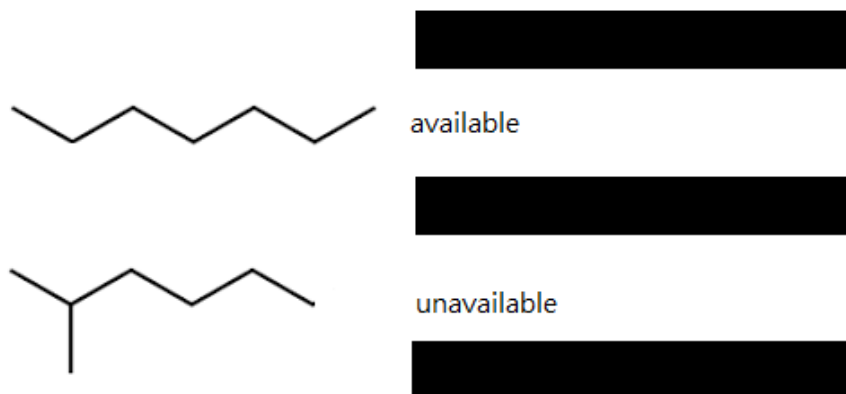
沸石(zeolite)又稱分子篩，。1756 年發現沸石的瑞典礦物學家克羅斯泰德 (Baron Axel Cronstedt)，結合希臘文中的「zeo」(沸騰)與「litos」(石頭)命名，意指一個煮沸的石頭。顏色主要為白色或無色，可藉由天然形成或人工化合而成。沸石的用途廣泛，可以作為吸附劑、乾燥劑或催化劑等。沸石的特性包括：高比表面積 (大都高於每克 300 平方公分)、可置換結構中之陽離子 (例如矽酸鋁所組成的沸石可以鑲取代部分甚至全部的鋁(Fricke, Kosslick, Lischke, & Richter, 2000)、固體酸性 (包含布朗斯特酸與路易士酸，見圖二) 及形狀選擇性 (包含產物選擇率、反應物選擇率及侷限過度態之選擇率，見圖三到五)。



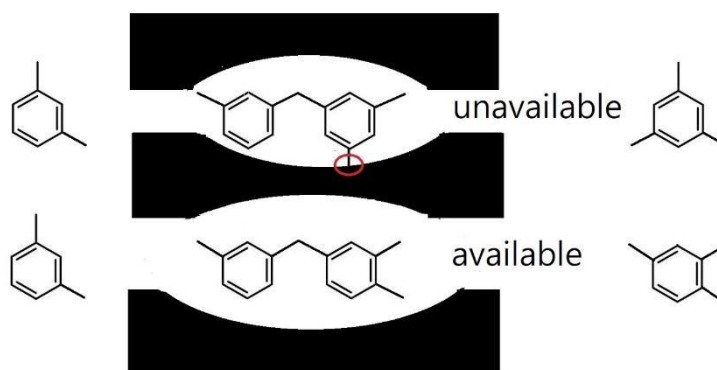
圖二、沸石的酸性基



圖三、產物選擇率示意圖



圖四、反應物選擇率示意圖



圖五、侷限過度態選擇率示意圖

ZSM-5 有高熱穩定性，固體酸性及接近苯環分子動力學直徑的微孔（約 0.55 奈米）。這些特性也因此使 ZSM-5 被廣為應用於芳香化反應：固體酸提供反應物脫水/脫氫之活性點位，而其微孔可提供產物選擇性。最知名的例子便是甲醇轉化為烯烴（methanol-to-olefins, MTO）；甲醇轉化為丙烯（methanol-to-propylene, MTP）；甲醇轉化為汽油（methanol-to-gasoline, MTG）及甲醇轉化為芳香族（methanol-to-aromatics, MTA）。前三者在中國大陸已經商轉（每年 11 百萬公噸 (Tian, Wei, Ye, & Liu, 2015)）；而 MTA 也具有 pilot plant 的規模，由於上述甲醇轉化途徑之成功，使中國大陸實踐了 George A. Olah 所倡議的甲醇經濟 (Olah, 2005)。ZSM-5 對於甲醇經濟的實踐扮演關鍵的角色 (Yarulina, Chowdhury, Meirer, Weckhuysen, & Gascon, 2018)。

### 三、GaN 的功用

甲烷有最穩定的烷烴分子結構，其 C-H 鍵能高達每莫耳 439.3 千焦耳(罗渝然, 2005)，因此活化碳氫鍵行甲烷轉化為困難的反應。文獻指出，以鐵嵌入二氧化矽 (SiO<sub>2</sub>) 中可活化甲烷，但觸媒需於高溫下 (約 2000 K) 合成。另有研究指出，氧化鎵 (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 可做為多種碳氫鍵相關反應的觸媒，但其熱穩定性不佳，可能於甲烷轉化所需的高溫下裂化。也有研究指出，氮化鎵可在無氧環境下活化碳氫鍵。氮化鎵和氧化鎵皆為路易斯酸，能將甲烷活化產生甲基自由基 (CH<sub>3</sub><sup>·</sup>) 和氫離子 (H<sup>+</sup>)，並進一步將氫離子 (H<sup>+</sup>) 吸附在鎵上 (Chaudhari, Dutta, Li, & Kopyscinski, 2020) 進而脫氫。以有效 H/C 比例的概念來看，甲烷的 H/C 比例為 4，而高碳數的碳氫化合物都小於 4，因此脫氫為將甲烷轉化為高碳數產物的必要反應。若能搭配可將甲基自由基行碳-碳耦合的活性點，或能實現甲烷加值化的目的。

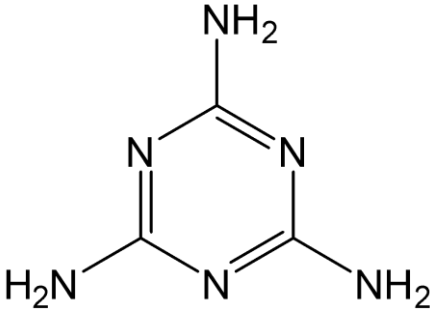
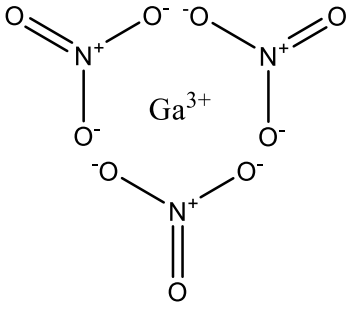


本研究從事合成氮化鎵負載之 ZSM-5 觸媒，希冀結合氮化鎵活化甲烷之活性與 ZSM-5 之芳香化能力，達到一步轉化甲烷為芳香族產物 (包含苯與甲苯) 的目的。研究發現，含有氮化鎵之 ZSM-5 觸媒相較於未添加與負載氧化鎵的 ZSM-5 具有較高的甲烷轉化活性與芳香族產率。研究也發現，乙腈 (acetonitrile) 為甲烷芳香化的主要產物。這意味著氮化鎵負載於 ZSM-5 能活化甲烷與促進行碳-碳耦合反應，但其活性也會隨著使用時間之延長而喪失。本研究提供了一條新的甲烷利用途徑。

## 貳、研究過程或方法

### 一、研究設備及材料

#### (一) 觸媒製備使用之前驅物







表一、觸媒前驅物與合成設備

三聚氰胺 ( $C_3H_6N_6$ )	硝酸鎵 ( $Ga(NO_3)_3$ )
	
烘箱	煅燒爐
	

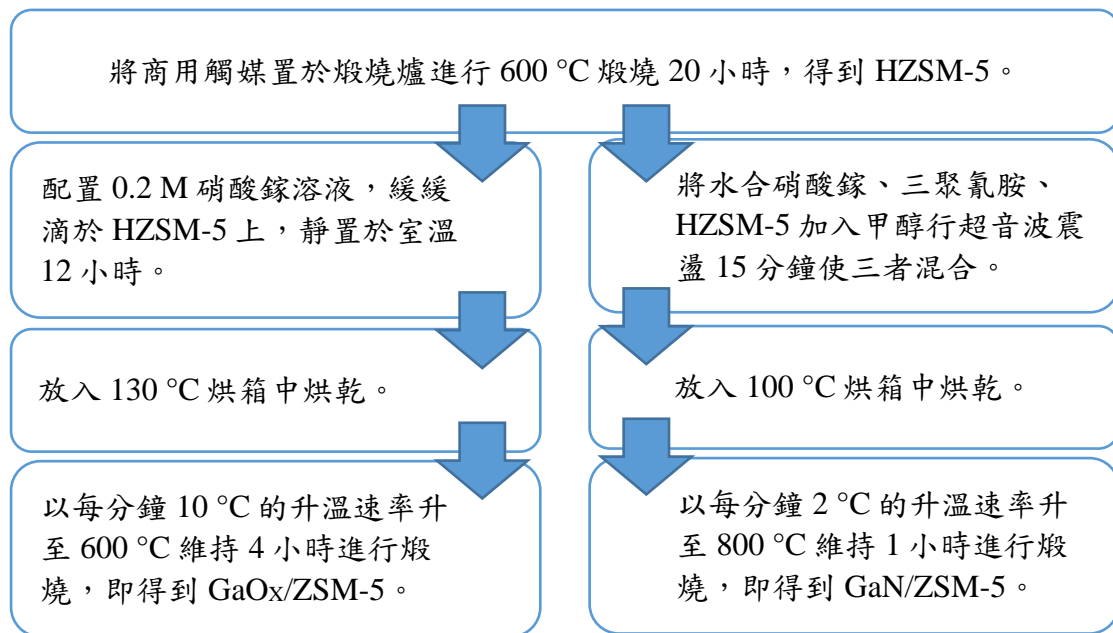


(二) 物化性鑑定

表二、觸媒物化性鑑定與反應性測試之設備

<p>Pyridine-IR (觸媒吸附吡啶之紅外光譜)</p>	<p>Temperature-programmed Desorption (TPD, 化學吸脫附分析儀)</p>
	
<p>X-ray diffraction analysis (XRD, X光繞射分析)</p>	<p>Transmission electron microscope (TEM, 穿透式電子顯微鏡)</p>
	
<p>Thermogravimetric analysis (TGA, 熱重分析儀)</p>	
	

## 二、GaO<sub>x</sub>/ZSM-5 與 GaN/ZSM-5 製備過程及方法（含浸法，見圖六）



圖六、觸媒製備過程及方法

## 三、鑑定過程及方法

(一) **XRD**：本實驗進行 XRD 之操作步驟及參數如下：

1. 以銅為靶標，產生之  $\lambda$  產為  $1.5406 \text{ \AA}$ 。以每分鐘  $4^\circ$ ，掃描角度  $10^\circ \sim 80^\circ$ ，操作電壓 40 千伏特進行掃描。
2. 得到 XRD 之圖譜後，藉由分析圖中繞射峰，以 Debye-Scherrer 方程式推算觸媒平均晶格大小。其中 Debye-Scherrer 方程式為

$$d = k\lambda/\beta\cos\theta$$

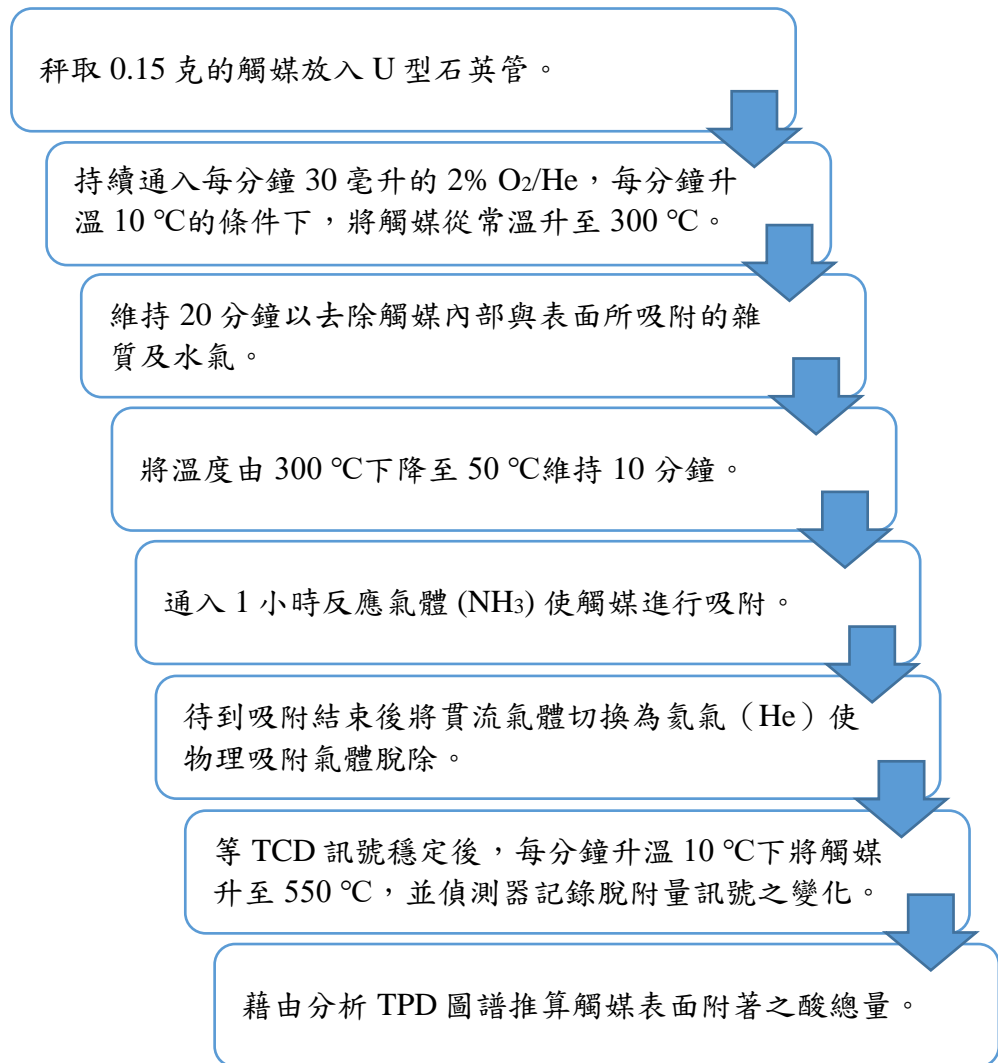
$k$ ：常數 (0.893)

$\lambda$ ：X 光光源之波長

$\beta$ ：繞射峰之半高寬

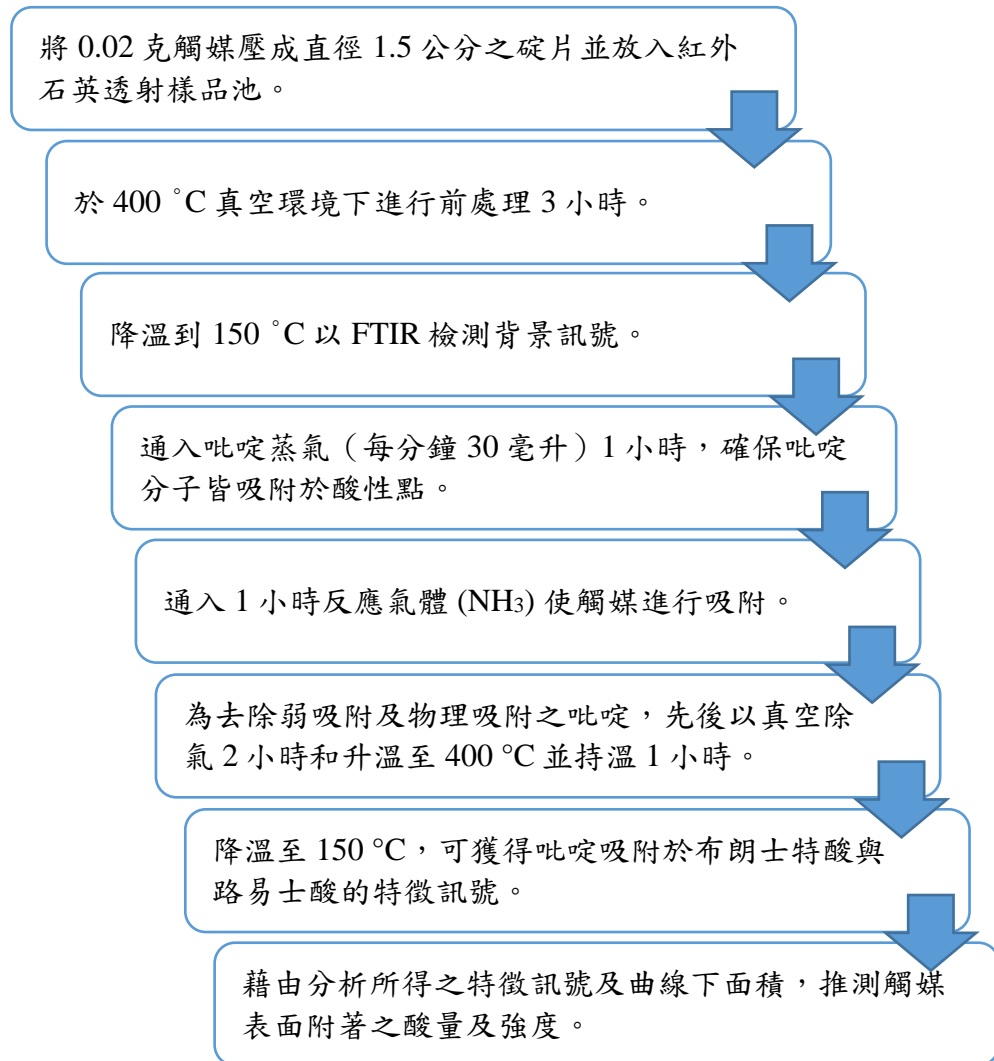
$\theta$ ：繞射峰之角度，但以此法有其偵測極限，若粒徑小於 5 奈米則無法被偵測到

(二) **NH<sub>3</sub>-TPD**：本實驗進行 NH<sub>3</sub>-TPD 的操作步驟及參數見圖七。



圖七、NH<sub>3</sub>-TPD 操作步驟

(三) 吡啶吸附紅外光譜 (Pyridine-IR)：本實驗進行 Pyridine-IR 的操作步驟及流程如圖八。

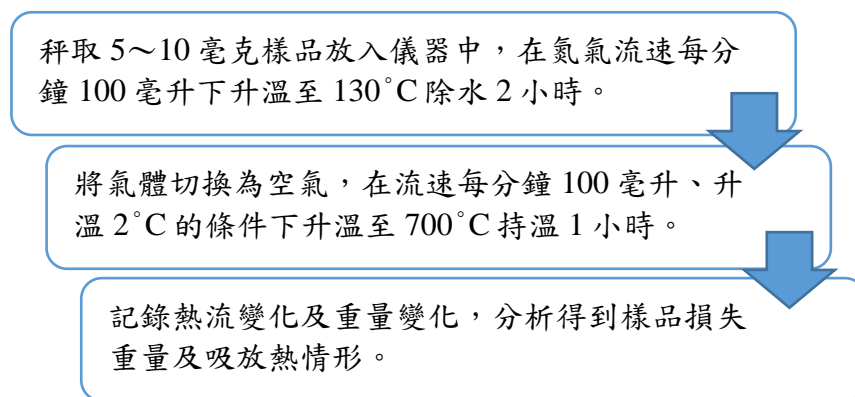


圖八、Pyridine-IR 操作步驟

(四) TEM：本實驗進行 TEM 的掃描條件如下

1. 工作電壓：200 千伏特
2. 選區光圈 (Selective area aperture)：20 微米
3. 樣品預處理：將 1 毫克的樣品加入 1 毫升的乙醇 ( $C_2H_5OH$ ) 後，用超音波震盪混合 2 次，每次 20 分鐘，再將混合樣品溶液量取 1 滴，滴在鍍碳銅網上，待到溶液完全揮發之後，即可分析 TEM 影像。
4. 藉由分析 TEM 影像，推測觸媒結構及內部所含物質。

(五) TGA：本實驗進行 TGA 的操作步驟及參數如圖九。



圖九、TGA 的操作步驟

#### 四、活性測試

本實驗使用固定化床反應器 (fixed-bed reactor, 見圖十) 來進行觸媒之活性測試。本實驗進行的活性測試以 0.2 克觸媒，質量空速 (weight hourly space velocity, WHSV) 為  $0.38 \text{ h}^{-1}$  進行反應。反應前所有觸媒均先以 20%  $O_2/N_2$ ，於每分鐘升溫  $10^\circ\text{C}$  下，將觸媒從常溫升至  $300^\circ\text{C}$  維持 20 分鐘以除去觸媒內部與表面所附著之雜質及水氣。完成後將氣體改為純氮氣以  $700^\circ\text{C}$  進行活性測試。甲烷轉化率、產率及產物選擇率則由在線式氣相層析儀 (圖十一) 與質譜儀 (圖十二) 進行定量分析。圖十三為整個活性測試系統的示意圖。

(一) 甲烷轉化率 (**CH<sub>4</sub> conversion**)：一個化學反應中，特定反應物轉換成特定生成物的百分比。

$$CH_4 \text{ conversion} \times \text{product selectivity} = \frac{CH_{4,inlet} - CH_{4,outlet}}{CH_{4,inlet}} \times 100 \text{ (式 1)}$$

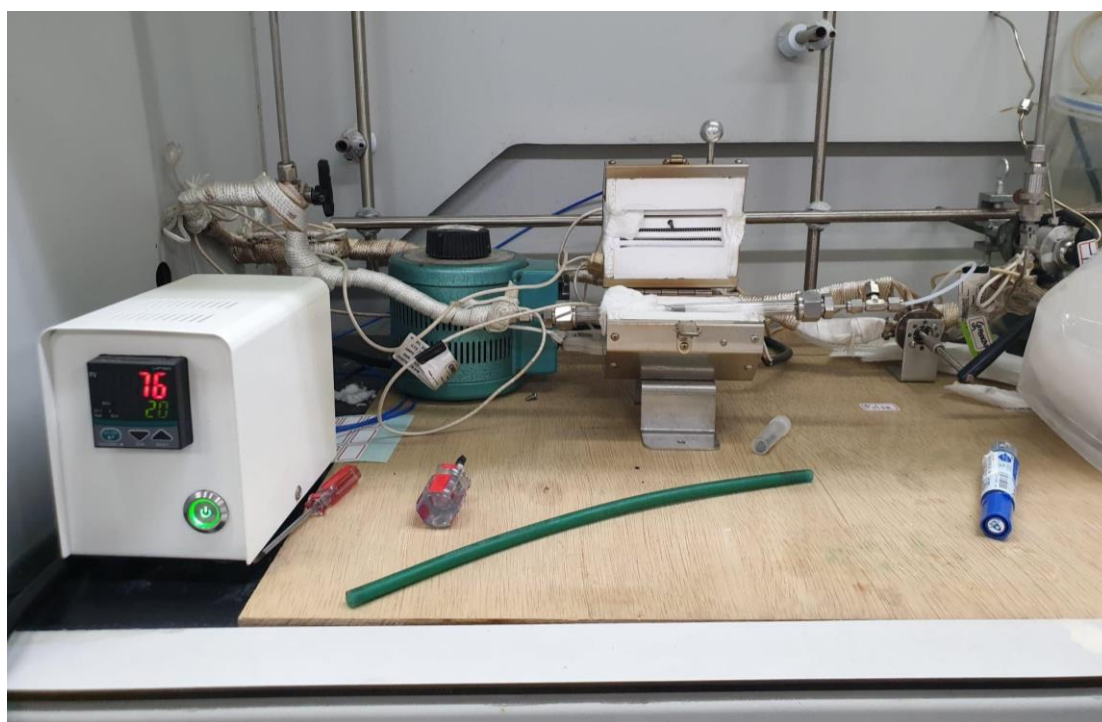
(二) 產率 (**Yield**)：一個化學反應中，投入單位數量反應物獲得的實際生生成物產量與理論計算的生成物產量的比值。

$$\text{Yield (\%)} = \frac{CH_4 \text{ conversion} \times \text{product selectivity}}{100} \quad \text{(式 2)}$$

$$\text{Yield (mmol/g/h)} = \frac{\% \text{yield} \times CH_{4,inlet}}{\text{cat. weight}} \quad \text{(式 3)}$$

(三) 產物選擇率 (**Carbon selectivity**)：一個化學反應中，已轉化的生成物中特定生成物所佔的百分比。

$$\begin{aligned} & \text{Carbon selectivity (\%)} \\ &= \frac{n_{C_xH_y,outlet}}{(\%CH_4 \text{ conversion} \times \text{product selectivity}) \times CH_{4,inlet}} \times 100 \text{ (式 4)} \end{aligned}$$



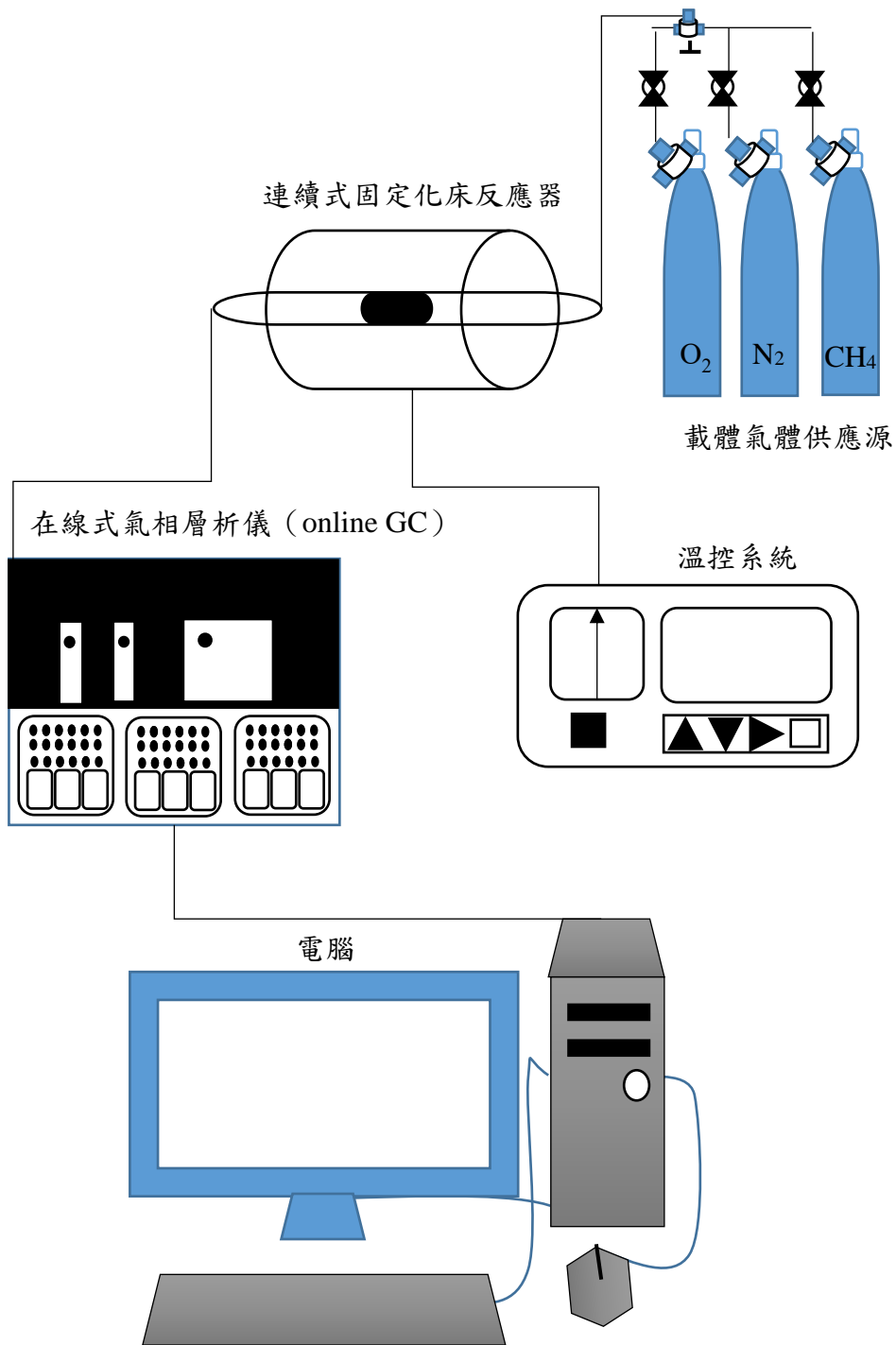
圖十、連續式固定化床反應器



圖十一、在線式氣相層析儀 (online GC)



圖十二、質譜儀



圖十三、活性測試裝置示意圖



## 參、研究結果與討論

### 一、 鑑定結果與討論

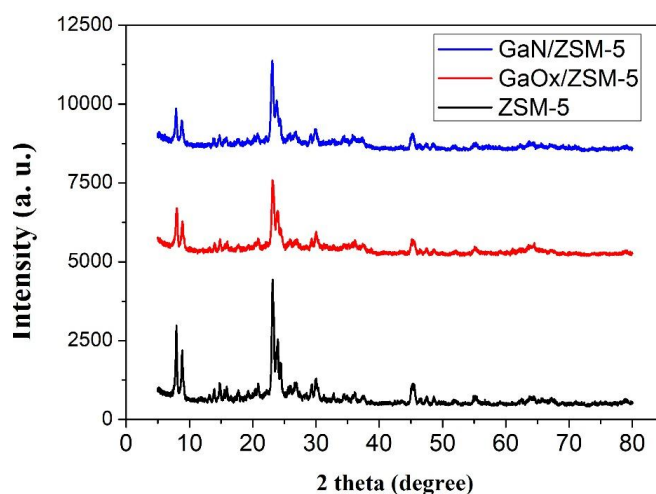
#### (一) XRD

由圖十四可知，三種觸媒都具有 ZSM-5 具備的 MFI 結晶結構，且繞射結果並無檢測出  $\text{GaO}_x$ 、 $\text{GaN}$  微粒，其可能原因為  $\text{GaO}_x$ 、 $\text{GaN}$  粒徑小於 5 奈米，低於 XRD 的偵測極限，同時也表示  $\text{GaO}_x$ 、 $\text{GaN}$  在觸媒上具有良好的分散性。

細部觀察三個觸媒的繞射峰訊號，三者的波峰都介在  $2\theta=23.1^\circ \sim 23.14^\circ$ ，沒有明顯的偏移現象，表示  $\text{GaO}_x$  與  $\text{GaN}$  皆坐落於非骨架位置，並未置換於 ZSM-5 結構中，此亦確保後續實驗皆以 ZSM-5 的結構進行反應測試。

另透過 Debye-Scherrer 方程式可算出平均晶格大小。在  $2\theta = 23.1^\circ \sim 23.14^\circ$ ，ZSM-5 的平均晶粒大小約為 100 奈米； $\text{GaO}_x/\text{ZSM-5}$  的平均晶粒大小約為 78 奈米；而  $\text{GaN}/\text{ZSM-5}$  的平均晶粒大小則約為 82 奈米。因此推測，添加  $\text{GaO}_x$  或  $\text{GaN}$  可能導致較多的非晶相物質的生成，造成晶粒大小降低。

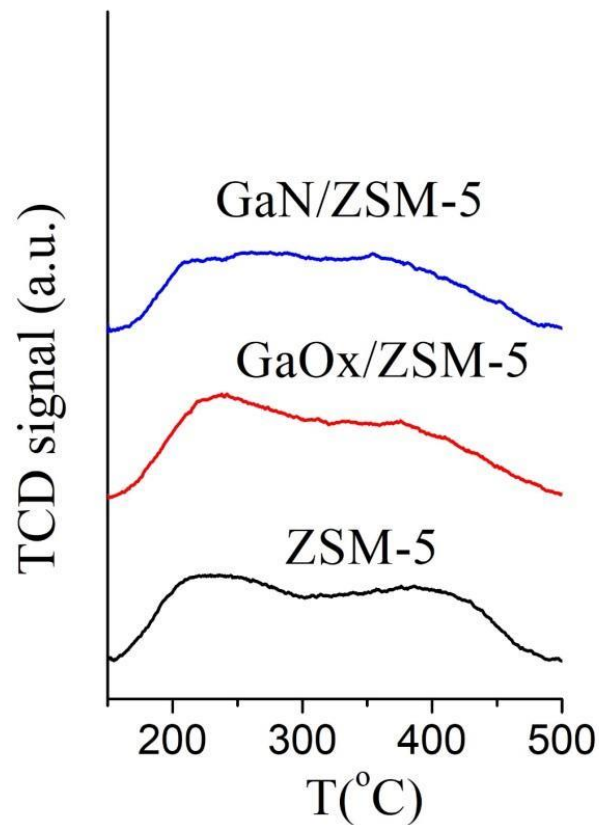
而相對結晶度利用  $2\theta=23.1^\circ \sim 23.14^\circ$  處，以 ZSM-5 的圖下面積為參考標準（100%），則  $\text{GaO}_x/\text{ZSM-5}$  為 92.2%， $\text{GaN}/\text{ZSM-5}$  為 94.9%。根據結果顯示， $\text{GaO}_x$  及  $\text{GaN}$  粒子並無顯著影響 MFI 構造的形成。



圖十四、XRD 圖譜

## (二) NH<sub>3</sub>-TPD

圖十五為本實驗之 NH<sub>3</sub>-TPD 圖譜。本實驗透過 NH<sub>3</sub> 進行化學吸附實驗，期待獲得觸媒表面之總酸量，其中圖下面積代表酸量之多寡。根據實驗數據，ZSM-5 之總酸量為 529 μmol/g 為最多，其次則是 GaO<sub>x</sub>/ZSM-5，總酸量達 337 μmol/g，最低的則是 GaN/ZSM-5，總酸量僅有 276 μmol/g。根據此結果，推測是因為 ZSM-5 中的酸性基團被含浸的粒子 (GaN、GaO<sub>x</sub>) 取代，進而造成總酸量的下降。



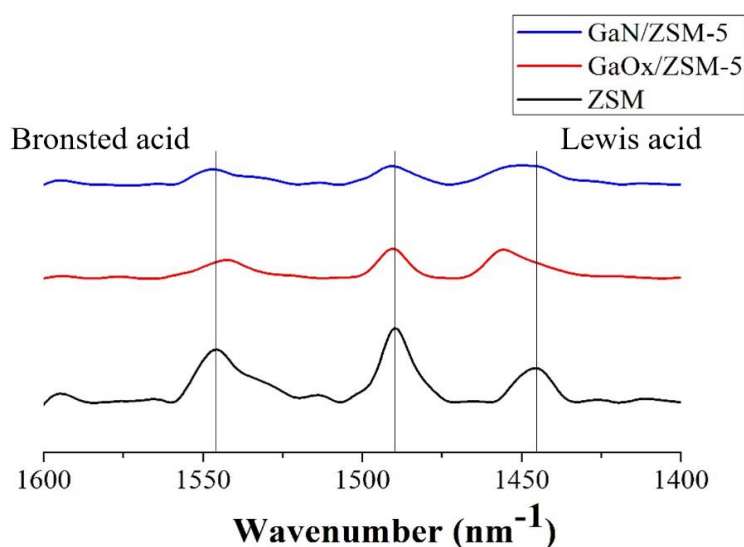
圖十五、TPD 圖譜

### (三) Pyridine-IR

由圖十六可見，有三個較為明顯的特徵峰，位於波數約  $1540\text{nm}^{-1}$  是 Bronsted acid，波數約  $1490\text{ cm}^{-1}$  處為 Bronsted acid 及 Lewis acid 之總和，而波數約  $1450\text{ cm}^{-1}$  處則為 Lewis acid。圖下面積代表酸量之多寡。由表三可見，相較於 ZSM-5 之  $388\text{ }\mu\text{mol/g}$ ， $\text{GaO}_x/\text{ZSM-5}$  和  $\text{GaN}/\text{ZSM-5}$  之 Bronsted acid 量皆減少，分別為  $155\text{ }\mu\text{mol/g}$  及  $123\text{ }\mu\text{mol/g}$ ；這意味著原本 ZSM-5 結構中所含有的 Bronsted acid (質子)會因為置入  $\text{GaO}_x$  或  $\text{GaN}$  而被取代。但 Lewis acid 量相較於 ZSM-5 之  $141\text{ }\mu\text{mol/g}$  卻提高， $\text{GaO}_x/\text{ZSM-5}$  提升至  $182\text{ }\mu\text{mol/g}$ ，而  $\text{GaN}/\text{ZSM-5}$  提升至  $153\text{ }\mu\text{mol/g}$ 。ZSM-5 本身就具有非晶相具 Lewis acid 特性的鋁離子，而  $\text{GaO}_x$  或  $\text{GaN}$  的置入則為新形成的 Lewis acid。

表三、布朗斯特酸與路易斯酸含量

	B-acid concentration ( $\mu\text{mol/g}$ )	L-acid concentration ( $\mu\text{mol/g}$ )
ZSM-5	388	141
$\text{GaO}_x/\text{ZSM-5}$	155	182
$\text{GaN}/\text{ZSM-5}$	123	153

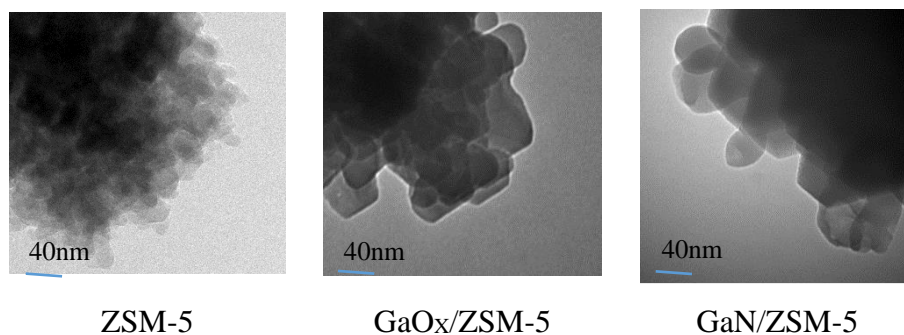


圖十六、Pyridine-IR 圖譜

#### (四) TEM

由於 Ga ( $Z=31$ ) 的原子序較 Al ( $Z=13$ )、Si ( $Z=14$ ) 高，因此電子不易穿透而易被捕捉，在 TEM 的結果中會易顯示出黑色斑點。而沸石觸媒的中心因厚度較高，電子較不易穿透而較易被捕捉，故顏色較深，TEM 的結果中呈現大面積的黑塊，因此應透過厚度較薄的邊緣檢查是否有黑色斑點的存在。

由圖十七可知，ZSM-5、GaO<sub>x</sub>/ZSM-5、GaN/ZSM-5 的邊緣皆呈現類似棺材形狀的結構，顯示出三者皆擁有 ZSM-5 沸石結構，並未被含浸的粒子影響；而本實驗中的 GaO<sub>x</sub>/ZSM-5 和 GaN/ZSM-5 都未在產物邊緣觀測到黑斑，顯示 Ga 及 GaN 微粒散布極為均勻。

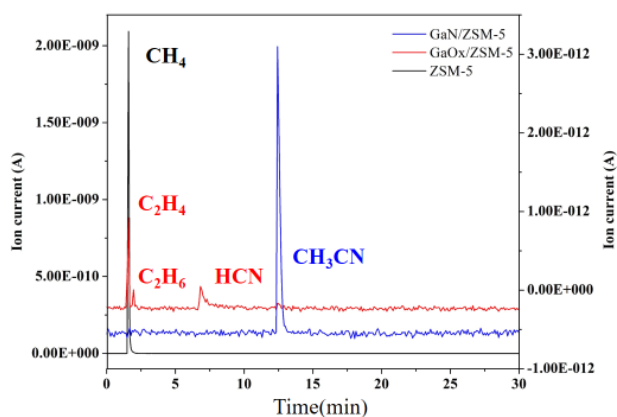


圖十七、TEM 結果

## 二、 活性測試結果與討論

### (一) 質譜儀圖譜

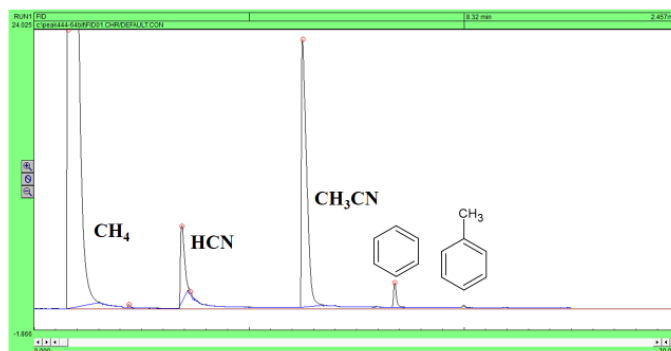
藉由在線式質譜儀，可先將產物進行定量分析。在 2 分鐘左右看到甲烷 ( $m/z = 16$ ) 與乙烯 ( $m/e = 27$ ) 的質量破片，緊接著觀察到乙烷 ( $m/e = 27$ )；氰化氫 ( $m/e = 27$ ) 於 8 分鐘左右出現，而乙腈 ( $m/e = 41$ ) 則在 13 分鐘時出現。苯與甲苯則是以注射標準品的方式確定在約 25 到 26 分鐘出現(見圖十八)。



圖十八、質譜儀圖譜

### (二) GC 圖譜

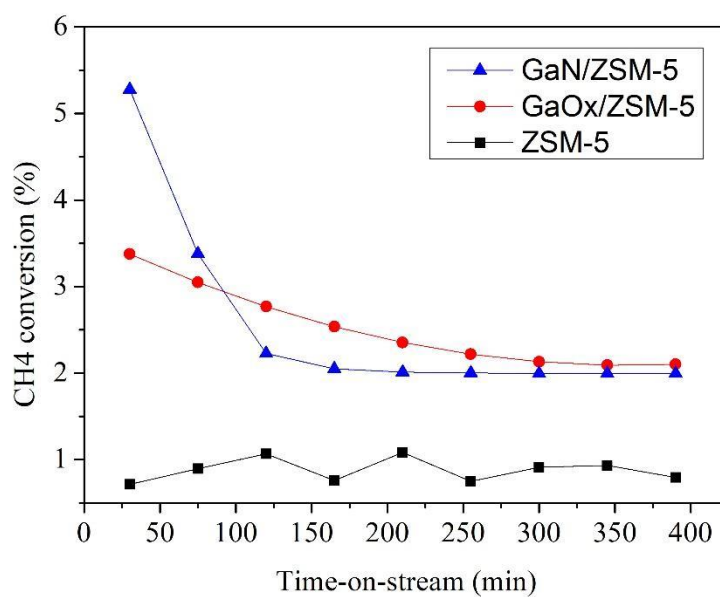
圖十九為本實驗的 GC 圖譜，x 軸代表滯留時間，y 軸代表訊號強度，圖下面積代表產量多寡。其中 ZSM-5 因無催化能力，導致分析時無其他產物被偵測；GaO<sub>x</sub>/ZSM-5 則先後偵測到氰化氫、乙腈、苯及甲苯，但產量皆低；而 GaN/ZSM-5 先後偵測到氰化氫、乙腈、苯及甲苯，其中乙腈之產量最高，且較 GaO<sub>x</sub>/ZSM-5 而言轉化能力較高。



圖十九、GC 圖譜

### (三) 甲烷轉化率 (CH<sub>4</sub> Conversion)

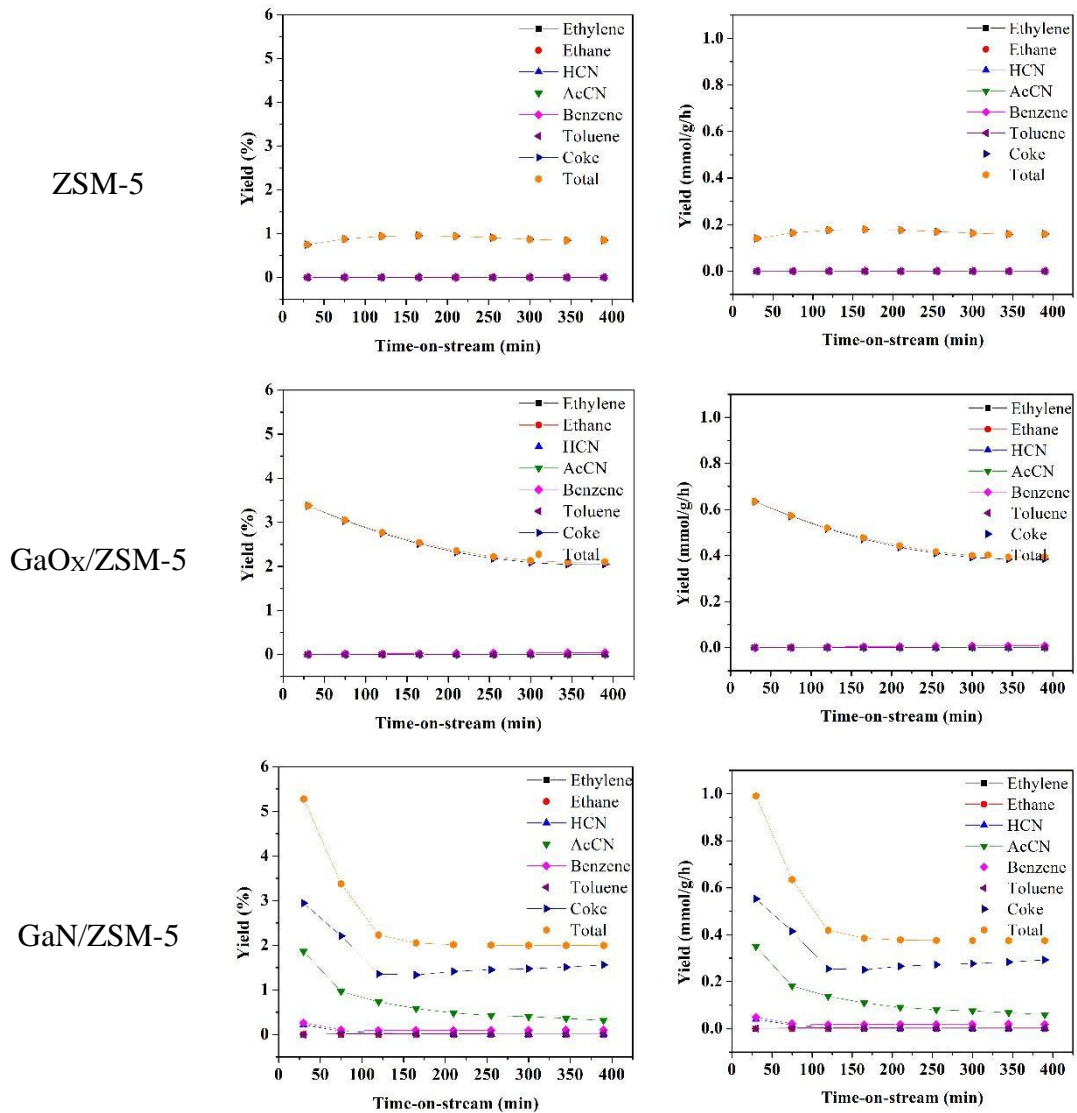
由圖二十可見，純 ZSM-5 應無催化活性，所以轉化率近乎為 0%；GaO<sub>x</sub>/ZSM-5 最初轉化率達約 3.5%，而後逐漸降至約 2%後持平；GaN/ZSM-5 最初轉化率則高達約 5.5%，而後逐漸降至 2%後持平。可見 GaN/ZSM-5 最初轉化率較高，但轉化率下降趨勢也較 GaO<sub>x</sub>/ZSM-5 大，最後兩者皆穩定在 2%的轉化率。



圖二十、甲烷轉化率隨時間變化的關係圖

#### (四) 產物產率

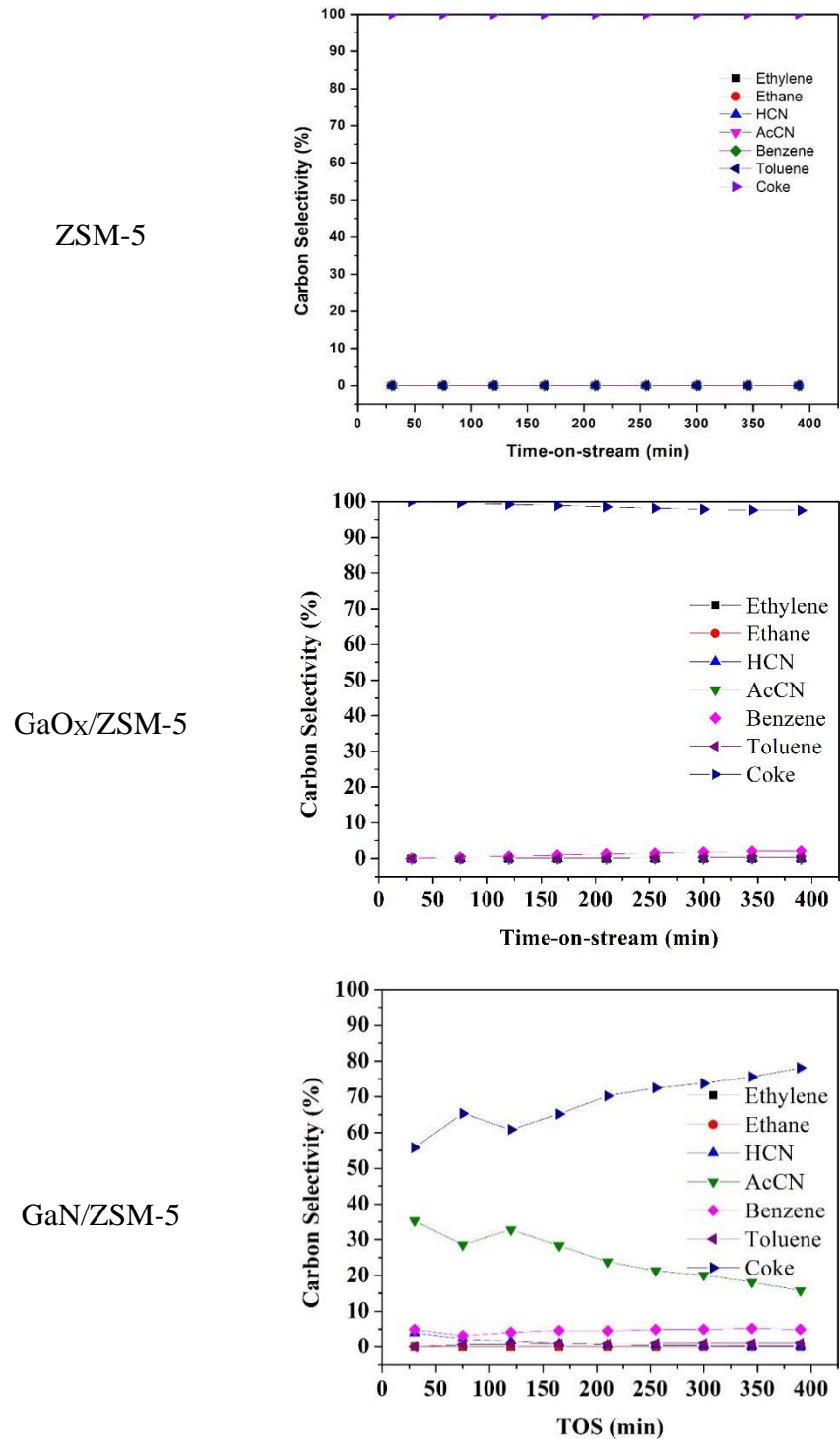
由圖二十一可見，由於純 ZSM-5 無法有效的活化甲烷，導致產物僅有焦炭(coke)；GaO<sub>x</sub>/ZSM-5 生成苯及甲苯，二者產量差異不大，其中苯之產量約為 0.05%，而甲苯之產量則約小於 0.01%；GaN/ZSM-5 則生成乙腈、苯、甲苯，及乙烷，其中乙腈的產量較另外三者高出許多，最高達 1.8%；而苯則約 0.25%。



圖二十一、產物產量隨時間變化的關係圖

(五) 產物選擇率

由圖二十二可知，ZSM-5 對焦炭有 100% 選擇率；  
GaO<sub>x</sub>/ZSM-5 對苯、甲苯，及乙腈的選擇率相近且極低；  
GaN/ZSM-5 對乙腈的選擇率最高，達 20-40%，其餘三者之產量較少，選擇率也較低。然苯的選擇率也有達到 5% 左右。



圖二十二、產物選擇率隨時間變化之關係圖

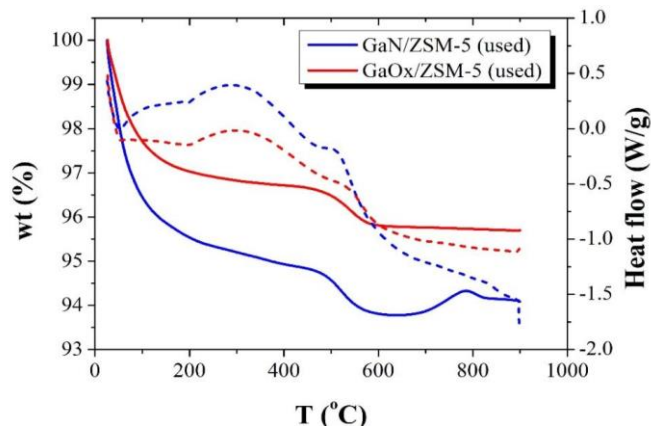


## (六) TGA

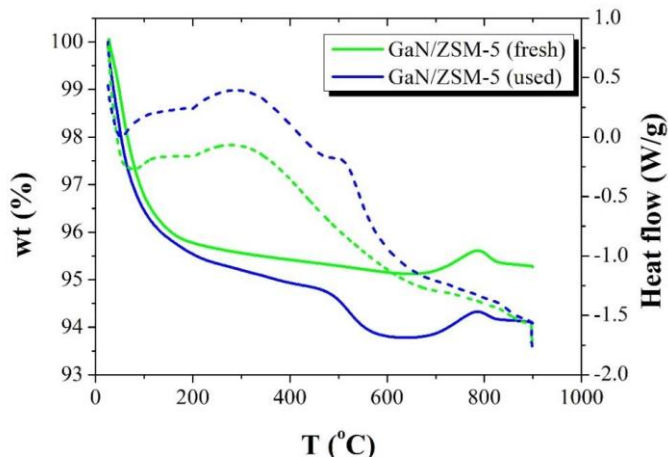
由圖二十三之 TGA 結果可知孔道內的積碳量，又因芳香族化合物可能是形成積碳的前驅物，因此芳香族產率越高則越容易形成積碳。

反應過後 GaN/ZSM-5 之積碳量為 5.9 wt%，而反應過後的 GaO<sub>x</sub>/ZSM-5 之積碳量則為 4.3 wt%，而根據反應性結果顯示出 GaN/ZSM-5 之芳香族產率確實高於 GaO<sub>x</sub>/ZSM-5，可證實此論述。

而由圖二十四可見，剛製備完的 GaN/ZSM-5 之積碳量為 4.7 wt%，這是由於製備 GaN/ZSM-5 是以裂解硝酸鎵/三聚氰胺/ZSM-5 的混合物製得，具有裂解後殘留的碳；與使用過後的 GaN/ZSM-5 含碳量相比(5.9 wt%)為低。此積碳量差距也證實芳香化反應之進行，導致積碳的產生。



圖二十三、TGA 結果 (GaN/ZSM-5 與 GaO<sub>x</sub>/ZSM-5 的比較)



圖二十四、TGA 結果 (GaN/ZSM-5 使用前與使用後之差異)

## 肆、結論與應用

### 一、結論

本實驗以含浸法製備 GaN/ZSM-5，並同時與純 ZSM-5 及透過含浸法製備之 GaO<sub>x</sub>/ZSM-5 進行各種物性及化性的比較，並探討其轉化甲烷的能力。

在物性方面，根據 XRD 的繞射結果，沸石本身的 MFI 構造並沒有因為含浸 GaN 或 GaO<sub>x</sub> 而被破壞，但也促進非晶相物質生成導致平均晶粒尺徑降低；而根據 TEM 的結果，可以發現其含浸之微粒呈現高度分散，並無不平均分布導致反應性歧異的現象。在化性方面，由 NH<sub>3</sub>-TPD 及 Pyridine-IR 可知，因含浸 GaN 或 GaO<sub>x</sub> 會導致表面質子被置換而使 Bronsted acid 量下降伴隨 Lewis acid 量的增加，但整體而言總酸量仍因含浸而下降。

而在催化甲烷的方面，無論在轉化率、產量及選擇率方面皆可見到 GaN/ZSM-5 具有比 GaO<sub>x</sub>/ZSM-5 更強的催化能力，能轉化甲烷形成高碳數化合物，主產物為乙腈，伴隨少量的苯、甲苯及氰化氫。

### 二、未來展望

本研究所製備之 GaN/ZSM-5 經證實具甲烷活化能力，後續希望能透過此種沸石的設計與優化找出最符合經濟效益的甲烷芳香化觸媒。而先前曾提過，沸石表面的酸性基團具有協助催化產物的功能，但於本實驗中，催化能力最好的 GaN/ZSM-5，其表面的總酸量卻最低，Lewis acid 的量也非最高。意味著甲烷轉化為乙腈之機制並不全然是由酸性點所促進。未來希冀能透過實驗設計法進行觸媒組成的設計與反應條件相搭配，探索表面酸性基團含量與 GaN 之協同效應對於甲烷轉化之影響。

此外，由於乙腈是主要產物伴隨著少量的苯與甲苯，推測有可能先藉 GaN 活化甲烷再行碳-碳耦合成乙腈後，再透過乙腈與酸性基反應生成苯。未來也可將進料改為乙腈或甲烷與乙腈的混合物探究反應機理。GaN 於甲烷轉化的結構變化(包含 N 的佚失等)也將深究。

## 伍、參考文獻

- 一、 罗渝然. (2005). *化学键能数据手册*: 科学出版社.
- 二、 范振誠, 曾繁銘, 劉致中, & 陳明君. (2013). 頁岩氣崛起及其對石化產業的影響. *證交資料*(616), 42-50.
- 三、 經濟部工業局. (2019). *石化業低碳製程技術彙編*. 臺北市: 經濟部.
- 四、 行政院主計總處. (2013). 101 年 1-11 月國內石化基本原料生產量增 4.8%. *國情統計通報*, 26, 1.
- 五、 Chaudhari, V., Dutta, K., Li, C.-J., & Kopyscinski, J. (2020). Mechanistic insights of methane conversion to ethylene over gallium oxide and gallium nitride using density functional theory. *Molecular Catalysis*, 482, 110606.
- 六、 Ehrman, M. (2013). The Next Great Compromise: A Comprehensive Response to Opposition Against Shale Gas Development Using Hydraulic Fracturing in the United States. *Tex. Tech L. Rev.*, 46, 423.
- 七、 Fricke, R., Kosslick, H., Lischke, G., & Richter, M. (2000). Incorporation of gallium into zeolites: syntheses, properties and catalytic application. *Chemical Reviews*, 100(6), 2303-2406.
- 八、 Haynes, V., Armor, J., Bell, A., Ebner, J., Goodall, B., Grubbs, R., Murchison, C. (2000). Vision 2020 catalysis report. In: Department of Energy, OIT.
- 九、 Lee, K. S., & Kim, T. H. (2016). *Integrative understanding of shale gas reservoirs*: Springer.
- 十、 Olah, G. A. (2005). Beyond oil and gas: the methanol economy. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(18), 2636-2639.
- 十一、 Tian, P., Wei, Y., Ye, M., & Liu, Z. (2015). Methanol to olefins (MTO): from fundamentals to commercialization. *ACS Catalysis*, 5(3), 1922-1938.
- 十二、 Yarulina, I., Chowdhury, A. D., Meirer, F., Weckhuysen, B. M., & Gascon, J. (2018). Recent trends and fundamental insights in the methanol-to-hydrocarbons process. *Nature Catalysis*, 1(6), 398-411.

## 【評語】 030026

用沸石為基礎做新型催化劑是非常重要的研究，但對於催化中看到不為預期的產物，應要加強分析。例如沸石的組成需要再次確認。亦可改變氮化鎳負載百分比，比較催化效果。