

東海大學化學工程與材料工程學系

碩士論文

指導教授:李國禎博士

化學氣相沉積法製備之鉻觸媒催化丙烷脫氫

反應之研究

Propane dehydrogenation to propylene with
chromium catalysts prepared by chemical vapor
deposition method

研究生:王鼎均

中華民國一百零六年七月

目錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
圖目錄	IV
表目錄	IX
第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 丙烷性質簡介	2
1-2.1 丙烯性質簡介	3
1-3 觸媒簡介	4
1-4 中孔型分子篩簡介 ^[8]	5
1-5 研究動機及目的	8
第二章 文獻回顧	9
2-1 鉻系、鉑系觸媒簡介	9
2-2 丙烷脫氫工藝簡介 ^[11]	11
2-3 M41S 簡介	13
2-3.1 MCM-41 及 MCM-48 合成機制	15
2-3.2 影響 MCM-41 結構形成因素	22

2-4 化學氣相沉積法	24
2-4.1 含浸法	26
第三章 實驗系統	27
3-1 實驗設計	27
3-1.1 分子篩之合成.....	28
3-2 觸媒製備	32
3-2.1 觸媒製備	33
3-2.2 鉻觸媒製備後所呈現之型態、樣貌.....	34
3-3 丙烷脫氫反應	37
3-4 產物及反應物分析：氣相層析儀	38
3-4.1 火焰離子偵測器 (FID).....	40
3-4.2 定性分析	41
3-4.3 定量分析	43
3-5 XRD 分析	45
3-6 BET 表面積與孔洞分析實驗	46
3-7 ICP-AES 分析.....	47
3-8 SEM 掃描式電子顯微鏡分析.....	48
3-9 EDS 能量散佈分析儀.....	49
3-10 實驗藥品及設備	50

3-10.1 實驗藥品	50
3-10.2 實驗氣體	51
3-10.3 實驗儀器	52
第四章 結果與討論.....	53
4-1 反應溫度對於觸媒丙烷脫氫之影響	54
4-2 反應時間對於觸媒之衰退影響.....	61
4-3 利用鉀金屬引入載體對於觸媒性能之影響.....	67
4-4 副產物之探討	73
4-5 進行動力學分析	78
4-6 XRD 分析.....	83
4-7 BET 表面積分析	86
4-8 ICP-AES 分析.....	93
4-9 SEM 分析.....	94
4-10 EDS 分析	99
4-10.1 載體含浸鹼性物質之 EDS 分析.....	105
第五章 結論與建議.....	111
第六章 參考文獻	114

圖目錄

圖 2-1	生產丙烯的 Catofin 脫氫工藝.....	12
圖 2-2	MCM-41 結構圖.....	14
圖 2-3	單個 TPA 分子為模板劑的 ZSM-5 形成機制.....	15
圖 2-4	液晶模板機制模型，液晶相或膠束作為模板劑 ^[8]	16
圖 2-6	Si-MCM-41 之合成機制圖.....	18
圖 2-7	管狀 MCM-41 示意圖.....	19
圖 2-8	C ₁₆ TMABr 系統階層中管的生成推測圖.....	20
圖 2-9	MCM-48 結構圖.....	21
圖 2-10	反應系統中 PH 值改變速率對於矽酸鹽生成結晶之影響....	23
圖 2-11	CVD 主要機構.....	25
圖 3-1	Si-MCM-41 合成參考步驟.....	29
圖 3-2	Si-MCM-48 合成參考步驟.....	31
圖 3-3	CVD 操作裝置圖.....	32
圖 3-4	Cr-MCM-41 觸媒.....	34
圖 3-5	Cr-SiO ₂ 觸媒.....	34
圖 3-6	Cr-Al ₂ O ₃ 觸媒(含浸法).....	35
圖 3-7	Cr-Al ₂ O ₃ 觸媒(CVD).....	35
圖 3-8	Cr-MCM-48 觸媒.....	36

圖 3-9	丙烷脫氫反應裝置圖.....	37
圖 3-10	氣相層析儀示意圖.....	39
圖 3-11	FID 裝置圖.....	40
圖 3-12	氣相層析儀滯留時間圖.....	41
圖 3-13	丙烷校正曲線圖.....	44
圖 3-14	丙烯校正曲線圖.....	44
圖 4-1	600°C 反應三小時之產率與時間的關係.....	59
圖 4-2	600°C 反應三小時之轉化率與時間的關係.....	60
圖 4-3	600°C 反應三小時之選擇率與時間的關係.....	60
圖 4-4	(CVD) Cr-Al ₂ O ₃ 觸媒之衰退趨勢圖.....	62
圖 4-5	Cr-MCM-41 觸媒之衰退趨勢圖.....	63
圖 4-6	Cr-MCM-48 觸媒之衰退趨勢圖.....	64
圖 4-7	Cr-SiO ₂ 觸媒之衰退趨勢圖.....	65
圖 4-8	衰退速率趨勢比較圖.....	66
圖 4-9	1%K-Cr-Al ₂ O ₃ 及 Cr-Al ₂ O ₃ 轉化率、選擇率、產率關係圖	67
圖 4-10	1%K-Cr-MCM-41 及 Cr-MCM-41 轉化率、選擇率、產率關係圖.....	68
圖 4-11	1%K-Cr-MCM-48 及 Cr-MCM-48 轉化率、選擇率、產率關係圖.....	69

圖 4-12	1% K-Cr-Al ₂ O ₃ 及 Cr-Al ₂ O ₃ 衰退速率關係圖	70
圖 4-13	1% K-Cr-MCM-41 及 Cr-MCM-41 衰退速率關係圖	70
圖 4-14	1% K-Cr-MCM-48 及 Cr-MCM-48 衰退速率關係圖	71
圖 4-15	Cr-Al ₂ O ₃ 鹼性助劑添加前後衰退速率關係圖	72
圖 4-16	Cr-MCM-41 鹼性助劑添加前後衰退速率關係圖	72
圖 4-17	Cr-MCM-48 鹼性助劑添加前後衰退速率關係圖	72
圖 4-18	Cr-Al ₂ O ₃ 觸媒反應 5hr 副產物關係圖	74
圖 4-19	Cr-MCM-41 觸媒反應 5hr 副產物關係圖	75
圖 4-20	Cr-MCM-48 觸媒反應 5hr 副產物關係圖	76
圖 4-21	以 Cr-MCM-41 改變反應溫度進行動力學分析	81
圖 4-22	以 lnk 對 1/T 作圖求得活化能	82
圖 4-23	Si-MCM-41 分子篩之 XRD 圖譜	83
圖 4-24	文獻 ^[20] Si-MCM-41 分子篩之 XRD 圖譜	84
圖 4-25	Si-MCM-48 分子篩之 XRD 圖譜	84
圖 4-26	文獻 ^[20] Si-MCM-48 分子篩之 XRD 圖譜	85
圖 4-27	Si-MCM-41 吸附等溫線性圖 (CVD 前)	87
圖 4-28	Cr-MCM-41 吸附等溫線性圖 (CVD 後)	87
圖 4-29	Si-MCM-48 吸附等溫線性圖 (CVD 前)	88
圖 4-30	Cr-MCM-48 吸附等溫線性圖 (CVD 後)	88

圖 4-31	SiO ₂ 吸附等溫線性圖 (CVD 前).....	89
圖 4-32	Cr-SiO ₂ 吸附等溫線性圖 (CVD 後).....	89
圖 4-33	Si-MCM-41 BJH 吸附孔洞體積圖 (CVD 前).....	90
圖 4-34	Cr-MCM-41 BJH 吸附孔洞體積圖 (CVD 後).....	90
圖 4-35	Si-MCM-48 BJH 吸附孔洞體積圖 (CVD 前).....	91
圖 4-36	Cr-MCM-48 BJH 吸附孔洞體積圖 (CVD 後).....	91
圖 4-37	SiO ₂ BJH 吸附孔洞體積圖 (CVD 前).....	92
圖 4-38	Cr-SiO ₂ BJH 吸附孔洞體積圖 (CVD 後).....	92
圖 4-39	Cr-MCM-41 觸媒之 1000 倍率 SEM 圖	95
圖 4-40	Cr-MCM-41 觸媒之 5000 倍率 SEM 圖	95
圖 4-41	Cr-MCM-41 觸媒之 10000 倍率 SEM 圖	96
圖 4-42	Cr-MCM-41 觸媒之 20000 倍率 SEM 圖	96
圖 4-43	Cr-MCM-41 觸媒之 20000 倍率 SEM 圖	97
圖 4-44	Cr-MCM-48 觸媒之 20000 倍率 SEM 圖	97
圖 4-45	Cr-SiO ₂ 觸媒之 10000 倍率 SEM 圖	98
圖 4-46	Cr-SiO ₂ 觸媒之 20000 倍率 SEM 圖	98
圖 4-47	Cr-MCM-41 EDS 元素分析圖	101
圖 4-48	Cr-MCM-48 EDS 元素分析圖	101
圖 4-49	Cr-SiO ₂ EDS 元素分析圖	102

圖 4-50	(CVD) Cr-Al ₂ O ₃	EDS 元素分析圖	102
圖 4-51	(含浸法) Cr-Al ₂ O ₃	EDS 元素分析圖	103
圖 4-52	1% K-Cr-MCM-41	EDS 元素分析圖	107
圖 4-53	1% K-Cr-MCM-41 反應後	EDS 元素分析圖	107
圖 4-54	1% K-Cr-MCM-48	EDS 元素分析圖	108
圖 4-55	1% K-Cr-MCM-48 反應後	EDS 元素分析圖	108
圖 4-56	1% K-Cr-Al ₂ O ₃	EDS 元素分析圖	109
圖 4-57	1% K-Cr-Al ₂ O ₃ 反應後	EDS 元素分析圖	109

表目錄

表 1-1	孔洞沸石的種類	6
表 3-1	氣相層析儀滯留時間	42
表 3-2	藥品等級與製造廠商一覽表	50
表 3-3	氣體純度與購買公司一覽表	51
表 3-4	儀器設備型號與製造廠商一覽表	52
表 4-1	Cr-MCM-41 (0.5g) 於 580°C 下之丙烷脫氫反應 3hr.....	54
表 4-2	Cr-MCM-41 (0.5g) 於 600°C 下之丙烷脫氫反應 3hr.....	54
表 4-3	Cr-MCM-41 (0.5g) 於 620°C 下之丙烷脫氫反應 3hr.....	54
表 4-4	Cr-MCM-48 (0.5g) 於 580°C 下之丙烷脫氫反應 3hr.....	55
表 4-5	Cr-MCM-48 (0.5g) 於 600°C 下之丙烷脫氫反應 3hr.....	55
表 4-6	Cr-MCM-48 (0.5g) 於 620°C 下之丙烷脫氫反應 3hr.....	55
表 4-7	Cr-SiO ₂ (0.5g) 於 580°C 下之丙烷脫氫反應 3hr.....	56
表 4-8	Cr-SiO ₂ (0.5g) 於 600°C 下之丙烷脫氫反應 3hr.....	56
表 4-9	Cr-SiO ₂ (0.5g) 於 620°C 下之丙烷脫氫反應 3hr.....	56
表 4-10	(CVD) Cr-Al ₂ O ₃ (0.5g) 於 580°C 下之丙烷脫氫反應 3hr.....	57
表 4-11	(CVD) Cr-Al ₂ O ₃ (0.5g) 於 600°C 下之丙烷脫氫反應 3hr.....	57
表 4-12	(CVD) Cr-Al ₂ O ₃ (0.5g) 於 620°C 下之丙烷脫氫反應 3hr.....	57
表 4-13	含浸法製備 Cr-Al ₂ O ₃ (0.5g) 於 580°C 下之丙烷脫氫反應 3hr	

.....	58
表 4-14 含浸法製備 Cr-Al ₂ O ₃ (0.5g) 於 600°C 下之丙烷脫氫反應 3hr	58
.....	58
表 4-15 含浸法製備 Cr-Al ₂ O ₃ (0.5g) 於 620°C 下之丙烷脫氫反應 3hr	58
.....	58
表 4-16 (CVD) Cr-Al ₂ O ₃ (0.5g) 於 600°C 下之丙烷脫氫反應 5hr.....	62
表 4-17 Cr-MCM-41 (0.5g) 於 600°C 下之丙烷脫氫反應 5hr.....	63
表 4-18 Cr-MCM-48 (0.5g) 於 600°C 下之丙烷脫氫反應 5hr.....	64
表 4-19 Cr-SiO ₂ (0.5g) 於 600°C 下之丙烷脫氫反應 5hr.....	65
表 4-20 1% K-Cr-Al ₂ O ₃ (0.5g) 於 600°C 下之丙烷脫氫反應 5hr.....	67
表 4-21 1% K-Cr-MCM-41 (0.5g) 於 600°C 下之丙烷脫氫反應 5hr .	68
表 4-22 1% K-Cr-MCM-48 (0.5g) 於 600°C 下之丙烷脫氫反應 5hr .	69
表 4-23 Cr-Al ₂ O ₃ 觸媒反應 5hr 副產物產率.....	73
表 4-24 1% K-Cr-Al ₂ O ₃ 觸媒反應 5hr 副產物產率.....	74
表 4-25 Cr-MCM-41 觸媒反應 5hr 副產物產率.....	75
表 4-26 1% K-Cr-MCM-41 觸媒反應 5hr 副產物產率.....	75
表 4-27 Cr-MCM-48 觸媒反應 5hr 副產物產率.....	76
表 4-28 1% K-Cr-MCM-48 觸媒反應 5hr 副產物產率.....	76
表 4-29 0.5g Cr-MCM-41 下改變溫度進行動力學分析.....	80
表 4-30 不同溫度的反應速率常數、活化能.....	82
表 4-31 Si-MCM-41、Si-MCM-48、SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 及 Cr-MCM-41、	

Cr-MCM-48、Cr-SiO ₂ 表面積一覽表.....	86
表 4-32 鉻觸媒之鉻含量	93
表 4-33 Cr-MCM-41、Cr-MCM-48、Cr-SiO ₂ 之 EDS 結果	99
表 4-34 (CVD) Cr- Al ₂ O ₃ 之 EDS 結果.....	100
表 4-35 (含浸法) Cr- Al ₂ O ₃ 之 EDS 結果	100
表 4-36 1%K-Cr-MCM-41、1%K-Cr-MCM-48 之反應前後 EDS 結 果	105
表 4-37 1%K-Cr-Al ₂ O ₃ 之反應前後 EDS 結果	106

第一章 緒論

1-1 前言

丙烯 (propene)，分子式為 C_3H_6 ，是無色的可燃氣體，可以通過石油裂解而獲得，在各種烯烴結構中，丙烯為僅次於乙烯較為簡單的烯烴結構。在大量運輸時，通常使用加壓液化。

在室溫和標準大氣壓下，丙烯是無色的氣體，並且和其他許多烯烴類一樣，丙烯帶有一種較淡但令人不適的氣味。^[1]

丙烯是以礦物燃料石油、天然氣和煤作為原料進行生產的，並且是煉油和天然氣處理的副產物。在煉油工業中，乙烯、丙烯和其它化合物是通過更大的碳氫化合物裂化的方式生產。^[2]

在商業用途中可藉由聚合反應形成聚丙烯、氧化反應形成環氧丙烷等方法製備出人類生活上所需之用品，烯烴類的相關產值仍在持續成長，因此丙烷脫氫技術仍是工業與學術之重要課題。

M41S 系列中孔觸媒於 1992 年由 Mobil oil 公司發表，藉由正電性四級銨鹽界面活性劑在水溶液中形成模板而與負電荷的矽鋁酸鹽結合形成之中孔分子篩。本論文將藉由金屬原子引入到其骨架結構中作為催化丙烷脫氫反應的觸媒。

1-2 丙烷性質簡介

丙烷為一個三碳的烷烴，化學式為 C_3H_8 ，原油或天然氣處理後，可以從成品油中得到丙烷。丙烷通常用來作為發動機、燒烤食品及家用取暖系統燃料，在銷售中，丙烷一般被稱為液化石油氣，其中也混有少量的丙烯、丁烷和丁烯。

同其他烷烴一樣，丙烷可在充足氧氣下燃燒，生成水和二氧化碳。



當氧氣不足時，生成水和一氧化碳



和天然氣不同的是，丙烷比空氣重（大約是空氣的 1.5 倍）。在自然狀態下，丙烷會下落並積聚在地表，且在常壓下，液態的丙烷會很快的變為蒸氣並且由於空氣中水的凝結而顯白色。

丙烷的其他用途包括：^[3]

- 蒸氣裂化製備基礎石化產品的給料。
- 火焰噴射器中充當燃料或加壓氣體。
- 生產丙醇之原料。
- 半導體工業用來沉澱金鋼砂。

1-2.1 丙烯性質簡介

丙烯在自然界中通常以發酵作用的副產品形式產生，同時在土六衛的低層大氣中觀測到了微量的丙烯存在。^[4] 與其他烯烴類比較上，丙烯的沸點略低於丙烷，所以丙烯的揮發性略強於丙烷，儘管在丙烯分子中沒有強極性鍵，但由於丙烯分子不是完全對稱，所以丙烯分子仍具有較小的偶極矩。但它們各原子間的連接方式有所不同，所以丙烯和環丙烷是一對結構異構體。

就目前人類在丙烯的生產上可以通過對裂解和其他精煉過程得到。

專門針對丙烯的生產方式有如下兩種：

- 烯烴副分解反應類似歧化反應，不過是一種可逆反應，通過乙烯和丁烯斷開雙鍵並重新組合來生成丙烯，目前丙烯產率最高可達到 90wt%。^[5]
- 丙烷脫氫法將丙烷轉化為丙烯，目前產率可以達到 85%。在丙烷資源豐富的地區常使用丙烷脫氫法製備丙烯，例如中東、美國。^[6]

1-3 觸媒簡介

觸媒是一門牽涉廣泛的科學，在 21 世紀產業中，化工石油煉製業是一項規模大且熱門的產業，因此人類藉由化學工程之技術調和開發出稱為觸媒的無機物質，藉以來改善並增加產業中的生產效能，成為工業界上的有利手段。

在觸媒的反應和製程上包含了多種化學專業因素，其中有無機化學、有機化學、分析化學和物理化學，牽涉到的知識相當複雜，也因為如此，觸媒所能演的角色和功能性在現代工業上有不可抹滅的地位。現今的科技時代，尋求最佳的製程與觸媒息息相關，它不僅改變製程的反應途徑，也節省能源與縮短時間、降低成本並大量生產，因而觸媒在現代科學研究發展中保有重要的延續價值。

工業上使用的觸媒多數將金屬分佈於多孔性及高表面積的載體上（如： Al_2O_3 、 SiO_2 、沸石），以增加金屬的分散度來提高催化劑的效率。^[7]

1-4 中孔型分子篩簡介^[8]

由於分子篩的獨特結晶結構及分子結構，近十五年來，關於沸石及分子篩的設計、合成、表徵及其應用的研究劇增。MCM-41 問世之前，沸石主要處於微孔範圍，由於幾何約束及一些相關因素，微孔洞分子篩在涉及表面積分子催化過程中存在一定的侷限性，1982年，含14元環的所謂超大孔分子篩 A1PO-4-8 的成功合成，不但打破了分子篩不能由超過12圓環組成的傳統觀念侷限，而且刺激了對超大孔洞分子篩的研究，此後 VPI-5，cloverite 及 JDF-20 相繼問世，但對於其穩定性較差及酸性較弱等一些內在的缺點，這些超大孔材料難以應用於實際催化過程。所以1992年，Mobil oil Company 的研究者們發現了一種新的結晶矽酸鹽/矽鋁酸鹽中孔材料—M41S 系列。

若孔徑大小超過 50nm 則稱為大孔 (macroporous)，若範圍在 2nm~50nm 即所謂的中孔 (mesoporous)，若小於 2nm 則是微孔洞 (microporous) ^[9]。

因此可知孔洞材料可依其孔徑大小分成三類。如表 1-1 所示：

表 1-1 孔洞沸石的種類^[9]

孔洞大小分類	定義	常用沸石	沸石實際孔洞
macroporous	> 50nm	Gläser	> 50nm
mesoporous	2nm~50nm	Aerogele	> 10nm
		M41S	1.6~10 nm
Microporous	< 2nm	Zeolithe, Zeotype Aktiwkohle	< 1.42nm

M41S，包括 MCM-41、MCM-48 及 MCM-L。MCM-41 為六角晶型，MCM-48 為立方晶型，而 MCM-L 為層狀晶型。其中以 MCM-41 最被廣泛的深入研究，因為其具有規則排列且互相平行的六角型管狀中孔洞結構，而洞壁則由四面體組成。

一般分子篩在實際應用中，只依靠二氧化矽骨架的中孔洞分子篩，其功能是未能滿足需求，因此利用化學修飾法將過渡金屬引入到分子篩中，可以改善中孔洞分子篩的活性。

分子篩骨架修飾不同孔壁上的接枝。中孔分子篩在結晶化過程與矽氧骨架結構的形成時，加入金屬離子，將矽原子部分被金屬原子所取代，使產生在骨架上中孔洞分子篩。含過渡金屬之中孔洞分子篩的合成研究已有很多的成果，許多過渡金屬離子被引入中孔洞分子篩骨架中，改變了其骨架和孔道特性，改善了中孔洞分子篩的催化性能，如骨架穩定性、表面缺陷的多寡，選擇性催化能力等。

[10]

這一中孔材料的發現，不僅將分子篩和沸石由微孔範圍擴展至中孔範圍，且在微孔材料（沸石）與大孔材料（如無定型矽鋁酸鹽）之間架起了一座橋樑。它獨特的結構特徵，以及他的大表面積（ $1000\text{m}^2/\text{g}$ ），為分子篩的應用開闢了新的天地，現已成為國內外的研究焦點。[8]

1-5 研究動機及目的

丙烷脫氫製成丙烯在現代已經是相當純熟的，據統計，目前中國大陸計劃建設的丙烷脫氫項目總產能高達 920 萬噸/年，而在 2013 年投產的產能就有 105 萬噸/年，近幾年內丙烷脫氫項目發展如火如荼。因此，儘管鉻觸媒應用於製成丙烯已經商業化，但是觸媒仍有許多值得改良探討處，藉由改善、改變製備觸媒載體技術，開發對於丙烷脫氫製成丙烯更有效率與產能的目標。

本研究的主要目的是比較以中孔洞分子篩 (MCM-41、MCM-48) 為載體之觸媒和以氧化鋁 Al_2O_3 、二氧化矽 SiO_2 為載體之傳統觸媒，並使用氯氧化鉻 (Chromyl chloride)、硝酸鉻 (Chromium nitrate nonahydrate) 為活性物質，分別採用化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 以及含浸法 (Impregnation) 製備以 Al_2O_3 為載體之觸媒、以 CVD 法製備 MCM-41 及 MCM-48 為載體之鉻觸媒，探討溫度等條件變化以了解在何種情況下對於丙烷脫氫製成有較好的產率，期望能夠藉由此研究開發或是比較出各種觸媒特性，進而提升丙烯產量。

第二章 文獻回顧

2-1 鉻系、鉑系觸媒簡介

在當前工業界所用的丙烷脫氫製丙烯技術中，較被廣泛運用的觸媒，主要為鉻系觸媒和鉑系觸媒：

1. 鉻系觸媒：

對於低碳烷烴的脫氫具有良好的活性，且該觸媒對原料中雜質的要求度比較低，有較強的抗中毒能力，能抗烯烴類、含氧化合物，但抗重金屬能力較弱。與貴金屬催化劑相比，鉻系催化劑價格便宜，但是此類催化劑容易積碳失活，穩定性比較差，而且由於催化劑中的重金屬鉻易污染環境，導致使用容易受到限制。

鉻系觸媒的研究，主要集中在丙烷脫氫的活性點研究，因為鉻在載體表面以多種價態和相態存在，主要是通過鹼性助劑的引入使活性中心處於較高的分散狀態，改變催化劑表面的酸鹼性，進而改善催化劑的催化活性和抗積碳性能，提高此種觸媒的活性和選擇性，使它具有較好的分散活性組分。調節催化劑的酸鹼性不僅單單能夠提高催化劑的活性，也增加了穩定性和選擇性的作用。

2. 鉑系觸媒：

鉑系觸媒對於環境上造成的負面影響較小，具有高活性、高選擇性、低磨耗率等顯著的特點，且熱穩定性也較好，可以在較嚴苛下的條件下催化反應。但是，鉑系觸媒價格昂貴，而且催化劑的製備方法較難控制金屬離子的分散度、粒徑分佈以及表面形貌等微觀結構，因而性能的表現上還不夠穩定。

以目前採用鉑系催化劑的 Oleflex 工藝為例，是以金屬 Sn 和鹼金屬 K 或 Li 作為助劑，以 Al_2O_3 為載體。在催化劑中，鉑含量是以元素單位為催化劑總量的 0.01%~2%，而對於脫氫性能的改進，基本上是以 Pt/Sn 為基礎所展開。

Pt/Sn 催化劑的改進主要在於增強 Pt 與載體和助劑的相互作用，通過採用其他組份的載體，用以提高 Pt 抗燒結能力，維持 Sn 在強還原狀態下的氧化態。開發非以 Sn 為助劑的鉑系催化劑，是目前的研究途徑和熱點之一。

2-2 丙烷脫氫工藝簡介^[11]

丙烷脫氫技術主要有 UOP 公司 (Honeywell) 的 Oleflex 工藝、魯瑪斯公司 (Lummus) 的 Catofin 工藝、菲利浦斯公司 (Phillips) 的 Star 工藝,其中 Catofin 工藝主要所使用的脫氫觸媒為鉻-鋁非貴金屬催化劑,成本較為低廉,本研究與此工藝有較大的相關性,藉此簡單介紹並了解以鉻觸媒為首的 Catofin 工藝是以何種程序來進行丙烷脫氫之工業製程。

Catofin 工藝採用固定床反應器與科萊恩 (Clariant) 開發的氧化鉻基催化劑。連續過程採用循環反應器操作,操作條件可進行選擇,以優化轉化率、選擇率和能量消耗之間的關係。此工藝丙烷轉化為丙烯的總選擇性大於 86% (mole),工藝如圖 2-1 所示。

此工藝通過在最佳化的反應器壓力和溫度下進行操作,可以最大化丙烷的轉化率,從而實現最高的丙烯產量,同時降低相應的投資和操作成本。這些性能優勢在 Catofin 工藝採用 HGM 後得到了進一步的提升。

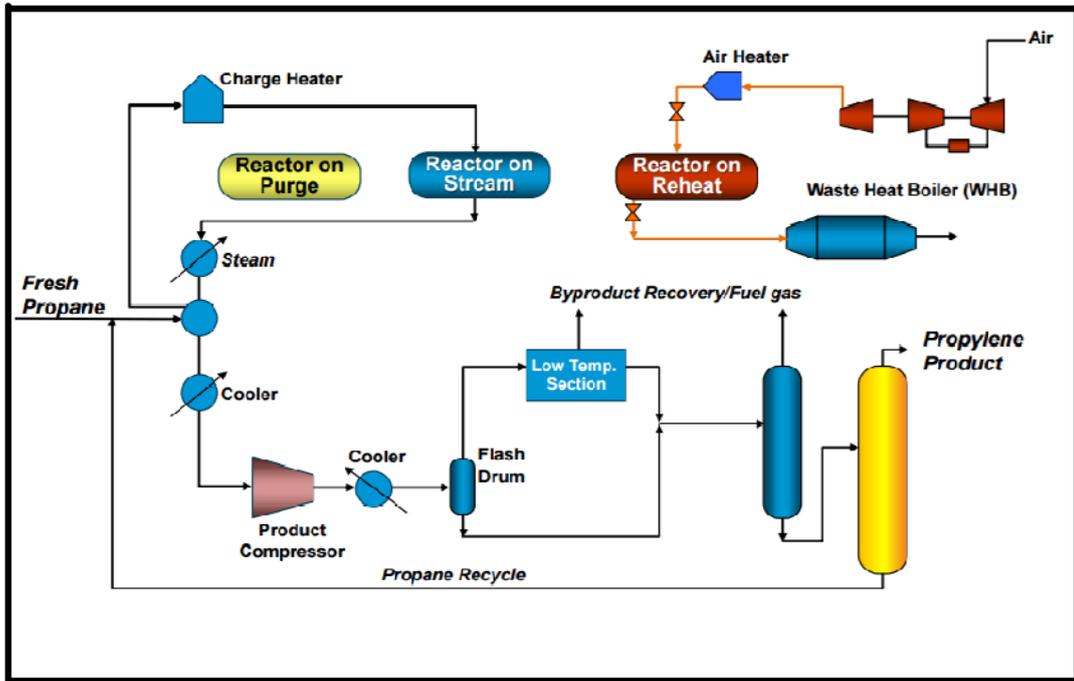


圖 2-1 生產丙烯的 Catofin 脫氫工藝^[12]

HGM (Heat Generating Material) 是一款新型的金屬氧化物材料，並能顯著的增加 Catofin 裝置的選擇性和產量。HGM 材料與催化劑一同裝入反應器床層，在循環操作週期中經歷氧化和還原過程，產生熱量，從而驅動脫氫反應，這不僅能夠提高產量，降低能耗，而且還能減少排放。

2012 年，Catofin/HGM 概念在工業 Catofin 裝置上獲商業規模認證，HGM 通過提高烯烴選擇性顯著增加了烯烴產率和降低能耗。

2-3 M41S 簡介

在 1992 年美國 Mobil 公司^[10] 採用四級銨鹽之界面活性劑當做模板，成功地合出具有高表面積 ($>1000\text{m}^2/\text{g}$) 且擁有與一般沸石之熱穩定性、催化性以及吸附性相同的中孔型之分子篩 M41S，其熱穩定性能達到 1123K，孔道 (1.6~30nm) 乃呈現形狀規則排列。

M41S 族包括 MCM-41、MCM-48 以及 MCM-L，MCM-41 為六角晶型，MCM-48 為立方晶型，而 MCM-L 為層狀晶型。其中以 MCM-41 最為被深入研究，其構造如圖 2-2，其具有規則排列且互相平行的六角型管狀中孔洞之一維結構，而洞壁則由四面體組成^[10]。

由純二氧化矽構成的 MCM-41，不易具有催化功能，有人嘗試加入不同金屬來取代部分矽的位置，如鋁、鈦、鈮、鐵、硼和錳，使 MCM-41 產物具有酸性，而具有催化能力。由於 MCM-41 具有中孔洞性質，孔洞大小分部窄，孔洞大小易調整，依合成條件不同可得到 15~100Å 之間的孔洞，且表面積大 ($\geq 700\text{m}^2/\text{g}$)，熱穩定性高，具酸性可應用於催化反應上，如大分子催化反應、特用化學品製造、裂解高碳數重油以獲得低沸點產物等。

在其他工業或科技業的應用上，MCM-41可藉由它的高密度孔洞性質來製造高分子導體之模板，亦可應用於生物科技上作為蛋白質的分離篩，至於環境工程上，藉以 MCM-41 之性質來從廢水中選擇吸附一些較大的有機分子。

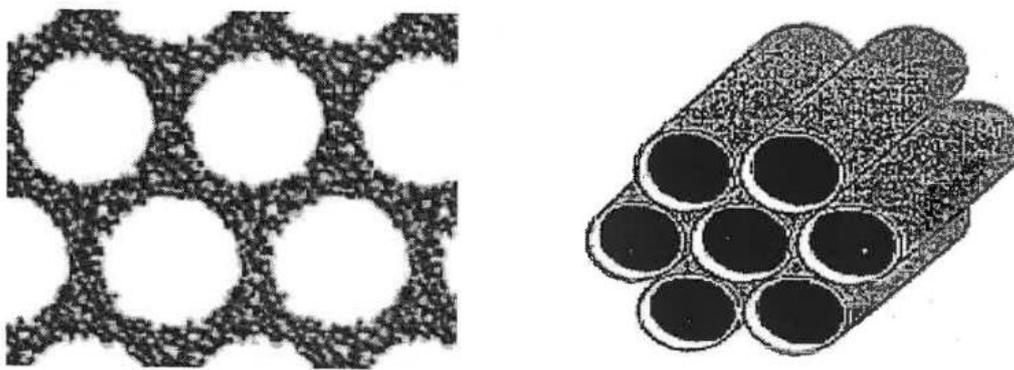


圖 2-2 MCM-41 結構圖

2-3.1 MCM-41 及 MCM-48 合成機制

MCM-41 與傳統分子篩合成所使用的模板劑較為不同且特殊，這也是它較為不一樣的特點，以往的傳統沸石或是分子篩的合成是以單個有機小分子或金屬離子為板模劑，以 ZSM-5(如圖 2-3)為例，一般使用的模板劑為四丙基胺離子，晶體是通過矽酸鹽在模板劑周圍的縮聚形成的。而 MCM-41 的合成較為不同，它是以大分子表面活性劑為模板劑，模板劑的烷基鏈一般多於 10 個碳原子。

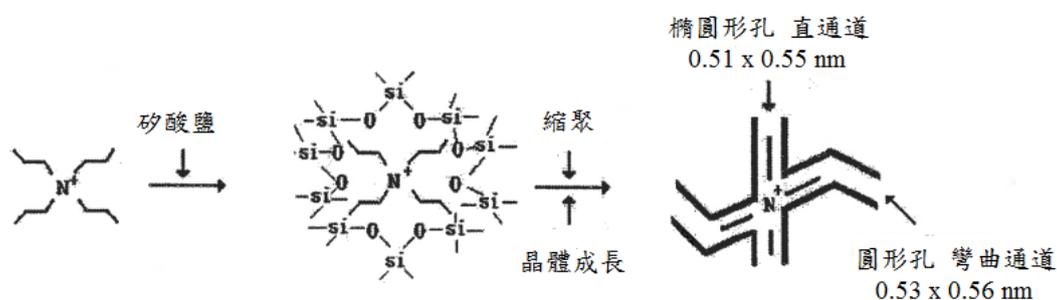


圖 2-3 單個 TPA 分子為模板劑的 ZSM-5 形成機制

其合成機制有兩種說法，第一種推論是液晶模板機制(liquid crystal templation; LCT)，由 C.T.Kresge 和 J.S.Beck 等人^[13,14]首先提出的，有兩種推測，如圖 2-4：

1. 界面活性劑先形成六角形(hexagonal)堆積的液晶相(liquid crystal phase)，矽酸鈉再沿著此模型成長。

2. 矽酸鈉加入後與界面活性劑之間經由庫倫引力相互作用而產生規則堆積的六角結構。

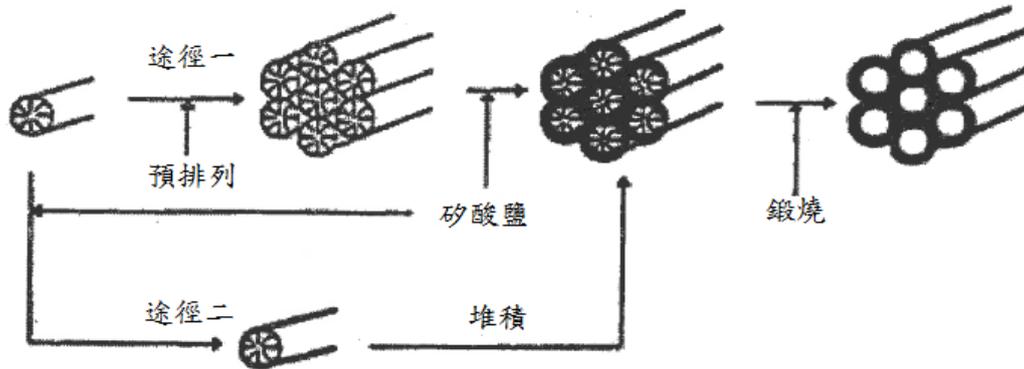


圖 2-4 液晶模板機制模型，液晶相或膠束作為模板劑^[8]

LCT機制的理論基礎是表面活性劑與矽酸鹽物種形成的中間相在形態上與液晶的相似性，以 $C_{16}TMABr$ 為例，在水溶液中，隨溫度及濃度的變化， $C_{16}TMABr$ 分子可自行形成液晶相(圖 2-5)

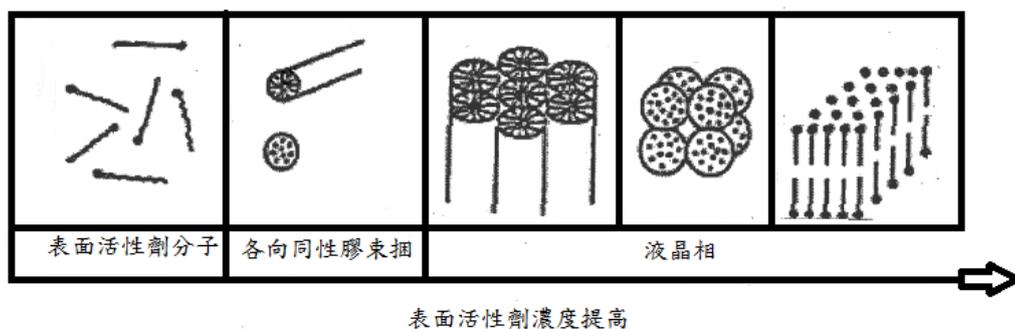


圖 2-5 表面活性劑與水之二元系統的相變化圖

LCT 機制的實驗是依據烷基鏈模板劑的長短及有機大分子如 1, 3, 5-三甲苯之加入對 MCM-41 孔徑大小的影響^[13,14]。往後的報導也支援 LCT 機制，但進一步發現^[15,16,17,18]：(1) M41S 經常在模板劑濃度低於形成液晶相所要求的濃度下合成；(2) 只要改變二氧化矽的濃度，即可合成出不同結構的 M41S，而不需要液晶相的預形成^[28]。而且，在反應混合膠及用作模板劑的表面活性劑溶液均未檢測到六角液晶相的存在^[15,17]。以上事實說明途徑 2 更合理，即矽酸鹽物種與隨機排列的模板膠束通過庫倫力相互作用，在膠束的外表面包覆二至三層矽酸鹽，形成的隨機排列複合物種自發堆積成能量有利、呈六角排列、高度有序的中孔結構，同時伴隨矽酸鹽的縮聚。

第二種機制為層狀向六角轉變，Davis 等人^[19]對於 MCM-41 提出的合成機制，如圖 2-6 所示，界面活性劑在溶液中形成任意排列的棒狀微胞(rod-like micelles)，而棒狀微胞的表面為親水端且帶正電，接著帶負電的矽酸鹽陰離子靠著靜電作用力與之接觸並包圍在棒狀微胞表面形成一層壁，然而這些任意排列的棒狀複合物藉由鹼催化凝聚(base-catalyzed condensation)作用進行自發性地堆積而形成 MCM-41 六角結構，隨後的加熱會使孔洞壁進行凝聚作用。

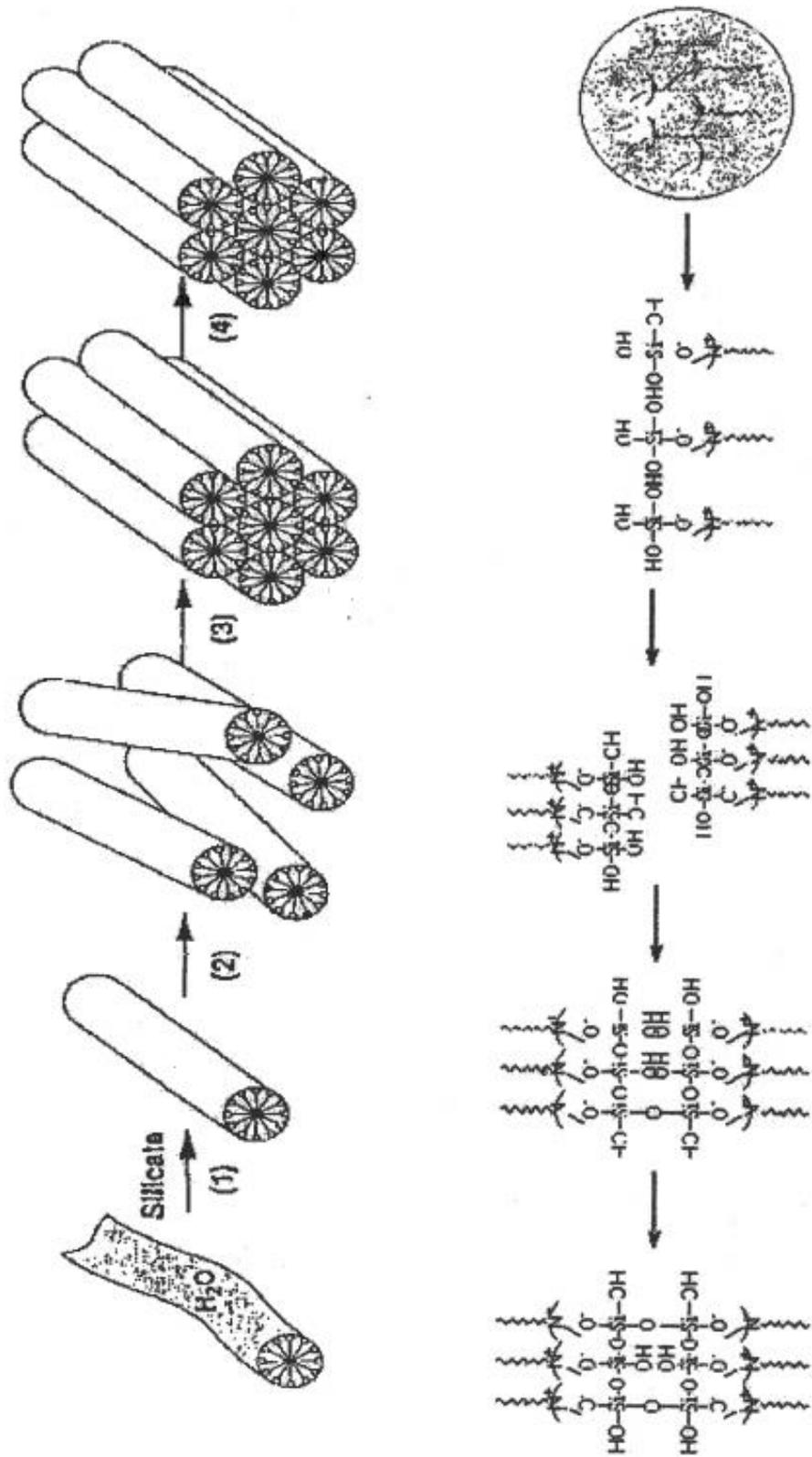


圖 2-6 Si-MCM-41 之合成機制圖

此外，牟中原教授^[20]自行開發成功並製造出階層性管中管結構的中孔型分子篩，示意圖如圖 2-7，中空管狀結構在反應初期之高鹼性狀態時，矽酸鹽低聚合體會先與 C₁₆TMABr 結合產生層狀和六角形排列結構，同時存在的微米尺度之平板狀中間態，這些由奈米組成的微米平板間被水及雙層界面活性劑所隔開，這種液晶相的結構與界面活性劑相圖的中間結構類似。

這些微米平板是以低聚合度的矽酸鹽與排列整齊的四級銨鹽界面活性劑所構成，而具備柔軟易彎曲各向不等性(anisotropic)的性質，因此整體的運動呈現波動的现象，進一步的酸化會使得平板狀表面的矽酸鹽先進行聚合，形成較厚的外表並產生沿著同一方向捲曲的驅動力，繼續加酸中和便會將所有平板狀結構變成管狀，整個轉移過程由「平板狀→波動→管狀」如圖 2-8 所示。

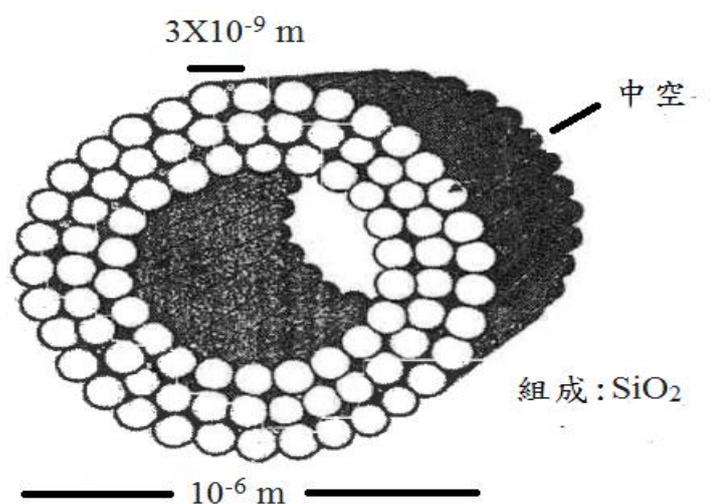


圖 2-7 管狀 MCM-41 示意圖

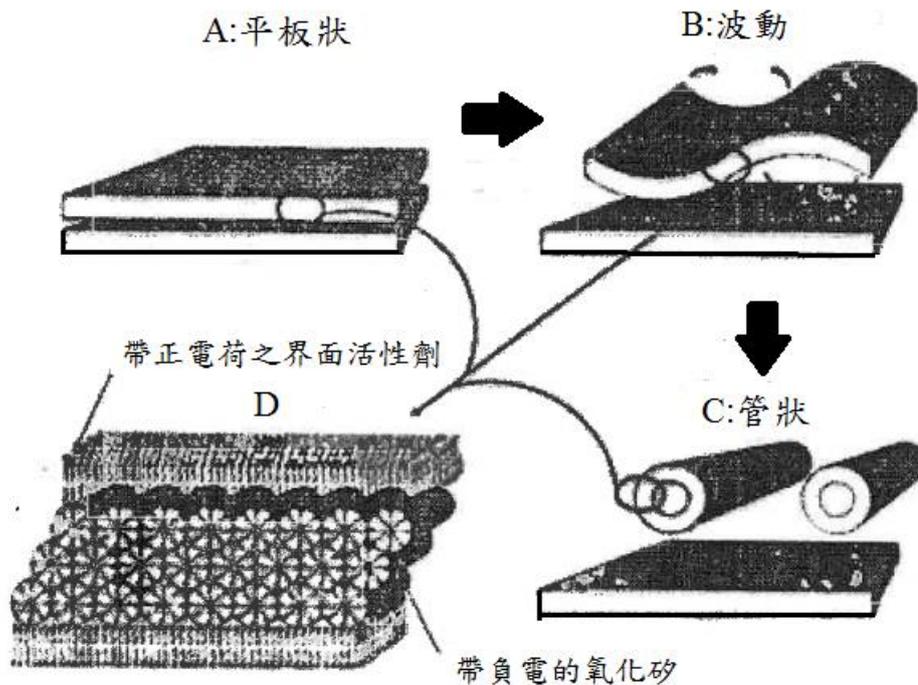


圖 2-8 C₁₆TMABr 系統階層中管的生成推測圖

Goldfard^[21]也提出在合成時固定的溫度及四級銨鹽與矽的比值，改變不同的矽源及加入的酸鹼量時會得到不同的結構產物。當矽源為四乙基矽酸鹽(TEOS)時，結晶溫度固定在 100°C，隨著 NaOH 濃度增加，產物結構呈現 hexagonal > lamellar > cubic > hexagonal 之趨勢，當矽源改為矽酸鈉時，隨著 NaOH 濃度增加，產物結構呈現的趨勢為 hexagonal > lamellar，且凝聚作用會增加。

這可能是由於使用矽酸鈉作為矽源時，矽酸鹽水解速率變快而造成矽烷醇形成較厚的孔洞壁進而抑制 lamellar > cubic 之相轉移，同時也提到在反應物中加入錳離子或 NaOH 可誘導出 MCM-48 立方晶相 (cubic phase) 的形成。

藉由學者們對於中孔洞分子篩之合成研究下，本論文所合成之 MCM-48 是利用到四乙基矽酸鹽 (TEOS) 為矽源並進行合成步驟，其所呈現之結構樣貌為立方晶型如圖 2-9，構造為不規則球形孔洞立方堆積之三維結構。

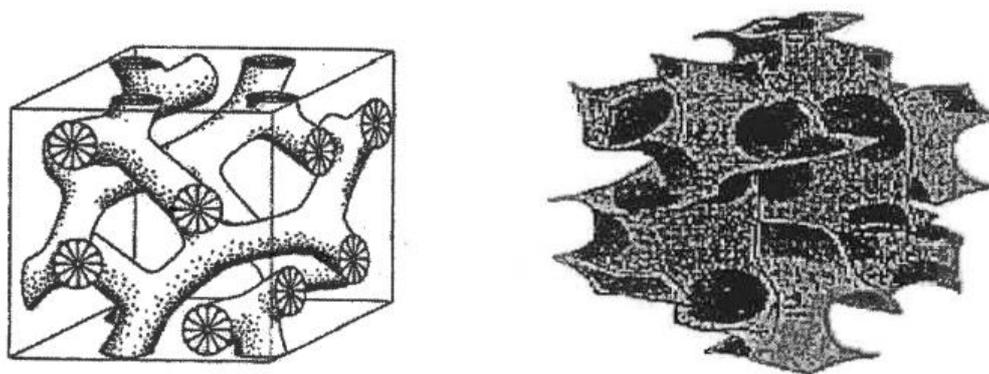


圖 2-9 MCM-48 結構圖

2-3.2 影響 MCM-41 結構形成因素

界面活性劑與矽酸鹽的作用是形成 MCM-41 的關鍵，從 1992 年至今，許多文獻已經探討到影響 MCM-41 形成之種種因素。其中的主要因素有：界面活性劑濃度、PH 值、結晶溫度與時間等。^[20]

1. 矽酸鹽聚合速率：

加酸的速度會直接影響矽酸鹽聚合速率及中間態的硬度，若反應的 PH 值降低過快，會導致生成的矽酸鹽聚合體太大且硬度高，不利於管狀形狀的產生。反之若緩慢降低 PH 值，則有助於低聚合的矽酸鹽與四級銨鹽微胞結合成柔軟的中間態，得到管狀晶型(如圖 2-10)。

2. C₁₆TMABr 濃度的影響：

不同的 C₁₆TMABr 濃度反應系統所生成的 MCM-41，由過去的文獻記載發現以 SEM 鑑別可以發現到各濃度所產生之晶型差異很大，如果 C₁₆TMABr 濃度太高或太低，皆不利於微米管狀結構的生成，需要在適當範圍內的濃度調配下，管狀晶型才可被均勻的合成。

至於 C₁₆TMABr 濃度範圍狹窄不大的原因，可歸咎於平板狀中間態的生成需要位在接近 C₁₆TMABr 層狀-六角形排列之液晶相的共存邊界才易產生。根據界面活性劑的理論：層狀-六角形排列之液晶相的

共存邊界，會受到界面活性劑的本質(包括四級銨鹽的碳鏈長度、對離子種類及頭端基的大小和對稱性)、鹽類或乳化劑(如丁醇、己醇)的添加、反應溫度的改變等因素所影響。

3. 結晶溫度：

Cheng^[22]等人發現，若合成溫度超過 165°C 時，會使得孔洞擴張，界面活性劑因而分解造成 MCM-41 結構崩解，形成層狀結構。

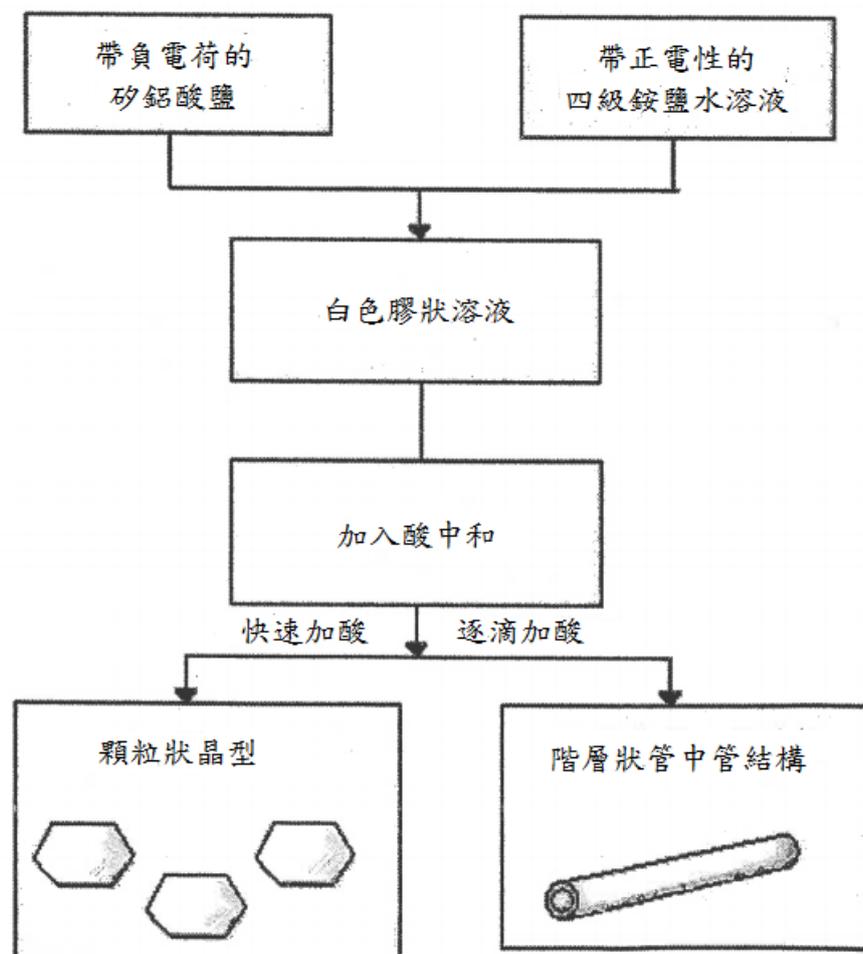


圖 2-10 反應系統中 PH 值改變速率對於矽酸鹽生成結晶之影響

2-4 化學氣相沉積法

化學氣相沉積法(Cheical Vapor Deposition,CVD)是近一、二十年來發展起來的無機材料製備新技術，該法已經廣泛用於提煉純物質、研發新晶體、沉積各種單晶、多晶或玻璃態無機薄膜材料。它們的物理功能可以通過氣相摻雜的沉積過程精確控制。

化學氣相沉積法(CVD)是在石英管內，將吸附質(通常為氣態)經由特別的反應達到吸附的步驟，使得吸附物質得以沉積在觸媒表面上。

由質量傳遞的觀點來了解 CVD 的反應，由圖 2-11 可以得知，薄膜之沉積反應需經過幾個步驟而成，首先參與的反應氣體，將從反應器的主氣流裡，藉著反應氣體在主氣流及固體表面間的濃度差，以擴散的方式，經過邊界層，傳遞到固體的表面，即步驟(a)。而當參與反應的反應物在表面相會後，藉著固體表面所提供的能量，沉積反應的動作將發生，如圖中(b)、圖中(c)。當沉積反應完成之後，反應的副產物及部分未參與反應的反應氣體，將從固體的表面，經由邊界層回到主氣流裡，即步驟(d)。

通常 CVD 的沉積反應需要較高的溫度，因此能量傳遞的情形也會影響到 CVD 反應的表現，尤其是沉積薄膜的均勻性。^[23]

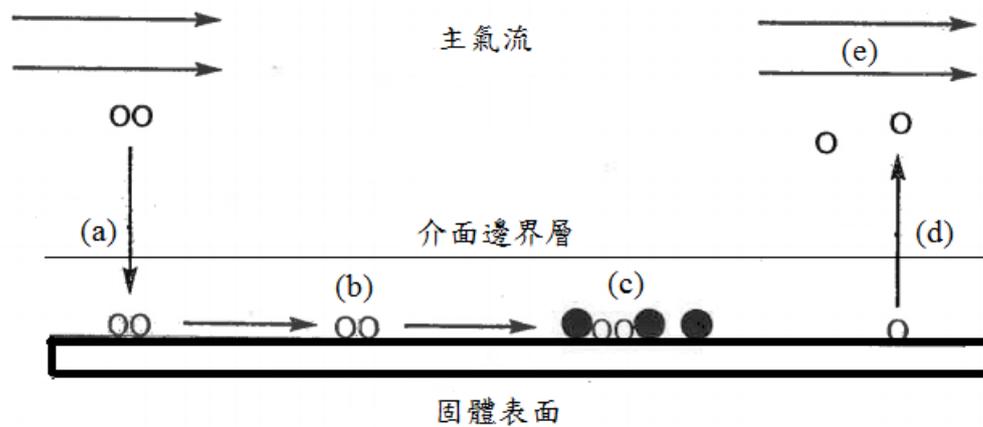


圖 2-11 CVD 主要機構: (a)反應物擴散通過介面邊界層。(b)反應物吸附在固體表面。(c)反應副產物及部分生成物以擴散通過介面邊界層。(d)生成物與未反應物進入主氣流並離開系統。^[23]

2-4.1 含浸法

含浸法(Impregnation)為製造觸媒最簡單的方法，將載體與含有金屬化合物溶液接觸，通常是水溶液，然後再將載體烘乾，即可得到活化的觸媒。通常含浸法可分為「乾含浸法」與「濕含浸法」兩種，濕含浸法是將載體浸入大量的溶液中，不同的載體，使用不同組成濃度的溶液，此方法較難以有效利用到所有的溶液；乾含浸法(dry impregnaton)或稱微濕含浸法(incipient wet impregnation)就是對載體吸水量做出較精確的含浸控制。

而不論是利用上述何種方法來含浸觸媒，都必須再將所含浸的觸媒乾燥和鍛燒。此方法所得到的觸媒，其形狀和大小即為載體之形狀大小，因此，在製備過程中省去了過濾和成形的步驟，所以含浸法所需的設備也就比較少。基於經濟性之考量，必須盡可能的使金屬做最好的散佈型態，含浸的時間和含浸溶劑的特性也會影響金屬的分散度。

含浸法雖然不是製備高分散性觸媒的最好方法，但因為其製備方法簡單，且製備出之觸媒皆有不錯之處理效率，因此不論工業界或學術界都有以此方法作為實際應用。^[24]

第三章 實驗系統

3-1 實驗設計

本實驗設計可分為下列幾個部分：

- (1) 分子篩之合成：Si-MCM-41、Si-MCM-48
- (2) 觸媒的製備：化學氣相沉積法(CVD)、含浸法(Impregnation)、各觸媒製備後所呈現之型態、樣貌
- (3) 丙烷脫氫反應
- (4) 產物及反應物分析：氣相層析儀、火焰離子偵測器、定性分析、定量分析
- (5) X 射線繞射結晶儀(XRD)實驗
- (6) 表面積分析儀(BET)實驗
- (7) 感應耦合電漿原子發射光譜分析法(ICP-AES)
- (8) 掃描式電子顯微鏡(SEM)
- (9) 能量散佈分析儀(EDS)
- (10) 實驗藥品及設備

第一項至第四項為觸媒製備及催化反應實驗，第五項至第十項為觸媒特性分析，第十項為介紹藥品及設備。

3-1.1 分子篩之合成

Si-MCM-41 之製備步驟^[10] (如圖 3-1 所示，敘述如下)

- (1) 取 9g Cetyltrimethylammonium bromide 溶於 66g 去離子水中，攪拌至完全溶解。
- (2) 再取 4.25g Tetrapropylammonium bromide 溶於 30g 的去離子水中，攪拌至完全溶解後再加入上溶液中攪拌 20min。
- (3) 之後再取 13.2g Sodium silicate 加入上溶液中，攪拌 15min 使其充分混合。
- (4) 最後逐滴加入 15g 的 1.1M H₂SO₄，並攪拌 20min，此時混合液的 PH 值介於 9~10 之間。
- (5) 將混合液倒入鐵氟龍杯子，移入壓力鍋鎖緊，置入烘箱，溫度設定為 110°C，48 小時後取出。
- (6) 等待壓力鍋冷卻到室溫，將結晶物取出重複以去離子水沖洗，抽氣過濾數次，再將結晶物置於坩鍋中於烘箱乾燥，最後於 550°C 下鍛燒 6 小時，即可得到 Si-MCM-41。
- (7) 為了確保中孔分子篩顆粒均勻，可以先經由研鉢磨細後，再經過 80~120 mesh 篩網篩選出均勻顆粒大小的 Si-MCM-41。

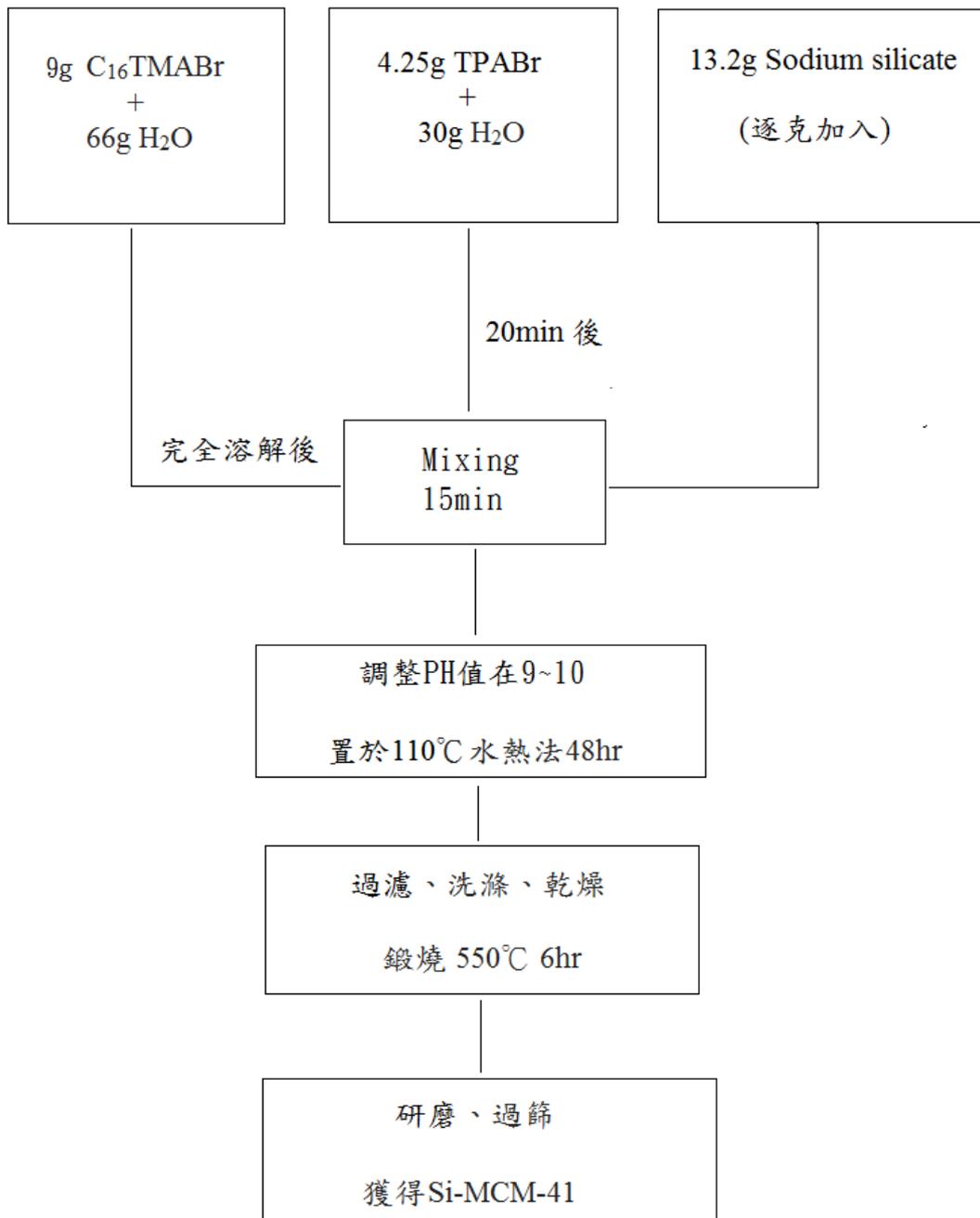


圖 3-1 Si-MCM-41 合成參考步驟

Si-MCM-48 之製備步驟^[10] (如圖 3-2 所示，敘述如下)

- (1) 取 5.05g Cetyltrimethylammonium bromide 溶於 100g 去離子水中，攪拌溶解，在逐顆加入 0.97g Sodium hydroxide (NaOH) 攪拌至完全溶解。
- (2) 再取 18.42g Tetraethyl orthosilicate (TEOS)，逐滴加入上步驟所配製之溶液，攪拌 1 小時使其充分混合。
- (3) 將上述混合液倒入鐵氟龍杯，移入壓力鍋鎖緊，置入烘箱，溫度設定為 110°C，72 小時後取出。
- (4) 取出壓力鍋，降至室溫後以 HCl 溶液調整其 PH 值，使混合液 PH 值介於 5-7 間。再鎖上壓力鍋置入烘箱，溫度設定為 110°C，24 小時後取出。
- (5) 等待壓力鍋冷卻到室溫，將結晶物取出重複以去離子水沖洗，抽氣過濾數次，再將結晶物置於坩鍋中於烘箱乾燥，最後於 550°C 下鍛燒 6 小時，即可得到 Si-MCM-48。
- (8) 為了確保中孔分子篩顆粒均勻，以研鉢磨細後，再經過 80~120 mesh 篩網篩選出均勻顆粒大小的 Si-MCM-48。

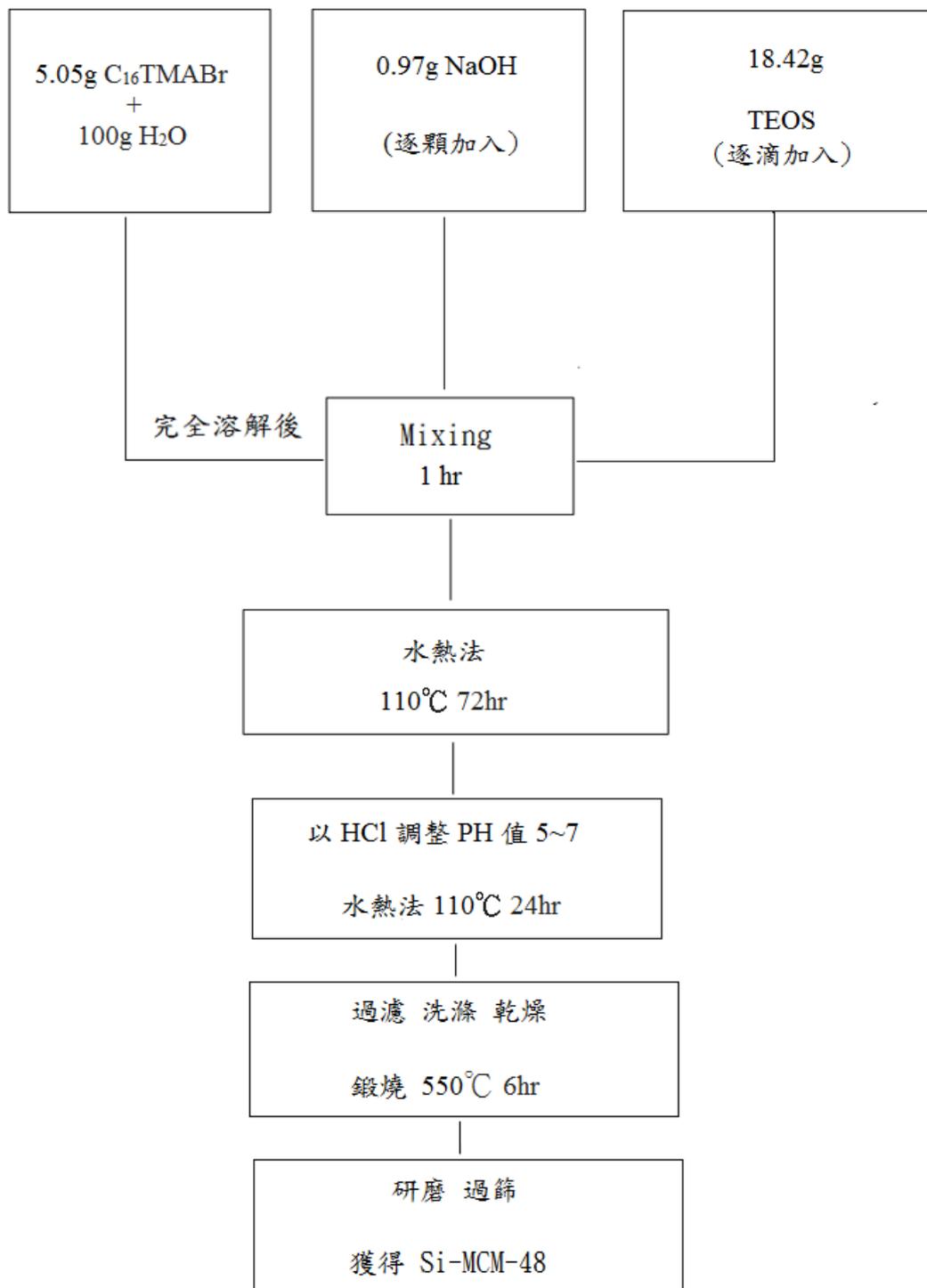


圖 3-2 Si-MCM-48 合成參考步驟

3-2 觸媒製備

CVD 實驗步驟^[25] (如圖 3-3 所示，敘述如下)

1. 取載體 (Si-MCM-41、Si-MCM-48、 γ - Al_2O_3 、Silica gel) 約 0.5g 裝於石英管。
2. 裝置氣體流量控制器，連接著油浴加熱器，再連接裝了載體的石英管置其於高溫管狀爐中。
3. 通入 100ml/min N_2 ，載體於 400°C 下乾燥 2 小時。
4. 將油浴溫度升高至 70°C，且鍛燒爐溫度調降至 200°C，待溫度穩定後，先暫時關掉 N_2 流量。
5. 加入 0.2ml CrO_2Cl_2 於錐形瓶中，並將之放置於油浴加熱器中，開 N_2 流量為 50ml/min，鍛燒 3 小時，可得到欲所製備之觸媒。

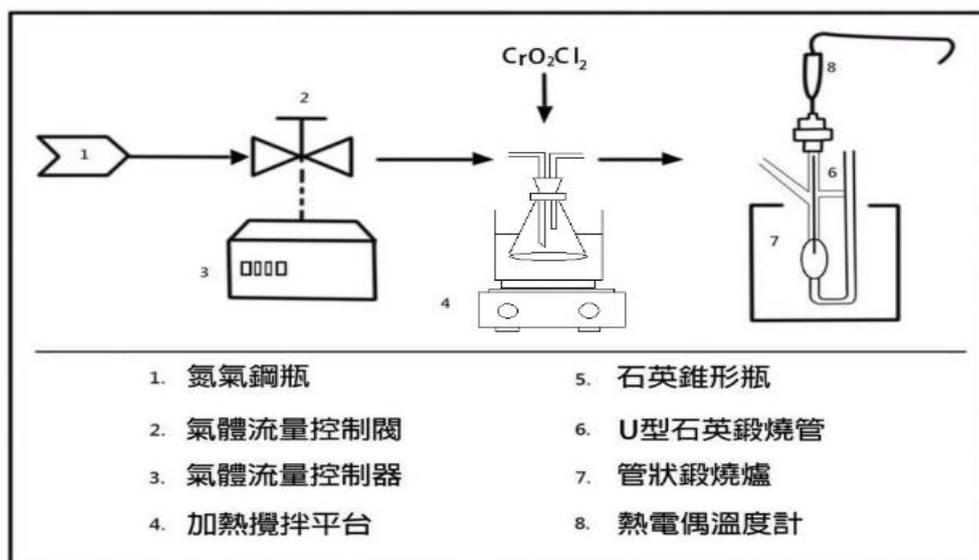


圖 3-3 CVD 操作裝置圖

3-2.1 觸媒製備

含浸法實驗步驟^[26]

1. 將載體置於坩鍋中並放置於鍛燒爐，以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之升溫速率從室溫升溫至 400°C ，鍛燒 2hr 後降至室溫。
2. 取活性物質 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，0.77g，並溶於 1.337ml 去離子水攪拌至完全溶解。
3. 取鍛燒除水後之載體，將上述步驟所配製之水溶液以邊滴加邊攪拌的方式滴入裝有觸媒載體之容器，讓載體與水溶液均勻混合，並靜置於室溫 24hr。
4. 把經過含浸步驟後的觸媒放入烘箱，先以較低溫 50°C 烘乾 2hr，再以 110°C 烘乾 4hr。
5. 最後將烘乾後之觸媒放入坩鍋中置於鍛燒爐以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之升溫速率升至 600°C ，鍛燒 4hr 後降至室溫，即可得到觸媒。

3-2.2 鉻觸媒製備後所呈現之型態、樣貌

本論文所研究並比較與討論的觸媒種類共分為四種，分別為：

(1) 以 Si-MCM-41 為載體，利用 CVD 製備法製備之 Cr-MCM-41，

如圖 3-4 所示。其呈現之型態為黃色粉末狀。



圖 3-4 Cr-MCM-41 觸媒

(2) 以 SiO₂ 為載體，利用 CVD 製備法製備之 Cr-SiO₂，如圖 3-5 所

示。其所呈現之型態為深褐色粉末。

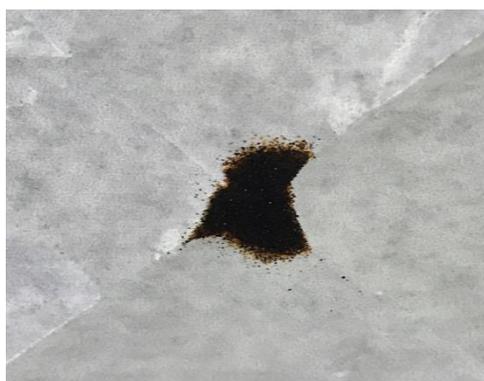


圖 3-5 Cr-SiO₂ 觸媒

(3) 以 Al_2O_3 為載體，利用含浸法製備之 $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ ，如圖 3-6 所示。

其所呈現之型態為黃色球狀顆粒。



圖 3-6 $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒(含浸法)

(4) 以 Al_2O_3 為載體，利用 CVD 製備法製備之 $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ ，如圖 3-7 所

示。其所呈現之型態為黑色球狀顆粒。

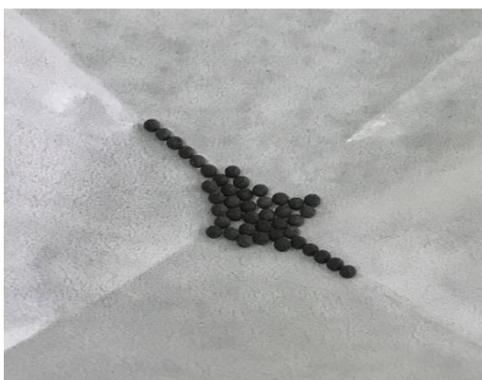


圖 3-7 $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒(CVD)

(5) 以 Si-MCM-48 為載體，利用 CVD 製備法製備之 Cr-MCM-48，如圖 3-8 所示。其呈現之型態為黃色粉末狀。

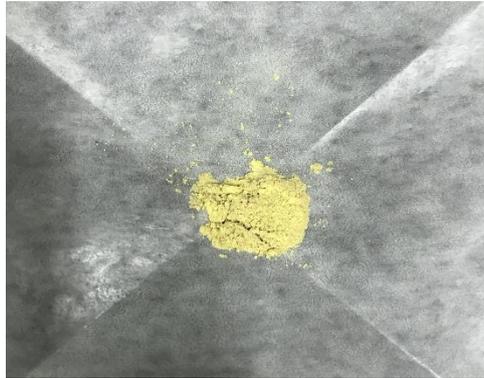
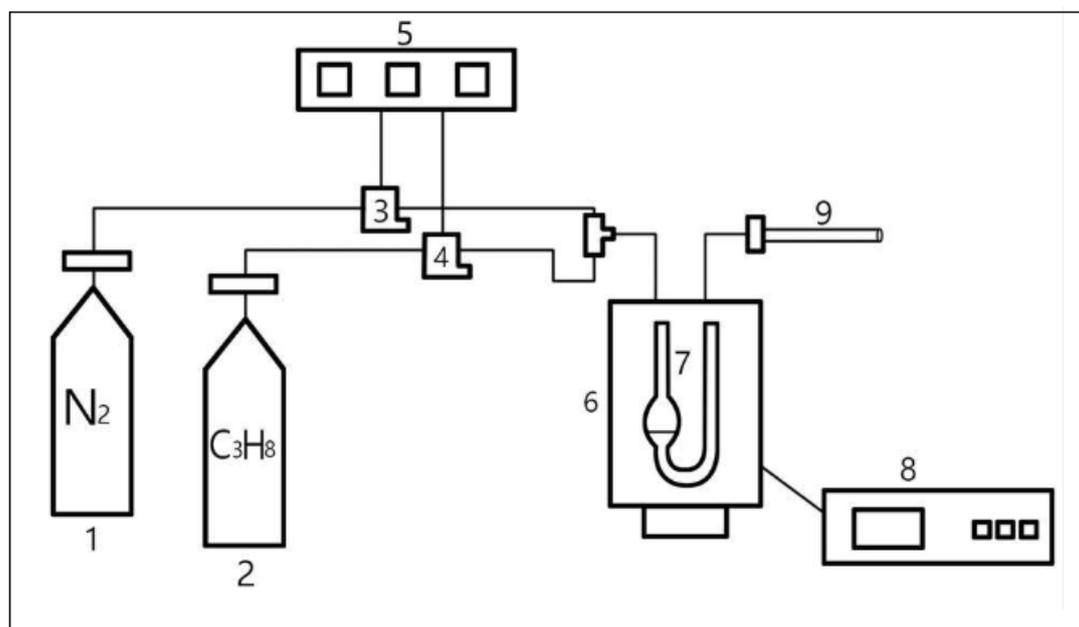


圖 3-8 Cr-MCM-48 觸媒

3-3 丙烷脫氫反應

丙烷脫氫反應裝置如圖 3-9 所示，其是在 U 形石英管中進行反應，石英管兩端以螺帽連接不鏽鋼管，其中進氣端通入以電子氣閥控制器所調控之流量，以 5 ml/min C₃H₈、45 ml/min N₂ 之混合氣體通過裝有觸媒之分子篩床。而石英管置於電子控溫加熱包中以電子控溫器調控至實驗所需溫度，U 形石英管之出口端塞上矽膠管以利於用來注射 GC 分析儀的氣密針做抽氣注射檢測分析。



- | | |
|------------|------------|
| 1. 氮氣鋼瓶 | 6. 加熱包 |
| 2. 丙烷鋼瓶 | 7. U 形石英管 |
| 3. 氮氣氣體電子閥 | 8. 溫度調節控制器 |
| 4. 丙烷氣體電子閥 | 9. 矽膠管 |
| 5. 氣體流量控制器 | |

圖 3-9 丙烷脫氫反應裝置圖

3-4 產物及反應物分析：氣相層析儀

本研究分析產物採用 Agilent-6890N 氣相層析儀，如圖 3-10 所示。GC 偵測得到訊號傳輸至電腦，利用其積分軟體得到各種產物之積分面積，儀器設定隨分析物改變而有所不同，研究使用 GC 欲分析之主要化合物為丙烯(propylene)，分析所設定之分析條件設定如下：

- (1) Injector temperature : 200°C
- (2) FID detector temperature : 250°C
- (3) Oven initial temperature : 45°C
- (4) Time for initial temperature : 1 min
- (5) heating rate : 10°C/min
- (6) Final temperature : 100°C
- (7) Time for final temperature : 6.5 min
- (8) Column : RESTEK , Rt-Alumina BOND (30m X 0.53mm ,10µm)
- (9) Carrier gas : Helium

氣相層析儀可以進行定性分析和定量分析，其中定性分析即為利用滯留時間之不同判定化合物種類；定量分析則是利用反應物及產物之標準品做出校正線後，之後每次反應注射樣品所得的反應物與產物之面積比，各別帶入其所做出之校正線，即可得濃度。

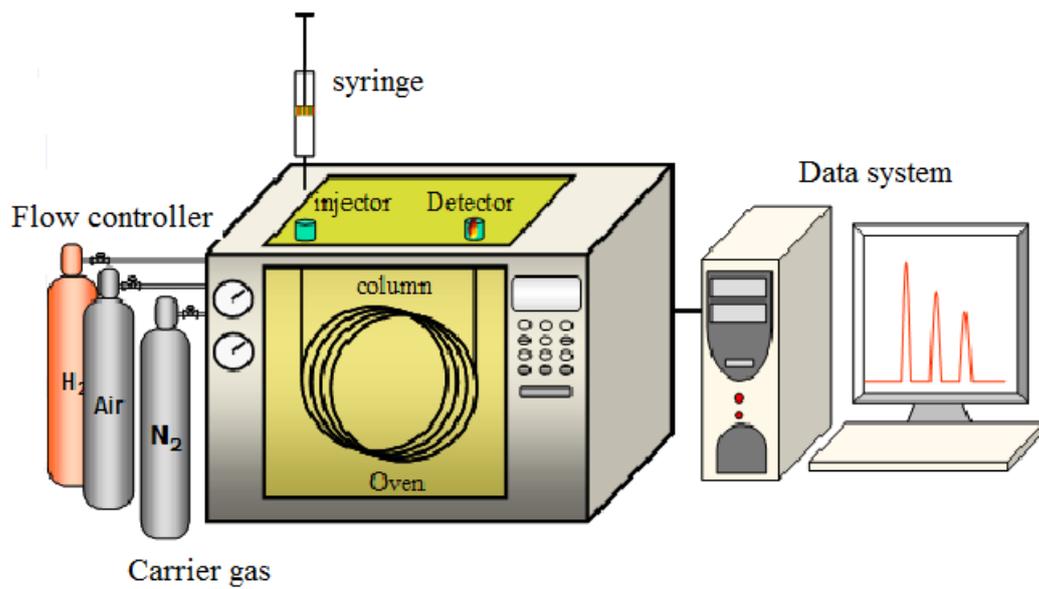


圖 3-10 氣相層析儀示意圖

3-4.1 火焰離子偵測器 (FID)

FID 偵測器如圖 3-11 所示，其是將欲所分析之樣品經由注射，通過管柱後藉由燃燒室裡的高溫火焰將樣品氧化，產生具有電價位的離子，利用離子具有正負電性的特性偵測得訊號。

此偵測器之優點為幾乎能應用於所有有機物分析，尤其對烷烴類敏感度極高，對氣體流速、壓力和溫度的變化敏感度不高，較能多方面應用於各種對於分析作業下所需之條件，且線性範圍廣，結構簡單而能與毛細管直接相連。

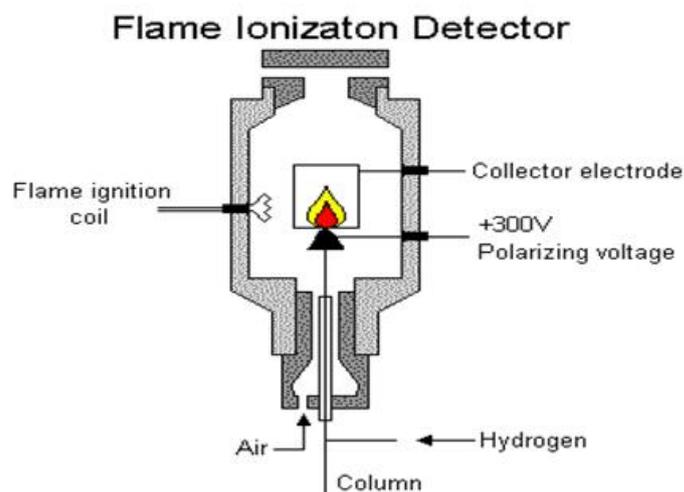


圖 3-11 FID 裝置圖

3-4.2 定性分析

氣相層析儀所配置之管柱對於樣品之分析偵測時間點皆不同，利用此特性我們得以辨識樣品性質。圖 3-12 為丙烷脫氫後產物定性分析之各別滯留時間點，表 3-1 為分析物各成分所得的滯留時間。

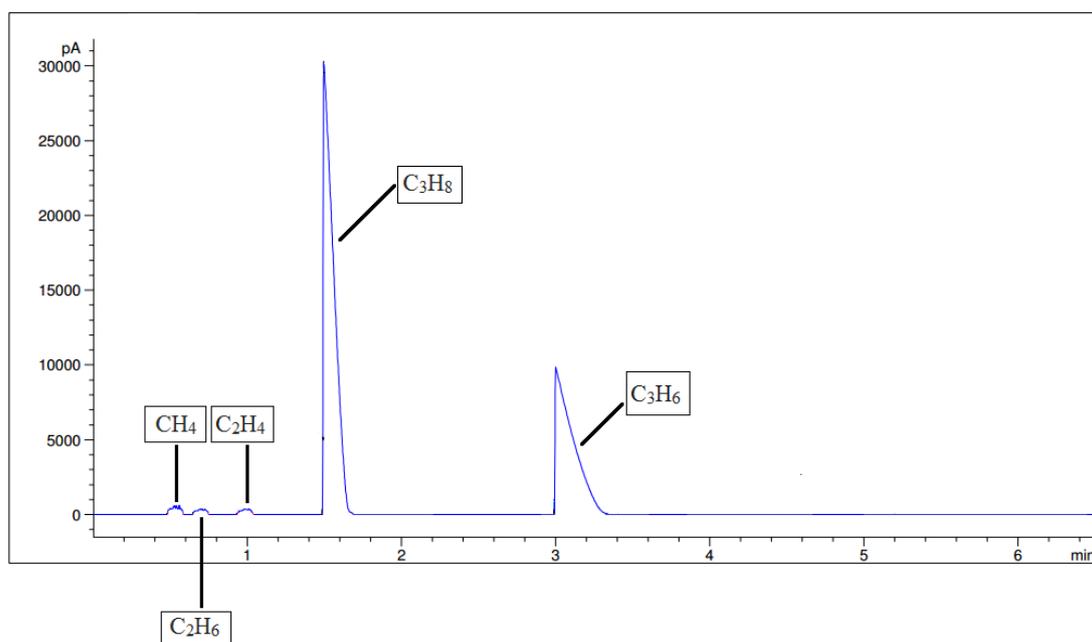


圖 3-12 氣相層析儀滯留時間圖

表 3-1 氣相層析儀滯留時間

樣品成分	滯留時間 (min)
Methane	0.557
Ethane	0.723
Ethylene	1.010
Propane	1.496
Propylene	3.001

3-4.3 定量分析

將已知濃度之反應物、產物標準樣品注入層析儀，並以濃度為橫坐標，面積為縱座標得到校正曲線，圖 3-13、3-14 為丙烷與丙烯之各別校正曲線圖。

反應後欲分析樣品中成分所佔有之含量，將其所分析出知丙烷及丙烯之面積帶入先前所定義出的各別校正曲線，即可得其所佔有之濃度。得知濃度後便可利用下列公式計算出欲所求得的產率、轉化率、選擇率。

$$\text{產率} = \frac{\text{生成之丙烯濃度}}{\text{反應前丙烷濃度}} \times 100 \%$$

$$\text{轉化率} = \frac{\text{消耗之丙烷濃度}}{\text{反應前丙烷濃度}} \times 100 \%$$

$$\text{選擇率} = \frac{\text{生成之丙烯濃度}}{\text{反應所消耗之丙烷濃度}} \times 100 \%$$

Propane

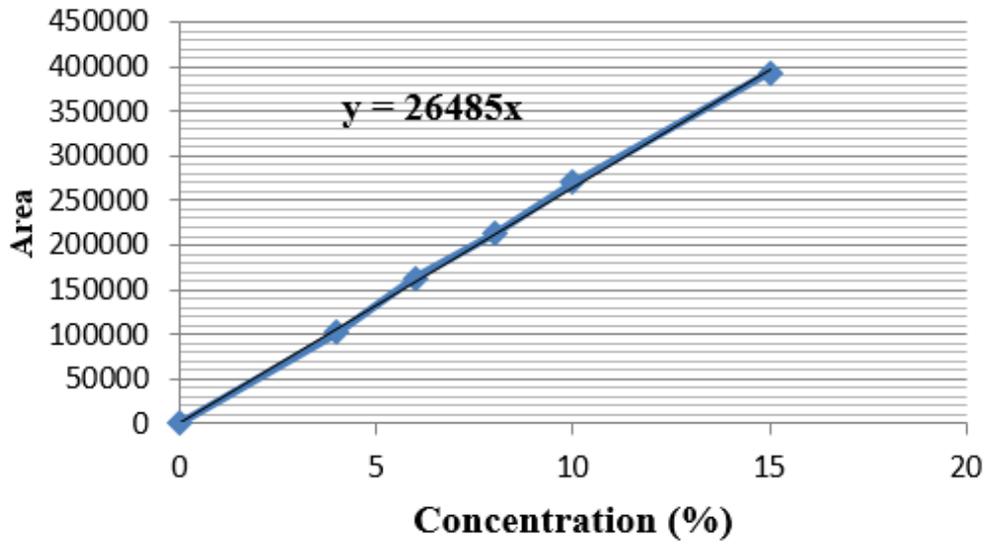


圖 3-13 丙烷校正曲線圖

Propylene

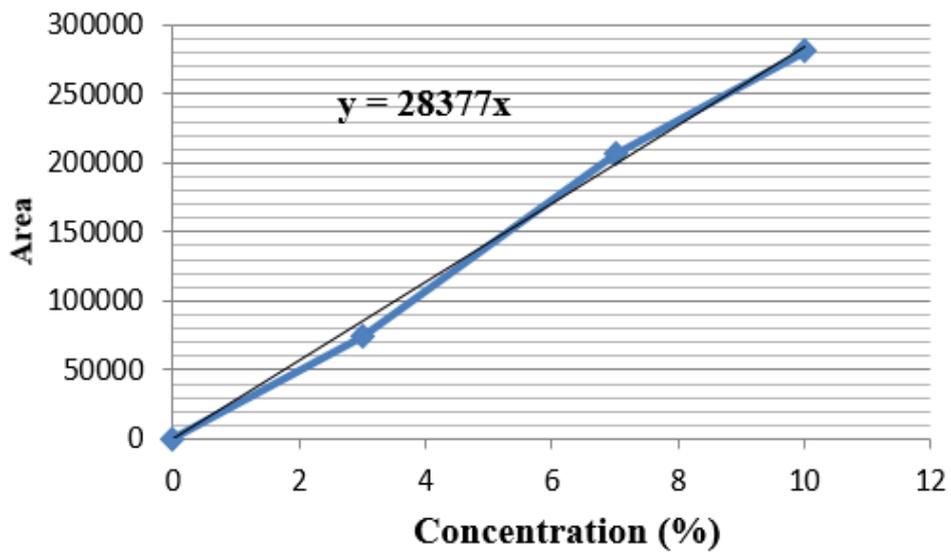


圖 3-14 丙烯校正曲線圖

3-5 XRD 分析

X射線繞射實驗是用來判斷結晶物質的組成及結構。一般具有結晶構造的化合物在 X 射線繞射圖上具有特定的波峰，因此可藉由此分析特性來對照確認其結構性質。X射線繞射也可以用來做定量分析，用來決定樣品某一特定相所佔的大約比例。

將合成好的觸媒粉末(Si-MCM-41、Si-MCM-48)以 X 光繞射儀鑑定其結晶型態，先取適量的樣品填入樣品鋁盤中，再以玻片將樣品壓填後，置入儀器中測試，實驗所使用的 X 光射線光源為銅靶 $K\alpha$ 射線，測量所使用的電壓與電流數值為為 40Kv 與 30mA，根據樣品選擇掃描的角度範圍與掃描速度，由繞射的波峰位置可以推測晶格的型態與大小。

本實驗所使用 XRD 廠牌為日本島津(Shimazu)公司所製造，型號為 XRD-600。

3-6 BET 表面積與孔洞分析實驗

本實驗是以 BET 分析儀器測定表面積，以 BJH 脫附測量孔洞分布，BET 法是由 1938 年 S.布魯諾爾、P.H.埃米特和 E.特勒將朗繆爾吸附等溫式，推廣到多分子層吸附，得到了著名的 BET 理論，基本假設是：吸附可以是單分子層也可以是多分子層的；除了第一層外，其他各層的吸附熱等於該吸附值的液化熱，一般來說會凝結的惰性氣體(如液態氮)都可以用來當作 BET 法中的吸附值，依據其吸附行為，可測知多孔物質之表面積，先決條件須知道：(1)樣品乾燥後重量 (2)相對壓力值 (3)在數個相對壓力下，被吸附於樣品表面之重量。

在觸媒的表面積上，其大小並不是一定與觸媒的活性成正比；不過其表面積大小，又可以大致看出觸媒的表現，所以在此觸媒的表面積只是用來當作輔助分析的一部分而已。

孔洞與表面積實驗所用的儀器是 Micromeritics 公司所製造，型號為 ASAP 2000。

3-7 ICP-AES 分析

感應耦合電漿-原子發射光譜分析法(簡稱 ICP-AES)，是以感應耦合電漿(ICP)作為能量來源，以揮發、原子化、游離及激發樣品，進行原子發射光譜分析的儀器。利用每一個元素的原子能階各不相同，發出之線狀光譜各有特性，由特性光譜來判定光譜的元素為何，達到定性的目的。且由光譜線的強度，經由檢量線可導出未知試樣的濃度，做定量分析。因此可提供樣品中各種元素的成分、副成分及微量成分的分析服務。

ICP-AES 可分析的元素已達 80 餘種，均可精確定量，相較於其他分析法，可減少繁複的樣品前處理步驟，如萃取、濃縮等，為一優秀的多元素分析系統。ICP-AES 可分為兩種，一種為連續式儀器可在短時間連續測定樣品中各元素之濃度，另一種為同時式儀器可同時測定樣品中多種元素之濃度。

本實驗是在清華大學國科會貴重儀器中心完成，所使用儀器之型號為德國 Kontron，S-35。

3-8 SEM 掃描式電子顯微鏡分析

掃描式電子顯微鏡包括兩部分：

第一為提供並聚集電子於樣品上產生訊息的主體，包含電子槍、電磁透鏡、樣品室及真空系統；第二為顯像系統。

電子槍所產生的電子，經過電磁透鏡聚成極小的電子束後，照射於樣品上後形成作用體積，並在不同層面釋放歐傑電子、二次電子、背向散射電子及 X 射線。電子束撞擊樣品後，產生的訊號由偵測器接收，並經由轉換放大後顯示於系統螢幕，即可顯像或元素分析光譜圖。

本實驗所使用的儀器廠牌為 JSM-7000F 。

3-9 EDS 能量散佈分析儀

能量散佈分析儀主要是由擴散鋰原子的矽晶接收器(Lithium Drifted Si p-i-n diode, Si(Li)) 為核心的固態偵測器，其中鋰是為了中和矽晶接收器中可能存在的其他雜質，減少電子電洞對再結合中心使得偵測的效率準確，由於此種偵測器必須要在低溫下操作，傳統機型是利用業態氮冷卻之，現在已有冷凍幫浦冷卻的機型推出。被電子束激發而放射出來之 X 光穿過薄的鈹窗(Beryllium Window, Be)或超薄的高分子膜窗甚至是無窗型的偵測器中，激發矽晶接收器產生電子電洞對，再轉換成電流，經放大器(Amplifier)及脈衝處理器(PulseProcessor)的處理後，送至能量數位轉化器(Energy-to-Digital Converter)處理由多頻道分析儀(Multi-channel Analyzer, MCA)將 X 光能量信號存入其對應之頻道位置。

此分析儀為附加於 SEM JSM-7000F 上。

3-10 實驗藥品及設備

3-10.1 實驗藥品

表 3-2 藥品等級與製造廠商一覽表

藥品	等級	製造廠商
Silica gel	Large pore	Strem
Sodium silicate	SiO ₂ 50~55% Na ₂ O 23~27%	SHOWA
Cetyltrimethylammonium bromide		Lancaster
Tetrapropylammonium bromide		Lancaster
Sulfuric acid (H ₂ SO ₄)	EP 級	SHOWA
Chromyl chloride (CrO ₂ Cl ₂)	99.5%	Strem
Sodium hydroxide (NaOH)	97%	SHOWA
Tetraethyl orthosilicate (TEOS)	98%	Lancaster
Hydrochloric Acid (HCl)	EP 級	SHOWA
Aluminum oxide (γ -Al ₂ O ₃)		Strem
Chromium nitrate nonahydrate	99%	ACROS

3-10.2 實驗氣體

表 3-3 氣體純度與購買公司一覽表

氣體名稱	純度	廠商
空氣(Air)	21% O ₂ + 79% N ₂	東洋氣體公司
氦氣(He)	99.9%	東洋氣體公司
氫氣(H ₂)	99.9%	東洋氣體公司
氮氣(N ₂)	99.9%	東洋氣體公司
丙烷(C ₃ H ₈)	99.9%	東洋氣體公司

3-10.3 實驗儀器

表 3-4 儀器設備型號與製造廠商一覽表

儀器設備名稱	型號	製造廠商
程式升溫加熱包	DB-5090	中國層析
CVD 加熱包	EUROTHERM 2404	陵勝科技
氣體流量調節器	PC-540	PROTEC INSTRUMENTS
丙烷氣體電子閥	5800E Series	BROOKS
氮氣氣體電子閥	5850 Series	BROOKS
氣相層析儀	6890N	Agilent Tec

第四章 結果與討論

丙烷脫氫反應通常是在高溫低壓下所進行，在工業界催化此反應所使用之觸媒通常用含浸法製備，本研究著重於利用 CVD 法製備丙烷脫氫反應所使用之觸媒，並與傳統工業界經常使用之觸媒比較。我們選用了自行合成之中孔洞 Si-MCM-41 及 Si-MCM-48 為載體，並使用 Chromyl chloride (CrO_2Cl_2) 為先驅物，Chromyl chloride 是紅色液體，價格適中、沸點為 117°C 之化學物質，翁偉庭學長曾探討以 CVD 法製備 Cr-MCM-41 及 Cr-MCM-48^[27] 的最佳製備條件，我們利用此最佳條件來製備觸媒。

將 0.5g 的 Si-MCM-41、Si-MCM-48、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 四種載體，分別於 400°C 下除水 2 小時，再將溫度降至 200°C 後，使用 0.2ml CrO_2Cl_2 進行 CVD，製備出四種含鉻觸媒 Cr-MCM-41、Cr-MCM-48、Cr- SiO_2 、Cr- Al_2O_3 。另外，以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 為載體，利用含浸法製備出以 Chromium nitrate nonahydrate ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 為活性物質之鉻觸媒 Cr- Al_2O_3 。

將上述五種觸媒，分別於 580°C 、 600°C 、 620°C 三種溫度條件下各反應三小時，比較各種鉻觸媒之催化性能。

4-1 反應溫度對於觸媒丙烷脫氫之影響

表 4-1 Cr-MCM-41 (0.5g) 於 580°C 下之丙烷脫氫反應 3hr

反應時間 (hr)	轉化率 (%)	產率 (%)	選擇率 (%)
1	29.5	16.9	54.5
2	25.1	14.1	53.9
3	21.8	11.9	52.7
反應時間 (hr)	CH ₄ 產率 (%)	C ₂ H ₆ 產率 (%)	C ₂ H ₄ 產率 (%)
1	0.36	0.22	0.51
2	0.29	0.16	0.39
3	0.24	0.14	0.36

表 4-2 Cr-MCM-41 (0.5g) 於 600°C 下之丙烷脫氫反應 3hr

反應時間 (hr)	轉化率 (%)	產率 (%)	選擇率 (%)
1	34.8	21.6	59.8
2	29.7	15.9	57.0
3	25.8	14.6	55.6
反應時間 (hr)	CH ₄ 產率 (%)	C ₂ H ₆ 產率 (%)	C ₂ H ₄ 產率 (%)
1	0.47	0.27	0.59
2	0.36	0.19	0.46
3	0.35	0.17	0.37

表 4-3 Cr-MCM-41 (0.5g) 於 620°C 下之丙烷脫氫反應 3hr

反應時間 (hr)	轉化率 (%)	產率 (%)	選擇率 (%)
1	38.2	19.5	47.4
2	31.7	13.0	45.0
3	27.3	10.5	40.8
反應時間 (hr)	CH ₄ 產率 (%)	C ₂ H ₆ 產率 (%)	C ₂ H ₄ 產率 (%)
1	0.58	0.31	0.67
2	0.46	0.24	0.58
3	0.39	0.20	0.45

表 4-4 Cr-MCM-48 (0.5g) 於 580°C 下之丙烷脫氫反應 3hr

反應時間 (hr)	轉化率 (%)	產率 (%)	選擇率 (%)
1	23.1	8.9	37.2
2	20.1	7.3	36.3
3	17.2	6.5	35.7
反應時間 (hr)	CH ₄ 產率 (%)	C ₂ H ₆ 產率 (%)	C ₂ H ₄ 產率 (%)
1	0.32	0.18	0.43
2	0.27	0.14	0.35
3	0.23	0.12	0.31

表 4-5 Cr-MCM-48 (0.5g) 於 600°C 下之丙烷脫氫反應 3hr

反應時間 (hr)	轉化率 (%)	產率 (%)	選擇率 (%)
1	26.8	13.0	51.1
2	22.9	10.4	48.3
3	20.1	9.2	42.9
反應時間 (hr)	CH ₄ 產率 (%)	C ₂ H ₆ 產率 (%)	C ₂ H ₄ 產率 (%)
1	0.38	0.21	0.48
2	0.31	0.15	0.39
3	0.28	0.14	0.34

表 4-6 Cr-MCM-48 (0.5g) 於 620°C 下之丙烷脫氫反應 3hr

反應時間 (hr)	轉化率 (%)	產率 (%)	選擇率 (%)
1	30.3	10.2	34.7
2	23.9	7.6	31.8
3	21.1	6.4	30.2
反應時間 (hr)	CH ₄ 產率 (%)	C ₂ H ₆ 產率 (%)	C ₂ H ₄ 產率 (%)
1	0.46	0.24	0.57
2	0.37	0.19	0.43
3	0.31	0.16	0.41

表 4-7 Cr-SiO₂ (0.5g) 於 580°C 下之丙烷脫氫反應 3hr

反應時間 (hr)	轉化率 (%)	產率 (%)	選擇率 (%)
1	19.1	7.0	36.5
2	18.8	6.2	33.2
3	17.9	5.8	32.7
反應時間 (hr)	CH ₄ 產率 (%)	C ₂ H ₆ 產率 (%)	C ₂ H ₄ 產率 (%)
1	0.26	0.13	0.31
2	0.24	0.12	0.28
3	0.21	0.11	0.24

表 4-8 Cr-SiO₂ (0.5g) 於 600°C 下之丙烷脫氫反應 3hr

反應時間 (hr)	轉化率 (%)	產率 (%)	選擇率 (%)
1	22.2	8.9	44.2
2	19.3	6.9	33.9
3	17.6	5.6	33.8
反應時間 (hr)	CH ₄ 產率 (%)	C ₂ H ₆ 產率 (%)	C ₂ H ₄ 產率 (%)
1	0.31	0.16	0.37
2	0.28	0.14	0.34
3	0.26	0.13	0.33

表 4-9 Cr-SiO₂ (0.5g) 於 620°C 下之丙烷脫氫反應 3hr

反應時間 (hr)	轉化率 (%)	產率 (%)	選擇率 (%)
1	25.3	7.8	38.7
2	22.6	6.6	36.5
3	21.5	6.2	35.3
反應時間 (hr)	CH ₄ 產率 (%)	C ₂ H ₆ 產率 (%)	C ₂ H ₄ 產率 (%)
1	0.39	0.21	0.46
2	0.33	0.18	0.42
3	0.30	0.16	0.39

表 4-10 (CVD) Cr-Al₂O₃ (0.5g) 於 580°C 下之丙烷脫氫反應 3hr

反應時間 (hr)	轉化率 (%)	產率 (%)	選擇率 (%)
1	40.4	22.1	54.2
2	33.6	17.7	52.7
3	29.7	14.7	49.5
反應時間 (hr)	CH ₄ 產率 (%)	C ₂ H ₆ 產率 (%)	C ₂ H ₄ 產率 (%)
1	0.86	0.43	0.41
2	0.51	0.32	0.30
3	0.35	0.22	0.24

表 4-11 (CVD) Cr-Al₂O₃ (0.5g) 於 600°C 下之丙烷脫氫反應 3hr

反應時間 (hr)	轉化率 (%)	產率 (%)	選擇率 (%)
1	42.7	23.7	55.5
2	34.9	18.0	51.6
3	29.5	15.4	51.0
反應時間 (hr)	CH ₄ 產率 (%)	C ₂ H ₆ 產率 (%)	C ₂ H ₄ 產率 (%)
1	1.11	0.61	0.56
2	0.87	0.54	0.50
3	0.70	0.37	0.45

表 4-12 (CVD) Cr-Al₂O₃ (0.5g) 於 620°C 下之丙烷脫氫反應 3hr

反應時間 (hr)	轉化率 (%)	產率 (%)	選擇率 (%)
1	45.8	22.6	54.1
2	37.6	17.2	53.9
3	26.7	13.3	51.8
反應時間 (hr)	CH ₄ 產率 (%)	C ₂ H ₆ 產率 (%)	C ₂ H ₄ 產率 (%)
1	1.48	0.66	0.69
2	1.23	0.58	0.62
3	1.18	0.41	0.56

表 4-13 含浸法製備 Cr-Al₂O₃ (0.5g) 於 580°C 下之丙烷脫氫反應 3hr

反應時間 (hr)	轉化率 (%)	產率 (%)	選擇率 (%)
1	44.2	24.1	54.0
2	35.2	20.0	53.7
3	29.8	17.0	52.2
反應時間 (hr)	CH ₄ 產率 (%)	C ₂ H ₆ 產率 (%)	C ₂ H ₄ 產率 (%)
1	1.17	0.64	0.38
2	0.88	0.46	0.32
3	0.76	0.34	0.31

表 4-14 含浸法製備 Cr-Al₂O₃ (0.5g) 於 600°C 下之丙烷脫氫反應 3hr

反應時間 (hr)	轉化率 (%)	產率 (%)	選擇率 (%)
1	47.9	26.5	55.4
2	42.9	23.0	53.8
3	39.7	17.2	52.3
反應時間 (hr)	CH ₄ 產率 (%)	C ₂ H ₆ 產率 (%)	C ₂ H ₄ 產率 (%)
1	1.47	0.82	0.63
2	1.15	0.62	0.47
3	0.99	0.51	0.44

表 4-15 含浸法製備 Cr-Al₂O₃ (0.5g) 於 620°C 下之丙烷脫氫反應 3hr

反應時間 (hr)	轉化率 (%)	產率 (%)	選擇率 (%)
1	48.7	25.4	53.8
2	43.2	19.8	51.7
3	38.7	14.5	50.9
反應時間 (hr)	CH ₄ 產率 (%)	C ₂ H ₆ 產率 (%)	C ₂ H ₄ 產率 (%)
1	1.61	1.01	0.94
2	1.18	0.84	0.72
3	1.05	0.60	0.69

表 4-1 至表 4-15 顯示上列五種觸媒在不同溫度反應下所得到的結果，我們可以發現到以鉻為活性物質之觸媒皆在 600°C 的溫度條件下反應為最佳條件，雖然溫度升高至 620°C 之反應條件下反應，各種觸媒皆有較高之轉化率，但是溫度過高造成非催化熱裂解而產生副產物之增加及丙烯選擇率的降低。

圖 4-1 及圖 4-2 顯示在 600°C 條件下反應，以含浸法所製備之 Cr-Al₂O₃ 觸媒有較高之轉化率與產率，其次則為以 CVD 法所製備之 Cr-Al₂O₃ 觸媒，但是以選擇率來說，圖 4-3 顯示自行合成出之中孔洞載體 Si-MCM-41 並以 CVD 法所製備之 Cr-MCM-41 有著較高的選擇率。

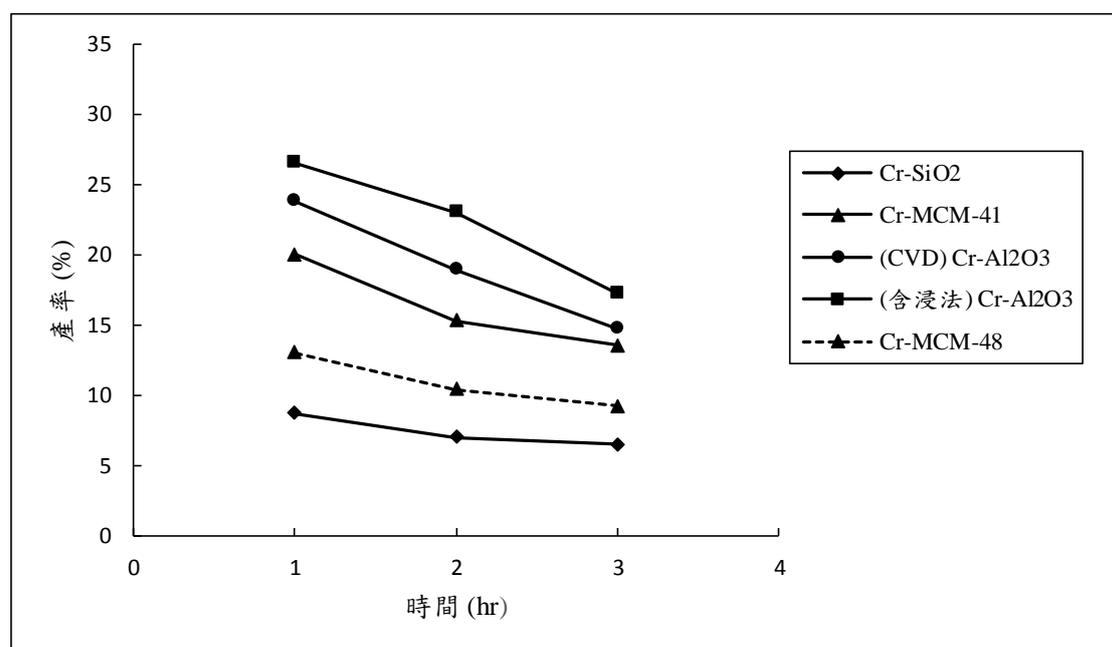


圖 4-1 600°C 反應三小時之產率與時間的關係

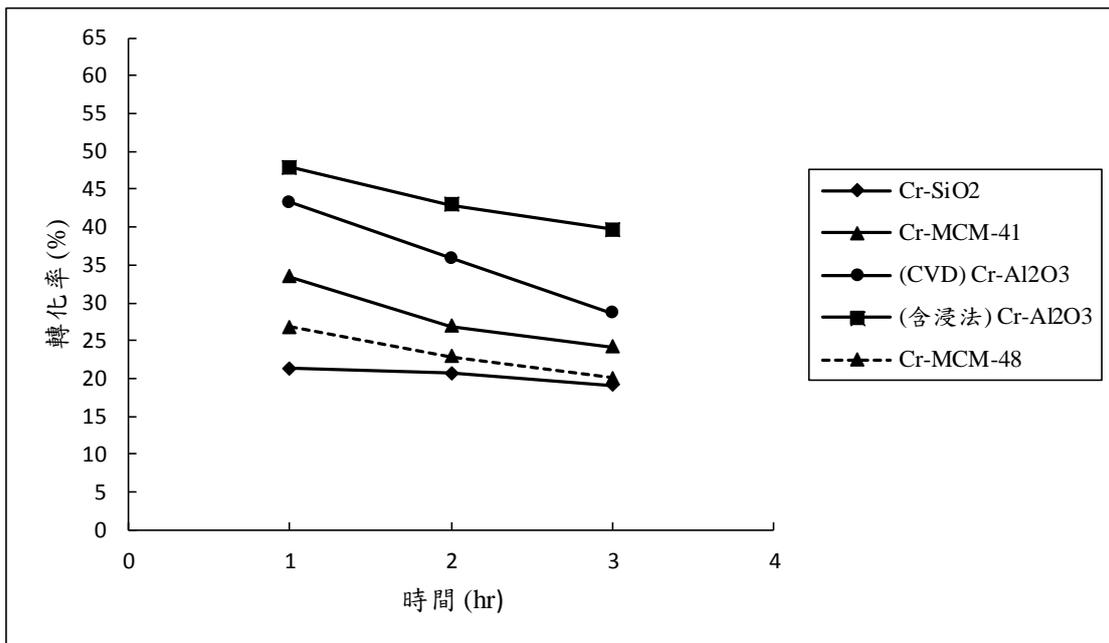


圖 4-2 600°C 反應三小時之轉化率與時間的關係

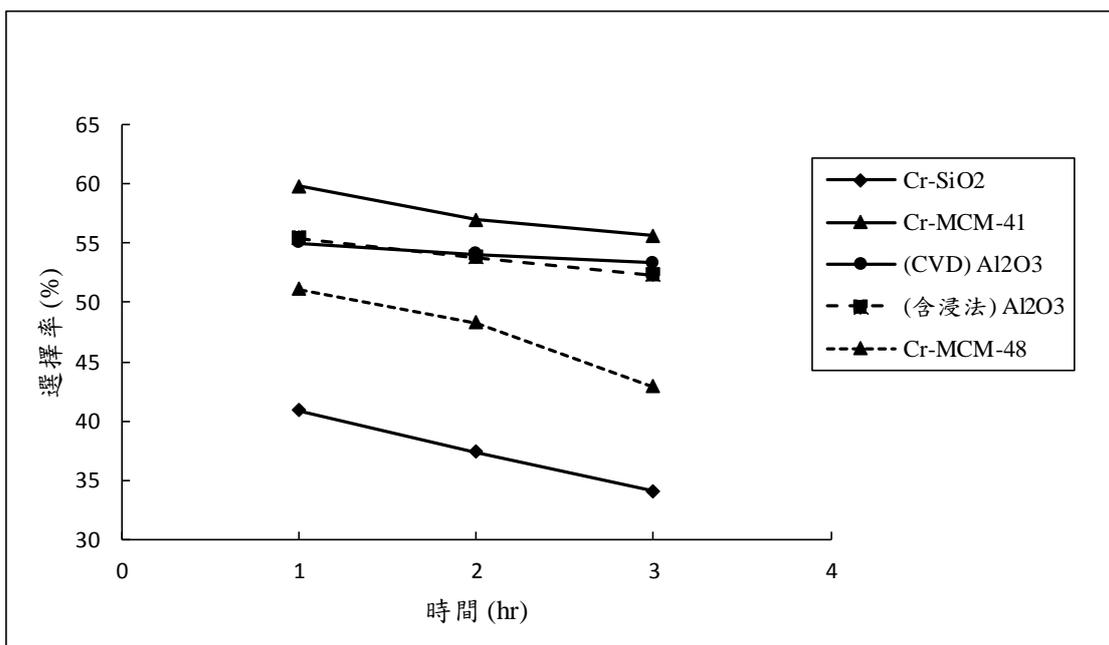


圖 4-3 600°C 反應三小時之選擇率與時間的關係

4-2 反應時間對於觸媒之衰退影響

使用 MCM-41、MCM-48、 γ - Al_2O_3 、 SiO_2 為載體，並使用 CVD 法製備，之後分別在 600°C 之最佳反應條件下進行丙烷脫氫反應 5 小時觀察各種觸媒之衰退性質。

其中衰退速率本實驗採用積分法之一級失活反應，對於填充床反應器我們可用以一級反應之速率式合併後得

$$v_0 \frac{dC_A}{dW} = -ka(t)C_A \dots\dots(1)$$

若濃度在反應器內均相同時，對 $a(t)$ 求解可得

$$a(t) = \frac{v_0}{Wk} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} \dots\dots(2)$$

而對於一級失活反應， $a = e^{-k_d t}$ ，兩邊取 \ln 可得

$$-k_d t = \ln \frac{v_0}{Wk} + \ln \ln \frac{C_{A0}}{C_A} \dots\dots(3)$$

以 $\ln \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$ 對 t 做圖，由斜率可得到 k_d ，如圖 4-4 至 4-7 所示。

表 4-16 (CVD) Cr-Al₂O₃ (0.5g) 於 600°C 下之丙烷脫氫反應 5hr

反應時間 (hr)	轉化率 (%)	產率 (%)	選擇率 (%)
1	42.7	23.7	55.5
2	34.9	18.0	51.6
3	29.5	15.4	51.0
4	25.1	12.8	50.2
5	22.8	11.1	48.7

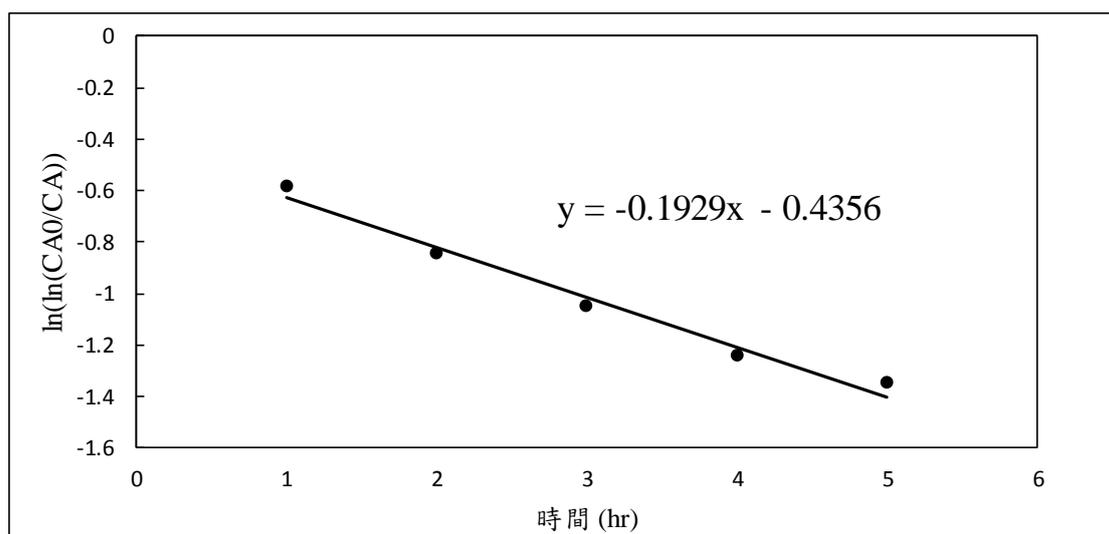


圖 4-4 (CVD) Cr-Al₂O₃ 觸媒之衰退趨勢圖

表 4-17 Cr-MCM-41 (0.5g) 於 600°C 下之丙烷脫氫反應 5hr

反應時間 (hr)	轉化率 (%)	產率 (%)	選擇率 (%)
1	34.8	21.6	59.8
2	29.7	15.9	57.0
3	25.8	14.6	55.6
4	23.1	12.9	52.5
5	21.4	11.2	50.3

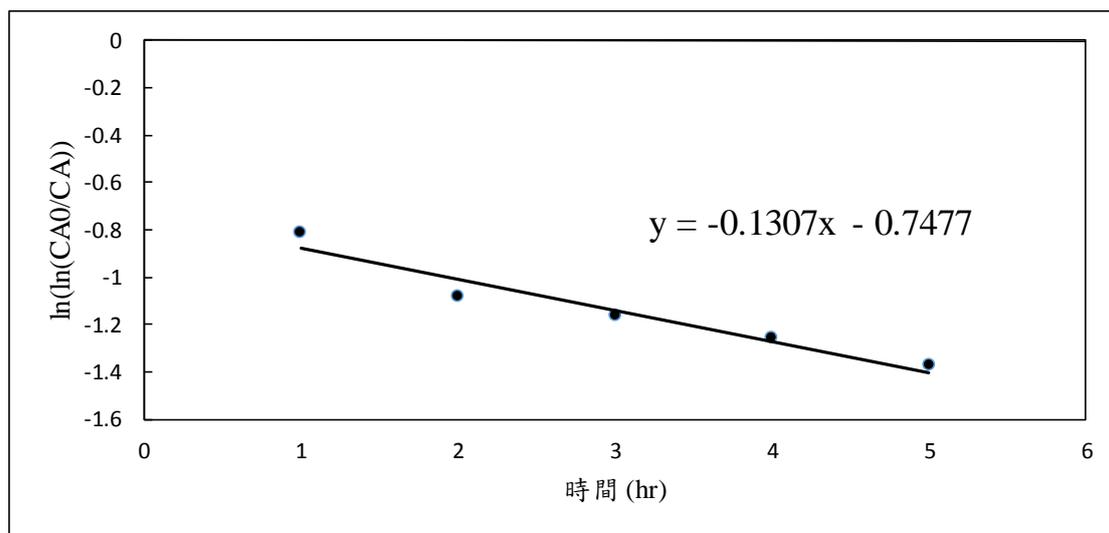


圖 4-5 Cr-MCM-41 觸媒之衰退趨勢圖

表 4-18 Cr-MCM-48 (0.5g) 於 600°C 下之丙烷脫氫反應 5hr

反應時間 (hr)	轉化率 (%)	產率 (%)	選擇率 (%)
1	26.8	13.0	51.1
2	22.9	10.4	48.3
3	20.1	9.2	42.9
4	17.9	6.9	40.5
5	17.0	6.1	39.2

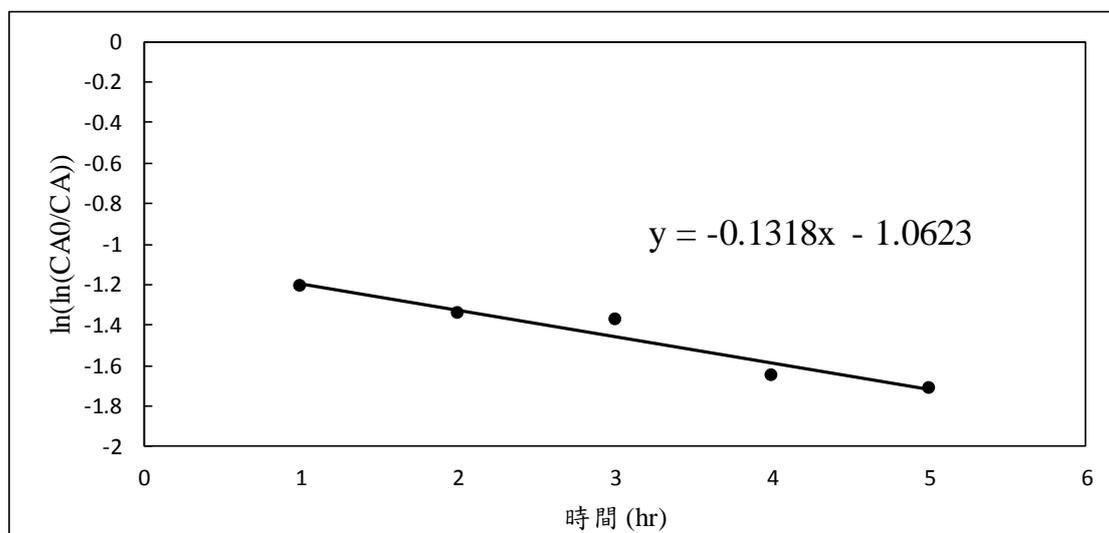


圖 4-6 Cr-MCM-48 觸媒之衰退趨勢圖

表 4-19 Cr-SiO₂ (0.5g) 於 600°C 下之丙烷脫氫反應 5hr

反應時間 (hr)	轉化率 (%)	產率 (%)	選擇率 (%)
1	22.2	8.9	44.2
2	19.3	6.9	33.9
3	17.6	5.6	33.8
4	16.7	4.8	30.7
5	15.9	4.0	30.5

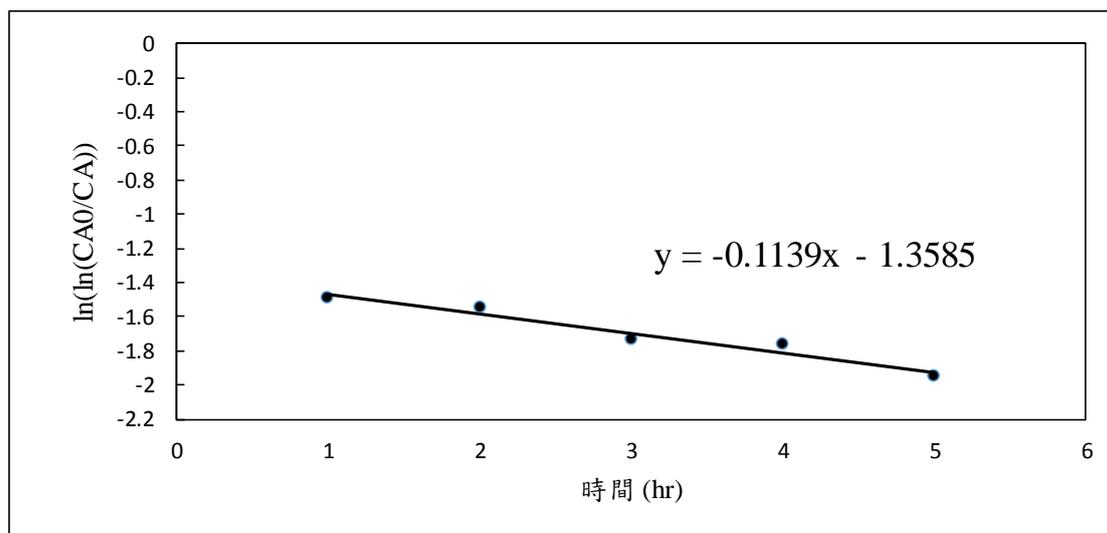


圖 4-7 Cr-SiO₂ 觸媒之衰退趨勢圖

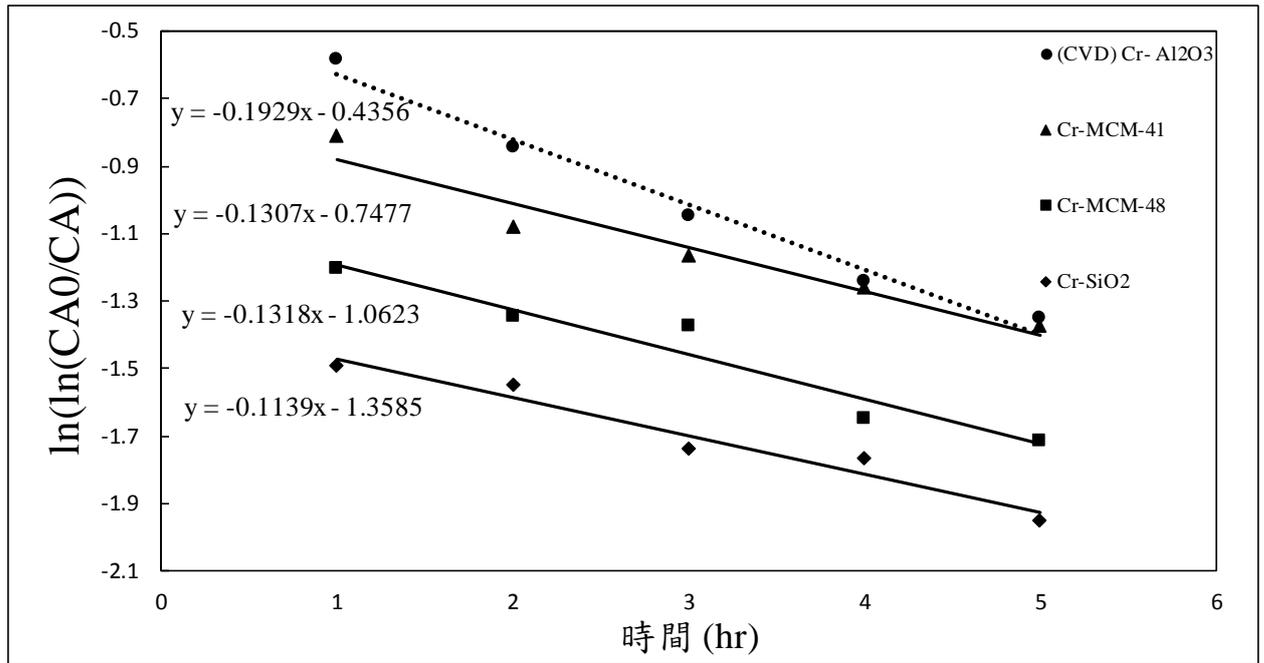


圖 4-8 衰退速率趨勢比較圖

由圖 4-8 可以觀察到，四種以不同載體相同條件下進行 CVD 法製備出之含鉻觸媒中以 Cr-Al₂O₃ 之衰退速最大，其 k_d 值為 0.1929 (1/hr)，接著三種觸媒之速率衰退大小順序為 Cr-MCM-48 (0.1318 1/hr)、Cr-MCM-41 (0.1307 1/hr)、Cr-SiO₂ (0.1139 1/hr)。其中可以發現到衰退速率較小之三種觸媒之載體組成成份皆是以 SiO₂ 為主 (Si-MCM-48、Si-MCM-41、SiO₂)。

4-3 利用鉀金屬引入載體對於觸媒性能之影響

使用微鹼性之碳酸鉀(K_2CO_3)，先將觸媒載體利用含浸法以金屬 K 為 1% wt 之比例引用到載體上，鍛燒之後再利用氣相沉積法(CVD)使活性物質 CrO_2Cl_2 吸附到載體。希望藉由帶有金屬 K 之鹼性化合物，降低具酸性觸媒在反應過程中較容易積碳之缺點，進而提高觸媒的性能表現。結果如表 4-20 至 4-22 及圖 4-9 至 4-17 所示。

表 4-20 1%K-Cr- Al_2O_3 (0.5g) 於 600°C 下之丙烷脫氫反應 5hr

反應時間 (hr)	轉化率 (%)	產率 (%)	選擇率 (%)
1	47.1	27.5	58.5
2	39.8	22.1	55.6
3	35.4	19.8	55.8
4	31.5	17.3	55.1
5	30.6	15.4	50.4

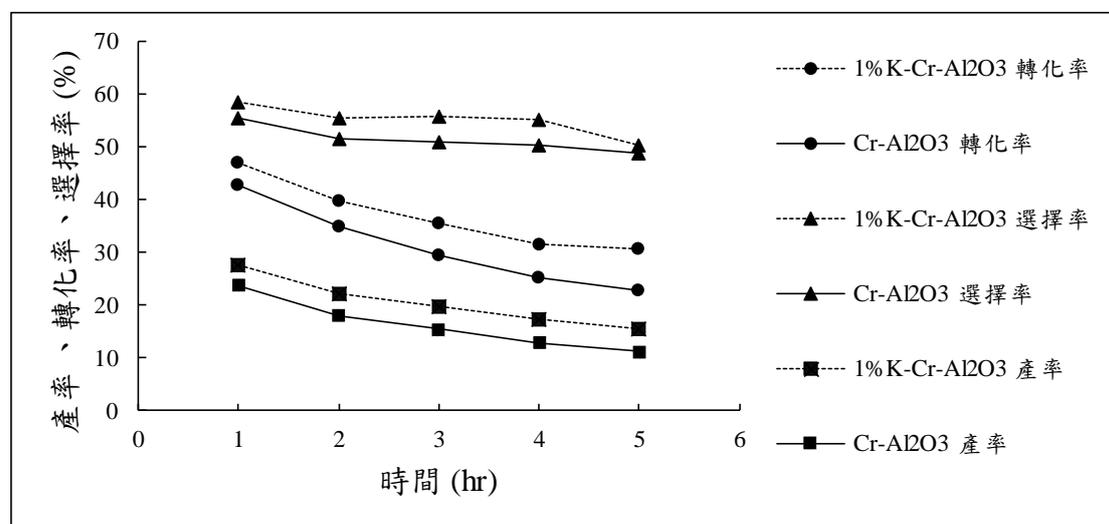


圖 4-9 1%K-Cr- Al_2O_3 及 Cr- Al_2O_3 轉化率、選擇率、產率關係圖

表 4-21 1%K-Cr-MCM-41 (0.5g) 於 600°C 下之丙烷脫氫反應 5hr

反應時間 (hr)	轉化率 (%)	產率 (%)	選擇率 (%)
1	39.8	23.9	61.1
2	35.1	21.0	57.6
3	31.9	17.9	56.4
4	28.5	15.6	55.9
5	26.4	13.9	54.5

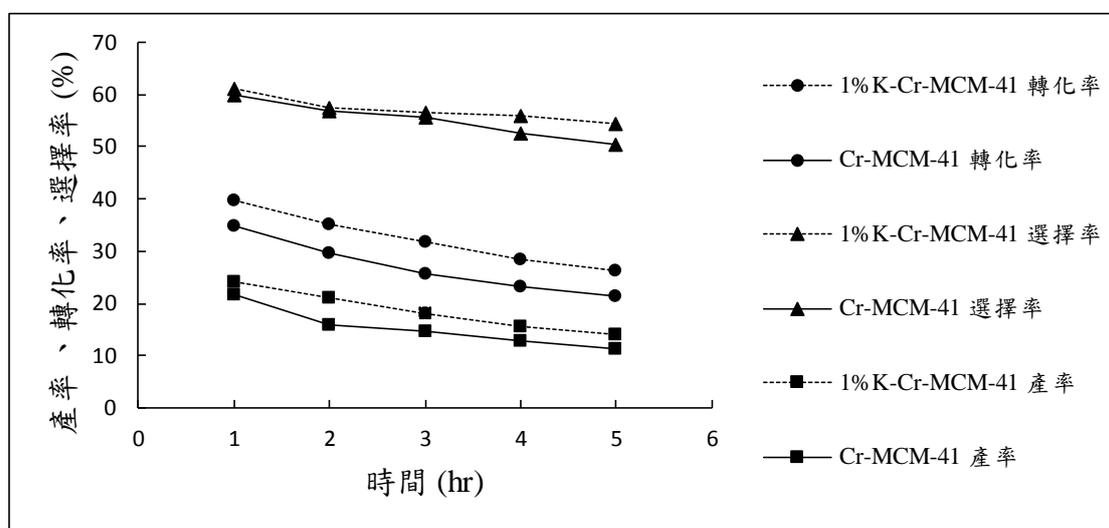


圖 4-10 1%K-Cr-MCM-41 及 Cr-MCM-41 轉化率、選擇率、產率關係圖

係圖

表 4-22 1%K-Cr-MCM-48 (0.5g) 於 600°C 下之丙烷脫氫反應 5hr

反應時間 (hr)	轉化率 (%)	產率 (%)	選擇率 (%)
1	28.9	15.1	53.4
2	25.0	13.2	50.9
3	23.2	11.4	45.1
4	21.3	10.1	43.2
5	20.4	7.8	42.7

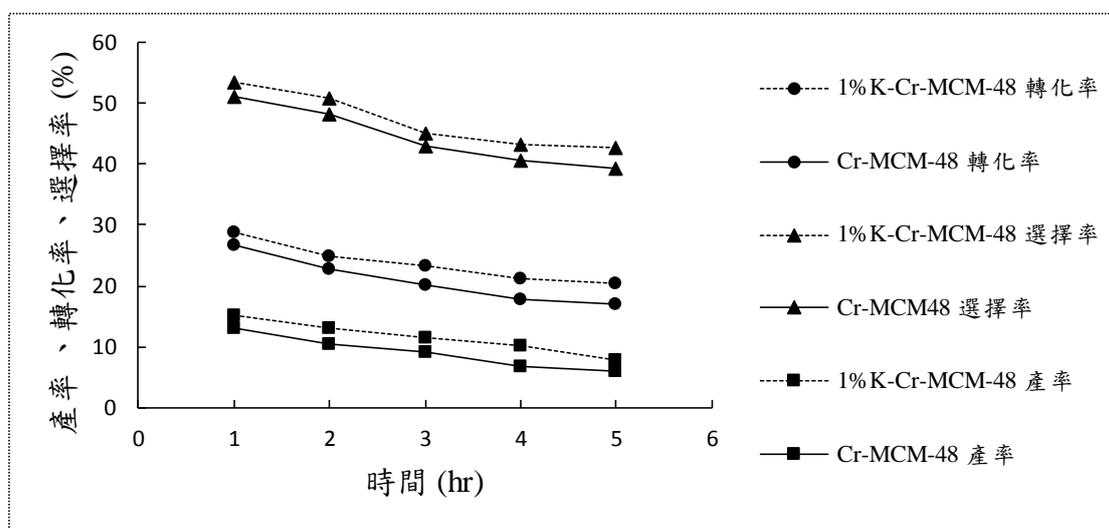


圖 4-11 1%K-Cr-MCM-48 及 Cr-MCM-48 轉化率、選擇率、產率關

係圖

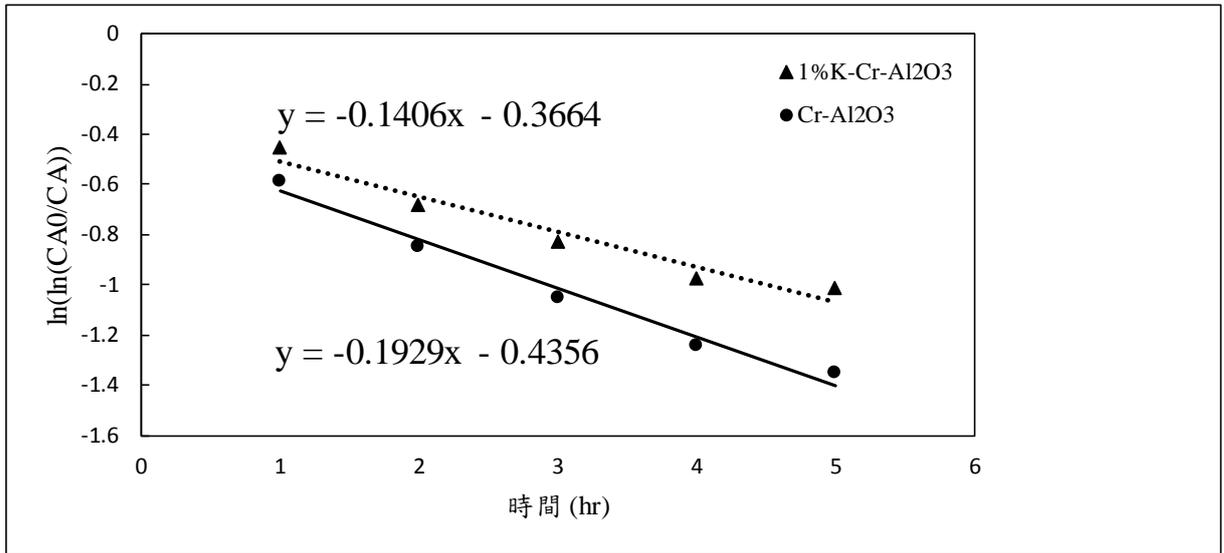


圖 4-12 1%K-Cr-Al₂O₃ 及 Cr-Al₂O₃ 衰退速率關係圖

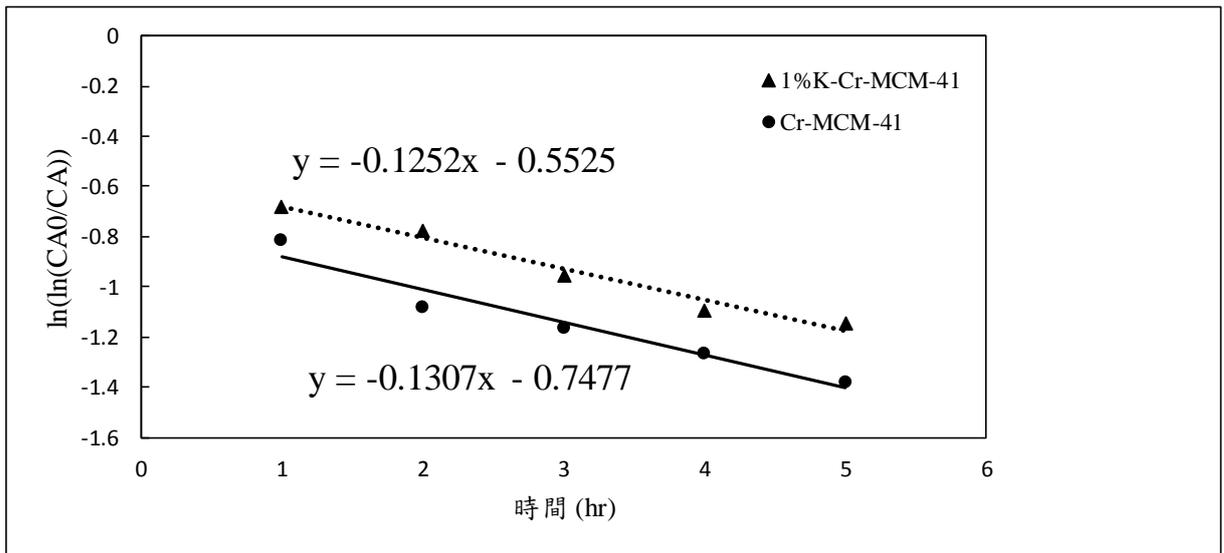


圖 4-13 1%K-Cr-MCM-41 及 Cr-MCM-41 衰退速率關係圖

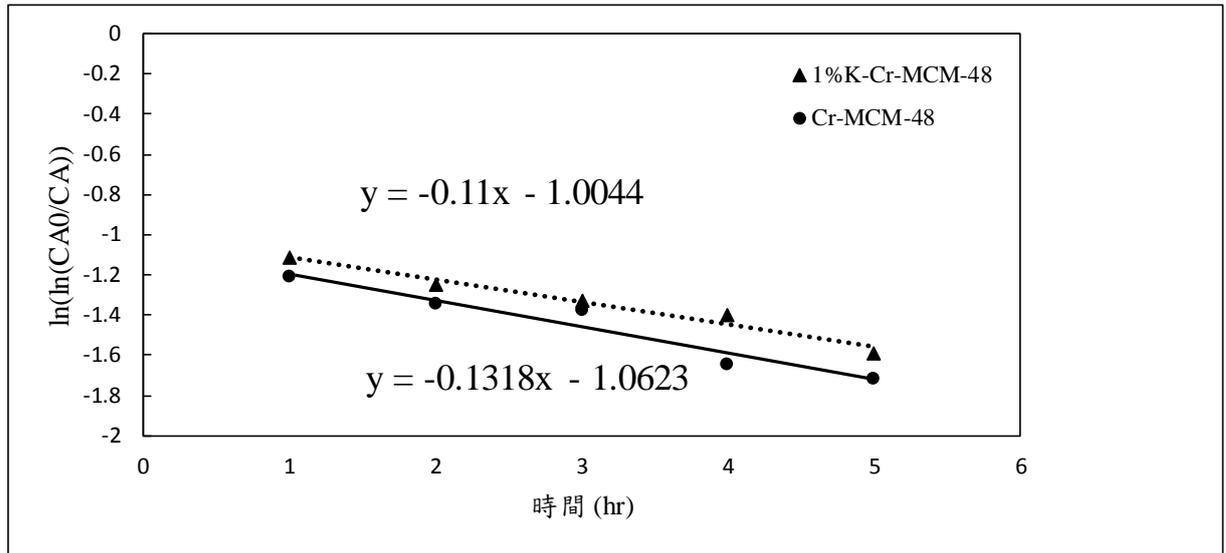


圖 4-14 1%K-Cr-MCM-48 及 Cr-MCM-48 衰退速率關係圖

從本次實驗中可以觀察到利用微量 1% wt 之比例的 K 元素先利用含浸法引入載體，再利用 CVD 法所製備出之觸媒所進行反應後，從結果得知加入此氧化鉀鹼性助劑可以些微調變催化劑之活性，也減少酸性點於高溫下容易積碳，進而造成觸媒各方面之性能之衰退。

由圖 4-15 至圖 4-17 可以了解到各種觸媒在摻入 K_2CO_3 鹼性助劑後，觸媒之衰退速率 k_d 值皆有降低之趨勢。

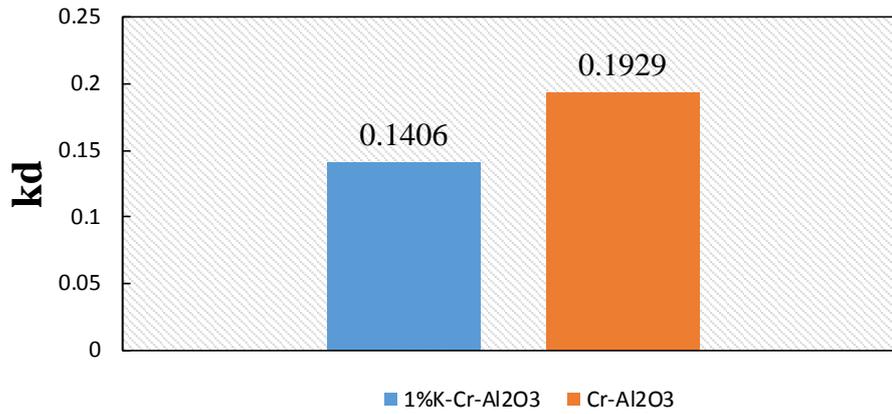


圖 4-15 Cr-Al₂O₃ 鹼性助劑添加前後衰退速率關係圖

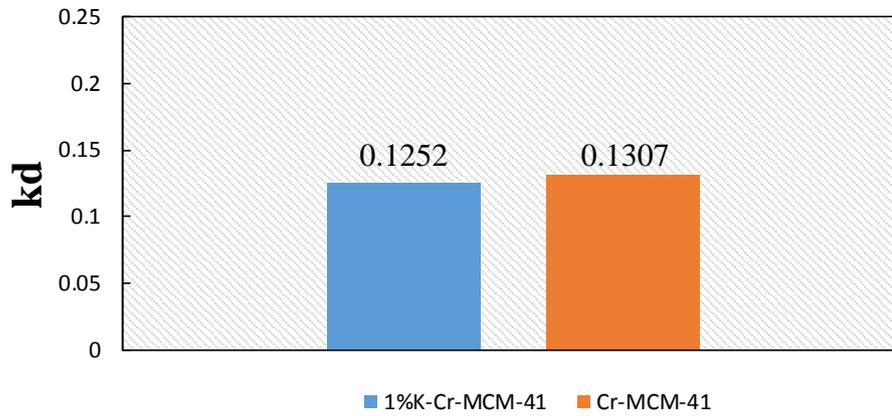


圖 4-16 Cr-MCM-41 鹼性助劑添加前後衰退速率關係圖

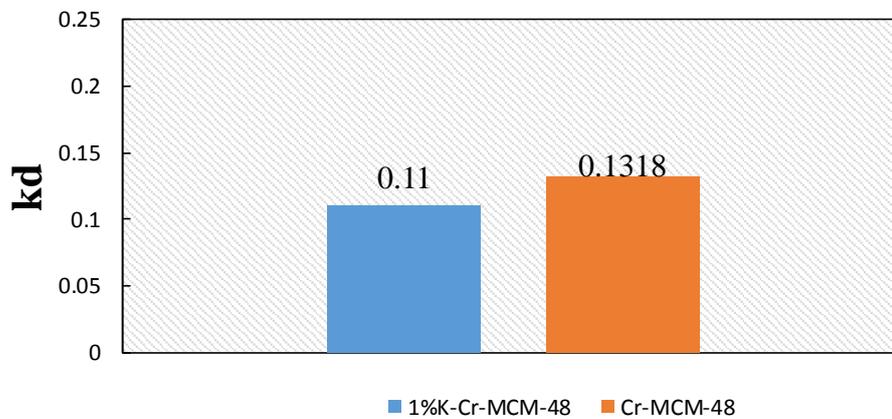


圖 4-17 Cr-MCM-48 鹼性助劑添加前後衰退速率關係圖

4-4 副產物之探討

丙烷脫氫反應之主反應產物為丙烯(C₃H₆)，副產物之種類有 CH₄、C₂H₄、C₂H₆、C₄+等，因此我們將有著較好之轉化率與產率之觸媒 Cr-Al₂O₃、Cr-MCM-41、Cr-MCM-48 經過反應後並從每個時間點中探討所產出之副產物 CH₄、C₂H₄、C₂H₆，從中了解到不同觸媒載體於丙烷脫氫反應後，分別所產出之副產物差異性。

其中，我們將經由加入鹼性化合物之觸媒經由反應過後所產出之副產物一同比較。

表 4-23 Cr-Al₂O₃ 觸媒反應 5hr 副產物產率

反應時間 (hr)	CH ₄ 產率 (%)	C ₂ H ₆ 產率 (%)	C ₂ H ₄ 產率 (%)
1	1.11	0.61	0.56
2	0.87	0.54	0.50
3	0.70	0.37	0.45
4	0.68	0.29	0.45
5	0.64	0.20	0.42

表 4-24 1%K-Cr-Al₂O₃觸媒反應 5hr 副產物產率

反應時間 (hr)	CH ₄ 產率 (%)	C ₂ H ₆ 產率 (%)	C ₂ H ₄ 產率 (%)
1	0.76	0.55	0.40
2	0.70	0.39	0.37
3	0.64	0.38	0.37
4	0.55	0.26	0.36
5	0.53	0.18	0.34

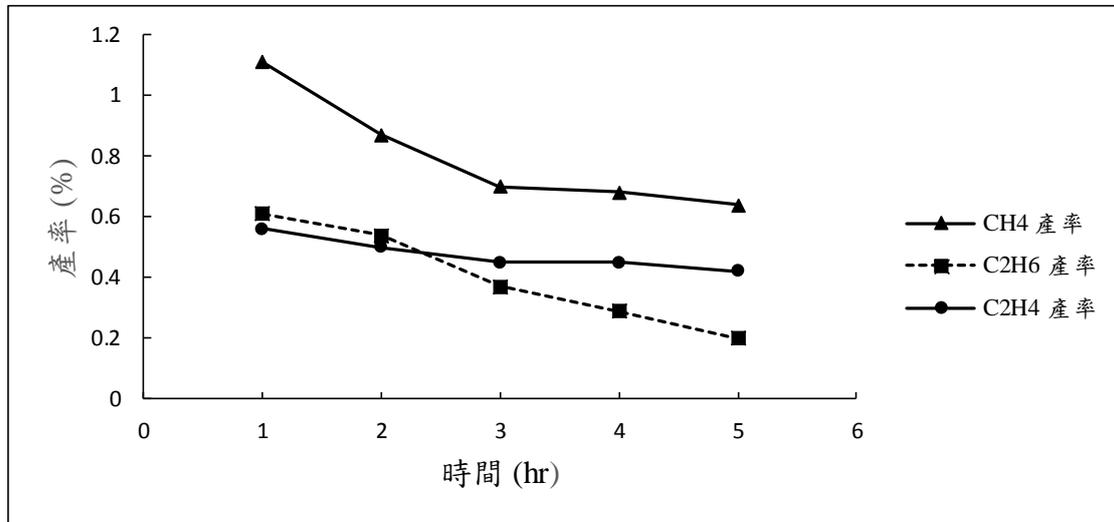


圖 4-18 Cr-Al₂O₃觸媒反應 5hr 副產物關係圖

表 4-25 Cr-MCM-41 觸媒反應 5hr 副產物產率

反應時間 (hr)	CH ₄ 產率 (%)	C ₂ H ₆ 產率 (%)	C ₂ H ₄ 產率 (%)
1	0.47	0.27	0.59
2	0.36	0.19	0.46
3	0.35	0.17	0.37
4	0.32	0.17	0.36
5	0.31	0.16	0.35

表 4-26 1%K-Cr-MCM-41 觸媒反應 5hr 副產物產率

反應時間 (hr)	CH ₄ 產率 (%)	C ₂ H ₆ 產率 (%)	C ₂ H ₄ 產率 (%)
1	0.39	0.20	0.51
2	0.34	0.16	0.42
3	0.31	0.15	0.35
4	0.24	0.12	0.32
5	0.23	0.11	0.30

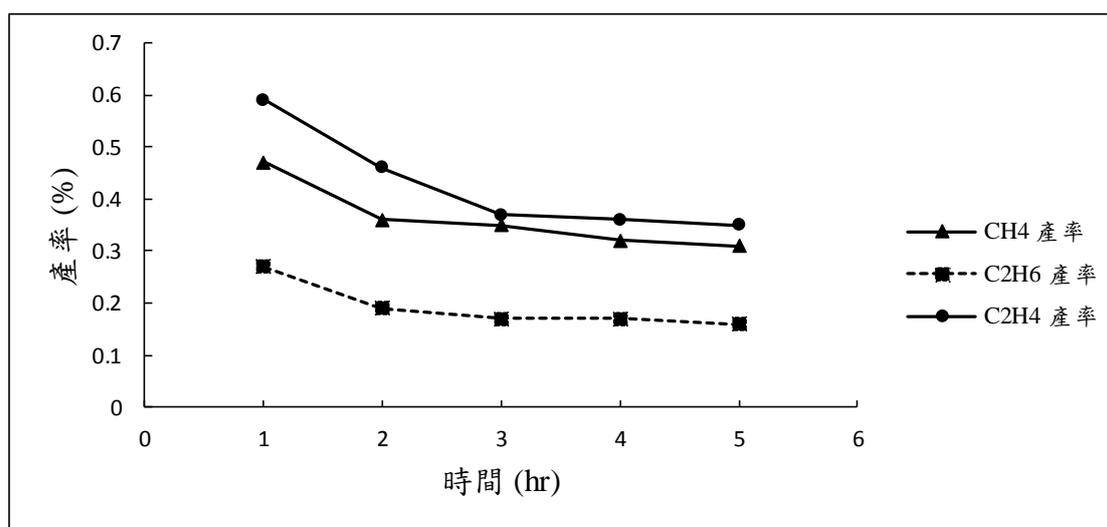


圖 4-19 Cr-MCM-41 觸媒反應 5hr 副產物關係圖

表 4-27 Cr-MCM-48 觸媒反應 5hr 副產物產率

反應時間 (hr)	CH ₄ 產率 (%)	C ₂ H ₆ 產率 (%)	C ₂ H ₄ 產率 (%)
1	0.38	0.21	0.48
2	0.31	0.15	0.39
3	0.28	0.14	0.34
4	0.24	0.11	0.32
5	0.21	0.10	0.29

表 4-28 1%K-Cr-MCM-48 觸媒反應 5hr 副產物產率

反應時間 (hr)	CH ₄ 產率 (%)	C ₂ H ₆ 產率 (%)	C ₂ H ₄ 產率 (%)
1	0.32	0.17	0.37
2	0.27	0.13	0.33
3	0.24	0.11	0.27
4	0.20	0.10	0.26
5	0.18	0.08	0.19

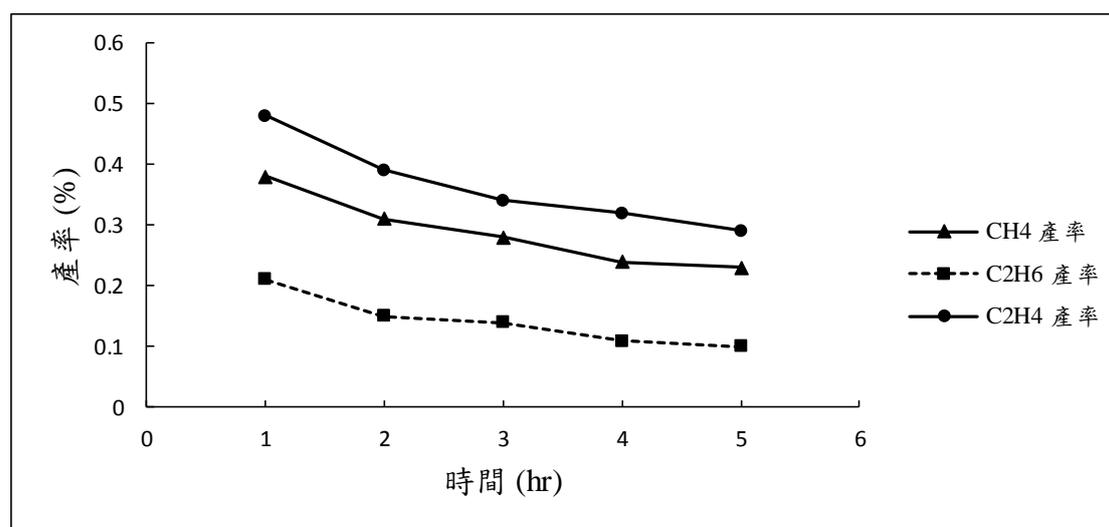


圖 4-20 Cr-MCM-48 觸媒反應 5hr 副產物關係圖

由圖 4-18、4-19、4-20 之趨勢我們可以清楚看到 Cr-Al₂O₃、Cr-MCM-41 及 Cr-MCM-48 觸媒所反應後產出之副產物種類多寡有所差別，Cr-Al₂O₃ 觸媒反應後之副產物產率以甲烷最多，而以 Cr-MCM-41、Cr-MCM-48 觸媒來說是以乙烯之產率較大。以乙烷產率而言，三種觸媒皆產出較少之產量。上述三種觸媒載體以相同條件下經過 CVD 法製備後，反應產出之副產物產率量，經過比對可以得知以 SiO₂ 為載體組成成份之 Cr-MCM-41 及 Cr-MCM-48 有較相似的特性，皆是以乙烯之產率較大，而以 γ -Al₂O₃ 為載體之 Cr-Al₂O₃ 則是甲烷，這也意味著金屬 Cr 在不同載體上，經過鍵結後所形成的形式有所不同所導致。其中我們發現經由加入鹼性物質後，三種觸媒之副產物皆有減少之情形，其原因為添加鹼性助劑後，降低觸媒之積碳量而減少觸媒活性點被碳所遮蓋之機率，進而降低觸媒於高溫下裂解之情形發生。

4-5 進行動力學分析

在丙烷脫氫反應時，反應物於固定床反應器中進行，並以不同之反應溫度，固定之反應時間點進行取樣分析，並均以 0.5g 之觸媒進行實驗。其中反應視為 $C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$ ，(A \rightarrow B + C)

(1) design equation : $\frac{dF_A}{dW} = r'_A$

(2) rate law : $-r'_A = k_1 a \left[C_A - \frac{C_B C_C}{K_c} \right]$

(3) Stoichiometry $C_A = C_{A0} \frac{1-x}{1+\epsilon x}$

$$C_B = C_{A0} \frac{x}{1+\epsilon x}$$

$$C_C = C_{A0} \frac{x}{1+\epsilon x}$$

將 C_A 、 C_B 、 C_C 帶回 rate law (2) 中並與 design equation (1) 合併得

$$-r'_A = \frac{-dF_A}{dW} = k_1 a \left[C_{A0} \frac{1-x}{1+\epsilon x} - \frac{C_{A0}^2 x^2}{K_c (1+\epsilon x)^2} \right]$$

$$\therefore F_A = C_A V = \frac{C_{A0}(1-x)}{1+\epsilon x} V$$

$$\therefore \frac{-dF_A}{dW} = -C_{A0} V \frac{d}{dW} \left(\frac{1-x}{1+\epsilon x} \right) = k_1 a \left[C_{A0} \frac{1-x}{1+\epsilon x} - \frac{C_{A0}^2 x^2}{K_c (1+\epsilon x)^2} \right]$$

$$\text{其中 } a = e^{-kdt} \Rightarrow V \frac{d}{dW} \left(\frac{1-x}{1+\epsilon x} \right) = k_1 e^{-kdt} \left[\frac{1-x}{1+\epsilon x} - \frac{C_{A0} x^2}{K_c (1+\epsilon x)^2} \right]$$

$$\Rightarrow -V \frac{(-1 - \varepsilon) dx}{(1 + \varepsilon x)^2} = \frac{k_1 e^{-k_d t}}{(1 + \varepsilon x)^2} \left[(1 - x)(1 + \varepsilon x) - \frac{C_{A0} x^2}{K_c} \right]$$

$$\Rightarrow (1 + \varepsilon) V \frac{dx}{dW} = k_1 e^{-k_d t} \left[(1 - x)(1 + \varepsilon) - \frac{C_{A0} x^2}{K_c} \right]$$

將上列整理過後的式子移項並進行積分可得

$$\Rightarrow \int \frac{(1 + \varepsilon)}{(1 - x)(1 + \varepsilon) - \frac{C_{A0} x^2}{K_c}} dx = \frac{k_1 e^{-k_d t}}{V} dW = k_1 e^{-k_d t} d\tau$$

其中 $\tau = \frac{W}{V}$ (W : 觸媒重, V : 氣體體積流量)

$$\Rightarrow \ln(k_1 \tau) - k_d t = \ln \int \frac{K_c(1 + \varepsilon)}{K_c(1 - x)(1 + \varepsilon) - C_{A0} x^2} dx$$

將上列式子中之積分項與時間 t 作圖得到斜率以及截距分別可得 k_1 ,

如表 4-26 及圖 4-21。最後再以阿瑞尼斯(Arrhenius)方程式求得活化

能。阿瑞尼斯方程式如下：

$$k = A e^{(-E_a/RT)}$$

$$\Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

其中 k : 反應速率常數 A : 頻率因子 E_a : 活化能(J/mole)

T : 絕對溫度(K) R : 理想氣體常數 8.314 (J/mole · K)

將 $\ln k$ 與 $1/T$ 作圖即可求得活化能 E_a 。

圖 4-22 中直線的斜率代表 $-E_a/R$ ，截距為 $\ln A$ ，進而計算反應之活化能 E_a 。

表 4-29 0.5g Cr-MCM-41 下改變溫度進行動力學分析

反應溫度(°C)	t (hr)	X (%)	$\ln \int \frac{-K_c(1+\epsilon)}{K_c(1-x)(1+\epsilon)-C_{A0}x^2} dx$
560	1	26.4	-1.1824
	2	22.5	-1.3719
	3	19.1	-1.5340
580	1	29.5	-1.0510
	2	25.1	-1.2412
	3	21.8	-1.3976
600	1	34.8	-0.8493
	2	29.7	-1.0429
	3	25.8	-1.2093
620	1	38.2	-0.7313
	2	31.7	-0.9642
	3	27.3	-1.1431

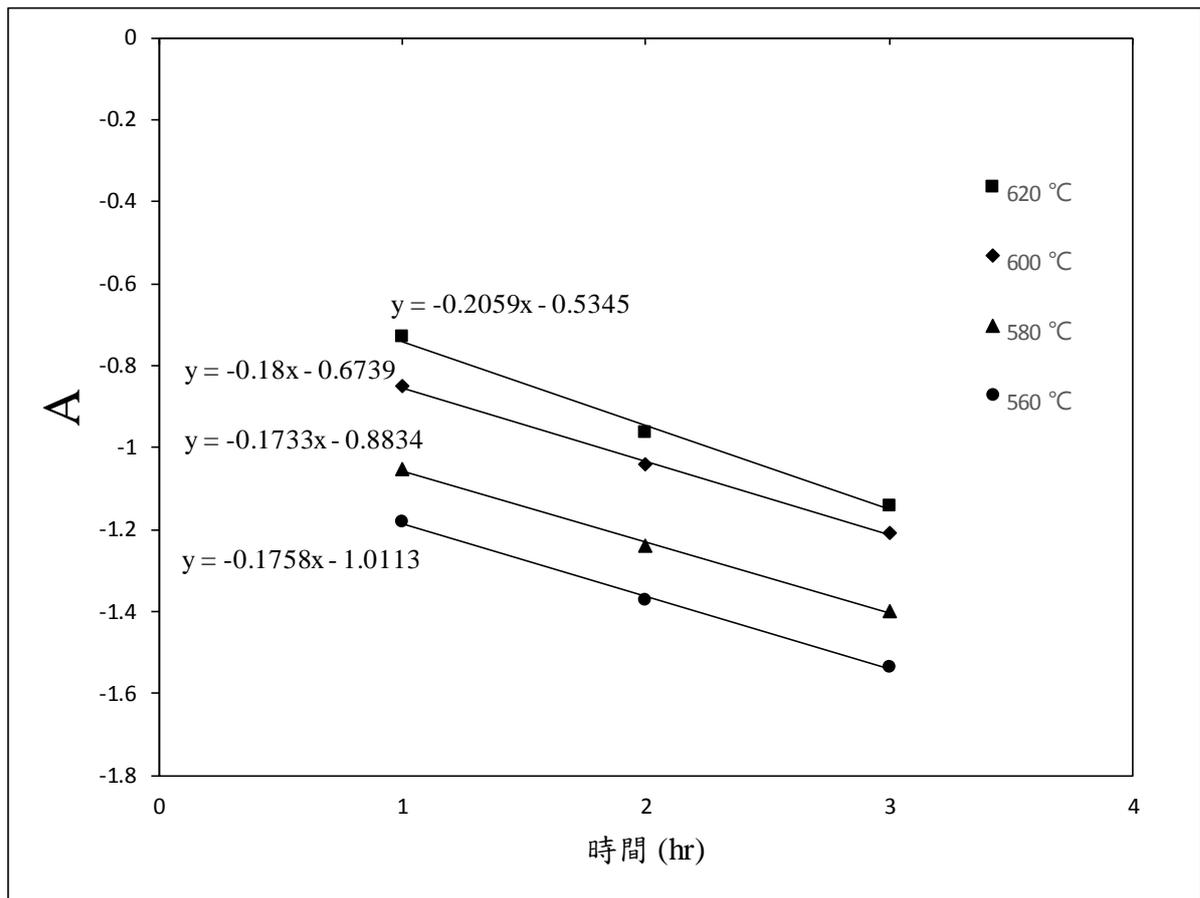


圖 4-21 以 Cr-MCM-41 改變反應溫度進行動力學分析

其中 A:
$$\ln \int \frac{-K_c(1+\varepsilon)}{K_c(1-x)(1+\varepsilon) - C_{A0}x^2} dx$$

表 4-30 不同溫度的反應速率常數、活化能

反應溫度(°C)	k (1/hr)	Ea (kJ/mole · K)
560	36.37	51.06
580	41.33	
600	50.97	
620	58.59	

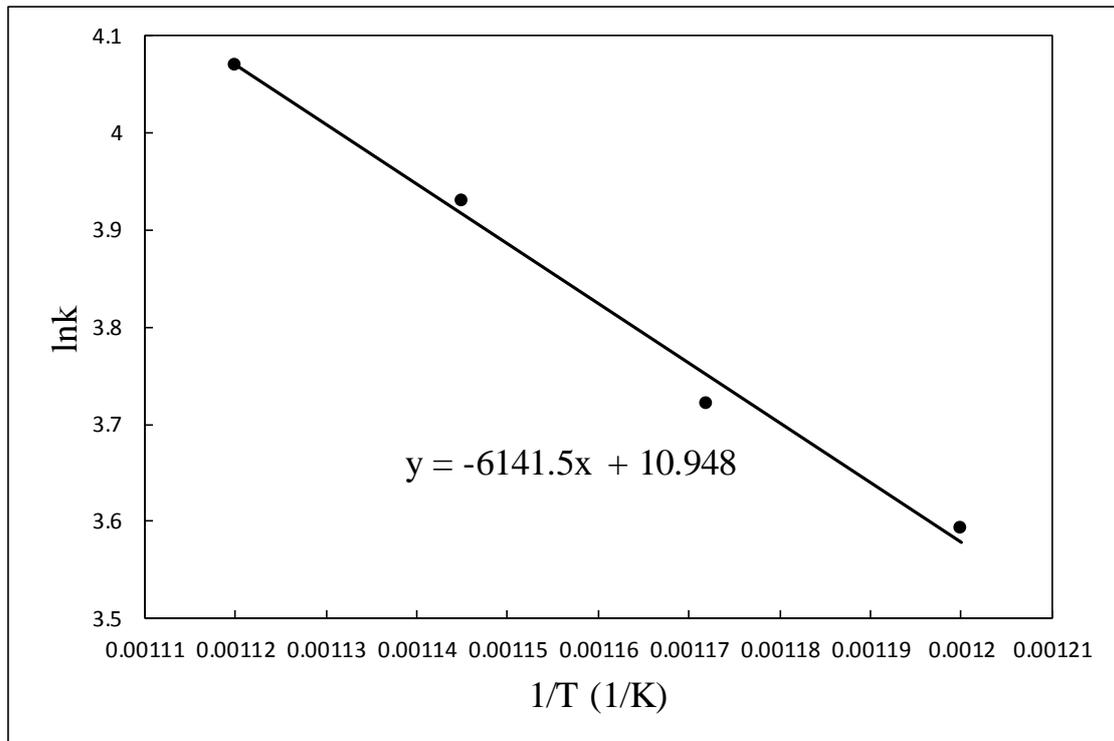


圖 4-22 以 $\ln k$ 對 $1/T$ 作圖求得活化能

4-6 XRD 分析

利用 X 射線儀(XRD)分析載體之晶格結構是常使用的方式,圖 4-23 為 Si-MCM-41 之 XRD 圖譜,顯示分子篩於煅燒後有明顯的特徵波峰,分別為 (100)、(110)、(200)、(210),代表六角晶格排列的繞射面,與文獻^[20]的研究相符合(圖 4-24)。

圖 4-25 為 Si-MCM-48 的 XRD 圖譜,其立方晶相結構在低角度方向繞射峰之特徵波峰為 (211)、(220)、(420)、(332),與文獻^[20]相符合(圖 4-26)。

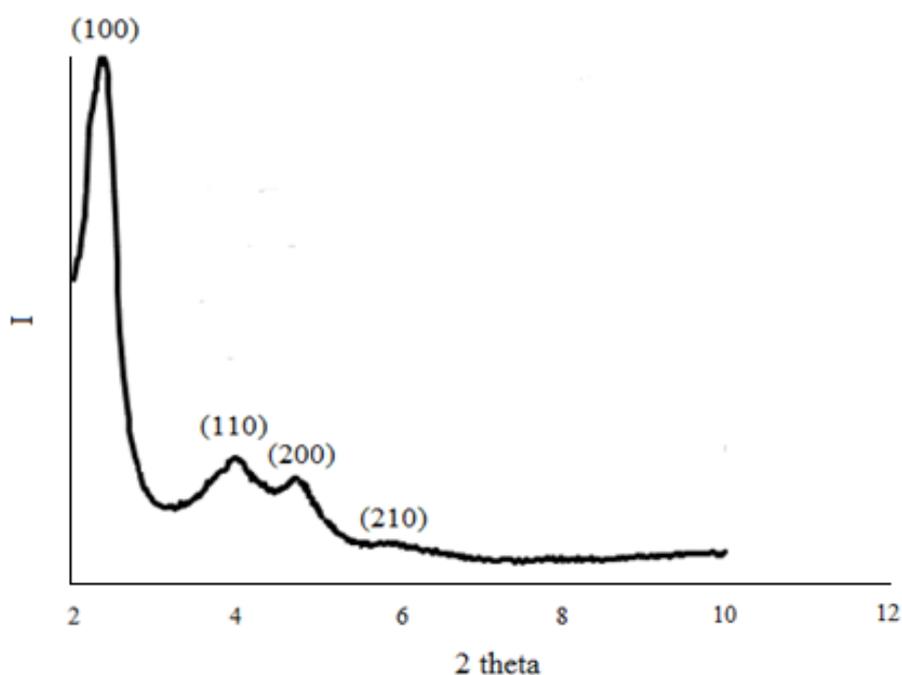


圖 4-23 Si-MCM-41 分子篩之 XRD 圖譜

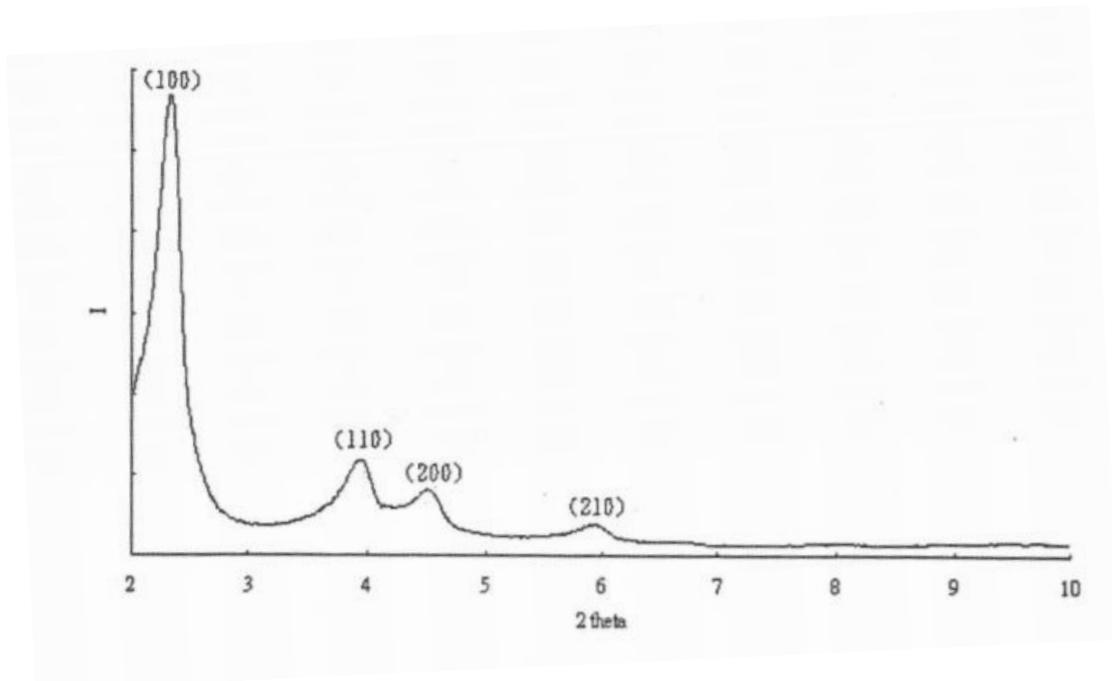


圖 4-24 文獻^[20]Si-MCM-41 分子篩之 XRD 圖譜

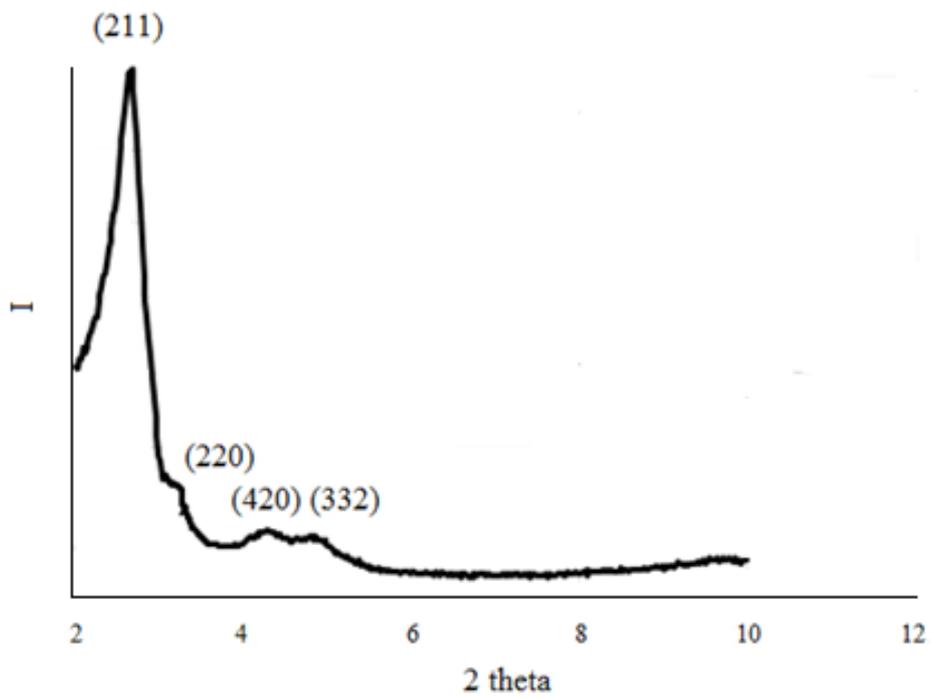


圖 4-25 Si-MCM-48 分子篩之 XRD 圖譜

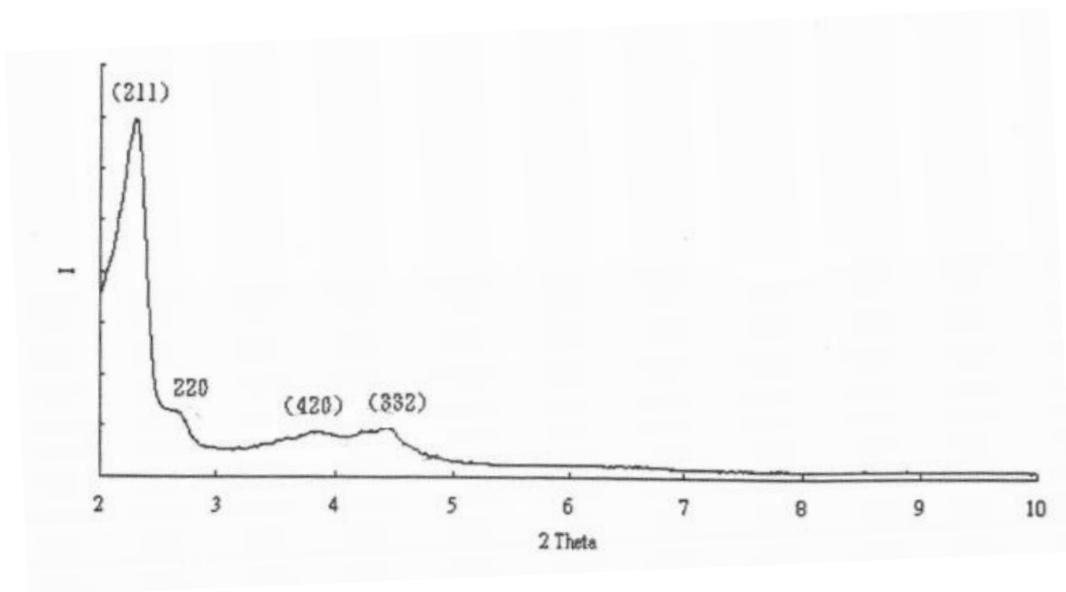


圖 4-26 文獻^[20]Si-MCM-48 分子篩之 XRD 圖譜

4-7 BET 表面積分析

由於 MCM-4S 系列具有多孔性，利用 BET 量測其表面積（其吸附等溫線如 4-25 至 4-28 所示），在表 4-28 的表面積數據中可以發現原始(CVD 前)的 Si-MCM-41 及 Si-MCM-48 表面積，與文獻中提到的中孔洞分子篩具有高表面積(約 $>1000 \text{ m}^2$)相符合，但經過 CVD 製備過程後其表面積因活性物質中含有 Cr 之摻入進而使表面積下降，表 4-28 中也顯示 Si-MCM-41 及 Si-MCM-48 之表面積遠高於 SiO_2 (吸附等溫線如圖 4-27 及 4-32 所示)。

表 4-31 Si-MCM-41、Si-MCM-48、 SiO_2 、 Al_2O_3 及 Cr-MCM-41、

Cr-MCM-48、Cr- SiO_2 表面積一覽表

觸媒、載體	煅燒溫度 (°C)	CVD 溫度 (°C)	表面積 (m^2/g)
Si-MCM-41			1071.11
Cr-MCM-41	400	200	931.41
Si-MCM-48			965.44
Cr-MCM-48	400	200	778.52
SiO_2			328.78
Cr- SiO_2	400	200	310.92
Al_2O_3			202.57

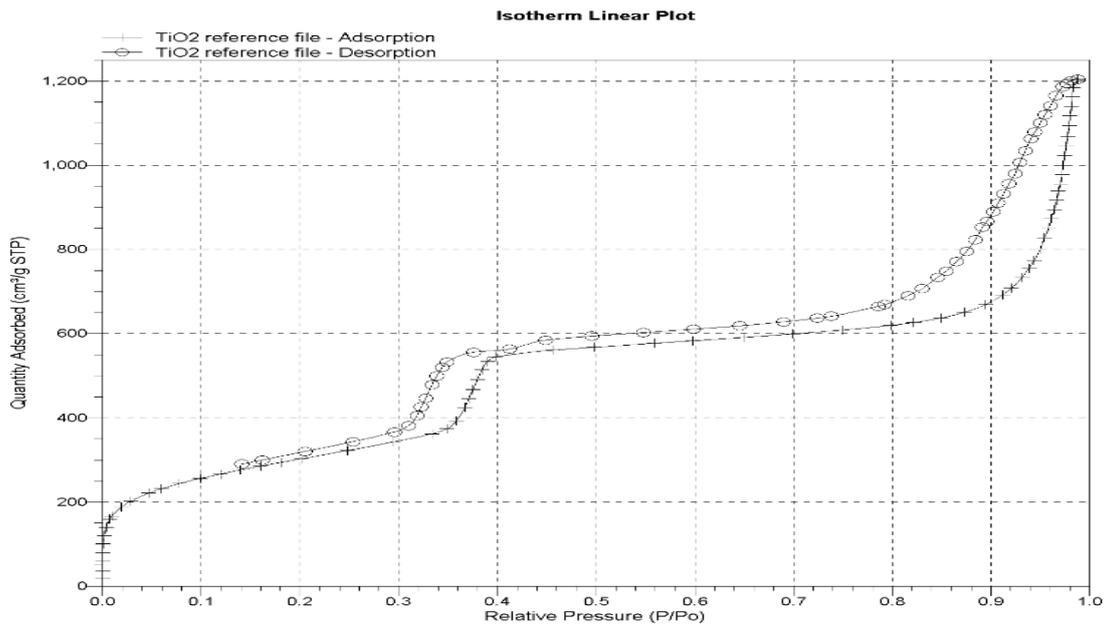


圖 4-27 Si-MCM-41 吸附等溫線性圖 (CVD 前)

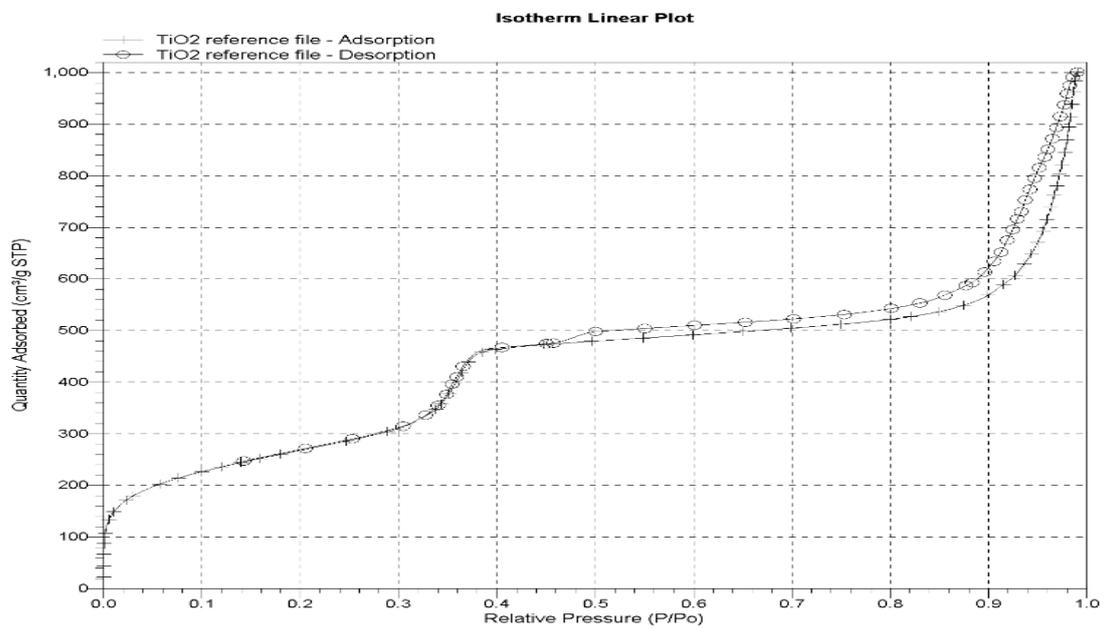


圖 4-28 Cr-MCM-41 吸附等溫線性圖 (CVD 後)

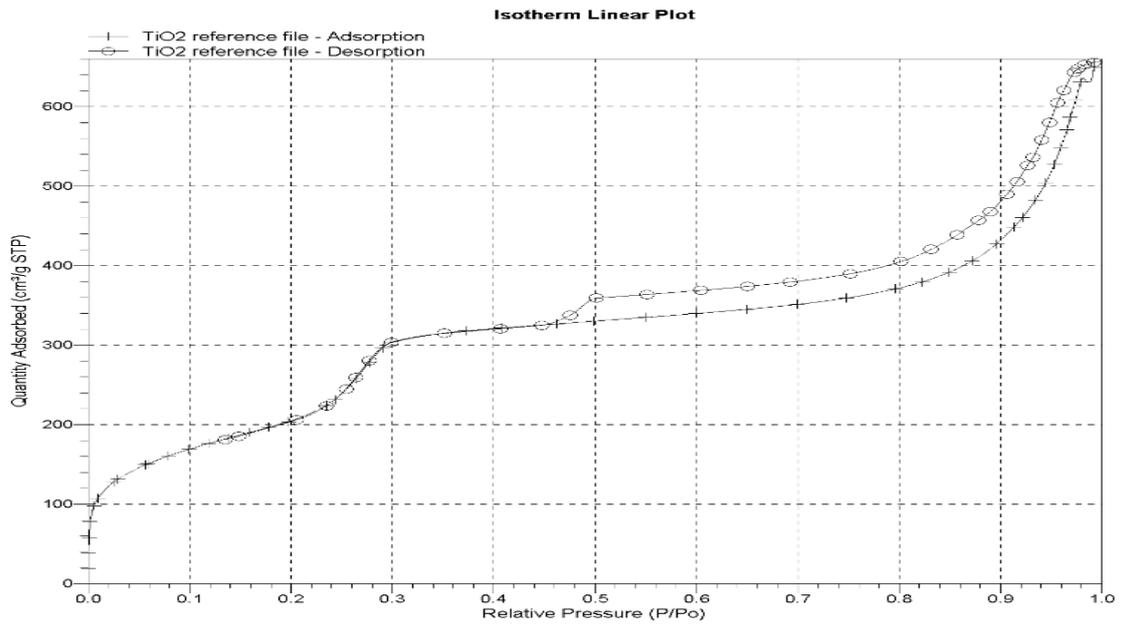


圖 4-29 Si-MCM-48 吸附等溫線性圖 (CVD 前)

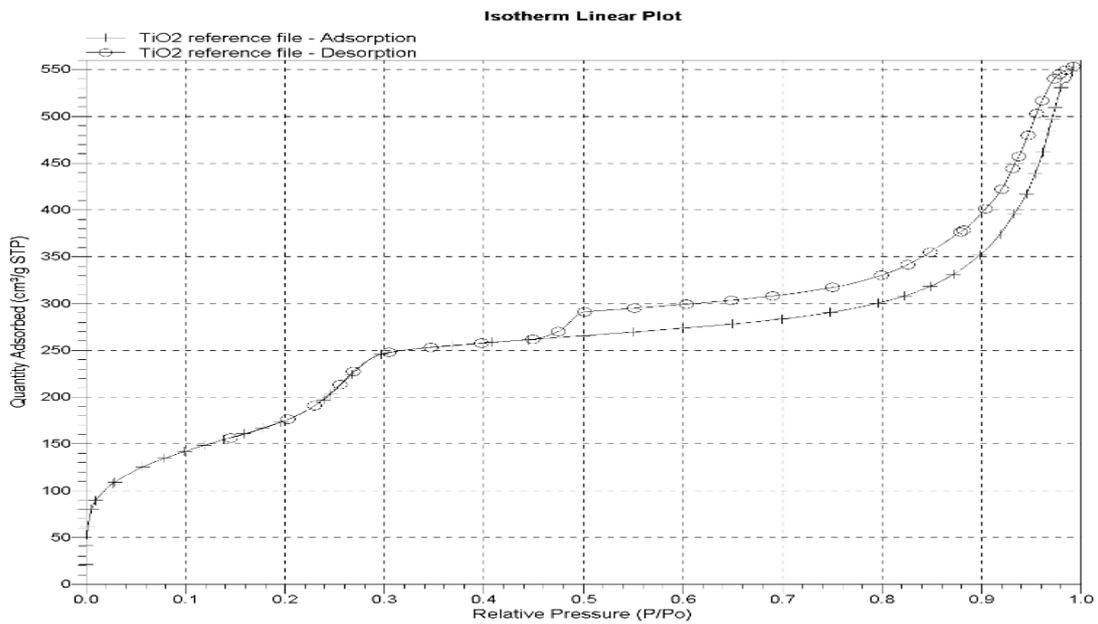


圖 4-30 Cr-MCM-48 吸附等溫線性圖 (CVD 後)

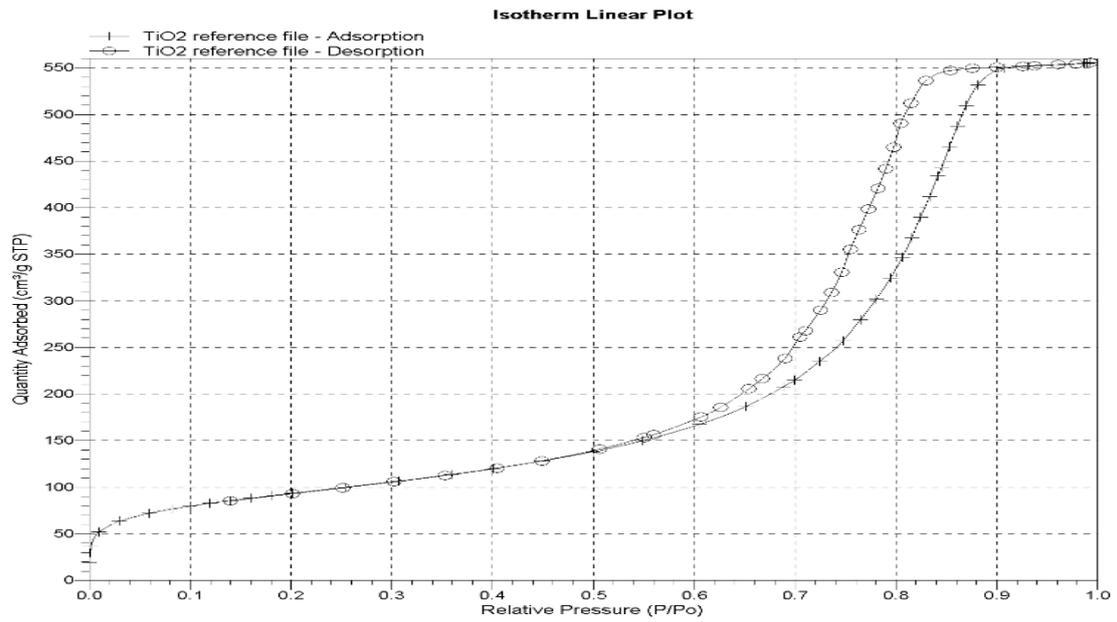


圖 4-31 SiO₂ 吸附等溫線性圖 (CVD 前)

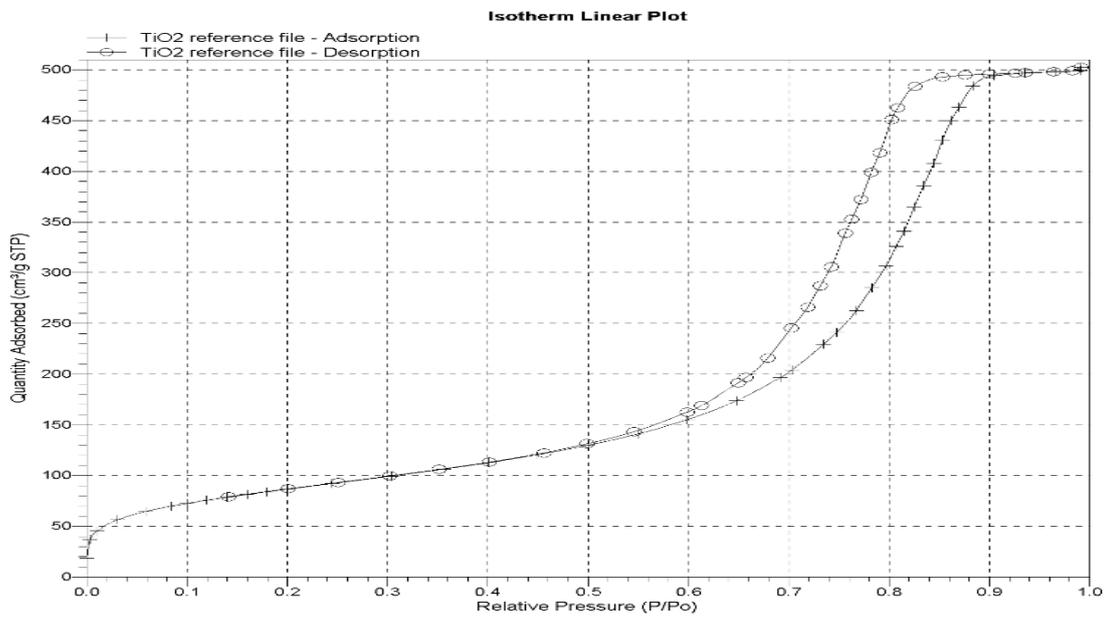


圖 4-32 Cr-SiO₂ 吸附等溫線性圖 (CVD 後)

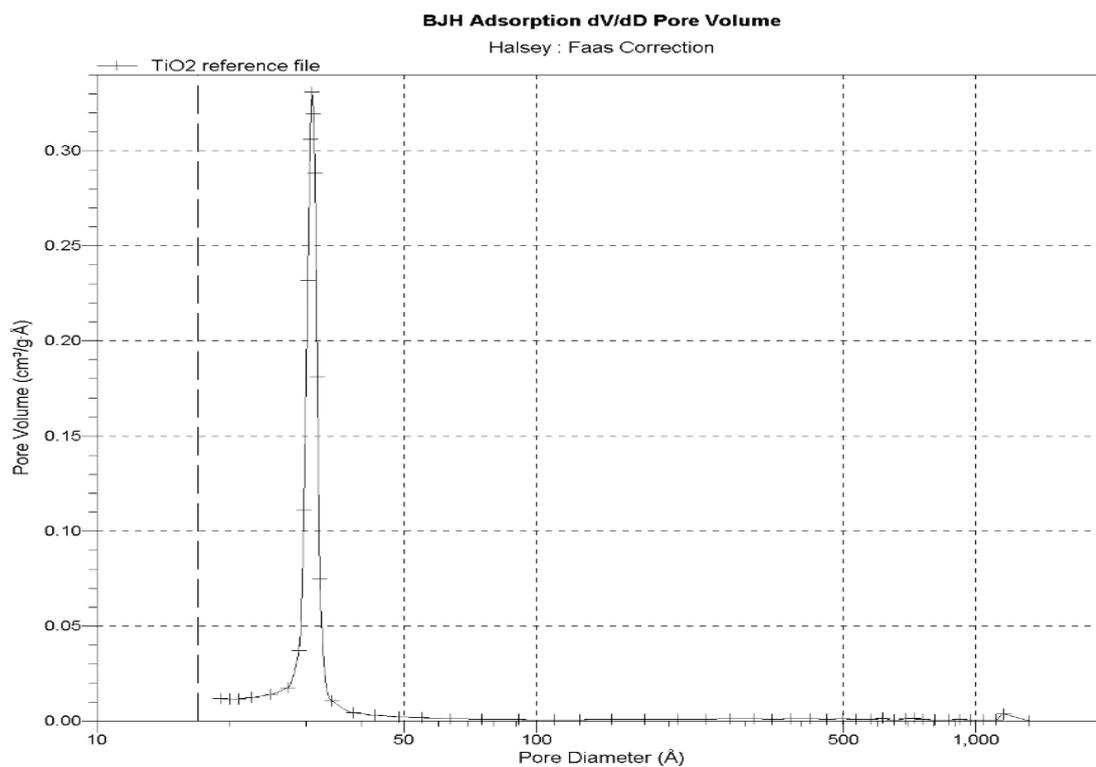


圖 4-33 Si-MCM-41 BJH 吸附孔洞體積圖 (CVD 前)

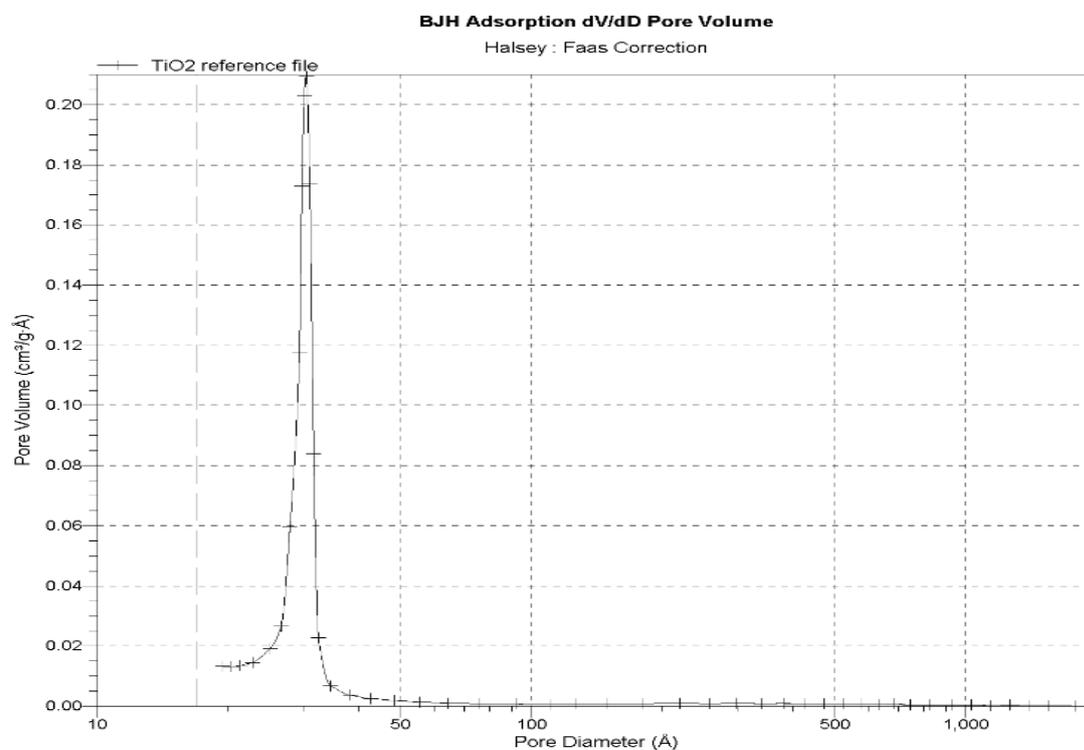


圖 4-34 Cr-MCM-41 BJH 吸附孔洞體積圖 (CVD 後)

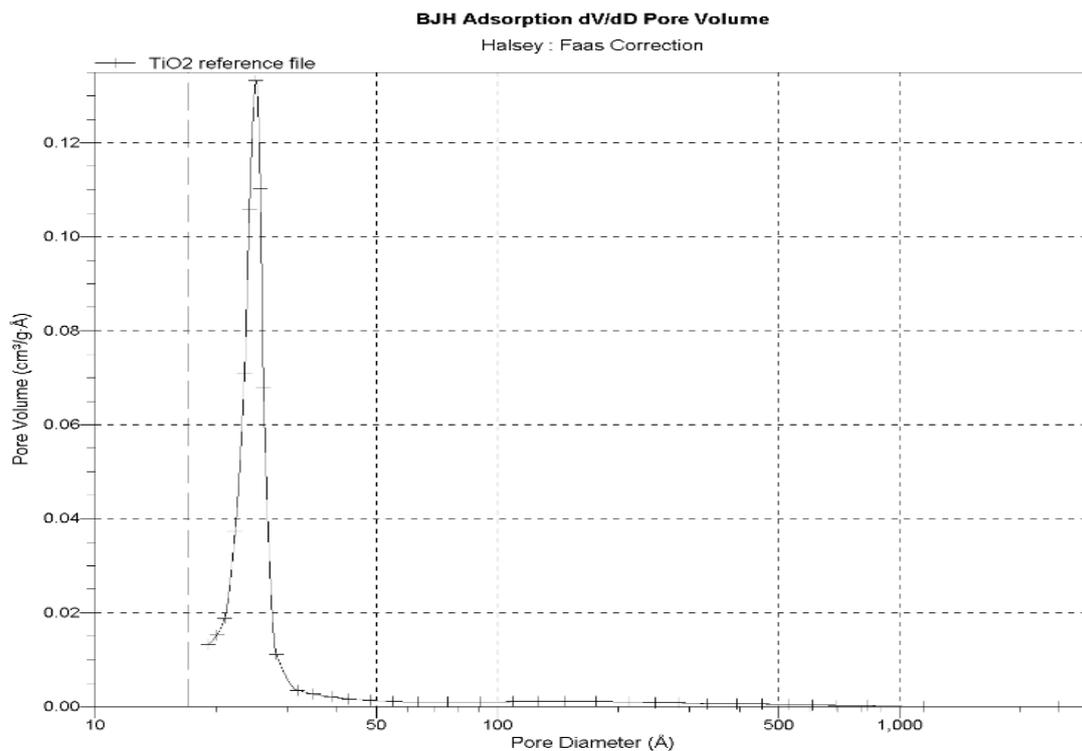


圖 4-35 Si-MCM-48 BJH 吸附孔洞體積圖 (CVD 前)

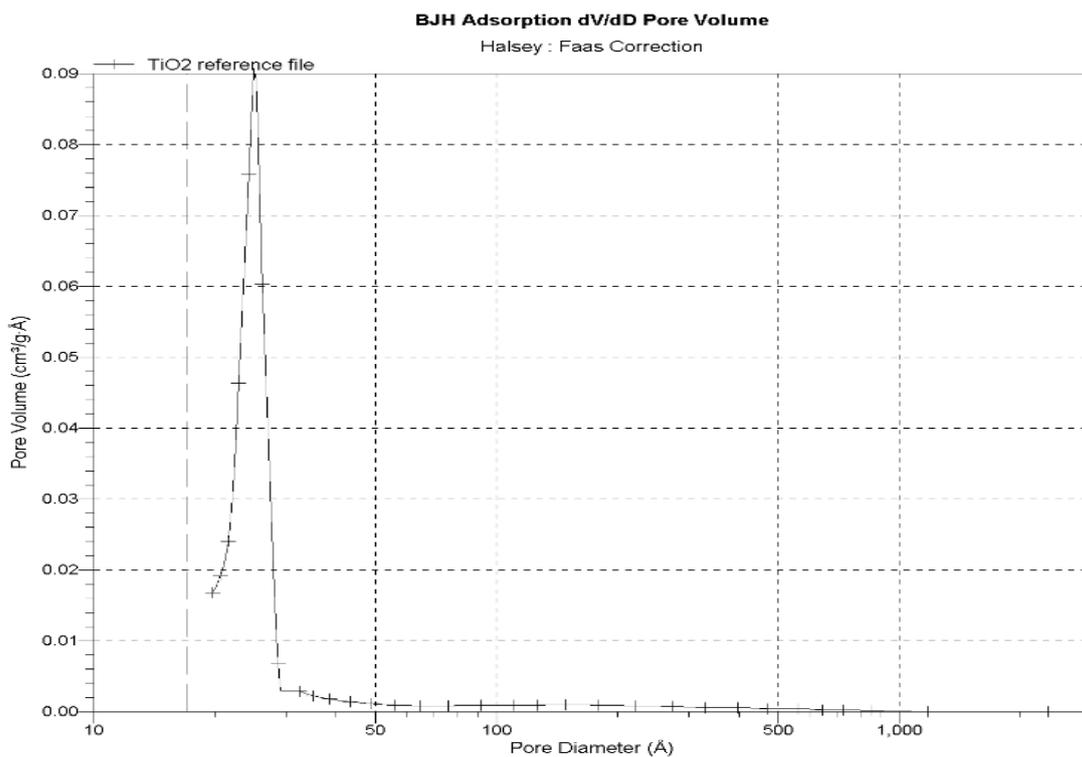


圖 4-36 Cr-MCM-48 BJH 吸附孔洞體積圖 (CVD 後)

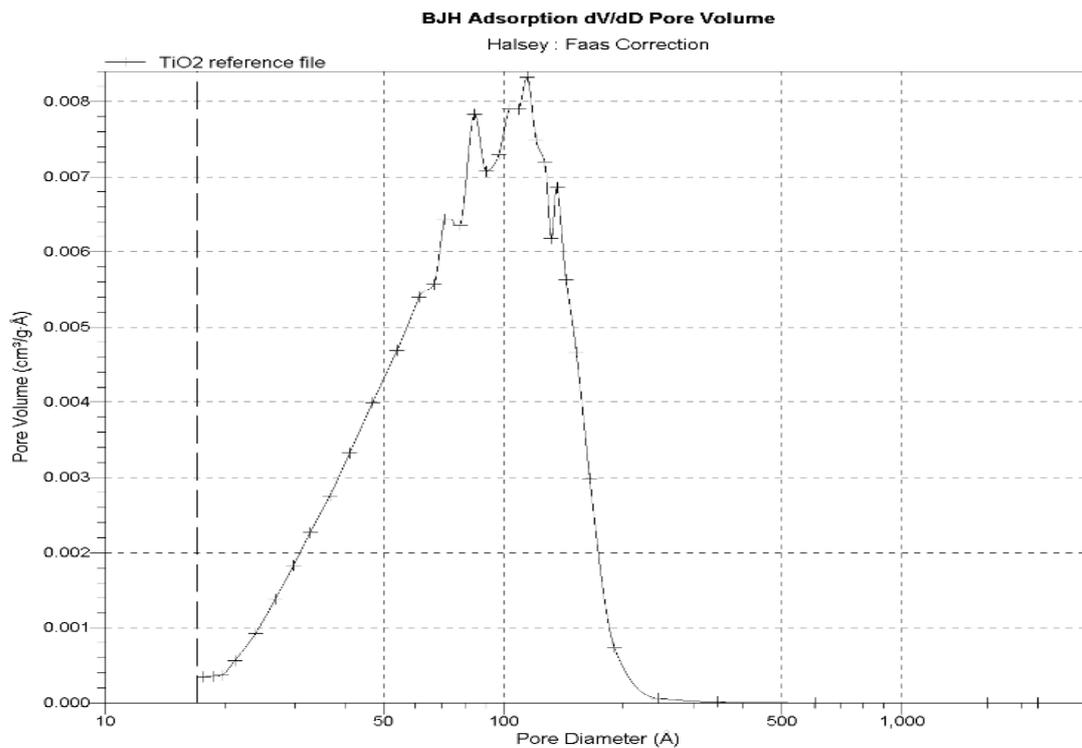


圖 4-37 SiO₂ BJH 吸附孔洞體積圖 (CVD 前)

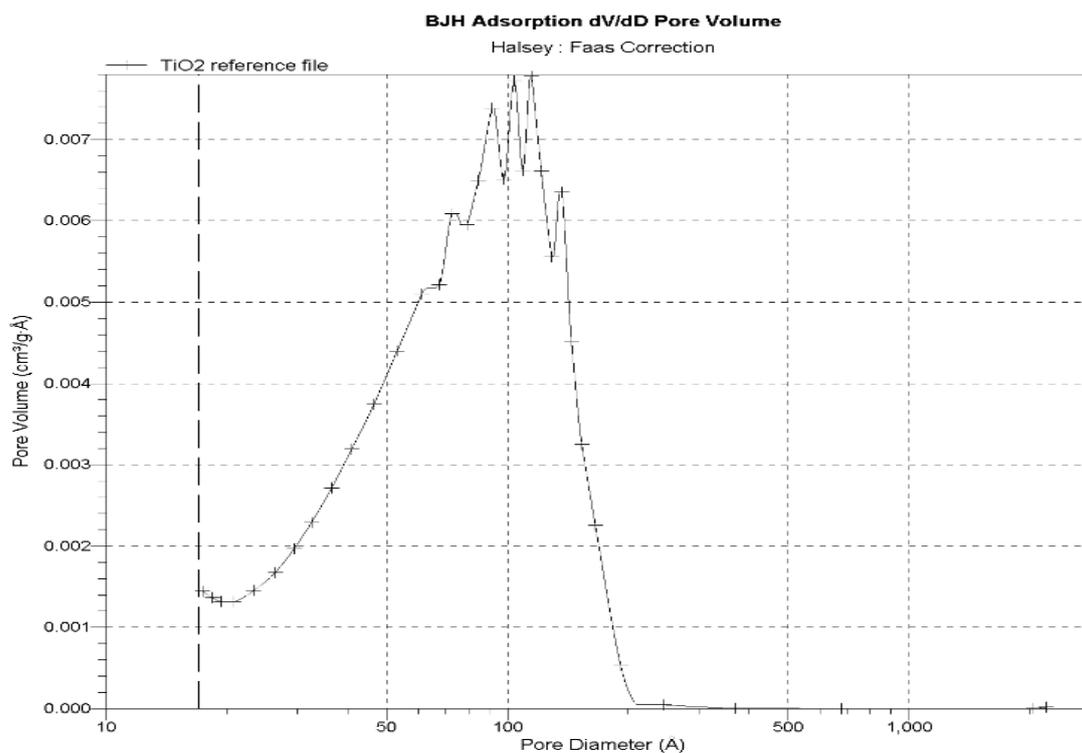


圖 4-38 Cr-SiO₂ BJH 吸附孔洞體積圖 (CVD 後)

4-8 ICP-AES 分析

藉由清大貴儀中心之 ICP-AES 分析 CVD 後之觸媒，其結果如表 4-29 所示，可以發現到三種觸媒 Cr-MCM-41、Cr-SiO₂、Cr-Al₂O₃ 於 CVD 法製備後，確實含有活性物質 Cr 成份，其 Cr 含量之多少順序為 Cr-Al₂O₃ > Cr-MCM-41 > Cr-SiO₂ (如表 4-16、4-17、4-19 所示)。

表 4-32 鉻觸媒之鉻含量

觸媒、載體	Cr wt%	Turn over frequency (1/hr)
Cr-Al ₂ O ₃	8.34	0.108
Cr-MCM-41	4.95	0.149
Cr-SiO ₂	2.32	0.245

藉由 ICP-AES 得知各種鉻觸媒鉻含量後，利用 Turn over frequency 計算出上列三種鉻觸媒之值發現到，並非含有較高 Cr 含量之觸媒會有著較高的值，這顯示三種觸媒若是在擁有相同 Cr 含量之情況下並進行反應，或許以二氧化矽為主成分之載體觸媒 SiO₂、MCM-41 會比以 Al₂O₃ 為載體之觸媒有著更高的活性，且 Cr-Al₂O₃ 觸媒比起 Cr-SiO₂ 與 Cr-MCM-41 積碳而造成活性點被覆蓋之機率較大，因而引影響活性點的轉換率。

4-9 SEM 分析

圖 4-39、4-40、4-41、4-42、4-43 為以 CVD 法製備的 Cr-MCM-41 觸媒 SEM 圖，其放大倍率分別為 1000、5000、10000、20000、20000 倍(不同觀察角度)，從最小之倍率 1000 倍來看可以得知 MCM-41 觸媒先是以較大的粉體顆粒為主，接著以 5000、10000、20000 倍率下逐步放大觀察可以發現到，MCM-41 之所以觸媒表面積可達到大於 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 之原因為粉體顆粒是由許多以微小棒狀結構組成，其中還有許多孔洞、孔道穿插於載體顆粒內部。在 20000 倍率下可得知其表面結構除了以棒狀為主，棒狀尾端是以球狀的形式所呈現。

圖 4-44 為 Cr-MCM-48 觸媒 20000 倍率之 SEM 圖，由圖中可以觀察到 MCM-48 載體有著不規則顆粒結構並且堆疊而成。

藉由 SEM 分析後的觀察，我們可以得知到我所合成出的中孔洞載體 MCM-48、MCM-41 皆有呈現出各自所擁有的觸媒表面特徵，與翁偉庭學長所製備出之載體樣貌雷同^[27]。

圖 4-45、4-46 為 Cr-SiO₂ 觸媒之 10000 及 20000 倍率圖，與 Cr-MCM-41 及 Cr-MCM-41 以相同倍率下共同觀察，可以得到其孔洞大小比起前兩者載體相對大很多，也因為如此，SiO₂ 載體所擁有的表面積經由 BET 測定後比起 MCM-41、MCM-48 來得小。

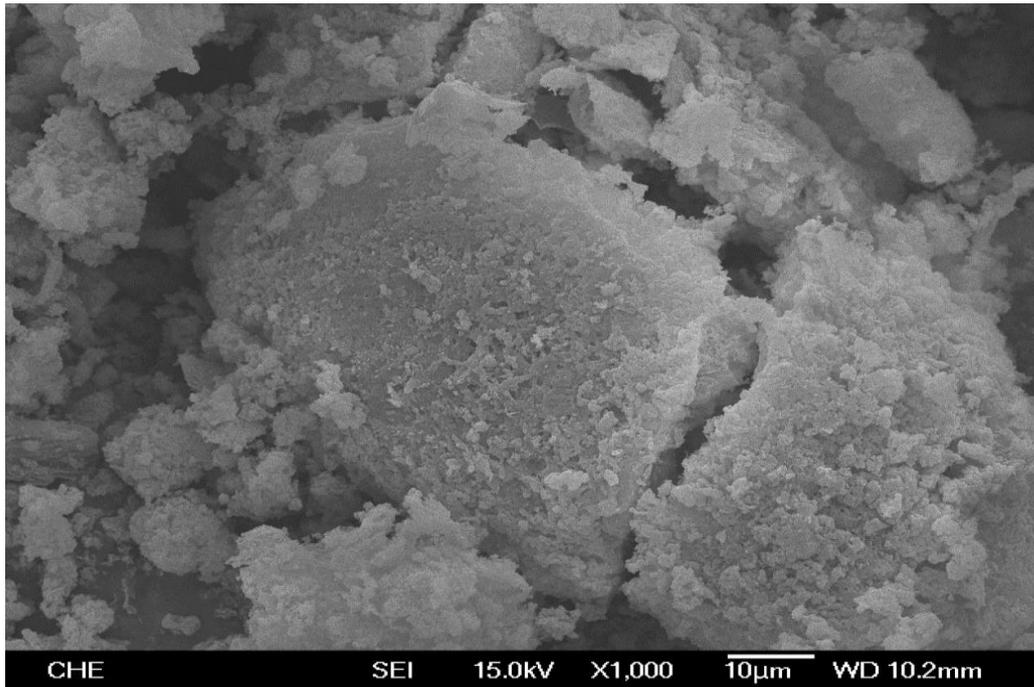


圖 4-39 Cr-MCM-41 觸媒之 1000 倍率 SEM 圖

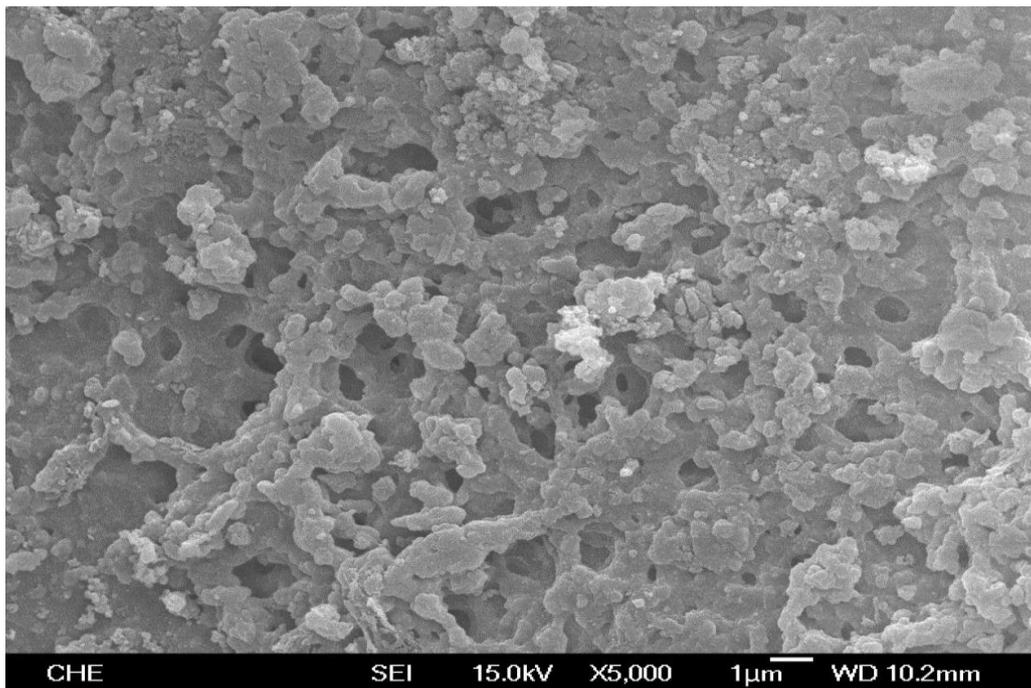


圖 4-40 Cr-MCM-41 觸媒之 5000 倍率 SEM 圖

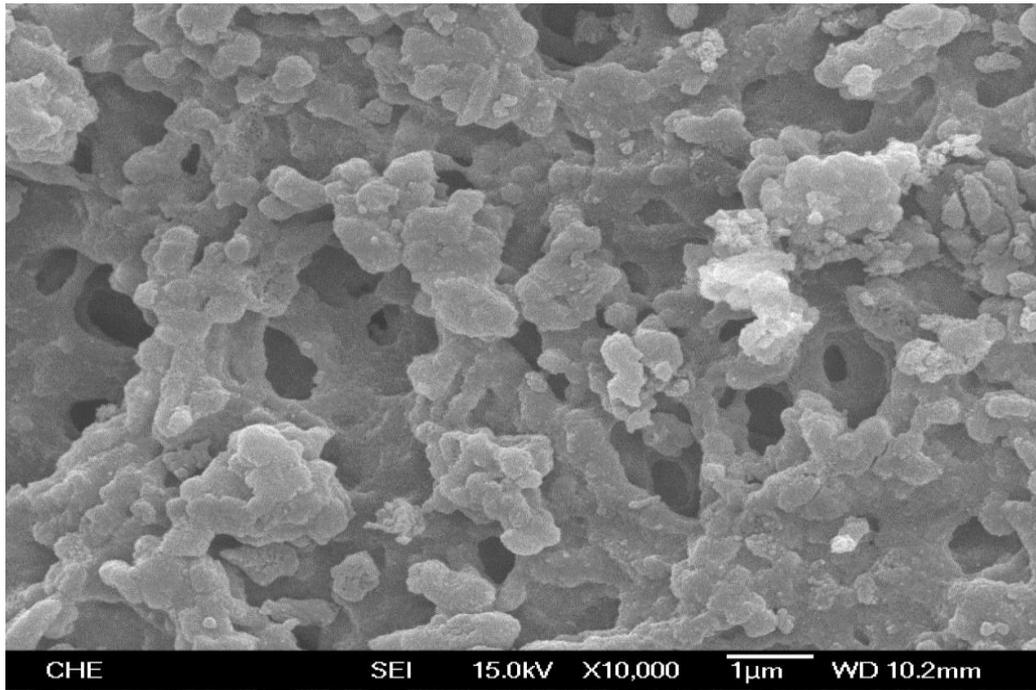


圖 4-41 Cr-MCM-41 觸媒之 10000 倍率 SEM 圖

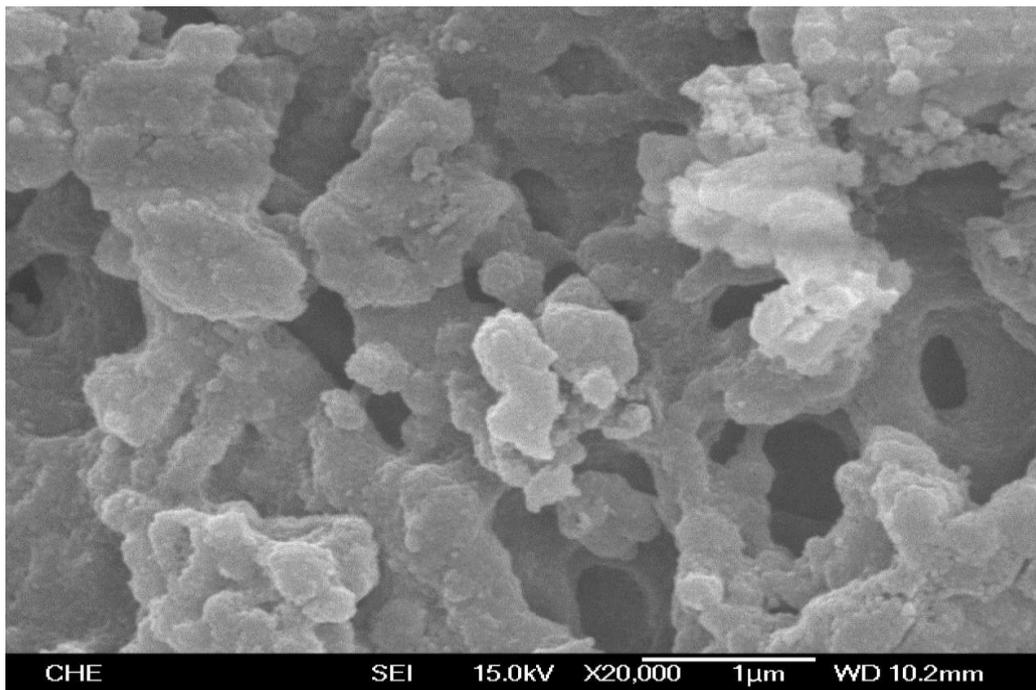


圖 4-42 Cr-MCM-41 觸媒之 20000 倍率 SEM 圖

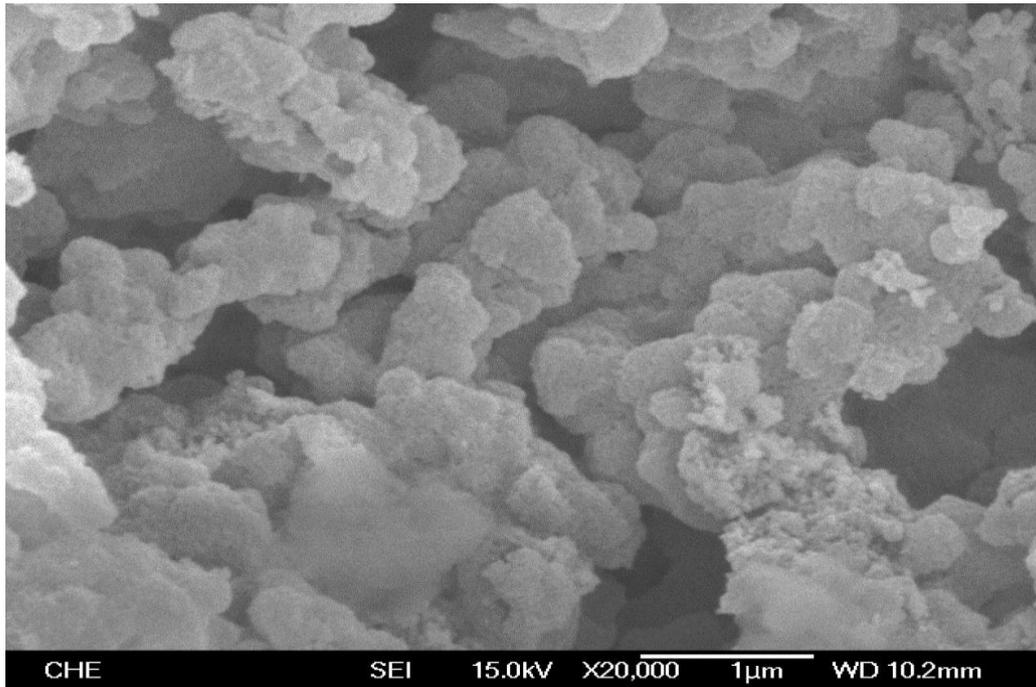


圖 4-43 Cr-MCM-41 觸媒之 20000 倍率 SEM 圖

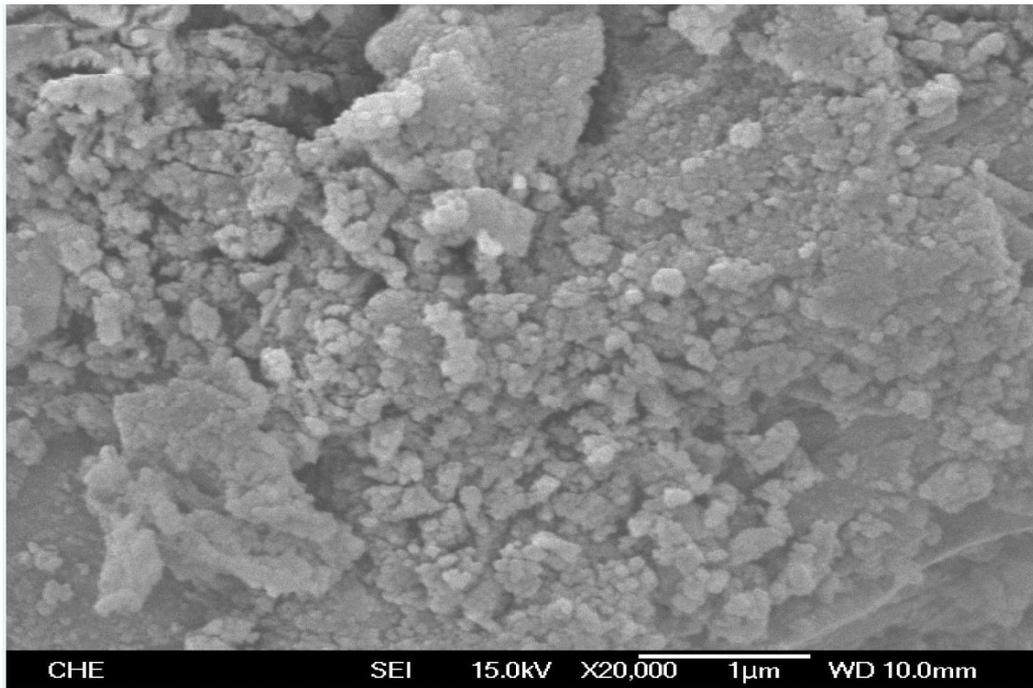


圖 4-44 Cr-MCM-48 觸媒之 20000 倍率 SEM 圖

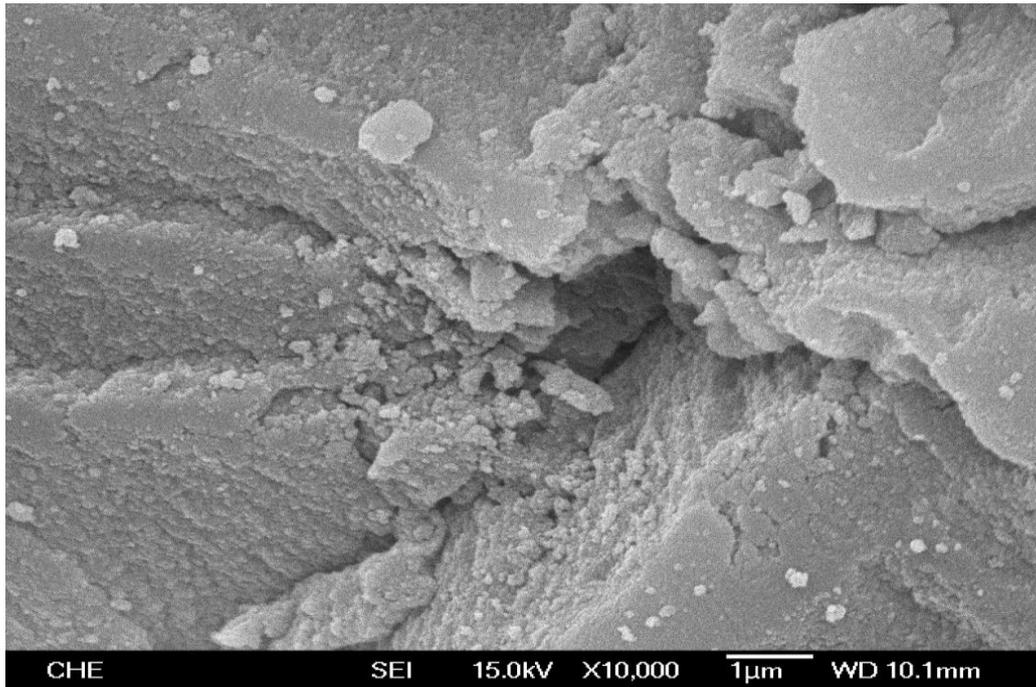


圖 4-45 Cr-SiO₂觸媒之 10000 倍率 SEM 圖



圖 4-46 Cr-SiO₂觸媒之 20000 倍率 SEM 圖

4-10 EDS 分析

EDS 是利用電子撞擊樣品所釋放出之 X 射線，配合元素之分佈圖譜，做樣品內部所含元素之全定性和半定量分析。表 4-33 至 4-35 為各觸媒之 EDS 分析結果，圖 4-47 至圖 4-51 為各觸媒之 EDS 元素分析圖。

表 4-33 Cr-MCM-41、Cr-MCM-48、Cr-SiO₂ 之 EDS 結果

觸媒種類	Atomic %		
	Cr	Si	O
Cr-MCM-41	7.37	44.81	47.82
Cr-MCM-48	4.53	43.65	51.82
Cr-SiO ₂	4.11	54.16	41.73
	Weight %		
Cr-MCM-41	12.86	52.38	34.76
Cr-MCM-48	8.33	50.13	41.54
Cr-SiO ₂	8.90	63.31	27.79

表 4-34 (CVD) Cr- Al₂O₃ 之 EDS 結果

觸媒種類	Atomic %			
	Cr	Cl	Al	O
Cr-Al ₂ O ₃	17.28 %	3.40 %	49.88	29.44 %
	Weight %			
Cr-Al ₂ O ₃	31.67	4.26	47.46	16.61

表 4-35 (含浸法) Cr- Al₂O₃ 之 EDS 結果

觸媒種類	Atomic %		
	Cr	Al	O
Cr-Al ₂ O ₃	18.20	45.80	36.00
	Weight %		
Cr-Al ₂ O ₃	34.30	44.81	20.89

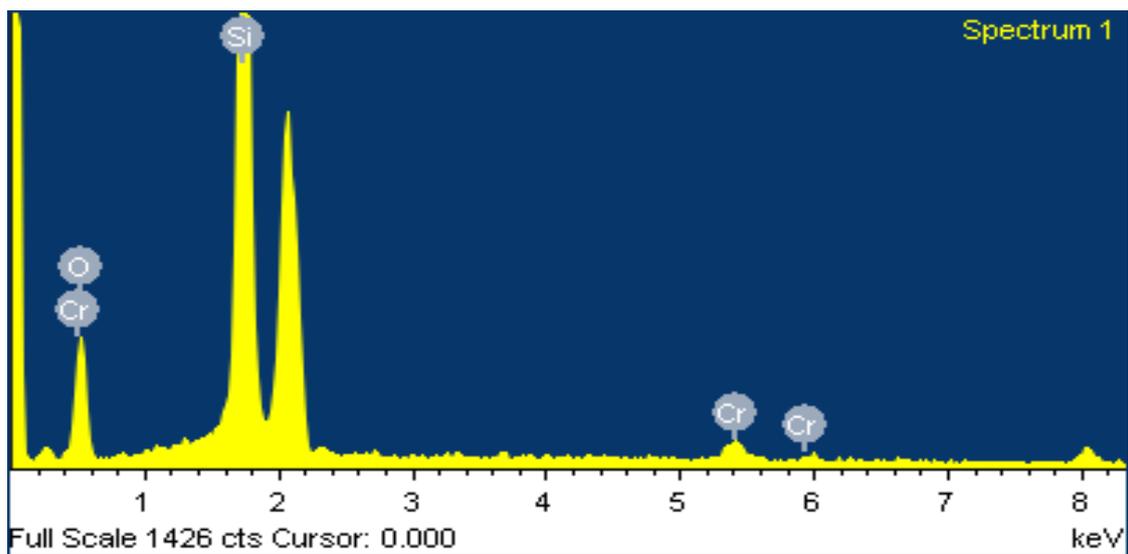


圖 4-47 Cr-MCM-41 EDS 元素分析圖

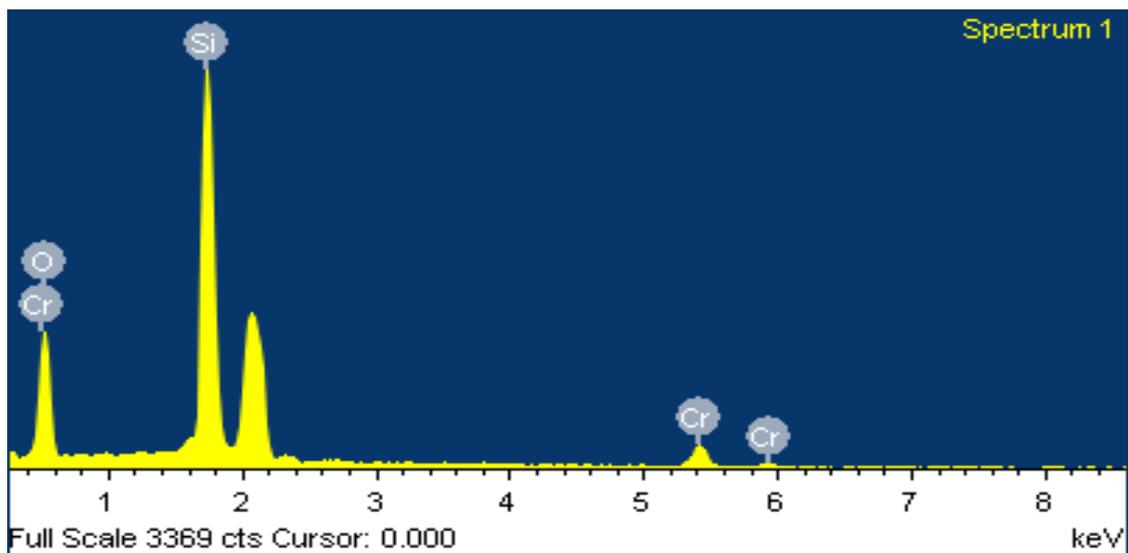


圖 4-48 Cr-MCM-48 EDS 元素分析圖

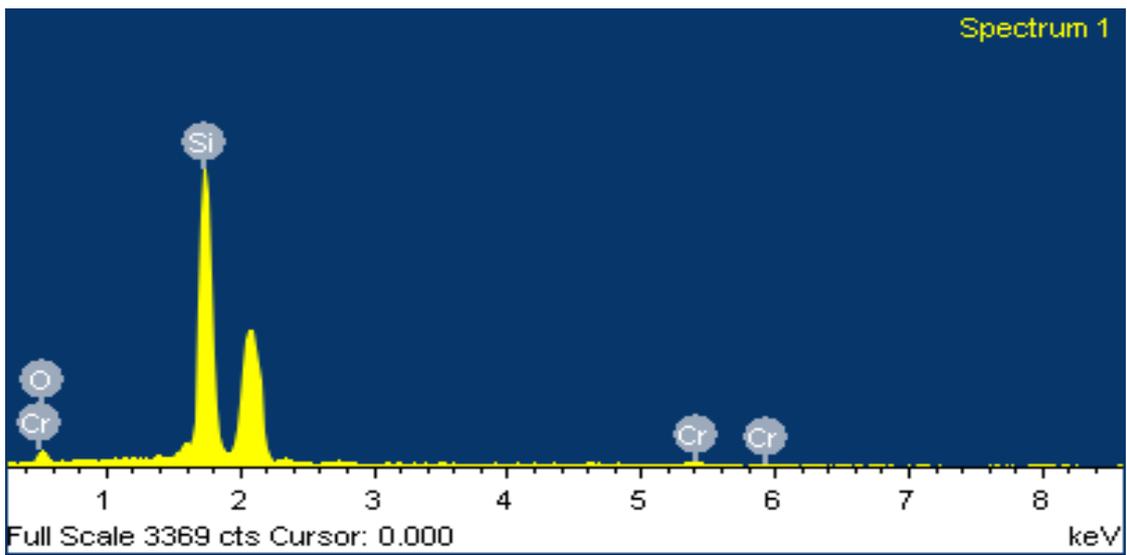


圖 4-49 Cr-SiO₂ EDS 元素分析圖

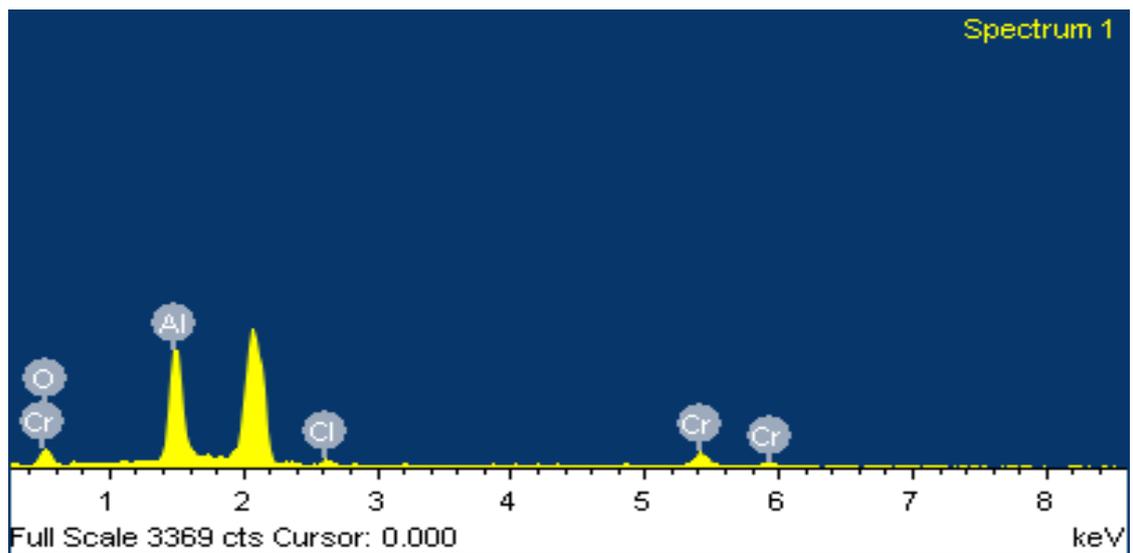


圖 4-50 (CVD) Cr-Al₂O₃ EDS 元素分析圖

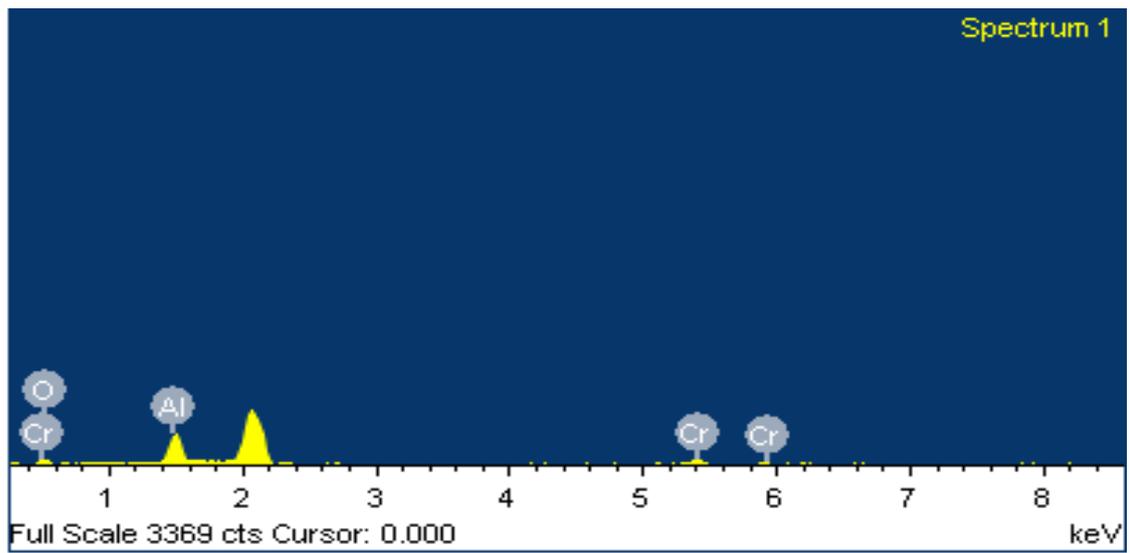


圖 4-51 (含浸法) Cr-Al₂O₃ EDS 元素分析圖

表 4-33 至 4-35 為四種不同觸媒之 EDS 分析結果。由 EDS 結果顯示，表面積較大之載體不一定能有較多的金屬 Cr，其原因可能是 Al_2O_3 表面上 OH 鍵較多，在 CVD 過程中活性物質 Chromyl chloride 較能夠藉由氮氣的輸送下均勻的和分佈於 Al_2O_3 的 OH 鍵上反應，而利用含浸法及 CVD 法所製備的 Cr- Al_2O_3 觸媒所擁有的 Cr 含量差異不大。反觀具有大表面積之 Si-MCM-41、Si-MCM-48，其主要構成狀態為粉體，粉體顆粒間之空隙與球狀且具有較大之粒徑之 Al_2O_3 載體比較下小很多，也因為如此造成活性物質在以氮氣將氣態活性物質帶到 Si-MCM-41、Si-MCM-48 載體表面上的過程，比較無法均勻的沉積於載體表面上，導致有較大表面積的 Si-MCM-41 及 Si-MCM-48 表面上所佔有的金屬 Cr 含量不如 Al_2O_3 。

4-10.1 載體含浸鹼性物質之 EDS 分析

本章節將探討載體先利用鹼性化合物 K_2CO_3 含浸載體後，再利用 CVD 法製備鉻觸媒並進行反應，比較未摻入鹼性物質之觸媒反應結果並利用 EDS 分析前後觸媒上元素之變化。

表 4-36 1%K-Cr-MCM-41、1%K-Cr-MCM-48 之反應前後 EDS 結果

觸媒種類	反應前 Atomic %				
	Cr	Si	O	K	C
1%K-Cr-MCM-41	5.28	25.97	68.48	0.27	
1%K-Cr-MCM-48	3.51	28.38	67.92	0.19	
	反應後 Atomic %				
1%K-Cr-MCM-41	3.16	19.86	70.80	0.21	5.97
Cr-MCM-41	5.24	25.86	62.67		6.23
1%K-Cr-MCM-48	1.96	17.64	74.76	0.17	5.47
Cr-MCM-48	3.07	21.76	66.41		8.76

表 4-37 1%K-Cr-Al₂O₃ 之反應前後 EDS 結果

觸媒種類	反應前 Atomic %					
	Cr	Al	O	K	C	Cl
1%K-Cr-Al ₂ O ₃	6.31	27.80	64.43	0.24		1.22
	反應後 Atomic %					
1%K-Cr-Al ₂ O ₃	5.08	23.55	64.0	0.21	7.16	
Cr-Al₂O₃	7.59	27.20	54.33		10.88	

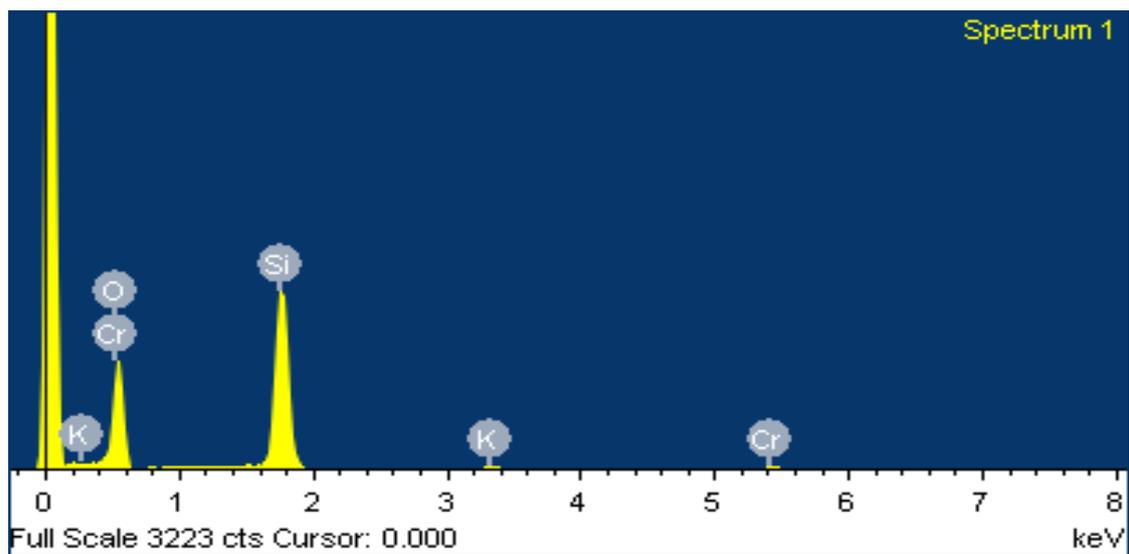


圖 4-52 1%K-Cr-MCM-41 EDS 元素分析圖

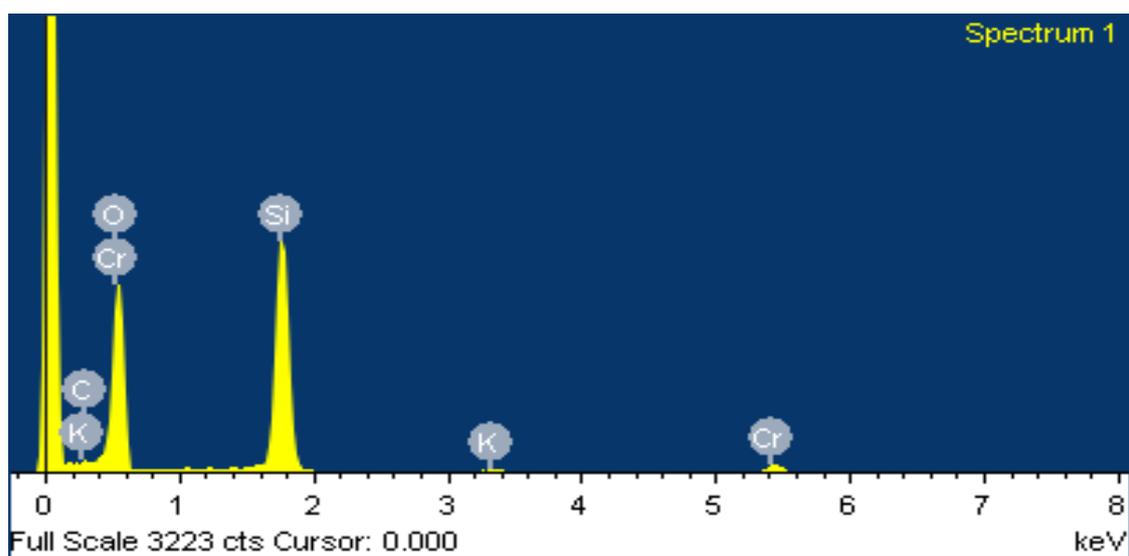


圖 4-53 1%K-Cr-MCM-41 反應後 EDS 元素分析圖

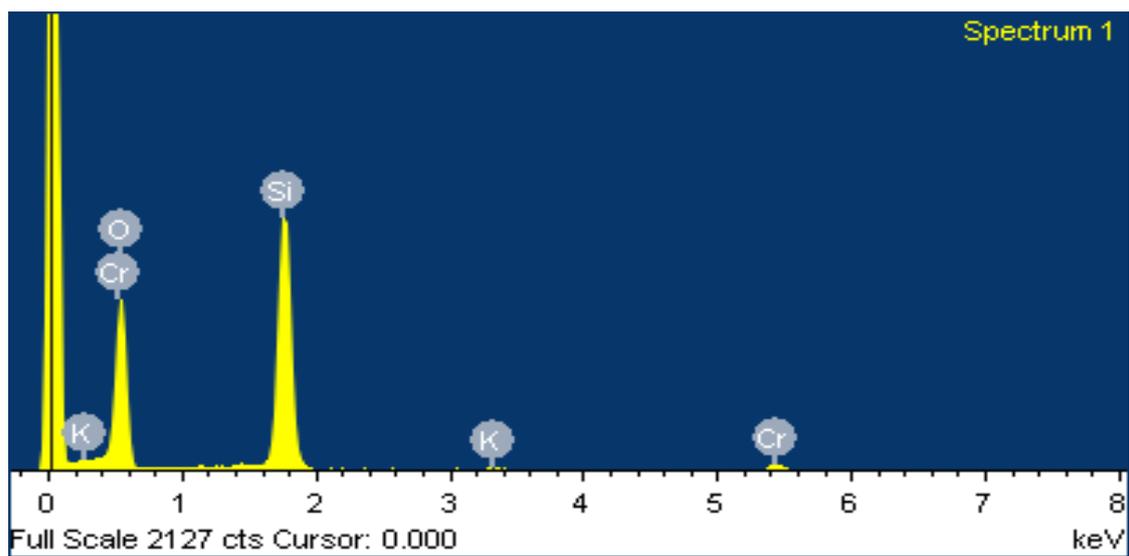


圖 4-54 1%K-Cr-MCM-48 EDS 元素分析圖

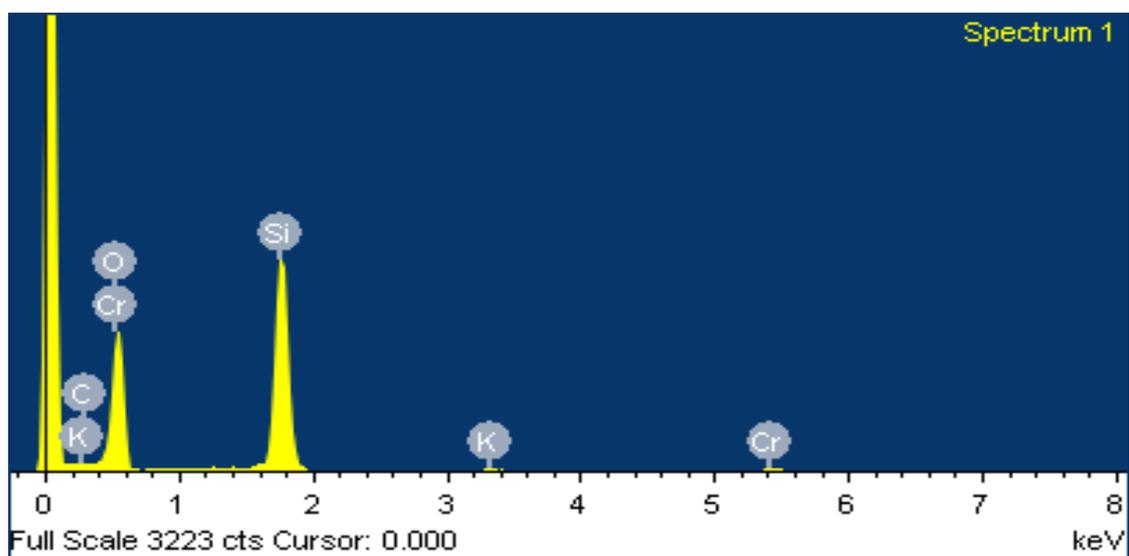


圖 4-55 1%K-Cr-MCM-48 反應後 EDS 元素分析圖

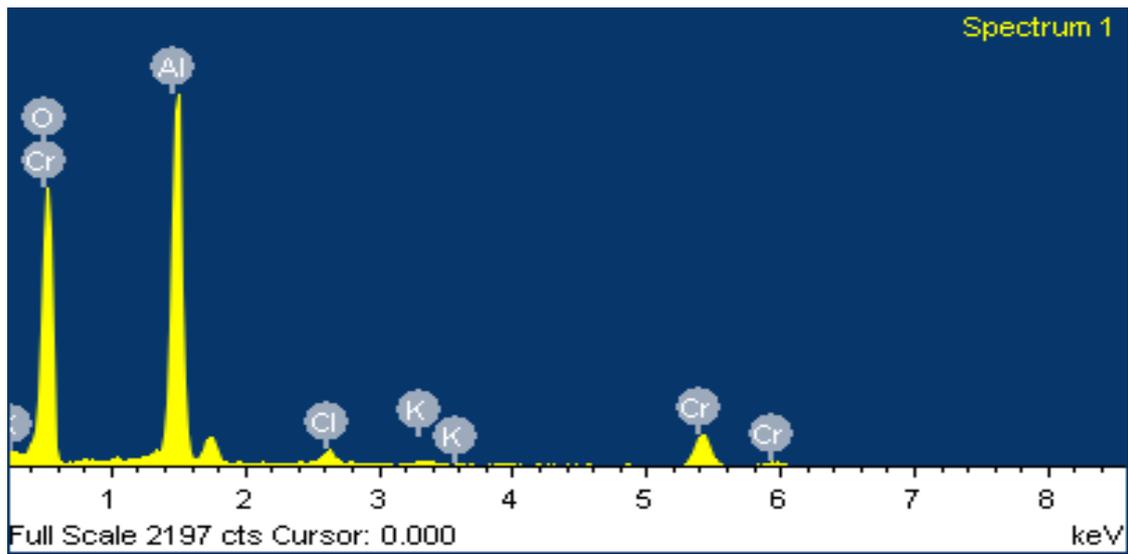


圖 4-56 1%K-Cr-Al₂O₃ EDS 元素分析圖

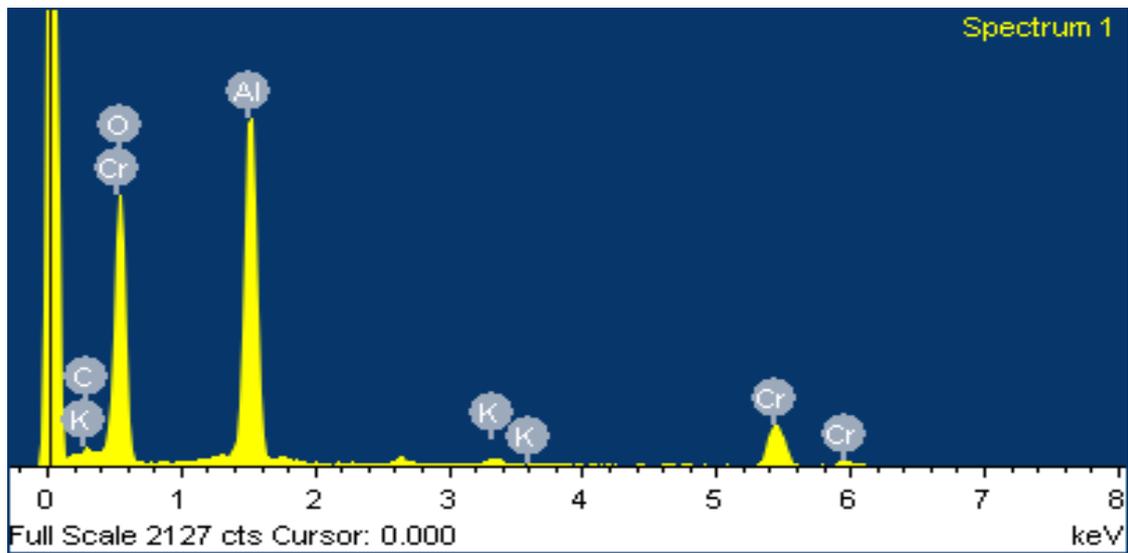


圖 4-57 1%K-Cr-Al₂O₃ 反應後 EDS 元素分析圖

由 EDS 分析結果發現，各種觸媒先以鹼性物質摻入後並進行 CVD，活性物質 Cr 含量雖然沒有比未摻入鹼性物質前多，但是經過反應後再以 EDS 分析添加鹼性物質前後結果了解到，觸媒上所含有的碳含量有減少之情形，這也表示在鹼性物質加入中和後，使得觸媒於高溫下反應易造成積碳而覆蓋活性點，進而影響觸媒活性之情況減緩，因此能些微提升觸媒之表現性。

第五章 結論與建議

本論文主要是探討利用 CVD 法製備中孔洞 MCM-41 及 MCM-48 支撐之鉻觸媒，並利用 CVD 法製備載體 SiO_2 及 Al_2O_3 支撐之鉻觸媒，以比較各個觸媒對於丙烷脫氫形成丙烯之反應的催化性能。再利用各種分析儀器進行觸媒之特性分析。以下為此研究之主要發現並進行建議：

結論：

1. 就觸媒製備而言，實驗中利用載體 Al_2O_3 進行 CVD 法與含浸法兩種觸媒比較後，發現同樣以帶有金屬 Cr 之活性物質進行製備，反應結果顯示其效果差異並不大，且含浸法需要先將載體浸泡於含有活性物質之溶液使活性物質均勻分散於載體上，並進行乾燥與煅燒方能完成觸媒製備，製備完成時間長達兩天之久。但是 CVD 製備法可以於一天內完成其製程步驟。
2. 藉由添加微量鹼性助劑 K_2CO_3 於 Cr- Al_2O_3 、Cr-MCM-41、Cr-MCM-48 皆可有效的降低各種觸媒之衰退速率，並稍微提升其轉化率、產率及選擇率，其中可能是微量助劑加入後中和較容易引起衰退的酸性點，降低觸媒積碳而造成活性點被覆蓋住之情形，進而使觸媒表現出本身

該有的效能。

3. 藉由 EDS、ICP-AES 之分析可以證實，利用含浸法與 CVD 法兩種觸媒製備手法皆能有效的將帶有 Cr 之活性物質引入載體。

4. 以氧化矽為主要組成成份之載體 SiO₂、Si-MCM-41、Si-MCM-48 來看，三種載體經過 CVD 法製備後，以 Cr-MCM-41 有較好的表現性，其原因與金屬 Cr 之含量有關，(藉由 EDS、ICP-AES 之分析得知)。

5. 由 EDS 及 ICP-AES 分析 Cr-Al₂O₃ 與 Cr-MCM-41 結果得知，並非有著較大的載體表面積就能含有較多的 Cr，其與載體表面之 OH 鍵有很大的關係。

6. 本研究皆是以鉻觸媒為主，從改變反應溫度條件得知，在 600°C 下反應對於鉻觸媒之脫氫反應皆會有最佳之結果。在此條件下反應我們發現到以 Cr-Al₂O₃ 觸媒會有最好之轉化率及產率，就選擇率來說，Cr-MCM-41 觸媒有著較好的選擇率。

7. 由 CVD 法所製備出之鉻觸媒 Cr-Al₂O₃、Cr-MCM-41、Cr-MCM-48、Cr-SiO₂，並以 600°C 條件下進行脫氫反應 5 小時後，藉由一級反應速率式計算得到各別之衰退速率 k_d 值，大小順序為 Cr-Al₂O₃

(0.1929 1/hr)、Cr-MCM-48 (0.1318 1/hr)、Cr-MCM-41 (0.1307 1/hr)、Cr-SiO₂(0.1139 1/hr)，從中了解到儘管 Al₂O₃ 載體能藉由 CVD 法製備後含有最多之 Cr 含量且反應後具有較高之轉化率與產率，但是 Al₂O₃ 載體本身比較起以二氧化矽為載體主成份之 MCM-41、MCM-48 及 SiO₂ 來說，具有較高的酸性，因此在高溫下產生積碳的情形相較於其他觸媒會來的更多，進而導致衰退速率較大。

建議：

本論文主要研究中孔洞載體 Si-MCM-41 及 Si-MCM-48，在利用 CVD 法製備的過程中發現，由於粉體構造，載體於 CVD 反應床上之緊密度過高，導致氣態活性物質沒有辦法在最均勻的情況下吸附於載體表面，進而導致雖然它具有高表面積，但是未能夠將其大表面積的優勢完全顯現出來。除此之外，我所運用之 MCM-41、MCM-48 製備過程中，需要運用到較多的時間於結晶過程及煅燒去除有機模板，若是在未來能夠利用較新的手法進行製備，可以更有效率地進行實驗及研究。

第六章 參考文獻

1. Collins Discovery Encyclopedia, 1st edition, HarperCollins Publishers, (2005).
2. Product Safety Assessment (PSA): Propylene. Dow Chemical Co.
3. 丙烷教育與研究委員會. 情況說明書-丙烷的歷史, (2007).
4. Cassini finds ingredient of household plastic on Saturn moon. Spacedaily.com, (2013).
5. Propylene Production via Metathesis, Technology Economics Program. Intratec, (2012).
6. Ashford's Dictionary of Industrial Chemicals, Third edition, 7766-9, (2013).
7. 許振宏“反,反,順-1,5,9-環十二碳三烯在含 MCM-41 中孔型分子篩之氫化反應”,東海大學應用化學研究所碩士論文(2003).
8. 何靜、孫鵬、段雪、李成嶽 “新型中孔分子篩-MCM-41 的合成及表徵”化學通報 CHEMISTRY No.3(1999).
9. Jackie Y. Ying, Christian P. Mehnert und Michael S. Wong, Angew. Chem, (1999).
10. 林家傑“含鈦之中孔洞觸媒催化丙烯環氧化反應之研究”,東海大學化學工程研究所碩士論文(2003)
11. 錢伯章 流程工業發表於“每日頭條”資訊(2016).

12. Sunil Panditrao, CB & I Technologies, On-purpose Olefins through CATOFIN-CATADIENE Technologies, Global Propylene & Derivatives Summit, 15 , (2001).
13. Beck, J.S , Vartuli C , Roth W J , J.Am.Chem.Soc. , 114, 1 0834~10854, (1992).
14. Kresge C T , Leonowicz M E , Roth W J et al , Nature , 359 , 710~712 , (1992).
15. Chen C Y, Li H Y, Davis M E, Microporous Mater. , 2, 27~34, (1993).
16. Vartuli J C , Schmitt K D , Kresge C T et al , Chem.Mater. , 6, 2317~2326, (1994).
17. Davis M E, Chen C Y, Burkett S et al, Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 346, 831~842, (1994).
18. Cheng C F , He H , Zhou W Z et al , Chem. Phys . Lett. , 244, 117~120, (1995).
19. C-Y.Chen, H.-Xli, ME. Davis, microporous mater. , 2, p.17, (1994).
20. 林弘萍，牟中原，“階層式管中管結構之中孔洞沸石”科學月刊全文資料庫，vol.329, no.5, (1997).
21. D.Zhao , D.Goldfard , J.Chem.Soc. , Chem.Commun , p.875 , (1995)
22. Cheng , C.F.; Zhou .W.; Klinowski. J. , Chem.Phys.Lett.263 , 247~252, (1995).

23. 林炳宏“化學氣相沉積法製備之 Ti/SiO₂ 觸媒催化丙烯環氧化反應的研究”，東海大學化學工程研究所論文(2003).
24. 許朝翔“以粒狀觸媒氧化甲苯之研究”，國立中山大學環境工程研究所論文(2007).
25. 莊博偉“鉻觸媒催化乙烯聚合反應之研究”，東海大學化學工程研究所論文(2004).
26. Pei-Pei Li , Wan-Zhong Lang , Ke Xia , Luan Luan , Xi Yan , Ya-Jun Guo, Applied Catalysis A: General, p.173, (2002).
27. 翁偉庭“CVD法製備之中孔洞鉻觸媒催化聚乙烯合成反應之研究”，東海大學化學工程研究所碩士論文(2005).

