

私立東海大學化學工程與材料工程研究所

碩士論文

指導教授：李國禎 博士

核殼式 PtSn 觸媒催化正丁烷脫氫反應之研究

The study of core-shell PtSn catalyst for n-butane dehydrogenation

研究生：游哲瑋

中華民國一百零七年七月

碩士學位論文指導教授推薦書

化學工程與材料工程研究所 游哲瑋 君所提供之論文

核殼式 PtSn 觸媒催化正丁烷脫氫反應之研究

係由本人指導撰述，同意提付審查

此致

化學工程與材料工程研究所所長

指導教授：李國蔭

日期：107年7月20日

(註：本頁可依個人意願是否貼附，可自行繕打後，列印出給指導老師、系主任簽名)

碩士學位論文口試委員會審定書

化學工程與材料工程研究所 游哲瑋 君所提供之論文

核殼式 PtSn 觸媒催化正丁烷脫氫反應之研究

經本委員會審定通過，特此證明。

論文口試委員會

委員：

陳凱
李國禎

姜榮宇

指導教授：李國禎

中華民國 107 年 7 月 20 日

摘要

本研究結合化學還原法與 Stober method 製備核殼式 PtSn@SiO₂ 觸媒，並利用此觸媒催化正丁烷之脫氫反應，SiO₂ 殼層可以防止金屬燒結、降低丁烷脫氫中裂解反應與異構化的發生，在觸媒製備中改變 TEOS 濃度(0.047M~0.0059M)來影響 SiO₂ 的厚度及改變 Pt/Sn 金屬莫耳比，來找出最佳的觸媒製備條件，結果以 TEOS 濃度為 0.0118M，PtSn 莫耳數比 1:1 的觸媒為最佳。使用 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS) 觸媒於 525°C~620°C 下進行 4 小時正丁烷脫氫反應，發現在反應溫度為 600°C，當連續反應時間為 10 分鐘時，有最佳丁烷轉化率 62.48%，丁烯選擇率與產率分別為 81.56% 與 50.96%。

正丁烷脫氫反應過程中會產生焦炭堆積於觸媒表面，造成觸媒催化失活，PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS) 觸媒於 600°C 進行四小時反應失活速率為 0.0029(min⁻¹)，為了讓觸媒恢復催化效果，必須進行觸媒再生，再生一次後觸媒進行丁烷脫氫反應較新鮮觸媒之催化效果較差，但反應再生二次以上之觸媒維持著相同之催化性能，代表觸媒能再生使用。

將 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS) 觸媒於不同溫度下反應，進行動力學分析，正丁烷脫氫可視為一級反應，其活化能為 72.51kJ/mole。

本研究使用之PtSn@SiO₂觸媒以熱場發式電子顯微鏡(FE-SEM)、
能量散佈分析儀(EDS)、表面積與孔洞分析儀(BET)、X光繞射儀
(XRD)、程溫還原(TPR)、穿透式電子顯微鏡(TEM)及感應耦合電漿原
子發射光譜分析儀(ICP-AES)進行觸媒分析，進而了解觸媒物理特性
與催化性能的關聯性。



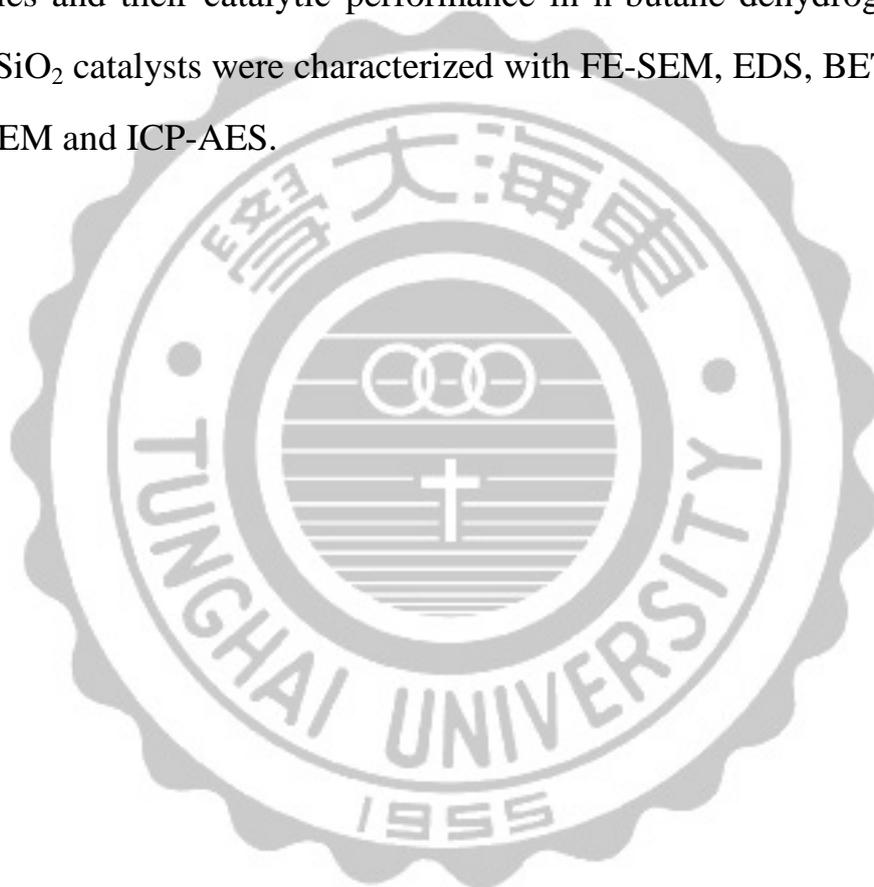
Abstract

This study combined chemical reduction method and Stober method for preparing core-shell PtSn@SiO₂ catalysts and used the catalysts to catalyze n-butane dehydrogenation to butenes. SiO₂ shell can prevent metal sintering, and reduce side reactions (cracking and isomerization) in n-butane dehydrogenation. In catalyst preparation, different TEOS concentrations were used to change the shell thickness of SiO₂. We also changed Pt/Sn metal mole ratio to find the best catalyst compositions. Experimental results showed that the catalyst with TEOS concentration of 0.0118M and Pt/Sn metal mole ratio of 1:1 had the best performances in butane dehydrogenation. The PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS) catalyst was tested in the temperature range of 525°C ~620°C for 4hr. When temperature was 600°C and time of stream was 10min, n-butane conversion was 62.48%, butene selectivity and yield were 81.56% and 50.96%, respectively.

N-butane dehydrogenation produce coke deposition on the catalyst surface, which cause catalyst deactivation. The catalyst deactivation rate constant at 600°C was 0.0029min⁻¹. Catalyst was regenerated in order to resume its catalytic activity. We regenerated the catalyst several times. Catalyst activity reduced for the first time reuse, but remained essential constant after that, which implies that the catalyst can be regenerated and reused many times.

PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS) catalyst was tested at several different temperatures to determine its n-butane dehydrogenation kinetic. N-butane dehydrogenation was assumed as the first order reversible reaction, the reaction rate constants and activation energy (72.51kJ/mole) were calculated.

In order to understand the relationship between catalyst physical properties and their catalytic performance in n-butane dehydrogenation, PtSn@SiO₂ catalysts were characterized with FE-SEM, EDS, BET, XRD, TPR, TEM and ICP-AES.



誌謝

感謝李國禎老師，在我研究碰到問題與困難時，能給予我想法與建議，也感謝這六年來我在東海求學過程中教導我的老師們，讓我學習到許多知識，在此對師長們致上最高的感激。

感謝實驗室同仁以及一起學習的同學們，彼此互相砥礪，一起成長茁壯。

最後感謝感謝一路上支持我的父母與家人，他們是我最強而有力的後盾，讓我在學習過程中無後顧之憂，使我得以如其完成此論文並順利的完成學業。

最後，謹以此論文之研究成果獻給關心我的家人、師長與朋友同學們。

2018年7月20日

目錄

摘要.....	I
Abstract.....	III
誌謝.....	V
目錄.....	VI
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	IX
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 丁二烯簡介.....	3
1.3 研究動機.....	6
第二章 文獻回顧.....	7
2.1 丁烷脫氫反應.....	7
2.2 丁烷脫氫相關製程.....	9
2.3 觸媒的選擇與特性.....	13
2.3.1 金屬.....	13
2.3.2 載體.....	14
2.4 觸媒製備方法.....	15
2.4.1 PVP 穩定金屬奈米微粒.....	15
2.4.2 溶膠-凝膠法(sol-gel).....	16
2.4.3 核-殼結構之奈米粒子.....	17
2.4.4 含浸法.....	18
第三章 實驗系統.....	19
3.1 觸媒製備.....	19
3.1.1 核殼式觸媒製備.....	19
3.1.2 含浸法觸媒製備.....	22
3.2 正丁烷脫氫反應.....	24
3.3 產物分析.....	26
3.3.1 氣相層析儀分析.....	26
3.3.2 火焰離子偵測器(FID).....	28
3.3.3 定性分析.....	29
3.3.4 定量分析.....	31
3.4 熱場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM).....	32
3.5 能量散佈分析儀(EDS).....	33

3.6 成溫還原(TPR).....	35
3.7 比表面積與孔洞分析實驗(BET).....	37
3.7.1 BET 表面積之測定原理.....	37
3.7.2 BET 表面積及孔徑大小之測定實驗.....	41
3.8 X 射線繞射實驗(XRD).....	42
3.10 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)之分析.....	44
3.11 穿透式電子顯微鏡(TEM).....	45
3.12 實驗藥品與儀器.....	46
第四章 實驗結果與討論.....	49
4.1 觸媒活性探討.....	50
4.1.1 TEOS 濃度對 PtSn@SiO ₂ 觸媒之影響.....	51
4.1.2 PtSn 莫耳數比對 PtSn@SiO ₂ 觸媒之影響.....	55
4.1.3 以含浸法製備 PtSn/Al ₂ O ₃ 觸媒.....	58
4.2 反應條件對丁烷脫氫之影響.....	60
4.2.1 反應溫度對丁烷脫氫之影響.....	61
4.2.2 觸媒重量對丁烷脫氫之影響.....	66
4.2.3 進料流量對丁烷脫氫之影響.....	68
4.2.4 同時增加觸媒重與進料流量對丁烷脫氫之影響.....	70
4.3 觸媒長時間衰退與觸媒再生之探討.....	72
4.3.1 觸媒衰退.....	72
4.3.2 觸媒再生.....	77
4.4 動力學分析.....	81
4.5 觸媒分析.....	87
4.5.1 表面積與孔洞分析(BET).....	87
4.5.2 X 射線繞射分析(XRD).....	89
4.5.3 表面元素分析(EDS).....	90
4.5.4 熱場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)之分析.....	98
4.5.5 穿透式電子顯微鏡(TEM)之分析.....	102
4.5.6 程溫還原分析(TPR).....	103
4.5.7 感應耦合電漿原子發射光譜儀分析(ICP-AES).....	105
第五章 結論與建議.....	106
第六章 參考文獻.....	109

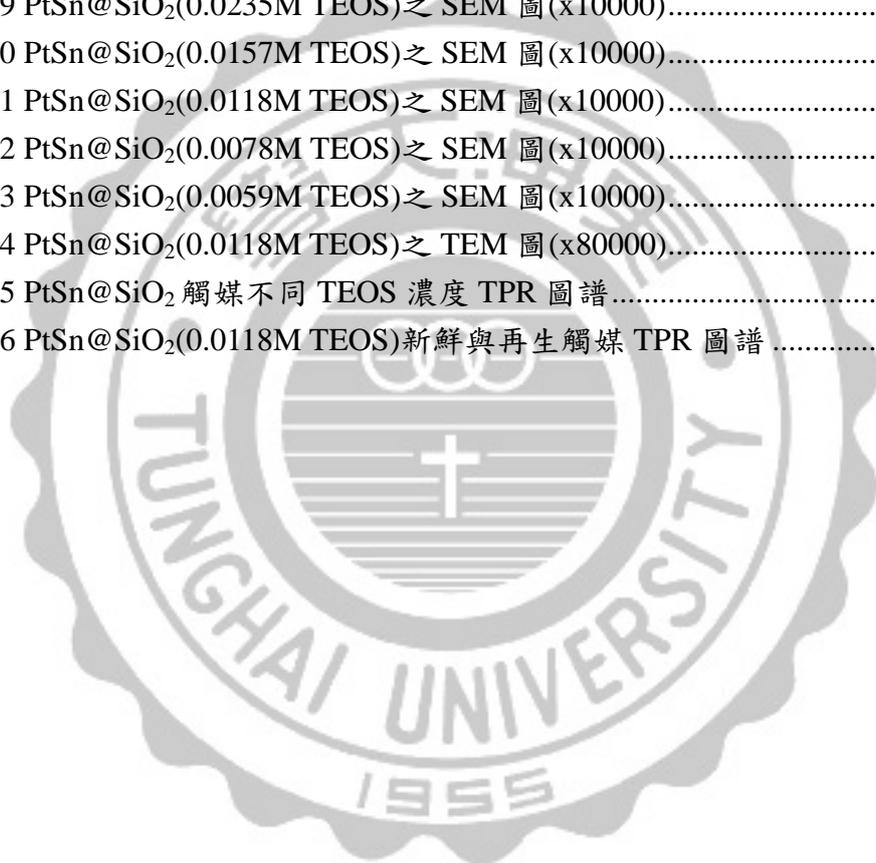
表目錄

表 3.1 氣相層析儀之分析條件	27
表 3.2 正丁烷脫氫反應產物之滯留時間	30
表 3.3 藥品等及與製造廠商一覽表	46
表 3.4 儀器設備型號與廠商一覽表	47
表 3.5 氣體純度與購買廠商一覽表	48
表 4.1 TEOS 濃度對丁烷脫氫之影響	52
表 4.2 Pt/Sn 金屬比對丁烷脫氫之影響	55
表 4.3 不同溶劑製備之含浸觸媒對丁烷脫氫之影響	59
表 4.4 反應溫度對丁烷脫氫之影響	62
表 4.5 觸媒量對丁烷脫氫之影響	67
表 4.6 進料流量對丁烷脫氫之影響	68
表 4.7 觸媒重與進料流量對丁烷脫氫之影響	70
表 4.8 PtSn@SiO ₂ 觸媒不同溫度之失活常數與失活活化能	76
表 4.9 觸媒再生對丁烷脫氫之影響	78
表 4.10 以 PtSn@SiO ₂ (0.0118M TEOS)在 575°C 下進行動力學分析	84
表 4.11 PtSn@SiO ₂ (0.0118M TEOS)在不同溫度下之反應速率常數	85
表 4.12 PtSn@SiO ₂ (0.0118M TEOS)觸媒比表面積及孔洞分析	88
表 4.13 PtSn@SiO ₂ (0.0118M TEOS)新鮮觸媒之表面元素	91
表 4.14 PtSn@SiO ₂ (0.0118M TEOS)反應後觸媒之表面元素	92
表 4.15 PtSn@SiO ₂ (0.0118M TEOS)再生觸媒之表面元素	93
表 4.16 PtSn@SiO ₂ (0.0118M TEOS)PtSn 莫耳比 1:2 之表面元素	94
表 4.17 PtSn@SiO ₂ (0.0118M TEOS)PtSn 莫耳比 1:0.5 之表面元素	95
表 4.18 PtSn/ γ -Al ₂ O ₃ (甲醇為溶劑)之表面元素	96
表 4.19 PtSn/ γ -Al ₂ O ₃ (去離子水為溶劑)之表面元素	97
表 4.20 PtSn@SiO ₂ 觸媒不同 TEOS 濃度之金屬比例(分析觸媒量 0.3g)	103
表 4.21 PtSn@SiO ₂ (0.0118M TEOS)新鮮與再生觸媒之金屬比例	103
表 4.22 Pt/Sn 觸媒金屬重量百分比	105

圖目錄

圖 1.1 丁二烯結構式.....	3
圖 1.2 全球丁二烯及下游產品市場.....	5
圖 2.1 正丁烷脫氫反應流程.....	7
圖 2.2 不同溫度下丁烷脫氫之平衡轉化率，固定壓力 1atm.....	8
圖 2.3 Catofin 製程流程圖.....	10
圖 2.4 Oleflex 製程流程圖.....	11
圖 3.1 核殼式觸媒分類圖.....	20
圖 3.2 製備 PtSn 合金裝置圖.....	21
圖 3.3 含浸法所使用的溶劑分類.....	23
圖 3.4 正丁烷脫氫裝置圖.....	25
圖 3.5 氣相層析儀示意圖.....	27
圖 3.6 FID 裝置示意圖.....	28
圖 3.7 正丁烷脫氫反應產物之滯留時間圖.....	29
圖 3.8 正丁烷校正曲線.....	31
圖 3.9 TPR 實驗裝置圖.....	36
圖 3.10 吸附曲線的形式.....	38
圖 3.11 X 光繞射分析原理示意圖.....	43
圖 4.1 TEOS 濃度對丁烷脫氫之影響.....	54
圖 4.2 Pt/Sn 莫耳數比對丁烷脫氫之影響.....	57
圖 4.3 不同溶劑製備之含浸觸媒對丁烷脫氫轉化率、產率、選擇率之影響.....	59
圖 4.4 轉化率與反應溫度之關係(TOS=10min).....	63
圖 4.5 反應溫度對丁烷脫氫轉化率之影響.....	63
圖 4.6 反應溫度對各產物產率之影響.....	65
圖 4.7 各產物產率與反應溫度之關係(TOS=10min).....	65
圖 4.8 觸媒量對丁烷脫氫之影響.....	67
圖 4.9 進料流量對丁烷脫氫之影響.....	69
圖 4.10 觸媒量與進料流量同時增加對丁烷脫氫之影響.....	71
圖 4.11 活性與時間之關係圖.....	72
圖 4.12 PtSn@SiO ₂ 觸媒不同溫度反應之失活趨勢圖.....	74
圖 4.13 以 $\ln k_d$ 與 $1/T$ 作圖求得 PtSn@SiO ₂ 觸媒之失活活化能.....	76
圖 4.14 觸媒再生對丁烷脫氫之影響.....	80
圖 4.15 以 PtSn@SiO ₂ (0.0118M TEOS)在 575°C 下進行動力學分析.....	84
圖 4.16 以 PtSn@SiO ₂ (0.0118M TEOS)在不同溫度下進行動力學分析.....	85
圖 4.17 以 $\ln k_1$ 及 $1/T$ 作圖求得活化能.....	86
圖 4.18 PtSn@SiO ₂ (0.0118M TEOS)觸媒反應前吸脫附等溫曲線.....	88

圖 4.19 PtSn@SiO ₂ (0.0118M TEOS)觸媒反應前孔徑分布	88
圖 4.20 PtSn@SiO ₂ (0.0118M TEOS)反應前後之 XRD 分析圖	89
圖 4.21 PtSn@SiO ₂ (0.0118M TEOS)新鮮觸媒之表面元素分析圖	91
圖 4.22 PtSn@SiO ₂ (0.0118M TEOS)反應後觸媒之表面元素分析圖	92
圖 4.23 PtSn@SiO ₂ (0.0118M TEOS)再生觸媒之表面元素分析圖	93
圖 4.24 PtSn@SiO ₂ (0.0118M TEOS) PtSn 莫耳比 1:2 之表面元素分析圖	94
圖 4.25 PtSn@SiO ₂ (0.0118M TEOS) PtSn 莫耳比 1:0.5 之表面元素分析圖	95
圖 4.26 PtSn/ γ -Al ₂ O ₃ (甲醇為溶劑)之表面元素分析圖	96
圖 4.27 PtSn/ γ -Al ₂ O ₃ (去離子水為溶劑)之表面元素分析圖	97
圖 4.28 PtSn@SiO ₂ (0.047M TEOS)之 SEM 圖(x10000)	98
圖 4.29 PtSn@SiO ₂ (0.0235M TEOS)之 SEM 圖(x10000)	99
圖 4.30 PtSn@SiO ₂ (0.0157M TEOS)之 SEM 圖(x10000)	99
圖 4.31 PtSn@SiO ₂ (0.0118M TEOS)之 SEM 圖(x10000)	100
圖 4.32 PtSn@SiO ₂ (0.0078M TEOS)之 SEM 圖(x10000)	100
圖 4.33 PtSn@SiO ₂ (0.0059M TEOS)之 SEM 圖(x10000)	101
圖 4.34 PtSn@SiO ₂ (0.0118M TEOS)之 TEM 圖(x80000)	102
圖 4.35 PtSn@SiO ₂ 觸媒不同 TEOS 濃度 TPR 圖譜	104
圖 4.36 PtSn@SiO ₂ (0.0118M TEOS)新鮮與再生觸媒 TPR 圖譜	104



第一章 緒論

1.1 前言

1,3 丁二烯簡稱丁二烯，是工業上製造合成橡膠重要原料，衍生的產品有丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)樹脂、丁苯橡膠(SBR)、順丁橡膠(BR)等，其中丁苯橡膠用途最廣，在大多數的場合中可以取代天然橡膠並廣泛用於汽車工業中，以製造輪胎、軟管、墊圈密封零件、燃料管線和車輛的其他部件，目前中國、印度等新興國家對於汽車產業的需求持續增加，加上電動車的開發與製造，這將持續帶動丁二烯的市場需求。

目前丁二烯主要的生產方式為透過輕油裂解工廠所產生的 C4 副產物中提取，另一個商業化的方式則是透過丁烷脫氫技術(BDH)生產，丁二烯最早以此方法生產，但因為利潤低的因素造成丁烷脫氫生產丁二烯在工業上逐漸被取代。近年美國頁岩氣興起，生產乙烯的裂解工廠以頁岩氣取代價格較高的原油，造成裂解過程中 C4 產物的減少，使丁二烯產量減少，因此丁烷脫氫技術將可以用於輔助丁二烯的生產。

隨著科技的進步，對於微小材料的需求已經進入到奈米(10^{-9}m)範圍，奈米材料是指量測、模擬、操控及製造介於 1~100 奈米之間，進入奈米尺度，由於結構尺寸變小，表面位能增加，造成材料性質隨著尺寸的縮小、組成的變化、結構的不同而有許多新的奈米特性產生。在奈米技術研發中，膠體粒子(colloidal particle)是一種有效的工具，可以用來製造規則且複雜的材料，常應用在化學工程、製藥及生化技術上。

核-殼(Core-Shell)結構，便是利用奈米粉體技術(nano-particle engineering)，將一尺寸為微米至奈米級的核心，在表面度上一層或數層均勻的奈米級殼層，形成類似「包心粉圓」的構造，因為內部膠體粉粒受到外殼材料包覆的影響，改變了中心膠體粉粒表面的電性、功能性和活性，並且較不會受到外來化學上與物理上的影響^[1]。本論文將核-殼結構運用在觸媒製作上，將具有脫氫功能的金屬鉑(Pt)包入二氧化矽(SiO_2)的殼層中，並透過正丁烷脫氫反應來測試觸媒的功能。

1.2 丁二烯簡介

1,3-丁二烯(1,3-butadiene)，分子式為 C_4H_6 ，該分子可以視為兩個乙烯基的並聯，是最簡單的共軛二烯，有類似汽油味的無色氣體，不溶於水，可溶於醇、醚、丙酮、苯等有機溶劑。在工業上丁二烯是合成橡膠、及樹脂重要的單體，可以合成丁苯橡膠(SBR)、順丁橡膠(BR)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)樹脂和丁腈橡膠(NBR)等，此外丁二烯還可以用於合成己二酸和己二胺並可以製造尼龍 66。

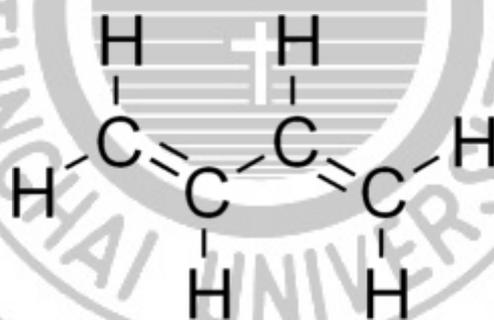


圖 1.1 丁二烯結構式

Technavio 最新發布的市場研究報告“2017 - 2021 年全球丁二烯及下游產品市場”指出，丁二烯預計到 2021 年產量將增長至 1591 萬噸，複合年均增長率(CAGR)將達到接近 5%。其中前三大的丁二烯下游產品分別 SBR、PBR 和 ABS 樹脂^[2]，如圖 1.2 所示。

丁苯橡膠 (SBR)

由丁二烯與苯乙烯聚合而成，性能與天然橡膠接近，是目前使用量最大的人工橡膠，約佔丁二烯市場的 30%，廣泛用於輪胎製造，也可以用於鞋底、輸送帶、橡膠帶、運動器材等產品。

聚丁二烯橡膠 (PBR)

由丁二烯聚合而成，用量僅次於 SBR，約佔丁二烯市場的 29%，主要用途是輪胎的胎面和側壁、輸送帶、軟管、鞋類、電纜絕緣層等。

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 樹脂

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯所組成的共聚物，其中丁二烯的含量約佔 15%，是一種強度高、韌性好、易於加工成型的熱塑型高分子材料，常用汽車部件、小型廚房用具、居家用品和工廠設備等，是具有市場潛能的產品。

GLOBAL BUTADIENE AND ITS DERIVATIVES MARKET BY DERIVATIVE TYPE

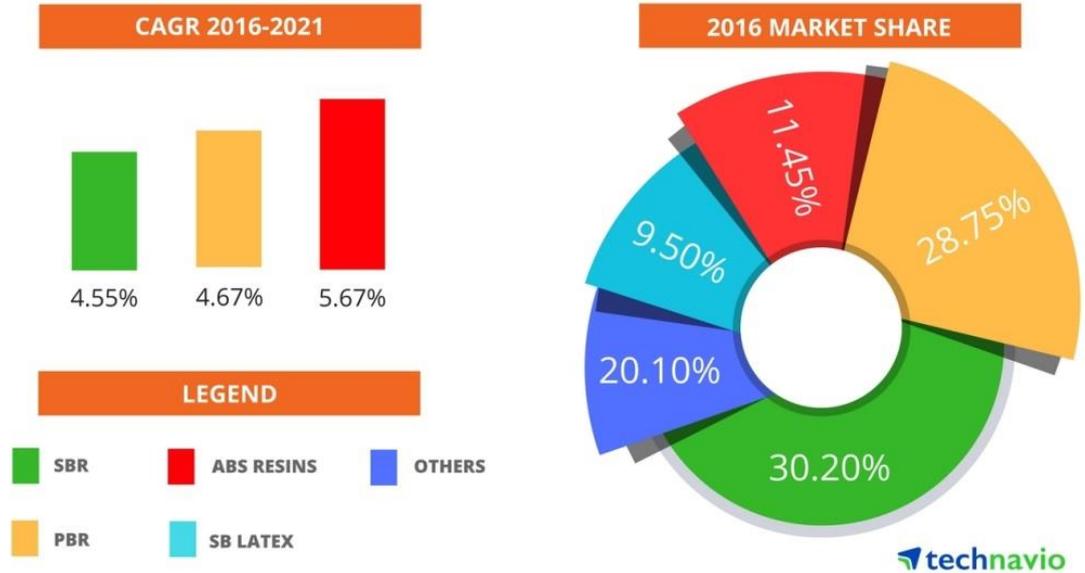


圖 1.2 全球丁二烯及下游產品市場^[2]

1.3 研究動機

隨著丁二烯的需求及價格持續成長，丁烷脫氫生產丁二烯的技術又逐漸受到重視，過去工業上已使用鉻觸媒與鉑觸媒進行脫氫製程生產丁二烯，觸媒載體均使用 Al_2O_3 ，為了改善 Al_2O_3 載體上的酸性點造成正丁烷異構化與裂解反應的發生，因此我們將載體改為 SiO_2 ，降低觸媒的酸性，以提高丁烯與丁二烯選擇率與產率。

本研究利用了 sol-gel(Stober)方法製備 PtSn@SiO_2 核殼式觸媒，通入正丁烷氣體進行脫氫反應，並改變矽殼層的厚度與核心 Pt、Sn 金屬的比例，來找出催化丁烷脫氫的最佳觸媒製備條件，我們也使用含進法製備工業上常見 $\text{PtSn/Al}_2\text{O}_3$ 觸媒與核殼式觸媒比較，並透過 XRD、BET、EDS、TEM、SEM 等儀器對觸媒進行分析，以了解觸媒的表面性質及物理性質與其催化性能之關聯性。

第二章 文獻回顧

2.1 丁烷脫氫反應

丁烷脫氫反應是屬於強烈的吸熱反應，反應需要在高溫低壓的環境進行，且反應過程需要有觸媒的催化，由於反應在高溫下進行，會造成觸媒衰退，因此反應過程就必須加入觸媒再生的程序，正丁烷脫氫反應如圖 2.1 所示。

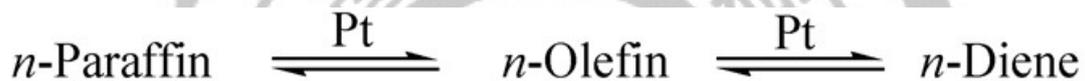


圖 2.1 正丁烷脫氫反應流程^[3]

正丁烷脫氫會產生 1-丁烯、順反 2-丁烯和少量的丁二烯，正丁烷分子如果是第一與第二個 C 上的兩個 H 同時吸附在相同活性點上，則脫氫後會生成 1-丁烯，如果是第二與第三個 C 上的兩個 H 同時吸附在相同活性點上，則脫氫後會生成順或反 2-丁烯，而丁二烯的生成就必須有四個 H 兩兩吸附在相鄰的活性點上，且必須同時斷裂，但實際上大多是脫氫後產生的 1-丁烯，第三與第四個 C 上的兩個 H 同時吸附在相同活性點脫氫後所產生丁二烯，但是 1-丁烯更容易發生雙鍵上的 C 直接吸附在活性點表面，發生裂解反應，並造成觸媒表

面結焦，因此正丁烷脫氫所生成的丁二烯會比 1-丁烯、順反 2-丁烯來的少，並且與同條件下的丙烷和異丁烷脫氫相比，觸媒表面結焦的速率會更加快速^[4]。

丁烷脫氫最主要的問題就是受到平衡轉化率的限制，如圖 2.2 所示，需要在 600°C 溫度反應才能達到 50% 的轉化率，然而在高溫下會增加不希望的平行過程，即熱裂解反應，並降低對所需產物的選擇性，在丁烷脫氫過程中，脫去兩個氫原子所需的能量約為 113~134 kJ/mol^[5]。

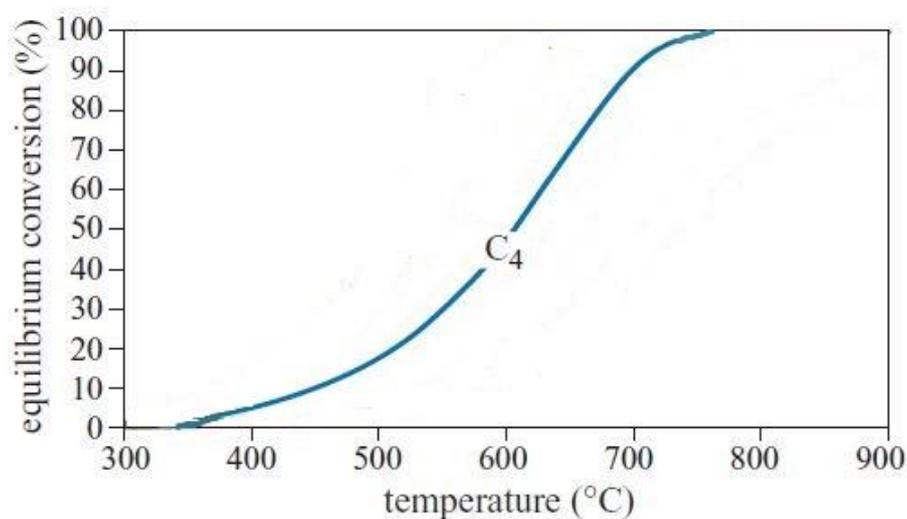


圖 2.2 不同溫度下丁烷脫氫之平衡轉化率，固定壓力 1atm^[5]

2.2 丁烷脫氫相關製程

烷烴類的脫氫均使用異相觸媒，即烷類氣體直接通過固體觸媒進行脫氫反應，目前用於商業化的觸媒有兩種，分別為氧化鉻與鉑(Pt)觸媒，在工業中低碳數烷烴脫氫的製程有以下四種。

(1) ABB Lummus CATOFIN^[6,7,8]

Catofin 最早起原於 Houdry Catadiene 製程，用於正丁烷脫氫生產丁二烯，Catofin 是使用氧化鉻，載體為氧化鋁觸媒(chromia-alumina)，在負壓與高溫約 873K 的條件下操作，並以多個固定床反應器(Fix-bed reactor)循環式操作，並週期性的再生觸媒，在丙烷與異丁烷脫氫中具有高轉化率約 60-65%，丙烯與異丁烯的選擇率則可達到 90%。Catofin 操作中並無使用氫氣或水蒸氣來稀釋進料，造成觸媒快速的衰退，使得反應週期短暫約只有 8 分鐘，再加上觸媒再生，操作一次循環的時間約為 15-20 分鐘。

Catofin 製程通過最佳的反應器壓力及溫度下進行操作，可以使丙烷與異丁烷的轉化率達最大值，進而實現最高的丙烯和異丁烯產量，同時降低相對應的投資和操作成本，這些優勢在採用 HGM(Heat Generation material)後得到進一步提升。

HGM 是一種創新的金屬氧化物材料，HGM 材料與觸媒一同裝入反應器的床層中，在循環操作週期中經歷氧化和還原過程，產生能量，進而驅動脫氫反應，並能夠提高產量，降低耗能。

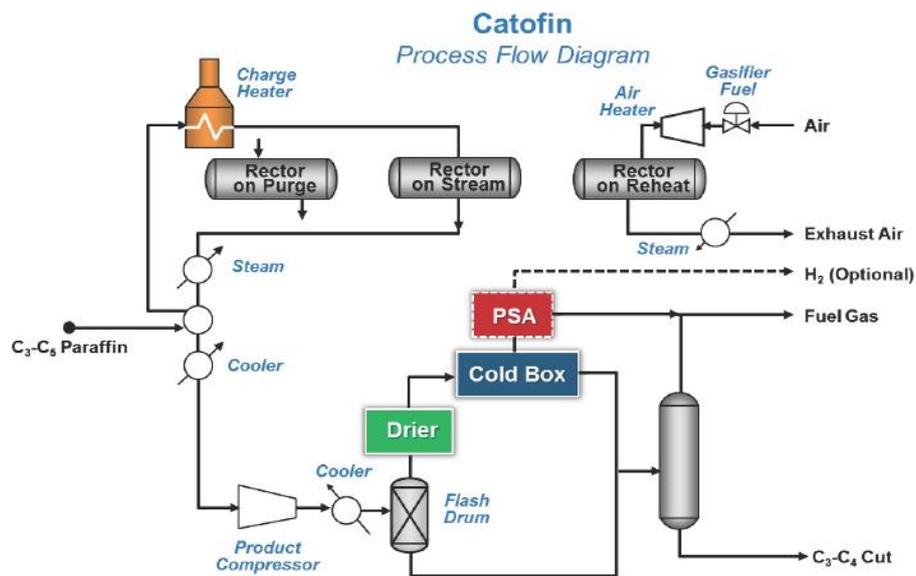


圖 2.3 Catofin 製程流程圖^[8]

(2) Snamprogetti-Yarsintez^[7,8,10]

Snamprogetti –Yarsintez製程最大的不同是使用流體化床反應器，它同樣使用chromia-alumina (Cr₂O₃/Al₂O₃)觸媒催化，在異丁烷脫氫生成異丁烯的反應中，轉化率為50%，異丁烯選擇率為91%。Snamprogetti -Yarsintez具有許多優點，其中它有更好的熱傳效果，並且使觸媒在反應與再生轉換的過程變得更簡單，而這個製程最大的缺點在於反應中有毒的觸媒會洩漏於大氣中，並造成環境的汙染。

(3) UOP Oleflex^[6,7,8]

Oleflex 製程是整合經過改良的 Pacol 製法觸媒以及 Platforming 製法之連續觸媒再生技術(continuous catalyst regeneration, CCR)，是使用貴金屬鉑(Pt)催化並以無酸性的氧化鋁當作載體，在常壓、絕熱下以移動床反應器進行連續再生操作使觸媒處於高活性狀態，反應溫度約為 807K，在異丁烷脫氫中轉化率約 50%，異丁烯的產率與選擇率分別為 46%與 92%。

Oleflex 觸媒中僅需少量的鉑金屬，並加入促進劑鈷(Co)和鋅(Zn)來消除氧化鋁的酸性，而觸媒呈現球型顆粒更能促使反應進行及再生，觸媒約有 4 年的使用壽命，為了減少反應中觸媒衰退的情形並保持產物的高經濟價值，反應中通入的氫氣：烷烴氣體的比例約為 2：3，而 Oleflex 技術最早於 1990 年泰國建造第一座有經濟價值的工廠。

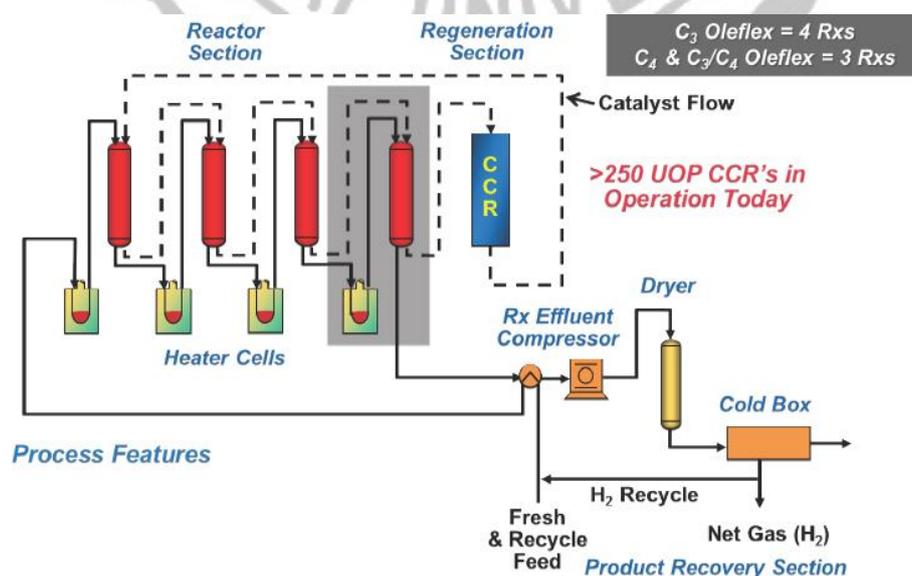


圖 2.4 Oleflex 製程流程圖^[8]

(4) STAR(Phillips Petroleum Company)^[6,7,8]

STAR(Steam Active Reforming)，觸媒金屬是使用鉑並添加錫來減少反應時產生的焦炭，載體則是使用鋅-鈣氧化鋁，在操作中除了進料丁烷與異丁烷外，使用水蒸氣來稀釋氣體，產物中的水蒸氣容易分離，並不會造成困擾，但反應中會生成二氧化碳，製程後必須有去除二氧化碳之裝置，此外水蒸氣會與觸媒上的焦炭形成水煤氣轉變反應(water-gas shift reaction)，因此觸媒較不易老化，觸媒已被商用驗證具有五年以上壽命。丁烷在 STAR 脫氫反應中轉化率約 53%，正丁烯與異丁烯的產率約為 43%與 16%，選擇率則約為 70%與 26%。

ThyssenKrupp AG 公司於 1999 年從飛利浦石油公司收購了 STAR 製程和 STAR 觸媒技術，該公司通過下游的傳統反應器增加氧化脫氫部分而強化了整個製程，它被認為是唯一的丙烷/丁烷脫氫技術可以使用氧化脫氫的優點。

2.3 觸媒的選擇與特性

2.3.1 金屬

貴金屬鉑(Pt)，被認為能有效的催化脫氫反應，在 1940 年代早期，Vladimir Haense 發現 Pt 觸媒可以用於汽油重組製程，並提高汽油中的辛烷值，此後 Pt 常用於脫氫的研究中，因為它有較高的活性，能活化 C-H 鍵使其鍵斷裂，而且對 C-C 鍵的破壞活性也較低^[11]。另一個能催化脫氫反應的金屬則是氧化鉻(CrOx)，於 1933 年由 Frey 和 Huppke 所發現，並首先被用於脫氫製程中，但相較於 Pt 觸媒，Cr 觸媒的價格較便宜，但是更容易於反應中積碳而失活，而且觸媒中的重金屬鉻容易造成環境汙染^[12]。

Pt 單金屬觸媒在反應過程中容易快速衰退並且有較低的產物選擇率，主要原因是 Pt 金屬容易燒結而失活，因此需要添加其它金屬來改善觸媒性能，其中以添加錫(Sn)最為常見，Sn 能夠分隔 Pt，使分散度提高，且能夠防止 Pt 在高溫中燒結，並可以增加被吸附氫的流動性，抑制氫解，此外 Sn 還可以降低觸媒載體的酸性^[13]。除了 Sn 外其它添加的金屬還有 Zn、Ce、Ti、Ga 和 Re 等，主要目的都是為了提高 Pt 觸媒的活性、產物選擇性，並且降低觸媒的衰退。

2.3.2 載體

載體對於觸媒性能有重要的作用，載體的功能有以下 4 個方面：

一、具有較大的比表面積有利於 Pt 的分散；二、粗糙的表面與豐富的孔道，粗糙表面能與 Pt 顆粒有較強的相互作用力，孔道對 Pt 顆粒具有阻隔功用以減少金屬燒結；三、較高的熱穩定性，脫氫反應中高溫高達 600°C，載體必須具備良好的熱穩定性，避免載體於高溫下燒結而影響觸媒性能；四、不能有酸性，在脫氫反應中載體微弱的酸性會使烷烴直接發生裂解反應，也可以催化烯烴發生異構化、聚合和縮合等副反應，使產物選擇率下降，並縮短觸媒結焦再生週期^[4]。

大部分 Pt 觸媒載體皆以氧化鋁(γ -Al₂O₃)為主，或使用含有鹼金屬載體，如 MgAl₂O₄ 尖晶石和 ZnAl₂O₄ 尖晶石，而使用二氧化矽(SiO₂)作為載體，相較於 γ -Al₂O₃ 具有更弱的酸性，可以降低丁烷脫氫中裂解反應與異構化的發生。

2.4 觸媒製備方法

2.4.1 PVP 穩定金屬奈米微粒^[8,14]

金屬觸媒活性及選擇性與觸媒粒徑、形狀等結構特性，以及反應媒介、擔體等環境因素息息相關。奈米金屬微粒因有極高的表面原子數，使表面不飽和，導致表面活性增加，表面粗糙程度隨粒徑減小而增加，形成凹凸不平的原子臺階，增加化學反應的接觸面，使其備受學術界及產業的矚目。製備奈米微粒的技術有化學還原法、電化學還原法、氣相沉積法、微波輻射法、UV 光解法、熱分解法等，其中化學還原法具有容易製備、分散穩定、粒徑較小及分散較窄的優點，因而在催化應用上被廣泛使用。在工業上要求觸媒能有再現性，金屬奈米微粒通常於製備時負載於異相擔體或添加高分子作為穩定劑，並分散於溶劑中加以保存使用，以避免奈米微粒聚集成長。

穩定劑中以高分子穩定之金屬簇較為穩定，可以容許較嚴苛的反應條件，高分子穩定劑能與金屬奈米微粒表面產生較弱的作用力，而對金屬微粒形成高分子鏈保護層的官能性高分子，水溶性高分子為主 PVP (poly-N-vinyl pyrrolidone，聚乙炔吡咯銅)、PEI (poly-ethyleneimine，聚乙炔亞胺)、PVA (poly-vinyl alcohol，聚乙炔醇) 均曾被使用，其中以 PVP 與金屬吸附效果顯著而最為青睞。

2.4.2 溶膠-凝膠法(sol-gel)^[8,14]

溶膠-凝膠法(sol-gel)是製備奈米粒子的一種濕式化學法，其基本原理是：以易於水解金屬化合物(無機鹽或金屬醇鹽)為原料，並將之溶於溶劑中形成均勻的溶液，如此可使金屬化合物與溶劑產生水解或醇解反應，經過水解或醇解過程而逐漸生成 1nm 左右的粒子形成溶膠。形成溶膠的過程中，反應物需要在液相中被均勻混合、反應，且反應所生成的溶膠需處於一個穩定的系統，不應該會有沉澱物產生。若溶膠經過長時間的置放或是將之乾燥處理，其便會轉變成凝膠，當溶膠轉化為凝膠時，凝膠中還是存在著大量液相，若要得到氧化物奈米粉末，則凝膠須再經過萃取、乾燥或熱處理等後續步驟。對於金屬醇水解的溶膠-凝膠法，一般需要用有機醇當作介質，使水的體積分率在該反應的液相中佔較低的比率，由於低的表面張力及不易形成氫鍵，因此所得到之粉末其團聚強度也跟著下降，由於金屬醇鹽類原料昂貴，加上操作複雜，該方法的推廣與應用也跟著受到限制。

2.4.3 核-殼結構之奈米粒子^[15]

製備核-殼形式之奈米粒子，除了可將多功能結合在一起外，也可能產生新的特性。其目標可區分為四大項：一、修飾奈米粒子的特性或產生不同於原成分的新特性；二、調整奈米粒子的表面特性，以改變其表面電荷密度、反應性、功能性、穩定性、分散性及生物相容性；三、以核心粒子為板模，製備中空球殼；四、創造多功能性複合奈米粒子。核-殼形式之奈米粒子從金屬、陶瓷、高分子或生化分子間的結合，可以調整奈米粒子表面特性、製備中空球核材料或創造多功能的複合奈米粒子。

製備核-殼形式之奈米粒子，除了藉由反應、成核(nucleation)、成長(growth)速率的差異性來產生外，最常見的製備方法是以兩步驟來完成。先以一般單成分奈米粒子合成法合成所需要的核心粒子，再進一步以披覆技術產生奈米殼層。

Stober process 是指利用四乙基氧矽(TEOS)當起始劑，進行水解與縮合反應，造成二氧化矽披覆在核心粒子表面，Ohmori 和 Matijevic^[16]就是利用 TEOS 當起始劑，在針狀赤鐵礦(α -Fe₂O₃)表面成功鍍上氧化矽薄膜，此方法也可將二氧化鈦披覆於銀粒子的外層，是利用鈦的烷氧化物起使劑進行水解與縮合反應的結果。在利用 Stober

process 成長氧化矽殼層的過程中，TEOS 溶液的濃度不可太高以避免矽成核，如此才能將氧化矽均勻鍍上於金屬粒子表面，形成核-殼形式奈米粒子。本研究便是以 Stober process 製作以 PtSn 合金為核 SiO₂ 為殼的核-殼形式觸媒。

2.4.4 含浸法^[17,18]

含浸法是最傳統也是最簡單的製備奈米金屬載體觸媒方法之一，其優點是溶液中含浸金屬成份分佈能較均勻。通常含浸法分為「乾含浸法」及「濕含浸法」兩種，濕含浸法是將金屬溶於溶液中，不同的載體，使用不同組成濃度的溶液，此方法難以有效的利用到所有溶液。乾含浸法(dry impregnation)或稱初濕含浸法(incipient wet mpregnation)是對載體吸水量做出較準確的控制。觸媒經過含浸後都必須乾燥及鍛燒，再經由還原即可將金屬顆粒分布在載體上。

使用含浸法可以使金屬分散在載體的管柱中及表面上，影響金屬分散度的因素包含了含浸的條件及載體性質兩部分，孔洞的大小則影響金屬離子進入孔隙的難易程度，除此之外，含浸的時間及含浸溶劑的特性(表面張力及黏度等)也是影響金屬分散度的因素。

第三章 實驗系統

3.1 觸媒製備

3.1.1 核殼式觸媒製備

在本實驗所使用的觸媒中，主要探討以核殼式觸媒催化正丁烷脫氫反應性能，觸媒製備方法如下：

第一部分：製備 PtSn 合金

1. 將 375ml 的乙二醇、500 毫克的 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 、150 微升的 SnCl_4 及 1250 毫克的 PVP 放置圓底燒瓶中，再將燒瓶放入油浴中加熱至 185°C ，反應 30 分鐘。
2. 將反應後的液體冷卻至室溫，再將液體取出離心三次，以 150ml 丙酮為清洗液，離心完後取出黑色固體。
3. 將黑色固體放置烘箱，溫度為 100°C ，烘乾 12 小時。

第二部分：將合金以 sol-gel 方式包入 TEOS(1/4 倍)

1. 將黑色固體取出放置燒杯，並加入 8.75 毫升的去離子水、2.75 毫升的銨水、54.1 毫升的乙醇及 1.091 毫升的 TEOS。
2. 將液體放至磁石攪拌器，於室溫下攪拌 24 小時。
3. 取出液體離心三次，並以去離子水清洗。

4. 取出黑色固體放置坩鍋中，以每分鐘升溫 1°C ，升溫至 600°C 煅燒，並且於 600°C 維持 4 小時。

5. 煅燒後，取出觸媒，並且秤重，完成觸媒製備。

本實驗製備核的殼式觸媒中，改變 TEOS 加入的量影響矽殼層厚度，以及改變核中 Pt-Sn 的金屬比，其分類如圖 3-1 所示。圖 3-2 為製備 PtSn 合金的裝置圖。

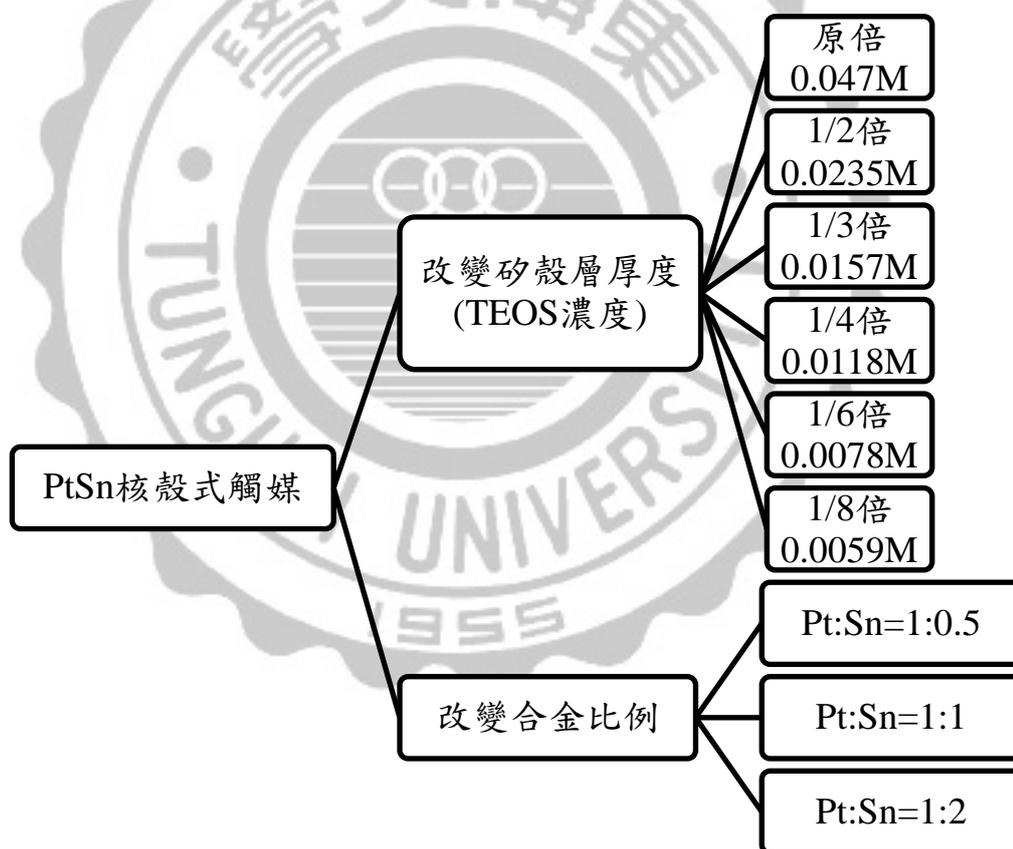
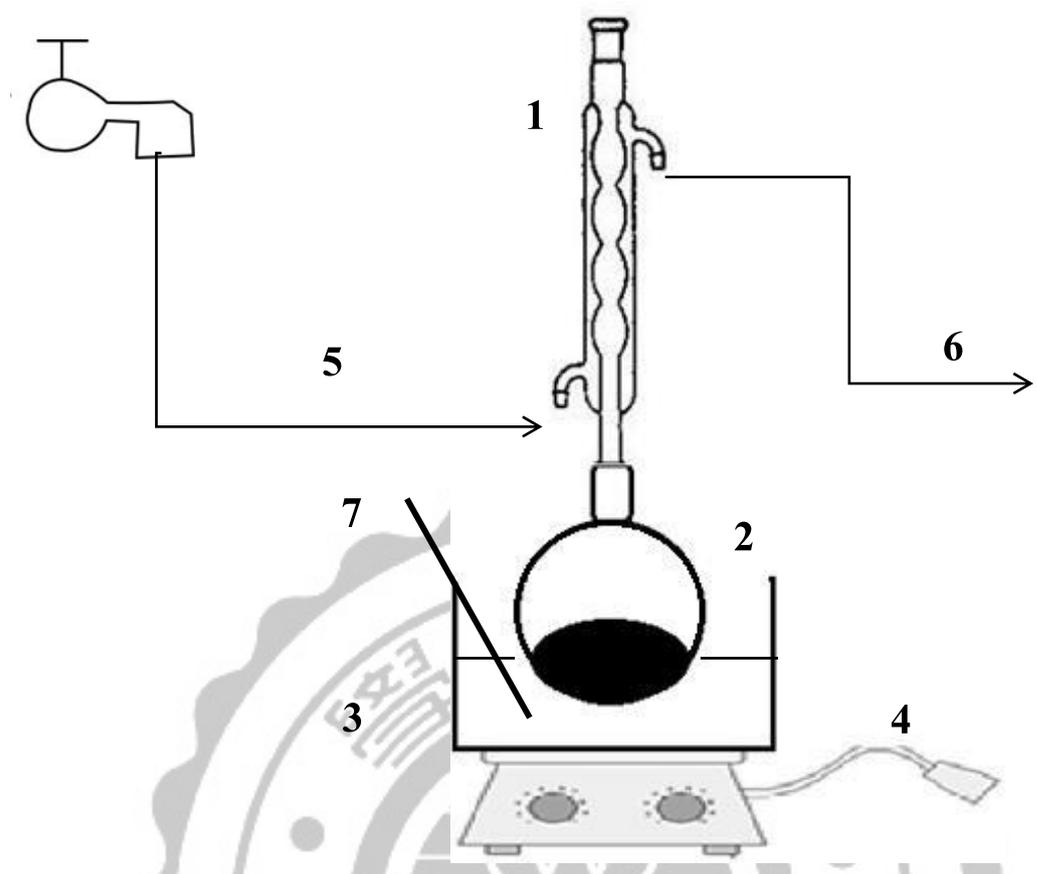


圖 3.1 核殼式觸媒分類圖



1. 球型冷凝管
2. 圓底燒瓶
3. 油浴(甘油)
4. 磁石加熱攪拌器
5. 冷媒入口
6. 冷媒出口
7. 溫度計

圖 3.2 製備 PtSn 合金裝置圖

3.1.2 含浸法觸媒製備

含浸法為一種常見的觸媒製備方式，且製造方法簡單。在本實驗中，含浸法製備的觸媒主要是用來與核殼式觸媒作為比較。觸媒製備方法如下：

第一部分: 載體($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)前處理

1. 將適量載體放置溫度 100°C 的烘箱烘乾約 12 小時，使載體上的水分能夠有效地被去除。
2. 為了使金屬能有效的負載在載體上，因此必須先求得載體本身的吸水量為多少，本實驗吸水量的做法為取 1g 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，滴入適量的水，使載體呈現泥狀，即表示載體所需的吸水量，1g 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，需要 0.704ml 的去離子水。

第二部分:含浸金屬於載體上

1. 量取所需配置的 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 及 SnCl_4 之克數(本實驗中配置的白金與錫的莫耳比為 1:1)，加入算出載體所需的吸水量，1g 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 需要 0.704ml 的去離水。
2. 將金屬液體緩慢的滴入於載體中，並且過程中必須不斷攪拌，然後靜置約 12hr 讓載體能充分吸收，之後將觸媒放入烘箱，溫度為 100°C ，烘乾 12hr。

3. 烘乾後取出放入坩鍋中，以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至 550°C ，並恆溫 6 小時，最後煅燒完成得到觸媒之完成品。

本實驗以含浸法製作觸媒時，分別使用去離子和甲醇來作為金屬離子的溶劑，如圖 3.3 所示。

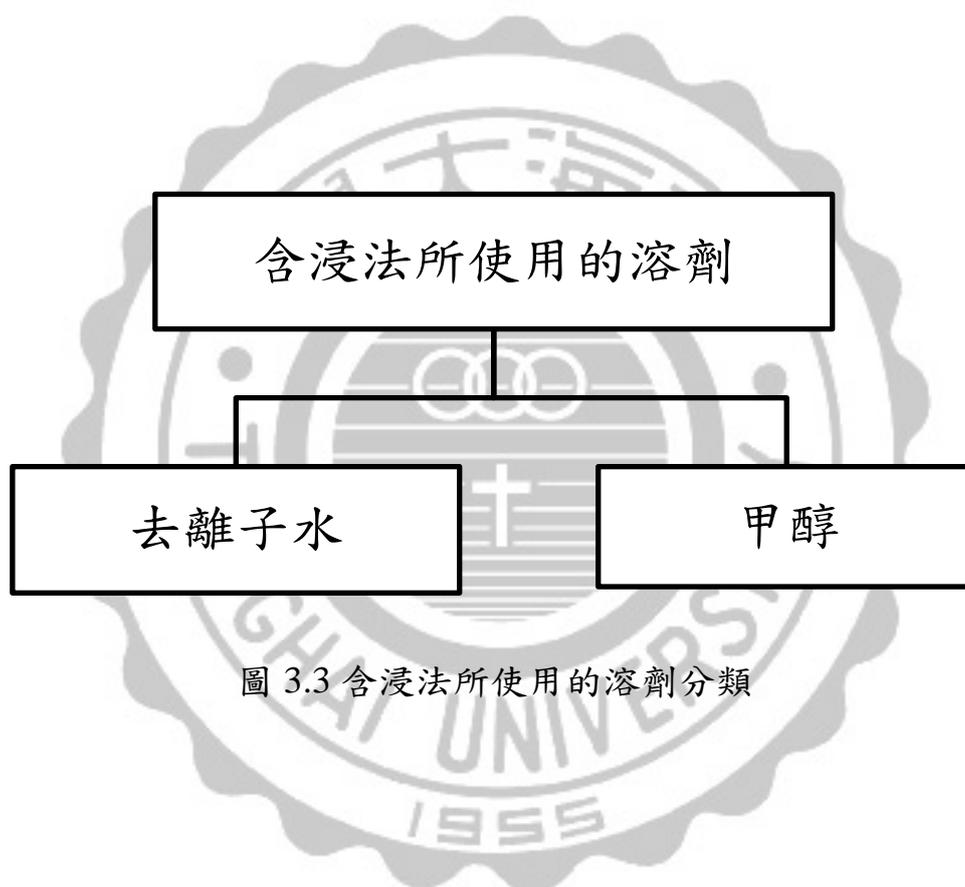


圖 3.3 含浸法所使用的溶劑分類

3.2 正丁烷脫氫反應

在本實驗中，使用U型石英填充床反應器，以電子流量計控制進料流量，並以溫度控制器來控制高溫爐溫度及升溫速率，裝置如圖3.4所示，實驗操作步驟如下：

實驗步驟：

第一部分: 觸媒還原

1. 秤取約 0.5g 的 PtSn@SiO_2 觸媒，放入乾燥後的反應器中。
2. 將反應器放至高溫管狀爐中，反應器中的溫度由 J-type-thermocouple 測得。
3. 由溫度控制器將反應器升溫至 400°C 。
4. 升至 400°C 後，以 21.2ml/min 的流速通入混合氣(95% Ar+5% H_2)，並持續 2 個小時來進行觸媒還原。

第二部分: 正丁烷脫氫反應

1. 將還原後的觸媒繼續加熱至反應溫度，並將混合氣關閉，升溫過程中要持續的通入氮氣，為了將反應器中所殘留的混合氣排出。
2. 到達反應溫度時，開啟正丁烷鋼瓶及流量控制器，調整正丁烷流量為 5ml/min ，氮氣流量為 45ml/min ，並開始計時。

3. 以氣密針抽取 1ml 反應器出口的產物氣體，並以 GC 進行產物分析。

第三部分: 觸媒再生

1. 將反應過後的 PtSn@SiO₂ 觸媒取出並秤重，將觸媒放至坩鍋中。
2. 將坩鍋放至高溫鍛燒爐中，以 1°C/min 升溫至 100°C 並維持 2 個小時，再以 1°C/min 升溫至 200°C 並維持 2 個小時，再以 1°C/min 升溫至 300°C 並維持 2 個小時，再以 1°C/min 升溫至 400°C 並維持 2 個小時，再以 1°C/min 升溫至 500°C 並維持 2 個小時。
3. 將坩鍋中觸媒取出並秤重完成再生，再生後觸媒與新鮮觸媒重量差 0.02g ~ 0.05g。

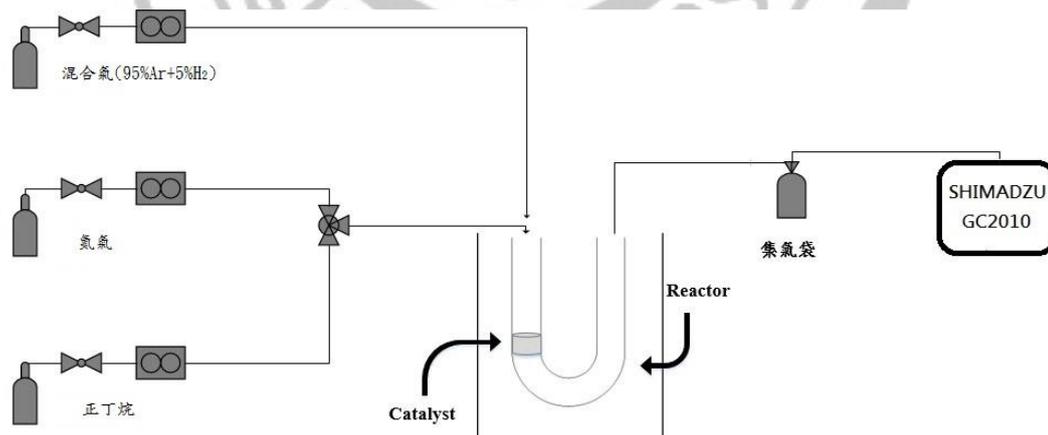


圖 3.4 正丁烷脫氫裝置圖

3.3 產物分析

本實驗產物分析以氣相層析儀進行，透過滯留時間與波峰面積進行定性分析和定量分析。

3.3.1 氣相層析儀分析

氣相層析儀是先將一個樣品注射到氣體的樣品閥中，並使其完全氣化，再利用一個載流氣體(carrier gas)的流動來帶動氣化後的樣品，通過一個分離用的管柱(column)管柱中充填了固相的載體，固相的載體表面具有一層薄薄的液體，當樣品通過時，一方面氣相的載流氣體會帶動樣品向前走，但是在載體上的液相薄膜又會有與樣品相互吸引的作用力，一個化合物在管柱中行進的速度快慢就看這兩種相反作用力的淨值大小來決定，不同的化合物其作用力結果之淨值也不盡相同，所以行進速度也會產生差異，最後導致混合物分離。

本實驗分析產物時採用 SHIMADZU GC-2010 氣相層析儀，如圖 3.5 所示。GC 偵測得到訊號傳輸至電腦，利用 SHIMADZU 的積分軟體，得到各個產物波峰面積。儀器設定隨管柱和分析物不同而有所改變，儀器分析條件設定如表 3.1。

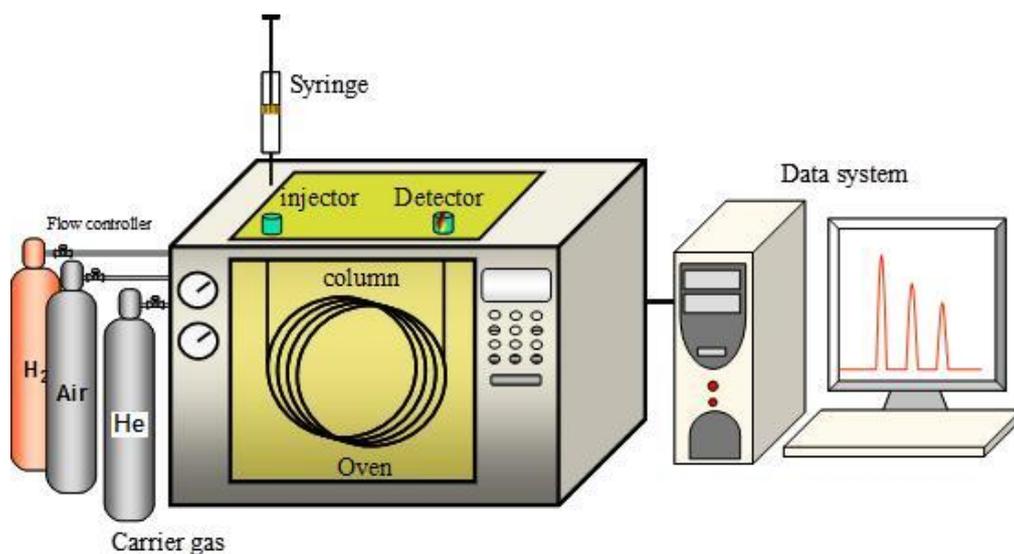


圖 3.5 氣相層析儀示意圖

表 3.1 氣相層析儀之分析條件

設定參數	
Injector temp.	200°C
FID detector temp.	200°C
Oven initial temp.	45°C
Time for initial temp.	1min
Heating rate	10°C/min
Oven final temp.	125
Time for final temp.	1min

Column : Rt[®]-Alumina BOND/Na₂SO₄(30mx0.53mm, 10µm)

Carrier gas : helium

Linear velocity : 49.9cm/sec

3.3.2 火焰離子偵測器(FID)

FID 示意圖如圖 3.6 所示，FID 原理基本上是將流出管柱的樣品通入一燃燒室，會通入此火焰中以將有機分子氧化並生產具電價的粒子(離子)，便可利用正負離子可導電的特性，偵測到電子訊號，其優點為靈敏度高。

如同在其他 GC 技術中所常見狀況，因為水與氧會與固定相交互作用並造成嚴重的問題，故在低水與氧雜質下需有載體氣體，例如在輸出的氣相層析圖中有高基線雜訊與管柱破壞，即會同時降低分析儀的靈敏度並減少管柱壽命。此外 FID 對於火焰用之氫氣與空氣供應中的碳氫化合物雜質亦極為敏感。

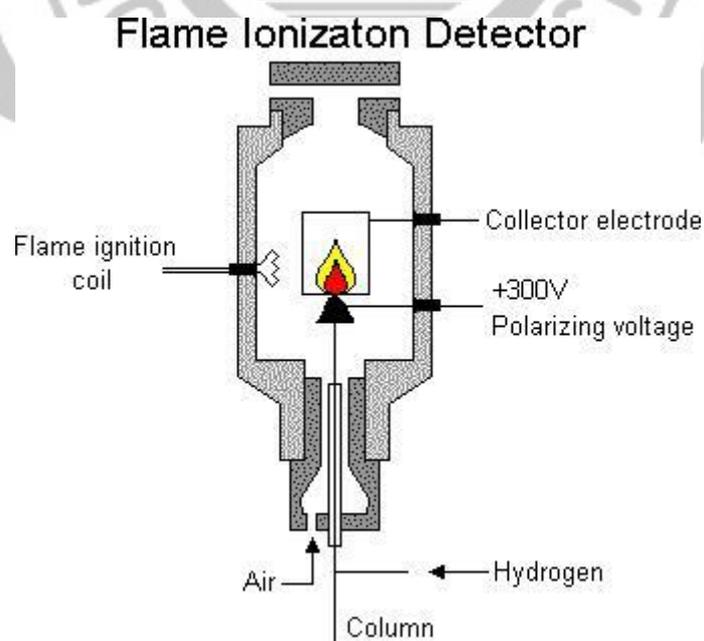


圖 3.6 FID 裝置示意圖

3.3.3 定性分析

將樣品注入氣相層析儀中，讀取儀器所傳出之訊號，傳輸至個人電腦，利用 SHIMADZU 的積分軟體計算波峰的滯留時間，再利用不同樣品滯留時間不同的原理，分辨出樣品之性質。圖 3.7 及表 3.2 為正丁烷脫氫反應後產物定性結果。

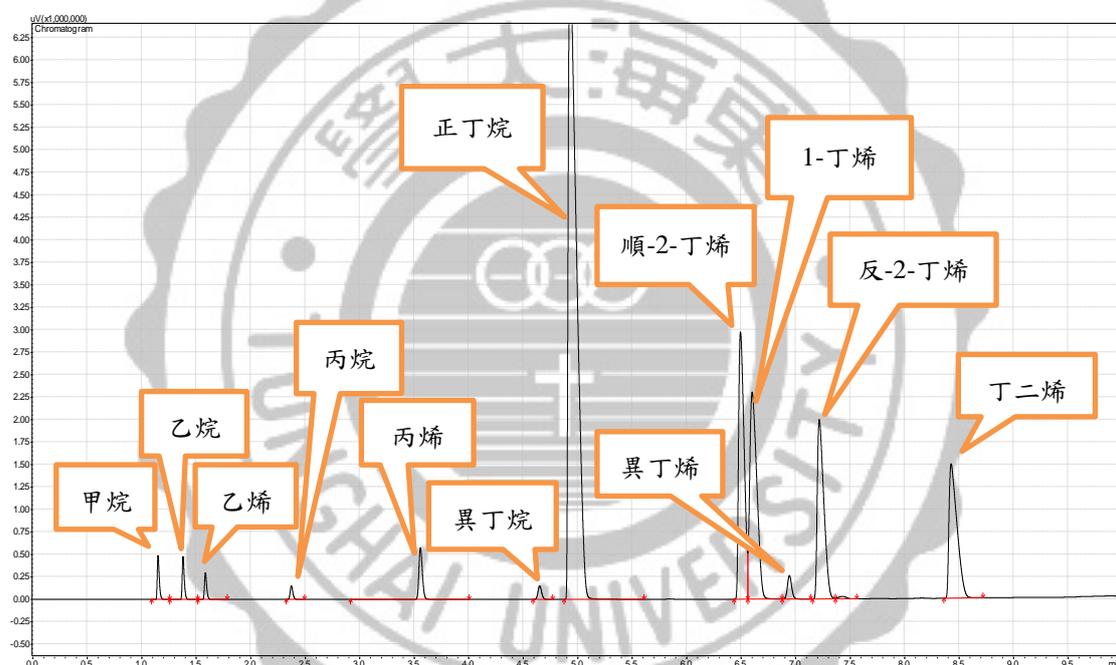


圖 3.7 正丁烷脫氫反應產物之滯留時間圖

表 3.2 正丁烷脫氫反應產物之滯留時間

樣品成分	Ret.Time
CH ₄	1.15
C ₂ H ₆	1.379
C ₂ H ₄	1.584
C ₃ H ₈	2.373
C ₃ H ₆	3.557
i-C ₄ H ₁₀	4.651
n-C ₄ H ₁₀	4.931
trans-2-C ₄ H ₈	6.494
1-C ₄ H ₈	6.601
i-C ₄ H ₈	6.943
cis-2-C ₄ H ₈	7.217
C ₄ H ₆	8.427



3.3.4 定量分析

本實驗產物使用氣相層析儀進行分析，必須先建立反應物的檢量線以便進行定量分析，透過將以知濃度的樣品注入氣相層析儀，並以波峰面積和濃度關係作圖，得到樣品的校正曲線，圖 3.8 為正丁烷檢量線，產物則是利用 FID 偵測器質量校正因子修正波峰面積後，再使用面積比計算出產物濃度。

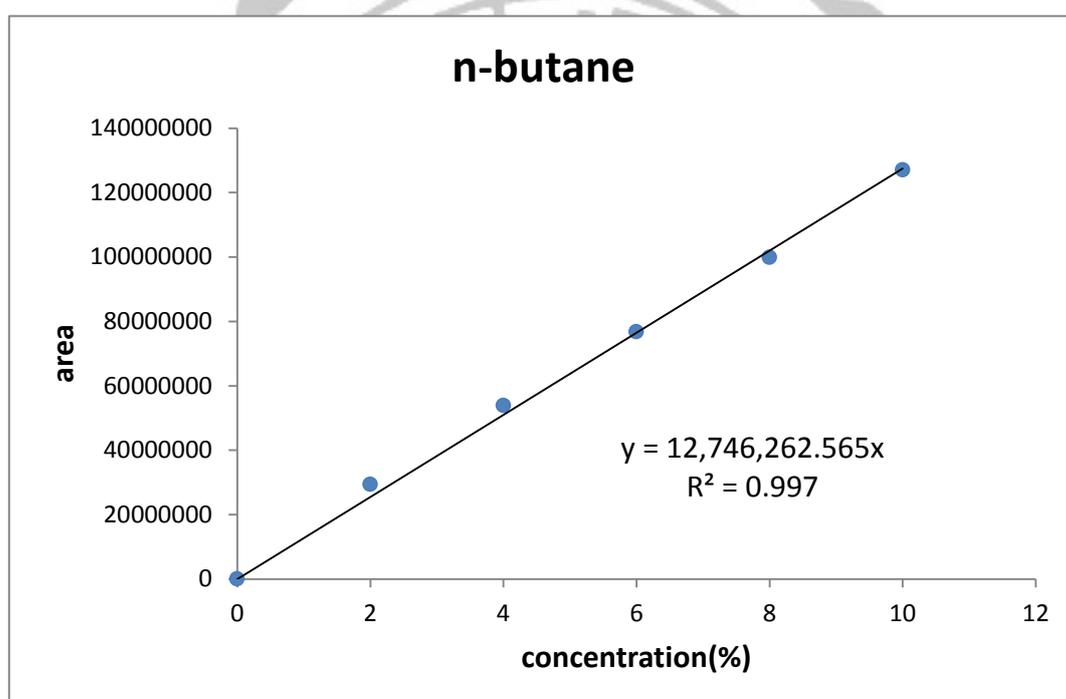


圖 3.8 正丁烷校正曲線

3.4 熱場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

掃描式電子顯微鏡包括兩部份，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，二為顯像系統。

SEM 主要是利用電子槍所產生出來的電子束，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，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，並經轉換放大後顯示於螢光幕上，即可顯像以及元素分析光譜圖 (Spectrum)。SEM 是利用電子束撞擊樣品表片來成像。

熱場發式電子槍是在 1800K 溫度下操作，避免了大部份的氣體分子吸附在針尖表面，所以免除了針尖 flashing 的需要。熱式能維持較佳的發射電流穩定度，並能在較差的真空度下 (10^{-9} torr) 操作。雖然亮度與冷式相類似，但其電子能量散佈卻比冷式大 3~5 倍，影像解析度較差，較不常使用。本實驗所用儀器機型為 JSM-7000F。

3.5 能量散佈分析儀(EDS)

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，傳統機型係利用液態氮冷卻之，現在已有以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(Pulse Processor)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。偵測特性 X 光的分析方法，能量散佈分析儀相較於波長散佈分析儀的優點有：

1. 快速並可同時偵測不同能量的X-光能譜。
2. 使用之一次電子束電流較低可得較佳的空間解析度(Spatial Resolution)，且較不會損傷試片表面。
3. 接收訊號的角度(Solid Angle)大。
4. 儀器之設計較為簡單。
5. 操作簡易，不需作對準(Alignment) 及聚焦(Focusing)。

而主要缺點則有：

1. 能量解析度差。
2. 對輕元素的偵測能力差。
3. 偵測極限差($> 0.1\%$)。
4. 定量能力較差所列。

基於上述的快速及設計簡單、操作簡易的優點，一般掃描式電子顯微鏡或穿透式電子顯鏡所附加的特性 X 光偵測器多採用能量散佈分析儀。



3.6 成溫還原(TPR)

TPR 是對觸媒本身對於氧鍵結的強弱作測試，還原是製備金屬觸媒中非常重要的活化步驟，還原溫度對於觸媒的金屬分散性有絕對的影響，因為當觸媒在低溫還原時，會引起觸媒的不完全還原；而在高溫時，會導致觸媒燒結，降低催化效果。TPR 是透過熱傳導檢測器(TCD)得到訊號，再經由積分器顯示其結果。熱傳導檢測器是利用惠斯登電橋(Wheatstone bridge)來偵測不同溫度下，還原載氣中 H₂ 的變化情形，不同的氣體有其不同的熱傳導係數，當載氣流經熱電阻絲時可將其電阻絲上的熱帶走，故藉由其被帶走的熱量不同而其記錄器上會顯示不同結果。裝置如圖 3.9 所示。

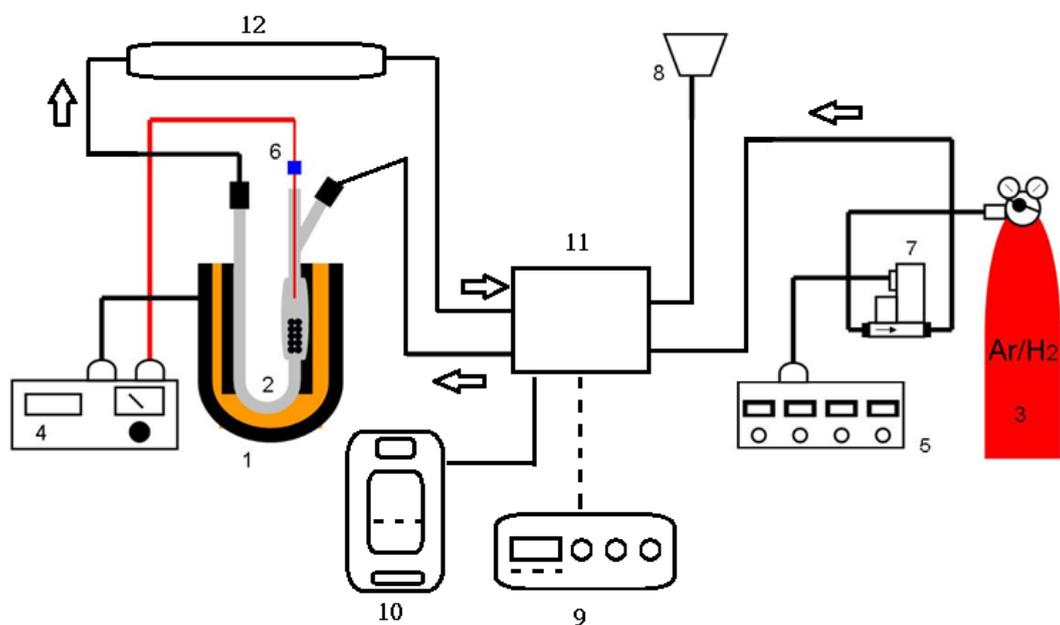


圖 3.9 TPR 實驗裝置圖

- | | |
|------------|------------|
| 1. 煅燒爐 | 2. U 型管 |
| 3. 氣體供應源 | 4. 程序升溫控制器 |
| 5. 流量控制器 | 6. 溫度計 |
| 7. 質量控制器 | 8. 抽氣裝置 |
| 9. TCD 控制器 | 10. 數據處理器 |
| 11. TCD | 12. 分子篩 |

3.7 比表面積與孔洞分析實驗(BET)

3.7.1 BET 表面積之測定原理

量測觸媒的表面積，最常使用的方法是以布藍奈 (Brunauer)、艾曼 (Emmett) 和泰勒 (Teller) 所提出的 BET 法。觸媒的性能與其表面積之大小和孔徑度的分佈有密切的關係，因為觸媒表面直接接觸到反應物氣體，所以表面積的大小控制了觸媒的活性，而孔洞大小和孔洞的形式控制其選擇性。標準特性分析包含總表面積的測定及孔徑大小分佈的測定。總表面包含觸媒的內表面積與外表面積，藉由 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法來測量。而孔徑的大小定則藉由不等量氮氣吸附觸媒的孔洞中，再分別以氬氣填充，由此可得出吸附前後所吸附上去的量，再利用 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 吸附法，可得出孔徑的大小分佈。

藉由氣體的物理吸附來測定表面積，表面積是由氣體的分子數以單層覆蓋於固體表面而決定。由測定氣體體積或氣體重量計算單層的吸附氣體分子數目進而求得固體的表面積。等溫線是表示氣體在一固定溫度下的吸附量，在固體上達到一個平衡。通常吸附曲線可分為六種形式，如圖3.10 所示。

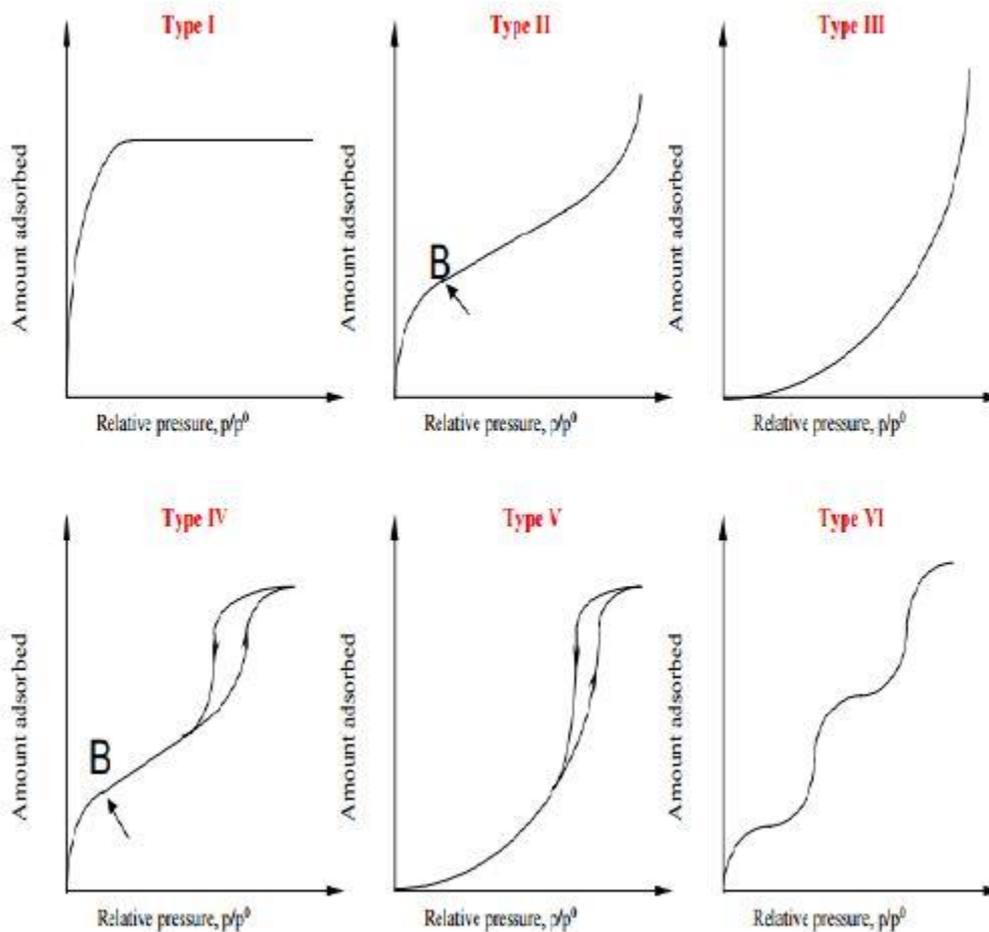


圖 3.10 吸附曲線的形式

Type I：又稱作Langmuir-type 等溫曲線，通常發生在具有微小孔洞的多孔性固體中。在相對壓力值小於1 時，所吸附之氣體便已將所有孔洞填滿。

Type II：又稱作S-type 等溫曲線，通常發生在孔徑大於20nm和非多孔性的物質中。在低壓時會有轉彎點B，一般認為是單層吸附已經完成，開始轉往多層吸附。

Type III：此類吸附曲線呈向下凹型，發生於氣體分子與固體間之吸附力遠小於氣體分子間的作用力時，會有此類型的圖型，且通常在單層吸附尚未完成前就開始多層吸附。

Type IV：此類型的吸附曲線在相對壓力時與Type II相似，多發生於多孔性物質。隨著壓力上升吸附劑開始在孔洞中凝結而發生毛細現象 (capillary condensation)，造成吸附量劇增。其脫附曲線常具有遲滯現象(hysteresis)，為典型的中孔洞物質之吸附曲線。

Type V：在低分壓區與Type III相似，高分壓區則會發生毛細現象。此類吸附曲線較為少見。

Type VI：此類型的吸附曲線通常發生在具有規則且均勻的非孔洞物質，會發生多重吸附，此類吸附曲線也較為少見。

典型的中孔洞物質其吸附等溫線主要有兩個特徵，一個是受毛細現象的影響，而使得在某一段分壓範圍時吸附量急遽上升；另一個則是遲滯現象的發生，亦即吸脫附曲線中，吸附與脫附所走的路徑不一樣，在特定分壓下吸附量總是比脫附量來得高。而遲滯現象的形狀則會受孔洞結構的不同而有所影響，因此常被用來說明孔洞的大小形狀。

Brunauer、Emmett及Teller(BET)吸附理論為Langmuir 吸附理論的延伸，可用以計算非孔洞性固體表面之多層吸附現象。利用不同吸附分子層中氣體分子蒸發及冷凝速率之平衡，可導出BET吸附方程式。此理論系假設氣體的吸附熱與表面分子的覆蓋率無關。其吸附方程式為：

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} \equiv \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0}$$

其中， P_0 為吸附氣體的飽和蒸汽壓， V_m 為單一吸附層的容積， P 為平衡壓力， V 為吸附氣體的總體積， C 為常數，此常數可藉由吸附熱(ΔH_i)和氣體凝結(ΔH_c)來算得。以 $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ 對 $\frac{P}{P_0}$ 之作圖應該是一條直線，而斜率是 $\frac{C-1}{V_m C}$ ，截距為 $\frac{1}{V_m C}$ ，即可求出 V_m 。相對壓力值有正確BET適用範圍是介於0.05 ~ 0.35 之間。在高的相對壓力下，BET方程式是不正確的因為毛細管凝結效應的關係，當 $\frac{P}{P_0}$ 低於0.05 時，吸附氣體的量太小以至於偵測不到充分的正確值。

若氣體吸附僅限定於 n 個分子層(n 與孔隙大小有關)，則其方程式為：

$$V = \frac{V_m C}{1 - X} \times \frac{1 - (n + 1)X^n + nX^{n+1}}{1 + (C - 1)X^n - CX^{n+1}}$$

其中， $X = \frac{P}{P_0}$ ，當 $n=1$ 時，此公式即成為Langmuir 吸附方程式；

當 $n = \infty$ 時，此公式即為BET 吸附方程式。

3.7.2 BET 表面積及孔徑大小之測定實驗

觸媒載體之表面積測定利用 BET 計算在液態氮溫度下之氮分子物理吸附量。取約 0.200~0.500 g 之樣本置於石英管中以專用管塞塞住，為防止粉末樣品流入儀器內。將石英管置於除氣 (Degases) 處抽真空，並以加熱包加熱，以去除表面水分及不純物。完成除氣

(Degases) 步驟後，將樣品稱重並與石英管直接連接至樣品分析處。使石英管慢慢浸入於液態氮中，使其吸附氮氣於樣品上呈飽和狀態，再於室溫下量測脫附之氮氣量。以氮氣在室溫脫附量及氮氣之單分子面積 (約 0.162nm^2) 計算觸媒之表面積，亦可進行實驗計算其孔徑大小及體積。由於表面積的大小會影響觸媒活性成分的分佈，進而對反應產量有直接的影響；而孔徑分佈及大小會影響反應物吸附速率及擴散速率、觸媒的催化特性，但是並不一定與觸媒的活性與生成物產量成正比，所以在此觸媒的表面積只當作輔助其他分析的工具。BET 所用儀器機型為 Micrometrics ASAP2020。

3.8 X 射線繞射實驗(XRD)

X 射線是定義為短波長的電磁波，它乃由於高能量電子經過減速作用或是電子在原子內層軌域發生電子躍遷而產生的。X 光波長範圍大約在 $10^{-5} \text{ \AA} \sim 100 \text{ \AA}$ 左右，而用於 X 射線光譜學的 X 射線波長範圍則大約 $0.1 \text{ \AA} \sim 25 \text{ \AA}$ 。X 射線繞射與其他種的電磁輻射相似，X 輻射的電向量與被其穿過物質的電子間，因交互作用而造成散射。

當 X 射線被晶體內有規則的環境所散射時，散射的光線間會發生建設性或破壞性干涉，因為散射中心之間的距離與輻射波長大小約在同一等級，結果產生繞射。經散射出來的 X 射線數據符合布拉格定律： $2d\sin\theta = n\lambda$ ，其中 $n=1,2,3,\dots$ 。

X 光繞射分析原理示意圖如圖 3.11 所示，待測樣品必須具有結晶性，它可用來判斷結晶物質的組成、排列及結構，因為結晶物質具有特定之波峰。它內部之計數器以一固定的角速度移動，並自動地畫出繞射束強度隨 2θ 變化之函數，而此 2θ 即為繞射角，特別是當材料之結晶面排列符合布拉格繞射條件時，亦即散射能及間格與波長的大小相當，此時繞射的強度特別明顯，亦會有強烈的繞射能

量產生，而這些經繞射出來之特性能量的強度及角度則可用來計算晶體的排列結構。

樣品若為粉末狀，通常取適量置於載具裡，利用玻璃片將樣品刮平均勻放入儀器中分析，若是高分子亦可先熱壓成片之後置入載具中分析。

本實驗中所使用 X 光射線光源為銅靶的 $K\alpha$ 射線，測量時電壓與電流為 40kv 與 30mA。XRD 所用儀器機型為 Shimazu XRD-6000。

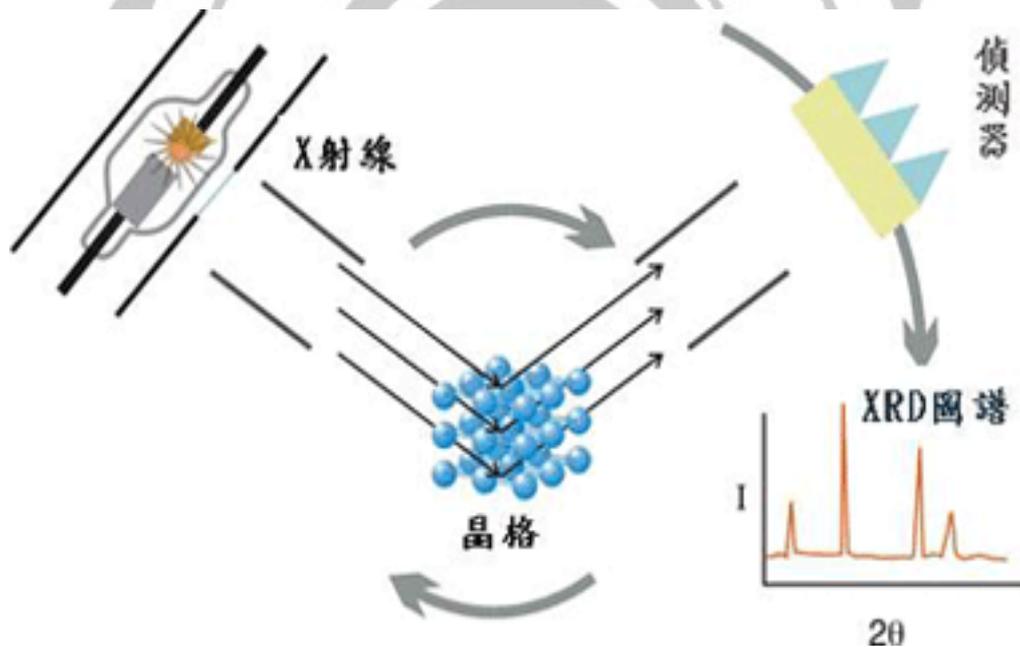


圖 3.11 X 光繞射分析原理示意圖

3.10 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)之分析

感應耦合電漿原子發射光譜分析法，乃是以感應耦合電漿(ICP)作為能量來源，以揮發、原子化、游離及激發樣品，進行原子發光光譜分析的儀器，利用每一個元素的原子能階各不相同，發出的線狀光譜各有特性，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主要成分、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，唯一優秀多元素分析系統。ICP-AES 可分為兩種，一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。此分析是由清華大學貴重儀器中心完成，所用儀器廠牌及型號為美國 Agilent 725。

3.11 穿透式電子顯微鏡(TEM)

穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy)儀器包含電子槍、電磁透鏡系統、試片室及影像偵測及記錄系統四部份，是利用電子束照射樣品，產生不同程度的散射，若樣品含有多電子的原子，則電子無法穿過樣品，在偵測器上顯示黑點;若電子束可以穿透或較輕的原子，在偵測器上顯示亮點，這種不同明暗對比的微結構影像由螢光板來呈現，藉此觀察樣品的結構與形狀。除了電子顯微鏡本身的性能，樣品的厚度必須小於 100nm 並且分散均勻，也會影響穿透式電子顯微鏡影像的品質。TEM 影像是由中興大學貴重儀器中心進行拍攝，所用儀器廠牌及型號為日本 JEOL JEM-2010。

3.12 實驗藥品與儀器

表 3.3、3.4 及 3.5 所示分別為實驗所使用之藥品、儀器設備及氣體。

表 3.3 藥品等及與製造廠商一覽表

藥品名稱	規格	廠商
乙醯丙酮酸 $\text{Pt}(\text{acac})_2$	98%	Arcos
氯化錫 SnCl_4	99%	Arcos
聚乙烯吡咯烷酮 PVP	99.5%	Arcos
乙二醇 EG	99.5%	Showa
γ -氧化鋁 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1/16 spheres	STREM
銨水 NH_4OH	25-30% in water	Showa
乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	95%	景明
四乙氧基矽烷 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	98%	Seedchem
丙酮 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	99.9%	ECHO
甲醇 CH_3OH	99%	TEDIA

表 3.4 儀器設備型號與廠商一覽表

儀器名稱	型號	廠商
氣體流量控制器	5850E series	Brooks
氦氣質量流量控制器	5850 series	Brooks
丁烷質量流量控制器	5850E series	Brooks
高溫煅燒爐	訂製	豐盈儀器
化學吸附之高溫管狀爐	DB-5090	中國層析
電子天秤	XB220A	Precisa
磁石加熱攪拌器	C-Mag	程揚儀器
氣相層析儀	GC-2010	SHIMADZU
全自動比表面積及孔洞 分析儀	ASAP2020	MICROMERITICS
X 射線繞射光譜儀	XRD-6000	SHIMADZU

表 3.5 氣體純度與購買廠商一覽表

氣體名稱	純度	廠商
正丁烷 n-butane	99.9%	霓霓氣體
氮氣 N ₂	99.99%	東洋氣體
空氣 Air	21%O ₂ +79%N ₂	東洋氣體
氫氣 H ₂	99.99%	東洋氣體
氦氣 He	99.99%	東洋氣體
混合氣	95%Ar+5%H ₂	東洋氣體
液態氮	*	霓霓氣體

第四章 實驗結果與討論

本實驗是以 PtSn@SiO₂ 核殼式觸媒進行丁烷脫氫反應，探討觸媒組成之改變對轉化率、選擇率和產率的影響，改變觸媒製備的條件，包括矽殼層厚度與 PtSn 金屬比例，並對觸媒的衰退與再生進行討論，以找出觸媒最佳的反應條件。同時利用場發式電子顯微鏡(FE-SEM)、X 能量散譜儀(EDS)、表面積與孔洞分析 (BET)、X 射線粉末繞射儀(XRD)、程溫還原系統(TPR)、感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)及穿透式電子顯微鏡(TEM)，對觸媒物理性質進行分析。

轉化率、選擇率和產率的定義如下：

$$\text{轉化率} = \frac{\text{反應前正丁烷莫耳數} - \text{反應後正丁烷莫耳數}}{\text{反應前正丁烷莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{產率} = \frac{\text{產物生成莫耳數}}{\text{反應前正丁烷莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{選擇率} = \frac{\text{產物產率}}{\text{正丁烷轉化率}} \times 100\%$$

4.1 觸媒活性探討

此部分主要討論觸媒製備條件對於反應活性的影響，變因包含矽殼層與金屬比，並比較使用溶膠凝膠法製備的 PtSn@SiO_2 與使用含浸法製備的 $\text{PtSn/Al}_2\text{O}_3$ 兩者的差異。

反應條件如下：

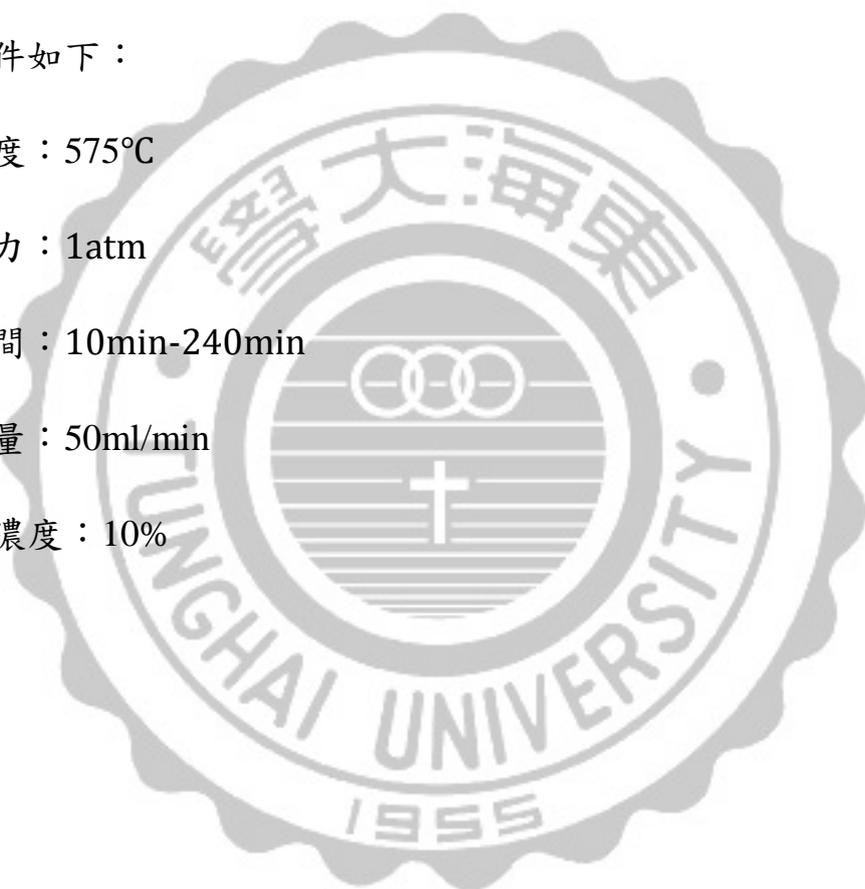
反應溫度：575°C

反應壓力：1atm

反應時間：10min-240min

進料流量：50ml/min

正丁烷濃度：10%



4.1.1 TEOS 濃度對 PtSn@SiO₂ 觸媒之影響

表 4.1、4.2 和 4.3 分別為添加不同 TEOS 製作出的 PtSn@SiO₂ 觸媒，對丁烷脫氫反應之轉化率、產率和選擇率的影響，其中 X 代表丁烷轉化率，Y 代表產率，S 代表選擇率，下標 i 為反應開始 10min 的結果，下標 f 為反應結束時 240min 的結果。

由表 4.1 與圖 4.1 可以得知，TEOS 濃度為 0.0118M(1/4 倍)時對丁烷脫氫有最佳的轉化率 40.43%，與謝沅芷學姐催化丙烷脫氫相比，同樣 TEOS 濃度為 0.0118M 時最佳。TEOS 濃度較高時相對金屬比例較為少，因此催化效果較差，TEOS 濃度低時所包覆金屬的矽殼層較薄，易造成觸媒在反應初期時衰退速率加快，因此 TEOS 濃度為 0.0118M，同時對丁烷脫氫與丙烷脫氫有最佳的催化效果。

表 4.1 TEOS 濃度對丁烷脫氫之影響(a)轉化率(b)產率(c)選擇率

(a)

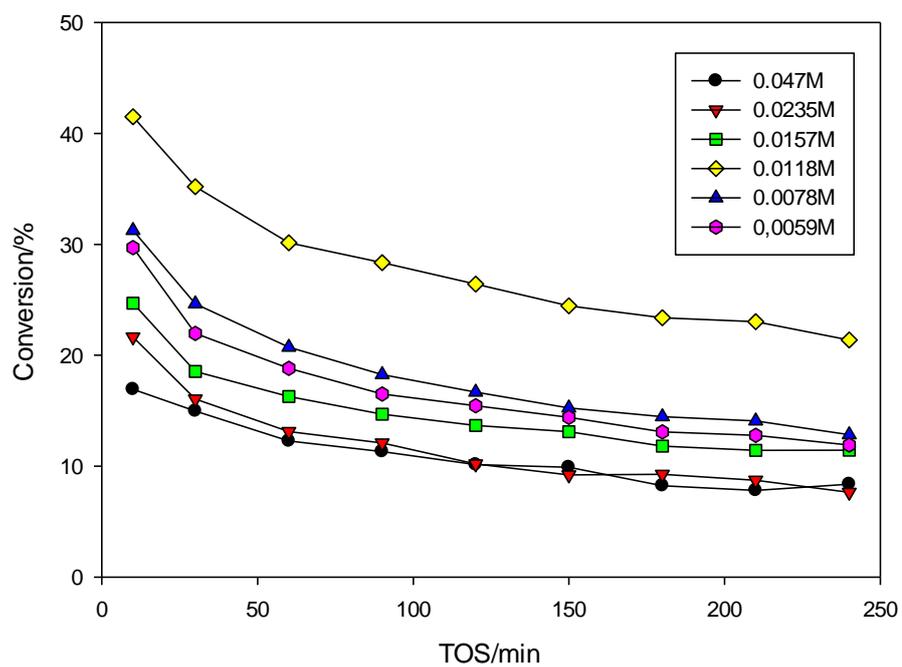
TEOS 之濃度(M)	Pt/Si 原子比	X _i (%)	X _f (%)
0.047M(原倍)	0.065	16.93	8.37
0.0235M(1/2 倍)	0.130	21.64	7.64
0.0157M(1/3 倍)	0.195	24.70	11.44
0.0118M(1/4 倍)	0.260	41.51	21.37
0.0078M(1/6 倍)	0.390	31.27	12.83
0.0059M(1/8 倍)	0.520	29.71	11.90

(b)

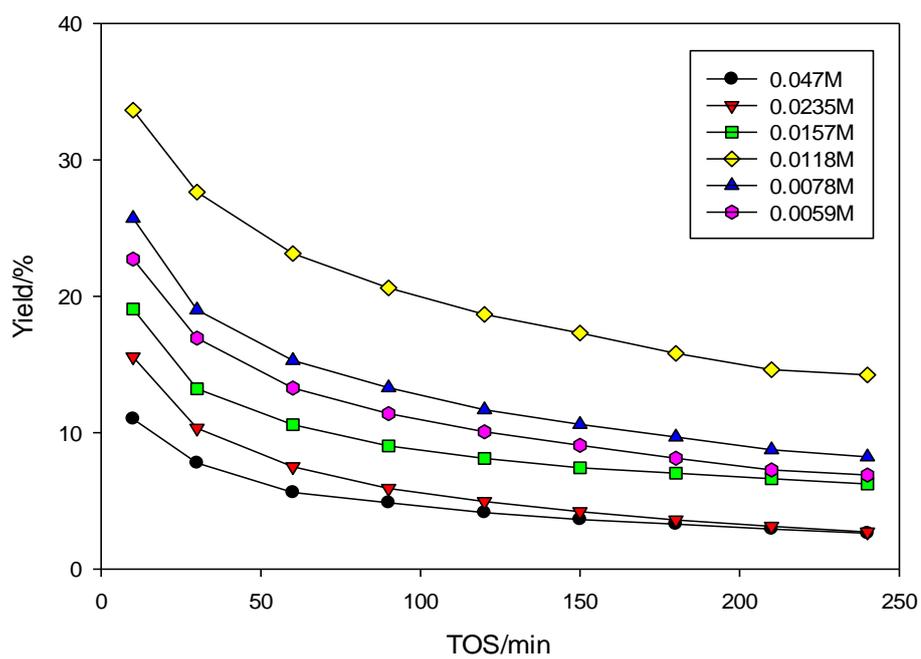
TEOS 之濃度	Y _i /Y _f (%)			
	1-butene	2-butenes	1,3-butadiene	iso-butene
0.047M(原倍)	2.79 / 0.84	5.02 / 0.94	3.09 / 0.82	0.10 / 0.02
0.0235M(1/2 倍)	4.12 / 0.82	7.63 / 0.93	3.63 / 0.94	0.17 / 0.02
0.0157M(1/3 倍)	5.15 / 1.50	9.88 / 2.54	3.69 / 2.14	0.36 / 0.06
0.0118M(1/4 倍)	9.58 / 3.74	19.50 / 7.14	4.05 / 3.23	0.52 / 0.12
0.0078M(1/6 倍)	7.26 / 2.02	13.83 / 3.52	4.07 / 2.61	0.56 / 0.08
0.0059M(1/8 倍)	6.62 / 1.82	12.01 / 2.82	3.81 / 2.19	0.30 / 0.06

(c)

TEOS 之濃度	S _i /S _f (%)			
	1-butene	2-butenes	1,3-butadiene	iso-butene
0.047M(原倍)	16.49 / 10.03	29.64 / 11.28	18.23 / 9.76	0.60 / 0.26
0.0235M(1/2 倍)	19.03 / 10.70	35.28 / 12.15	16.76 / 12.36	0.80 / 0.27
0.0157M(1/3 倍)	20.83 / 13.09	39.99 / 22.19	14.93 / 18.68	1.45 / 0.53
0.0118M(1/4 倍)	23.08 / 17.52	46.97 / 33.43	9.76 / 15.11	1.26 / 0.56
0.0078M(1/6 倍)	23.22 / 15.75	44.24 / 27.41	13.03 / 20.31	1.79 / 0.65
0.0059M(1/8 倍)	22.28 / 15.32	40.41 / 23.71	12.82 / 18.40	1.01 / 0.46



(a)



(b)

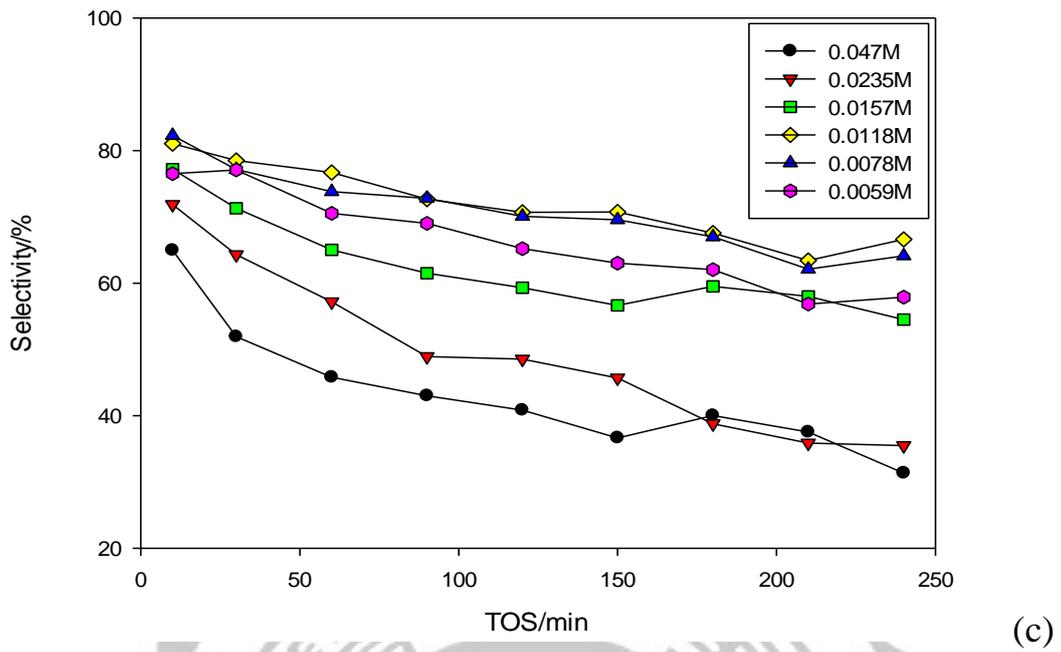


圖 4.1 TEOS 濃度對丁烷脫氫之影響(a)轉化率(b)產率(c)選擇率



4.1.2 PtSn 莫耳數比對 PtSn@SiO₂ 觸媒之影響

根據 4.1.1 得知 TEOS 濃度為 0.0118M 為最佳條件，因此在此條件下分別使用三種不同 Pt/Sn 的莫耳數比例，分別為 1:0.5、1:1 和 1:2，此處 Pt 的莫耳數為固定，表 4.4、4.5 和 4.6 分別為不同金屬比對丁烷脫氫反應轉化率、產率和選擇率的影響。

由表 4.2 與圖 4.2 可以得知，Pt/Sn 金屬莫耳數比 1:1 為丁烷脫氫反應的最佳條件，金屬中 Sn 的比例較多會造成轉化率與產率下降，而觸媒的衰退程度比較小，Sn 的比例較少則會造成反應初期觸媒衰退較快。

表 4.2 Pt/Sn 金屬比對丁烷脫氫之影響(a)轉化率(b)產率(c)選擇率

(a)

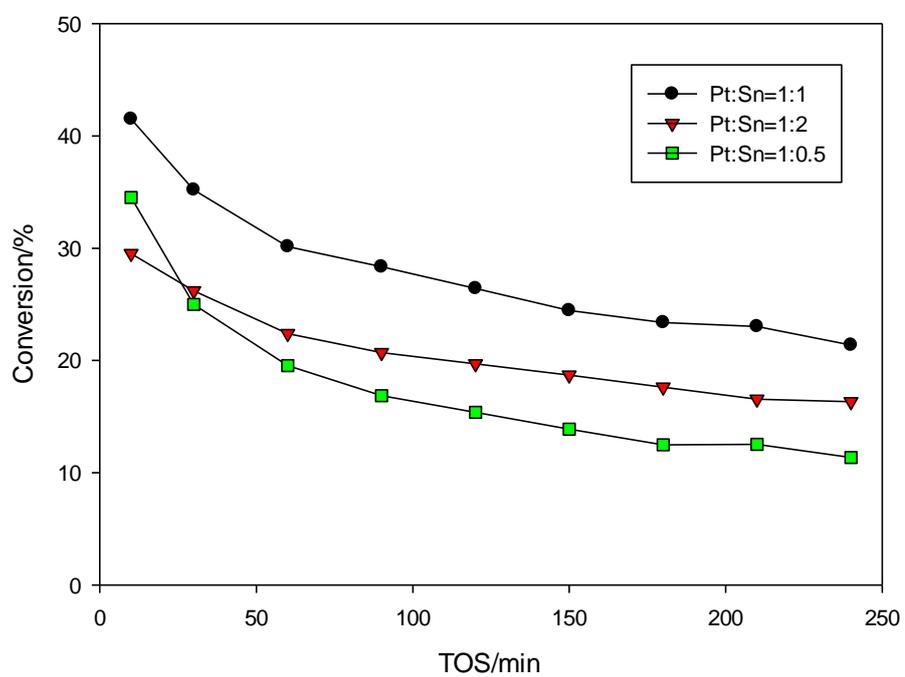
莫耳數比 Pt:Sn	X _i (%)	X _f (%)
1:0.5	34.53	11.35
1:1	41.51	21.37
1:2	29.53	16.32

(b)

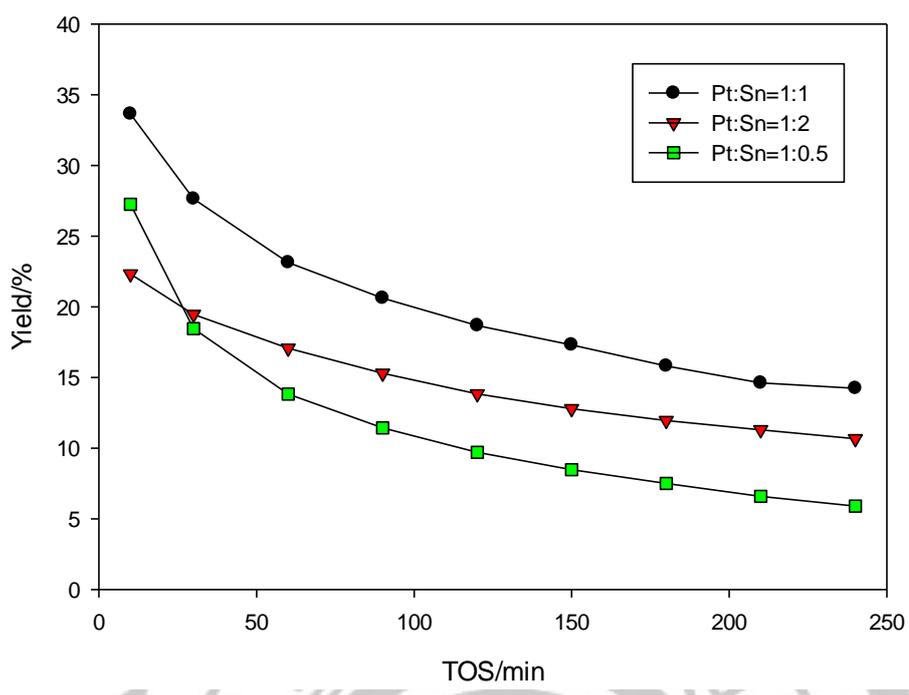
莫耳數比 Pt:Sn	Y _i /Y _f (%)			
	1-butene	2-butenes	1,3-butadiene	iso-butene
1:0.5	7.77 / 1.52	14.91 / 2.27	4.19 / 2.06	0.39 / 0.05
1:1	9.58 / 3.74	19.50 / 7.14	4.05 / 3.23	0.52 / 0.12
1:2	6.19 / 2.83	11.92 / 5.13	3.97 / 2.63	0.25 / 0.07

(c)

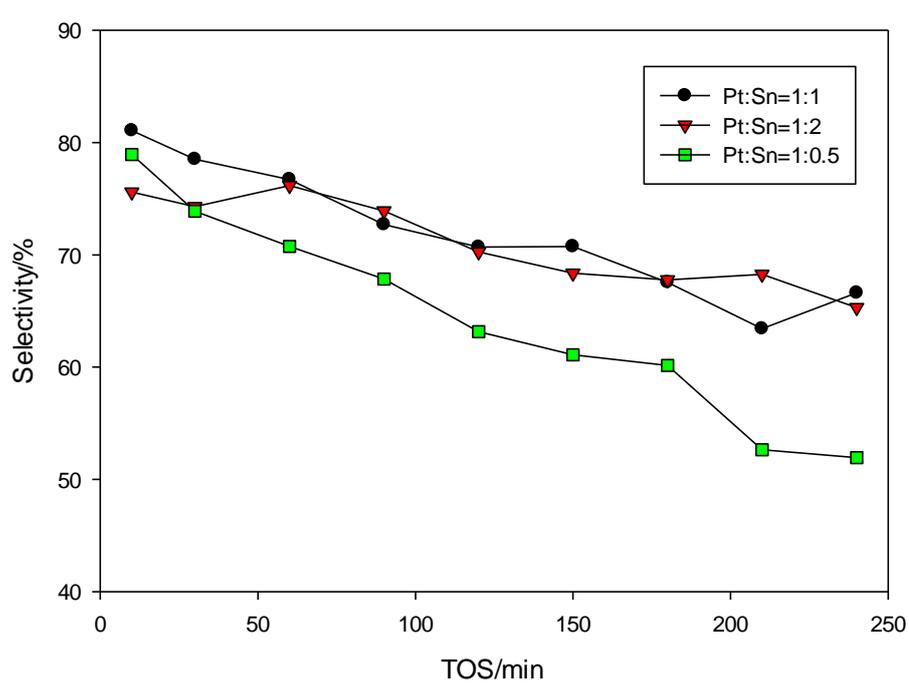
莫耳數比 Pt:Sn	$S_i/S_f(\%)$			
	1-butene	2-butenes	1,3-butadiene	iso-butene
1:0.5	22.50 / 13.38	43.19 / 20.02	12.14 / 18.12	1.12 / 0.40
1:1	23.08 / 17.52	46.97 / 33.43	9.76 / 15.11	1.26 / 0.56
1:2	20.97 / 17.31	40.35 / 31.43	13.44 / 16.12	0.84 / 0.25



(a)



(b)



(c)

圖 4.2 Pt/Sn 莫耳數比對丁烷脫氫之影響(a)轉化率(b)產率(c)選擇率

4.1.3 以含浸法製備 PtSn/Al₂O₃ 觸媒

本實驗以氧化鋁(γ -Al₂O₃)作為含浸法觸媒之載體，氧化鋁是經由 Strem 公司購得 gamma-Alumina, 1/16” spheres，形狀為球型，能夠有效的使金屬均勻分散於載體上，並增加觸媒與反應物接觸的面積。在製備過程中必須將金屬前驅物溶於溶劑中，實驗中使用去離子水與甲醇作為溶劑，添加 PtSn 金屬莫耳數比為 1:1，探討以含浸法製備的觸媒對丁烷脫氫反應之影響。

由表 4.3 與圖 4.3 可以得知，以去離子水與甲醇製備的觸媒，對丁烷脫氫反應的效果差不多，與核殼式觸媒製備的觸媒相比，由於氧化鋁較二氧化矽酸，所以容易造成丁烷異構化脫氫，異丁烯選擇率相較核殼式觸媒高，由於含浸法含浸的金屬量較少，因而造成轉化率有較大的落差，因此本實驗將以溶膠凝膠法製備的核殼式觸媒對丁烷脫氫反應條件進行探討。

表 4.3 不同溶劑製備之含浸觸媒對丁烷脫氫之影響

(a)轉化率(b)產率(c)選擇率

(a)

使用之溶劑	$X_i(\%)$	$X_f(\%)$
去離子水	24.18	10.42
甲醇	25.80	10.02

(b)

使用之溶劑	$Y_i/Y_f(\%)$			
	1-butene	2-butenes	1,3-butadiene	iso-butene
去離子水	3.36 / 0.84	6.48 / 1.59	2.82 / 0.90	1.39 / 0.32
甲醇	3.81 / 0.89	7.35 / 1.66	3.08 / 0.97	0.96 / 0.32

(c)

使用之溶劑	$S_i/S_f(\%)$			
	1-butene	2-butenes	1,3-butadiene	iso-butene
去離子水	13.91 / 8.09	26.81 / 15.29	11.67 / 8.62	5.77 / 3.07
甲醇	14.78 / 8.71	28.48 / 16.28	11.92 / 9.51	3.72 / 3.16

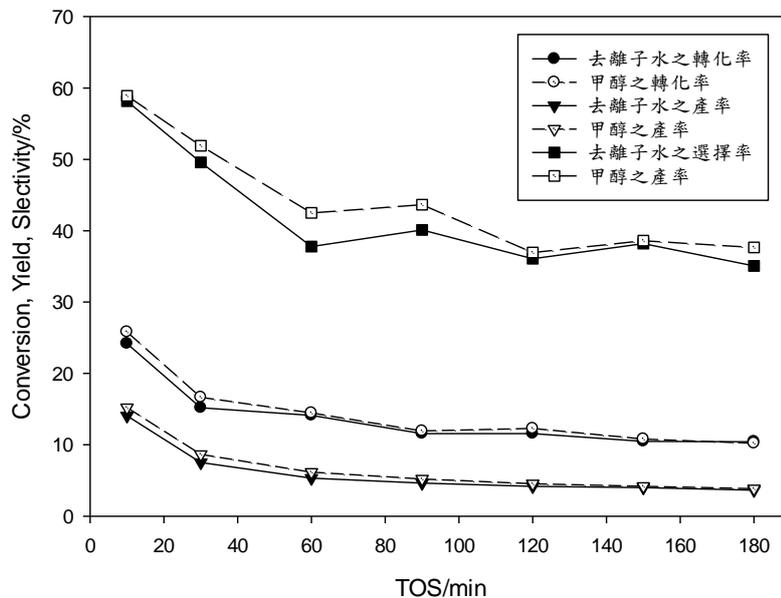


圖 4.3 不同溶劑製備之含浸觸媒對丁烷脫氫轉化率、產率、選擇率之

影響

4.2 反應條件對丁烷脫氫之影響

經過前面 4.1 節的討論，我們得知以溶膠凝膠法製備的核殼式觸媒較果較佳，且最佳的 PtSn@SiO₂ 觸媒製備條件為 TEOS 濃度 0.0118M，金屬莫耳數比為 1:1，因此將以此觸媒繼續對反應溫度、反應器中所添加觸媒重以及反應物進料流量進行探討。反應最佳條件為反應溫度 600°C、觸媒重 0.5g、進料流量 50ml/min(正丁烷:氮氣=1:9)，將以此條件為基準。

改變反應條件的範圍如下

- (1) 改變反應溫度：525°C、550°C、575°C、600°C、610°C、620°C
- (2) 改變反應器中觸媒重量：0.5g、1.0g
- (3) 改變進料流量：50ml/min、100ml/min
- (4) 同時增加觸媒重與進料流量：觸媒 1.0g 和進料流量 100ml/min

4.2.1 反應溫度對丁烷脫氫之影響

丁烷脫氫反應屬於強烈吸熱反應，因此必須在高溫下才有利於反應進行，在高溫下進行反應，相對觸媒也必須具有良好的化學穩定性，在高溫下能抗氫氣還原，反應器材質也必須耐高溫及抗腐蝕能力強。由表 4.10、圖 4.4 和圖 4.5 我們可知反應溫度上升有利於丁烷脫氫的轉化率上升，反應溫度為 600°C 時最佳，丁烷轉化率可達 62.48%，但當反應溫度超過 600°C 後，轉化率開始下降，因為高溫不利於丁烷在觸媒上吸附，再加上丁二烯增加，造成聚合結焦，藉由圖 4.6 可以知道不同產物在不同溫度下反應的產率變化，由圖 4.7 我們可以得知反應溫度越高副產物 C1-C3 的產率越高，代表高溫下裂解速率增加。本實驗進行 6 組不同的反應溫度，並比較不同溫度下各個產物的產率。

表 4.4 反應溫度對丁烷脫氫之影響(a)轉化率(b)產率(c)選擇率

(a)

反應溫度(°C)	X _i (%)	X _f (%)
525	48.14	38.73
550	53.95	33.37
575	58.36	31.44
600	62.48	35.84
610	55.45	27.05
620	56.25	23.62

(b)

反應溫度 (°C)	Y _i /Y _f (%)				
	1-butene	2-butenes	1,3-butadiene	iso-butene	C1-C3
525	13.03 / 10.30	22.95 / 20.67	1.72 / 1.79	1.21 / 0.43	1.50 / 0.45
550	15.10 / 8.14	25.74 / 16.44	3.81 / 3.44	0.86 / 0.26	0.81 / 0.35
575	15.04 / 7.11	26.85 / 13.52	5.96 / 5.07	1.13 / 0.23	1.42 / 0.71
600	14.43 / 7.39	25.88 / 12.98	9.39 / 7.46	1.26 / 0.29	4.23 / 3.61
610	10.56 / 3.73	18.77 / 5.86	9.83 / 5.94	1.14 / 0.18	7.20 / 6.75
620	10.53 / 2.11	16.65 / 2.88	10.75 / 3.81	1.55 / 0.11	9.00 / 9.31

(c)

反應溫度 (°C)	S _i /S _f (%)				
	1-butene	2-butenes	1,3-butadiene	iso-butene	C1-C3
525	27.07 / 26.60	47.68 / 53.37	3.58 / 4.62	2.51 / 1.10	3.11 / 1.17
550	28.00 / 24.40	47.71 / 49.28	7.06 / 10.32	1.59 / 0.78	1.50 / 1.06
575	25.77 / 22.61	46.00 / 43.00	10.20 / 16.14	1.94 / 0.72	2.44 / 2.25
600	23.10 / 20.61	41.41 / 36.23	15.03 / 20.83	2.02 / 0.82	6.78 / 10.07
610	19.04 / 13.79	33.84 / 21.65	17.72 / 21.96	2.06 / 0.66	12.99 / 24.30
620	18.71 / 8.95	29.61 / 12.17	19.10 / 16.11	2.76 / 0.45	16.00 / 39.42

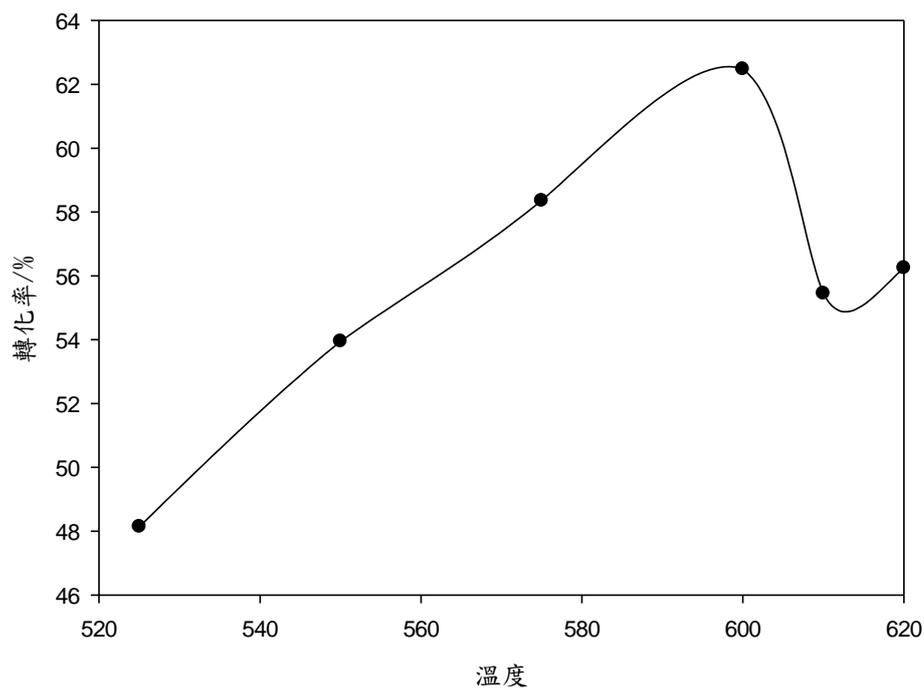


圖 4.4 轉化率與反應溫度之關係

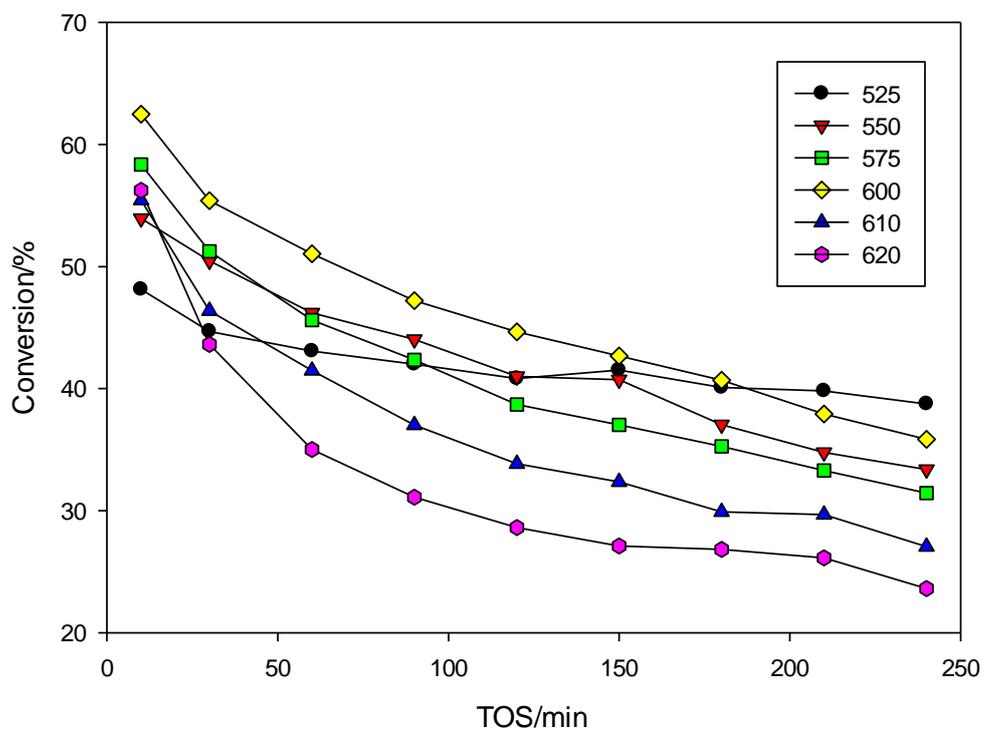
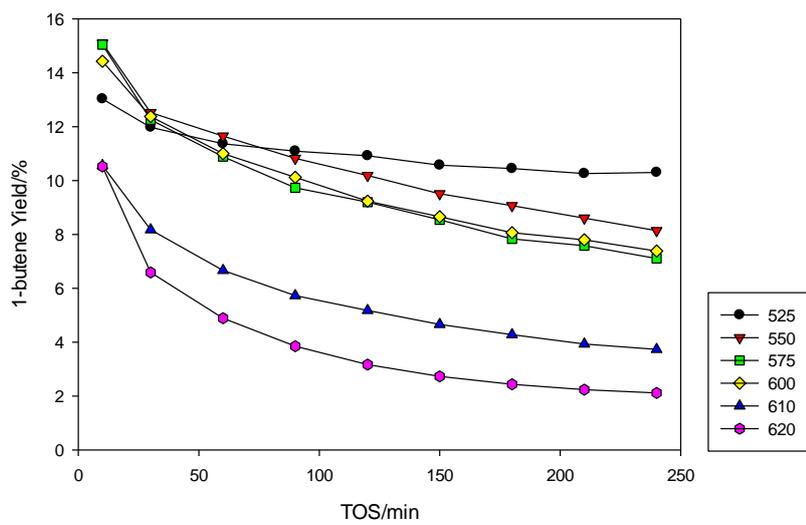
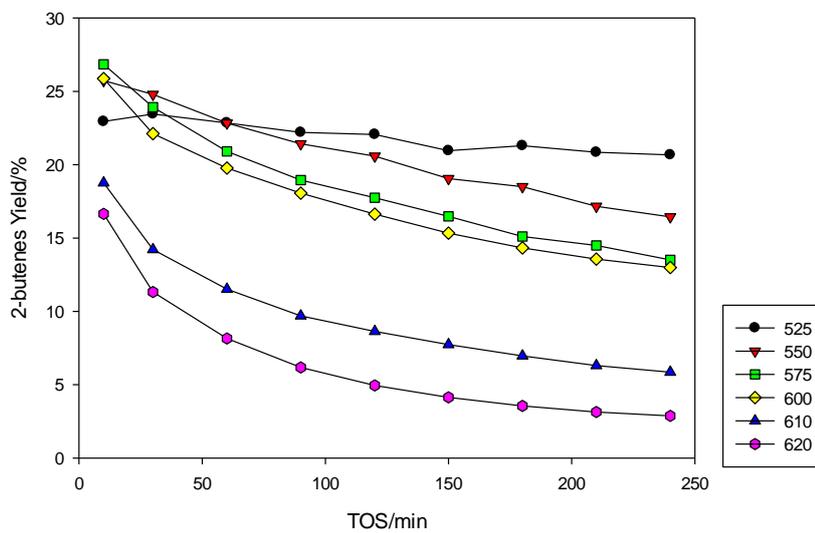


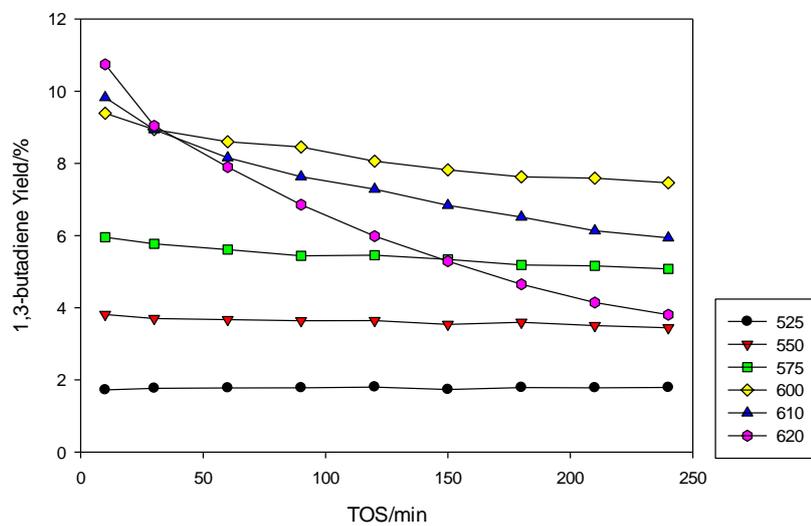
圖 4.5 反應溫度對丁烷脫氫轉化率之影響



(a)



(b)



(c)

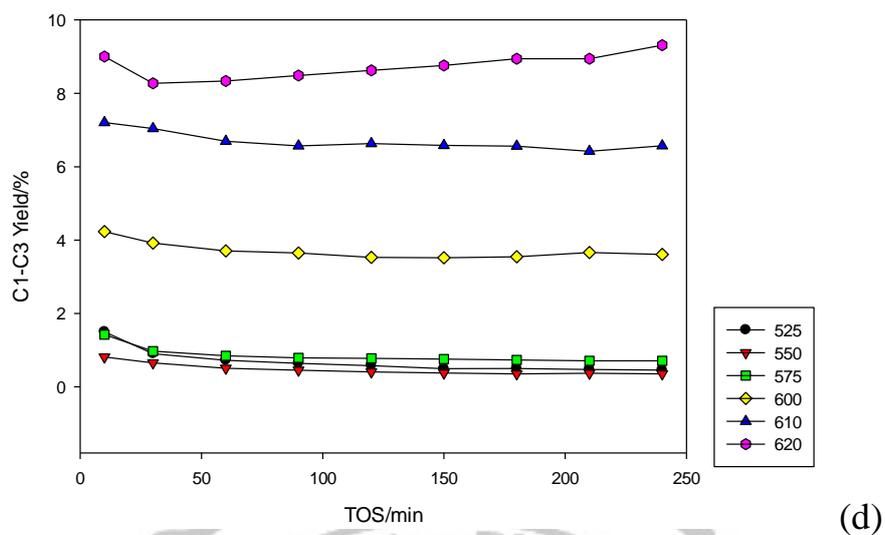


圖 4.6 反應溫度對各產物產率之影響
 (a)1-butene(b)2-butenes(c)1,3-butadiene(d)C1-C3

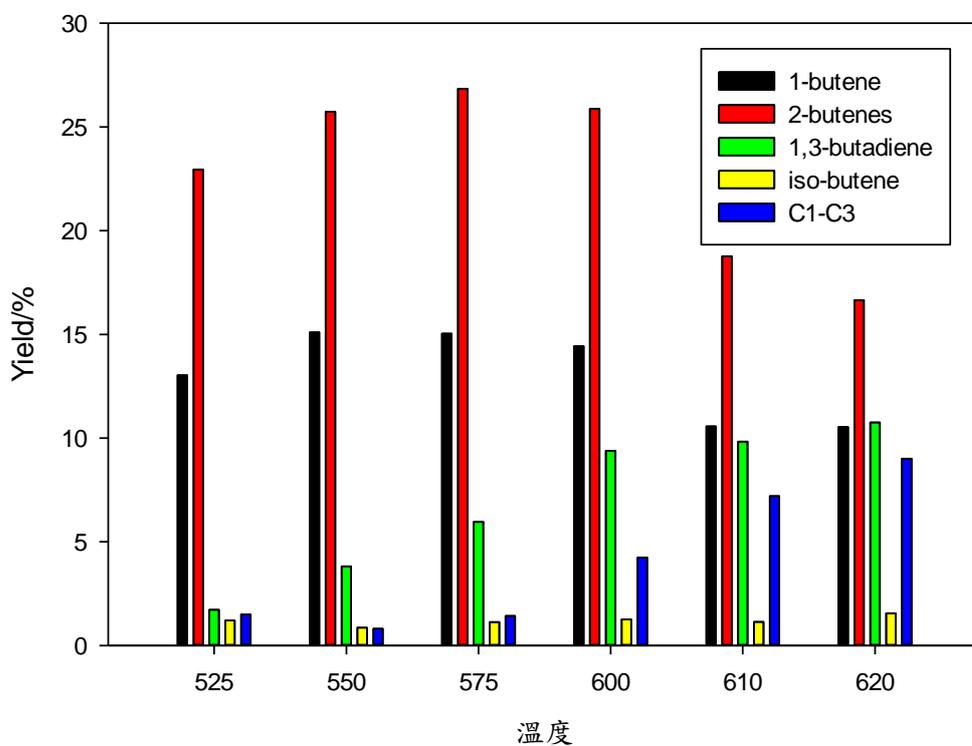


圖 4.7 各產物產率與反應溫度之關係(TOS=10min)

4.2.2 觸媒重量對丁烷脫氫之影響

觸媒添加多寡是必會影響脫氫反應中的催化效果，由下方式(1)可知，在相同進料條件下，增加反應器中觸媒的量將會使轉化率上升，本實驗中固定進料流量(50ml/min)，將觸媒量由 0.5g 增加至 1.0g，於 575°C 下進行反應，由表 4.5 及圖 4.8 可以看出在 TOS=10min 時，添加觸媒 1.0g 轉化率無明顯增加，反而有小幅下降，是因為丁烷脫氫反應已達到平衡轉化率，而添加較多觸媒能減緩轉化率隨反應時間下降的趨勢。

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int \frac{dX}{-r_A} \dots \dots \dots (1)$$

表 4.5 觸媒量對丁烷脫氫之影響(a)轉化率(b)產率(c)選擇率

(a)

觸媒重(g)	$X_i(\%)$	$X_f(\%)$
0.5	58.36	31.44
1.0	56.67	34.32

(b)

觸媒重(g)	$Y_i/Y_f(\%)$			
	1-butene	2-butenes	1,3-butadiene	iso-butene
0.5	15.04 / 7.11	26.85 / 13.52	5.96 / 5.07	1.13 / 0.23
1.0	15.11 / 7.98	25.84 / 15.20	4.90 / 4.47	1.56 / 0.32

(c)

觸媒重(g)	$S_i/S_f(\%)$			
	1-butene	2-butenes	1,3-butadiene	iso-butene
0.5	25.77 / 22.61	46.00 / 43.00	10.20 / 16.14	1.94 / 0.72
1.0	26.66 / 23.24	45.59 / 44.29	8.64 / 13.04	2.74 / 0.92

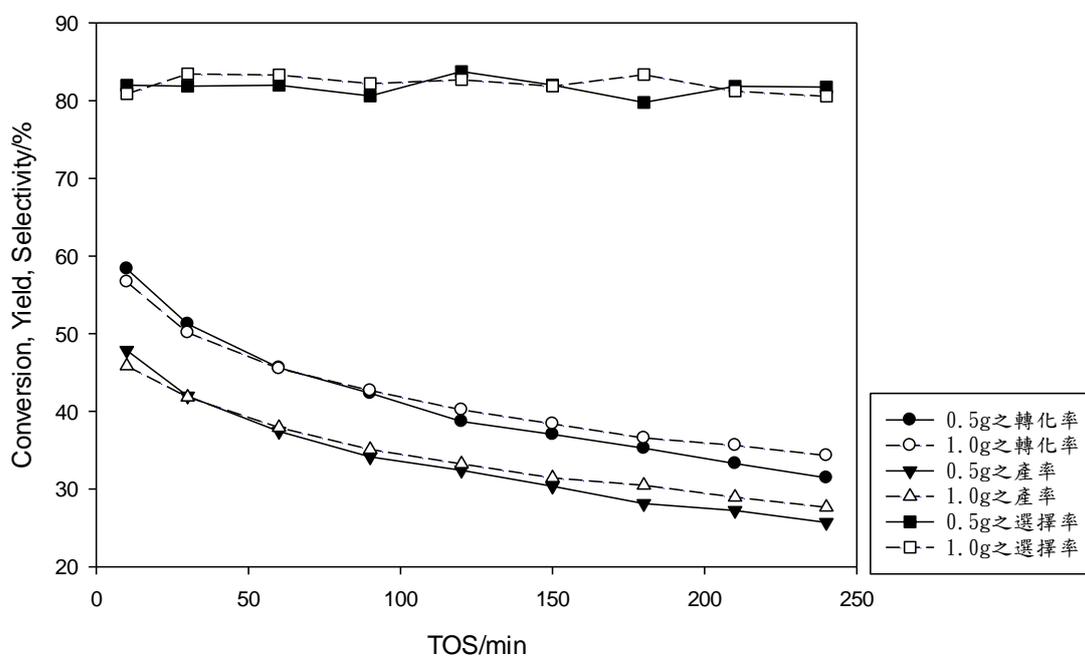


圖 4.8 觸媒量對丁烷脫氫之影響

4.2.3 進料流量對丁烷脫氫之影響

由先前的式(1)我們得知提高觸媒量會增加反應轉化率，然而進料流量也化影響丁烷脫氫反應，根據式(1)增加丁烷進料流量，丁烷的轉化率將會減少，本實驗丁烷進料流量由 50ml/min 增至 100ml/min，觸媒量則維持於 0.5g，並於 600°C 下反應。由表 4.6 與圖 4.9 可以看出，增加進料流量會使滯留時間縮短，造成丁烷轉化率與丁烯產率下降。

表 4.6 進料流量對丁烷脫氫之影響(a)轉化率(b)產率(c)選擇率

(a)

進料流量	$X_i(\%)$	$X_f(\%)$
50ml/min	62.48	35.84
100ml/min	39.64	15.16

(b)

進料流量	$Y_i/Y_f(\%)$			
	1-butene	2-butenes	1,3-butadiene	iso-butene
50ml/min	14.43 / 7.39	25.88 / 12.98	9.39 / 7.46	1.26 / 0.29
100ml/min	8.13 / 1.83	14.99 / 2.76	7.56 / 3.29	0.60 / 0.07

(c)

進料流量	$S_i/S_f(\%)$			
	1-butene	2-butenes	1,3-butadiene	iso-butene
50ml/min	23.10 / 20.61	41.41 / 36.23	15.03 / 20.83	2.02 / 0.82
100ml/min	20.51 / 12.11	37.80 / 18.20	19.08 / 21.72	1.52 / 0.47

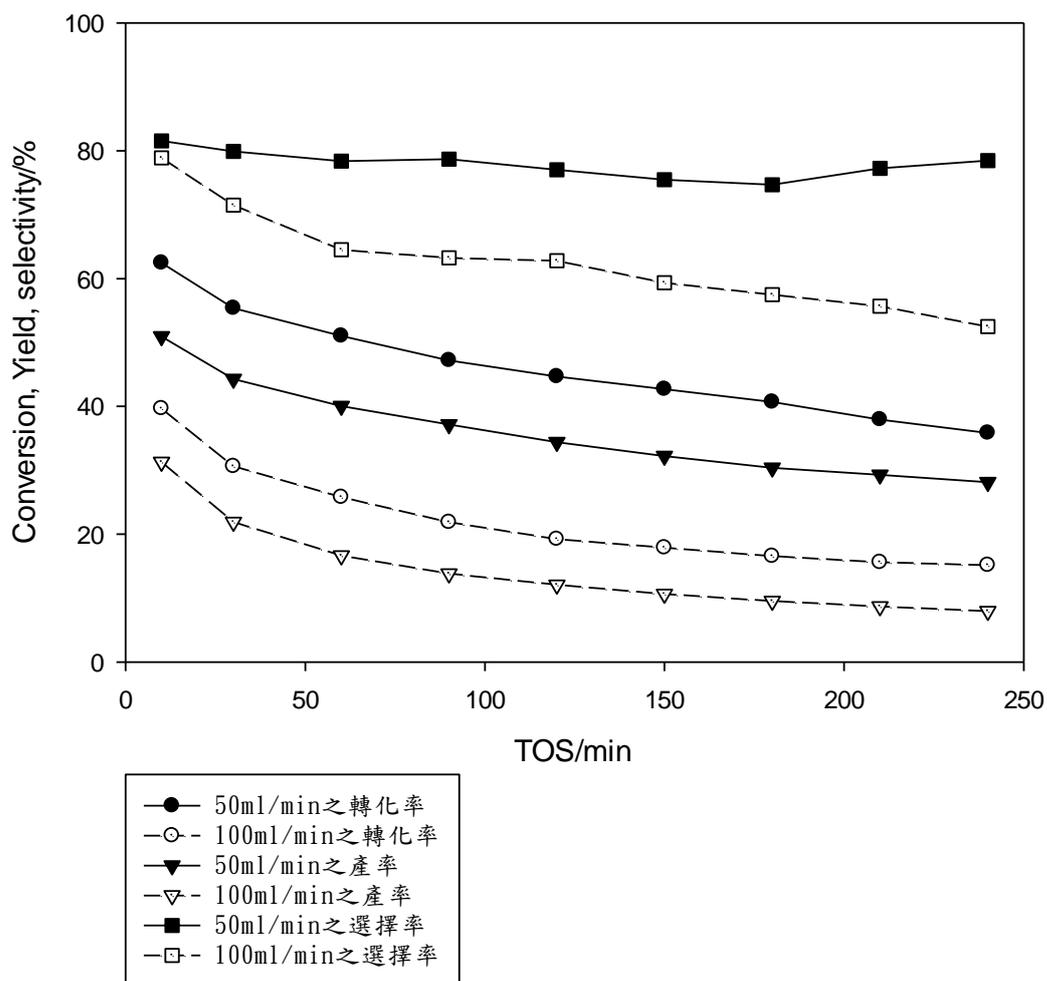


圖 4.9 進料流量對丁烷脫氫之影響

4.2.4 同時增加觸媒重與進料流量對丁烷脫氫之影響

增加觸媒重會使丁烷脫氫轉化率上升，增加進料流量則會使丁烷脫氫轉化率下降，同時將上述兩者一起增加，根據式(1)當同時將進料流量及觸媒重量增相同倍數，將會得到相同的轉化率，本實驗中將進料流量及觸媒重量同時增加一倍來測試對丁烷脫氫反應影響，並於600°C下反應。由表 4.7 與圖 4.10 得知，同時將兩個條件增加一倍會使丁烷轉化率稍微上升，經過四小時反應並無明顯的差別，顯示本實驗不受 external mass transfer 之影響。

表 4.7 觸媒重與進料流量對丁烷脫氫之影響

(a)轉化率(b)產率(c)選擇率

(a)

反應條件	$X_i(\%)$	$X_f(\%)$
0.5g, 50ml/min, 600°C	62.48	35.84
1.0g, 100ml/min, 600°C	64.11	36.97

(b)

反應條件	$Y_i/Y_f(\%)$			
	1-butene	2-butenes	1,3-butadiene	iso-butene
0.5g, 50ml/min, 600°C	14.43 / 7.39	25.88 / 12.98	9.39 / 7.46	1.26 / 0.29
1.0g, 100ml/min, 600°C	14.53 / 7.08	26.10 / 12.91	9.58 / 7.12	1.34 / 0.29

(c)

反應條件	$S_i/S_f(\%)$			
	1-butene	2-butenes	1,3-butadiene	iso-butene
0.5g, 50ml/min, 600°C	23.10 / 20.61	41.41 / 36.23	15.03 / 20.83	2.02 / 0.82
1.0g, 100ml/min, 600°C	22.67 / 19.14	40.70 / 34.92	14.94 / 19.26	2.09 / 0.78

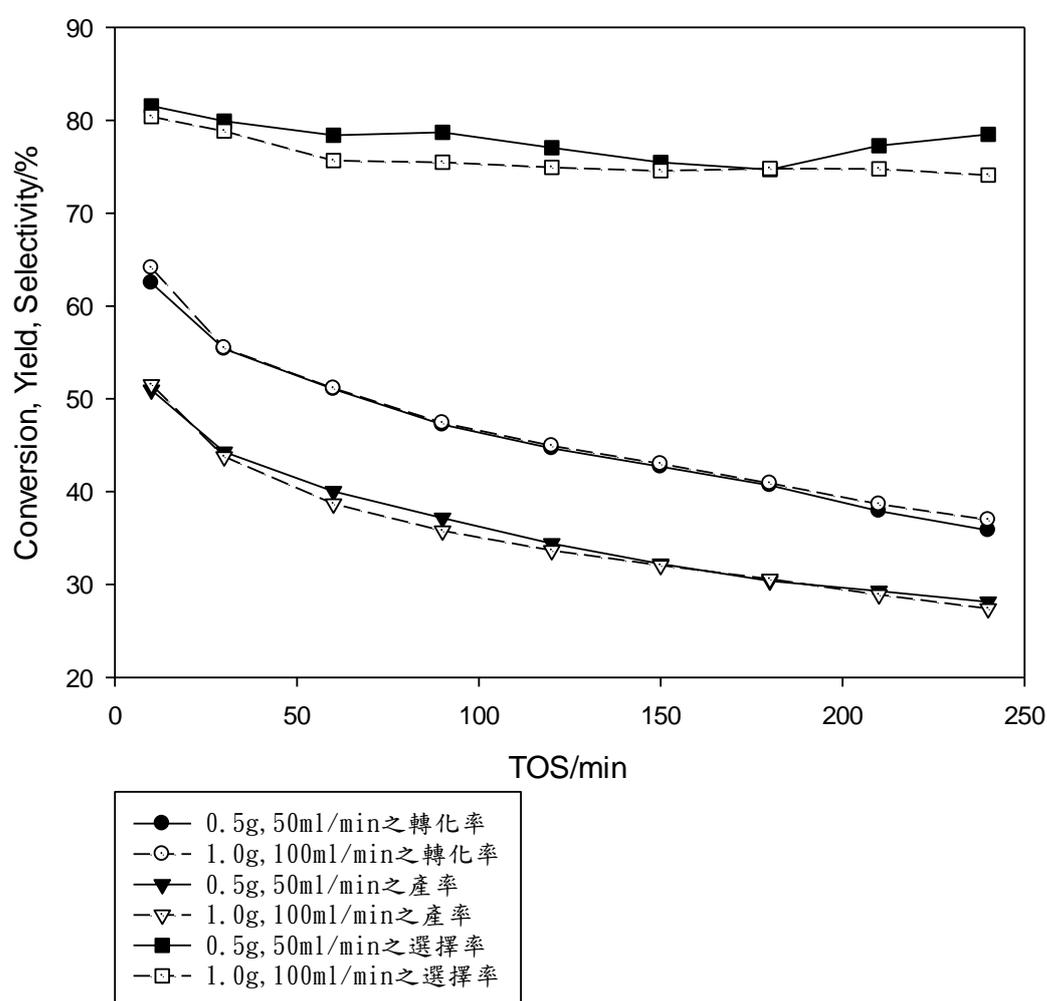


圖 4.10 觸媒量與進料流量同時增加對丁烷脫氫之影響

4.3 觸媒長時間衰退與觸媒再生之探討

4.3.1 觸媒衰退

觸媒活性在反應過程中並不會一直保持不變，一般觸媒的衰退可以分為三類：聚集或老化、淤積或焦化及毒化。觸媒失活增加了反應速率參數與反應路徑之複雜性，因而必須調整觸媒反應的設計方法，這種調整通常以觸媒活性 $a(t)$ 的量化描述，我們定義觸媒在時間 t 的活性 $a(t)$ 為觸媒在使用了時間 t 後的反應速率與新鮮觸媒反應速率之比值，如式(2)所示。觸媒活性會隨時間而降低，典型的活性與時間之關係如圖 4.11。

$$a(t) = \frac{-r_A(t)}{-r_A(t=0)} \dots \dots \dots (2)$$

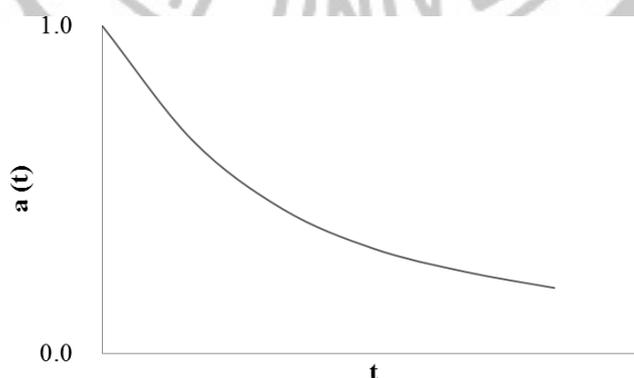


圖 4.11 活性與時間之關係圖

在丁烷脫氫反應中，由於反應物為烷烴，因此在過程中會有碳化物質(積碳)沉積於觸媒表面，導致觸媒失活，我們可以透過以下推導來計算觸媒的失活速率常數。

莫耳平衡方程式為：

$$dF_A = -r'_A a(t) dW \dots \dots \dots (3)$$

對活性 a(t) 求解可得：

$$a(t) = \frac{v dC_A}{dW(-r'_A)} = \frac{v_0 dC_A}{dW k C_A^n} \dots \dots (4)$$

假設 $v=v_0$ ，方程式(4)中 C_A 是在時間 t 反應物之濃度

其反應為一級失活，則：

$$a(t) = e^{-k_d t} \dots \dots \dots (5)$$

對於填充床反應器，可以將莫耳平衡方程式與速率式合併可得：

$$v_0 \frac{dC_A}{dW} = -k a(t) C_A \dots \dots \dots (6)$$

將式(5)代入式(6)，積分後兩邊同取 ln：

$$-k_d t = \ln \frac{v_0}{Wk} + \ln \ln \frac{C_{A0}}{C_A} \dots \dots \dots (7)$$

以 $\ln \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$ 對 t 作圖，可得斜率為 $-k_d$ ，截距為 $-\ln \frac{v_0}{Wk}$

本實驗使用 $\text{PtSn}@\text{SiO}_2(0.0118\text{M TEOS})$ 觸媒，於高溫中進行反應，觸媒量為 0.5g，正丁烷進料流量為 10%，總流量為 50ml/min，並進行 4 小時的連續反應測試，每 30min 抽取產物分析，主要目的為測試觸媒長時間反應之穩定性。觸媒於較高的溫度中，積碳速率較快，因此反應溫度越高觸媒衰退越快，圖 4.12 係由式(7)作圖所得，其中反應溫度分別為 525°C、550°C、575°C 及 600°C，由斜率我們可以得知觸媒在不同溫度反應下的失活速率常數。

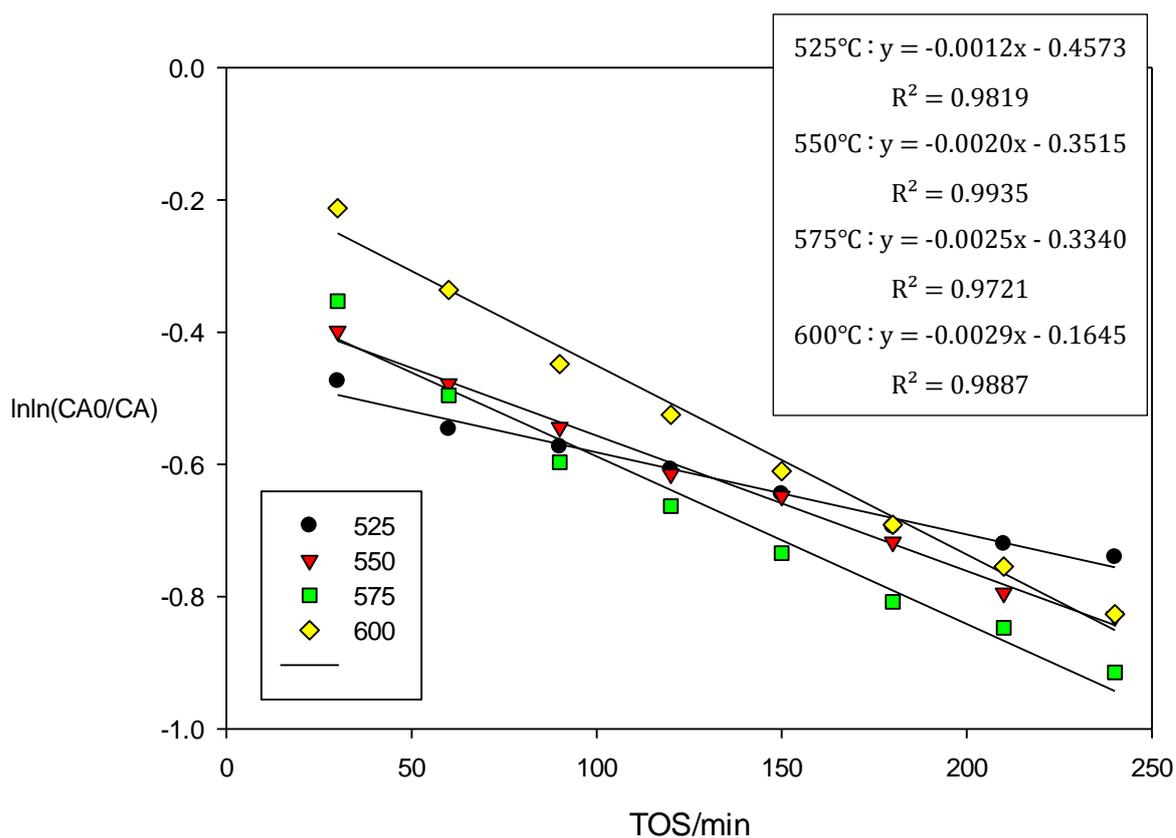


圖 4.12 $\text{PtSn}@\text{SiO}_2$ 觸媒不同溫度反應之失活趨勢圖

根據圖 4.12 所示，由斜率我們得知觸媒於 600°C 反應下失活常數為 0.0029min⁻¹，相同反應條件下丙烷脫氫觸媒失活常數為 0.0015min⁻¹[7]，相同觸媒在丁烷脫氫失活速率相較丙烷脫氫失活速率快，主要原因為丁烯更容易吸附於觸媒表面造成觸媒結焦失活。而由含浸法所製備之 PtSn/Al₂O₃ 觸媒於 575°C 反應溫度下，失活速率常數為 0.0043 min⁻¹，相較於 PtSn@SiO₂ 核殼式觸媒於 575°C 反應溫度下，失活速率常數為 0.0027 min⁻¹，核殼式觸媒有較佳的抗積碳能力，且在長時間反應下衰退程度較小。

我們進一步將 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)觸媒以阿瑞尼斯 (Arrhenius) 方程式求得失活活化能，將 lnk_d 與 1/T 作圖求得失活活化能 E_d，阿瑞尼斯方程式如下：

$$k_d = Ae^{\left[-\frac{E_d}{R}\left(\frac{1}{T}\right)\right]} \dots \dots \dots (8)$$

兩邊同取對數：

$$\ln k_d = \ln A - \frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \dots \dots \dots (9)$$

k_d：反應失活速率常數(min⁻¹) R：理想氣體常數 8.314(J/mole · K)

E_d：失活活化能(J/mole) T：絕對溫度(K) A：頻率因子

不同溫度下之失活速率常數如表 4.8 所示，圖 4.13 係由式(9)作圖，其中斜率為 $-E_d/R$ 、截距為 $\ln A$ ，由斜率進一步算出失活活化能 $E_d=30.37\text{kJ}$ 。

表 4.8 PtSn@SiO₂ 觸媒不同溫度之失活常數與失活活化能

反應溫度(°C)	$k_d(\text{min}^{-1})$	$E_d(\text{kJ/mole})$
525	0.0012	30.37
550	0.0020	
575	0.0025	
600	0.0029	

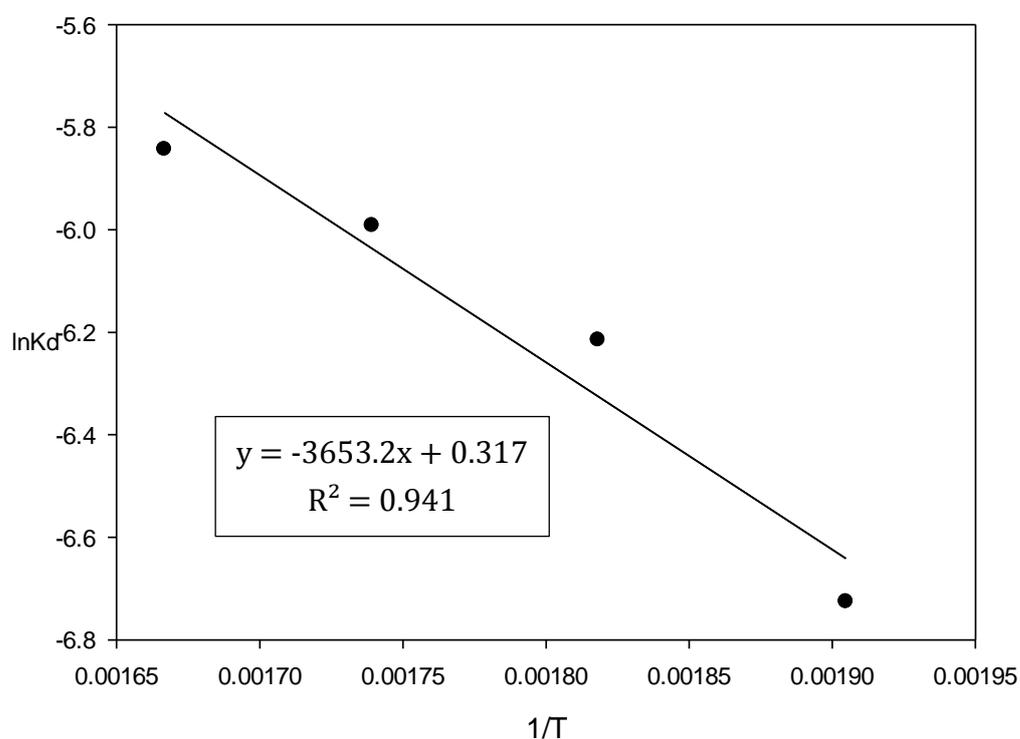


圖 4.13 以 $\ln k_d$ 與 $1/T$ 作圖求得 PtSn@SiO₂ 觸媒之失活活化能

4.3.2 觸媒再生

觸媒經長時間反應後，會造成觸媒表面因積碳而失活，此時就必須經過再生程序使觸媒恢復活性。本實驗將 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)觸媒 0.5g，正丁烷進料流量為 10%，總流量為 50ml/min 重複於 575°C 下反應數次，觀察觸媒再生後的反應效果，其中觸媒再生的方式為，將反應後的觸媒放置高溫煅燒爐，以 1°C/min 分別升至 100°C、200°C、300°C、400°C 及 500°C，分別維持 2hr 以將觸媒上的積碳燒除。

由表 4.9 與圖 4.14 可以得知，觸媒在數次反應與再生中，新鮮觸媒第 1 次反應與第 2 次反應效能有小幅度的落差，轉化率約減少 8%，丁烯產率約減少 7%，反應第 2 到 4 次的結果則差異不大，只有第 3 次反應相較於第 2 次與第 4 次反應效能有些減少，可以看出使用再生數次的觸媒反應結果差異不大，造成新鮮觸媒與再生觸媒反應效能有些差異的原因，可能是第一次反應後，再生程序中無法將表面的積碳完全燒除的緣故，可以透過 4.5 節觸媒分析之 EDS 分析得知，再生觸媒相較新鮮觸媒存在少許的碳原子。

表 4.9 觸媒再生對丁烷脫氫之影響(a)轉化率(b)產率(c)選擇率

(a)

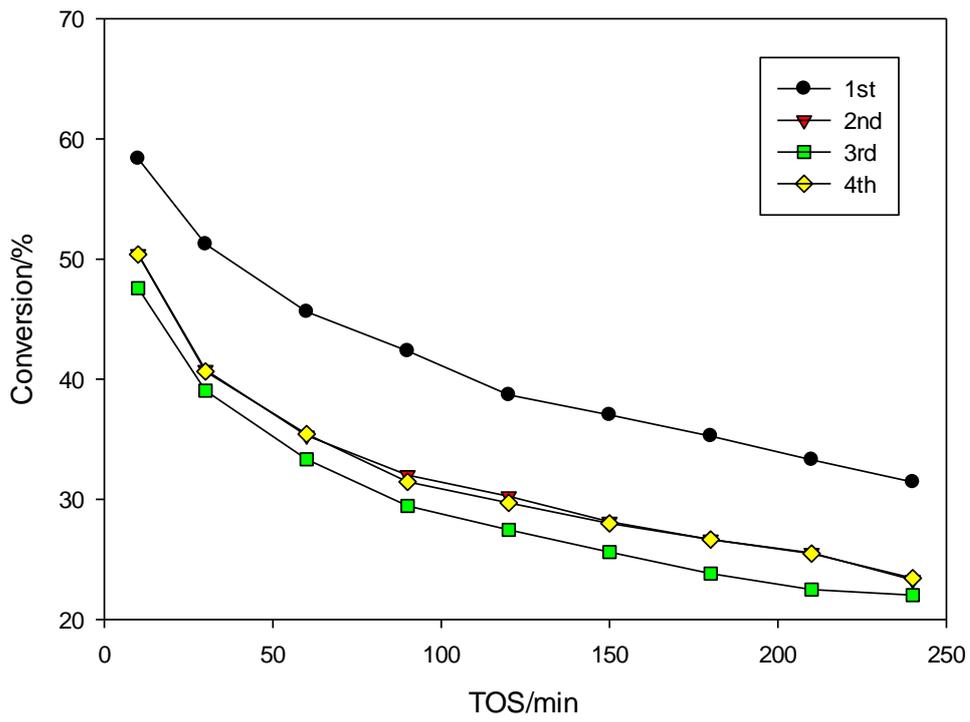
反應次數	$X_i(\%)$	$X_f(\%)$
1 st	58.36	31.44
2 nd	50.42	23.29
3 rd	47.58	22.02
4 th	50.39	23.44

(b)

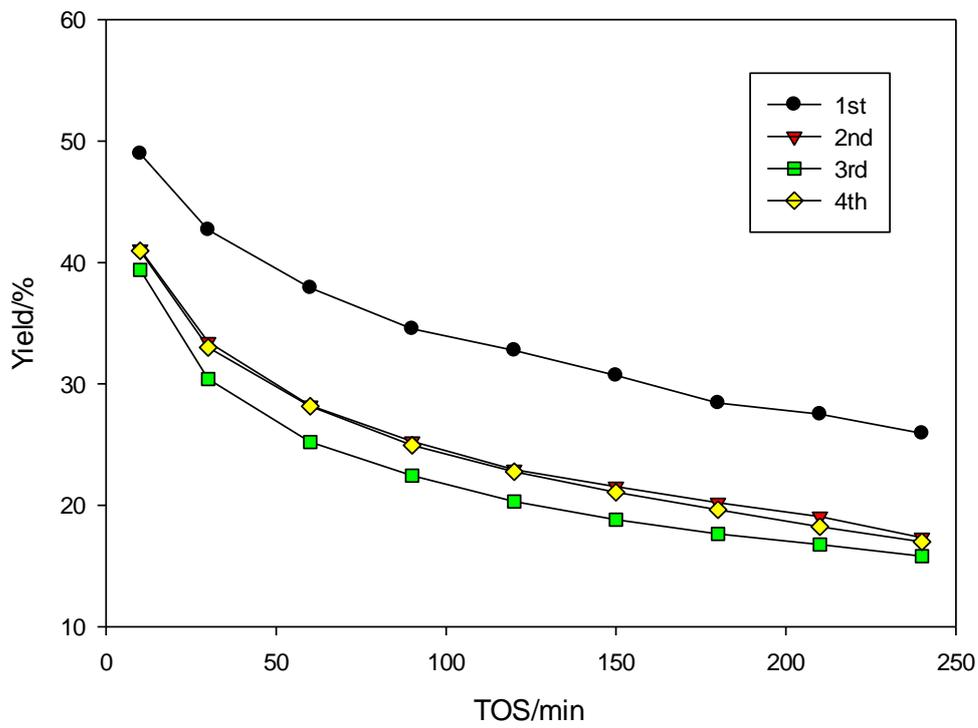
反應次數	$Y_i/Y_f(\%)$			
	1-butene	2-butenes	1,3-butadiene	iso-butene
1 st	15.04 / 7.11	26.85 / 13.52	5.96 / 5.07	1.13 / 0.23
2 nd	12.37 / 4.57	22.22 / 8.35	5.63 / 4.25	0.86 / 0.15
3 rd	11.62 / 4.04	21.29 / 7.40	5.95 / 4.26	0.55 / 0.12
4 th	12.79 / 4.55	21.65 / 8.08	5.52 / 4.19	1.00 / 0.17

(c)

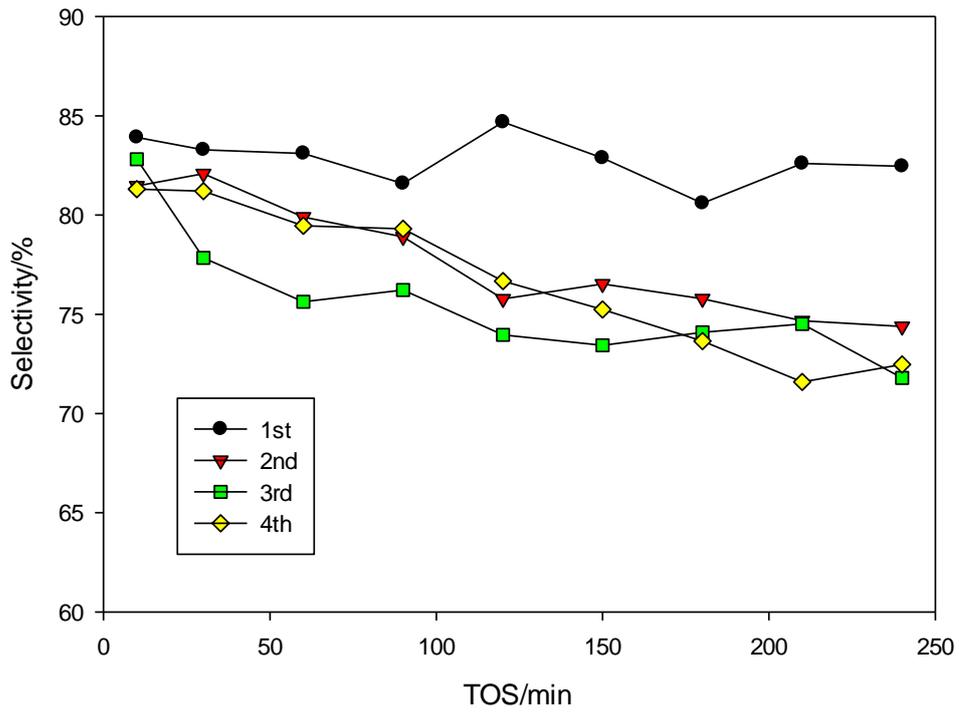
反應次數	$S_i/S_f(\%)$			
	1-butene	2-butenes	1,3-butadiene	iso-butene
1 st	25.77 / 22.61	46.00 / 43.00	10.20 / 16.14	1.94 / 0.72
2 nd	24.54 / 19.63	44.07 / 35.87	11.16 / 18.24	1.70 / 0.66
3 rd	24.42 / 18.34	44.75 / 33.59	12.50 / 19.33	1.15 / 0.54
4 th	25.39 / 19.39	42.97 / 34.46	10.96 / 17.87	1.98 / 0.74



(a)



(b)



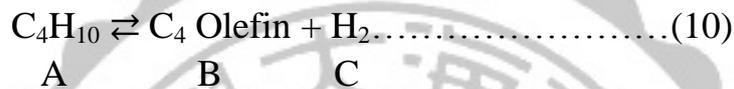
(c)

圖 4.14 觸媒再生對丁烷脫氫之影響(a)轉化率(b)產率(c)選擇率



4.4 動力學分析

在本實驗中丁烷脫氫反應是使用填充床反應器，本節就以填充床的積分公式進行動力學分析，計算出不同溫度下之反應速率常數，再使用阿瑞尼斯方程式算出反應活化能。丁烷脫氫反應式可以用式(10)表示，利用積分法推導出速率方程式如下。



固定床反應器其反應設計方程式可寫成如下：

1. Design equation: $\frac{dF_A}{dW} = r'_A \dots \dots \dots (11)$

2. Rate law: $-r'_A = k_1 a \left[C_A - \frac{C_B C_C}{K_C} \right] \dots \dots \dots (12)$

3. Stoichiometry: $C_A = C_{A0} \frac{1-X}{1+\epsilon X} \dots \dots \dots (13)$

$$C_B = C_{B0} \frac{1-X}{1+\epsilon X} \dots \dots \dots (14)$$

$$C_C = C_{C0} \frac{1-X}{1+\epsilon X} \dots \dots \dots (15)$$

4. Combine:

$$-r'_A = -\frac{dF_A}{dW} = k_1 a \left[C_{A0} \frac{1-X}{1+\epsilon X} - \frac{C_{A0}^2 X^2}{K_C (1+\epsilon X)^2} \right] \dots \dots \dots (16)$$

$$F_A = C_A V = \frac{C_{A0}(1-X)}{1+\epsilon X} V \dots \dots \dots (17)$$

將式(17)帶入式(16)

$$\Rightarrow -C_{A0} V \frac{d}{dW} \left(\frac{1-X}{1+\epsilon X} \right) = k_1 a \left[C_{A0} \frac{1-X}{1+\epsilon X} - \frac{C_{A0}^2 X^2}{K_C (1+\epsilon X)^2} \right] \dots \dots \dots (18)$$

將 $a = e^{-k_d t}$ ， k_d 為失活速率常數，帶入式(18)

$$\begin{aligned} \Rightarrow -C_{A0}V \frac{d}{dW} \left(\frac{1-X}{1+\varepsilon X} \right) &= k_1 e^{-k_d t} C_{A0} \left[\frac{1-X}{1+\varepsilon X} - \frac{C_{A0}X^2}{K_C(1+\varepsilon X)^2} \right] \\ \Rightarrow -V \frac{d}{dW} \left(\frac{1-X}{1+\varepsilon X} \right) &= k_1 e^{-k_d t} \left[\frac{1-X}{1+\varepsilon X} - \frac{C_{A0}X^2}{K_C(1+\varepsilon X)^2} \right] \\ \Rightarrow -(1+\varepsilon)V \frac{dX}{dW} &= k_1 e^{-k_d t} \left[(1-X)(1+\varepsilon X) - \frac{C_{A0}X^2}{K_C} \right] \dots \dots \dots (19) \end{aligned}$$

將式(19)積分

$$\Rightarrow \int \frac{(1+\varepsilon)}{(1+X)(1+\varepsilon X) - \frac{C_{A0}X^2}{K_C}} dX = k_1 e^{-k_d t} d\tau'$$

其中 $\tau' = \frac{W}{V}$ ， W 為觸媒重(g)， V 為體積流量(ml/min)

$$\Rightarrow \ln(k_1 \tau') - k_d t = \ln \left[\int \frac{K_C(1+\varepsilon)}{K_C(1+X)(1+\varepsilon X) - C_{A0}X^2} dX \right] \dots \dots \dots (20)$$

其中 ε 因為實驗中氮氣流量大於丁烷流量，因此可以忽略不計

K_C 為平衡常數

$$\Rightarrow K_C = 2.1 \times 10^7 \exp\left(\frac{-122\text{kJ/mol}}{RT}\right) [18]$$

將 $\ln \left[\int \frac{K_C(1+\varepsilon)}{K_C(1+X)(1+\varepsilon X) - C_{A0}X^2} dX \right]$ 對 t 作圖，得到斜率與截距即可求得失

活速率常數 k_d 與反應速率常數 k_1 。

由表 4.10 及圖 4.15 所示，以 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)觸媒於 575°C 下反應，得到失活速率常數 $k_d=0.0032(\text{min}^{-1})$ ，由截距計算出反應速率常數 $k_1=51.99(\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{min})$ ，而其它溫度下之反應速率常數如表 4.11 及圖 4.14 所示。

表 4.10 為 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)觸媒在不同溫度下進行動力學分析所得之反應速率常數 k_1 ，利用阿瑞尼斯(Arrhenius)方程式，將 $\ln k_1$ 及 $1/T$ 作圖，即可透過斜率求得活化能 E_a 。阿瑞尼斯方程式如下。

$$k_1 = Ae^{\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}\right)\right]}$$

兩邊同取對數：

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$$

k_1 ：速率常數 R ：理想氣體常數 8.314(J/mole · K)

E_a ：活化能(J/mole) T ：絕對溫度(K) A ：頻率因子

表 4.10 以 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)在 575°C下進行動力學分析

Time(min)	X	$\ln\left[\int \frac{K_c(1+\epsilon)}{K_c(1+X)(1+\epsilon X) - C_{A0}X^2} dX\right]$
30	0.5125	-0.7066
60	0.4562	-0.8687
90	0.4234	-0.9650
120	0.3869	-1.0841
150	0.3703	-1.1394
180	0.3526	-1.2000

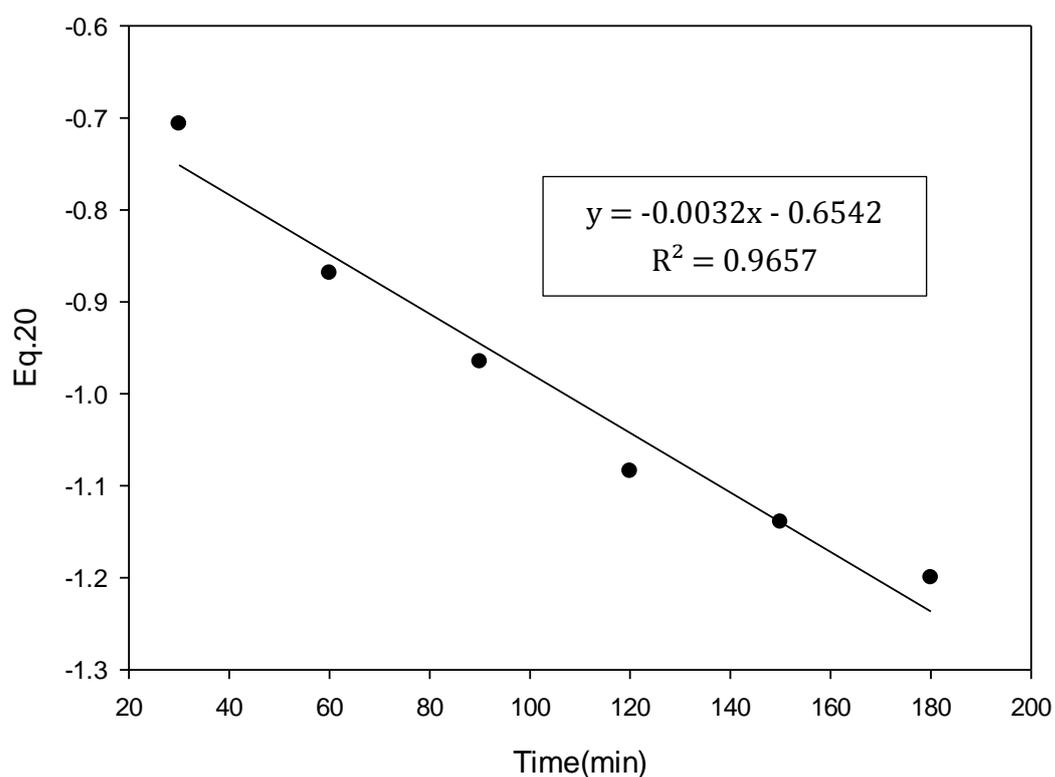
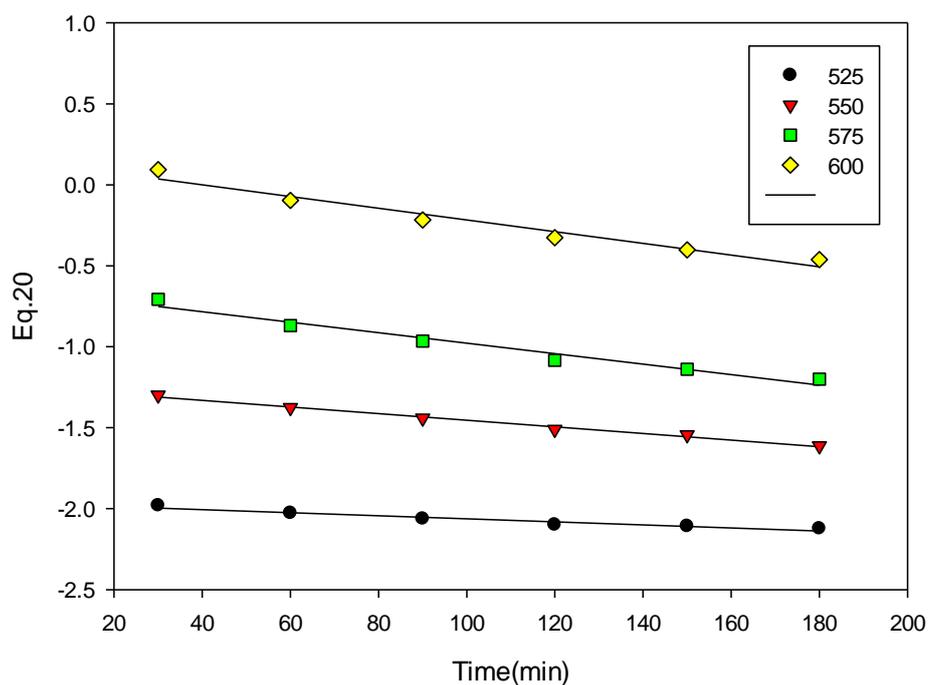


圖 4.15 以 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)在 575°C下進行動力學分析



600°C : $y = -0.0036x + 0.1451$, $R^2 = 0.9604$
 575°C : $y = -0.0032x - 0.6542$, $R^2 = 0.9657$
 550°C : $y = -0.0020x - 1.2502$, $R^2 = 0.9901$
 525°C : $y = -0.0009x - 1.9683$, $R^2 = 0.9378$

圖 4.16 以 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)在不同溫度下進行動力學分析

表 4.11 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)在不同溫度下之反應速率常數

反應溫度°C	$k_1(\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{min})$	$E_a(\text{kJ}/\text{mole})$
525	13.97	72.51
550	28.64	
575	51.99	
600	115.62	

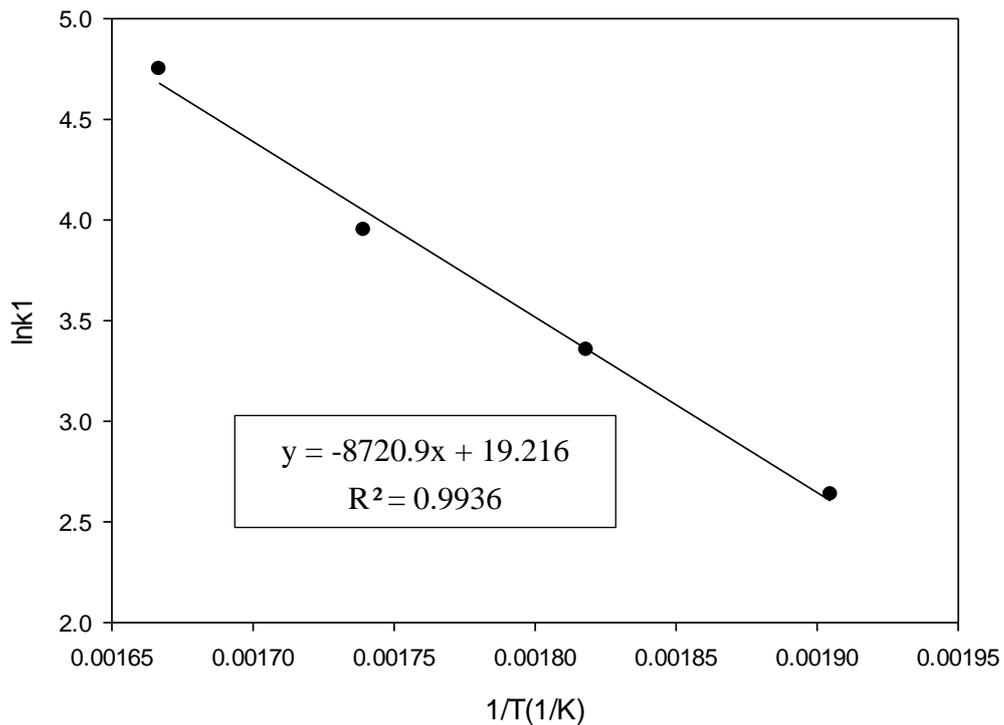


圖 4.17 以 $\ln k_1$ 及 $1/T$ 作圖求得活化能

由圖 4.17 可以得知斜率，並計算以 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS) 觸媒催化丁烷脫氫反應之活化能為 72.51(kJ/mole)，而相同觸媒用於丙烷脫氫反應之活化能為 62.70(kJ/mole)^[7]。此節計算觸媒失活活化能為 49.06(kJ/mole)，與 4.3 節相比，假設可逆反應之失活活化能大於假設不可逆反應。

4.5 觸媒分析

本節利用 BET、XRD、EDS、SEM、TEM、TPR、ICP-AES 分析 PtSn@SiO₂ 核殼式觸媒之物理性質，包括金屬組成、表面積、顆粒大小與其它性質。

4.5.1 表面積與孔洞分析(BET)

利用 MICROMERITICS 的 ASPS 2000 表面積與孔洞分析儀分析 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)觸媒，觀察觸媒在反應前、反應後與再生之後觸媒表面積及孔徑的變化，觸媒經過混合氣(95%Ar+5%H₂)還原後分析反應前觸媒，之後進行 4 小時丁烷脫氫反應後分析反應後觸媒，再將觸媒再生還原後進行再生觸媒分析。

由表 4.12 得知，反應前後觸媒表面積有減少的趨勢，可能是丁烷脫氫反應中所產生的積碳阻塞孔洞所造成，而再生後觸媒表面積有較反應後大，但與反應前相比還是較小，可能是再生時未將積碳完全燒除所造成，圖 4.18 為新鮮還原後未進行反應觸媒之吸脫附等溫曲線，由此等溫線得知，觸媒為多孔洞性物質，由圖 4.19 可以得知觸媒孔徑大小約為 50 Å。

表 4.12 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)觸媒比表面積及孔洞分析

PtSn@SiO ₂ (0.0118M TEOS)	BET Surface area(m ² /g)	Pore size (Å)	Pore volume (cm ³ /g)
反應前	84.5159	48.6874	0.1028
反應後	66.4433	53.5930	0.0914
再生後	78.7173	46.9056	0.0923

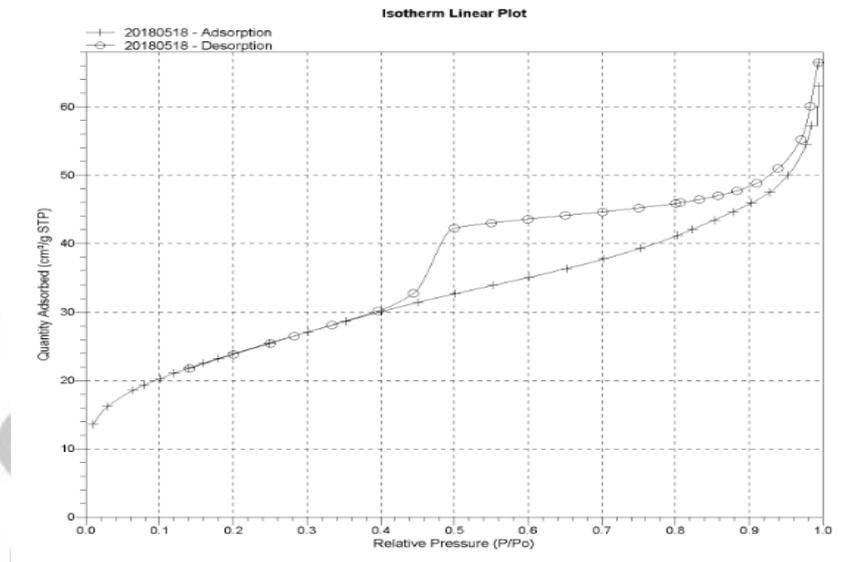


圖 4.18 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)觸媒反應前吸脫附等溫曲線

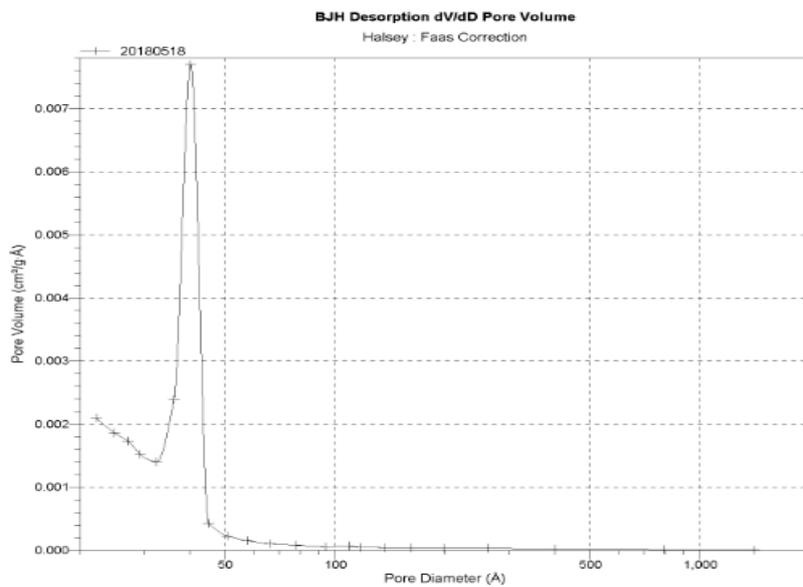


圖 4.19PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)觸媒反應前孔徑分布

4.5.2 X 射線繞射分析(XRD)

本實驗使用之 X 光射線光源為銅靶的 $K\alpha$ 射線，測量所使用的電壓與電流為 40kV 與 30mA，粗掃範圍： 10° - 80° ，參數設定：scan rate： $6^{\circ}/\text{min}$ ，sampling interval= 0.02° 進行分析。圖 4.20 為煅燒後未還原與反應後之 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS) 觸媒繞射圖譜，還原前的觸媒金屬以氧化態形式存在，SnO₂ 繞射峰出現在 $2\theta=33^{\circ}$ (101)，Pt 繞射峰出在 $2\theta=39^{\circ}$ (111)、 46° (200)、 68° (220)，反應後觸媒有較明顯的 PtSn 繞射峰出現在 $2\theta=25^{\circ}$ 、 30° 、 41° (102)、 44° (110)、 62° (202)、 79° (311)，與文獻相符^[20,21]。

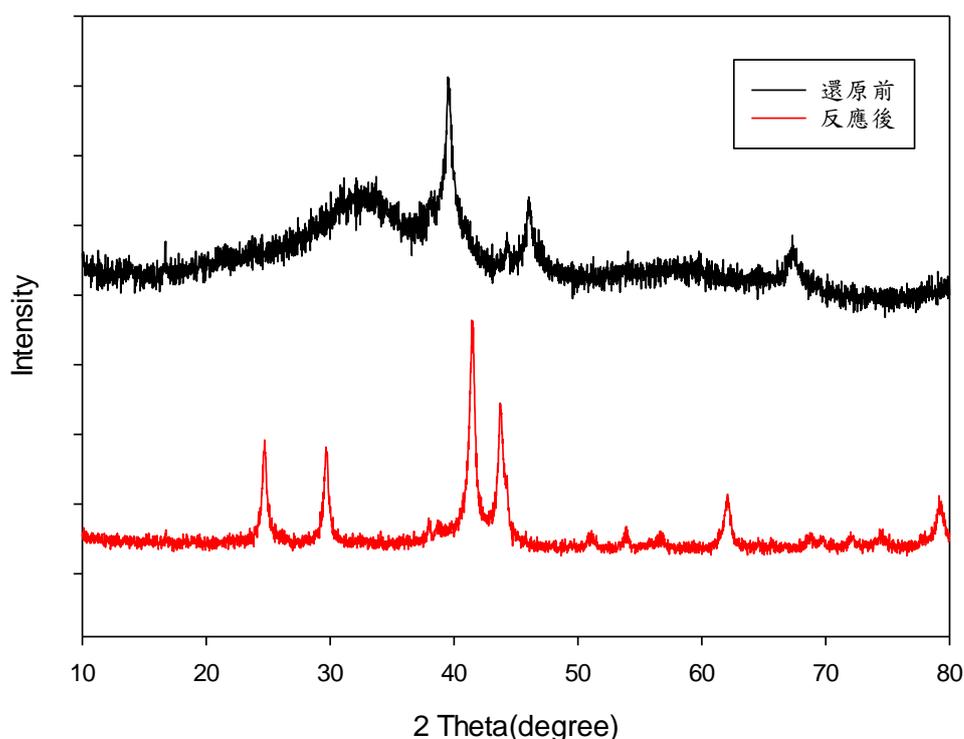


圖 4.20 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)反應前後之 XRD 分析圖

4.5.3 表面元素分析(EDS)

EDS 是利用電子撞擊樣品後所釋放出之 X 射線，配合元素之分佈圖譜，做樣品表面所含元素之定性和定量分析。本數據是利用東海大學貴重儀器中心之 JOEL JSM-7000F 所掛載之 EDS 分析而得。

圖 4.21 與表 4.13 為 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)觸媒反應前表面元素圖譜與元素組成表，圖 4.22 與表 4.14 為反應後觸媒分析結果，圖 4.23 與表 4.15 為觸媒再生後分析結果，結果顯示 PtSn 金屬原子數比約接近 1:1，符合添加莫耳數 1:1 的條件，反應前後分別含有 1.70wt% 與 6.18wt% 的碳，表示反應中觸媒表面容易結焦而產生積碳，再生觸媒仍含有 3.64wt% 的碳，表示再生過程未能將碳完全燒除。

圖 4.24 與表 4.16 為反應前 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)觸媒添加金屬莫耳比 1:2 分析結果，圖 4.25 與表 4.17 為添加金屬莫耳比 1:0.5 分析結果，在金屬莫耳比 1:2 的分析結果中 Pt 與 Sn 原子分別為 4.12% 與 5.89%，莫耳比約為 1:1.43，在金屬莫耳比 1:0.5 的分析結果中 Pt 與 Sn 原子分別為 4.19% 與 2.56%，莫耳比約為 1:0.61。

圖 4.26、4.27 與表 4.18、4.19 分別為 PtSn/ γ -Al₂O₃ 觸媒使用含浸法分別以甲醇與去離子水為溶劑之分析結果，兩者的 PtSn 金屬含量都較 PtSn@SiO₂ 少，這可能是造成 PtSn/ γ -Al₂O₃ 觸媒催化丁烷脫氫轉化率較差的原因。

表 4.13 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)新鮮觸媒之表面元素

元素	重量比(%)	原子比(%)
C	1.70	4.07
O	41.00	73.67
Si	13.95	14.28
Sn	16.79	4.07
Pt	26.56	3.91

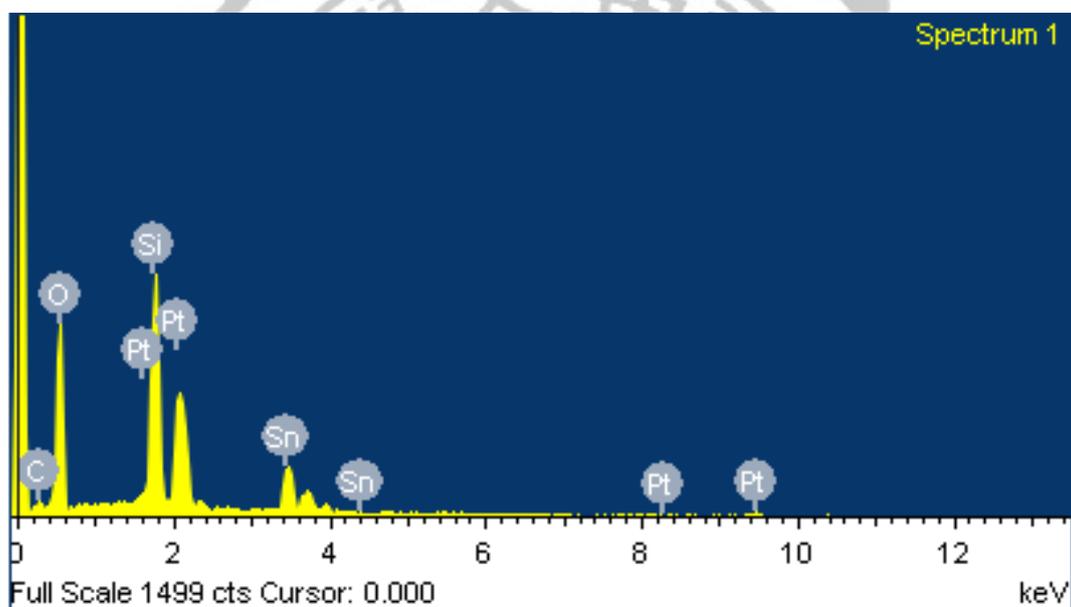


圖 4.21 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)新鮮觸媒之表面元素分析圖

表 4.14 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)反應後觸媒之表面元素

元素	重量比(%)	原子比(%)
C	6.18	13.68
O	38.54	64.05
Si	16.52	15.64
Sn	15.43	3.46
Pt	23.32	3.18

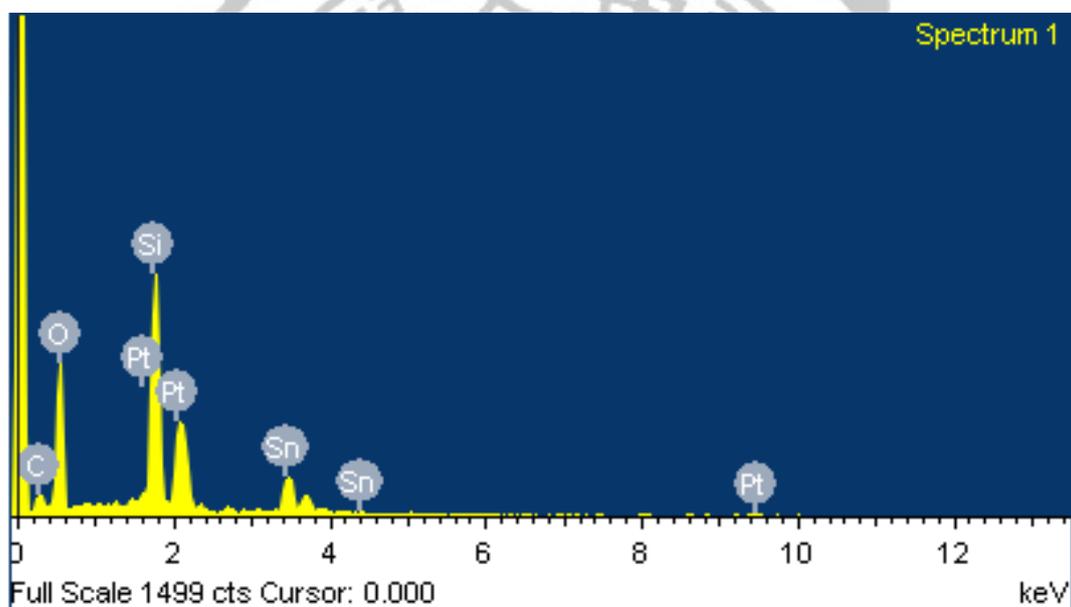


圖 4.22 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)反應後觸媒之表面元素分析圖

表 4.15 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)再生觸媒之表面元素

元素	重量比(%)	原子比(%)
C	3.64	7.74
O	44.87	71.65
Si	16.36	14.88
Sn	13.35	2.87
Pt	21.79	2.85

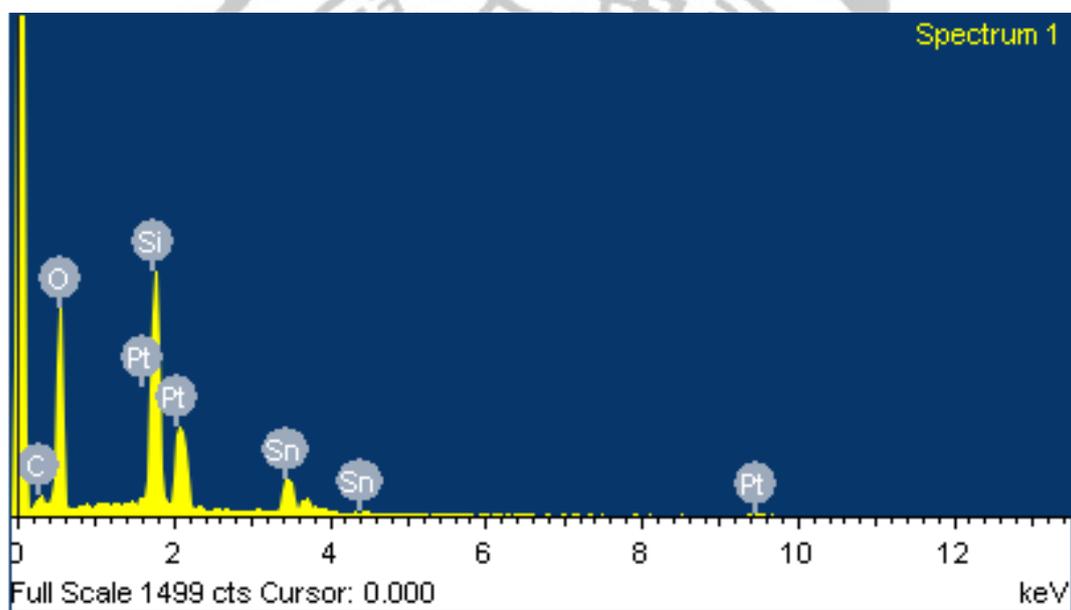


圖 4.23 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)再生觸媒之表面元素分析圖

表 4.16 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)PtSn 莫耳比 1:2 之表面元素

元素	重量比(%)	原子比(%)
C	4.50	11.54
O	33.04	63.55
Si	13.60	14.90
Sn	22.71	5.89
Pt	26.15	4.12

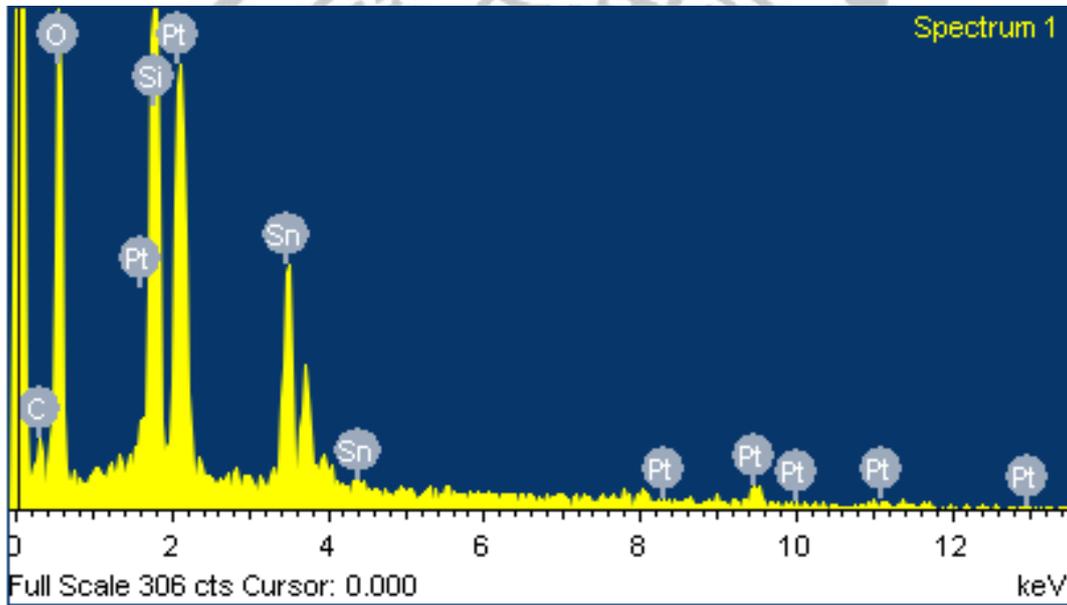


圖 4.24 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS) PtSn 莫耳比 1:2 之表面元素分析圖

表 4.17 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)PtSn 莫耳比 1:0.5 之表面元素

元素	重量比(%)	原子比(%)
C	1.92	4.50
O	39.92	70.32
Si	18.36	18.43
Sn	10.78	2.56
Pt	29.02	4.19

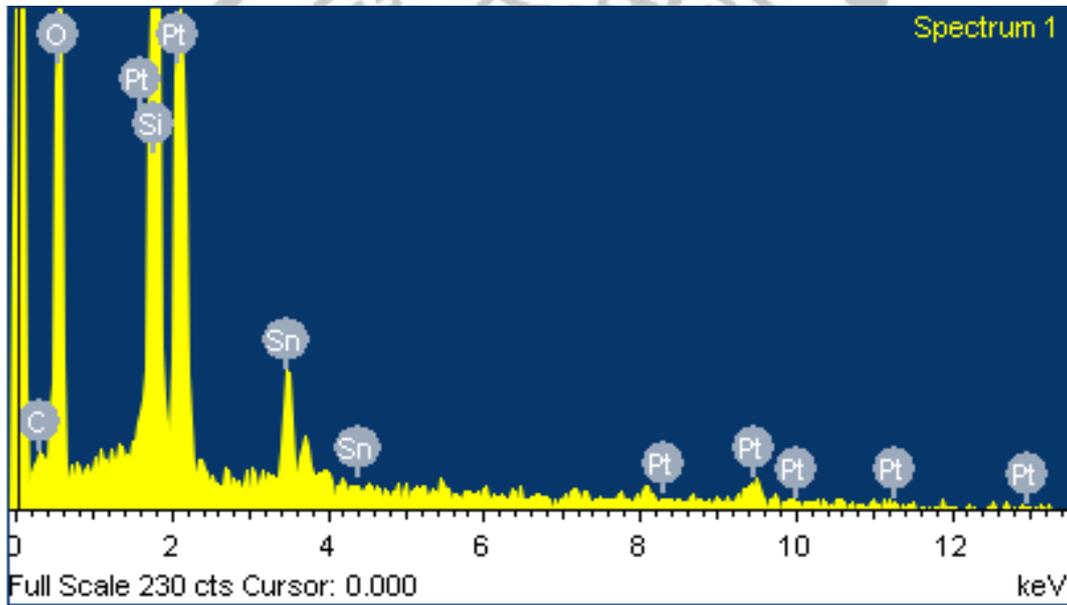


圖 4.25 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS) PtSn 莫耳比 1:0.5 之表面元素分析

圖

表 4.18 PtSn/ γ -Al₂O₃(甲醇為溶劑)之表面元素

元素	重量比(%)	原子比(%)
O	48.64	67.39
Al	37.61	30.89
Sn	2.08	0.39
Pt	11.67	1.33

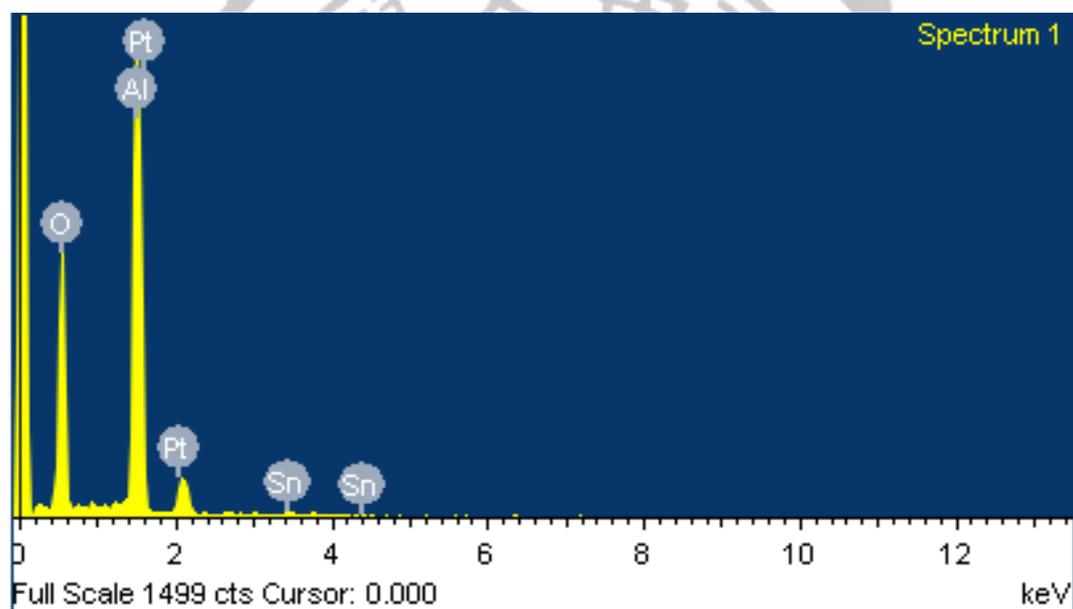


圖 4.26 PtSn/ γ -Al₂O₃(甲醇為溶劑)之表面元素分析圖

表 4.19 PtSn/ γ -Al₂O₃(去離子水為溶劑)之表面元素

元素	重量比(%)	原子比(%)
O	50.81	69.13
Al	35.92	28.98
Sn	5.66	1.04
Pt	7.61	0.85

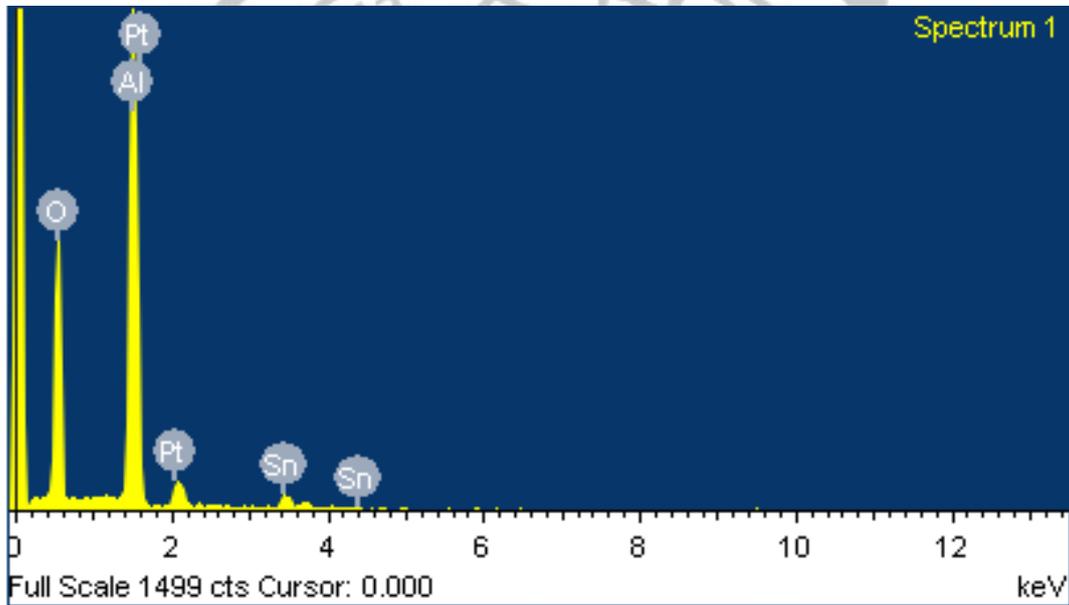


圖 4.27 PtSn/ γ -Al₂O₃(去離子水為溶劑)之表面元素分析圖

4.5.4 熱場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)之分析

本實驗所製備 PtSn@SiO₂ 核殼式觸媒透過熱場發射掃描式顯微鏡觀察觸媒外觀是否呈現球形，圖 4.28~圖 4.33 分別為不同 TEOS 濃度放大倍率為 10000 倍之結果，從照片中可以看出觸媒為球形，但仍有些不規則形存在，且大小並非一致，隨著 TEOS 濃度減少，可以看出觸媒顆粒也隨之變小，從 SEM 照片中無法確定是否有將金屬包入殼層中，若要進一步討論則需要透過穿透式電子顯微鏡(TEM)來觀察。

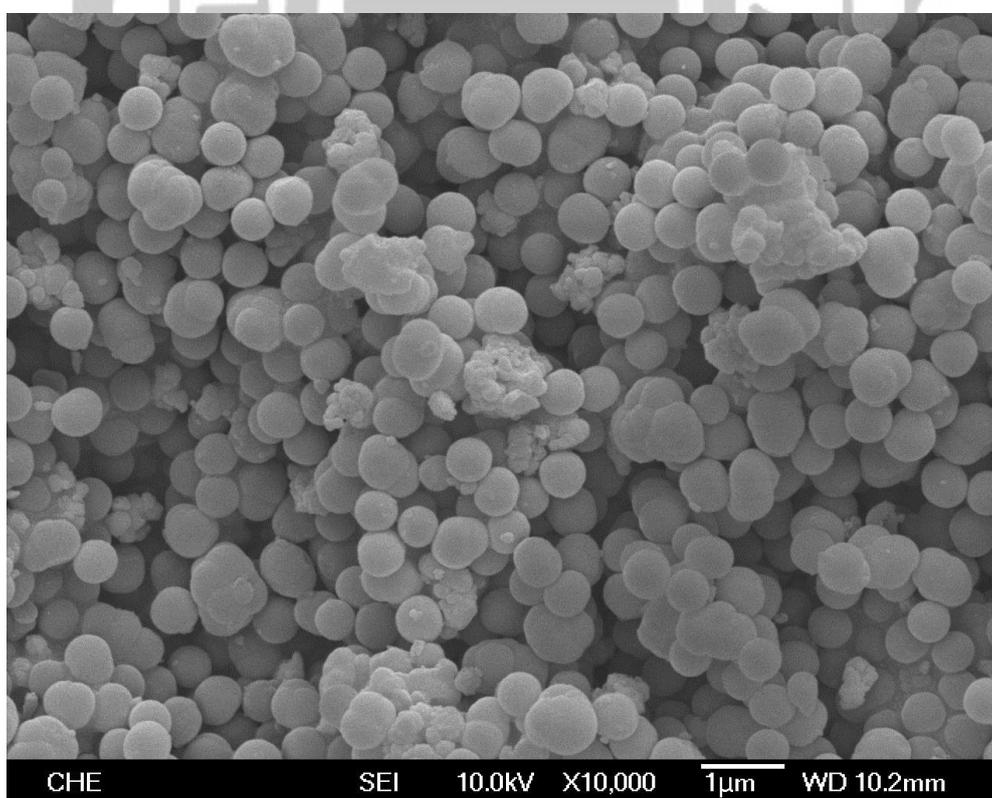


圖 4.28 PtSn@SiO₂(0.047M TEOS)之 SEM 圖(x10000)

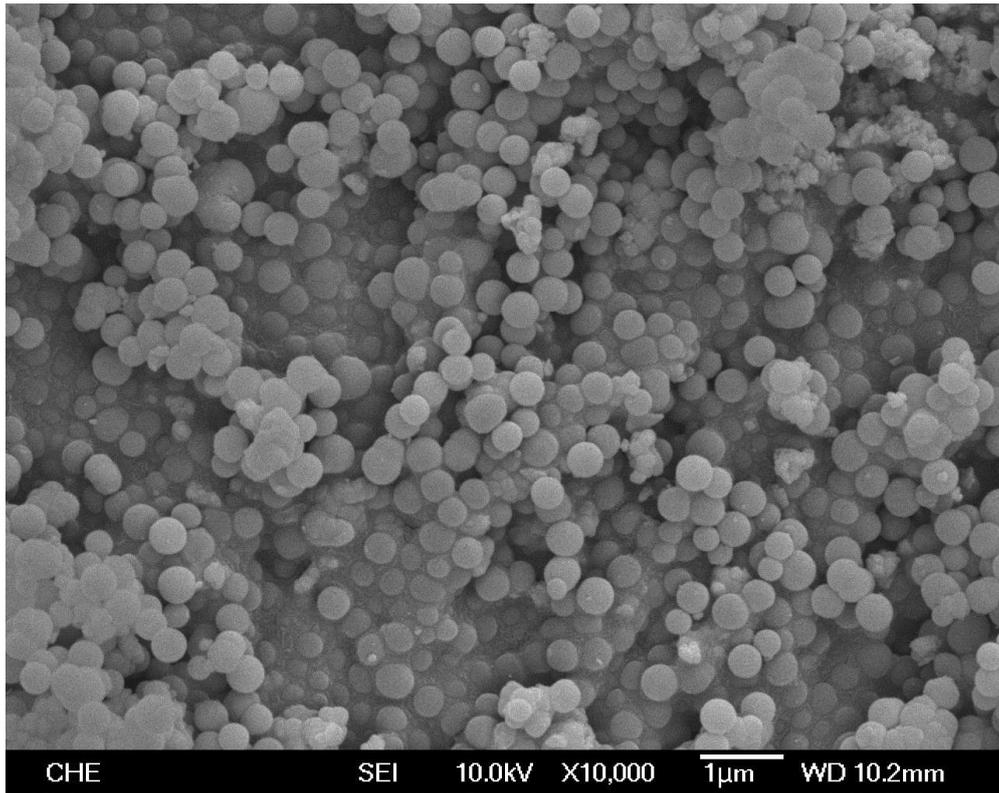


圖 4.29 PtSn@SiO₂(0.0235M TEOS)之 SEM 圖(x10000)

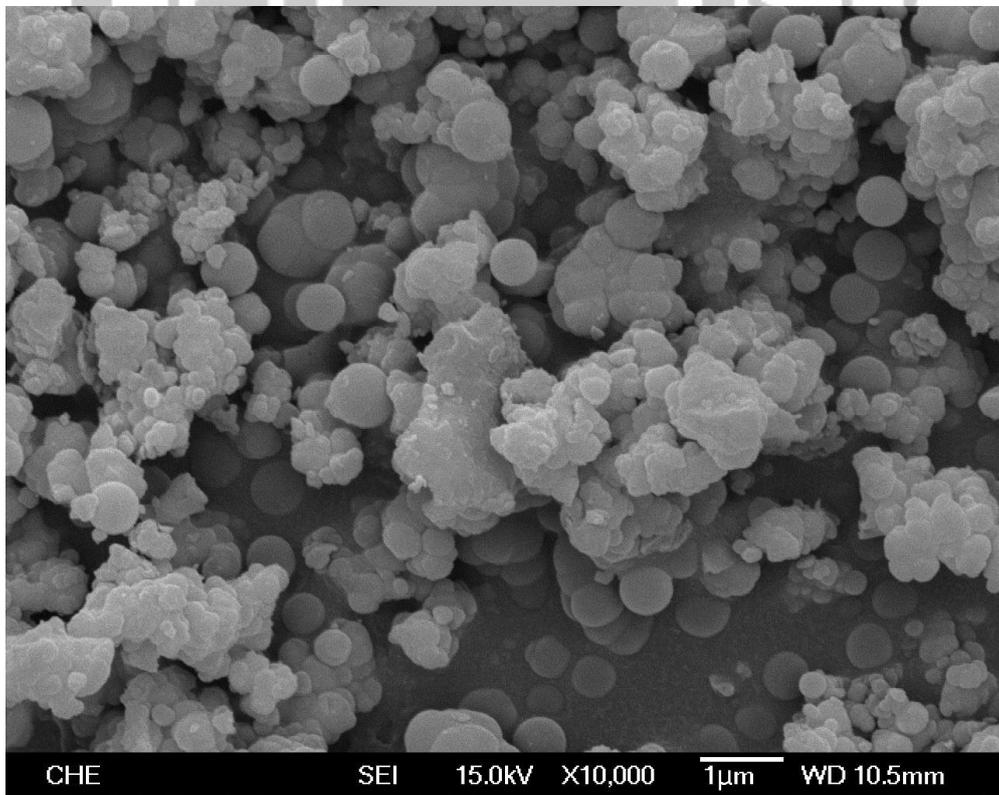


圖 4.30 PtSn@SiO₂(0.0157M TEOS)之 SEM 圖(x10000)

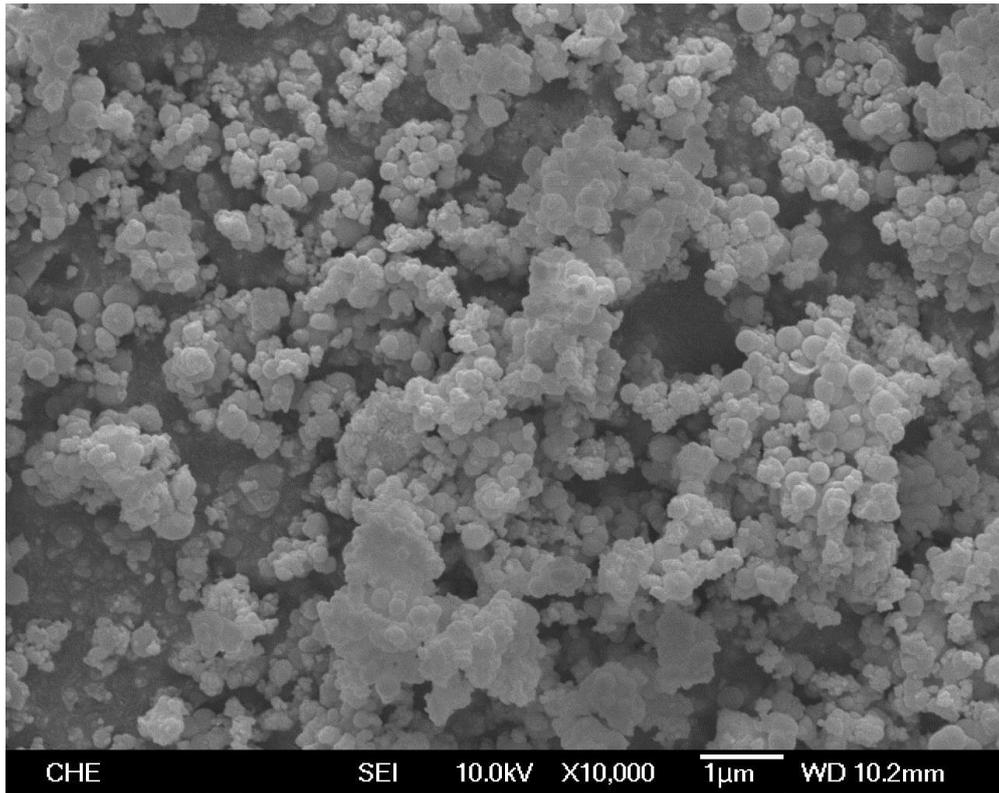


圖 4.31 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)之 SEM 圖(x10000)

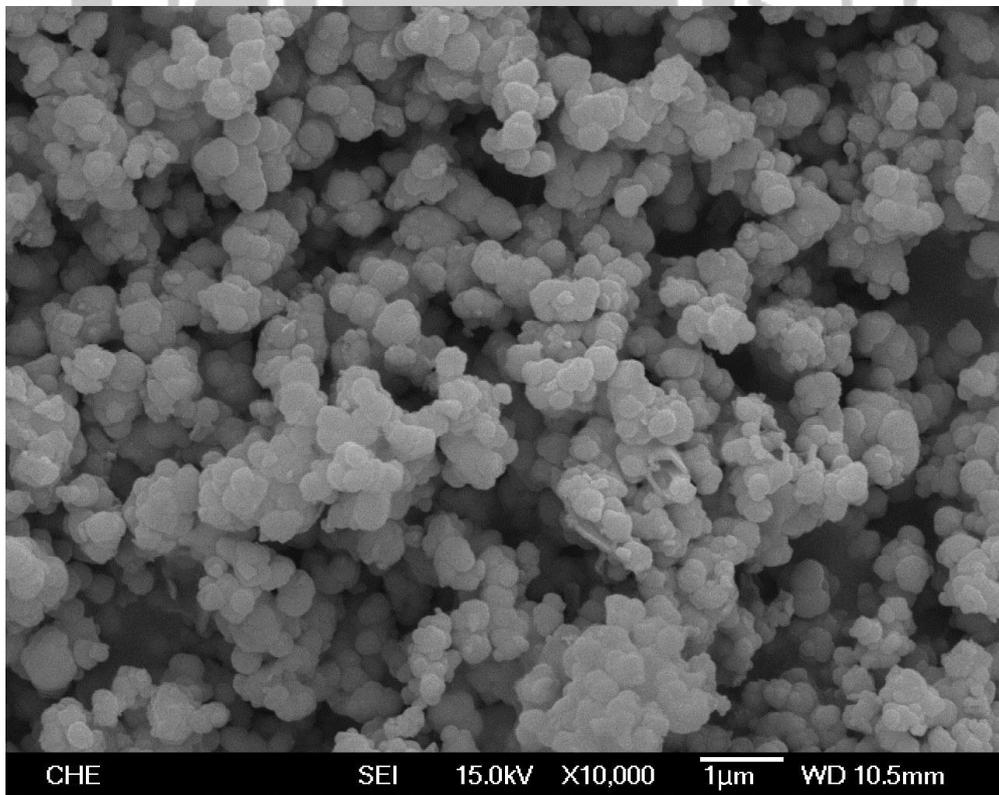


圖 4.32 PtSn@SiO₂(0.0078M TEOS)之 SEM 圖(x10000)

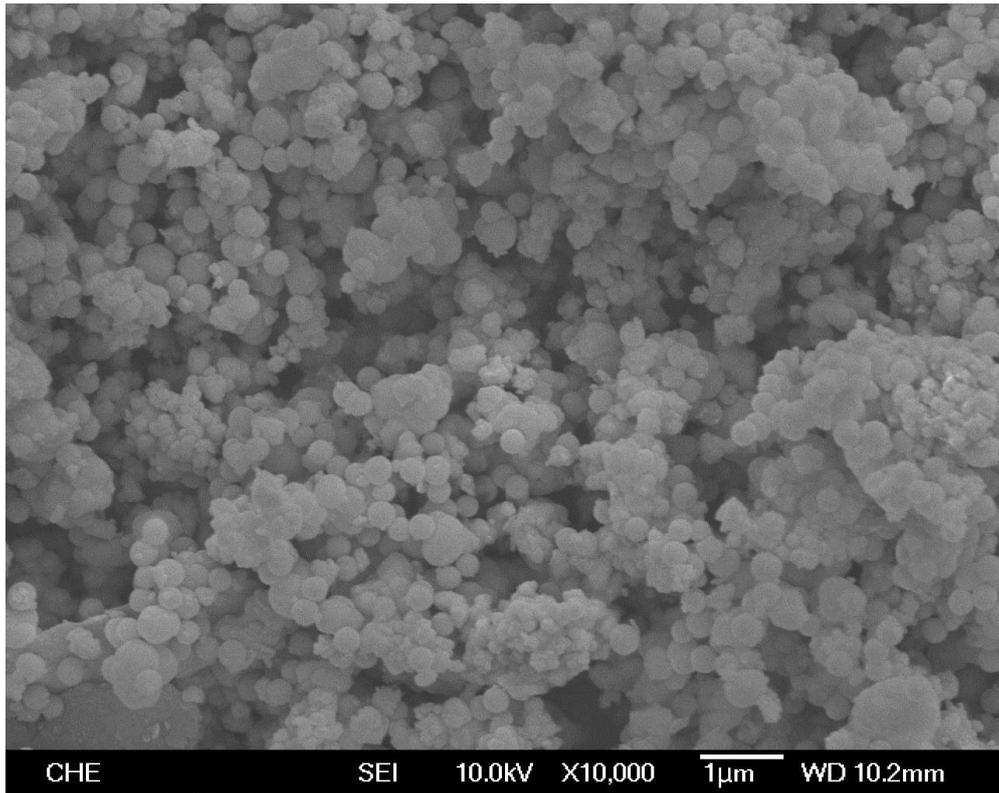


圖 4.33 PtSn@SiO₂(0.0059M TEOS)之 SEM 圖(x10000)



4.5.5 穿透式電子顯微鏡(TEM)之分析

經由穿透式電子顯微鏡觀察核殼式觸媒中 PtSn 金屬是否有包入二氧化矽的外殼，圖 4.34 為 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS) 觸媒 TEM 圖，從圖中可以看出觸媒中有數顆金屬顆粒包覆於二氧化矽的外殼內，觸媒直徑約 150nm，而內殼中金屬顆粒直徑皆小於 20nm。

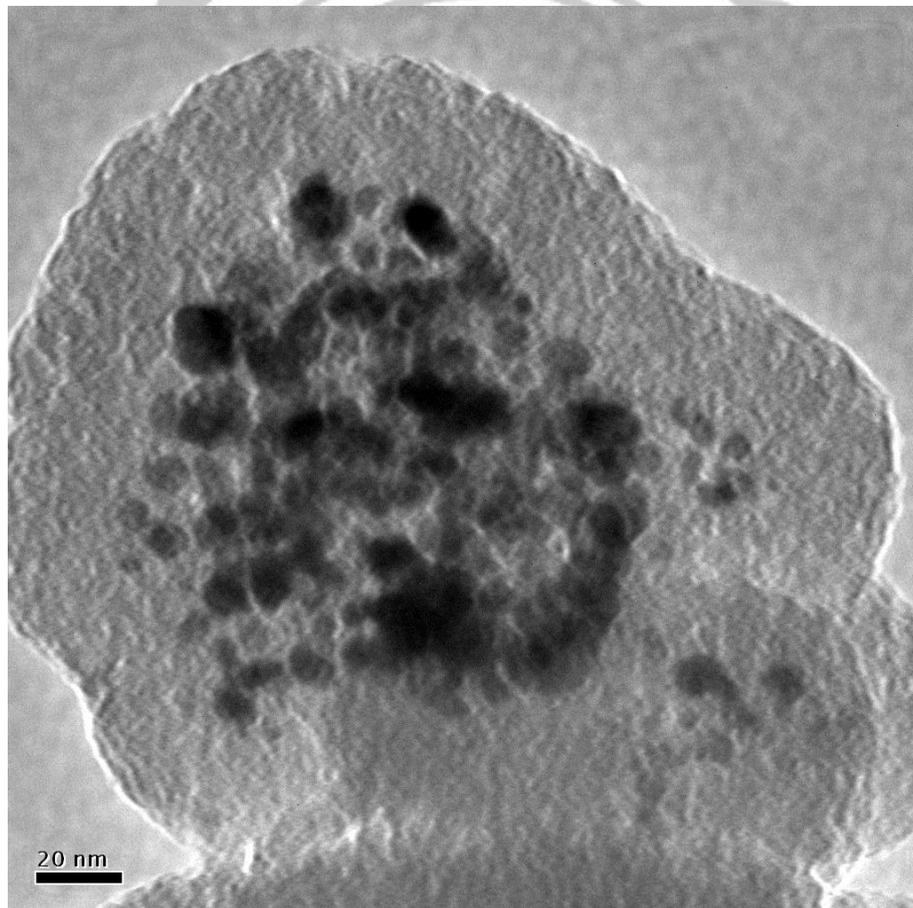


圖 4.34 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)之 TEM 圖(x80000)

4.5.6 程溫還原分析(TPR)

金屬觸媒經過煅燒後，金屬會以氧化物存在，透過程溫還原分析可以偵測在不同溫度下還原載氣 H₂ 的變化情形，由表 4.20 可以得知在製備核殼式觸媒時添加 TEOS 濃度越高，代表殼層越厚，能還原的金屬較少，峰的面積也較小，由圖 4.35 的 TPR 圖譜中顯示，PtSn@SiO₂ 有兩個還原峰，其中 Pt 還原峰約在 110-130°C，Sn 還原峰約在 210-230°C。由表 4.21 可知新鮮觸媒與再生觸媒所含的金屬氧化物差不多。

表 4.20 PtSn@SiO₂ 觸媒不同 TEOS 濃度之金屬比例(分析觸媒量 0.3g)

已知金屬	面積	CuO (wt%)	Cu (mole)	TEOS 濃度	面積	PtSn (mole)
CuO/ZnO	354404992	63.50%	0.000798	0.047M	50630258	0.00011
				0.0235M	72954226	0.00016
				0.0118M	105525243	0.00024
				0.0059M	162845482	0.00036

表 4.21 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)新鮮與再生觸媒之金屬比例

已知金屬	面積	CuO (wt%)	Cu (mole)	觸媒	面積	PtSn (mole)
CuO/ZnO	577408320	63.50%	0.000798	新鮮	171925212	0.00024
				再生	222375271	0.00030

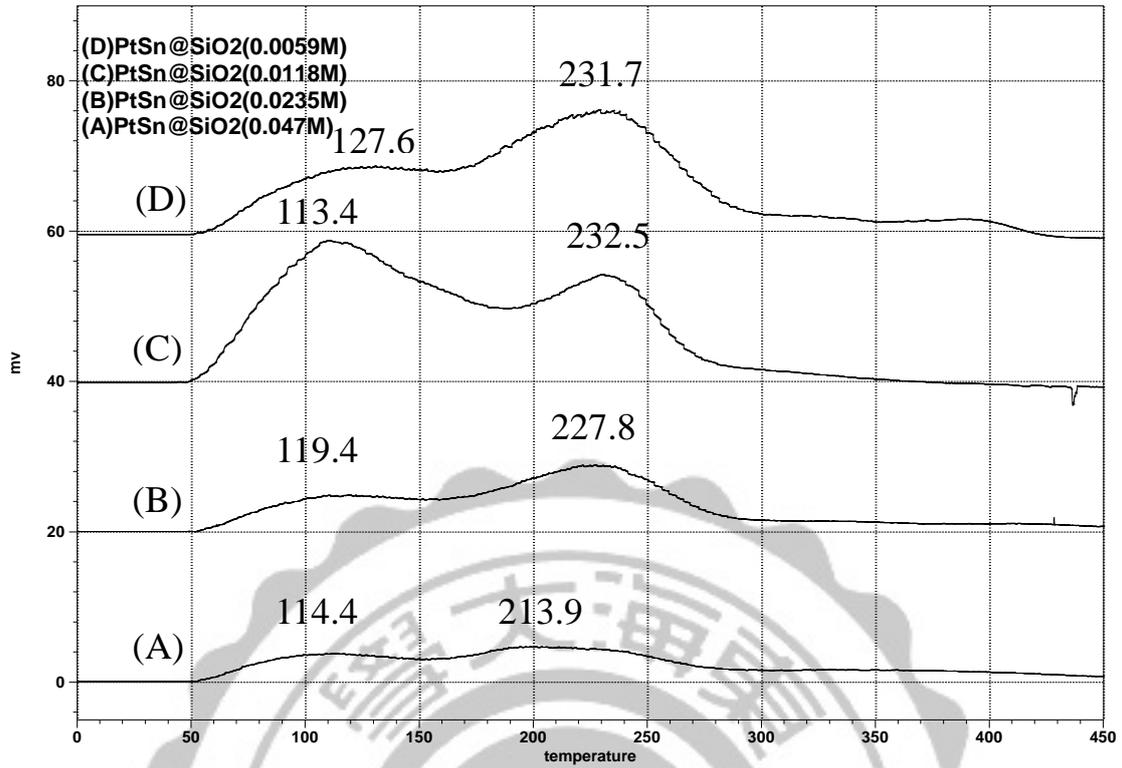


圖 4.35 PtSn@SiO₂ 觸媒不同 TEOS 濃度 TPR 圖譜

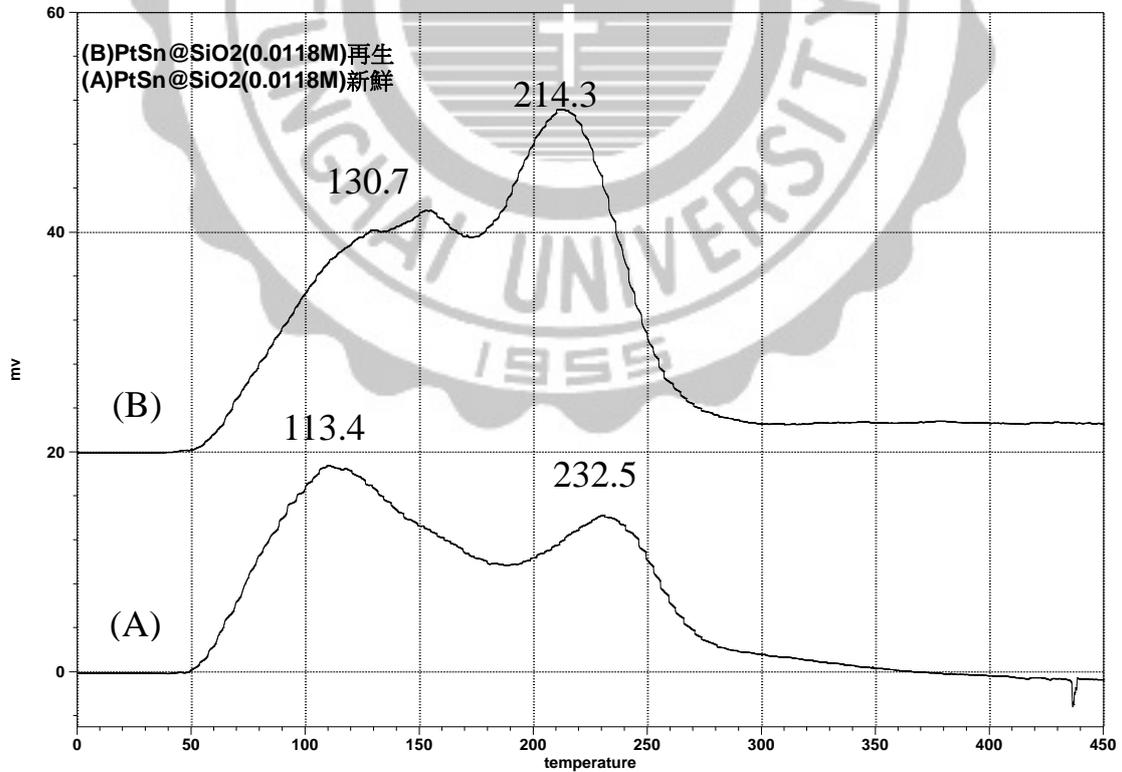


圖 4.36 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS) 新鮮與再生觸媒 TPR 圖譜

4.5.7 感應耦合電漿原子發射光譜儀分析(ICP-AES)

PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)觸媒與 PtSn/ γ -Al₂O₃觸媒透過感應耦合電漿原子發射光譜儀分析來測得觸媒中金屬的重量百分比，如表 4.22 所示。觸媒中 Pt/Sn 的莫耳數比值約等於 1，符合製作觸媒時 Pt:Sn 莫耳數比為 1:1 的條件，從表可以看出 PtSn@SiO₂觸媒的活性金屬量比 PtSn/ γ -Al₂O₃觸媒多。

表 4.22 Pt/Sn 觸媒金屬重量百分比

觸媒	Pt (wt%)	Sn (wt%)	Si (wt%)	Al (wt%)	Pt/Sn 莫耳數 比值
PtSn@SiO ₂ (0.0118M TEOS)	28.8	17.0	17.8		1.03
PtSn/ γ -Al ₂ O ₃ (去離子水為溶劑)	2.12	0.937		44.1	1.38
PtSn/ γ -Al ₂ O ₃ (甲醇為溶劑)	2.79	1.59		44.2	1.07

第五章 結論與建議

本研究討論結合化學還原法與溶膠凝膠法(Stober method)製備 PtSn@SiO₂ 核殼式觸媒，透過丁烷脫氫反應來測試觸媒的催化性能，再利用各種分析儀器來分析觸媒特性，以下為此研究的主要結論與建議。

結論：

1. 觸媒製備改變的變因為有兩個，一為改變矽殼層厚度，加入 6 種不同濃度 TEOS，分別為 0.047M、0.0235M、0.0157M、0.0118M、0.0078M 與 0.0059M，其中 TEOS 濃度為 0.0118M 時催化效果最佳；二為改變核中 PtSn 金屬莫耳數比，分別為 1:1、1:2 與 1:0.5，其中 PtSn=1:1 為最佳金屬比。PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)觸媒於 600°C 反應，正丁烷轉化率為 62.48%，丁烯選擇率與產率分別為 81.56 與 50.96%。
2. 正丁烷脫氫為強吸熱反應，因此反應需要在高溫下進行，隨著反應溫度上升，反應中所產生 C1-C3 的副產物增加，觸媒衰退速率也隨溫度上升而增加，然而過低的反應溫度無法有效催化正丁烷脫氫反應，因此反應溫度 600°C 時觸媒有最佳的催化效果。

3. 改變正丁烷進料流量與觸媒重量會影響氣體在觸媒上的滯留時間，當提高進料流量時造成滯留時間縮短使得催化效果下降；當提高觸媒量滯留時間增加催化效果無明顯上升，而同時提高流量與觸媒量以相同滯留時間，正丁烷脫氫反應有相同的催化效果。
4. 正丁烷脫氫反應過程中，觸媒會隨反應時間增加而衰退，主要失活原因為觸媒表面積碳與燒結所造成，以 PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)觸媒來討論觸媒在不同反應溫度的衰退，在 525°C時衰退速率為 0.0009min⁻¹，600°C時衰退速率為 0.0036min⁻¹，衰退速率隨反應溫度上升而加快，觸媒失活的活化能為 49.06(kJ/mole)。正丁烷脫氫反應經由動力學分析，假設反應為一級可逆反應，正丁烷脫氫反應活化能為 72.51(kJ/mole)。
5. 觸媒經過長時間反應後需要再生，觸媒於第一次反應中具有最佳的催化效果，再生後的第二次到第四次反應，催化效果比第一次較差，正丁烷轉化率約減少 8%，可能是未將觸媒表面上的積碳完全燒除所造成，觸媒再生數次後有相同的催化效果，表示觸媒能再生使用。

6. PtSn@SiO₂(0.0118M TEOS)觸媒用於丙烷與正丁烷脫氫反應中皆具有良好的脫氫效果，兩者皆在 600°C 反應時具有最佳催化效果，正丁烷脫氫反應觸媒的衰退會大於丙烷脫氫反應，主要原因為進料流量相同時，丁烷具有較大的分子量，且丁烯與丁二烯更容易吸附於觸媒表面，加速觸媒衰退。

建議：

1. 本研究所製備的核殼式 PtSn@SiO₂ 觸媒能有效的催化丙烷與丁烷脫氫反應，添加第三金屬，如 K、Ga、Zn 等金屬可以減少觸媒衰退以延長反應週期，可以將 PtSn@SiO₂ 觸媒以含浸法將以上金屬含浸於觸媒表面，以增加觸媒性能。或者將載氣由氮氣換為氫氣或水蒸氣，以降低觸媒衰退。
2. 觸媒再生時應該持續通入空氣或氧氣，本研究中觸媒再生為放置煅燒爐中燃燒多餘的積碳，爐中的空氣不足無法將觸媒中的積碳燃燒完全，造成再生觸媒催化效果較差。
3. 使用一個反應器進行正丁烷脫氫反應丁二烯的產率並不高，若將 2-3 個反應器串聯，可以提升丁二烯產率。

第六章 參考文獻

- [1] 許名豪, “Pd@SiO₂ 核殼觸媒催化對羧基本甲醛氫化反應之研究”, 私立東海大學化學工程研究所碩士論文(2008)
- [2] Global Butadiene and its Derivatives Market 2017-2021, Technavio (2017)
- [3] B. V. Vora, “Development of Dehydrogenation Catalysts and Processes” Top Catal., 55(2012), P.1297~1308
- [4] C. Li, G. Wang “Gas-solid catalytic dehydrogenation of propane and butanes to olefins”, Sci Sin Chim, 48(2018), P.342~361
- [5] Domenico Sanfilippo, Ivano Miracca, “Dehydrogenation processes”, Refining & Petrochemicals, Volume II(2006), P.687~699
- [6] 蕭旭欽, “以 γ -Al₂O₃ 擔體備製正丁烷脫氫異構化雙功能觸媒之評估與反應基構分析”, 私立東海大學化學工程研究所碩士論文 (1993)
- [7] James J. Spivey, Sanjay K. Agarwal, Daniel E. Resasco, Gary L. Haller, “Catalytic dehydrogenation of lower alkanes” Catalysis, Volume 11(1994), P.379~411
- [8] 謝沅芷, “利用核殼式 PtSn 觸媒催化丙烷脫氫之研究”, 私立東海大學化學工程與材料工程研究所碩士論文(2017)
- [9] Joe Alper “The Changing Landscape of Hydrocarbon Feedstocks for Chemical Production: Implications for Catalysis”, National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine(2016)
- [10] Yuxuan Zhang, Wubing Yao, Huaquan Fang, Aiguo Hu, Zheng Huang, “Catalytic alkane dehydrogenations” Science Bulletin , 60(2015), P.1316~1331

- [11] Virginie Marie Therese Herauville, "Catalytic Dehydrogenation of Propane: Oxidative and Non-Oxidative Dehydrogenation of Propane", Norwegian University of Science and Technology(2012)
- [12] 王鼎均, "化學氣相沉積法製備鉻觸媒催化丙烷脫氫反應之研究", 私立東海大學化學工程與材料工程研究所碩士論文(2017)
- [13] Odd A. Bariås, Anders Holmen, Edd A. Blekkan, "Propane Dehydrogenation over Supported Pt and Pt-Sn Catalysts: Catalyst Preparation, Characterization, and Activity Measurements", Journal of Catalysis , 158(1996), P.1~12
- [14] 賴岳生, "奈米銀/鈀微粒之化學合成與其特性分析之研究", 國立清華大學化學工程學系碩士論文(2003)
- [15] 陳世文, "奈米非晶態 CoNiB 雙金屬觸媒的製備與氫化探討", 國立中央大學化學工程與材料工程研究所碩士論文(2005)
- [16] Guihua Wang, Andrew Harrisonb, "Preparation of Iron Particles Coated with Silica", Journal of Colloid and Interface Science, 217(1999), P.203~207
- [17] 劉怡辰, "觸媒改變對琥珀酸酯氫解產物之影響", 私立東海大學化學工程學系碩士論文(2016)
- [18] 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學系碩士論文(2007)
- [19] M. K. Airaksinen, M. Elina Harlin, and A. O. I. Krause, "Kinetic Modeling of Dehydrogenation of Isobutane on Chromia/Alumina Catalyst", Ind. Eng. Chem. Res., 41(2002), P.5619~5626
- [20] Luhua Jiang, Gongquan Sun, Zhenhua Zhou, Weijiang Zhou, Qin Xin, "Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell", Catalysis Today, 93-95 (2004), P.665~670

- [21] Xiaodong Wang, Lena Altmann, Jörg Stöver, Volkmar Zielasek, Marcus Bäumer, Katharina Al-Shamery, Holger Borchert, Jürgen Parisi, and Joanna Kolny-Olesiak, “Pt/Sn Intermetallic, Core/Shell and Alloy Nanoparticles: Colloidal Synthesis and Structure Control”, Energy and semiconductor Research Laboratory, Department of Physics, University of Oldenburg(2003)
- [22] Farnaz Tahriri Zangeneh, Abbas Taeb, Khodayar Gholivand, Saeed Sahebdehfar, “Kinetic study of propane dehydrogenation and catalyst deactivation over Pt-Sn/ Al₂O₃ catalyst”, Journal of Energy Chemistry, 22(2013), P.726-732
- [23] Zhufang Liu, Greg S. Jackson, and Bry W. Eichhorn, “PtSn Intermetallic, Core-Shell, and Alloy Nanoparticles as CO-Tolerant Electrocatalysts for H₂”, Angew. Chem. Int. Ed. (2010), p.3173-3176
- [24] Jong-Gil Oh, Hansung Kim, “Synthesis of Core-Shell nanoparticles with a Pt nanoparticle core and a silica shell”, Current Applied Physics, 13(2013), P.130~136
- [25] Bao Khanh Vu, Myoung Bok Song, In Young Ahn, Young-Woong Suh, Dong Jin Suh, Won-Il Kim, Hyoung-Lim Koh, Young Gyo Choi, Eun Woo Shin “Pt-Sn alloy phases and coke mobility over Pt-Sn/ Al₂O₃ and Pt-Sn/ ZnAl₂O₄ catalysts for propane dehydrogenation”, Applied Catalysis A:General, 400 (2011),P.25~33
- [26] Bhari Mallanna Nagarajaa, Chae-Ho Shinb, Kwang-Deog Jung, “Selective and stable bimetallic PtSn/ θ -Al₂O₃ catalyst for dehydrogenation of n-butane to n-butenes”, Applied Catalysis A: General, 467 (2013), P.211~223

[27]Hyun Seo , Jong Kwon Lee , Ung Gi Hong , Gle Park , Yeonshick Yoo , Jinsuk Leeb, Hosik Chang , In Kyu Song, “Direct dehydrogenation of n-butane over Pt/Sn/M/ γ -Al₂O₃ catalysts:Effect of third metal (M) addition”, Catalysis Communications, 47(2014), P.22~27

