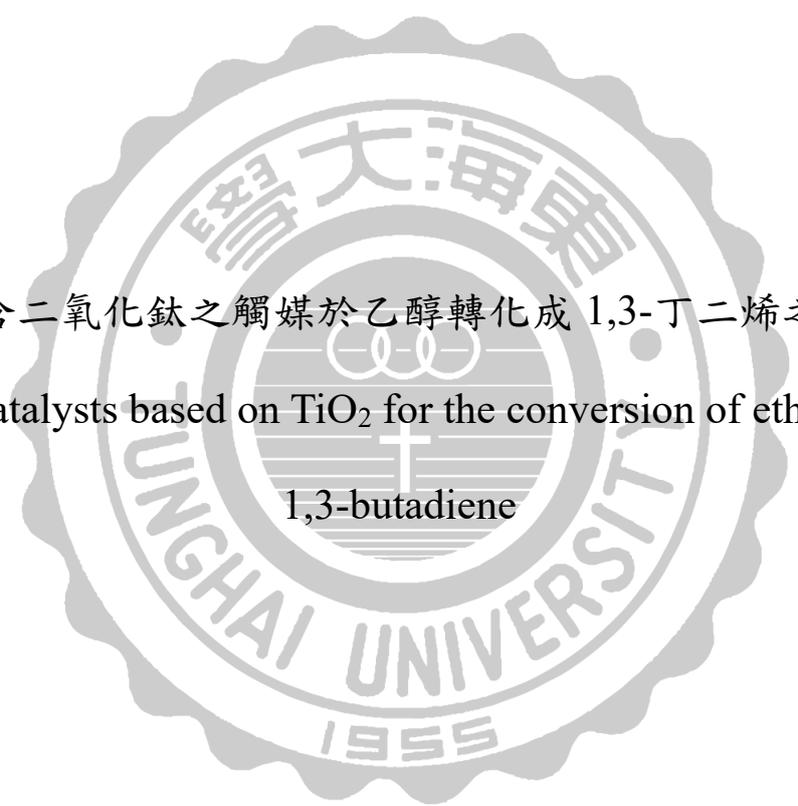


私立東海大學化學工程與材料工程研究所

碩士論文

指導教授：李國禎 博士

The seal of Minghai University is a circular emblem with a scalloped outer edge. It features the university's name in Chinese characters '明海大學' at the top and 'MINGHAI UNIVERSITY' in English around the bottom. The year '1955' is inscribed at the very bottom. In the center, there is a stylized logo consisting of three interlocking rings and a cross-like shape.

含二氧化鈦之觸媒於乙醇轉化成 1,3-丁二烯之研究
Catalysts based on TiO_2 for the conversion of ethanol to
1,3-butadiene

研究生：高鈺植 撰

中華民國一百零八年七月

摘要

本研究是以含二氧化鈦之金屬氧化物觸媒為主體催化乙醇轉化成丁二烯之反應，探討添加物與其含量對於二氧化鈦觸媒催化乙醇轉化率、丁二烯產率和選擇率之影響，改變的反應條件包括反應溫度及觸媒之重量，以找出觸媒最佳的反應條件。將 ZrO_2 與 TiO_2 共沉澱製備不同比例的 TiO_2 - ZrO_2 金屬氧化物觸媒，以找出最佳性能的觸媒，結果以沉澱法製備的 TiO_2 觸媒為最佳，且顯著地優於商業化二氧化鈦觸媒。藉由改變反應溫度(在 $340^\circ C \sim 400^\circ C$ 之間)、添加不同濃度之促進劑，及使用不同觸媒重量(分別為 0.1g、0.2g、0.4g、0.6g、0.8g)等變因，尋找出最佳觸媒組合及乙醇轉化成丁二烯之最佳條件。

反應溫度對乙醇轉化成丁二烯反應相當重要。使用 TiO_2 觸媒，在一大氣壓下，最佳反應溫度為 $360^\circ C$ ，當連續反應時間為 10 分鐘時，可得到之最高丁二烯產率為 9.68%、選擇率為 23.61%，轉化率為 40.98%。以自製 TiO_2 觸媒與商用 TiO_2 觸媒比較，得知觸媒的酸鹼性質對反應有關鍵性的影響。含浸 0.1wt% 的 B_2O_3 促進劑於 TiO_2 上之觸媒(0.1%B₂O₃/TiO₂)，在相同之反應條件溫度，可得到之最佳丁二烯產率為 12.30%、選擇率為 34.12%，轉化率為 36.05%。

乙醇轉化成丁二烯反應會產生碳化物質沉積在觸媒表面上，造成觸媒的失活。第三次再生後之觸媒反應較第一次使用新鮮觸媒之反應轉化率降低 11.66%，代表再生觸媒表面仍有未完全燒除的碳。

將 0.1%B₂O₃/TiO₂ 觸媒與 TiO_2 觸媒於不同濃度及溫度下反應，進行動力學分析，乙醇轉化成丁二烯之反應可視為一級反應，其活化能分別為 52.9 kJ/mole 和 71.8 kJ/mole。

本研究之觸媒分別以熱場發式電子顯微鏡(FE-SEM)、能量散佈分析儀(EDS)、X光繞射儀(XRD)、表面積與孔洞分析儀(BET)、吡啶吸附-傅立葉轉換紅外線光譜儀(Pyridine-FTIR)、二氧化碳吸附-傅立葉轉換紅外線光譜儀(CO₂-FTIR)、正丁胺吸附-熱重分析儀(n-butylamine-TGA)及感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)進行分析，進而探討觸媒特性及其催化性能的關聯性。

分析結果顯示，自製 TiO₂ 觸媒表面積及酸鹼量大於商用 TiO₂ 觸媒，含浸 B₂O₃ 亦造成酸量之增加，因此提升了觸媒之催化性能。EDS 分析結果顯示，反應後的 TiO₂ 觸媒含有 12.91wt%的碳，再生後的 TiO₂ 觸媒則仍含有 4.04wt%的碳，顯示再生過程未能將碳完全燒除，造成再生後之觸媒的催化效能較差。



Abstract

This study used several TiO₂-based catalysts to catalyze the conversion of ethanol to 1,3-butadiene. TiO₂-ZrO₂ mixed metal oxides with different Ti/Zr molar ratios were prepared by a co-precipitated method, and TiO₂ exhibited the best performance. We also found that self-prepared TiO₂ exhibited better performance than commercial TiO₂ catalyst. The effects of additives (B₂O₃ and K₂O) and their contents on the performance of TiO₂ catalyst were investigated in a temperature range of 340°C - 400°C and in a catalyst weight range of 0.1 g - 0.8g.

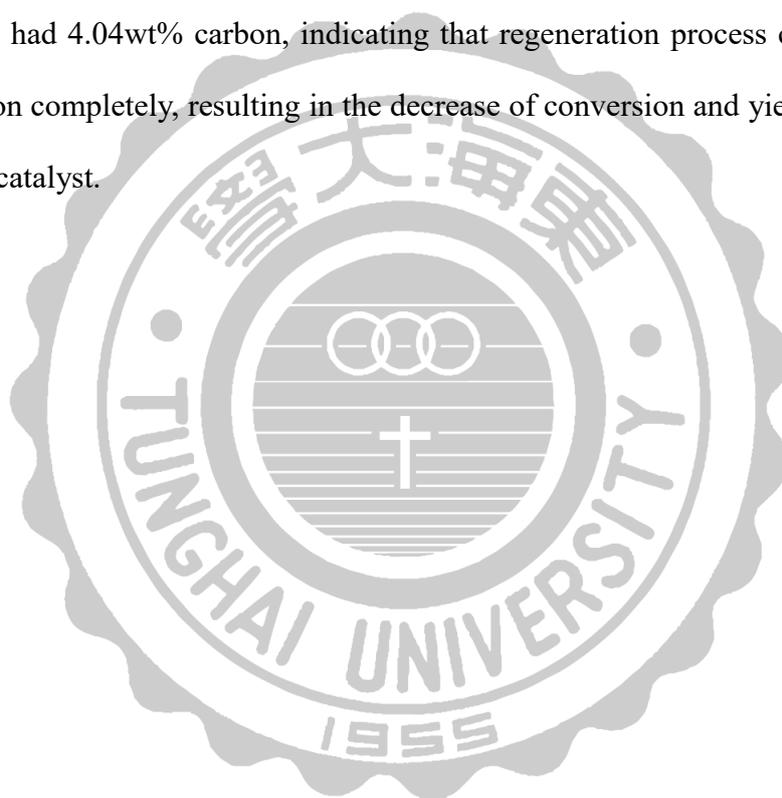
Ethanol conversion was very sensitive to temperature with the use of self-prepared TiO₂, the maximum butadiene yield of 9.68% (with an ethanol conversion of 40.98%) was obtained at 360°C and 10mins time on stream. With the use of 0.1 wt%B₂O₃/TiO₂ catalyst, the maximum butadiene yield of 12.30% (with an ethanol conversion of 36.05%) was obtained under the same reaction conditions.

Kinetic studies of 0.1% B₂O₃/TiO₂ and TiO₂ catalysts, indicating that ethanol conversion to 1,3-butadiene could be treated as the first order irreversible reaction, with activation energies of 52.9 kJ/mole and 71.8 kJ/mole, respectively.

In order to understand the relationship between catalyst physical properties and their catalytic performances, catalysts were characterized with field emission electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray powder diffraction (XRD), specific surface area and pores analyzer (BET),pyridine absorbed or CO₂ absorbed–Fourier transform infrared spectroscopy (Pyridine-IR or CO₂-IR), n-

butylamine absorbed-thermal gravimetric analysis (n-butylamine-TGA), inductively coupled plasma with atomic emission spectroscopy (ICP-AES).

Self-prepared TiO₂ catalyst exhibited larger surface area and more acid-base sites than the commercial TiO₂ catalyst. The addition of B₂O₃ increased acid site amounts, resulted in the enhancement of catalytic performance. EDS analysis results indicated that spent TiO₂ catalyst contained 12.91wt% carbon. After the regeneration process, the catalyst still had 4.04wt% carbon, indicating that regeneration process couldn't burn off the carbon completely, resulting in the decrease of conversion and yield, compared to the fresh catalyst.



誌謝

感謝指導老師，李國禎教授。在這兩年碩士生涯中不厭其煩地指導，在我對研究及實驗方面有困惑之時，給予我務實想法及精闢的建言，讓問題得以解決。此外也非常感謝兩位口試委員王奕凱老師及王榮宗老師，在論文上的提出獨到的建議，使此論文更加完善。在此致上最高感激。

感謝實驗室同仁的幫助及身在碩士班的同學們，彼此互相砥礪勉勵，遇到問題時提供不一樣的相法，來解決實驗上的問題等。最後，感謝求學路上一路支持我的家人，他們給予我無限的幫助，讓我在完成碩士學位中沒有後顧之憂，是我完成學業的最大動力，在此謹以論文獻給我的父母、師長與關心我的人。

2019年7月29號

目錄

摘要.....	I
Abstract.....	III
誌謝.....	V
目錄.....	VI
圖目錄.....	IX
表目錄.....	XIII
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 丁二烯介紹.....	2
1.3 研究動機.....	4
第二章 文獻回顧.....	5
2.1 乙醇法製備丁二烯之反應.....	5
2.2 製備丁二烯之其他製程介紹.....	9
2.2.1 輕油裂解之 C4 副產物提取.....	9
2.2.2 正丁烷脫氫技術生產.....	12
2.3 觸媒的選擇與特性.....	13
2.3.1 金屬氧化物觸媒之介紹.....	13
2.3.2 二氧化鈦(TiO ₂)介紹.....	14
2.4 觸媒製備方法.....	16
2.4.1 化學共沉澱法.....	16
2.4.2 含浸法.....	16
第三章 實驗系統.....	17
3.1 實驗藥品與儀器.....	17
3.1.1 實驗藥品.....	17
3.1.2 實驗氣體.....	17
3.1.3 實驗儀器設備.....	18
3.2 觸媒製備.....	19
3.2.1 TiO ₂ -ZrO ₂ 觸媒製備[33、34].....	19
3.2.2 B ₂ O ₃ /TiO ₂ 與 K ₂ O/TiO ₂ 觸媒製備[33-35].....	21
3.3 乙醇轉化成丁二烯之反應.....	22
3.4 產物分析.....	23
3.4.1 氣相層析儀分析(GC).....	23
3.4.2 火焰離子偵測器(FID).....	25
3.4.3 定性分析.....	26
3.4.4 定量分析.....	27
3.5 熱場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM).....	29

3.6 能量散佈分析儀(EDS)	30
3.7 X 射線繞射實驗(XRD).....	31
3.8 比表面積與孔洞分析實驗(BET)	33
3.8.1 BET 表面積之測定原理	33
3.8.2 BET 表面積及孔徑大小之測定實驗	37
3.9 傅立葉轉換紅外光線光譜儀(FTIR)	38
3.9.1 吡啶吸附之傅立葉轉換紅外光譜分析(Pyridine-IR).....	39
3.9.2 二氧化碳吸附之傅立葉轉換紅外光譜分析(CO ₂ -IR).....	40
3.10 熱重分析儀(TGA).....	41
3.11 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)之分析	42
第四章 實驗結果與討論.....	43
4.1 轉化率、產率及選擇率之定義.....	44
4.2 觸媒活性探討.....	45
4.2.1 TiO ₂ -ZrO ₂ 之雙金屬氧化觸媒對反應之影響	46
4.3 反應條件對乙醇轉化成丁二烯之影響.....	55
4.3.1 反應溫度對二氧化鈦觸媒催化之影響.....	56
4.3.2 商用二氧化鈦觸媒的探討.....	71
4.3.3 酸鹼性物質之添加於 TiO ₂ 觸媒催化性能之影響	79
4.3.4 觸媒酸性之添加量對反應的影響.....	87
4.3.5 觸媒重量對乙醇轉化成丁二烯之影響.....	95
4.3.6 觸媒衰退.....	103
4.3.7 觸媒再生.....	108
4.4 動力學分析.....	116
4.4.1 反應級數分析.....	116
4.4.1.1 假設為零級反應($\alpha = 0$)	117
4.4.1.2 假設為一級反應($\alpha = 1$)	118
4.4.1.3 假設為二級反應($\alpha = 2$)	119
4.4.2 活化能分析(一級反應).....	120
4.5 觸媒分析.....	122
4.5.1 熱場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)之分析	122
4.5.2 能量散佈分析儀(EDS)之分析	127
4.5.3 X 射線繞射分析(XRD).....	133
4.5.4 表面積與孔洞分析(BET)	135
4.5.5 傅立葉轉換紅外光線光譜儀分析(FTIR)	137

4.5.5.1 吡啶吸附之傅立葉轉換紅外線光譜儀分析儀(Pyridine-IR)	137
4.5.5.2 二氧化碳吸附之傅立葉轉換紅外線光譜儀分析儀(CO ₂ -IR)	138
4.5.6 正丁胺吸附進行觸媒酸量測試(n-butylamine-TGA)	139
4.5.7 感應耦合電漿原子發射光譜儀分析(ICP-AES)	144
第五章 結論與建議	145
第六章 參考文獻	147



圖目錄

圖 1-1 丁二烯結構式	2
圖 1-2 全球丁二烯及下游產品市場	3
圖 2-1 乙醇轉化成丁二烯之反應機構	6
圖 2-2 乙醇轉化成丁二烯之副產物反應機構圖	7
圖 2-3 近年來乙醇轉化成丁二烯反應的相關文獻數量	8
圖 2-4 輕油裂解之製程的流程圖	9
圖 2-5 Zeon 公司之丁二烯提取流程	10
圖 2-6 BASF 公司之丁二烯萃取流程圖	11
圖 2-7 Houdry Catadiene 製程流程圖	12
圖 2-8 二氧化鈦(TiO_2)的平衡相圖	14
圖 3-1 共沉澱法製備 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 觸媒	19
圖 3-2 乙醇轉化成丁二烯之裝置圖	22
圖 3-3 GC 裝置示意圖	24
圖 3-4 FID 裝置示意圖	25
圖 3-5 乙醇轉化成丁二烯反應產物之滯留時間圖	26
圖 3-6 乙醇校正曲線	27
圖 3-7 丁二烯校正曲線	27
圖 3-8 乙醛校正曲線	28
圖 3-9 正丁醇校正曲線	28
圖 3-10 熱場發射掃描式電子顯微鏡	29
圖 3-11 X 光繞射分析原理示意圖	32
圖 3-12 吸附曲線的形式	34
圖 3-13 Pyridine 利用 CVD 法吸附於觸媒上之裝置圖	39
圖 3-14 CO_2 利用 CVD 法吸附於觸媒上之裝置圖	40

圖 4-1 不同莫耳比 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 觸媒對反應轉化率之影響.....	49
圖 4-2 不同莫耳比 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 觸媒對各產率之影響.....	51
圖 4-3 不同莫耳比之 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 觸媒對各選擇率之影響.....	54
圖 4-4 反應溫度對 TiO_2 觸媒轉化率的影響.....	58
圖 4-5 反應溫度對 TiO_2 觸媒之各別產率的影響.....	60
圖 4-6 反應溫度對 TiO_2 觸媒之各別選擇率的影響.....	63
圖 4-7 反應溫度對 0.1% $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 觸媒之轉化率的影響.....	65
圖 4-8 反應溫度對 0.1% $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 觸媒之各別產率的影響.....	67
圖 4-9 反應溫度對 0.1% $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 觸媒之各別選擇率的影響.....	70
圖 4-10 自製與商用觸媒轉化率之比較.....	73
圖 4-11 自製與商用觸媒產率之比較.....	75
圖 4-12 自製與商用觸媒選擇率之比較.....	78
圖 4-13 添加酸鹼物質於觸媒對轉化率之影響.....	81
圖 4-14 添加酸鹼物質於觸媒對產率之影響.....	83
圖 4-15 添加酸鹼物質於觸媒對選擇率之影響.....	86
圖 4-16 B_2O_3 添加量對轉化率之影響.....	89
圖 4-17 B_2O_3 添加量對產率之影響.....	91
圖 4-18 B_2O_3 添加量對選擇率之影響.....	94
圖 4-19 觸媒量對轉化率之影響.....	97
圖 4-20 觸媒量對產率之影響.....	99
圖 4-21 觸媒量對選擇率之影響.....	102
圖 4-22 活性與時間之關係圖.....	103
圖 4-23 TiO_2 觸媒不同溫度反應之失活趨勢圖.....	105
圖 4-24 0.1% $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 觸媒不同溫度反應之失活趨勢圖.....	105
圖 4-25 以 $\ln k_d$ 與 $1/T$ 作圖求得 TiO_2 及 0.1% $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 觸媒之失活活化能 ...	107

圖 4-26 觸媒再生對轉化率之影響	110
圖 4-27 觸媒再生對產率之影響	112
圖 4-28 觸媒再生對選擇率之影響	115
圖 4-29 假設為 0 級反應之動力學方程式	117
圖 4-30 假設為 1 級反應之動力學方程式	118
圖 4-31 假設為 2 級反應之動力學方程式	119
圖 4-32 0.1% B ₂ O ₃ /TiO ₂ 和 TiO ₂ 觸媒之活化能比較.....	121
圖 4-33 自製 TiO ₂ 觸媒反應前之 SEM 圖(x60000).....	123
圖 4-34 自製 TiO ₂ 觸媒反應後之 SEM 圖(x60000).....	123
圖 4-35 商用 TiO ₂ 觸媒反應前之 SEM 圖(x60000).....	124
圖 4-36 商用 TiO ₂ 觸媒反應後之 SEM 圖(x60000).....	124
圖 4-37 0.1% B ₂ O ₃ /TiO ₂ 觸媒反應前之 SEM 圖(x60000).....	125
圖 4-38 0.1% B ₂ O ₃ /TiO ₂ 觸媒反應後之 SEM 圖(x60000).....	125
圖 4-39 0.1% K ₂ O/TiO ₂ 觸媒反應前之 SEM 圖(x60000).....	126
圖 4-40 0.1% K ₂ O/TiO ₂ 觸媒反應後之 SEM 圖(x60000).....	126
圖 4-41 TiO ₂ 觸媒反應前之表面元素分析圖	128
圖 4-42 TiO ₂ 觸媒反應後之表面元素分析圖	129
圖 4-43 TiO ₂ 觸媒未通入空氣再生後之表面元素分析圖	130
圖 4-44 TiO ₂ 觸媒通入空氣再生後之表面元素分析圖	131
圖 4-45 0.1%B ₂ O ₃ /TiO ₂ 觸媒之表面元素分析圖	132
圖 4-46 商用 TiO ₂ 與自製 TiO ₂ 觸媒之 XRD 分析圖	134
圖 4-47 自製 TiO ₂ 觸媒反應前後與再生之 XRD 分析圖	134
圖 4-48 自製 TiO ₂ 觸媒吸脫附等溫線.....	136
圖 4-49 自製 TiO ₂ 觸媒孔洞分布圖.....	136
圖 4-50 吡啶吸附之紅外光譜圖	137

圖 4-51 二氧化碳吸附之紅外光譜圖	138
圖 4-52 各式觸媒吸附正丁胺後之 TGA 分析圖	141
圖 4-53 自製 TiO ₂ 觸媒與商用觸媒之酸量比較	143
圖 4-54 TiO ₂ 觸媒反應前後與再生之酸量比較	143
圖 4-55 TiO ₂ 觸媒添加 B ₂ O ₃ 比例之酸量比較	143



表目錄

表 3-1 藥品等級與製造廠商一覽表	17
表 3-2 氣體純度與供應商一覽表	17
表 3-3 儀器型號與廠商一覽表	18
表 3-4 製備 TiO ₂ -ZrO ₂ 所添加之克數.....	20
表 3-5 氣相層析儀之分析條件	24
表 3-6 乙醇轉化成丁二烯反應產物之滯留時間	26
表 4-1 不同莫耳比之 TiO ₂ -ZrO ₂ 觸媒對反應轉化率的影響.....	47
表 4-2 不同莫耳比之 TiO ₂ -ZrO ₂ 觸媒對反應產率的影響.....	47
表 4-3 不同莫耳比 TiO ₂ -ZrO ₂ 觸媒對反應選擇率之影響.....	48
表 4-4 反應溫度對 TiO ₂ 觸媒轉化率之影響.....	57
表 4-5 反應溫度對 TiO ₂ 觸媒產率之影響.....	57
表 4-6 反應溫度對 TiO ₂ 觸媒選擇率之影響.....	57
表 4-7 反應溫度對 0.1%B ₂ O ₃ /TiO ₂ 觸媒轉化率之影響.....	64
表 4-8 反應溫度對 0.1%B ₂ O ₃ /TiO ₂ 觸媒產率之影響.....	64
表 4-9 反應溫度對 0.1%B ₂ O ₃ /TiO ₂ 觸媒選擇率之影響.....	64
表 4-10 自製與商用觸媒之轉化率比較.....	72
表 4-11 自製與商用觸媒之產率比較.....	72
表 4-12 自製與商用觸媒之選擇率比較.....	72
表 4-13 添加酸鹼物質於觸媒對轉化率之影響.....	80
表 4-14 添加酸鹼物質於觸媒對產率之影響.....	80
表 4-15 添加酸鹼物質於觸媒對選擇率之影響.....	80
表 4-16 B ₂ O ₃ 添加量對轉化率之影響.....	88
表 4-17 B ₂ O ₃ 添加量對產率之影響.....	88
表 4-18 B ₂ O ₃ 添加量對選擇率之影響.....	88

表 4-19 觸媒量對轉化率之影響	96
表 4-20 觸媒量對產率之影響	96
表 4-21 觸媒量對選擇率之影響	96
表 4-22 TiO ₂ 觸媒不同溫度之失活常數與失活活化能	107
表 4-23 0.1%B ₂ O ₃ /TiO ₂ 觸媒不同溫度之失活常數與失活活化能	107
表 4-24 觸媒再生對轉化率之影響	109
表 4-25 觸媒再生對丁二烯產率之影響	109
表 4-26 觸媒再生對丁二烯選擇率之影響	109
表 4-27 溫度對 0.1%B ₂ O ₃ /TiO ₂ 觸媒之反應速率常數的影響	121
表 4-28 溫度對 TiO ₂ 觸媒之反應速率常數的影響	121
表 4-29 0.1%B ₂ O ₃ /TiO ₂ 和 TiO ₂ 觸媒之活化能比較	121
表 4-30 TiO ₂ 觸媒反應前之表面元素	128
表 4-31 TiO ₂ 觸媒反應後之表面元素	129
表 4-32 TiO ₂ 觸媒未通入空氣再生後之表面元素	130
表 4-33 TiO ₂ 觸媒通入空氣再生後之表面元素	131
表 4-34 0.1%B ₂ O ₃ /TiO ₂ 觸媒之表面元素	132
表 4-35 自製 TiO ₂ 觸媒及商用 TiO ₂ 觸媒的平均晶粒大小	133
表 4-36 BET 分析數據	135
表 4-37 自製 TiO ₂ 觸媒與商用觸媒之酸量比較	142
表 4-38 自製 TiO ₂ 觸媒反應前後與再生之酸量比較	142
表 4-39 自製 TiO ₂ 觸媒添加不同量之 B ₂ O ₃ 的酸量比較	142
表 4-40 ICP-AES 分析結果	144

第一章 緒論

1.1 前言

1,3-丁二烯簡稱丁二烯(BD)，是重要的石油化工有機原料，工業用途十分廣泛，在合成橡膠與樹脂工業是丁二烯應用的重要領域[1]，而其所能衍生出的產品有聚丁二烯橡膠(PBR)、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(SBR)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與民生用品中，以製造輪胎、軟管、墊圈密封零件、燃料管線、車輛的其他部件及橡膠鞋底等，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。

工業上丁二烯的生產歷經了三種不同方式。二戰時期採用乙醇法，1940年代則由石油氣中的丁烷-丁烯脫氫製取，1960年代以後隨著石油工業的快速發展[2]，目前世界上約有95%的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[3]，另外一個商業化的方式則是透過丁烷脫氫技術(BDH)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。隨著原油資源的日益短缺，其供應與價格較不穩定，因此透過其他生產丁二烯的方式值得探討。由於隨著生質乙醇技術的快速發展，且乙醇的來源豐富，可透過穀物、甘蔗和木薯等作物製備而得[4]，但也因為乙醇的生產產量過剩而導致價格降低，所以利用乙醇製備丁二烯的技術再次受到人們的關注[5]。

1.2 丁二烯介紹

1,3-丁二烯(1,3-butadiene)之化學式如圖 1-1 所示，分子式為 C_4H_6 ，該分子可以視為兩個乙烯基的串聯，是最簡單的共軛二烯，有微弱芳香氣味的無色氣體，難溶於水，可溶於醇、醚、丙酮、苯等有機溶劑，具有低急性毒性，長期暴露在丁二烯環境中會有致癌的風險。而丁二烯還有另外一種異構體:1,2-丁二烯，為一種累積二烯，較 1,3-丁二烯不穩定且無經濟價值。在工業上，丁二烯是合成橡膠及樹脂之重要單體，其可以合成丁苯橡膠(SBR)、順丁橡膠(BR)及丁腈橡膠(NBR)等，而隨著苯乙烯的發展，利用苯乙烯與丁二烯共聚合，生產丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)樹脂、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)樹脂等，使丁二烯在樹脂生產中逐漸佔有重要地位。此外丁二烯還可以用於合成己二酸和己二胺，並可以用來製造尼龍 66。

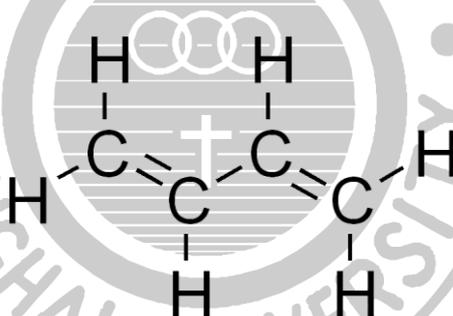


圖 1-1 丁二烯結構式

根據 Technavio 最新發布的市場研究報告“2017-2021 年全球丁二烯及下游市場”指出[6]，丁二烯預計到 2021 年產量將增長至 1591 萬噸，以近 5%的複合年均增長率(CAGR)增長。至 2025 年，全球合成和生物基丁二烯市場規模將從 2018 年的 17.3 億美元增加到 25.6 億美元。輪胎與其他橡膠產品的需求增長也是推動市場成長的主要因素，而在台灣，生產丁二烯的廠商則有台塑化與中油等公司。前三大的丁二烯下游產品分別為丁苯橡膠(SBR)、聚丁二烯橡膠(PBR)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)樹脂，如圖 1-2 所示。

丁苯橡膠 (styrene-butadiene rubber)

英文簡寫為 SBR，由丁二烯與苯乙烯聚合而成，性質與天然橡膠接近，是目前使用量最大的人工橡膠，佔合成橡膠市場約 65%，佔丁二烯市場約 30%。廣泛應用於輪胎的製造、輸送帶、運動器材及鞋類製品等。

聚丁二烯橡膠(polybutadiene)

英文簡寫為 PBR，為 1,3-丁二烯的聚合物，其產量僅次於丁苯橡膠，為第二大合成橡膠，約佔丁二烯市場的 29%，而在輪胎產業上大概消耗約 70%的全球聚丁二烯產量，聚丁二烯橡膠常與丁苯橡膠或天然橡膠並用。主要用途是輪胎的胎面和側壁、輸送帶、軟管、鞋類與高爾夫球等。

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene)樹脂

英文簡稱 ABS，為丙烯腈、丁二烯與苯乙烯的三元共聚物，是一種強度高、韌性好、易於加工成型，可調整各聚合物間的比例來改變其強度、韌性等性質，約佔丁二烯市場的 11.5%，用途相當廣，不論是在汽機車的小部件、家用電器產品和生活家用用品等，是一種具有市場潛能的產品。

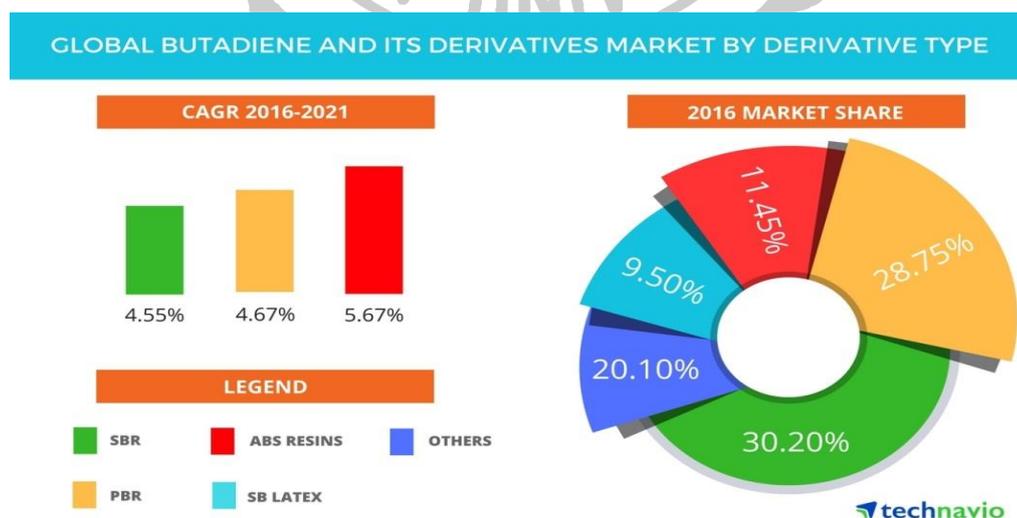


圖 1-2 全球丁二烯及下游產品市場[6]

1.3 研究動機

隨著丁二烯的需求及價格持續成長，生質乙醇的蓬勃發展，導致乙醇有較低的成本，使乙醇製備丁二烯的技術又逐漸受到重視。乙醇轉化成 1,3-丁二烯大多需藉由酸鹼雙功能觸媒方可進行。一般而言，氧化物觸媒作為典型的固體酸鹼觸媒，可藉由改變氧化物的種類、比例與不同的合成方法亦或是擔載不同酸鹼性的分子於觸媒上皆可得到不同的觸媒物化性。在本研究中觸媒的酸鹼性質扮演著相當重要的角色，其性質影響著產物與副產物之間生成的多寡與比例。

本研究利用了沉澱法製備 TiO_2 觸媒，以氮氣為載流氣體，通入氣態乙醇進行 Lebedev 反應，並將 B_2O_3 酸性分子與 K_2O 鹼性分子含浸於觸媒上，及改變其含浸量之比例，來找出催化乙醇製備丁二烯的最佳觸媒的製備條件，我們也使用商用 TiO_2 觸媒與自製 TiO_2 觸媒進行比較，並透過 SEM、EDS、XRD、FTIR、TGA、BET 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和其催化性能之關聯性。

第二章 文獻回顧

2.1 乙醇法製備丁二烯之反應

乙醇法是以乙醇為原料，在適合的觸媒作用下，發生脫水、脫氫與縮合等反應來製備丁二烯的過程。一般而言，乙醇製備丁二烯的過程主要分為一步法和兩步法。

一步法是以單一乙醇為進料，一個反應器中在觸媒的作用下，於一定溫度下將乙醇轉化成丁二烯，其最早是由 Lebedev 等人於 1929 年提出[7、8]，並且被稱之為 Lebedev 反應，但詳細的反應機構並未提出。該過程反應表達式如下：



兩步法是由 Ostromislensky 等人在一步法的基礎上發明的[9]，是先將乙醇藉由鹼性的觸媒催化下脫氫形成乙醛，再將乙醛和乙醇共進料在觸媒催化下產生丁二烯。該過程之反應式如下：



一步法和兩步法各有優缺點，而兩種方法皆被應用於工業化生產。一步法雖存在著丁二烯產物純度低，產物分離較為困難，但操作簡單、設備投資少，此法多應用於東歐等國家；而兩步法反應過程溫度較低，耗能低且丁二烯產物純度較高，但操作較複雜，設備投資較高，此法目前仍被中國、印度等國家使用。

乙醇轉化成丁二烯大多需藉由酸鹼雙功能觸媒進行脫水、脫氫以及縮合三類反應，到目前為止，雖然其反應機制已經被研究了幾十年至今，但具體的反應步驟仍存在一些爭議，後續經由許多學者進行研究而較被能廣泛接受的反應路徑為以下五個步驟[10-12]，如下圖 2-1。

- (1) 由乙醇(ethanol)藉由脫氫反應生成乙醛(acetaldehyde)
- (2) 乙醛藉由醇醛縮合(aldol condensation)生成丁醇醛(3-hydroxybutanal)
- (3) 丁醇醛透過脫水反應形成巴豆醛(crotonaldehyde)

(4) 巴豆醛進行 MPV(Meerwein Ponderf Verley)還原反應形成巴豆醇(crotyl alcohol)

(5) 最後巴豆醇進行脫水反應生成最終產物 1,3-丁二烯(1,3-butadiene)

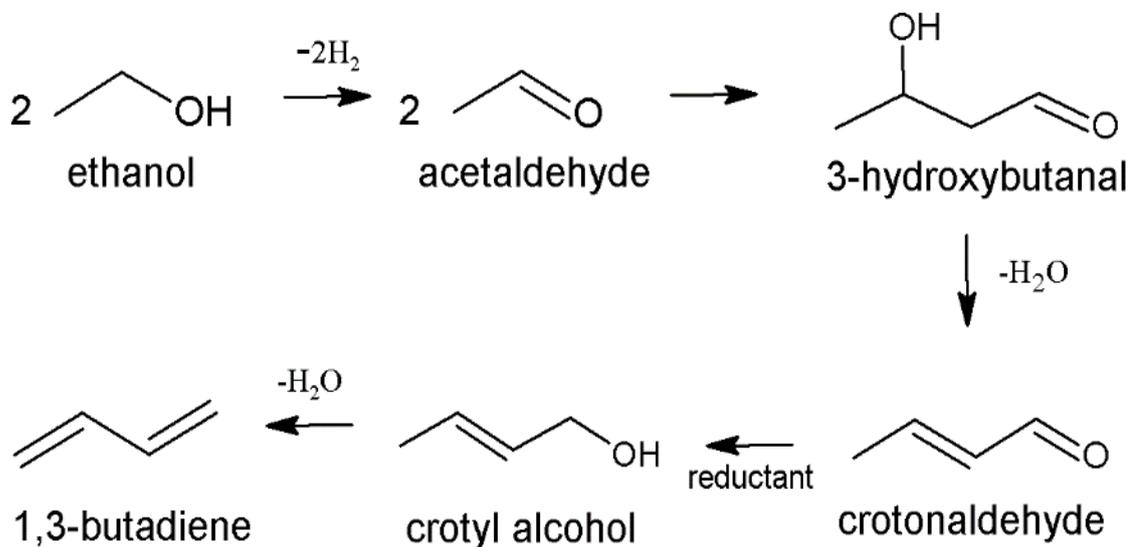


圖 2-1 乙醇轉化成丁二烯之反應機構

Makshina 等人在文獻中[13]提出，乙醇轉化成丁二烯反應中之速率決定步驟會隨著異相觸媒的表面酸鹼性質不同而所有不同，若觸媒表面為鹼性或是表面還原能力較弱的觸媒，乙醇脫氫生成乙醛為速率決定步驟；若表面性質較多的路易斯酸之觸媒，則在巴豆醛經 MPV 還原反應生成巴豆醇為速率決定步驟。

在乙醇轉化成丁二烯反應中面臨到了副產物太高，進而導致丁二烯產物變低，以至於催化效果不佳。使用不同的觸媒很容易將氣態乙醇轉化成多種化合物，而產物的分佈又易受到反應條件等因素影響，像是反應溫度、乙醇與觸媒的接觸時間等，都可能影響副產物的增加。而觸媒的性質也會影響著副產物的生成與數量，像是 Sushkevich 等人利用二氧化矽擔載氧化鋯為觸媒進行反應，則會產生大量的 C₆+烴類副產物[14]。而這個機制問題至今也仍存在著許多疑問，但不可否認的是，若想要得到較高的丁二烯產率，副產物的抑制是一個很重要的課題。圖 2-2 為乙醇轉化成

丁二烯的主要副產物之反應機構，在方框內為乙醇轉化成丁二烯之主要反應步驟，而在方框外則是乙醇生成副產物之反應機構。

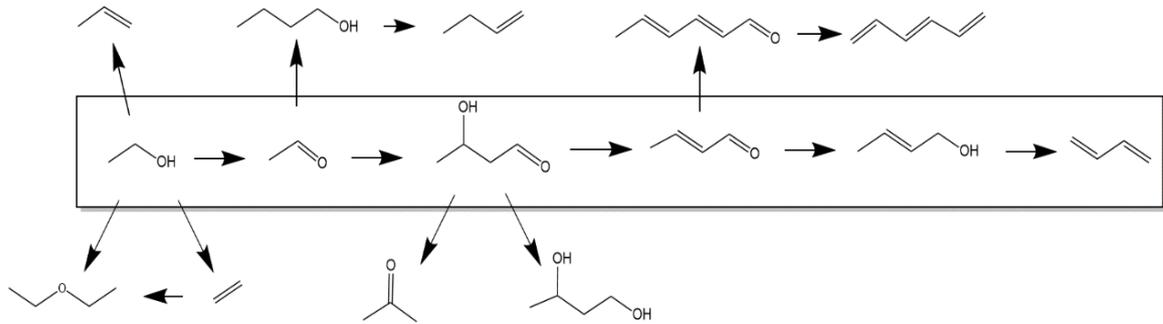


圖 2-2 乙醇轉化成丁二烯之副產物反應機構圖[13、14]

乙醇轉化成丁二烯的主要副產物有乙烯、丙烯、丁烯與正丁醇等[15]。乙烯的生成主要是因為乙醇行脫水反應而生成，但由於在縮合反應後也還需要進行脫水反應，所以不能完全抑制脫水反應，正丁醇主要藉由 Guerbet 反應所生成[16]，而丁烯主要是由正丁醇行脫水反應產生。綜合以上敘述，由於此反應涉及了多種複雜的反應機制，以至於在觸媒的選擇與反應條件的設定都顯得至關重要。

使用乙醇製備丁二烯的方法，近年因為受到石油氣的供應不定，以至於乙烯的價格與供應不穩定，進而影響到丁二烯的價格，所以使乙醇製備丁二烯的技術又再次受到科學家們的關注，圖 2-3 為近年來乙醇轉化成丁二烯反應的相關文獻數量，說明著乙醇製備丁二烯的技術是相當受到關注的趨勢[5、17]。

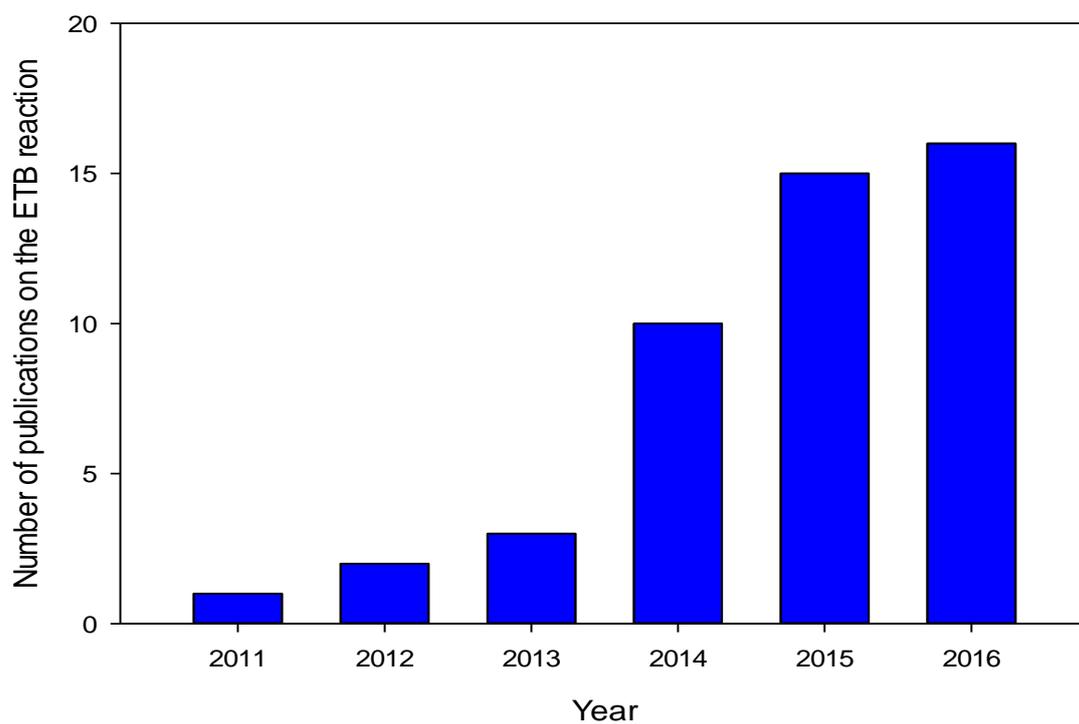


圖 2-3 近年來乙醇轉化成丁二烯反應的相關文獻數量[5]



2.2 製備丁二烯之其他製程介紹

2.2.1 輕油裂解之 C4 副產物提取

此法是藉由生產乙烯的輕油裂解裝置之 C4 副產物中提取。目前世界上約有 95% 的丁二烯是由此方法製備得到。而在蒸汽裂解中所生產丁二烯的量則是取決於進料的原料，通常是使用石腦油為進料來製備，圖 2-4 為輕油裂解之製程的流程圖。

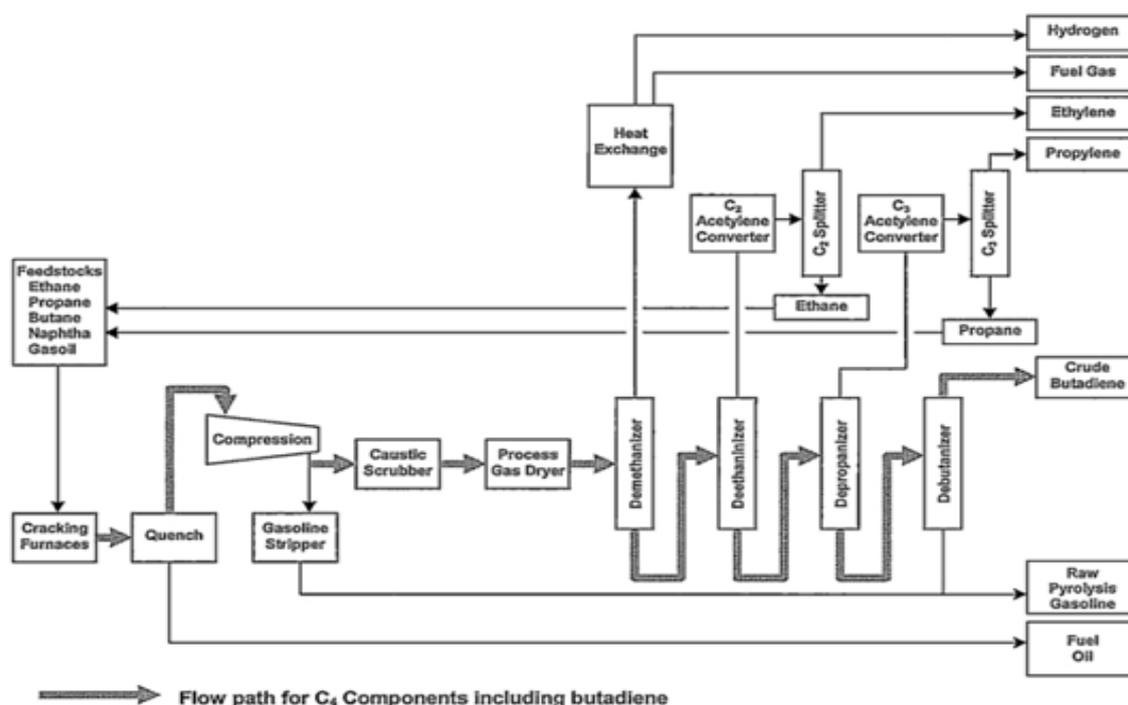


圖 2-4 輕油裂解之製程的流程圖[18]

其中最常用來在 C4 產物中萃取丁二烯的溶劑主要有三種，乙腈(CAN)法、二甲基甲醯胺(DMF)法和 N-甲基吡咯烷酮(NMP)法。而這三種提取技術原理皆相同，主要利用溶劑將複雜產物中的丁二烯萃取出來[19、20]。

(1) 乙腈(CAN)法:

主要是利用乙腈為溶劑將丁二烯萃取出來。該法最早是由美國 Shell 公司開發成功，並於 1956 年將其工業化生產。其主要優點為三者的生產成本最低，且因為乙腈的沸點低，製程中無須壓縮機為系統減壓，所以簡化了操作步驟，但也因為乙腈的沸點低且毒性大，容易造成乙腈損失與人體危害等問題。

(2) 二甲基甲醯胺(DMF)法

採用二甲基甲醯胺為萃取溶劑，主要是由日本的 Zeon 公司所開發，目前台灣也是使用此技術進行丁二烯提取。因為 DMF 來源容易，所以價格較低，然後對丁二烯的溶解能力為三者中最強，但它的穩定性較差，腐蝕性較強，容易有腐蝕設備等問題。圖 2-5 為 Zeon 公司之丁二烯提取流程。

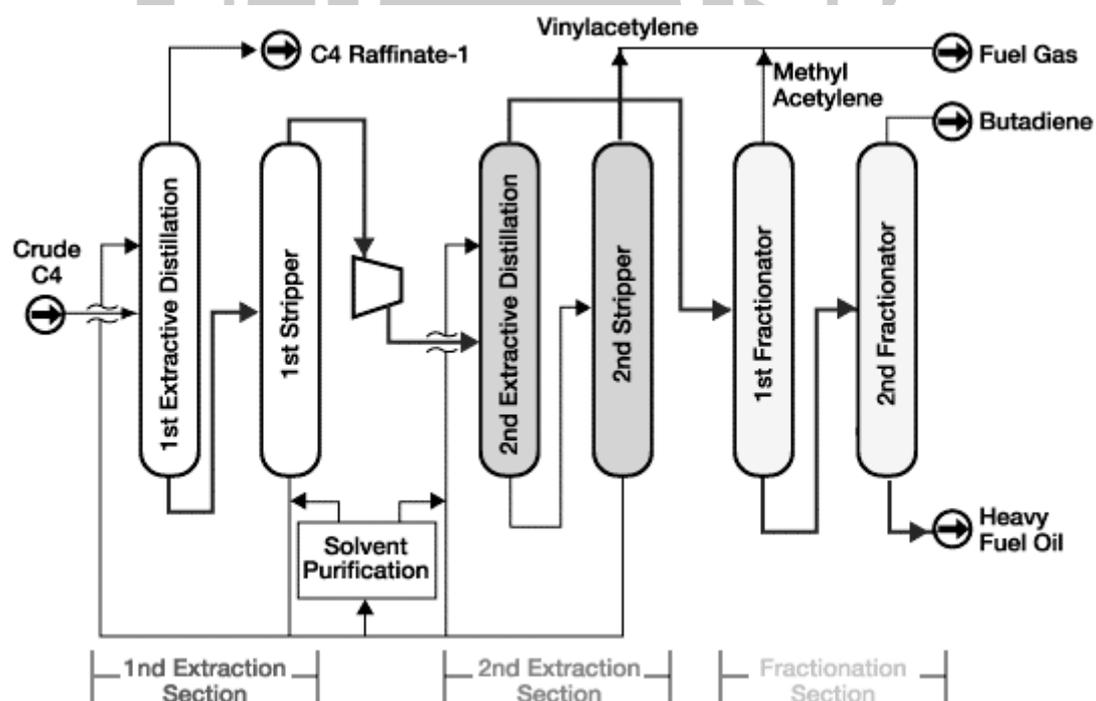


圖 2-5 Zeon 公司之丁二烯提取流程

(3) N-甲基吡咯烷酮(NMP)法

採用 N-甲基吡咯烷酮為萃取溶劑，此技術主要是由德國的 BASF 公司所開發。而 NMP 本身具低毒性且溶劑不易揮發，人體吸入較無危害，選擇性與穩定性皆三者最高，但溶劑成本相對較高。圖 2-6 為 BASF 公司之丁二烯萃取流程圖。

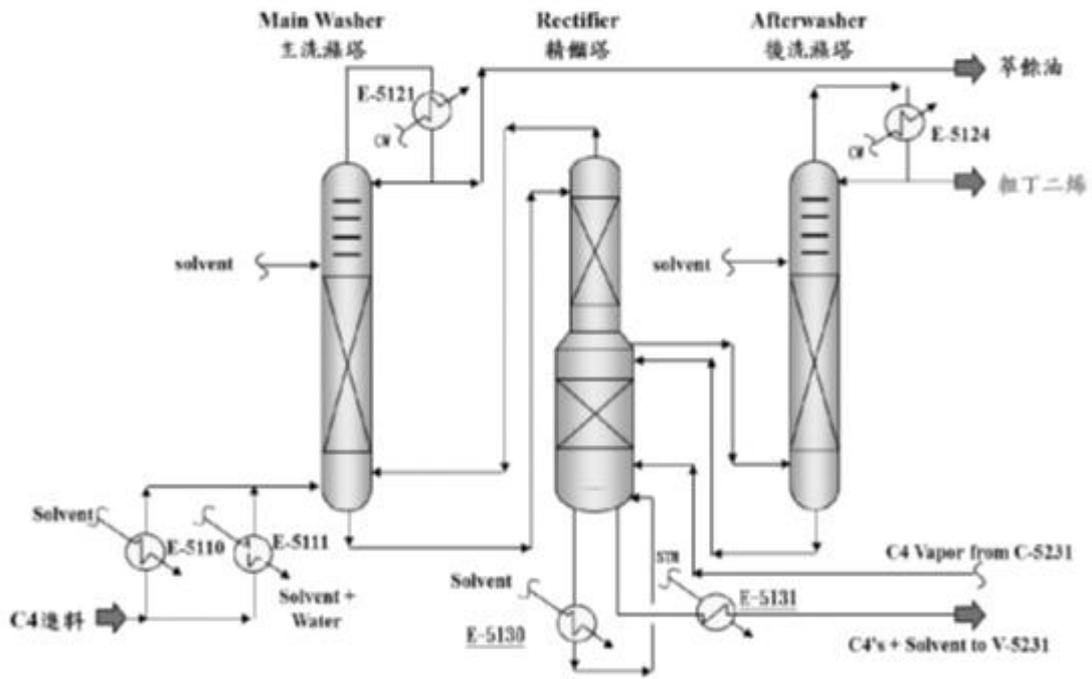


圖 2-6 BASF 公司之丁二烯萃取流程圖

2.2.2 正丁烷脫氫技術生產

丁二烯也可以藉由正丁烷透過觸媒催化脫氫反應來製備，首個用丁烷脫氫法製備丁二烯的工廠於1957年建於美國休士頓。正丁烷脫氫最早起源於Houdry Catadiene製程，使用氧化鉻，載體為氧化鋁的觸媒(chromia-alumina)來催化正丁烷行脫氫反應，在低於一大氣壓與高溫約873K-953K的條件下操作，並以多個固定床反應器(Fix-bed reactor)循環式操作，且週期性的再生觸媒。圖2-7為Houdry Catadiene製程製備丁二烯之流程圖[21-23]。

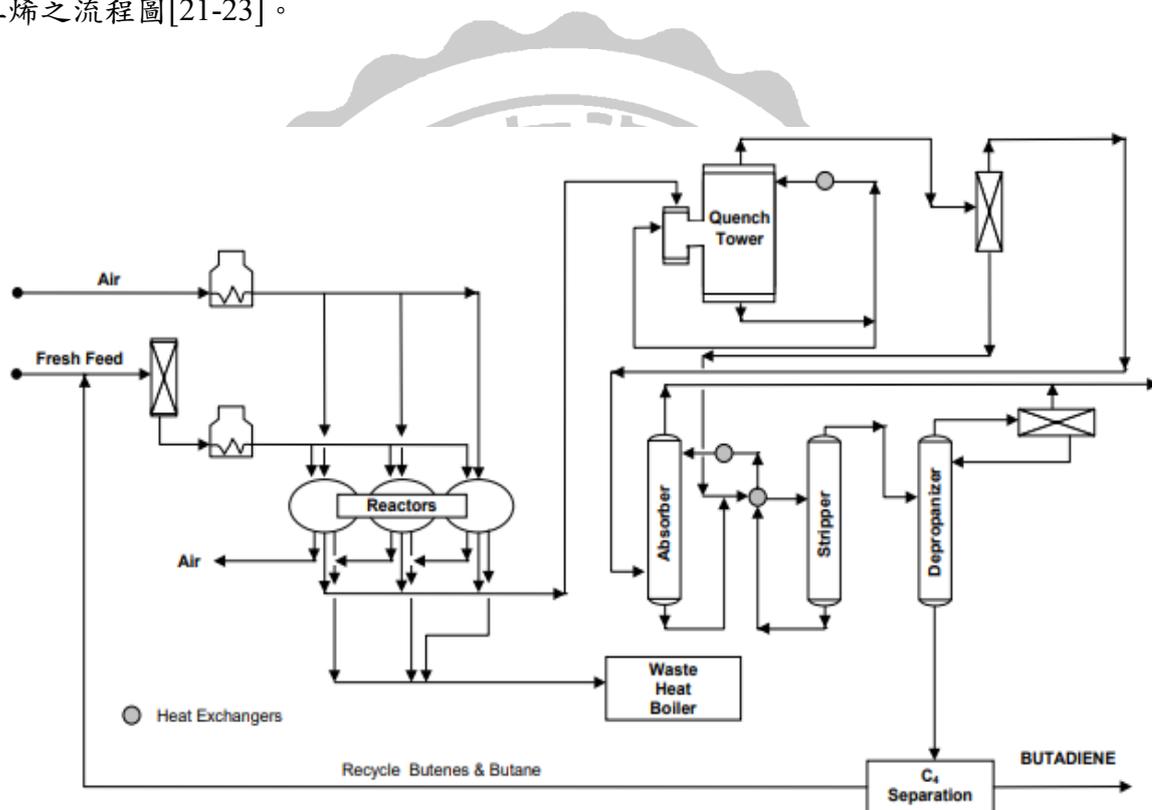


圖 2-7 Houdry Catadiene 製程流程圖

2.3 觸媒的選擇與特性

乙醇轉化成丁二烯反應主要涉及了脫水、脫氫和縮合等反應。由圖 2-1 之反應機制可知，需透過觸媒表面之酸、鹼雙功能方可進行。一般而言，氧化物觸媒為典型的酸鹼觸媒，可藉由改變氧化物的種類、比例或是採用不同的製備方法等，皆會對觸媒的酸鹼性質有所改變，進而影響催化的效能與產物的生成等。

2.3.1 金屬氧化物觸媒之介紹[24-26]

金屬氧化物觸媒的應用十分廣泛，如固體酸觸媒(例: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)，固體鹼觸媒(例: MgO 、 CaO)，氧化觸媒(例: B-V-Mo-Ag-O 、 V-P-O/SiO_2)，化學感測器(例: SnO_2 、 ZnO_2)。其應用原理可能為表面上的酸、鹼性質或觸媒之價層電子變化，亦或是觸媒的氧化、還原能力。但是不可否認的是，在眾多反應中，如酯化反應、氧化反應、還原反應、脫氫反應、脫水反應和加氫裂解等，都和觸媒的酸鹼性質有密切關係，甚至與觸媒的酸鹼強度有高度的相關性。此外，同時具有酸和鹼雙功能性的觸媒，由於其特異的觸媒性質，也在固體觸媒方面開發另一個新的領域。

選擇觸媒時必須注意的物理及化學特性包括:表面積、密度、孔隙體積、黏滯度、孔隙率、化學穩定性、活性位置、路易斯(Lewis)酸鹼位置。決定金屬氧化物催化特性的主要參數是酸度與鹼度。金屬氧化物表面的氫氧官能基形成布朗斯特酸(Bronsted)位置，路易斯酸及路易斯鹼位置則分別位於金屬陽離子及未飽和氧上，而路易斯酸位置與布朗斯特酸位置皆被認為是金屬氧化物表面的活性位置之所在。

2.3.2 二氧化鈦(TiO₂)介紹

二氧化鈦(TiO₂)為一個具有同質異相體的(polymorph)的材料，主要有三種晶體結構，分別為鈦銳礦(anatase)、金紅石(rutile)、板鈦礦(brookite)。其中鈦銳礦和金紅石是大部分商業製程中 TiO₂ 的主體晶體，而板鈦礦較難合成且不穩定所以鮮少被討論。其中以金紅石最為穩定，鈦銳礦在高溫下會轉變成金紅石[27-29]。

在平衡相圖中，於不同溫度或壓力區間可以得到不同的晶體結構，經由相圖中得知需要的結晶相，再藉由控制溫度或壓力即可獲得。圖 2-8 為二氧化鈦(TiO₂)的平衡相圖[30]。

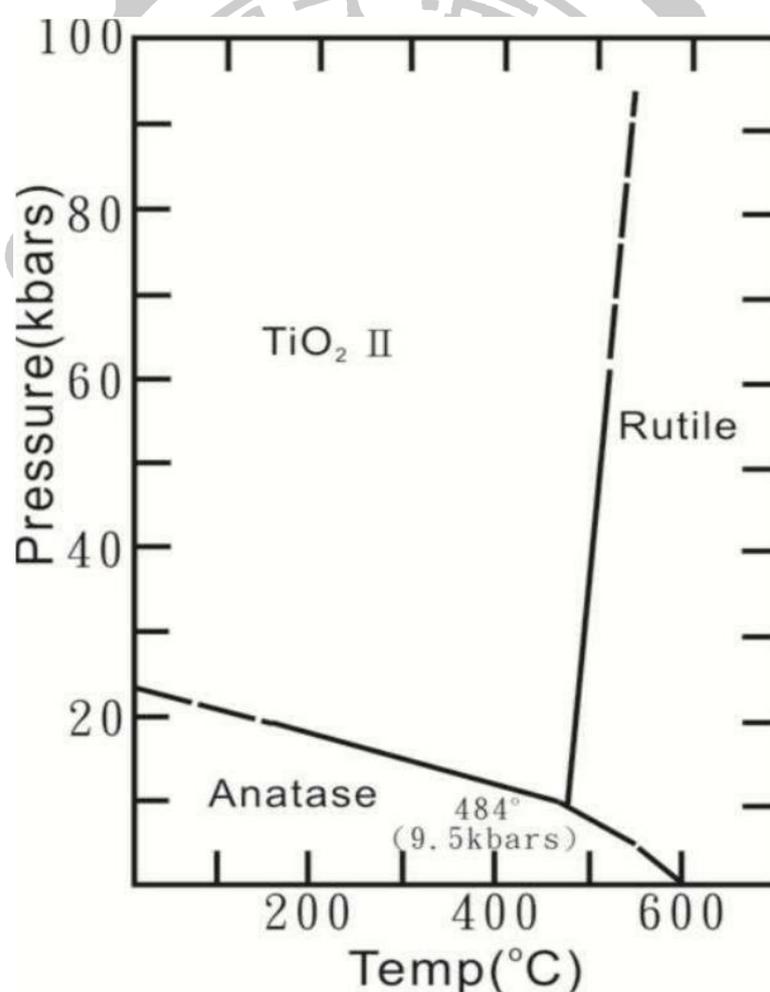


圖 2-8 二氧化鈦(TiO₂)的平衡相圖

由相圖可以得知，當溫度升至 600°C 時，晶體結構會從銳鈦礦轉變成金紅石，金紅石晶相為高溫穩定相，就算溫度回到室溫時也不會轉變回銳鈦礦晶相，也可以藉由熱力學討論出金紅石較銳鈦礦穩定。一般而言，TiO₂ 是屬於弱酸性金屬氧化物，在低溫空氣煅燒時為布朗斯克酸；在高溫空氣煅燒時則為路易士酸，若 TiO₂ 還含有一些 SO₄²⁻ 離子，則為固體超強酸。當 TiO₂ 在氮氣中煅燒的話或在氫氣中還原，會使觸媒表面的鹼量增加，其中 Ti⁺³ 具有還原的性質。以 TiO₂ 為擔體時，若以貴重金屬為觸媒，會導致金屬-擔體之間的強烈作用立(strong metal-support interaction)，其特殊現象與觸媒活性的關聯，引起廣泛的注意。



2.4 觸媒製備方法

2.4.1 化學共沉澱法[31]

化學共沉澱法可視為一種快速的溶膠凝膠，被廣泛應用於製備觸媒或載體的方法之一，操作簡單不複雜。選擇化學性質相似的金屬或擔體前驅鹽(通常為硝酸鹽類)，混合在水溶液中，添加適量的沉澱劑(通常為鹼液，如 NaOH、KOH、NH₄OH 等)，適當調整溶液的 pH 值，使生成物溶解度為過飽和而以氫氧化物(hydroxides)或是含水氧化物(hydrated oxides)的型態沉澱出來，再經過熟化、水洗、過濾、乾燥、煅燒等過程，即可得到奈米級的金屬氧化物粉末。製備的過程中，如果不能適當選擇沉澱劑、適量添加以控制水溶液 pH 值或攪拌不夠均勻的話，可能會造成顆粒大小不均勻或是顆粒團聚等問題，進而造成觸媒反應效果不佳等。

2.4.2 含浸法[31、32]

含浸法為最傳統、最簡單的製備方法，其優點是溶液中含浸成份分佈能較均勻。含浸觸媒方法可以區分為兩種，其中一種為濕式含浸法(wet impregnation)，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，亦會造成不同批次觸媒的金屬含浸量不相等。另一種含浸法為乾式含浸法(dry impregnation)或稱為初濕含浸法(incipient wet impregnation)，將金屬鹽溶解於擔體之臨界含水量中，再逐滴加入擔體中，以確保金屬鹽類完全含浸於擔體中。金屬鹽類經過含浸後都必須經過乾燥及煅燒，即可以將金屬氧化物分佈在擔體上。

第三章 實驗系統

3.1 實驗藥品與儀器

3.1.1 實驗藥品

表 3-1 藥品等級與製造廠商一覽表

藥品名稱	化學式	規格	製造商
四氯化鈦	TiCl ₄	99.9%	SHOWA
四氯化鋯	ZrCl ₄	98%	ACROS
二氧化鈦	TiO ₂	99%	ACROS
乙醇	C ₂ H ₅ OH	99.5%	景明
銨水	NH ₄ OH	28-30% in water	景明
硝酸銀	AgNO ₃	99.8%	SHOWA
硼酸	H ₃ BO ₃	99.5%	SHOWA
氫氧化鉀	KOH	85.0%	SHOWA
吡啶	C ₅ H ₅ N	99.9%	Alfa-Aesar
正丁基胺	C ₄ H ₁₁ N	99%	TEDIA

3.1.2 實驗氣體

表 3-2 氣體純度與供應商一覽表

藥品名稱	化學式	規格	製造商
氮氣	N ₂	99.99%	東洋氣體
空氣	*	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

氬氣	Ar	99.9%	東洋氣體
二氧化碳	CO ₂	99.9%	東洋氣體
氨氣	NH ₄	99.9%	東洋氣體
液態氮	Liquid N ₂	*	霓霓氣體

3.1.3 實驗儀器設備

表 3-3 儀器型號與廠商一覽表

儀器名稱	型號	製造廠商
氮氣流量控制器	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
Mini Pump	NSI-33R	正軒科技
MFC 控制器	PC-540	百德儀器
磁石加熱攪拌器	C-Mag	程揚儀器
熱風循環烘箱	CDV-60	伸隆儀器
加熱帶	TIP-80	亞洲電熱
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
傅立葉轉換紅外線光譜 儀	IR-Prestige-21	SHIMADZU

3.2 觸媒製備

3.2.1 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 觸媒製備 [33、34]

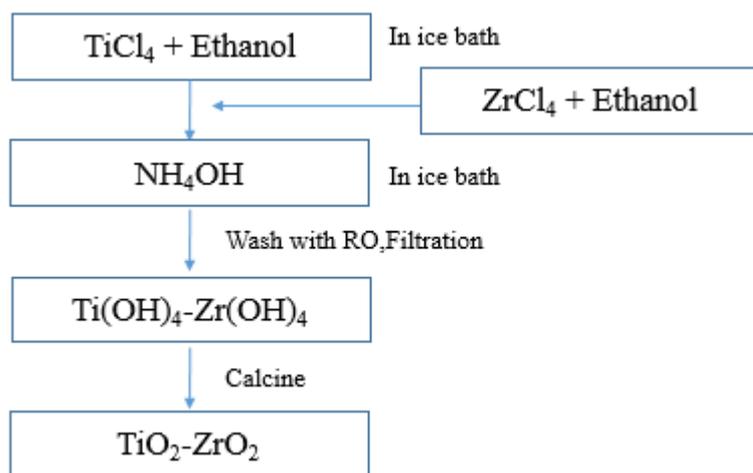


圖 3-1 共沉澱法製備 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 觸媒

在本實驗所使用的觸媒中，主要探討以金屬氧化物觸媒催化乙醇轉化成丁二烯之性能。共沉澱法可視為一種快速的溶膠凝膠法，圖 3-1 為使用共沉澱法製備 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 觸媒的流程圖。

1. 配置定量(顯示於表 3-4)的金屬氯化物 TiCl_4 (Showa,99.9%)、 ZrCl_4 (ACROS,98%)，溶於 60ml 的無水酒精中，配製成無水酒精溶液。而使用無水酒精的目的，為避免金屬前驅物與水先行縮合，造成金屬混合的不均勻。而由於此步驟會釋放大量的熱，所以必須於冰浴中進行。
2. 將混合完畢的溶液，慢慢滴入 160ml 銨水(Showa,28%)進行縮合反應。使用過量的銨水為固定沉澱反應的酸鹼值，在冰浴中反應為固定沉澱反應條件的溫度。
3. 將液體放置於磁石攪拌器，攪動溶液兩個小時，使縮合反應更完全。
4. 使用抽氣過濾，用去離子水反覆清洗 5 次以去除多餘的氯離子，並使用 AgNO_3 檢測，若有氯離子殘留則會形成 AgCl 沉澱物。

- 除水，將濾餅散開並蔭乾 12 個小時，再放置烘箱中以 110°C 烘乾 12 個小時。
- 取出白色固體，磨細之後放置坩鍋中，以每分鐘 1°C，升溫至 550°C 煅燒，並且

$30^{\circ}\text{C} \xrightarrow{1^{\circ}\text{C}/\text{min}} 550^{\circ}\text{C} (4\text{hr})$

維持 4 個小時。

- 煅燒後，取出觸媒，並且秤重，完成觸媒製備。

表 3-4 製備 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 所添加之克數

觸媒	$\text{TiCl}_4(\text{g})$	$\text{ZrCl}_4(\text{g})$
TZ10	18.71	0
TZ91	17.17	2.33
TZ31	5.83	14.23
TZ11	9.47	11.43
TZ13	4.75	17.48
TZ19	1.91	20.99
TZ01	0	23.34

(TZ11 為 TiO_2 與 ZrO_2 的 mole 數比為 1:1)

3.2.2 B_2O_3/TiO_2 與 K_2O/TiO_2 觸媒製備[33-35]

含浸法為一種常見的觸媒製備方法，且製備方法簡單。在本實驗中，採用含浸法製備 B_2O_3/TiO_2 與 K_2O/TiO_2 觸媒，其製備步驟如下：

1. 將 0.0088g 的 H_3BO_3 溶於已知量(1ml)之去離子水中，並慢慢滴在 5g 的 TiO_2 (煅燒溫度 823K)上，此時不斷地用玻棒攪拌之，使其均勻分布。
2. 含浸完後之固體，陰乾 24 小時，並偶爾加以攪拌，再將其放置於烘箱中以 110°C 烘乾 12 個小時。
3. 取出固體，磨細之後放置坩鍋中，以每分鐘 1°C，升溫至 550°C 煅燒，並且維持

2 個小時。
 $30^\circ C \xrightarrow{1^\circ C/min} 550^\circ C (2hr)$

而 K_2O/TiO_2 觸媒製備方法同 B_2O_3/TiO_2 ，不同的是使用 KOH 水溶液，將 0.0059g 的 KOH 溶於已知量(1ml) 之去離子水中。

3.3 乙醇轉化成丁二烯之反應

在本實驗中，使用 U 型石英填充床反應器，以質量流量計控制載流氮氣流量，使用 Mini Pump 將乙醇打入管件中，並以溫度控制器來控制高溫爐溫度及升溫速率，裝置如圖 3-2 所示。

實驗步驟如下：

1. 秤取約 0.2g 的 TiO_2 觸媒，放入乾燥後的 U 型石英填充床反應器中。
2. 將反應器放置於高溫管狀爐中，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 360°C 。
4. 當到達反應溫度時，開啟 Mini Pump 與流量控制器，進料乙醇利用 Mini Pump 以 0.05 ml/min 流量將其連續帶入管件中，所有反應系統的管件皆纏繞加熱帶使溫度控制在 140°C 以確保液態乙醇完全氣化，利用質量流量計控制載流氮氣，以 40 ml/min 流量將氣態乙醇帶入反應器中，並開始計時。
5. 以氣密針抽取 0.5 ml 反應器出口的樣品氣體，並以氣相層析儀(GC)進行產物分析。

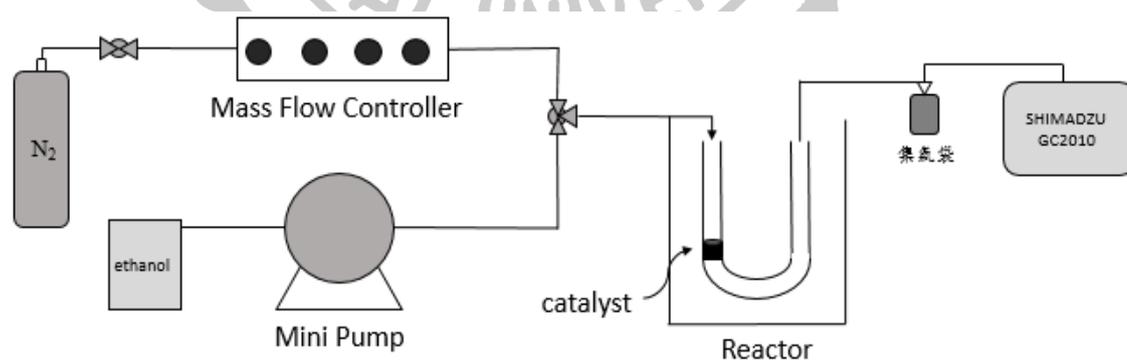


圖 3-2 乙醇轉化成丁二烯之裝置圖

3.4 產物分析

本實驗產物分析以氣相層析儀分析為主，透過產物的滯留時間及波峰面積進行定性與定量分析。

3.4.1 氣相層析儀分析(GC)

氣相層析儀，其裝置示意如圖 3-3 所示，分析原理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(carried gas)的流動來帶動氣化後的樣品，通過一個分離用的管柱(column)，而管柱中充填了固相的載體，固相的載體表面則具有一層薄薄的液體薄膜，當樣品通過時，一方面氣相的載流氣體會帶動樣品往前進，但是因為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，而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，最後導致混合物能夠被分離。

本實驗分析產物時採用 SHIMADZU GC-2010 氣相層析儀。當 GC 偵測並得到訊號傳輸至電腦，利用 SHIMADZU 的積分軟體，可獲得各個產物的波峰面積。儀器條件設定隨管柱類型和分析物的不同而有所改變，儀器分析條件設定如表 3-5 所示。

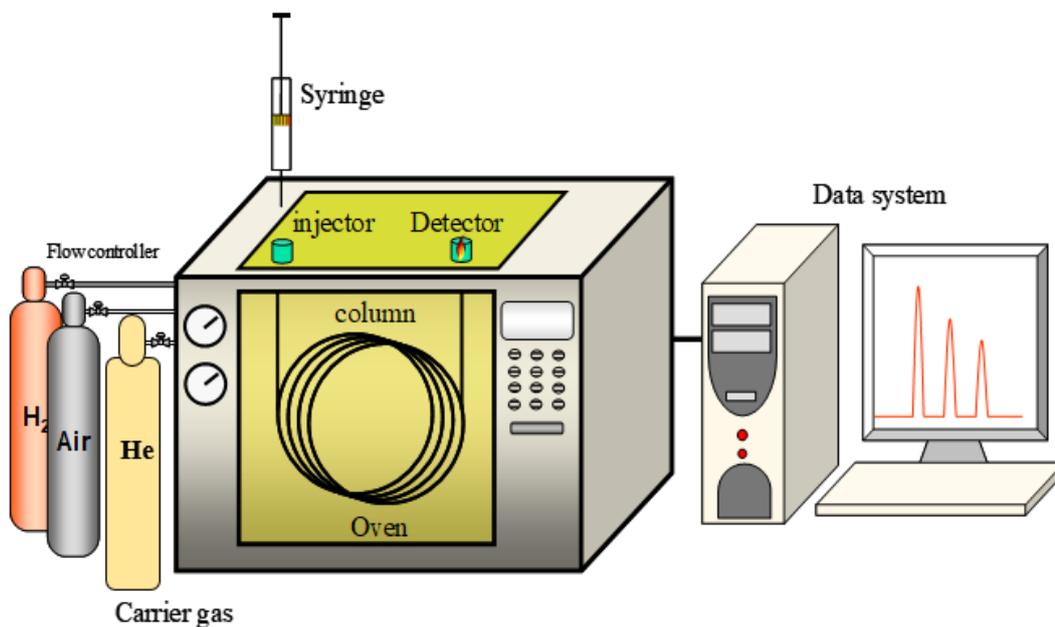


圖 3-3 GC 裝置示意圖

表 3-5 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.	60°C
Time for initial temp.	1min
Heating rate	20°C/min
Oven final temp.	180°C
Time for final temp.	1min
Column :	TC-BOND U(30m x 0.53mm,20.00um)
Carrier gas:	helium
Linear velocity :	125.3 cm/sec

3.4.2 火焰離子偵測器(FID)

FID 示意圖如圖 3-4 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，主要目的為分析碳、氫之有機化合物。

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作用並造成嚴重的問題，故在低水與氧雜質下須有載體氣體，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亦極為靈敏。

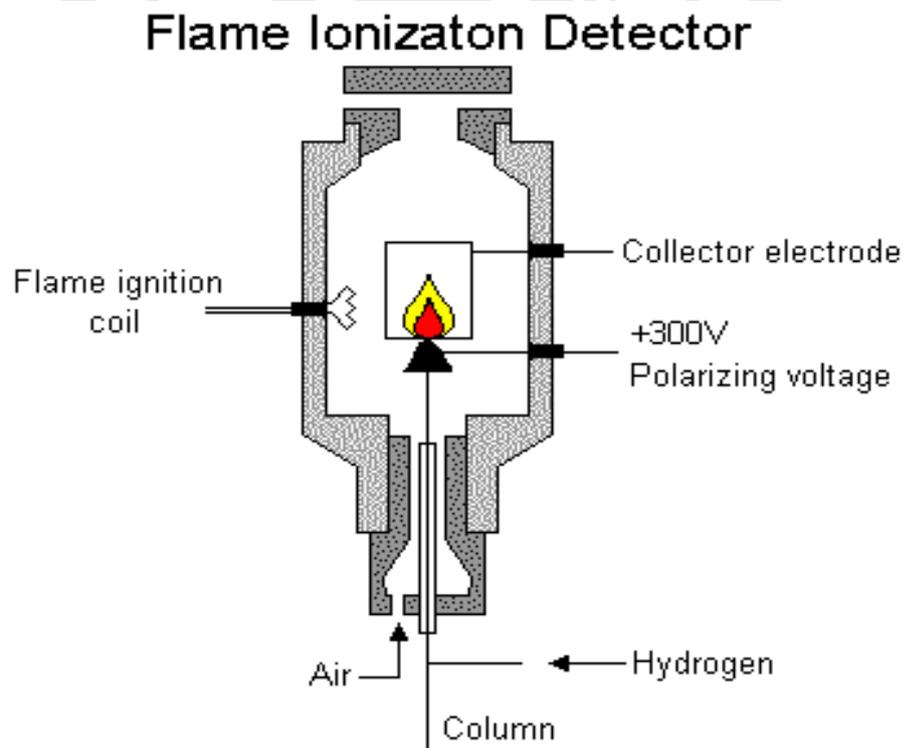


圖 3-4 FID 裝置示意圖

3.4.3 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，再利用不同樣品其滯留時間不同的原理，辨識出樣品之性質。圖 3-5 及表 3-6 為乙醇轉化成丁二烯反應後產物定性分析之結果。

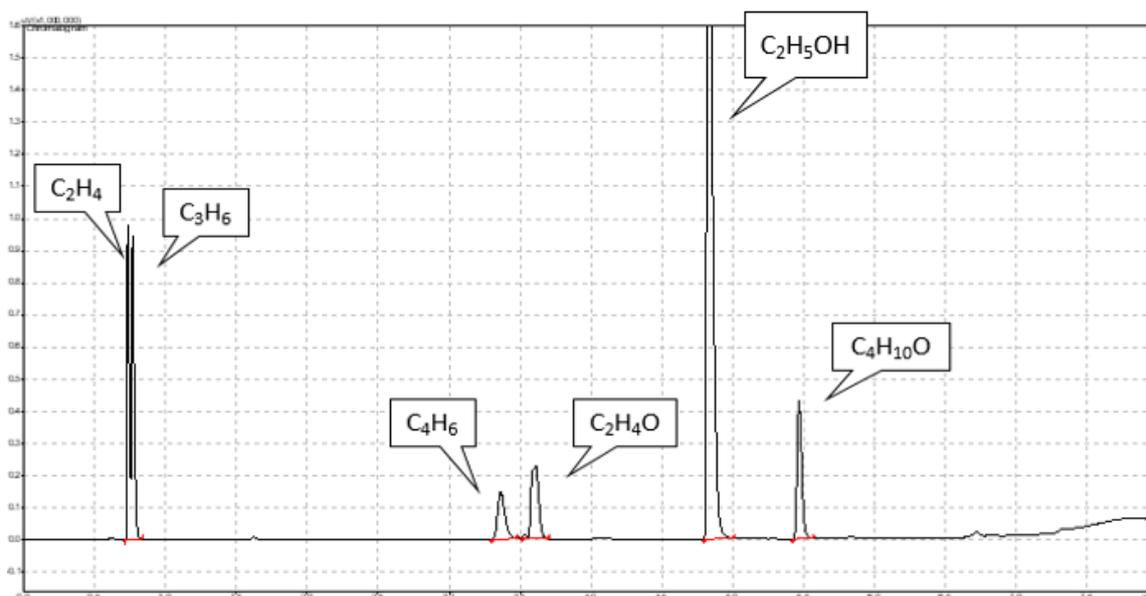


圖 3-5 乙醇轉化成丁二烯反應產物之滯留時間圖

表 3-6 乙醇轉化成丁二烯反應產物之滯留時間

樣品成分	滯留時間
C ₂ H ₄	0.761
C ₃ H ₆	0.803
C ₄ H ₆	3.365
C ₂ H ₄ O	3.611
C ₂ H ₅ OH	4.832
C ₄ H ₁₀ O	5.468

3.4.4 定量分析

本實驗產物使用氣相層析儀進行分析，故須先建立反應物及最終產物的檢量線，以便進行定量分析。藉由將以知濃度的樣品注入氣相層析儀，並由積分儀所示波鋒面積和濃度關係作一線性關係圖，得到樣品的校正曲線。圖 3-6 至圖 3-9 為反應產物之校正取線圖。

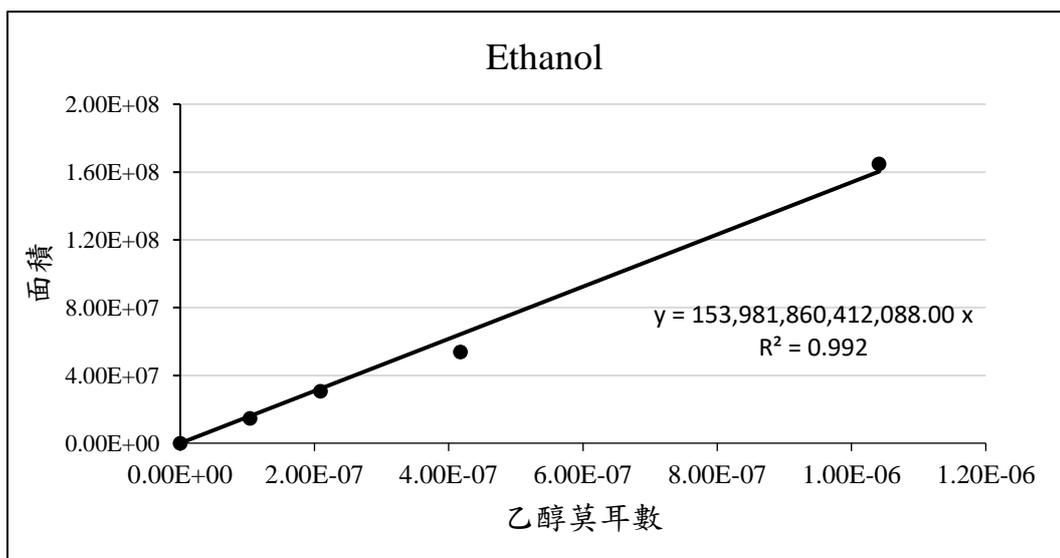


圖 3-6 乙醇校正曲線

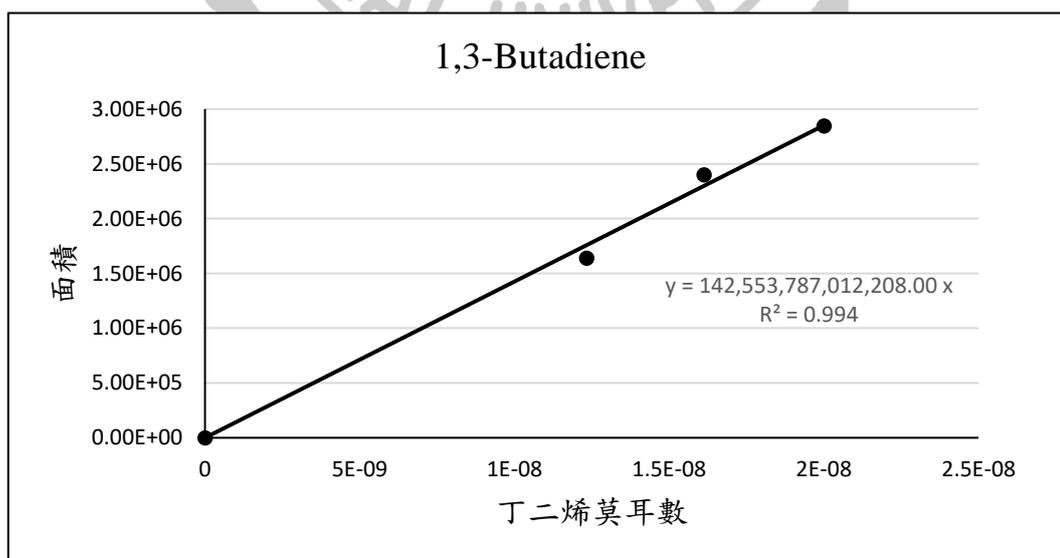


圖 3-7 丁二烯校正曲線

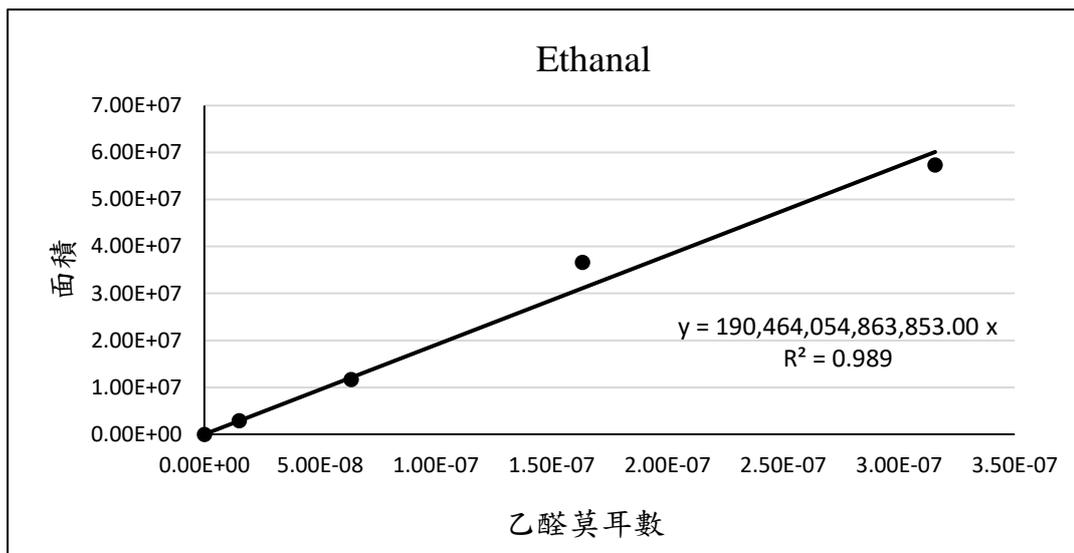


圖 3-8 乙醛校正曲線

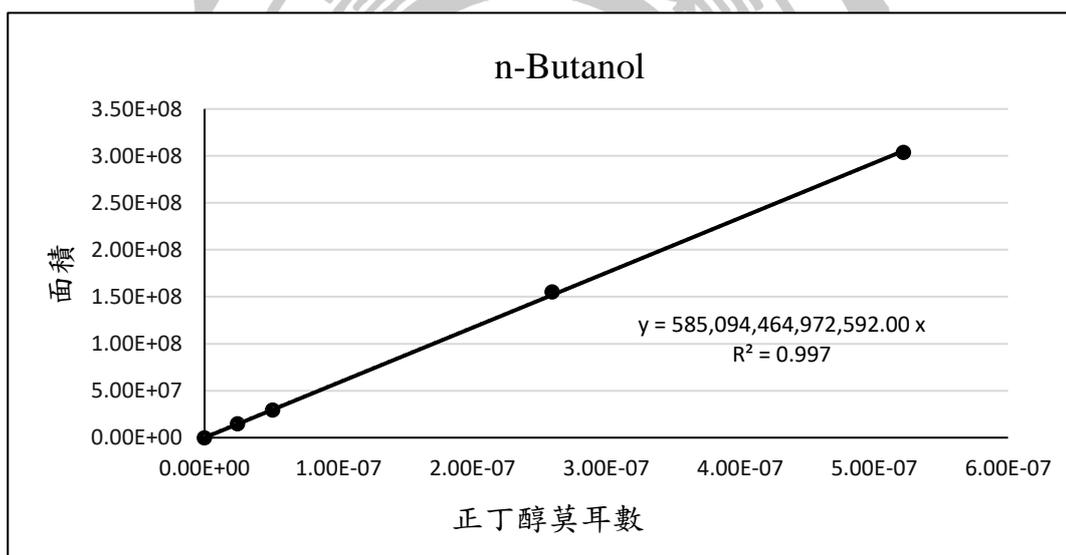


圖 3-9 正丁醇校正曲線

3.5 熱場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

掃描式電子顯微鏡如圖 3-10 所示，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 分析原理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)。由於 SEM 是利用電子束撞擊樣品表片來成像，而熱場發射式電子槍則比一般電子槍所使用之鎢燈絲和六硼化鎢燈絲的亮度又分別高出 10~100 倍，同時電子能量散佈僅為 0.2~0.3 eV，所以目前市售的高解析度掃描式顯微鏡都是採用熱場發式電子槍。

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 flushing 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。所用儀器機型為 JSM-7000F。



圖 3-10 熱場發射掃描式電子顯微鏡

3.6 能量散佈分析儀(EDS)

能量散佈分析儀的分析原理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，減少電子電洞在對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 光的分析方法中，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。

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

3.7 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} Å ~ 100 Å 左右，而用於 X 射線光譜學的 X 射線波長範圍則大約 0.1 Å ~ 25 Å。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 40 kv 與 30 mA。XRD 所用儀器之機型為 SHIMAZU XRD-6000。

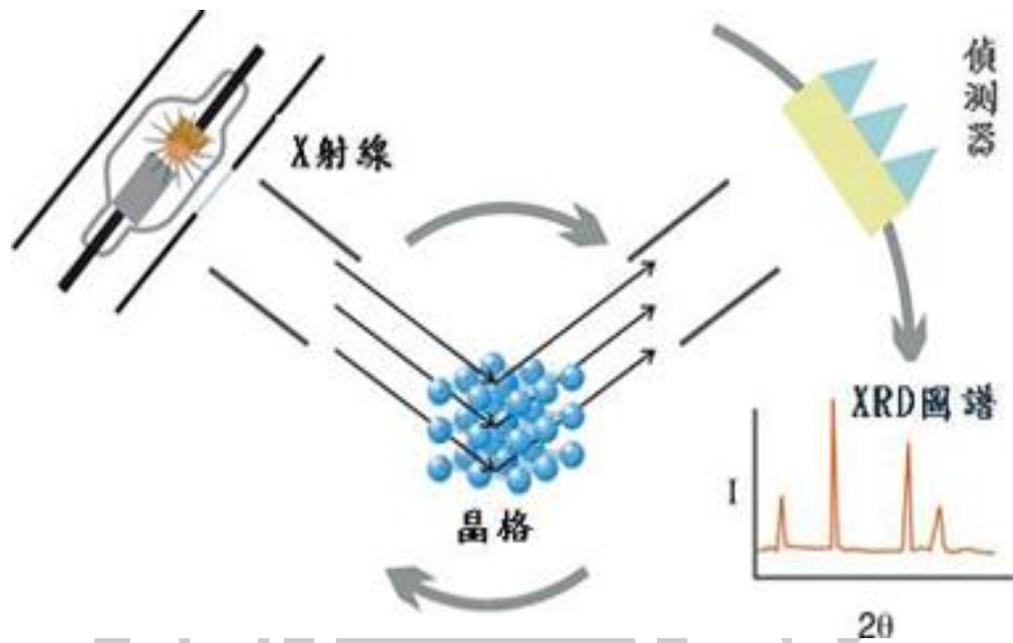


圖 3-11 X 光繞射分析原理示意圖

3.8 比表面積與孔洞分析實驗(BET)

3.8.1 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。而孔徑的大小則藉由不等量氮氣吸附觸媒的孔洞中，再分別以氫氣填充，由此可得出吸附前後所吸附上去的量使吸附所走的路線與脫附所走的路線為不可逆狀態，除脫附曲線吸附量比吸附曲線來得高外，相同吸附量所對應之相對壓力也較低，使吸附與脫附曲線出現一迴圈狀態，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，進而求出固體的表面積。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 3-12 所示。

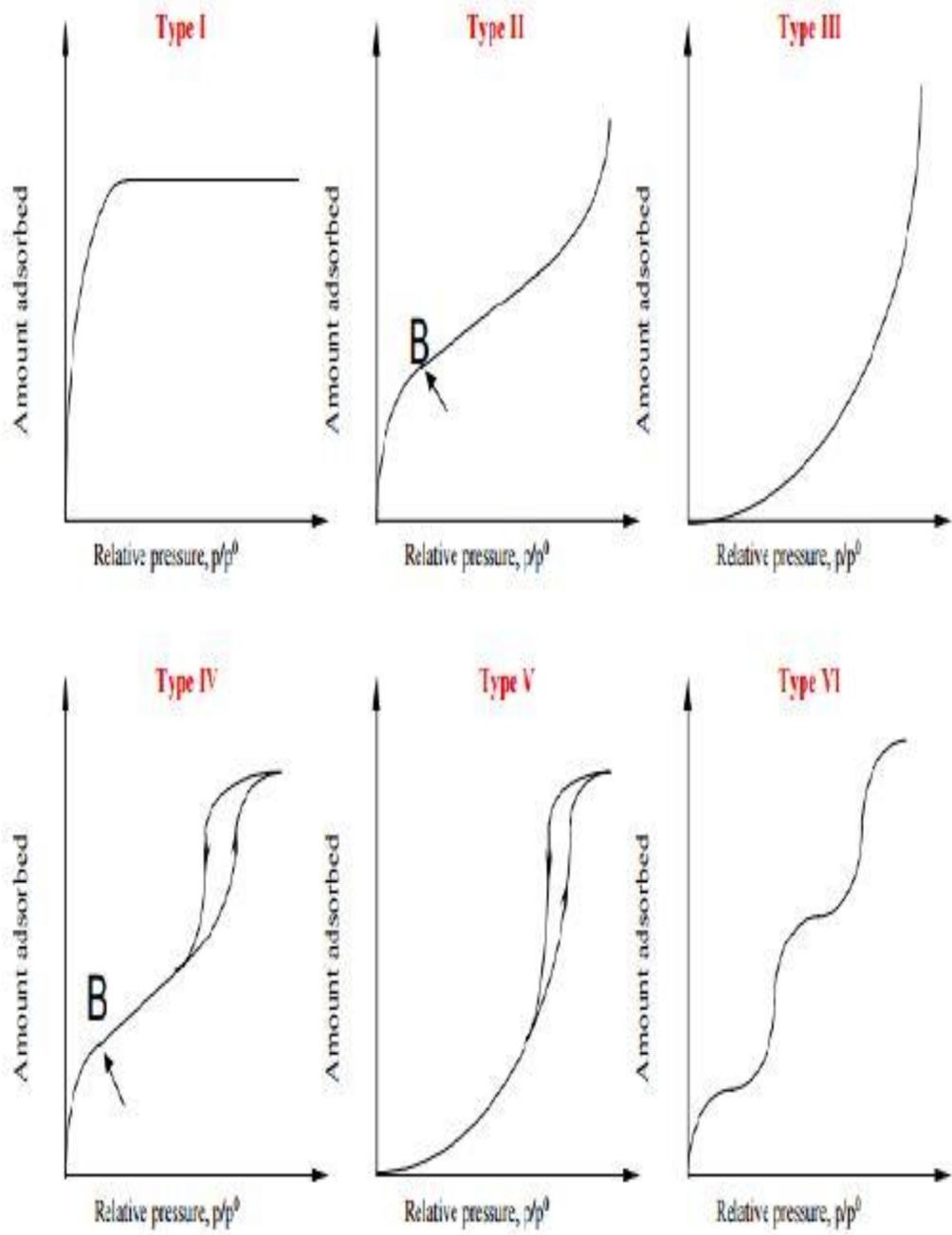


圖 3-12 吸附曲線的形式

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 ~ 0.350 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。

3.8.2 BET 表面積及孔徑大小之測定實驗

觸媒之表面積測定利用 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。

3.9 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)

傅立葉轉換紅外線光譜儀的分析原理是利用光源所發出之紅外光通過光圈(Aperture)，進入干涉計(interferometer)，及光源照射在鍍著一層鍺(Ge)之溴化鉀(KBr)分割板(Beam-Splitter)，此分割板可讓入射光，一半穿透，另一半則反射。入射光經分割板使一半光束照射在固定鏡上，另一半光束照射在移動鏡上，此兩光束再反射至分割板上，從固定鏡反射回來之光束，再透過分割板與從移動鏡反射回來之光束經分割板反射彼此重合干涉。

分析的樣品製作可視預測物之性質而有不同之作法，一般粉末多利用與溴化鉀依比例(1:100)均勻混合，再利用壓錠機壓錠成片，樣品即製作成功。最後將樣品置入傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)中，掃描波長設定範圍為 400 至 4000cm^{-1} 即可進行分析。本實驗儀器廠牌為 SHIMAZU 而型號為 IR-Prestige-21。



3.9.1 吡啶吸附之傅立葉轉換紅外光譜分析(Pyridine-IR)

將觸媒利用 CVD 法將 Pyridine 吸附在觸媒上，裝置如圖 3-13 所示，再透過吡啶吸附之紅外光譜來進一步探討觸媒表面酸性之結果

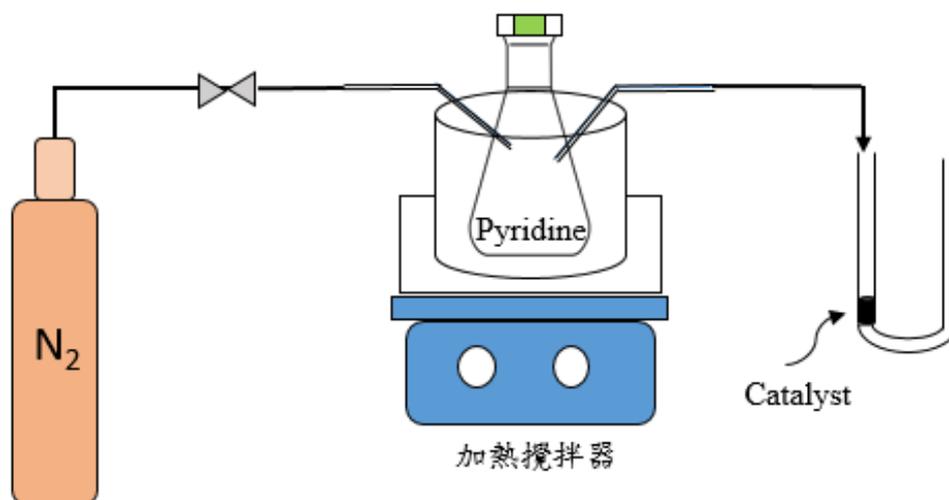


圖 3-13 Pyridine 利用 CVD 法吸附於觸媒上之裝置圖

實驗步驟如下：

1. 秤取觸媒約 0.1 g (觸媒在吸附實驗前皆須以 100°C 乾燥 12 個小時) 及 Pyridine 5 ml。
2. 將乾燥後之觸媒放入 U 型管中，Pyridine 放置於錐形瓶中。
3. 以隔水加熱法，將溫度控制在 65°C 加熱 Pyridine，讓 Pyridine 可以揮發，並開啟載流氣體氮氣以流速 250 ml/min 將揮發的 Pyridine 帶入 U 型管，使觸媒進行吸附持續 1 個小時。
4. 卸下錐形瓶，將氮氣管線直接連接 U 型管並通入氮氣約 5 分鐘，使物理吸附於觸媒之 Pyridine 脫附。
5. 取出觸媒並使用壓錠機壓錠，使用 FTIR 分析結果。

3.9.2 二氧化碳吸附之傅立葉轉換紅外光譜分析(CO₂-IR)

相較於吡啶，吸附二氧化碳分子通常則被用來分析觸媒表面之鹼性，裝置如圖 3-14。

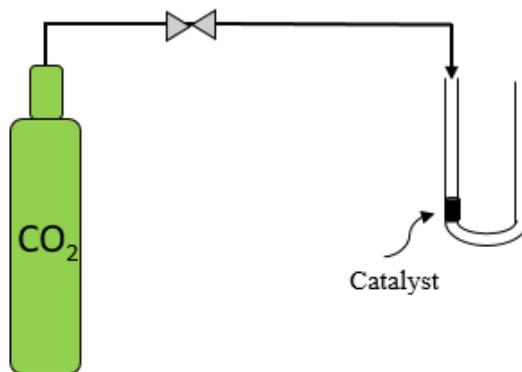


圖 3-14 CO₂ 利用 CVD 法吸附於觸媒上之裝置圖

實驗步驟如下：

1. 秤取觸媒約 0.1 g (觸媒在吸附實驗前皆須以 100°C 乾燥 12 個小時)。
2. 將乾燥後之觸媒放入 U 型管中。
3. 開啟二氧化碳氣體以流速 50 ml/min 流入 U 型管，使觸媒進行吸附持續 2 個小時。
4. 將二氧化碳氣體改成氮氣氣體並以流速 250 ml/min 通入 U 型管持續約 5 分鐘，使物理吸附於觸媒之 CO₂ 脫附。
5. 取出觸媒並使用壓錠機壓錠，使用 FTIR 分析結果。

3.10 熱重分析儀(TGA)

熱重分析儀為熱分析技術的一種儀器，而熱分析定義是在程序控制溫度下，測量物質之物理性質與溫度關係的技術；而國際熱分析協會(International Conference for thermal Analysis, ICTA)以測定物理量及性質之不同分類成 17 種分析技術，如熱重法(TGA)、微分熱重法(DTG)及差式掃描熱分析法(DSC)等。

熱重分析具有能夠做程序溫度控制的加熱爐及溫度控制器，樣品置於加熱爐內的一個微型天平上，觀察物質在升溫過程中之重量變化；記錄的熱重量曲線，以質量作為縱座標，溫度或時間作為橫坐標來作圖。而熱重分析儀可用來研究物質隨溫度變化而產生的物理和化學變化，可連續記錄失重曲線，具有高解析度、高靈敏度及不同狀況、溫度下能簡單且方便量測重量變化等優點。



3.11 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，為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。



第四章 實驗結果與討論

本研究是以含二氧化鈦之金屬氧化物觸媒為主體進行乙醇轉化成丁二烯之反應，探討添加物與其含量對於二氧化鈦觸媒催化乙醇轉化率、丁二烯產率和選擇率之影響，改變之實驗條件包括反應溫度及觸媒之重量，以找出觸媒最佳的反應條件，並以下列之特性分析來探討觸媒的物理性質。

1. 場發式電子顯微鏡(FE-SEM)之分析
2. X 能量散譜儀(EDS)之分析
3. X 光繞射分析儀(XRD)之分析
4. 表面積與孔洞測定儀(BET)之分析
5. 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)之分析
6. 熱重分析儀(TGA)之分析
7. 感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP-AES)之分析

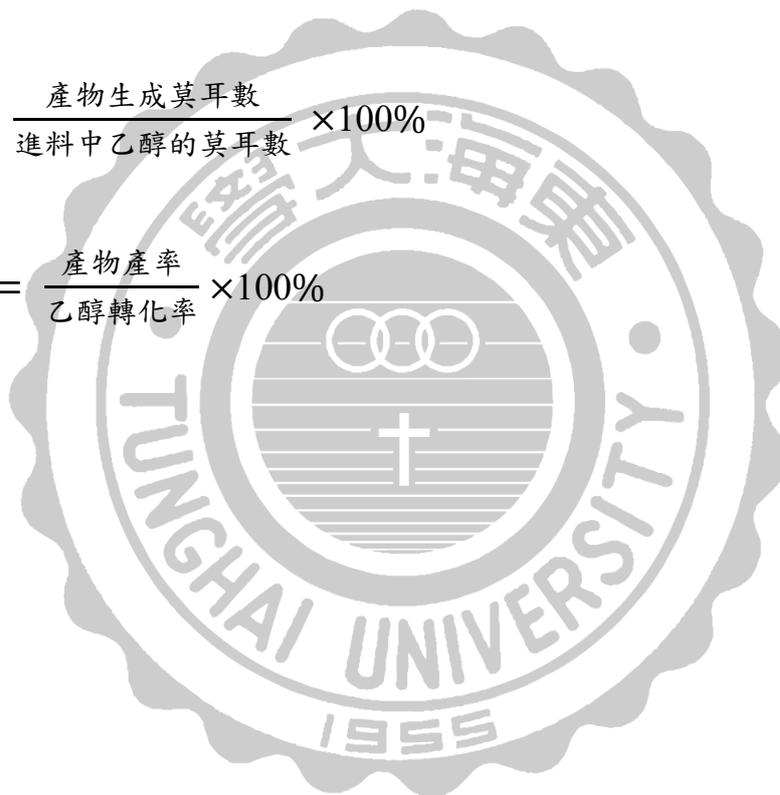
4.1 轉化率、產率及選擇率之定義

為比較不同操作條件下乙醇轉化成丁二烯反應之優劣，因此定義反應之轉化率、產率及選擇率。乙醇為單一反應物，因此反應之轉化率以乙醇為基準(Basis)。茲將轉化率、產率及選擇率定義如下：

$$\text{轉化率} = \frac{\text{進料中乙醇莫耳數} - \text{反應後乙醇莫耳數}}{\text{進料中乙醇莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{產率} = \frac{\text{產物生成莫耳數}}{\text{進料中乙醇的莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{選擇率} = \frac{\text{產物產率}}{\text{乙醇轉化率}} \times 100\%$$



4.2 觸媒活性探討

此部分探討觸媒對於反應活性的影響，主要為使用共沉澱法製備觸媒，製備不同比例的 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 金屬氧化物觸媒，並比較其反應差異。

反應條件如下：

反應溫度: $360\text{ }^\circ\text{C}$

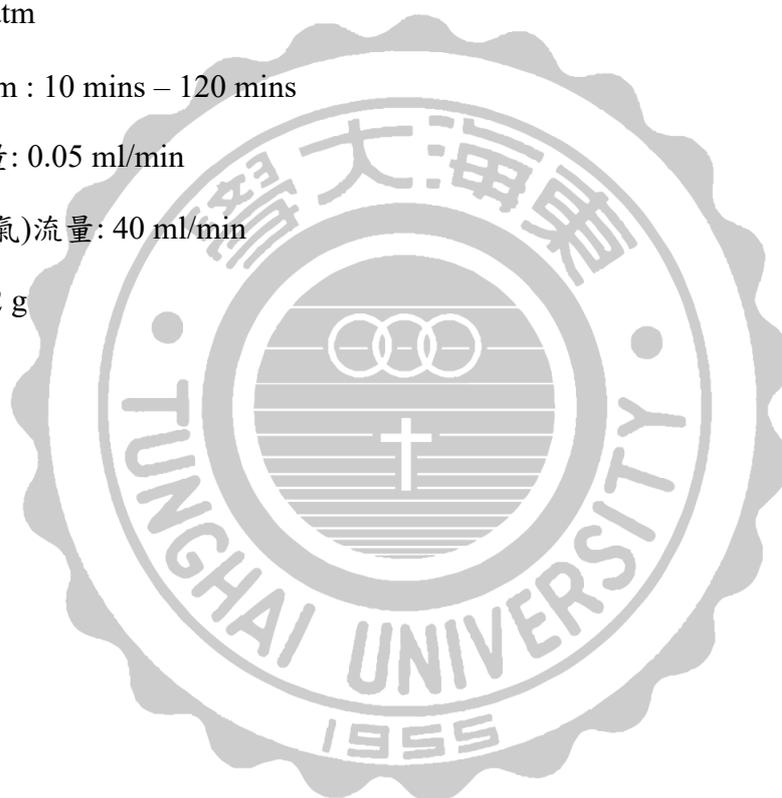
反應壓力: 1 atm

Time on stream : 10 mins – 120 mins

乙醇進料流量: 0.05 ml/min

載流氣體(氮氣)流量: 40 ml/min

觸媒重量: 0.2 g



4.2.1 TiO₂-ZrO₂ 之雙金屬氧化觸媒對反應之影響

表 4-1、4-2 和 4-3 與圖 4-1、4-2 和 4-3 分別為不同 Ti/Zr 比例之觸媒，對於乙醇轉化成丁二烯反應之轉化率、產率和選擇率的影響，其中 X 代表乙醇轉化率、Y 代表產率、S 代表選擇率，下標 i 為反應開始 10 mins 的結果，下標 f 為反應結束後時 120 mins 的結果。

在前面第二節有討論到乙醇轉化成丁二烯反應有可能會生成的產物，有丁二烯、乙醛、乙烯、丙烯與正丁醇，而其生成的反應機構如第二節的圖 2-2 所示。由表 4-1 與圖 4-1 可以得知，TZ91 有最高的轉化率(42.31%)。由表 4-2、4-3 與圖 4-2、4-3 可以得知，以沉澱法製備之 TiO₂ 觸媒在乙醇轉化成丁二烯反應中有最佳的丁二烯產率(9.68%)及最佳的丁二烯選擇率(23.61%)。因二氧化鋯屬於偏酸性觸媒，添加更多 ZrCl₄ 會使 ZrO₂ 量上升，導致觸媒整體偏酸性。由表 4-2 可知，副產物乙烯的產率及其選擇率會隨著 ZrO₂ 的含量增加而上升，使丁二烯的產率和選擇率下降。因此沉澱法製備之 TiO₂ 有最佳的催化效果，所以我們對 TiO₂ 進行了更進一步的探討。

表 4-1 不同莫耳比之 TiO₂-ZrO₂ 觸媒對反應轉化率的影響

觸媒種類	X _i (%)	X _f (%)
TZ10	40.98	26.87
TZ91	42.31	24.69
TZ31	37.95	17.76
TZ11	37.44	24.62
TZ13	35.11	21.82
TZ19	29.85	16.89
TZ01	30.75	15.31

表 4-2 不同莫耳比之 TiO₂-ZrO₂ 觸媒對反應產率的影響

觸媒種類	Y _i /Y _f (%)				
	Butadiene	Ethanal	Ethene	Propene	n-Butanol
TZ10	9.68 / 6.04	8.62 / 4.67	6.39 / 6.12	3.11 / 1.85	2.44 / 1.19
TZ91	8.66 / 4.20	8.15 / 4.26	6.94 / 4.98	2.96 / 1.76	2.86 / 1.56
TZ31	6.18 / 2.45	8.99 / 4.63	9.45 / 5.78	4.29 / 2.85	1.56 / 0.68
TZ11	7.43 / 3.51	10.44 / 5.70	9.68 / 5.70	5.75 / 5.55	2.91 / 1.69
TZ13	5.47 / 2.85	8.06 / 3.88	10.93 / 8.18	3.19 / 1.70	1.64 / 1.12
TZ19	3.22 / 1.63	6.17 / 3.16	13.07 / 8.46	0.0 / 0.0	1.28 / 0.56
TZ01	3.04 / 1.45	6.07 / 1.68	16.26 / 9.38	0.0 / 0.0	1.09 / 0.54

表 4-3 不同莫耳比 TiO₂-ZrO₂ 觸媒對反應選擇率之影響

觸媒種類	Si / Sf (%)				
	Butadiene	Ethanal	Ethene	Propene	n-Butanol
TZ10	23.61/22.48	21.04/17.39	15.60/22.77	7.58 / 6.90	5.95 / 4.44
TZ91	20.46/16.99	19.27/17.23	16.39/20.17	6.98 / 7.14	6.75 / 6.31
TZ31	16.28/13.79	23.69/26.07	24.91/32.58	11.30/16.07	4.10 / 3.86
TZ11	19.83/14.27	27.87/23.16	25.85/23.17	15.35/22.52	7.78 / 6.88
TZ13	15.58/11.65	22.94/17.77	31.12/37.49	9.09 / 7.79	4.66 / 5.14
TZ19	10.78/9.64	20.66/18.68	43.78/50.07	0.0 / 0.0	4.30 / 3.36
TZ01	11.02/9.47	19.74/10.96	52.88/61.26	0.0 / 0.0	3.56 / 3.58

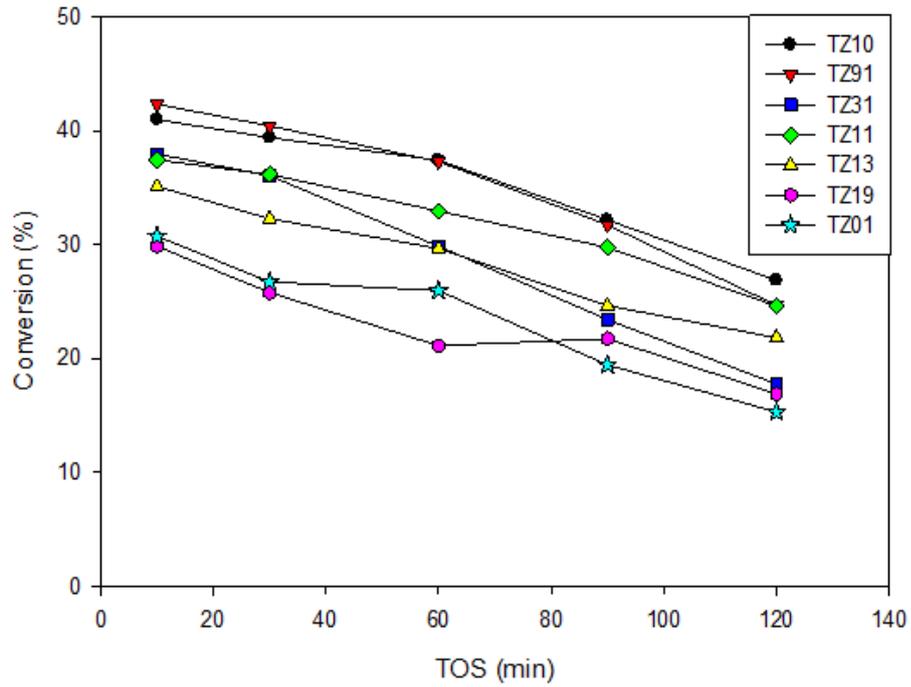
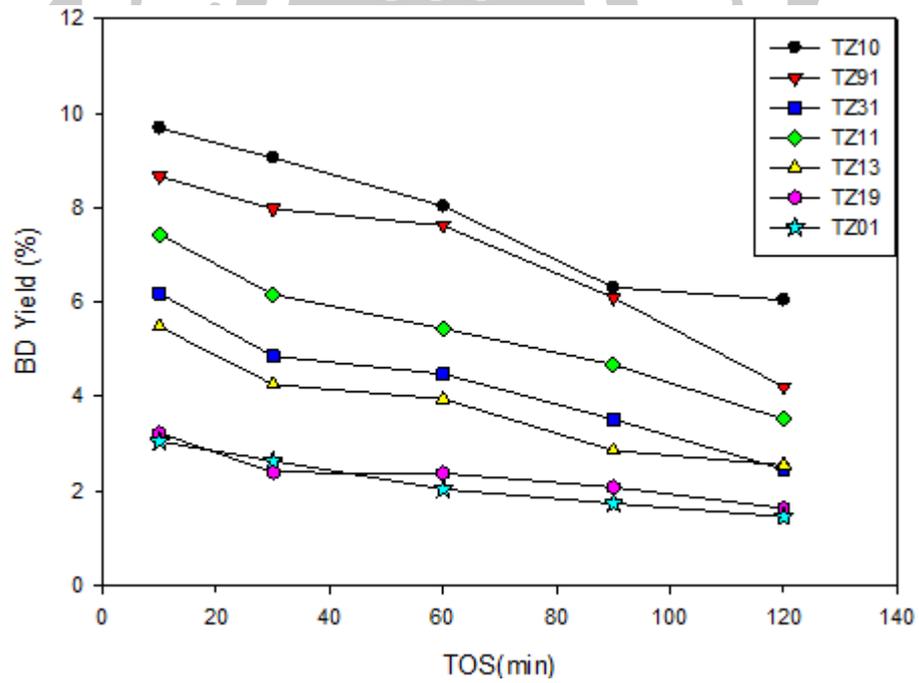
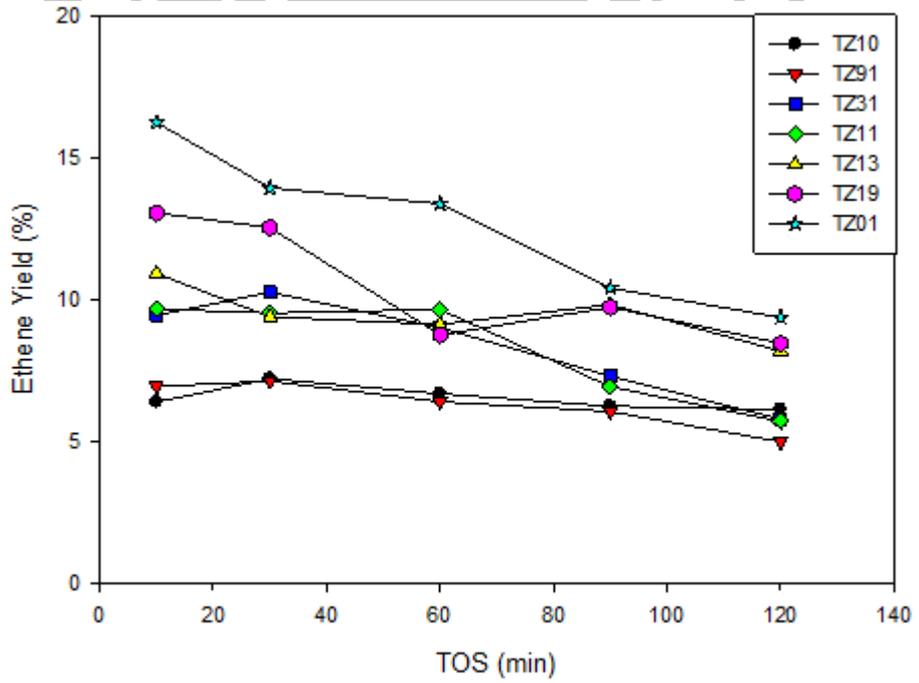
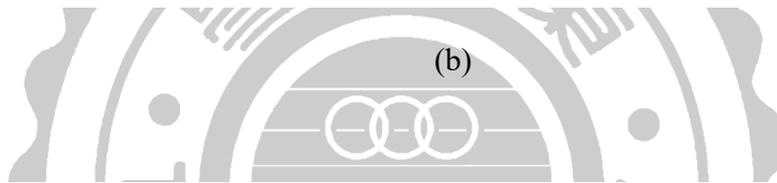
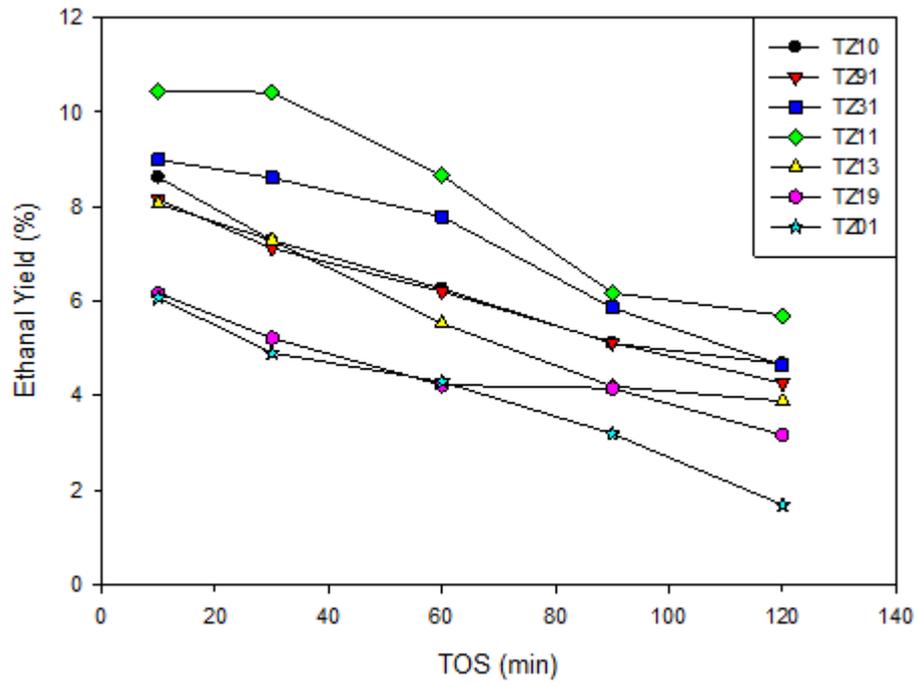


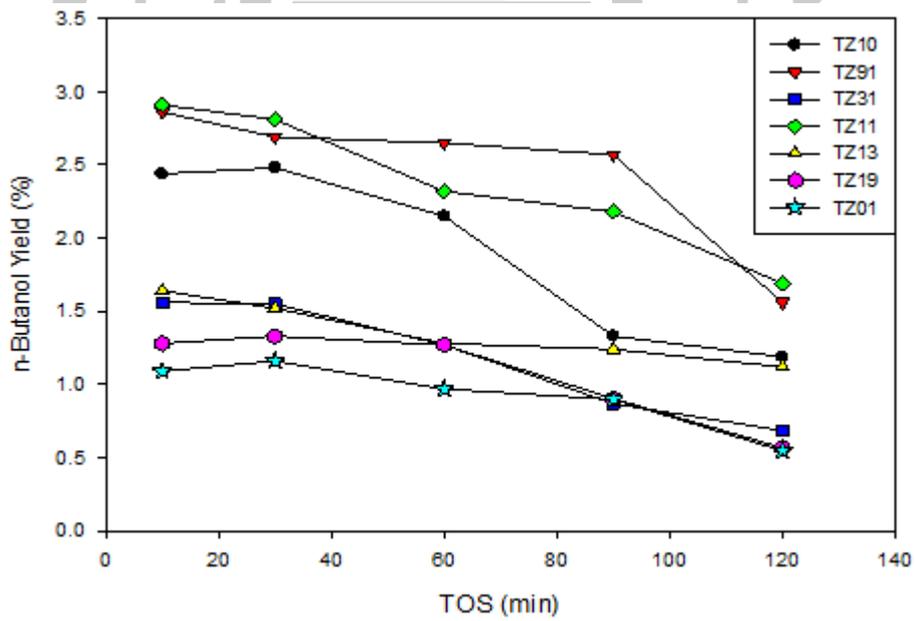
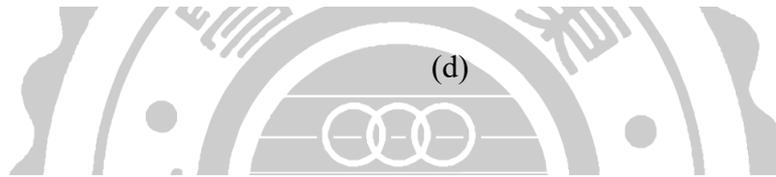
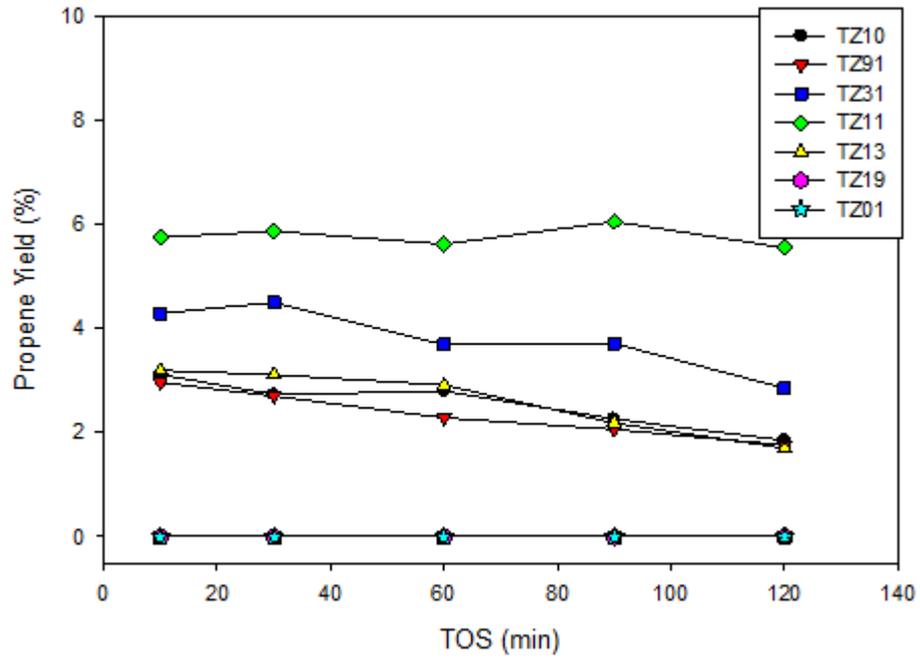
圖 4-1 不同莫耳比 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 觸媒對反應轉化率之影響



(a)



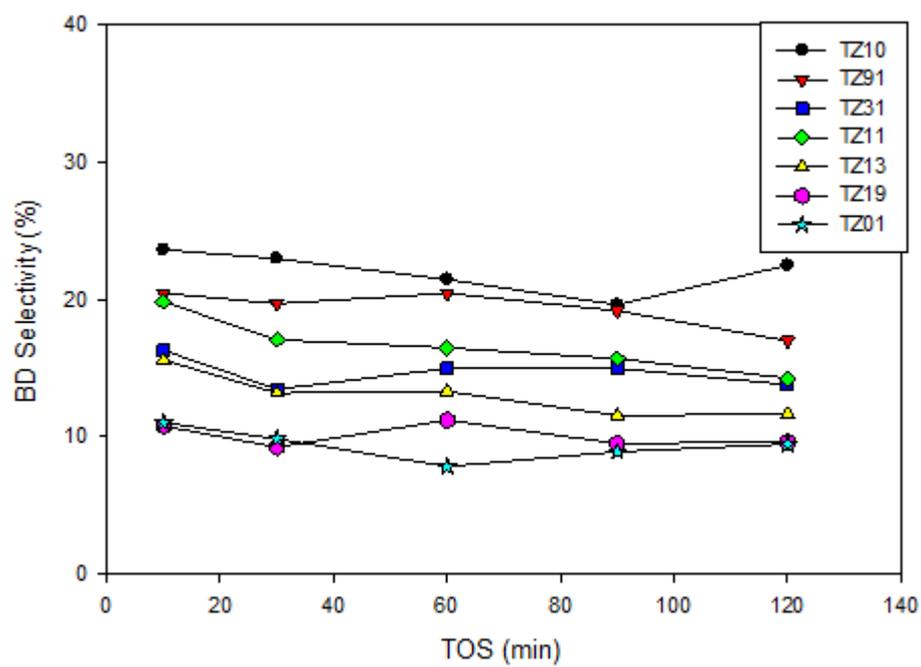
(c)



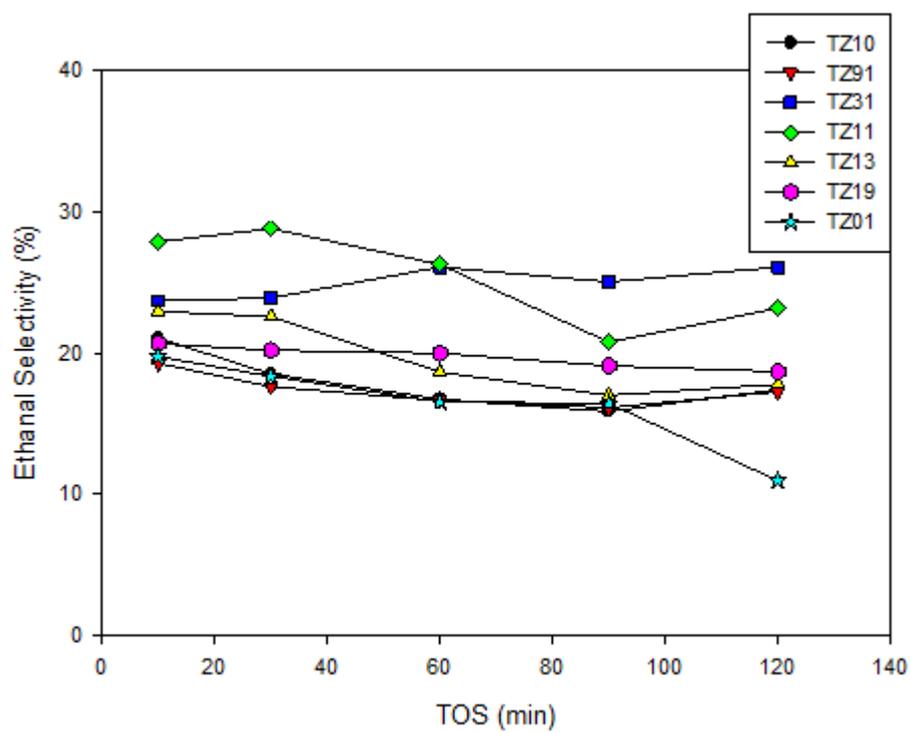
(e)

圖 4-2 不同莫耳比 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 觸媒對各產率之影響

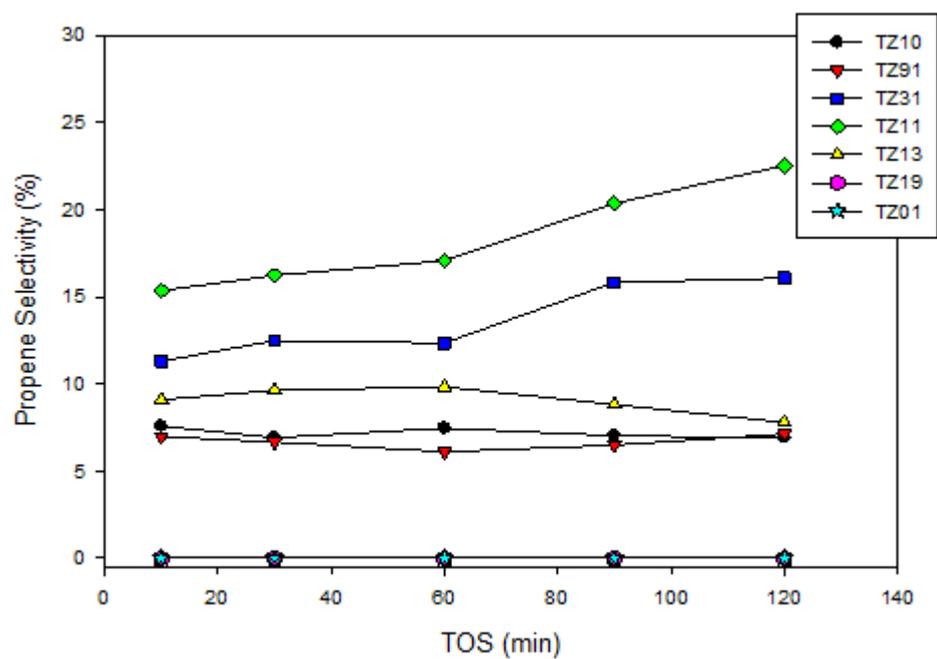
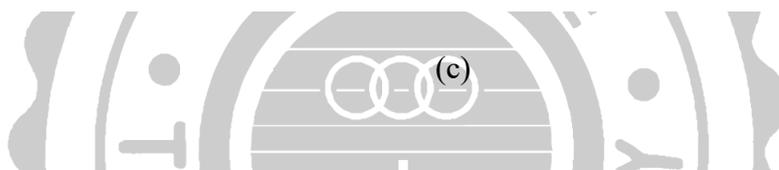
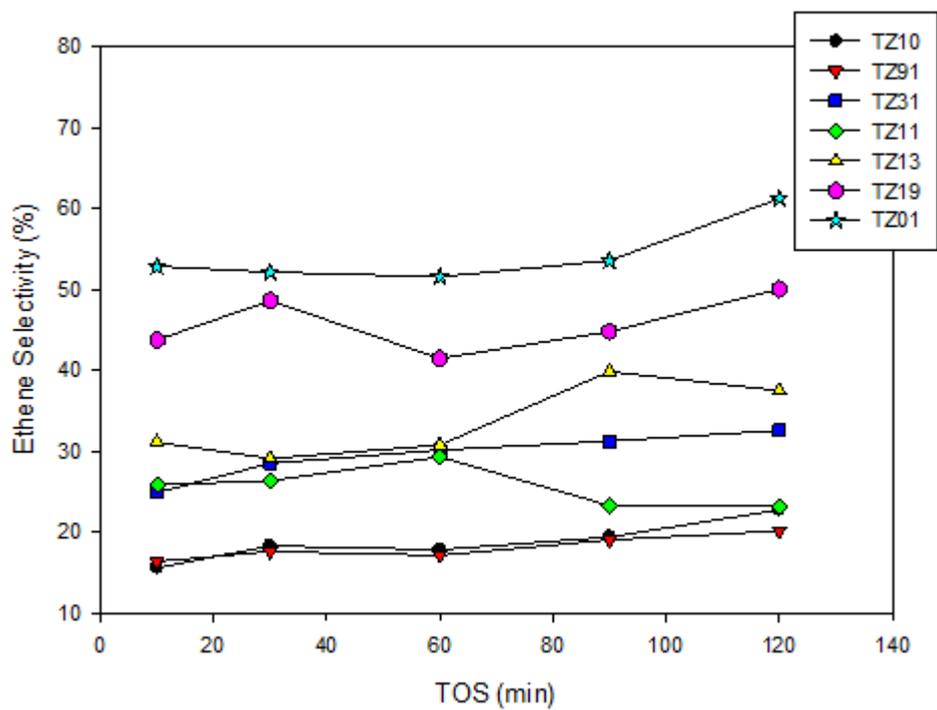
(a)BD(b)Ethanal(c)Ethene(d)Propene(e)n-Butanol



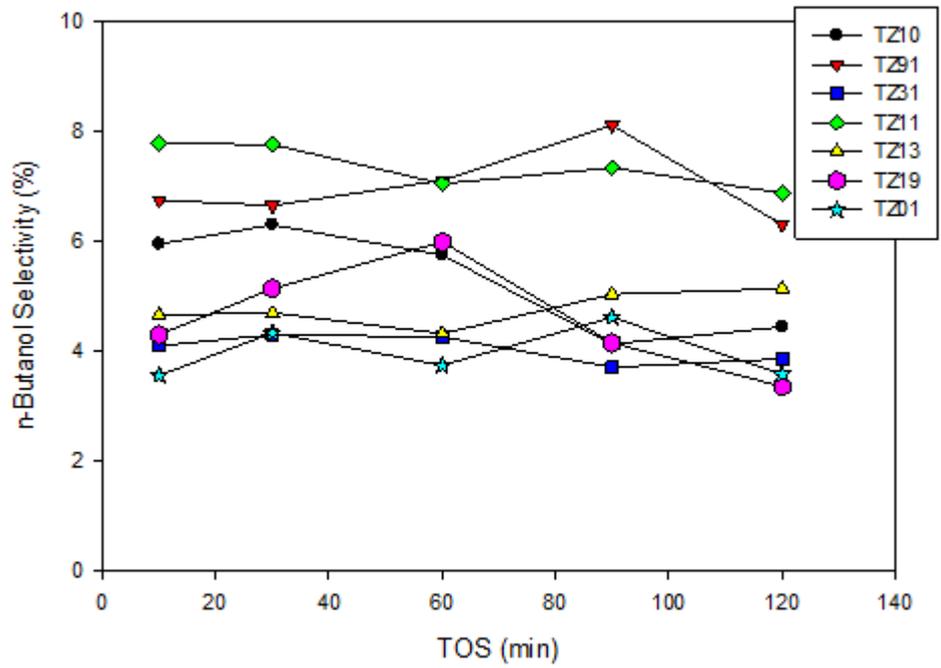
(a)



(b)



(d)



(e)

圖 4-3 不同莫耳比之 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 觸媒對各選擇率之影響

(a) BD(b)Ethanal(c)Ethene(d)Propene(e)n-Butanol

4.3 反應條件對乙醇轉化成丁二烯之影響

經過前面 4.2 節的討論，我們得知以沉澱法製備的 TiO_2 觸媒有較佳的反應效果，因此將以此觸媒為主體繼續探討，並與商用 TiO_2 觸媒進行比較，進而探討酸性之添加量與觸媒重量之影響，最後將反應過後的 TiO_2 觸媒再生並再次進行反應，以確定觸媒之再使用性。反應條件固定為乙醇進料流量為 0.05 ml/min、氮氣流量為 40 ml/min，以此條件為基準。

改變之反應條件如下：

- (1) 反應溫度
- (2) 觸媒種類及酸鹼性
- (3) 促進劑之添加量
- (4) 觸媒重量
- (5) 再生之觸媒回收再使用之探討



4.3.1 反應溫度對二氧化鈦觸媒催化之影響

反應溫度對乙醇轉化成丁二烯相當重要。在反應過程中，涉及到脫氫、脫水與縮合等反應，如果反應溫度太高，會使乙醇轉化成其他副產物，導致丁二烯產率及選擇率下降，所以本節之第一部分是使用 TiO_2 為反應觸媒，進行 5 組不同的反應溫度， 340°C 、 360°C 、 370°C 、 380°C 及 400°C ，並比較在各個溫度下的各種產物之產率及選擇率，以找出最佳的反應溫度。而在第二部分，我們則選擇用 $0.1\text{wt}\% \text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 為觸媒，進行四組不同的反應溫度， 340°C 、 360°C 、 370°C 及 380°C 。

第一部分是使用 TiO_2 為觸媒，由表 4-4 與圖 4-4 可以得知，當反應溫度提高時，觸媒的催化活性也隨之提高，有利於轉化率的上升，在溫度 400°C 時最佳，轉化率為 62.11%，但因為反應溫度過高，增加了觸媒的積碳機率，造成觸媒衰退速率變快。根據表 4-5、4-6 與圖 4-5、4-6 得知溫度越高，各別產物的產率也會隨溫度變高，代表高溫裂解速率增加，但其中副產物乙烯會隨著溫度增加而增幅最多，在溫度 400°C 時乙烯產率為 20.31%、選擇率為 32.70%，導致丁二烯的產率及選擇率降低。在溫度 360°C 時，丁二烯產率為 9.68%、選擇率為 23.61% 為最佳的反應溫度。

第二部分是使用 $0.1\text{wt}\% \text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 為觸媒，由表 4-7、4-8、4-9 與圖 4-7、4-8、4-9 可以得知，含浸 B_2O_3 於觸媒上降低了反應的轉化率，在反應的過程中其衰退的程度也較 TiO_2 觸媒慢。在產率的部分中和第一部分得到相同結論，溫度越高使各別產物產率皆上升，而乙烯產率在溫度增加條件中則沒有像第一部分有太明顯的增幅。最佳的反應溫度為 360°C ，丁二烯產率為 12.30%、選擇率為 34.12%。

(1) 第一部分

表 4-4 反應溫度對 TiO₂ 觸媒轉化率之影響

反應溫度 (°C)	X _i (%)	X _f (%)
340	32.07	24.36
360	40.98	26.87
370	45.34	29.64
380	57.74	35.91
400	62.11	39.25

表 4-5 反應溫度對 TiO₂ 觸媒產率之影響

反應溫度 (°C)	Y _i / Y _f (%)				
	Butadiene	Ethanal	Ethene	Propene	n-Butanol
340	6.34 / 3.86	8.94 / 6.64	4.34 / 5.43	2.61 / 2.18	1.32 / 0.88
360	9.68 / 6.04	8.62 / 4.67	6.39 / 6.12	3.11 / 1.85	2.44 / 1.19
370	10.09 / 4.48	10.68 / 7.95	8.31 / 6.28	3.46 / 3.18	2.66 / 1.45
380	12.88 / 4.37	13.07 / 8.65	17.12 / 10.64	3.56 / 3.56	2.16 / 1.64
400	13.06 / 4.17	11.66 / 8.06	20.31 / 13.87	4.05 / 3.31	2.14 / 1.33

表 4-6 反應溫度對 TiO₂ 觸媒選擇率之影響

反應溫度 (°C)	S _i / S _f (%)				
	Butadiene	Ethanal	Ethene	Propene	n-Butanol
340	19.78/15.85	27.88/27.26	13.53/22.29	8.14/8.96	4.12/3.63
360	23.61/22.48	21.04/17.39	15.60/22.77	7.58/6.90	5.95/4.44
370	22.26/15.10	23.56/26.84	18.32/21.18	7.62/1074	5.86/4.89
380	22.31/12.18	22.64/24.10	29.66/29.64	6.17/9.92	3.74/4.57
400	21.04/10.61	18.78/20.54	32.70/35.33	6.52/8.44	3.45/3.39

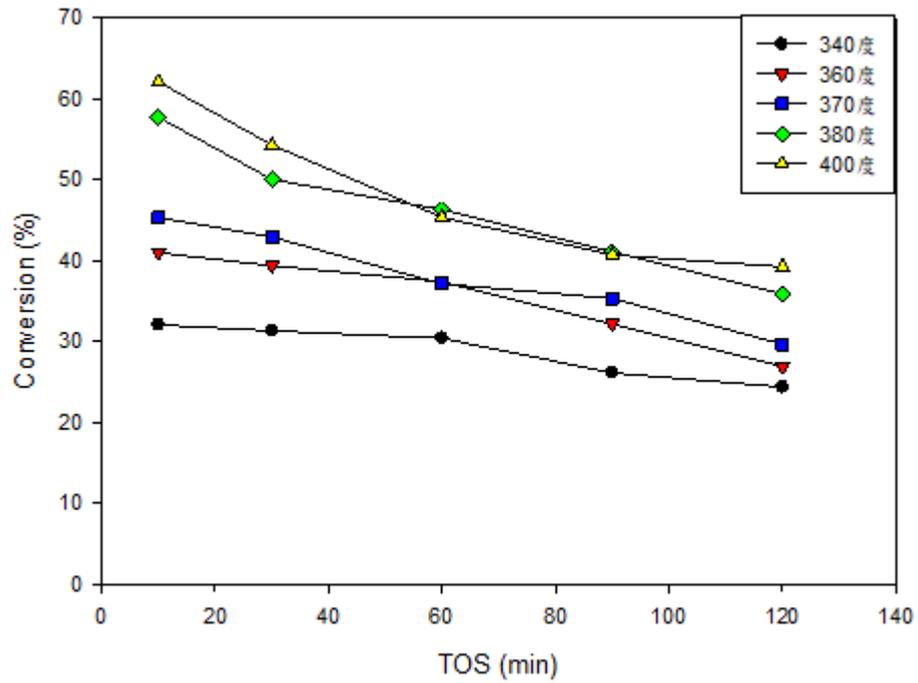
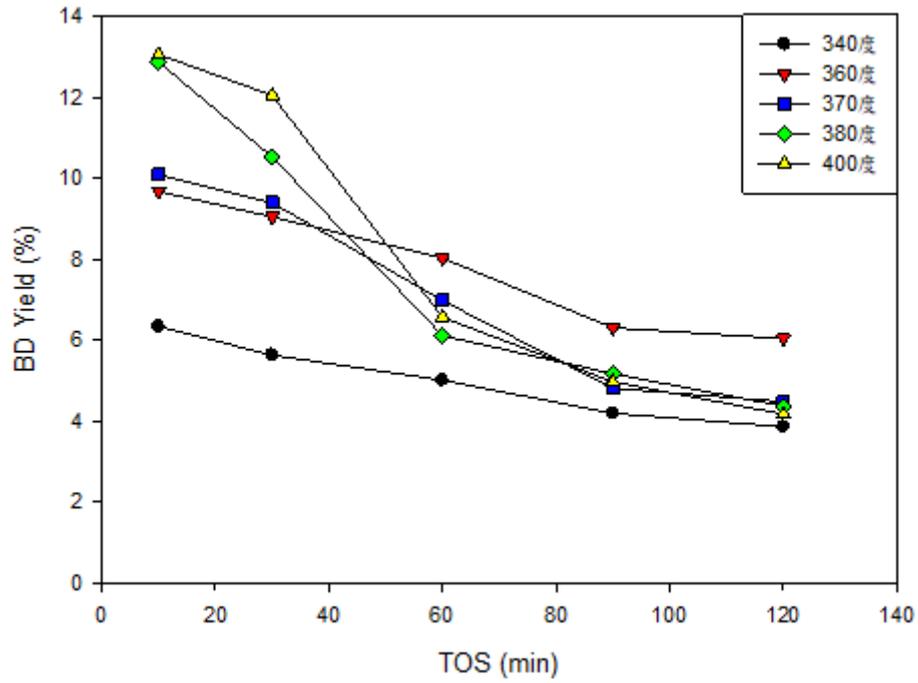
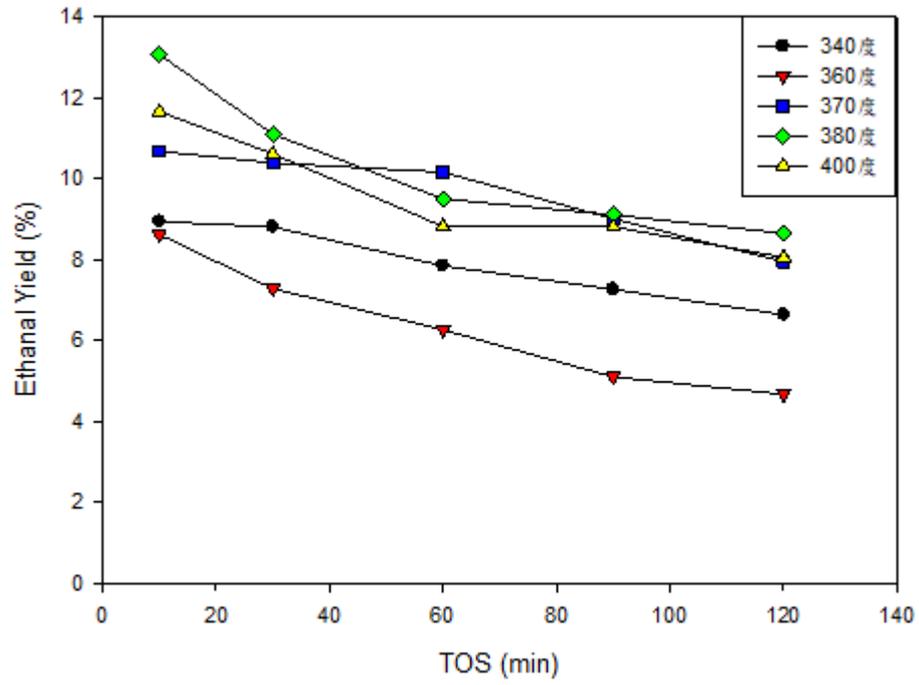


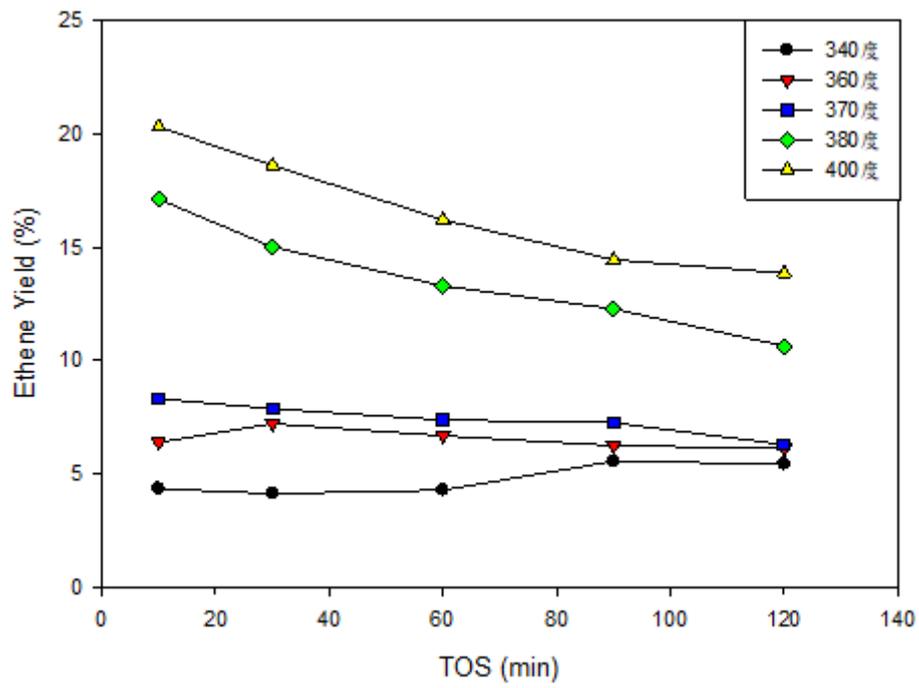
圖 4-4 反應溫度對 TiO₂ 觸媒轉化率的影響



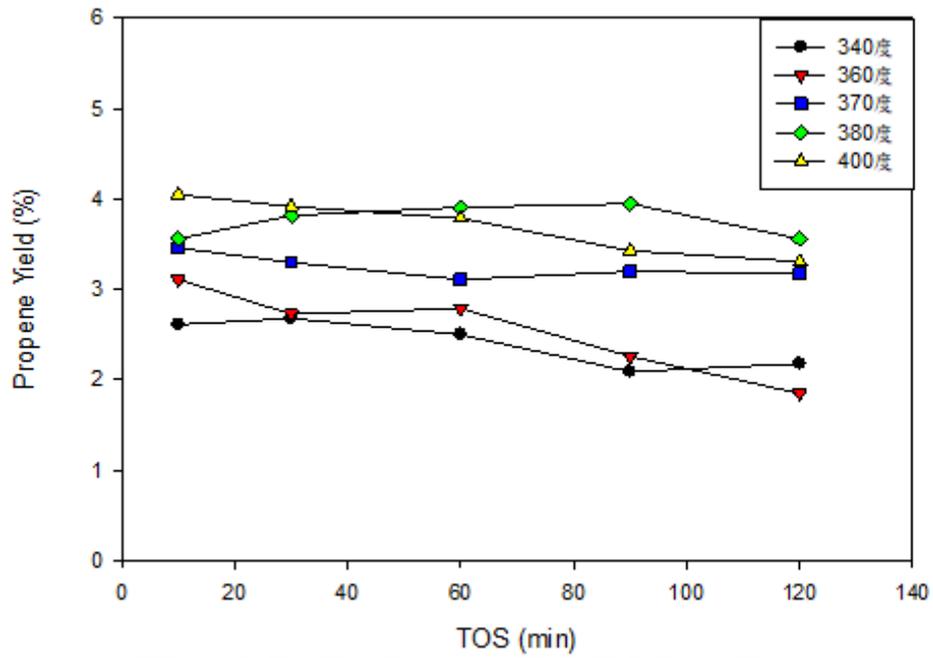
(a)



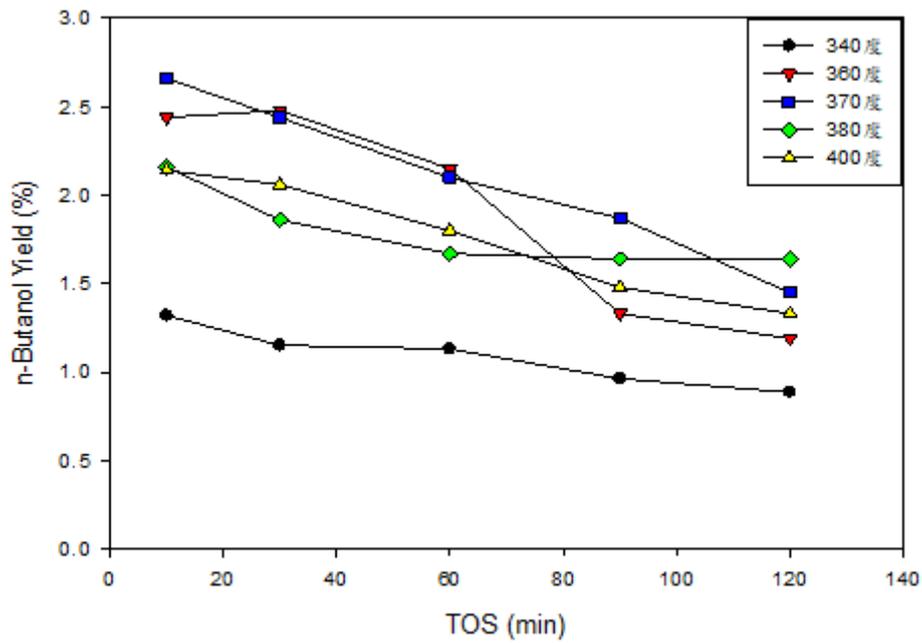
(b)



(c)



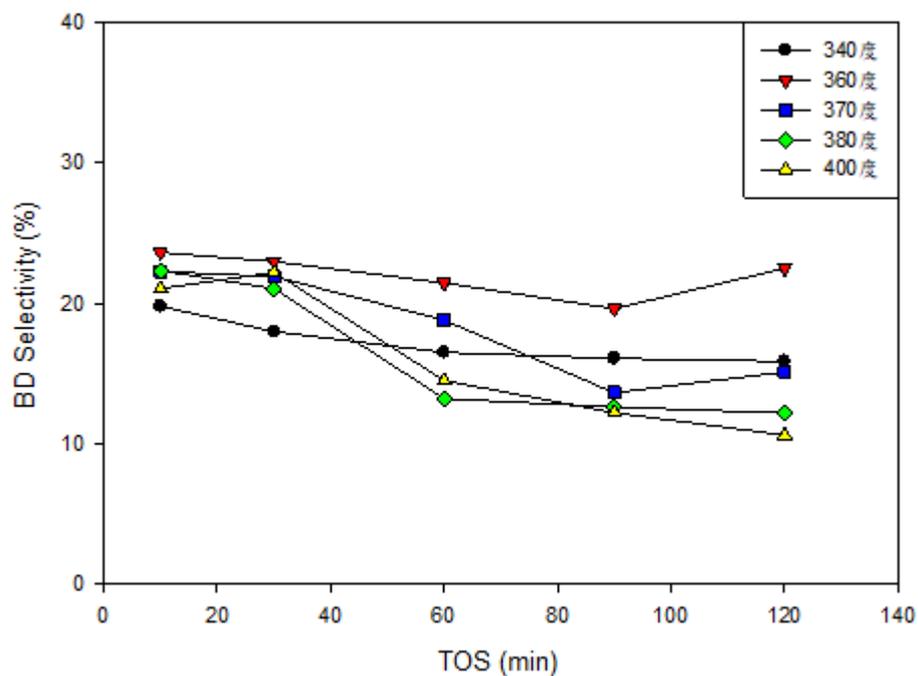
(d)



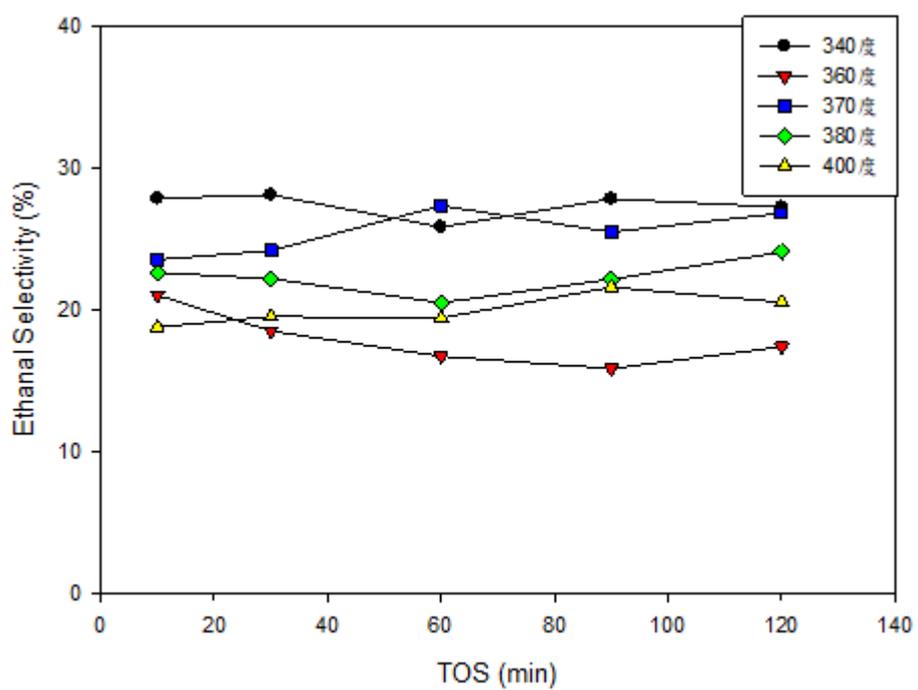
(e)

圖 4-5 反應溫度對 TiO₂ 觸媒之各別產率的影響

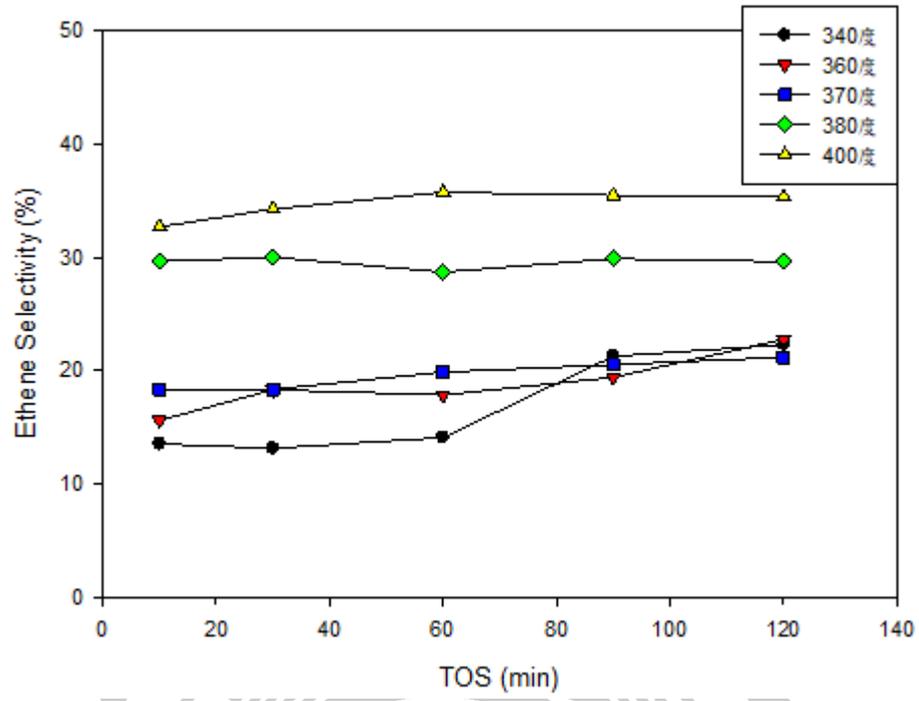
(a)BD(b)Ethanal(c)Ethene(d)Propene(e)n-Butanol



(a)

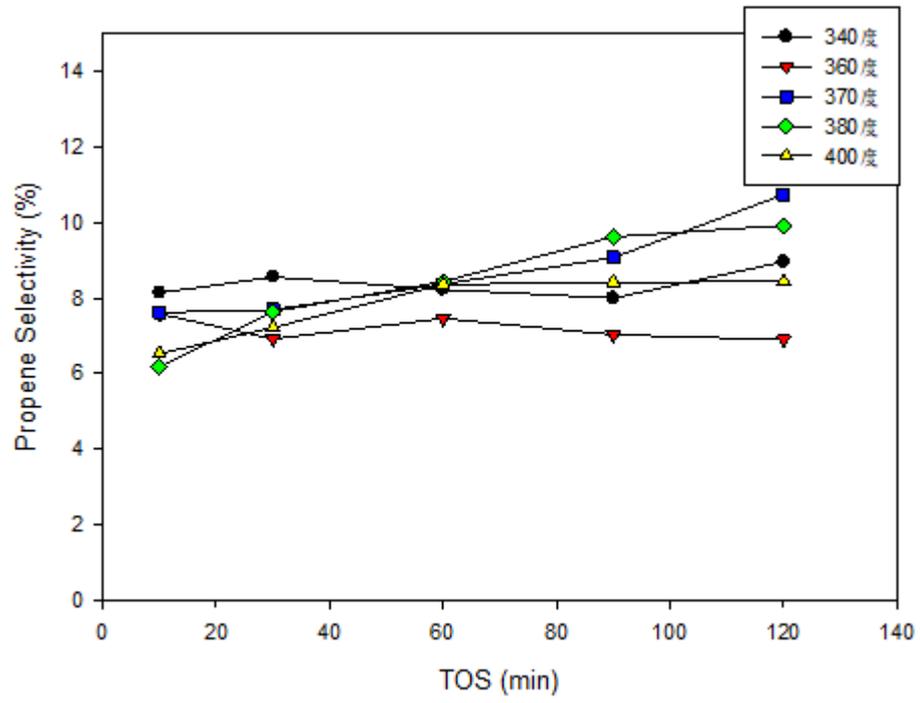


(b)



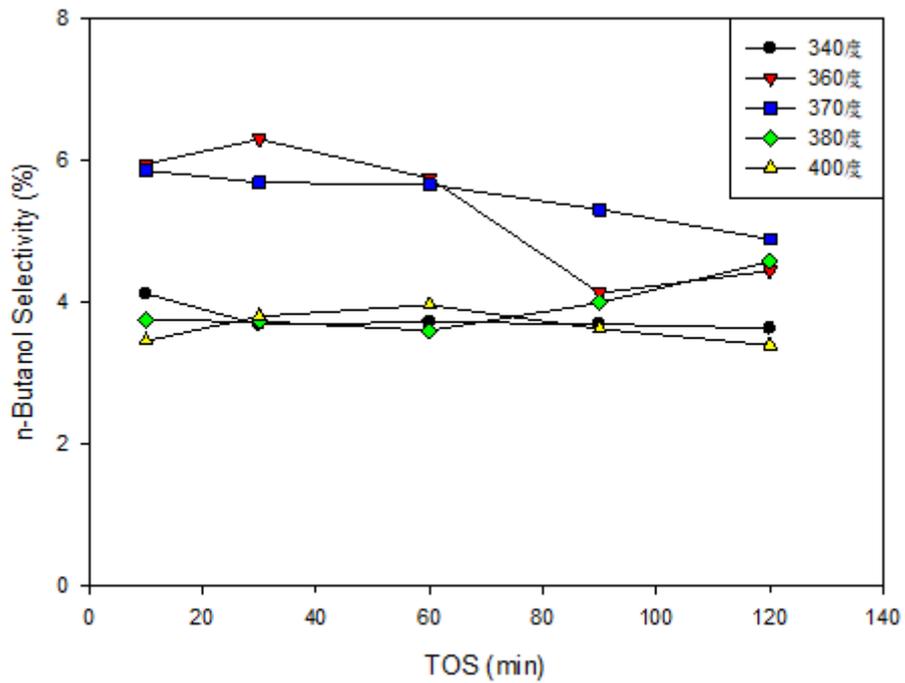
TOS (min)

(c)



TOS (min)

(d)



(e)

圖 4-6 反應溫度對 TiO₂ 觸媒之各別選擇率的影響
 (a)BD(b)Ethanal(c)Ethene(d)Propene(e)n-Butanol

(2) 第二部分

表 4-7 反應溫度對 0.1%B₂O₃/TiO₂ 觸媒轉化率之影響

反應溫度 (°C)	X _i (%)	X _r (%)
340	32.96	22.79
360	36.05	22.39
370	43.72	25.83
380	49.71	29.12

表 4-8 反應溫度對 0.1%B₂O₃/TiO₂ 觸媒產率之影響

反應溫度 (°C)	Y _i / Y _f (%)				
	Butadiene	Ethanal	Ethene	Propene	n-Butanol
340	9.37 / 4.69	9.28 / 7.41	4.32 / 5.57	2.38 / 2.37	1.25 / 1.26
360	12.30 / 5.28	9.16 / 5.76	8.16 / 6.33	2.60 / 1.40	3.30 / 1.19
370	12.95 / 5.48	9.44 / 7.60	9.00 / 5.89	3.58 / 2.89	3.58 / 2.40
380	15.83 / 7.67	10.40 / 7.79	10.83 / 8.07	3.66 / 2.35	4.21 / 2.70

表 4-9 反應溫度對 0.1%B₂O₃/TiO₂ 觸媒選擇率之影響

反應溫度 (°C)	S _i / S _r (%)				
	Butadiene	Ethanal	Ethene	Propene	n-Butanol
340	28.43/20.59	28.15/32.51	13.11/24.44	7.24 / 10.41	3.79 / 5.51
360	34.12/23.58	25.41/25.74	22.65/28.26	7.20 / 6.25	9.15 / 5.33
370	29.62/21.23	21.58/29.42	20.59/22.79	8.19 / 11.17	8.19 / 9.27
380	31.85/26.32	20.93/26.74	21.78/27.70	7.35 / 8.09	8.48 / 9.29

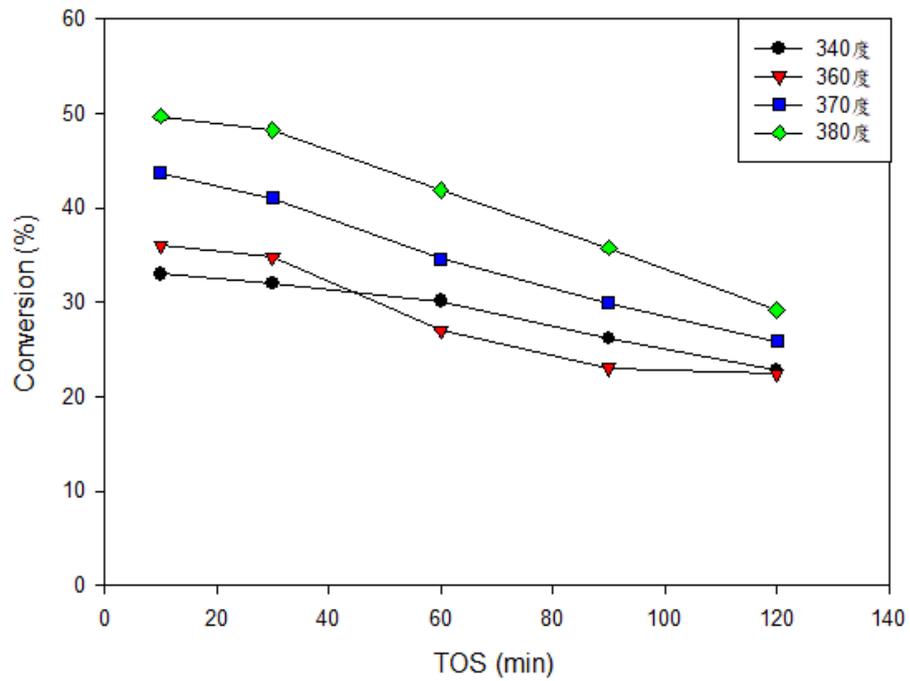
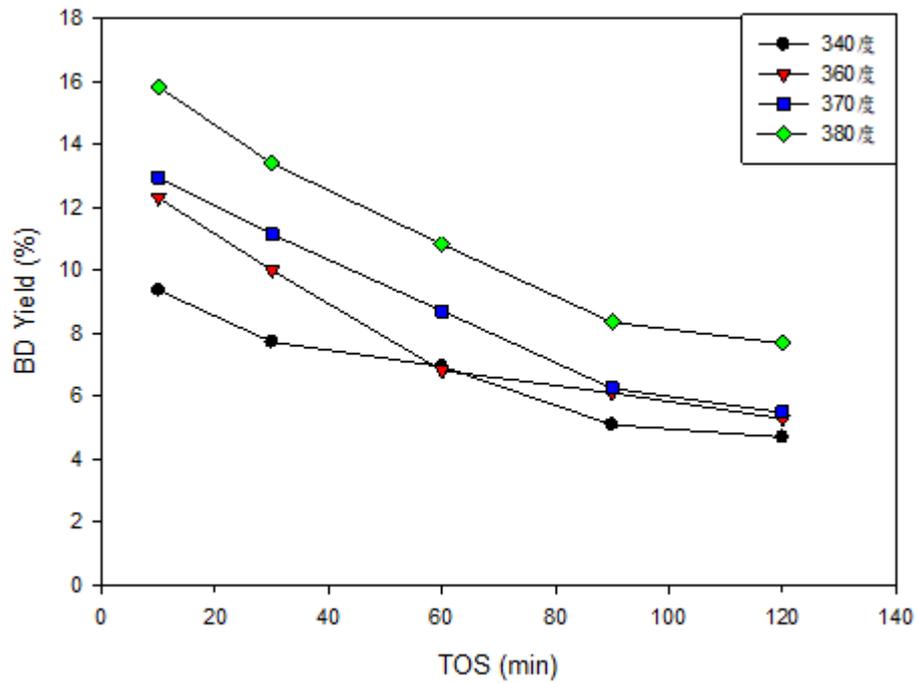
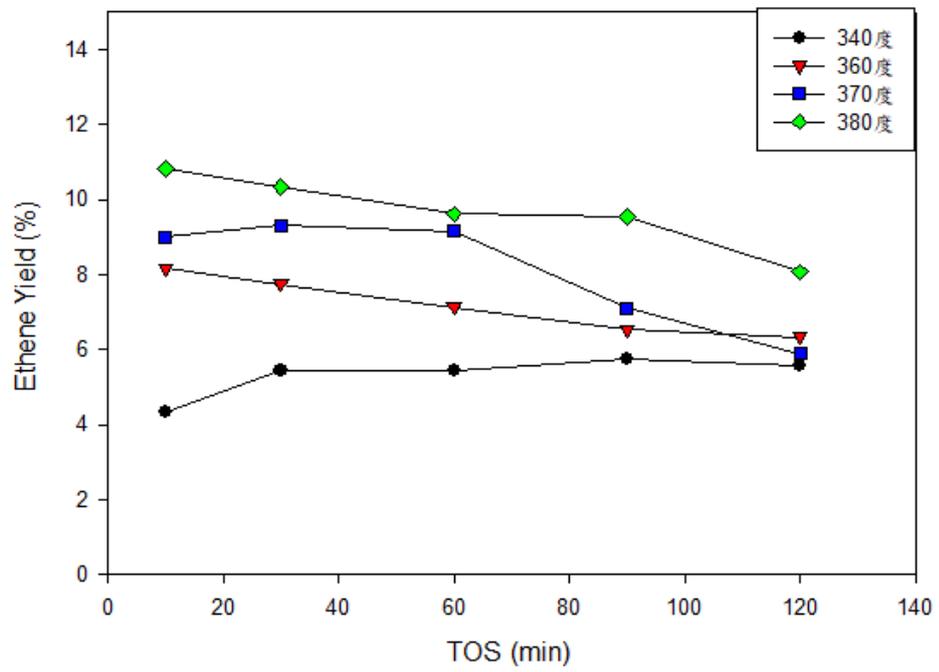
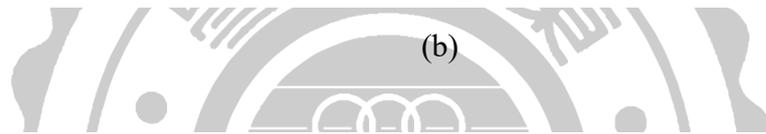
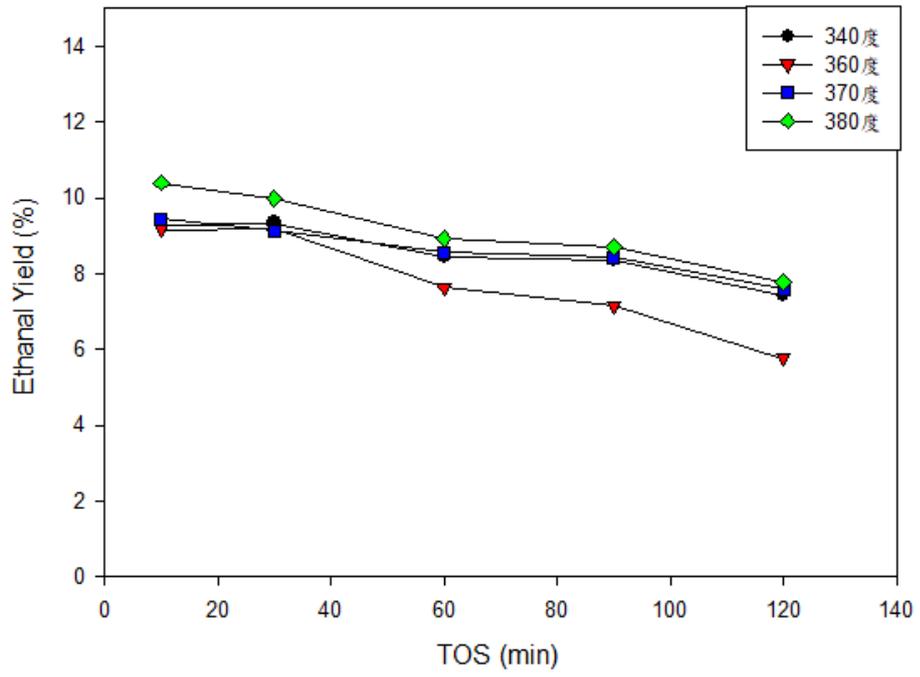


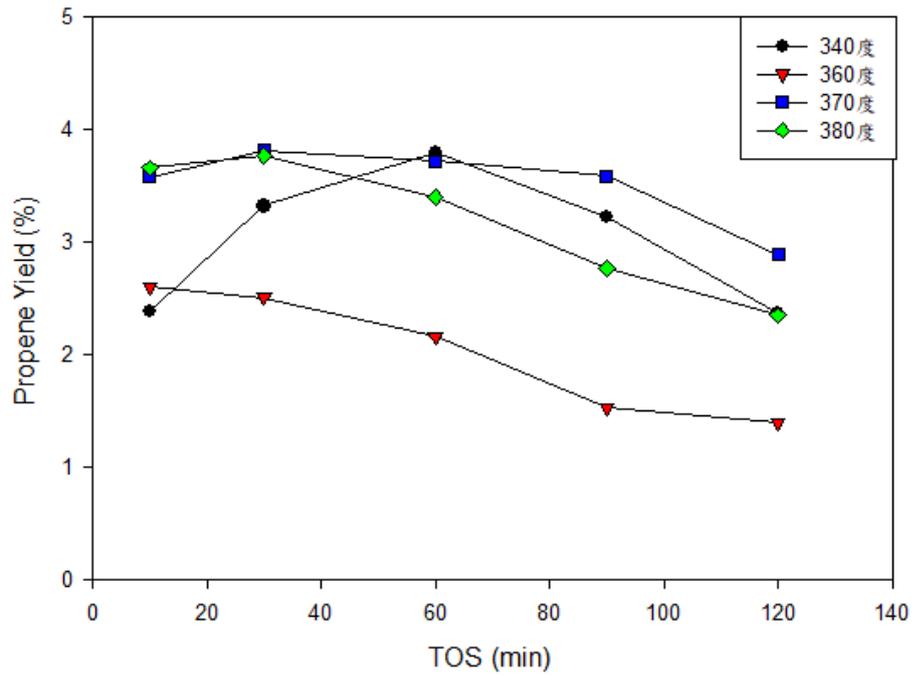
圖 4-7 反應溫度對 0.1% B₂O₃/ TiO₂ 觸媒之轉化率的影響



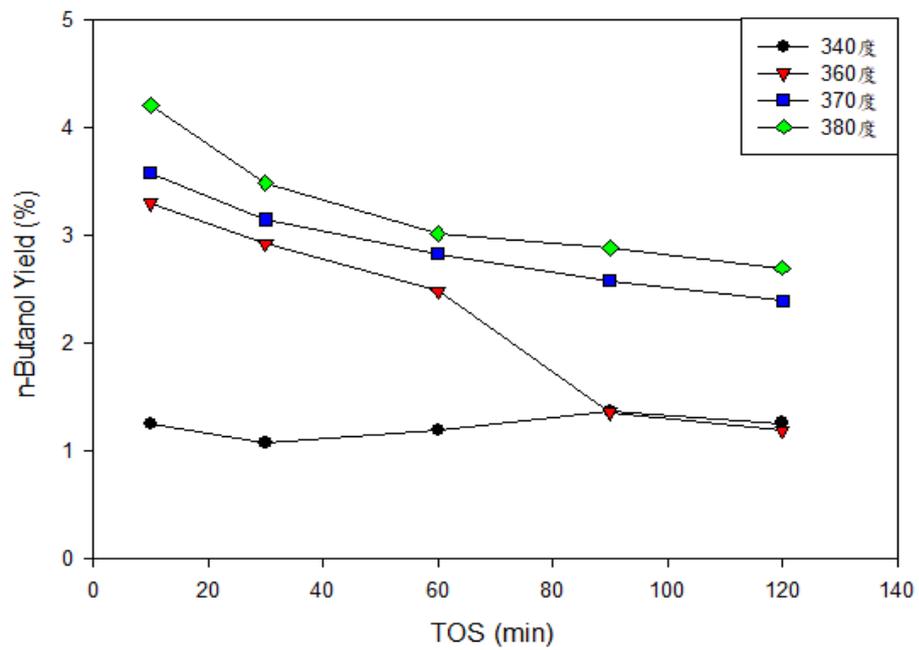
(a)



(c)



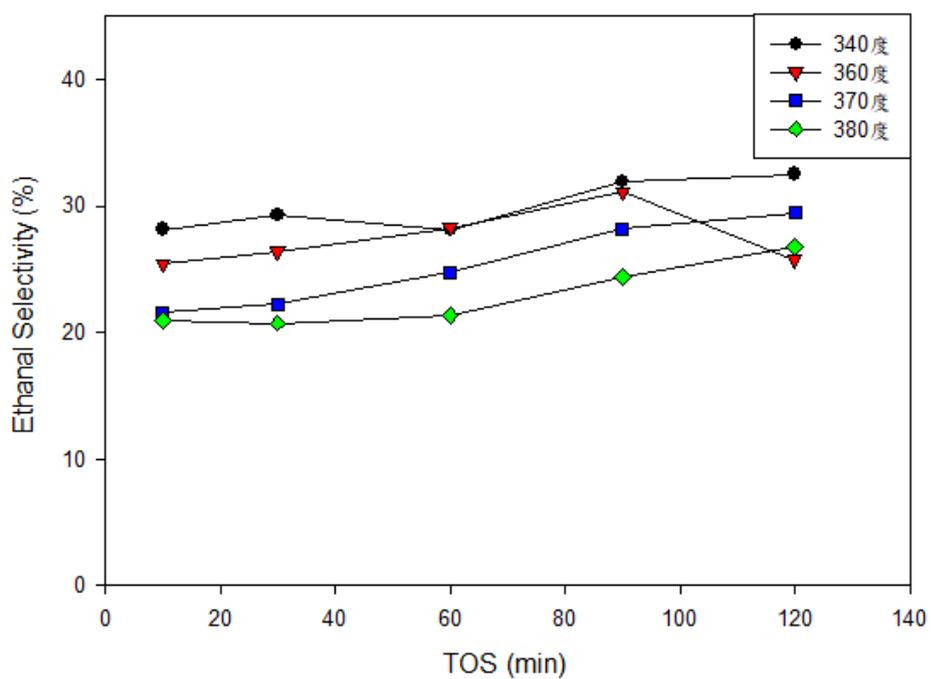
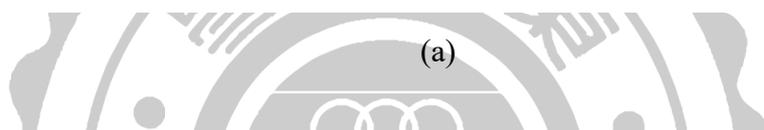
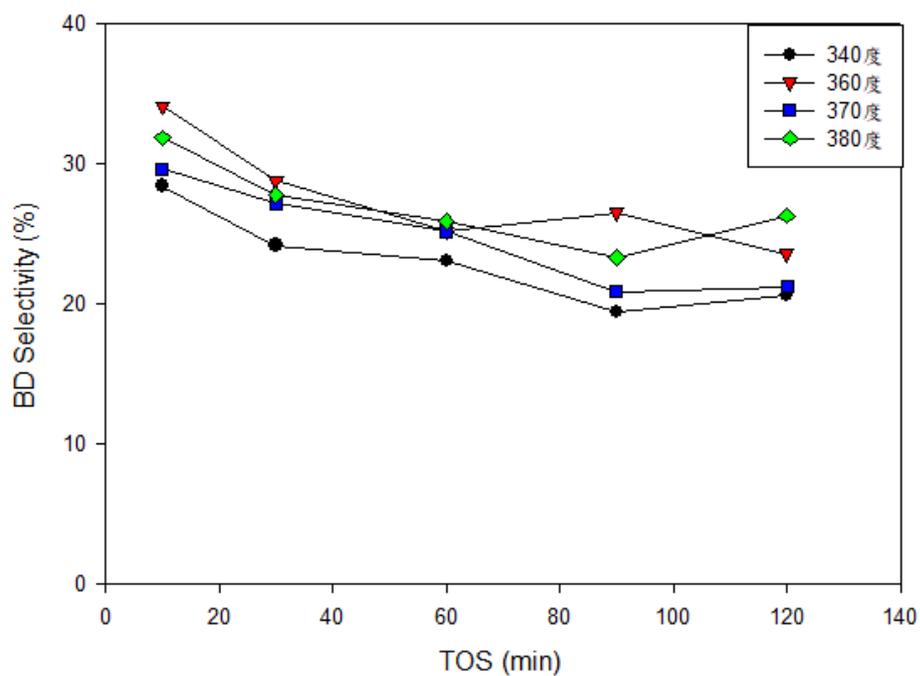
(d)



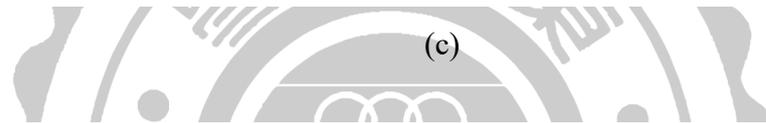
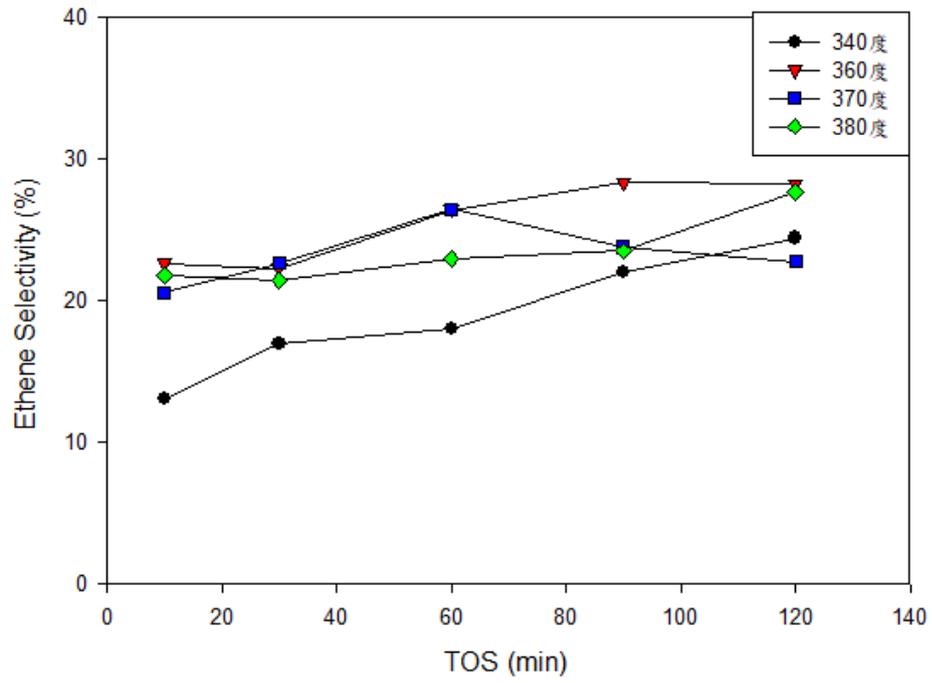
(e)

圖 4-8 反應溫度對 0.1% B₂O₃/TiO₂ 觸媒之各別產率的影響

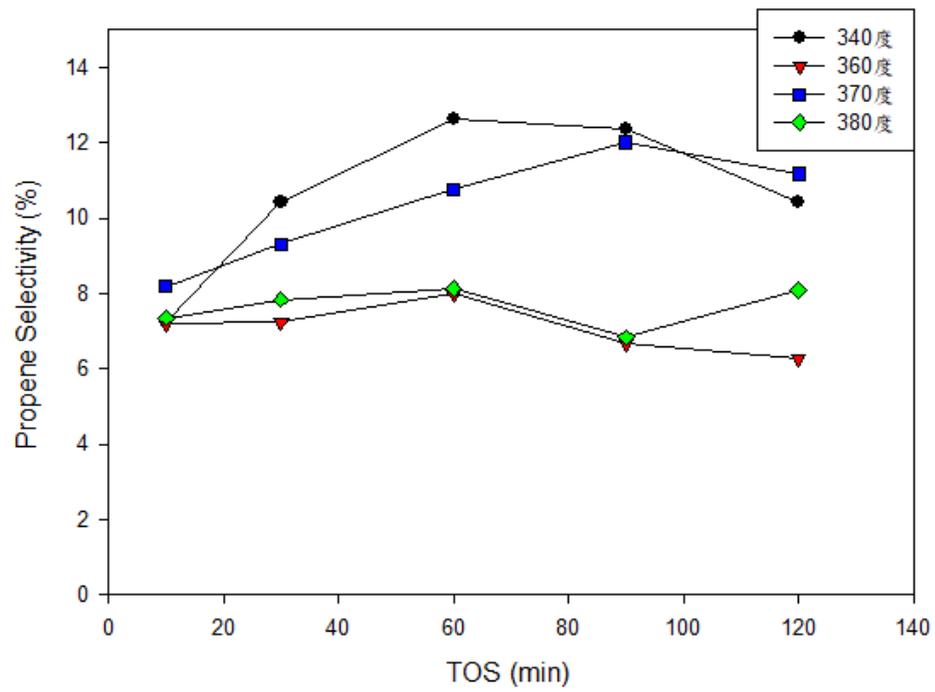
(a)BD(b)Ethanal(c)Ethene(d)Propene(e)n-Butanol



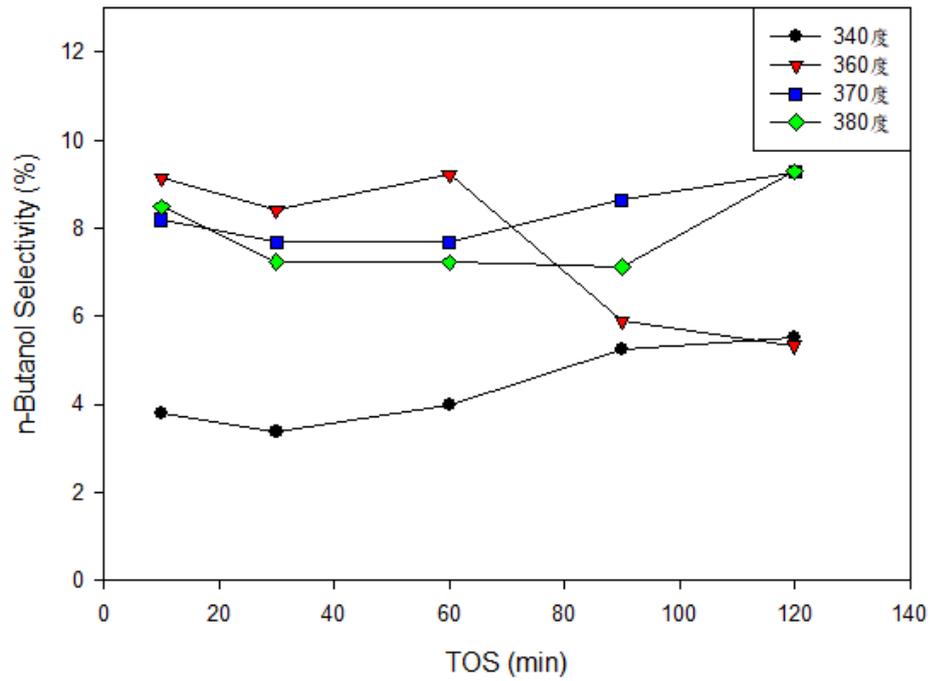
(b)



(c)



(d)



(e)

圖 4-9 反應溫度對 0.1% B₂O₃/TiO₂ 觸媒之各別選擇率的影響

(a)BD(b)Ethanal(c)Ethene(d)Propene(e)n-Butanol

4.3.2 商用二氧化鈦觸媒的探討

經過 4.2 節與 4.3.1 小節的討論，我們得知以沉澱法製備的 TiO_2 觸媒有較佳的效果，且最佳的反應溫度為 360°C ，因此我們將以市售的商用 TiO_2 觸媒與我們自製的 TiO_2 作進一步的比較。

反應條件參數如下：

反應溫度: 360°C

反應壓力: 1 atm

Time on stream : 10 mins – 120 mins

乙醇進料流量: 0.05 ml/min

載流氣體(氮氣)流量: 40 ml/min

觸媒重量: 0.2 g

由表 4-10、4-11、4-12 及圖 4-10、4-11、4-12 可知商用 TiO_2 觸媒，不論在轉化率、丁二烯產率及選擇率皆低於自製 TiO_2 觸媒。我們利用場發式電子顯微鏡(FE-SEM)、全自動比表面積及孔洞分析儀(BET)、傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)、熱重分析儀(TGA)對這兩種觸媒進行特性分析，其結果列於 4.5 節。一般而言，較小的顆粒粒徑與較大的觸媒表面積皆有助於反應效果，使轉化率提高，由 4.5 節的 SEM 圖 4-33 與圖 4-35 可以明顯看出自製 TiO_2 觸媒比商用 TiO_2 觸媒之顆粒粒徑相對較小，由 BET 分析之表 4-36 中得知，自製觸媒有較大的觸媒表面積，與實驗吻合。藉由 Pyridine 吸附及 CO_2 吸附之 FTIR 儀器分析結果得知，自製觸媒擁有較多的酸性點與鹼性點，而商用觸媒其酸性點與鹼性點較少，再藉由 TGA 儀器分析結果得知，自製觸媒的酸量多於商用觸媒，綜合以上結果可以得知，觸媒的酸鹼性質對反應有關鍵性的影響。

表 4-10 自製與商用觸媒之轉化率比較

觸媒種類	X_i (%)	X_f (%)
自製 TiO_2	40.98	26.87
商用 TiO_2	11.27	5.28

表 4-11 自製與商用觸媒之產率比較

觸媒種類	Y_i/Y_f (%)				
	Butadiene	Ethanal	Ethene	Propene	n-Butanol
自製 TiO_2	9.68 / 6.04	8.62 / 4.67	6.39 / 6.12	3.11 / 1.85	2.44 / 1.19
商用 TiO_2	0.97 / 0.62	1.47 / 0.49	0.57 / 0.96	0.72 / 0.62	0.08 / 0.12

表 4-12 自製與商用觸媒之選擇率比較

觸媒種類	S_i/S_f (%)				
	Butadiene	Ethanal	Ethene	Propene	n-Butanol
自製 TiO_2	23.61/22.48	21.04/17.39	15.60/22.77	7.58 / 6.90	5.95 / 4.44
商用 TiO_2	8.61 / 11.75	13.08/ 9.32	5.07 / 18.28	6.40 / 11.69	0.73 / 2.25

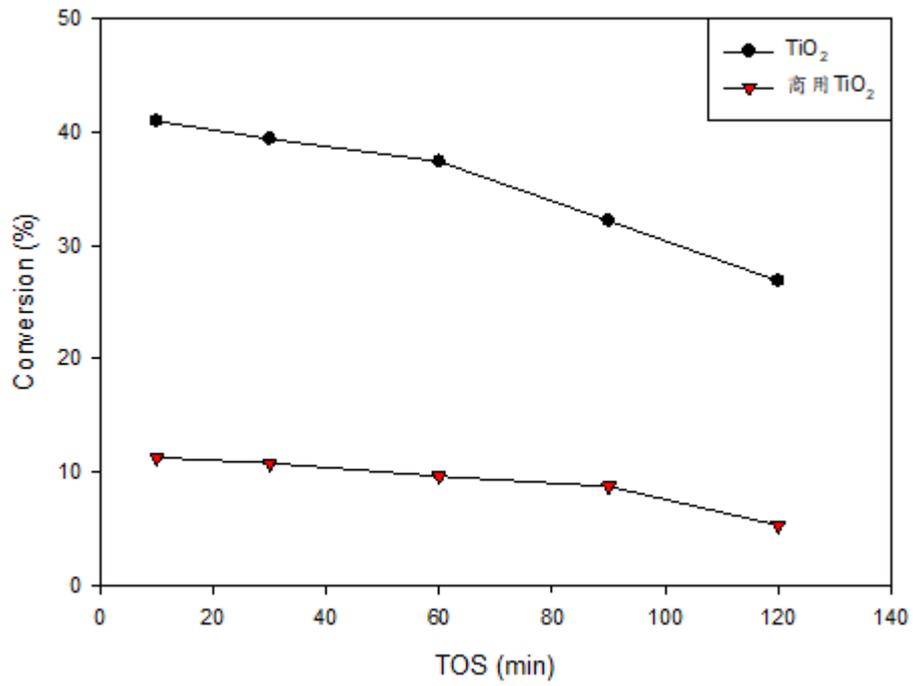
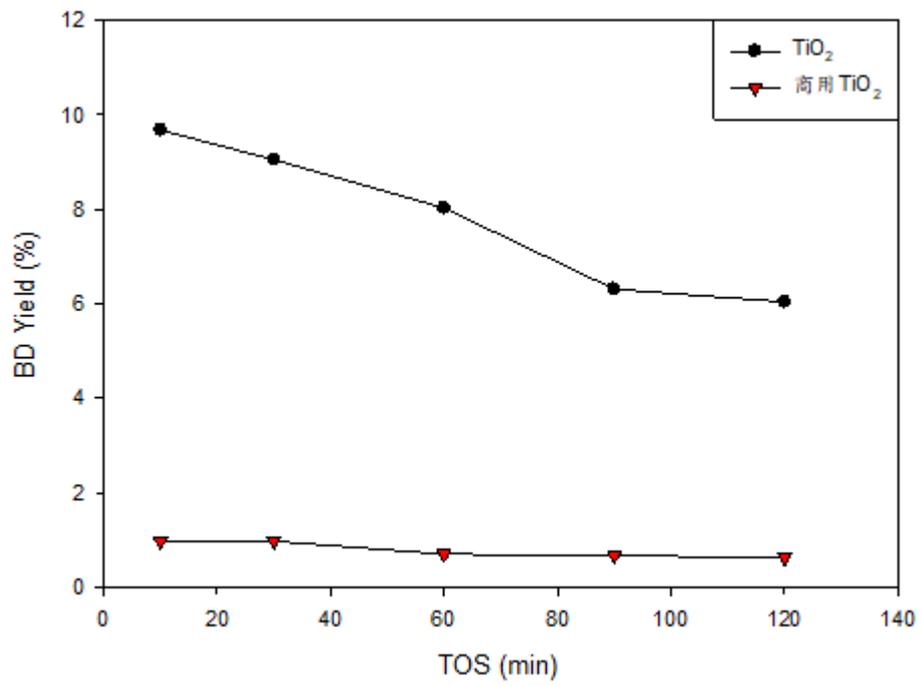
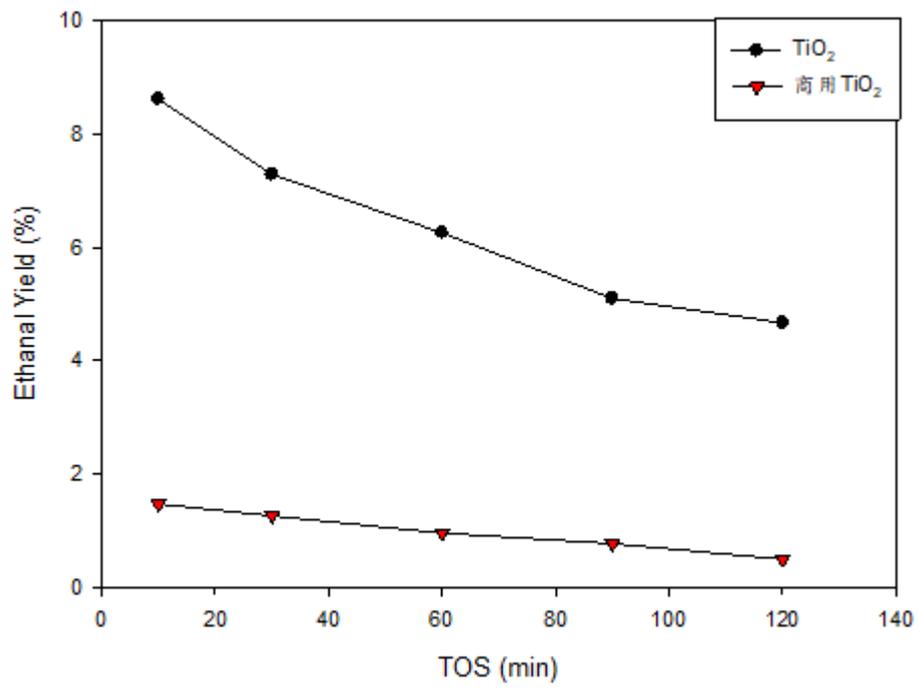


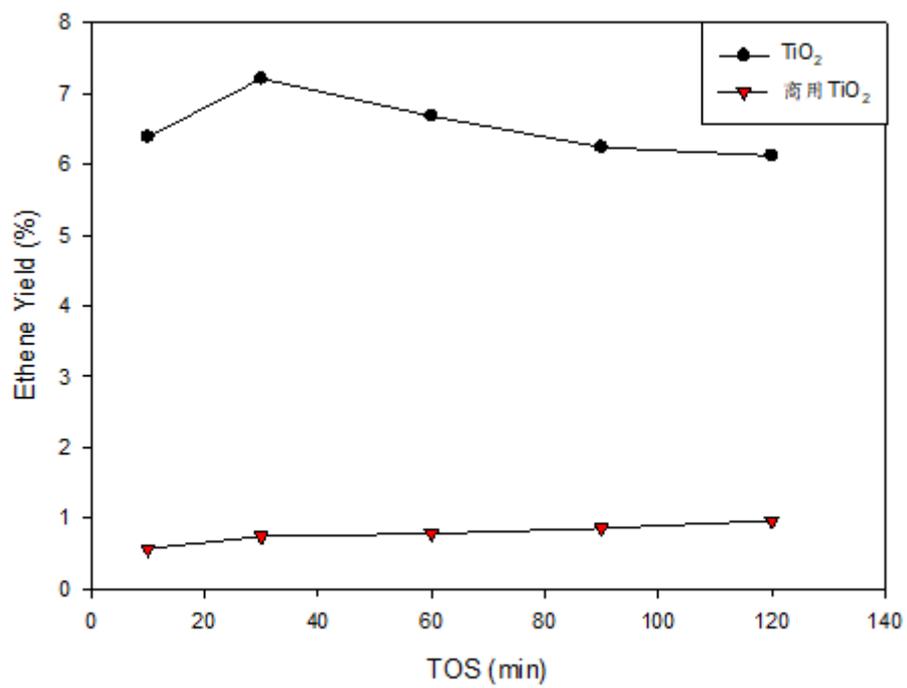
圖 4-10 自製與商用觸媒轉化率之比較



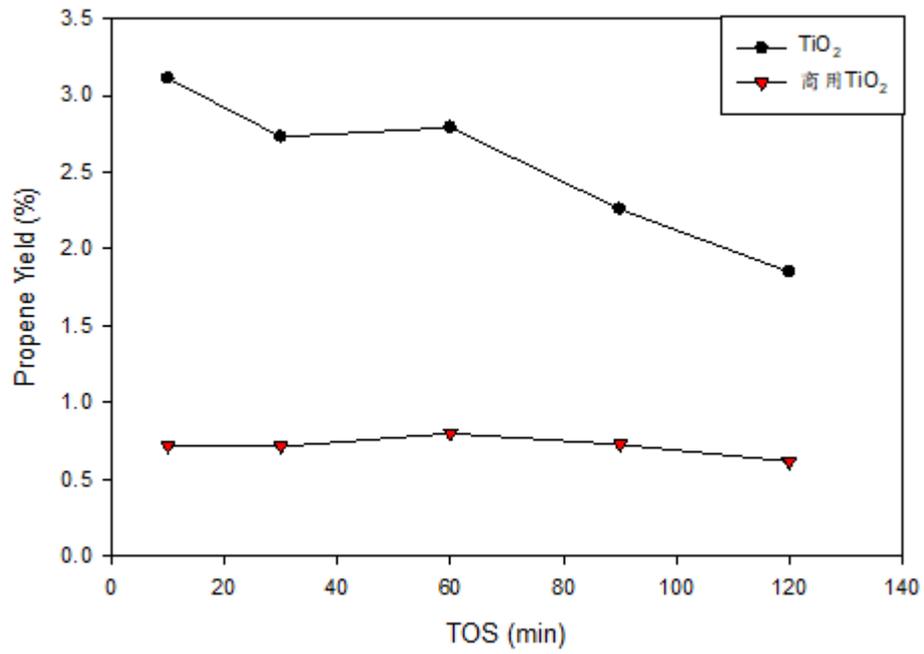
(a)



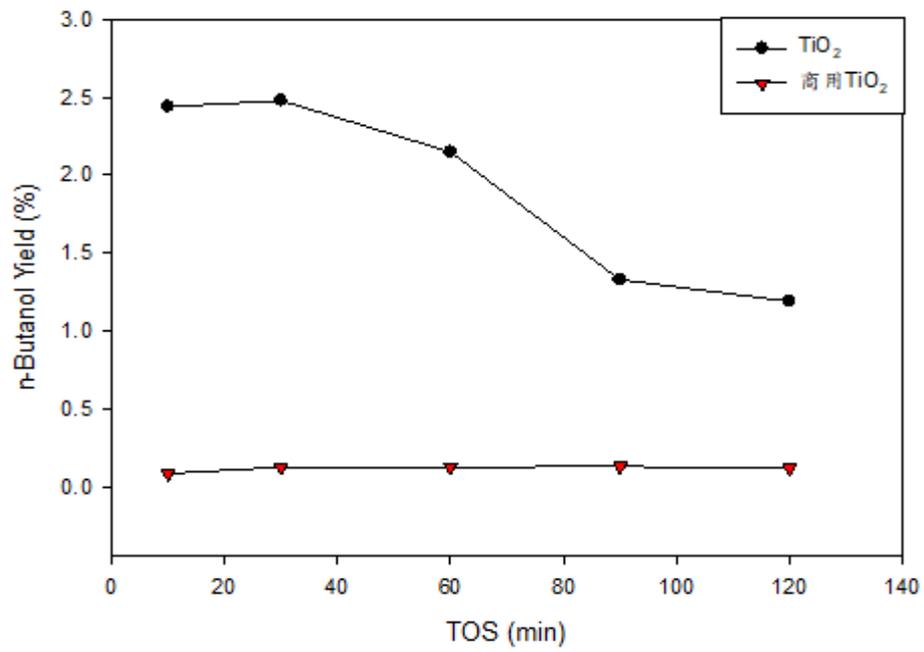
(b)



(c)



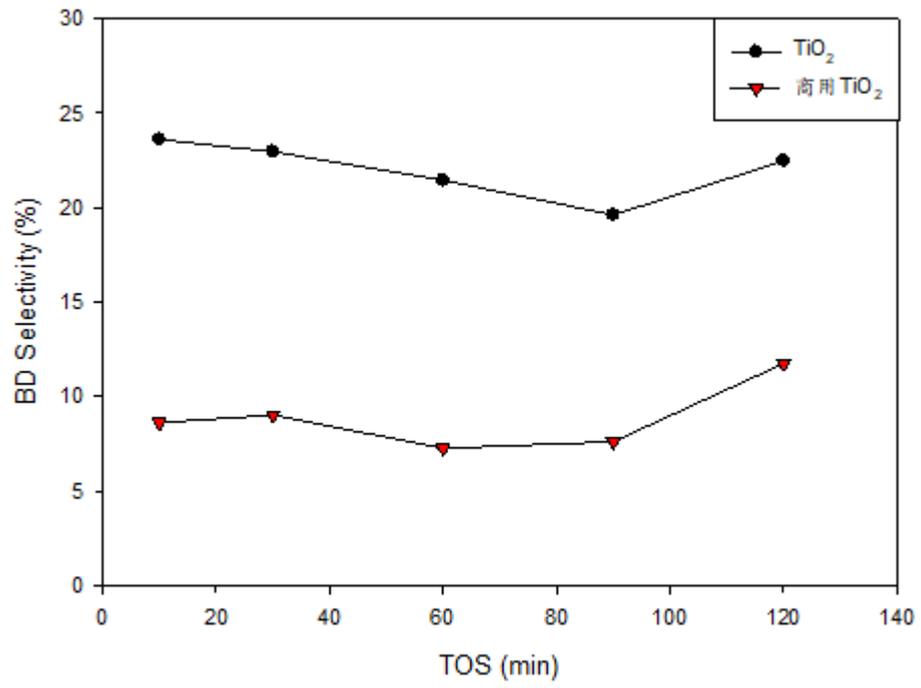
(d)



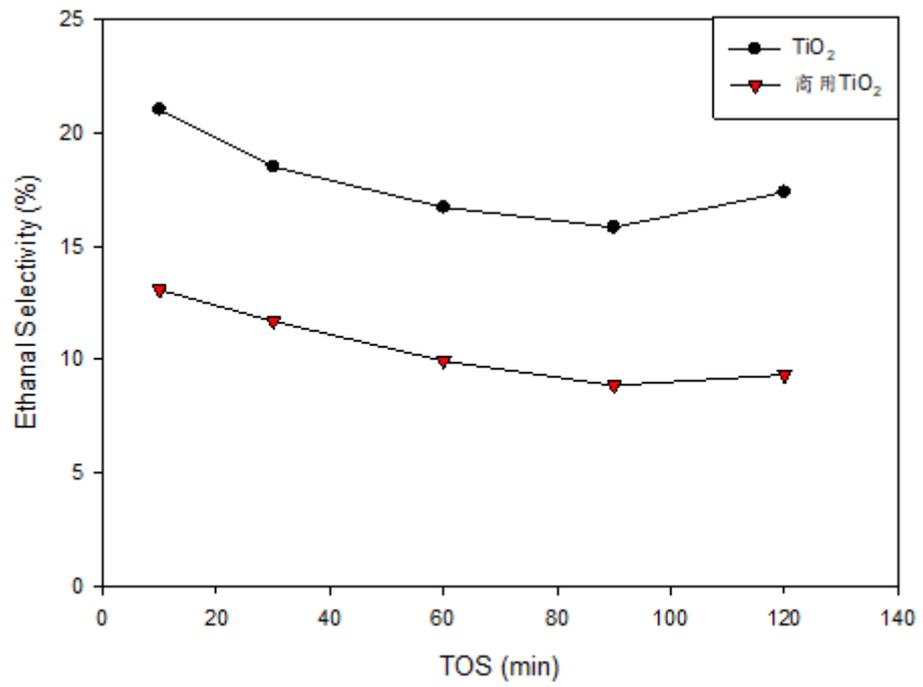
(e)

圖 4-11 自製與商用觸媒產率之比較

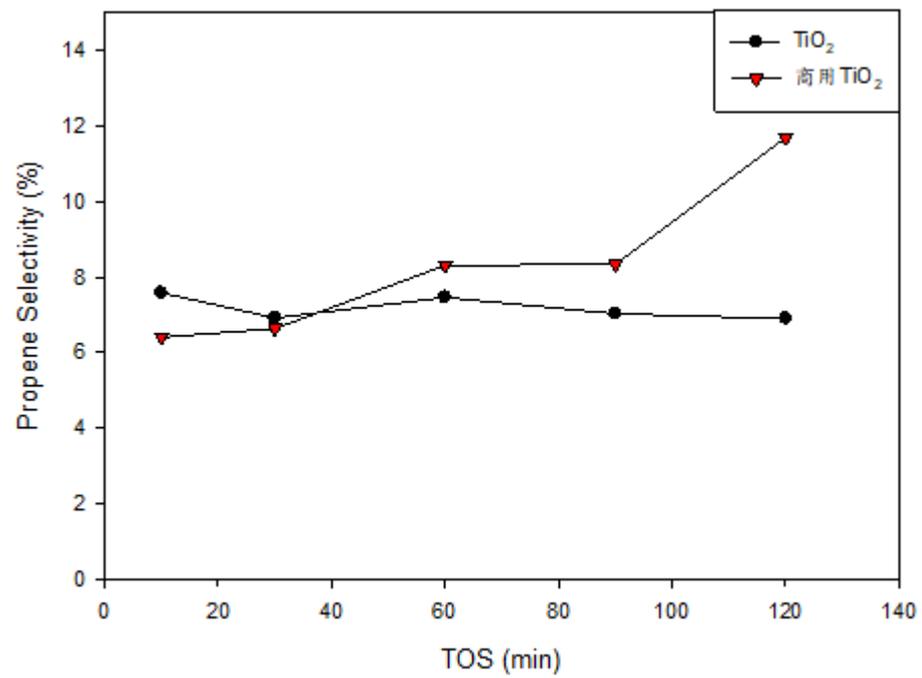
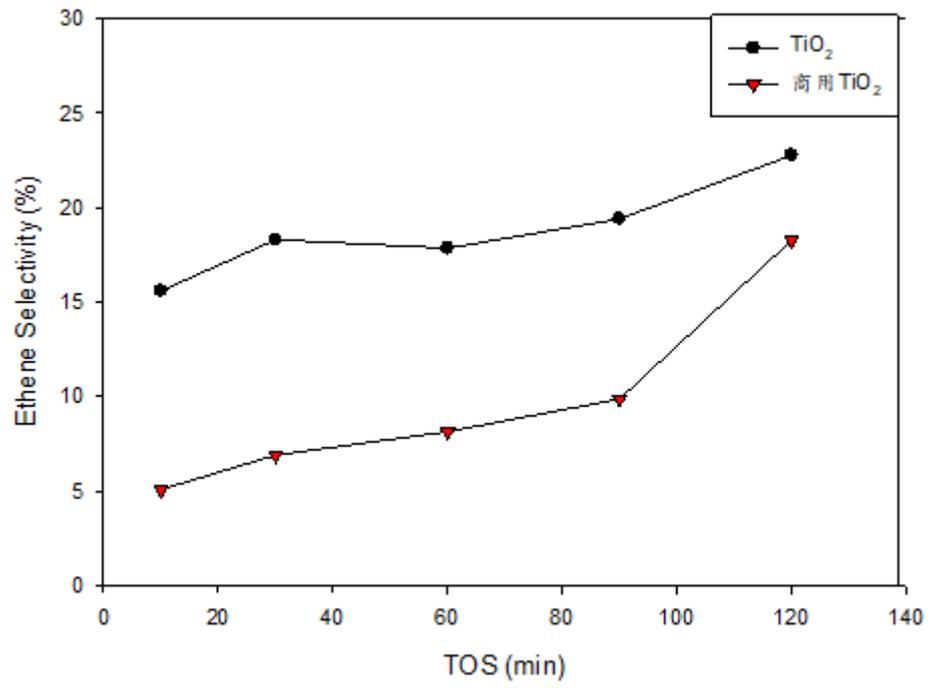
(a)BD(b)Ethanal(c)Ethene(d)Propene(e)n-Butanol

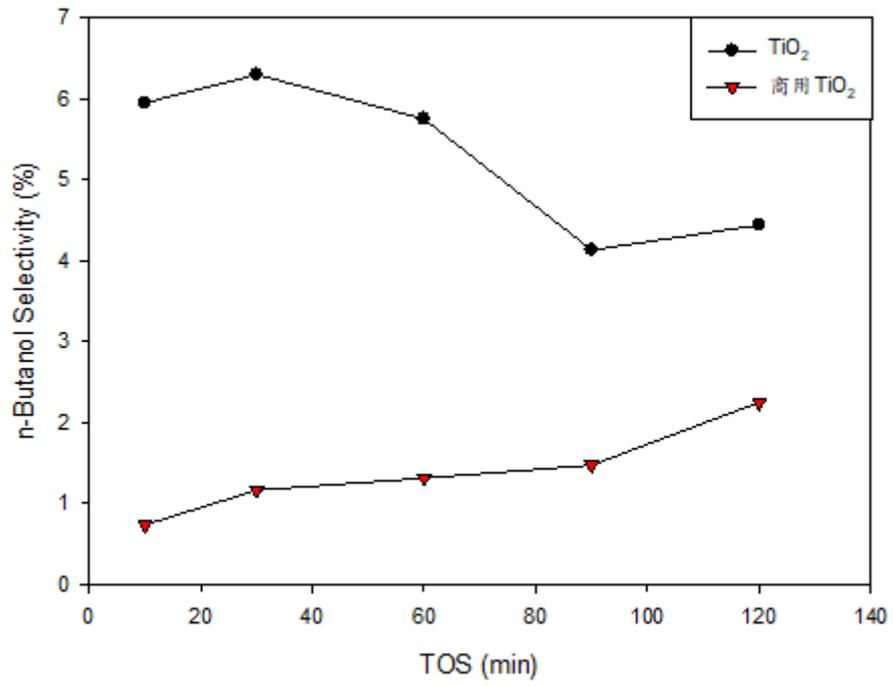


(a)



(b)





(e)

圖 4-12 自製與商用觸媒選擇率之比較
 (a)BD(b)Ethanal(c)Ethene(d)Propene(e)n-Butanol

4.3.3 酸鹼性物質之添加於 TiO₂ 觸媒催化性能之影響

有鑑於在前一小節發現觸媒之酸、鹼性於乙醇轉成丁二烯之反應相當重要，所以我們在這節將 TiO₂ 觸媒含浸酸性物質 B₂O₃ 與鹼性物質 K₂O 於觸媒上並進行反應，並與 TiO₂ 觸媒相比較，再用儀器來分析觸媒的性質。而溫度的設定則選定上二小節的最佳溫度 360°C。

反應條件參數如下：

反應溫度: 360°C

反應壓力: 1 atm

Time on stream : 10 mins – 120 mins

乙醇進料流量: 0.05 ml/min

載流氣體(氮氣)流量: 40 ml/min

觸媒重量: 0.2 g

由表 4-13 與圖 4-13 可以得知，含浸過 B₂O₃ 或 K₂O 後的觸媒在反應的轉化率皆下降，但由表 4-14、4-15 與圖 4-14、4-15 所示，含浸 0.1%B₂O₃ 後的 TiO₂ 觸媒雖轉化率下降，但在丁二烯的產率及選擇率都高於未含浸 B₂O₃ 的 TiO₂ 觸媒，其轉化率為 36.05%，丁二烯產率為 12.30%，丁二烯選擇率為 34.12%。而含浸鹼性的 K₂O 後丁二烯的產率及選擇率皆低於未含浸 K₂O 的觸媒，所以由實驗結果顯示，TiO₂ 觸媒含浸 0.1%的 B₂O₃ 對丁二烯的產率有所增加。由 4.5 觸媒分析之 BET 分析結果可以得知，含浸 B₂O₃ 後的觸媒表面積下降，可能是造成轉化率下降的原因之一。而在 Pyridine 吸附之 FTIR 及 TGA 的分析中，可以觀察到含浸 B₂O₃ 後的觸媒其酸性點及酸量皆有稍微增加。

表 4-13 添加酸鹼物質於觸媒對轉化率之影響

觸媒種類	$X_i(\%)$	$X_f(\%)$
TiO_2	40.98	26.87
0.1% B_2O_3/TiO_2	36.05	22.39
0.1% K_2O/TiO_2	33.00	20.02

表 4-14 添加酸鹼物質於觸媒對產率之影響

觸媒種類	$Y_i/Y_f(\%)$				
	Butadiene	Ethanal	Ethene	Propene	n-Butanol
TiO_2	9.68 / 6.04	8.62 / 4.67	6.39 / 6.12	3.11 / 1.85	2.44 / 1.19
0.1% B_2O_3/TiO_2	12.3 / 5.28	9.16 / 5.76	8.16 / 6.33	2.60 / 1.40	3.30 / 1.19
0.1% K_2O/TiO_2	7.09 / 1.81	9.89 / 7.35	4.50 / 2.83	2.00 / 1.67	2.05 / 1.19

表 4-15 添加酸鹼物質於觸媒對選擇率之影響

觸媒種類	$S_i/S_f(\%)$				
	Butadiene	Ethanal	Ethene	Propene	n-Butanol
TiO_2	23.61/22.48	21.04/17.39	15.60/22.77	7.58/6.90	5.95/4.44
0.1% B_2O_3/TiO_2	34.12/23.58	25.41/25.74	22.65/28.26	7.20/6.25	9.15/5.33
0.1% K_2O/TiO_2	21.48/ 9.05	29.96/36.69	13.63/14.16	6.06/8.34	6.23/5.93

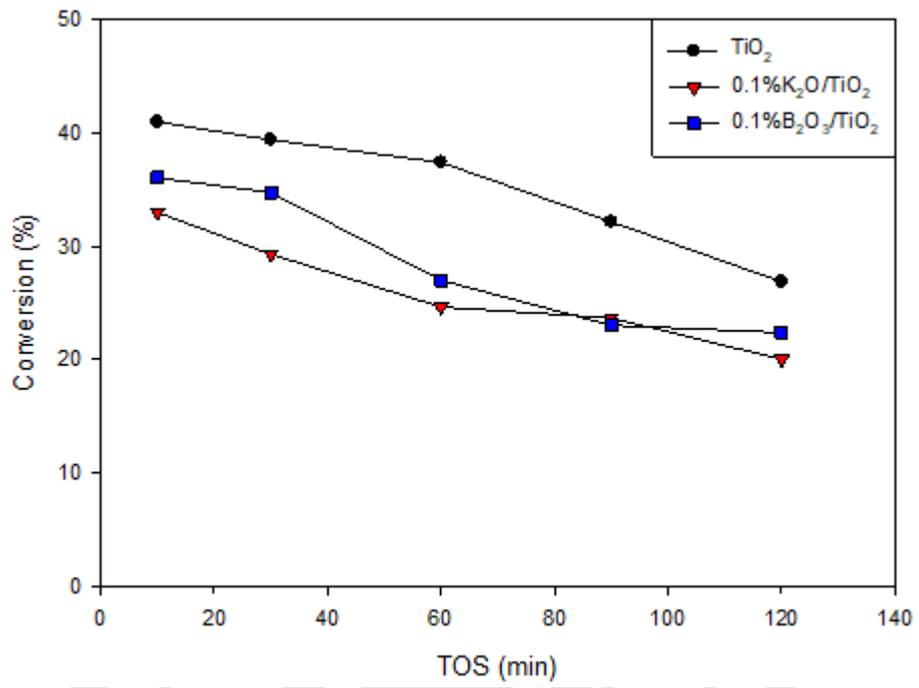
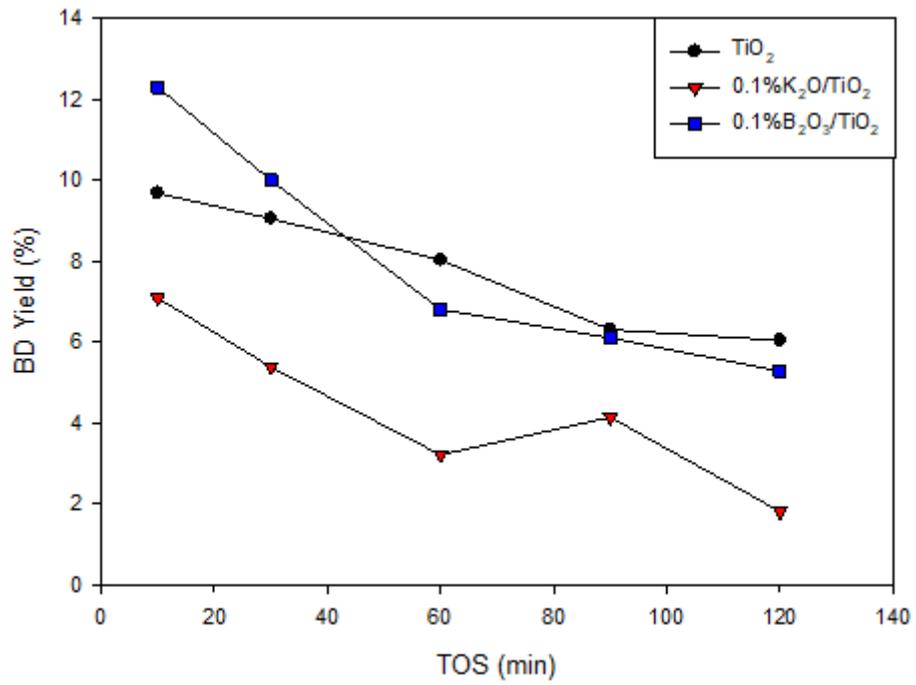
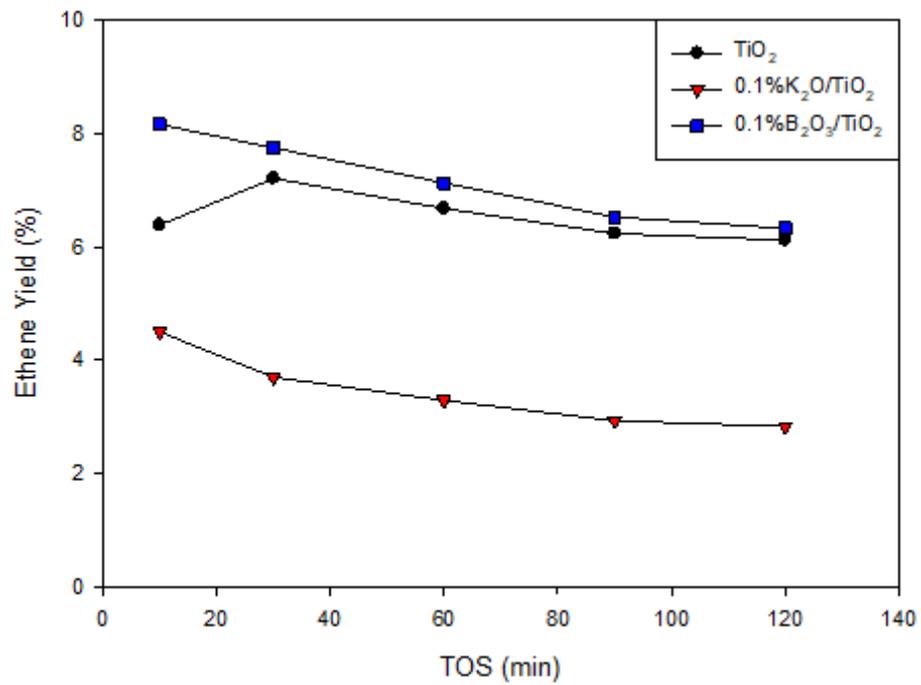
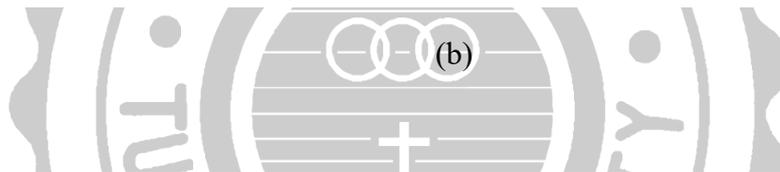
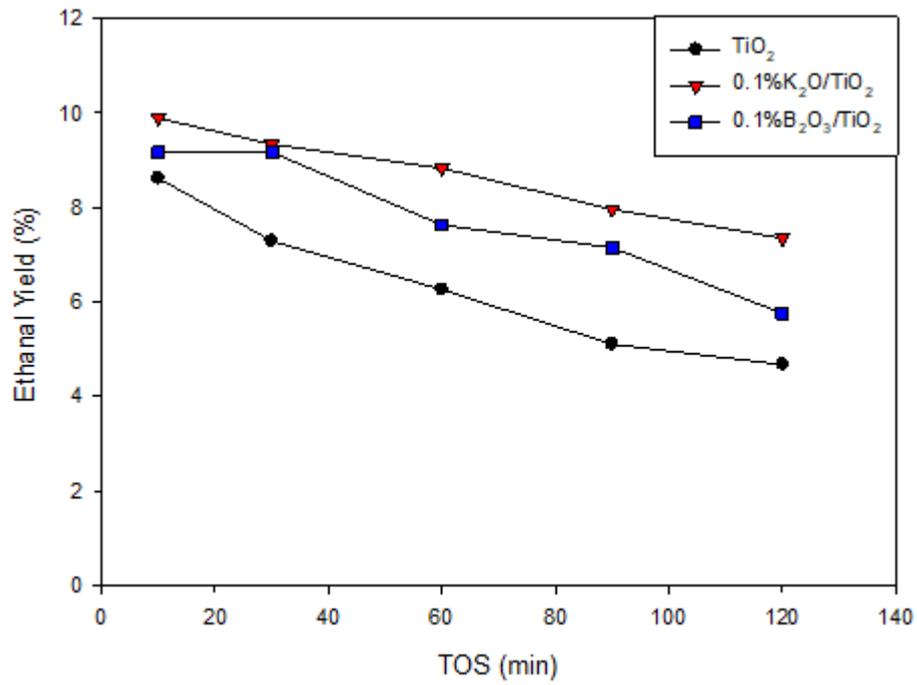


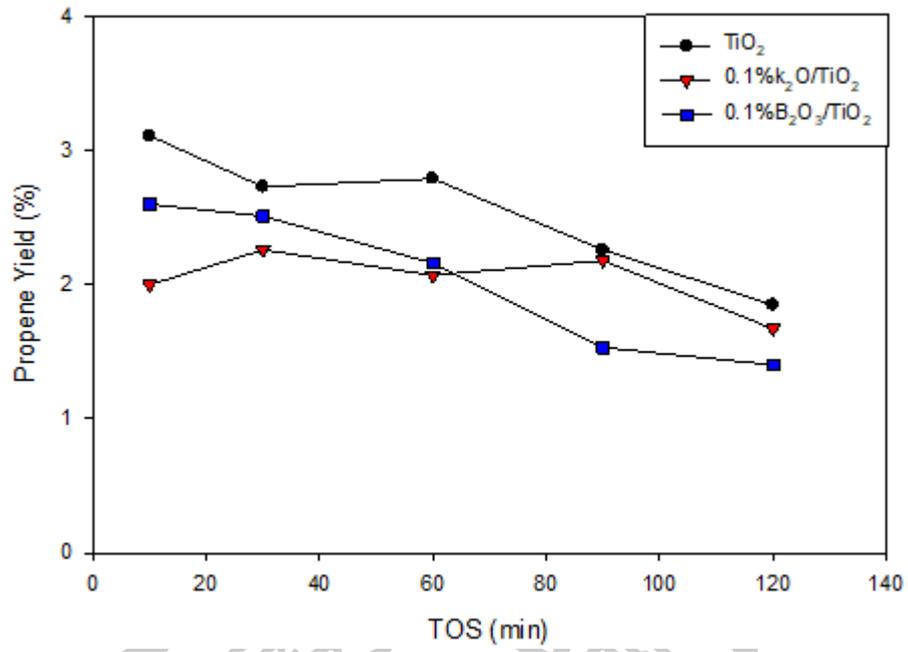
圖 4-13 添加酸鹼物質於觸媒對轉化率之影響



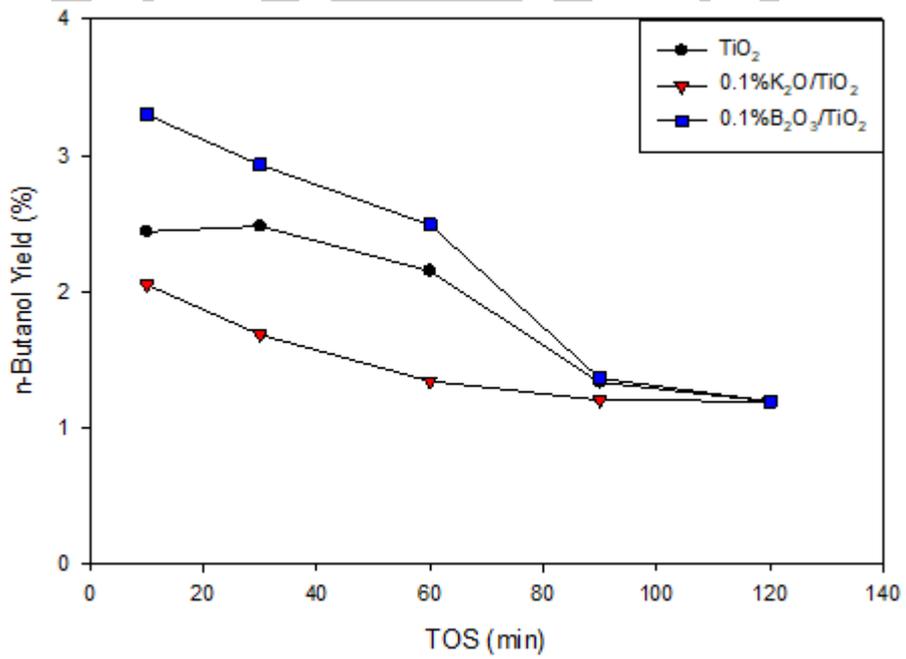
(a)



(c)



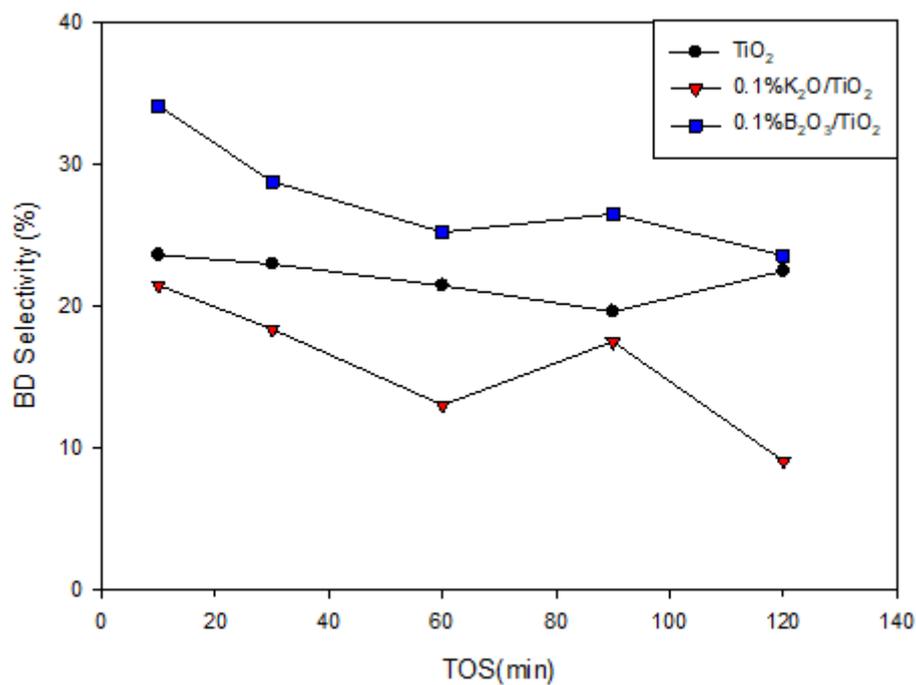
(d)



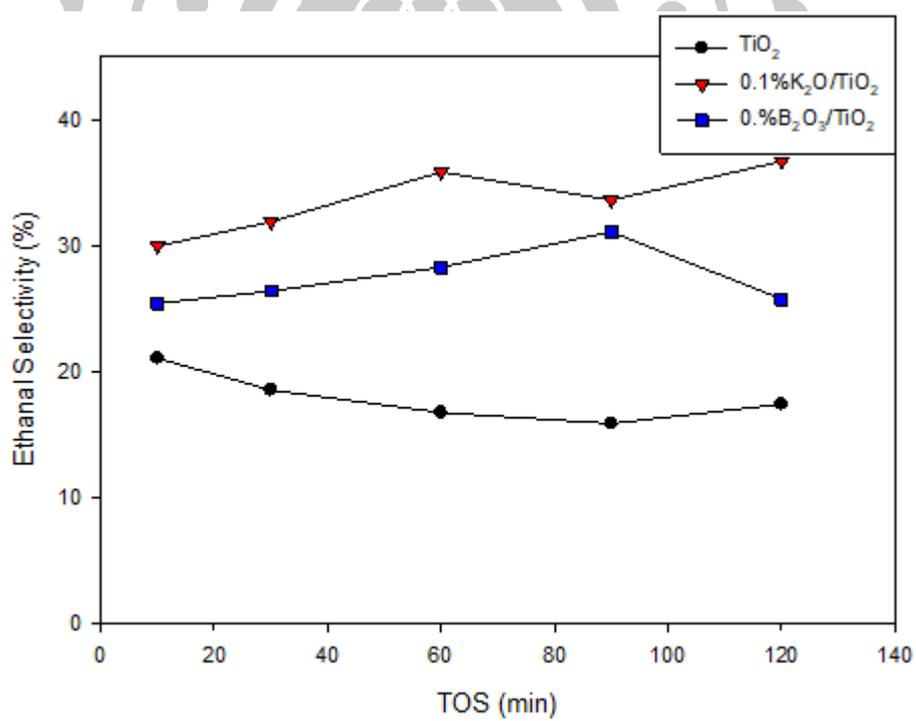
(e)

圖 4-14 添加酸鹼物質於觸媒對產率之影響

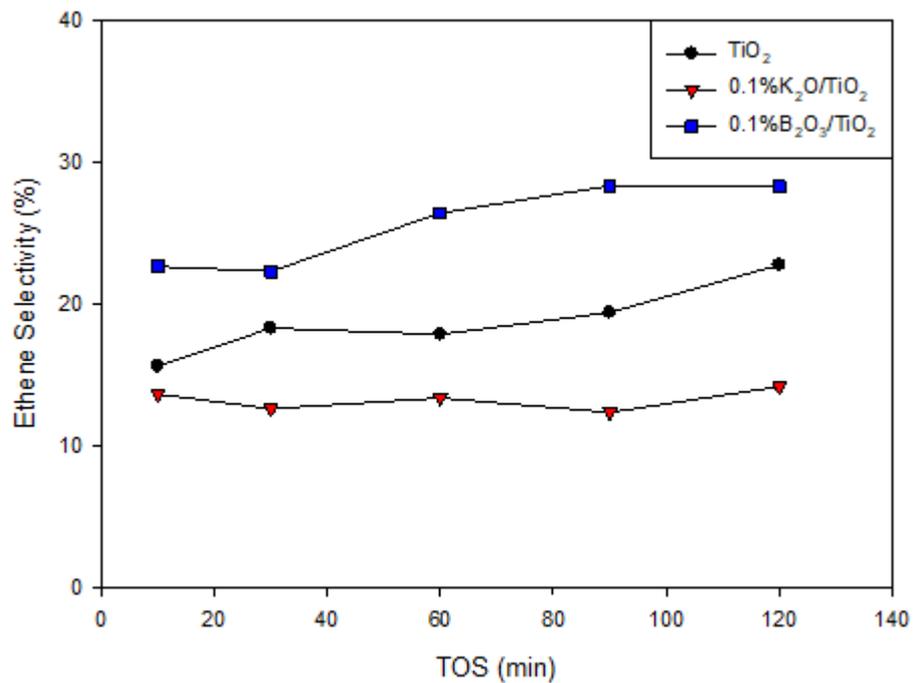
(a)BD(b)Ethanal(c)Ethene(d)Propene(e)n-Butanol



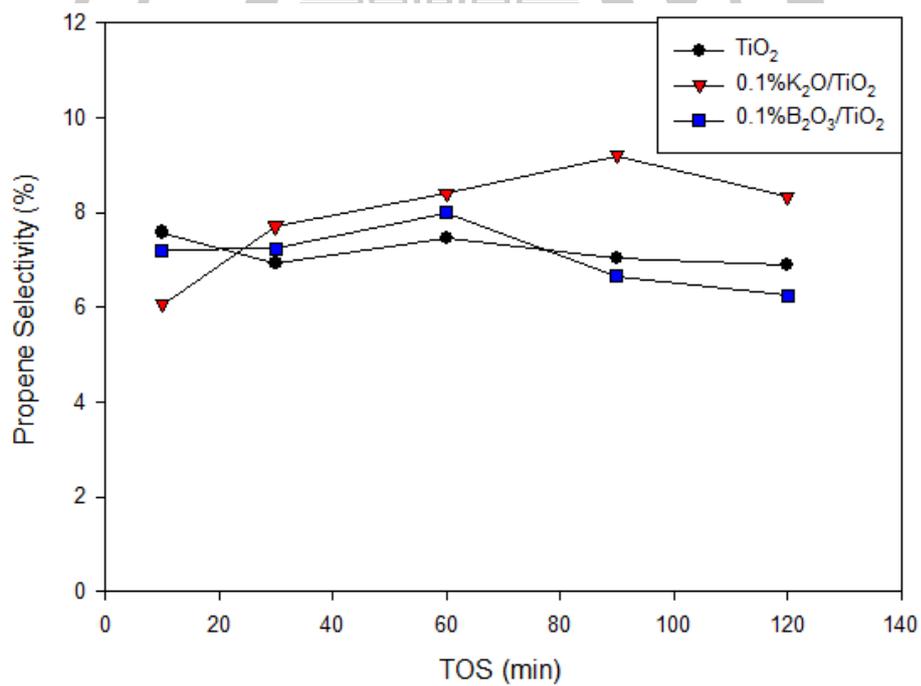
(a)



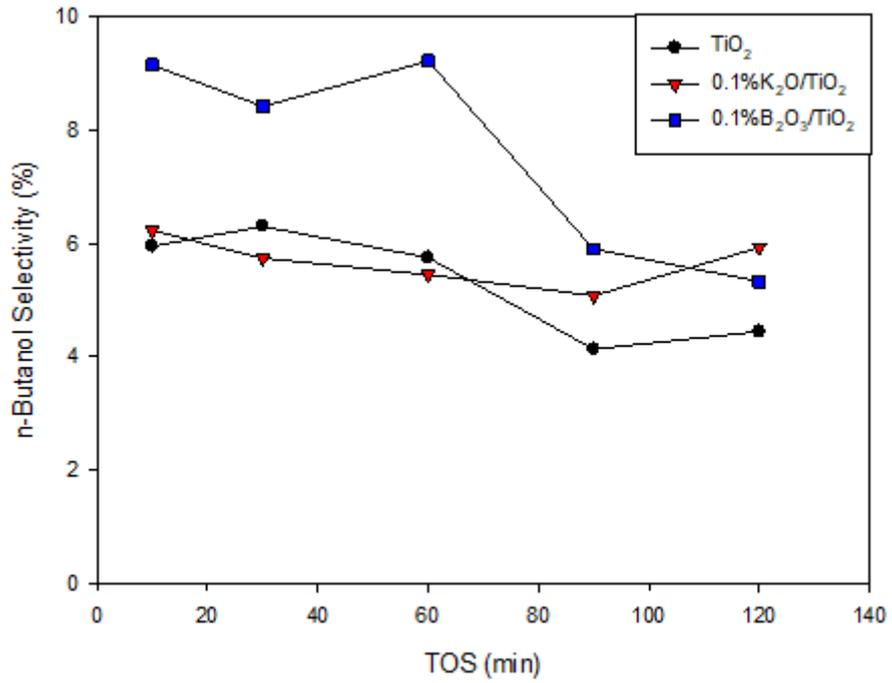
(b)



(c)



(d)



(e)

圖 4-15 添加酸鹼物質於觸媒對選擇率之影響
 (a)BD(b)Ethanal(c)Ethene(d)Propene(e)n-Butanol

4.3.4 觸媒酸性之添加量對反應的影響

根據上一小節發現含浸 0.1% 的 B_2O_3 於觸媒上對丁二烯產率及選擇率皆有增加，所以本節實驗是增加 B_2O_3 的添加量，來探討對其催化乙醇轉化成丁二烯反應之影響。

反應條件參數如下：

反應溫度: $360^{\circ}C$

反應壓力: 1 atm

Time on stream : 10 mins – 120 mins

乙醇進料流量: 0.05 ml/min

載流氣體(氮氣)流量: 40 ml/min

觸媒重量: 0.2 g

B_2O_3 添加量範圍: 0.1wt%、0.2wt%、0.5wt%、1wt%

由表 4-17 與圖 4-17 可以得知，含浸 0.1% 的 B_2O_3 於觸媒上有著最高的丁二烯產率，而含浸超過 0.1% 的 B_2O_3 使觸媒酸性增加，會導致脫水反應加劇，促使副產物乙炔產率增加，進而降低丁二烯的產率。

表 4-16 B₂O₃ 添加量對轉化率之影響

觸媒種類	X _i (%)	X _f (%)
TiO ₂	40.98	26.87
0.1% B ₂ O ₃ /TiO ₂	36.05	22.39
0.2% B ₂ O ₃ /TiO ₂	38.74	26.95
0.5% B ₂ O ₃ /TiO ₂	39.22	23.13
1% B ₂ O ₃ /TiO ₂	41.20	25.64

表 4-17 B₂O₃ 添加量對產率之影響

觸媒種類	Y _i /Y _f (%)				
	Butadiene	Ethanal	Ethene	Propene	n-Butanol
TiO ₂	9.68 / 6.04	8.62 / 4.67	6.39 / 6.12	3.11 / 1.85	2.44 / 1.19
0.1% B ₂ O ₃ /TiO ₂	12.30 / 5.28	9.16 / 5.76	8.16 / 6.33	2.60 / 1.40	3.30 / 1.19
0.2% B ₂ O ₃ /TiO ₂	9.99 / 4.45	8.42 / 4.16	10.11 / 7.54	3.37 / 2.84	3.09 / 2.15
0.5% B ₂ O ₃ /TiO ₂	8.18 / 3.26	6.52 / 3.15	13.07 / 8.86	3.77 / 2.70	1.58 / 2.24
1% B ₂ O ₃ /TiO ₂	5.89 / 3.32	5.50 / 3.25	13.91 / 9.43	5.02 / 3.51	1.85 / 1.62

表 4-18 B₂O₃ 添加量對選擇率之影響

觸媒種類	S _i /S _f (%)				
	Butadiene	Ethanal	Ethene	Propene	n-Butanol
TiO ₂	23.61/22.48	21.04/17.39	15.60/22.77	7.58 / 6.90	5.95 / 4.44
0.1% B ₂ O ₃ /TiO ₂	34.12/23.58	25.41/25.74	22.65/28.26	7.20 / 6.25	9.15 / 5.33
0.2% B ₂ O ₃ /TiO ₂	25.80/16.51	21.75/15.43	26.09/27.98	8.70 / 10.53	7.99 / 7.98
0.5% B ₂ O ₃ /TiO ₂	20.85/14.08	16.20/13.63	33.33/38.33	9.61 / 11.65	4.02 / 9.69
1% B ₂ O ₃ /TiO ₂	14.29/12.95	13.34/12.67	33.75/36.76	12.18/13.69	4.48 / 6.30

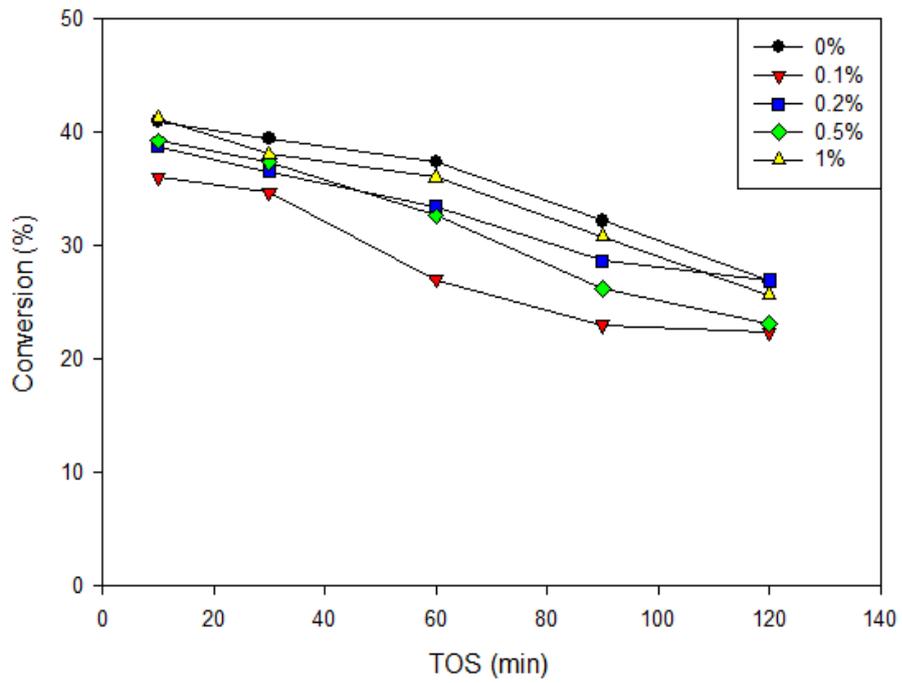
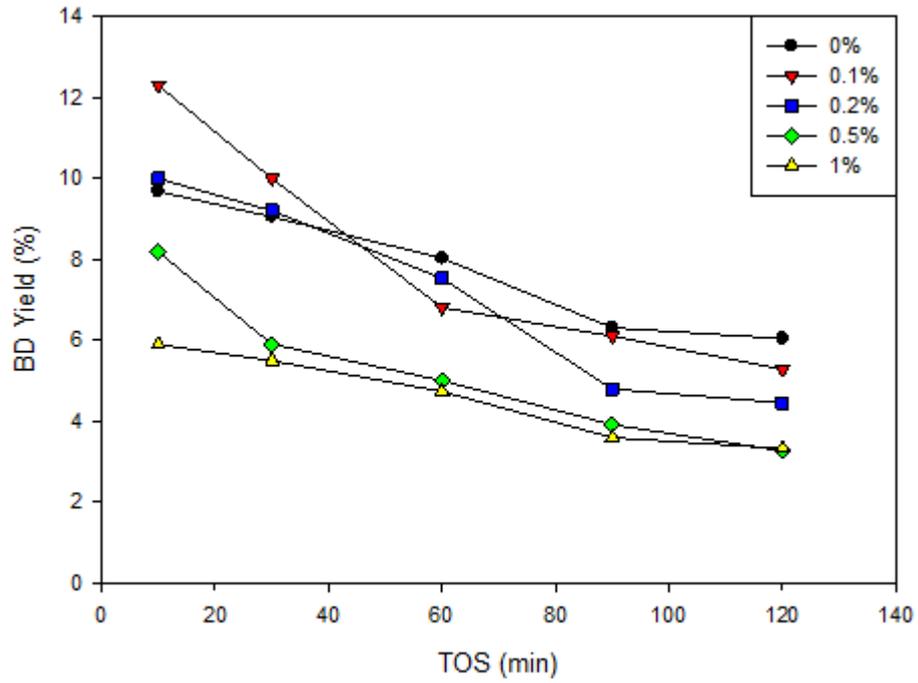
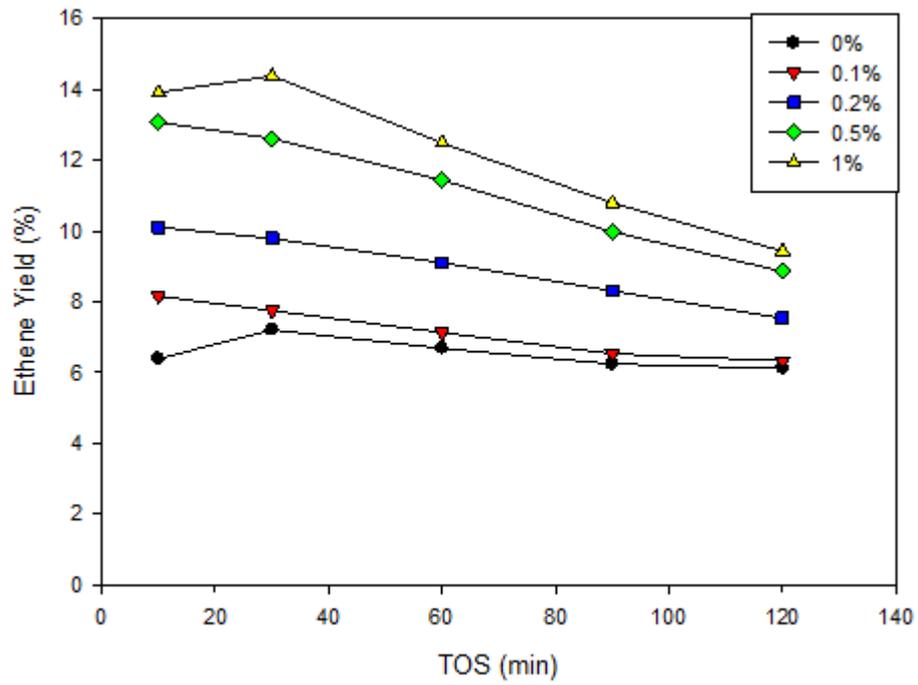
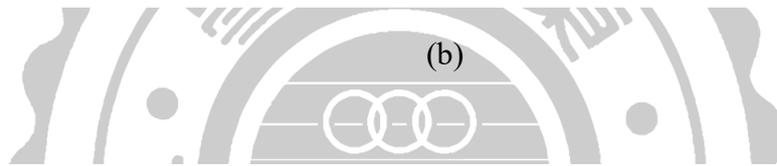
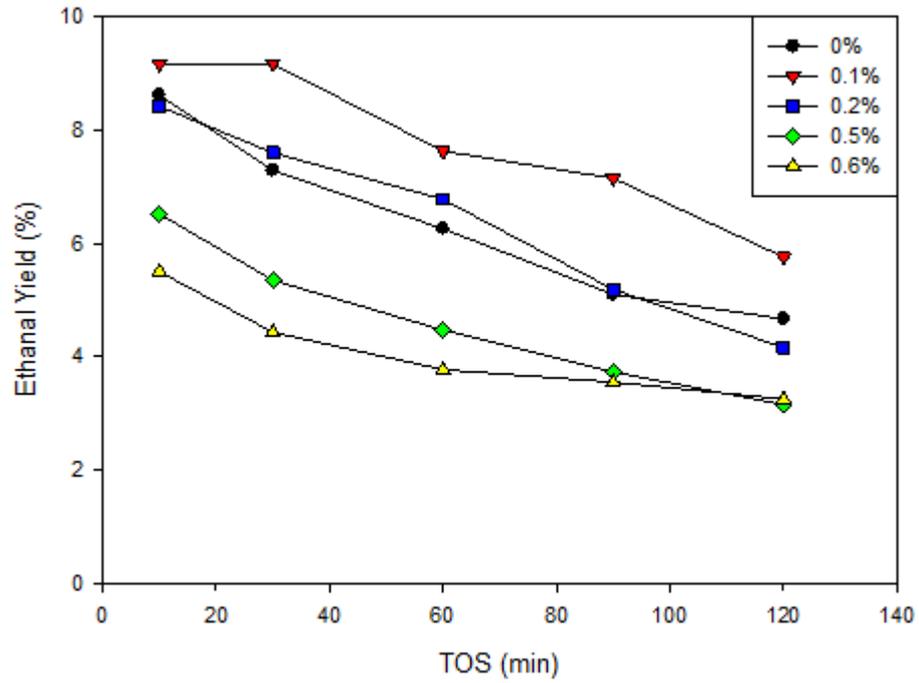


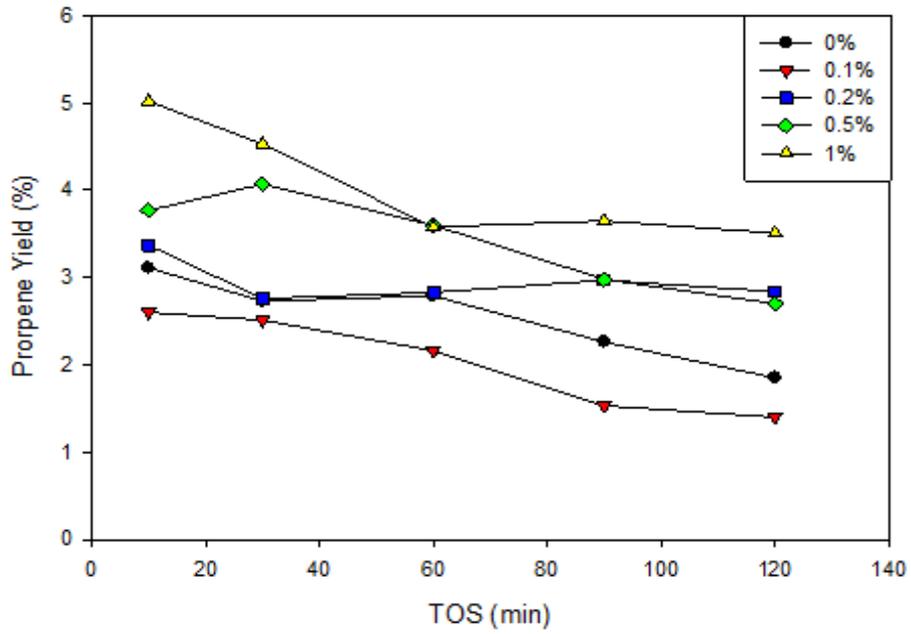
圖 4-16 B₂O₃ 添加量對轉化率之影響



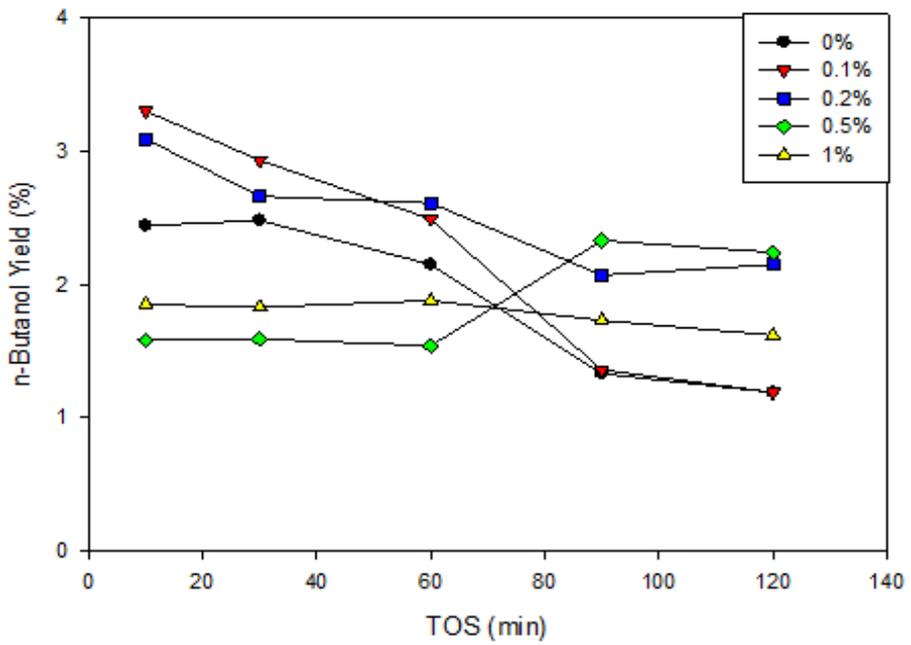
(a)



(c)



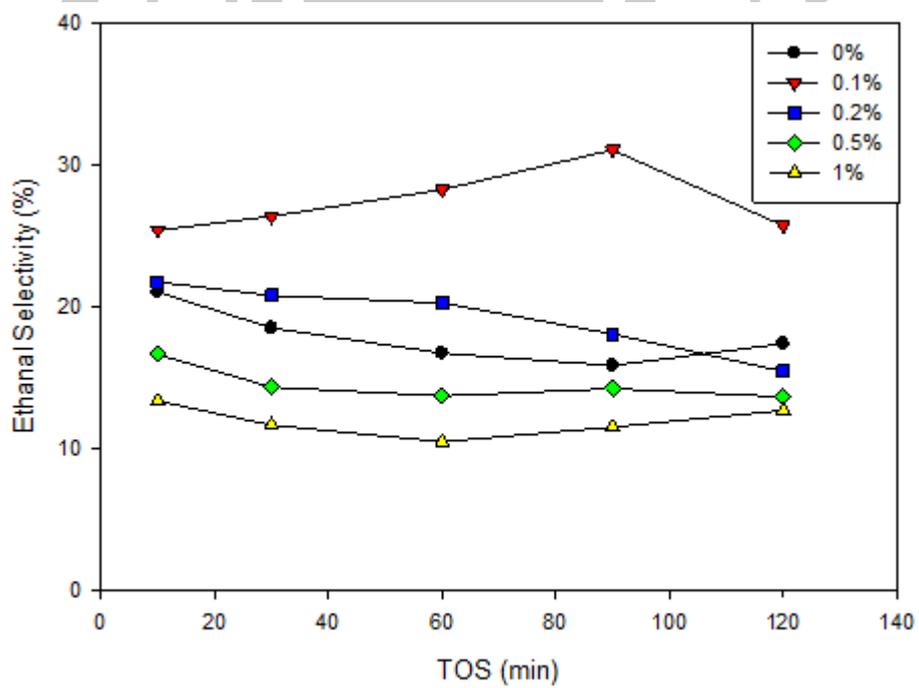
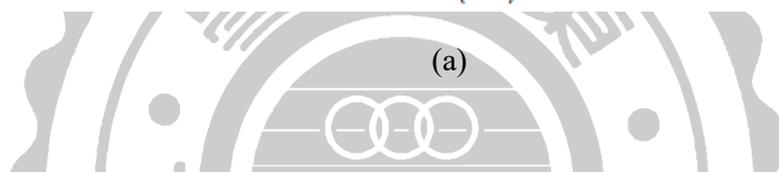
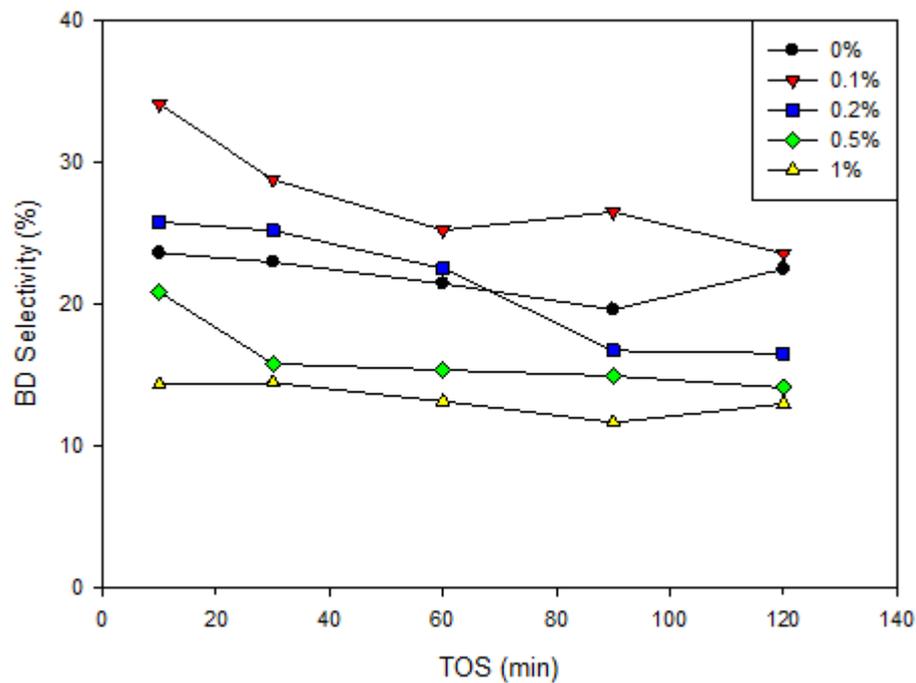
(d)



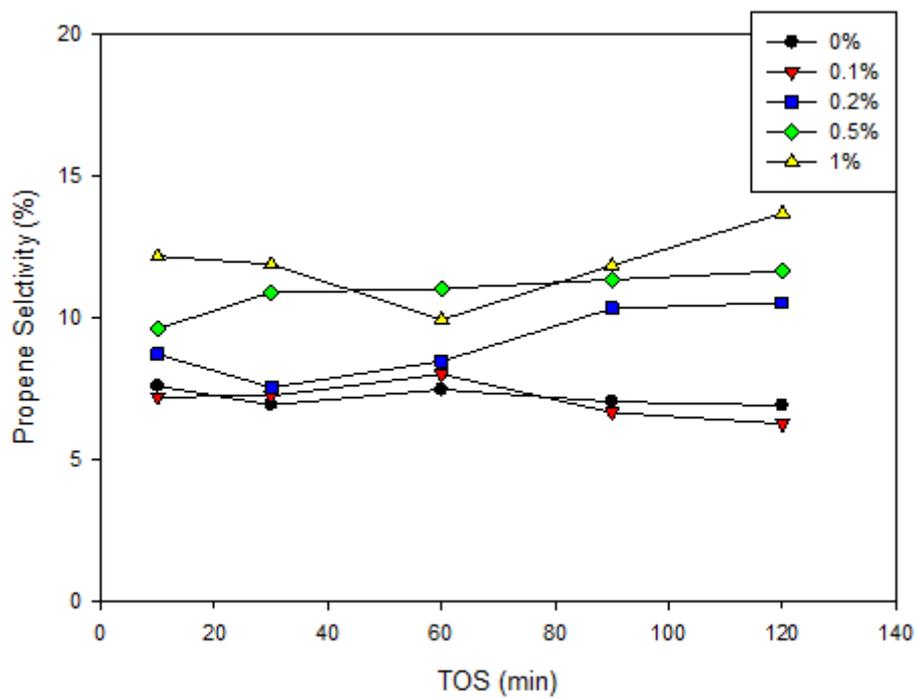
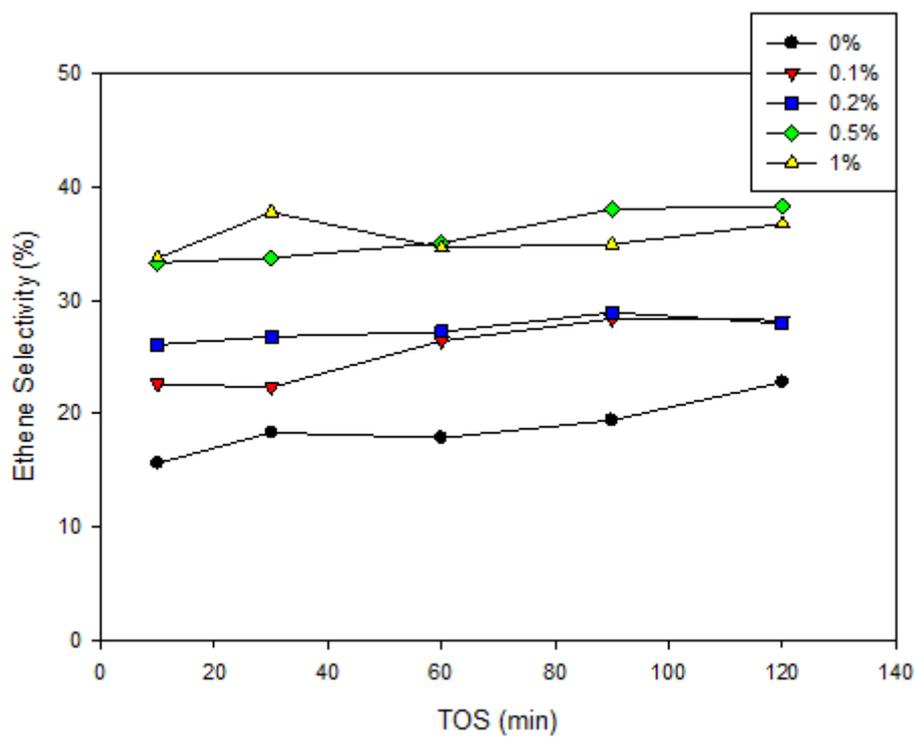
(e)

圖 4-17 B₂O₃ 添加量對產率之影響

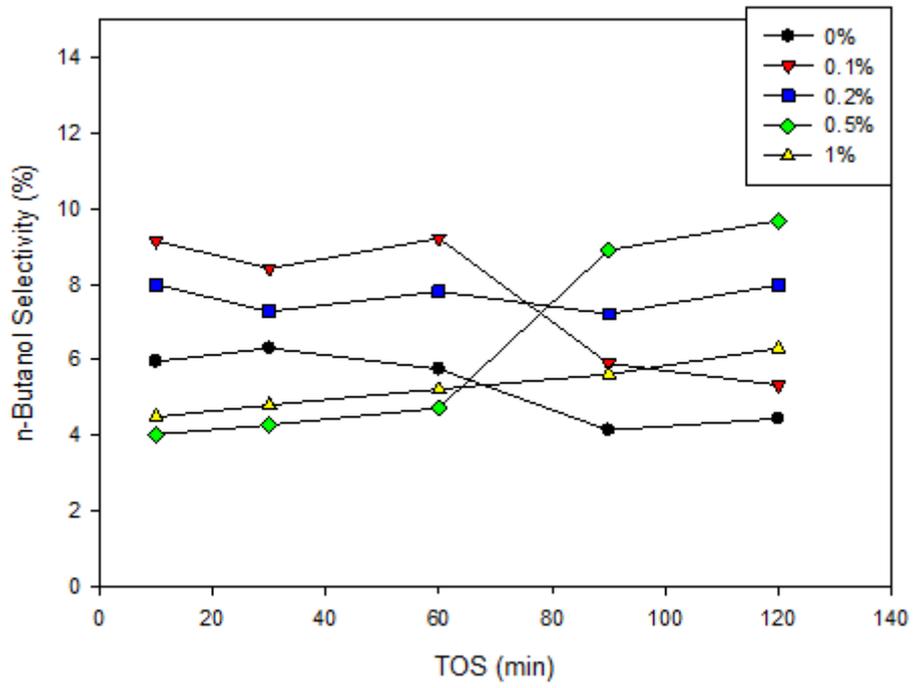
(a)BD(b)Ethanal(c)Ethene(d)Propene(e)n-Butanol



(b)



(d)



(e)

圖 4-18 B₂O₃ 添加量對選擇率之影響

(a)BD(b)Ethanal(c)Ethene(d)Propene(e)n-Butanol

4.3.5 觸媒重量對乙醇轉化成丁二烯之影響

觸媒添加量的多寡會影響反應中的催化效果，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。本實驗中反應溫度固定為 360°C，乙醇進料流量為 0.05 ml/min，氮氣流量為 40 ml/min，使用 5 組不同重量(0.1g、0.2g、0.4g、0.6g 和 0.8g) 的 0.1%B₂O₃/TiO₂ 觸媒來進行反應。由表 4-19 與圖 4-19 可以得知，觸媒添加量增加，轉化率也隨著增加。

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

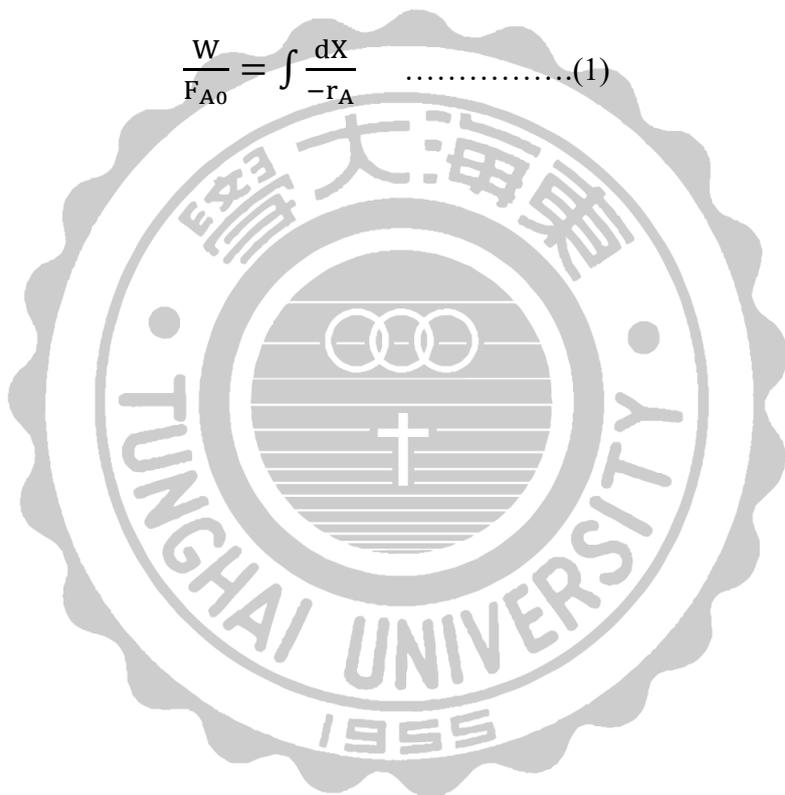


表 4-19 觸媒量對轉化率之影響

觸媒重(g)	X_i (%)	X_f (%)
0.1	29.62	18.70
0.2	36.05	22.39
0.4	46.22	34.59
0.6	64.93	49.21
0.8	81.18	69.67

表 4-20 觸媒量對產率之影響

觸媒重(g)	Y_i/Y_f (%)				
	Butadiene	Ethanal	Ethene	Propene	n-Butanol
0.1	7.86 / 3.27	6.45 / 3.98	7.42 / 6.64	1.90 / 1.36	2.34 / 1.11
0.2	12.30 / 5.28	9.16 / 5.76	8.16 / 6.33	2.60 / 1.40	3.30 / 1.19
0.4	14.44 / 7.33	11.42 / 8.88	11.02 / 9.29	2.77 / 2.44	3.47 / 1.35
0.6	19.84 / 11.09	13.98 / 12.20	15.47 / 12.46	3.92 / 4.44	3.71 / 2.74
0.8	23.59 / 15.93	21.45 / 16.92	20.25 / 16.42	5.51 / 3.58	4.24 / 3.04

表 4-21 觸媒量對選擇率之影響

觸媒重(g)	S_i/S_f (%)				
	Butadiene	Ethanal	Ethene	Propene	n-Butanol
0.1	26.55 / 17.50	21.77 / 21.27	25.06 / 35.51	6.43 / 7.29	7.89 / 5.92
0.2	34.12 / 23.58	25.41 / 25.74	22.65 / 28.26	7.20 / 6.25	9.15 / 5.33
0.4	31.24 / 21.20	24.71 / 25.66	23.84 / 26.84	5.99 / 7.06	7.51 / 3.89
0.6	30.56 / 22.54	21.54 / 24.80	23.83 / 25.32	6.04 / 9.02	5.72 / 5.57
0.8	29.07 / 22.86	26.42 / 24.29	24.94 / 23.57	6.78 / 5.14	5.22 / 4.36

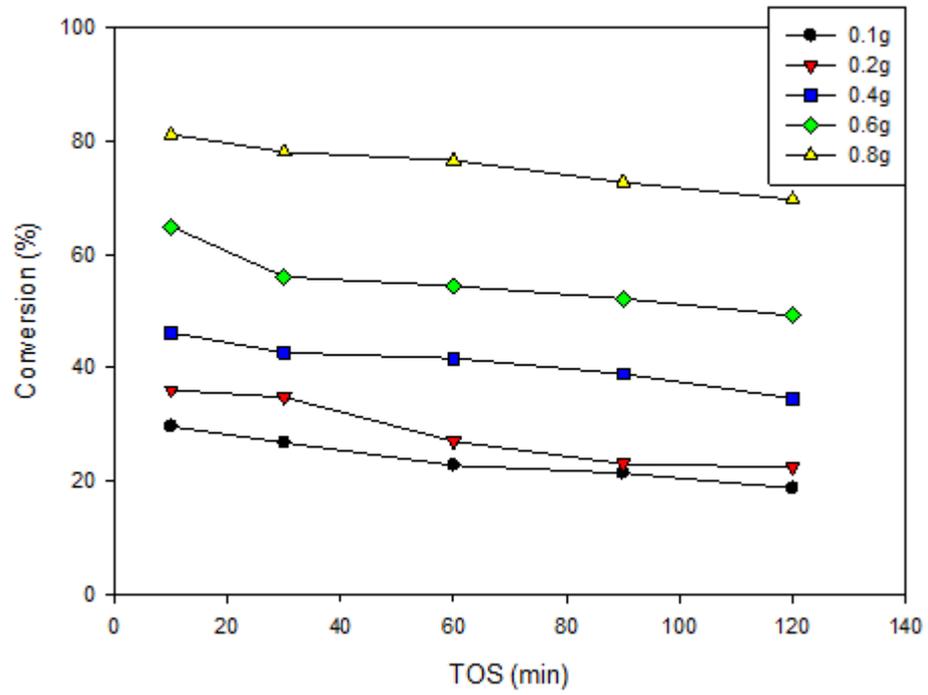
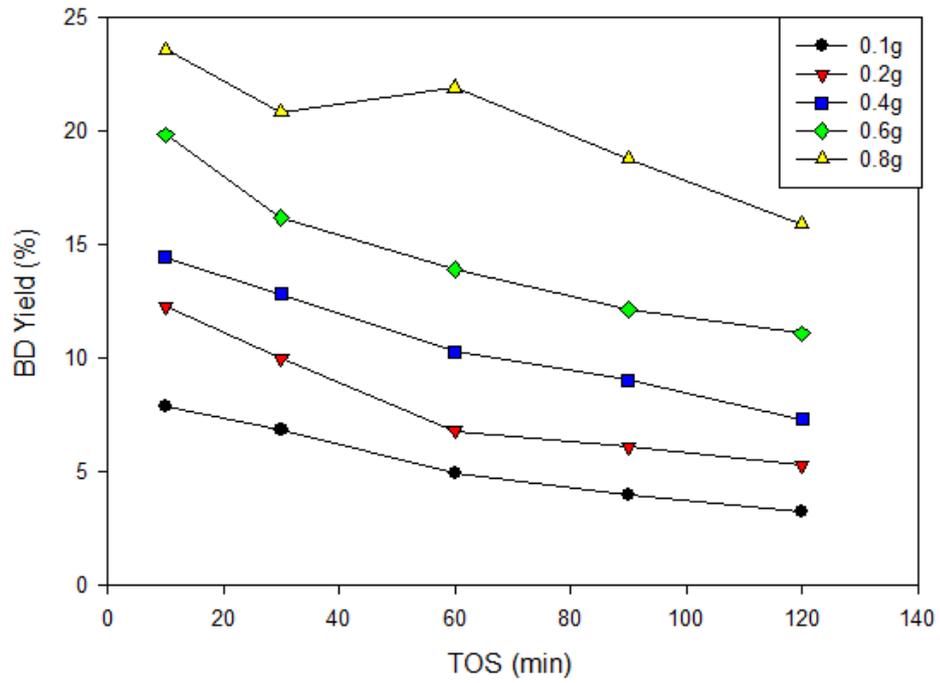
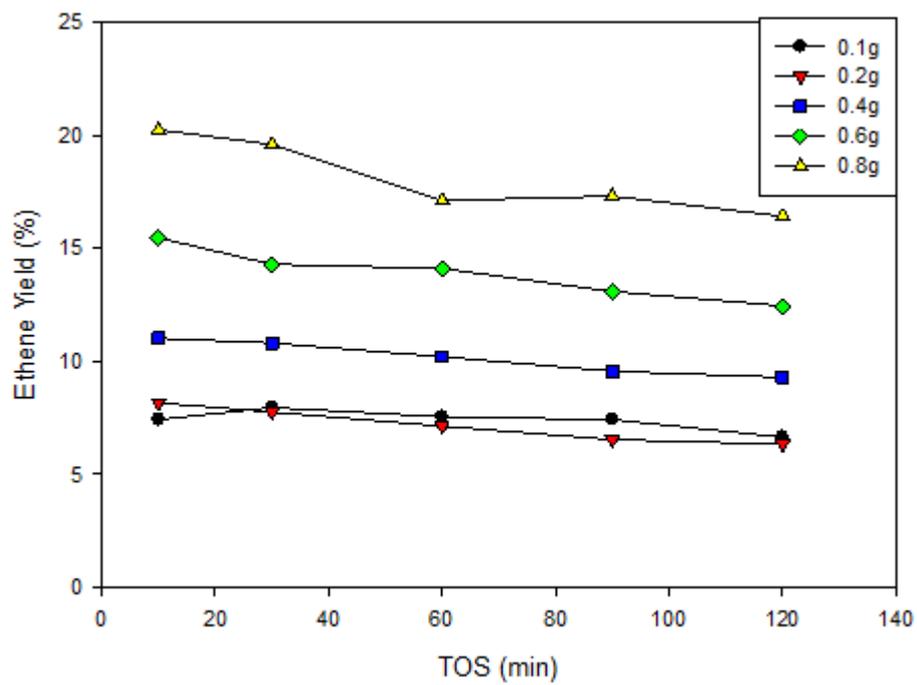
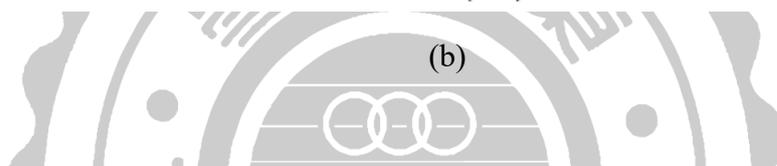
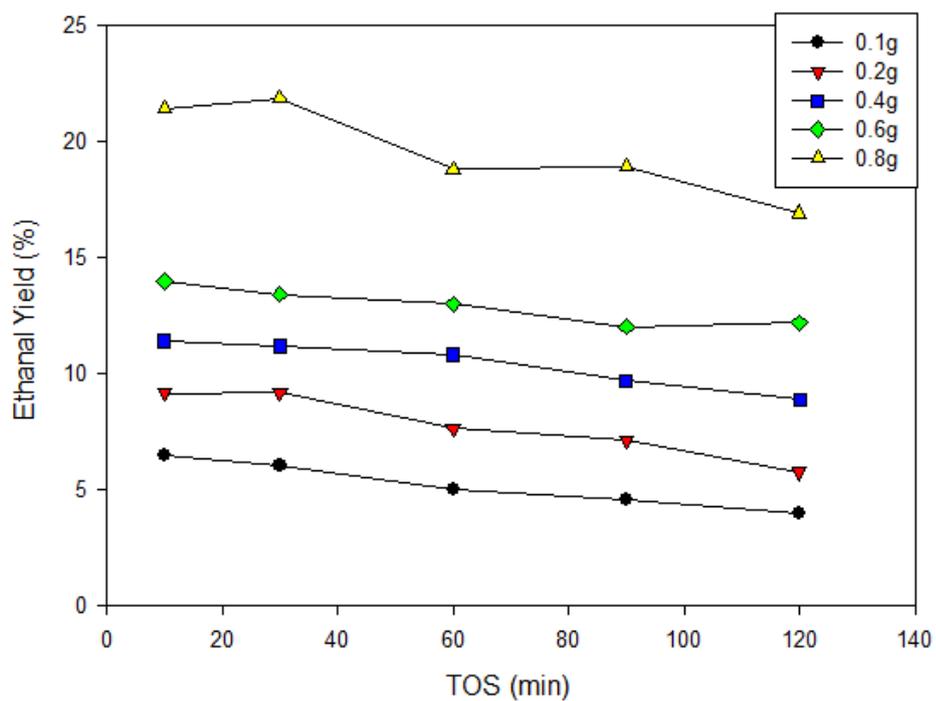


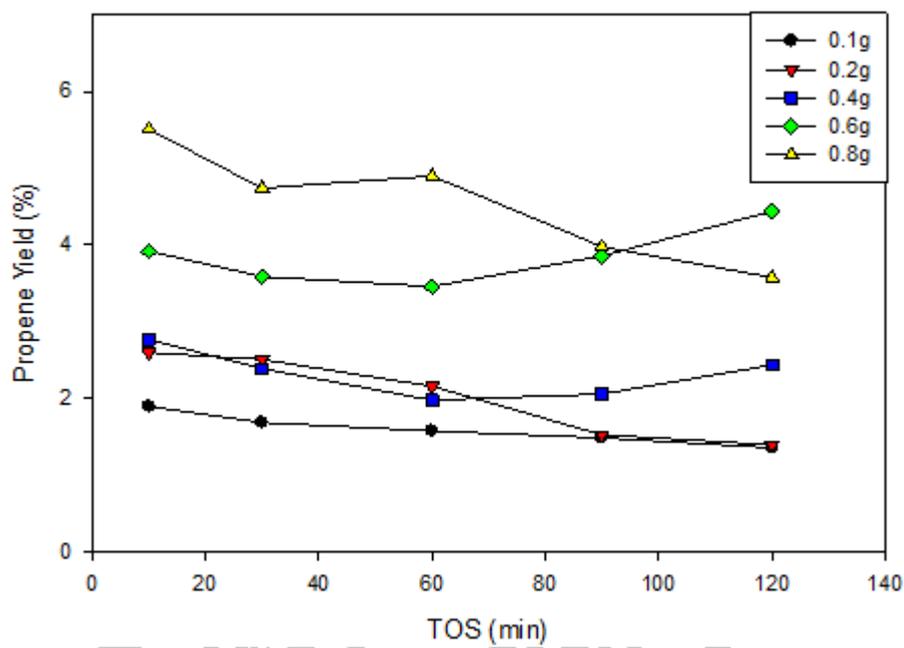
圖 4-19 觸媒量對轉化率之影響



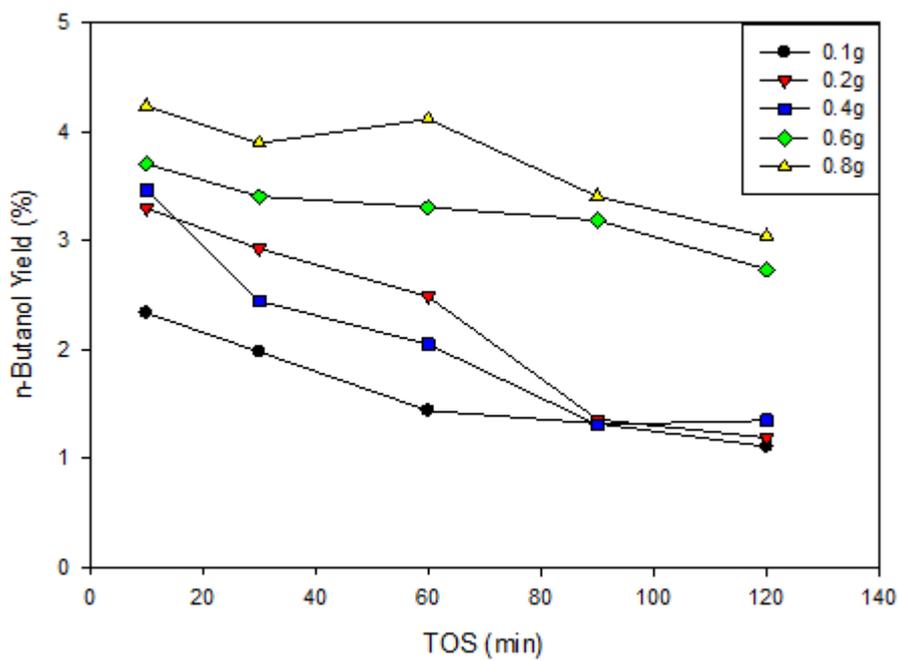
(a)



(c)



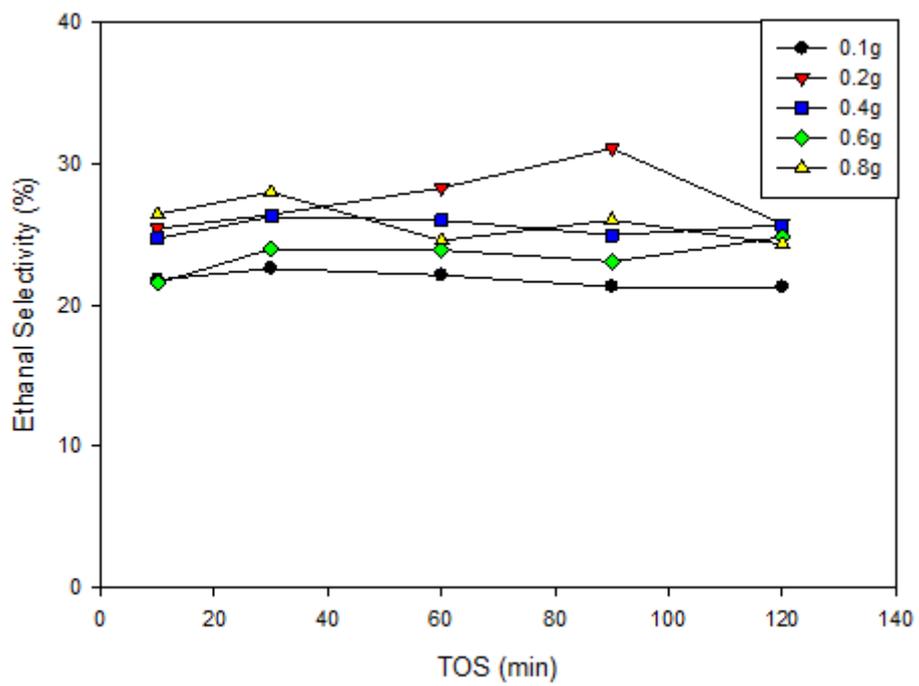
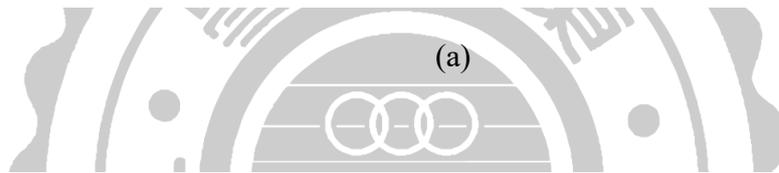
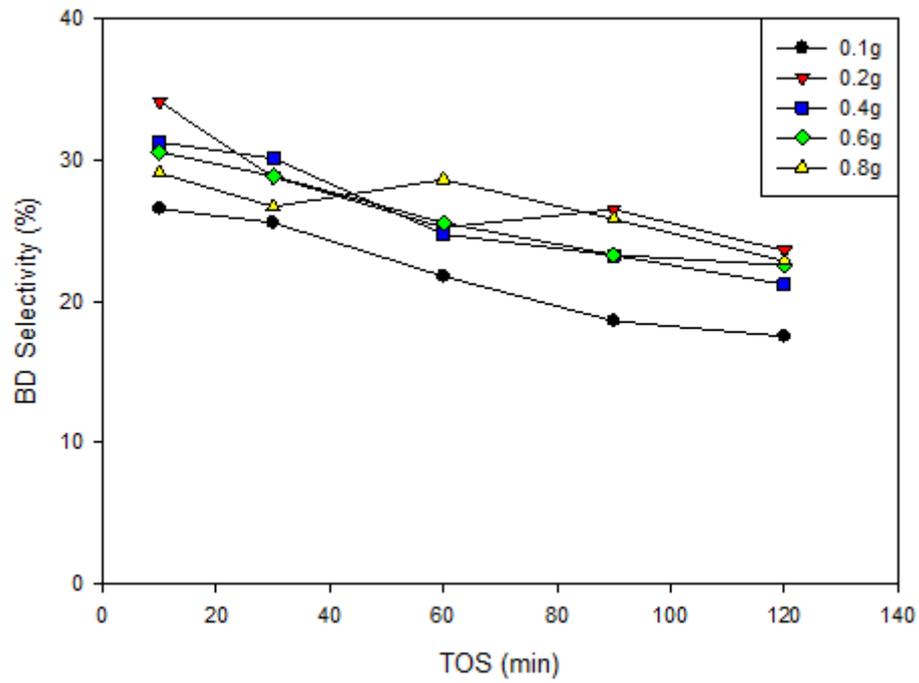
(d)



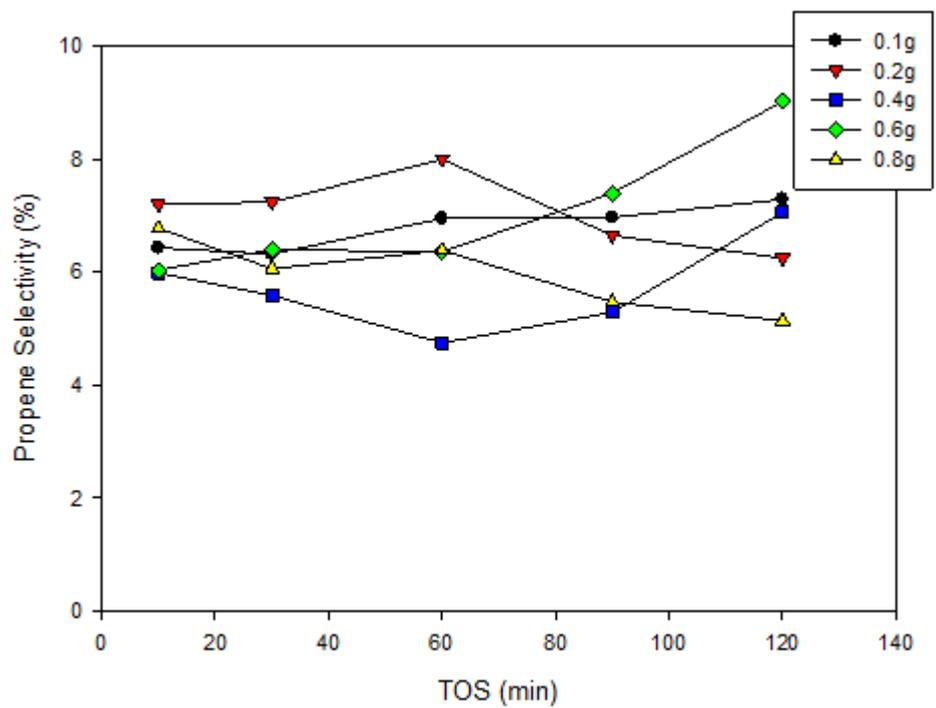
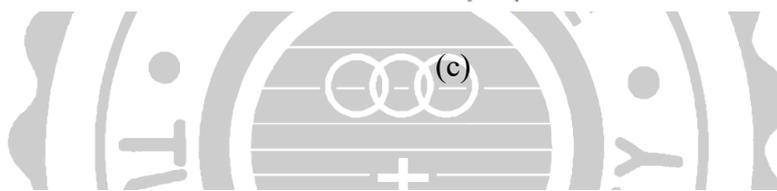
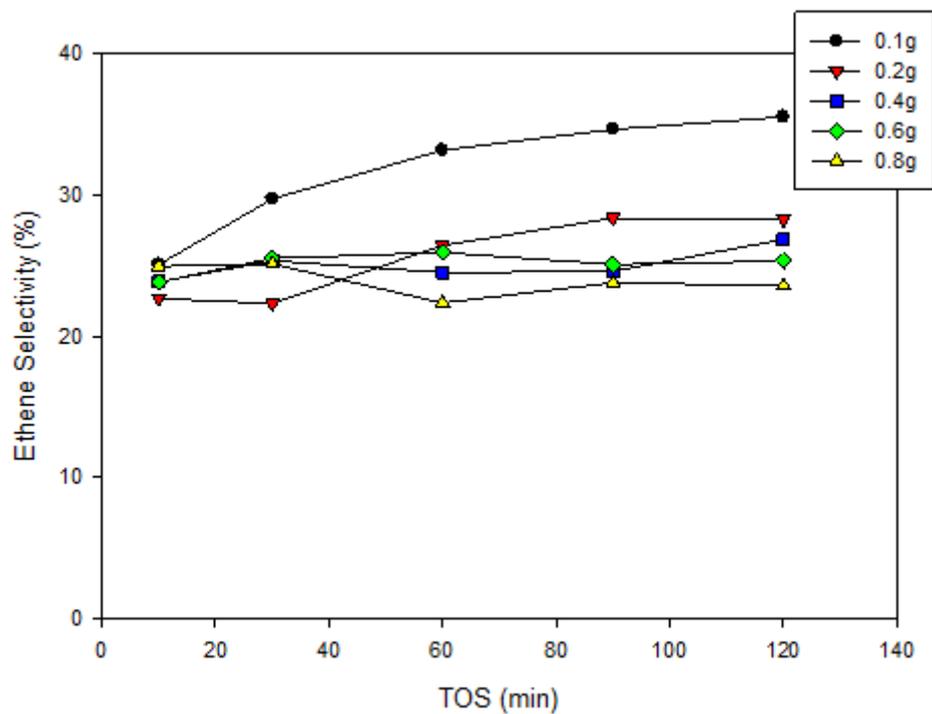
(e)

圖 4-20 觸媒量對產率之影響

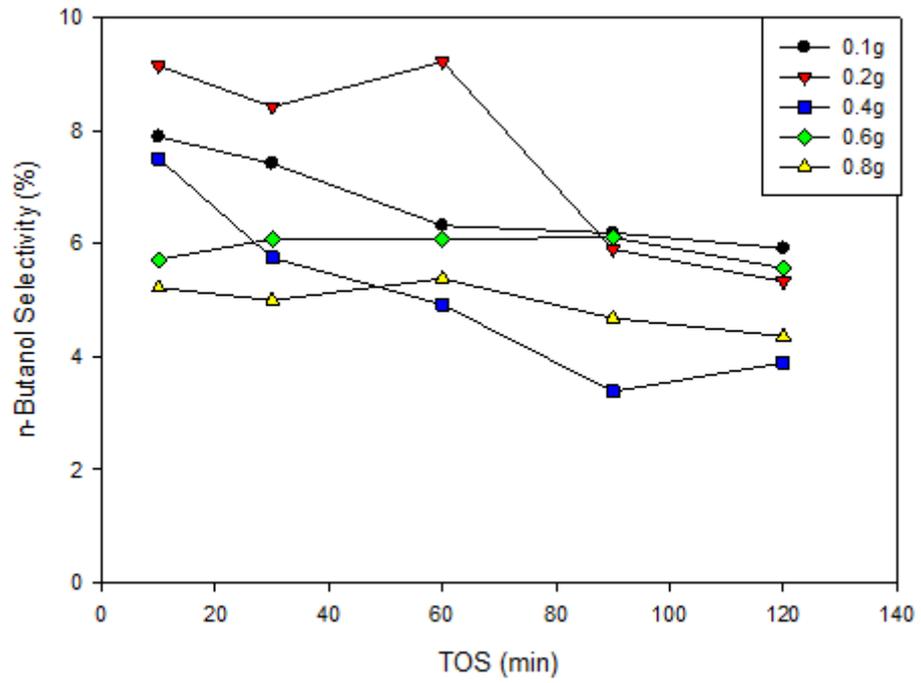
(a)BD(b)Ethanal(c)Ethene(d)Propene(e)n-Butanol



(b)



(d)



(e)

圖 4-21 觸媒量對選擇率之影響

(a)BD(b)Ethanal(c)Ethene(d)Propene(e)n-Butanol

4.3.6 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 4-22。

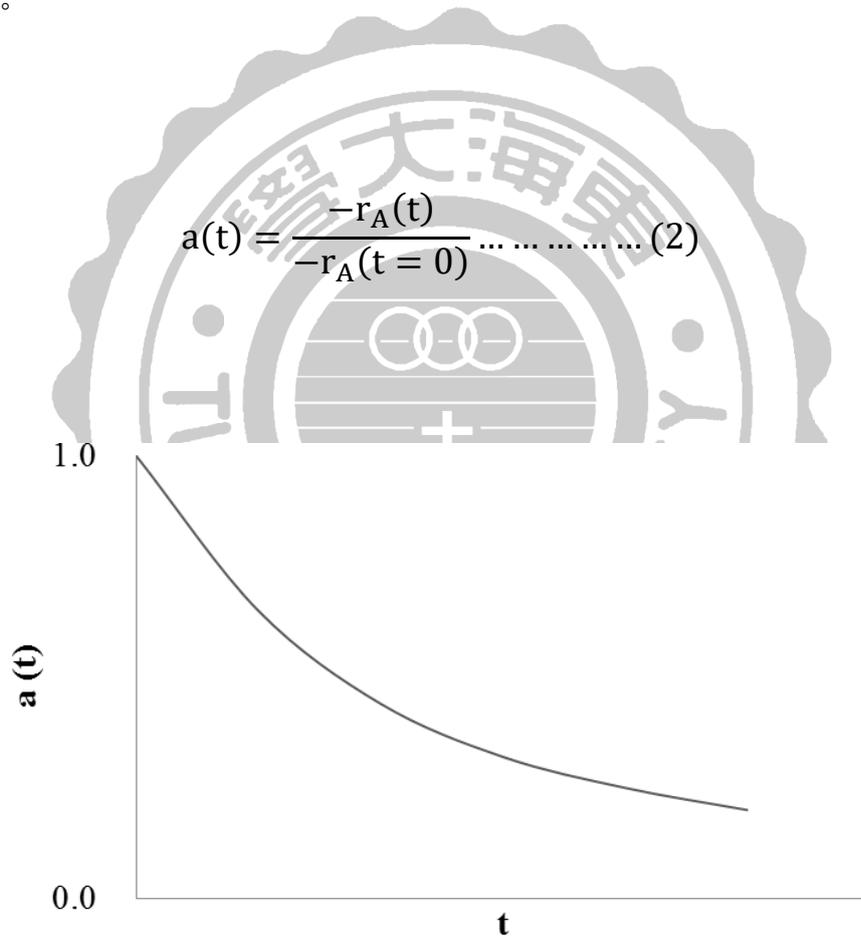


圖 4-22 活性與時間之關係圖

在乙醇轉化成丁二烯反應中，其過程會有碳化物質(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 TiO_2 及 $0.1\% \text{B}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ 觸媒，於高溫中進行反應，觸媒量為 0.2g ，乙醇進料流量為 $0.05\text{ml}/\text{min}$ ，載流氣體(氮氣)流量為 $40\text{ml}/\text{min}$ ，進行 2 小時的連續反應測試，並抽取產物分析，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 4-23 及圖 4-24 係由式(7)作圖所得，其中反應溫度分別為 340°C 、 360°C 、 370°C 、 380°C 及 400°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。

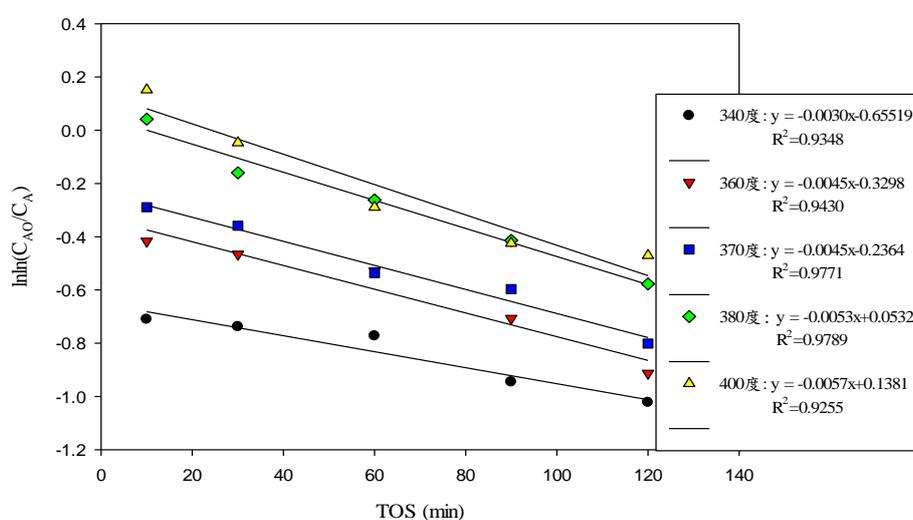


圖 4-23 TiO_2 觸媒不同溫度反應之失活趨勢圖

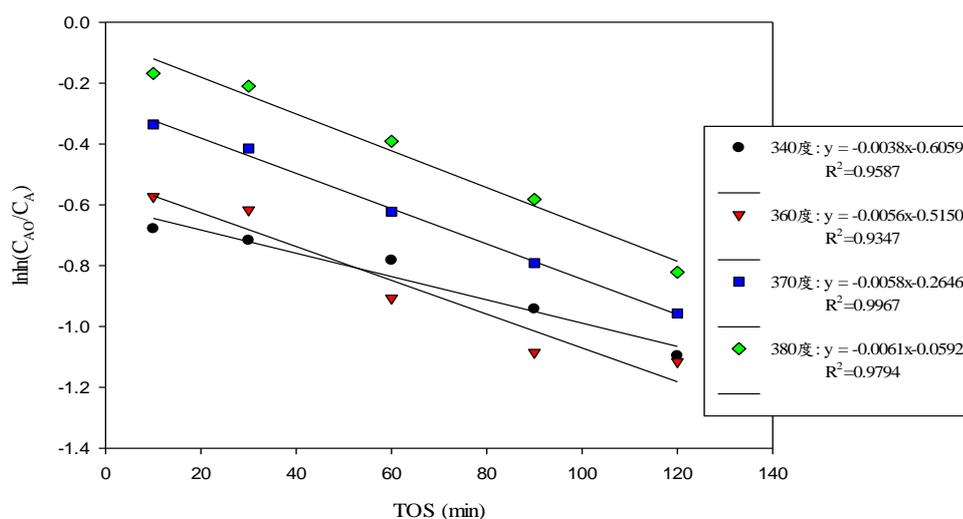


圖 4-24 $0.1\% \text{B}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ 觸媒不同溫度反應之失活趨勢圖

我們進一步將 TiO_2 及 $0.1\%\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 觸媒以阿瑞尼斯(Arrhenius)方程式求得失活活化能，將 $\ln k_d$ 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 $8.314(\text{J}/\text{mole} \cdot \text{K})$

E_d ：失活活化能(J/mole) T ：絕對溫度(K) A ：頻率因子。



表 4-22 TiO₂ 觸媒不同溫度之失活常數與失活活化能

反應溫度(°C)	k _d (min ⁻¹)	E _d (kJ/mole)
340	0.0030	
360	0.0045	
370	0.0045	36.16
380	0.0053	
400	0.0057	

表 4-23 0.1%B₂O₃/TiO₂ 觸媒不同溫度之失活常數與失活活化能

反應溫度(°C)	k _d (min ⁻¹)	E _d (kJ/mole)
340	0.0038	
360	0.0056	40.02
370	0.0058	
380	0.0061	

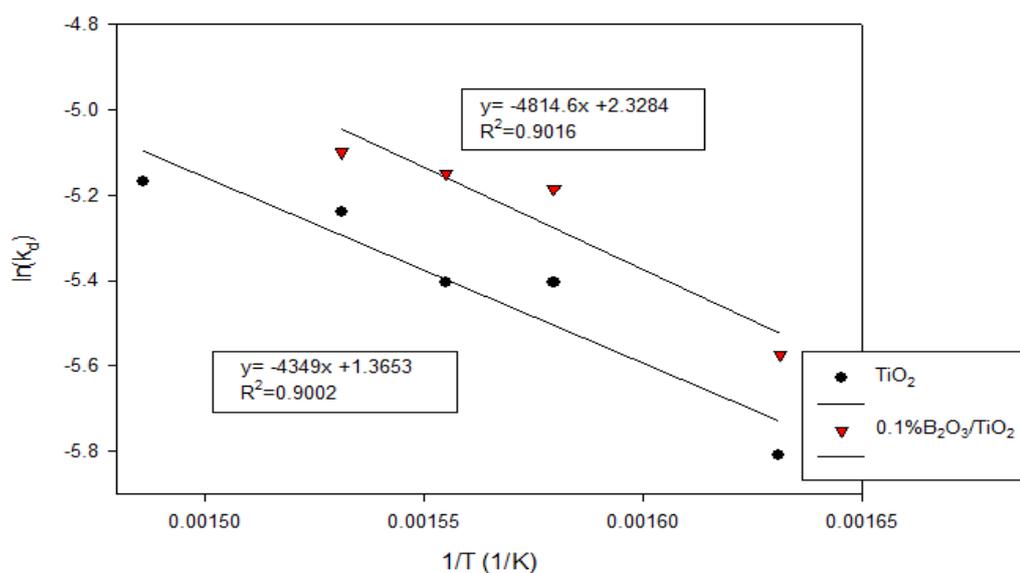


圖 4-25 以 $\ln k_d$ 與 $1/T$ 作圖求得 TiO₂ 及 0.1%B₂O₃/TiO₂ 觸媒之失活活化能

4.3.7 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。本實驗以沉澱法製備之 TiO_2 觸媒 0.2g、乙醇進料流量為 0.05 ml/min、氮氣流量為 40 ml/min，重複於 360°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，將反應後之觸媒置於高溫煅燒爐中，以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升溫速率，至 550°C 維持 8 個小時將觸媒上的積碳燒除。

由表 4-24、4-25 與圖 4-26、4-27 可以得知，觸媒在數次反應與再生中，新鮮觸媒第一次反應與第二次反應效能有小幅度落差，轉化率降低 4.50%，丁二烯產率降低約 2.47%，第三次反應比第一次反應在轉化率則降低約 11.66%，丁二烯產率則降低約 4.48%。造成新鮮觸媒與再生觸媒反應效能有些差異的原因之一，可能是因為反應後觸媒表面結焦積碳，而再生的過程沒有將表面的積碳全部燒除，導致再次的反應效能降低的原因之一。因此改在 U 型管中進行再生程序，並且通入空氣，以每分鐘升高 1°C 之方式升溫至 550°C ，然後在 550°C 維持 4 個小時，可大幅恢復轉化率及丁二烯產率。由 EDS 分析(4.5 節)得知，再生觸媒相較新鮮觸媒尚存在少許的碳原子。由 4.5 節之 FTIR 及 TGA 分析得知，再生後的觸媒其酸鹼性性質皆降低，導致反應效果降低。

表 4-24 觸媒再生對轉化率之影響

反應次數	X _i (%)	X _r (%)
1 st	40.98	26.87
2 nd	36.48	17.37
3 rd	29.32	15.01
U 型管中通入空氣再生	38.61	23.35

表 4-25 觸媒再生對丁二烯產率之影響

反應次數	Y _i /Y _r (%)				
	Butadiene	Ethanal	Ethene	Propene	n-Butanol
1 st	9.68 / 6.04	8.62 / 4.67	6.39 / 6.12	3.11 / 1.85	2.44 / 1.19
2 nd	7.21 / 2.45	7.62 / 2.91	6.02 / 3.91	3.28 / 2.61	1.97 / 1.58
3 rd	5.20 / 1.97	6.69 / 2.53	5.48 / 3.41	3.05 / 2.17	2.01 / 1.09
U 型管中 通入空氣 再生	7.78 / 4.74	8.18 / 3.12	8.83 / 6.47	3.29 / 2.71	2.19 / 1.53

表 4-26 觸媒再生對丁二烯選擇率之影響

反應次數	S _i /S _r (%)				
	Butadiene	Ethanal	Ethene	Propene	n-Butanol
1 st	23.61/22.48	21.04/17.39	15.60/22.77	7.58 / 6.90	5.95 / 4.44
2 nd	19.77/14.11	20.88/16.75	16.49/22.51	9.00 / 15.02	5.41 / 9.11
3 rd	17.73/13.14	22.83/16.87	18.70/22.69	10.42/14.48	6.85 / 7.28
U 型管中 通入空氣 再生	20.15/20.28	21.18/13.35	22.83/27.73	8.51 / 11.60	5.67 / 6.54

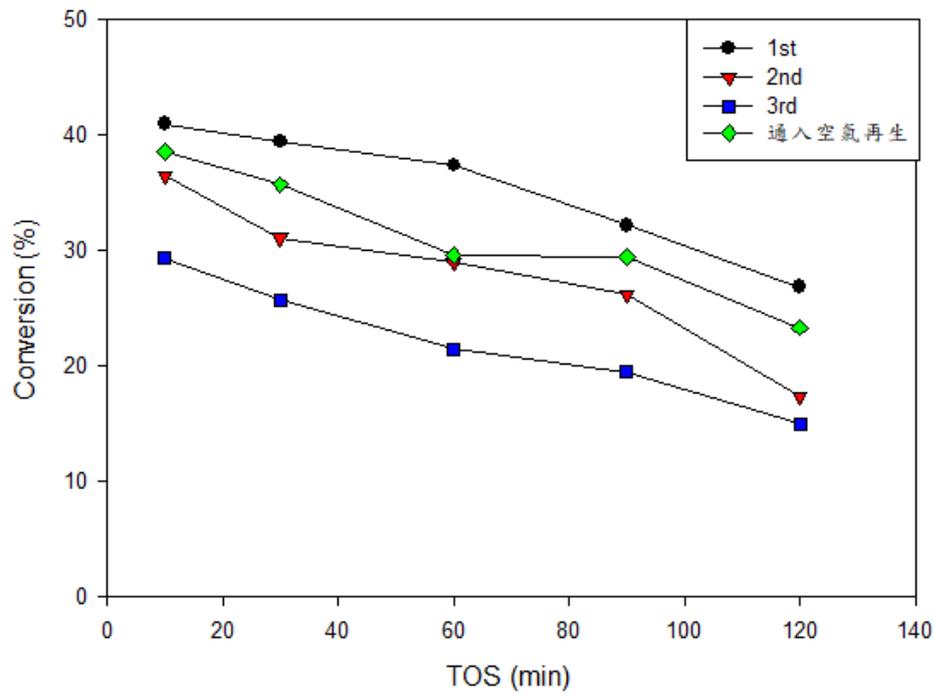
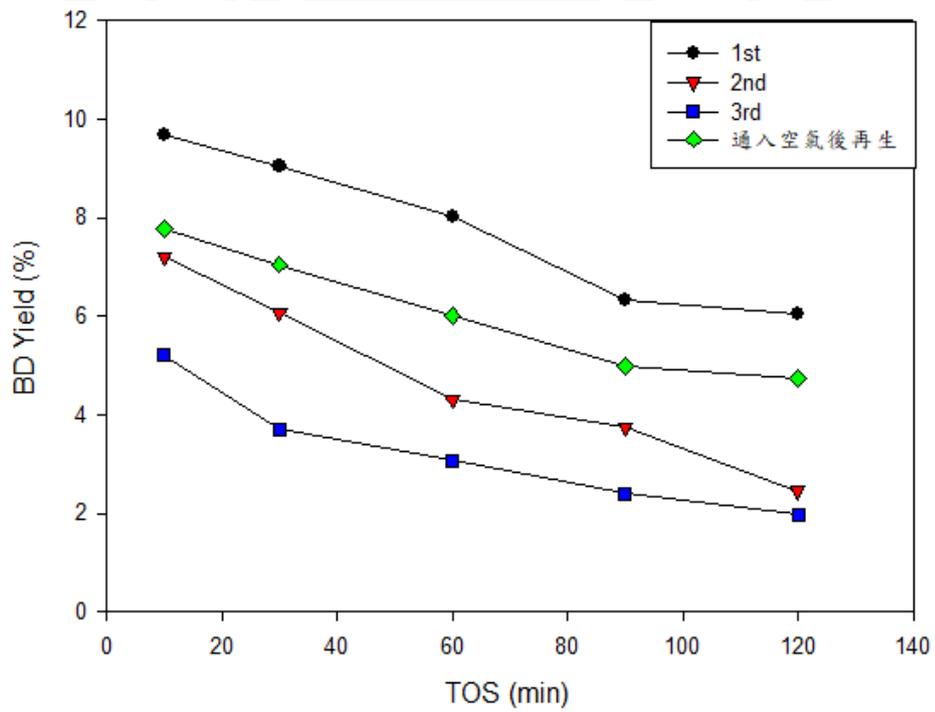
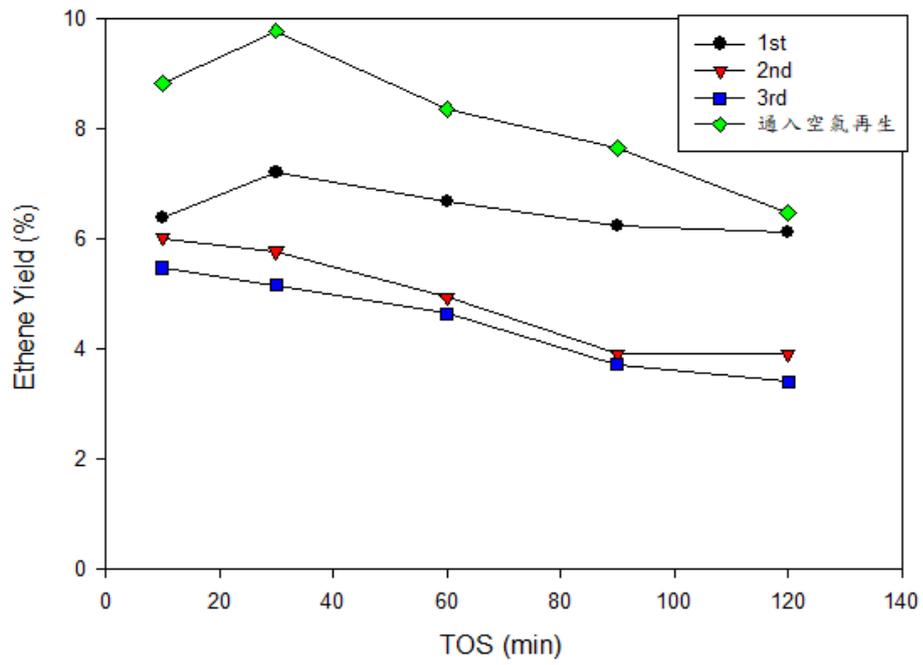
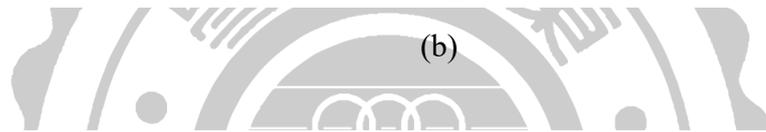
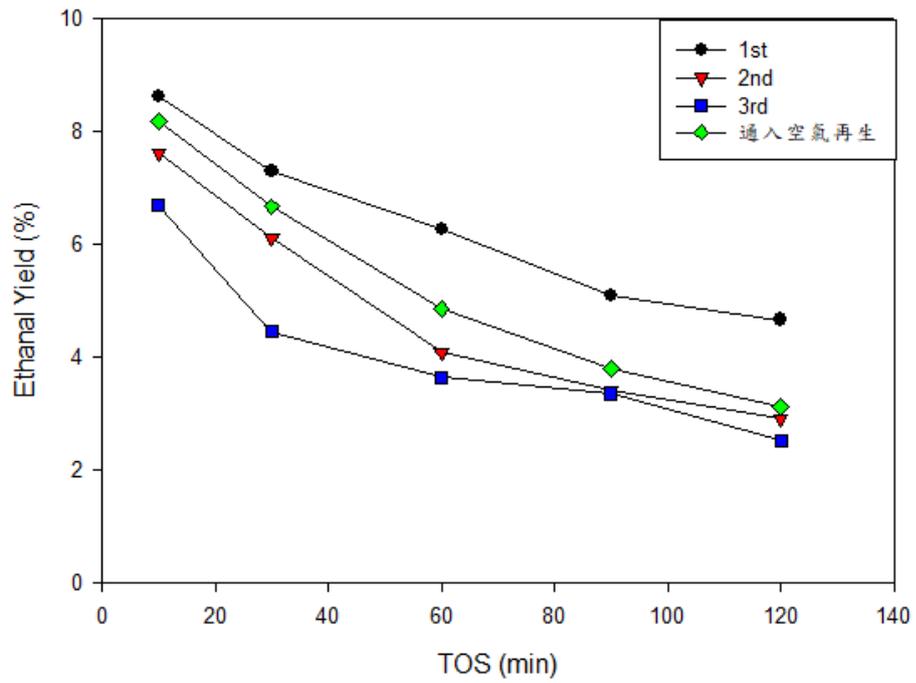


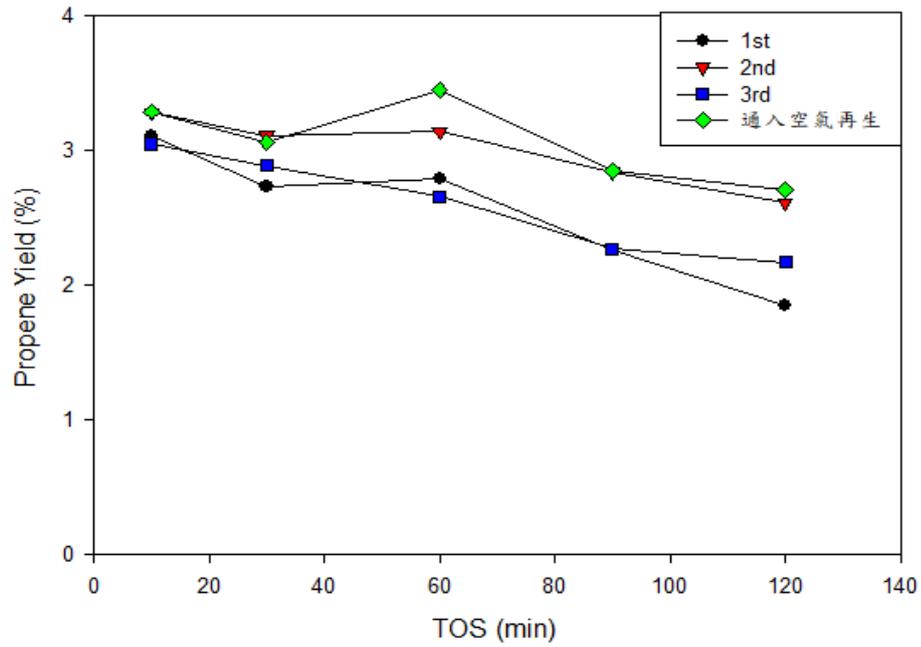
圖 4-26 觸媒再生對轉化率之影響



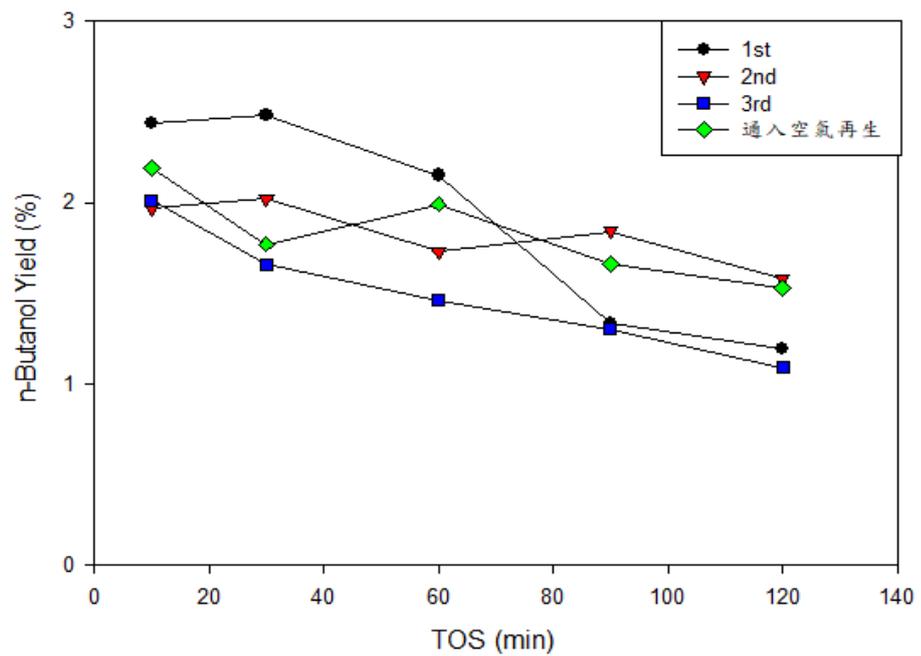
(a)



(c)



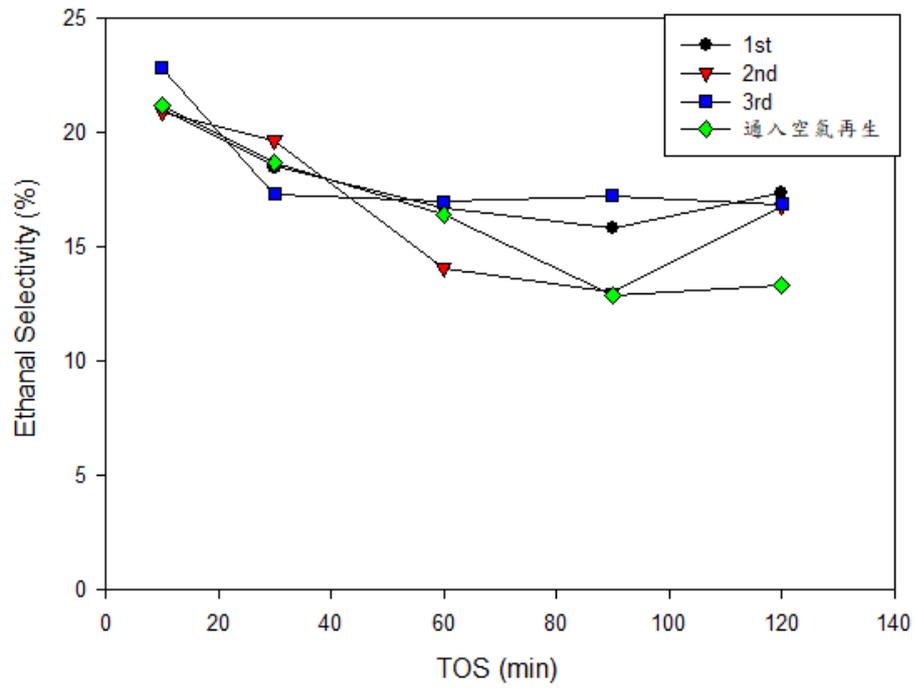
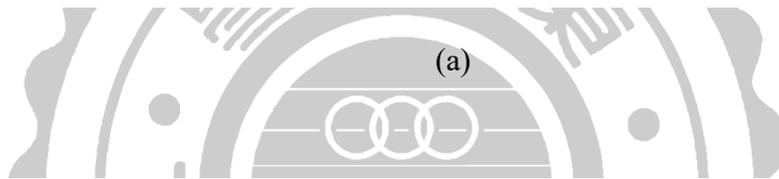
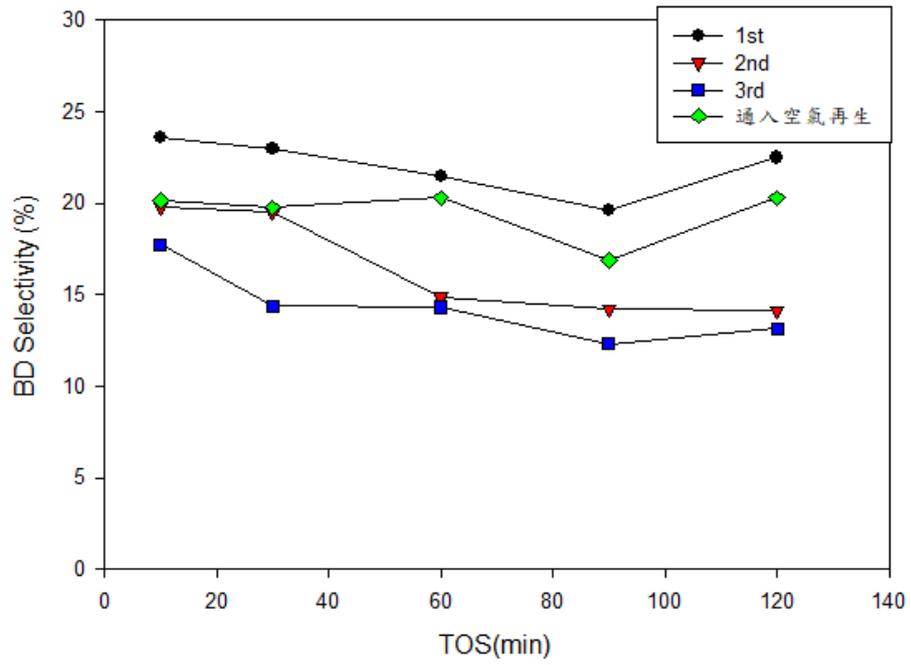
(d)



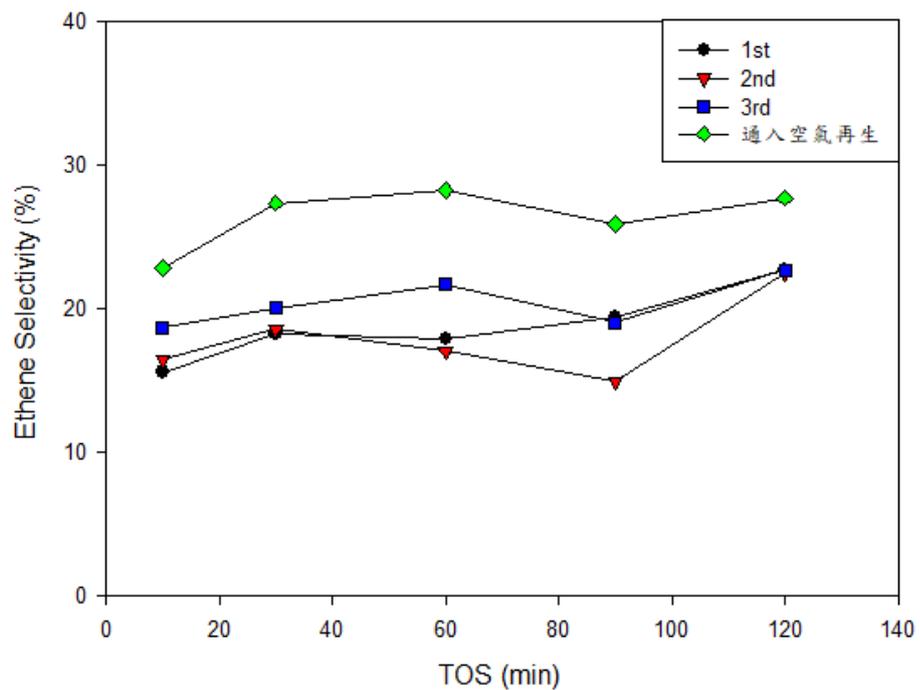
(e)

圖 4-27 觸媒再生對產率之影響

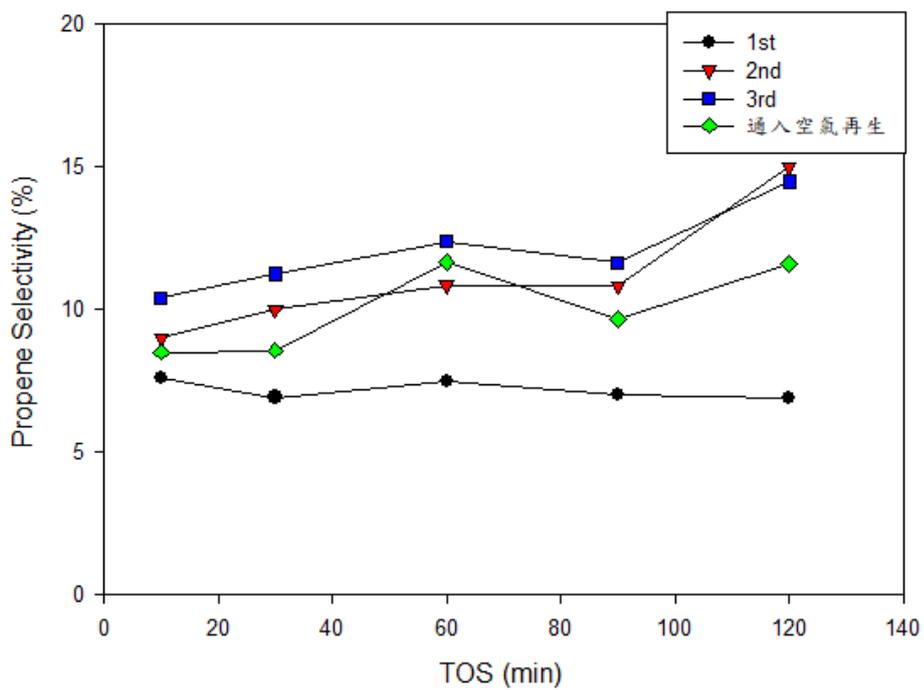
(a)BD(b)Ethanal(c)Ethene(d)Propene(e)n-Butanol



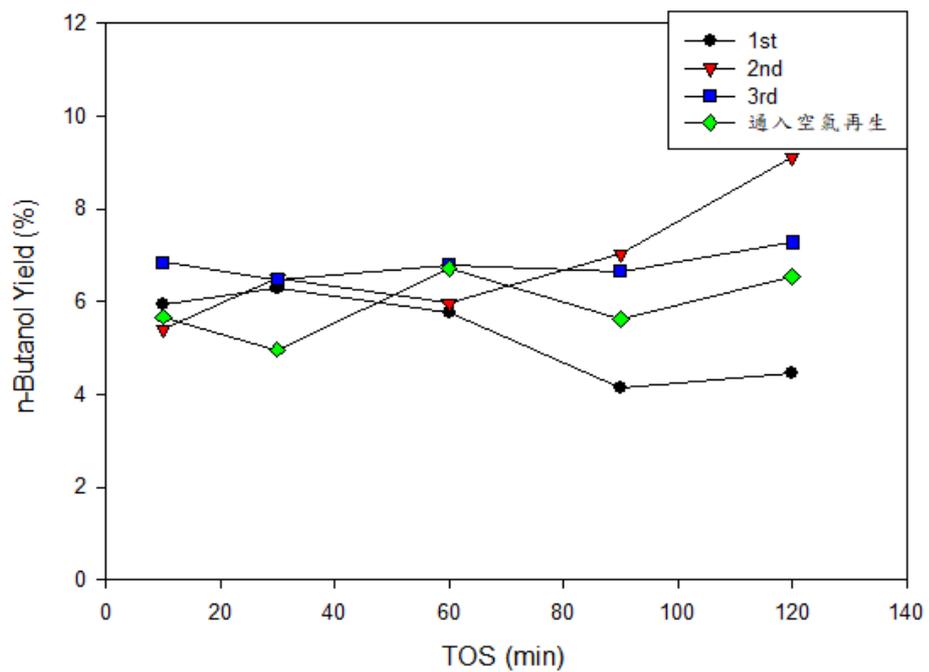
(b)



(c)



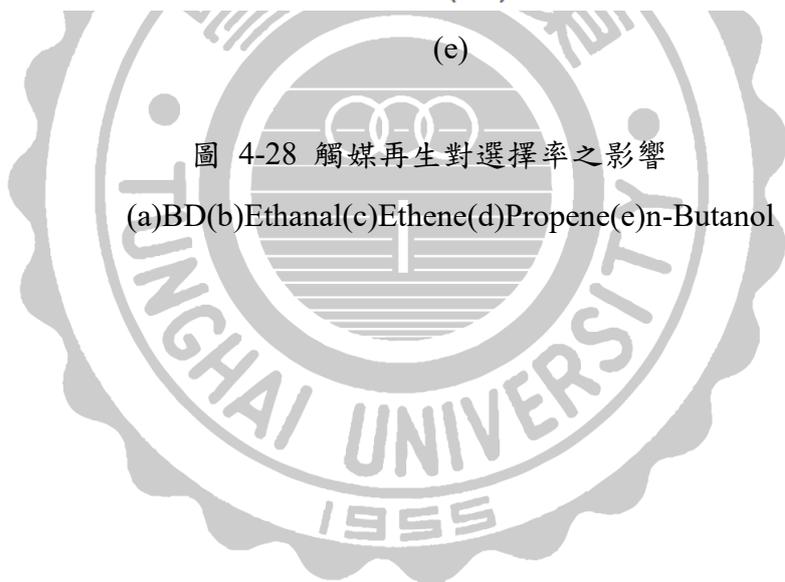
(d)



(e)

圖 4-28 觸媒再生對選擇率之影響

(a)BD(b)Ethanal(c)Ethene(d)Propene(e)n-Butanol



4.4 動力學分析

在本節主要探討乙醇(以 A 表示反應物)轉化成丁二烯之反應的動力學分析，以實驗數據結合理論公式，作為更深入研究的基礎。本實驗是使用填充床反應器，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(Arrhenius equation)算出反應活化能。乙醇轉化成丁二烯反應式可以用(2)表示，利用積分法推導出速率方程式如下。



A

4.4.1 反應級數分析

本節以 Rate Law 假設其為 0 級、1 級或 2 級反應，再使用積分法作圖判斷其反應級數，進而得到反應速率常數，以 0.1% B₂O₃/ TiO₂ 為觸媒的乙醇轉化成丁二烯反應當作例子，結果如圖 4-25 至 4-27 所示，可推測反應級數一級反應較為合理。

固定床反應器之設計方程式可寫成如下：

- Design equation: $\frac{W}{F_{A0}} = \int \frac{dX_A}{-r'_A} \dots\dots\dots(10)$

- Rate law: $-r'_A = kC_A^\alpha \dots\dots\dots(11)$

- Stoichiometry: $C_A = C_{A0} \frac{1-X}{1+\epsilon X} \dots\dots\dots(12)$

4. Combine (10)、(11)和(12)：

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int \frac{dX_A}{k \left[C_{A0} \frac{1-X}{1+\epsilon X} \right]^\alpha} \dots\dots\dots(13)$$

5. 將(13)式之 $\frac{W}{F_{A0}}$ 轉換成 $\frac{W}{\text{進料乙醇之重量/時間}}$ 如 $\left(\frac{W}{W'}\right)$ ，即 $\frac{1}{\text{WHSV}}$ ，得最後設計方程式。

- $\frac{1}{\text{WHSV}} = \frac{W}{W'} = \int \frac{dX_A}{kM_A \left[C_{A0} \frac{1-X}{1+\epsilon X} \right]^\alpha} \dots\dots\dots(14)$

4.4.1.1 假設為零級反應($\alpha = 0$)

乙醇轉化成丁二烯反應速率式若假設 $\alpha = 0$ (零級反應)。

Rate Law : $-r'_A = k$

代入式(14)，並積分

$$\rightarrow \frac{W}{W'} = \frac{X_A}{kM_A} \dots \dots \dots (15)$$

得到(15)式後，以 X_A vs. $\frac{1}{WHSV}$ 作圖，結果如圖 4-29。

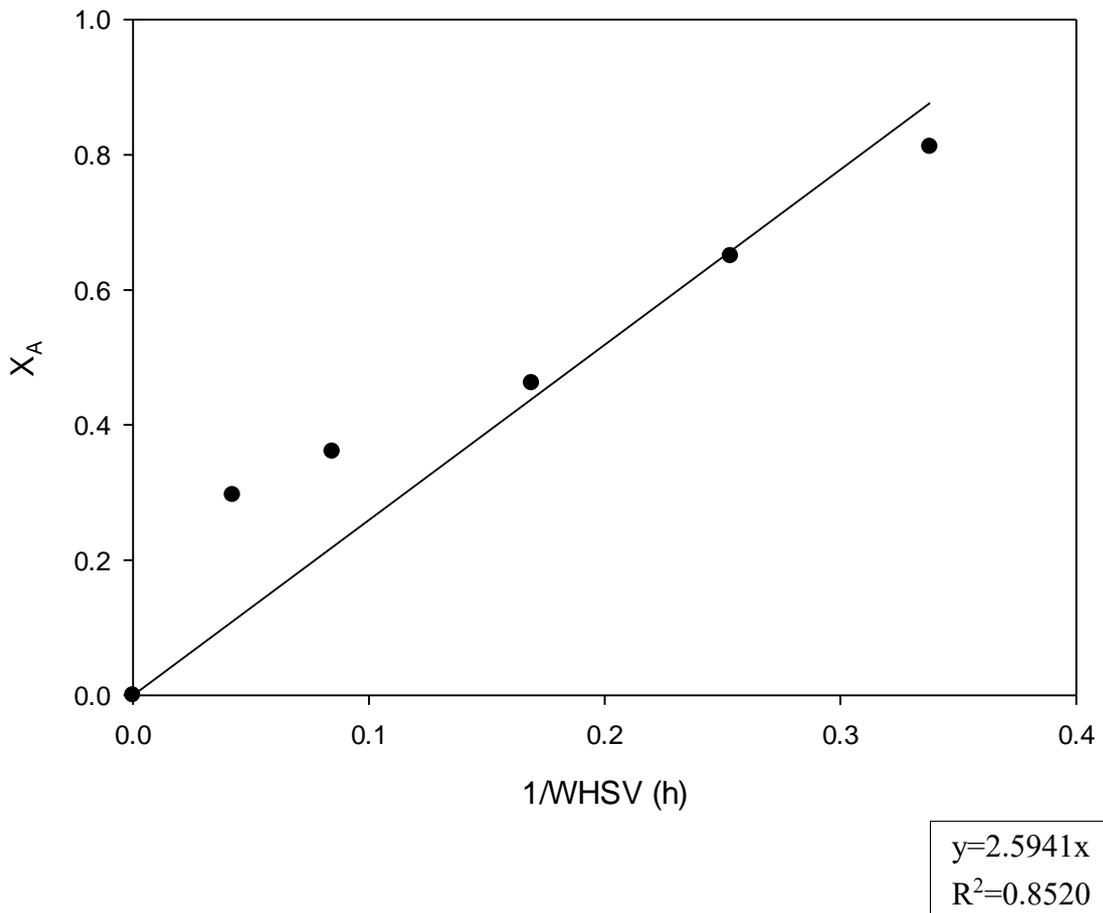


圖 4-29 假設為 0 級反應之動力學方程式

4.4.1.2 假設為一級反應($\alpha = 1$)

乙醇轉化成丁二烯反應速率式若假設 $\alpha = 1$ (一級反應)。

Rate Law : $-r'_A = kC_A$

代入式(14)，並積分

$$\rightarrow \frac{W}{W'} = \frac{1}{M_A k C_{A0}} \left[(1 + \varepsilon) \ln \left(\frac{1}{1 - X_A} \right) - \varepsilon X_A \right] \dots \dots \dots (16)$$

得到(16)式後，以 $\left[(1 + \varepsilon) \ln \left(\frac{1}{1 - X_A} \right) - \varepsilon X_A \right]$ 對 $\frac{1}{WHSV}$ 作圖，結果如圖 4-30。

而 $\varepsilon = y_{A0}\delta$

其縱軸 $\left[(1 + \varepsilon) \ln \left(\frac{1}{1 - X_A} \right) - \varepsilon X_A \right]$ 以符號 Q 代替

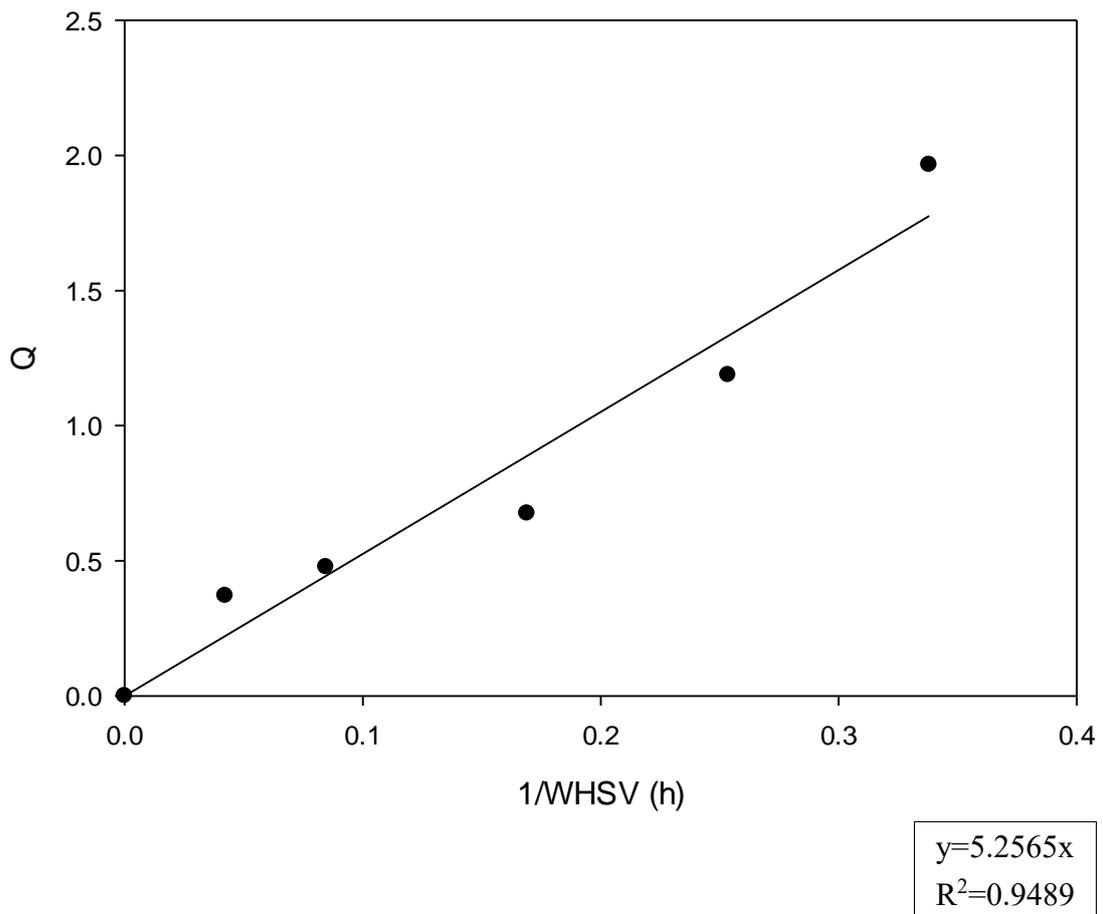


圖 4-30 假設為 1 級反應之動力學方程式

4.4.1.3 假設為二級反應($\alpha = 2$)

乙醇轉化成丁二烯反應速率式若假設 $\alpha = 2$ (二級反應)。

Rate Law : $-r'_A = kC_A^2$

代入式(14)，並積分

$$\rightarrow \frac{W}{W'} = \frac{1}{M_A k C_{A0}^2} \left[2\varepsilon(1 + \varepsilon) \ln(1 - X_A) + \varepsilon^2 X_A + \frac{(1+\varepsilon)^2 X_A}{1-X_A} \right] \dots \dots \dots (17)$$

得到(17)式後，以 $\left[2\varepsilon(1 + \varepsilon) \ln(1 - X_A) + \varepsilon^2 X_A + \frac{(1+\varepsilon)^2 X_A}{1-X_A} \right]$ vs. $\frac{1}{WHSV}$ 作圖，結果如圖 4-31。

其縱軸 $\left[2\varepsilon(1 + \varepsilon) \ln(1 - X_A) + \varepsilon^2 X_A + \frac{(1+\varepsilon)^2 X_A}{1-X_A} \right]$ 以符號 Z 代替

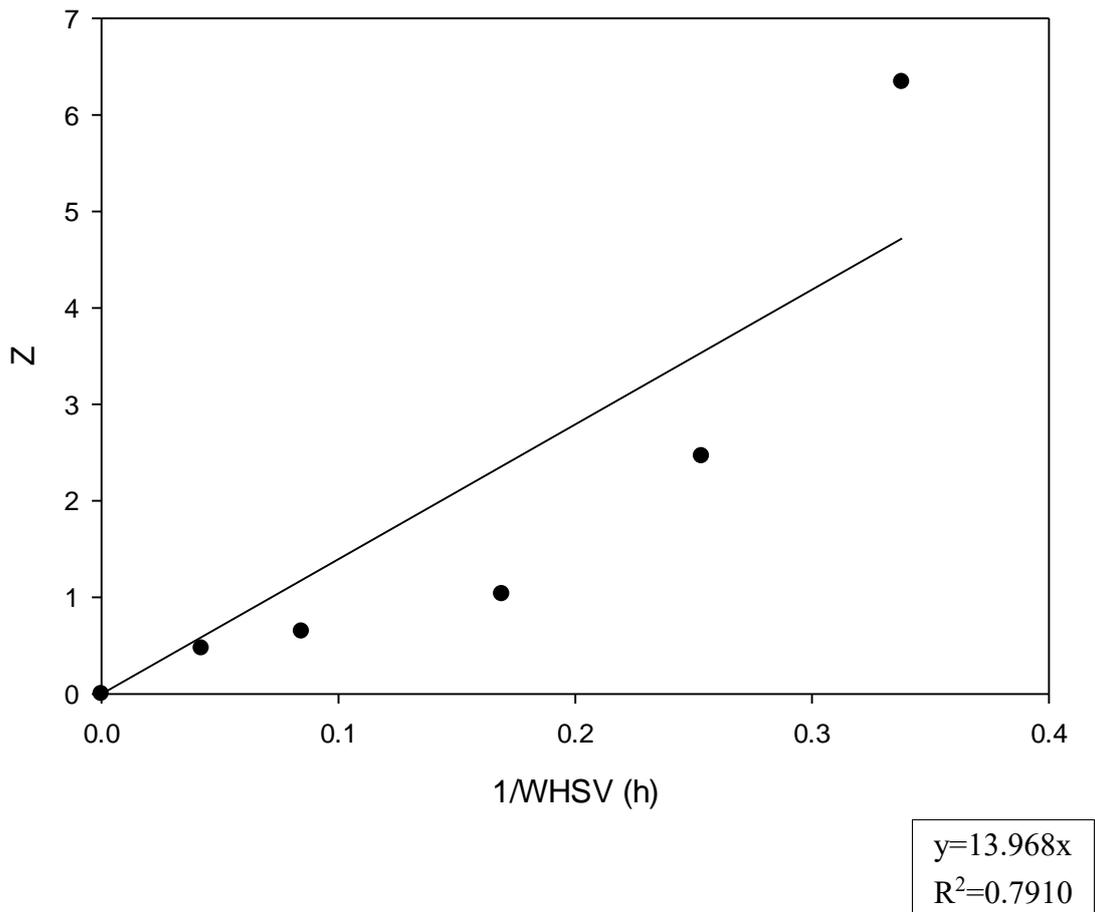


圖 4-31 假設為 2 級反應之動力學方程式

4.4.2 活化能分析(一級反應)

在不同溫度下，可得到各溫度之反應速率常數，而反應速率常數與溫度之關係又可以由阿瑞尼斯方程式(Arrhenius equation)定義，因此可藉由改變實驗之反應溫度，以計算不同溫度的反應速率常數。表 4-27 為溫度對 0.1%B₂O₃/TiO₂ 觸媒反應速率常數 k 之影響，表 4-28 則為溫度對 TiO₂ 觸媒反應速率常數 k 之影響，再利用阿瑞尼斯(Arrhenius)方程式，將 lnk 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。

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

兩邊同取對數：

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

k：速率常數(1/h) R：理想氣體常數 8.314(J/mole · K)

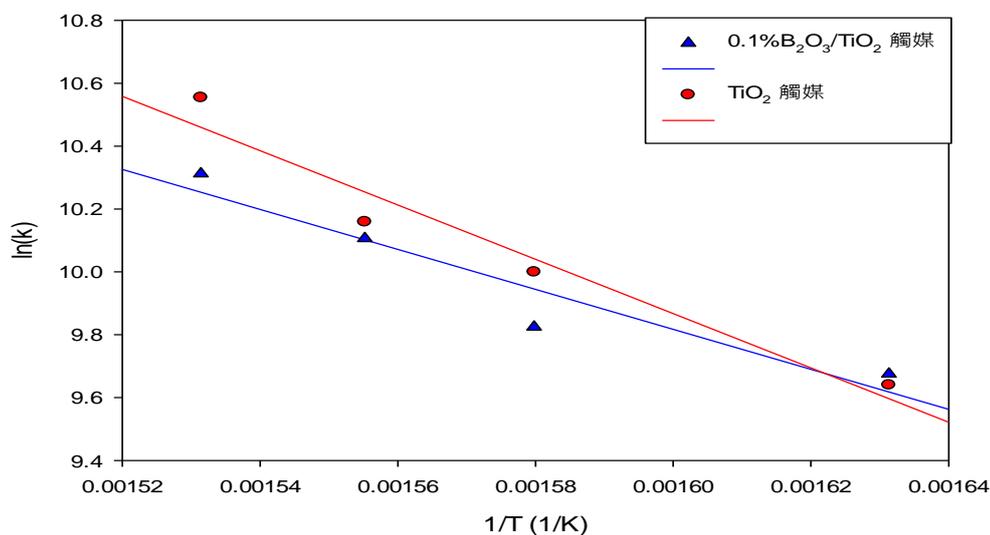
E_a：活化能(J/mole) T：絕對溫度(K) A：頻率因子(1/h)

表 4-27 溫度對 0.1%B₂O₃/TiO₂ 觸媒之反應速率常數的影響

溫度(K)	k(1/h)	lnk	1/T
613	1.59×10 ⁴	9.68	1.63×10 ⁻³
633	1.85×10 ⁴	9.82	1.58×10 ⁻³
643	2.45×10 ⁴	10.11	1.56×10 ⁻³
653	3.01×10 ⁴	10.31	1.53×10 ⁻³

表 4-28 溫度對 TiO₂ 觸媒之反應速率常數的影響

溫度(K)	k(1/h)	lnk	1/T
613	1.54×10 ⁴	9.64	1.63×10 ⁻³
633	2.20×10 ⁴	9.99	1.58×10 ⁻³
643	2.58×10 ⁴	10.16	1.56×10 ⁻³
653	3.84×10 ⁴	10.55	1.53×10 ⁻³



$$0.1\% \text{ B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 : y = -6361.9x + 19.996 \quad , R^2 = 0.912$$

$$\text{TiO}_2 : y = -8641.5x + 23.694 \quad , R^2 = 0.942$$

圖 4-32 0.1% B₂O₃/TiO₂ 和 TiO₂ 觸媒之活化能比較

表 4-29 0.1%B₂O₃/TiO₂ 和 TiO₂ 觸媒之活化能比較

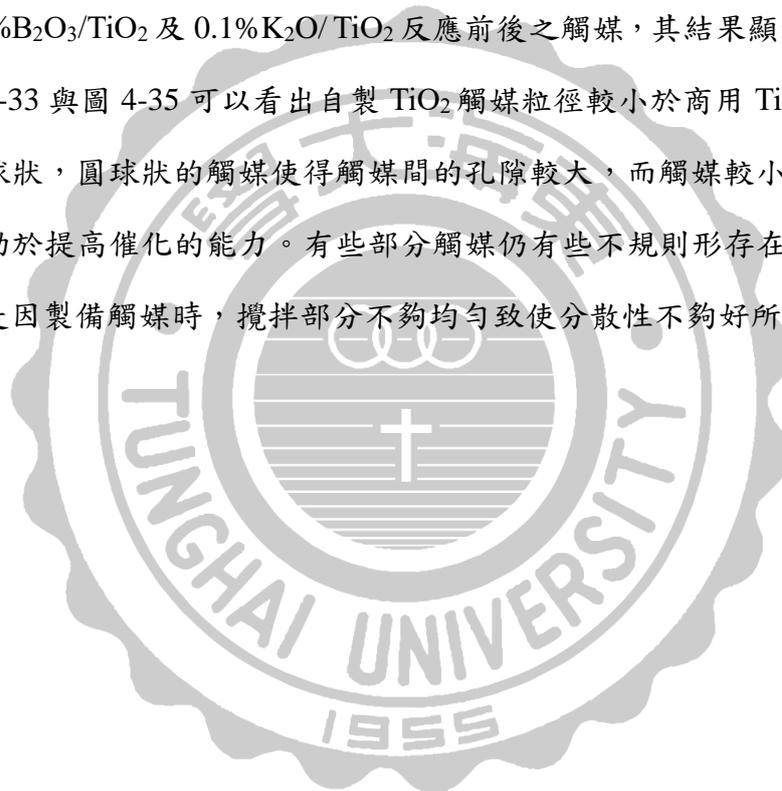
觸媒種類	斜率(J/mole)	活化能(kJ/mole)
0.1%B ₂ O ₃ /TiO ₂	-6361.9	52.9
TiO ₂	-8641.5	71.8

4.5 觸媒分析

本節利用 SEM、EDS、BET、XRD、FTIR、TGA 及 ICP-AES 分析觸媒之物理性質，包括觸媒組成、表面積、顆粒大小、酸鹼性等。

4.5.1 熱場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)之分析

透過熱場發射掃描式電子顯微鏡觀察觸媒表面結構與構造，分析自製 TiO_2 、商用 TiO_2 、 $0.1\% \text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 及 $0.1\% \text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 反應前後之觸媒，其結果顯示於圖 4-33 至 4-40。由圖 4-33 與圖 4-35 可以看出自製 TiO_2 觸媒粒徑較小於商用 TiO_2 觸媒，且觸媒外型呈圓球狀，圓球狀的觸媒使得觸媒間的孔隙較大，而觸媒較小提供了較大的表面積，有助於提高催化的能力。有些部分觸媒仍有些不規則形存在，且大小並非一致，推測是因製備觸媒時，攪拌部分不夠均勻致使分散性不夠好所影響。



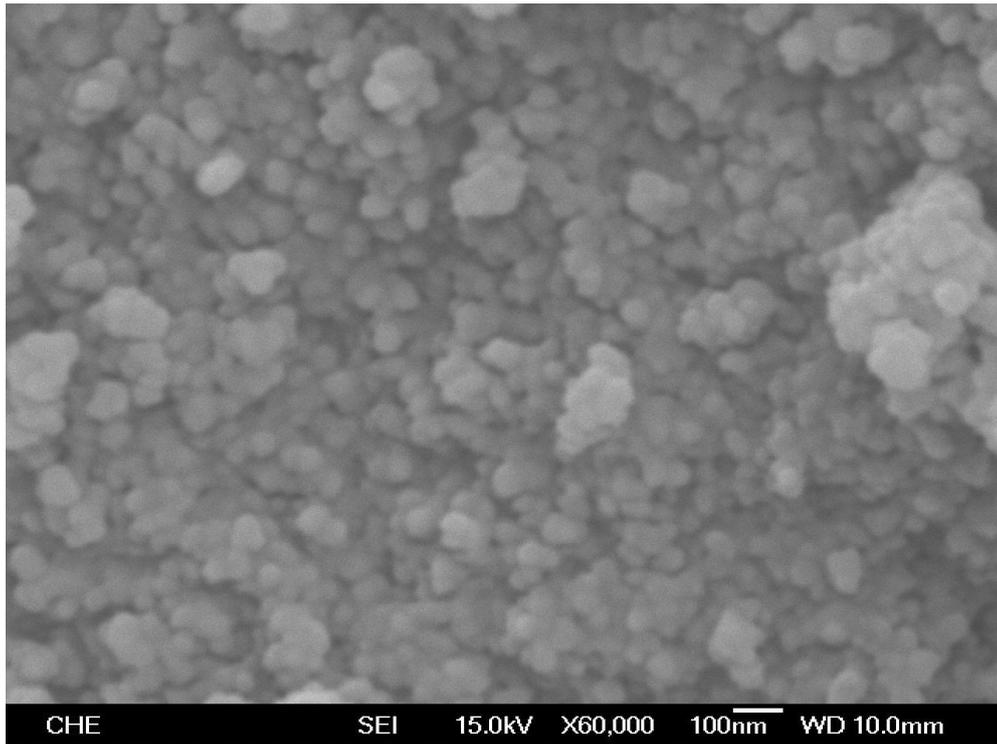


圖 4-33 自製 TiO₂ 觸媒反應前之 SEM 圖(x60000)

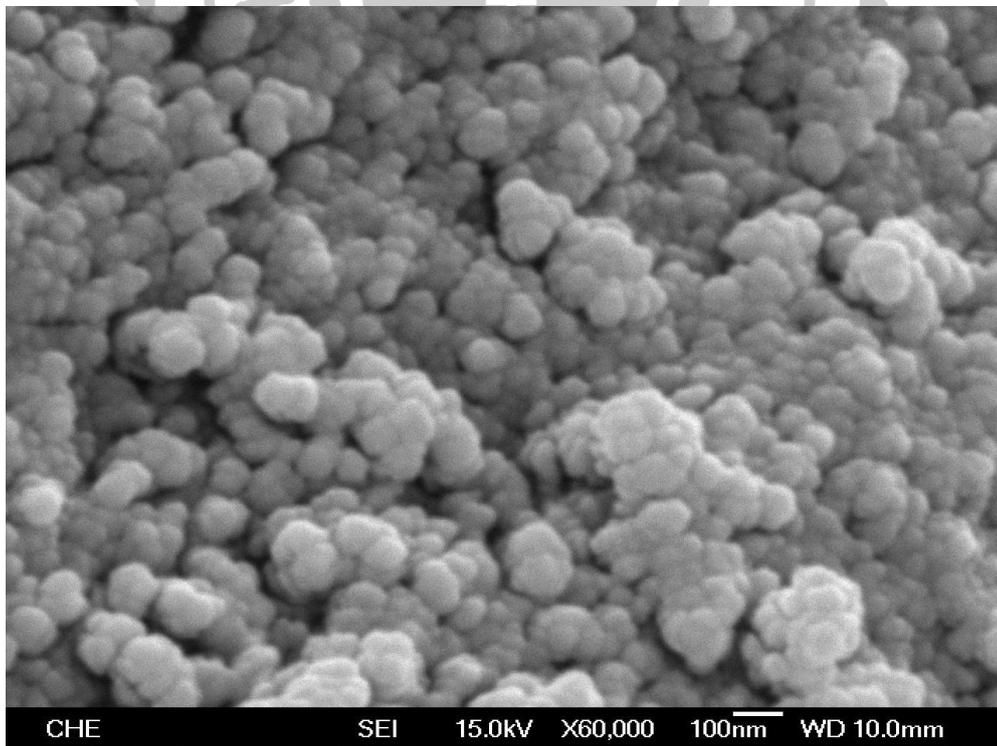


圖 4-34 自製 TiO₂ 觸媒反應後之 SEM 圖(x60000)

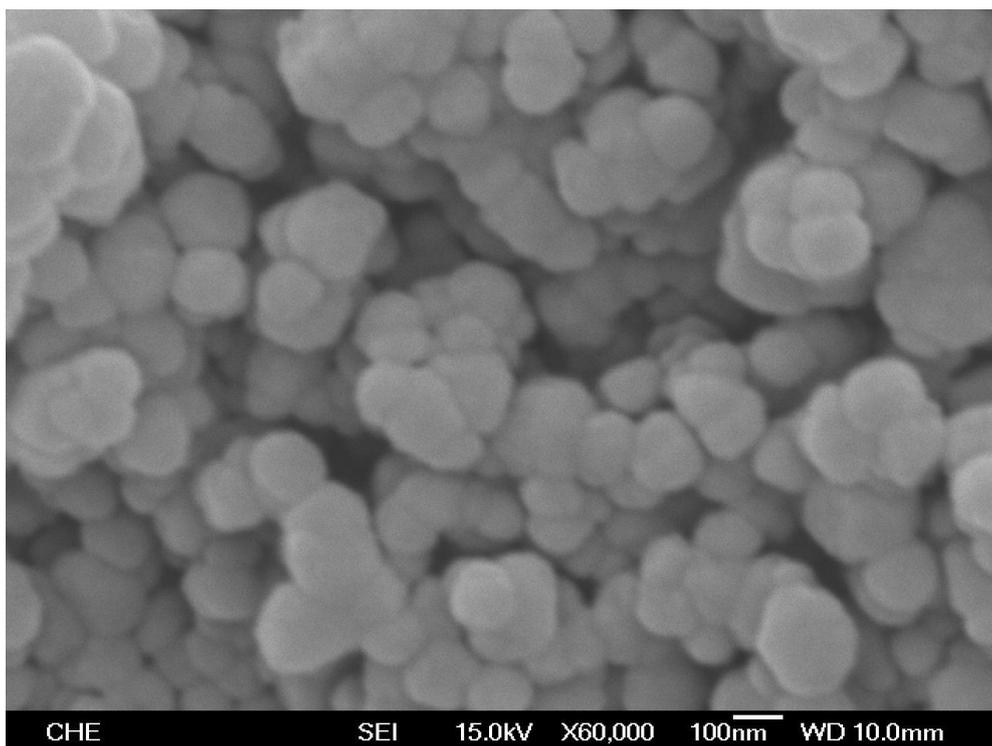


圖 4-35 商用 TiO₂ 觸媒反應前之 SEM 圖(x60000)

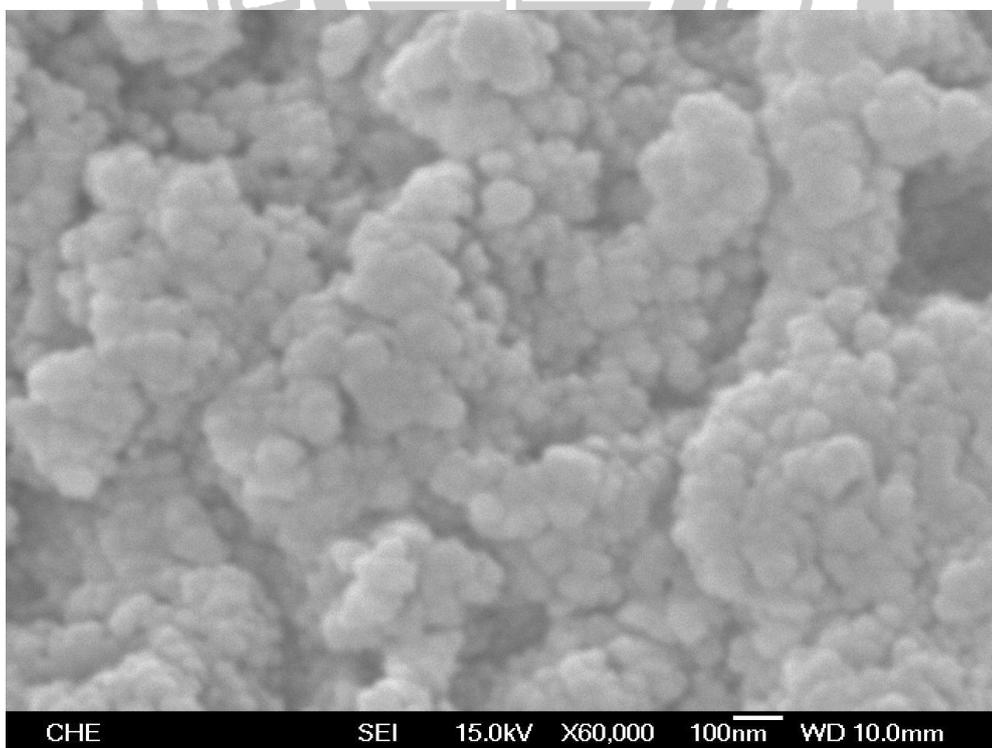


圖 4-36 商用 TiO₂ 觸媒反應後之 SEM 圖(x60000)

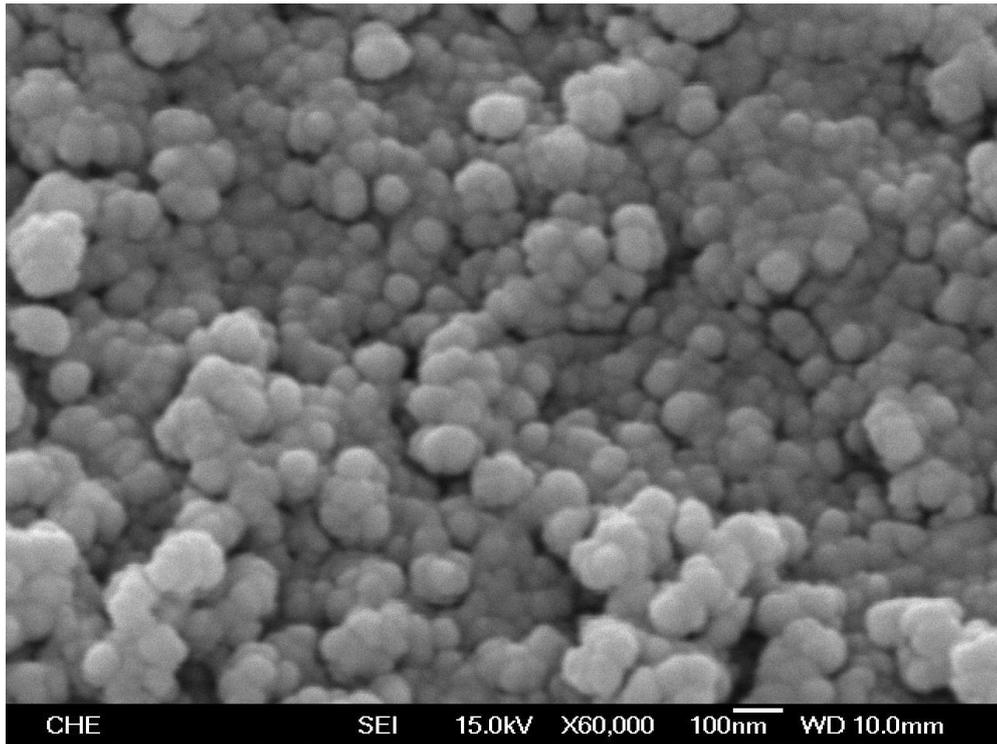


圖 4-37 0.1% B₂O₃/TiO₂ 觸媒反應前之 SEM 圖(x60000)

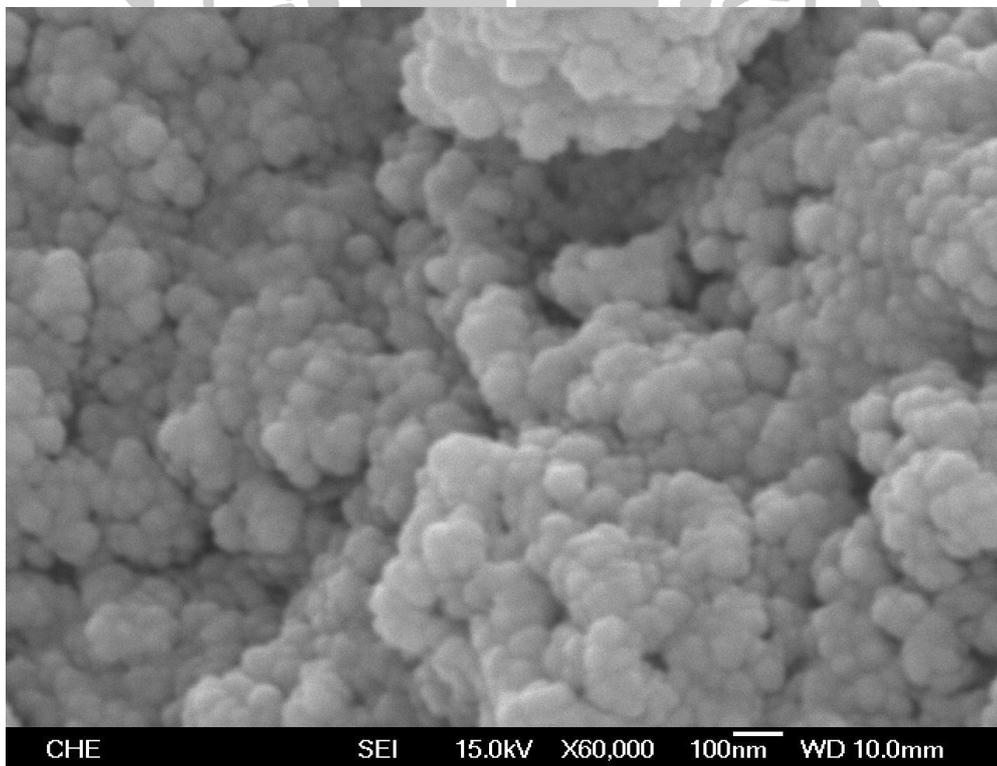


圖 4-38 0.1% B₂O₃/TiO₂ 觸媒反應後之 SEM 圖(x60000)

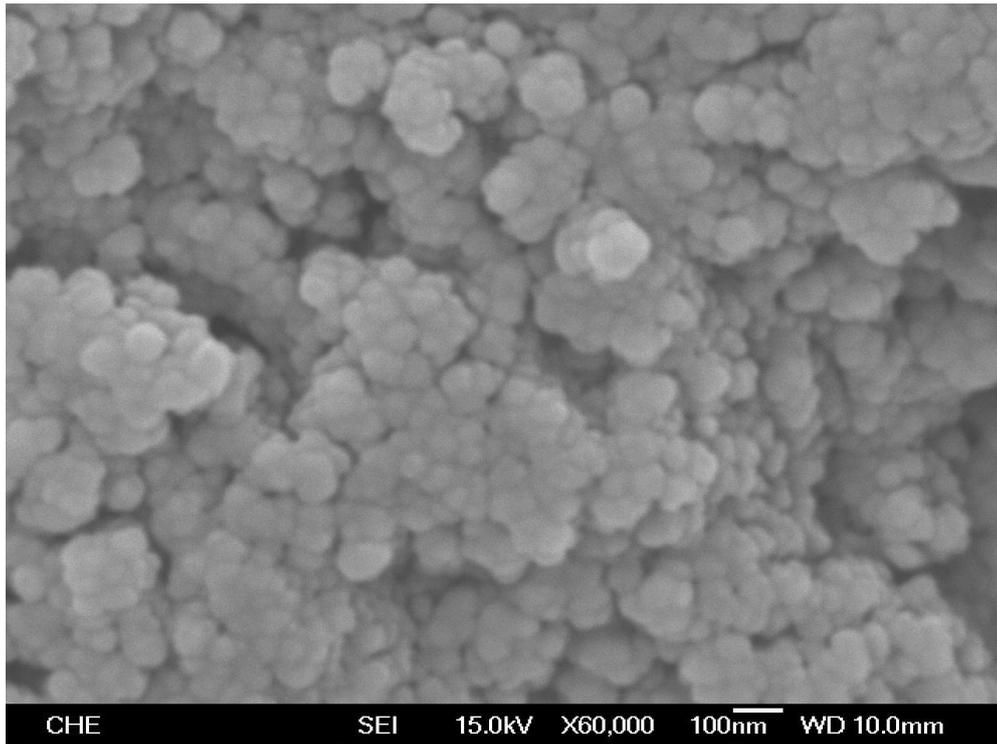


圖 4-39 0.1% K₂O/TiO₂ 觸媒反應前之 SEM 圖(x60000)

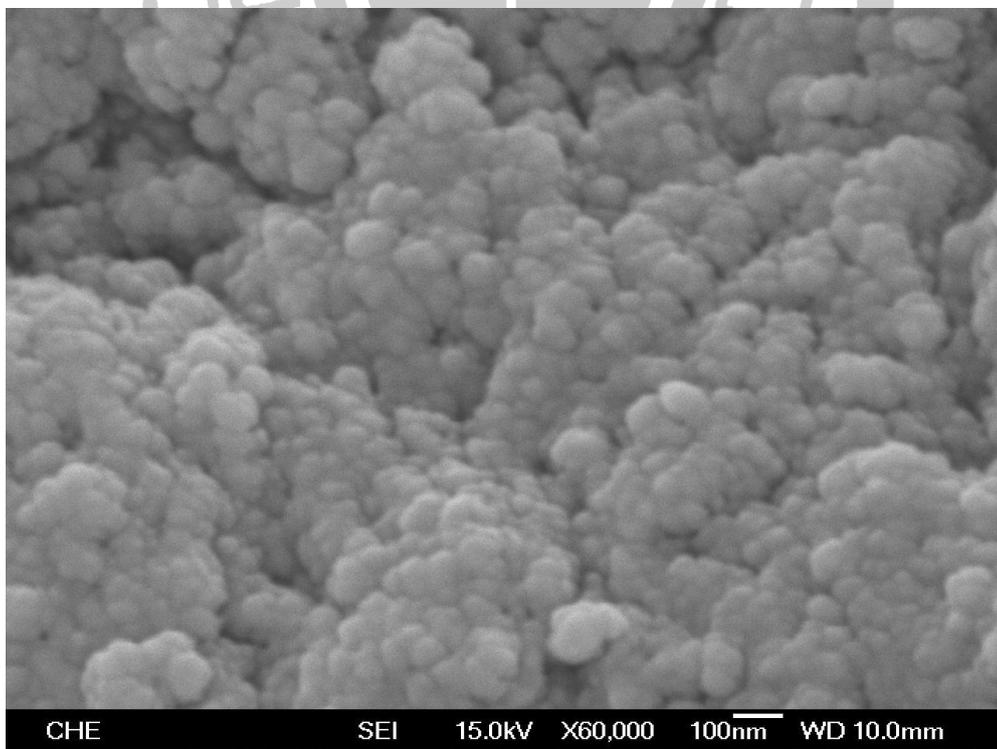


圖 4-40 0.1% K₂O/TiO₂ 觸媒反應後之 SEM 圖(x60000)

4.5.2 能量散佈分析儀(EDS)之分析

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化材系貴重儀器中心之 JOEL JSM-7000F 所掛載之 EDS 分析而得。

表 4-30 與圖 4-41 為 TiO_2 觸媒反應前表面元素圖譜與元素組成表，表 4-31 與圖 4-42 為反應後觸媒分析結果，表 4-32 與圖 4-43 為觸媒未通入空氣再生後分析結果，結果顯示反應後含有 12.91wt% 的碳，表示反應中觸媒表面容易結焦而產生積碳，而再生後的觸媒仍含有 4.04wt% 的碳，表示再生過程未能將碳完全燒除，以至於再生後的觸媒其反應效果變差。表 4-33 與圖 4-44 為在 U 型管中通入空氣再生後之分析結果，結果顯示觸媒含有 1.94wt% 的碳低於在煅燒爐再生後之觸媒的含碳量，顯示在 U 型管再生過程中通入空氣有助於燒除觸媒表面更多的積碳。

表 4-34 與圖 4-45 為 0.1% $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 觸媒表面元素圖譜與元素組成表，結果顯示在觸媒表面並未偵測到 B 原子的存在，可能是因為含浸的比例太低，使含浸的過程中，又因為攪拌不均導致分散性不好，所以才未偵測到 B 原子。所以進一步透過感應耦合電漿原子發射光譜儀分析(ICP-AES)來觀察。

表 4-30 TiO₂ 觸媒反應前之表面元素

元素	重量比(%)	原子比(%)
O	40.83	67.39
Ti	59.17	32.61

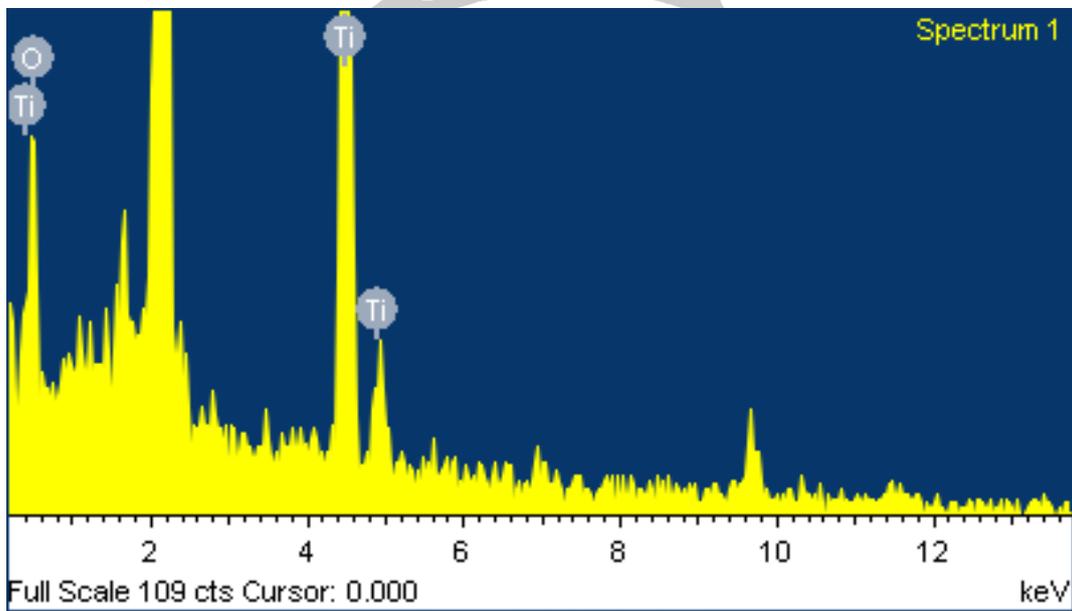


圖 4-41 TiO₂ 觸媒反應前之表面元素分析圖

表 4-31 TiO₂ 觸媒反應後之表面元素

元素	重量比(%)	原子比(%)
C	12.91	27.62
O	24.01	38.56
Ti	63.07	33.83

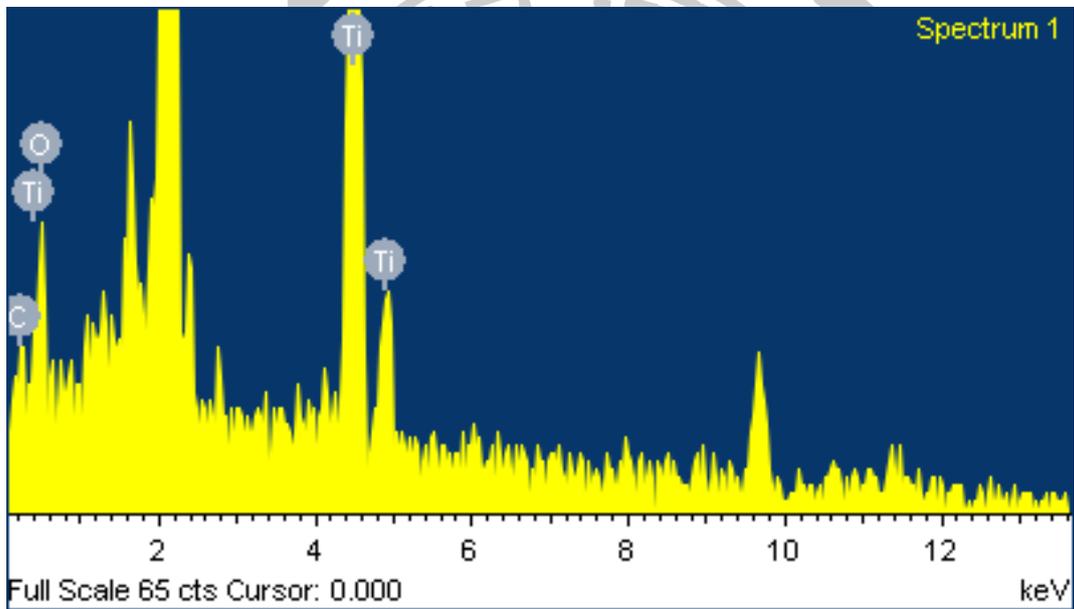


圖 4-42 TiO₂ 觸媒反應後之表面元素分析圖

表 4-32 TiO₂ 觸媒未通入空氣再生後之表面元素

元素	重量比(%)	原子比(%)
C	4.04	9.05
O	33.13	55.69
Ti	62.82	35.26

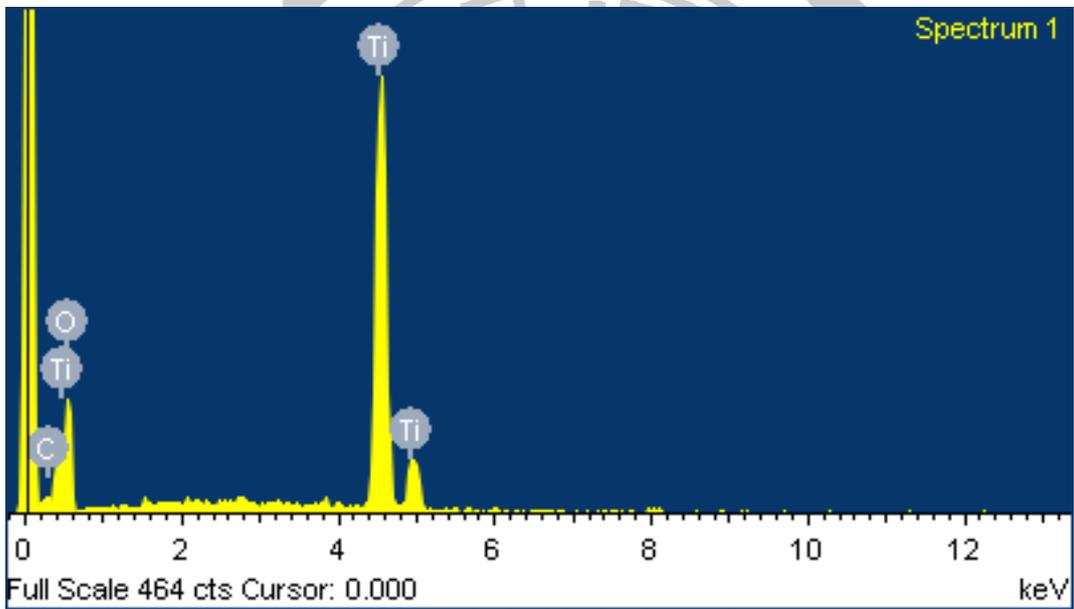


圖 4-43 TiO₂ 觸媒未通入空氣再生後之表面元素分析圖

表 4-33 TiO₂ 觸媒通入空氣再生後之表面元素

元素	重量比(%)	原子比(%)
C	1.94	5.58
O	36.64	55.84
Ti	61.42	38.59

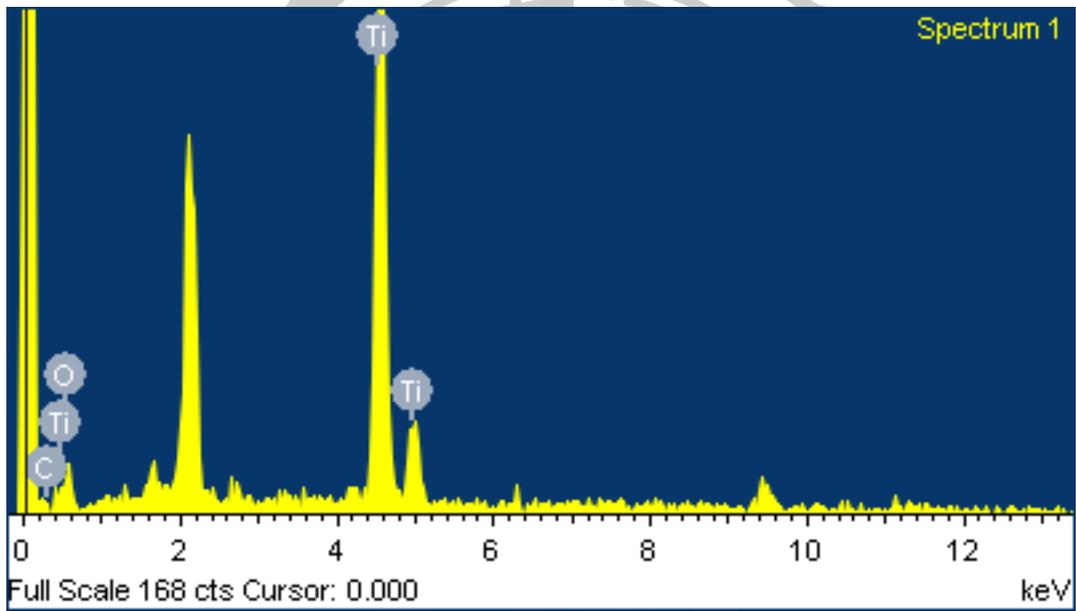


圖 4-44 TiO₂ 觸媒通入空氣再生後之表面元素分析圖

表 4-34 0.1%B₂O₃/TiO₂ 觸媒之表面元素

元素	重量比(%)	原子比(%)
B	*	*
O	40.81	64.55
Ti	59.19	35.45

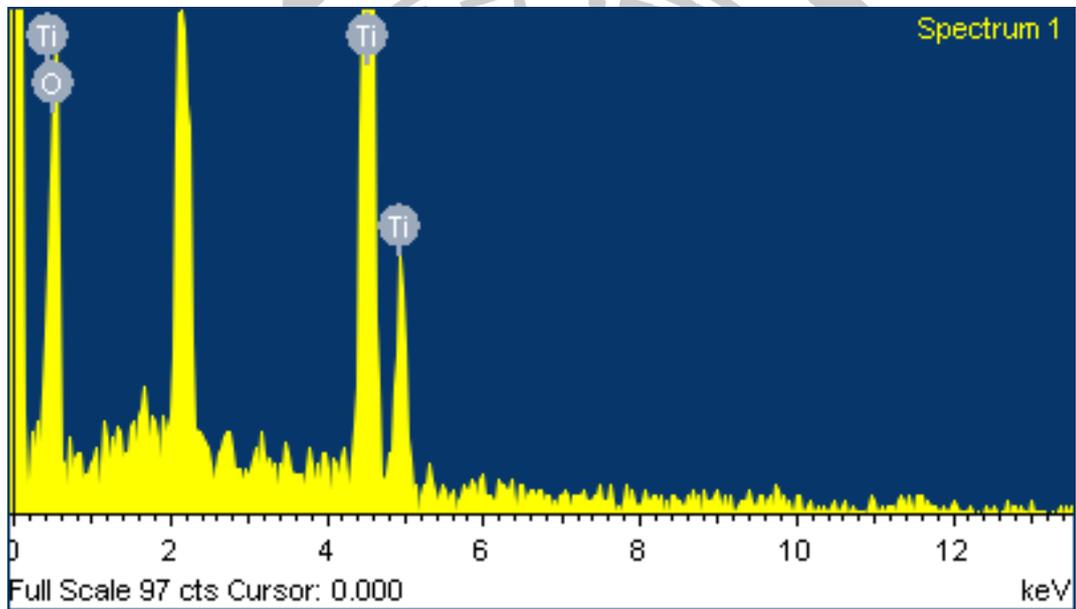


圖 4-45 0.1%B₂O₃/TiO₂ 觸媒之表面元素分析圖

4.5.3 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分別為 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。

一般而言，二氧化鈦存在三種晶體，金紅石、銳鈦礦與板鈦礦，其中板鈦礦是不穩定的晶型。當觸媒煅燒溫度較低時，是以銳鈦礦的形式存在，而當煅燒溫度高於 600°C 時，銳鈦礦的二氧化鈦會轉變成金紅石的形式。圖 4-46 為商用 TiO_2 與自製 TiO_2 觸媒之繞射圖譜，商用 TiO_2 觸媒與自製 TiO_2 觸媒的繞射峰為 $2\theta = 25^{\circ}(101)$ 、 $37^{\circ}(004)$ 、 $48^{\circ}(200)$ 、 $53^{\circ}(105)$ 、 $55^{\circ}(211)$ 、 $62^{\circ}(204)$ ，皆以銳鈦礦之晶體結構存在與文獻(JCPDS Card no. 21-1272)相符[36、37]。圖 4-47 為自製 TiO_2 觸媒反應前後與再生後的觸媒繞射圖譜，其繞射峰的位置大致上相同，仍是以銳鈦礦之形態進行反應。

我們利用 Scherrer equation 來計算出自製 TiO_2 觸媒及商用 TiO_2 觸媒的平均晶粒大小。分析結果如表 4-35 所示，

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$$

D = 晶粒大小 K = Scherrer constant(0.9) λ = X 光波長(0.154 nm)

B = 晶粒大小造成的波形半高寬寬化質(FWHM) θ = 繞射角

表 4-35 自製 TiO_2 觸媒及商用 TiO_2 觸媒的平均晶粒大小

觸媒種類	平均晶粒大小 (nm)
自製 TiO_2 觸媒	19.80
商用 TiO_2 觸媒	34.57

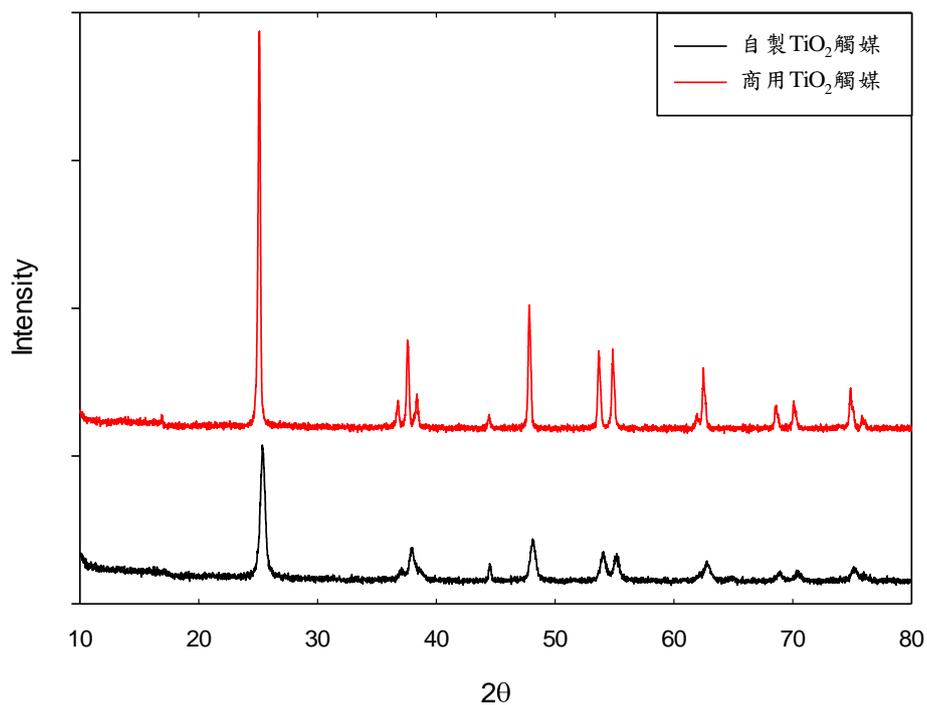


圖 4-46 商用 TiO_2 與自製 TiO_2 觸媒之 XRD 分析圖

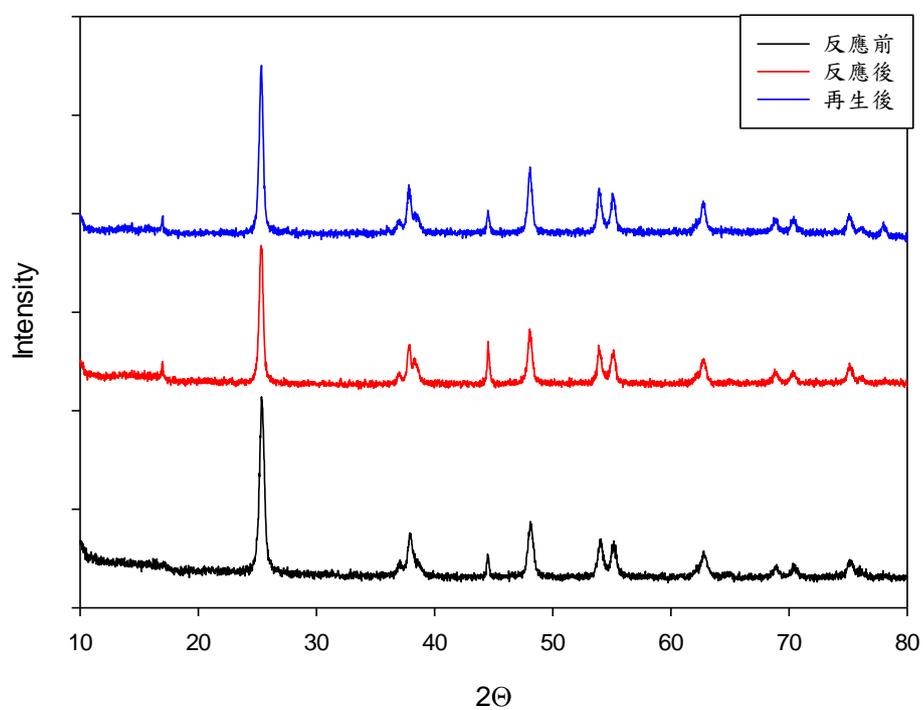


圖 4-47 自製 TiO_2 觸媒反應前後與再生之 XRD 分析圖

4.5.4 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商用 TiO_2 觸媒、 $0.1\% \text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 觸媒及自製 TiO_2 觸媒，並觀察 TiO_2 觸媒在反應前、後與再生之後觸媒表面積及孔徑的變化。

由表 4-36 可以得知，商用 TiO_2 觸媒表面積較小於自製 TiO_2 觸媒，會導致其反應效率差於自製觸媒，與前面反應結果相符。含浸 B_2O_3 會造成表面積變小，反應效率降低。而再生後觸媒其表面積低於反應前之觸媒。

表 4-36 BET 分析數據

觸媒種類	BET Surface Area (m^2/g)	Pore Size (\AA)	Pore Volume (cm^3/g)
商用 TiO_2	12.38	300.98	0.093
$0.1\% \text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	40.20	227.83	0.233
TiO_2 反應前	52.04	199.78	0.260
TiO_2 反應後	41.15	169.63	0.174
TiO_2 再生後	44.56	173.26	0.197

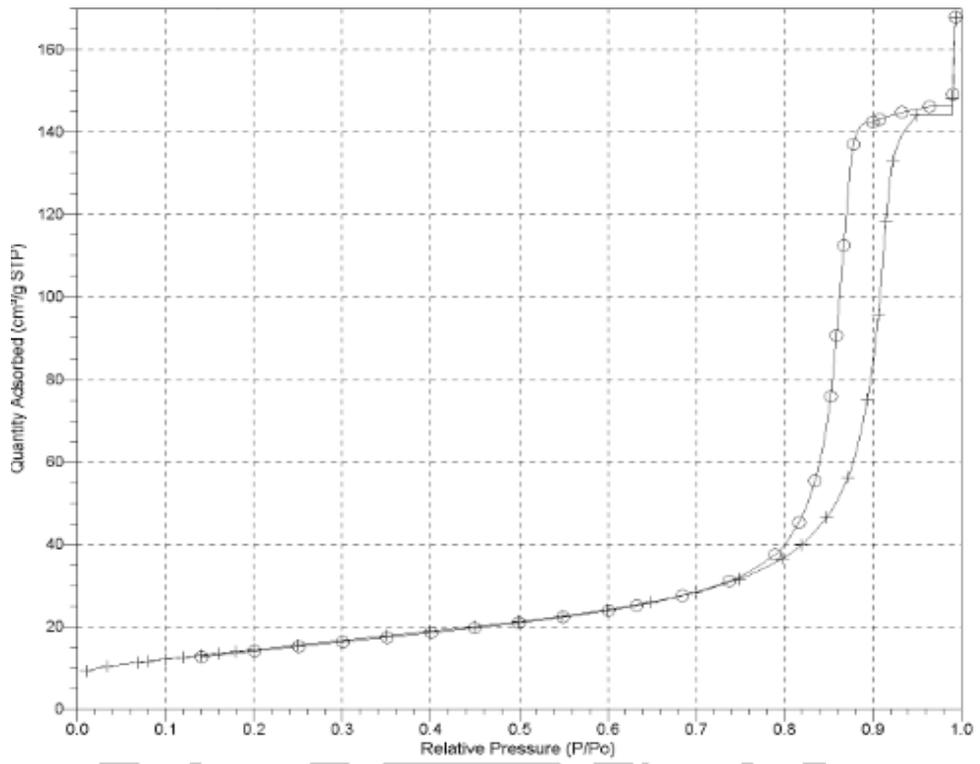


圖 4-48 自製 TiO₂ 觸媒吸脫附等溫線

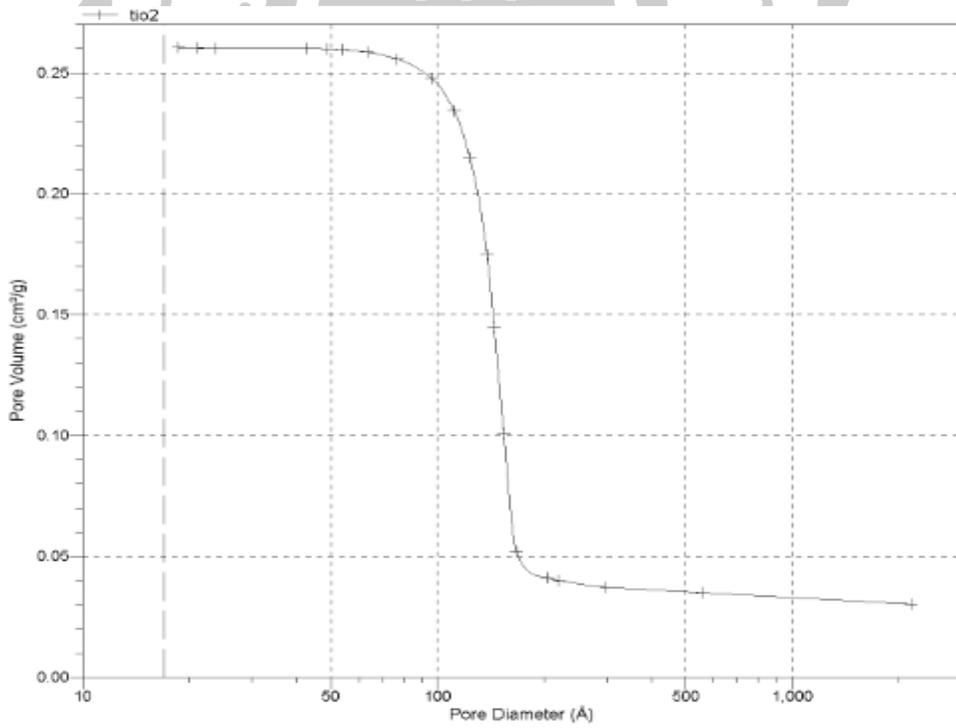


圖 4-49 自製 TiO₂ 觸媒孔洞分布圖

4.5.5 傅立葉轉換紅外光線光譜儀分析(FTIR)

為了進一步釐清觸媒表面之酸鹼性，故我們將觸媒利用 CVD 法將 Pyridine 及 CO₂ 吸附在觸媒上，然後再將觸媒進行傅立葉轉換紅外線光譜儀之分析，並探討其酸性性質。

4.5.5.1 吡啶吸附之傅立葉轉換紅外線光譜儀分析儀(Pyridine-IR)

本實驗是透過吡啶的吸附之紅外線光譜來進行觸媒表面酸性分析。文獻中指出 [38-41], 1450cm⁻¹、1608cm⁻¹ 為路易士酸峰的位置, 1540cm⁻¹ 為布朗斯特酸峰的位置, 而 1490cm⁻¹ 為路易士酸與布朗斯特酸之共同作用的吸收峰。由圖 4-50 中可以先看到, 商用 TiO₂ 觸媒並沒有明顯的吡啶吸附峰, 而 TiO₂ 觸媒在 1450cm⁻¹、1540cm⁻¹ 及 1600cm⁻¹ 有吸附峰, 而在含浸 B₂O₃ 之後可以看到, 原本在 1450 cm⁻¹ 的特徵峰往高波數的方向位移到了 1470 cm⁻¹, 說明在含浸了 B₂O₃ 之後, 觸媒的酸強度增加, 而含浸 K₂O 之後可以看到, 原本的 1450cm⁻¹、1600cm⁻¹ 吸收峰皆變小, 代表其觸媒的酸量變小了。

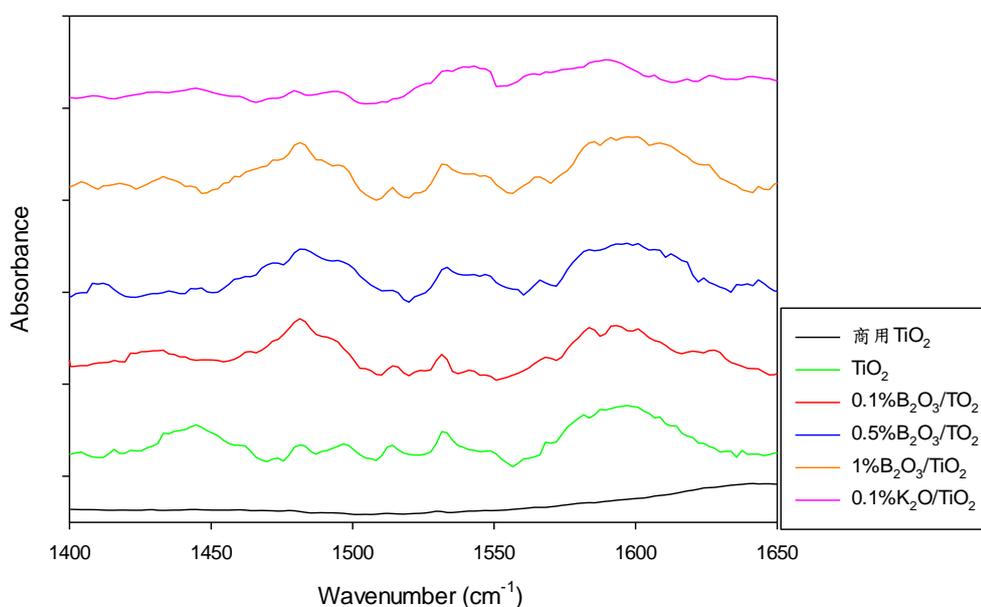


圖 4-50 吡啶吸附之紅外光譜圖

4.5.5.2 二氧化碳吸附之傅立葉轉換紅外線光譜儀分析儀(CO₂-IR)

相較於吡啶，二氧化碳的吸附之紅外線光譜來進行觸媒表面鹼性的分析[41-44]，而紅外線光譜分析中二氧化碳吸附在鹼性點時通常有三種不同的吸附模式：(1)Monodentate carbonate(1578 cm⁻¹、1359 cm⁻¹) (2)Bidentate carbonate(1672 cm⁻¹、1243 cm⁻¹、1053 cm⁻¹) (3)Bicarbonate(1630 cm⁻¹、1430cm⁻¹、1408 cm⁻¹、1221 cm⁻¹)。由圖 4-51 可以得知，商用 TiO₂ 觸媒只有在 1650 cm⁻¹ 有明顯的吸收峰，而自製 TiO₂ 觸媒在 1250cm⁻¹ 至 1315cm⁻¹、1600cm⁻¹ 及 1670 cm⁻¹ 有較明顯的吸收峰，說明自製 TiO₂ 表面有鹼性點存在，而在含浸 B₂O₃ 之後，其吸收峰隨著含浸的比例增加而變小，代表鹼性量變弱。

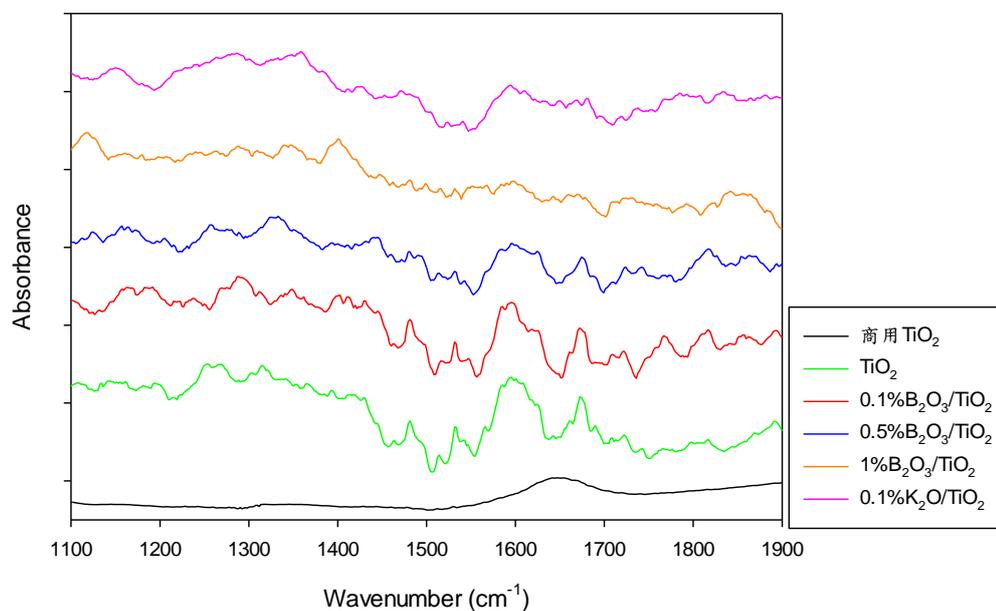
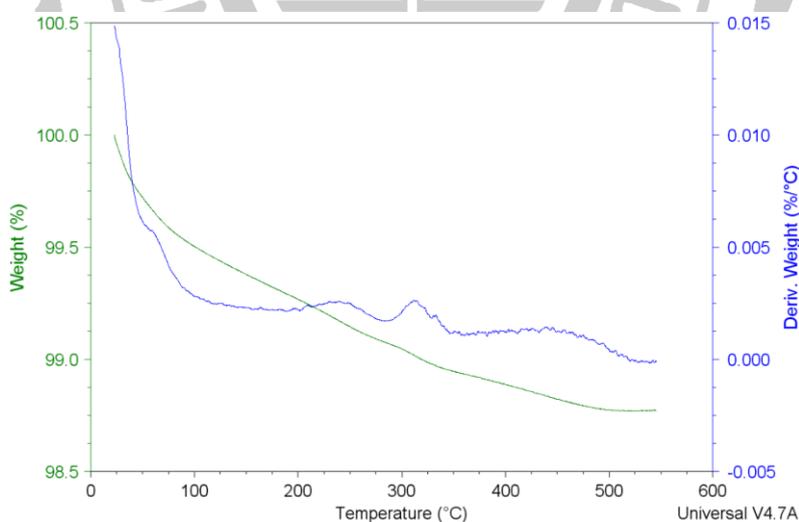


圖 4-51 二氧化碳吸附之紅外光譜圖

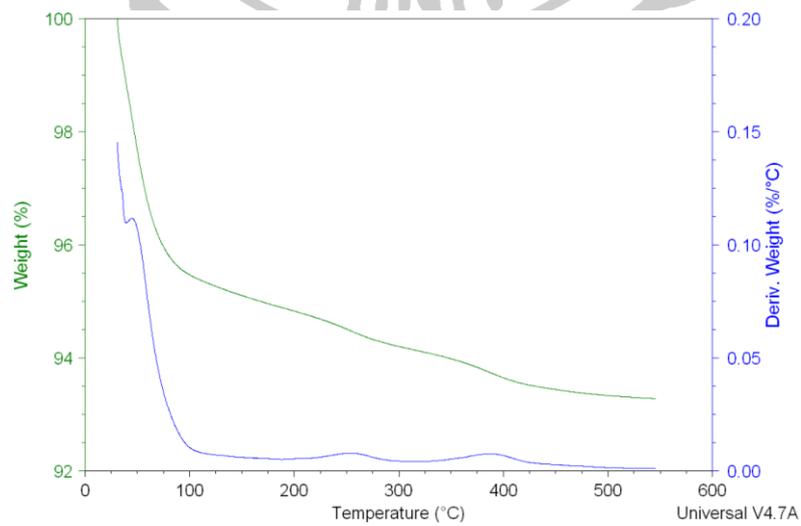
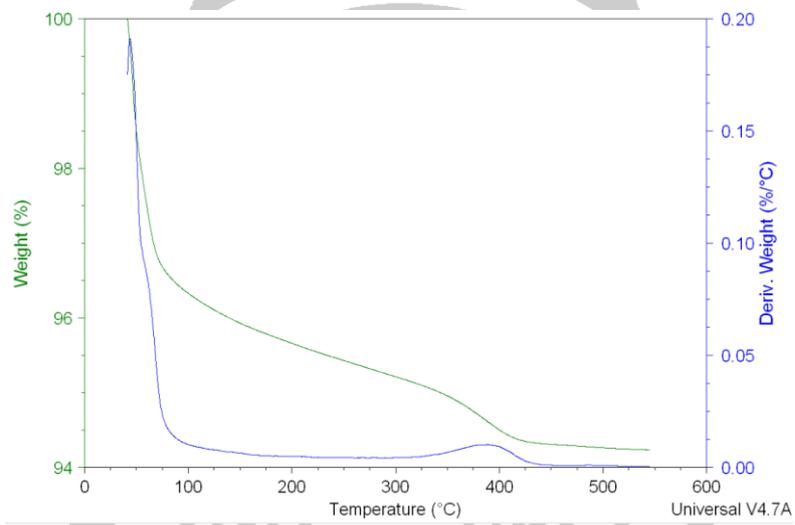
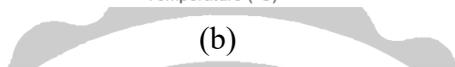
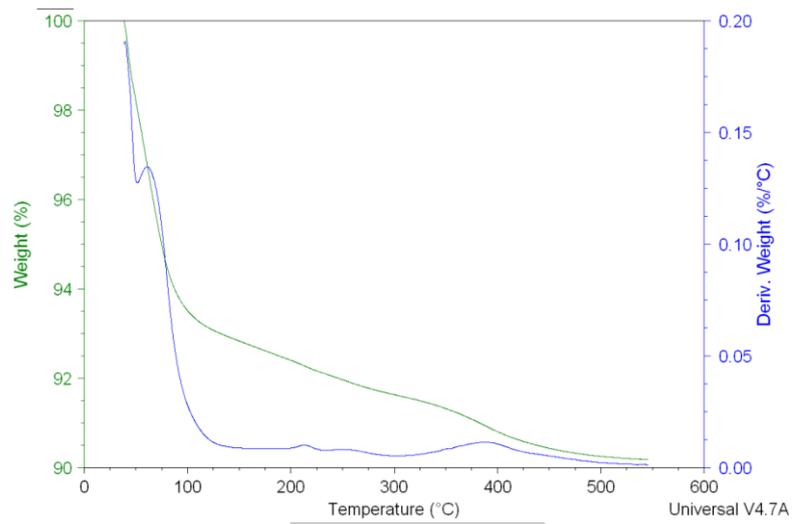
4.5.6 正丁胺吸附進行觸媒酸量測試(n-butylamine-TGA)

觸媒之總酸量測定，是以鹼性的正丁基胺吸附在觸媒的酸性點，經由熱重分析儀(TGA)分析，計算升溫至 550°C時，所損失的正丁基胺重量，換算成每克觸媒吸附正丁基胺的毫莫耳數。

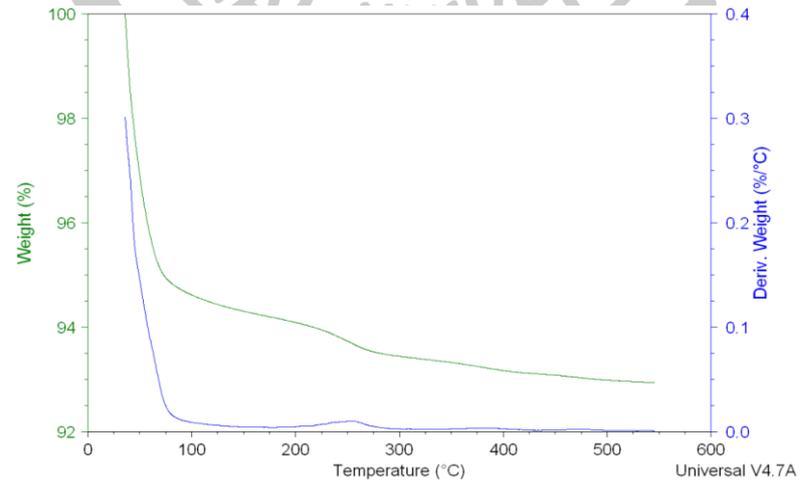
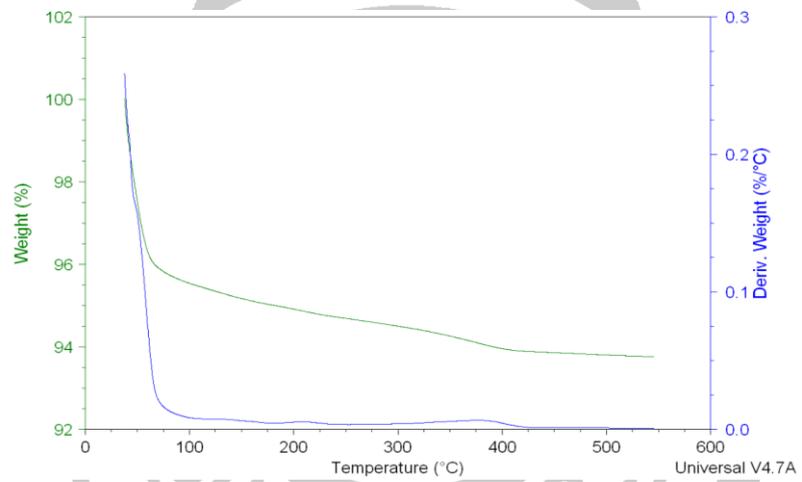
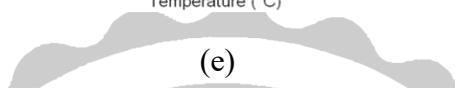
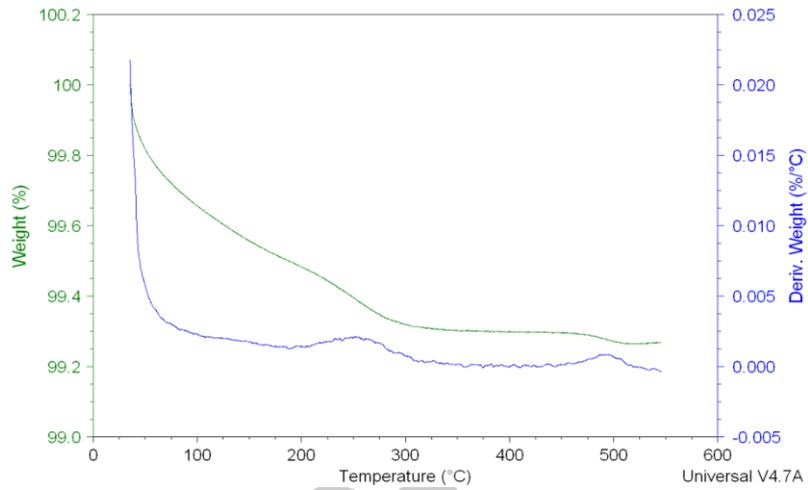
圖 4-52 為各種觸媒吸附正丁胺後 TGA 分析圖。由表 4-37 與圖 4-53 可以得知，商用 TiO_2 觸媒幾乎沒有吸附正丁基胺，而自製的 TiO_2 觸媒其酸量遠大於商用 TiO_2 觸媒，符合先前的反應結果，並再次驗證觸媒的酸性性質對此反應相當重要。由表 4-38 與圖 4-54 可以得知，反應後的 TiO_2 觸媒與再生的 TiO_2 觸媒其酸量皆低於反應前的觸媒，符合先前反應的結果，再生的觸媒其反應效果皆差於為反應前的觸媒。由表 4-39 與圖 4-55 可以得知，含浸 B_2O_3 後的觸媒其酸量皆增加，符合前一小節的 Pyridine-IR 的分析結果。



(a)



(d)



(g)

圖 4-52 各式觸媒吸附正丁胺後之 TGA 分析圖

(a)商用(b)自製反應前(c)反應後(d)再生(e)含浸 0.1%B₂O₃(f) 0.5% B₂O₃ (g)1% B₂O₃

表 4-37 自製 TiO₂ 觸媒與商用觸媒之酸量比較

觸媒種類	酸量(mmole/g)
TiO ₂	1.023
商用 TiO ₂	0.167

表 4-38 自製 TiO₂ 觸媒反應前後與再生之酸量比較

觸媒種類	酸量(mmole/g)
TiO ₂ (反應前)	1.023
TiO ₂ (反應後)	0.918
TiO ₂ (再生)	0.854

表 4-39 自製 TiO₂ 觸媒添加不同量之 B₂O₃ 的酸量比較

觸媒種類	酸量(mmole/g)
TiO ₂	1.023
0.1% B ₂ O ₃	1.101
0.5% B ₂ O ₃	1.156
1% B ₂ O ₃	1.215

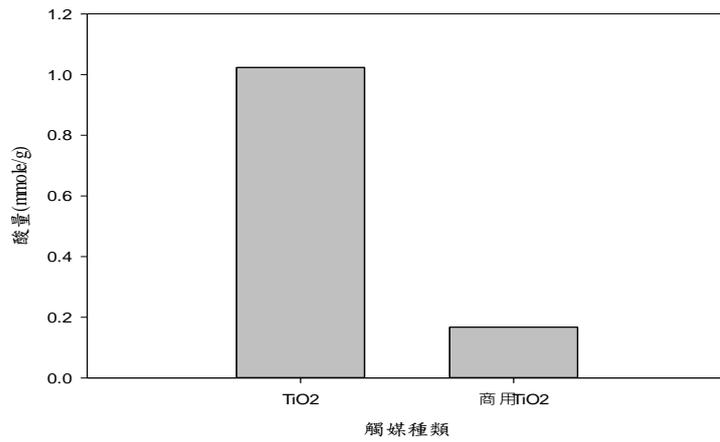


圖 4-53 自製 TiO₂ 觸媒與商用觸媒之酸量比較

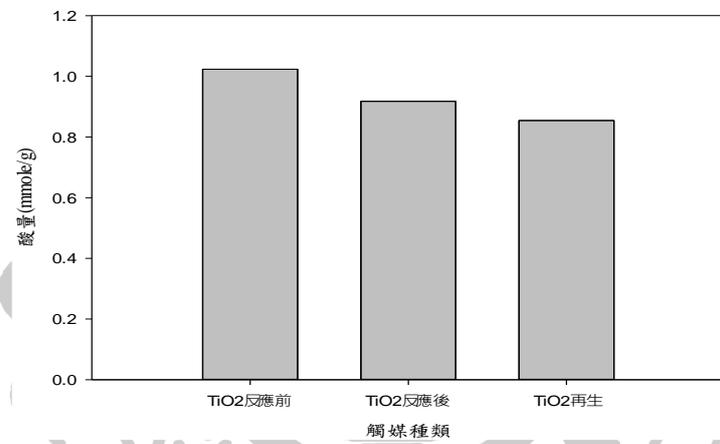


圖 4-54 TiO₂ 觸媒反應前後與再生之酸量比較

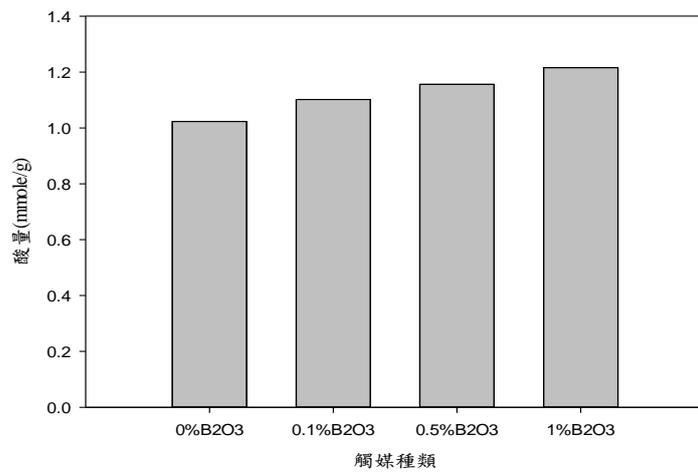


圖 4-55 TiO₂ 觸媒添加 B₂O₃ 比例之酸量比較

4.5.7 感應耦合電漿原子發射光譜儀分析(ICP-AES)

TiO₂ 觸媒、商用 TiO₂ 與 0.1% B₂O₃/TiO₂ 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各個元素的重量百分比。表 4-40 顯示，自製的 TiO₂ 觸媒其 Ti 的重量百分比與商用 TiO₂ 觸媒的比例都差別不大，分別為 56.75wt%與 56.76wt%。而 0.1% B₂O₃/TiO₂ 觸媒中 Ti 的重量百分比為 55.36wt%，B 的則有 0.044wt%。

表 4-40 ICP-AES 分析結果

觸媒種類	Ti (wt%)	B (wt%)
TiO ₂	56.75	*
商用 TiO ₂	56.76	*
0.1% B ₂ O ₃ /TiO ₂	55.36	0.044

第五章 結論與建議

本研究以沉澱法製備的二氧化鈦為主體催化乙醇轉化成丁二烯之反應，並改變反應的條件及觸媒之組成以探討此些改變對乙醇轉化率、丁二烯產率及選擇率之影響，以下為本研究的主要結論與建議。

結論:

- (1) 使用共沉澱法製備不同比例的 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 金屬氧化物觸媒。結果顯示，以沉澱法製備之 TiO_2 觸媒在乙醇轉化成丁二烯反應中得到之最高丁二烯產率為 9.68%、選擇率為 23.61%、轉化率為 40.98%。 ZrO_2 量的增加會使副產物乙烯的產率和選擇率上升，而降低丁二烯的產率及選擇率。
- (2) 反應溫度對乙醇轉化成丁二烯十分重要，因為在反應過程中涉及到脫水、脫氫與縮合等反應，若反應溫度過高會生成其他副產物，若反應溫度太低則無法有效進行反應，反應溫度以 360°C 為最佳。
- (3) 商用 TiO_2 觸媒在轉化率、產率及選擇率皆低於自製 TiO_2 觸媒。在觸媒表面積、表面的酸鹼量上，商用觸媒皆低於自製的觸媒，顯示觸媒的酸鹼性質對反應有關鍵性的影響。
- (4) 含浸酸性物質 B_2O_3 和鹼性物質 K_2O 的 TiO_2 觸媒之轉化率皆下降，但含浸 0.1% B_2O_3 後的 TiO_2 觸媒之丁二烯的產率及選擇率皆高於未含浸的 TiO_2 觸媒，所得之丁二烯產率為 12.30%，選擇率為 34.12%。但含浸 K_2O 的觸媒其催化性能卻劣於未含浸的 TiO_2 觸媒。
- (5) 含浸 0.1% B_2O_3 之 TiO_2 觸媒最高的丁二烯產率，但超過 0.1% B_2O_3 會導致副產物增加，進而降低丁二烯產率。
- (6) 增加觸媒添加量會使反應之轉化率增加，各別產物之產率也會隨著觸媒添加量增加而增加，但選擇率則沒有太明顯的變化。

- (7) 乙醇轉化成丁二烯反應過程中，觸媒會隨著反應時間之增加而衰退，使催化效能降低，主要因為觸媒表面上有積碳的現象導致轉化率下降，且丁二烯產率也降低。再生後的觸媒催化反應的效能也劣於新鮮觸媒，原因為再生的過程並未將觸媒表面上的積碳完全燒除。
- (8) 經由動力學分析，乙醇轉化成丁二烯之反應為一級反應。 TiO_2 觸媒之活化能為 71.8 kJ/mole ， $0.1\% \text{B}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ 觸媒之活化能為 52.9 kJ/mole 。

建議:

- (1) 改變載流氣體的進料流量。降低流量可能會造成滯留時間變長，使催化效果變好。
- (2) 本研究的二氧化鈦觸媒是以沉澱法所製備，可以嘗試用其他方法來製備，例如溶膠-凝膠法等。
- (3) 煅燒溫度的改變會對觸媒的性質所有影響。本研究的觸媒煅燒溫度固定在 550°C ，可以提升或降低，找尋更加的煅燒溫度。
- (4) 載流氣體可以使用氫氣。氫氣會使得反應後的積碳經由與氫氣反應變成 CH_4 ，讓觸媒較不會有 Coke 現象產生，以降低觸媒衰退。在觸媒上添加 Cu、Au 或 Ag 等原子可以降低觸媒結焦的速率。
- (5) 觸媒再生時應該持續通入空氣或氧氣。本研究中觸媒再生分為兩種方法，一是將觸媒放置煅燒爐中再生以燒除多餘的積碳，但爐中空氣的不足無法將觸媒的積碳燃燒完全，造成再生觸媒催化效果較差。二則是在 U 型管再生，過程中持續通入空氣，使積碳燃燒較完全。由實驗及分析結果證實，在再生過程中持續通入空氣有助於燒除觸媒表面之積碳。

第六章 參考文獻

- [1] Shylesh, S., Gokhale, A.A., Scown, C.C., Kim, D., Ho, C.R., and Bell, A.T., *The Conversion of Ethanol to 1,3-Butadiene over Metal-Promoted Magnesia-Silicate Catalysts*. ChemSusChem, 2016. 9(12): p. 1462-1472.
- [2] 童劉, 劉宗章, 張敏華, 乙醇法製備 1,3-丁二烯的研究進展. 化學工業與工程, 2012, 第 29 卷, 第四期: p. 38-44.
- [3] Wang, C., et al., *Catalytic conversion of ethanol into butadiene over high performance LiZnHf-MFI zeolite nanosheets*. Green Chemistry, 2019. 21: p.1006-1010.
- [4] Balat, M., H. Balat., and Öz C., *Progress in bioethanol processing*. Progress in Energy and Combustion Science, 2008. 34(5): p. 551-573.
- [5] Pomalaza, G., Capron, M., Ordonsky, V., and Dumeignil, F., *Recent Breakthroughs in the Conversion of Ethanol to Butadiene*. Catalysts, 2016. 6(12): 203.
- [6] Global Butadiene and its Derivatives Market 2017-2021, Technavio (2017), <https://www.technavio.com/report/global-plastics-polymers-and-elastomers-global-butadiene-and-its-derivatives-market-2017-2021>
- [7] Lebedev, S.V., *Preparation of bivinyl directly from alcohol*. J. Gen. Chem., 1933. 3: p. 698-708.
- [8] Makshina, E.V., Janssens, W., Sels, B.F., and Jacobs, P.A., *Catalytic study of the conversion of ethanol into 1,3-butadiene*. Catalysis Today, 2012. 198: p. 338-344.
- [9] Angelici, C., Velthoen, M.E.Z., Weckhuysen, B.M., and Bruijninx, P.C.A., *Effect of Preparation Method and CuO Promotion in the Conversion of Ethanol into 1,3-Butadiene over SiO₂-MgO Catalysts*. ChemSusChem, 2014. 7(9): p. 2505-2515.

- [10] Niiyama, H., Morii, S., and Echigoya, E., *Butadiene Formation from Ethanol over Silica-Magnesia Catalysts*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1972. 45(3): p. 655-659.
- [11] Bhattacharyya, S.K., and Sanyal, S.K., *Kinetic study on the mechanism of the catalytic conversion of ethanol to butadiene*. Journal of Catalysis, 1967. 7(2): p. 152-158.
- [12] Quattlebaum, W.M., Toussaint, W.J., and Dunn, J.T., *Deoxygenation of Certain Aldehydes and Ketones: Preparation of Butadiene and Styrene*. Journal of the American Chemical Society, 1947. 69(3): p. 593-599.
- [13] Makshina, E.V., Dusselier, M., Janssens, W., Degève, J., Jacobs, P., and Sels, B.F., *Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene*. Chem Soc Rev, 2014. 43(22): p. 7917-7953.
- [14] Sushkevich, V.L., Ivanova, I.I., Ordonsky, V.V., and Taarning, E., *Design of a metal-promoted oxide catalyst for the selective synthesis of butadiene from ethanol*. ChemSusChem, 2014. 7(9): p. 2527-2536.
- [15] Sun, J., and Wang, Y., *Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals*. ACS Catalysis, 2014. 4(4): p. 1078-1090.
- [16] Ho, C.R., Shylesh, S., Bell, A.T., *Mechanism and kinetics of ethanol coupling to butanol over hydroxyapatite*. ACS Catal. 2016, 6: p. 939-948.
- [17] Jones, M.D., et al., *Investigations into the conversion of ethanol into 1,3-butadiene*. Catalysis Science & Technology, 2011. 1(2): p. 267-272
- [18] White, W.C., *Butadiene production process overview*. Chem Biol Interact, 2007. 166(1-3): p. 10-14.
- [19] 張愛民, 丁二烯抽提技術的比較和分析, 中國合成橡膠工業協會, 2006, 第 35 卷, 第 10 期: p. 907-918.

- [20] 郭東雄,萃取蒸餾及催化技術原理和應用製程研究,經濟部暨所屬機關因公出國人員報告書(2012)
- [21] Spivey J.J., Agarwal S.K., Resasco D.E., and Haller G.L., *Catalytic dehydrogenation of lower alkanes*. *Catalysis*, 1994. 11: p. 379-411
- [22] 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)
- [23] American Chemistry Council, Butadiene Product Stewardship Guidance Manual,2010.
https://docgo.net/detail-doc.html?utm_source=butadiene-product-stewardship-guidance-manual
- [24] Tanabe K., Hattori,H.,Sumiyoshi,T.,Tamaru,K., and Kondo,T., *Surface property and catalytic of MgO-TiO₂*,*Journal of Catalysis*, 1978.53(1):p 1-8.
- [25] Wachs, I.E., *Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials*. *Catalysis Today*, 2005. 100(1-2): p. 79-94.
- [26] 王俊岳,“琥珀酸及丁酸酯化之觸媒的研究”,私立東海大學化學工程與材料工程研究所碩士論文(2012)
- [27] Hanaor, D.A.H., and Sorrell,C.C., *Review of the anatase to rutile phase transformation*. *Journal of Materials Science*, 2010. 46(4): p. 855-874.
- [28] Beltrán, A., Gracia, L., and Andrés, J., *Density functional theory study of the brookite surfaces and phase transitions between natural titania polymorphs*. *Journal of Physical Chemistry*, 2006. 110(46): p. 23417-23423.
- [29] Mitsuhashi, T. and Kleppa, O. J., *Transformation Enthalpies of the TiO₂ polymorphs*. *Journal of the American Chemical Society*, 1979. 62(7-8): p. 356-357.
- [30] Nord G. L., *Imaging transformation-induced microstructure*. *Minerals and Reactions at the Atomic Scale: Transmission Electron Microscopy*, 1992. 27:p. 455-508.

- [31] 李靜宜,“催化四氫呋喃的合成及聚合反應之觸媒的研究”,私立東海大學化學工程與材料工程研究所碩士論文(2015)
- [32] 游哲璋,“核殼式 PtSn 觸媒催化正丁烷脫氫反應之研究”,私立東海大學化學工程與材料工程研究所碩士論文(2015)
- [33] 房靜玲,“利用氧化鈦-氧化鋨酸-鹼雙功能之特性進行觸媒重組反應之探討”,國立清華大學化學工程學系博士論文(1990)
- [34] 王志銘,“以 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 為主的觸媒進行正庚烷的轉化反應研究”,國立清華大學化學工程學系碩士論文(2005)
- [35] Fung, J.L., and Wang, I.K., *The Reaction Mechanism of C_6 Hydrocarbons over Acid-Base Bifunctional Catalysts, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$* . Journal of Catalysis, 1996. 164: p. 166-172.
- [36] You, Y.F., Xu, C.H., Xu, S.S., Cao, S., Wang, J.P., Huang, Y.B., and Shi, S.Q., *Structural characterization and optical property of TiO_2 powders prepared by the sol-gel method*. Ceramics International, 2014. 40(6): p. 8659-8666.
- [37] Li, K.T., Tsai, L.D., Wu, C.H., and Wang, I.K., *Lactic Acid Esterification on Titania-Silica Binary Oxides*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. 52(13): p. 4734-4739.
- [38] Baylon, R.A.L., Sun, J., and Wang, Y., *Conversion of ethanol to 1,3-butadiene over Na doped Zn ZrO mixed metal oxides*. Catalysis Today, 2016. 259: p. 446-452.
- [39] Xu, Y.C., Liu, Z.Z., Han, Z., and Zhang, M.H., *Ethanol/acetaldehyde conversion into butadiene over sol-gel $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ catalysts doped with ZnO*. RSC Advances, 2017. 7(12): p. 7140-7149.
- [40] Zaki, M.I., Hasan, M.A., Al-Sagheer, F.A., and Pasupulety, L., *In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 and CeO_2 : general considerations for*

- the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001. 190(3): p. 261-274.
- [41] Tamura, M., Shimizu, K.I., and Satsuma, A., *Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides*. Applied Catalysis A: General, 2012. 433434: p. 135-145.
- [42] Philipp, R., and Fujimoto, K., *FTIR spectroscopic study of carbon dioxide adsorption/desorption on magnesia/calcium oxide catalysts*. The Journal of Physical Chemistry, 1992. 96(22): p. 9035-9038.
- [43] Manríquez, M.E., Lopez, T., Gomez, R., and Navarrete, J., *Preparation of TiO₂-ZrO₂ mixed oxides with controlled acid-basic properties*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004. 220(2): p. 229-237.
- [44] Chen, R.K., Yu, T.F., Wu, M.X., Tzeng, T.W., Chung, P.W., and Lin, Y.C., *The Aldolization Nature of Mn⁴⁺-Nonstoichiometric Oxygen Pair Sites of Perovskite-Type LaMnO₃ in the Conversion of Ethanol*. ACS Sustainable Chem, 2018. 6(9): p. 11949-11958.