

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

丙烯醇加氫醛化觸媒改進之研究

Catalyst studies for Allyl alcohol Hydroformylation



研究生：洪志堅 撰

中華民國九十九年七月

碩士學位論文指導教授推薦書

化學工程與材料工程研究所 洪志堅 君所提供之論文

丙烯醇加氫醛化觸媒改進之研究

係由本人指導撰述，同意提付審查

此致

化學工程與材料工程研究所所長

指導教授：李國賓

日期：99年7月30日



碩士學位論文口試委員會審定書

化學工程與材料工程研究所 洪志堅 君所提供之論文

丙烯醇加氫醛化觸媒改進之研究

經本委員會審定通過，特此證明。

論文口試委員會

委員：

張凱 李國禎
吳榮宗 _____

指導教授：李國禎

中華民國 99 年 7 月 30 日



致謝

首先由衷的感謝指導老師 李國禎教授，在我兩年的研究所生活中，學術課業研究上的指導，總是能啟發我的邏輯思考與隨機應變的能力，也帶給我很大的學習機會以及自由發揮的空間。

感謝清華大學化工系 王奕凱教授與中國石油公司 吳榮宗教授，於百忙中對本論文內容進行審閱，並給予了許多寶貴的建議，使我的論文內容更為完善、完整，在此特別謝謝以上的老師們。

謝謝中國石油化學工業開發股份有限公司 洪瑞聰、柳佑樵先生與 古盈敏小姐與所有工作團隊，謝謝你們不厭其煩幫我製作中間產物，我的實驗才能不受阻礙順利的進行。

在兩年研究所生活中，朋友的力量是很可貴的，在這裡我要感謝洪小兜的所有精神支柱，首先感謝東海化工最強實驗室216的柏勳、勇成、盛宇學長以及其他實驗室的佳學、偉佑、政融、國粹、廷豐、智揚學長，有你們的幫忙，讓我事倍功半，真的太感謝你們，最重要最重要的是還有宜珈學姊適時的給我力量，實在太重要了，還有我的朋友，天偉、怡奴、政峰、懷斌、偉倫、永承、嘉麟、令惠與我的部隊宇展、敬惟、仲智、毓翔、智翔、致凱、文啓、家維、于萱、芷揚、雞腿、美女晴、土豆、院長、老蘇、哲緯、斗滾以及在背後一直鼓勵我的母親與家人在此致上我最誠摯的謝意謝謝你們。

摘要

本論文探討以丙烯醇法製備 1,4 丁二醇之觸媒的改進，主要分兩部份，第一段探討銻磷複合物催化丙烯醇氫醛化反應之性能，第二部份利用核殼式貴重金屬觸媒、鎳系觸媒、鐵系觸媒和購買之氫化觸媒催化氫醛化反應之產物的氫化反應生成 1,4 丁二醇。

以不同之方法製備雙磷配位基，再以傅立葉紅外線光譜儀(FT-IR)和高效能液相層析儀(HPLC)分析，氫化觸媒部份則利用多種不同方式製備觸媒，再利用 X 射線繞射儀(XRD)、熱場發射掃描式電子顯微鏡(TFSEM)、穿透式電子顯微鏡 (TEM)、表面積與孔洞分析儀 (BET)、能量散射光譜儀(EDS)、以及感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)來對氫化觸媒作特性分析。

本論文探討論觸媒重量、反應時間、溫度、壓力、反應器種類進對於氫醛化反應以及對於氫化反應的影響，比較各種觸媒催化性能之優劣。

在氫醛化反應部份，製備的 Rh-BISBI 觸媒混合三苯基磷在反應壓力 200psi、溫度 65°C 下有最佳的直鏈/支鏈比例，可以得知 BISBI 和三苯基磷的混合配位基有很好的效果。

在氫化段部份中，核殼式貴重金屬觸媒有高轉化率與高的 BDO 產率，特別是 Ru@SiO₂ 觸媒在反應條件為 1000psi、120°C、觸媒使用量 0.2g 下可得到本研究最好的結果。

在填充床反應器填充鎳系觸媒以進行氫化反應，在壓力 1000psi、溫度 120°C 下與批式反應器一樣可得到最佳的轉化率與 BDO 產率，由此結果可知可以利用填充床反應器進行連續式之氫化反應以商業化生產 1,4-丁二醇。

在壓力 1000psi、溫度 120°C、觸媒 0.2g 反應條件下進行比較各種觸媒之催化性能，結果顯示 Ru@SiO₂ 觸媒可得到最高的 BDO 產率，TEM 分析顯示出 Ru@SiO₂ 的結構為殼狀載體裡包覆著鈦金屬，ICP-AES 分析結果顯示 Ru@SiO₂ 裡的鈦金屬含量最少，但反應的結果卻最理想。

Abstract

The thesis aims at the catalyst improvement for the synthesis of 1,4-butanediol via allyl alcohol method. It includes two parts. The first part is the use of rhodium phosphorous ligands for allyl alcohol hydroformylation. The second part is the synthesis of 1,4-butanediol using home-made core-shell noble metal hydrogenation catalysts, nickel catalysts, iron catalyst, and commercial catalysts.

Phosphorous ligands were prepared by different methods, and were analyzed by FTIR and HPLC. Hydrogenation catalysts were made by different methods, and were analyzed by XRD、TFSEM、TEM、BET、EDS、ICP-AES.

The effects of catalyst weight、reaction time、pressure、and reactor type on BDO yield were studied. For hydroformylation catalysts, the best n/i ratio was obtained using Rh-BISBI-triphenyl phosphine mixed ligand at 200psi and 65°C.

For hydrogenation catalysts, Ru@SiO₂ core-shell catalysts had high conversion and good BDO yield. The best reaction condition was 120°C and 0.2g catalyst weight.

For hydrogenation in a packed bed reactor with a nickel catalyst, the best reaction condition was the same as the batch reactor. The results suggest that packed bed reactor is suitable for continuous commercial production of 1,4-butanediol.

目錄

摘要.....	II
ABSTRACT.....	IV
目錄.....	VI
圖目錄.....	XIV
表目錄.....	XXIV
第一章 緒論.....	1
1-1 1,4-丁二醇之簡介.....	1
1-2 工業化之1,4-丁二醇的合成方法.....	1
1-3 研究動機與目的.....	5
第二章 文獻回顧.....	6
2-1 丙烯醇法.....	6
2-2 丙烯醇法製程簡介.....	8
2-3 氫醛化反應.....	11
2-3-1 氫醛化反應的介紹.....	11
2-3-2 氫醛化反應之反應機構.....	13

2-3-3 磷配位體.....	15
2-4 奈米級金屬觸媒.....	20
2-4-1 PVP 穩定化金屬奈米微.....	20
2-4-2 化學環原法.....	21
2-4-3 核-殼結構 (Core-shell structure) 之奈米粒子.....	23
2-4-3-1 高分子披覆.....	24
2-4-3-2 無機物披覆.....	26
2-4-3-3 生化分子的披覆.....	27
第三章 實驗系統、程式與項目.....	28
3-1 觸媒製備方法.....	28
3-1-1 氫醛化觸媒的製備.....	28
3-1-2 氫化觸媒的製備.....	31
3-2 反應實驗步驟.....	37
3-2-1 第一階段丙烯醇(Allyl Alcohol)的氫醛化反應.....	37
3-2-2 第二階段 HBA 與 HMPA 的氫化反應(BATCH).....	39
3-2-3 第二階段 HBA 與 HMPA 的氫化反應(PBR).....	41
3-3 儀器設定與反應物產物定性、定量分析.....	43
3-3-1 氣相層析分析法.....	43
3-3-2 定性分析.....	45

3-3-2-1 氫醛化反應 GC 示性圖	46
3-3-2-2 氫化反應 GC 示性圖	47
3-3-3 定量分析(內部標準品法).....	49
3-3-3-1 氫醛化反應檢量線整理.....	50
3-3-3-2 氫化反應檢量線整理.....	50
3-4 熱場發射掃描式電子顯微鏡 (TFSEM)	54
3-5 能量散佈分析儀 (EDS)	55
3-6 X 射線粉末繞射儀 (XRD)	57
3-7 傅立葉紅外線光譜儀 (FTIR).....	59
3-8 表面積與孔洞分析實驗 (BET)	60
3-8-1 BET 表面積之測定原理	60
3-8-1 BET 表面積及孔徑大小之測定實驗	65
3-9 感應耦合電漿原子發射光譜分析法(ICP-AES)	67
3-10 材料	68
3-10-1 實驗藥品	68
3-10-2 實驗氣體	69
3-10-3 實驗設備	70
第四章 實驗結果與討論.....	71
4-1 丙烯醇氫醛化反應	72

4-1-1 銻與雙磷配體 BISBI 的反應探討.....	73
4-1-1-1 溫度對氫醛化反應的影響 RH-BISBI 觸媒.....	73
4-1-1-2 時間下氫醛化反應的影響 RH-BISBI 觸媒.....	74
4-1-1-2 配位體濃度對氫醛化反應的影響 RH-BISBI.....	75
4-1-2 以方法二製備雙磷配位基 BISBI 的反應探討.....	76
4-1-2-1 配位體濃度對氫醛化反應的影響 RH-BISBI....	76
4-1-3 銻與磷氮配位基(N-P)的反應探討.....	77
4-1-3-1 溫度對氫醛化反應的影響 RH-N-P 觸媒.....	77
4-1-3-2 反應時間對氫醛化反應的影響 RH-N-P 觸媒...	78
4-1-4 銻與磷氮配位基(N-P)的反應探討.....	79
4-1-4-1 加入不同比例三苯磷於 RH-BISBI 中對氫醛化反應 的影響.....	79
4-1-5 市售配位基的反應探討.....	80
4-1-5-1 不同的市售配位基對氫醛化反應的影響.....	80
4-1-6 所有配位基的反應結果探討.....	81
4-1-6-1 比較製備配位基與市售配位基的差異.....	81
4-2 雙磷配位基之特性分析.....	83
4-2-1 高效能液相層析儀 (HPLC) 之分析.....	83
4-2-2 傅立葉紅外線光譜儀(FT-IR)之分析.....	84

4-3 HBA 和 HMPA 之氫化反應	86
4-3-1 核殼式貴重金屬觸媒催化 HBA/HMPA 氫化反應結果 .	87
4-3-1-1 Ru@SiO ₂ 觸媒	87
(A) Ru@SiO ₂ 觸媒在不同溫度下對氫化反應的影響	87
(B) Ru@SiO ₂ 觸媒在不同壓力下對氫化反應的影響	89
(C) Ru@SiO ₂ 觸媒在不同時間下對氫化反應的影響	91
(D) 鈦化合物負載於 SiO ₂ 上之 XRD 分析	93
(E) RuSiO ₂ 觸媒之 SEM 分析	94
4-3-1-2 Rh@SiO ₂ 觸媒	97
(A) Rh@SiO ₂ 觸媒在不同溫度下對氫化反應的影響	97
(B) Rh@SiO ₂ 觸媒在不同壓力下對氫化反應的影響	99
(C) 銠化合物負載於 SiO ₂ 上之 XRD 分析	101
(D) Rh@SiO ₂ 觸媒之 SEM 分析	102
4-3-1-3 Pd@SiO ₂ 觸媒	105
(A) Pd@SiO ₂ 觸媒在不同溫度下對氫化反應的影響	105
(B) Pd@SiO ₂ 觸媒在不同壓力下對氫化反應的影響	107
(C) 鈀化合物負載於 SiO ₂ 上之 XRD 分析	109
(D) Pd@SiO ₂ 觸媒之 SEM 分析	110
4-3-1-4 Pt@SiO ₂ 觸媒	113

(A) Pt@SiO ₂ 觸媒在不同溫度下對氫化反應的影響.....	113
(B) Pt@SiO ₂ 觸媒在不同壓力下對氫化反應的影響	115
(C) 鉑化合物負載於 SiO ₂ 上之 XRD 分析	117
(D) Pt@SiO ₂ 觸媒之 SEM 分析	118
4-3-2 鎳系觸媒在 HBA/HMPA 氫化反應之結果	121
4-3-2-1 NiAl ₂ O ₃ 觸媒.....	121
(A) NiAl ₂ O ₃ 觸媒在不同溫度下對氫化反應的影響	121
(B) 鎳化合物負載於 Al ₂ O ₃ 上之 XRD 分析.....	123
(C) NiAl ₂ O ₃ 觸媒之 SEM 分析.....	124
4-3-2-2 NiB@SiO ₂ 觸媒	126
(A) NiB@SiO ₂ 觸媒在不同溫度下對氫化反應的影響	126
(B) NiB@SiO ₂ 觸媒在不同壓力下對氫化反應的影響	128
(C) 鎳硼化合物負載於 SiO ₂ 上之 XRD 分析	130
(D) NiB@SiO ₂ 觸媒之 SEM 分析	131
4-3-3 鐵系觸媒催化 HBA/HMPA 氫化反應之性能	134
4-3-3-1 Fe/SiO ₂ 觸媒	134
(A) Fe@SiO ₂ 觸媒在不同溫度下對氫化反應的影響.....	134
(B) Fe@SiO ₂ 觸媒在不同壓力下對氫化反應的影響.....	136
(C) 鐵系化合物負載於 SiO ₂ 上之 XRD 分析	138

(D) Fe@SiO ₂ 觸媒之 SEM 分析.....	139
4-3-3-2 Fe/Cr/Si 觸媒.....	142
(A) Fe/Cr/Si 觸媒在不同溫度下對氫化反應的影響.....	142
(B) Fe/Cr/Si 觸媒在不同壓力下對氫化反應的影響.....	144
(C)鐵絡系化合物負載於 SiO ₂ 上之 XRD 分析.....	146
(D) Fe/Cr/Si 觸媒之 SEM 分析.....	147
4-3-4 市售觸媒在 HBA/HMPA 氫化反應之結果.....	150
4-3-4-1 亞鉻酸銅觸媒.....	150
(A)亞鉻酸銅觸媒在不同溫度下對氫化反應的影響.....	150
(B)亞鉻酸銅觸媒在不同壓力下對氫化反應的影響.....	152
(C)亞鉻酸銅觸媒之 XRD 分析.....	154
(D)亞鉻酸銅觸媒之 SEM 分析.....	155
4-3-4-2 P/dc 觸媒 (10%).....	158
4-3-4-3 R/uc 觸媒 (10%).....	160
4-3-5 比較各式觸媒催化之性能.....	162
4-3-5-1 核殼式觸媒之比較.....	162
4-3-5-2 鎳系觸媒與鐵系觸媒之比較.....	164
4-3-5-3 所有觸媒之比較.....	166
4-3-6 穿透式電子顯微鏡 (TEM) 之分析.....	168

4-3-7 X 能量散譜儀 (EDS)之分析	173
4-3-8 感應耦合電漿原子發射光譜之分析(ICP-AES)	176
4-3-9 表面積與孔洞測定儀(BET)之分析	177
4-3-10 以填充床反應器(PBR)氫化 HBA/HMPA 反應之結果	179
4-3-9-1 定壓下改變溫度對順流式進料氫 HBA/HMPA 的影 響	180
4-3-9-2 順流式結果整理與比較	193
第五章 結論與建議	199
第六章 參考文獻	202

圖目錄

圖 2-1 丙烯醇氫醛化過程	7
圖 2-2 工業界丙烯醇法製程流程圖	9
圖 2-3 烯類進行氫醛化應示意圖	11
圖 2-4 丙烯氫醛化成丁醛反應式	12
圖 2-5 鈷錯體金屬觸媒之反應機構	13
圖 2-6 銻錯體為金屬觸媒之反應機構	14
圖 2-7 典型單磷配體	16
圖 2-8 應用於氫醛化反應的配體	17
圖 2-9 應用於氫醛化反應的配體	18
圖 2-10 典型雙磷配體	19
圖 3-1 銻磷觸媒製作裝置圖	30
圖 3-2 高溫爐煅燒系統	33
圖 3-3 氫醛化段批式反應裝置圖	38
圖 3-4 氫化段批式反應裝置圖	40
圖 3-5 固定床氫化段連續式反應裝置圖	42
圖 3-6 丙烯醇 GC 示性圖	46
圖 3-7 HBA/HMPA GC 示性圖	46

圖 3-8 己醇 GC 示性圖	46
圖 3-9 甲苯 GC 示性圖	46
圖 3-10 HBA/HMPAGC 示性圖	47
圖 3-11 正丁醇 GC 示性圖	47
圖 3-12 丙醇 GC 示性圖	47
圖 3-13 異丁醇 GC 示性圖	47
圖 3-14 THF GC 示性圖	48
圖 3-15 GBL GC 示性圖	48
圖 3-16 MPO GC 示性圖	48
圖 3-17 BDO GC 示性圖	48
圖 3-18 丙烯醇之標準曲線	50
圖 3-19 1,4-丁二醇 (BDO) 之標準曲線	50
圖 3-20 2-甲基-1,3 丙二醇 (MPO) 之標準曲線	51
圖 3-21 丙醇 (POH) 之標準曲線	51
圖 3-22 異丁醇 (IBA) 之標準曲線	52
圖 3-23 γ -丁內酯 (GBL) 之標準曲線	52
圖 3-24 四氫呋喃 (THF) 之標準曲線	53
圖 3-25 X 光繞射分析原理示意圖	58
圖 3-26 吸附曲線的形式	61

圖 3-27	遲滯現象的型態.....	65
圖 4-1	不同配位基之轉化率.....	81
圖 4-2	不同配位基之 n/i 比例.....	82
圖 4-3	BISBI 波峰滯留時間分析圖.....	83
圖 4-4	雙磷配體 BISBI 之 FTIR 圖譜.....	84
圖 4-5	無水雙磷配體 BISBI 之 FTIR 圖譜.....	85
圖 4-6	氮磷配體 之 FTIR 圖譜.....	85
圖 4-7	Ru@SiO ₂ 觸媒在不同溫度下之轉化率.....	88
圖 4-8	Ru@SiO ₂ 觸媒在不同溫度下之產率.....	88
圖 4-9	Ru@SiO ₂ 觸媒在不同壓力下之轉化率.....	90
圖 4-10	Ru@SiO ₂ 觸媒在不同壓力下之產率.....	90
圖 4-11	Ru@SiO ₂ 觸媒在不同時間下之轉化率.....	92
圖 4-12	Ru@SiO ₂ 觸媒在不同時間下之產率.....	92
圖 4-13	Ru@SiO ₂ 觸媒 XRD 圖.....	93
圖 4-14	Ru@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 500).....	95
圖 4-15	Ru@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 40000).....	95
圖 4-16	Ru@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 50000).....	96
圖 4-17	Ru@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 70000).....	96
圖 4-18	Rh@SiO ₂ 觸媒在不同溫度下之轉化率.....	98

圖 4-19	Rh@SiO ₂ 觸媒在不同溫度下之產率	98
圖 4-20	Rh@SiO ₂ 觸媒在不同壓力下之轉化率	100
圖 4-21	Rh@SiO ₂ 觸媒在不同壓力下之產率	100
圖 4-22	Rh@SiO ₂ 觸媒 XRD 圖	101
圖 4-23	Rh@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 5000).....	103
圖 4-24	Rh@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 10000).....	103
圖 4-25	Rh@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 20000).....	104
圖 4-26	Rh@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 30000).....	104
圖 4-27	Pd@SiO ₂ 觸媒在不同溫度下之轉化率.....	106
圖 4-28	Pd@SiO ₂ 觸媒在不同溫度下之產率	106
圖 4-29	Pd@SiO ₂ 觸媒在不同壓力下之轉化率.....	108
圖 4-30	Pd@SiO ₂ 觸媒在不同壓力下之產率	108
圖 4-31	Pd@SiO ₂ 觸媒 XRD 圖	109
圖 4-32	Pd@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 1000).....	111
圖 4-33	Pd@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 5000).....	111
圖 4-34	Pd@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 10000).....	112
圖 4-35	Pd@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 30000).....	112
圖 4-36	Pt@SiO ₂ 觸媒在不同溫度下之轉化率	114
圖 4-37	Pt@SiO ₂ 觸媒在不同溫度下之產率	114

圖 4-38	Pt@SiO ₂ 觸媒在不同壓力下之轉化率	116
圖 4-39	Pt@SiO ₂ 觸媒在不同壓力下之產率	116
圖 4-40	Pt@SiO ₂ 觸媒在 XRD 圖	117
圖 4-41	Pt@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 500).....	119
圖 4-42	Pt@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 5000).....	119
圖 4-43	Pt@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 30000).....	120
圖 4-44	Pt@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 80000).....	120
圖 4-45	NiAl ₂ O ₃ 觸媒在不同溫度下之轉化率	122
圖 4-46	NiAl ₂ O ₃ 觸媒在不同溫度下之產率	122
圖 4-47	NiAl ₂ O ₃ 觸媒之 XRD 下之分析.....	123
圖 4-48	NiAl ₂ O ₃ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 3000).....	124
圖 4-49	NiAl ₂ O ₃ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 10000).....	125
圖 4-50	NiAl ₂ O ₃ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 30000).....	125
圖 4-51	NiB@SiO ₂ 觸媒在不同溫度下之轉化率	127
圖 4-52	NiB@SiO ₂ 觸媒在不同溫度下之產率	127
圖 4-53	NiB@SiO ₂ 觸媒在不同壓力下之轉化率	129
圖 4-54	Ni@BSiO ₂ 觸媒在不同壓力下之產率	129
圖 4-55	NiB@SiO ₂ 觸媒之 XRD 圖	130
圖 4-56	NiB@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 1000).....	132

圖 4-57	NiB@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 3000).....	132
圖 4-58	NiB@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 10000).....	133
圖 4-59	NiB@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 30000).....	133
圖 4-60	Fe/SiO ₂ 觸媒在不同溫度下之轉化率	135
圖 4-61	Fe/SiO ₂ 觸媒在不同溫度下之產率	135
圖 4-62	Fe/SiO ₂ 觸媒在不同壓力下之轉化率.....	137
圖 4-63	Fe/SiO ₂ 觸媒在不同壓力下之產率	137
圖 4-64	Fe/SiO ₂ 觸媒之 XRD 分析圖	138
圖 4-65	Fe/SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 500).....	140
圖 4-66	Fe/SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 1000).....	140
圖 4-67	Fe/SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 10000).....	141
圖 4-68	Fe/SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 50000).....	141
圖 4-69	FeCrSi 觸媒在不同溫度下之轉化率.....	143
圖 4-70	FeCrSi 觸媒在不同溫度下之產率.....	143
圖 4-71	FeCrSi 觸媒在不同壓力下之轉化率.....	145
圖 4-72	FeCrSi 觸媒在不同壓力下之產率.....	145
圖 4-73	FeCrSi 觸媒之 XRD 下分析圖.....	146
圖 4-74	FeCrSi 觸媒之 TFSEM 圖 (X 1000).....	148
圖 4-75	FeCrSi 觸媒之 TFSEM 圖 (X 3000).....	148

圖 4-76	FeCrSi 觸媒之 TFSEM 圖 (X 10000).....	149
圖 4-77	FeCrSi 觸媒之 TFSEM 圖 (X 30000).....	149
圖 4-78	銅鉻觸媒在不同溫度下之轉化率.....	151
圖 4-79	銅鉻觸媒在不同溫度下之產率	151
圖 4-80	銅鉻觸媒在不同壓力下之轉化率.....	153
圖 4-81	銅鉻觸媒在不同壓力下之產率	153
圖 4-82	銅鉻觸媒之 XRD 分析圖.....	154
圖 4-83	亞鉻酸銅 觸媒之 TFSEM 圖 (X 500)	156
圖 4-84	亞鉻酸銅 觸媒之 TFSEM 圖 (X 3000)	156
圖 4-85	亞鉻酸銅 觸媒之 TFSEM 圖 (X 10000)	157
圖 4-86	亞鉻酸銅 觸媒之 TFSEM 圖 (X 30000)	157
圖 4-87	Pd/c (10%) 觸媒在不同溫度下之轉化率.....	159
圖 4-88	Pd/c (10%) 觸媒在不同溫度下之產率.....	159
圖 4-89	Ru/c (5%) 觸媒在不同溫度下之轉化率	161
圖 4-90	Ru/c (5%) 觸媒在不同溫度下之產率	161
圖 4-91	核殼式觸媒在不同溫度下之 BDO 產率	163
圖 4-92	鎳觸媒與鐵觸媒在不同溫度下對 BDO 產率的影響	165
圖 4-93	不同觸媒相同條件下之轉化率	167
圖 4-94	不同觸媒相同條件下之產率	167

圖 4-95	Ru@SiO ₂ 觸媒之 TEM 圖 (100nm)	169
圖 4-96	4-96 Ru@SiO ₂ 觸媒之 TEM 圖 (20nm)	169
圖 4-97	Rh@SiO ₂ 觸媒之 TEM 圖 (20nm)	170
圖 4-98	Rh@SiO ₂ 觸媒之 TEM 圖 (20nm)	170
圖 4-99	Pd@SiO ₂ 觸媒之 TEM 圖 (20nm)	171
圖 4-100	Pd@SiO ₂ 觸媒之 TEM 圖 (20nm)	171
圖 4-101	Pt@SiO ₂ 觸媒之 TEM 圖 (20nm)	172
圖 4-102	Pt@SiO ₂ 觸媒之 TEM 圖 (20nm)	172
圖 4-103	Ru@SiO ₂ 觸媒之吸脫附平衡曲線	177
圖 4-104	Ru@SiO ₂ 觸媒之孔徑分布	178
圖 4-105	400psi 下 n/i 為 2 ; 95°C 在不同時間取樣分析之轉化率	181
圖 4-106	400psi 下 n/i 為 2 ; 95°C 在不同時間取樣分析之產率...	181
圖 4-107	400psi 下 n/i 為 2 ; 120°C 在不同時間取樣分析之轉化率	182
圖 4-108	400psi 下 n/i 為 2 ; 120°C 在不同時間取樣分析之產率.	182
圖 4-109	400psi 下 n/i 為 2 ; 150°C 在不同時間取樣分析之轉化率	183
圖 4-110	400psi 下 n/i 為 2 ; 150°C 在不同時間取樣分析之產率.	183
圖 4-111	500psi 下 n/i 為 6 ; 95°C 在不同時間取樣分析之轉化率	185

圖 4-112	500psi 下 n/i 為 6 ; 95°C 在不同時間取樣分析之產率...	185
圖 4-113	800psi 下 n/i 為 6 ; 95°C 在不同時間取樣分析之轉化率	187
圖 4-114	800psi 下 n/i 為 6 ; 95°C 在不同時間取樣分析之產率...	187
圖 4-115	800psi 下 n/i 為 6 ; 120°C 在不同時間取樣分析之轉化率	188
圖 4-116	800psi 下 n/i 為 6 ; 120°C 在不同時間取樣分析之產率.	188
圖 4-117	800psi 下 n/i 為 6 ; 150°C 在不同時間取樣分析之轉化率	189
圖 4-118	800psi 下 n/i 為 6 ; 150°C 在不同時間取樣分析之產率.	189
圖 4-119	1000psi 下 n/i 為 6 ; 95°C 在不同時間取樣分析之轉化率	191
圖 4-120	1000psi 下 n/i 為 6 ; 95°C 在不同時間取樣分析之產率.	191
圖 4-121	1000psi 下 n/i 為 6 ; 120°C 在不同時間取樣分析之轉化率	192
圖 4-122	1000psi 下 n/i 為 6 ; 120°C 在不同時間取樣分析之產率	192
圖 4-123	400psi 下 n/i 為 2 ; 溫度對轉化率的影響	194
圖 4-124	400psi 下 n/i 為 2 ; 溫度對產率的影響	194
圖 4-125	800psi 下 n/i 為 6 ; 溫度對轉化率的影響	195
圖 4-126	800psi 下 n/i 為 6 ; 溫度對產率的影響	195
圖 4-127	1000psi n/i 為 6 ; 下溫度對轉化率的影響	196

圖 4-128	1000psi 下 n/i 為 6；溫度對產率的影響	196
圖 4-129	95°C 下 n/i 為 6；壓力對轉化率的影響	197
圖 4-130	95°C 下 n/i 為 6；壓力對產率的影響	197
圖 4-131	120°C 下 n/i 為 6；壓力對轉化率的影響	198
圖 4-132	120°C 下 n/i 為 6；壓力對產率的影響	198

表目錄

表 2-1 丙烯醇法的優缺點比較	7
表 3-1 氣相層析儀之分析條件	44
表 3-2 氣相層析儀滯留時間	45
表 3-3 藥品等級與製造商一覽表	68
表 3-4 儀器設備型號與廠商一覽表	70
表 4-1 溫度對 Rh-BISBI 反應之影響	73
表 4-2 時間對 Rh-BISBI 反應之影響	74
表 4-3 P/Rh 比例對 Rh-BISBI 反應之影響.....	75
表 4-4 P/Rh 比例對 Rh-BISBI 反應之影響.....	76
表 4-5 溫度對 Rh-NP 反應之影響.....	77
表 4-6 時間對 Rh-NP 反應之影響.....	78
表 4-7 加入不同比例三苯磷對 Rh-BISBI 反應之影響	79
表 4-8 加入不同配位基對反應之影響	80
表 4-9 HPLC 滯留時間	83
表 4-10 溫度對氫化反應之影響.....	87
表 4-11 壓力對氫化反應之影響.....	89
表 4-12 時間對氫化反應之影響.....	91

表 4-13	溫度對氫化反應之影響.....	97
表 4-14	壓力對氫化反應之影響.....	99
表 4-15	溫度對氫化反應之影響.....	105
表 4-16	壓力對氫化反應之影響.....	107
表 4-17	溫度對氫化反應之影響.....	113
表 4-18	壓力對氫化反應之影響.....	115
表 4-19	溫度對氫化反應之影響.....	121
表 4-20	溫度對氫化反應之影響.....	126
表 4-21	壓力對氫化反應之影響.....	128
表 4-22	溫度對氫化反應之影響.....	134
表 4-23	壓力對氫化反應之影響.....	136
表 4-24	溫度對氫化反應之影響.....	142
表 4-25	壓力對氫化反應之影響.....	144
表 4-26	溫度對氫化反應之影響.....	150
表 4-27	壓力對氫化反應之影響.....	152
表 4-28	溫度對氫化反應之影響.....	158
表 4-29	溫度對氫化反應之影響.....	160
表 4-30	溫度對 BDO 產率之影響	162
表 4-31	溫度對 BDO 產率之影響	164

表 4-32	不同觸媒相同條件下的轉化率.....	166
表 4-33	核殼式貴重金屬觸媒 (EDS 結果).....	173
表 4-34	鎳系金屬觸媒 (EDS 結果).....	174
表 4-35	鐵系金屬觸媒 (EDS 結果).....	174
表 4-36	市售金屬觸媒 (EDS 結果).....	175
表 4-37	銠及鉑貴重金屬觸媒 (ICP-AES 結果).....	176

第一章 緒論

1-1 1,4-丁二醇之簡介^[1]

1,4-丁二醇(BDO) 是一種重要的有機化工原料，可生產四氫呋喃(THF)、 γ -丁內酯(GBL)和聚對苯二甲酸二丁酯等產品。四氫呋喃和 γ -丁內酯作為溶劑廣泛應用於醫藥、化工、紡織、油墨、造紙、汽車、電鍍等行業。用四氫呋喃生產的聚四亞甲基乙二醇醚(PTMG) 可用於合成高性能聚氨酯樹脂(PU) 及彈性纖維氨綸等。 γ - 丁內酯可用於合成2-吡咯烷酮和甲基吡咯烷酮及維生素 B12 的中間體。1,4- 丁二醇與對苯二甲酸反應可生產聚對苯二甲酸二丁酯(PBT) ， PBT 是一種性能優良的工程塑料，廣泛用於汽車、機械、電子和電器等行業。此外1,4-丁二醇還可用於生產增塑劑和固化劑等。由於1,4-丁二醇具有廣泛用途，並且具有巨大的市場發展前景，因此越來越為人們所關注。

1-2 工業化之 1,4-丁二醇的合成方法^[1]

1,4-丁二醇的工業生產方法有如下幾種：Reppe 法、順酐法、烯丙醇法和丁二烯法。

1-2-1 Reppe 法

Reppe 法是30 年代由德國I. G 法本公司(BASF 公司的前身) Reppe 等人開發成功，也稱炔醛法、甲醛炔化法等。該法是1,4-丁二醇的主要生產方法，應用該法生產的1,4-丁二醇占世界總產量的85 % 以上。它以乙炔和甲醛為主要原料，經炔化和加氫兩步反應生成1,4-丁二醇。Reppe 法有經典法和改良法兩種工藝。

1-2-1-1 經典法

該法催化劑與產品無需分離，操作費用低。但由於乙炔分壓較高，有爆炸危險，因此反應器設計安全係數高達12~20 倍，致使反應裝置龐大，設備造價昂貴，投資高。另外，乙炔聚合會生成聚乙炔，導致催化劑失活，聚乙炔也會堵塞管道，從而縮短生產週期，降低生產能力。由於該法有以上缺點，國外1,4-丁二醇裝置大多採用改良法低壓工藝。

1-2-1-2 改良法

第一步將乙炔和甲醛放在由四個淤漿床反應器串聯成的反應器中，採用改良的 Cu 催化劑，在 79~90 °C 和 0.12~0.13 MPa 條件下反應生成丁炔二醇，經過濾後，催化劑與反應物分離後留在反應器內，液相物料流出反應器淨化後進入下一個反應器。此反應甲醛的轉化率為 98 %，1,4-丁炔二醇收率為 95 %。第二步在淤漿床內採用改

良的 Pd/C 催化劑，丁炔二醇在 60~70 °C 和 2.0~2.5 MPa 下加氫生成丁烯二醇和 BDO，然後在填充反應器中，以 Ni 為催化劑，在 120~150 °C 條件下丁烯二醇加氫生成 BDO，最後通過蒸餾和薄膜蒸發提純 BDO，BDO 純度 $\geq 99\%$ 。改良法的技術特點是：(1)採用改良的 Cu 催化劑，低壓操作，乙炔自身的分解壓力不超過 0.14 MPa，簡化了外加安全設施，省去了高壓容器和壓縮機；(2)反應器配有專門的過濾系統，便于催化劑和反應物在反應器內分離；(3)丁炔二醇採用改良的 Pd/C 催化劑，加氫生成丁烯二醇和 BDO，丁烯二醇以 Ni 為催化劑，加氫轉化成 BDO；(4)進料組成較靈活，甲醛水溶液中甲醛含量可為 2%~10%，乙炔進料時不需惰性氣體稀釋。據測算，操作費用和投資比經典法減少 10%~20%。

1-2-2 順酐法

順酐法生產 1,4-丁二醇有兩種工藝：一種是 70 年代由日本三菱油化和三菱化成開發的順酐直接加氫工藝，該工藝的特點是順丁烯二酸酐在加氫過程中除生成 1,4-丁二醇外還可同時得到四氫呋喃和 γ -丁內酯，設置不同的工藝條件可改變產品的組成。另一種是順酐酯化加氫工藝，該工藝由英國大衛公司開發成功，其反應條件比順酐直接加氫緩和。順酐與一元醇酯化反應生成馬來酸二酯，再進行加氫反應，從而得到 1,4-丁二醇和四氫呋喃產品。

1-2-1-4 丙烯醇法

此法由日本可樂麗公司開發，由兩步反應構成，即丙烯醇液相加氫醛化，生成4-羥基丁醛，然後加氫生成1,4-丁二醇。該工藝投資低，即使千噸級裝置也有競爭力；副產品利用價值高，銻系催化劑可迴圈使用，壽命長；1,4-丁二醇收率較高；蒸汽消耗低；氫醛化及加氫為液相反應，改變製程負荷容易；可根據市場調整1,4-丁二醇產量。

1-2-4 丁二烯法

(1) 丁二烯乙醯氧基化法

該法工藝包括乙醯氧基化、加氫、水解、脫乙酸環化四個步驟。丁二烯轉化率約99 %，1,4-二乙醯氧基丁烯選擇性為90 %。二乙醯氧基丁烯與氫氣並流進入噴淋床反應器，採用貴金屬、載體加氫催化劑，在60 °C、4.9MPa 下發生加氫反應生成二乙醯氧基丁烷，收率為98 %。加氫產物與過量水合併，通過強酸性陽離子交換樹脂進行水解脫酸。水解生成物通過精餾塔蒸出剩餘水分和生成乙酸，塔底物是1,4-丁二醇、半水解產物和未反應的1,4-二乙醯氧基丁烷的混合物。上述混合物進入第二水解反應器進一步水解，反應產物經蒸餾脫除低沸物，高沸物中得到1,4-丁二醇。

(2) 丁二烯氯化法

丁二烯氯化法由日本東洋曹達公司於1971年開發成功的。具體工

藝為1,4-二氯丁烯經水解、加氫後得到1,4-丁二醇，1,4-二氯丁烯是製造氯丁橡膠單體的副產品。該法具有原料便宜、投資低、工藝簡單等特點，但工藝受到氯丁橡膠的制約，且公用工程的費用大，故未能推廣。

1-3 研究動機與目的

由於1,4-丁二醇下游產品發展迅速，市場對1,4-丁二醇的需求量逐年增加，尤其是BDO的衍生物達幾百種，在國民經濟各部門扮演著廣泛的功能，又因為需求量迅速的增加，因此能開發出低投資副產價值高的製程，勢必對國內石化產業有著重要的幫助。

本論文主要研究以丙烯醇法製備BDO，延伸探討氫醛化階段觸媒以提高中間產物直鏈與支鏈的比例，並研究氫化段利用奈米級核殼式觸媒催化中間產物氫化成最後產物BDO，在製程中找出最佳的反應條件，生產出最適產率的BDO製程，來提高國家石化產業在世界的競爭力。

第二章 文獻回顧

在第一章提到本研究的目標產物 1,4-丁二醇 (BDO) 的製程，本章節介紹丙烯醇法之製程、氫醛化反應觸媒以及核殼式觸媒的應用。

2-1 丙烯醇法^{[1] [2]}

丙烯醇法又叫做可樂麗法(kuraray)，此法由日本可樂麗公司開發，由兩步反應構成，主要是以丙烯醇和合成氣為原料，經氫醛化反應，再加氫催化得到產物 BDO。此方法生產流程簡單。設備投資不高，反應壓力可以比一般製程再降低 10% 至 15%，此方法所用之觸媒為銨觸媒，因為反應條件的溫和讓銨觸媒的壽命大大提升，而且反應結束後可以分離後再回收使用。

因為反應壓力低，所以蒸氣消耗量也低，不過此方法有些缺點是副產物比較多，因此 BDO 的產率相對的可能就會降低許多，所以丙烯醇法在氫醛化反應必需精確的操作控制條件才有機會回收到產率高的 BDO。

表 2-1 丙烯醇法的優缺點比較

優點	缺點
投資成本低、副產品價值高	氫醛化選擇性低
觸媒壽命長	整個過程回收率低
系統中蒸汽能回收再利用	丙烯醇難以廉價購得時生產成本 高

2-2 丙烯醇法製程簡介^{[3] [4] [5]}

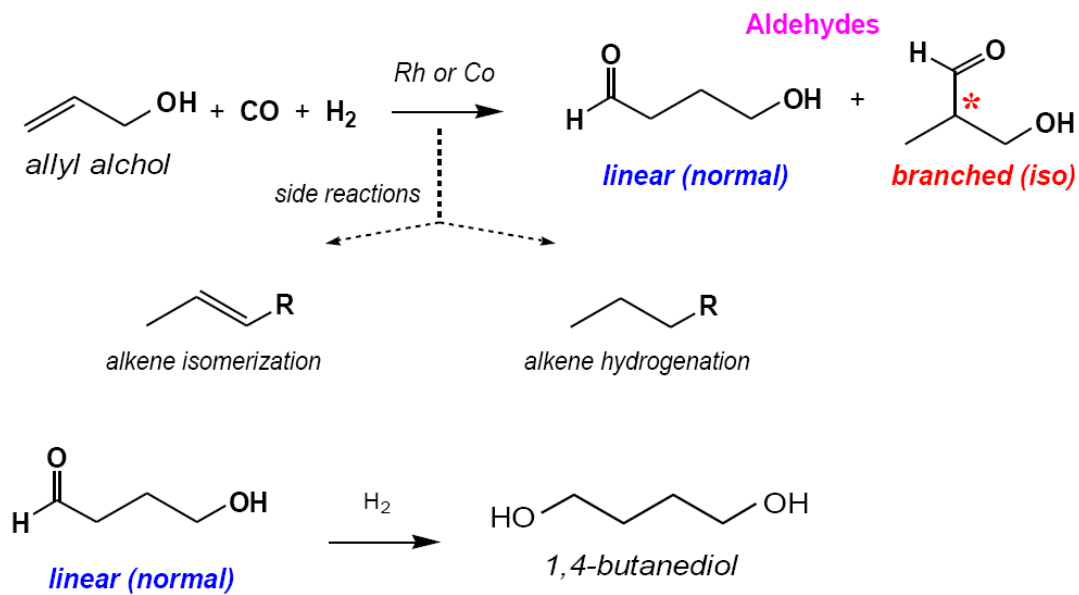


圖 2-1 丙烯醇氫醛化過程

丙烯醇氫醛化反應製程目前已經在工業上所應用，將反應物丙烯醇通入混合氣體 CO/H₂ 調整合適壓力下，以及添加氫醛化催化觸媒，反應後生成 4-hydroxybutyraldehyde (HBA)，HBA 產物在氫醛化反應結束後因為存在於有機相，藉由萃取的方法將 HBA 取出，再繼續利用催化觸媒氫化將 HBA 氫化生成 1,4-丁二醇 (BDO)，如圖(2-2)中為現在工業界上丙烯醇法的製備流程圖，現今有多種類的觸媒系統都可以應用於氫醛化反應，尤其銨錯合物與磷配體的結合更是在氫醛化反應中大幅的被應用。

現今工廠最常見的磷配位體多半是使用三苯基磷，因為價格便宜且有穩定的轉化率，為工業製程所喜愛，在丙烯醇氫醛化反應過程中生成主產物 4-hydroxybutyraldehyde(HBA)的同時也會產生出同分異構物 3-hydroxy-2-methylpropionaldehyde(HMPA)，HMPA 經氫化後可以製成 2-methyl-propanediol(MPO)，副產物 MPO 與主產物 BDO 皆是可以有效開發或氫化成有價值的產品。

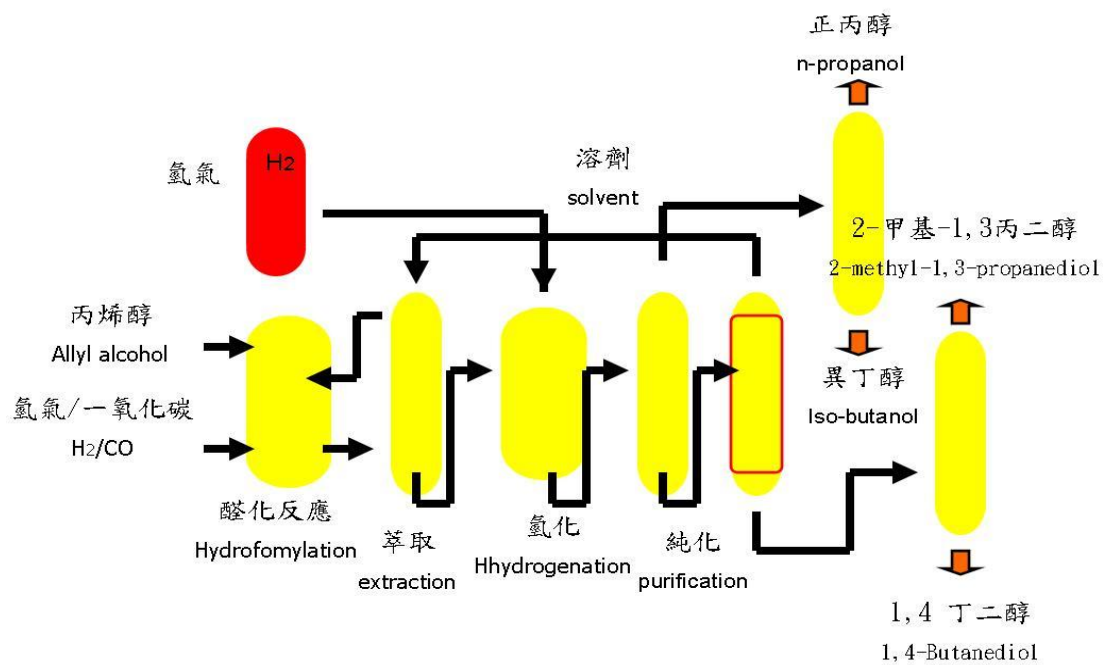


圖 2-2 工業界丙烯醇法製程流程圖

製程中如果 HMPA 生成太多會影響到主產品的產率，並不是工業界所願意得到的結果，支鏈 MPO 的副產物可以生成丙醇跟異丁醇等相關的化合物，如果可以有效控制丙烯醇法中製程上的選擇性，這樣對經濟影響力將會有突破性的發展，現今為了增加 BDO 產率近幾年工業界持續研究改善氫醛化工業製程，從中改變許多反應變因來減少不要的副產品。

美國專利 6127584 號就有提到使用雙磷配位基來改善 HBA/HMPA 的比例，在日本美國專利 Japan Kokai Nos. 06-279347、06-279344，U.S.Pat.No.4306087)都有提到利用銻錯合物觸媒或是雙磷配體 DIOP 來提高丙烯醇氫醛化的選擇性。

2-3 氫醛化反應

2-3-1 氫醛化反應的介紹^[6]

氫醛化反應(hydroformylation)又叫做氫甲醯化反應，在烯烴與氫氣一氧化碳以及催化劑的作用下生成多一個碳原子的正構醛(n-aldehyde)和異構醛(*iso*-aldehyde)反應。

醛類是一種具有多變化性的化學品，可以被氧化成酸，也可以被還原成醇，同時醛類可進一步製備出更多的衍生物，在諸多的製造醛類方法中，利用有機金屬對烯烴進行醛氫化反應的途徑最具效益。氫醛化反應如圖(2-3)所示。

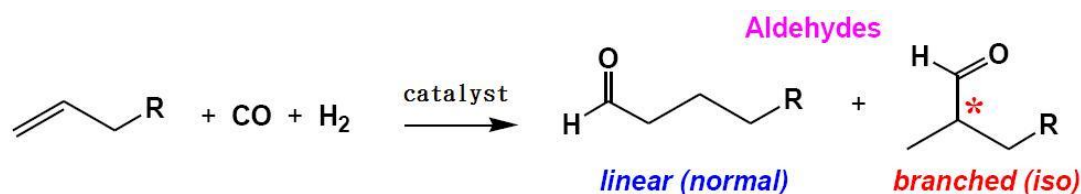


圖 2-3 烯烴進行氫醛化反應示意圖

在 1938 年，Roelen 發現利用鈷(Co)金屬或鈷二價的鹽類，在一氧化碳和氫氣存在的條件下，可以將乙烯催化成丙醛(propenal)，這便是最早的氫醛化反應，在現今工業發展中，是合成醛類的重要方法。全世界每年有數百萬噸的醛類以氫醛化反應的方法生產出來，最

典型的例子即是工業上由丙烯經由一氧化碳與氫氣的混合氣，在催化劑的促進下合成丁醛(butanal)，如圖(2-4)所表示。

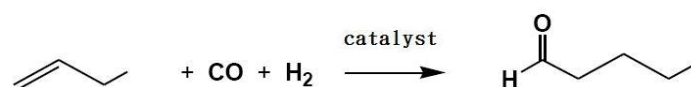


圖 2-4 丙烯氫醛化成丁醛反應式

烯烴氫醛化反應的研究重點在於催化劑體系的選擇，對於氫醛反應來說，所有能形成羰基化合物的金屬都是潛在的催化劑，但對於不同的金屬，催化活性相差很大，以金屬鈷和銲最具有優異的催化活性，幾乎所有工業化過程均以這兩種金屬作為催化劑。

20世紀50年代中期，人們已意識到銲比鈷對氫醛反應具有更高的催化活性，其配合物比鈷配合物穩定性好，可以在更溫和的溫度和壓力下進行操作，從而銲逐漸取代鈷成為氫醛製程產中的主要催化劑，同時配體的引入對整個反應的催化活性、選擇性以及反應動力學等產生一系列的影響，同時掌性配體的應用還可以實現烯烴的不對稱氫醛化反應，所以為了提高催化體系在烯烴氫醛化反應中的催化性能人們一直致力於配體的改性研究，採用具有特殊立體效應和電子效應的配體，或改變配體數目及配體種類。

2-3-2 氫醛化反應之反應機構^{[3] [7]}

在上一節所提到以金屬鈷和銻最具有優異的催化活性，幾乎所有工業化過程均以這兩種金屬作為催化劑，主要是由於Roelen與Wilkinson兩人所研究的重大貢獻分別在兩個不同的時期發現其對氫醛化反應有著高催化活性的金屬，而提出兩種不對稱氫醛化反應之反應機構，如圖(2-5)、與圖(2-6)所示。

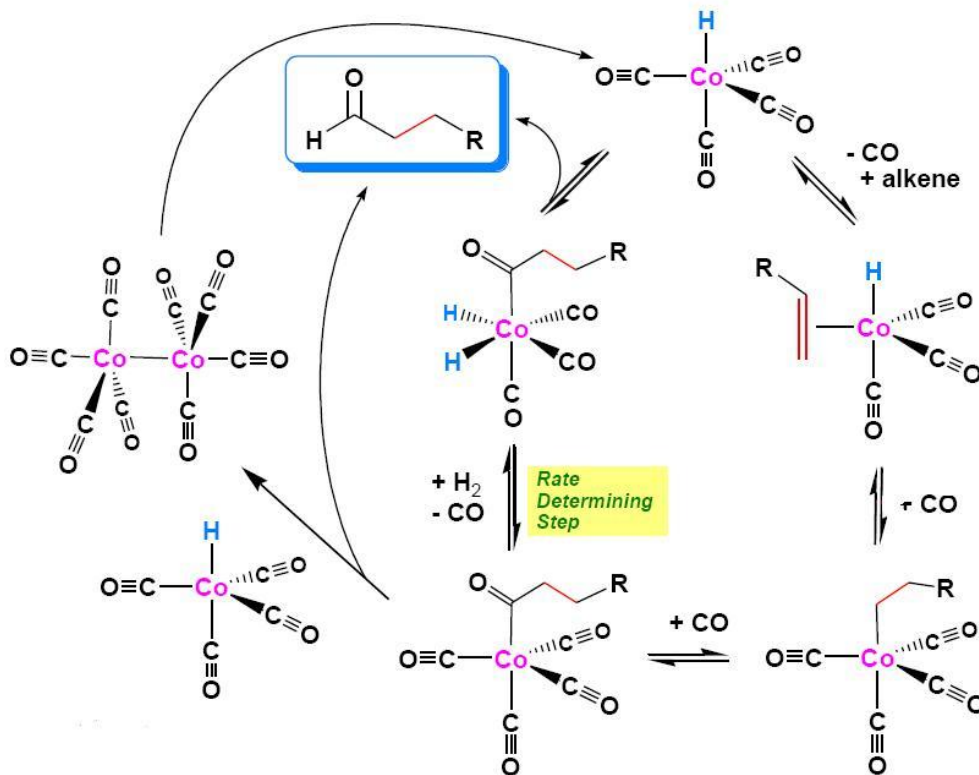


圖 2-5 鈷錯體金屬觸媒之反應機構

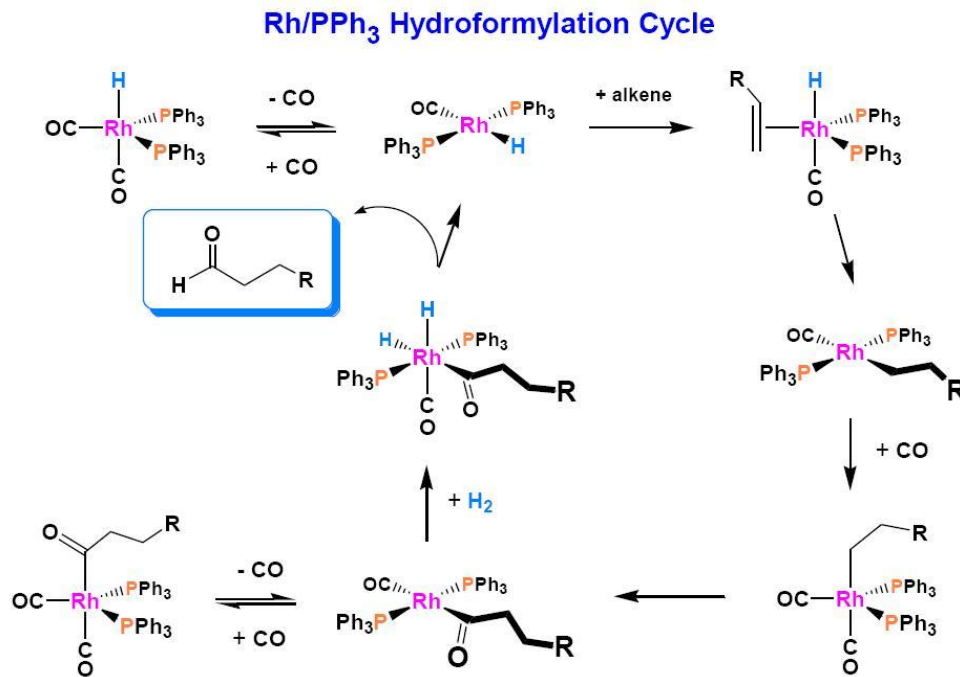


圖 2-6 銦錯體為金屬觸媒之反應機構

又因銦催化不對稱氫醛化反應在烯烴上表現其高產率、高對應選擇性、原子經濟性及對環境污染影響極小，學者Wilkinson發現用 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3$ 在低溫低壓均相條件下快速氫化烯烴的特點以及配體改性的銦配合物在氫醛化反應中具有非常優良的反應性能，以至於銦逐漸取代鈷成為氫醛化製程的重要觸媒。

2-3-3 磷配位體^{[7] [8]}

自20世紀70年代以來，銻磷配合物催化體系由於活性高、選擇性好、操作條件溫和等特點在烯烴氫醛化的工業應用及相關的學術研究中佔據了支配性的地位，這促進了磷配體的改性研究，目前典型的改性磷配體有烷基磷、芳基磷、亞磷酸酯、雜環磷以及結構更複雜的各種磷配體，本章節主要提出單磷配體與雙磷兩種配體來做介紹。

一. 單磷配體

配體的電子效應與立體效應可對金屬配合物催化劑的催化活性和區域選擇性產生重要的影響，因而可通過修飾配體的電子效應與立體效應來提高反應活性和區域選擇性，第一個不對稱均相催化是在1968年用甲基苯基丙基磷的銻錯合物氫化烯烴結構化合物，由Knowels^[9]與Horner^[10]兩個研究小組完成，儘管對應選擇性很低還是宣佈了均相不對稱氫化的可行性，接著Morrisson^[11]認為掌性不必要限制於磷上，在碳上也可以產生掌性傳遞，在這個思想的引導下他合成了手性在碳上的新薄荷基二苯基磷NMDPP，在氫醛化中得到了61% ee，驗證了其原先的設想，合成掌性的配位體在碳上比在磷上容易，而且重要的是不易被外消旋化。

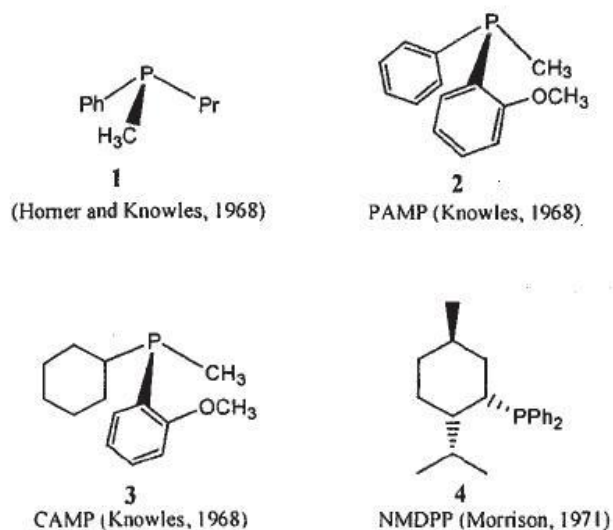


圖 2-7 典型單磷配體^[8]

二. 雙磷配體

雙磷配體中的兩個磷原子可同時或分別與中心銻原子配位，避免使用大量的單磷配體以提高直鏈醛選擇性，研究發現具有某種特性的雙磷配體能使其修飾的催化劑在活性、選擇性和穩定性等方面表現出獨特的性能，磷氧雙磷配體及亞磷酸酯雙磷配體對氧不敏感且易於合成，是弱的 σ -電子給予體，強的 π -電子接受體。在以銻為催化劑的內烯烴氫醛化反應中，對亞磷酸酯類雙磷配體的研究最為普遍，並獲得了很好的催化活性和直鏈醛選擇性，1987年 Billig首次合成了亞磷酸酯類雙磷配體，如圖2-8所示，配體分子中連接兩個磷原子的橋鍵 X 可以是芳基、聯苯基、脂肪基或含有雜原子的基團。在烯烴氫

醛化反應中，由於這類配體特殊的結構其銻配合物的穩定性較高，儘管這類配體分子量很大，但具有良好的溶解性可以很好地控制產物的選擇性，尤其是應用在催化 α -烯烴和內烯烴的氫醛化反應，Van Rooy 等合成了雙磷配體如圖2-8(3)，其銻配合物催化環己烯氫醛化反應的轉化頻率 (TOF) 為 150 l/h，具有類似結構的四磷配體如圖2-8(4)的銻配合物催化 2-丁烯氫醛化反應時，生成直鏈醛的選擇性最高達到 73.9%(直支鏈比為 2.83%)。

雙磷配體的立體效應可以用自然咬角 (natural bite angle β) 來衡量，Casey 根據對分子函數的計算提出了自然咬角的概念，認為咬角大的雙磷配體在銻為催化劑的烯烴氫醛反應中與銻主要形成具有穩定 ee 結構的活性中間體有利於直鏈醛的生成，而咬角小的雙磷配體主要形成 ae 結構的中間體有利於生成支鏈醛。

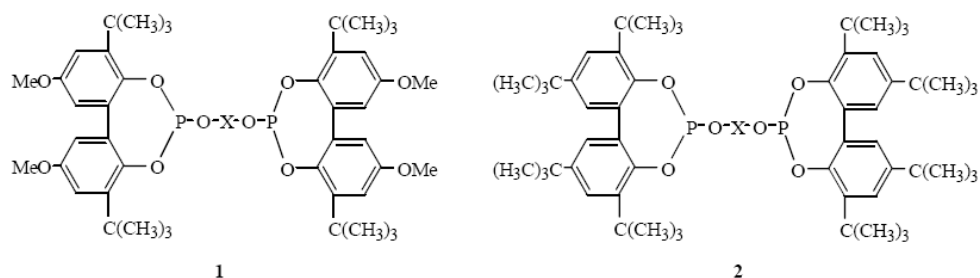


圖2-8 應用於氫醛化反應的配體

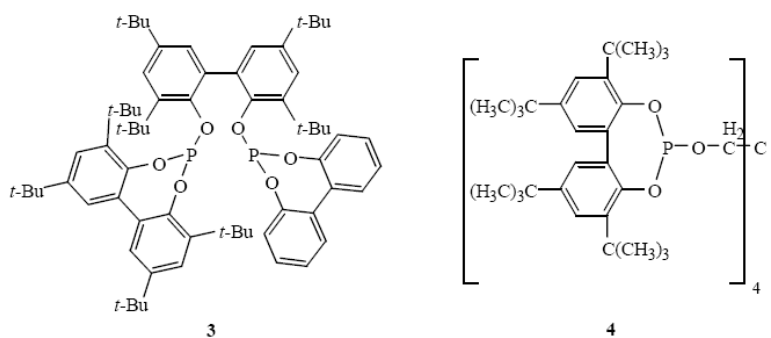


圖2-9 應用於氫醛化反應的配體

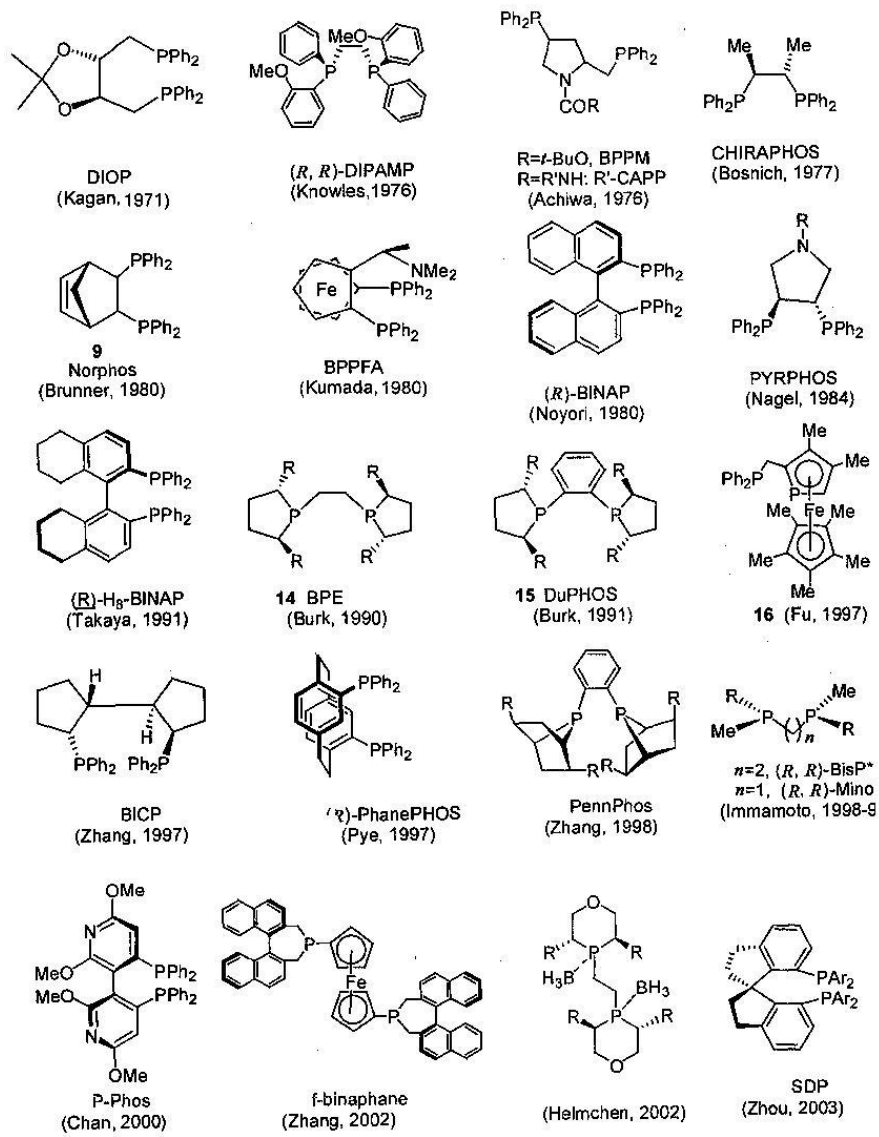


圖 2-10 典型雙磷配體^[8]

2-4 奈米級金屬觸媒

2-4-1 PVP 穩定化金屬奈米微粒^[12]

金屬奈米簇(metal nano-clusters)是由特定數目原子組成之接近單一分散且有序結構的金屬奈米粒子，具有異於塊狀金屬與單一金屬原子之獨特化學與物理性質，近年來在催化應用上倍受矚目。

製備金屬奈米簇或金屬奈米膠體微粒的技術有化學還原法、電化學還原法、氣相沉積法、微波輻射法、UV 光解法、熱分解法等，其中化學還原法因具有容易製備、分散穩定、粒徑較小及分佈較窄的優點，在催化應用上廣被使用。而在工業生產要求觸媒能有再現性，金屬奈米簇通常於製備過程負載於異相擔體或添加高分子、界面活性劑、配位基或適當溶劑為穩定劑，並分散於溶劑中加以保存及使用，以避免奈米微粒聚集成長。

分散在液體媒介中之穩定化金屬簇或膠體依所添加穩定劑之種類概分為四類：溶劑穩定型、界面活性劑穩定型、配位基穩定型及高分子穩定型，前三類用為觸媒時較不穩定易分解，而以高分子穩定之金屬簇較為穩定，可容許較嚴苛的反應條件。高分子穩定劑為能與金屬奈米微粒表面產生弱作用力而對金屬微粒形成一高分子鏈保護層的官能性高分子，以水溶性高分子為主，PVP(poly-N-vinyl

pyrrolidone，聚乙烯吡咯酮)、PVA (poly-vinyl alcohol，聚乙烯醇)、PEI(poly-ethyleneimine，聚乙烯亞胺)、PVM (poly-methyl vinyl ether，聚乙烯甲基醚)、PEG (poly-ethylene glycol，聚乙二醇)均曾被使用，其中以與金屬吸附效果良好保護效果顯著之PVP 最受青睞。

2-4-2 化學環原法^[13]

以化學還原法製備高分子穩定化或界面活性劑穩定化奈米金屬觸媒可依被使用的還原劑分成四種：(1)醇類還原法(alcohol reduction method)，常用甲醇、乙醇、丙醇等低碳醇類，製備方法為將金屬鹽溶於添加高分子穩定劑之醇-水溶液中，經加熱回流製得。(2)多元醇還原法(polyol reduction method)，改用乙二醇(EG)、二甘醇(DEG)、四甘醇(TEG)等多元醇類，將金屬鹽溶於添加高分子穩定劑之一種以上醇-水溶液中，經加熱回流製得。(3)聯胺還原法，溶液或微乳液中添加工界面活性劑，於適當溫度下以聯胺溶液或微乳液還原金屬鹽溶液或微乳液而製得。(4)硼氫化鈉還原法，直接將硼氫化鈉溶液加入添加有界面活性劑或高分子穩定劑之金屬鹽醇-水溶液中製得，優點為不需加熱。已發表文獻主要集中在Pt、Pd 及Ru 貴金屬上，且大都以醇類及多元醇還原法為主，製得之觸媒一般為粒徑小於5 nm 之奈米晶性微粒，影響粒徑之主要製備變因包括還原劑種類、高分子種類、

高分子/金屬比例、pH 值、還原溫度等，一般而言，在較高的pH 值及較低的還原溫度下製得的顆粒較小，原因為溶液pH 值越高還原速率越快致成核速率增加，還原溫度較低則可降低核成長速率；選用PVP，PVP分子量對粒徑的影響不大，但PVP/金屬比例對粒徑則有明顯的影響，PVP 太少或金屬鹽濃度太高，PVP 形成的分散保護作用不足，粒子易聚集成大顆粒，PVP 太多對粒徑則無進一步有益的影響；而還原劑種類之影響則較不規則，有人認為粒徑隨還原劑的還原能力增加而下降，有人則指出粒徑隨醇類溶液沸點增加而略為下降。

近年來陸續有文獻報導貴金屬Pt、Pd、Ru 等高分子穩定化奈米金屬簇觸媒在催化反應上的優越活性與選擇性，如烯類選擇性氫化、雙酮類選擇性氫化、不飽和醛選擇性氫化、鄰-氯硝基苯選擇性氫化、蔬菜油選擇性氫化、丙烯酸甲酯選擇性氫化等，其中以近五年來大陸中科院化學研究所劉漢范博士所領導的研究群研究報導最多。劉博士等以化學還原法製備PVP-Ru、PVP-Pt 及PVP-Pd 觸媒，用於液相肉桂醛、巴豆醛、香茅醛、鄰-氯硝基苯、棕櫚油脂、大豆油選擇性氫化等反應，並指出於PVP-Pt及PVP-Ru 奈米簇觸媒中添加金屬鹽類或金屬錯合物等修飾劑，可進一步促進觸媒活性並提升選擇性。

2-4-3 核-殼結構 (Core-shell structure) 之奈米粒子^[14]

製備核-殼形式之奈米粒子，除了可將多功能結合在一起外，也可能產生新的特性。一般而言，其目標可區分為四大項：一、修飾奈米粒子的塊材特性或產生不同於原成份的新特性；二、調整奈米粒子的表面特性，以改變其表面電荷密度、功能性、反應性、生物相容性、穩定性及分散性；三、以核心粒子為板模，製備中空球殼；四、創造多功能性複合奈米粒子。其製備除了提供在膠體粒子科學上的研究外，在觸媒、生物、生醫、與光、電、磁、熱及高性能機械材料等多方面更具潛力及應用價值。

核-殼形式之奈米粒子從金屬、陶瓷、高分子或生化分子間的結合，目的在於調整奈米粒子表面特性、製備中空球殼材料，或創造多功能性的複合奈米粒子。

製備核-殼形式之奈米粒子，除了藉由各成分反應、成核 (nucleation)、成長 (growth) 速率過大的差異性來產生外，最常見的製備方法是以兩步驟來完成。先以一般單成分奈米粒子合成法合成所需要的核心粒子，再進一步的以披覆技術產生奈米殼層。在製備殼層的部分，其可分為高分子、無機物及生化分子披覆等三部份，分別

在以下詳述之。

2-4-3-1 高分子披覆

製作高分子披覆的技術，可分為兩種：

(一) 在粒子表面吸附及聚合高分子：

在此部份又可以利用三種不同的聚合反應加以分類：

1. 聚合反應：

Matijevic 等人^[10]將聚二乙烯苯(poly(divinylbenzene), PDVB) 鍍在二氧化矽的粒子上(silica)。他是先將中心核 SiO₂ 的表面利用 4-vinylpyridine 或 1-vinyl-2-pyrrolidone 偶合劑(coupling agent)進行改質，然後再與 PDVB 和適當的起始劑混合反應，使高分子的單體在核心表面行聚合作用。

如果核心粒子表面便具有催化活性可以促使單體聚合，則起始劑便可以省略。例如在赤鐵礦(α -Fe₂O₃, hematite)、氧化矽修飾的 hematite 或氧化鈾(CeO₂)表面上可鍍上聚吡咯(polypyrrole)。方法是將無機氧化物粒子浸泡在吡咯的酒精及水的混合物中，加熱至 100°C 即可使吡咯聚合。由於聚吡咯是熟知之導電高分子，聚吡咯包覆的 α -Fe₂O₃ 或 CeO₂ 粒子，便具有導電性。包覆的厚度可以用反應時間來控制。另外一種新穎的方法，是在金屬粒子表面鍍聚吡咯，由 Feldheim 提出，他利用真空過濾法(vacuum filtration)將金的

粒子吸附排列在多孔性的 Al_2O_3 滲透膜 200nm 微孔中，然後將吡咯的單體由下而上進入微孔，將起始劑 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 擺在微孔的上方。當吡咯的單體由下而上進入微孔與起始劑接觸而在微孔中聚合，便會在金的粒子表面形成聚吡咯的包覆薄層。隨後可以用 KOH 將多孔滲透膜溶解掉，造成一顆顆聚吡咯包覆的金奈米粒子。或者用 $\text{KCN}/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液透過聚吡咯外殼溶蝕掉金粒子，再將多孔滲透膜一起溶解掉，形成中空聚吡咯奈米粒子容器。

2. 異質凝集聚合：

利用高分子的離子性質不同的異相凝集成高分子—高分子的 Core-Shell 結構。利用半徑較小的陽離子型高分子—聚丁基丙烯酸酯 PBMA (poly (butyl methacrylate), 約 167nm) 異質凝集在半徑較大的陰離子型高分子—PS (polystyrene, 約 600nm) 表面上，在保持電中性的原理下，當加熱溫度超過 PBMA 的玻璃轉換溫度 (glass-transition temperature, 約 45°C) 時，PBMA 就會均勻的覆蓋於 PS (polystyrene) 上，形成 Core-Shell 結構。

3. 乳化聚合常會造成核心凝聚包覆的現象：

近來，此技術已改進，例如將銀的奈米粒子表面包覆一層聚苯乙烯 (polystyrene) 及甲基丙烯酸酯 (methacrylate)。做法是將金屬

粒子置於乳化的 oleic acid 中，控制聚合時間及單體濃度，則非常容易得到 2 - 10nm 的鍍膜。

4. 自行組合 (Self - assembled) 的高分子:

此法也就是熟知層接層 LbL (Layer - by - Layer) 的方法，可得到單層或多層均勻且一致性的包覆薄膜。在使用 LbL 法時，選取相反電性的多電解質乳劑，一層接著一層，由於相反電性的緣故，每層均容易因為電性的吸引而達到成膜的效果。

2-4-3-2 無機物披覆

許多無機物可以藉由在核心粒子表面析出，或是在核心粒子表面藉由官能基的反應達到披覆的目的，目前已有 SiO₂, TiO₂, Si₃N₄, ZrO₂ 等無機材可作成奈米殼層的披覆。

目前而言，將無機物披覆在核心粒子外表面，大多利用矽或鈦的烷氧化物為起始劑，進行水解與縮合反應，造成二氧化鈦或是二氧化矽的披覆，例如 Ohmori 和 Matijevic^[10] 就是利用四乙基氧矽 (TEOS (tetraethoxysilane)) 當起始物，在針狀赤鐵礦 (α - Fe₂O₃) 表面成功鍍上氧化矽薄膜，這個方法亦稱為 Stober process，指利用 TEOS 的水解及縮合反應，形成 SiO₂ 的方法；同樣的方法也應用於氧化鋇核心粒子外披覆二氧化矽上。或是銀粒子的外面披覆上二氧化

鈦，也是利用鈦的烷氧化物起始劑進行水解與縮合反應的結果。在利用 Stober process 成長氧化矽殼層的過程中，TEOS 溶液的濃度必須低，以避免形成矽的成核，才能使氧化矽均勻鍍上金屬粒子表面，形成核殼形式奈米粒子。本研究即以 Stober Process 製作以貴重金屬為核、二氧化矽為外殼的核-殼觸媒

2-4-3-3 生化分子的披覆

在生化科技中，如何將生化分子—蛋白質、酵素、抗體、抗原 (protein、enzymes、antibodies、antigens) 等，固定於固體粒子支撐物的表面，是長久以來便吸引許多科學家研究的課題。

一般而言，將生化分子鉗合於固體粒子的表面常使用的方法有：被動吸附 (passive adsorption)、共價鍵結 (covalent bonding)、sol-gel 法、特定分子附著法 (specific recognition) 及靜電的自行排列法 (electrostatic self-assembly method) 等。這些方法都是將生化分子與中心核粒子耦合 (coupling) 來達成。而常用的中心核粒子有聚苯乙烯 (polystyrene)、聚丙烯胺 (polyacrylamide) 等。這些鍍上生化分子的 Core-Shell 微粒將會為生物化學應用上帶來嶄新的貢獻。

第三章 實驗系統、程式與項目

本章將分述實驗所用的材料、儀器、實驗步驟及產物、觸媒分析方法及條件。

3-1 觸媒製備方法

3-1-1 氫醛化觸媒的製備

本章節分述氫醛化反應所用的雙磷配位基(BISBI)與磷氮配位基(N-P)的製備方法。

(1)雙磷配位基(BISBI)方法一^[15]:

1. 三叉圓底反應器進入手套箱。
2. 量取 0.544ml Diphenylphosphine 溶於 6.25ml THF，在手套箱取 n-butyllithium (in 1.6M Hexane 1.952ml)和以溶於 THF 的 Diphenylphosphine。
3. 先將乾燥反應器通入氮氣，加入以溶於 THF 的 Diphenylphosphine 溶液，然後將溶液冷卻到 -70 °C 後(dryice/acetone)逐滴加入 n-butyllithium，反應一小時之後回到室溫下，再逐漸緩慢滴入 2,2'-Bis(bromomethyl)-1,1'-biphenyl(0.5g in 2.689ml THF)在室溫下攪拌十二小時。
4. 攪拌十二小時後加熱到 60°C，回流三小時加入 NH₄Cl 飽和溶液 2.7ml 在室溫下繼續攪拌。

5. 加入 Diethyl ether 4ml。
6. 含水層用 Diethyl ether 萃取兩次。有機層用水萃取兩次把有機溶劑在蒸氣鍋加熱蒸發，加熱中通入流動氮氣。
7. 加入 ethanol/ Diethyl ether 進行再結晶。
8. 完成白色粉末(BISBI)。

(2)雙磷配位基(BISBI)方法二^[16]:

合成的時後為了避免過多的溴殘留而用氯取代溴的作法:

1. 取 2g 2,2'-Bis(bromomethyl)-1,1'-biphenyl 以及 1.169g LiCl 混合後溶於 33ml DMF 中在常溫下攪拌三小時，出現白色顆粒沉澱。
2. 加入 33ml 去離子水繼續攪拌兩小時，然後離心去除水層。
3. 放置真空烘箱抽乾水份。
4. 完成 2,2'-Bis(chloridemethyl)-1,1'-biphenyl 再依(1)的步驟完成 (BISBI)

(3)磷氮配位基(N-P):

1. 三叉圓底反應器進入手套箱。
2. 量取 0.544ml Diphenylphosphine 溶於 6.25ml THF，在手套箱取 n-butyllithium (in 1.6M Hexane 1.952ml)和以溶於 THF 的 Diphenylphosphine。
3. 將反應器通入氮氣，加入以溶於 THF 的 Diphenylphosphine 溶液，

然後將溶液冷卻到 -70°C (dryice/acetone)逐滴加入 n-butyllithium，
應一小時回到室溫，再逐滴加入 4-Bromo-N,N-dimethylaniline (1g
in 5.38ml THF)在室溫攪拌 12 個小時。

4. 依(1)-4

5. 同(1)-5、(1)-6、(1)-7。

6. 得白色粉體(N-P)配位基

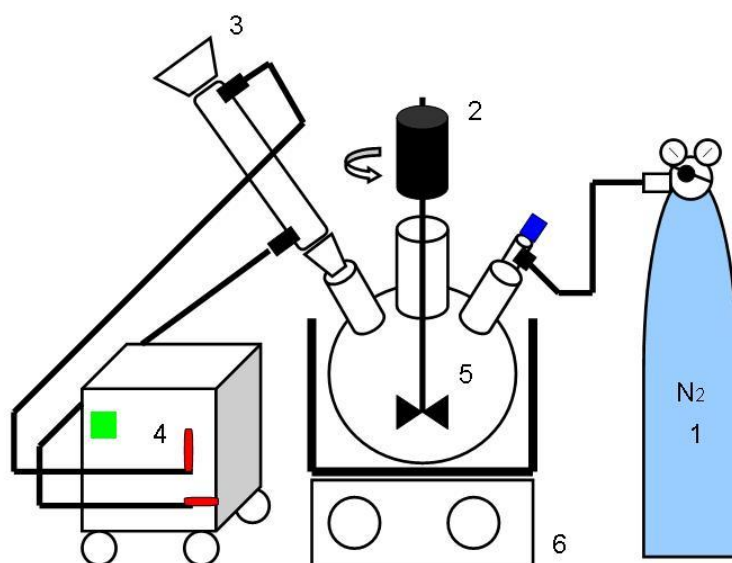


圖 3-1 銻磷觸媒製作裝置圖

1. 氮氣

4. 恒溫水槽

2. 攪拌器

5. 三頸玻璃反應器

3. 冷凝管

6. 溫度控制器

3-1-2 氫化觸媒的製備^{[17] [18]}

本章節分述氫化反應所使用各種氫化觸媒的製備方法，分別為貴重金屬 Ru、Rh、Pd、Pt 核殼式觸媒的製備，PVP-NiB 觸媒與 PVP-NiB-SiO₂ 核殼式觸媒的製備，以及運用含浸法製備鐵系觸媒。

(1)Ru(鈦)核殼式觸媒的製備：

第一部份

- 1.在 3ml 去離子水中加入 0.0626g RuCl_{3(aq)}，攪拌使之溶解配製成 RuCl_{3(aq)}前驅物水溶液。
- 2.將 0.255g 之 PVP 溶於上述溶液中，攪拌使之完全溶解。
- 3.在室溫下將甲醛 0.0692ml 加入溶液中。
- 4.最後將 0.0184g NaOH 加入，攪拌至完全溶解。

(到這步結束，總溶液大概 4ml，倒入離心管)

- 5.加入丙酮到刻度 15ml。
- 6.每分鐘 6000 轉，離心 10 分鐘。
- 7.取出底部黑色膠體溶液。
- 8.加入不同比例調配之丙酮水溶液。
- 9.重複 5~8 步驟。
- 10.在 20ml 樣品瓶中乾燥

第二部份

1. 將去離子水 0.998ml，氨水 0.339ml，乙醇 6.643ml，與第一部份乾燥後的溶質互溶。
2. 超音波震盪 30 分鐘。
3. 加入 0.535ml TEOS。
4. 攪拌 24 小時。
5. 加入去離子水以每分鐘 6000 轉，離心 10 分鐘。
6. 取出底部黑色溶液並乾燥。
7. 研磨。

第三部份

1. 通空氣鍛燒(400°C , 3 小時)。

第四部份

1. 通入混合氣(90%Ar+10%H₂鍛燒)(200°C,3 小時)。
2. 觸媒製備完成

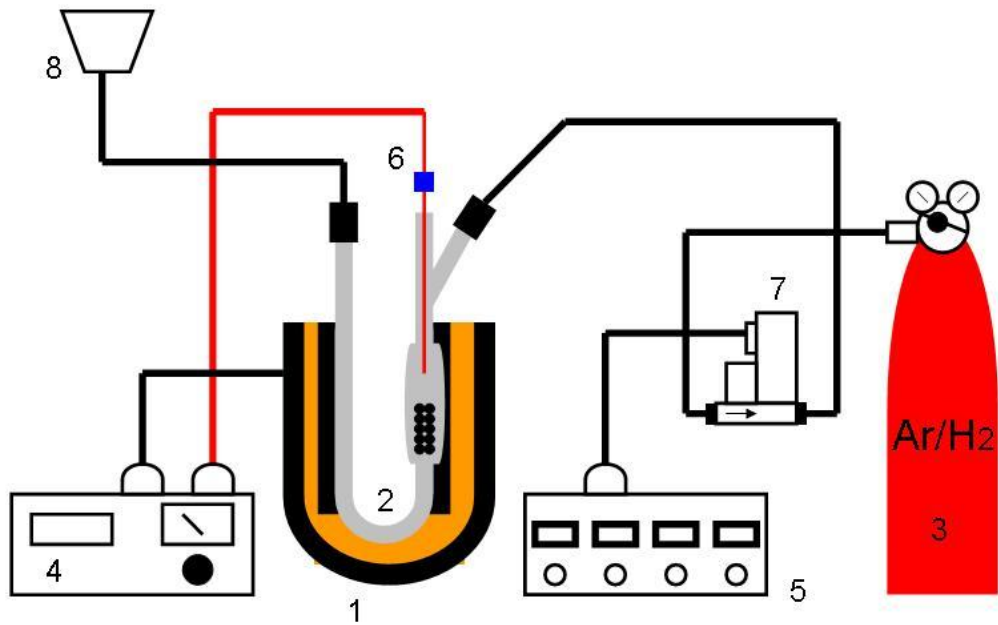


圖 3-2 高溫爐煅燒系統

- | | |
|----------------|--------------|
| 1. 高溫管狀爐 | 5. 氣體流量控制器 |
| 2. 石英管 | 6. 溫度計 |
| 3. 混合氣體(氬氣/氫氣) | 7. 氣體流量控制電磁閥 |
| 4. 溫度控制氣 | 8. 抽氣裝置 |

(2)Rh(銻)核殼式觸媒的製備:

把前驅物換成 Rhodium(III) chloride anhydrous 然後重複 Ru 觸媒製備的三個步驟。

(3)Pd(鈀)核殼式觸媒的製備:

把前驅物換成 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 然後重複 Ru 觸媒製備的三個步驟。

(4)Pt(鉑)核殼式觸媒的製備:

把前驅物換成 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 然後重複 Ru 觸媒製備的三個步驟。

(5)PVP-NiB 觸媒的製備^[6]:

1. 秤取2 mmol 醋酸鎳與所需PVP/Ni 莫耳數比之PVP(莫耳數演算法以一個PVP 單體為單位)於平底錐形瓶中，加入20 ml 去離子水調配成0.1 M 鎳之水溶液。
2. 秤取6 mmol 硼氫化鈉(硼與鎳莫耳數比為3)於燒杯中，加入6 ml 去離子水調配成1 M 水溶液。
3. 平底錐形中放置磁石，於電磁攪拌器固定轉速下通入氮氣以排除空氣，然後以固定速率下將硼氫化鈉水溶液滴入金屬鹽水溶中，將硼氫化鈉水溶液緩慢的滴入，滴入過程會迅速產生黑色PVP-NiB 觸媒微粒，並產生大量氫氣氣泡，等待硼氫化鈉水溶液全部加入

並不再產生氫氣泡後反應即可中止。

4. 使用離心機將PVP-NiB 觸媒自水溶液中分離出，以去離子水攪拌清洗二次，再以99.8%乙醇清洗三次，即得具有催化活性的PVP-NiB 觸媒。

(5)PVP-NiB@核殼式觸媒的製備:

第一部份

1. 將已完成的 PVP-NiB 觸媒乾燥十二個小時後取出加入去離子水 0.998ml，氨水 0.339ml，乙醇 6.643ml，與第一部份乾燥後的溶質互溶。
2. 超音波震盪 30 分鐘。
3. 加入 0.535ml TEOS。
4. 攪拌 24 小時。
5. 加入去離子水以每分鐘 6000 轉，離心 10 分鐘。
6. 取出底部黑色溶液並乾燥。
7. 研磨。

第二部份

1. 通空氣鍛燒(400°C , 3 小時)。
2. 通入混合氣(90%Ar+10%H₂ 鍛燒)(200°C,3 小時)。
3. 觸媒製備完成

(6)以含浸法製備鐵觸媒(FeSiO_2)^[19]:

秤取適當克數之 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 將其溶於25ml之去離子水，接著加入載體 $[\text{SiO}_2]$ 使含浸過夜，加熱攪拌至泥漿狀，放入烘箱於 110°C 下乾燥十二小時，然後取出把觸媒研磨至粉狀，接著置入煅燒爐內於 500°C 下鍛燒五小時，即可完成觸媒。

(7)以含浸法製備鐵鉻矽觸媒(FeCrSi)^[19]:

秤取適當克數之 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 及 $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 將其溶於25ml之去離子水，接著加入載體 $[\text{SiO}_2]$ 使含浸過夜，加熱攪拌至泥漿狀，放入烘箱於 110°C 下乾燥十二小時，然後取出把觸媒研磨至粉狀，接著置入煅燒爐內於 500°C 下鍛燒五小時，即可完成觸媒。

3-2 反應實驗步驟

3-2-1 第一階段丙烯醇(Allyl Alcohol)的氫醛化反應

氫醛化反應裝置如圖 3-3 所示

其操作條件為

攪拌速度：600 rpm

反應溫度：65°C ~ 120 °C

反應壓力：200 psi

其實驗步驟如下：

- (1) 秤取配位基 0.0462g 與 0.011g 的二羰基乙醯丙酮化銦
放置乾燥後的高壓反應器中。
- (2) 加入 15g 的甲苯後，將反應器的所有閥件鎖緊，裝置好冷凝系統，
設定攪拌速度，通入混合氣 CO/H₂，排出反應器內的空氣。
控溫在 40°C 維持約一個小時。
3. 攪拌一個小時後降溫後取出反應器再加入 2.97g 的丙烯醇，控溫
至 65°C 轉速 600rpm，達到反應條件後通入混合氣 CO/H₂，反應
5 小 時。
4. 取出產物加入內標取 1μl 進行 GC 分析。

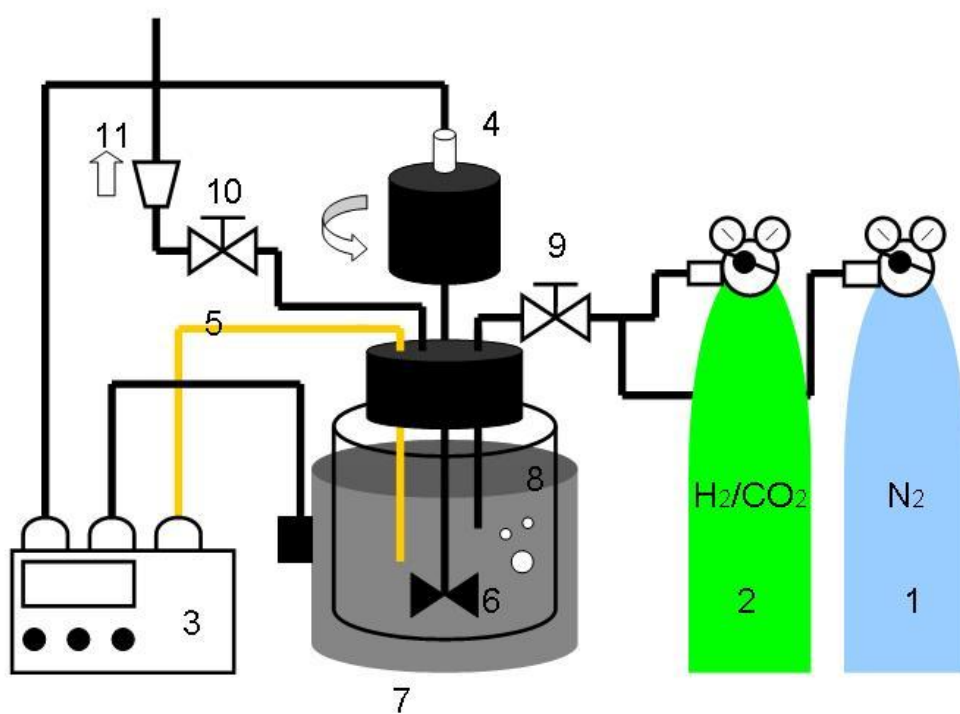


圖 3-3 氫醛化段批式反應裝置圖

- | | |
|---------------|-------------|
| 1. 氮氣 | 7. 加熱包 |
| 2. 混合氣(氫氣/氮氣) | 8. 高壓不鏽鋼反應器 |
| 3. 攪拌/溫度控制器 | 9. 氣體進料控制閥 |
| 4. 攪拌傳動軸 | 10. 氣體出口控制閥 |
| 5. 溫度計 | 11. 抽氣裝置 |
| 6. 攪拌器 | |

3-2-2 第二階段 HBA 與 HMPA 的氫化反應(BATCH)

氫化反應裝置如圖 3-4 所示

其操作條件為

攪拌速度：600 rpm

反應溫度：95°C ~ 200 °C

反應壓力：1000 psi

其實驗步驟如下：

實驗步驟：

- (1) 秤取 0.2g 的觸媒和 50ml 的反應液，加入乾燥後之反應器。
- (2) 再量取 50 ml 和 50ml 的反應液，倒入反應器中。
- (3) 將反應器的所有閥件鎖緊，裝置好冷凝系統，設定攪拌速度，通入氫氣，排出反應器內的空氣。
- (4) 填充氫氣至反應的壓力，設定好溫度，開始反應。
- (5) 待反應結束，降溫、洩壓、打開反應器，離心過濾觸媒，取 0.05g 內標品加入產物，將溶液配製成 10ml 裝入樣品瓶。
- (6) 然後取 1 μ l 注入 GC 中，由產生之訊號波峰面積計算實驗結果。

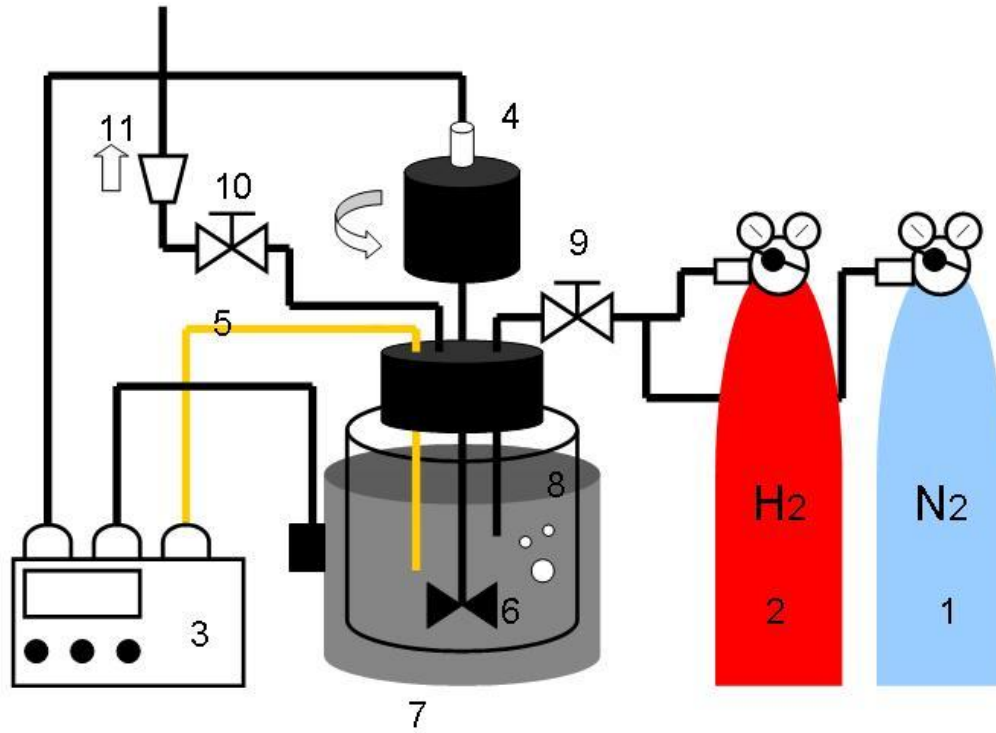


圖 3-4 氫化段批式反應裝置圖

- | | |
|-------------|-------------|
| 1. 氮氣 | 7. 加熱包 |
| 2. 氫氣 | 8. 高壓不鏽鋼反應器 |
| 3. 攪拌/溫度控制器 | 9. 氣體進料控制閥 |
| 4. 攪拌傳動軸 | 10. 氣體出口控制閥 |
| 5. 溫度計 | 11. 抽氣裝置 |
| 6. 攪拌器 | |

3-2-3 第二階段 HBA 與 HMPA 的氫化反應(PBR)

固定床其氫化反應之裝置如圖 3-5 所示

其操作條件為

進料流速：12~16(ml/hr)

反應溫度：95°C ~ 150 °C

反應壓力：400~1000 psi

其實驗步驟為：

- (1) 秤取 20g 的觸媒(觸媒在管柱中大概九分滿)，加入乾燥後之填充床反應器。
- (2) 將反應器的所有閥件鎖緊，確定沒有任何管件有漏氣現象。
- (3) 通入氫氣，排出反應器內的空氣。
- (4) 將各段之電熱偶計(thermocouple)固定管狀反應器的加熱裝置與控溫箱系統相連接後設定控溫系統，讓所有測溫點達到反應溫度。
- (5) 達到目標溫度後，打開氣體進口端，通入氫氣調整壓力。
- (6) 壓力溫度均達反應條件後，開啟 MINI PUMP 通入液相反應液。
- (7) 反應兩小時後由出口端經過氣液分離以便取樣。
- (8) 產物加入內標取 1 μ l 打 GC 進行分析。

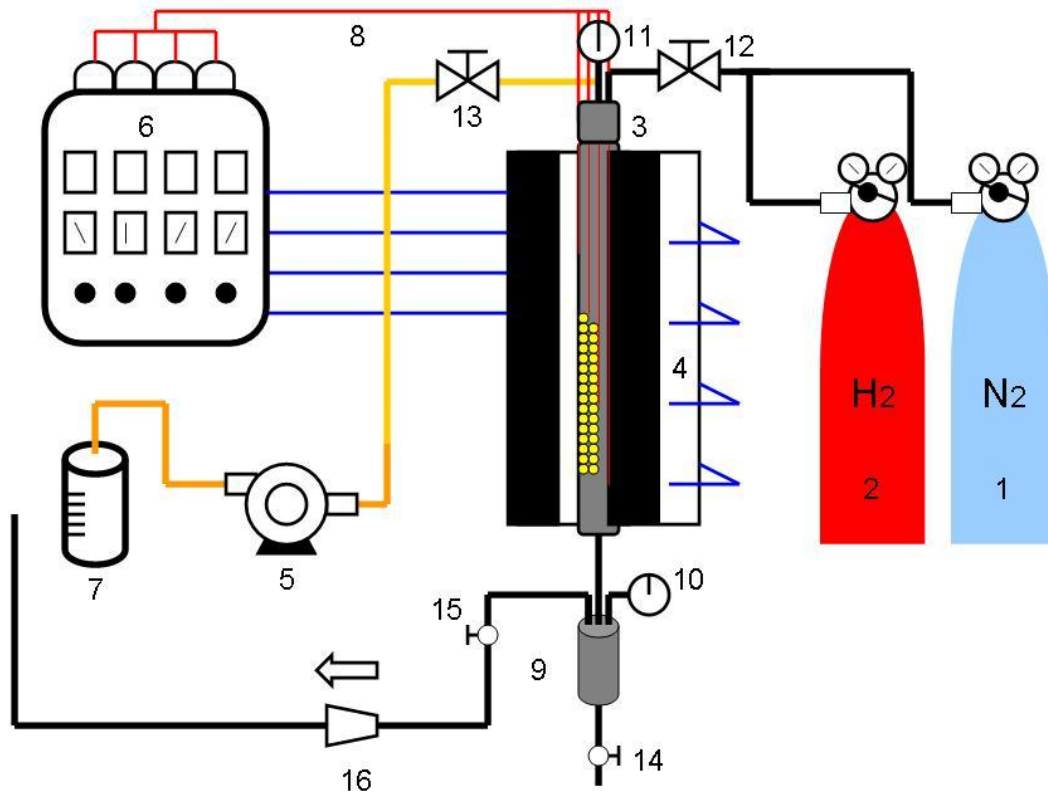


圖 3-5 固定床氫化段連續式反應裝置圖

- | | |
|--------------|----------------|
| 1. 氮氣 | 9. 氣液分離裝置 |
| 2. 氫氣 | 10. 出口端壓力控制裝置 |
| 3. 填充床反應器 | 11. 進口端壓力控制裝置 |
| 4. 四段加熱包 | 12. 氣相進料控制閥 |
| 5. mini pump | 13. 液相進料控制閥 |
| 6. 四段加熱控溫器 | 14. 出口端液相產物控制閥 |
| 7. 反應液 | 15. 出口端氣相洩壓控制閥 |
| 8. 溫度計 | 16. 抽氣裝置 |

3-3 儀器設定與反應物產物定性、定量分析

本實驗反應物濃度與產物濃度之分析儀器為氣相層析儀(GC.)

3-3-1 氣相層析分析法^[20]

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

氣相層析儀可以進行定性分析及定量分析，本實驗的氣相層析儀所選用的管柱型號為型號 FFAP 的毛細管，Length 60m，I.D. 0.53mm，Film Thickness 1.00 μ m。

為了減低 GC 分析之誤差，以正丁醇(1-Butanol)為內標品，藉由正丁醇與 1,4-丁二醇(BDO)面積比與重量比之關係做出標準曲線，

即可進一步求得實驗後 1,4-丁二醇之產率。

表 3-1 氣相層析儀之分析條件

設定參數	
Injector temp(°C)	210
Detector temp(°C)	220
Column Init temp(°C)	70
Column Init time(min)	2
Rate(°C/min)	35
Column Final temp(°C)	180
Column Final time(min)	15.12
carrier gas : 氮氣	氣體壓力 : 69.2 kPa
氣體流量 : 244.9ml/min	分流比 : 30

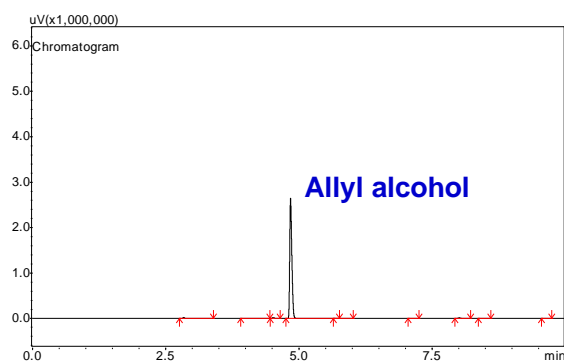
3-3-2 定性分析

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，利用訊華公司的積分軟體計算波峰的滯留時間，利用不同樣品滯留時間不同的原理，分辨出樣品之性質。如表 3-2 及 圖 3-5 所示：

表 3-2 氣相層析儀滯留時間

樣品成份	滯留時間(min)
副產物(未知)	2.8
THF	3.2
POH	4.2
toluene	4.5
IBA	4.6
Allyl alcohol	4.8
1-Butanol	5.0
1-Hexanol	6.4
HBA	8.0
HMPA	8.4
GBL	9.6
MPO	11.5
BDO	13.8

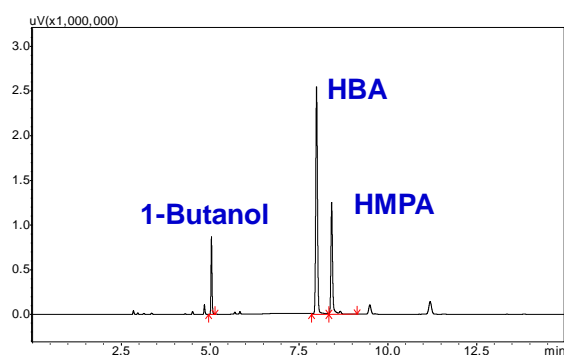
3-3-2-1 氫醛化反應 GC 示性圖



丙烯醇 (Allyl alcohol)

滯留時間 : 4.8 min

圖 3-6 丙烯醇 GC 示性圖



HBA (4-hydroxybutyraldehyde)

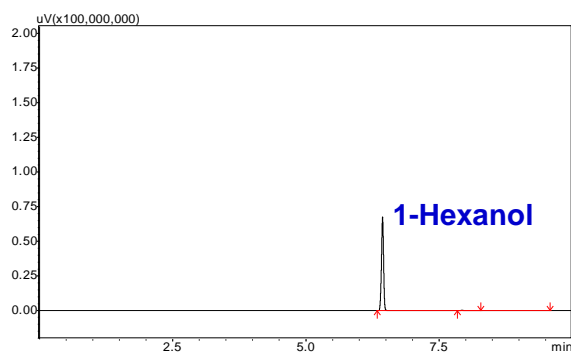
滯留時間 : 8.0 min

HMPA

(3-hydroxy-2-methylpropionaldehyde)

滯留時間 : 8.4 min

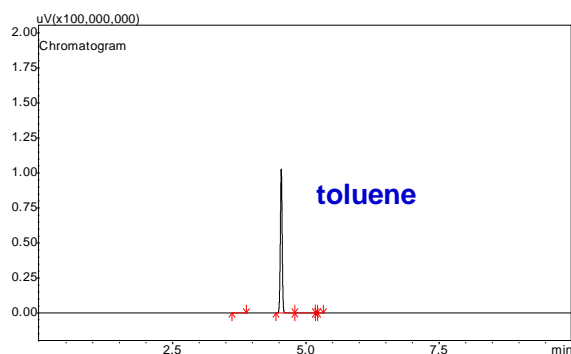
圖 3-7 HBA/HMPAGC 示性圖



己醇 (1-Hexanol)

滯留時間 : 6.4 min

圖 3-8 己醇 GC 示性圖



甲苯 (toluene)

滯留時間 : 4.5 min

圖 3-9 甲苯 GC 示性圖

3-3-2-1 氫化反應 GC 示性圖

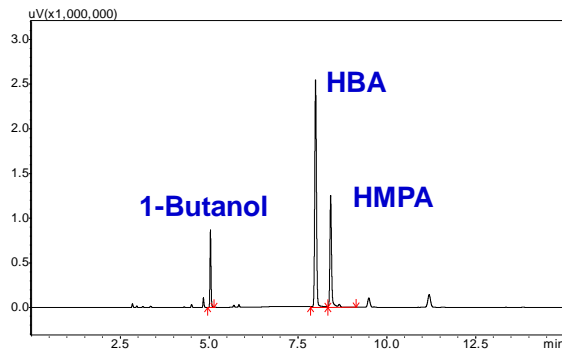


圖 3-10 HBA/HMPAGC 示性圖

HBA (4-hydroxybutyraldehyde)

滯留時間 : 8.0 min

HMPA

(3-hydroxy-2-methylpropionaldehyde)

滯留時間 : 8.4 min

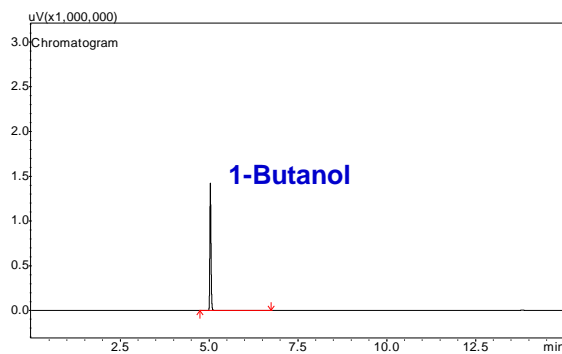


圖 3-11 正丁醇 GC 示性圖

正丁醇 (1-Butanol)

滯留時間 : 5.0min

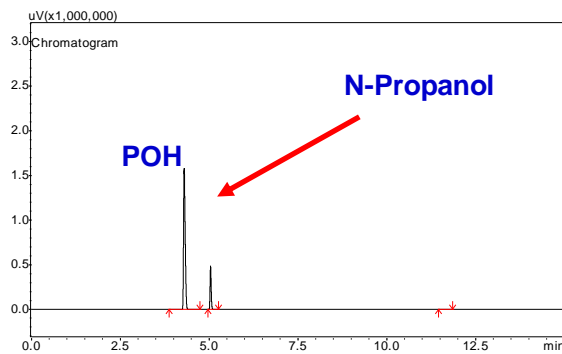


圖 3-12 丙醇 GC 示性圖

丙醇 (N-Propanol)

滯留時間 : 4.3min

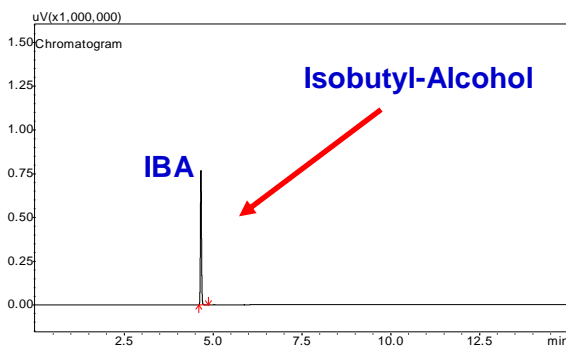
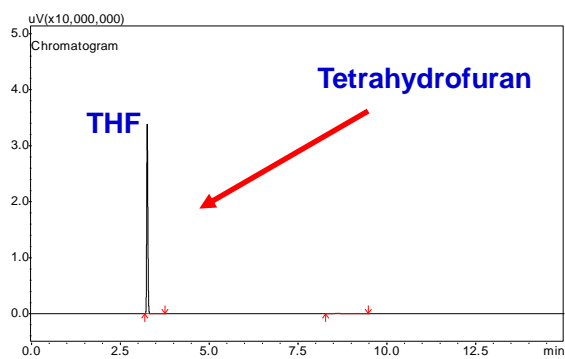


圖 3-13 異丁醇 GC 示性圖

異丁醇 (Isobutyl-Alcohol)

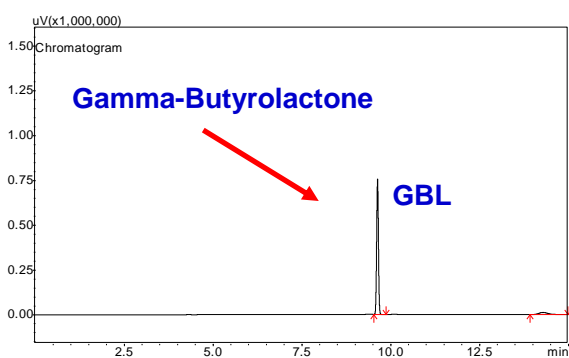
滯留時間 : 4.6 min



四氫呋喃(Tetrahydrofuran)

滯留時間 : 3.2 min

圖 3-14 THF GC 示性圖

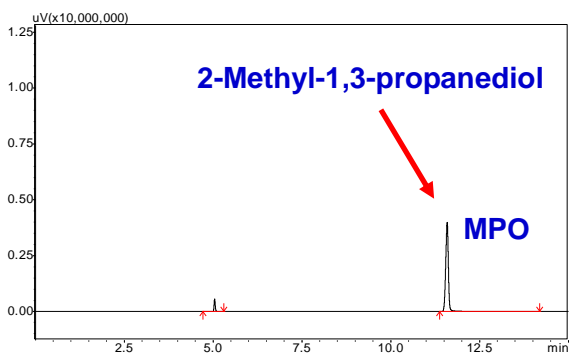


γ-丁內酯

(Gamma-Butyrolactone)

滯留時間 : 9.6min

圖 3-15 GBL GC 示性圖

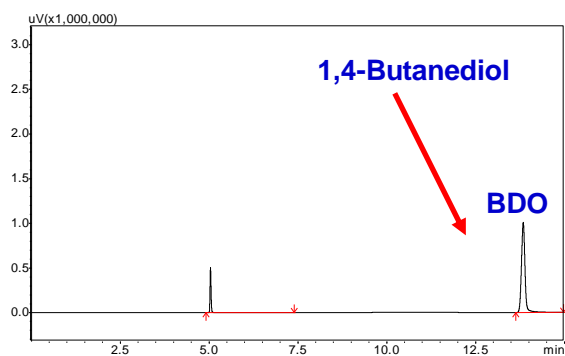


MPO

(2-Methyl-1,3-propanediol)

滯留時間 : 11.5 min

圖 3-16 MPO GC 示性圖



BDO (1,4-Butanediol)

滯留時間 : 13.8min

圖 3-17 BDO GC 示性圖

3-3-3 定量分析(內部標準品法)

將已知量的樣品及內部標準品注入層析儀，量計兩者的波峰面積，然後用兩者重量比值為橫座標，兩者面積比為縱座標，便可得到如圖 3-18 反應物丙烯醇校正標準曲線，圖 3-19 至圖 3-24 為氫化反應之產物的校正曲線。

反應後欲分析樣品中成分之含量時，將已知量的標準品加入分析樣品中，可得成分與標準品層析圖譜的波峰面積，計算出相對面積比，再利用此面積比，在校正標準曲線中找出對應的重量比，由於已知標準品之重量，便可以計算出欲知成分的含量。

本法優點是注入量不必十分精確，檢測器的回應一不必預知或保持一定，因為任何回應雖略有改變，但其面積比都是固定的，而且內部標準品依樣品的條件選擇合適之後，可以長久使用。缺點是內部標準品比較難找到，必須符合以下條件：

- (1) 內標品波峰必須與其他樣品分開。
- (2) 滯留時間與樣品接近。
- (3) 不能與其他樣品反應。
- (4) 與樣品成分的構造類似。
- (5) 與樣品成分之濃度接近。

3-3-3-1 氫醛化反應檢量線整理

1. 以己醇為內部標準品，得到圖 3-17 之丙烯醇標準曲線

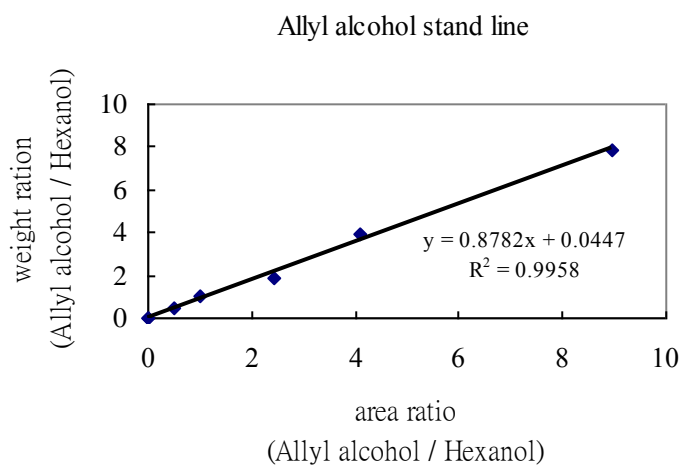


圖 3-18 丙烯醇之標準曲線

3-3-3-2 氫化反應檢量線整理

1. 以丁醇為內部標準品，得到圖 3-18 之 1,4-丁二醇標準曲線

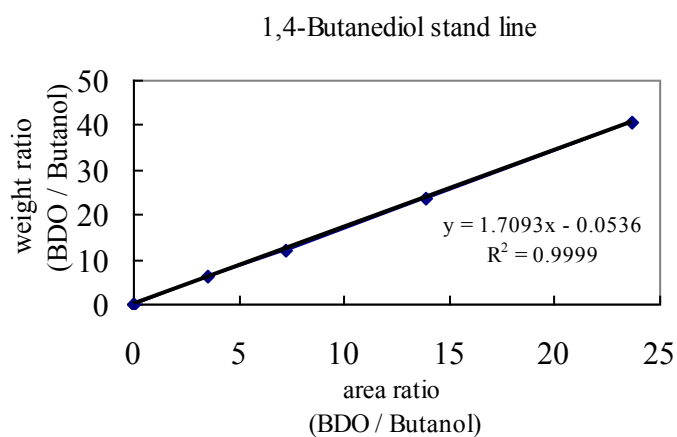


圖 3-19 1,4-丁二醇 (BDO) 之標準曲線

2.以丁醇為內部標準品，得到圖 3-19 之 2-甲基-1,3 丙二醇標準曲線

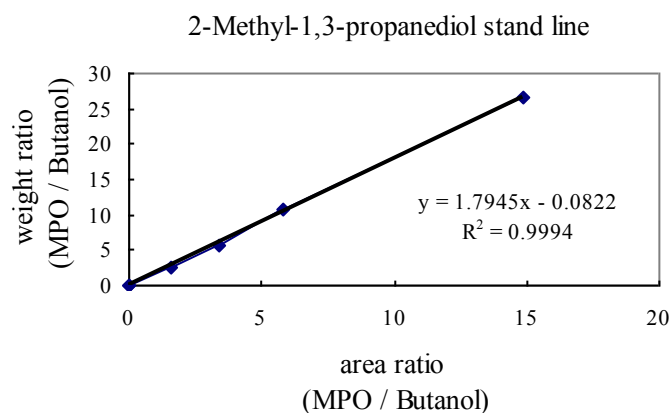


圖 3-20 2-甲基-1,3 丙二醇 (MPO) 之標準曲線

3.以丁醇為內部標準品，得到圖 3-20 之丙醇 (POH) 標準曲線

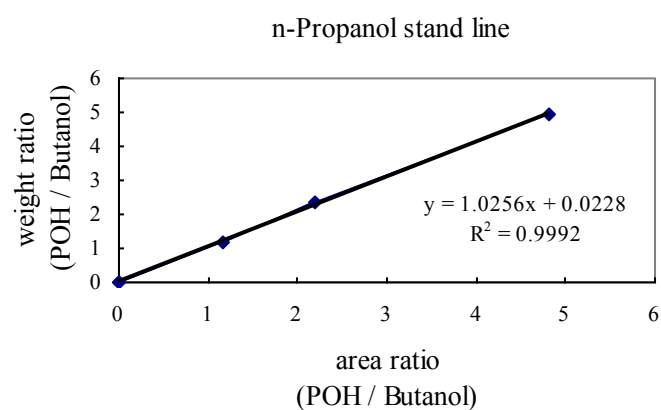


圖 3-21 丙醇 (POH) 之標準曲線

4.以丁醇為內部標準品，得到圖 3-21 之異丁醇 (IBA) 標準曲線

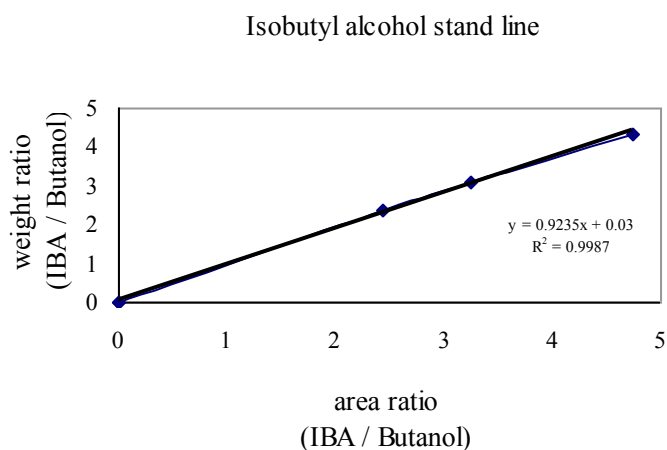


圖 3-22 異丁醇 (IBA) 之標準曲線

5.以丁醇為內部標準品，得到圖 3-22 之 γ -丁內酯 (GBL) 標準曲線

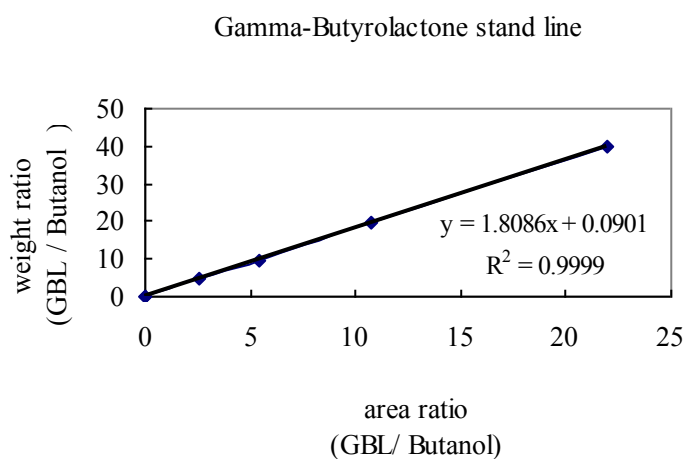


圖 3-23 γ -丁內酯 (GBL) 之標準曲線

6.以丁醇為內部標準品，得到圖 3-23 之四氫呋喃（THF）標準曲線

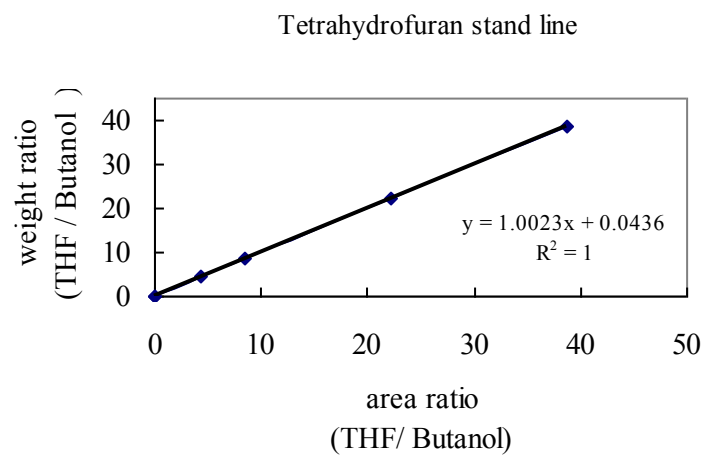


圖 3-24 四氫呋喃（THF）之標準曲線

3-4 熱場發射掃描式電子顯微鏡 (TFSEM)

掃描式電子顯微鏡包括兩部份：

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

SEM 主要是利用電子槍所產生出來的電子束，經過電磁透鏡聚成極小的電子束後，照射於樣品上後形成作用，並在不同層面釋放歐傑電子、二次電子、背向散射電子及 X 射線。電子束撞擊樣品後，產生的訊號由偵測器接收，並經轉換放大後顯示於螢光幕上，即可顯像以及元素分析光譜圖 (Spectrum)。由於 SEM 是利用電子束撞擊樣品表片來成像，而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鏷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 flashing 的需要。熱式能維持較佳的發射電流穩定度，並能在較差的真空度下 (10^{-9} torr) 操作。雖然亮度與冷式相類似，但其電子能量散佈卻比冷式大 3~5 倍，影像解析度較差，較不常使用。所用儀器機型為 JOEL7000F。

3-5 能量散佈分析儀 (EDS)

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

偵測特性X光的分析方法，能量散佈分析儀相較於波長散佈分析儀的優點有：

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

(5) 操作簡易，不需作對準(Alignment) 及聚焦(Focusing)

而主要缺點則有：

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

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

3-6 X 射線粉末繞射儀 (XRD)

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

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

X 光繞射分析儀之樣品必須具有結晶性，它可用來判斷結晶物質的組成、排列及結構，因為結晶物質具有特定之波峰。它內部之計數器以一固定的角速度移動，並自動地畫出繞射束強度隨 2θ 變化之函數，而此 2θ 即為繞射角，特別是當材料之結晶面排列符合布拉格繞射條件時，亦即散射能及間格與波長的大小相當，此時繞射的強度特別明顯，亦會有強烈的繞射能量產生，而這些經繞射出來之特性能量的強度及角度則可用來計算晶體的排列結構。

樣品若為粉末狀，通常取適量置於載具裡，利用玻璃片將樣品刮

平均勻放入儀器中分析，若是高分子亦可先熱壓成片之後置入載具中分析。

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

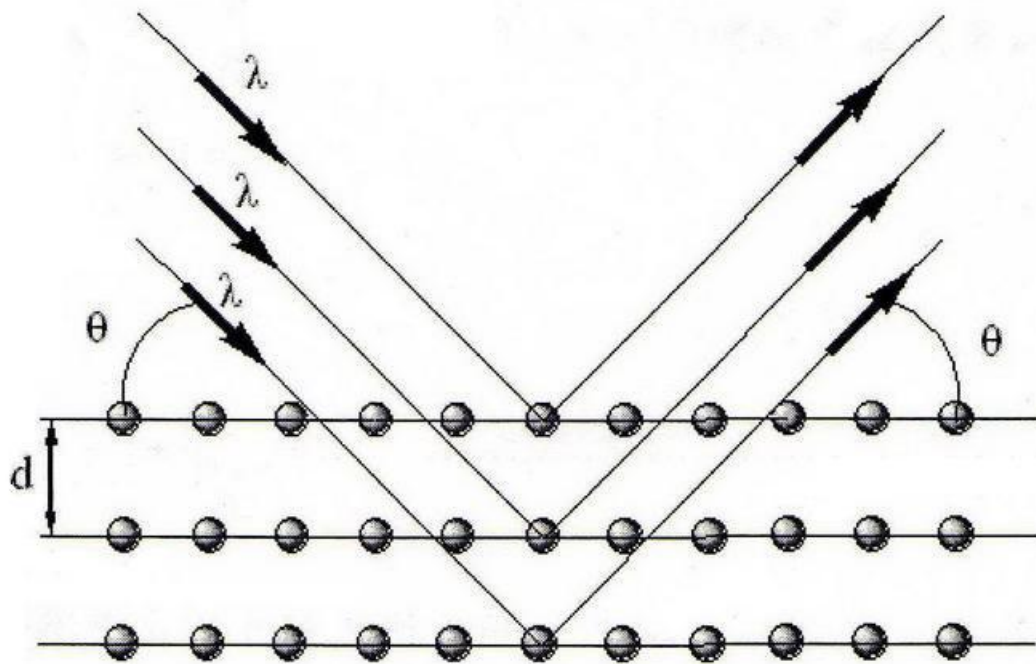


圖 3-25 X 光繞射分析原理示意圖

3-7 傅立葉紅外線光譜儀 (FT-IR)

傅立葉紅外線光譜儀(FTIR)是利用光源所發出之紅外光通過光圈(Aperture)，進入干涉計(Interferometer)，即光源照射在鍍著一層鍍(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，此二光束在反射至分割板上，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。

而分析之樣品製作可視欲測物之性質而有不同之作法，一般粉末多利用與溴化鉀依一定比例（多為 1：99）均勻混合，再利用壓片機打錠成片，樣品即製作成功。再將樣品置入傅立葉紅外線光譜儀(FTIR)中，掃描波長設定範圍為 400 至 4000 cm^{-1} 即可進行分析。

3-8 表面積與孔洞分析實驗 (BET)^[13]

3-8-1 BET 表面積之測定原理

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

藉由氣體的物理吸附來測定表面積，表面積是由氣體的分子數以單層覆蓋於固體表面而決定。由測定氣體體積或氣體重量計算單層的吸附氣體分子數目進而求出固體的表面積。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 3-26：

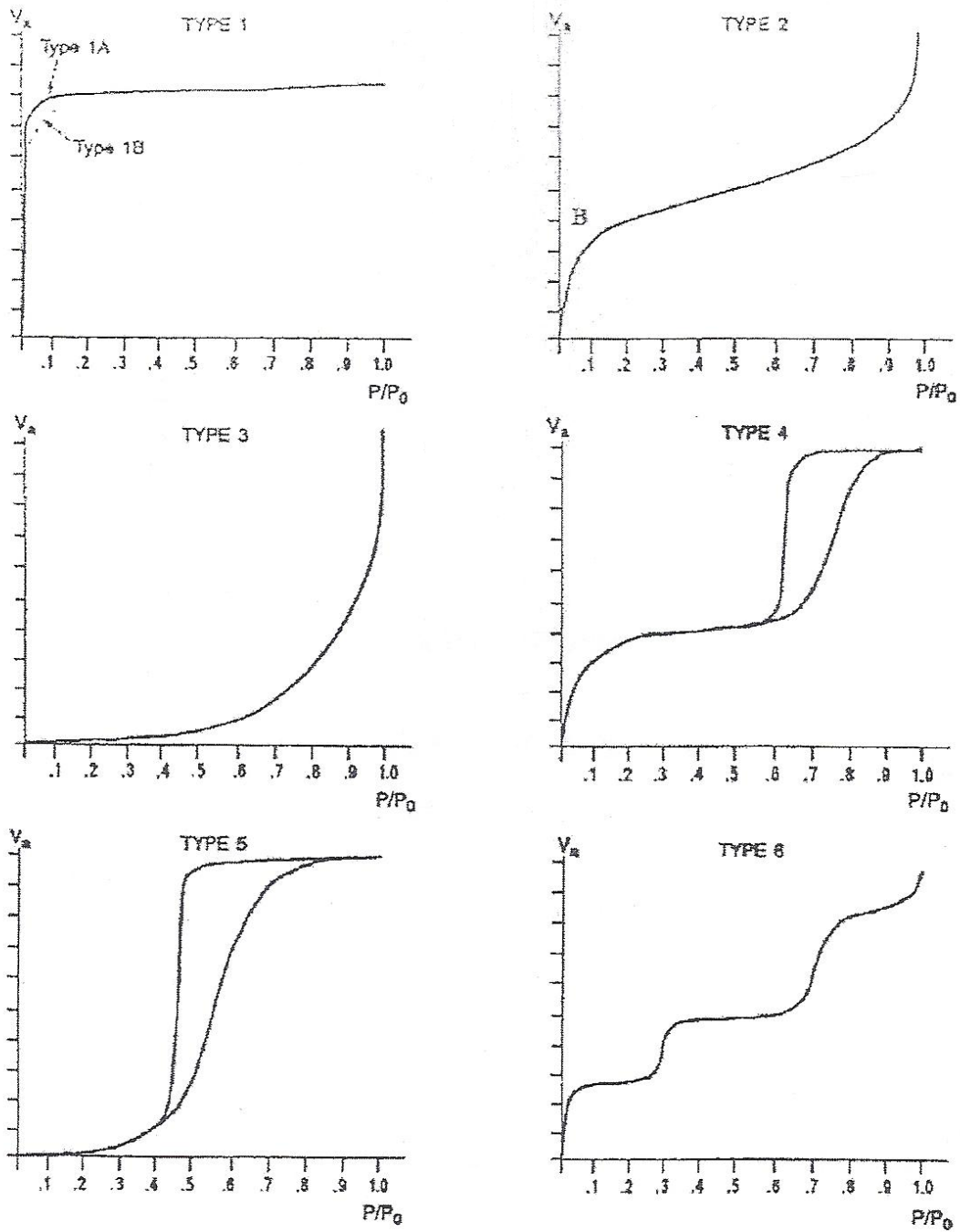


圖 3-26 吸附曲線的形式

- (1) Type I：又稱作 Langmuir-type 等溫曲線，通常發生在具有微小孔洞（micropore）的多孔性固體中。在相對壓力值遠小於 1 時，所吸附之氣體便已將所有孔洞填滿。
- (2) Type II：又稱作 S-type 等溫曲線，通常發生在非多孔性（nonporous）和大孔隙（macroporous）物質。曲線圖中的轉彎點 B，一般認為是單層吸附已經完成，開始轉往多層吸附。
- (3) Type III：此類吸附曲線呈下凹形，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。
- (4) Type IV：多發生於多孔性物質。在低相對壓力時圖形和 Type II 相似。但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），造成吸附量驟劇增。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。
- (5) Type V：其低分壓區類似 Type III，高分壓則有毛細現象。此類吸附曲線較為少見。
- (6) Type VI：此類型的吸附行為多發生在具有規則且均勻的非孔洞物質，會發生多重吸附，此類吸附曲線亦相當少見。

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的高。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和形狀。

根據 IUPAC 的報告，遲滯現象的型態可分為四類，如圖 3-9。H1 的吸附曲線跟脫附曲線幾乎垂直且互相平行，主要是發生在具有規則球體陣列間的孔或是具規則圓柱孔的物質，被吸附物在吸附與脫附的行為有著較大的差異。H2 則是認定為具有墨水瓶孔（ink bottle pores）之物質。H3 通常出現在粒子以平版狀排列造成的狹縫型孔隙（slit-like shaped）。H4 的型態和 H3 相似，由平版型孔隙所造成。而在高分壓相異行為則是因為 H4 平版孔隙較 H3 窄的緣故。

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。此理論係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氣壓， 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

壓力值有正確範圍是介於 0.05~0.35 之間。在高的相對壓力下，BET

方程式是不正確的因為毛細管凝結的效應關係，當 $\frac{P}{P_0}$ 低於 0.05 時，

吸附氣體的量是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：

$$V = \frac{V_m C}{1-x} \times \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (C-1)x - Cx^{n+1}}$$

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

式；而當 $n = \infty$ 時，此式即為 BET 吸附方程式

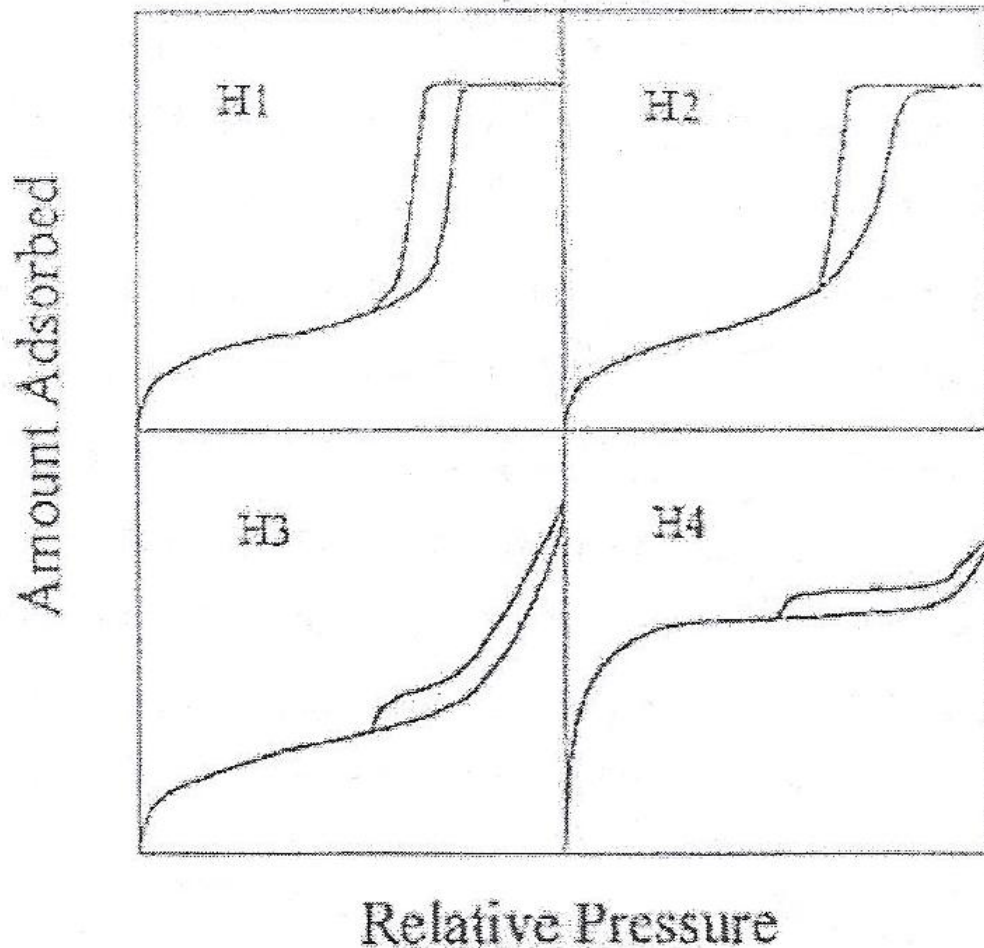


圖 3-27 遲滯現象的型態

3-8-2 BET 表面積及孔徑大小之測定實驗

觸媒載體之表面積測定利用 BET 計算在液態氮溫度下之氮分子物理吸附量。取約 0.200~0.500 g 之樣本置於石英管中以專用管塞塞住，為防止粉末樣品流入儀器內。將石英管置於除氣 (Degases) 處抽真空，並以加熱包加熱，以去除表面水分及不純物。完成除氣 (Degases) 步驟後，將樣品稱重並與石英管直接連接至樣品分析處。使石英管慢慢浸入於液態氮中，使其吸附氮氣於樣品上呈飽和狀態，

再於室溫下量測脫附之氮氣量。以氮氣在室溫脫附量及氮氣之單分子面積（約 0.162nm^2 ）計算觸媒之表面積，亦可進行實驗計算其孔徑大小及體積。由於表面積的大小會影響觸媒活性成分的分佈，進而對反應產量有直接的影響；而孔徑分佈及大小會影響反應物吸附速率及擴散速率、觸媒的催化特性，但是並不一定與觸媒的活性與生成物產量成正比，所以在此觸媒的表面積只當作輔助其他分析的工具。

BET 所用儀器之機型為 Micromeritics ASAP 2020。

3-9 感應耦合電漿原子發射光譜分析法(ICP-AES)

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、遊離及激發樣品，進行原子發光光譜分析的儀器。利用每一個元素的原子能階各不相同，發出之線狀光譜各有特性，由特性光譜來判定光譜的元素為何，達到定性的目的。且由光譜線的強度，經由檢量線可導出未知試樣的濃度，做定量分析。因此可提供樣品中各種元素的主成分、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。

本實驗觸媒為粉末固體，因此需先使用 HF 將其溶解成液體才能測定樣品中元素之濃度。本實驗是在清華大學國科會貴重儀器中心完成，所用儀器之型號為德國 Kontron，S-35。

3-10 材料

3-10-1 實驗藥品

表 3-3 藥品等級與製造商一覽表

二羰基乙醯丙酮化銠	Dicarbonylacetylacetonato rhodium(I)	STREM99%
鈰金屬	Palladium 10% on carbon	LANCASTER
鈳金屬	Ruthenium 5% on carbon	STREM
鈳水合物	Ruthenium (III) chloride hydrate	SEEDCHEM COMPANY
銠氯化物	Rhodium(III) chloride anhydrous	ACROS
氫化六氯鉑酸鹽(IV)六 水合物 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	Hydrogen hexachloroplatinate(IV)	SHOWA
硝酸鐵(III)九水合物 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Iron(III) nitrate enneahydrate	SHOWA
硝酸鉻(III)九水和物 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Chromium(III) nitrate enneahydrate	SHOWA
醋酸鎳(II)四水合物 $(CH_3COO)_2Ni \cdot 4H_2O$	Nickel(II) acetate tetrahydrate	SHOWA
亞鉻酸銅 $CrCuO_3$	Copper chromite barium promoted	STREM
$NiAl_2O_3$	Nickel Aluminun oxide	廠商提供

$\text{BrCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$	2,2-bis(bromomethyl)-1,1-biphenyl 99%	ALDRICH
$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	4-Bromo-N,N-dimethylaniline 97%	ALDRICH
氯化鋰 LiCl	Lithium chloride	PROCHEM 99%
丙烯醇 $\text{CH}_2\text{:CHCH}_2\text{OH}$	Allyl alcohol	SHOWA
己醇 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	Hexyl Alcohol	TEDIA
正丁醇 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	1-Butanol	ECHO
甲苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	Toluene low water	JT.Baker
四氫呋喃 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Tetrahydrofuran	TEDIA

3-10-2 實驗氣體

高純氫氣 99.9%	Hydrogen	東洋氣體
高純氮氣 99.9%	Nitrogen	東洋氣體
空氣 79% N_2 + 21% O_2	Air	東洋氣體
高純氬氣 99.9%	Argon	東洋氣體
液態氮	Liquid nitrogen	翔源氣體
混合氣 90%Ar+10% H_2	Mix 90% Argon+10% Hydrogen	東洋氣體
混合氣		東洋氣體

3-10-3 實驗設備

表 3-4 儀器設備型號與廠商一覽表

儀器設備名稱	型號	製造廠商
氣體流量控制器	5850E series	Brooks
質量流量控制器	Model 5878	Brooks
高溫鍛燒爐	訂製	登盈儀器公司
熱電偶	Type K	登盈儀器公司
加熱板	04644-series	COLE PARAMA
高壓反應系統	4842 (600ml)	PARR
電子天平	XB 220A	Precisa
熱風循環烘箱	CDV-60	伸隆
手套箱	OMNI-LAB	VAC
UV 偵測器	L-4250	HITACHI
HPLC 幫浦	LC-10AD	SHIMADZU
HPLC 烘箱	CTO-10A	SHIMADZU
管柱	C ₁₈ 250×4.6 mm (5μm)	HYPERSIL

第四章 實驗結果與討論

本研究可以分為四個部份，第一部分是比較在不同反應條件下，以銻磷錯合物為催化劑，催化丙烯醇氫醛化反應之轉化率與直鏈/支鏈比例，第二部份是氫醛化觸媒特性之分析，第三部份在不同反應條件下，以核殼式貴重金屬觸媒和各式氫化觸媒為催化劑，使用批式與連續式反應器來氫化第一部份的氫醛化中間產物(HBA 和 HMPA)。第四部份探討核殼式貴重金屬觸媒以及鎳系觸媒、鐵系觸媒、一般氫化觸媒特性之分析，分別以 X 射線粉末繞射儀(XRD)、傅立葉紅外線光譜儀 (FT-IR)、掃描式電子顯微鏡 (TFSEM)、穿透式電子顯微鏡 (TEM)、感應耦合電漿原子發射光譜分析法(ICP-AES) 之分析與 X 能量散譜儀 (EDS)等儀器進行分析。

本章大略可分為以下部分：

- 4.1 丙烯醇氫醛化反應
- 4.2 雙磷配位基之特性分析
- 4.3 HBA 和 HMPA 之氫化反應
- 4.4 氫化觸媒特性之分析

4-1 丙烯醇氫醛化反應

本章節主要目的為討論丙烯醇的氫醛化反應，使用製備的銻磷配合物為此反應的催化劑，探討不一樣反應條件下的轉化率與直鏈/支鏈比，其轉化率、直鏈(n)/支鏈(i)比例的定義如下列公式所表示：

$$\begin{aligned} \text{allyl alcohol轉化率}\% &= \frac{(\text{allyl alcohol})_{\text{consumed}}}{(\text{allyl alcohol})_{\text{in}}} \times 100\% \\ &= \frac{(\text{allyl alcohol})_{\text{in}} - (\text{allyl alcohol})_{\text{final}}}{(\text{allyl alcohol})_{\text{in}}} \times 100\% \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(4-1)$$

$$\text{直鏈/支鏈 n/i 比} = \frac{(\text{HBA})_{\text{area}}}{(\text{HMPA})_{\text{area}}} \quad \dots\dots\dots(4-2)$$

4-1-1 銦與雙磷配體 BISBI 的反應探討

4-1-1-1 溫度對氫醛化反應的影響 (Rh-BISBI 觸媒)

溫度升高對於丙烯醇轉化率的影響不大，由表 4-1 可見 65°C 和 85°C 的轉化率差不多，至於 n/i 比來說溫度提高的影響也不大，結論是溫度對轉化率與 n/i 比的影響不是很明顯。

表 4-1 溫度對 Rh-BISBI 反應之影響

溫度	Allyl alcohol 轉化率%	n/i 比例
65°C	51.82	3.304
75°C	53.53	3.414
85°C	52.32	3.208

實驗條件

反應時間：5 小時	甲苯體積：15 毫升
丙烯醇重量：3 克	CO/H ₂ 壓力：200 psi
二羰基乙醯丙酮化銦重量：0.22 公克	BISBI：0.093 克

4-1-1-2 時間下氫醛化反應的影響 (Rh-BISBI 觸媒)

把溫度固定在 65°C，然後把活性金屬銠觸媒與配位基的濃度減少一半，表 4-2 顯示時間之增長可以得到較高轉化率，這裡有個重要的發現，減少濃度後反應五小時得到 54.45% 的轉化率以及 4.254 的 n/i 比例，與之前高濃度的條件下轉化率差異不大，不過 n/i 比確有明顯的提高，可能是合成出來的配位基純度上的問題，配位基使用量越多，不純物可能也提高，因而減少了觸媒的選擇率。

表 4-2 時間對 Rh-BISBI 反應之影響

時間	Allyl alcohol 轉化率%	n/i 比例
3 小時	34.53	3.488
5 小時	54.45	4.254

實驗條件

反應溫度：65°C	甲苯體積：15 毫升
丙烯醇重量：3 克	CO/H ₂ 壓力：200 psi
二羰基乙醯丙酮化銠重量：0.11 公克	BISBI：0.0465 克

4-1-1-3 配位體濃度對氫醛化反應的影響 (Rh-BISBI)

由表 4-3 可見提高配位基對活性金屬 Rh 的比例時會明顯的降低轉化率，原本 P/Rh 比例為 2 可以得到 54.5%轉化率與 4.254 的 n/i 比例，增加磷對銨的比例後轉化率與 n/i 比例皆有下降的現象，比例增加不過活性金屬沒有增加，反應效果降低可能是因為活性差，P/Rh 控制為 2 會有較佳的反應結果。

表 4-3 P/Rh 比例對 Rh-BISBI 反應之影響

P/Rh	Allyl alcohol 轉化率%	n/i 比例
2	54.45	4.254
4	39.5	3.045

實驗條件

反應溫度：65°C	甲苯體積：15 毫升
丙烯醇重量：3 克	CO/H ₂ 壓力：200 psi
二羰基乙醯丙酮化銨重量：0.11 公克	BISBI：0.0465~0.093 克
反應時間：5 小時	

4-1-2 以方法二製備雙磷配位基 BISBI 的反應探討

4-1-2-1 配位體濃度對氫醛化反應的影響 (Rh-BISBI)

合成 BISBI 的時候為了避免溴的殘留而用氯取代溴來合成 BISBI，表 4-4 顯示 P/Rh 比例之影響，P/Rh 為 2 時有 51.7% 的轉化率以及 4.21 的 n/i 比例，而 P/Rh 為 4 時有 41.48% 轉化率與 3.159 的 n/i 比例，可見 P/Rh 的比例在 2 會優於高 P/Rh 比例的結果，不過用氯取代溴並沒有比原本的方法來的好。

表 4-4 P/Rh 比例對 Rh-BISBI 反應之影響

P/Rh	Allyl alcohol 轉化率%	n/i 比例
2	51.7	4.21
4	41.48	3.159

實驗條件

反應溫度：65°C	甲苯體積：15 毫升
丙烯醇重量：3 克	CO/H ₂ 壓力：200 psi
二羰基乙醯丙酮化銦重量：0.11 公克	BISBI：0.0465~0.093 克
反應時間：5 小時	

4-1-3 銦與磷氮配位基(N-P)的反應探討

4-1-3-1 溫度對氫醛化反應的影響 (Rh-N-P 觸媒)

表 4-5 顯示溫度對 Rh-N-P 觸媒之影響，65°C 下有 45.61% 的轉化率和 1.628 的 n/i 比例，75°C 下反應則有 47.76% 的轉化率和 1.35 的 n/i 比例，發現溫度對轉化率沒有太大的影響，不過 NP 配位基的 n/i 比例遠低於 BISBI 的反應結果。

表 4-5 溫度對 Rh-NP 反應之影響

溫度	Allyl alcohol 轉化率%	n/i 比例
65°C	45.61	1.628
75°C	47.76	1.35

實驗條件

反應時間: 5 小時	甲苯體積: 15 毫升
丙烯醇重量: 3 克	CO/H ₂ 壓力: 200 psi
二羰基乙醯丙酮化銦重量: 0.22 公克	N-P 配位基: 0.093 克

4-1-3-2 反應時間對氫醛化反應的影響 (Rh-N-P 觸媒)

表 4-5 及表 4-6 之比較顯示減少 NP/Rh 的濃度可稍微的提高轉化率，拉長反應時間則可明顯得到較高的轉化率，不過 n/i 的比例與沒改變 NP/Rh 濃度的結果差異不大，在這裡可以看出 NP 的效果也是沒有 BISBI 來的好。

表 4-6 時間對 Rh-NP 反應之影響

時間	Allyl alcohol 轉化率%	n/i 比例
3 小時	15.23	1.45
5 小時	49.60	1.64

實驗條件

反應溫度：65°C	甲苯體積：15 毫升
丙烯醇重量：3 克	CO/H ₂ 壓力：200 psi
二羰基乙醯丙酮化銠重量：0.11 公克	N-P 配位基：0.0465 克

4-1-4 兩種配位基混合的反應探討

4-1-4-1 加入不同比例三苯磷於 Rh-BISBI 中對氫醛化反應的影響

表 4-7 顯示多加入三苯基磷的配位基，所得到的結果 BISBI/3P 比例為 1 時，轉化率為 98.9% 以及 2.154 的 n/i 比例，把比例減少至 0.25 發現轉化率有大幅度的下降，不過 n/i 比例隨著三苯磷濃度的下降反而上升，BISBI/3P 為 0.25 時 n/i 比達到 6.247，這可以證明說添加三苯磷有助於調整 n/i 比。

表 4-7 加入不同比例三苯磷對 Rh-BISBI 反應之影響

BISBI/3P	Allyl alcohol 轉化率%	n/i 比例
1	98.9	2.154
0.5	99	3.57
0.25	67	6.247

實驗條件

反應溫度：65°C	甲苯體積：15 毫升
丙烯醇重量：3 克	CO/H ₂ 壓力：200 psi
二羰基乙醯丙酮化銻重量：0.11 公克	BISBI：0.0465 克

4-1-5 市售配位基的反應探討

4-1-5-1 不同的市售配位基對氫醛化反應的影響

表 4-8 顯示以市售配位基所得反應結果，轉化率皆可達到 98% 左右，n/i 比例也很穩定，三苯磷有高轉化率及可以控制 n/i 比在 2 左右，DIOP 則可以達到高轉化率及接近 3 的 n/i 比，DIOP 和我們製備的 BISBI 一樣都是雙磷配體，可以證明說多磷配體可以有效提高 n/i 比例。

表 4-8 加入不同配位基對反應之影響

配位基	Allyl alcohol 轉化率%	n/i 比例
三苯基磷	98.85	2.15
DIOP	98.03	2.848

實驗條件

反應溫度：65°C

甲苯體積：15 毫升

丙烯醇重量：3 克

CO/H₂ 壓力：200 psi

Rh 重量：0.11 公克

BISBI：0.0465 克

反應時間：5 小時

4-1-6 所有配位基的反應結果探討

4-1-6-1 比較自製配位基與市售配位基的差異

從圖 4-1 顯示 DIOP 與 PPH3 有較高轉化率，使用 BISBI 與氮磷的效果就沒有那麼明顯，不過在圖 4-2 中可以發現 BISBI 有高的 n/i 選擇比例，同時發現 DIOP 也有 2.848 的 n/i 比例，所以多磷配體可以提昇 n/i 比

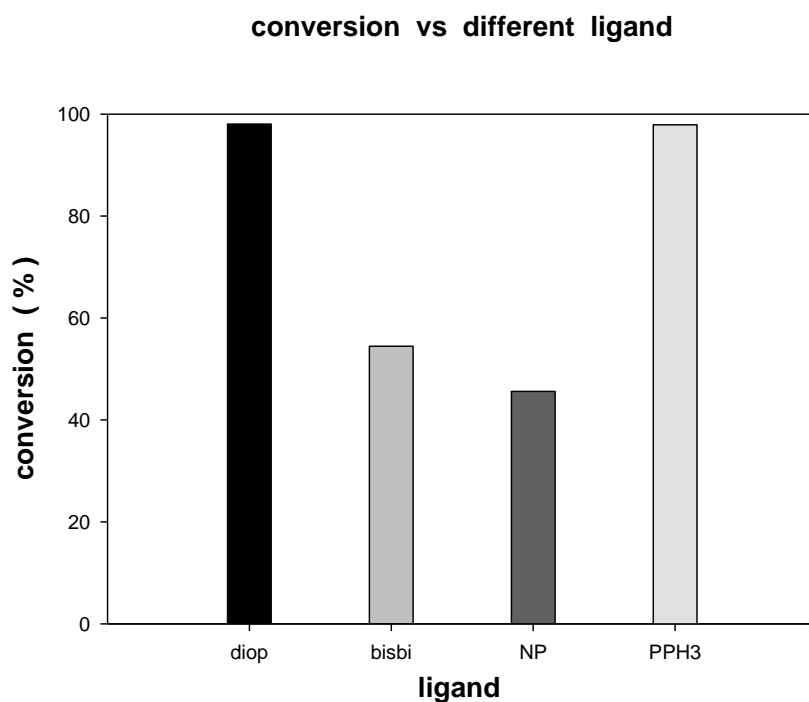


圖 4-1 不同配位基之轉化率

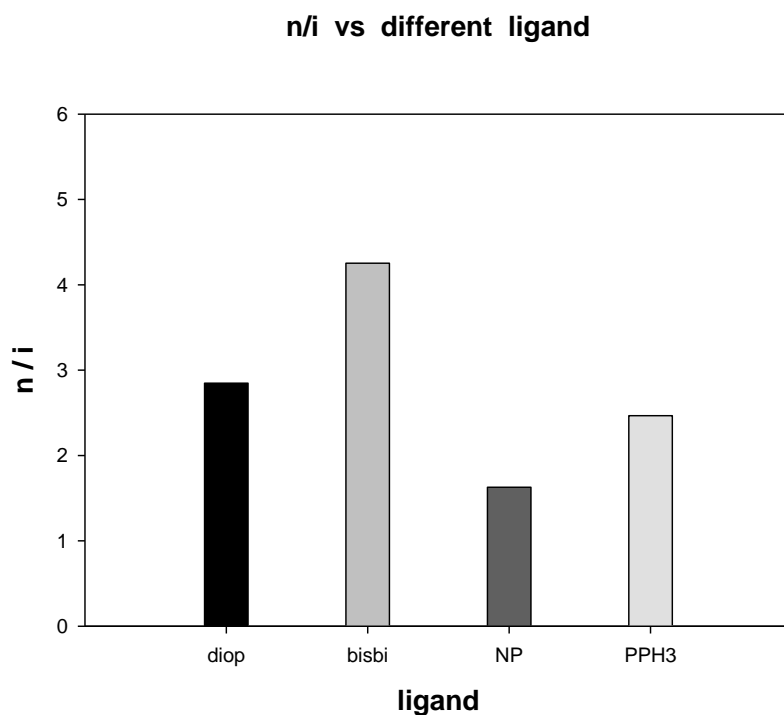


圖 4-2 不同配位基之 n/i 比例

實驗條件

反應溫度：65°C	甲苯體積：15 毫升
丙烯醇重量：3 克	CO/H ₂ 壓力：200 psi
反應時間:5 小時	DIOP/Rh = 2
BISBI/RH = 2	N/P = 2
PPH3/RH = 10	

4-2 雙磷配位基之特性分析

4-2-1 高效能液相層析儀 (HPLC) 之分析

將 sample 注入 HPLC，偵測出之訊號，傳輸至個人電腦，利用訊華公司的積分軟體計算 peak 的滯留時間，圖 4-3 顯示在 18.5min 分鐘有 BISBI 的特徵峰，49min 所出現的是殘餘的溴反應物。

表 4-9 HPLC 滯留時間

sample	Time (min)
Tetrahydrofuran	5.5
BISBI	18.5
2,2-bis(bromomethyl)-1,1-biphenyl	49

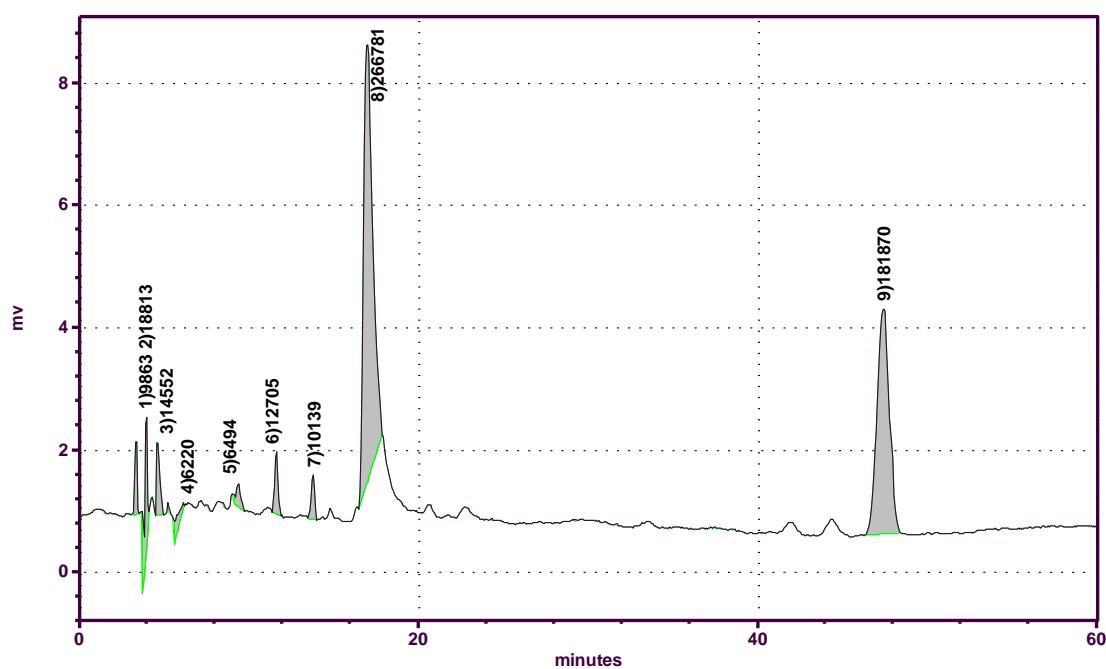


圖 4-3 BISBI 波峰滯留時間分析圖

4-2-2 傅立葉紅外線光譜儀(FT-IR)之分析

藉由傅立葉紅外線光譜儀，可以分析樣品上面官能基的種類與型態。圖 4-4、4-5、4-6 分別為正常製備 BISBI 與無水製備 BISBI 雙磷配位基以及氮磷配位基的 FTIR 圖譜。圖 4-4 顯示在波峰為 1500cm^{-1} 為苯環的特徵峰， $500\sim 700\text{cm}^{-1}$ 為 Br 特徵峰，可能是殘餘的溴反應物所顯示。圖 4-5 顯示無水 BISBI 在 $3400\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 減少了，證明水份有效的去除，圖 4-6 顯示氮磷配位基的分析結果， $1550\sim 1640\text{cm}^{-1}$ 有氮的特徵峰，可以幫助判定合成成功。

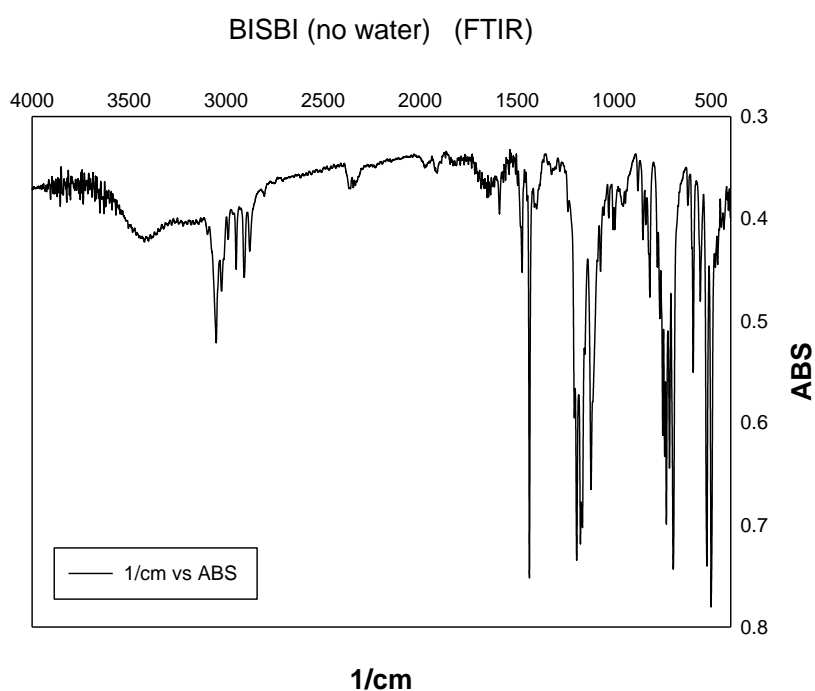


圖 4-4 雙磷配位基 BISBI 之 FTIR 圖譜

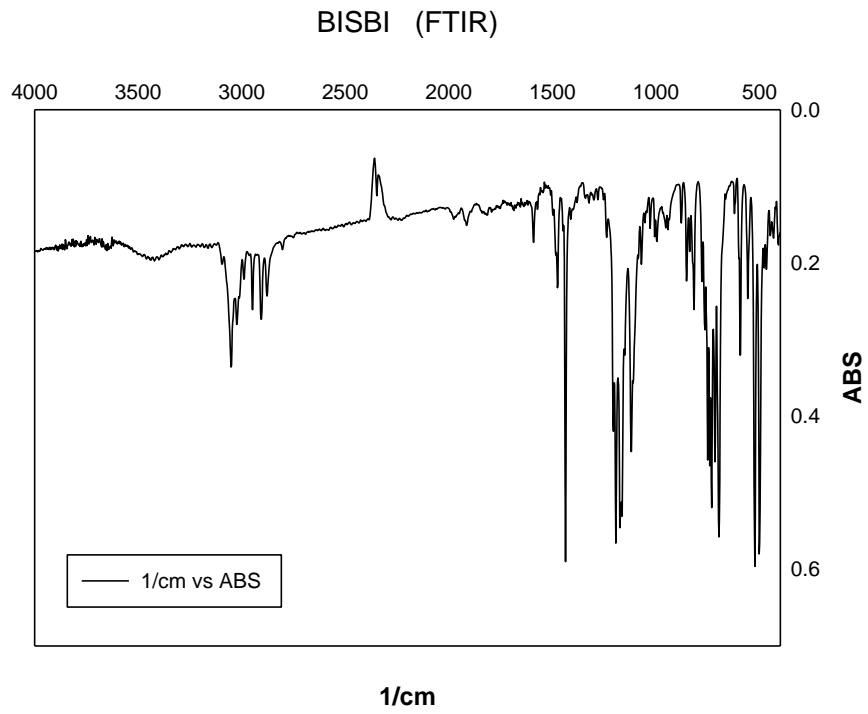


圖 4-5 無水雙磷配位基 BISBI 之 FTIR 圖譜

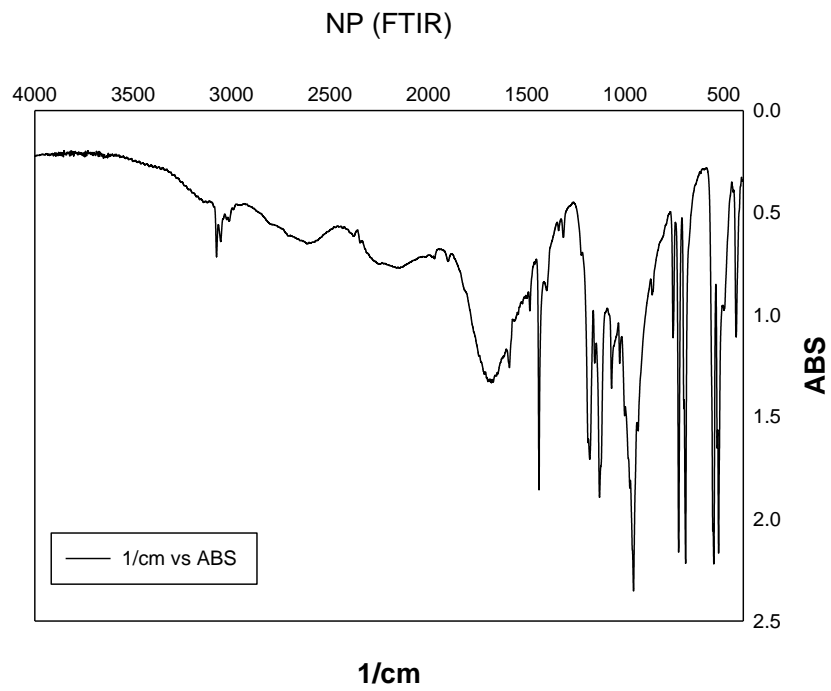
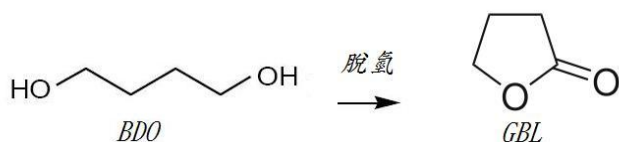
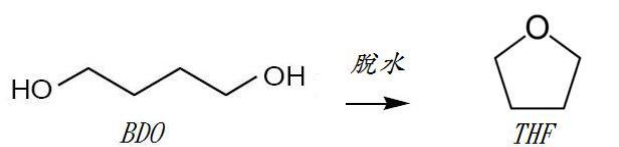
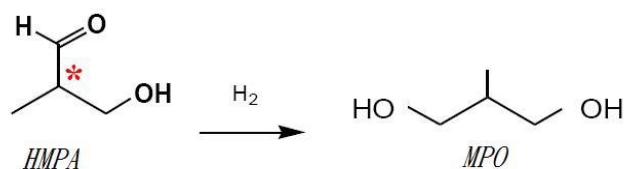
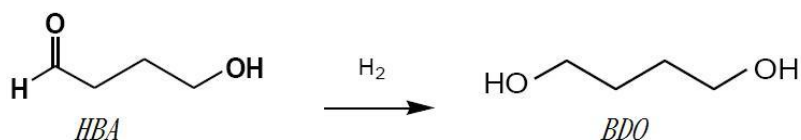
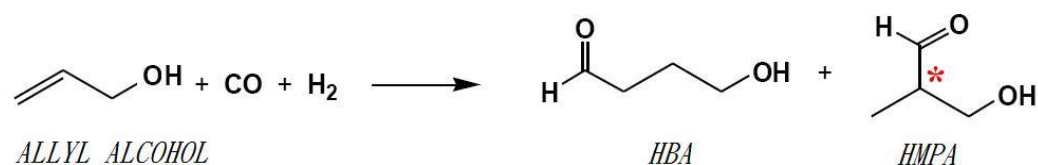


圖 4-6 氮磷配位基 之 FTIR 圖譜

4-3 HBA 和 HMPA 之氫化反應

在這一個章節主要是由第一段氫醛化反應後生成的中間產物 (HBA) 與 (HMPA) 再繼續以氫化觸媒氫化得到產物 1,4-丁二醇 (BDO)，包括兩個部份，第一部份利用批式反應器分別以核殼式貴金屬觸媒、鎳系觸媒、鐵系觸媒以及一般市售觸媒，以不一樣的反應條件比較其反應活性與產率，第二部份則利用填充床反應 (PBR) 以鎳觸媒在不同的反應條件來討論其反應結果。

氫化過程反應式如下



4-3-1 核殼式貴重金屬觸媒催化 HBA/HMPA 氫化反應結果

4-3-1-1 Ru@SiO₂ 觸媒

(A) Ru@SiO₂ 觸媒在不同溫度下對氫化反應的影響

表 4-10 及圖 4-7 顯示隨著溫度的上升，HBA 與 HMPA 轉化率皆達到 99%，在 120°C 可達到 61.14% 的 BDO 產率，表 4-10 及圖 4-8 顯示隨溫度上升，異丁醇產率有明顯的提高，MPO 產率則隨著溫度上升而下降，所以溫度提高會導致 MPO 轉化成異丁醇，GBL 隨著溫度的上升也有增加的現象，在 120°C POH 產率量較少於其他溫度，所以在 120°C 時 BDO 的產率明顯提高，至於 THF 的產量隨著溫度的變化並沒有顯著的影響。

表 4-10 溫度對氫化反應之影響

Temperature	95°C	120°C	150°C	180°C
HBA conversion (%)	99	99	99	99
HMPA conversion (%)	99	99	99	99

Temperature(°C)	yield %					
	BDO	MPO	GBL	POH	異丁醇	THF
95	50.45	27.59	0.70	12.46	4.36	0.14
120	61.14	12.06	1.09	10.23	16.11	0.19
150	54.76	2.77	2.13	15.71	29.5	0.13
180	52.08	0.50	2.91	14.46	30.43	0.5

實驗條件

反應時間：3hr	反應物體積：50ml
觸媒重量：0.4 wt%	H ₂ 壓力：1000 psi
反應物 n/i：2	

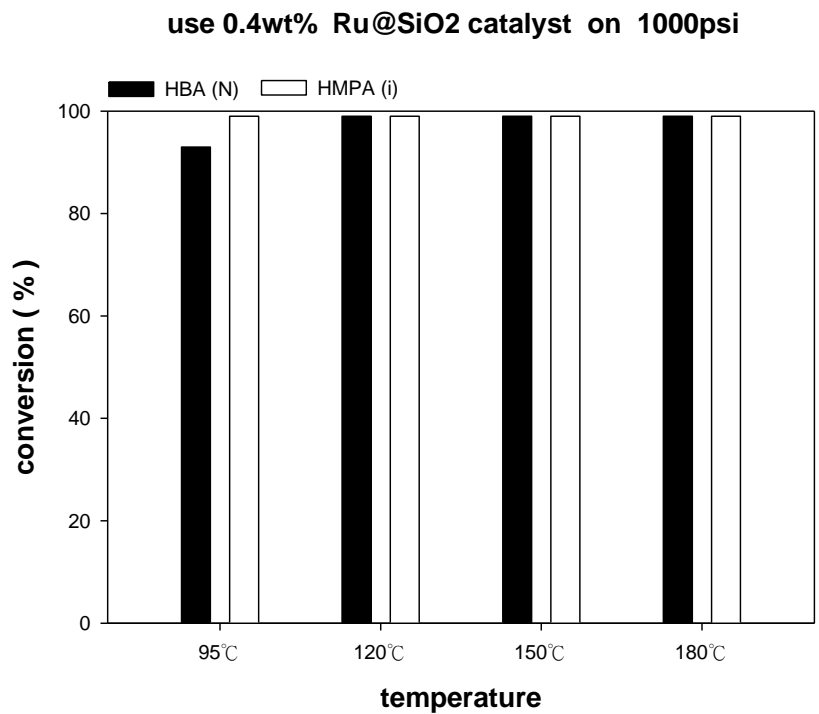


圖 4-7 Ru@SiO₂ 觸媒在不同溫度下之轉化率

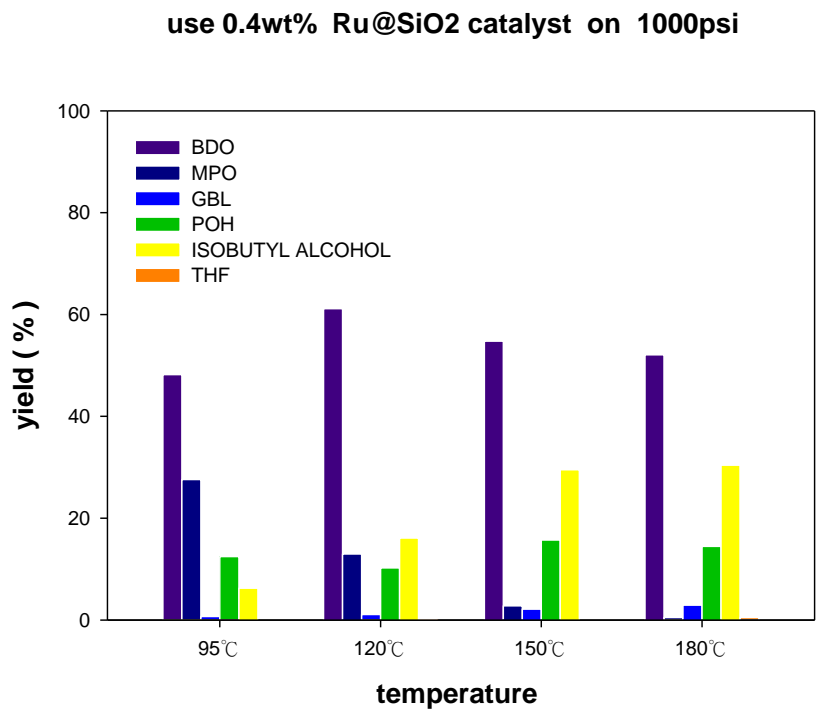


圖 4-8 Ru@SiO₂ 觸媒在不同溫度下之產率

(B) Ru@SiO₂ 觸媒在不同壓力下對氫化反應的影響

在選擇 1000psi 下，嘗試不一樣的溫度反應，發現在 120°C 下效果對 BDO 的選擇性比較好，因此固定溫度於 120°C 下探討不一樣壓力。表 4-11 及圖 4-10 顯示隨著壓力的上升可得到較高的 BDO 產率，相較之下，低壓時 BDO 產率就差很多，MPO 隨著壓力增加，產率則有下降的趨勢，而異丁醇就會增加，壓力增加會造成單位體積氣體分子數增加，造成分子碰撞機會變大而反應速率加快，可以推測異丁醇是由 MPO 過度氫化而產生的。

表 4-11 壓力對氫化反應之影響

Pressure	400psi	800psi	1000psi
HBA conversion (%)	99	99	99
HMPA conversion (%)	99	99	99

Pressure (psi)	yield %					
	BDO	MPO	GBL	POH	異丁醇	THF
400psi	44.58	23.48	0.59	22.09	8.87	0.22
800psi	50.93	18.78	0.94	16.59	11.40	0.22
1000psi	61.14	12.96	1.09	10.23	16.11	0.19

實驗條件

反應時間：3hr	反應物體積：50ml
觸媒重量：0.4 wt%	溫度：120°C
反應物 n/i : 2	

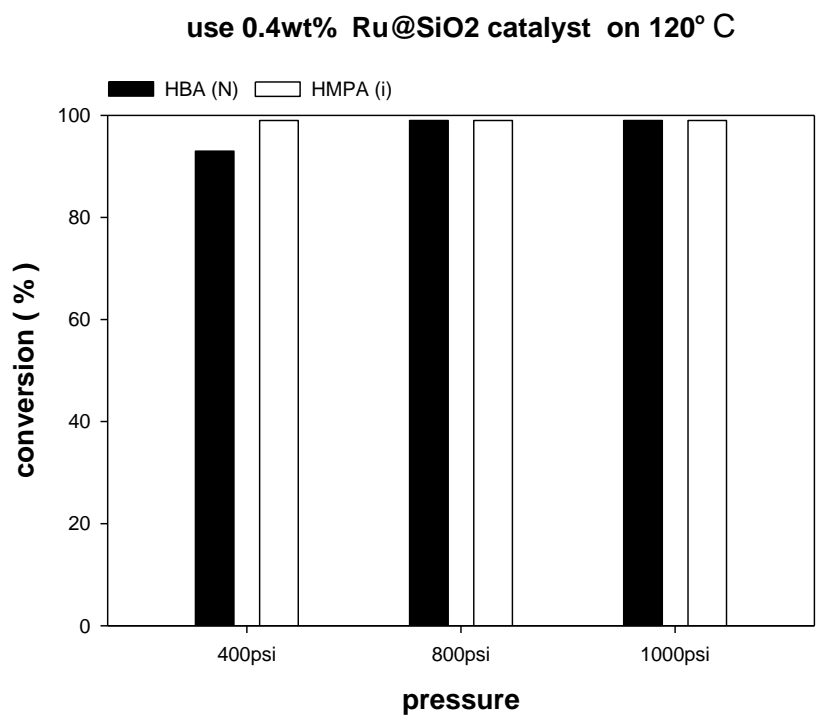


圖 4-9 Ru@SiO₂ 觸媒在不同壓力下之轉化率

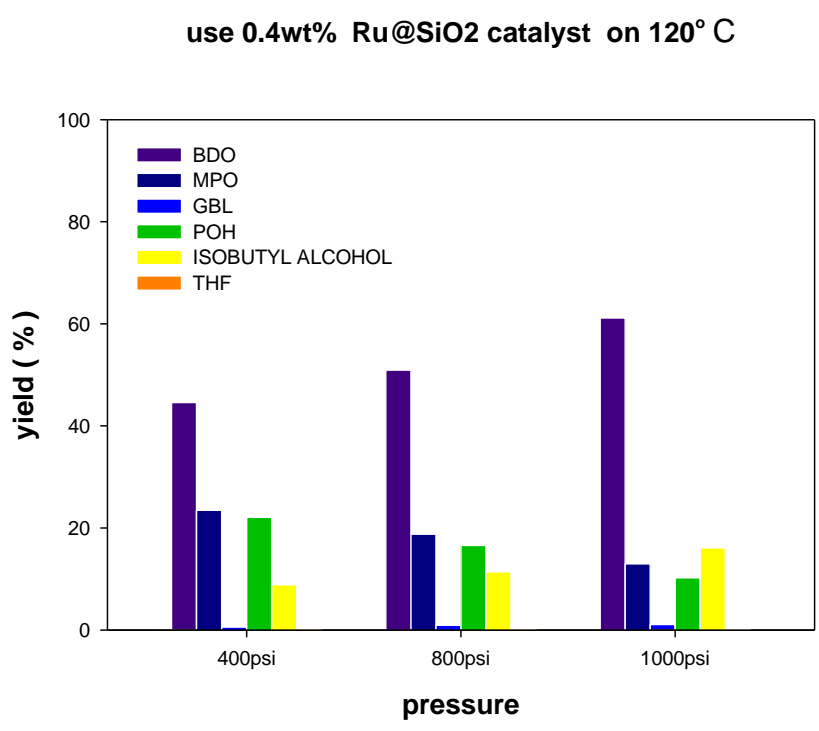


圖 4-10 Ru@SiO₂ 觸媒在不同壓力下之產率

(C) Ru@SiO₂ 觸媒在不同時間下對氫化反應的影響

表 4-12 顯示隨反應時間增長，HBA 與 HMPA 轉化率呈現上升的現象，反應三小時 HBA 與 HMPA 轉化率皆達到 99%，由表 4-12 及圖 4-12 顯示反應時間增加，BDO 與 MPO 產率上升，GBL 與異丁醇也是隨著時間拉長而且產率稍微的增加。

表 4-12 時間對氫化反應之影響

Time (hr)	0.5	1	2	3
HBA conversion (%)	37	54	77	99
HMPA conversion (%)	53	58	95	99

Time (hr)	yield %					
	BDO	MPO	GBL	POH	異丁醇	THF
0.5	9.85	14.23	0.41	15.32	1.74	0.13
1	17.6	17.66	0.62	18.6	1.82	0.18
2	35.96	24.94	0.44	18.84	4.61	0.13
3	50.45	27.59	0.70	12.46	4.36	0.14

實驗條件

反應時間：0.5hr~3hr	反應物體積：50ml
觸媒重量：0.4 wt%	H ₂ 壓力：1000 psi
反應物 n/i：2	溫度：95°C

use 0.4wt% Ru@SiO₂ catalyst on 95° C

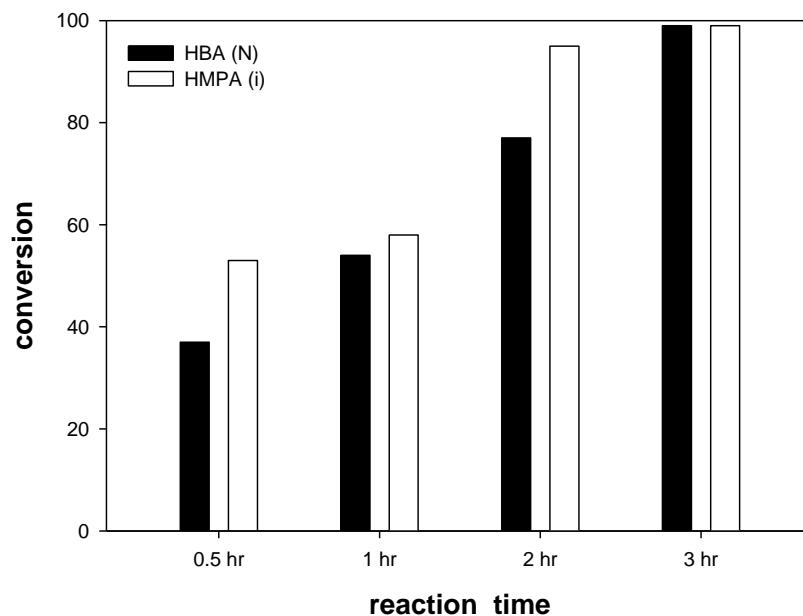


圖 4-11 Ru@SiO₂ 觸媒在不同時間下之轉化率

use 0.4wt% Ru@SiO₂ catalyst on 95° C

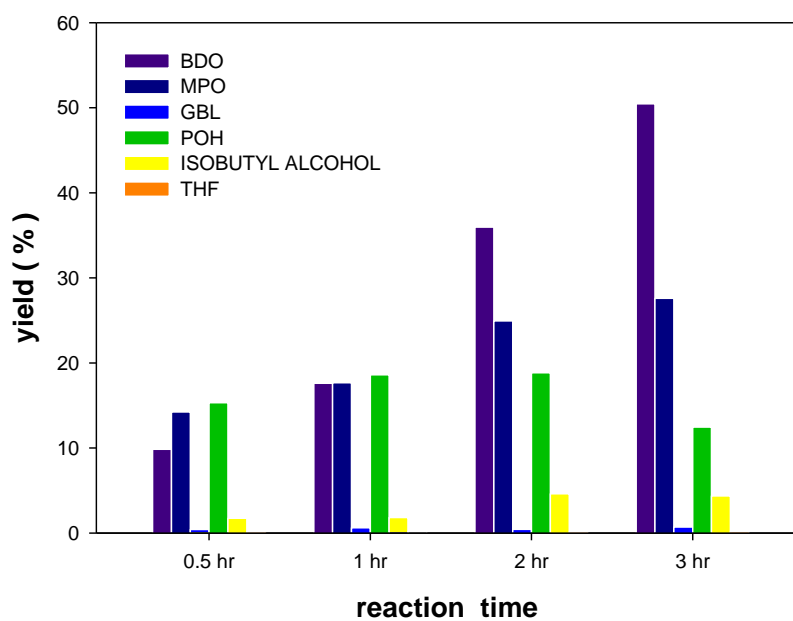


圖 4-12 Ru@SiO₂ 觸媒在不同時間下之產率

(d) 鈦化合物負載於 SiO₂ 上之 XRD 分析

圖 4-13 為 Ru@SiO₂ 觸媒之 XRD 的分析，分析得到其特徵繞射峰在 $2\theta = 39^\circ, 44^\circ, 46^\circ, 56^\circ, 68^\circ$ 。

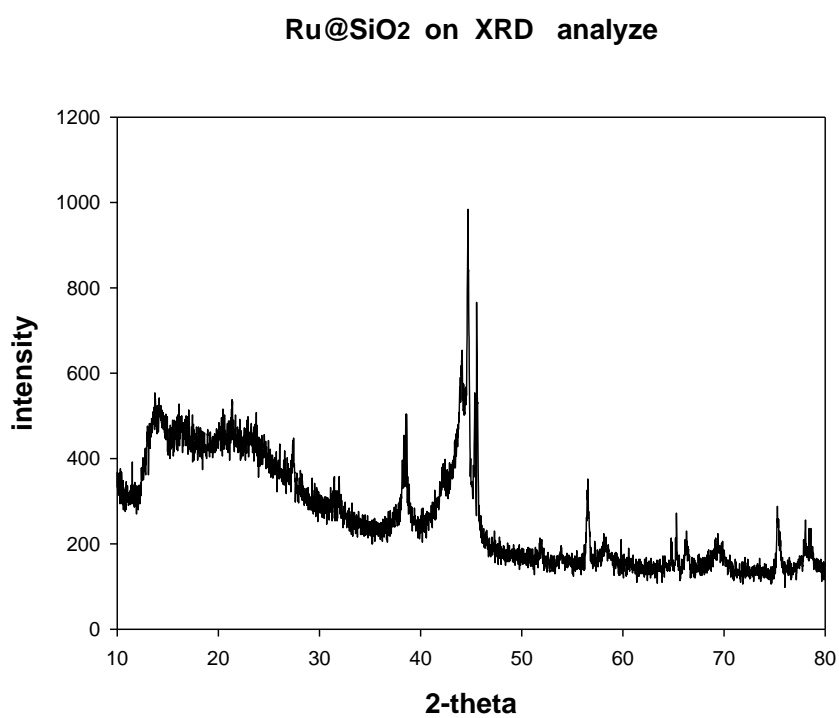


圖 4-13 Ru@SiO₂ 觸媒 XRD 圖

(E) RuSiO₂ 觸媒之 SEM 分析

圖 4-14 至圖 4-17 中是利用空氣鍛燒 400°C 的 Ru@SiO₂ 觸媒，在不同倍率下利用 SEM 所拍攝的圖片，我們可以從圖中發現倍率放大後可以很清楚看到觸媒呈一顆一顆的小圓球型態，而且可看出觸媒間有很多的空隙存在，這樣的結果可以增加反應物接觸觸媒加快催化的效果，在圖 4-16 放大 70000 倍率下可以更清楚看到觸媒的顆粒其實很小，這裡我們可以再藉由照 TEM 來做更進一步探討這種奈米級的觸媒。

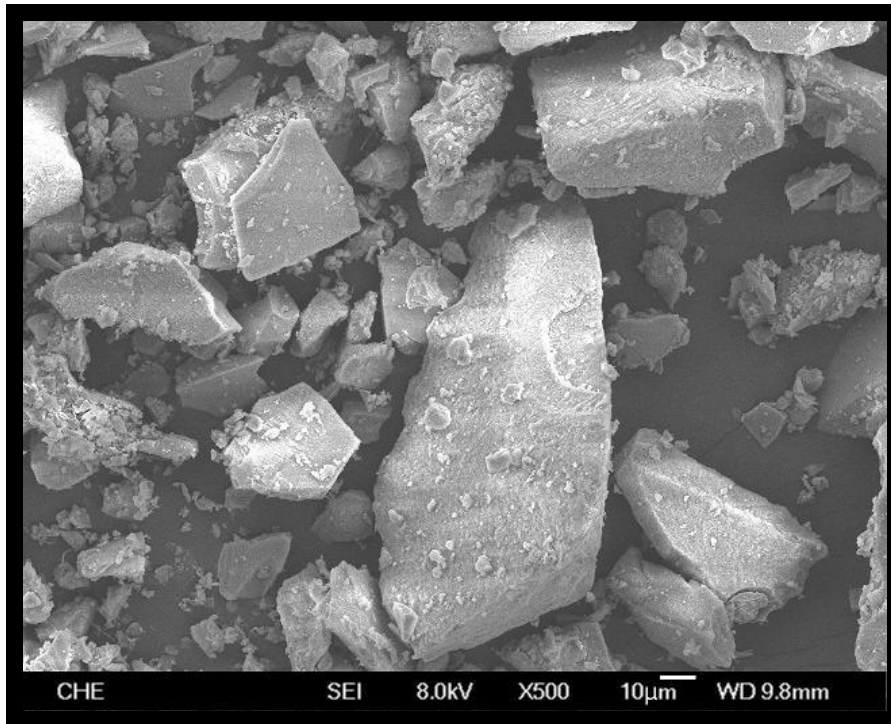


圖 4-14 Ru@SiO₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 500)

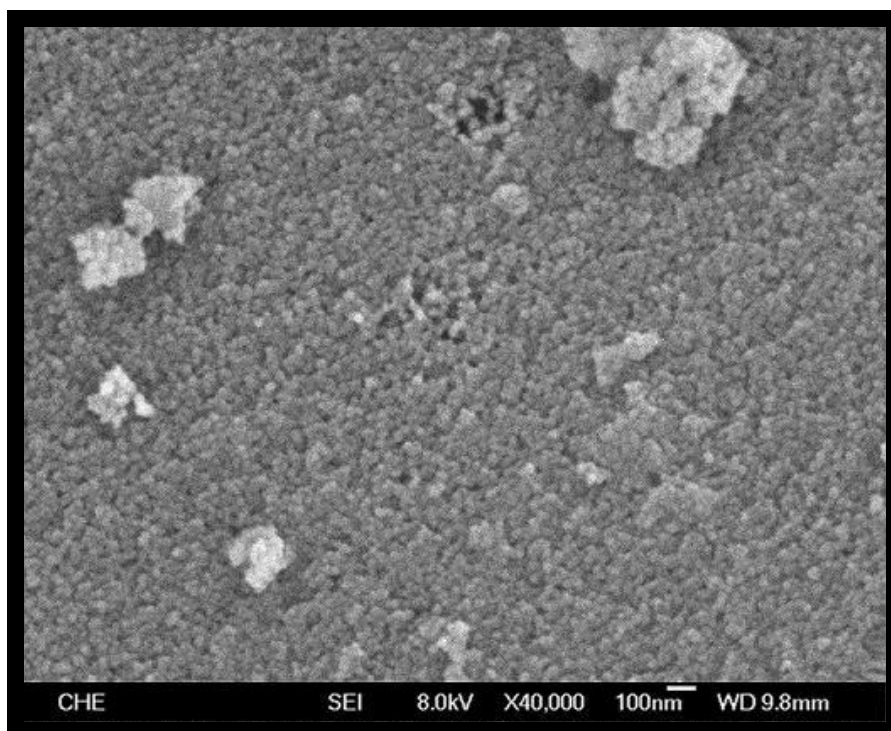


圖 4-15 Ru@SiO₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 40000)

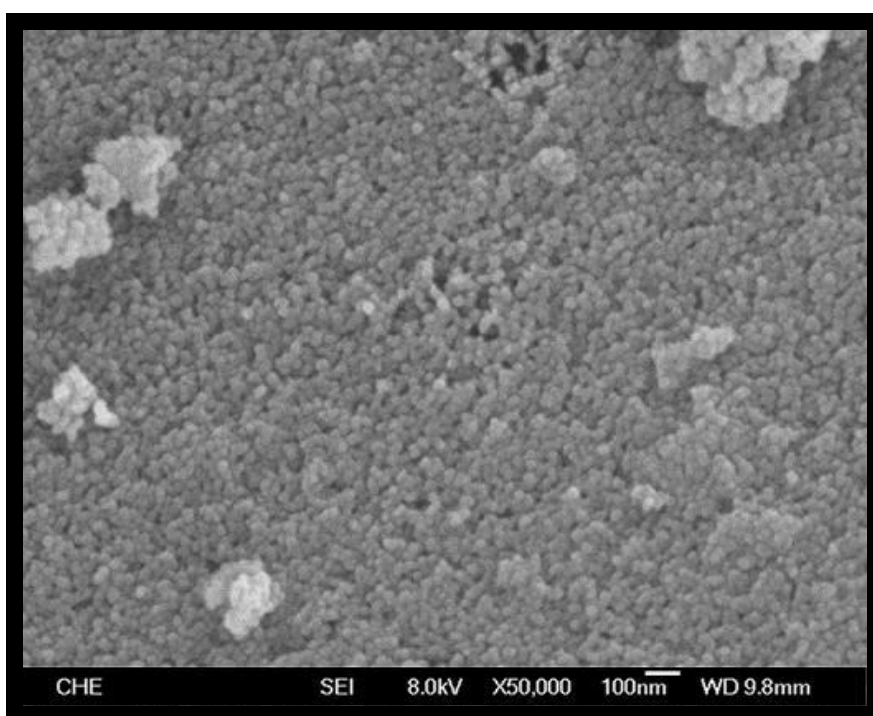


圖 4-16 Ru@SiO₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 50000)

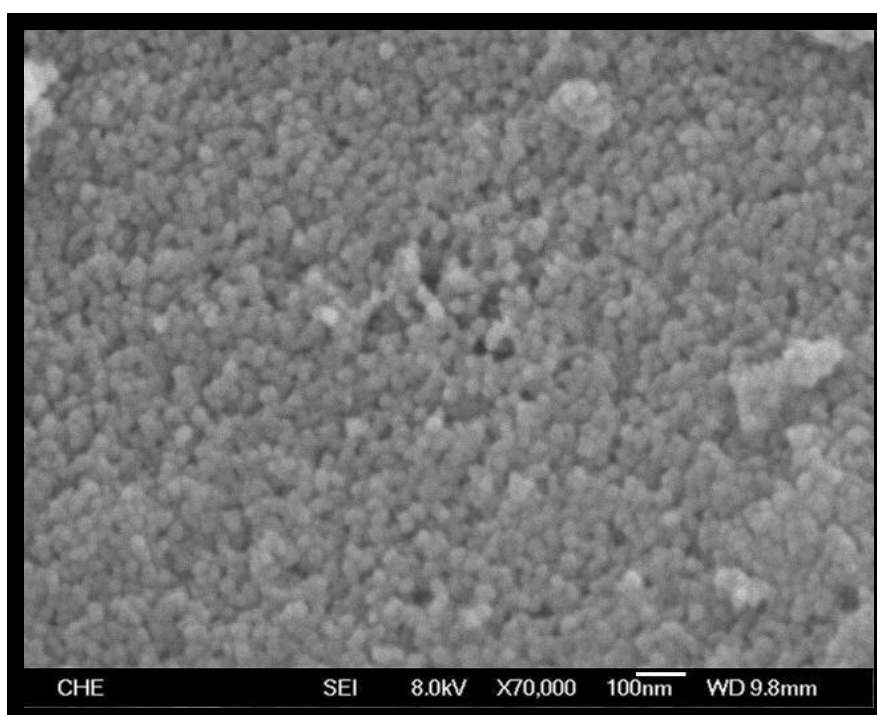


圖 4-17 Ru@SiO₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 70000)

4-3-1-2 Rh@SiO₂ 觸媒

(A) Rh@SiO₂ 觸媒在不同溫度下對氫化反應的影響

表 4-13 及圖 4-18 顯示反應溫度上升，HBA 轉化率明顯提高，尤其在 150°C~180°C，HBA 轉化率從 65% 提升到 96%，HMPA 轉化率在 120°C 已達 99%，表 4-13 及圖 4-19 顯示增加溫度有助於提高 BDO 產率，在 180°C 可以達到 51.03%，MPO 產率則下降，異丁醇上升，不過這裡發現 POH 的產率比之前 Ru@SiO₂ 增加許多，可能是觸媒的選擇性氫化的因素，也有可能從異丁醇裂解變成 POH。

表 4-13 溫度對氫化反應之影響

Temperature	95°C	120°C	150°C	180°C
HBA conversion (%)	24	62	65	96
HMPA conversion (%)	86	99	99	99

Temperature(°C)	yield %						
	BDO	MPO	GBL	POH	異丁醇	THF	副產物
95	10.37	8.51	1.21	5.27	12.12	0.41	10.12
120	31.39	5.24	1.23	18.77	13.54	0.14	7.72
150	30.55	2.55	1.90	20.22	11.91	0.28	6.68
180	51.03	1.13	2.17	22.56	20.85	1.43	2.52

實驗條件

反應時間：3hr	反應物體積：50ml
觸媒重量：0.4 wt%	H ₂ 壓力：1000 psi
反應物 n/i：2	

use 0.4wt% Rh@SiO₂ catalyst on 1000psi

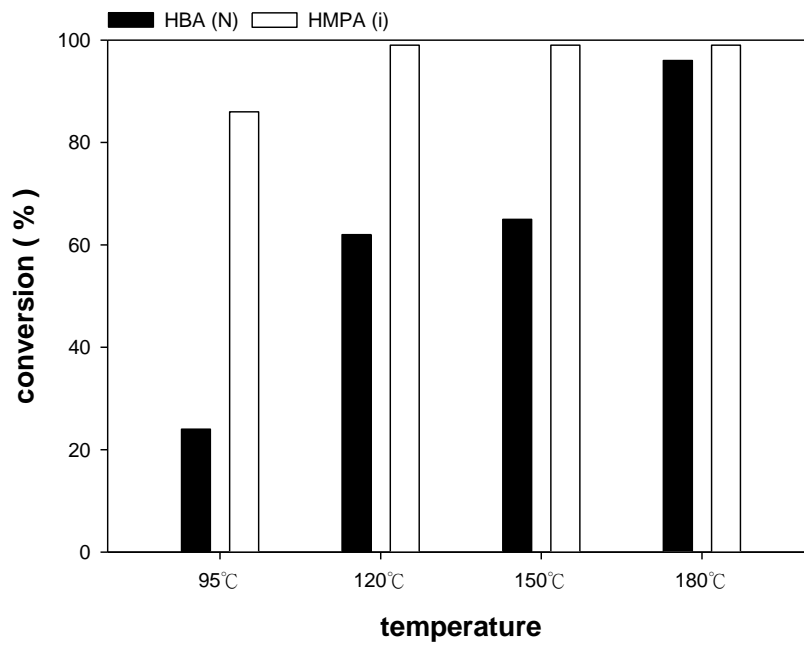


圖 4-18 Rh@SiO₂ 觸媒在不同溫度下之轉化率

use 0.4wt% Rh@SiO₂ catalyst on 1000psi

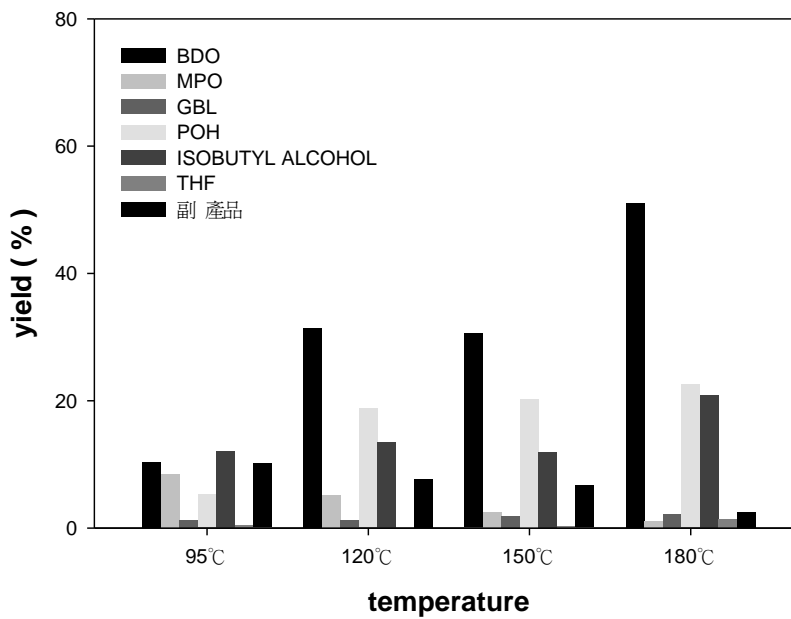


圖 4-19 Rh@SiO₂ 觸媒在不同溫度下之產率

(b) Rh@SiO₂ 觸媒在不同壓力下對氫化反應的影響

表 4-14 及圖 4-20 顯示隨壓力上升有助於 HBA/HMPA 提高轉化率，表 4-14 及圖 4-21 顯示 BDO 與異丁醇產率一樣隨壓力增加而增加，這裡比較特別的是 MPO 的產率變小了，可能是轉化成副產物，1000psi 高壓的反應條件下發現 MPO 不易生成，容易生成異丁醇及其他副產物。

表 4-14 壓力對氫化反應之影響

Pressure	400psi	800psi	1000psi
HBA conversion (%)	63	89	96
HMPA conversion (%)	99	99	99

Pressure(psi)	yield %						
	BDO	MPO	GBL	POH	異丁醇	THF	副產物
400psi	25.28	0.86	2.44	17.63	12.29	0.91	18.47
800psi	30.55	0.88	2.35	16.84	16.29	2.06	8.01
1000psi	51.03	1.13	2.17	22.56	20.85	1.43	2.52

實驗條件

反應時間：3hr	反應物體積：50ml
觸媒重量：0.4 wt%	溫度：120°C
反應物 n/i : 2	

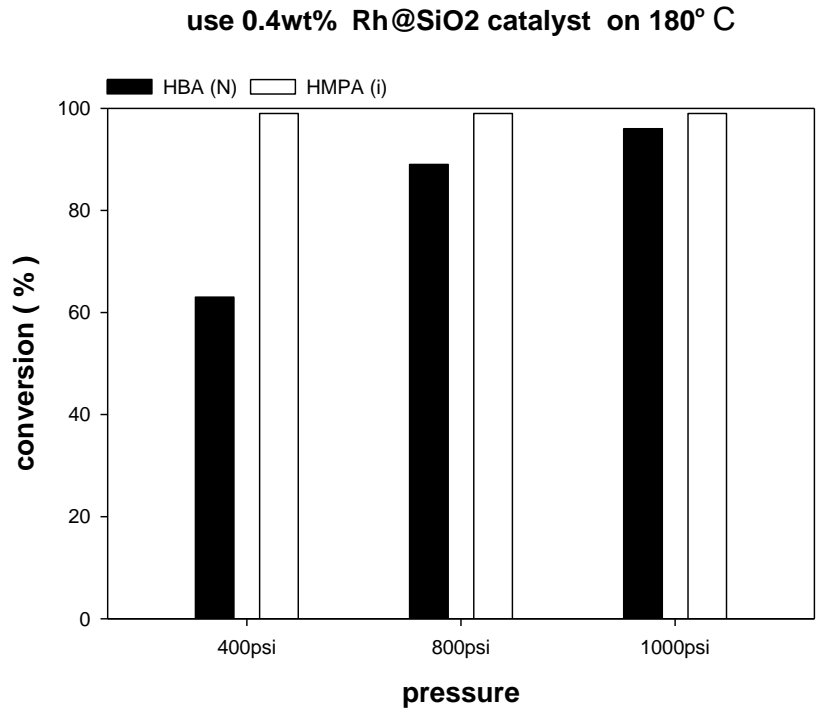


圖 4-20 Rh@SiO₂ 觸媒在不同壓力下之轉化率

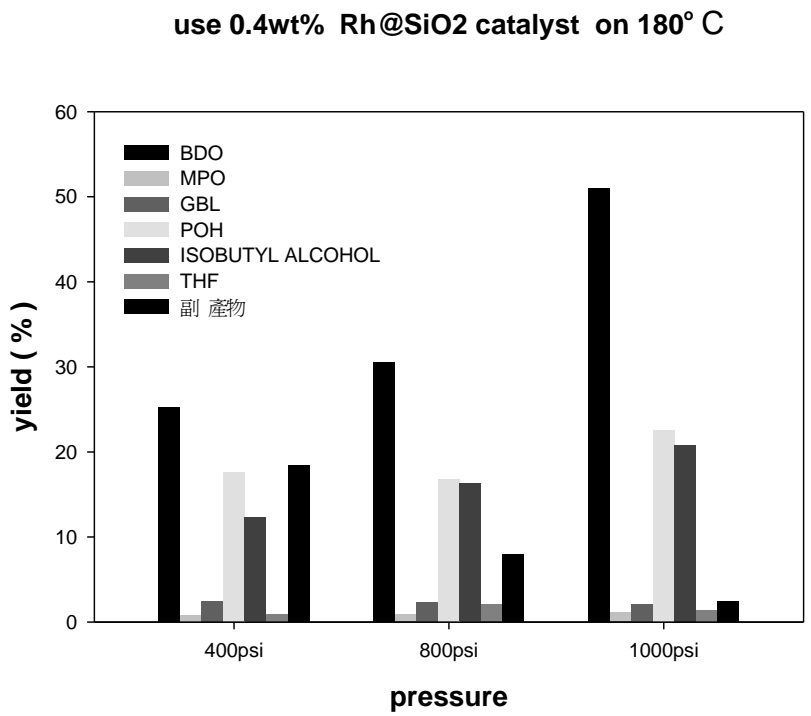


圖 4-21 Rh@SiO₂ 觸媒在不同壓力下之產率

(C) 銻化合物負載於 SiO₂ 上之 XRD 分析

圖 4-22 為 Rh@SiO₂ 觸媒 XRD 上分析圖，分析得到其特徵繞射峰在 $2\theta = 14^\circ, 22^\circ, 41^\circ, 44^\circ, 45^\circ, 48^\circ, 56^\circ, 65^\circ, 70^\circ$ 。

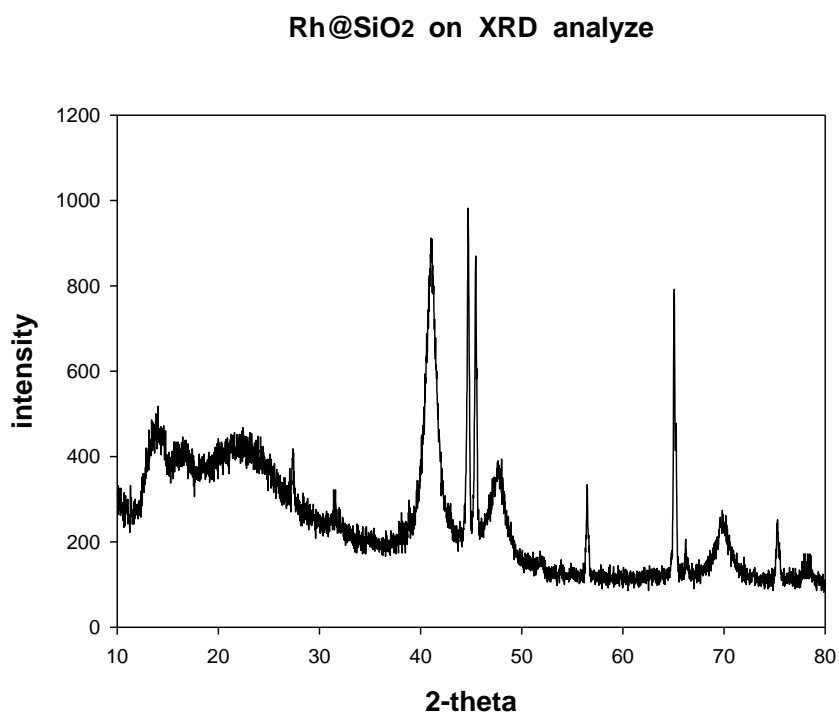


圖 4-22 Rh@SiO₂ 觸媒 XRD 圖

(D) Rh@SiO₂ 觸媒之 SEM 分析

圖 4-23 至圖 4-26 中是利用空氣鍛燒 400°C 的 Rh@SiO₂ 觸媒之 SEM 圖，在圖 4-23 可以看出放大 5000 倍率的 SEM 中，Rh 觸媒呈現很密集的排列在一起而且是形成一大塊的觸媒，在圖 4-25 與圖 4-26 各別為放大 20000、30000 倍，這此倍率我發現可以更清楚看到 Rh@SiO₂ 觸媒的形狀，一顆一顆的連接在一起，而且跟 Ru@SiO₂ 一樣有很多小空隙。

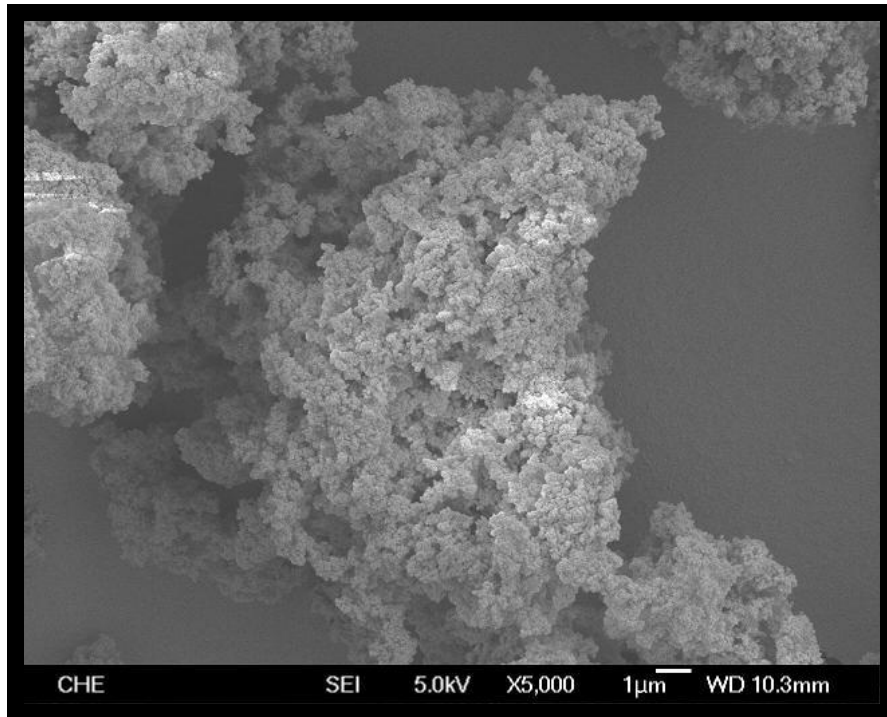


圖 4-23 Rh@SiO₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 5000)

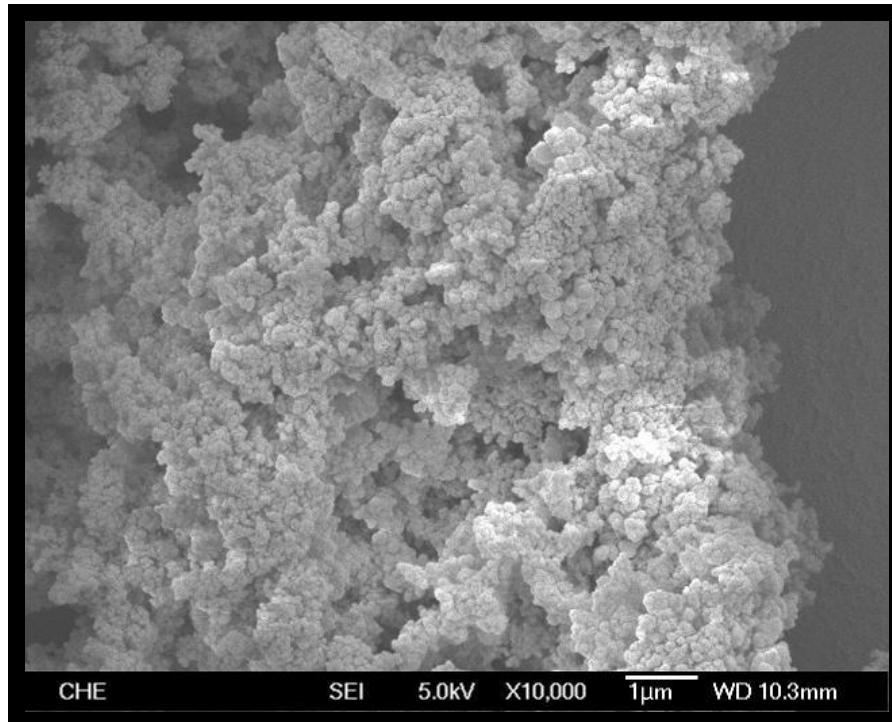


圖 4-24 Rh@SiO₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 10000)

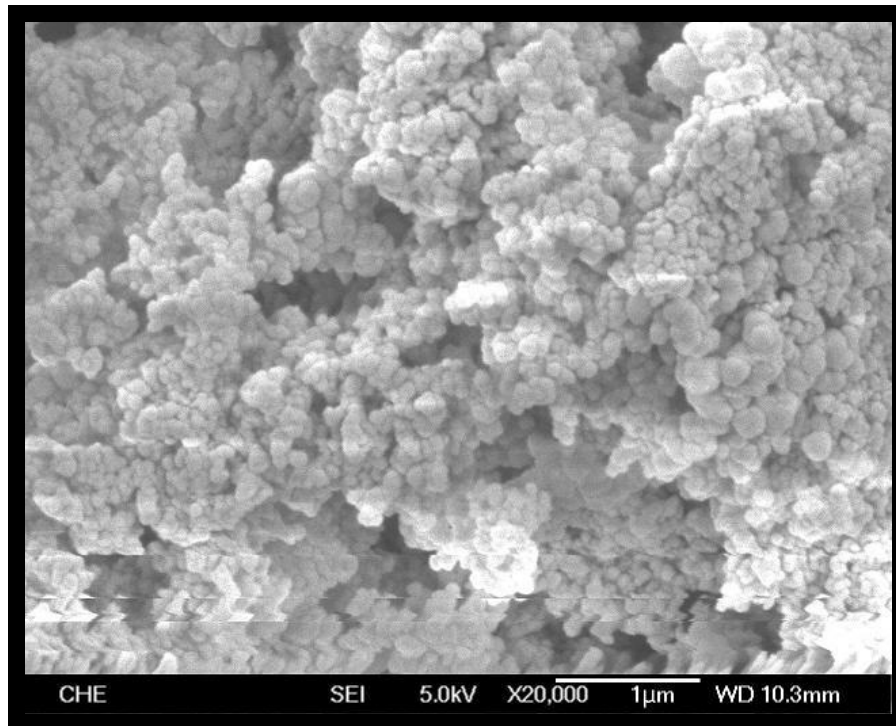


圖 4-25 Rh@SiO₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 20000)

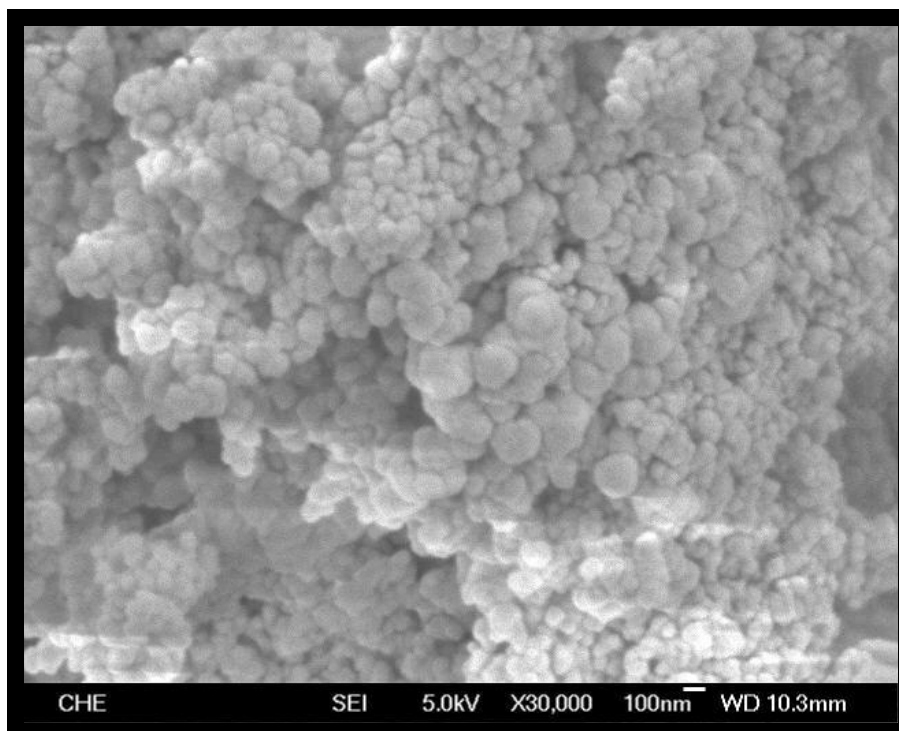


圖 4-26 Rh@SiO₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 30000)

4-3-1-3 Pd@SiO₂ 觸媒

(A) Pd@SiO₂ 觸媒在不同溫度下對氫化反應的影響

表 4-15 及圖 4-27 顯示 Pd@SiO₂ 隨溫度上升，HBA 與 HMPA 轉化率均有提高，表 4-15 及圖 4-28 顯示鈀金屬和鈳與銱金屬有了比較不一樣的變化，這裡異丁醇並沒有隨溫度上升而產率增加，反而是 POH 隨溫度上升增加了產率，可能 POH 是由異丁醇過度催化而導至產率增加，也有可能是鈀金屬觸媒的選擇性因素得到此結果。

表 4-15 溫度對氫化反應之影響

Temperature	95°C	120°C	150°C	180°C
HBA conversion (%)	25	39	63	83
HMPA conversion (%)	95	98	99	99

Temperature(°C)	yield %						
	BDO	MPO	GBL	POH	異丁醇	THF	副產物
95	3.79	1.94	0.91	3.47	12.10	0.76	27.54
120	12.64	2.56	1.32	7.22	12.55	0.14	22.67
150	34.39	0.55	1.91	19.40	13.71	0.31	12.42
180	41.20	0.22	3.36	26.18	12.40	1.88	6.11

實驗條件

反應時間：3hr	反應物體積：50ml
觸媒重量：0.4 wt%	H ₂ 壓力：1000 psi
反應物 n/i：2	

use 0.4wt% Pd@SiO₂ catalyst on 1000psi

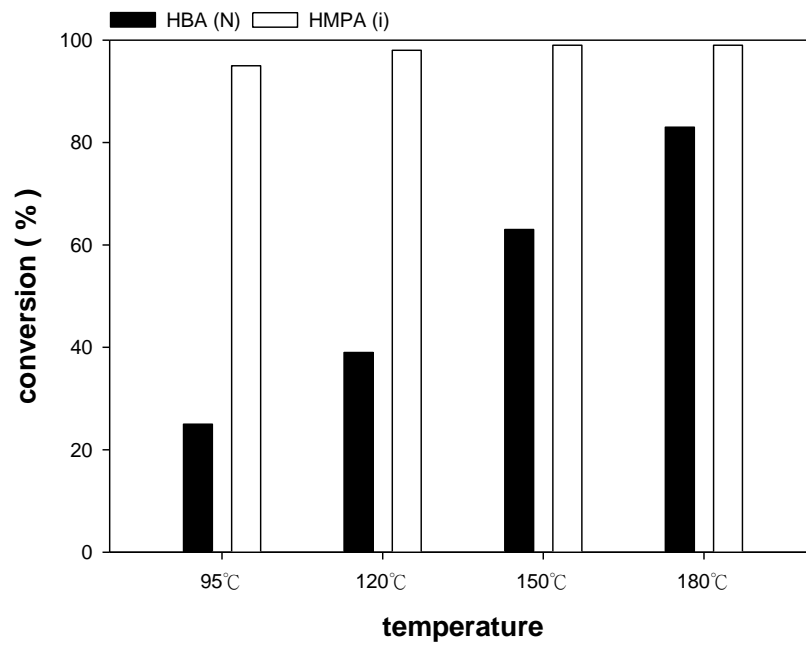


圖 4-27 Pd@SiO₂ 觸媒在不同溫度下之轉化率

use 0.4wt% Pd@SiO₂ catalyst on 1000psi

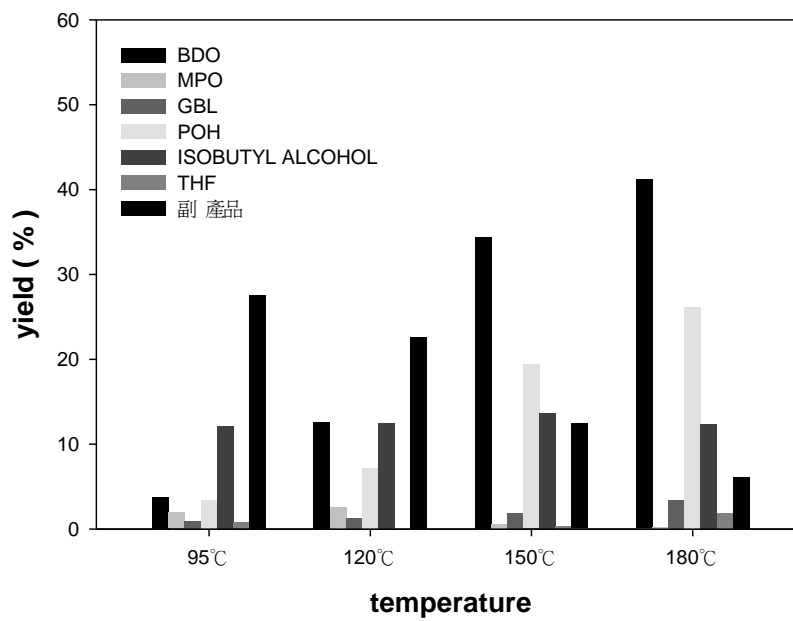


圖 4-28 Pd@SiO₂ 觸媒在不同溫度下之產率

(B) Pd@SiO₂ 觸媒在不同壓力下對氫化反應的影響

表 4-16 及圖 4-29 顯示鈀金屬觸媒隨壓力增加對 HBA 與 HMPA 轉化率的提升是有效果的，表 4-16 及圖 4-30 顯示在低壓得到比較多的副產品，這與之前的鈳跟銻金屬差異性比較大，可是能鈀金屬選擇性氫化的關係，使用 Pd@SiO₂ 觸媒增加壓力反應一樣可以提高 BDO 的產率。

表 4-16 壓力對氫化反應之影響

Pressure	400psi	800psi	1000psi
HBA conversion (%)	44	69	83
HMPA conversion (%)	99	99	99

Pressure(psi)	yield %						
	BDO	MPO	GBL	POH	異丁醇	THF	副產物
400psi	17.25	2.56	2.33	10.65	3.63	3.87	17.56
800psi	18.32	2.55	1.50	21.08	12.37	1.79	10.12
1000psi	41.20	0.22	3.36	26.18	12.4	1.88	6.11

實驗條件

反應時間：3hr	反應物體積：50ml
觸媒重量：0.4 wt%	溫度：180°C
反應物 n/i：2	

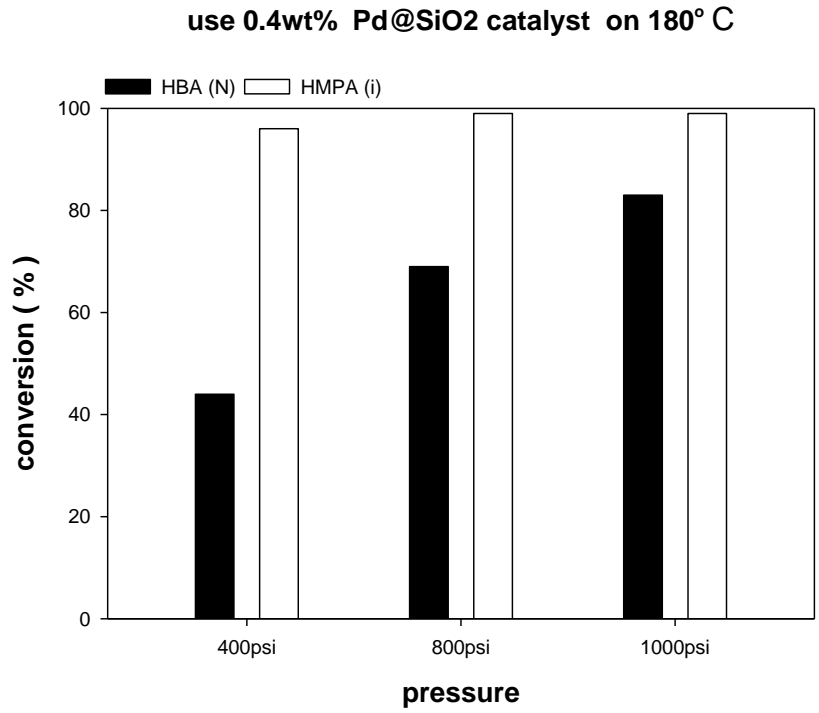


圖 4-29 Pd@SiO₂ 觸媒在不同壓力下之轉化率

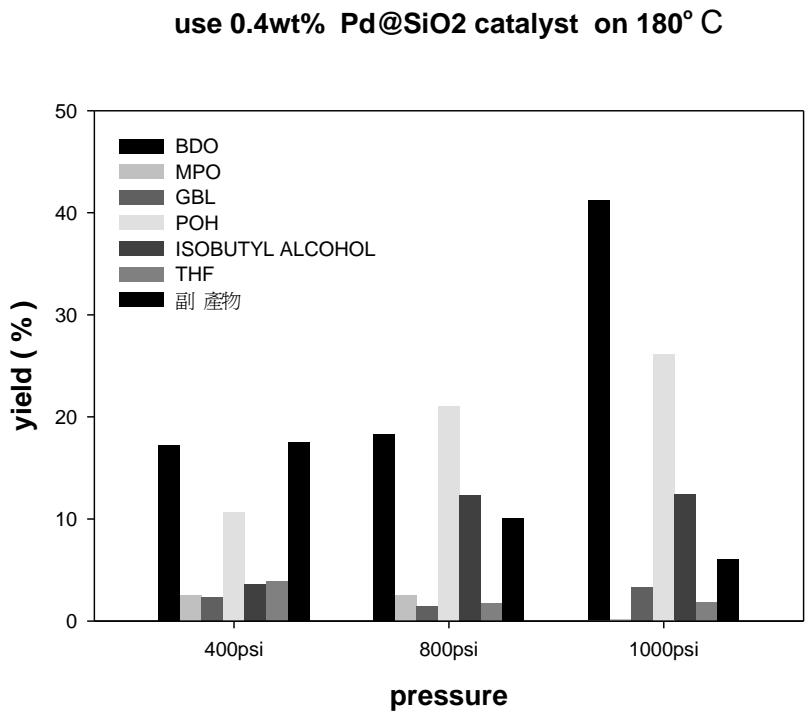


圖 4-30 Pd@SiO₂ 觸媒在不同壓力下之產率

(C) 鈀化合物負載於 SiO₂ 上之 XRD 分析

圖 4-31 為 Pd@SiO₂ 觸媒之 XRD 分析圖，分析得到其特徵繞射峰在 $2\theta = 14^\circ, 21^\circ, 40^\circ, 46^\circ, 68^\circ$ 。

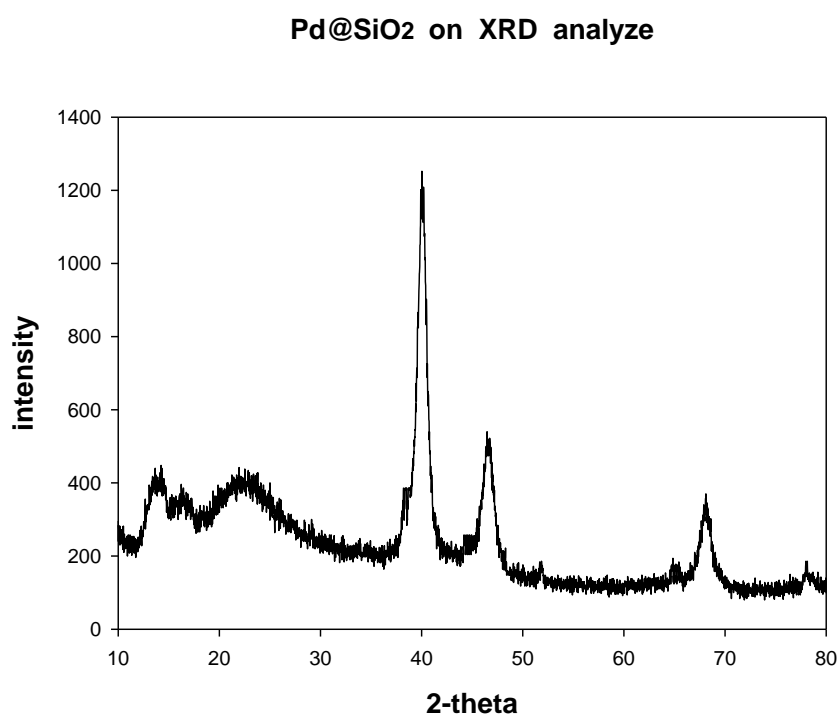


圖 4-31 Pd@SiO₂ 觸媒 XRD 圖

(D) Pd@SiO₂ 觸媒之 SEM 分析

圖 4-32 至 4-35 中是利用空氣鍛燒 400°C 的 Pd@SiO₂ 觸媒之 SEM 圖，圖 4-32 是放大 1000 倍率下的 SEM 圖中，可以看到許多微小的黑點，這個是觸媒間的空隙，圖 4-34 中是 10000 倍的倍率，顯示觸媒是分佈的很均勻，在外圍的任何位置皆是長的一模一樣，圖 4-35 中放大 30000 倍，跟前面所做的 Rh、Ru 觸媒一樣擁有微小的圓球形狀，這一顆一顆圓球可能是由小更小的圓球所組成。

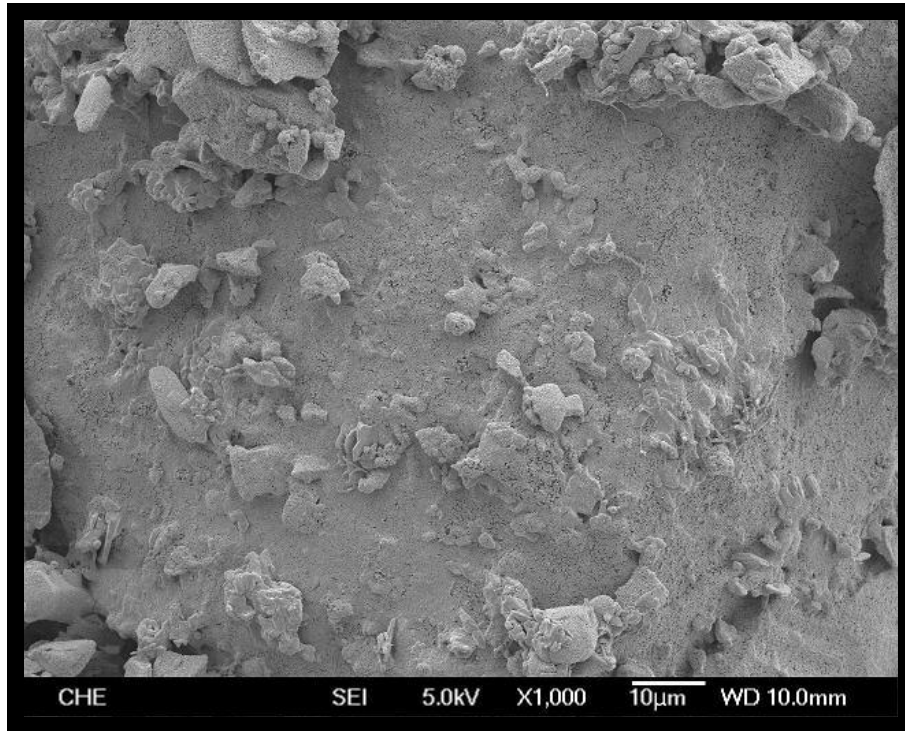


圖 4-32 Pd@SiO₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 1000)

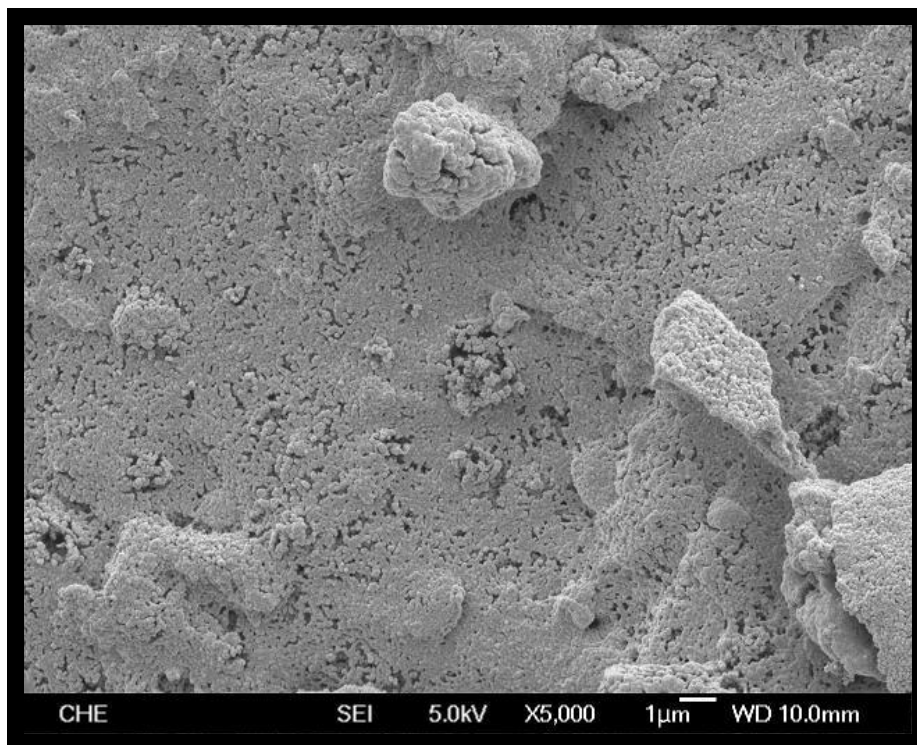


圖 4-33 Pd@SiO₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 5000)

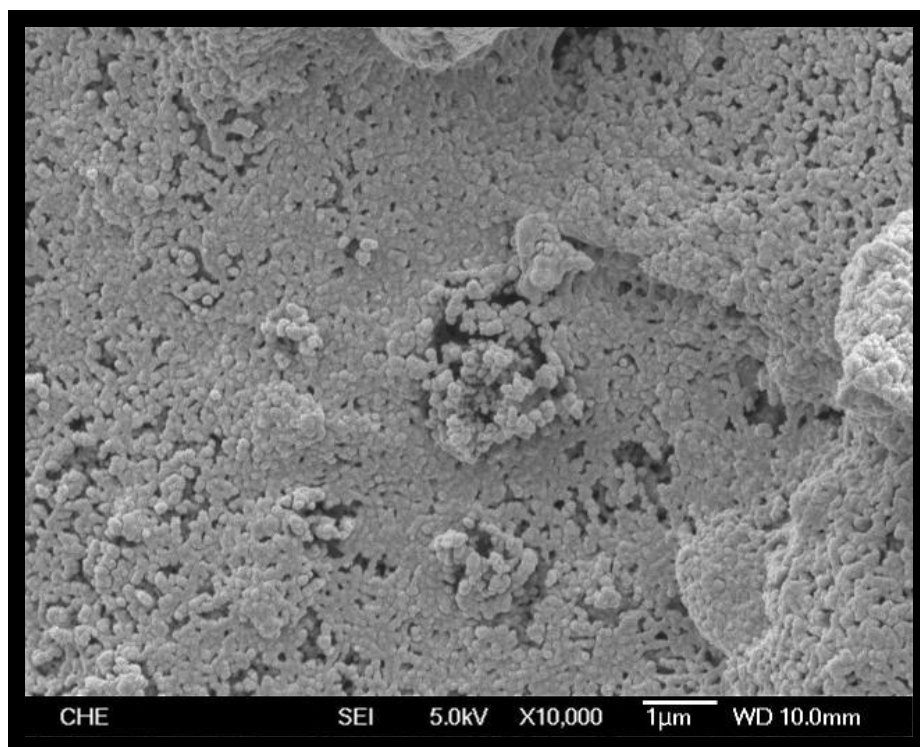


圖 4-34 Pd@SiO₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 10000)

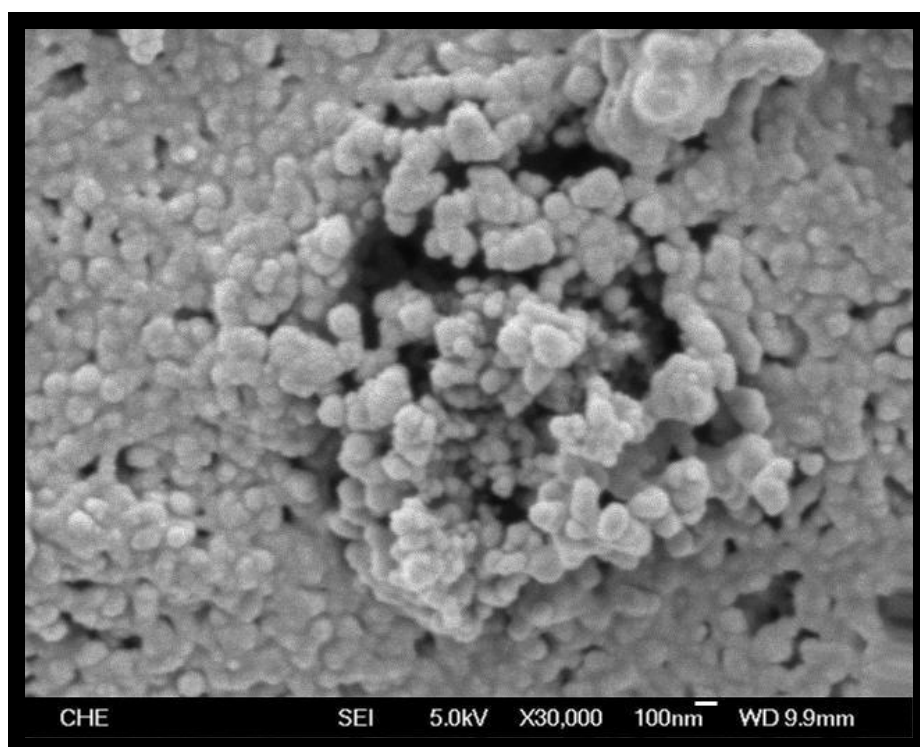


圖 4-35 Pd@SiO₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 30000)

4-3-1-4 Pt@SiO₂ 觸媒

(A) Pt@SiO₂ 觸媒在不同溫度下對氫化反應的影響

表 4-17 及圖 4-36 顯示低溫下 Pt@SiO₂ 轉化率很差，溫度在 150°C 以上轉化率就明顯的提高，需要高溫的環境比較容易讓鉑金屬催化 HBA，表 4-17 及圖 4-37 顯示 BDO 的產率一樣隨著溫度上升而增加，我發現鉑觸媒跟表 4-10 鈦觸媒的選擇性很相似，不過鉑觸媒需要比較高的反應溫度，值得我們去探討鉑觸媒是不是有更好的方法使他的反應速率更快。

表 4-17 溫度對氫化反應之影響

Temperature	95°C	120°C	150°C	180°C
HBA conversion (%)	21	67	78	87
HMPA conversion (%)	62	72	88	99

Temperature(°C)	yield %						
	BDO	MPO	GBL	POH	異丁醇	THF	副產物
95	14.45	17.11	0.35	0.22	2.07	0.11	0
120	40.10	16.83	0.81	0.26	4.60	0.13	0
150	48.22	10.71	1.32	2.19	18.63	0.72	0
180	54.60	1.53	1.94	5.42	25.94	1.00	2.31

實驗條件

反應時間：3hr	反應物體積：50ml
觸媒重量：0.4 wt%	H ₂ 壓力：1000 psi
反應物 n/i：2	

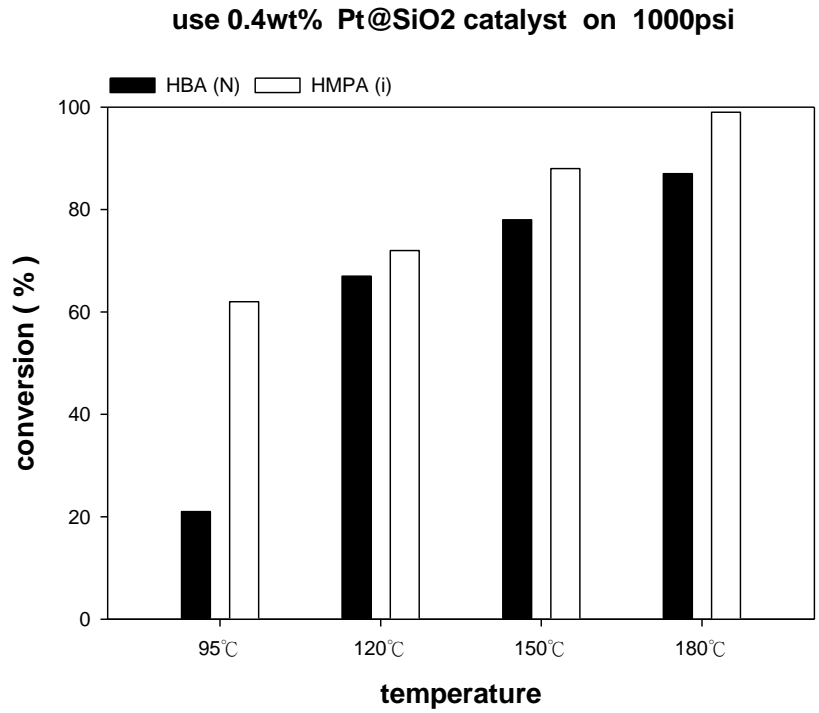


圖 4-36 Pt@SiO₂ 觸媒在不同溫度下之轉化率

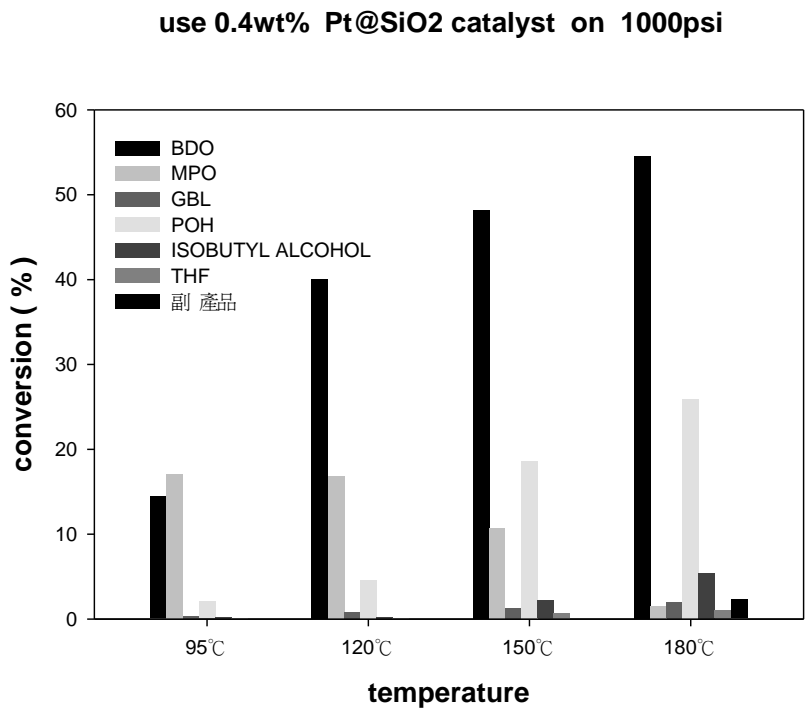


圖 4-37 Pt@SiO₂ 觸媒在不同溫度下之產率

(B) Pt@SiO₂ 觸媒在不同壓力下對氫化反應的影響

表 4-18 及圖 4-38 顯示 HBA 的轉化率隨壓力之增加而上升，HMPA 則表中之三個壓力都有達到 99% 轉化率，在 4-18 及圖 4-39 顯示 BDO 的產率也是隨壓力上升而增加，在不同壓力下，異丁醇的產率相差不大，不過在 1000psi 下丙醇有很大的減少，猜測是鉑觸媒在高壓狀況下比較容易生成 BDO。

表 4-18 壓力對氫化反應之影響

Pressure	400psi	800psi	1000psi
HBA conversion (%)	65	76	87
HMPA conversion (%)	99	99	99

Pressure(psi)	yield %						
	BDO	MPO	GBL	POH	異丁醇	THF	副產物
400psi	22.19	2.96	2.14	21.65	24.47	0.55	6.35
800psi	24.39	0.90	3.64	22.53	26.44	1.00	5.48
1000psi	54.60	1.53	1.94	5.42	25.94	1.00	2.31

實驗條件

反應時間：3hr	反應物體積：50ml
觸媒重量：0.4 wt%	溫度：180°C
反應物 n/i：2	

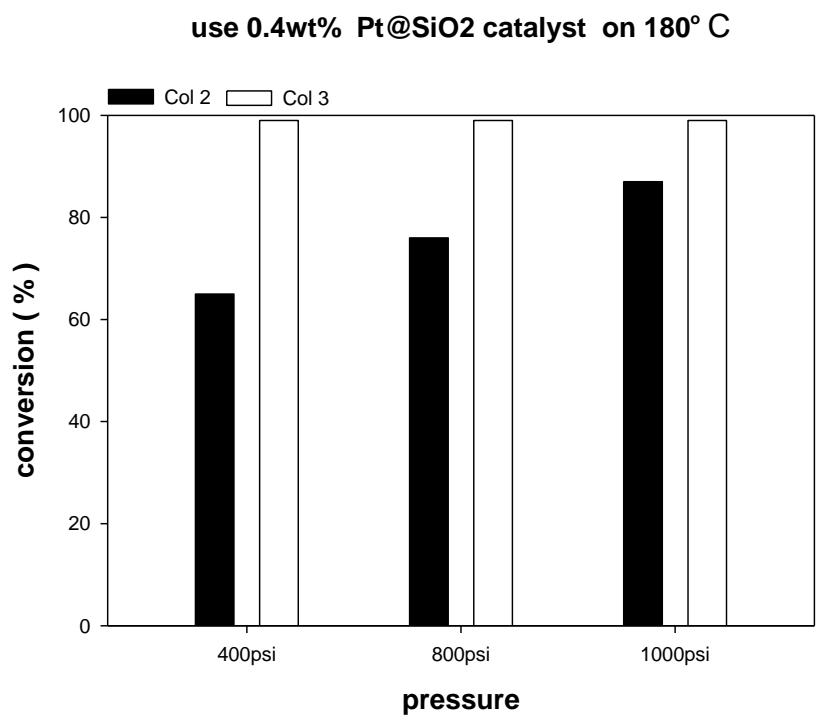


圖 4-38 Pt@SiO₂ 觸媒在不同壓力下之轉化率

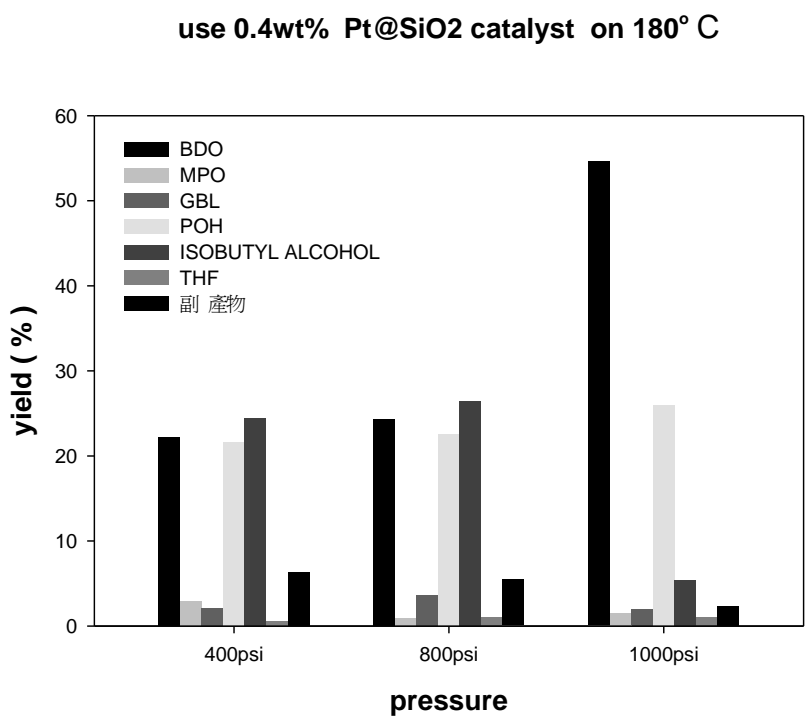


圖 4-39 Pt@SiO₂ 觸媒在不同壓力下之產率

(C) 鉑化合物負載於 SiO₂ 上之 XRD 分析

圖 4-40 為 Pt@SiO₂ 觸媒 XRD 分析圖，分析得到其特徵繞射峰在 $2\theta = 40^\circ, 46^\circ, 67^\circ$ 。

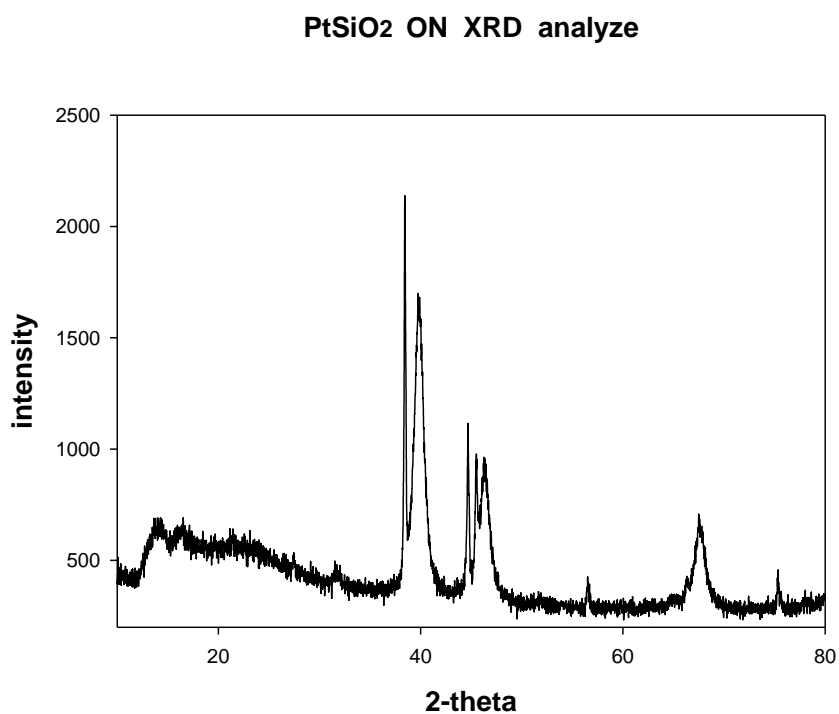


圖 4-40 Pt@SiO₂ 觸媒在 XRD 圖

(D) Pt@SiO₂ 觸媒之 SEM 分析

圖 4-41 至圖 4-44 中是利用空氣鍛燒 400°C 的 Pt@SiO₂ 觸媒之 SEM 圖，圖 4-41 是放大 500 倍的 SEM 圖，觸媒都是一塊塊大塊的，不過大小都差不多，繼續把 SEM 圖放大到 5000 倍，從圖 4-42 可以看出小觸媒球接緊密的接在一起，有一個一個的小黑洞，

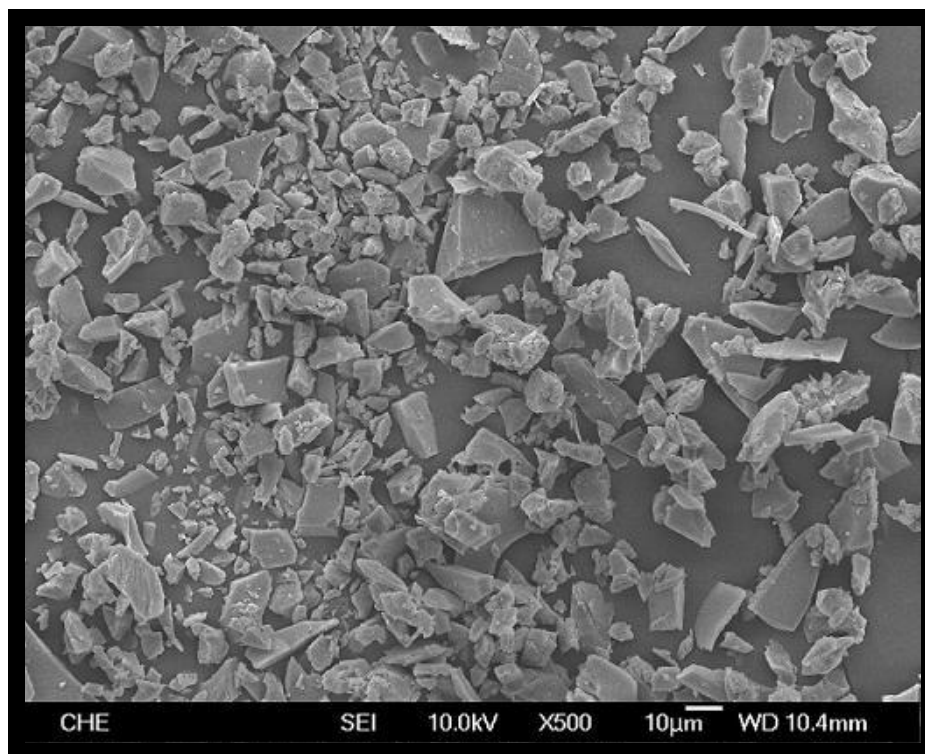


圖 4-41 Pt@SiO₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 500)

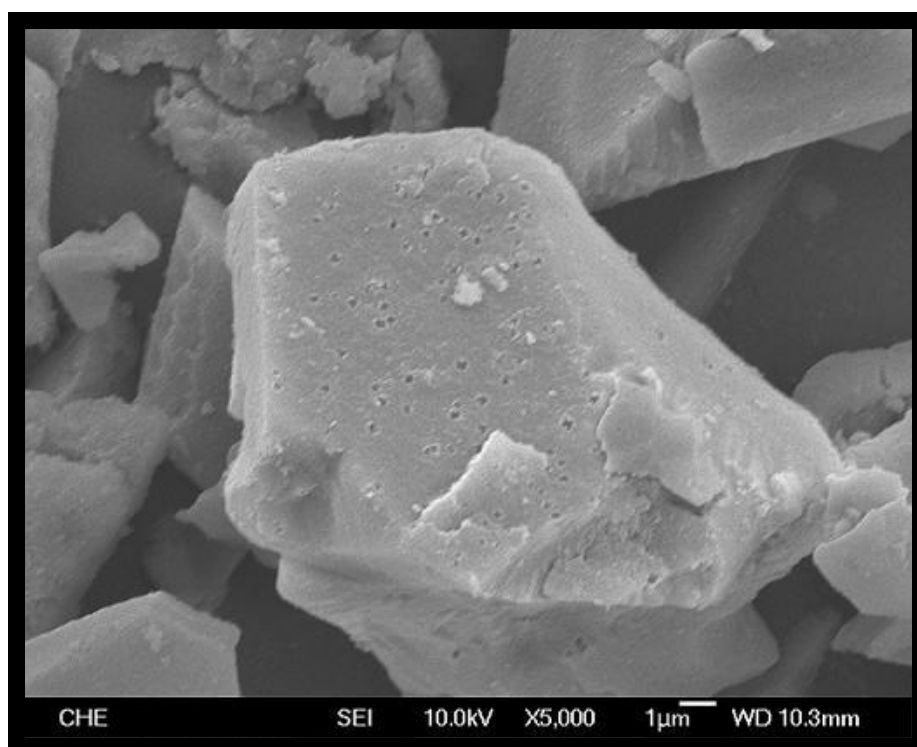


圖 4-42 Pt@SiO₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 5000)

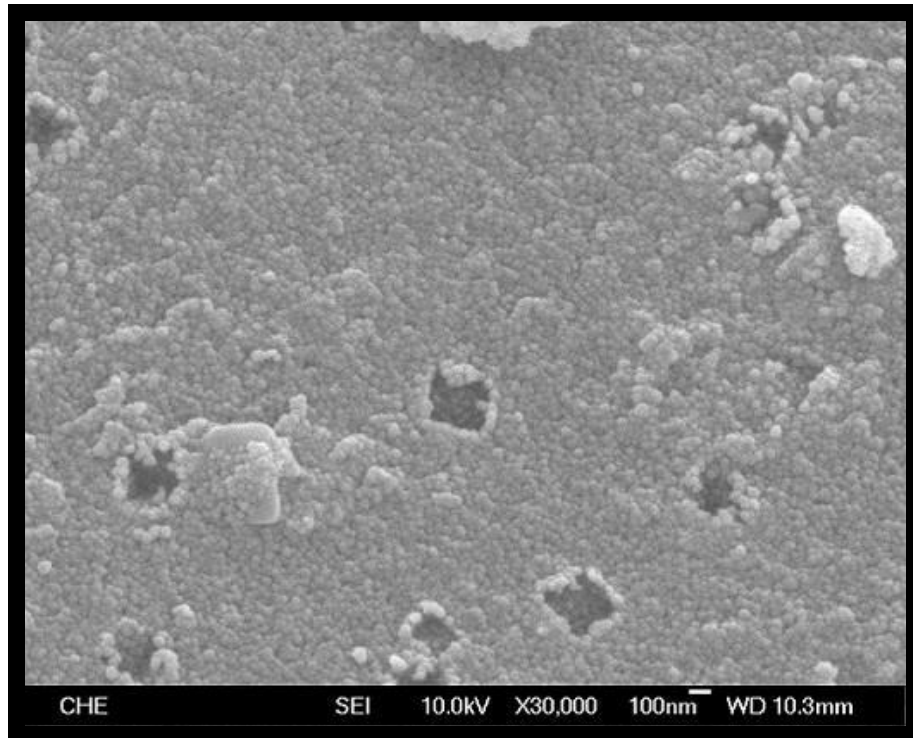


圖 4-43 Pt@SiO₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 30000)

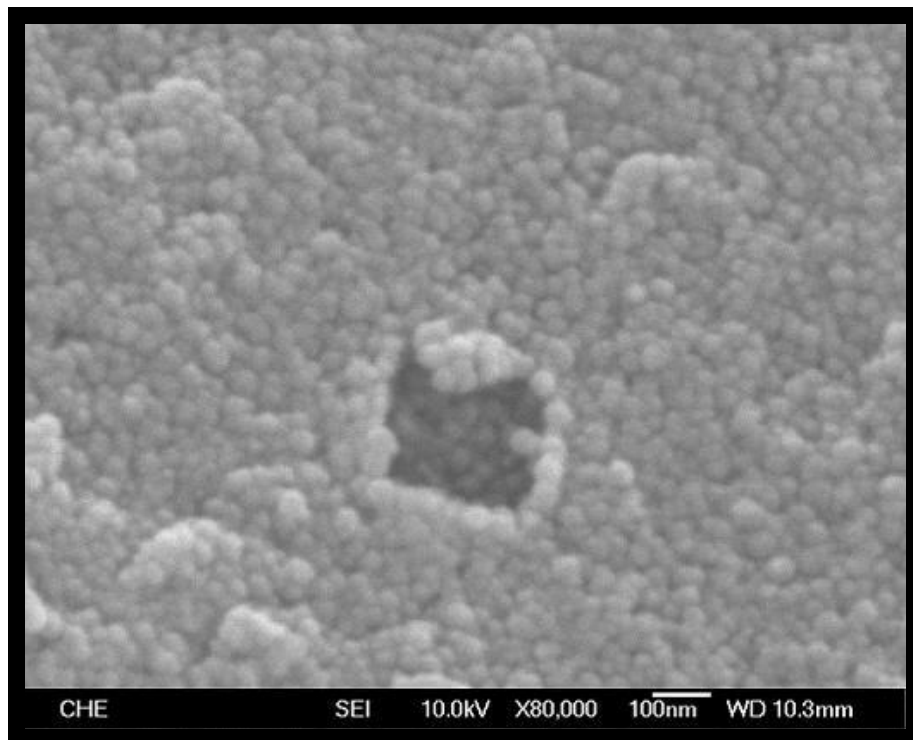


圖 4-44 Pt@SiO₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 80000)

4-3-2 鎳系觸媒在 HBA/HMPA 氫化反應之結果

4-3-2-1 NiAl₂O₃ 觸媒

(A) NiAl₂O₃ 觸媒在不同溫度下對氫化反應的影響

表 4-19 及圖 4-46 顯示 BDO 與 MPO 的產率隨溫度增加而下降，異丁醇產率隨溫度上升而增加，高溫下有利於提高 GBL 的產率，可能是由 BDO 脫氫而使 GBL 的產率上升，THF 產率也有上升的趨勢，應該是由 BDO 脫水而得到 THF。

表 4-19 溫度對氫化反應之影響

Temperature	95°C	120°C	150°C	180°C
HBA conversion (%)	99	99	99	99
HMPA conversion (%)	99	99	99	99

Temperature(°C)	yield %					
	BDO	MPO	GBL	POH	異丁醇	THF
95	51.34	23.80	0.80	12.34	12.24	0.15
120	53.16	7.87	1.21	11.79	23.95	0.13
150	50.23	4.22	2.41	12.01	26.73	0.56
180	47.52	0.57	7.34	10.19	31.26	1.00

實驗條件

反應時間：3hr	反應物體積：50ml
觸媒重量：2 wt%	H ₂ 壓力：1000 psi
反應物 n/i：2	

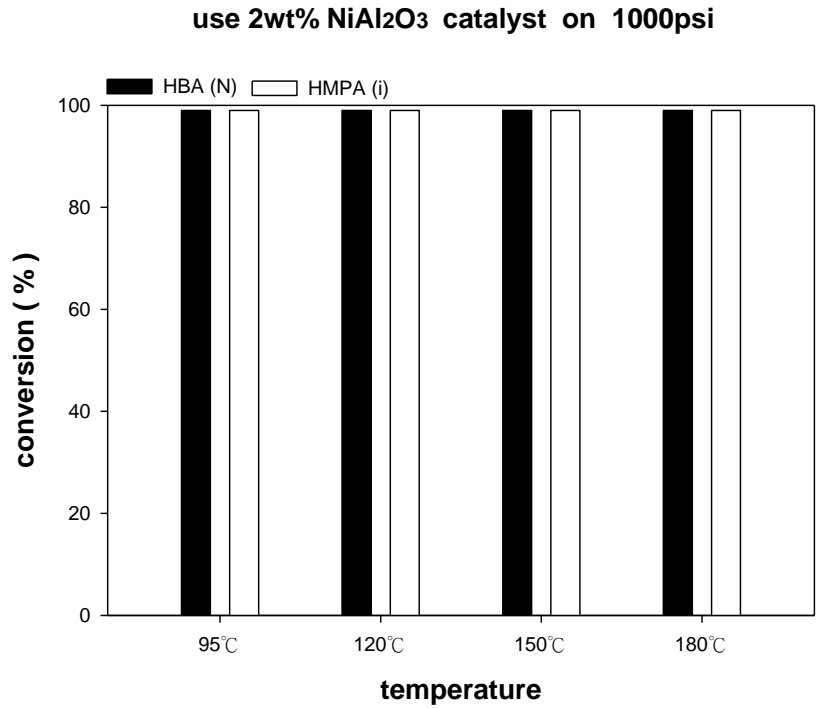


圖 4-45 NiAl₂O₃ 觸媒在不同溫度下之轉化率

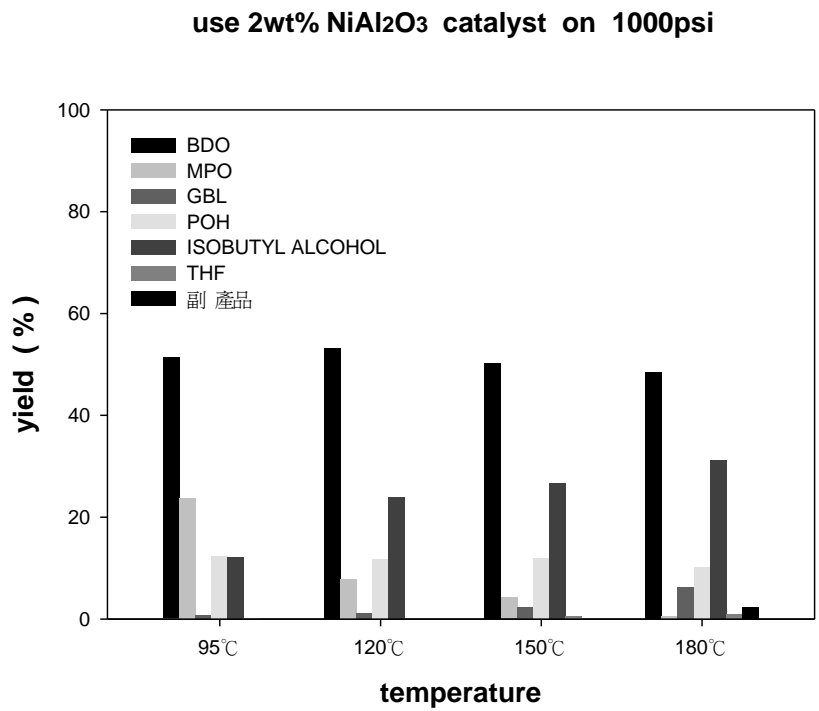


圖 4-46 NiAl₂O₃ 觸媒在不同溫度下之產率

(B) 鎳化合物負載於 Al₂O₃ 上之 XRD 分析

圖 4-47 為 NiAl₂O₃ 觸媒之 XRD 分析圖，分析得到其特徵繞射峰在 $2\theta = 37^\circ, 44^\circ, 52^\circ, 63^\circ, 65^\circ, 76^\circ$ 。

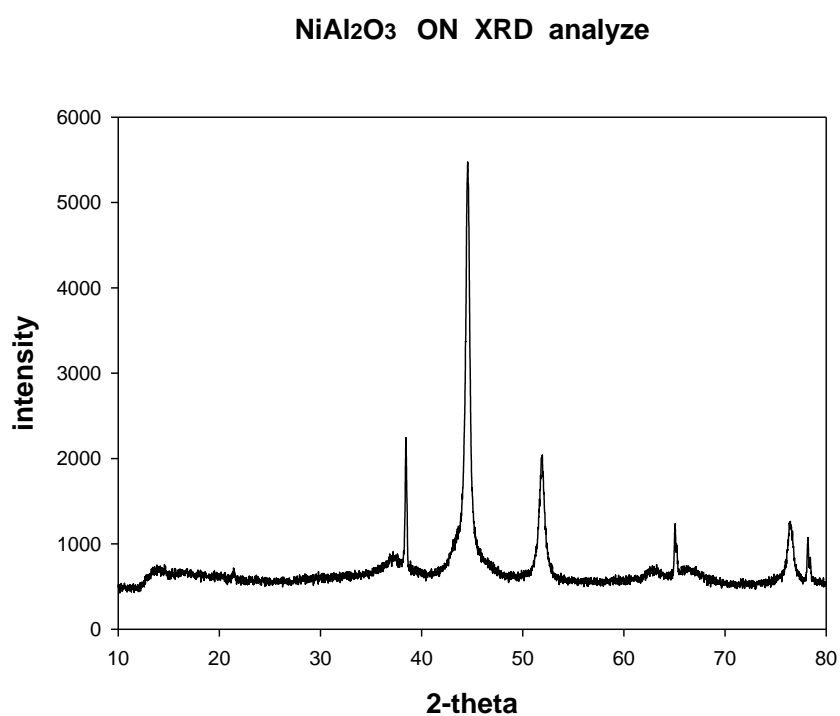


圖 4-47 NiAl₂O₃ 觸媒之 XRD 下之分析

(C) NiAl₂O₃ 觸媒之 SEM 分析

圖 4-48 至圖 4-50 為 NiAl₂O₃ 在不同倍率下所拍攝的 SEM 圖，圖 4-48 中可以看到 NiAl₂O₃ 為一平面，不過把倍率放大後可以看出在平面上有很多凹坑，我認為這些凹凸不平的坑洞很有可能是載體的一平面，活性點可能就是接在這些坑坑洞洞的位子上，或許以更大的倍率可以更清楚的看出觸媒粒子的分佈，反應的結果顯示其催化效能良好，可能是 NiAl₂O₃ 觸媒的比表面積很大，因此觸媒接觸面積多，而得到好的反應效果。

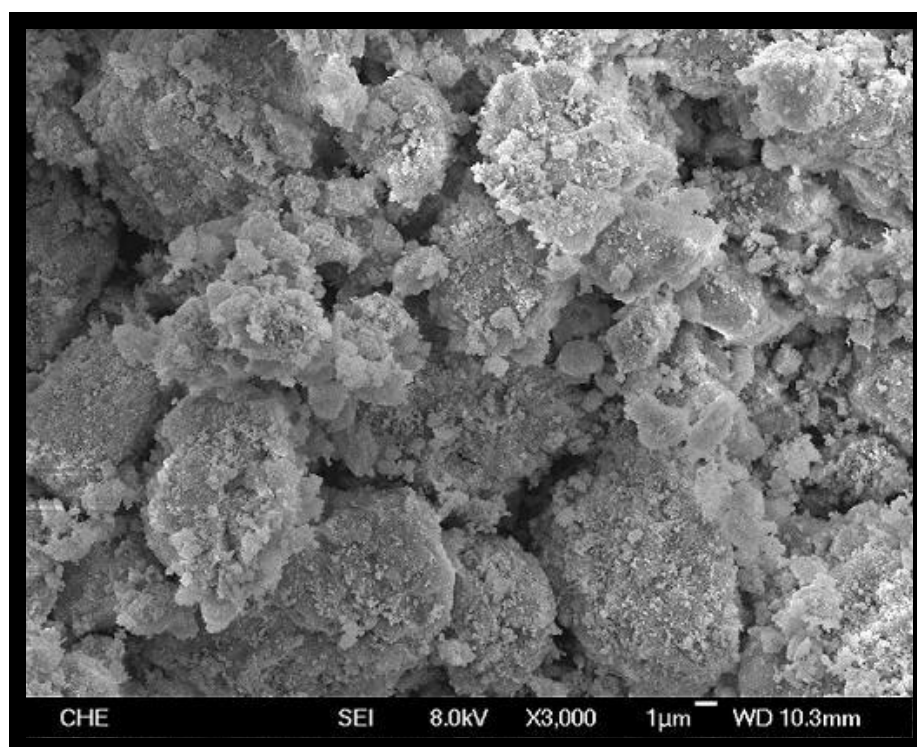


圖 4-48 NiAl₂O₃ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 3000)

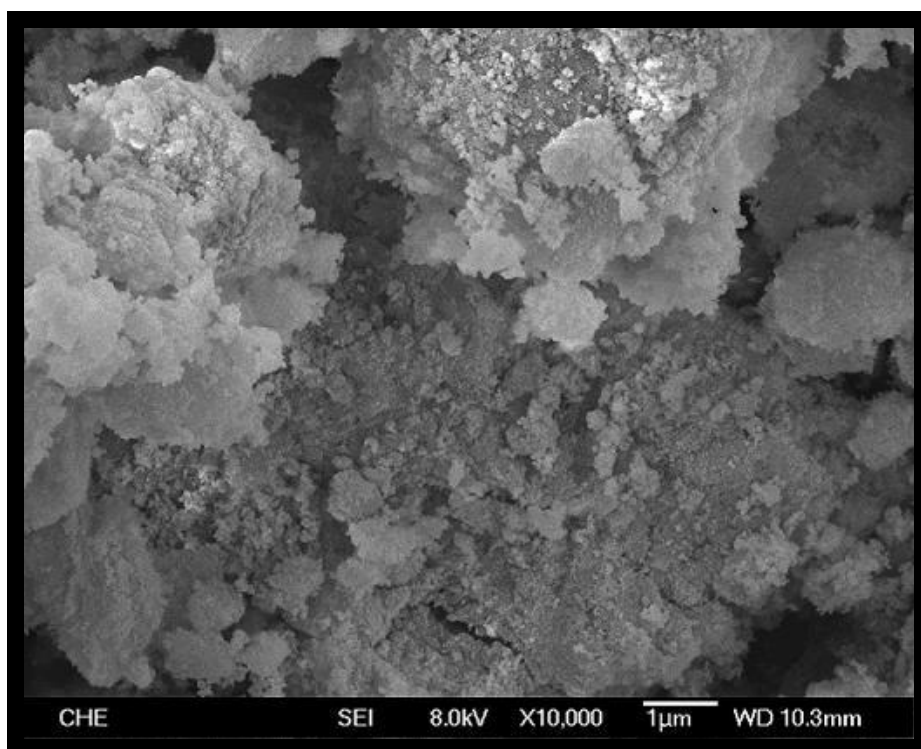


圖 4-49 NiAl₂O₃ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 10000)

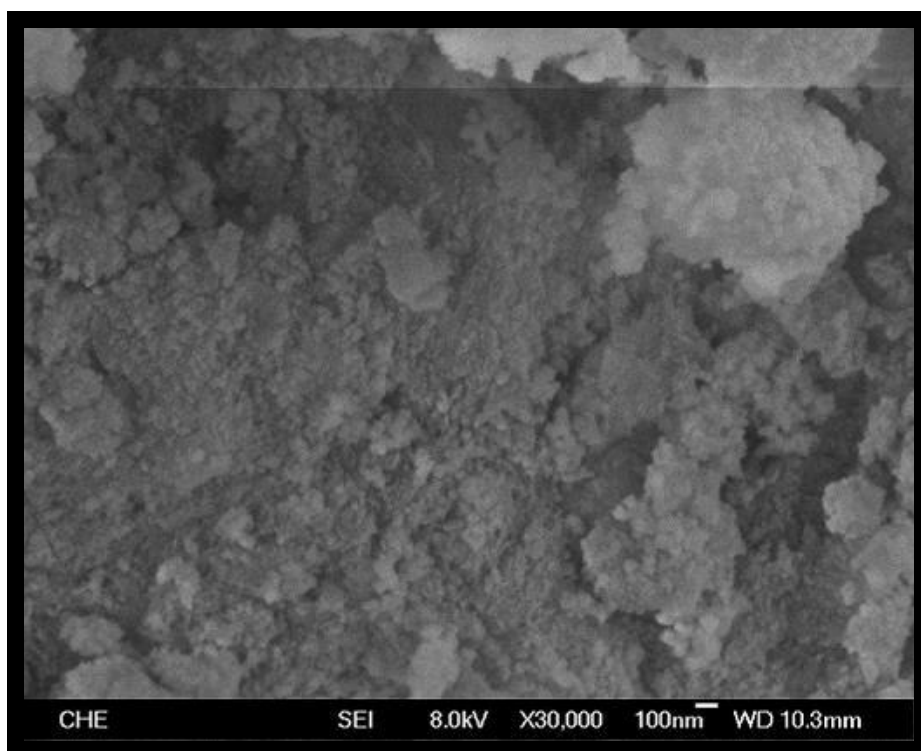


圖 4-50 NiAl₂O₃ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 30000)

4-3-2-2 NiB@SiO₂ 觸媒

(A) NiB@SiO₂ 觸媒在不同溫度下對氫化反應的影響

表 4-20 及圖 4-52 顯示加上載體後的 NiB 觸媒反應後其 BDO 的產率也是隨著溫度升高而增加，不過沒有很顯著的效果，隨著反應溫度之增加 MPO 減少，異丁醇則增加，而副產品隨溫度升高而減少，GBL 與 THF 也有隨溫度升高而產率增加的趨勢。

表 4-20 溫度對氫化反應之影響

Temperature	95°C	120°C	150°C	180°C
HBA conversion (%)	69	78	86	95
HMPA conversion (%)	97	99	99	99

Temperature(°C)	yield %						
	BDO	MPO	GBL	POH	異丁醇	THF	副產物
95	30.64	17.30	0.32	16.67	6.71	0.03	8.56
120	33.35	11.38	0.55	18.53	10.15	0.12	7.39
150	40.67	6.42	1.22	15.72	20.11	0.56	5.91
180	46.57	0.47	2.98	12.54	26.58	1.1	3.89

實驗條件

反應時間：3hr	反應物體積：50ml
觸媒重量：0.4 wt%	H ₂ 壓力：1000 psi
反應物 n/i：2	

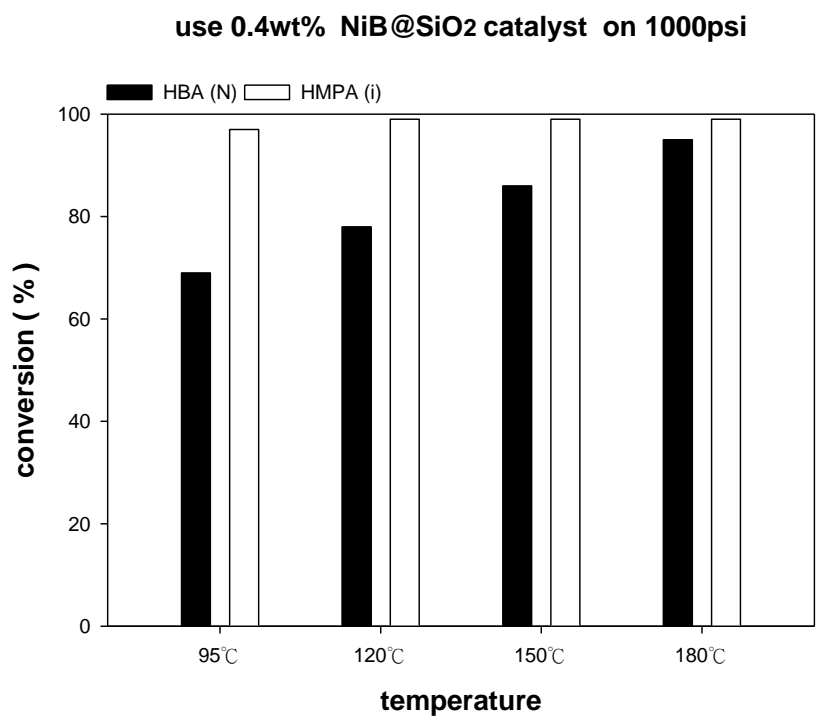


圖 4-51 NiB@SiO₂ 觸媒在不同溫度下之轉化率

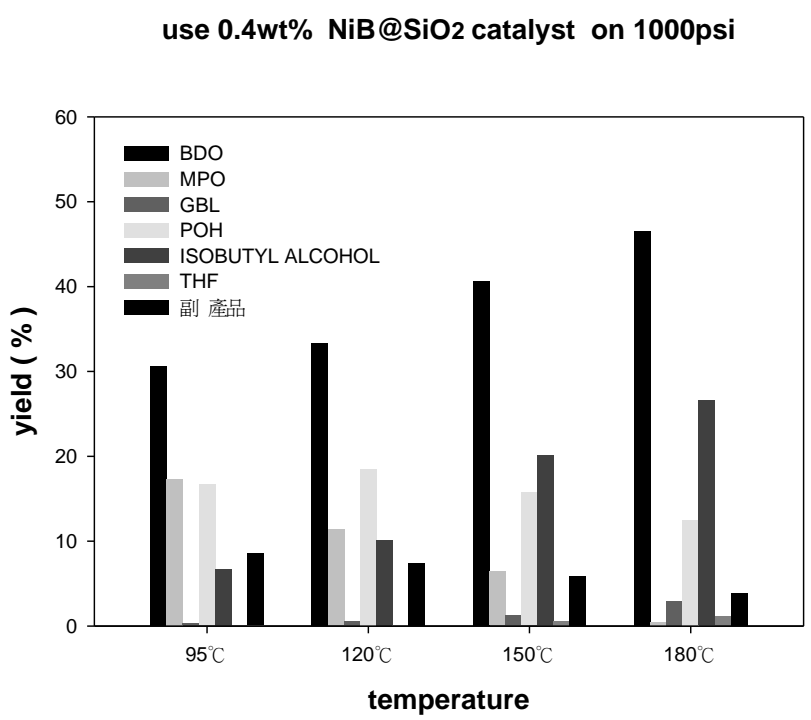


圖 4-52 NiB@SiO₂ 觸媒在不同溫度下之產率

(B) NiB@SiO₂ 觸媒在不同壓力下對氫化反應的影響

表 4-21 及圖 4-54 顯示 BDO 產率隨著壓力增加而上升，POH 則下降，MPO 產率很少，可能生成副產物，隨著壓力之增加副產物減少，異丁醇則增加。

表 4-21 壓力對氫化反應之影響

Pressure	400psi	800psi	1000psi
HBA conversion (%)	73	92	95
HMPA conversion (%)	99	99	99

Pressure(psi)	yield %						
	BDO	MPO	GBL	POH	異丁醇	THF	副產物
400psi	27.54	0.42	2.25	19.66	12.01	0.36	19.16
800psi	39.76	1.36	1.87	18.76	24.01	0.66	6.59
1000psi	46.57	0.47	2.98	12.54	26.58	1.11	2.89

實驗條件

反應時間：3hr	反應物體積：50ml
觸媒重量：0.4 wt%	溫度：180°C
反應物 n/i : 2	

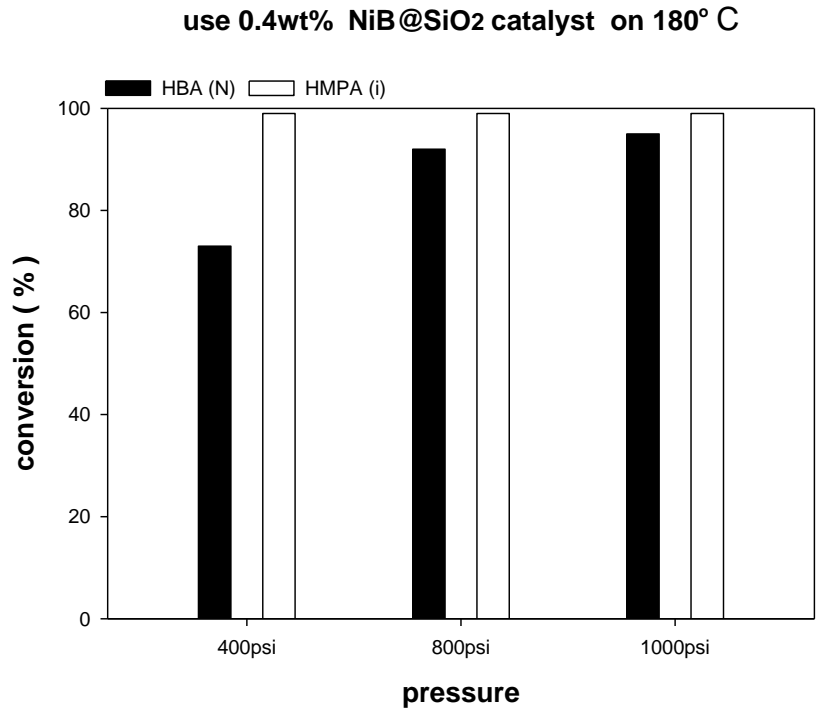


圖 4-53 NiB@SiO₂ 觸媒在不同壓力下之轉化率

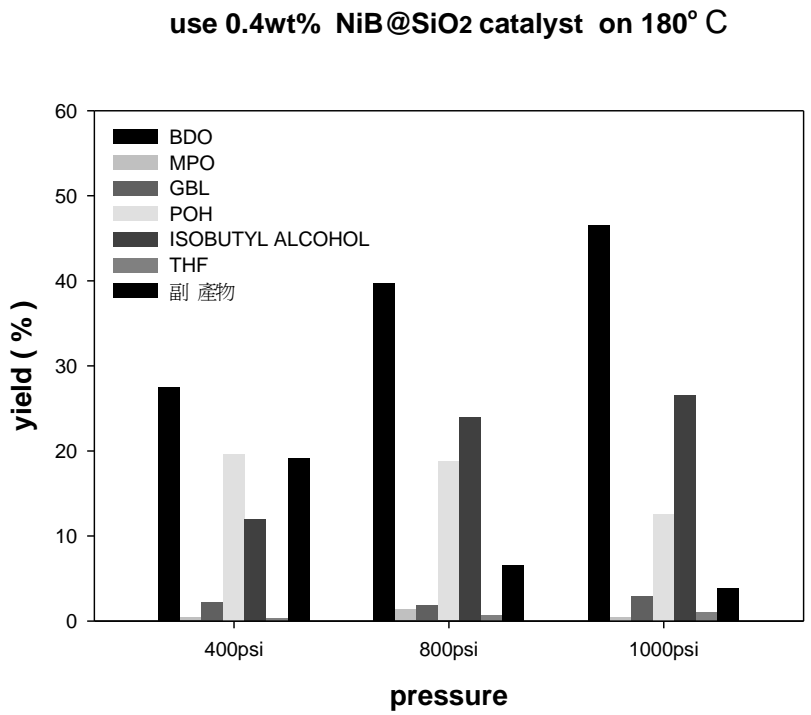


圖 4-54 Ni@BSiO₂ 觸媒在不同壓力下之產率

(C) 鎳硼化合物負載於 SiO₂ 上之 XRD 分析

圖 4-55 為 NiB@SiO₂ 觸媒之 XRD 分析圖，分析得到其特徵繞射峰在 $2\theta = 23^\circ, 37^\circ, 44^\circ, 52^\circ, 63^\circ, 65^\circ$ 。

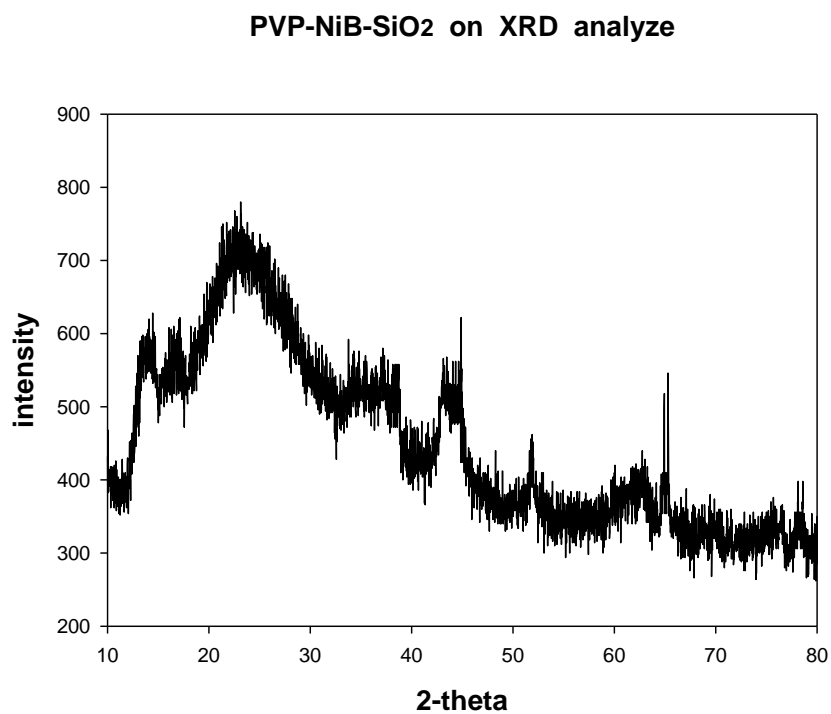


圖 4-55 NiB@SiO₂ 觸媒之 XRD 圖

(D) NiB@SiO₂ 觸媒之 SEM 分析

圖 4-55 至圖 4-58 為 NiB@SiO₂ 在不同倍率下所拍攝的 SEM 圖，圖 4-56 中為放大 1000 倍率的 SEM 圖，可以看出 NiB@SiO₂ 觸媒的顆粒很小而且有特殊的結構性，放大到 3000 倍圖(4-57)便可以更明顯的看出觸媒連接起來像一條長狀的繩子，再繼續放大到 10000 倍(圖 4-58)，可以清楚看到 NiB@SiO₂ 觸媒也是呈一顆一顆圓球狀接合在一起，而且是結成一團後又結成長狀，觸媒球分的很開，幾乎整個都是空隙，只有靠少數觸媒球的連接變成大面積的觸媒，不其據反應的結果得到的效果沒有比 Ru@SiO₂ 觸媒來的理想，但跟一般鎳系觸媒比較起來可能還有優勢存在，像這種特殊的組成應該有催化上選擇性的好處存在，往後還可以繼續研究。

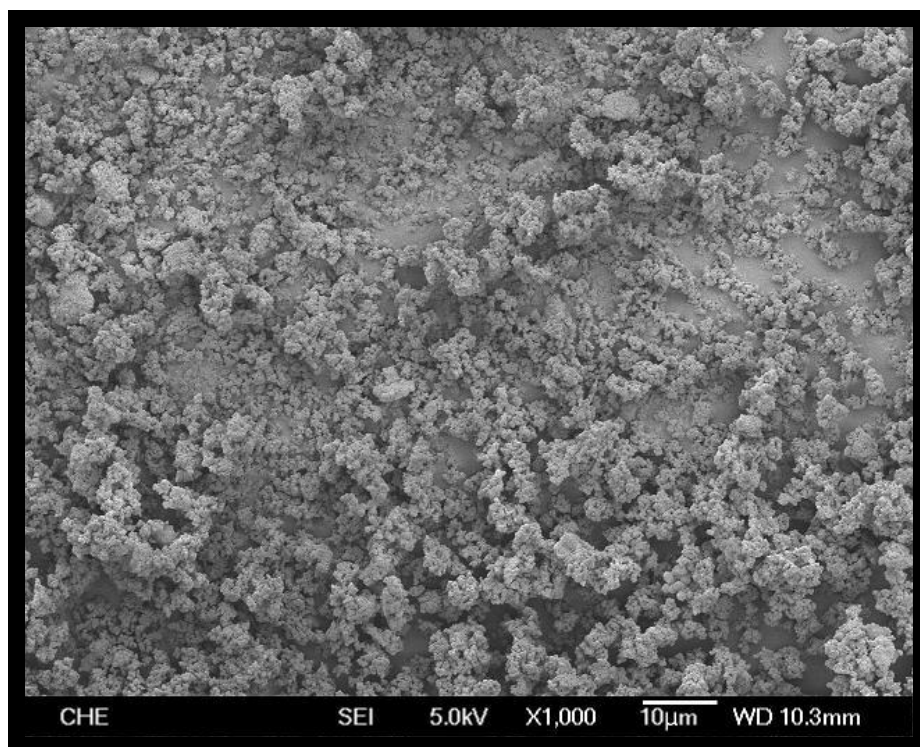


圖 4-56 NiB@SiO₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 1000)

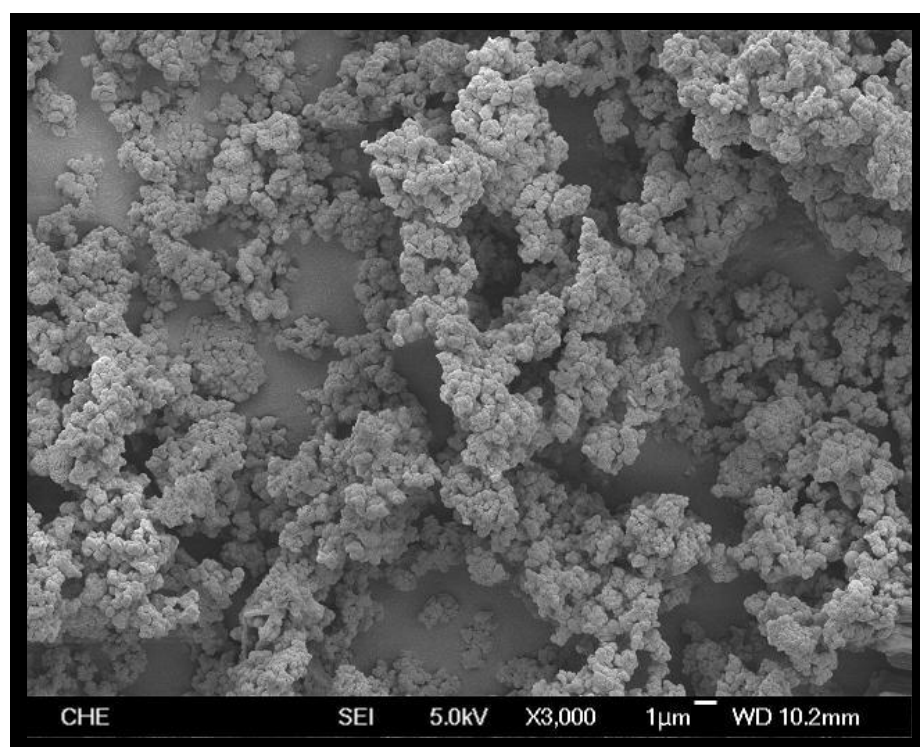


圖 4-57 NiB@SiO₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 3000)

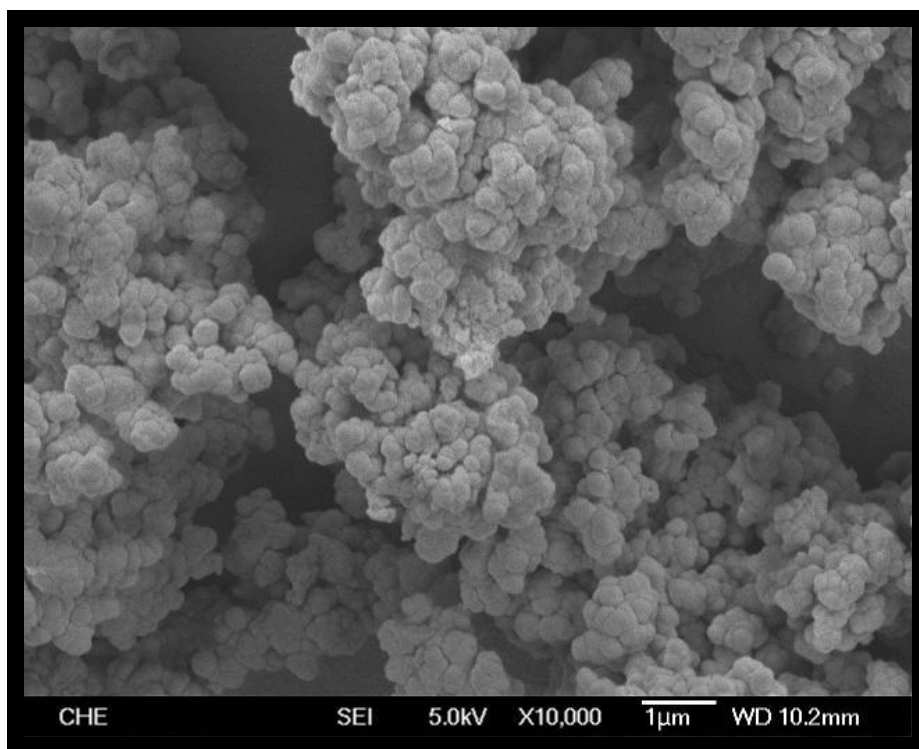


圖 4-58 NiB@SiO₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 10000)

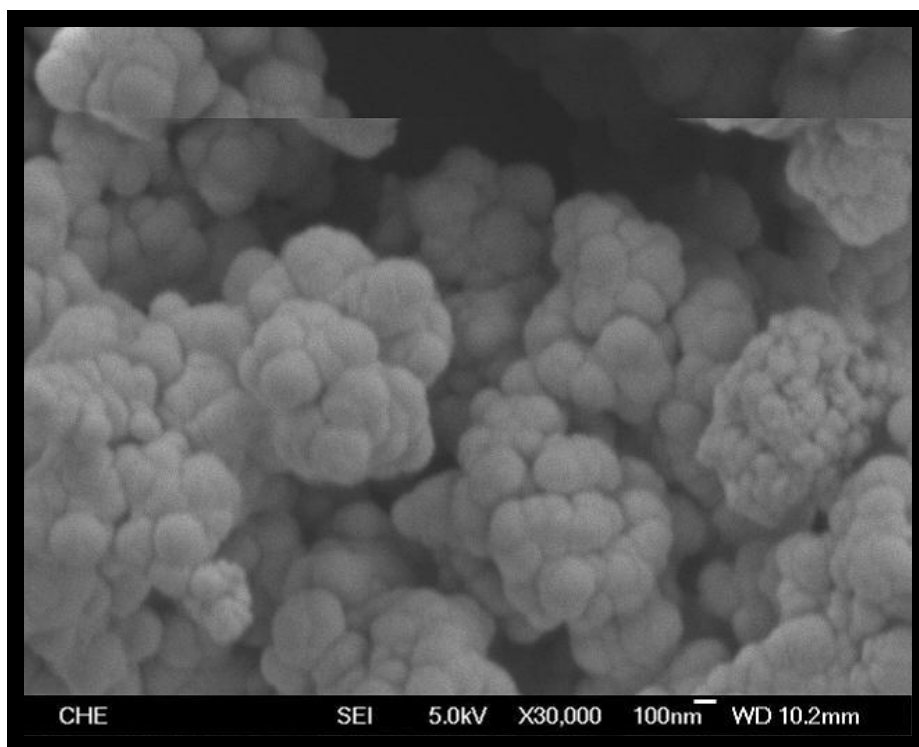


圖 4-59 NiB@SiO₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 30000)

4-3-3 鐵系觸媒催化 HBA/HMPA 氫化反應之性能

4-3-3-1 Fe/SiO₂ 觸媒

(A) Fe/SiO₂ 觸媒在不同溫度下對氫化反應的影響

用含浸法製備鐵觸媒反應，其結果顯示於表 4-22，圖 4-60 顯示鐵觸媒在低溫下反應很不理想，當反應溫度提高到 200°C 轉化率就有明顯的提高，HBA 與 HMPA 都必需在高溫下才有高的轉化率，表 4-22 及圖 4-61 顯示 BDO 與異丁醇之產率隨溫上升而增加，在低溫時發現易脫水生成 THF，其產率不及核殼式觸媒與鎳系觸媒。

表 4-22 溫度對氫化反應之影響

Temperature	95°C	120°C	150°C	200°C
HBA conversion (%)	12	41	52	77
HMPA conversion (%)	33	78	88	99

Temperature(°C)	yield %						
	BDO	MPO	GBL	POH	異丁醇	THF	副產物
95	1.72	2.38	0.81	6.92	0.91	8.20	7.84
120	14.51	1.27	3.26	7.57	12.43	6.12	8.11
150	26.15	0.22	6.21	9.64	14.21	3.44	6.88
200	40.54	0.46	4.55	13.45	24.33	2.29	2.11

實驗條件

反應時間：3hr	反應物體積：50ml
觸媒重量：2 wt%	H ₂ 壓力：1000 psi
反應物 n/i：2	

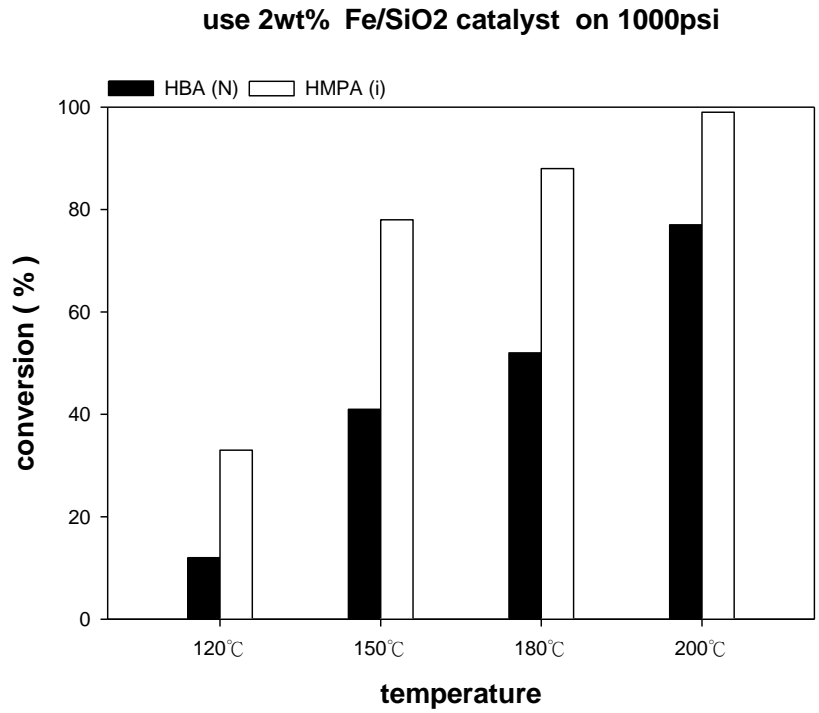


圖 4-60 Fe/SiO₂ 觸媒在不同溫度下之轉化率

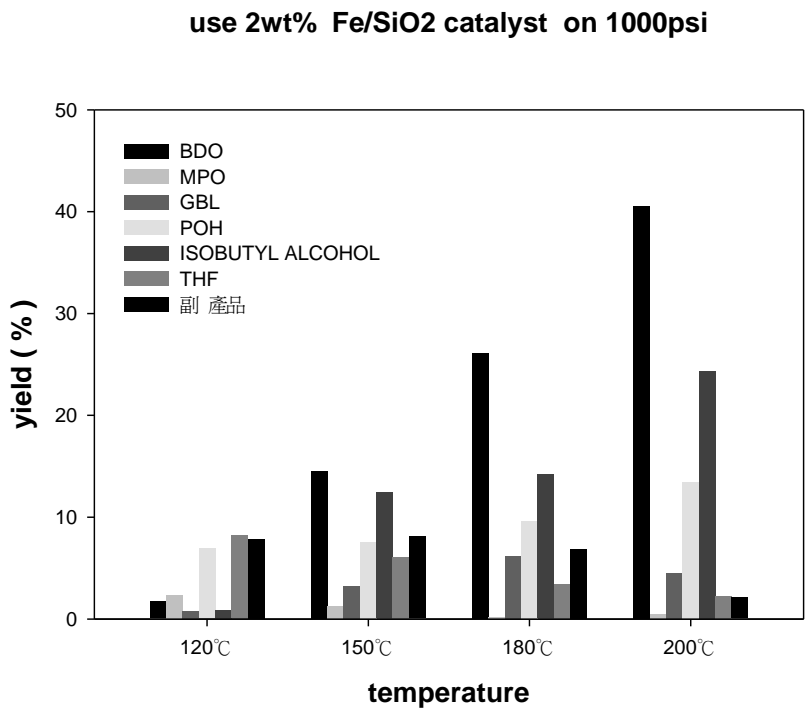


圖 4-61 Fe/SiO₂ 觸媒在不同溫度下之產率

(B) Fe/SiO₂ 觸媒在不同壓力下對氫化反應的影響

表 4-23 及圖 4-62 顯示壓力對轉化率的影響，隨著壓力增加，轉化率有增加，表 4-23 及圖 4-63 顯示 BDO 產率有上升，隨壓力上升，POH 則下降，POH 之下降是使 BDO 產率上升的原因，鐵系觸媒的催化會產生比較多種類的副產物，比較難以控制其選擇性。

表 4-23 壓力對氫化反應之影響

Pressure	400psi	800psi	1000psi
HBA conversion (%)	54	72	77
HMPA conversion (%)	99	99	99

Pressure(psi)	yield %						
	BDO	MPO	GBL	POH	異丁醇	THF	副產物
400psi	13.36	1.83	1.33	24.56	21.64	0.65	5.66
800psi	29.35	1.03	3.72	19.7	22.43	1.04	8.06
1000psi	40.54	0.45	4.55	13.45	24.33	2.29	2.11

實驗條件

反應時間：3hr	反應物體積：50ml
觸媒重量：0.4 wt%	溫度：200°C
反應物 n/i : 2	

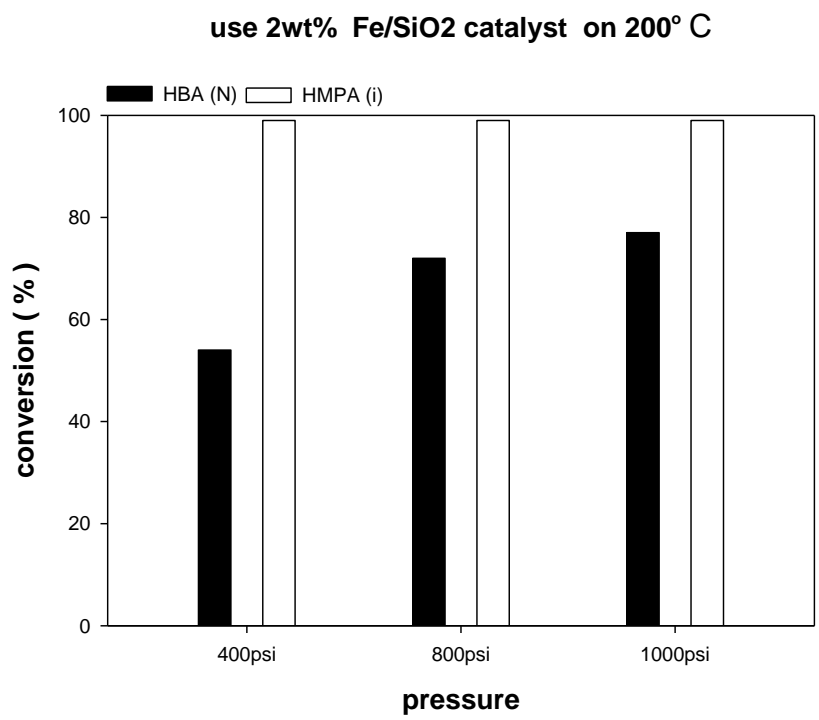


圖 4-62 Fe/SiO₂ 觸媒在不同壓力下之轉化率

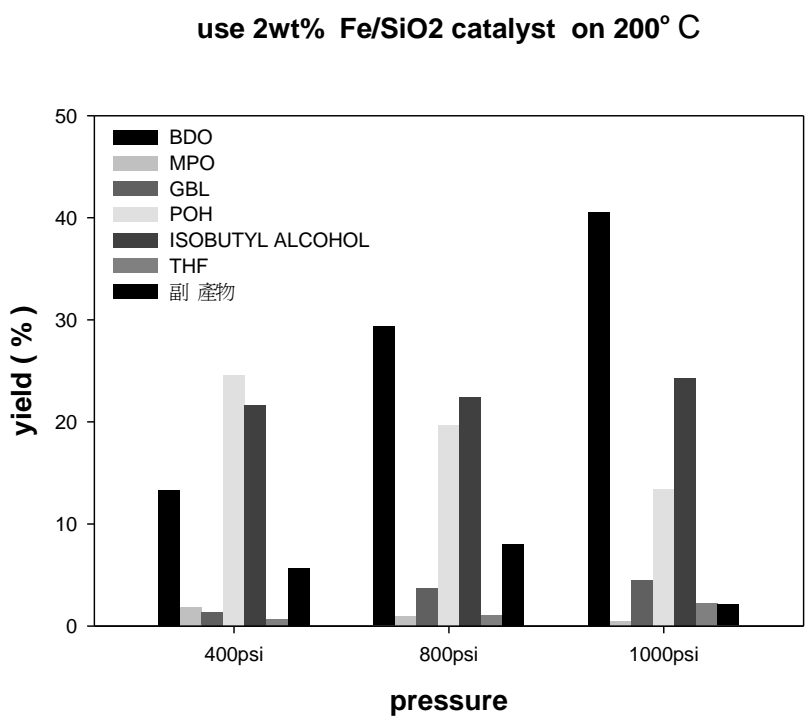


圖 4-63 Fe/SiO₂ 觸媒在不同壓力下之產率

(C)鐵系化合物負載於 SiO₂ 之 XRD 分析

圖 4-64 為 Fe/SiO₂ 觸媒之 XRD 上的分析圖，分析得到其特徵繞射峰在 $2\theta = 24^\circ, 34^\circ, 35^\circ, 38^\circ, 41^\circ, 44^\circ, 50^\circ, 54^\circ, 63^\circ, 64^\circ$ 。

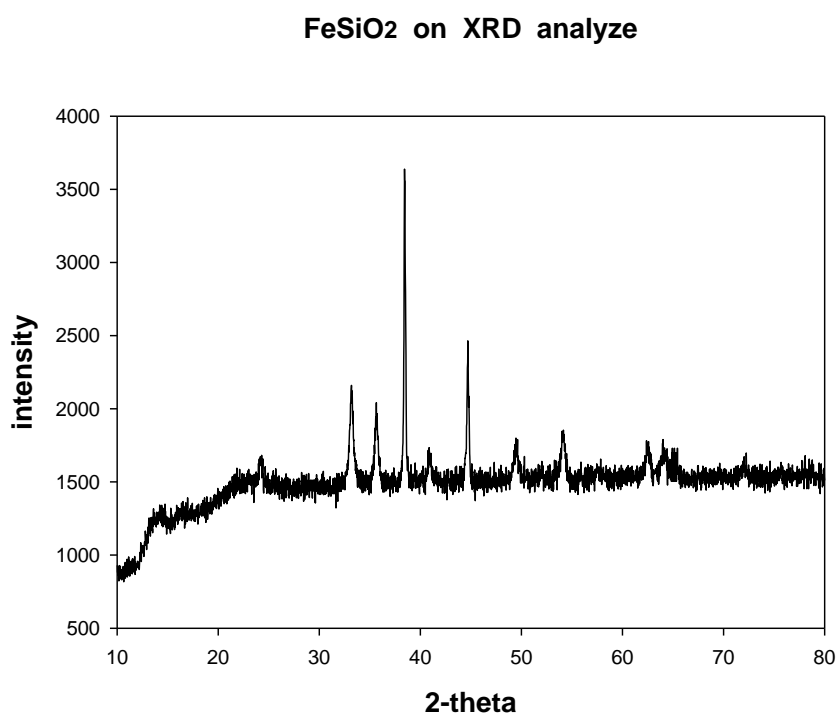


圖 4-64 Fe/SiO₂ 觸媒之 XRD 分析圖

(D) FeSiO₂ 觸媒之 SEM 分析

圖 4-65 至圖 4-68 為鍛燒 550°C 的 FeSiO₂ 觸媒在不同倍率下所拍攝的 SEM 圖，在圖 4-65 找到一顆比較大顆的觸媒，鎖定它開始放大觀察，在放大 10000 倍(圖 4-67)看出他是呈現平坦的一個面狀物，繼續放大至 50000 倍後發現其實表面並不是平坦的，開始看出粗糙，依文獻所瞭解需要表面越粗糙，這樣活性會比較好，可能是為了讓更多活性點在接進去載體的各個位置，也就是要有很多空隙的空間才能使觸媒的活性提升，實驗的結果顯示鐵系觸媒有一定的催化效果，BDO 產率可以達到 40~50%，不過需要比較高溫的催化溫度，而且會有不必要副產物的產生，所以鐵系觸媒可能要需再改善。

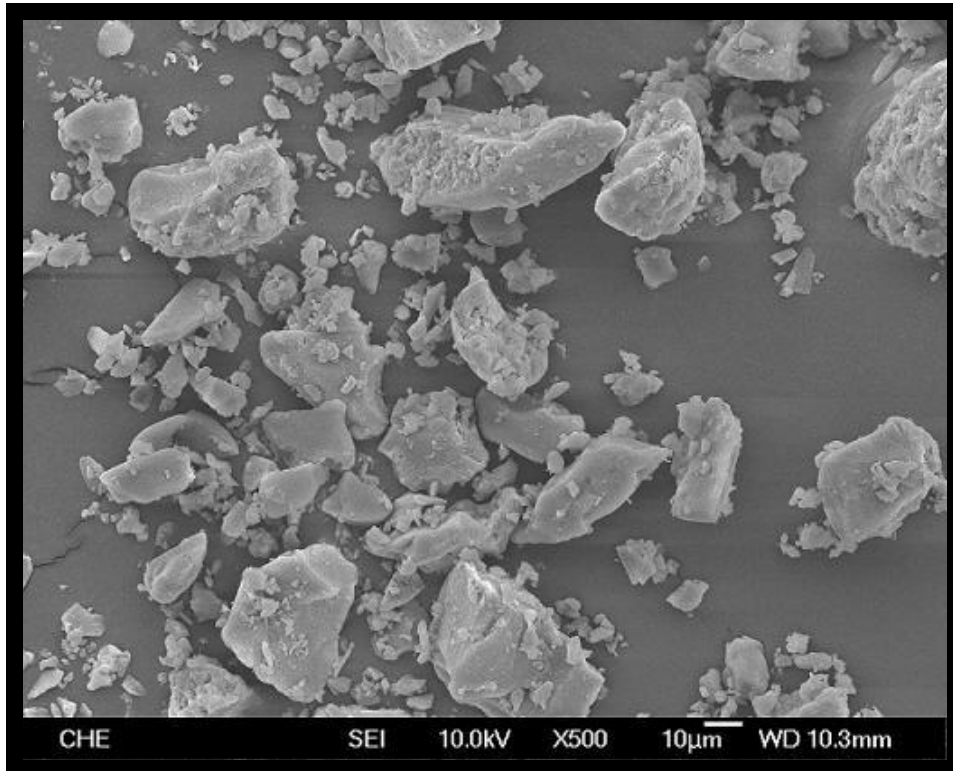


圖 4-65 Fe/SiO₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 500)

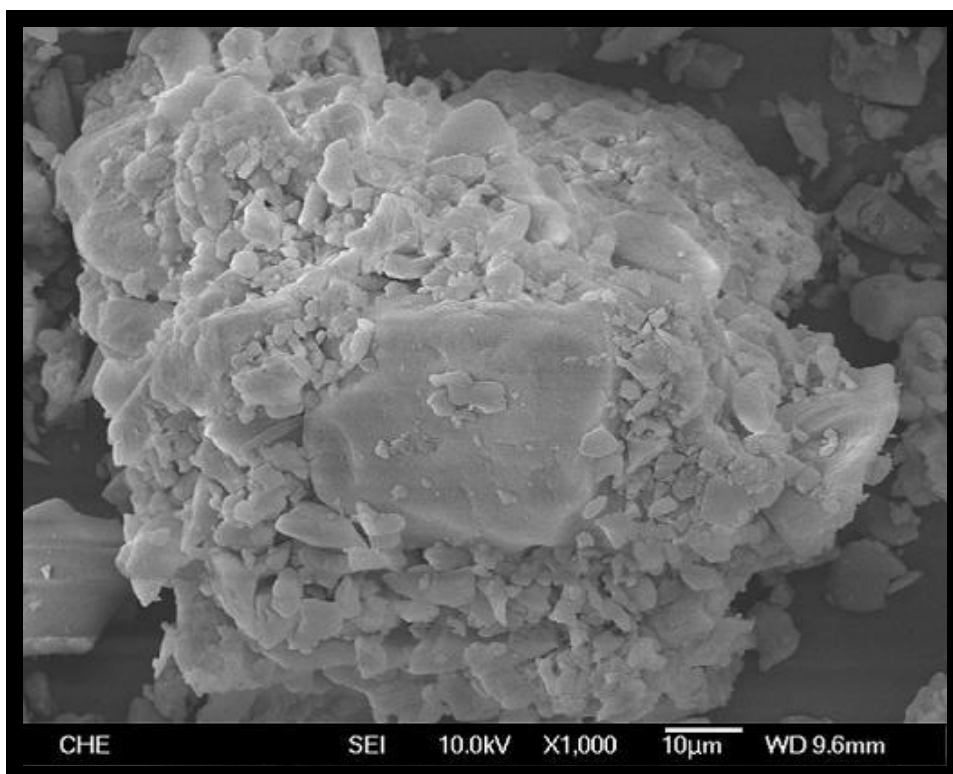


圖 4-66 Fe/SiO₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 1000)

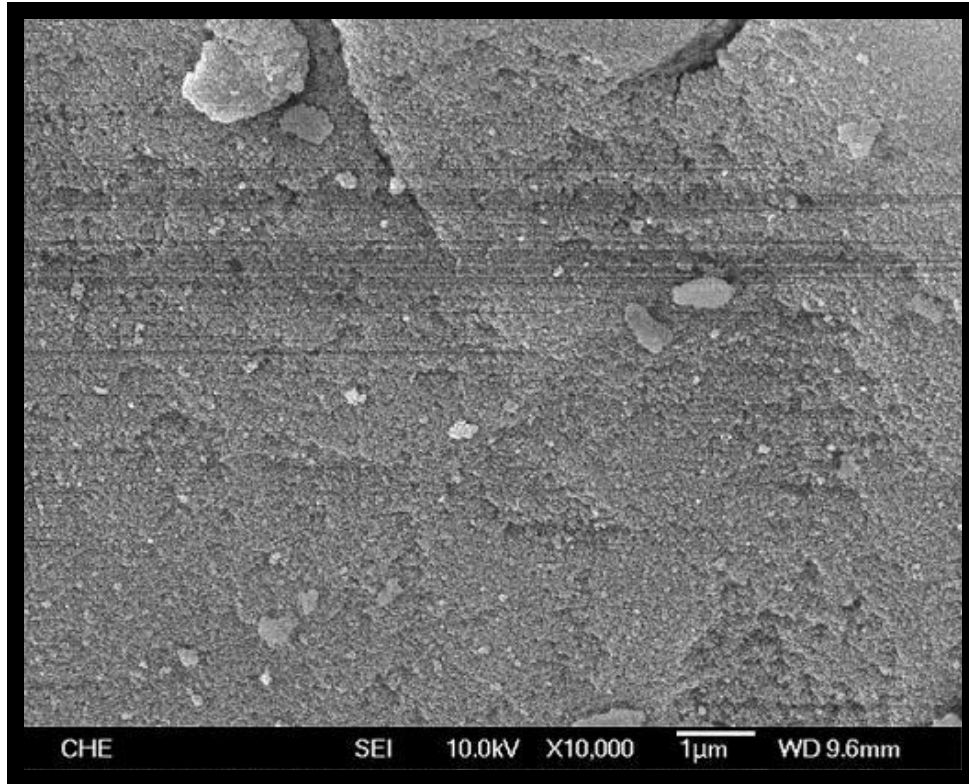


圖 4-67 Fe/SiO₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 10000)

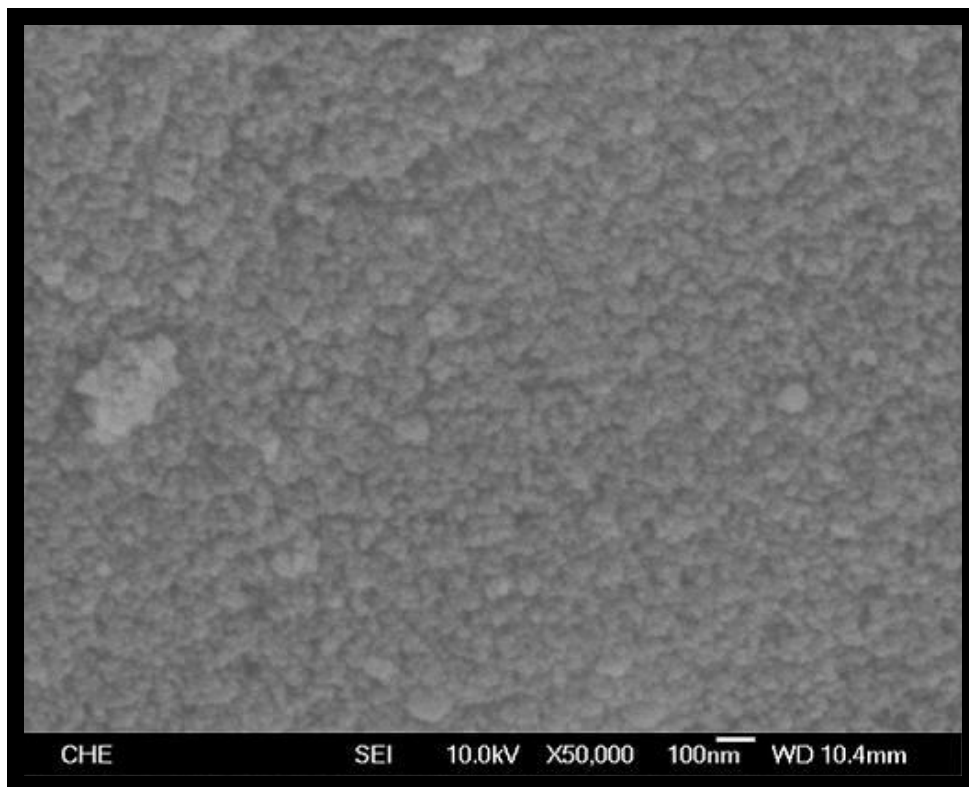


圖 4-68 Fe/SiO₂ 觸媒之 TFSEM 圖 (X 50000)

4-3-3-2 Fe/Cr/Si 觸媒

(A) Fe/Cr/Si 觸媒在不同溫度下對氫化反應的影響

以含浸法製備鐵鉻矽觸媒，表 4-24 及圖 4-69 顯示跟鐵觸媒催化的結果相近，需要高溫才有高轉化率。表 4-24 及圖 4-70 顯示溫度升高到 200°C，BDO 產率很明顯的增加，POH 的產率並沒有隨溫度升高而明顯增加，異丁醇的產率也低於前幾個觸媒催化的結果。

表 4-24 溫度對氫化反應之影響

Temperature	95°C	120°C	150°C	200°C
HBA conversion (%)	34	47	76	90
HMPA conversion (%)	99	99	99	99

Temperature(°C)	yield %						
	BDO	MPO	GBL	POH	異丁醇	THF	副產物
95	14.56	5.62	0.24	2.12	6.42	8.20	22.14
120	26.65	3.92	1.39	3.98	9.13	0.18	21.24
150	39.04	2.92	5.35	4.52	16.85	0.39	14.12
200	45.13	1.55	6.17	6.83	17.64	1.24	13.76

實驗條件

反應時間：3hr	反應物體積：50ml
觸媒重量：2 wt%	H ₂ 壓力：1000 psi
反應物 n/i：2	

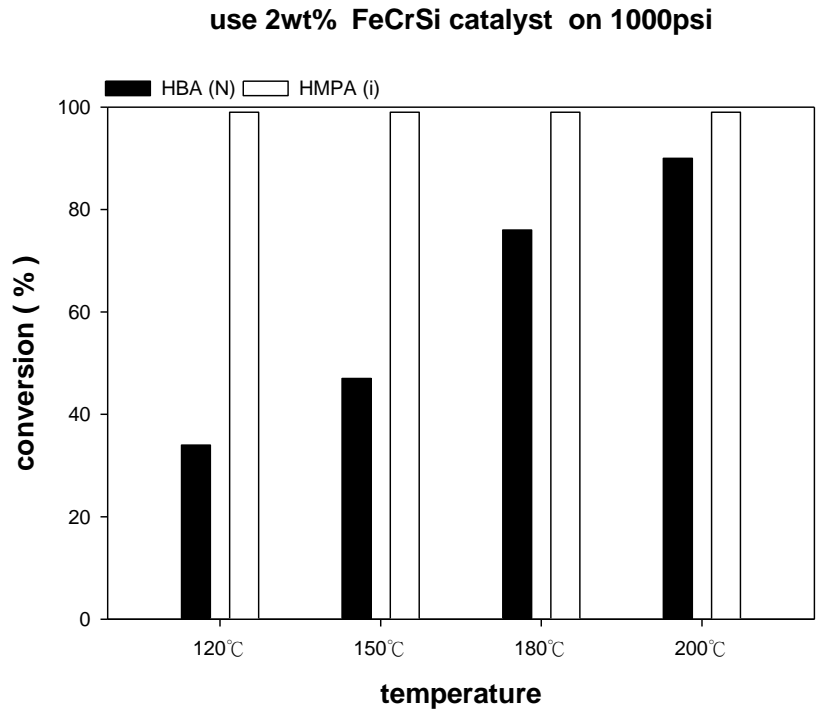


圖 4-69 FeCrSi 觸媒在不同溫度下之轉化率

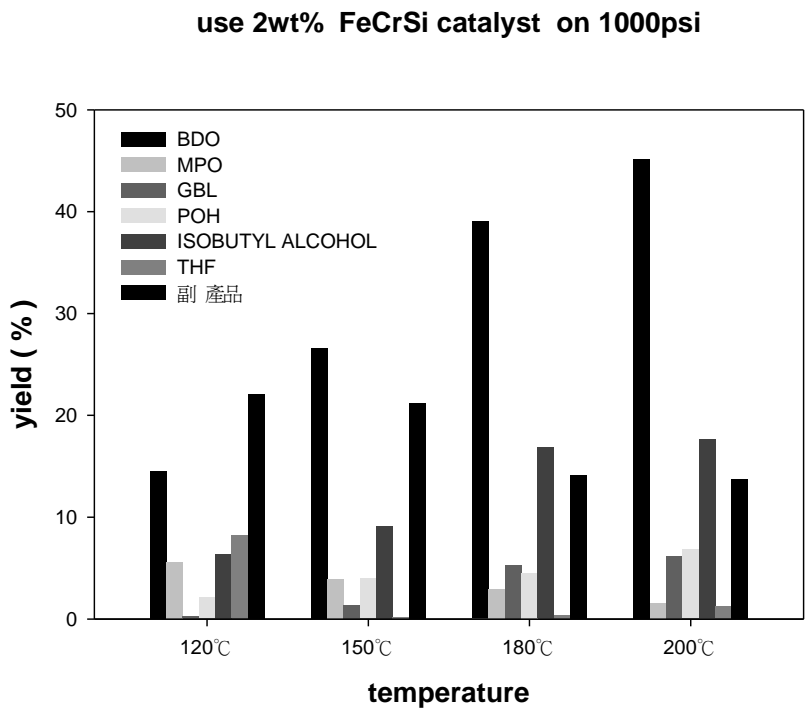


圖 4-70 FeCrSi 觸媒在不同溫度下之產率

(B) FeCrSi 觸媒在不同壓力下對氫化反應的影響

表 4-25 及圖 4-72 顯示鐵鉻矽觸媒加壓反應對 BDO 的產率影響很大，400psi 下 HBA 轉化率 44%，BDO 產率僅僅才 9.35%，高壓下也易生成出 GBL，在 400psi 下反應會有很多副產物，猜測是由 MPO 轉化過來，因為 HMPA 已經轉化完畢。

表 4-25 壓力對氫化反應之影響

Pressure	400psi	800psi	1000psi
HBA conversion (%)	44	81	90
HMPA conversion (%)	99	99	99

Pressure(psi)	yield %						
	BDO	MPO	GBL	POH	異丁醇	THF	副產物
400psi	9.35	0.12	2.65	15.94	1.63	0.79	30.27
800psi	28.75	0.43	3.98	21.36	17.43	1.41	15.19
1000psi	45.13	1.55	6.17	6.83	17.64	1.24	13.76

實驗條件

反應時間：3hr	反應物體積：50ml
觸媒重量：0.4 wt%	溫度：200°C
反應物 n/i：2	

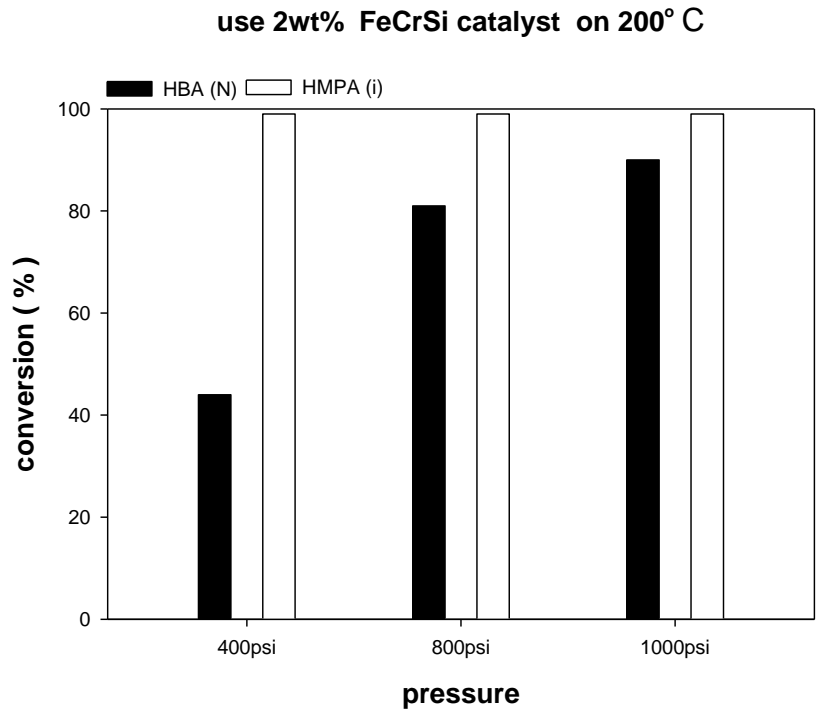


圖 4-71 FeCrSi 觸媒在不同壓力下之轉化率

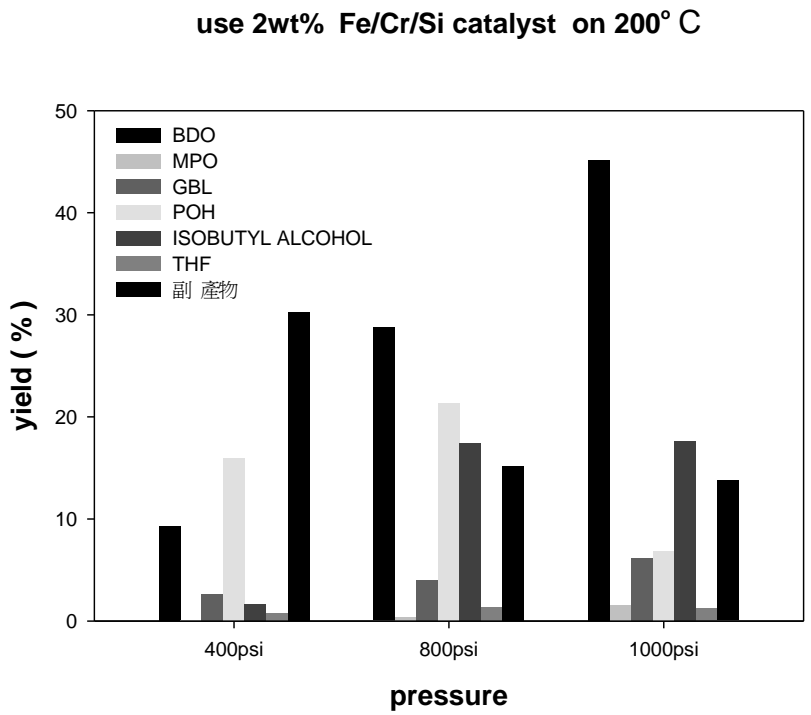


圖 4-72 FeCrSi 觸媒在不同壓力下之產率

(C)鐵鉻系化合物負載於 SiO₂ 上之 XRD 分析

圖 4-73 為 FeCrSi 觸媒之 XRD 上的分析，分析得到其特徵繞射峰在 $2\theta = 24^\circ, 34^\circ, 35^\circ, 38^\circ, 44^\circ, 50^\circ, 55^\circ, 63^\circ, 65^\circ$ 。

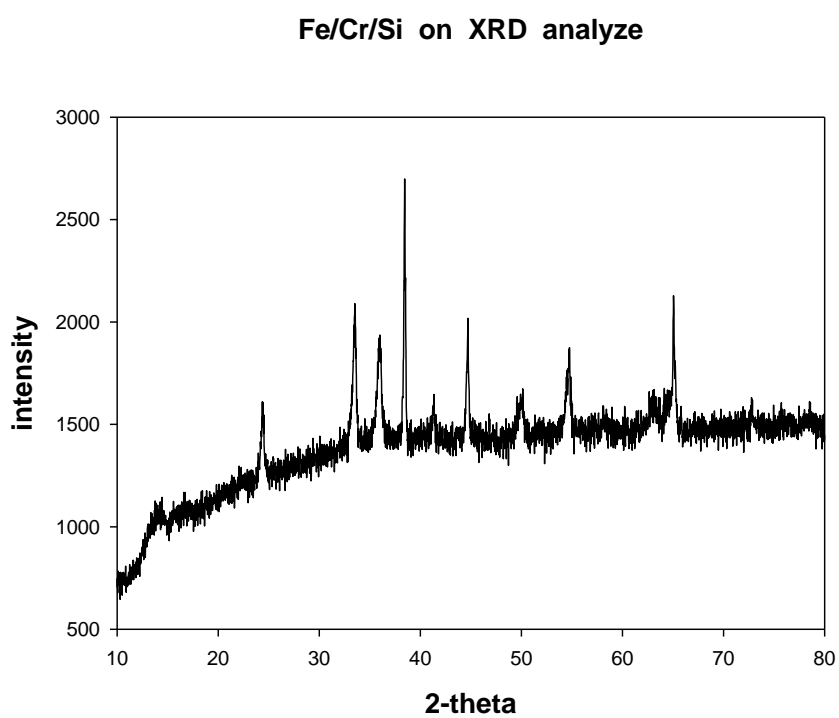


圖 4-73 FeCrSi 觸媒之 XRD 下分析圖

(D) Fe/Cr/Si 觸媒之 SEM 分析

圖 4-73 至圖 4-76 為鍛燒 550°C 的 Fe/Cr/Si 觸媒在不同倍率下所拍攝的 SEM 圖，把目標鎖定一顆比較大顆的觸媒然後放大倍率至 3000 倍，圖 4-74 為一類似平面圖的近照，整個面都是孔洞，而且注意觀察其實有很多塊狀結晶組成此平面，放大 10000 倍(圖 4-76)更明顯的瞭解這觸媒裡頭真的有很多孔隙，所以由 SEM 圖中分析鐵鉻矽觸媒應該有不錯的催化活性，我們在這裡發現結晶狀態還不錯，由實驗結果得到，在 200°C 下用鐵鉻矽觸媒氫化 HBA/HMPA 可以完全轉化完畢，產率比 FeSiO₂ 還要理想，不過相較於核殼式觸媒就還是遜色許多，不過如果能再接不同的助觸媒說不定會有不錯的效果。

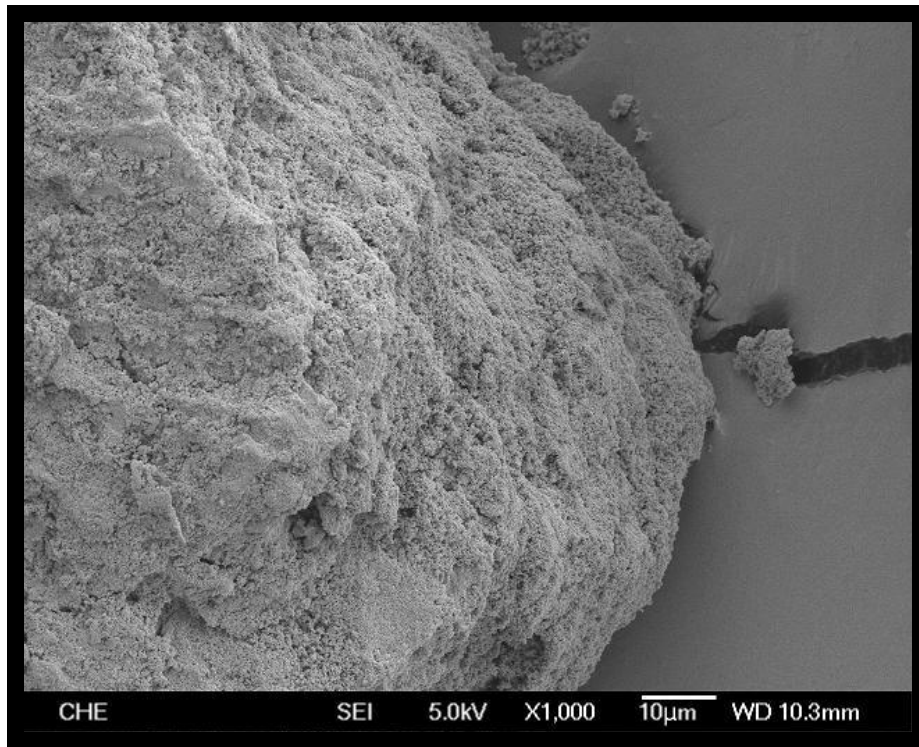


圖 4-74 FeCrSi 觸媒之 TFSEM 圖 (X 1000)

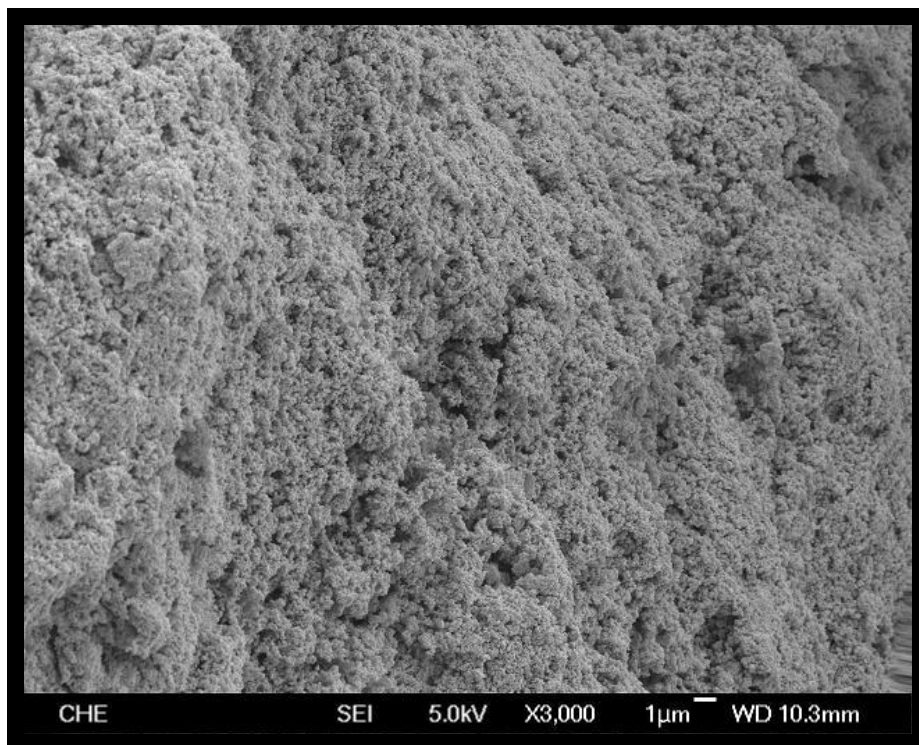


圖 4-75 FeCrSi 觸媒之 TFSEM 圖 (X 3000)

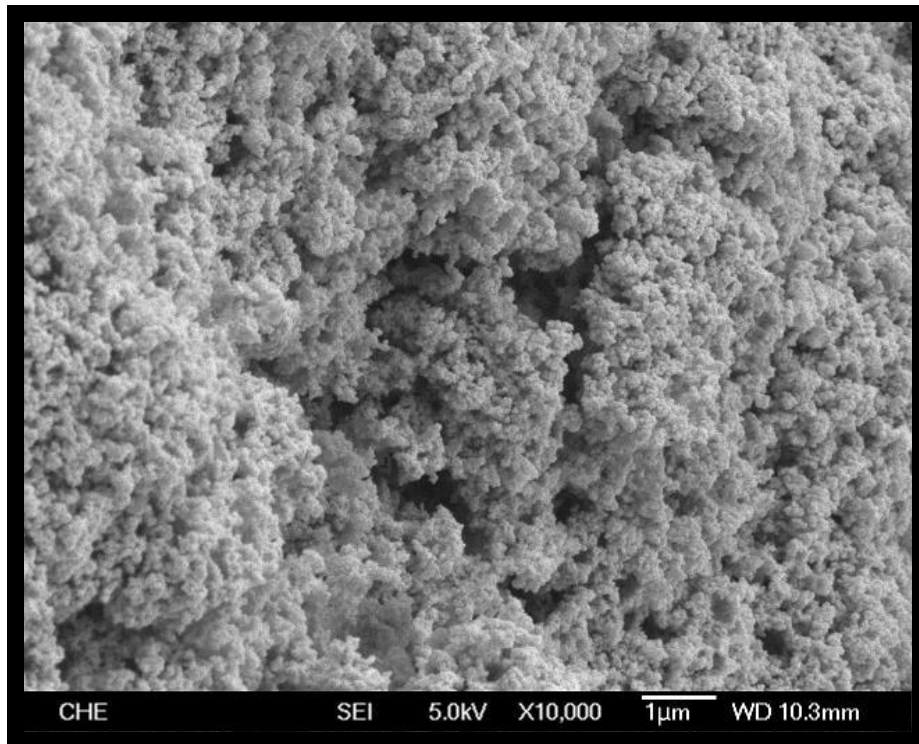


圖 4-76 FeCrSi 觸媒之 TFSEM 圖 (X 10000)

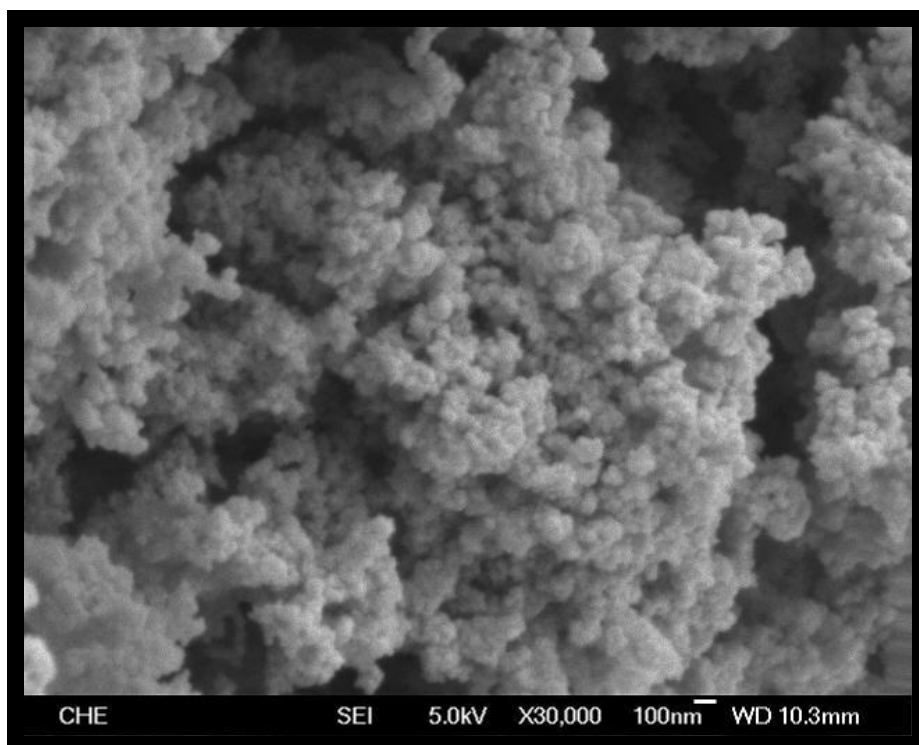


圖 4-77 FeCrSi 觸媒之 TFSEM 圖 (X 30000)

4-3-4 市售觸媒在 HBA/HMPA 氫化反應之結果

4-3-4-1 亞鉻酸銅觸媒

(A) 銅鉻觸媒在不同溫度下對氫化反應的影響

表 4-26 及圖 4-78 顯示市售的銅鉻觸媒在溫度低的反應條件下，HBA 與 HMPA 轉化率均比自製觸媒效果差，不過升溫後效果就有明顯的改善。表 4-26 及圖 4-79 顯示 BDO 的產率隨溫度上升而變多，轉化率高時主產物增加，不過異丁醇的產率並沒有很大的變化，往後把溫度再繼續提高或許會看出更多副產物的變化。

表 4-26 溫度對氫化反應之影響

Temperature	95°C	120°C	150°C	180°C
HBA conversion (%)	57	65	76.5	93.1
HMPA conversion (%)	85	89	90	94

Temperature(°C)	yield %						
	BDO	MPO	GBL	POH	異丁醇	THF	副產物
95	33.41	8.51	1.06	5.55	19.14	0.15	0.71
120	36.64	6.83	4.74	6.41	16.42	0.42	2.31
150	44.5	2.68	5.45	9.56	17.77	0.31	0.31
200	51.21	1.97	5.81	11.83	15.54	0.40	6.31

實驗條件

反應時間：3hr
觸媒重量：1 wt%
反應物 n/i：2

反應物體積：50ml
H₂ 壓力：1000 psi

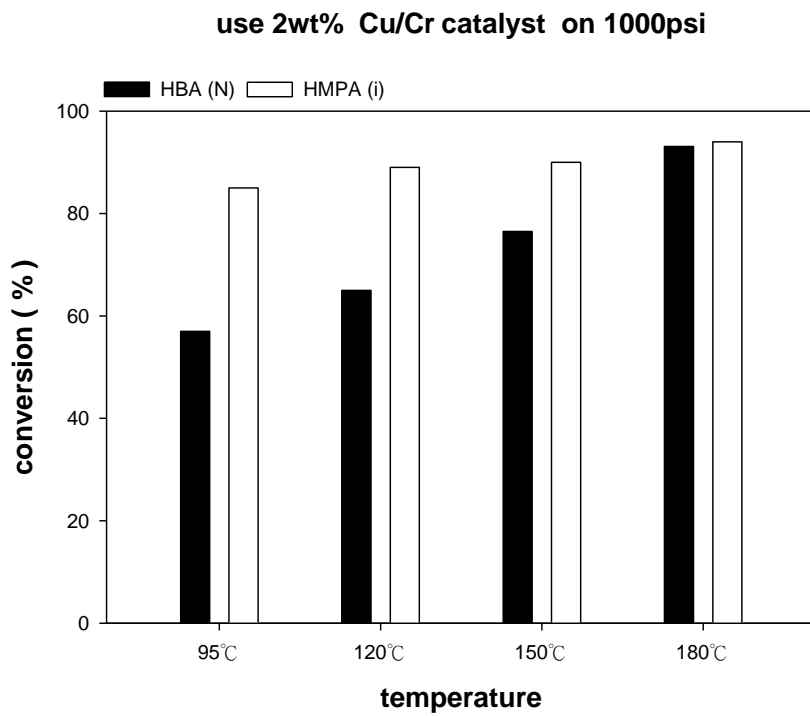


圖 4-78 銅鉻觸媒在不同溫度下之轉化率

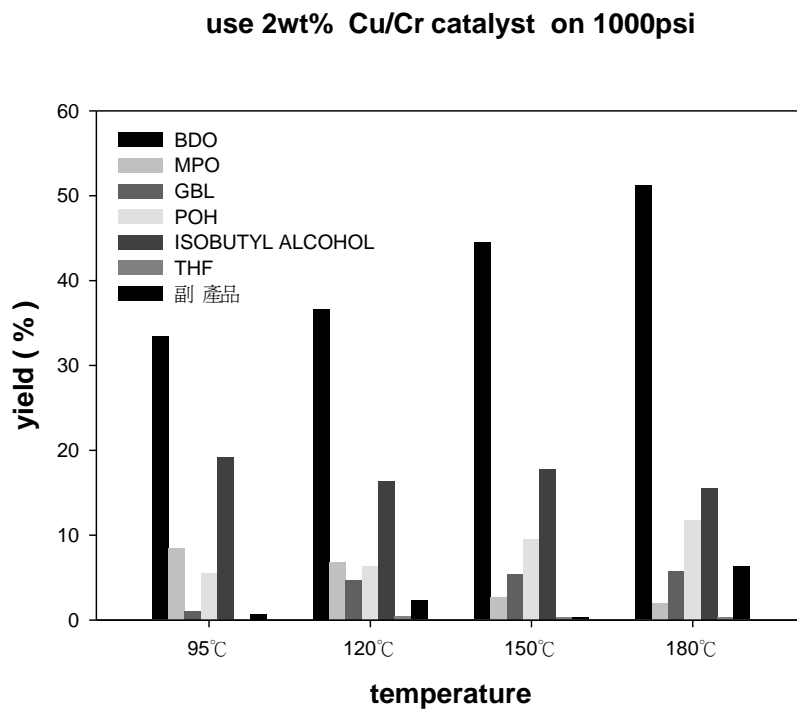


圖 4-79 銅鉻觸媒在不同溫度下之產率

(B) 亞鉻酸銅觸媒在不同壓力下對氫化反應的影響

表 4-27 及圖 4-81 清楚顯示壓力大會影響轉化率以及 BDO 的產率，銅鉻觸媒在 1000psi 可以得到 51.2% 的 BDO 產率，有很高的選擇性，不過缺點是必需使用比較多的觸媒去反應。

表 4-27 壓力對氫化反應之影響

Pressure	400psi	800psi	1000psi
HBA conversion (%)	81	87	93.1
HMPA conversion (%)	90	92	94

Pressure(psi)	yield %						
	BDO	MPO	GBL	POH	異丁醇	THF	副產物
400psi	41.57	1.57	7.48	24.75	5.56	0.28	0.34
800psi	42.23	1.66	4.51	19.53	6.64	0.29	0.34
1000psi	51.21	1.97	5.81	11.83	15.54	0.31	6.31

實驗條件

反應時間：3hr	反應物體積：50ml
觸媒重量：2wt%	溫度：180°C
反應物 n/i：2	

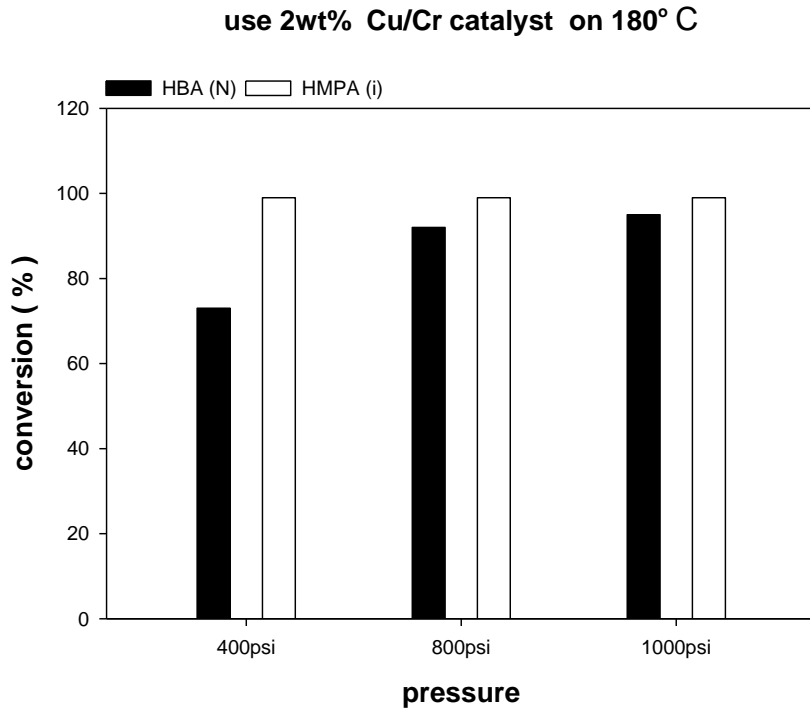


圖 4-80 銅鉻觸媒在不同壓力下之轉化率

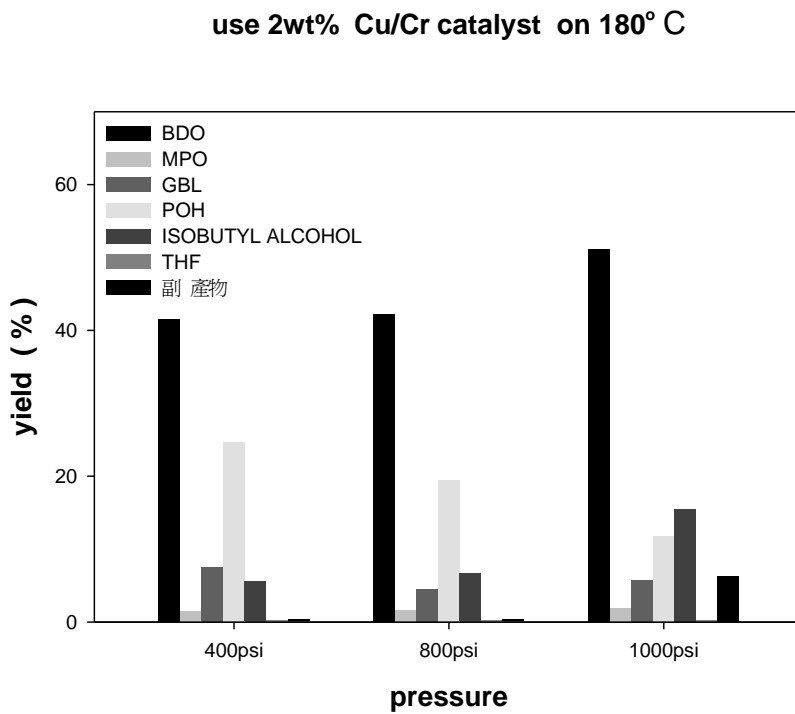


圖 4-81 銅鉻觸媒在不同壓力下之產率

(C) 亞鉻酸銅觸媒之 XRD 分析

圖 4-82 為亞鉻酸銅觸媒之 XRD 分析圖，分析得到其特徵繞射峰在 $2\theta = 31^\circ, 35^\circ, 42^\circ, 57^\circ, 64^\circ, 76^\circ$ 。

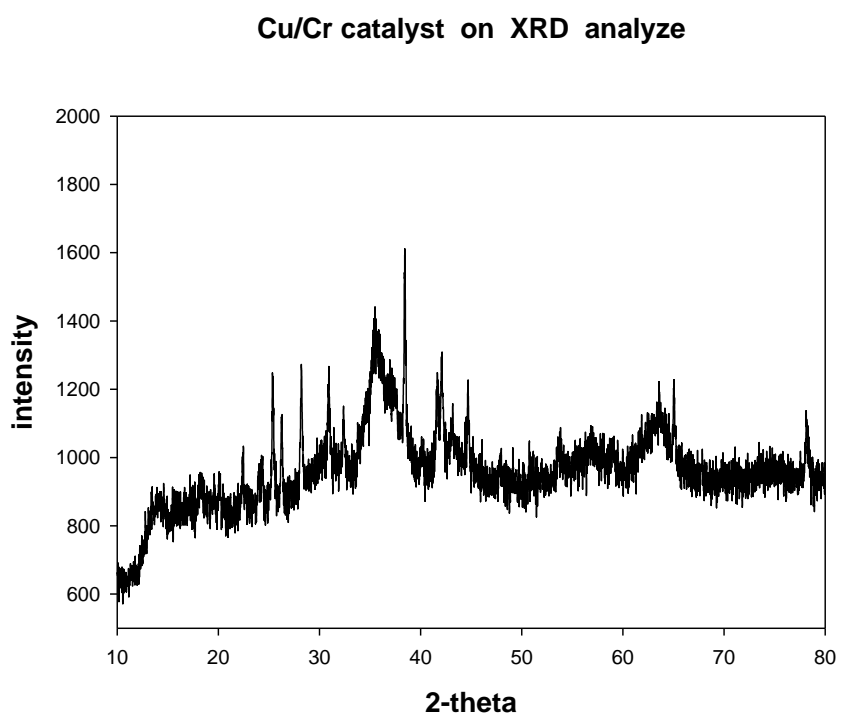


圖 4-82 銅鉻觸媒之 XRD 分析圖

(D) 亞鉻酸銅觸媒之 SEM 分析

圖 4-83 至圖 4-86 為銅鉻觸媒在不同倍率下所拍攝的 SEM 圖，圖 4-83 顯示為低倍率的銅鉻觸媒分散頗均勻，而且注意觀察其實有很多大型塊狀結構，放大 3000 倍(圖 4-84)發現每個大顆粒的結構是由更小的結構所組成，放大 30000 倍後由圖 4-86 顯示與核殼式觸媒不一樣的是銅鉻觸媒並不是小型的圓球組成，而是由很多不規則的結晶狀結構所組成，不過看的出有很多孔洞可以增加反應物與觸媒的接觸機會，由實驗結果得知銅鉻觸媒需要在高溫高壓的環境才有好的反應效果。

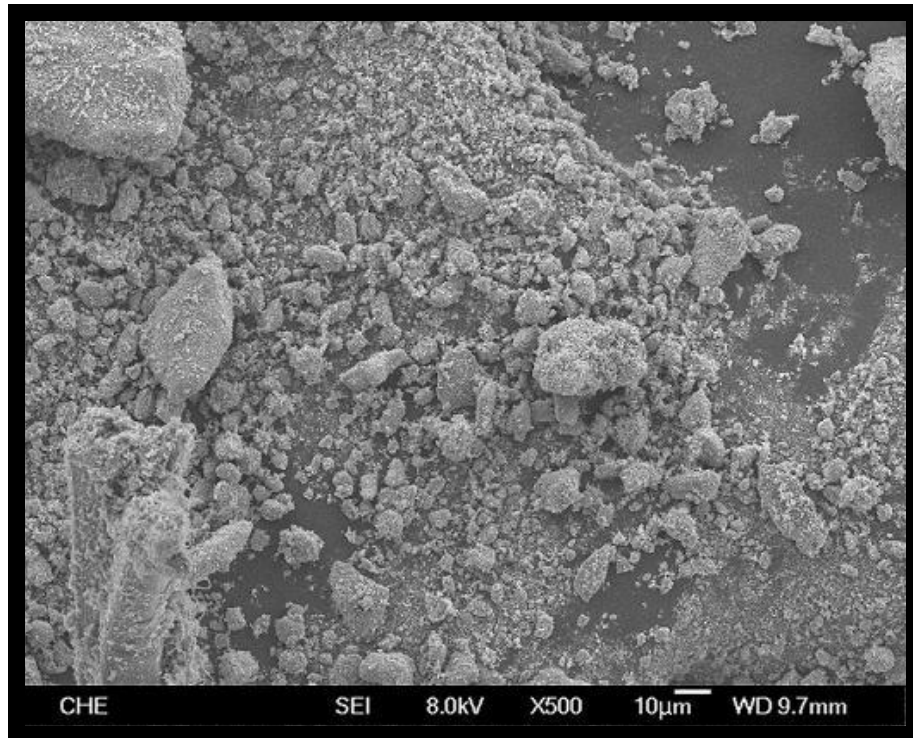


圖 4-83 亞鉻酸銅 觸媒之 TFSEM 圖 (X 500)

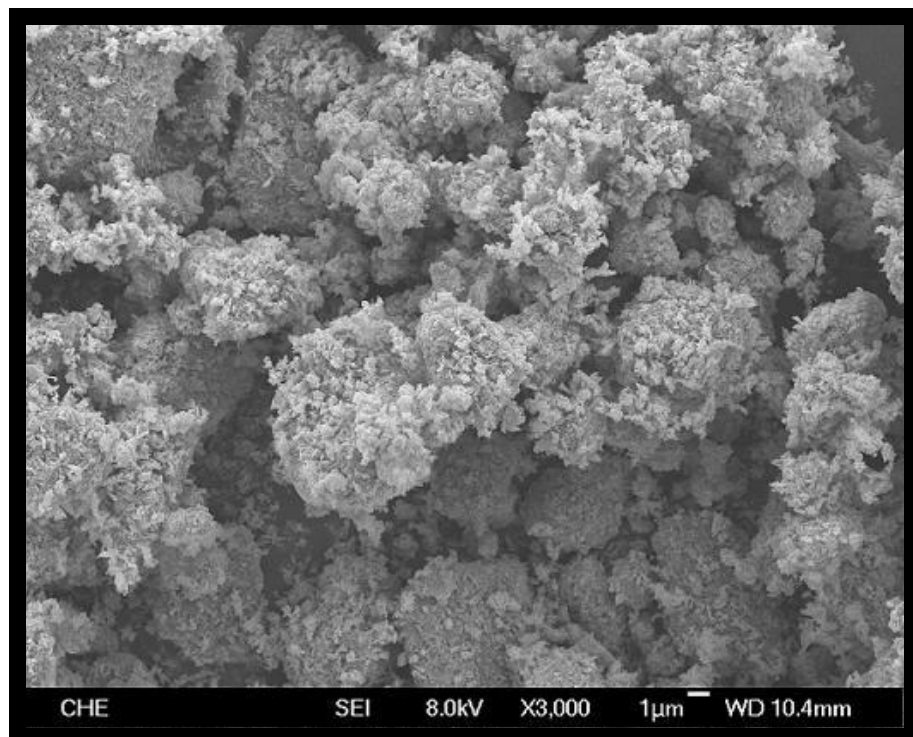


圖 4-84 亞鉻酸銅 觸媒之 TFSEM 圖 (X 3000)

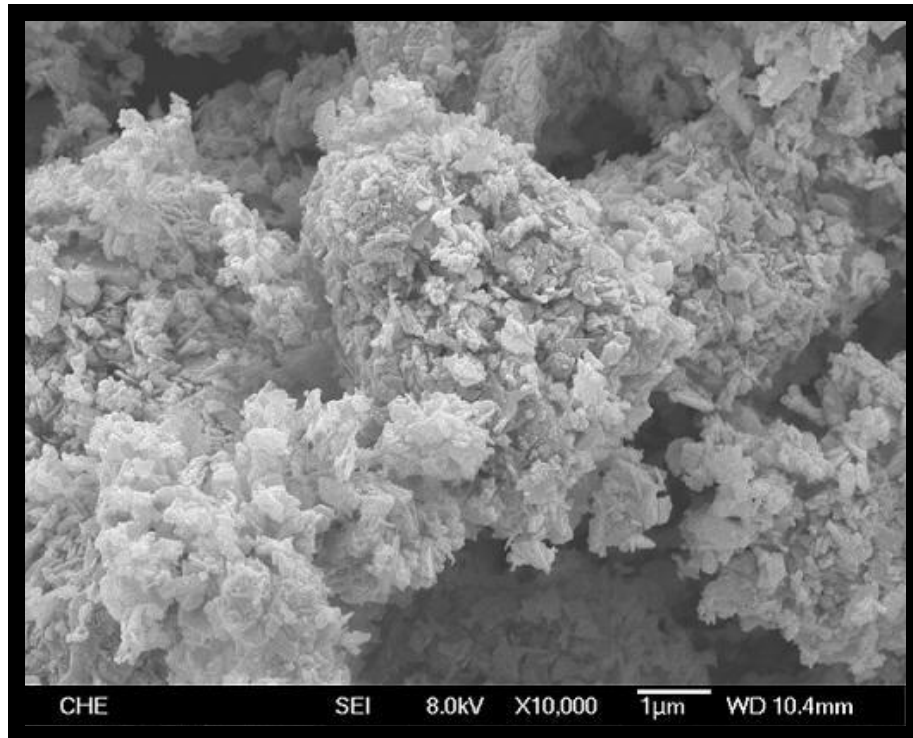


圖 4-85 亞鉻酸銅 觸媒之 TFSEM 圖 (X 10000)

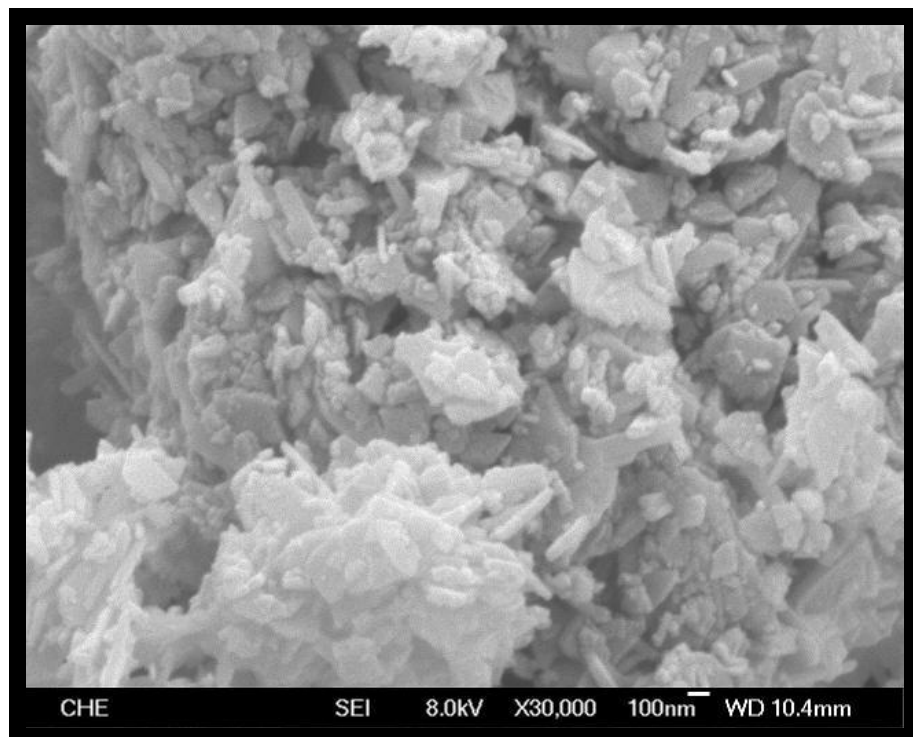


圖 4-86 亞鉻酸銅 觸媒之 TFSEM 圖 (X 30000)

4-3-4-2 Pd/C 觸媒 (10%)

Pd/C 觸媒(10%)在不同溫度下對氫化反應的影響

表 4-28 及圖 4-88 顯示隨著溫度提高，BDO 產率降低，THF 產率增加，MPO 產率下降，異丁醇與 POH 產率變化不大，但副產物增加，如果要提高 THF 產率，Pd/C 在高溫條件下將是具有好選擇性的觸媒。

表 4-28 溫度對氫化反應之影響

Temperature	95°C	120°C	150°C	180°C
HBA conversion (%)	59	66	68	76
HMPA conversion (%)	81	99	99	99

Temperature(°C)	yield %						
	BDO	MPO	GBL	POH	異丁醇	THF	副產物
95	33.73	26.27	0.51	0.23	0.68	0.69	0
120	35.93	14.12	1.58	4.38	14.02	4.44	3.55
150	29.0	5.34	2.23	6.13	13.67	16.55	5.14
180	22.27	2.64	3.02	8.13	15.34	21.94	10.52

實驗條件

反應時間：3hr	反應物體積：50ml
觸媒重量：2 wt%	H ₂ 壓力：1000 psi
反應物 n/i：2	

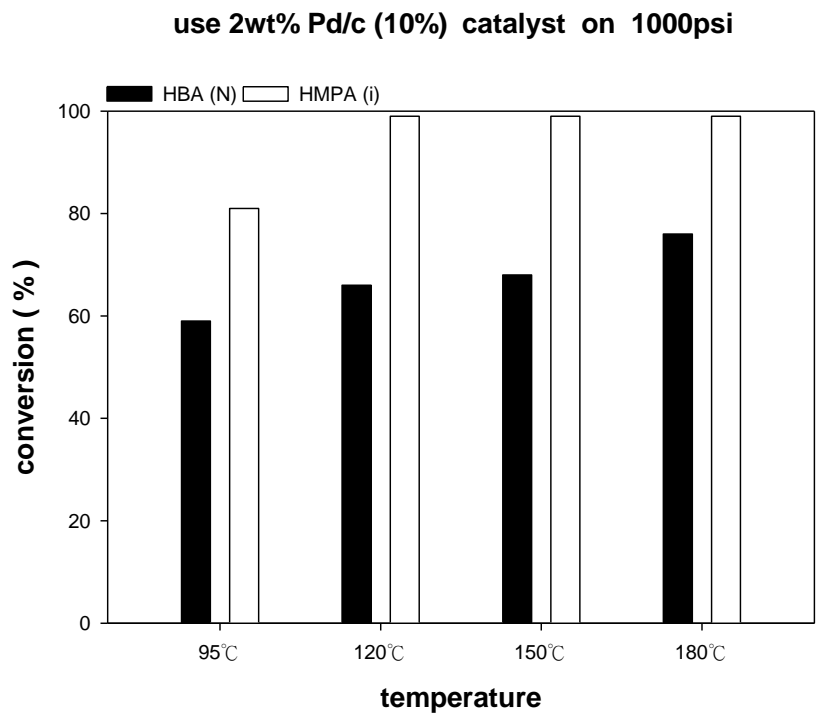


圖 4-87 Pd/c (10%) 觸媒在不同溫度下之轉化率

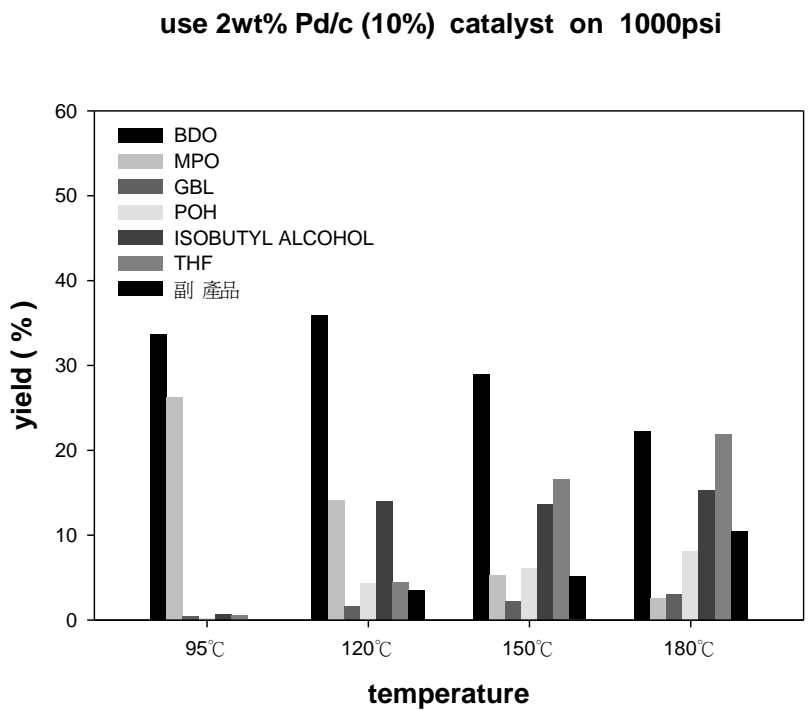


圖 4-88 Pd/c (10%) 觸媒在不同溫度下之產率

4-4-4-3 Ru/C 觸媒 (5%)

Ru/C 觸媒(5%)在不同溫度下對氫化反應的影響

表 4-29 及圖 4-90 顯示隨著溫度升高，BDO 產率先上升，但在 180°C 又下降，但 GBL 的產率隨溫度上升，可能是因為 BDO 脫水使 GBL 產率上升，MPO 產率隨溫度升高下降，異丁醇產率因 MPO 下降而上升，POH 與 THF 則沒有明顯的變化。

表 4-29 溫度對氫化反應之影響

Temperature	95°C	120°C	150°C	180°C
HBA conversion (%)	89	95	99	99
HMPA conversion (%)	99	99	99	99

Temperature(°C)	yield %					
	BDO	MPO	GBL	POH	異丁醇	THF
95	43.01	22.53	3.32	6.85	11.34	0.15
120	45.21	12.35	6.31	10.23	19.48	0.49
150	48.22	7.43	7.89	10.10	25.31	0.45
180	41.00	1.39	15.58	11.17	29.67	0.42

實驗條件

反應時間：3hr	反應物體積：50ml
觸媒重量：2 wt%	H ₂ 壓力：1000 psi
反應物 n/i：2	

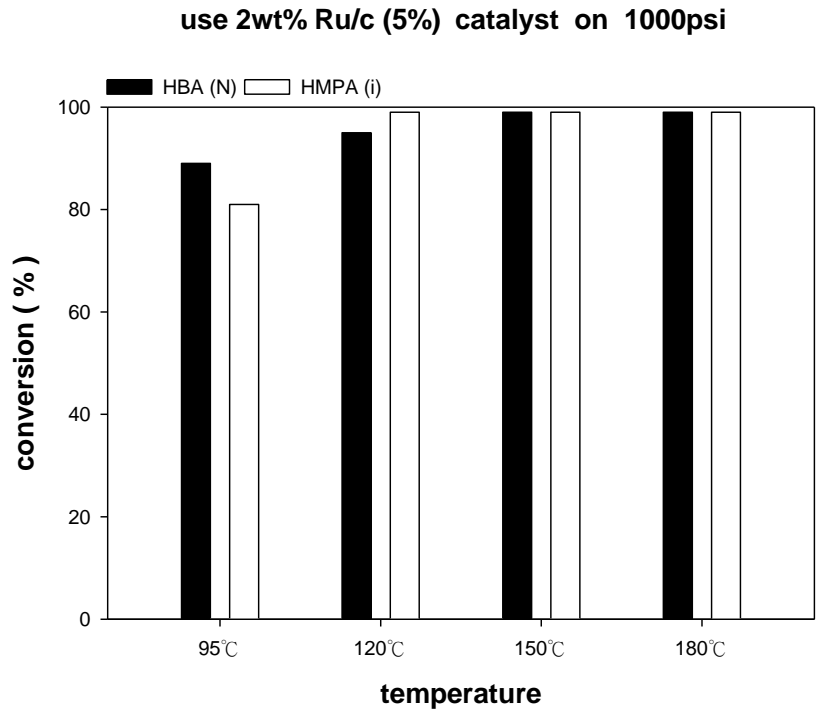


圖 4-89 Ru/c (5%) 觸媒在不同溫度下之轉化率

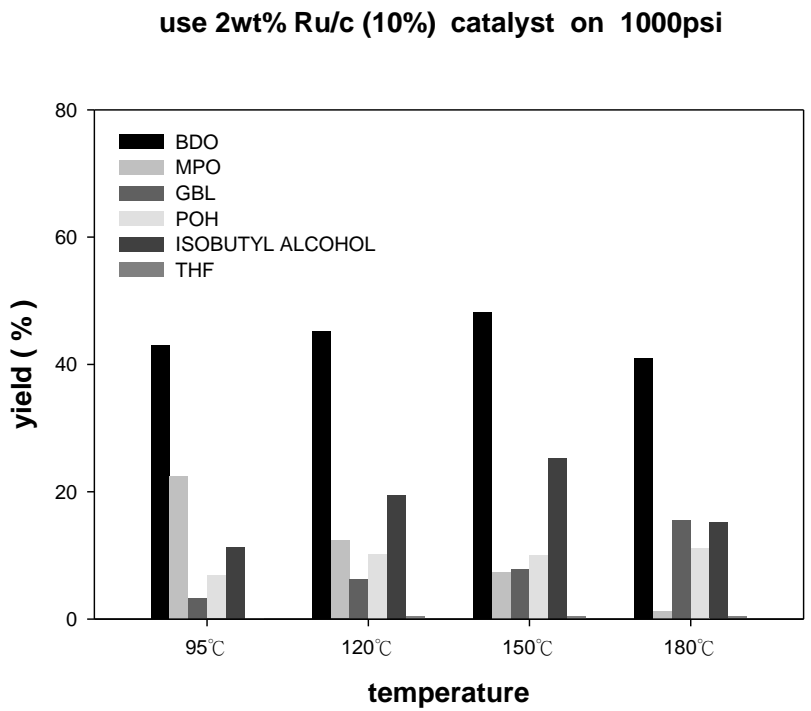


圖 4-90 Ru/c (5%) 觸媒在不同溫度下之產率

4-3-5 比較各式觸媒催化之性能

4-3-5-1 核殼式觸媒之比較

表 4-30 及圖 4-91 中為所有核殼式觸媒的比較，除了鈱金屬以外，其餘金屬的 BDO 產率皆是隨反應溫度上升，鈱金屬在溫度 120°C 時 BDO 產率達到 61.14%，是 BDO 產率最高的觸媒，跟其餘貴重金屬比較起來鈱是具有最佳能效果的觸媒。

表 4-30 溫度對 BDO 產率之影響

Temperature	95°C	120°C	150°C	180°C
Ru@SiO ₂	50.45	61.14	54.76	52.08
Rh@SiO ₂	10.37	31.39	30.55	51.03
Pd@SiO ₂	3.79	12.64	34.39	41.20
Pt@SiO ₂	14.45	40.10	48.22	50.6
NiB@SiO ₂	30.64	33.35	40.67	46.57

實驗條件

反應時間：3hr

反應物體積：50ml

觸媒重量：0.4 wt%

H₂ 壓力：1000 psi

反應物 n/i：2

0.4wt% different core-shell catalyst on 1000psi n/i 2

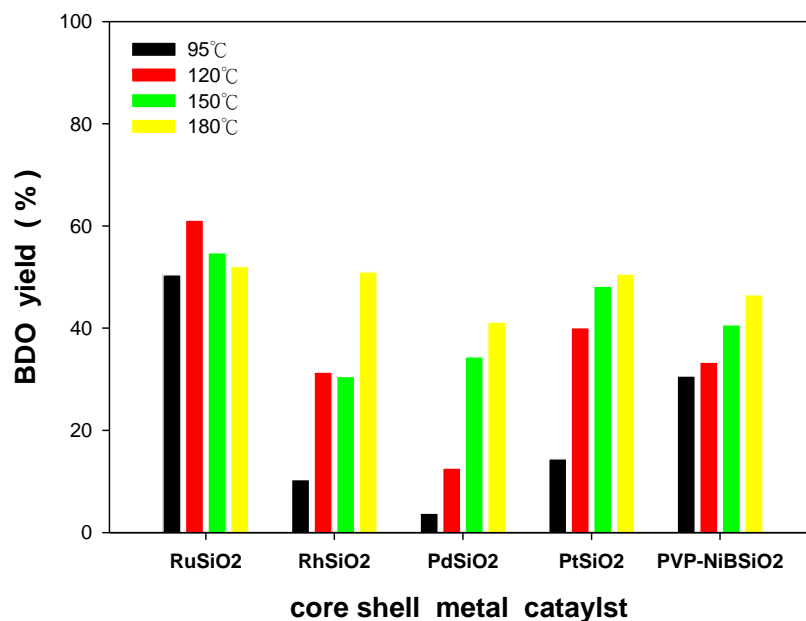


圖 4-91 核殼式觸媒在不同溫度下之 BDO 產率

圖 4-91 中比較所有奈米級核殼式觸媒的產率，很明顯的鈦金屬催化的效果是所有觸媒中最理想的，從 95°C 至 180°C，BDO 產率皆有 50% 以上，其次是鉑金屬，95°C 催化效果還不明顯，不過到了 120°C 之後產率隨溫度上升，在 150°C 甚至有 50.6% 的 BDO 產率，銠金屬在 180°C 的催化環境下可以得到 51.03% 的 BDO 產率，實驗結果證明貴重金屬對 HBA/HMPA 的催化效果優異，嘗試以核殼式鎳觸媒去進行反應，得到的反應結果在 150°C 也有 46.57% 的 BDO 產率，此實驗結果可知核殼式觸媒(貴重金屬及鎳金屬)都具有不錯的催化效果。

4-3-5-2 鎳系觸媒與鐵系觸媒之比較

表 4-31 顯示鎳系觸媒在低溫的催化下有比較高的 BDO 產率，再繼續提高溫度後，BDO 產率反而是比在 120°C~150°C 來的低，鐵系觸媒則是在低溫下 BDO 產率差，溫度提高到 180°C~200°C，後 BDO 的產率明顯的提高，可見說鐵系觸媒需要在高溫的環境下進行催化，而鎳系觸媒在高溫下 BDO 產率下降的原因應該是在之前所討論過副產物的生成導致主產物產率下降。

表 4-31 溫度對 BDO 產率之影響

Temperature	120°C	150°C	180°C	200°C
NiAl ₂ O ₃	53.16	50.23	48.52	51.33
Fe/SiO ₂	1.72	14.51	26.15	40.54
Fe/Cr/Si	14.56	26.65	39.04	45.13

實驗條件

反應時間：3hr	反應物體積：50ml
觸媒重量：2 wt%	H ₂ 壓力：1000 psi
反應物 n/i：2	

2wt% Ni and Fe catalyst on 1000psi n/i 2

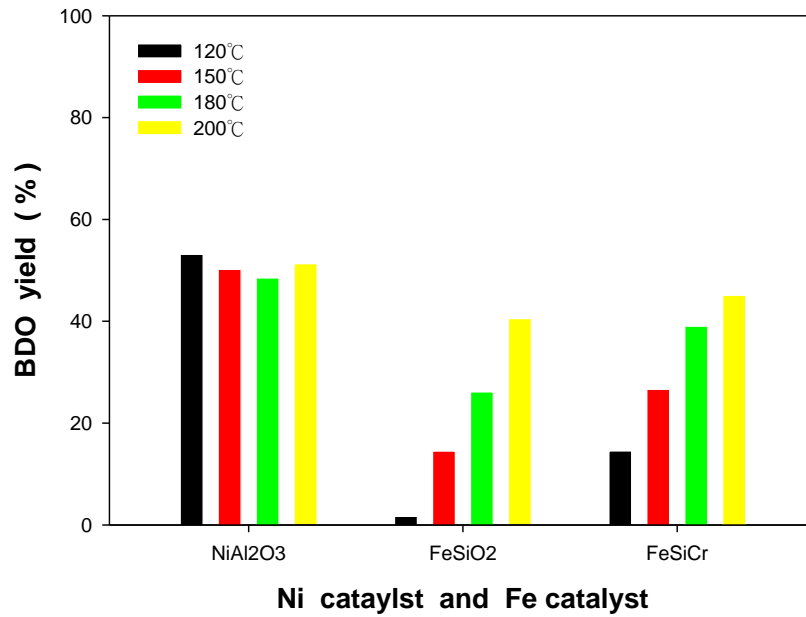


圖 4-92 鎳觸媒與鐵觸媒在不同溫度下對 BDO 產率的影響

圖 4-92 顯示 Ni 系觸媒在各溫度下的 BDO 產率皆維持在 40% 以上，其對 HBA/HMPA 的催化效果佳，鐵系觸媒之 BDO 產率隨著溫度上升而增加，加了鉻金屬的鐵系觸媒則比單獨鐵觸媒所得到的 BDO 產率來的理想，不過其缺點是需要比較多的觸媒使用量，如果能將觸媒使用量降低的話，相信對氫化反應是不錯的選擇。

4-3-5-3 所有觸媒之比較

表 4-32 及圖 4-92 至圖 4-94 中顯示核殼式貴重金屬觸媒之 BDO 產率遠遠大於鐵系、鎳系與一般觸媒，此條件是使用 0.4wt% 的觸媒量所比較的結果，可以看出 Ru@SiO₂ 在此條件可以得到 61.14% 的產率，是所有觸媒中最好，Pt@SiO₂ 觸媒在此反應條件有 40.10% 的 BDO 產率，一樣有不錯的效果，此條件是經由實驗得知 1000psi 下所有觸媒皆具有高轉化率與產率，所以把條件鎖定於較低溫及少量觸媒條件下來比較所有觸媒的催化性能。

表 4-32 不同觸媒相同條件下的轉化率

Catalyst	HBA conversion (%)	HMPA conversion (%)	BDO yield (%)
Ru@SiO ₂	99	99	61.14
Rh@SiO ₂	62	99	31.39
Pd@SiO ₂	39	98	12.64
Pt@SiO ₂	56	72	40.10
NiAl ₂ O ₃	32	99	17.87
NiB	52	92	31.34
PVP-NiB@SiO ₂	78	99	33.35
Fe/SiO ₂	8	99	2.41
FeCrSi	12	99	1.72
Cu/Cr	8	99	4.21
Pdc 10%	23	91	7.07
Ruc 5%	36	91	9.31

實驗條件

反應時間：3hr	反應物體積：50ml
觸媒重量：0.4 wt%	H ₂ 壓力：1000 psi
反應物 n/i：2	反應溫度：120°C

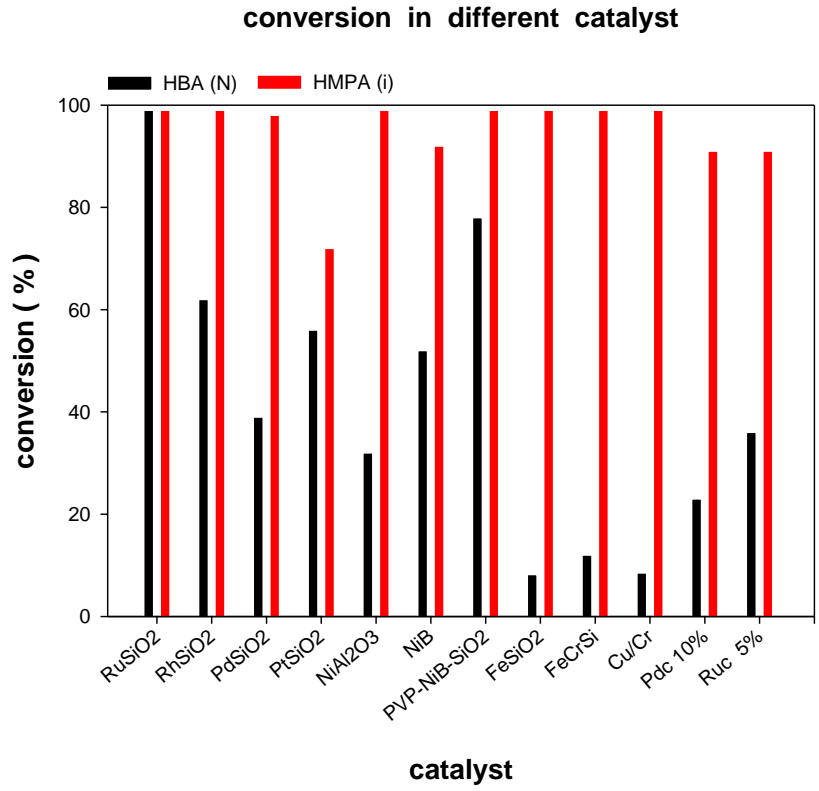


圖 4-93 不同觸媒相同條件下之轉化率

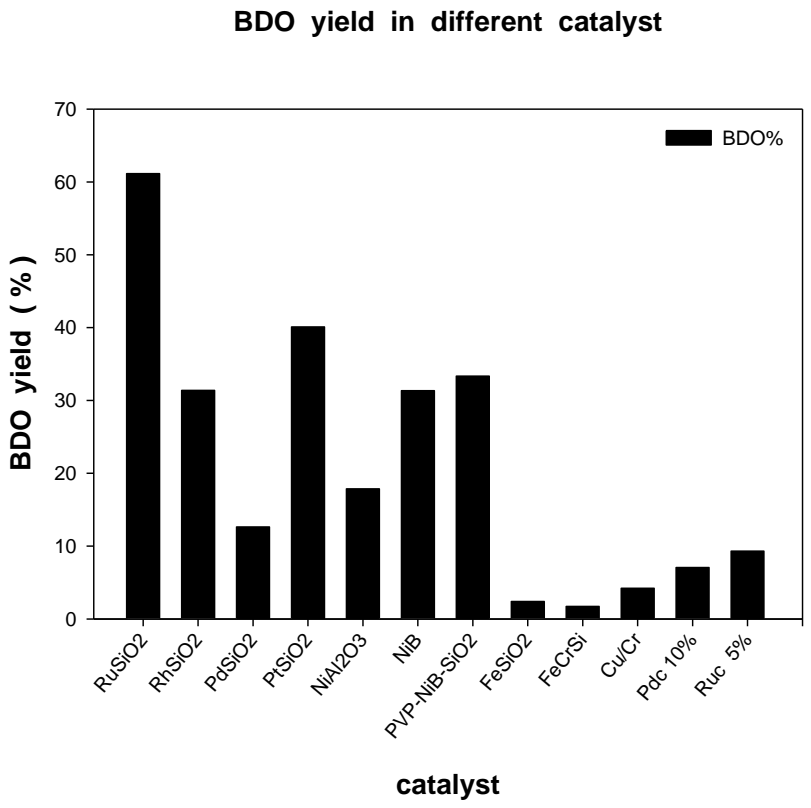


圖 4-94 不同觸媒相同條件下之產率

4-3-6 穿透式電子顯微鏡 (TEM) 之分析

圖 4-95 至圖 4-102 為核殼式貴重金屬觸媒的 TEM 分析圖，圖 4-95 及圖 4-96 為鈦金屬的 TEM 分析圖，圖 4-95 中顯示 100nm 下的核殼式觸媒呈現為一球一球的圓形狀，中間黑色點狀物為活性金屬鈦，外圍顏色較淡的一圈為載體二氧化矽，符合文獻所描述觸媒造型類似包心粉圓的形狀，圖 4-96 為鈦單一顆觸媒的 TEM 分析圖，可以得知單一顆觸媒的大小在 20nm 左右，甚至可以更小，這技術未來可以在去做進一步的控制。圖 4-97 與圖 4-98 為核殼式銻金屬觸媒，實驗結果如圖所示為載體包覆著活性金屬，圖中顯示銻金屬單一顆觸媒大小大於 20nm，比前面鈦金屬觸媒大一點。圖 4-99 及圖 4-100 為核殼式鈮金屬觸媒，圖中顯示鈮金屬單一觸媒中包覆著數顆活性金屬，其觸媒大小也是比鈦觸媒大。圖 4-101 與圖 4-102 為核殼式鉑金屬觸媒，圖 4-101 顯示的是比較多數量鉑金屬觸媒，圖中顯示各載體中都有包覆著活性點，圖 4-102 為單一鉑金屬觸媒，此大小與鈦金屬差不多，觸媒中心只有包覆著單獨一顆活性金屬，未來實驗研究可以探討有關載體包覆活性金屬的多寡對反應的效果會有怎麼樣的影響，或者也可討論控制載體的大小對 BDO 產率的影響。

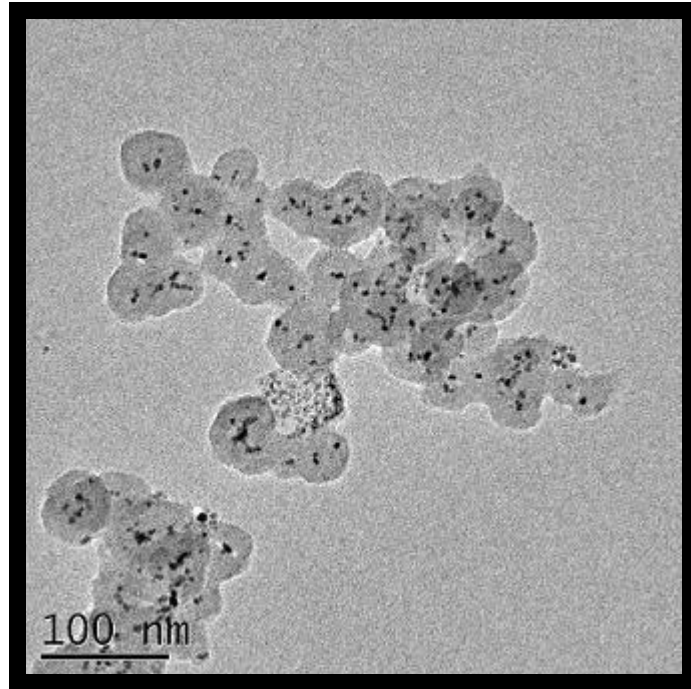


圖 4-95 Ru@SiO₂ 觸媒之 TEM 圖 (100nm)

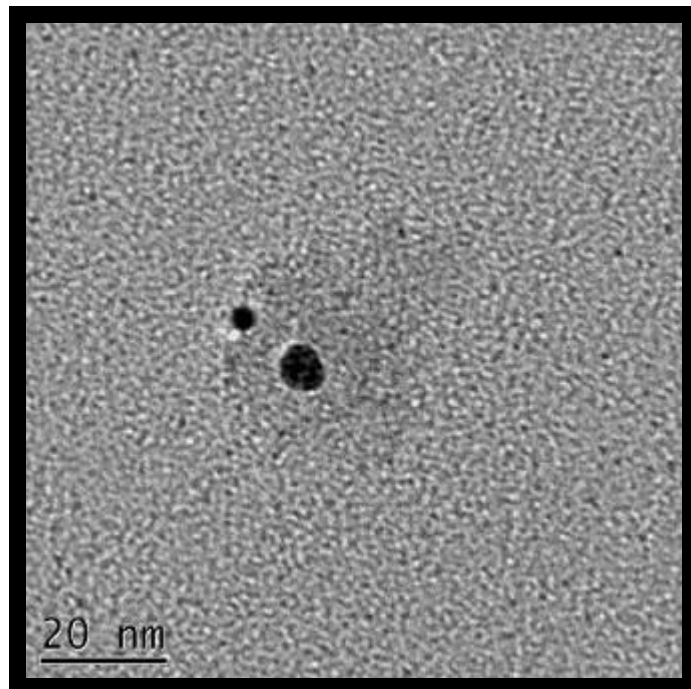


圖 4-96 Ru@SiO₂ 觸媒之 TEM 圖 (20nm)

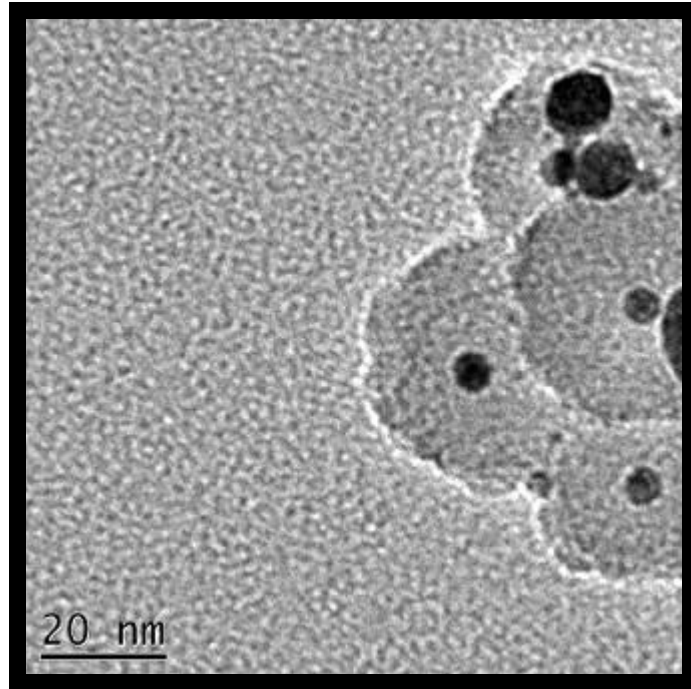


圖 4-97 Rh@SiO₂ 觸媒之 TEM 圖 (20nm)

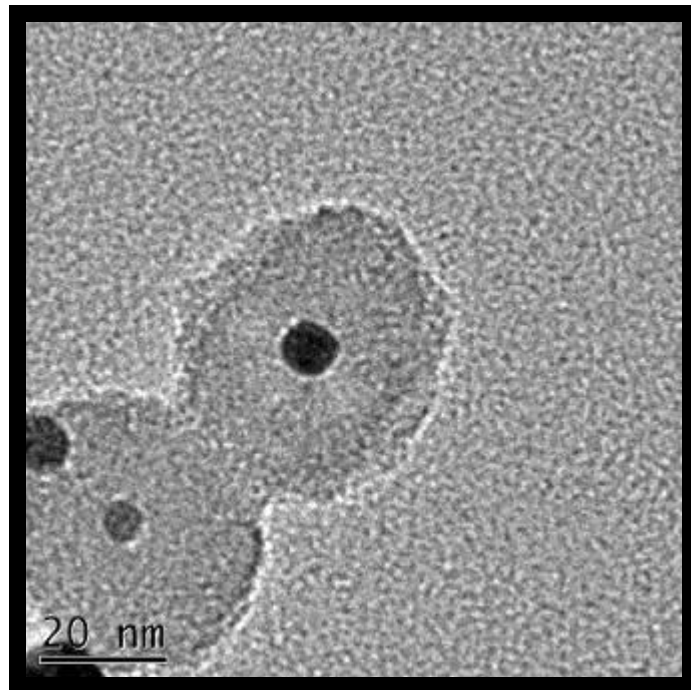


圖 4-98 Rh@SiO₂ 觸媒之 TEM 圖 (20nm)

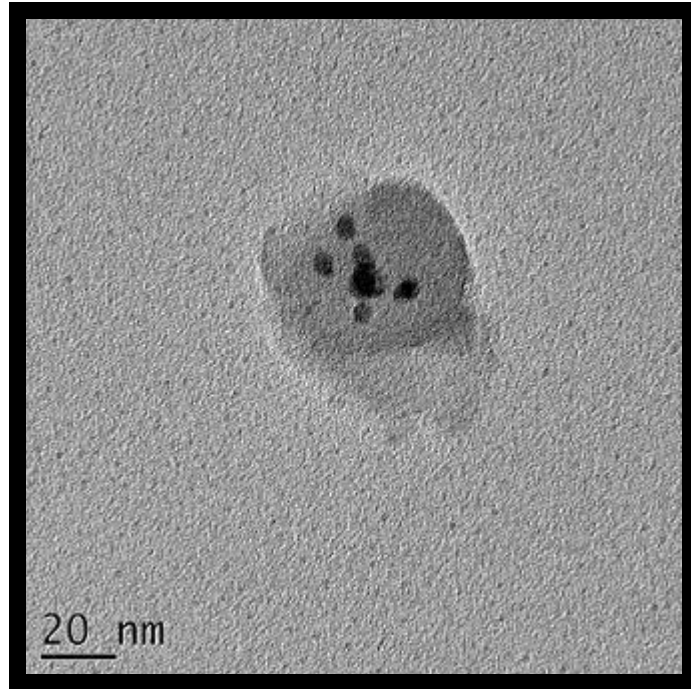


圖 4-99 Pd@SiO₂ 觸媒之 TEM 圖 (20nm)

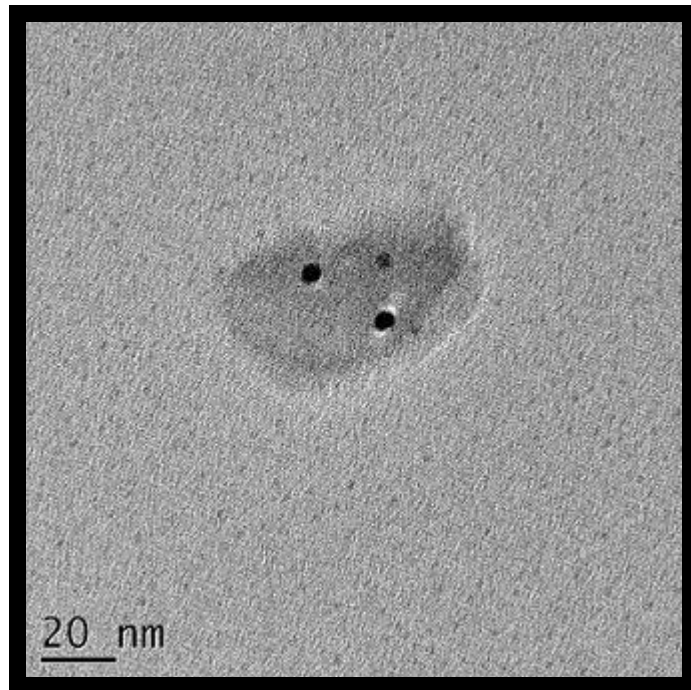


圖 4-100 Pd@SiO₂ 觸媒之 TEM 圖 (20nm)

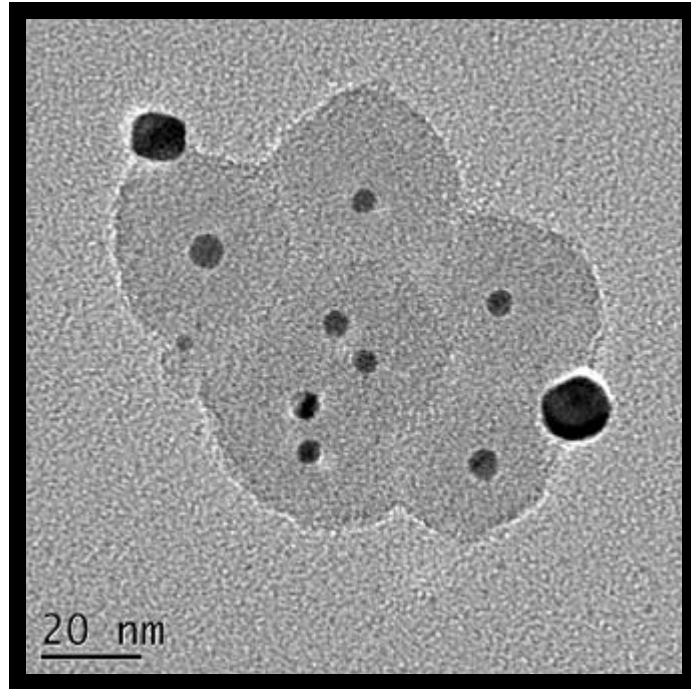


圖 4-101 Pt@SiO₂ 觸媒之 TEM 圖 (20nm)

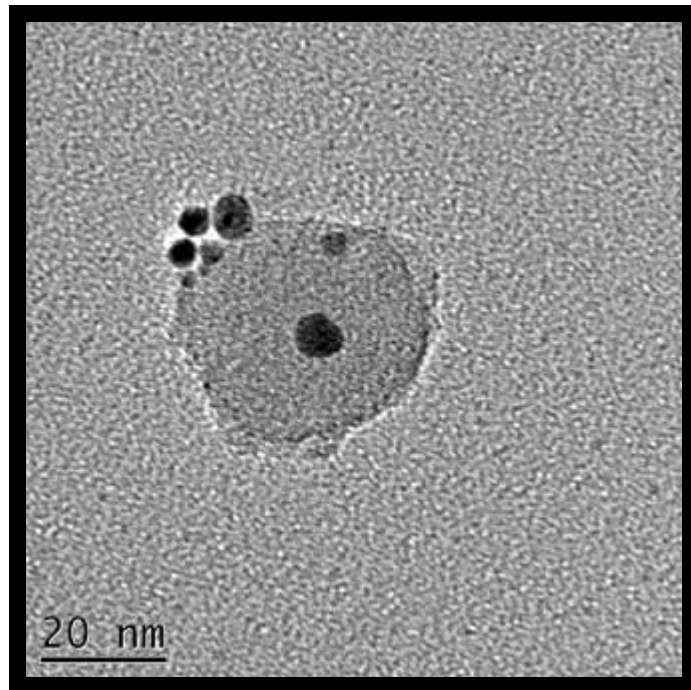


圖 4-102 Pt@SiO₂ 觸媒之 TEM 圖 (20nm)

4-3-7 X 能量散譜儀 (EDS)

EDS 是利用電子撞擊樣品後所釋放出之 X 射線，配合元素之分佈圖譜，做樣品內部所含元素之全定性和半定量分析。本實驗是利用系上 TFSEM-JOEL TEM-2100 所掛載 EDS 所分析而得。

由表 4-33 顯示在 EDS 中分析的結果，Ru@SiO₂ 所佔的活性金屬比例為 8.96%，為所有核殼式觸媒中比例所佔最低，反應的結果效果也為所有觸媒中最理想，充份的達到經濟的效果，Pt@SiO₂ 所佔活性金屬比例比較高，原因是因為 EDS 實驗所鍍的金屬為鉑，所以造成 Pt@SiO₂ 的活性金屬測試結果偏高。

表 4-33 核殼式貴重金屬觸媒 (EDS 結果)

觸媒種類	活性金屬重量比
Ru@SiO₂	Ru 8.96%
Rh@SiO₂	Rh 17.12%
Pd@SiO₂	Pd 14.85%
Pt@SiO₂	Pt 42.38%

表 4-34 顯示 NiAl_2O_3 與 NiB@SiO_2 在 EDS 所分析之結果，自製的奈米鎳所含鎳的比例遠小於 NiAl_2O_3 ，奈米鎳用 0.2g 觸媒，BDO 產率為 33.35%，使用 0.2g NiAl_2O_3 觸媒所得 BDO 產率為 17.87%，所以奈米級的觸媒效果比較好。

表 4- 34 鎳系金屬觸媒 (EDS 結果)

觸媒種類	活性金屬重量比
NiAl_2O_3	Ni 21.38%
NiB@SiO_2	Ni 6.99%

表 4-35 顯示兩種鐵系觸媒的比較，EDS 分析結果 FeSiO_2 的活性金屬比為 10.07%， FeCrSi 中 Fe 為 5.15%，Cr 則為 2.76%，這裡發現鐵混合鎳的觸媒金屬比例總合比單獨只有鐵的觸媒低，反應效果跟單一鐵觸媒差不多，未來製作觸媒時可以控制活性金屬的選擇，或許可以用少量低價格觸媒達到好的反應結果。

表 4- 35 鐵系金屬觸媒 (EDS 結果)

觸媒種類	活性金屬重量比
FeSiO_2	Fe 10.07%
FeCrSi	Fe/Cr 5.15%/2.76%

由表 4-36 顯示 EDS 分析得到亞鉻酸銅觸媒的活性金屬比例為 Cu 37.07% Cr 為 33.84%，使用銅鉻觸媒在低溫低壓下反應結果並不理想，EDS 分析的結果得到銅鉻觸媒的活性金屬含量也很高，所以銅鉻觸媒效能還比較鐵系觸媒差，不過都是很容易取得的觸媒。

表 4- 36 市售金屬觸媒 (EDS 結果)

觸媒種類	活性金屬重量比
亞鉻酸銅	Cu/Cr 37.07%/33.84

4-3-8 感應耦合電漿原子發射光譜分析法(ICP-AES)

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

由表 4-37 顯示由 ICP-AES 分析後活性金屬所含的濃度，因研究結果在鈦與鉑金屬效能較好，選擇這兩樣觸媒做分析得到 Ru@SiO₂ 中所含 Ru 的比例為 5.55%，Pt@SiO₂ 含 10.08% 的 Pt 比起原先用 EDS 所分析的結果少了一些，結果更能確定鈦對於 HBA/HMPA 的催化效果很好。

表 4- 37 鈦及鉑貴重金屬觸媒 (ICP-AES 結果)

觸媒種類	濃度 wt%
RuSiO₂	Ru 5.55%
PtSiO₂	Pt 10.08%

4-3-9 表面積與孔洞測定儀 (BET) 之分析

藉由 MICROMERITICS 的 ASAP 2020 表面積與孔洞分析儀精準的分析，可分析出經空氣和混合氣鍛燒後，Ru@SiO₂ 觸媒表面狀態的情形。圖 4-103 顯示 Ru@SiO₂ 的吸脫附量，隨著壓力上升吸附劑開始在孔洞中凝結發生毛細現象造成吸附量變大，圖 4-103 發現吸脫附量變大時會產生較大的遲滯迴圈 Ru@SiO₂ 可能是中孔洞觸媒。

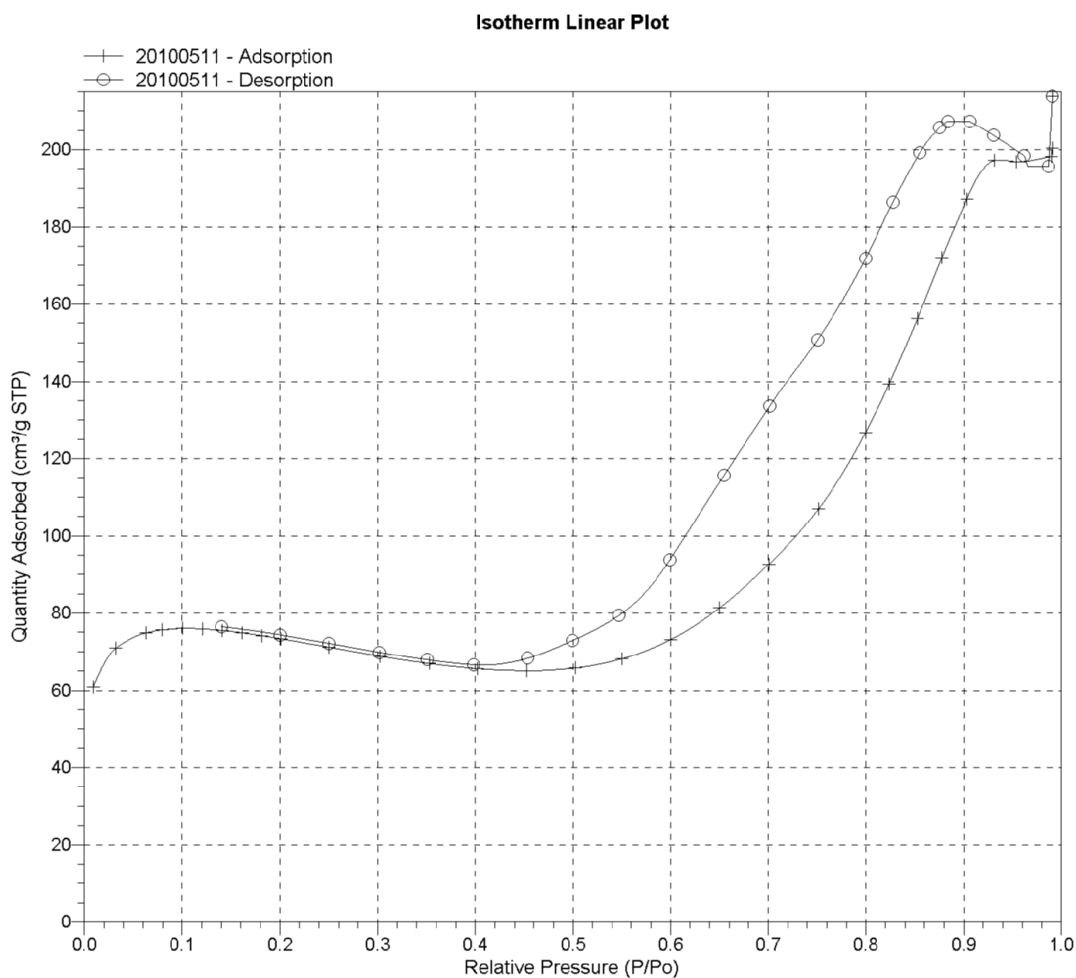


圖 4-103 Ru@SiO₂ 觸媒之吸脫附平衡曲線

圖 4-104 顯示 Ru@SiO₂ 的孔徑分佈，由圖型分佈形狀得到 Ru@SiO₂ 集中於中孔隙範圍(20~500 Å)，與圖 4-103 吸脫附平衡曲線中相符合，證明可得 Ru@SiO₂ 為中孔洞的觸媒。

【註：pore size distribution 以氮氣為分析測量氣體有其限制，當 pore diameter > 200 Å 為 insignificant】

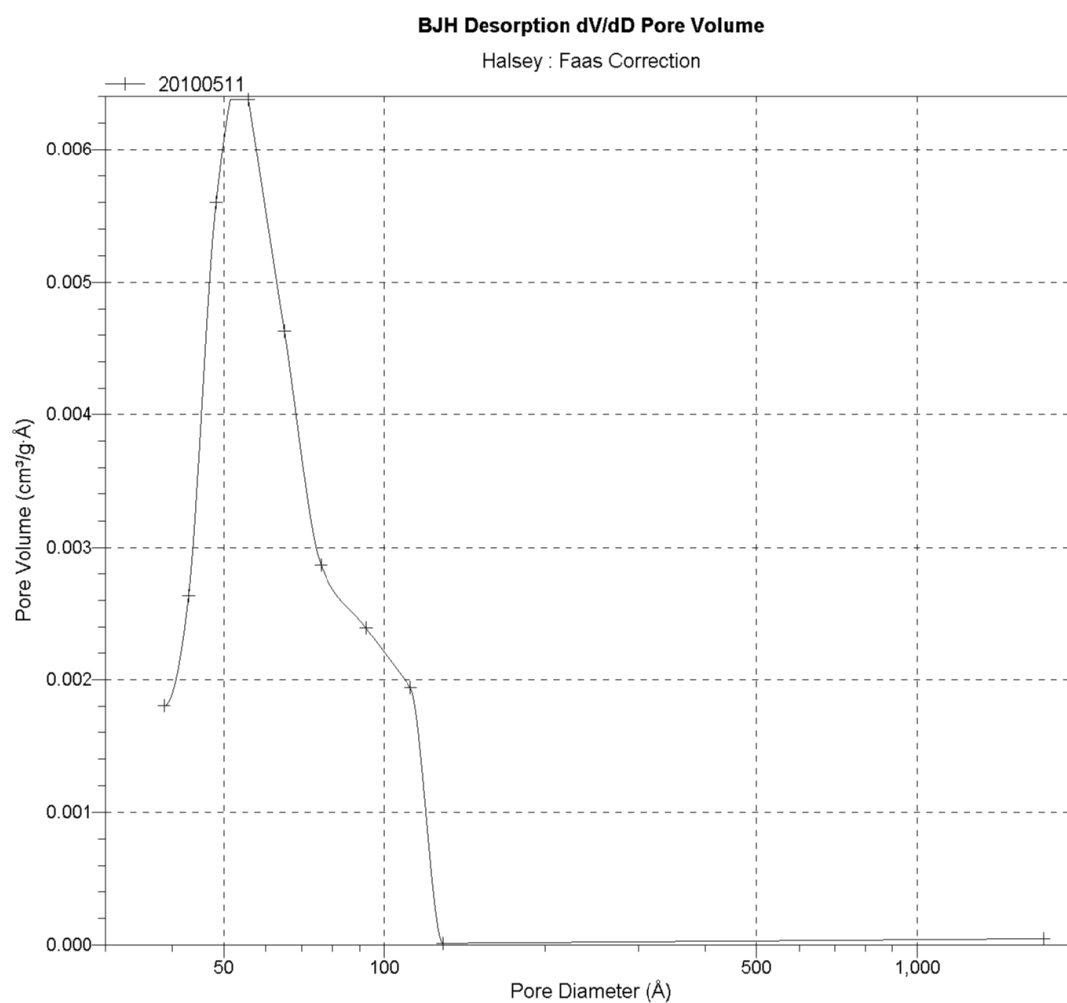


圖 4-104 Ru@SiO₂ 觸媒之孔徑分佈

4-3-10 以填充床反應器(PBR)氫化 HBA/HMPA 反應之結果

本章節是以顆粒狀 NiAl_2O_3 當氫化觸媒填充在連續式反應器上來氫化 HBA/HMPA，進料以順流式(由上至下)用 mini pump 把反應物打進去，嘗試不一樣反應條件來探討其轉化率及產率。

4-3-9-1 定壓下改變溫度對順流式進料氫化 HBA/HMPA 的影響

(A) 定壓 400psi 改變溫度對氫化 HBA/HMPA 的影響

在 400psi、500psi、800psi、1000psi 四個壓力各別再以不同溫度來氫化 HBA/HMPA，圖 4-105、圖 4-107、圖 4-109 是在 400psi 下於 95°C、120°C、150°C 反應的結果，在反應兩小時開始取樣，每隔一小時取樣一次然後利用做氣相層儀做分析。

在兩小時分析的結果，其轉化率都比較低，不過時間拉長到三到五小時後發現轉化率曲線變穩定，可能是一開始管件內含有一些水氣導致反應結果降低。在 95°C 下 HBA 轉化率大概在 40~60%，HMPA 轉化率則是 60~70%，提高溫度至 120°C、150°C 反應三小時後發現轉化率皆可以達到 90% 以上，圖 4-106、圖 4-108、圖 4-110 顯示隨溫度上升，BDO 的產率提高，MPO 則下降，因 MPO 下降，異丁醇則變多，此跟 Batch 反應的結果相像。

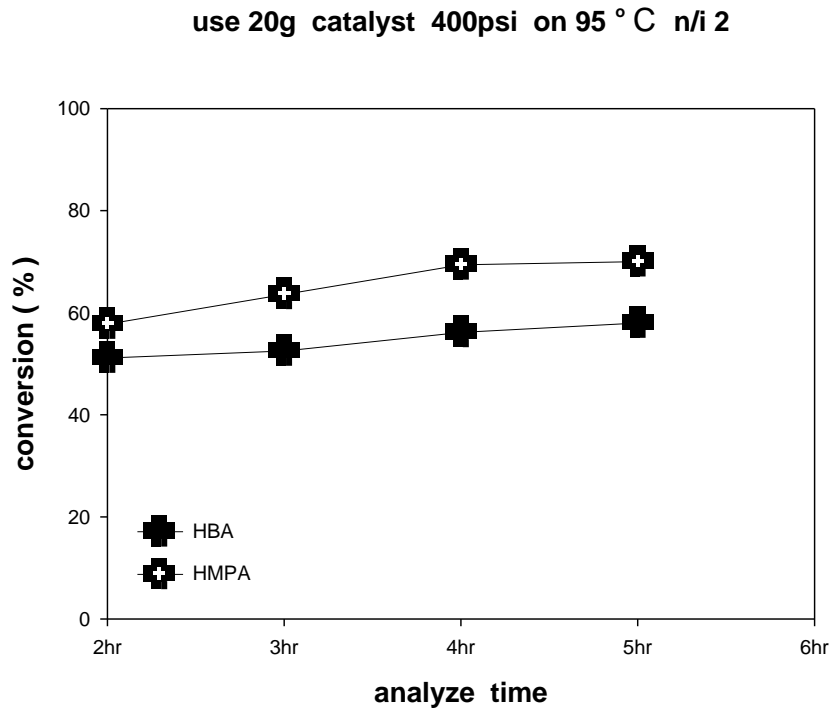


圖 4-105 400psi 下 n/i 為 2；95°C 在不同時間取樣分析之轉化率

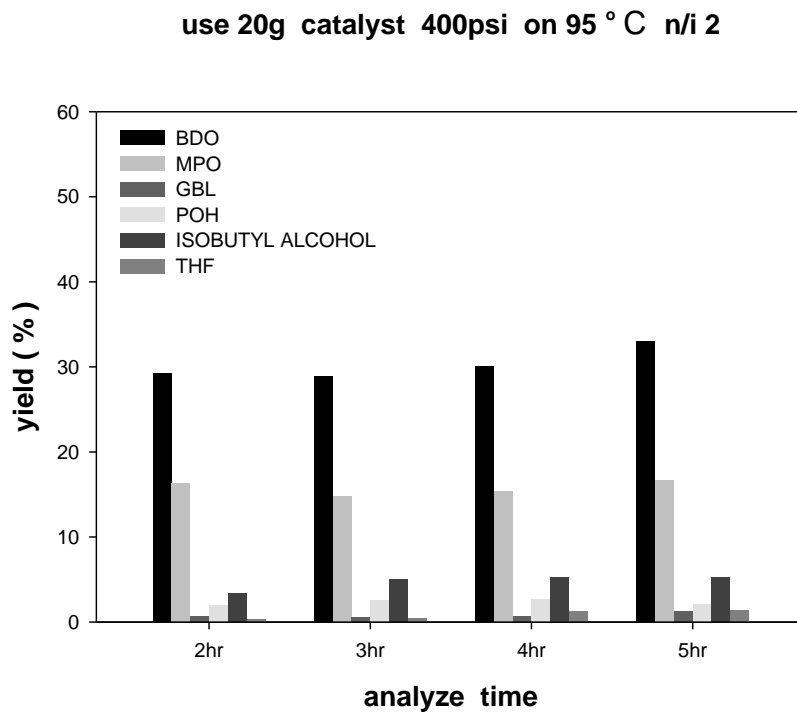


圖 4-106 400psi 下 n/i 為 2；95°C 在不同時間取樣分析之產率

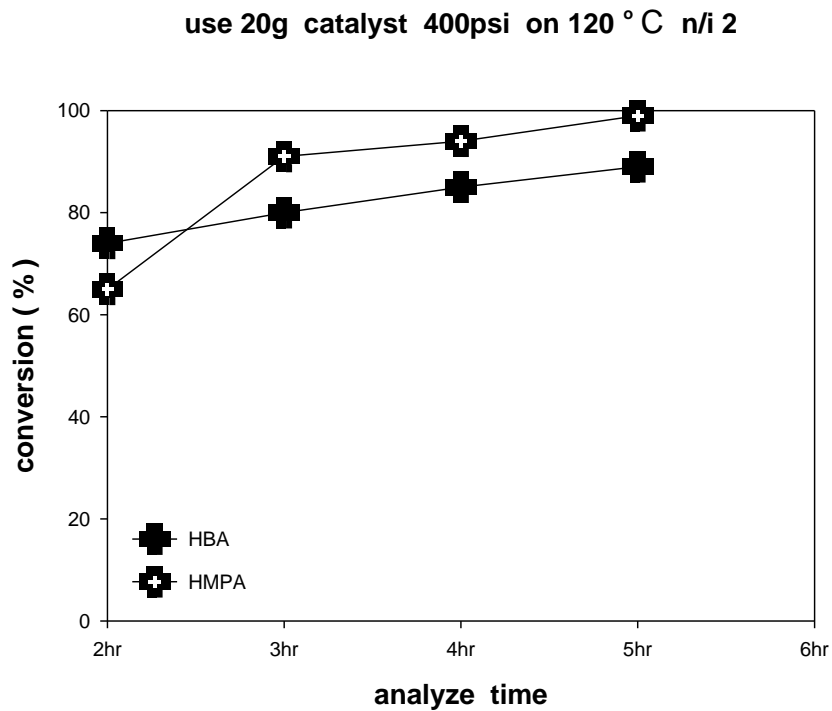


圖 4-107 400psi 下 n/i 為 2；120°C 在不同時間取樣分析之轉化率

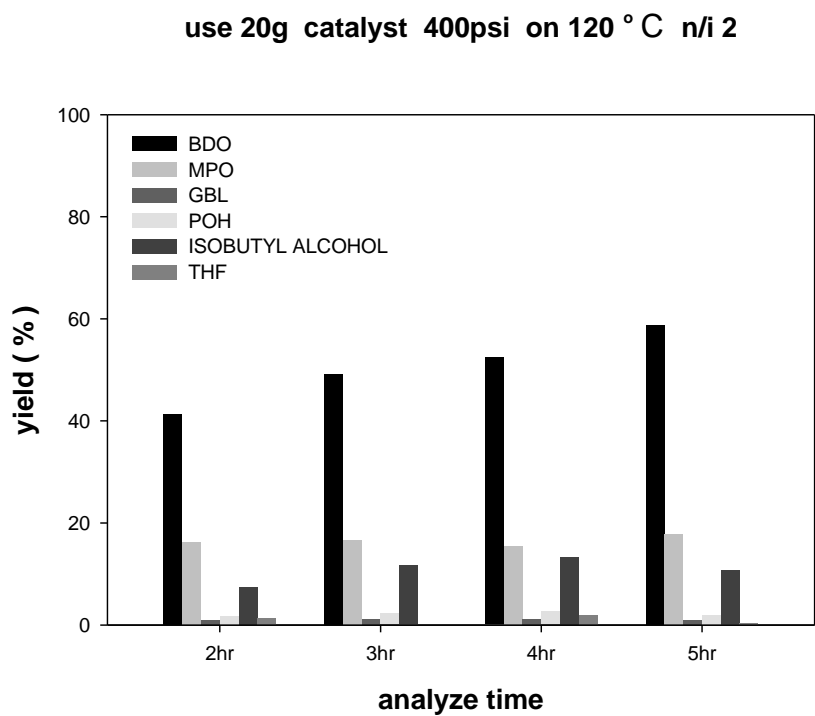


圖 4-108 400psi 下 n/i 為 2；120°C 在不同時間取樣分析之產率

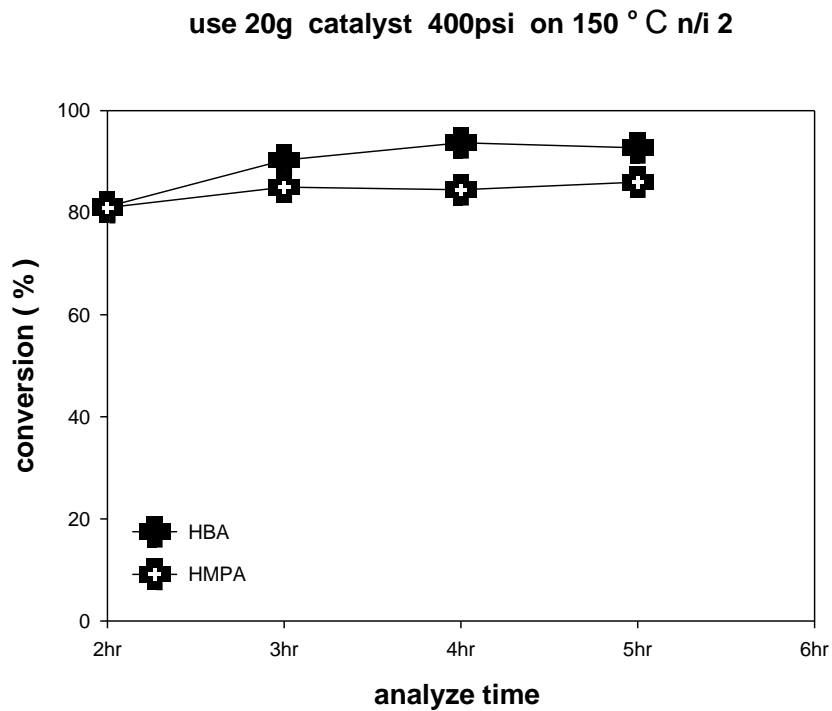


圖 4-109 400psi 下 n/i 為 2；150°C 在不同時間取樣分析之轉化率

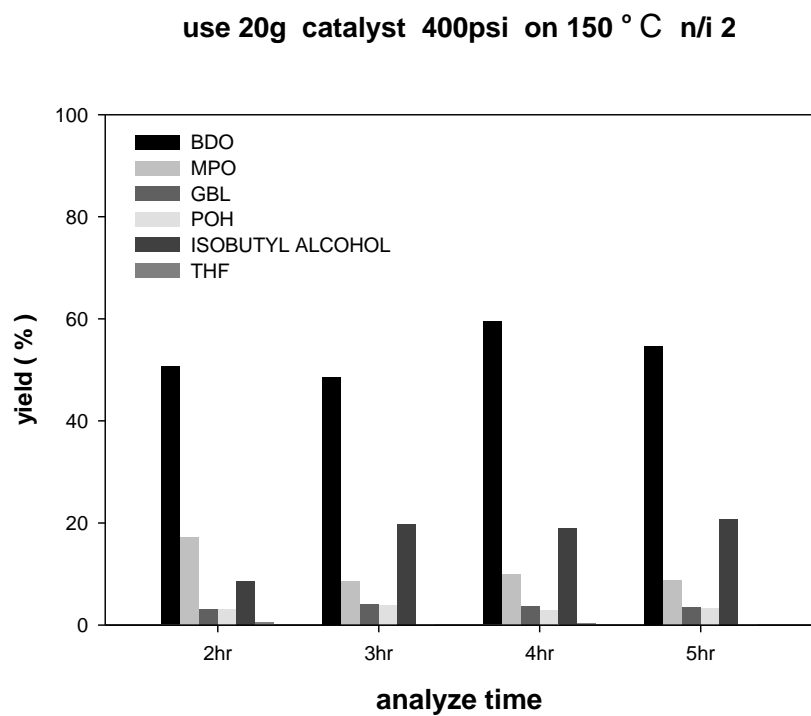


圖 4-110 400psi 下 n/i 為 2；150°C 在不同時間取樣分析之產率

(B)定壓 500psi 改變溫度對氫化 HBA/HMPA 的影響

圖 4-111 則是 500Ppsi 壓力下 95°C 的反應結果，這裡發現兩小時反應後取樣分析之轉化率慢慢穩定至 90% 以上，產率的部份發現 BDO 有明顯的上升。由圖 4-112 得知反應四小後產率已經達到 52%，在 400psi (圖 4-106) BDO 產率是 33.07%，因此加大壓力至 500psi 後催化效果大於 400psi，可以證明壓力對產率的影響很大，其他副產物的部份則沒有很大的改變(保持穩定的狀態)，如果改變溫度的話，可能可以探討副產物的變化。

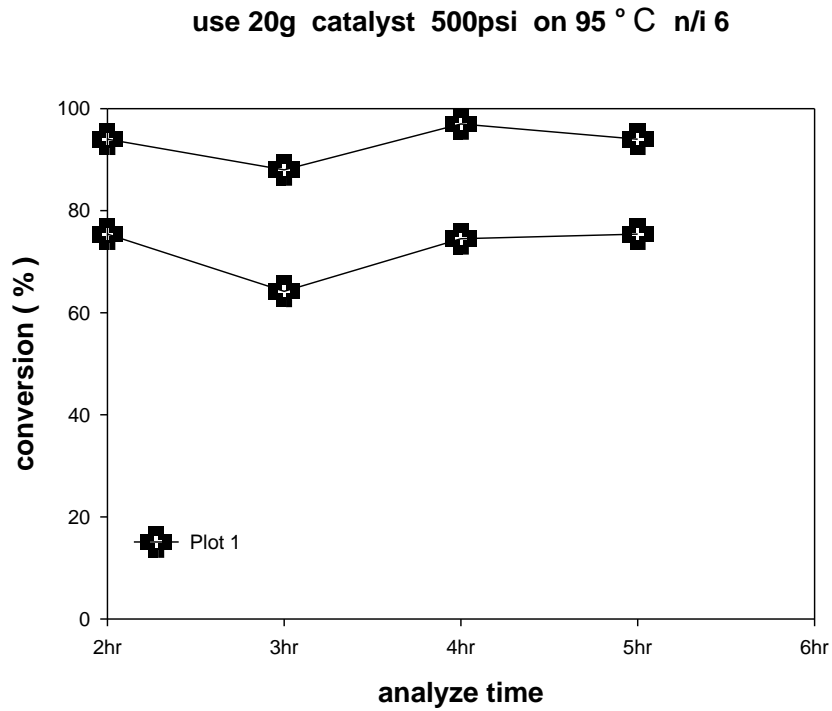


圖 4-111 500psi 下 n/i 為 6；95°C 在不同時間取樣分析之轉化率

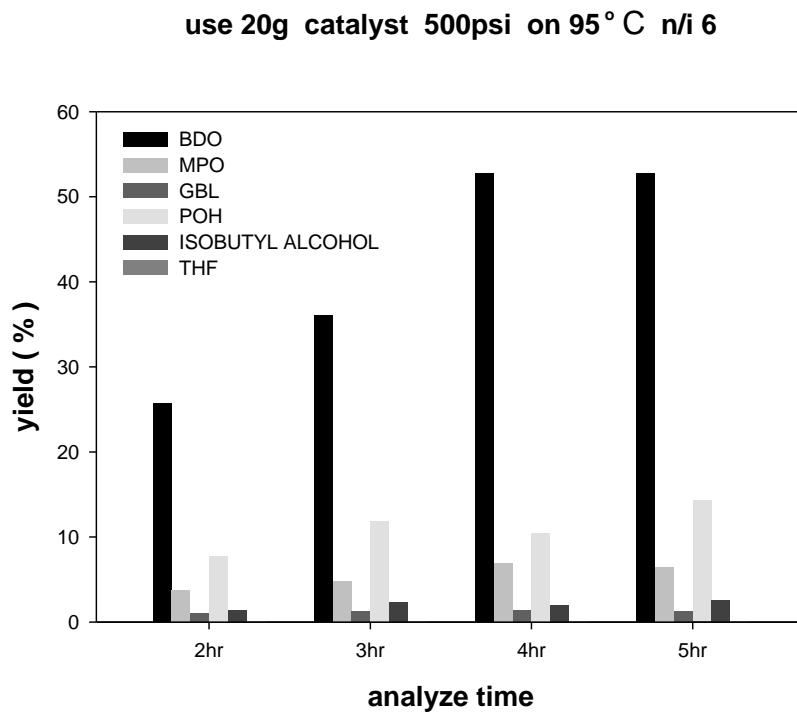


圖 4-112 500psi 下 n/i 為 6；95°C 在不同時間取樣分析之產率

(C) 定壓 800psi 改變溫度對氫化 HBA/HMPA 的影響

圖 4-113、圖 4-115、圖 4-117 是 800psi 壓力下在 95°C 至 150°C 之溫度反應所得之 HBA 與 HMPA 的轉化率，在 95°C 下反應兩小時後就發現轉化率開始穩定於 90% 以上，可見 800psi 之催化效果優於 400psi (圖 4-105) 與 500psi (圖 4-111) 下的效果，圖 4-115、圖 4-117 顯示 120°C 與 150°C 反應兩小時，HBA 與 HMPA 都已經轉化完畢，可見 800psi 下反應兩個小時的效果已經可以達到 HBA 與 HMPA 完全轉化。

圖 4-114、圖 4-116，圖 4-118 比較產率的變化，150°C 下反應可以達到 60.62%，120°C 產率則可以達到 72.90%，其效果比 150°C 高，這裡可能是因為溫度與壓力升高後而導致 BDO 脫水生成 GBL，也有可能脫氫生成 THF，這可能是使 BDO 產率降低的原因之一，可見溫度對 BDO 的選擇性影響也很大，如果換觸媒說不定也能控制 BDO 的產量。

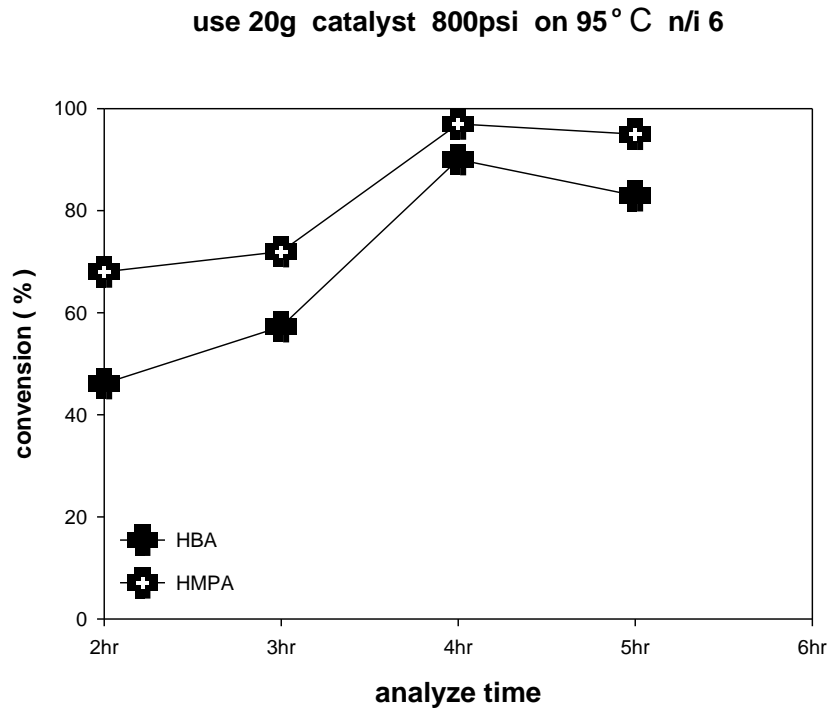


圖 4-113 800psi 下 n/i 為 6；95°C 在不同時間取樣分析之轉化率

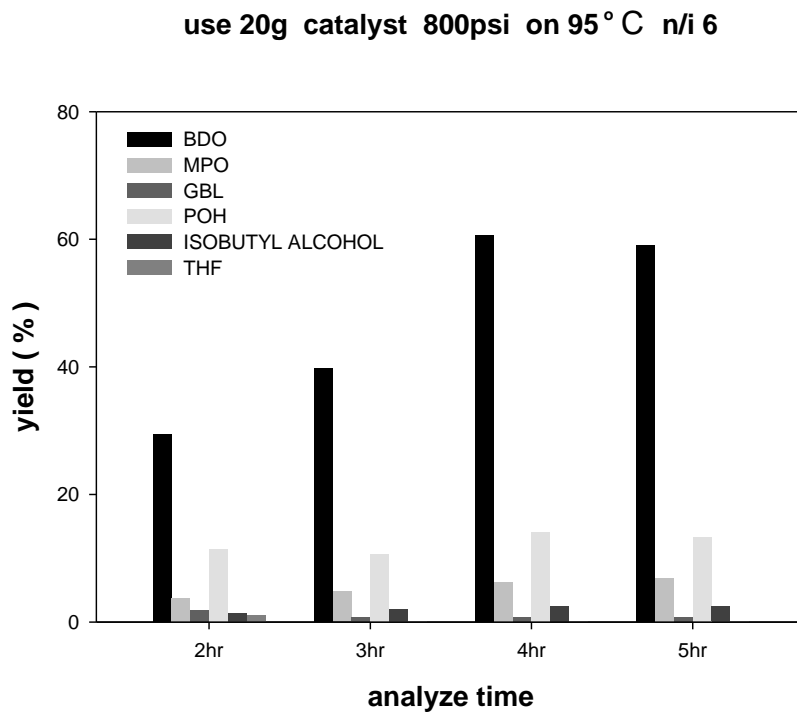


圖 4-114 800psi 下 n/i 為 6；95°C 在不同時間取樣分析之產率

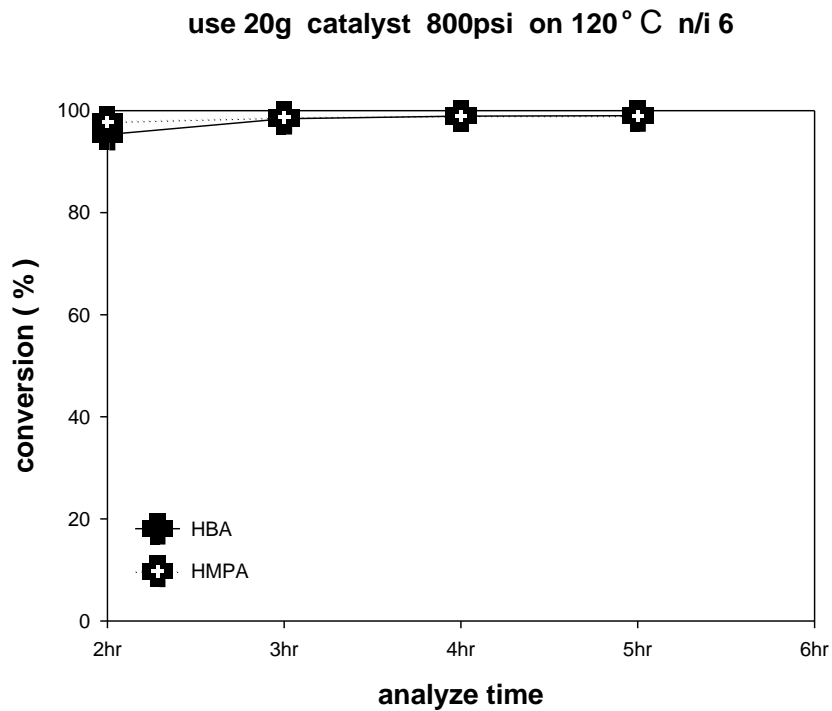


圖 4-115 800psi 下 n/i 為 6；120°C 在不同時間取樣分析之轉化率

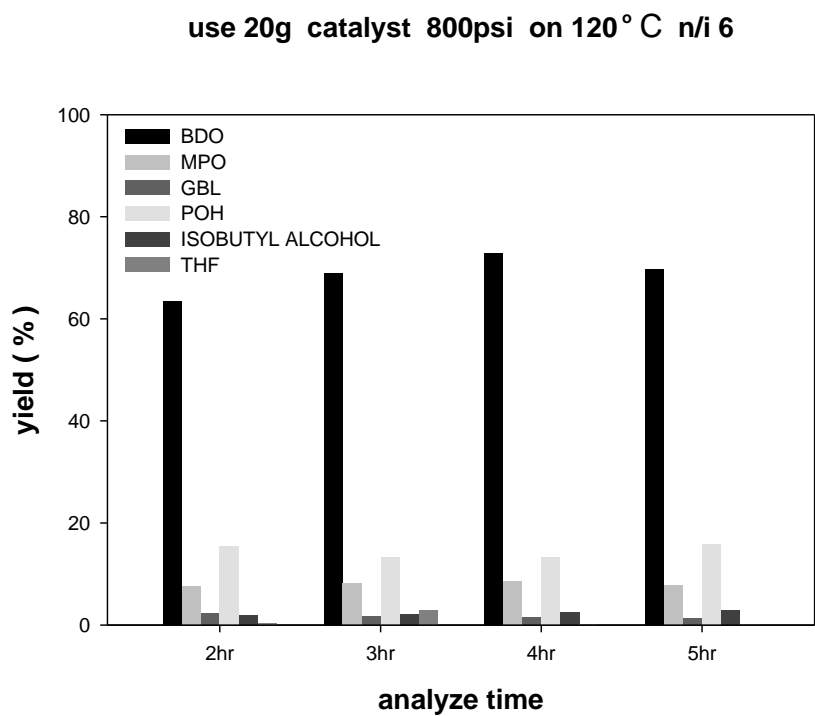


圖 4-116 800psi 下 n/i 為 6；120°C 在不同時間取樣分析之產率

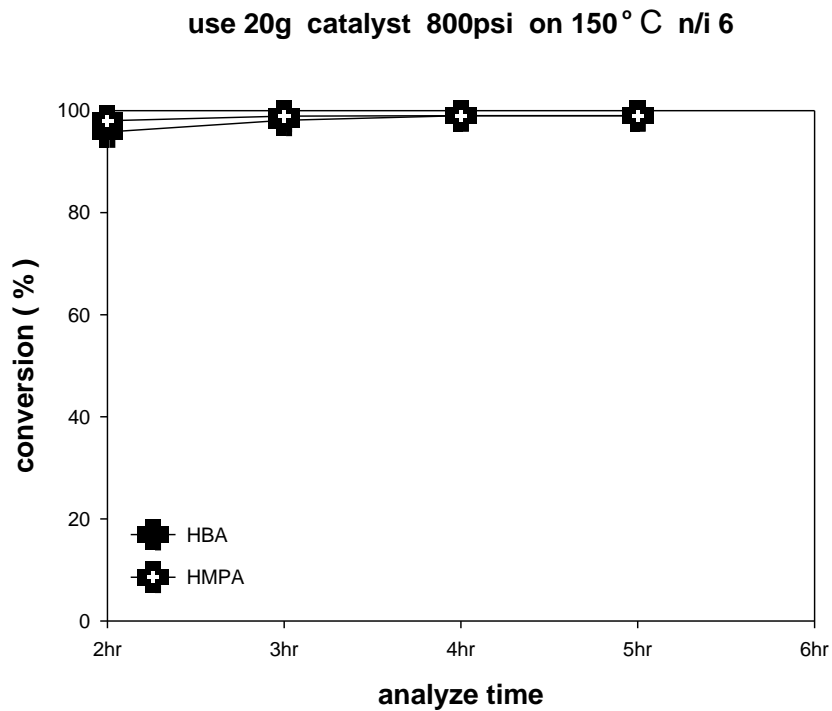


圖 4-117 800psi 下 n/i 為 6；150°C 在不同時間取樣分析之轉化率

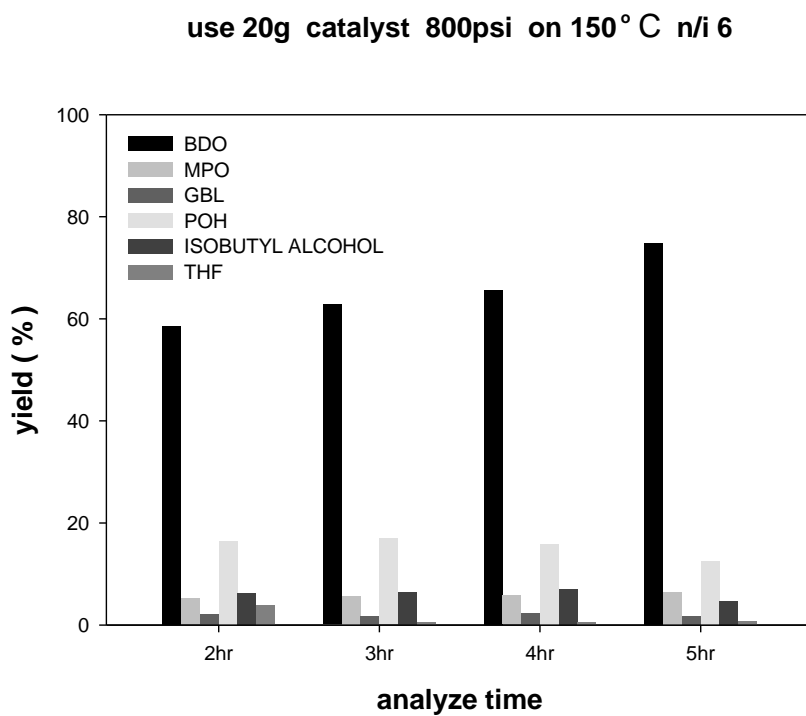


圖 4-118 800psi 下 n/i 為 6；150°C 在不同時間取樣分析之產率

(D) 1000psi 改變溫度對氫化 HBA/HMPA 的影響

圖 4-119、圖 4-121 是 1000psi 壓力下於 95°C 與 120°C 所得之 HBA 與 HMPA 的轉化率，在 95°C 下反應三小時後轉化率開始穩定於 90% 以上，圖 4-121 可以看出 120°C 在兩個小時後轉化率就維持到 90% 以上，可見 1000psi 在低溫就已經可以達到高的 HBA 與 HMPA 轉化率。

圖 4-120 與圖 4-122 顯示產率的變化，95°C 下可以得到 67.81% 的產率，然後把溫度在提高到 120°C 則得到 78.23% 的高產率，從這結果可以證明高壓在溫度 120°C 對氫化 HBA 生產 BDO 是個很好的反應條件，在這個反應條件下其他副產物較少，可能是因為 n/i 比例比較高，所以可以得到高 BDO 產率，圖 4-122 顯示溫度高，MPO 產率會降低，而異丁醇則會增加，如果使用 n/i 比為 2 的比例下去反應，可以更明顯的去討論副產物的變化。

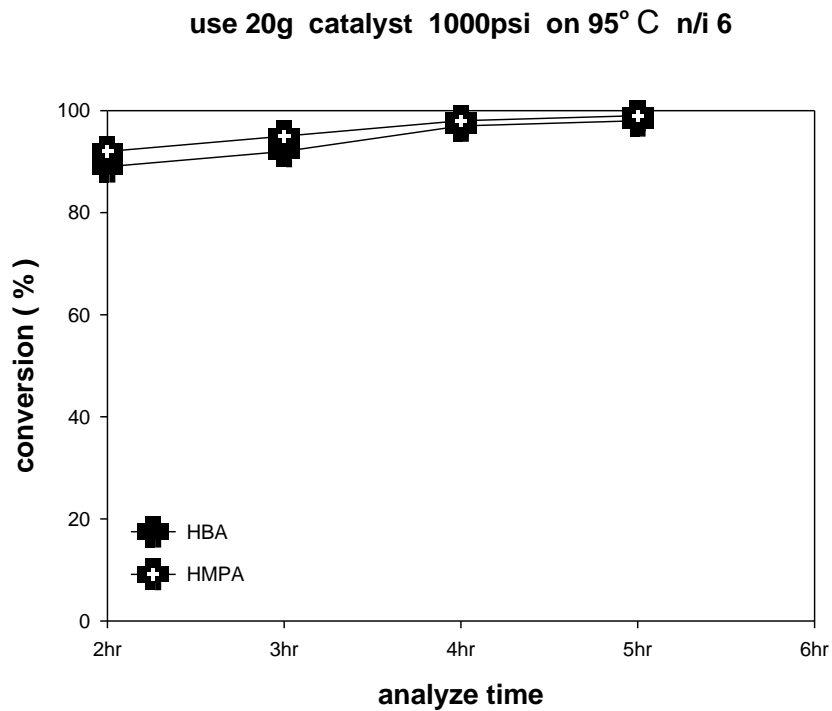


圖 4-119 1000psi 下 n/i 為 6；95°C 在不同時間取樣分析之轉化率

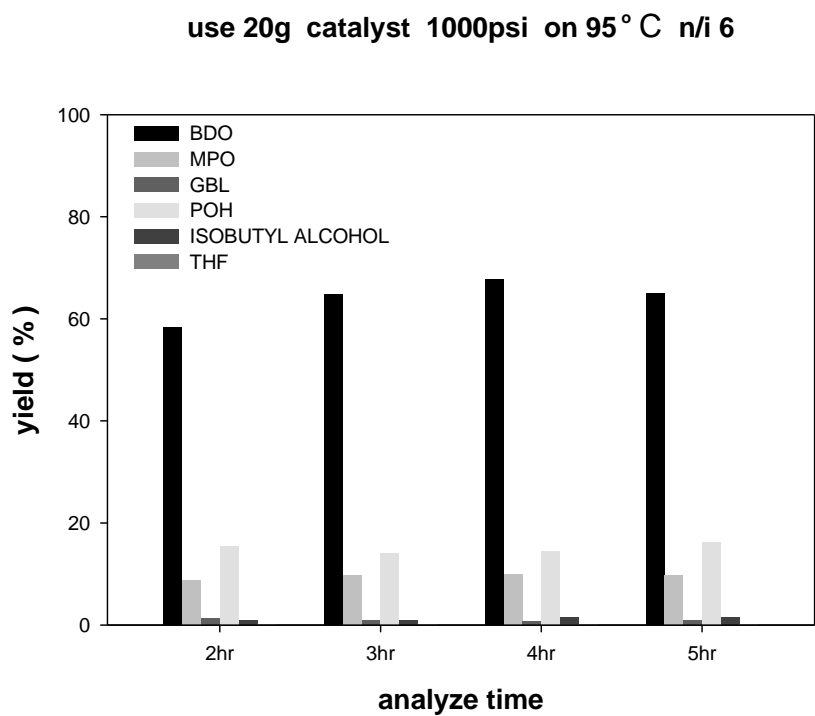


圖 4-120 1000psi 下 n/i 為 6；95°C 在不同時間取樣分析之產率

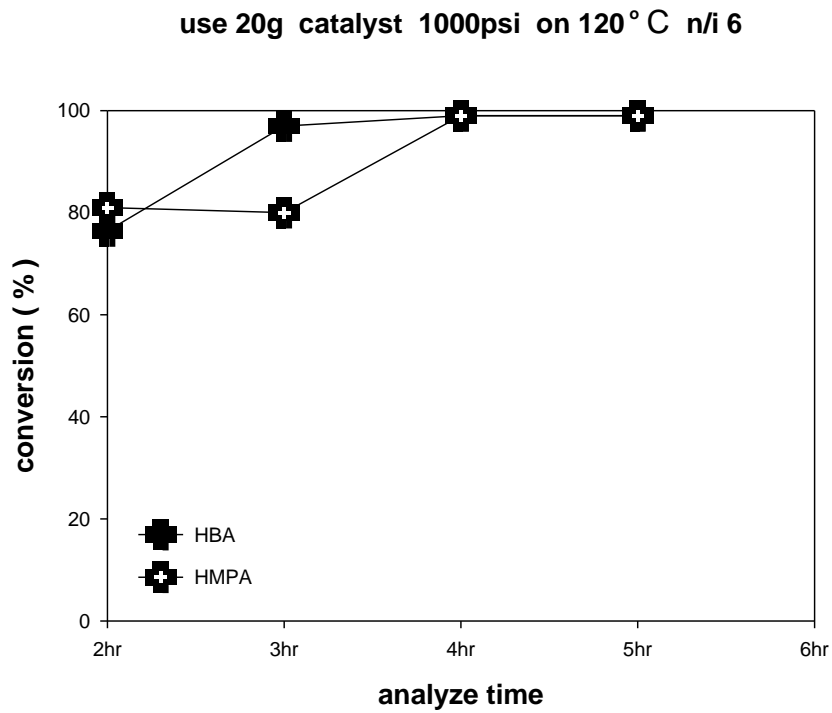


圖 4-121 1000psi 下 n/i 為 6；120°C 在不同時間取樣分析之轉化率

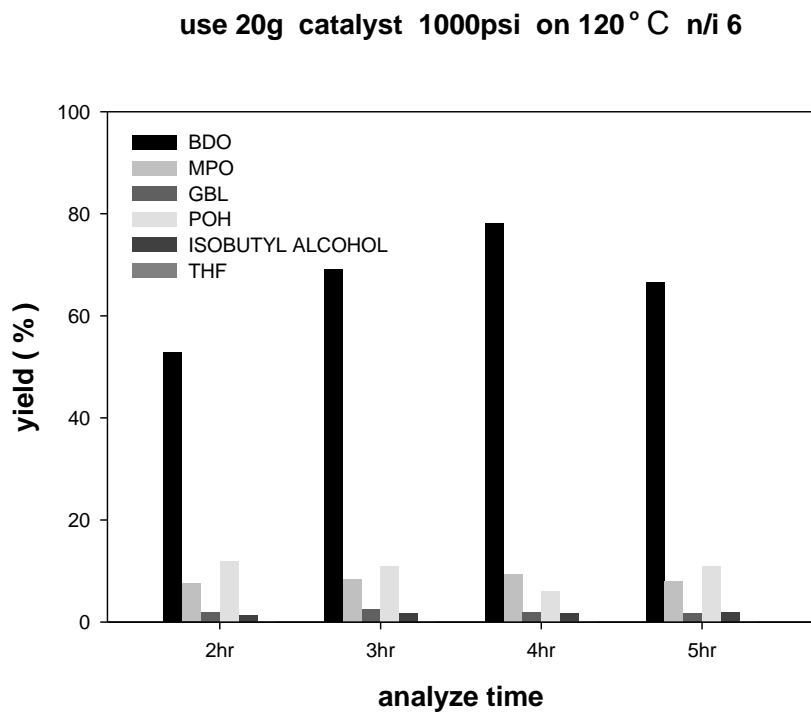


圖 4-122 1000psi 下 n/i 為 6；120°C 在不同時間取樣分析之產率

4-3-9-2 順流式結果整理與比較

圖 4-123 至圖 4-132 把所有固定床反應下取樣後最佳結果整理後的比較。圖 4-123、圖 4-125、圖 4-127 明顯看到隨著溫度提高轉化率的上升，圖 4-124、圖 4-126、圖 4-128 可以觀察到加大壓力對 BDO 產率的變化也是正面的，圖 4-129 裡面比較於 95°C 下壓力之影響，在 800psi 以上轉化率可以達到最高，圖 4-130 顯示壓力對 BDO 產率之影響，圖 4-132 顯示於 1000psi 下，120°C 能得到最佳的催化結果，HBA 幾乎都轉化成 BDO。

use 20g catalyst 400psi in different temperature n/i 2

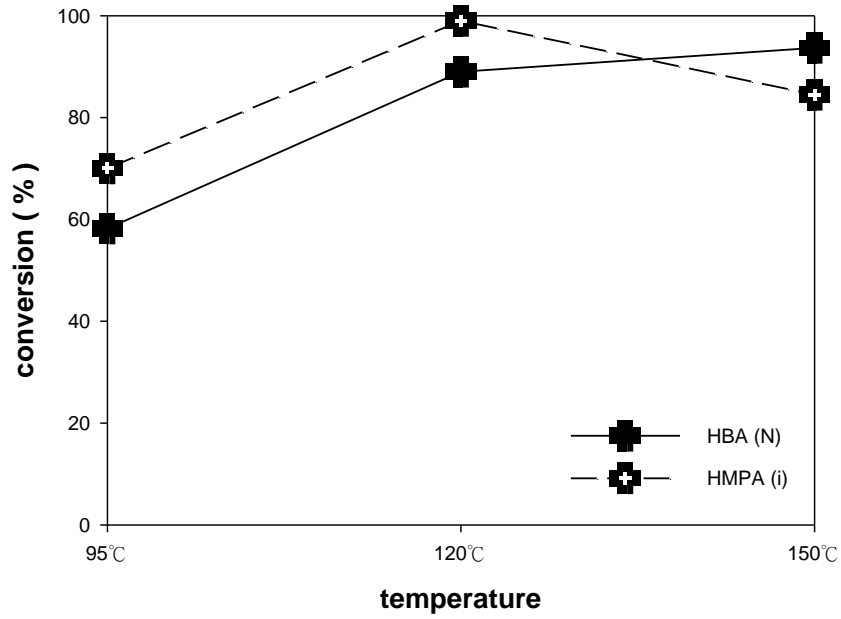


圖 4-123 400psi 下 n/i 為 2；溫度對轉化率的影響

use 20g catalyst 400psi in different temperature n/i 2

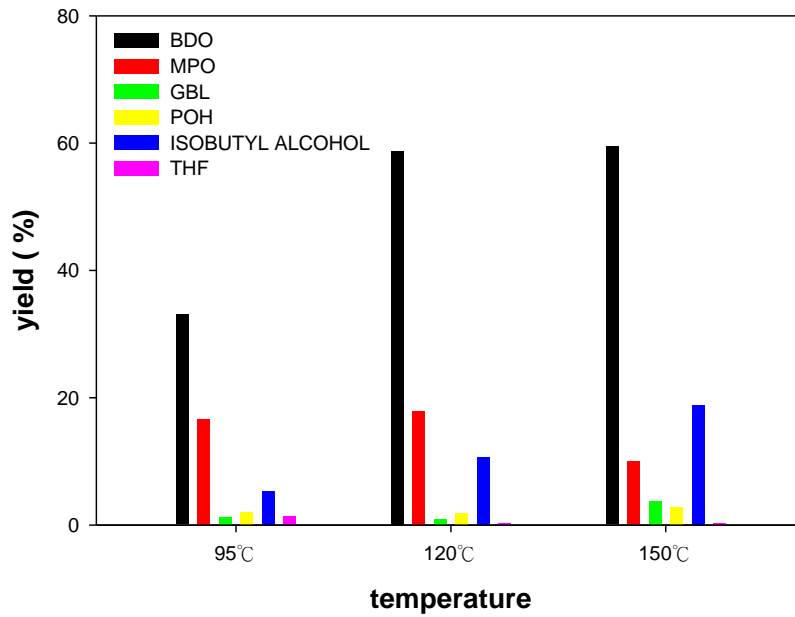


圖 4-124 400psi 下 n/i 為 2；溫度對產率的影響

use 20g catalyst 800psi in different temperature n/i 6

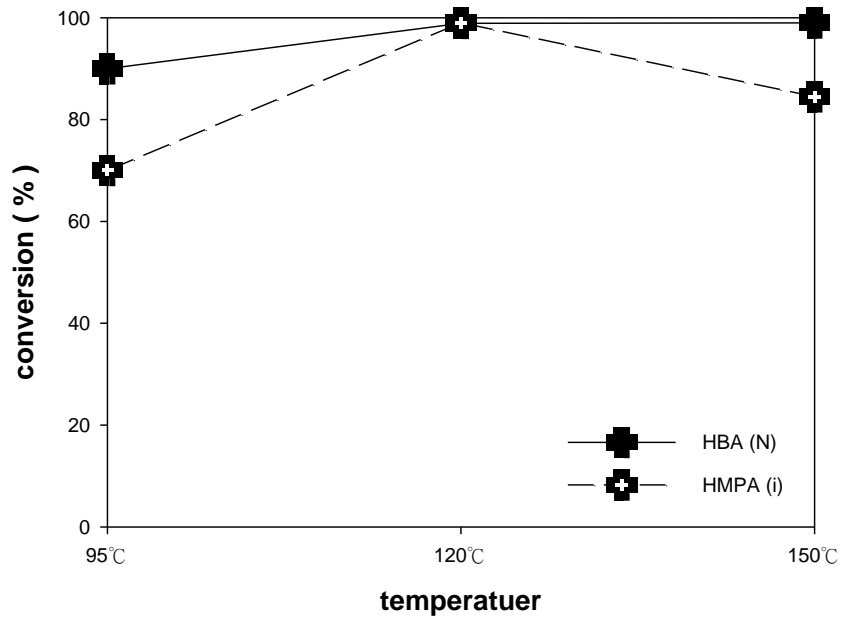


圖 4-125 800psi 下 n/i 為 6；溫度對轉化率的影響

use 20g catalyst 800psi in different temperature n/i 6

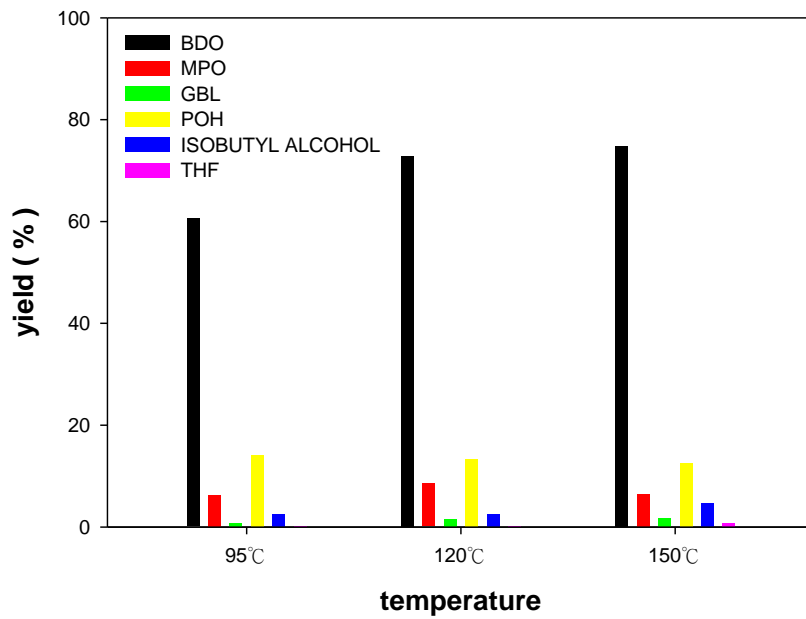


圖 4-126 800psi 下 n/i 為 6；溫度對產率的影響

use 20g catalyst 1000psi in different temperature n/i 6

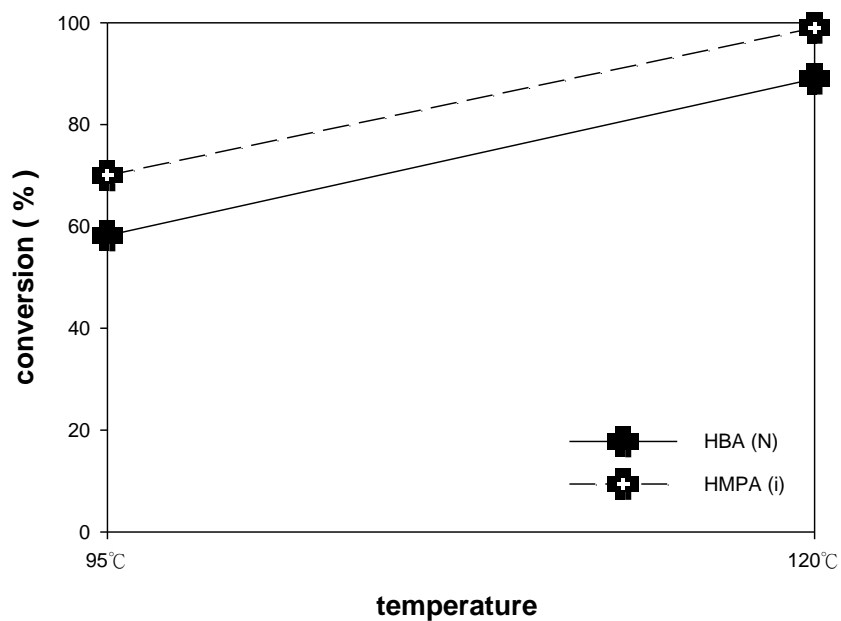


圖 4-127 1000psi n/i 為 6；下溫度對轉化率的影響

use 20g catalyst 1000psi in different temperature n/i 6

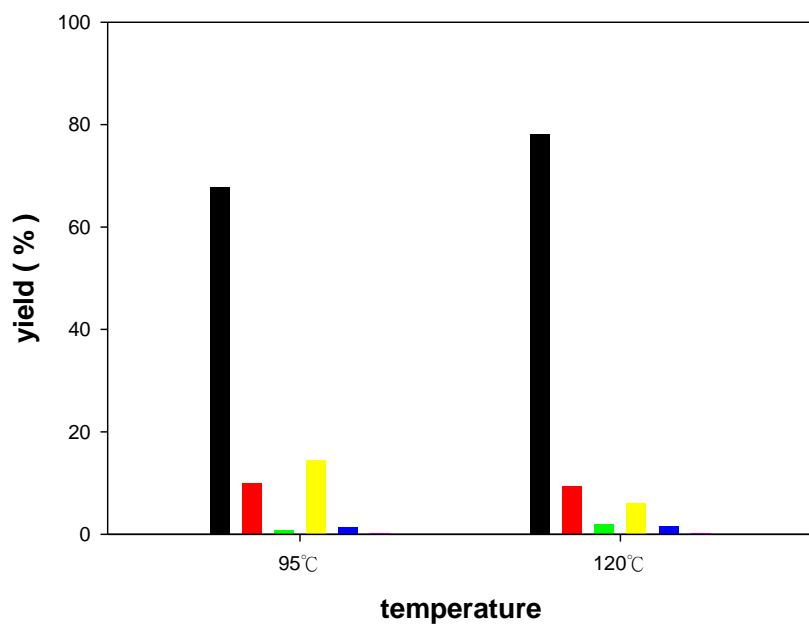


圖 4-128 1000psi 下 n/i 為 6；溫度對產率的影響

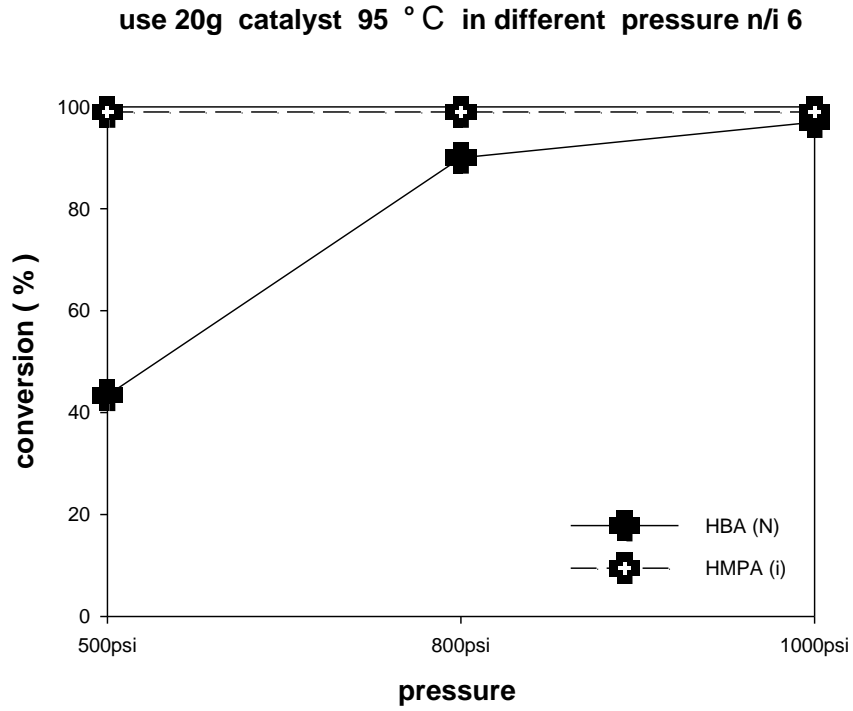


圖 4-129 95°C下 n/i 為 6；壓力對轉化率的影響

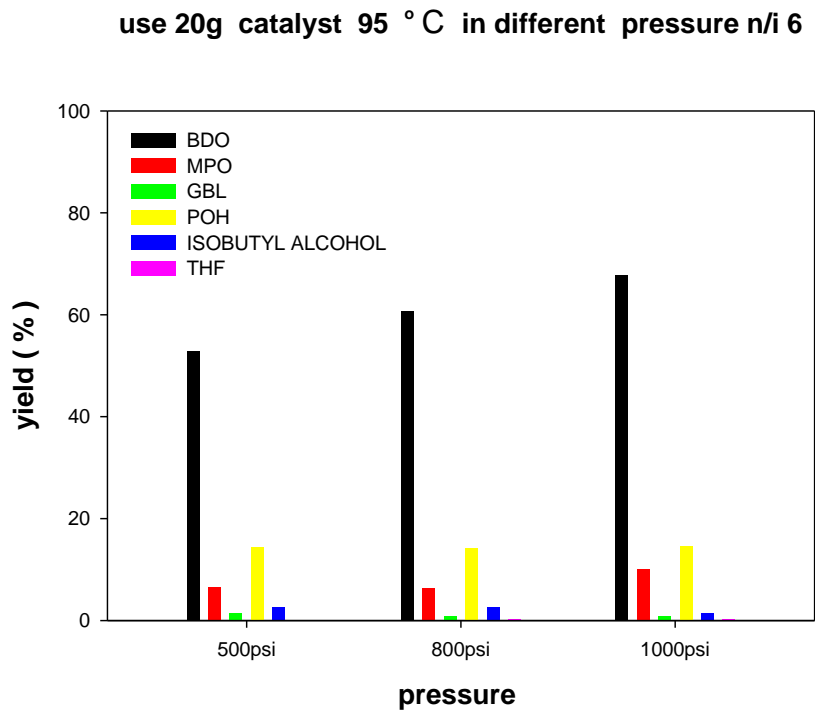


圖 4-130 95°C下 n/i 為 6；壓力對產率的影響

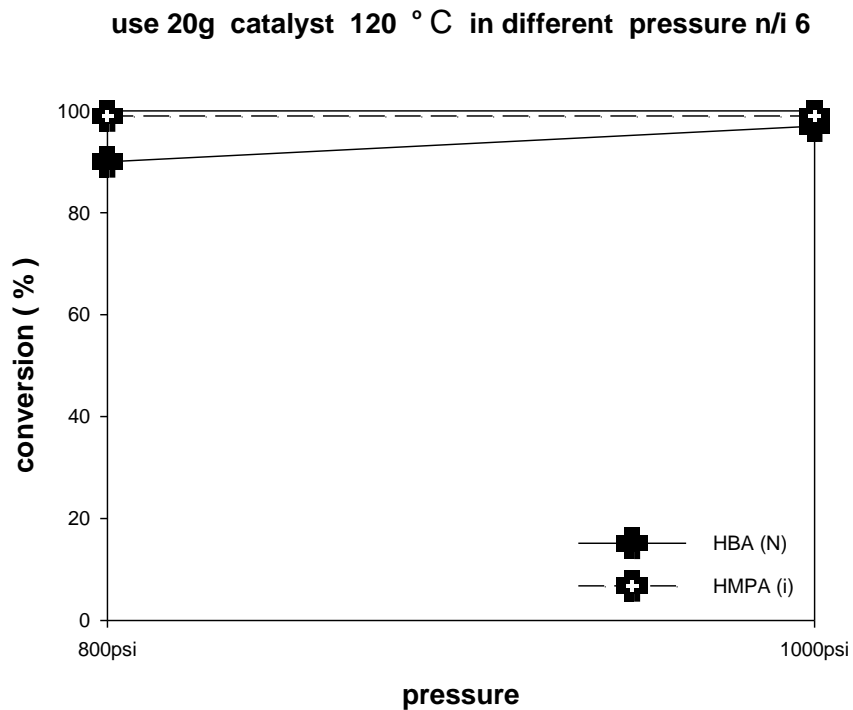


圖 4-131 120°C下 n/i 為 6；壓力對轉化率的影響

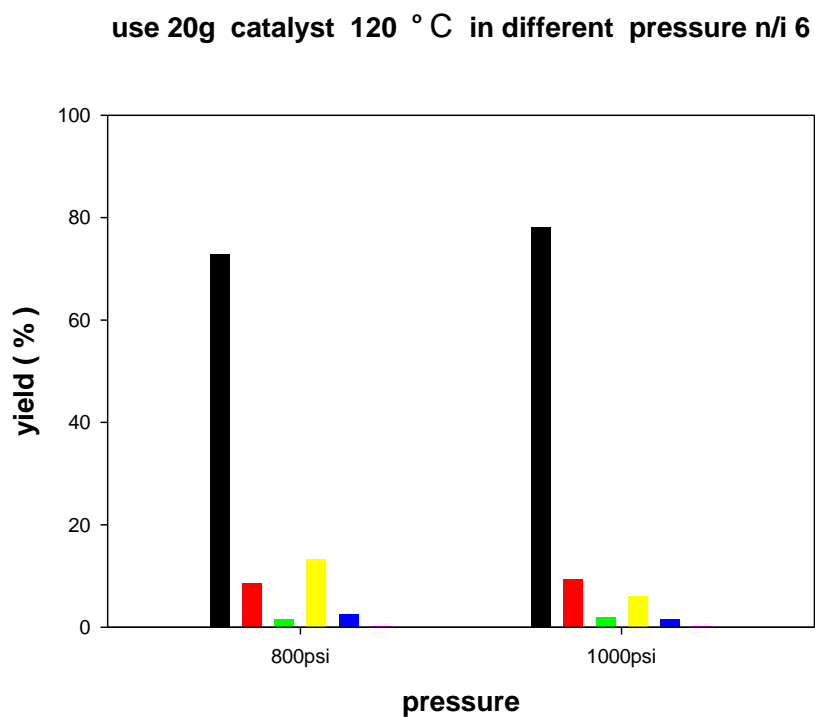


圖 4-132 120°C下 n/i 為 6；壓力對產率的影響

第五章 結論與建議

本研究是利用丙烯醇法來生產 1,4-丁二醇 (BDO)，製程分成兩個部份，先進行氫醛化反應生成中間產物 HBA 與 HMPA，再以氫化觸媒催化中間產物之氫化反應來得到最終產物 1,4-丁二醇 (BDO)，使用批式高壓反應器、連續式填充床反應器(PBR)兩種反應器來做實驗，使用銠磷觸媒於第一段之氫醛化反應，使用核-殼式貴重金屬與鎳系觸媒、鐵系觸媒以及市購觸媒於第二段 HBA/HMPA 的氫化反應，以 TFSEM、TEM、EDS、ICP-AES、XRD、FT-IR、等對觸媒做相關分析。以下為此研究的主要結論與建議：

- (1) 氫醛化段使用銠磷觸媒(Rh-BISBI)能有效的增加 HBA 與 HMPA 的比例，在 Rh 使用量 0.001g、BISBI 0.0465g、反應溫度 65°C、反應壓力 200psi 下可以得到高的直鏈/支鏈比例，如果可以改善 BISBI 配位基的純度將可以有更好的直鏈/支鏈比。
- (2) 銠磷觸媒 Rh-BISBI 加上第二個配位基三苯基磷後，控制三苯基磷加入的比例在 BISBI/3P 為 0.25 的比例下，可以得到較高直鏈/支鏈比例，不過轉化率的控制需要再找到更好的條件，可以提高 BISBI 的純度或是使用不一樣的催化溫度。

- (3)關於銨磷配位基製備的部份，可以完全無水氣接觸的製程以及改善一些製程溫度，讓製程中反應的各部份能反應完全，減少副產物，提高 BISBI 的純度，這樣應該可以更有效的讓 BISBI 發揮其效果。
- (4)使用多種觸媒應用在氫化段的部份，本研究所需要的產物是高經濟價值的 BDO，核殼式 Ru@SiO₂ 觸媒表現出高 BDO 的產率，最適當之反應條件為 1000psi 下及 120°C，之反應三小時，使用 0.2g 就可以達到本研究中最好的效果。
- (5)其他核殼式貴重金屬銨、鈮、鉑觸媒都有不錯的催化效果，不過需要較高的反應溫度才可以提高反應速率，加上各式觸媒有選擇性上的不同，例如高溫下奈米鈮金屬觸媒容易得到副產物 THF，這也具有高經濟價值的產物。
- (6)鎳系觸媒有不錯的催化效能，NiAl₂O₃ 可以在 400psi、95°C、1g 觸媒的條件下達到不錯的效果，不過缺點是需要比較多的觸媒量。
- (7)鐵系觸媒需要把觸媒量增加且溫度需達到 200°C 才有明顯的催化效果，如果可以降低觸媒用量或是減少反應溫度來得到高產率，鐵也是個很廉價又容易取得的觸媒。

(8) Pd/C 與 Ru/C 都需要比較多的觸媒量才能得到好的催化效果，其催化效果不及核殼式的奈米級觸媒，亞鉻酸銅觸媒也可以得到穩定的 BDO 產率，不過需要在高溫及高壓下進行反應。

(9) 未來應該把核殼式觸媒再加入一些助觸媒，或者改變觸媒粒徑的大小，控制活性點在載體上的分佈，增加觸媒的表面積，來探討其選擇性、觸媒活性與催化能力的變化。

第六章 參考文獻

- [1] 周國文，李洋，馬友光，“1,4-丁二醇的發展概況與市場預測”，技術經濟與市場，第四期，2001年。
- [2] 蓋紅育，“1,4-丁二醇的生產及消費概況”，石油化學動態，第十二期，1994年。
- [3] Aubry,D.，“synthesis,separation,and reactiveties of multidentate phosphine ligands and investigation into dirhodium hydroformylation and hydrocaboxylation catalysis”，chapter 1，University of Illinois at Urbana-Champaign，2004。
- [4] White, D.F.，Dubner, W.S，“Hydroformylation process”，United States Patent 7271295，2007。
- [5] 大連化學工業網站，“產品介紹”，
<http://www.dcc.com.tw/chinese/index.asp>。
- [6] 李耿林，中興大學化學研究所論文，“以新型之銻金屬正一價錯合物進行催化型均相不對稱醛氫化反應”，1995。
- [7] 夏婭娜，李峰，吳彪，“均相烯烴氫甲醯化銻催化劑的最新研究進展”，分子催化，第21卷，第五期，2007。
- [8] 曾慶樂，密愛巧，蔣耀忠，“銻催化不對稱氫化官能烯烴的進展 單齒磷的興起”，化學進展，第十六卷，第四期，2004。

- [9] Knowels, J.D. , sabacky, M.J.J. , Chem.Soc , Chem.Comm. , 1968 , P.1445 。
- [10] Horner, L. Siegel,H. , Buthe, H. , Angew.chem.Int.Ed.Engl. , 1968 , 7, P.942 。
- [11] Morrison, J.D. , Bumett, R.E. , Aquiar, A. M. , Morrow, C. J. , Phillips, C.J.Am.Chem.soc. , 1971 , 93,1301 。
- [12] 許名豪，東海大學化學工程研究所論文，“Pd@SiO₂ 觸媒催化對羧基苯甲醛氫化反應之研究” ，2007 。
- [13] 蔡政勳，中央大學化學工程學系碩士論文“高分子穩定奈米 NiB 觸媒之製備與催化性質之研究” ， 2004 。
- [14] 王志銘，清華大學化學工程學系碩士論文“以 TiO₂-ZrO₂ 為主的觸媒進行正庚烷的轉化反應研究” ， 2004 。
- [15] Puckette, T.A. , Devon, T.J. , Phillips, G.W. , Stavinoha, J.L. , “Preparation of bidentate ligands” , United States Patent 4849416 , 1989 。
- [16] Chong,J.M. , Gordon K. MacDonald, Sheldon B. Park, Wilkinson,S.H. , J. Org. Chem. , 1993 , 58(5) , P.1266 。
- [17] 伍安義，清華大學化學工程學系碩士論文，“以化學還原法合成奈米銀-銅粒子及其特性分析研究” ， 2005 。

- [18] 林孟萱， “Ag-SrTiO₃ 奈米核-殼結構粒子之研究與製備”， 中原大學化學系碩士學位論文， 2003。
- [19] 洪堯權， 東海大學化學工程研究所論文， “二氧化硫氫化觸媒之研究”， 1999。
- [20] 王堯展， 東海大學化學工程研究所論文， “丙烯醇環氧化成環氧丙醇之觸媒研究”， 2000。

簡歷

姓名：洪志堅

籍貫：台灣省台南縣

出生年月日：75/08/17

學歷：國立勤益科技大學化學與材料工程學系畢業

東海大學化學工程與材料工程研究所畢業

經歷：東海大學化材系兼任助教