

## 摘要

本論文探討以甲醛與硼氫化鈉為還原劑製備的核殼式  $\text{Ru}@\text{SiO}_2$  觸媒來催化苯部份氫化生成環己烯的性能，並討論有機修飾劑(醇類及胺類)與無機修飾劑硫酸鋅對環己烯產率所造成的影響，輔以 BET 分析觸媒的表面性質，XRD 分析晶體結構，SEM 分析觸媒粒子表面型態，TEM 分析觸媒內部結構。

本研究顯示在氫氣壓力 5MPa，溫度 150 °C，反應時間兩小時，攪拌速率 700rpm，並在反應體系加入硫酸鋅為無機修飾劑，其中在水 100 毫升中加入 5 克硫酸鋅為最佳，而有機修飾劑以正丁醇為最佳。以甲醛為還原劑所製備的  $\text{Ru}@\text{SiO}_2$  觸媒有 28.29%的環己烯產率(苯的轉化率為 67.11%)，以硼氫化鈉製備的  $\text{Ru-B}@\text{SiO}_2$  觸媒有 36.93%的環己烯產率(苯的轉化率為 69.73%)，初步達到工業化的環己烯產率(工業化要求苯的轉化率 40%，環己烯產率為 32%)。

## Abstract

This thesis used core-shell Ru@SiO<sub>2</sub> catalysts for partial hydrogenation of benzene to cyclohexene. Formaldehyde and Sodium borohydride were used as reducing agents. The effects of organic modifiers and inorganic modifiers on cyclohexene yield were studied. The catalysts were characterized with BET, XRD, SEM, TEM.

28.29% cyclohexene yield (benzene conversion=67.11) was obtained with Ru@SiO<sub>2</sub> catalyst reduced with formaldehyde. 36.93% cyclohexene yield (benzene conversion=69.73%) was obtained with Ru-B@SiO<sub>2</sub> catalyst reduced with sodium borohydride. The reaction condition were hydrogen pressure=5Mpa, temperature=150 °C, reaction time=2 hours, stirring rate=700rpm, The cyclohexene yield obtained exceed the industrial requirements (industrial requirements are benzene conversion =40%, cyclohexene yield=32%).

# 目錄

中文摘要

英文摘要

目錄

表目錄

圖目錄

第一章 緒論	1
第二章 文獻回顧	4
2-1 苯部份氫化反應	4
2-1.1 反應機制	4
2-1.2 無機修飾劑	6
2-1.3 有機與水修飾劑	9
2-1.4 質傳限制	11
2-2 製備 Ru@SiO <sub>2</sub> 核殼式觸媒	13
2-2.1 液相化學還原法	13
2-2.2 PVP 穩定化金屬奈米微粒	15
2-2.3 溶膠-凝膠法(sol-gel)	17
2-2.4 核-殼結構 (Core-shell structure) 之奈米粒子	18

<b>第三章 實驗系統</b>	<b>24</b>
3-1 材料	24
3-1.1 實驗藥品	24
3-1.2 實驗氣體	26
3-1.3 實驗儀器設備	26
3-2 觸媒製備的方法	28
3-2.1 以甲醛還原的方法	28
3-2.2 以硼氫化鈉還原的方法	30
3-3 苯部份氫化反應	32
3-4 產物的鑑定	35
3-5 熱場發射掃描式電子顯微鏡 (TFSEM)	37
3-6 X 射線繞射實驗 (XRD)	38
3-7 表面積與孔洞分析實驗 (BET)	40
3-7.1 BET 表面積之測定原理	40
3-7.2 BET 表面積及孔徑大小之測定實驗	45
3-8 電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy)	47
3-9 熱重分析儀原理	48
3-10 感應耦合電漿原子發射光譜分析法 (ICP-AES)	49

<b>第四章 實驗結果與討論</b>	<b>50</b>
4-1 以甲醛為還原劑製備的 Ru@SiO <sub>2</sub> 觸媒	51
4-1.1 硫酸鋅含量的影響	51
4-1.2 有機修飾劑的影響	55
4-1.3 鍛燒溫度對 Ru@SiO <sub>2</sub> 觸媒的影響	57
4-1.4 添加 Zn 為助觸媒的影響	61
4-1.5 熱場發掃描式電子顯微鏡 (TFSEM) 分析	63
4-1.6 穿透式電子顯微鏡 (TEM) 之分析	67
4-1.7 X 光繞射分析儀 (XRD) 之分析	69
4-1.8 表面積與孔洞測定儀 (BET) 之分析	70
4-2 以硼氫化鈉為還原劑製備的 Ru@SiO <sub>2</sub> 觸媒	73
4-2.1 Ru-B@SiO <sub>2</sub> 的觸媒製備及環己烯生成結果	73
4-2.2 Ru-Zn-B@SiO <sub>2</sub> 之感應耦合電漿原子發射光譜分析 (ICP-AES)	80
4-2.3 Ru-B@SiO <sub>2</sub> 觸媒 X 光繞射分析儀 (XRD) 之分析	81
4-2.4 Ru-B@SiO <sub>2</sub> 觸媒穿透式電子顯微鏡 (TEM) 之分析	83
<b>第五章 結論與建議</b>	<b>85</b>
5-1. 結論	85
5-2. 建議	86
<b>第六章 參考文獻</b>	<b>87</b>

## 表目錄

表 3-1	藥品等級與製造商一覽表	24
表 3-2	氣體純度與購買公司一覽表	26
表 3-3	儀器設備型號與廠商一覽表	26
表 3-4	GC 的分析條件	35
表 3-5	化合物滯留時間	? 36
表 4-1	硫酸鋅含量對環己烯產率之影響	52
表 4-2	各種有機修飾劑對環己烯選擇率的影響	56
表 4-3	還原溫度的影響	59
表 4-4	添加鋅為助觸媒的影響	61
表 4-5	觸媒 Ru@SiO <sub>2</sub> 比表面積 孔洞大小分析	? 70
表 4-6	加入硼氫化鈉水溶液快慢的影響	75
表 4-7	硼氫化鈉及鋅添加量之影響	76
表 4-8	觸媒之金屬含量	80

## 圖目錄

圖 1-1	製造己二酸流程圖	1
圖 2-1	苯氫化反應之 Horiuti-Polanyi 機制	5
圖 2-2	以 Zn 為助觸媒的 Ru 觸媒氫化反應示意圖	9
圖 3-1	氫化反應實驗裝置圖	33
圖 3-2	氫化反應示意圖(四相反應)	34
圖 3-3	GC 圖譜	36
圖 3-4	吸附曲線的形式	41
圖 3-5	遲滯現象的型態	45
圖 4-1	硫酸鋅含量對環己烯產率之影響	53
圖 4-2	Ru@SiO <sub>2</sub> 的 TGA 圖	58
圖 4-3	還原溫度的影響	59
圖 4-4	添加 Zn 為助觸媒的影響	62
圖 4-5	Ru@SiO <sub>2</sub> 觸媒之 TFSEM 圖(×2500)	64
圖 4-6	Ru@SiO <sub>2</sub> 觸媒之 TFSEM 圖(×8000)	64
圖 4-7	Ru@SiO <sub>2</sub> 觸媒之 TFSEM 圖(×20,000)	65
圖 4-8	Ru@SiO <sub>2</sub> 觸媒之 TFSEM 圖(×40,000)	65
圖 4-9	Ru@SiO <sub>2</sub> 觸媒之 TFSEM 圖(×70,000)	66
圖 4-10	Ru@SiO <sub>2</sub> 觸媒之 TEM 圖(×150,000 倍)	67

圖 4-11 Ru@SiO <sub>2</sub> 觸媒之 TEM 圖 ( $\times 50,000$ 倍 )	68
圖 4-12 Ru@SiO <sub>2</sub> 觸媒之 TEM 圖 ( $\times 50,000$ 倍 )	68
圖 4-13 Ru@SiO <sub>2</sub> 之 XRD 圖譜	69
圖 4-14 Ru@SiO <sub>2</sub> 觸媒之吸脫附平衡曲線	70
圖 4-15 Ru@SiO <sub>2</sub> 觸媒之孔徑分布	71
圖 4-16 鈦金屬因 PVP 吸附而互相糾纏	74
圖 4-17 Zn/Ru 莫爾比之影響 (B/Ru=4)	77
圖 4-18 Zn/Ru 莫爾比之影響 (B/Ru=3.5)	77
圖 4-19 Zn/Ru 莫爾比之影響 (B/Ru=3)	78
圖 4-20 Zn/Ru 莫爾比之影響 (B/Ru=2.5)	78
圖 4-21 B/Ru 莫爾比之影響 (0%Zn/Ru)	79
圖 4-22 Ru-B@SiO <sub>2</sub> (fresh)之 XRD 圖譜	81
圖 4-23 Ru-B@SiO <sub>2</sub> (200 reduced)之 XRD 圖譜	81
圖 4-24 Ru-B@SiO <sub>2</sub> (400 reduced)之 XRD 圖譜	82
圖 4-25 Ru-B@SiO <sub>2</sub> 觸媒之 TEM 圖	83
圖 4-26 Ru-B@SiO <sub>2</sub> 觸媒之 TEM 圖	84
圖 4-27 Ru-B@SiO <sub>2</sub> 觸媒之 TEM 圖	84