

# 目錄

目錄	I
致謝	IV
中文摘要	V
英文摘要	VI
表目	VIII
圖目	IX

## 第一章 緒論

1.1 奈米材料簡介	1
1.2 奈米碳管結構與特性	3
1.3 奈米碳管活化處理的重要性	5
1.4 奈米碳管的成長機制	6
1.5 奈米碳管的應用	7
1.6 鎳負載在奈米碳管上的表面型態	8
1.7 金屬負載於奈米碳管的製備法	9
1.8 文獻回顧	10
1.8.1 Ni/MWCNTs 對碳-碳雙鍵氫化反應	10
1.8.2 苯乙烯氫化反應	11
1.9 研究動機與目的	12

## 第二章 實驗

2.1 實驗試劑	13
2.1.1 反應試劑	13
2.1.2 載體與化學試劑	13
2.1.3 其他實驗試劑	14
2.2 實驗儀器	14
2.3 觸媒製備	14
2.3.1 MWCNTs 的酸處理	14
2.3.2 X%Ni/MWCNTs 的製備	15
2.4 觸媒性質鑑定	15
2.4.1 X-射線粉末繞射光譜儀	15
2.4.2 熱重散失與觸媒吸放熱之測定	16
2.4.3 高解析度場發射掃描式電子顯微鏡	17
2.4.4 觸媒比表面積、孔洞體積與孔洞大小測定	20
2.5 催化反應	25
2.5.1 固定床流動式催化反應	25
2.5.2 產物之鑑定	29

第三章 結果與討論	
3.1 觸媒物理性質	31
3.1.1 觸媒晶體的測定	31
3.1.2 觸媒比表面積、孔洞體積與孔洞大小分佈	34
3.1.3 觸媒之熱穩定性	45
3.1.4 高解析度場發射掃描式電子顯微鏡影像	50
3.2 苯乙烯在固定床流動反應器之氫化反應	58
3.2.1 反應溫度對苯乙烯氫化反應之影響	59
3.2.2 金屬含量對苯乙烯氫化反應之影響	60
3.2.3 接觸時間對苯乙烯氫化反應之影響	61
3.2.4 氫氣流速對苯乙烯氫化反應之影響	62
第四章 結論	65
參考文獻	66
附錄	69
簡歷	78

## 致謝

感謝指導教授 柯安男老師這些年來的細心指導。使我學習到如何從挫折中記取錯誤，並具有找到問題與解決問題的能力。特別是培養了我正確的實驗精神與態度，學生銘感五內不敢怠忘。同時感謝賴英煌老師、陳憲鴻博士撥空指導，對論文提供寶貴意見，使得本論文更加完整。

研究期間，特別感謝實驗室這群感情融洽的成員，包括康文、靖傑、有翔學長、舜宇學長及岳樺學長，能對於我的疑惑給於解答和在操作時給予適當的提醒；還有實驗室的學弟妹們：芳任、育洋，感謝你們幫忙分攤處理實驗室的大小事務，讓我專注於實驗研究上。

最後，我要感謝家人這長久以來的關心與支持，使我在三年半的求學過程中能專心於研究上，謝謝你們的支持與鼓勵，這份成果希望你們也能同享。

## 摘要

以不同含量的鎳金屬負載於酸處理後的多壁奈米碳管來製備 X wt% Ni/MWCNTs ( X = 4.4、8.8、15、30 %)觸媒，分別使用 XRD、FE-SEM、N<sub>2</sub> 物理吸附、TG/DTA 等儀器，鑑定這些觸媒的性質包括結構、比表面積、熱穩定性、表面形貌等。

由 XRD 與 FE-SEM 之鑑定結果得知鎳金屬的顆粒大小，也經由 FE-SEM 圖看出奈米碳管的管狀形貌；N<sub>2</sub> 物理吸附顯示 Ni/MWCNTs 屬於中孔結構，而孔洞分佈尚屬均勻；TG/DTA 的結果發現隨鎳金屬含量增加，樣品升溫後所殘存的重量跟著增加。

Ni/MWCNTs 觸媒於 1 大氣壓下利用固定床流動反應器進行苯乙烯的氫化反應，獲得唯一的產物乙苯，探討反應溫度、鎳含量、接觸時間以及氫氣流速等因素，對苯乙烯氫化反應的影響。獲知隨著溫度的升高，苯乙烯轉化率隨之增加。鎳含量增加到 8.8% 時，呈現最佳的催化活性。當接觸時間與氫氣流速增加時，苯乙烯轉化率也跟著提高，但氫氣/苯乙烯莫耳比大於 2 時，對催化結果的影響不顯著。

## Abstract

Different amounts of nickel were supported on MWCNTs to form 4.4, 8.8, 15, and 30% Ni/MWCNTs. These catalysts were characterized by XRD, FE-SEM, N<sub>2</sub>-adsorption, and TGA/DTA to obtain their physical properties, i.e., the structure, BET specific surface area, thermal stability, and the morphology.

The Ni particle size was determined from XRD and FE-SEM measurements. FE-SEM results showed that the MWCNTs samples exhibited the tubular morphology. According to the results of N<sub>2</sub>-physisorption, the catalysts possessed mesoporous structures as well as uniform pore size distribution. TG/DTA results showed that after heating to high temperature the weight of residue remaining in the sample enhanced with the nickel content in the sample.

The catalytic hydrogenation of styrene was carried out over Ni/MWCNTs at 1 atm in a fixed-bed flow reactor. Ethylbenzene was the only product. The effects of reaction temperature, Ni content, contact time, and flow rate of hydrogen gas on the catalytic results were investigated. It was found that the styrene conversion increased with increasing reaction temperature. As the nickel content in the catalyst increased up to 8.8%, the catalyst exhibited the best activity. An increase

of contact time and flow rate of hydrogen gas enhanced the styrene conversion. However, no apparent influence was observed with  $H_2$ /styrene mol ratio larger than 2.

## 表目

表 1-1 奈米材料特性簡介	2
表 2-1 苯乙烯氫化反應之 GC 分析條件	29
表 2-2 反應物與產物分子量和 FID 靈敏度因素	30
表 3-1 各種觸媒之比表面積、孔洞面積與孔洞體積	38
表 3-2 由 XRD 與 SEM 鑑定所得之金屬顆粒大小對照	51

## 圖目

圖 1-1	(a) C <sub>60</sub> 與 (b) 單層壁奈米碳管的結構	4
圖 1-2	多層壁奈米碳管的結構	5
圖 1-3	鎳原子在碳上三個不同的位置	8
圖 1-4	鎳原子在多壁奈米碳管的堆積方式 (a) Atop Site ; (b) Bridge site	9
圖 2-1	熱重量/差式熱分析(TG/DTA)圖譜	17
圖 2-2	掃描式電子顯微鏡基本構造圖	19
圖 2-3	Micromeritics ASAP 2020 物理吸附儀	21
圖 2-4	氮氣物理吸附的儀器裝置圖	24
圖 2-5	化學吸附的儀器裝置圖	25
圖 2-6	固定床裝置圖 (a) 反應管裝置圖 ; (b) 催化反應裝置圖	27
圖 2-7	氣相層析儀裝置圖	28
圖 2-8	反應物與產物之 GC 圖譜	30
圖 3-1-1	酸處理前後 MWCNTs 之 XRD 圖譜	32
圖 3-1-2	MWCNTs 負載不同的鎳含量之 XRD 圖譜	33
圖 3-1-3	五種不同型態之吸附-脫附等溫曲線	36
圖 3-1-4	五種不同的 hysteresis 圖形	36
圖 3-1-5	未經酸處理 MWCNTs 觸媒之(a)等溫吸附—脫附曲線 (b)孔徑直徑分佈圖	39

圖 3-1-6	酸處理後 MWCNTs 觸媒之(a)等溫吸附—脫附曲線 (b)孔徑直徑分佈圖	40
圖 3-1-7	4.4% Ni/MWCNTs 觸媒之(a)等溫吸附—脫附曲線 (b)孔徑直徑分佈圖	41
圖 3-1-8	8.8% Ni/MWCNTs 觸媒之(a)等溫吸附—脫附曲線 (b)孔徑直徑分佈圖	42
圖 3-1-9	15% Ni/MWCNTs 觸媒之(a)等溫吸附—脫附曲線 (b)孔徑直徑分佈圖	43
圖 3-1-10	30% Ni/MWCNTs 觸媒之(a)等溫吸附—脫附曲線 (b)孔徑直徑分佈圖	44
圖 3-1-11	未經酸處理 MWCNTs 之 TG/DTA 圖譜	47
圖 3-1-12	酸處理後 MWCNTs 之 TG/DTA 圖譜	47
圖 3-1-13	4.4% Ni/MWCNTs 之 TG/DTA 圖譜	48
圖 3-1-14	8.8% Ni/MWCNTs 之 TG/DTA 圖譜	48
圖 3-1-15	15% Ni/MWCNTs 之 TG/DTA 圖譜	49
圖 3-1-16	30% Ni/MWCNTs 之 TG/DTA 圖譜	49
圖 3-1-17	未經酸處理 MWCNTs 之 SEM 圖譜	52
圖 3-1-18	酸處理後 MWCNTs 之 SEM 圖譜	53
圖 3-1-19	4.4% Ni/MWCNTs 之 SEM 圖譜	54
圖 3-1-20	8.8% Ni/MWCNTs 之 SEM 圖譜	55
圖 3-1-21	15% Ni/MWCNTs 之 SEM 圖譜	56

圖 3-1-22	30% Ni/MWCNTs 之 SEM 圖譜	57
圖 3-2-1	反應溫度對苯乙烯轉化率的影響	60
圖 3-2-2	金屬含量對苯乙烯轉化率的影響	61
圖 3-2-3	接觸時間對苯乙烯轉化率的影響	62
圖 3-2-4	氫氣流速對苯乙烯轉化率的影響	63