

第一章 緒論

己二胺（簡稱 HMD 或 HMA）是重要的化工原料，全世界己二胺生產能力約 130 萬噸/年，其中亞洲約為 10 萬噸/年，占全世界總生產能力的 8%^{〔1〕}。己二胺主要用於製造耐綸 6,6，較少以商品進行交易，還可以用於合成耐綸 6,10、聚亞胺羧酸酯泡沫塑料及用於製造黏著劑、橡膠製品添加劑、紡織和造紙工業穩定劑、漂白劑等，所以用途相當廣泛，市場需求量大^{〔2〕}。

耐綸 6,6 是生活中最常見的一種耐綸，它是聚醯胺纖維，由己二酸和己二胺經縮合聚合反應而成的長鏈狀合成纖維，這代表己二酸和己二胺都含有六個碳原子，此結構式如下圖 1-1。在聚合物的鏈中己二胺和己二酸互相交替，因此與其它聚合物（如蛋白質）不同的是，在耐綸中其醯胺的方向也不斷交替。通過氫和氧之間的氫鍵作用，耐綸 6,6 很容易結晶，耐綸 6,6 的晶體如下圖 1-2。耐綸 6,6 質輕強韌，比聚酯輕量 15%以上，強韌性高 20%，抗起毬、抗撕裂效果較聚酯佳，且展現較低的縮率以及良好的回復性，適合製造絲襪、釣魚線、魚網、網球拍等。此外，尚有優異化學穩定性，布料能承受如壓模、貼合、塗層等後加工處理。

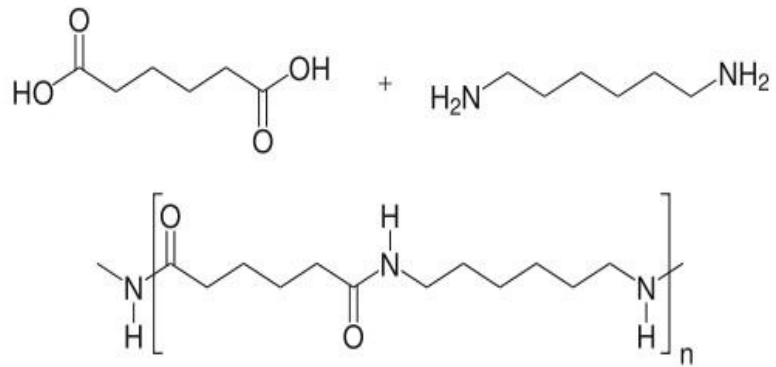


圖 1-1 合成耐綸 6,6 反應結構式

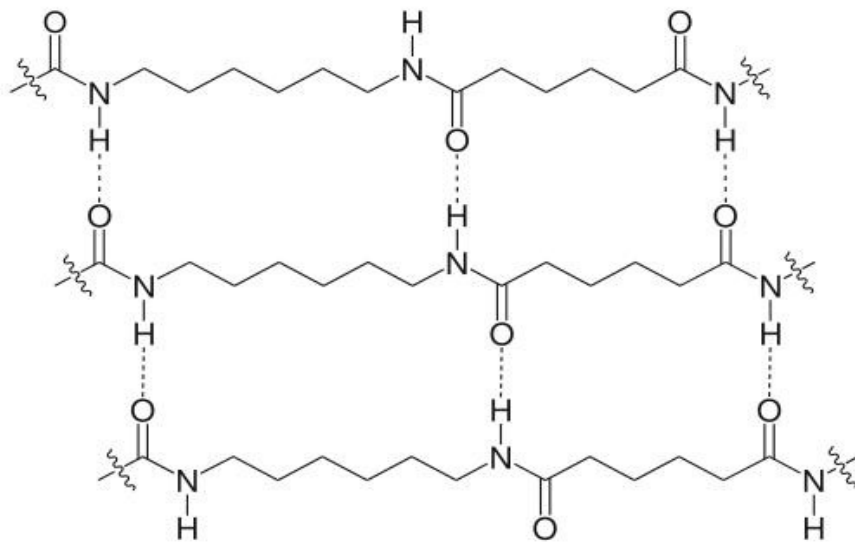


圖 1-2 耐綸 6,6 晶體結構式

目前工業生產己二胺的方法主要是己二腈（簡稱 ADN 或 DNA）氫化。己二腈氫化反應過程中會先合成中間產物 6-胺己腈（簡稱 ACN），然後再繼續氫化就會生成主要產物己二胺，其反應式如下圖 1-3^[3]。在其反應式中，我們可發現直接從中間產物 6-胺己腈加氫催化能縮

短反應的時間，但是 6-胺己腈價格太昂貴，所以比較沒有研究價值。

生產己二胺的方法很多，但己二腈氫化只有以雷尼鎳 (Raney Ni) 為

催化劑才能達到工業化，其他方法均處於實驗室研究階段^[4]。

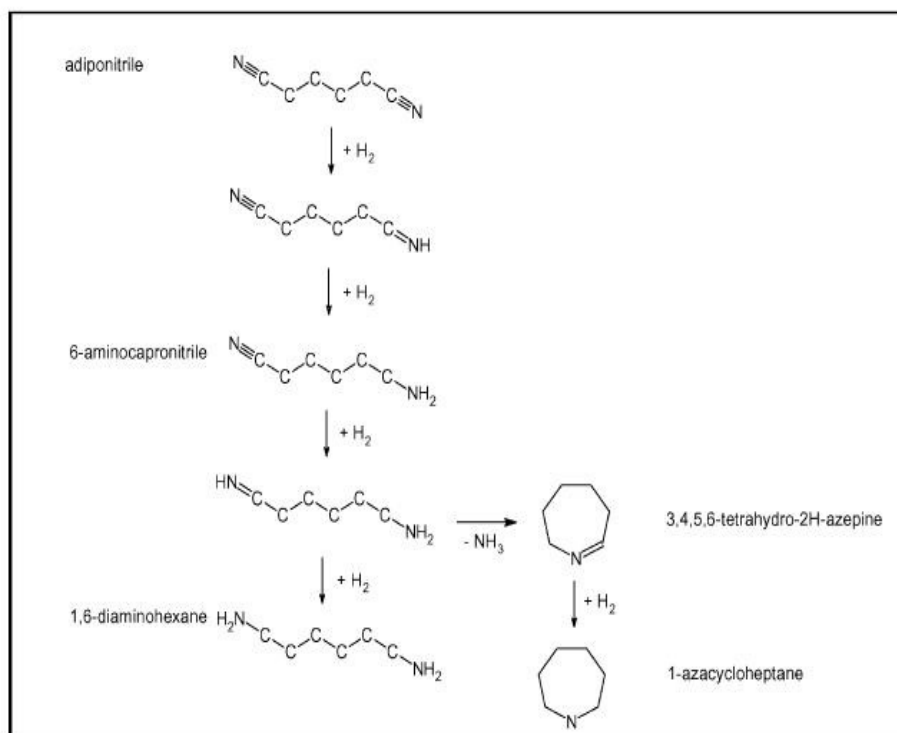


圖 1-3 己二腈加氫催化反應流程圖

本實驗利用 A 型、B 型、C 型的 Ni-Al-X 合金觸媒，經由不同活化過程為變因，如改變活化溫度，改變活化時數來研究己二腈加氫催化製備己二胺的最佳條件，並與市售已活化過的雷尼鎳、市售的 Ru/C 和市售的 Pd/C 做比較。利用 XRD，SEM，EDS 來了解其觸媒的表面性質及物理性質。

第二章 文獻回顧

2-1 物質介紹

2-1.1 己二腈介紹

己二腈英文名為 Hexanedinitrile;1,4-Dicyanobutane; adiponitrile, 分子式 $C_6H_8N_2$, 其結構式如下圖 2-1, 為略有氣味的無色油狀液體, 沸點 $295^{\circ}C$, 密度為 0.97 g/cm^3 。其毒性中等, 但如果接觸到皮膚或眼睛, 馬上用清水沖洗 15~20 分鐘。

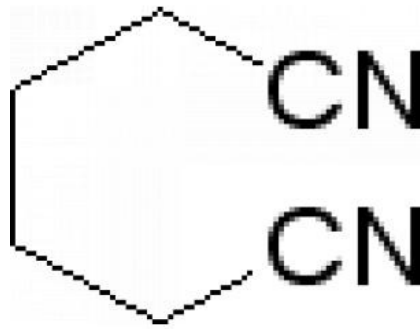


圖 2-1 己二腈結構式圖

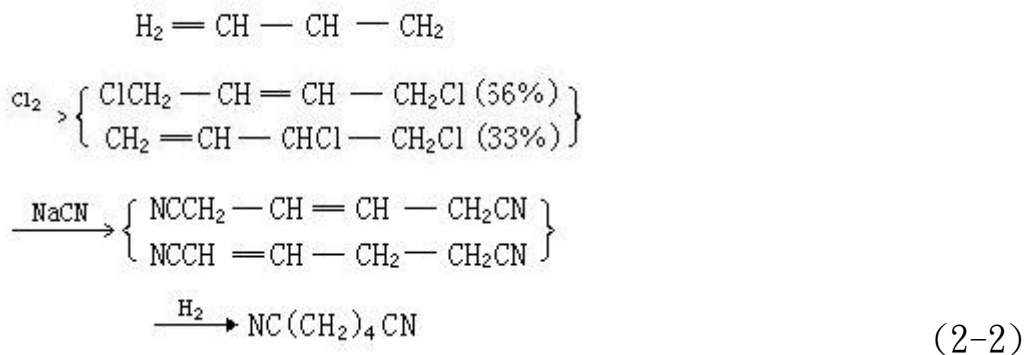
己二腈主要用於生產己二胺, 是製造耐綸的中間體, 也是重要聚合物耐綸 6,6 的前體。還可以用於製造橡膠助劑和除草劑, 以及做為芳烴抽提的萃取劑等。1930 年美國杜邦公司採用己二酸法首先實現了己二腈的工業化生產。以後, 杜邦公司又開發了丁二烯的氯化—氟化法和丁二烯直接氫氟化法。美國孟山都公司也開發了丙烯腈加氫二聚法。上述方法中, 己二酸法技術成熟, 應用最廣。丙烯腈加氫二

聚法的原料丙烯價廉易得，反應選擇性高，污染最小，若進一步降低工廠投資，可提高該法的經濟競爭能力。丁二烯直接氫氰化法，避免了氯化-氰化法中電解氯化鈉和脫除氯化鈉所帶來的污染問題，是成本最低的一種生產方法。

1. 己二酸法：己二酸與氨經氫化、脫水生成己二腈，反應如式 2-1：



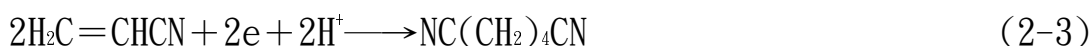
2. 丁二烯氯化-氰化法：首先是 1,3-丁二烯與氯氣在 160~250°C 下進行氣相反應，生成二氯丁烯，產率約為 96%；然後使二氯丁烯與氰化鈉或氫氰酸在銅催化劑存在下反應生成二氰基丁烯，收率 95%；二氰基丁烯再在鈀催化劑存在下加氫生成己二腈，收率在 95% 以上。反應如式 2-2：



3. 丁二烯直接氫氰化法：將 1,3-丁二烯與氫氰酸在催化劑存在下，於 100°C 下進行液相反應，生成戊烯腈的異構體混合物；經分離並將異

構體異構為直鏈戊烯腈後，再與氫氰酸加成為己二腈。該法已在 1977 年工業化，是最經濟的生產方法。

4. 丙烯腈加氫二聚法：其中之一為電解法，陰極反應如式 2-3：



電解液是對甲苯四乙胺磺酸鹽，溫度 50~60°C，己二腈收率 92%~95%。開始人們是用離子交換膜將陽極區和陰極區分開，但後來又開發了無膜法，即用湍流循環的方法將導電鹽水溶液(水相)和丙烯腈(有機相)乳化以利於傳質，且分別以石墨和磁鐵作為陰極和陽極，而不需將陰、陽兩極分開的方法。另一種是化學還原二聚的方法，採用鹼金屬或鹼土金屬的汞合金作還原劑，在電解過程中汞合金在汞電解槽中生成相應的鹽，因此也可把它看成是間接電化學法。此外，尚有以鈦為催化劑，在 200~300°C、0.1~0.3MPa 下，使丙烯腈氣相加氫二聚的催化法。

2-1.2 己二胺介紹

己二胺英文名為 1,6-Diaminohexane，分子式 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ ，為具有氨臭味的白色片狀結晶，熔點 41.2°C，沸點 204~205°C，相對密度為 0.883 g/cm³。其毒性較大，可引起神經系統、血管張力和造

血功能的改變。吸入高濃度的己二胺會引起劇烈頭痛。皮膚接觸高濃度己二胺會導致壞死，低濃度己二胺會導致皮膚炎和濕疹。濺入眼睛會引起眼睛紅腫、眼結膜充血、甚至會導致失明。如果長期吸入己二胺，對眼睛、喉嚨、上呼吸道有強烈的刺激作用，可通過皮膚及呼吸道引起中毒，輕者引發充血、分泌物增多、肺水腫、支氣管炎、皮膚炎，重者會發生喉頭水腫，也可能引起呼吸困難、昏迷、休克等，高含量甚至引起反射性呼吸停止。

己二胺主要用於生產聚醯胺，如耐綸 6,6、耐綸 6,10 等；以及用作脲醛樹脂、環氧樹脂等的固化劑、有機交聯劑等。工業上生產己二胺大致上可分為五種方法：

1. 己二腈加氫催化^[5]：工業上有高壓法^[6]和低壓法^[7]兩種。高壓法採用鈷-銅催化劑，反應溫度 100~135℃，壓力 60~65MPa；也可採用鐵催化劑，反應溫度 100~180℃，壓力 30~35MPa。反應在三相涓流床反應器中進行，溶劑可採用液氨，有時還加入芳烴(如甲苯)。己二胺的選擇性約 90%~95%。低壓法採用骨架鎳、鐵-鎳或鉻-鎳催化劑，反應在氫氧化鈉溶液中進行。反應溫度約 75℃，壓力 3MPa，己二胺的選擇性可達 99%。為了防止催化劑中毒，對己二腈原料的純度要求很高。反應生成

的粗己二胺與水進行恆沸精餾，然後經數次真空蒸餾，便可獲得高純度己二胺。高壓法反應條件比較苛刻，操作安全性要求較高，設備投資相對較大，適合年產 10 萬噸以上規模^[8-10]。除了杜邦公司採用高壓法反應，其餘公司均採用低壓法反應。

2. 己內醯胺法：己內醯胺與氨在磷酸鹽（如錳、鋁、鈣、鋇或鋅的磷酸鹽）催化劑存在下，進行氣相反應，生成中間產物 6-胺己腈，再加氫生成主要產物己二胺，反應溫度約 350°C，收率幾乎達 100%。此方法生產己二胺的裝置不多，一般用於處理己內醯胺等外品的小型生產裝置上。

3. 己二醇法：由己內酯加氫合成 1,6-己二醇，1,6-己二醇採用骨架鎳催化劑進行氫化脫水反應如式 2-4：



反應溫度 200°C，壓力 23MPa，收率約 90%，為了防止己二胺脫氫，反應時需加入少量氫氣。

4. 丁二烯法：將 1,3 丁二烯與氫氰酸在 100°C 催化液相加成，生成戊烯腈，再加氫生成己二胺，此方法生產己二胺的裝置也不多。

5. 耐綸 6,6 廢料分解法^[11]：利用耐綸 6,6 廢料分解生產己二胺和己二酸，分解方法有氫氧化鈉水解法、鹽酸水解法、硫酸水解法和己二酸水解法等，目前還沒有此類工業化裝置，但是利用此方法水解耐綸 6,6 廢料已有測試成功的先例。

2-2 雷尼鎳催化劑的介紹

己二胺生產用雷尼鎳催化劑的製備有傳統的方法和高能球磨法等。工業上雷尼鎳催化劑製備主要分兩步：一是鋁鎳合金的製備，二是活化。鋁鎳合金主要是用冶煉法製備^[12]，合金主要物質為 Ni_2Al_3 、 NiAl_3 及少量的 Al/NiAl_3 。活化的目的是利用鋁的兩性溶掉一部分鋁，形成骨架和孔隙，使鎳原子高度裸露。經活化脫鋁形成的催化劑是由奈米鎳晶粒組成的海綿狀組織，因而具有較高的加氫活性。一般認為，不同的物質具有不同的脫鋁速率，合金的脫鋁速率按 Al/NiAl_3 、 NiAl_3 和 Ni_2Al_3 順序依次遞減^[13-14]，同時具有不同的氫化活性。

2-2.1 探討製備 Raney-Ni 的冶煉

冶煉溫度對鎳鋁合金組成的影響很大，溫度低導致流動性差，且合金成分的分布較不均勻，偏析現象嚴重而改變合金中物質的比例，會影響催化劑的活性和強度；溫度過高導致合金的元素燒損較大，然而造成氧化物增多。因此，在冶煉過程中當鋁元素全部融化後，在 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 下分批加入 Ni 、 Cr 、 Fe 和合金全融化後，溫度控制在 1500°C 左右降低冶煉功率，再利用機械攪拌後出爐，便可獲得較均勻的合金，而且此合金元素損耗相對比較少。

另外一種鋁鎳合金製備是高能球磨法，是將高純鎳(99.9%):鋁(99.7%):微量鉻(98.5%):鐵(99%)按 48.50:49.95:1.20:0.45 配比而熔煉成合金。合金中加入少量助催化劑可以改變合金的性能及金屬結構，加入少量的 Cr 可以提高氫與骨架鎳表面的結合能力，提高活性並且增加合金的耐腐蝕能力，加入少量鐵可增加合金的脆度。因此，工業上所用的雷尼鎳催化劑主要含這幾種助催化劑，且常常將所含助催化劑的微量組成作為催化劑的性能評價指標，如下表 2-1^[4]。合金經破碎後，採用高能球磨法製成粉狀，整個球磨過程中在氫氣流中進行，以 15hr 為間隔而取出樣品。在球磨過程中，鐵原子與鋁和鎳原子發生強烈的相互作用，從而產生固相反應，並使助催化劑元素分布均勻。

表 2-1^[4] 雷尼鎳觸媒催化己二腈反應性能比較

催化劑	w(Ni) /%	w(Al) /%	w(Cr) /%	w(Fe) /%	平均粒度 / μm	活性指標	設計單耗 / kg t^{-1}
國外 A	48.53	48.63	1.05	0.57	32	0.89	7.80
國外 B	49.98	47.88	0.87	0.48	33	0.94	1.88
國內 A	48.79	49.82	1.20	0.42	32	0.89	7.80

2-2.2 探討製備 Raney-Ni 的後處理步驟

快速淬冷是雷尼鎳製備的一項重要後處理步驟。快速淬冷的速率影響 Ni-Al 合金的物質組成。有研究分別以氫氣氣流為 20m/s 和 30m/s 的方法快速淬冷 Ni-Al 合金，發現 30m/s 的快速

淬冷，Ni-Al 合金中穩定性和活性不高的 NiAl_3 物質以及元素 Al 都減少了，只剩下主要活性物質 Ni_2Al_3 。快速淬冷的速率越快，合金液體在瞬間凝固的量會越多，包晶反應的合金液體相對就會越少，然而有效地抑制了合金中有害物質的生成。由上述可得知，可以控制快速淬冷的速率來控制合金中的物質及其含量。在工業上製備雷尼鎳催化劑也了解快速淬冷的重要性，所以當合金熔煉結束後進行澆鑄時，採用不同的冷卻速率，則合金中的物質組成及物質比例各不相同。分別在空氣自然冷卻和加水冷卻下做比較，發現加水冷卻能加速合金冷卻速率，此時催化劑的催化活性和強度會達到最佳化，且催化劑的使用壽命也會提高。

快速淬冷過程中 Ni-Al 合金的結構會有明顯的變化。快速淬冷時，與冷卻表面直接接觸的表面區的散熱速率最快，冷卻速率最高，導致液態合金原子來不及重排就凝固，直接成為非晶態^[15]。根據晶粒細化理論，由於中心區和自由表面區的冷卻速率依次降低，形成的過冷度也依次降低，成核率與長大速率之比例依次變小，造成晶粒組成由小到大。隨著冷卻速率的提高，非晶態區範圍不斷擴大，中心區也不斷縮小直至消失，造成自由表面區晶粒更加細小。所以快速淬冷的速率越快，微晶粒徑越小，活性也越大。但是粒徑太小會直接影響

催化劑在反應中的沉降速率，導致催化劑的耗損提高，工業上一般控制其平均粒徑在 10 μ m 以下的不會超過 10%。

2-2.3 探討製備 Raney-Ni 的活化步驟

活化的條件會影響催化劑的活性和選擇性，所以也是製備上重要的一個關鍵步驟。將所製備好的催化劑放入按一定鹼劑濃度配製 NaOH 溶液進行活化，該活化反應為放熱反應，活化過程必須維持好一定的溫度且充分攪拌的條件下，將催化劑緩慢加入鹼溶液中，反應如式 2-5：



活化條件包括活化溫度、鹼劑濃度和洗滌溫度等。不同的 Ni-Al 合金隨著活性溫度的升高，反應速率會加快，與所加的鹼量趨於完全反應；另一方面，活化溫度高會導致反應激烈，反應氣體會大量溢出，所帶出的偏鋁酸鈉多，孔道中殘留少而容易洗淨，使活性中心暴露的數量變多，但抽出鋁元素過多的狀況下，會破壞必要的骨架而降低催化的性能。因此，在活化過程中也必須控制好抽鋁量。有研究^[16]將 Ni-Al 合金催化劑在 50 $^{\circ}$ C 和 100 $^{\circ}$ C 活化溫度下，進行己二腈加氫催化反應結果的比較，其中有的 Ni-Al 合金催化劑經 100 $^{\circ}$ C 活化製得的催

化劑活性和選擇性均明顯高於 50°C 下活化，但是有的催化劑反應結果卻相反。不同組成的合金有不同的最佳活化溫度，這是因為偏鋁酸鈉與有的 Ni-Al 合金黏附力差，比較容易洗掉的緣故。另有研究表明活化溫度提高到 60°C 時，轉化率可達到 100% 而保持不變，而選擇性則隨活化溫度變化不同，在 50°C ~ 80°C 活化溫度下，生成物己二胺的選擇性變化很快，而在 80°C ~ 100°C 活化溫度下，己二胺選擇性變化緩慢，大於 100°C 活化溫度下，己二胺選擇性呈下降的趨勢。這是因為如果抽鋁量過大，破壞了部分的鋁骨架，而導致活性組成幾乎完全裸露，失去合金原來的比例，形成原子態堆積，而造成總有效活性中心數量下降，所以催化能力也會下降。

鹼劑濃度主要影響抽出鋁的量。鹼劑濃度較大時，抽出鋁量也會較大，而導致暴露出的活性中心數量變多，展開程度大，內表面積變大，所以催化性能會提高；但鹼劑濃度過大時，抽出鋁量會過大，這會導致破壞了一些必要的鋁骨架，另外還會造成鹼劑的浪費，所以催化性能會降低。鹼劑濃度也會影響活化的反應速率，鹼劑濃度越高，則活化反應速率會越快，但是反應溫度較難控制，所以比較容易蒸發而造成鹼劑完全乾掉，活化反應的過程較激烈；鹼劑濃度較低，活化反應速率相對較慢，則反應溫

度比較容易控制，也因含水量較多，所以不容易使鹼劑蒸發乾，活化反應的過程也比較平穩。

洗滌溫度對轉化率及選擇性的影響很大。採用常溫洗滌下，其反應的轉化率和選擇性較低，而且很難提高。原因是 Ni-Al 合金中的鋁與鹼液不斷作用，會發生劇烈的放熱反應，而生成偏鋁酸鈉鹽，原來部分鋁的位置變成許多細小孔洞，鹼液中的水隨放出的反應熱不斷氣化，水蒸氣和反應產生的氫氣從孔中擴散出來，帶出反應所形成的部分偏鋁酸鹽。洗滌溫度較低時，水蒸氣也自然減少，則生成的偏鋁酸鹽被帶出的量也會更少，使偏鋁酸鹽殘留的量較大，然而堵塞孔道和覆蓋孔內表面，導致孔的內表面積降低，暴露的活性中心數目也會減少，所以無法除淨孔道深處，不能充分發揮催化劑的作用。採用熱水洗滌時，能使催化劑的活性與選擇性明顯的提高，也可以明顯提高催化劑的性能，而且又能減少洗滌次數，降低洗滌用的去離子水量，節約活化過程的成本。經過活化完之後的 Ni-Al 催化劑遇到空氣很容易自燃，所以必須要加入溶液隔絕空氣保存。

2-2.4 探討活化 Raney-Ni 過程中合金成分及結構的轉變

Ni-Al 合金脫鋁後，鋁含量下降，脫鋁過程中 NiAl_3 晶粒碎化成奈米尺寸。由於 NiAl_3 晶粒碎裂，導致多取向的電子衍射同時出現並與鎳晶粒的反射重疊在一起，所以很難確定某個 NiAl_3 單晶的取向。 Ni_2Al_3 則不同，X 射線衍射及電子衍射結果表明，脫鋁過程中其晶粒未發生碎裂，在急冷合金脫鋁後的樣品中，常可看到形成的鎳晶體以孿晶及多重孿晶型式出現，在較高溫度及較長時間脫鋁的樣品中，仍然可觀察到與鎳晶體共存的奈米 NiAl_3 晶體，表明 NiAl_3 鎳晶體的轉變是擴散型，可以持續較長的時間。 Ni_2Al_3 是 Ni-Al 結構基礎上的一種空位有序物質。一般認為 Ni-Al 中原子的分布處於低能狀態，原子間的結合力較強，因而無法脫鋁。作為空位有序物質， Ni_2Al_3 脫鋁應該在空位進行。這決定了 Ni_2Al_3 的脫鋁只能從顆粒的邊緣逐漸向內部進行，並且產物鎳晶體不易脫離而單獨存在。 Ni_2Al_3 在脫鋁過程中不碎裂，顆粒中心有保持組成和結構未變的區域，因而 NiAl_3 晶體脫鋁比 Ni_2Al_3 快，且 Ni_2Al_3 脫鋁後殘留的鋁量比較多。

隨著脫鋁的進行，鎳晶核在脫鋁的合金物質處形成。由於大量空位和缺陷的存在，使鎳和鋁原子容易擴散，鎳晶粒以擴散

型式成長，成長過程中會形成孿晶。急冷脫鋁會導致 Ni_2Al_3 物質的成分範圍擴大，也代表著急冷脫鋁合金的 Ni_2Al_3 含量增加，且是一種非化學配比的物質。這種金屬間化合物多餘的鋁原子以替代方式占據鎳原子位置，且空位濃度不變。這樣的 Ni_2Al_3 物質在鹼劑中更容易脫鋁，形成具有較大比表面積的骨架鎳催化劑。骨架鎳催化劑中都存在晶化很差的區域，它們包圍著晶體區域，在高分辨電子顯微照片上具有較低的原子密度。它提供大量奈米級微孔，增加活性鎳的比表面積，為活性組成吸附反應物分子提供良好的吸附環境，所以對催化劑活性的影響較大。脫鋁後的催化劑主要由疏鬆多孔的棉絮狀結構和吸附在孔內的奈米級鎳晶粒組成。多孔結構再加上細化的晶粒使催化劑比表面積增大，因而催化活性高，暴露在空氣中容易自燃。

高能球磨法所得到催化劑中鎳具有多孔性骨架結構和較高的活性，其表面具有原子價或離子價的不飽和性^[17]，而這種不飽和性與骨架鎳的物質結構、物質組成和物質比例等有關。在含鎳 48%~50% 的 Ni-Al 合金催化劑的物質組成中，其主要物質也是 NiAl_3 和 Ni_2Al_3 。 NiAl_3 是簡單正交晶體， NiAl_3 物質中的 Al 在鹼劑中容易溶出，鎳吸附氫量不多。而 Ni_2Al_3 為簡單六角晶體， Ni_2Al_3

物質中的 Al 在鹼劑中不容易溶出，但鎳吸附氫量較多，使催化劑活性較高。所以 NiAl_3 和 Ni_2Al_3 物質結構的不同會造成性能也有所不同。

2-3 急冷骨架鎳合金(Ni-Al-X)催化劑的介紹^[18]

急冷骨架鎳合金(Ni-Al-X)為無定形金屬材料，是將一定組成元素經高溫熔融和驟冷過程，使物質中的原子來不及重新排列結晶，瞬間就被固化定位，從而形成主體的非結晶態和少量的微晶態混合態。元素之間以金屬鍵連接，元素間未受到晶格能束縛，較少有晶態合金的缺陷。隨原子距離增加，原子在三維空間不再有相關性，在奈米範圍內，Ni-Al-X 中最鄰近的原子間距差別小，配位數也基本相同的原子簇結構；其原子間距大於相同組成的結晶態，使之具有較大的配位不飽和性和較高的比表面積。因此，可通過有效地調整和控制合金的電性能、磁性能、機械性能和化學性能，使其製作成專一反應催化劑。Ni-Al-X 在催化領域應用研究結果表明，對於加氫反應有較好的催化活性及磁性。另外，利用強還原劑 KBH_4 和 NaH_2PO_2 將溶液中的可溶性鹽還原，獲得非晶體沉澱物，而化學沉積法製備 Ni-Al-X 可以獲得超細微粒，且有很好的催化活性。

Ni-Al-X 催化劑的製備是用 Ni-Al-X 材料開發出的新型加氫催化劑，先除去 Ni-Al-X 中的部分鋁元素，保留一些鋁骨架和負載活性組成(如鎳、鐵、鉻和硼等)，形成多孔海綿體的催化劑。

先稱取一定量的 Ni-Al-X，緩慢的放入已調配好比例的 NaOH 溶液中，然後控制好特定的溫度，反應結束後再用去離子水洗滌數次，洗去偏鋁酸鈉鹽至一定的 pH 值，最後用無水乙醇脫水數次，即可製備出有活性的 Ni-Al-X 催化劑。如果最後步驟沒用無水乙醇脫水，則催化結果會受到很大的影響。該催化劑遇空氣也容易自燃，所以必須用液體或惰性氣體密封保存。由此法製備的 Ni-Al-X 催化劑跟骨架鎳催化劑以 XRD 分析晶體結構，如下圖 2-2^[4]。

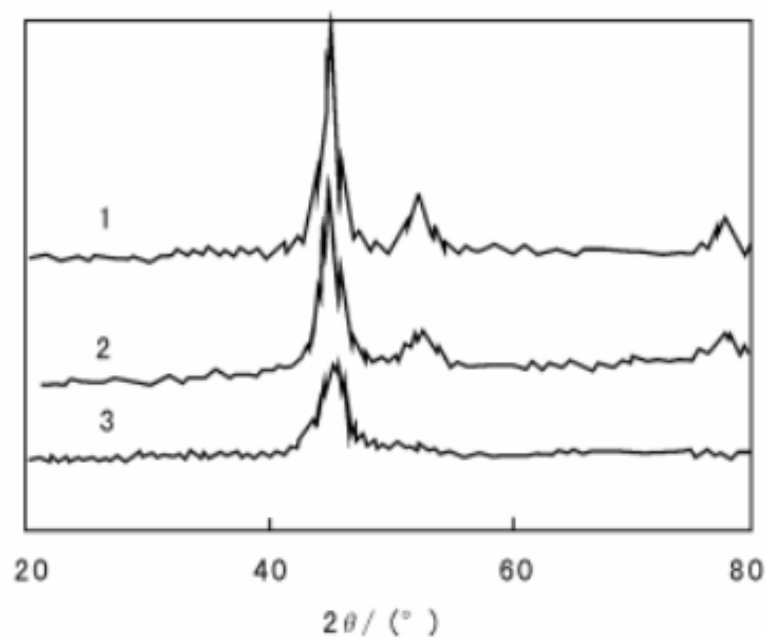


圖 2-2^[4] 不同合金催化劑的 XRD 圖譜 (1)、(2) Ni-Al-X 合金催化劑(3)非晶態合金催化劑

由上圖可看出，Ni-Al-X 合金催化劑的活性鎳組成結構上不同於雷尼鎳，也可看出 Ni-Al-X 合金催化劑具有非晶態或高分散度的微晶態。

第三章 實驗系統

本章將分述實驗所需材料、儀器、實驗步驟及產物、觸媒分析方法及條件。

3-1 材料

3-1.1 實驗藥品

表 3-1 藥品等級與製造商一覽表

藥品	規格	製造廠商
1, 4-Dicyanobutane	99%	ACROS
Ethylenediamine	99%	TEDIA
1, 6-Hexanediamine	99. 5%	ACROS
6-Aminohexanenitrle	98%	Alfa Aesar
Raney-Ni	99%	STREM
Benzene	99%	TEDIA
Ruthenium(III) chloride hydrate Ru:42%	99%	SEEDCHEM
Polyvinylpyrrolidone (M. W. 8000)	*	ACROS
Ethanol	99. 5%	景明

Sodium borohydride, Powder	98%	Lancaster
Sodium hydroxide	試藥特級	SHOWA
Tetraethyl orthosilicate	98%	ACROS
A 型 Ni-Al-X 合金催化劑	*	廠商提供
B 型 Ni-Al-X 合金催化劑	*	廠商提供
C 型 Ni-Al-X 合金催化劑	*	廠商提供
Palladium 5% on carbon	95%	Lancaster
Ruthenium 10% on carbon	90%	Lancaster
Quartz sand (5~10mesh)	*	SHOWA
Ammonia solution	28%	SHOWA
Acetone	*	景明

3-1.2 實驗氣體

表 3-2 氣體純度與購買公司一覽表

氣體名稱	純度	廠商
高純氮氣 N ₂	99.9%	東洋氣體公司
高純氫氣 H ₂	99.99%	東洋氣體公司
空氣	79%N ₂ + 21%O ₂	東洋氣體公司
氬氣 Ar	99.9%Ar	東洋氣體公司
混和氣 95%Ar+5% H ₂	95%Ar+5%H ₂	東洋氣體公司

3-1.3 實驗儀器設備

表 3-3 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 PARMA
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
氣相層析儀	GC-17A	SHIMADZU
X 射線繞射光譜儀	XRD-6000	SHIMADZU

3-2 觸媒製備的方法

3-2.1 A 型、B 型、C 型 Ni-Al-X 合金催化劑(粉末狀)的活化過程

A 型、B 型、C 型 Ni-Al-X 合金催化劑是由廠商提供，而且都是壓錠成均勻內徑的細長條狀，但是還未經活化過，所以必須活化過才能充分展現催化劑的活性。本研究第一部分做高壓攪拌氫化反應，為了跟市售活化過的 Raney-Ni、自製 Ru-B@SiO₂ 核殼式觸媒、市售的 Ru/C 和市售的 Pd/C 做比較，所以必須活化成粉末狀。

1. 在鋼杯裡秤取 24g NaOH 溶於 100ml 去離子水，充分的攪拌使之溶解，配製成 6M 之 NaOH 溶液，此溶液就是鹼劑。
2. 秤取 10g Ni-Al-X 合金催化劑。
3. 然後把鹼劑放進抽風櫃隔水加熱，等溫度到達 90°C~100°C，打開攪拌器至 150~200rpm。
4. 將 10g Ni-Al-X 合金催化劑緩慢的放進隔水加熱的鹼劑裡，並維持此溫度在 90°C~100°C 左右，加熱 1 小時。
5. 加熱反應完後，用去離子水清洗數十次，洗掉偏鋁酸鈉鹽且讓催化劑的 pH 值接近為 7。
6. 再用無水乙醇洗數次，是為了洗掉催化劑裡的水。
7. 活化完之後的 Ni-Al-X 合金催化劑為了防止自燃，所以必須隔絕空氣放在無水乙醇中。

3-2.2 A 型、B 型、C 型 Ni-Al-X 合金催化劑(顆粒狀)的活化過程

本研究第二部分做固定床氫化實驗，為了避免粉末狀堵塞管線，所以必須活化成顆粒狀。

1. 在鋼杯裡秤取 24g NaOH 溶於 100ml 去離子水，充分的攪拌使之溶解，配製成 6M 之 NaOH 溶液，此溶液就是鹼劑。
2. 將 Ni-Al-X 合金催化劑打碎，由細長條狀變成小顆粒狀，並且秤取 10g。
3. 然後把鹼劑放進抽風櫃隔水加熱，等溫度到達 50°C，打開攪拌器至 150~200rpm。
4. 將 10g Ni-Al-X 合金催化劑緩慢的放進隔水加熱的鹼劑裡，並維持此溫度在 50°C 左右，加熱 1 小時。
5. 加熱反應完後，用去離子清洗數十次，洗掉偏鋁酸鈉鹽且讓催化劑的 pH 值接近為 7。
6. 再用無水乙醇洗數次，是為了洗掉催化劑裡的水。
7. 活化完之後的 Ni-Al-X 合金催化劑為了防止自燃，所以必須隔絕空氣放在無水乙醇中。

3-3 己二腈氫化反應

3-3.1 利用 Raney-Ni 觸媒做高壓攪拌氫化反應找出最佳的反應條件

反應器中的溫度是由內部所裝置的 J-type thermocouple 測得，而攪拌速度和溫度是利用 PID 控制系統所控制，如圖 3-2 所示。

實驗步驟：

1. 先秤取約 10.814g 的 1,4-Dicyanobutane(ADN)，然後加入溶劑 Ethylenediamine 到 100ml，配置成濃度為 1M 的反應物溶液，加入乾燥後之反應器。
2. 再秤取約 2g、4g、6g 的 Raney-Ni 觸媒，加入反應器內。
3. 將反應器的所有閥件鎖緊，通入氫氣約 100psi，排出反應器內的空氣，並設定攪拌速率 700rpm，以避免觸媒的沉澱。
4. 設定好溫度 77°C 或 100°C，待溫度快到時，緩慢地填充氫氣至反應的壓力 1700psi 或 725psi，並設定攪拌器至 700 rpm。
5. 待反應結束，降溫、洩壓、打開反應器，將溶液倒入 200 ml 燒杯。
6. 取 20 ml 樣品，為避免取出之樣品分析時阻塞層析管，利用過濾膜予以過濾雜質，再加入內標品苯 1ml，然後取 1 μ l 注入 GC 中，由產生之訊號波峰面積計算出產率。

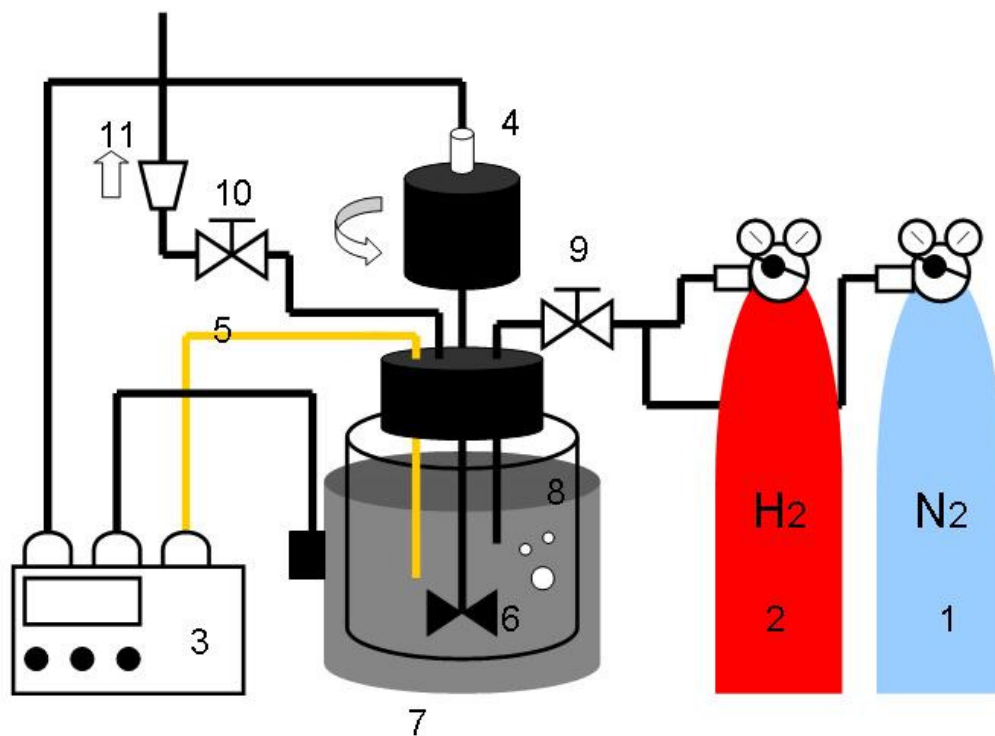


圖 3-1 高壓攪拌反應器裝置圖

- | | |
|-------------|-------------|
| 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 | |

3-3.2 A 型、B 型、C 型 Ni-Al-X 合金催化劑做高壓攪拌氫化反

應找出活性最佳的觸媒

操作條件：從 3-3.1 找出最佳反應條件

攪拌速度：700 rpm

反應溫度：77 °C

反應壓力：1700psi

反應時間：6 小時

1. 先秤取約 10.814g 的 1,4-Dicyanobutane(ADN)，然後加入溶劑 Ethylenediamine 到 100ml，配置成濃度為 1M 的反應物溶液，加入乾燥後之反應器。
2. 將活化過後的 10g A 型、B 型、C 型 Ni-Al-X 合金催化劑加入反應器內。
3. 將反應器的所有閥件鎖緊，通入氫氣約 100psi，排出反應器內的空氣，並設定攪拌速率 700rpm，以避免觸媒的沉澱。
4. 設定好溫度 77°C，待溫度快到時，緩慢地填充氫氣至反應的壓力 1700psi，並設定攪拌器至 700 rpm。
5. 待反應結束，降溫、洩壓、打開反應器，將溶液倒入 200 ml 燒杯。
6. 取 20 ml 樣品，避免取出之樣品分析時阻塞層析管，利用過濾膜予以過濾雜質，再加入內標品苯 1ml，然後取 1 μ l 注入 GC 分析。

3-3.3 市售 RuC 和市售 PdC 做高壓攪拌氫化反應

操作條件:從 3-3.1 找出最佳反應條件

攪拌速度:700 rpm

反應溫度:77 °C

反應壓力:1700psi

反應時間:6 小時

1. 先秤取約 10.814g 的 1,4-Dicyanobutane(ADN)，然後加入溶劑 Ethylenediamine 到 100ml，配置成濃度為 1M 的反應物溶液，加入乾燥後之反應器。
2. 秤取 2g 市售 RuC 和市售 PdC 加入反應器內。
3. 將反應器的所有閥件鎖緊，通入氫氣約 100psi，排出反應器內的空氣，並設定攪拌速率 700rpm，以避免觸媒的沉澱。
4. 設定好溫度 77°C，待溫度快到時，緩慢地填充氫氣至反應的壓力 1700psi，並設定攪拌器至 700 rpm。
5. 待反應結束，降溫、洩壓、打開反應器，將溶液倒入 200 ml 燒杯。
6. 取 20 ml 樣品，避免取出之樣品分析時阻塞層析管，利用過濾膜予以過濾雜質，再加入內標品苯 1ml，然後取 1 μ l 注入 GC 分析。

3-3.4 第二部分利用 C 型 Ni-Al-X 合金催化劑做固定床氫化反應(由下進料)

由第一部分找出最佳的反應條件和最佳的催化劑做固定床氫化反應，其裝置如圖 3-3。

操作條件

反應溫度：75°C ~ 80 °C

反應壓力：1700psi

進料流速：12 ml/hr

反應時間：6 小時

1. 先秤取約 10.814g 的 1,4-Dicyanobutane(ADN)，然後加入溶劑 Ethylenediamine 到 100ml，配置成濃度為 1M 的反應物溶液，準備供進料 pump 抽取。
2. 分別秤取兩個 10g 石英砂。
3. 放進第一層石英棉(防止觸媒細小顆粒掉入進料管線)在反應管(容量約 570ml)。
4. 再放入第一層 10g 石英砂(防止觸媒堵住反應管下部而無法進料)。
5. 接著在填充 70g 活化過後的 C 型 Ni-Al-X 合金催化劑。
6. 然後再放入第二層石英砂(防止觸媒細小顆粒因加入高壓氫氣後

- 堵住反應管上部而無法出料)。
7. 最後再放入第二層石英棉(防止觸媒細小顆粒因加入高壓氫氣後堵住出料管線)。
 8. 整個反應管填充完之後加入些許反應物溶液(防止觸媒因加熱乾掉與空氣接觸而自燃失活)。
 9. 將反應器的所有閥件鎖緊，設定好溫度 77°C，待溫度快到時，打開進料 pump 並且緩慢地填充氫氣至反應的壓力 1700psi。
 10. 反應六小時後，降溫、洩壓取出樣品，將溶液倒入 100 ml 燒杯。
 11. 取 20 ml 樣品，為避免取出之樣品分析時阻塞層析管，利用過濾膜予以過濾雜質，再加入內標品苯 1ml，然後取 1 μ l 注入 GC 中，由產生之訊號波峰面積計算出產率。

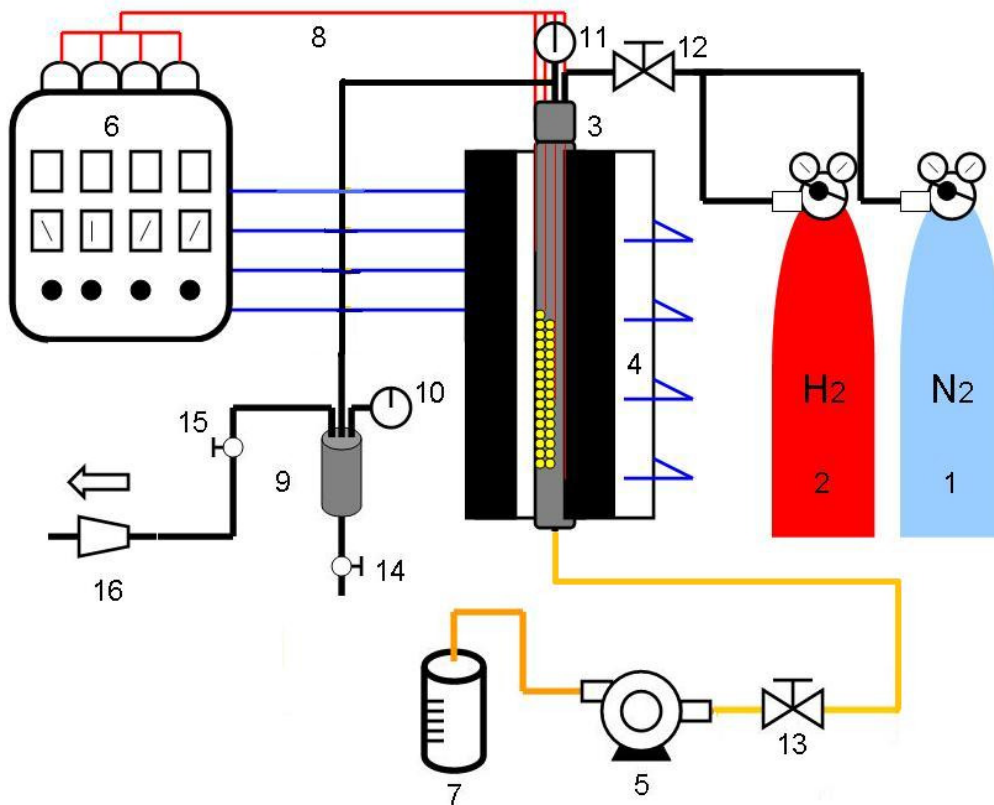


圖 3-2 固定床氫化段連續式反應裝置圖

- | | |
|--------------|----------------|
| 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 |

3-4 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(G.C.)

3-4.1 氣相層析分析法

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，GC 的分析條件列於
表 3-4。本實驗的氣相層析儀所選用的管柱型號為型號 Zebron
ZB-WAXplus，Length 30m，I.D. 0.53mm，Film Thickness 1.00 μm 。

為了減低 GC 分析之誤差，以苯(Benzene)為內標品，藉由苯與
己二胺 (HMA)面積比與莫耳數比之關係做出標準曲線，即可進一步求
得實驗後己二胺之產率。

表 3-4 GC 的分析條件

SHIMADZU GC-17A	
注射溫度	230°C
偵測器	FID
偵檢器溫度	230°C
管柱起初溫度	150°C
載流氣體	氮氣
氣體流速	30ml/min
爐體溫度	起始溫度:150°C(2min) 升溫速率:22°C/min 最終溫度:230°C(5min)

3-4.2 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 3-5 及圖 3-4~圖 3-6。

表 3-5 氣相層析儀滯留時間

反應物與產物/分子量	滯留時間(分鐘)
苯/78.11	1.95
乙二胺/60.1	2.27
ADN/108.14	9.02
6-胺己腈/112.17	5.50
己二胺(HMA)/116.21	4.05

3-4.2.1 氫化反應 GC 示性圖

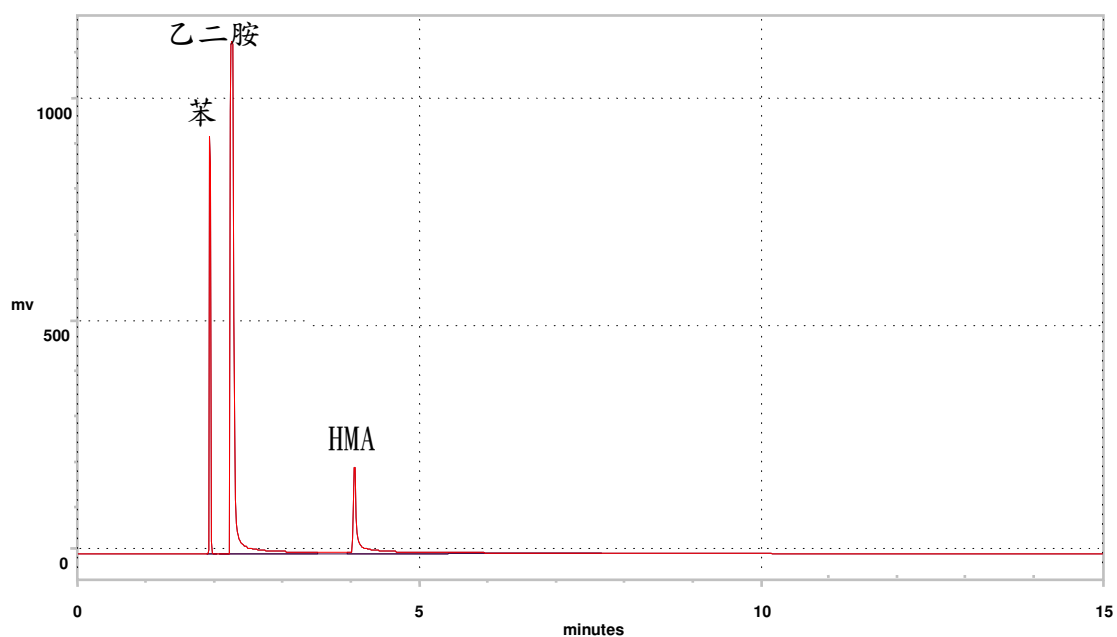


圖 3-3 己二胺(HMA)GC 示性圖

苯滯留時間：1.95 min

乙二胺滯留時間：2.27 min

己二胺(HMA)滯留時間：4.05 min

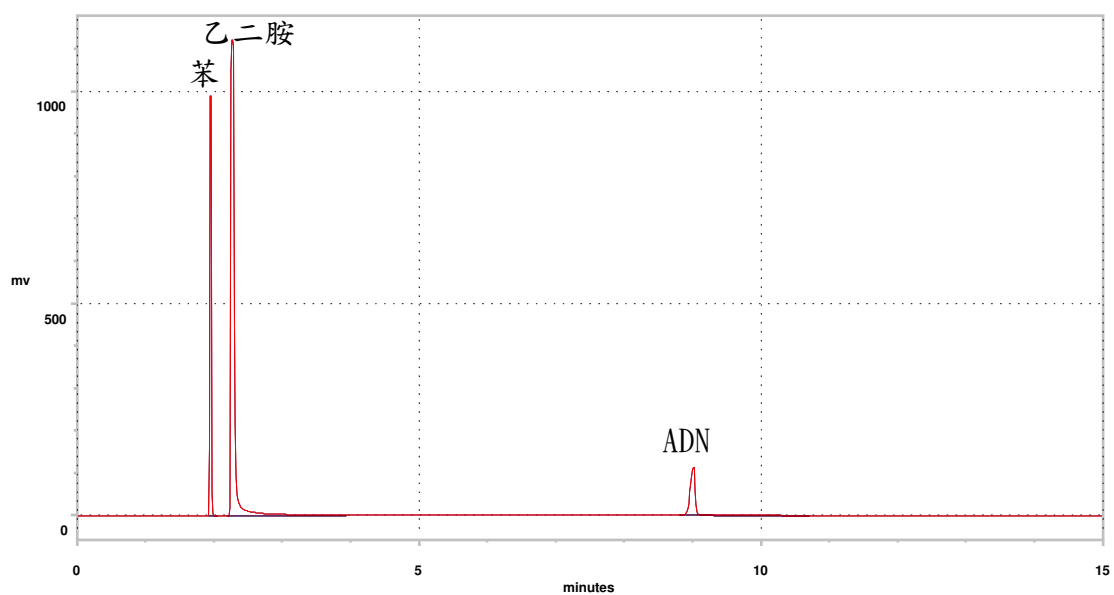


圖 3-4 己二腈(ADN)GC 示性圖

己二腈(ADN)滯留時間：9.02 min

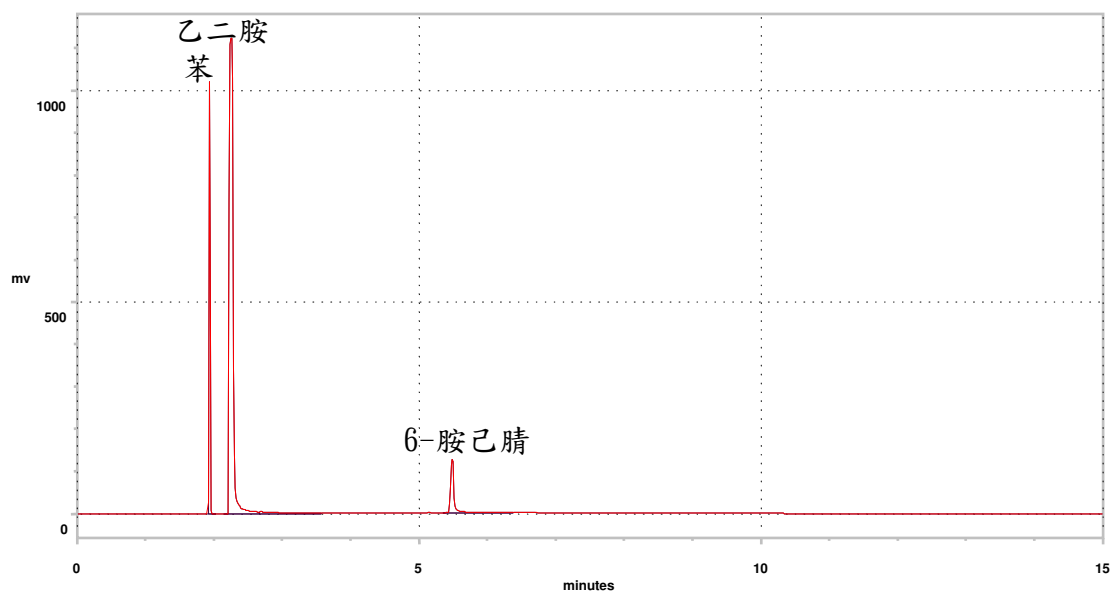


圖 3-5 6-胺己腈(ACN)GC 示性圖

苯滯留時間：1.95 min

乙二胺滯留時間：2.27 min

6-胺己腈(ACN)滯留時間：5.50 min

3-4.3 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，然後用兩者面積比值為橫座標，兩者莫耳數比為縱座標，便可得到校正標準曲線，如圖 3-7~圖 3-9 為氫化反應之校正曲線。

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莫耳數比，由於已知標準品之莫耳數，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，檢測器的回應不必保持一定，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。

3-4.3.1 己二腈氫化反應檢量線整理

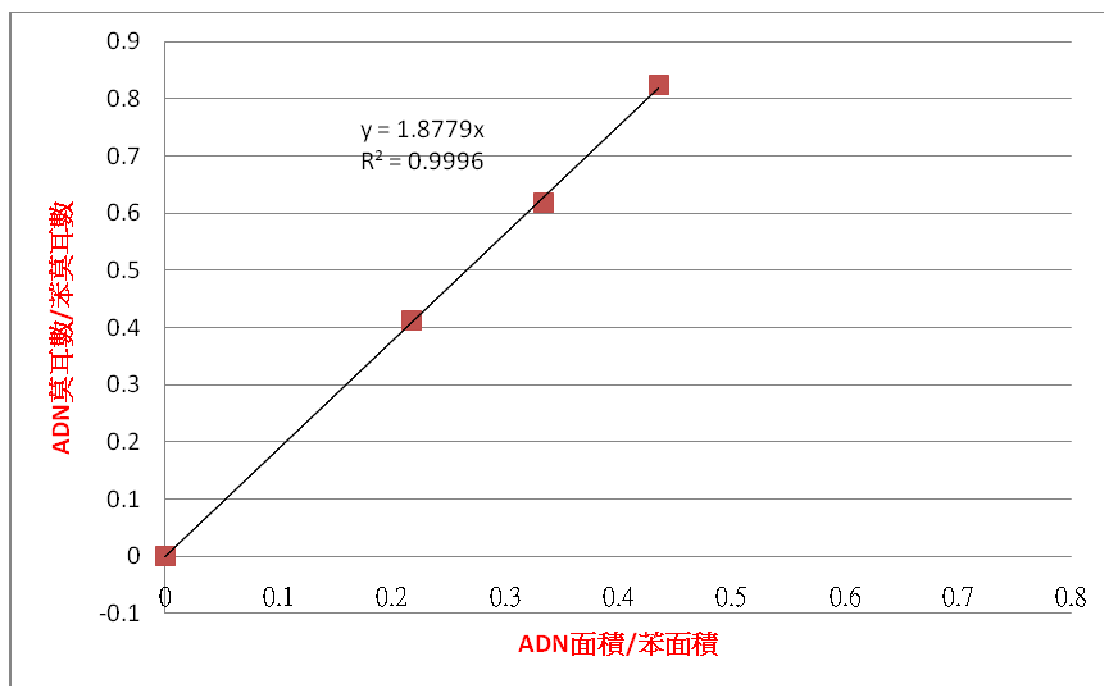


圖 3-6 己二腈(ADN)之標準曲線

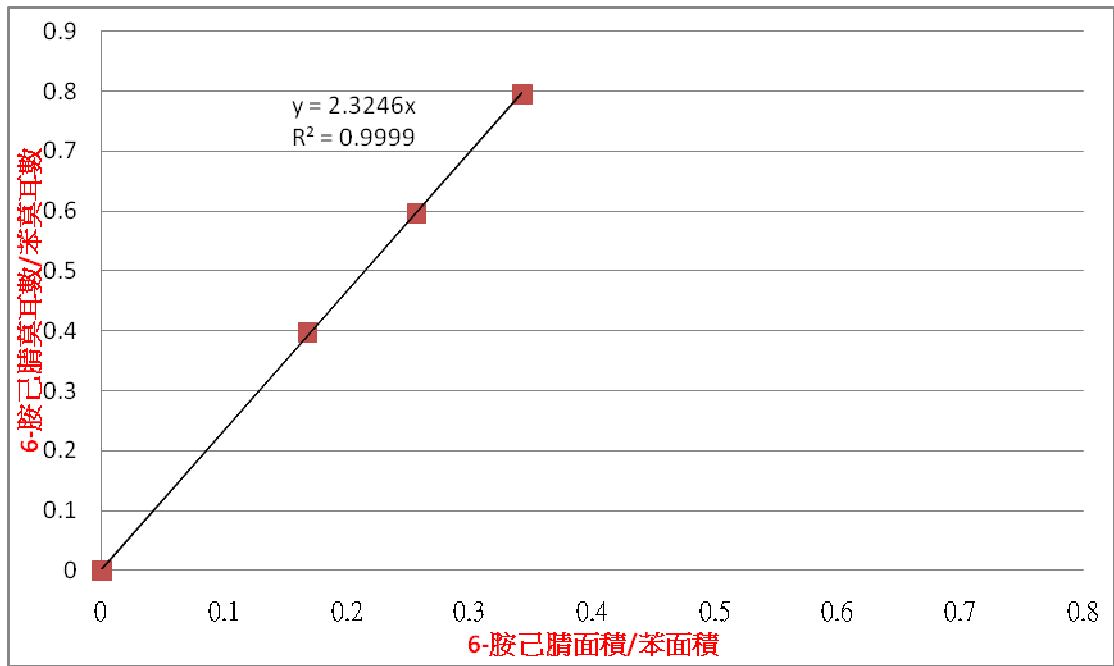


圖 3-7 6-胺己腈(ACN)之標準曲線

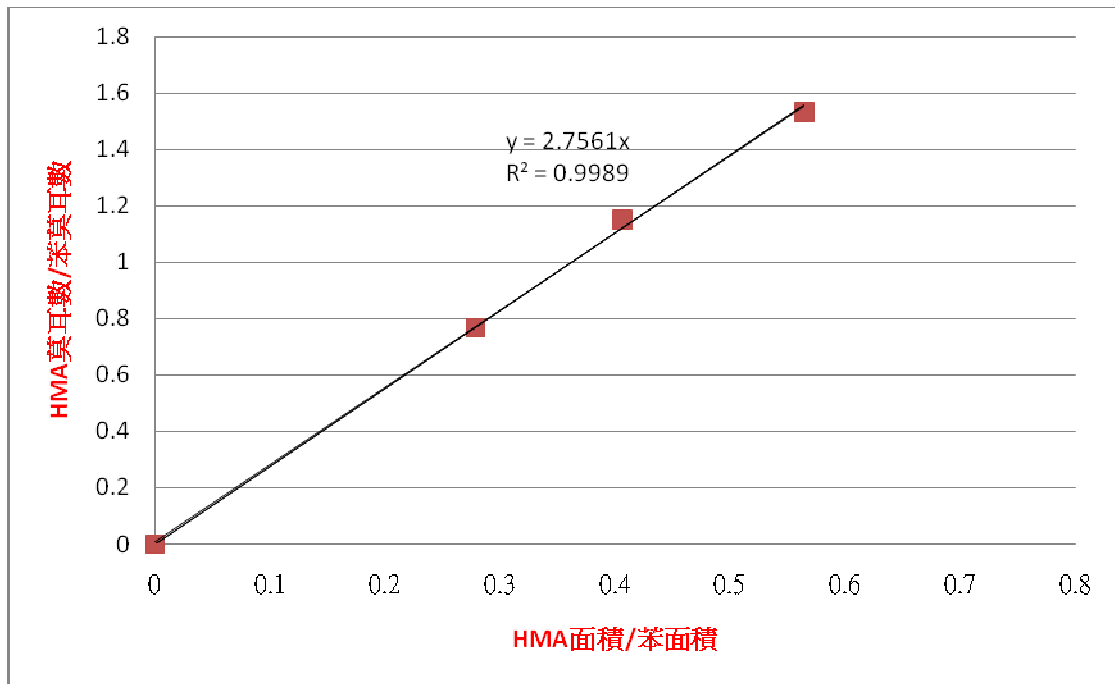


圖 3-8 己二胺(HMA)之標準曲線

3-5 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。

電子槍所產生的電子束，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)。

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鎢燈絲的亮度又分別高出 10~100 倍，同時電子能量散佈僅為 0.2~0.3 eV，所以目前市售的高解析度掃描式顯微鏡都是採用場發式電子槍。

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，通常較不常使用。本實驗 TFSEM 所用儀器之機型為 JOEL TEM-2100。

3-6 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(Spacial 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。

3-7 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 $n=1, 2, 3\cdots$ 。

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。

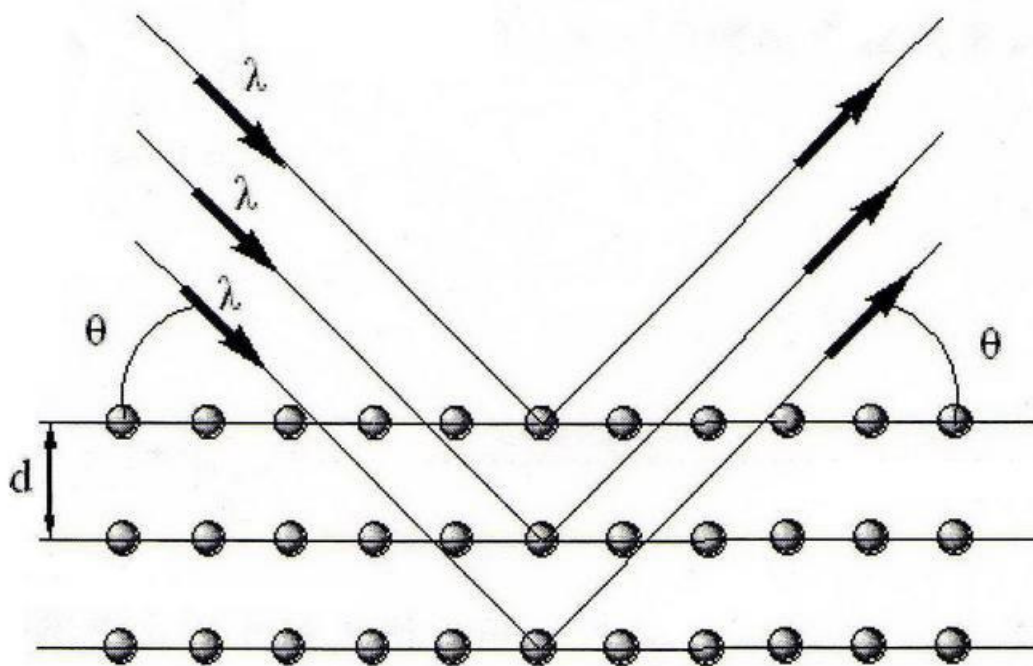


圖 3-9 X 光繞射分析原理示意圖

第四章 實驗結果與討論

本研究主要以 Raney-Ni 和 Ni-Al-X 合金為己二腈加氫催化反應之觸媒，第一部分先探討 Raney-Ni 觸媒在不同的觸媒量，不同的反應溫度和不同的反應壓力下做高壓攪拌氫化反應，找出最佳的反應條件，再以此最佳條件探討在不同活化條件下製備的 A 型、B 型、C 型

Ni-Al-X 合金催化劑對己二胺產率的影響，不同的活化條件包括活化時間的變化和活化溫度的變化。此外，本研究也利用其他觸媒如市售 Ru/C 和市售 Pd/C 與 Raney-Ni 和 Ni-Al-X 合金做比較。第二部分再用最佳反應條件、最佳觸媒和最佳活化條件做固定床氫化反應，以找尋在連續式固定床氫化反應的最佳條件，並探討固定床流速的影響，以得到己二胺最好的產率。本研究並輔以下列之特性分析研究觸媒的物理性質。

(1) 熱場發掃描式電子顯微鏡 (TFSEM) 之分析

(2) 能量散佈分析儀(EDS)之分析

(3) X 光繞射分析儀(XRD)之分析

4-1 以 Raney-Ni 觸媒做高壓攪拌氫化反應

4-1.1 Raney-Ni 氫化反應溫度的影響

探討以 Raney-Ni 觸媒對反應溫度生成己二胺的影響。因為 Raney-Ni 觸媒製備過程繁雜加上實驗儀器上的限制，所以此觸媒是市售的。在反應器內加入 1M 反應物溶液(10.814g ADN 加溶劑乙二胺到 100ml)，再加入 2g 的 Raney-Ni 觸媒，切記不要讓 Raney-Ni 觸媒

乾掉而接觸空氣自燃失活，並設定攪拌速度固定於 700rpm，反應時間六小時，壓力固定於 1700psi，此反應為三相反應，攪拌速率最好為 1000rpm 以上，以期望能夠將液相反應物溶液與固相 Raney-Ni 觸媒攪拌均勻，讓 Raney-Ni 觸媒不要沉積在反應器底部，而增進反應速率及己二胺選擇率並忽略擴散限制，實驗裝置之攪拌速率極限為 700rpm，因此每項實驗均固定為 700rpm，溫度設定於 77°C 和 100°C，表 4-1 及圖 4-1 為不同反應溫度的結果。

表 4-1 反應溫度對己二胺產率之影響

反應溫度 (°C)	ADN 的轉化 率%	HMA 選擇率%	6-胺己腈選 擇率%	HMA 產率%
77°C	96.58%	27.79%	65.50%	26.84%
100°C	97.08%	27.06%	65.98%	26.27%

Reaction condition: 1M 反應物溶液(10.814g ADN 加溶劑乙二胺到 100ml)，H₂:

1700psi, stirring rate: 700rpm, reaction time: 6hr, catalyst: 2g Raney-Ni

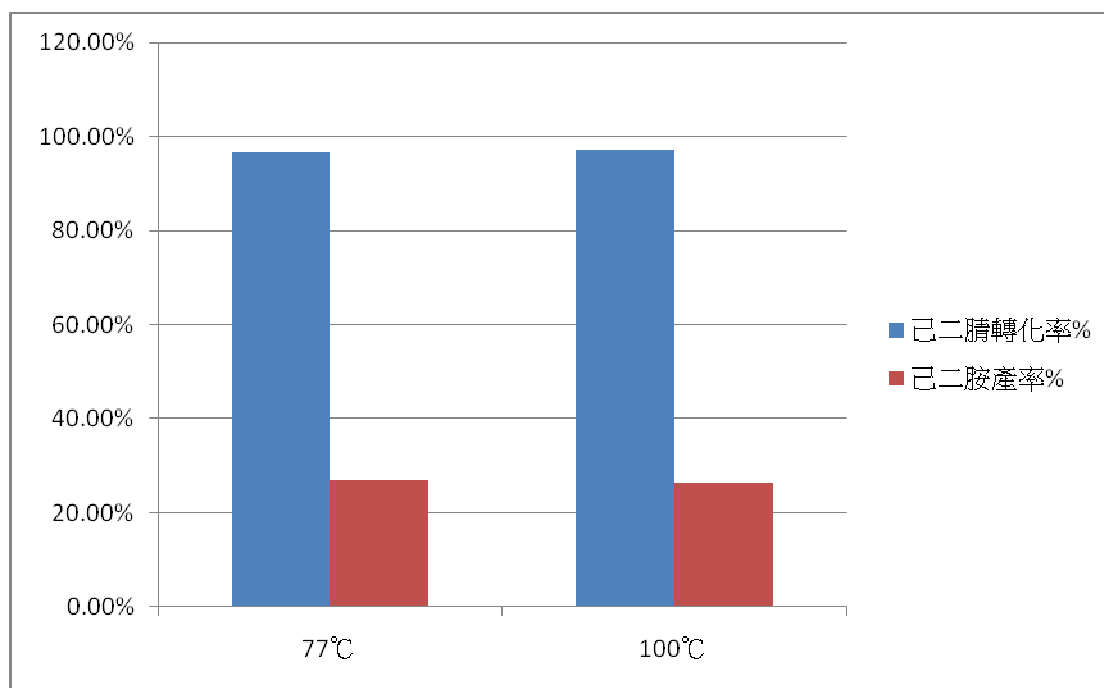


圖 4-1 反應溫度對己二胺產率之影響

由表 4-1 和圖 4-1 可看出，反應溫度在 77°C 時，己二胺的選擇率跟產率都比 100°C 還要高一點，可能是因為高反應溫度會使氣相的氫氣難溶於液相的反應物溶液所導致的，加上文獻說明此反應在 75°C ~80°C 下反應效果最好，所以本研究之後的實驗反應溫度都設定 77°C。

4-1.2 Raney-Ni 氫化反應壓力的影響

探討以 Raney-Ni 觸媒對反應壓力生成己二胺的影響。在反應器

內加入 1M 反應物溶液(10.814g ADN 加溶劑乙二胺到 100ml)，再加入 2g 和 4g 的 Raney-Ni 觸媒，切記不要讓 Raney-Ni 觸媒乾掉而接觸空氣自燃失活，並設定攪拌速度固定於 700rpm，反應時間六小時，反應溫度固定於 77°C，壓力設定於 725psi 和 1700psi，此反應為三相反應。表 4-2、表 4-3、圖 4-2 及圖 4-3 為不同反應壓力的結果。

表 4-2 2g Raney-Ni 觸媒量的反應壓力對己二胺產率之影響

反應壓力 (psi)	ADN 的轉化 率%	HMA 選擇率%	6-胺己腈選 擇率%	HMA 產率%
725psi	93.99%	21.59%	72.60%	20.29%
1700psi	96.58%	27.79%	65.50%	26.84%

Reaction condition: 1M 反應物溶液(10.814g ADN 加溶劑乙二胺到 100ml)，

Temperature: 77°C, stirring rate: 700rpm, reaction time: 6hr, catalyst:

2g Raney-Ni

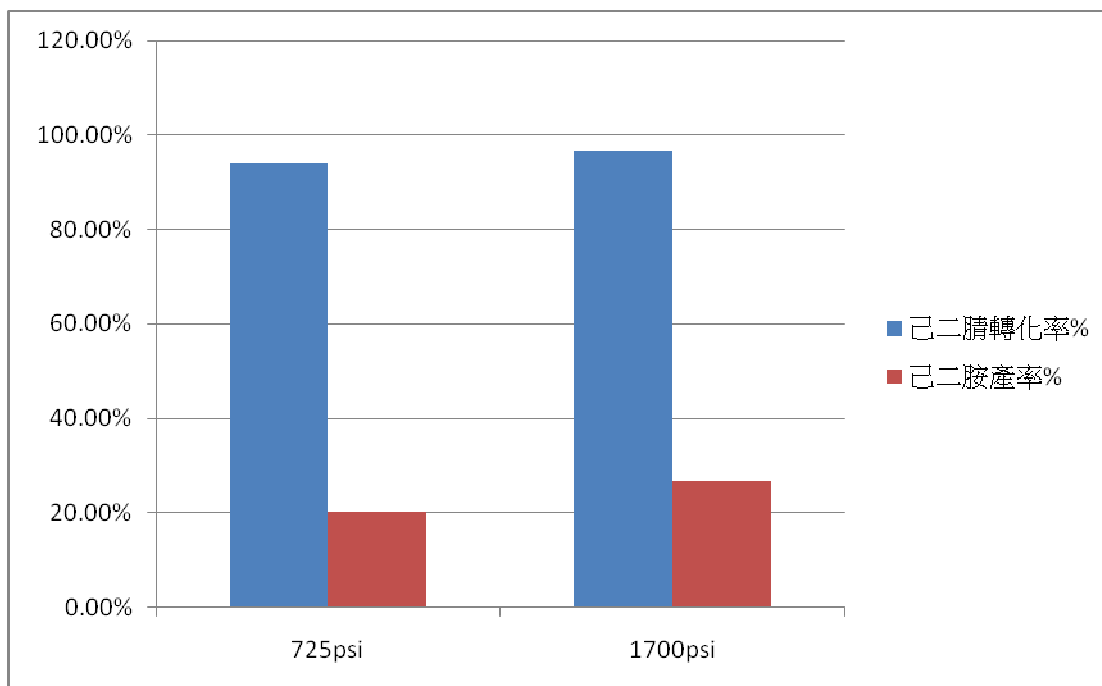


圖 4-2 2g Raney-Ni 觸媒量的反應壓力對己二胺產率之影響

表 4-3 4g Raney-Ni 觸媒量的反應壓力對己二胺產率之影響

反應壓力 (psi)	ADN 的轉化 率%	HMA 選擇率%	6-胺己腈選 擇率%	HMA 產率%
725psi	98.76%	29.18%	67.00%	28.82%
1700psi	99.90%	57.69%	41.17%	57.63%

Reaction condition: 1M 反應物溶液(10.814g ADN 加溶劑乙二胺到 100ml) ,

Temperature: 77°C, stirring rate: 700rpm , reaction time: 6hr , catalyst:

4g Raney-Ni

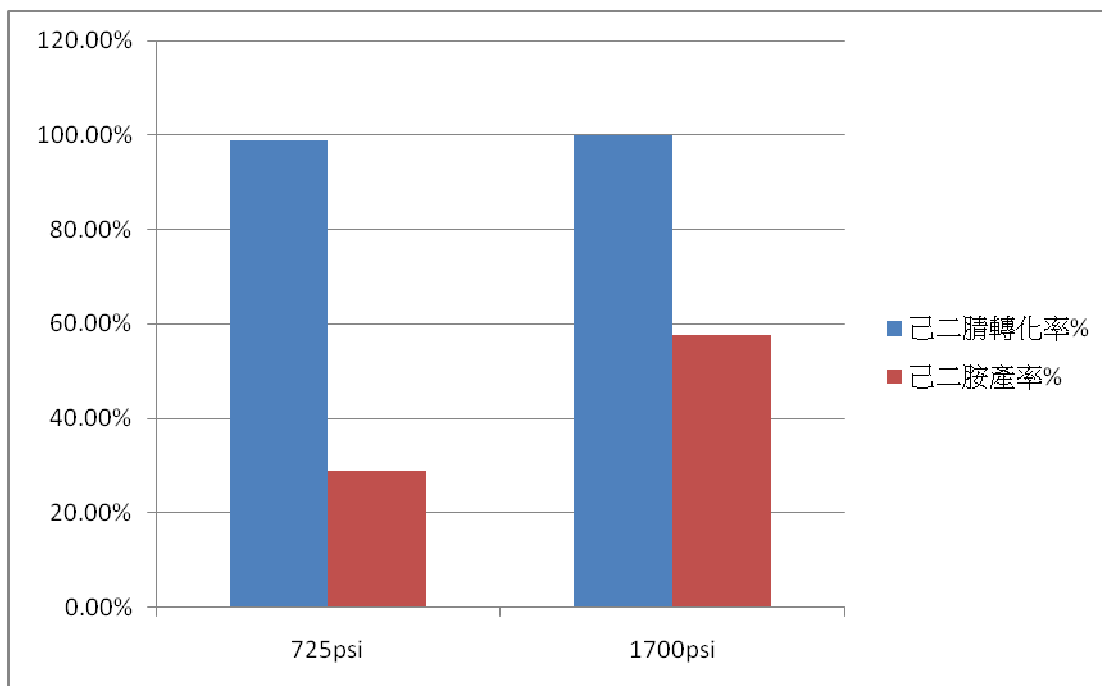
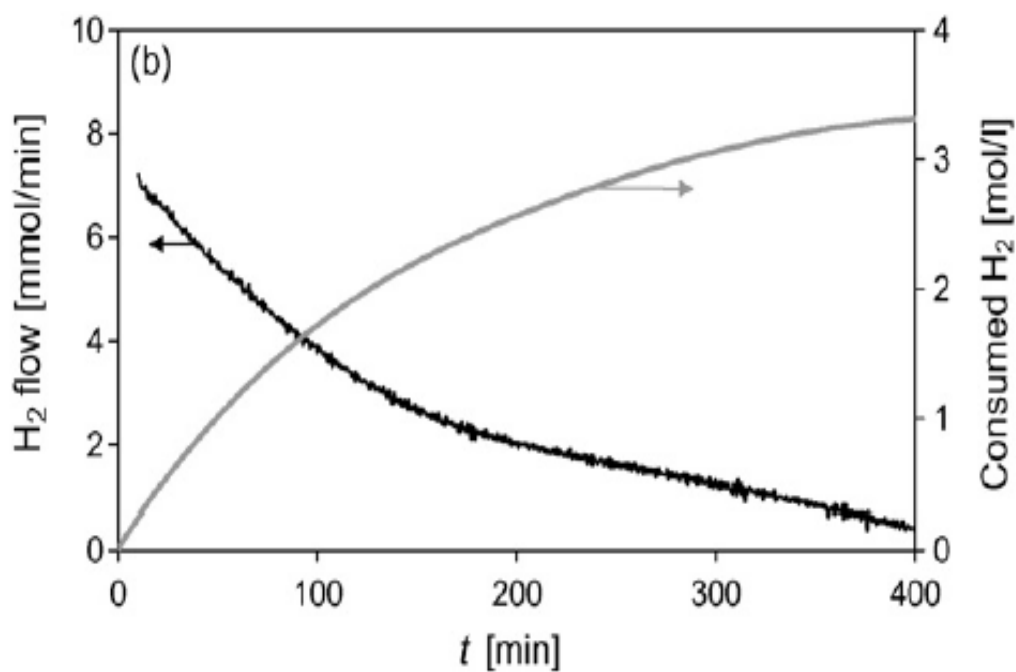


圖 4-3 4g Raney-Ni 觸媒量的反應壓力對己二胺產率之影響



Reaction condition: 1M 反應物溶液，Temperature: 77°C，H₂: 5 MPa

圖 4-4^[20] 己二腈氫化反應中消耗氫氣量的變化

由表 4-2、表 4-3、圖 4-2 及圖 4-3 可看出，反應壓力在 1700psi 時，己二胺的選擇率跟產率都比 725psi 還要高，尤其在 Raney-Ni 觸媒填充量為 4g 時，氫壓 1700psi 的己二胺的產率大於氫壓 725psi 一倍以上，因為較高的氫氣壓力會增加 Raney-Ni 觸媒的氫化反應，加上文獻^[20]說明如圖 4-4，此反應隨反應時間的增長，而所消耗的氫氣量也增大，所以氫氣壓力較高下會有較好的反應結果，因此本研究之後的實驗反應壓力都設定 1700psi。

4-1.3 Raney-Ni 觸媒量對氫化反應的影響

探討 Raney-Ni 觸媒填充量對氫化反應生成己二胺的影響。在反應器內加入 1M 反應物溶液(10.814g ADN 加溶劑乙二胺到 100ml)，再加入 2g、4g 和 6g 的 Raney-Ni 觸媒，切記不要讓 Raney-Ni 觸媒乾掉而接觸空氣自燃失活，並設定攪拌速度固定於 700rpm，反應時間六小時，反應溫度固定於 77°C，反應壓力固定設定於 1700psi，此反應為三相反應。表 4-4 及圖 4-5 為不同 Raney-Ni 觸媒填充量之反應結果。

表 4-4 不同 Raney-Ni 觸媒填充量對己二胺產率之影響

Raney-Ni 觸媒量(g)	ADN 的轉化率%	HMA 選擇率%	6-胺己腈選擇率%	HMA 產率%
2g Raney-Ni	96.58%	27.79%	65.50%	26.84%
4g Raney-Ni	99.90%	57.69%	41.17%	57.63%
6g Raney-Ni	100.00%	98.57%	1.19%	98.57%

Reaction condition: 1M 反應物溶液 (10.814g ADN 加溶劑乙二胺到 100ml),

Temperature: 77°C, stirring rate: 700rpm, reaction time: 6hr, H₂: 1700psi

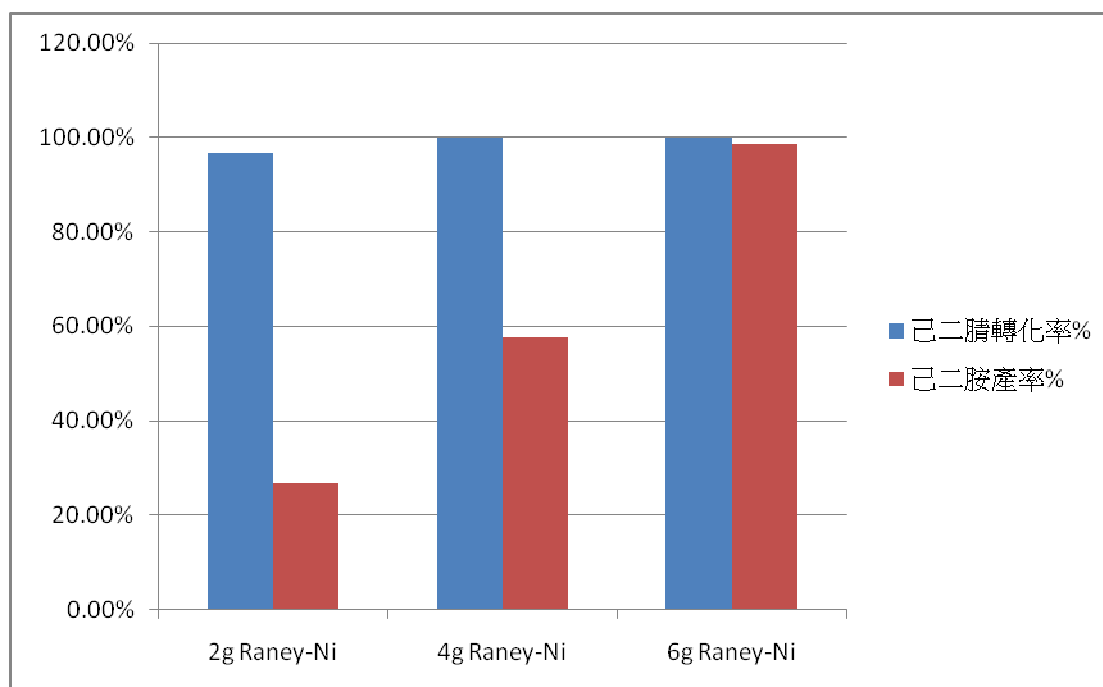


圖 4-5 不同 Raney-Ni 觸媒填充量對己二胺產率之影響

由表 4-4 及圖 4-5 可看出，在反應壓力固定為 1700psi，反應溫度固定為 77°C 下，改變不同的 Raney-Ni 觸媒填充量，則己二胺的產率幾乎成正比成長，這是因為較大的 Raney-Ni 觸媒填充量在氫化反應中，觸媒會有較大的表面積，而導致觸媒與液相反應物溶液接觸面積變大，所以較高的 Raney-Ni 觸媒填充量會有較好的產率。

4-1.4 Raney-Ni 觸媒在不同氫化反應時間下對己二胺產率的影響

探討氫化反應時間生成己二胺的影響。在反應器內加入 1M 反應物溶液(10.814g ADN 加溶劑乙二胺到 100ml)，再加入固定為 4g 的 Raney-Ni 觸媒，切記不要讓 Raney-Ni 觸媒乾掉而接觸空氣自燃失活，並設定攪拌速度固定於 700rpm，反應溫度固定於 77°C，反應壓力固定設定於 1700psi，此反應為三相反應。表 4-5 及圖 4-6 為不同反應時間之結果。

表 4-5 不同氫化反應時間對己二胺產率之影響

反應時間 (hr)	ADN 的轉化 率%	HMA 選擇率%	6-胺己腈選 擇率%	HMA 產率%
反應 6hr	99.90%	57.69%	41.17%	57.63%
反應 8hr	99.35%	94.96%	3.87%	94.35%
22hr(6hr 氫 化)	100.00%	97.53%	0.00%	97.53%

Reaction condition: 1M 反應物溶液(10.814g ADN 加溶劑乙二胺到 100ml),
 Temperature: 77°C, stirring rate: 700rpm, H₂: 1700psi, catalyst: 4g
 Raney-Ni

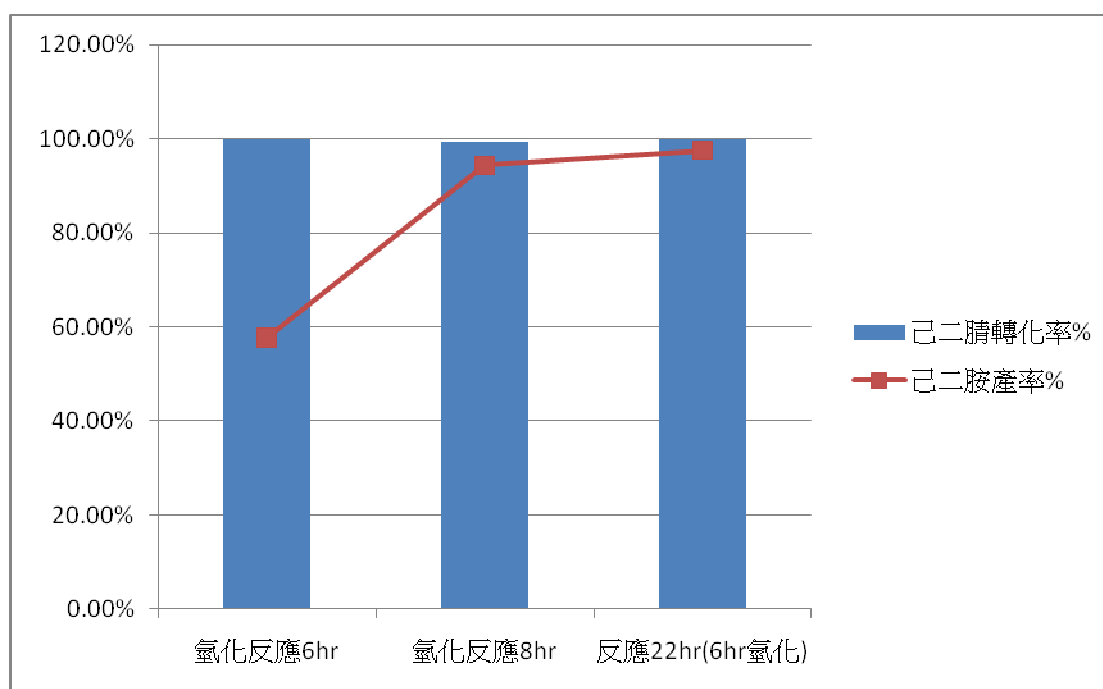
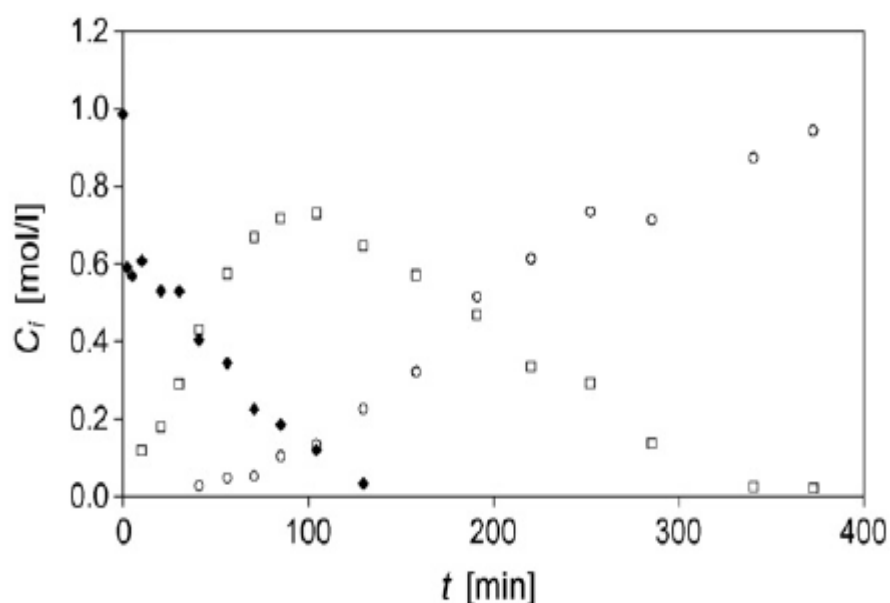


圖 4-6 不同氫化反應時間對己二胺產率之影響

由表 4-5 及圖 4-6 可看出，在反應壓力固定為 1700psi，反應溫度固定為 77°C 下，隨著氫化反應時間的增長，則己二胺的產率也會變大，且變大的趨勢隨著時間越久逐漸趨於穩定。反應 22hr(6hr 氫化)是表示反應總時數為 22hr，前六小時加氫反應後，關掉氫氣鋼瓶，但沒有洩掉反應器裡的氫氣，且攪拌與加熱繼續維持到 22hr。由此可得知氫化反應時間越長，所得到的己二胺產率也越高，加上文獻^[20]所應證如圖 4-7，反應時間越長，產物己二胺得到的濃度也會越高，則反應物己二腈濃度會小到幾乎為零，此時代表轉化率為 100%。



Concentration profile of the hydrogenation of adiponitrile (at 350 K, 5.0 MPa): (◆) adiponitrile; (□) aminocapronitrile; (○) 1,6-diaminohexane.

圖 4-7^[20] 反應時間對 ADN 轉化、ACN 生成、HMA 生成之影響

4-2 A 型、B 型、C 型 Ni-Al-X 合金催化劑做高壓攪拌氫化反應

4-2.1 A 型、B 型、C 型 Ni-Al-X 合金催化劑(粉末狀)做高壓攪拌氫化反應比較

探討以 A 型、B 型、C 型 Ni-Al-X 合金催化劑對己二腈氫化生成己二胺的比較。此三種觸媒是由廠商所提供的，但是還未經過活化過程，所以本實驗反應之前要先做活化。因為要跟之前的 Raney-Ni 觸媒(粉末狀)做比較，所以必須要在溫度為 363K 的鹼劑下做 1hr 活化，在這溫度下活化才能把 A 型、B 型、C 型 Ni-Al-X 合金催化劑變成粉末狀。在反應器內加入 1M 反應物溶液(10.814g ADN 加溶劑乙二胺到 100ml)，再加入 10g 活化過後的 A 型、B 型、C 型 Ni-Al-X 合金催化劑，切記不要讓觸媒乾掉而接觸空氣自燃失活，並設定攪拌速度固定於 700rpm，溫度固定設定於 77°C，反應時間六小時，壓力固定於 1700psi，此反應為三相反應，攪拌速率最好為 1000rpm 以上，以期能夠將液相反應物溶液與固相觸媒攪拌均勻，讓觸媒不要沉積在反應器底部，而增進反應速率及己二胺選擇率並忽略擴散限制，實驗裝置之攪拌速率極限為 700rpm，因此每項實驗均固定為 700rpm，表 4-6 及圖 4-8 為不同反應觸媒的結果。

表 4-6 不同 Ni-Al-X 合金催化劑(粉末狀)對己二胺產率之影響

觸媒種類	ADN 的轉化率%	HMA 選擇率%	6-胺己腈選擇率%	HMA 產率%
A 型 Ni-Al-X 合金催化劑	98.28%	32.65%	52.75%	32.09%
B 型 Ni-Al-X 合金催化劑	100.00%	62.87%	29.45%	62.87%
C 型 Ni-Al-X 合金催化劑	100.00%	97.90%	0.00%	97.90%

Reaction condition: 1M 反應物溶液(10.814g ADN 加溶劑乙二胺到 100ml),

Temperature: 77°C, stirring rate: 700rpm, H₂: 1700psi, catalyst: 10g Ni-Al-X

合金催化劑, reaction time: 6hr

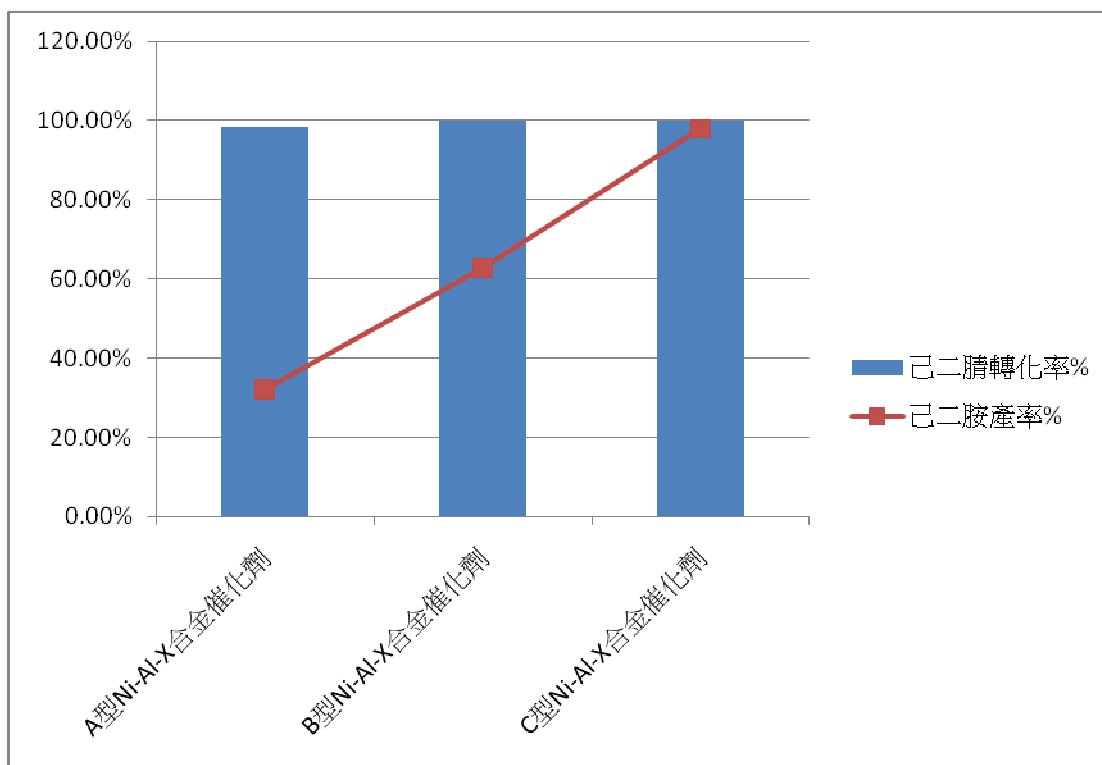


圖 4-8 不同 Ni-Al-X 合金催化劑(粉末狀)對己二胺產率之影響

由表 4-6 及圖 4-8 可看出，不同 Ni-Al-X 合金催化劑(粉末狀)在相同活化條件下，且在反應壓力固定為 1700psi，反應溫度固定為 77°C 下，氫化反應時間固定為六小時，反應結果為 C 型 Ni-Al-X 合金催化劑的效果最佳。C 型 Ni-Al-X 合金催化劑最佳反應與 Raney-Ni 觸媒最佳反應作比較，在相同氫化反應條件下，其結果都為本研究所想要得到的高轉化率、高產率反應。

4-2.2 A 型、B 型、C 型 Ni-Al-X 合金催化劑(顆粒狀)做高壓攪拌

氫化反應比較

探討以 A 型、B 型、C 型 Ni-Al-X 合金催化劑對己二腈氫化生成己二胺的催化性能比較。此三種觸媒是由廠商所提供的，但是還未經過活化過程，所以本實驗反應之前要先做活化。因為此反應實驗是為了之後第二部分做固定床反氫化反應做比較，所以必須要在溫度為 323K 的鹼劑下做 1hr 活化，在這溫度下活化才能讓 A 型、B 型、C 型 Ni-Al-X 合金催化劑保持在顆粒狀。在反應器內加入 1M 反應物溶液 (10.814g ADN 加溶劑乙二胺到 100ml)，再加入 10g 活化過後的 A 型、B 型、C 型 Ni-Al-X 合金催化劑，切記不要讓觸媒乾掉而接觸空氣自燃失活，並設定攪拌速度固定於 500rpm，溫度固定設定於 77°C，反應時間六小時，壓力固定於 1700psi，此反應為三相反應，攪拌速率最好為 500rpm 以下，以期能夠將液相反應物溶液與固相觸媒攪拌均勻，且不要使 Ni-Al-X 合金催化劑因氫化攪拌而破壞顆粒狀，因此每項實驗均固定為 500rpm，表 4-7 及圖 4-9 為不同觸媒的反應結果。

表 4-7 不同 Ni-Al-X 合金催化劑(顆粒狀)對己二胺產率之影響

	ADN 的轉化 率%	HMA 選擇率%	6-胺己腈選 擇率%	HMA 產率%
A 型 Ni-Al-X 合 金催化劑	58.04%	5.40%	85.26%	3.14%
B 型 Ni-Al-X 合 金催化劑	79.68%	29.88%	65.22%	23.81%
C 型 Ni-Al-X 合 金催化劑	100.00%	85.26%	14.36%	85.26%

Reaction condition: 1M 反應物溶液(10.814g ADN 加溶劑乙二胺到 100ml),

Temperature: 77°C, stirring rate: 500rpm, H₂: 1700psi, catalyst: 10g Ni-Al-X

合金催化劑, reaction time: 6hr

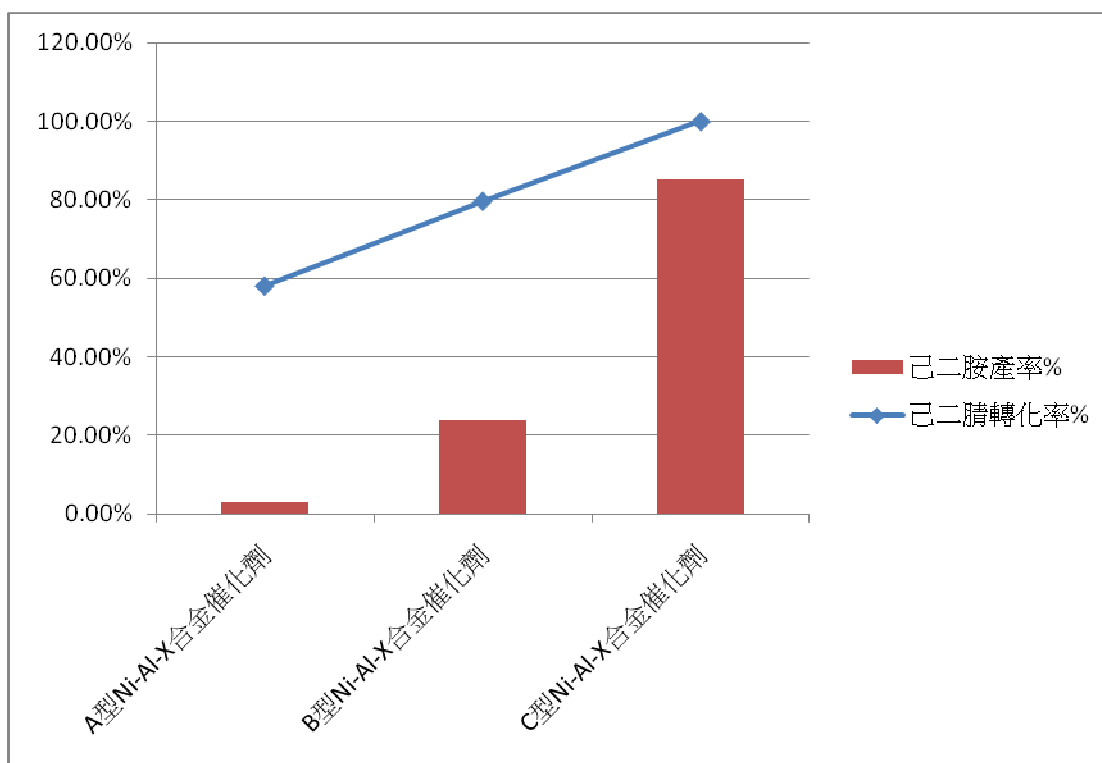


圖 4-9 不同 Ni-Al-X 合金催化劑(顆粒狀)對己二胺產率之影響

由表 4-7 及圖 4-9 可看出，不同 Ni-Al-X 合金催化劑(顆粒狀)在相同活化條件下，且在反應壓力固定為 1700psi，反應溫度固定為 77°C 下，取樣時間固定在六小時，反應結果為 C 型 Ni-Al-X 合金催化劑的效果最佳。在相同反應條件下跟先前 C 型 Ni-Al-X 合金催化劑(粉末狀)相比，己二胺的產率比較低一點，這是因為顆粒狀的觸媒表面積比粉末狀觸媒表面積小，但為了第二部分固定床氫化反應實驗，所以還是選用反應最佳的 C 型 Ni-Al-X 合金催化劑(顆粒狀)作為固定床氫化反應的觸媒。

4-2.3 Ni-Al-X 合金催化劑(顆粒狀)在不同氫化反應時間下對己二胺產率的影響

探討以 Ni-Al-X 合金催化劑在不同反應時間下對己二腈氫化生成己二胺的比較。B 型、C 型 Ni-Al-X 合金催化劑在溫度為 323K 的鹼劑下做 1hr 活化，在這溫度下活化才能讓 B 型、C 型 Ni-Al-X 合金催化劑保持在顆粒狀。在反應器內加入 1M 反應物溶液(10.814g ADN 加溶劑乙二胺到 100ml)，再加入 10g 活化過後的 B 型、C 型 Ni-Al-X 合金催化劑，切記不要讓觸媒乾掉而接觸空氣自燃失活，並設定攪拌速度固定於 500rpm，溫度固定設定於 77°C，壓力固定於 1700psi，此反應為三相反應，攪拌速率最好為 500rpm 以下，以期望能夠將液相反應物溶液與固相觸媒攪拌均勻，且不要使 Ni-Al-X 合金催化劑因氫化攪拌而破壞顆粒狀，因此每項實驗均固定為 500rpm，表 4-8、表 4-9、圖 4-10 及圖 4-11 為不同反應時間的結果。

表 4-8 B 型 Ni-Al-X 催化劑在不同反應時間下對己二胺產率之影響

	ADN 的轉化率%	HMA 選擇率%	6-胺己腈選擇率%	HMA 產率%
氫化反應 6hr	79.68%	29.88%	65.22%	23.81%
反應 24hr(12hr 氫化)	100.00%	94.68%	2.71%	94.68%

Reaction condition: 1M 反應物溶液(10.814g ADN 加溶劑乙二胺到 100ml) ,

Temperature: 77°C, stirring rate: 500rpm, H₂: 1700psi, catalyst: 10g Ni-Al-X

合金催化劑

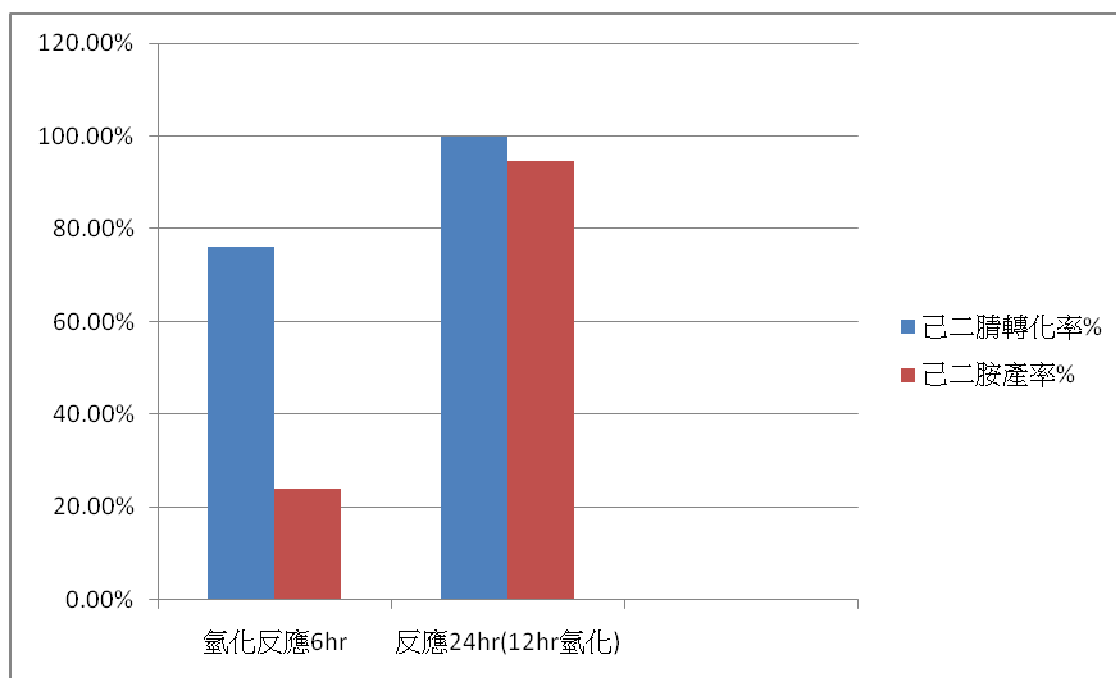


圖 4-10 B 型 Ni-Al-X 催化劑在不同反應時間下對己二胺產率之影響

表 4-9 C 型 Ni-Al-X 催化劑在不同反應時間下對己二胺產率之影響

	ADN 的轉化率%	HMA 選擇率%	6-胺己腈選擇率%	HMA 產率%
氫化反應 6hr	100.00%	85.26%	14.36%	85.26%
反應 24hr(12hr 氫化)	100.00%	99.98%	0.00%	99.98%

Reaction condition: 1M 反應物溶液(10.814g ADN 加溶劑乙二胺到 100ml) ,

Temperature: 77°C, stirring rate: 500rpm, H₂: 1700psi, catalyst: 10g Ni-Al-X

合金催化劑

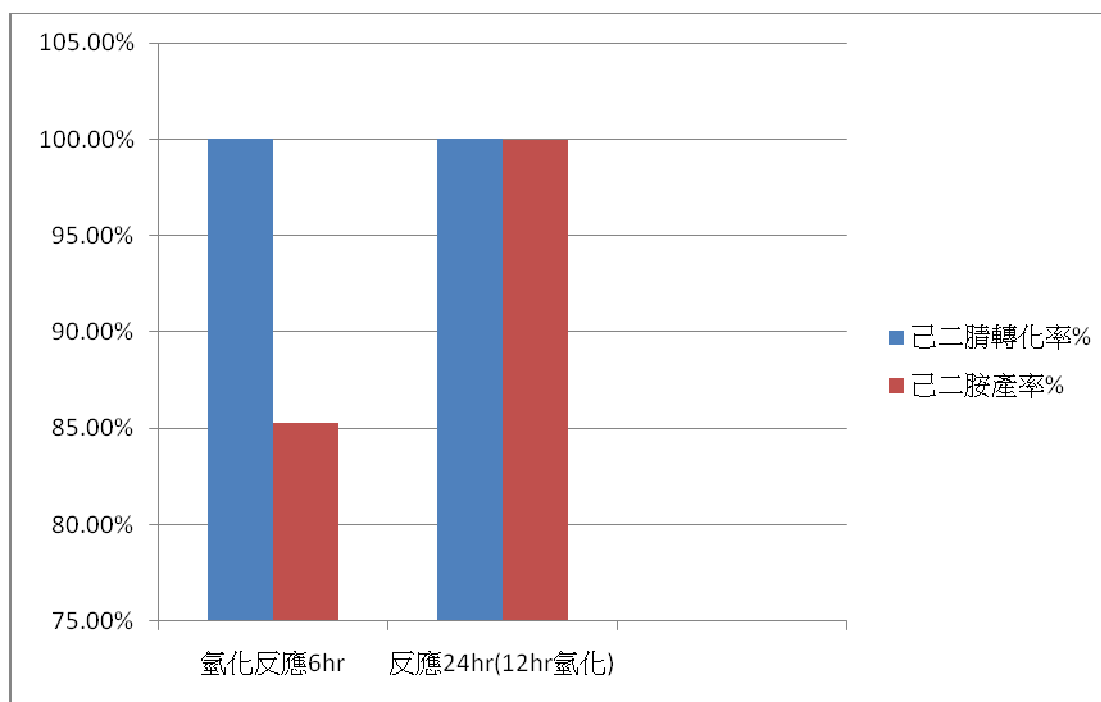


圖 4-11 C 型 Ni-Al-X 催化劑在不同反應時間下對己二胺產率之影響

由表 4-8、表 4-9、圖 4-10 及圖 4-11 可看出，在反應壓力固定為 1700psi，反應溫度固定為 77°C 下，改變不同的氫化反應時間。B 型 Ni-Al-X 合金催化劑之己二胺產率從 23.81% 增高到 94.68%，而 C 型 Ni-Al-X 合金催化劑之己二胺產率也高達 99% 以上。反應 24hr (12hr 氫化) 是表示反應總時數為 24hr，前六小時加氫反應後，關掉氫氣鋼瓶，但沒有洩掉反應器裡的氫氣，且攪拌與加熱繼續維持到第十八個小時，再加氫催化反應到 24hr。由此可得知 Ni-Al-X 合金催化劑的氫化反應時間越長，所得到的己二胺產率也越高，此結果與 Raney-Ni 觸媒是相同的。

4-2.4 Ni-Al-X 合金催化劑(顆粒狀)在不同活化溫度下對己二胺產率的影響

探討以 Ni-Al-X 合金催化劑在不同活化溫度下對己二腈氫化生成己二胺的比較。B 型 Ni-Al-X 合金催化劑在溫度為 323K 和 333K 的鹼劑下做 1hr 活化，B 型 Ni-Al-X 合金催化劑在這兩個活化溫度下都能保持為顆粒狀。在反應器內加入 1M 反應物溶液 (10.814g ADN 加溶劑乙二胺到 100ml)，再加入 10g 活化過後的 B 型 Ni-Al-X 合金催化劑，並設定攪拌速度固定於 500rpm，溫度固定設定於 77°C，壓力固定於 1700psi，氫化反應時間為六小時，此反應為三相反應。表 4-10

及圖 4-12 為不同活化溫度下所反應的結果。

表 4-10 B 型 Ni-Al-X 合金催化劑在不同活化溫度下對反應的影響

活化溫度	ADN 的轉化率%	HMA 選擇率%	6-胺己腈選擇率%	HMA 產率%
323K	79.68%	29.88%	65.22%	23.81%
333K	76.24%	28.52%	65.03%	21.74%

Reaction condition: 1M 反應物溶液 (10.814g ADN 加溶劑乙二胺到 100ml),

Temperature: 77°C, stirring rate: 500rpm, H₂: 1700psi, catalyst: 10g Ni-Al-X

合金催化劑, reaction time: 6hr

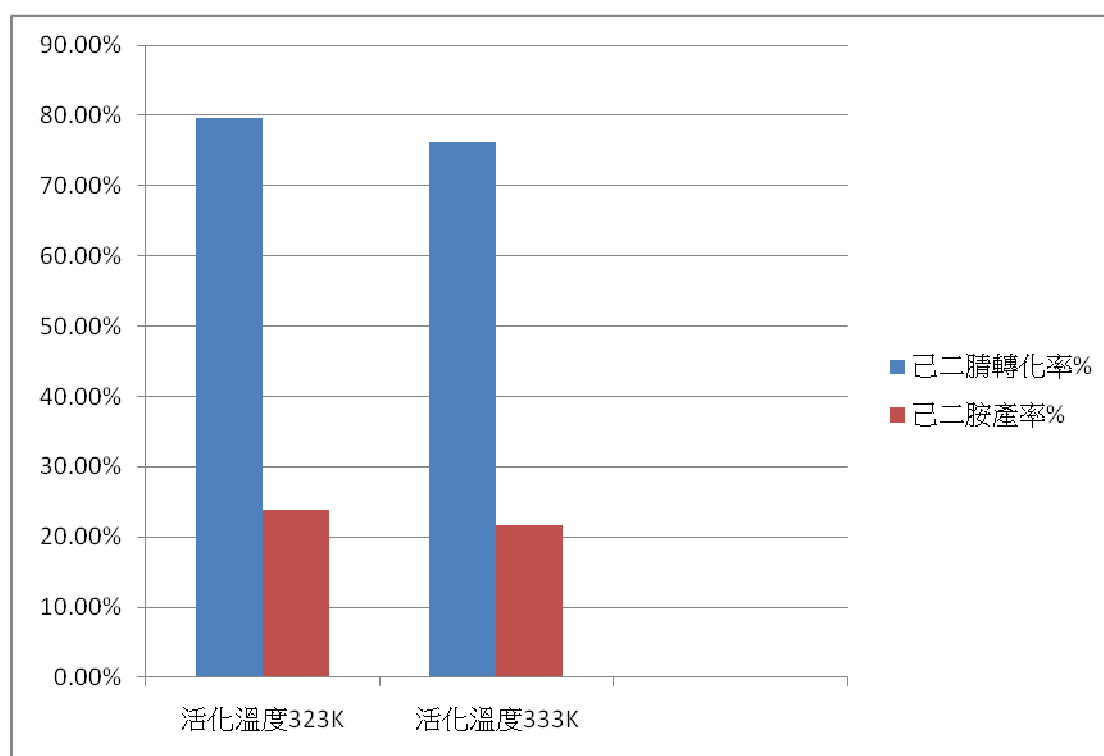


圖 4-12 B 型 Ni-Al-X 合金催化劑在不同活化溫度下對反應的影響

由表 4-10 及圖 4-12 可看出，不同活化溫度的 B 型 Ni-Al-X 合金催化劑，在反應壓力固定為 1700psi，反應溫度固定為 77°C，攪拌速率 500rpm，氫化反應時間固定為六小時，其反應結果為活化溫度 323K 的反應效能比較好。所以本實驗可得知，活化溫度越高，會讓 Ni-Al-X 合金催化劑的機械性質被破壞，導致催化劑的部分鎳與部分鋁會被洗掉而影響催化性能，更可以從前面的實驗可得知，活化溫度到達 363K 時，此時顆粒狀催化劑的機械性能會完全被破壞而成為粉末狀，所以此實驗應證了 Ni-Al-X 合金催化劑在活化溫度為 323K 下，不僅可以保持觸媒的顆粒狀，也能在氫化反應中充分展現出它的催化能力。

4-2.5 Ni-Al-X 合金催化劑(顆粒狀)在不同活化時間下對己二胺產率的影響

探討以 Ni-Al-X 合金催化劑在不同活化時間下對己二腈氫化生成己二胺的比較。C 型 Ni-Al-X 合金催化劑在溫度為 323K 的鹼劑下做 1hr、2hr、3hr 的活化，C 型 Ni-Al-X 合金催化劑在這三個活化時間下都能保持為顆粒狀。在反應器內加入 1M 反應物溶液(10.814g ADN 加溶劑乙二胺到 100ml)，再加入 10g 活化過後的 C 型 Ni-Al-X 合金催化劑，並設定攪拌速度固定於 500rpm，溫度固定設定於 77°C，壓力固定於 1700psi，氫化反應時間為六小時，此反應為三相反應。表

4-11 及圖 4-13 為不同活化時間下所反應的結果。

表 4-11 C 型 Ni-Al-X 合金催化劑在不同活化時間下對反應的影響

活化時間	ADN 的轉化率%	HMA 選擇率%	6-胺己腈選擇率%	HMA 產率%
活化 1hr	100.00%	85.26%	14.36%	85.26%
活化 2hr	99.61%	55.89%	39.86%	55.68%
活化 3hr	100.00%	51.35%	44.41%	51.35%

Reaction condition: 1M 反應物溶液 (10.814g ADN 加溶劑乙二胺到 100ml),

Temperature: 77°C, stirring rate: 500rpm, H₂: 1700psi, catalyst: 10g Ni-Al-X

合金催化劑, reaction time: 6hr

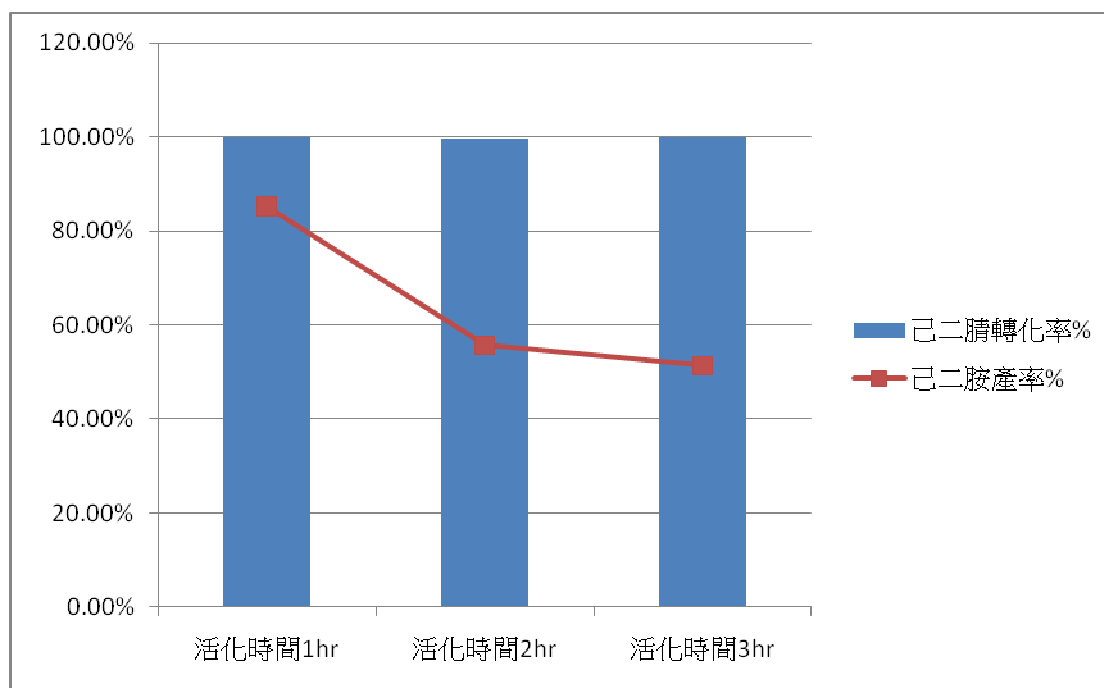


圖 4-13 C 型 Ni-Al-X 合金催化劑在不同活化時間下對反應的影響

由表 4-11 及圖 4-13 可看出，不同活化時間下的 C 型 Ni-Al-X 合金催化劑，在反應壓力固定為 1700psi，反應溫度固定為 77°C，攪拌速率 500rpm，氫化反應時間固定為六小時，其反應結果為活化時間為 1hr 的反應效能最佳。所以本實驗可得知，活化時間越久，不僅會使 Ni-Al-X 合金催化劑的機械性質被破壞，也會使催化劑中的鋁因過度與鹼劑反應生成偏鋁酸鈉鹽而大量被洗掉，破壞了催化劑中鎳鋁之比例，導致反應效能大幅下降，所以此實驗應證了 Ni-Al-X 合金催化劑在活化時間為 1hr，不僅可以保持催化劑的顆粒狀與鎳鋁之比例，也能在氫化反應中充分展現出它的催化能力。

4-2.6 市售 Ru/C 和市售 Pd/C 做高壓攪拌氫化反應的比較

探討市售 Ru/C 和市售 Pd/C 對己二腈氫化生成己二胺的比較。在反應器內加入 1M 反應物溶液(10.814g ADN 加溶劑乙二胺到 100ml)，再加入 2g 市售 Ru/C 和市售 Pd/C，並設定攪拌速度固定於 700rpm，溫度固定設定於 77°C，反應時間六小時，壓力固定於 1700psi，此反應為三相反應，攪拌速率最好為 1000rpm 以上，以期能夠將液相反應物溶液與固相觸媒攪拌均勻，讓觸媒不要沉積在反應器底部，而增進反應速率及己二胺選擇率並忽略擴散限制，實驗裝置之攪拌速率極限為 700rpm，因此每項實驗均固定為 700rpm，表 4-12

及圖 4-14 為不同反應觸媒的結果。

表 4-12 不同觸媒對反應生成己二胺的比較

	ADN 的轉化 率%	HMA 選擇率%	6-胺己腈選 擇率%	HMA 產率%
Raney-Ni 觸 媒	96.58%	27.79%	65.50%	26.84%
市售 Ru/C	95.91%	12.34%	18.61%	11.83%
市售 Pd/C	8.91%	24.40%	0.00%	2.17%

Reaction condition: 1M 反應物溶液(10.814g ADN 加溶劑乙二胺到 100ml) ,
Temperature: 77°C, stirring rate: 700rpm , H₂: 1700psi , catalyst: 2g ,
reaction time: 6hr

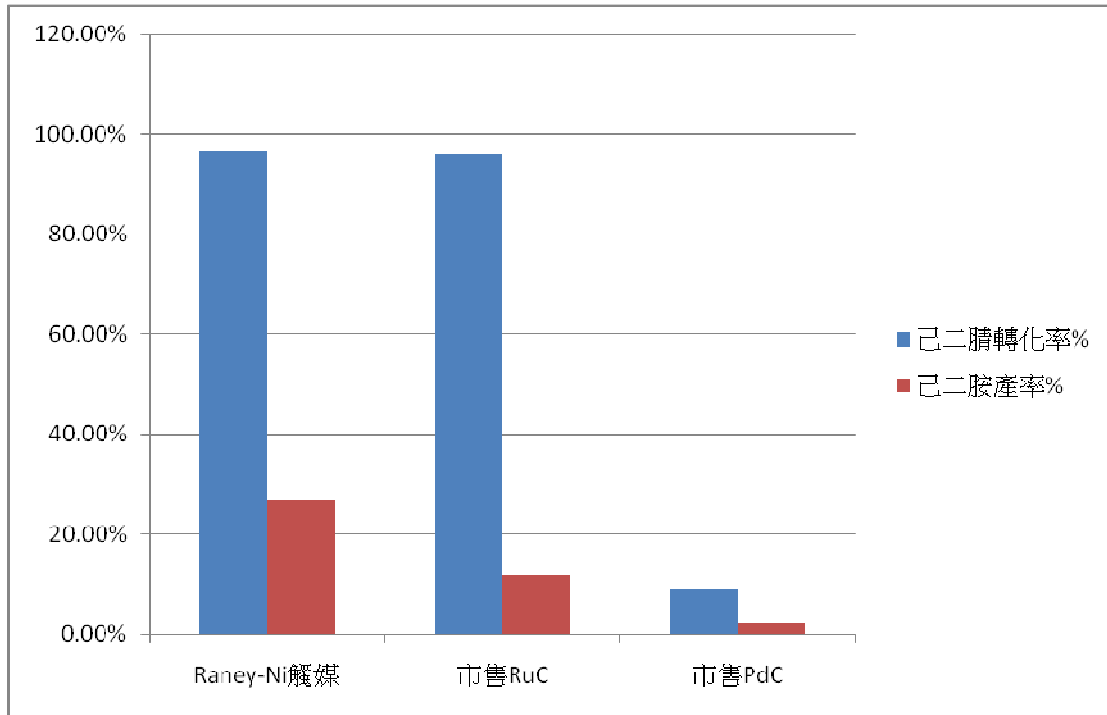


圖 4-14 不同觸媒對反應生成己二胺的比較

由表 4-12 及圖 4-14 可看出，在不同觸媒下，在反應壓力固定為 1700psi，反應溫度固定為 77°C 下，氫化反應時間固定為六小時，此氫化反應的比較結果為 Raney-Ni 觸媒最好，其餘效果都不好。

4-2.7 熱場發掃描式電子顯微鏡 (TFSEM) 分析

圖 4-15、圖 4-16 和圖 4-17 是未活化 A 型、B 型、C 型 Ni-Al-X 合金催化劑所照之 TFSEM 圖片。

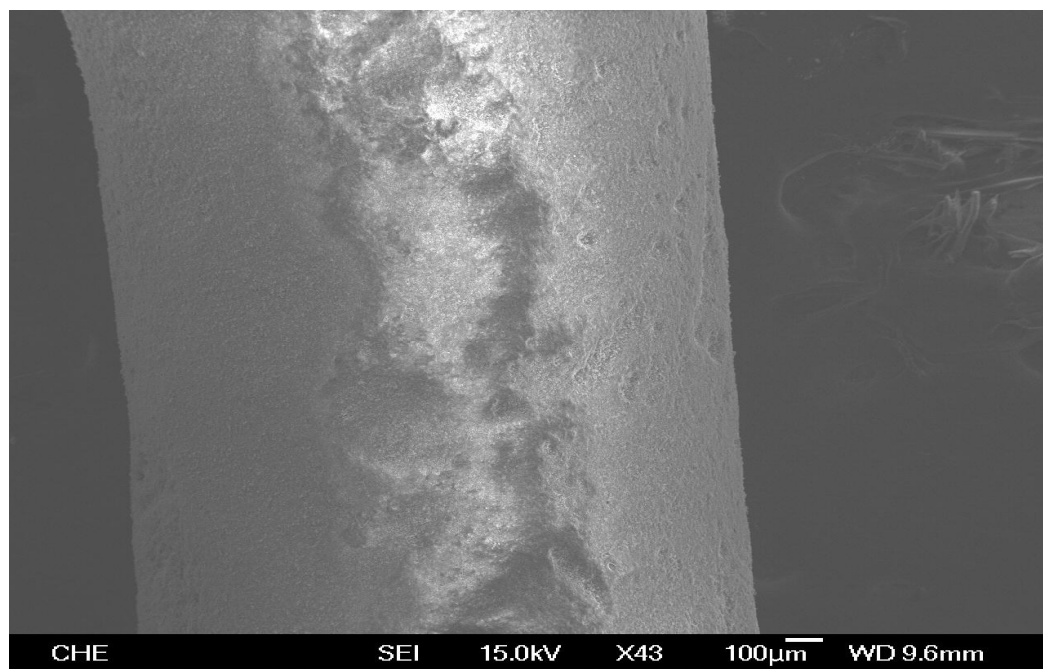


圖 4-15 未活化 A 型 Ni-Al-X 合金催化劑之 TFSEM 圖

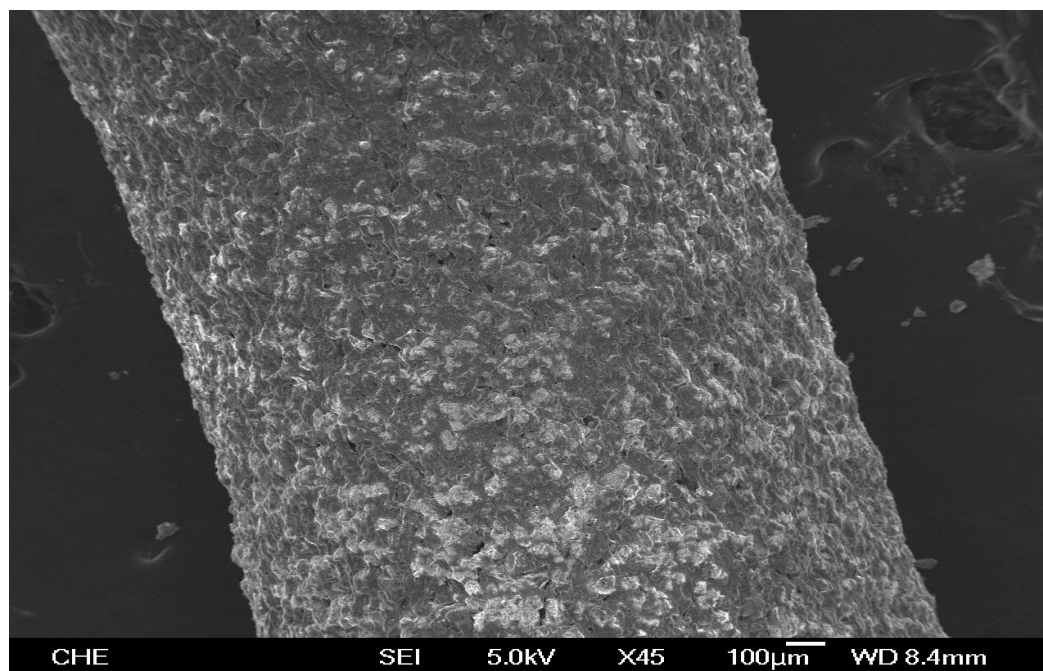


圖 4-16 未活化 B 型 Ni-Al-X 合金催化劑之 TFSEM 圖

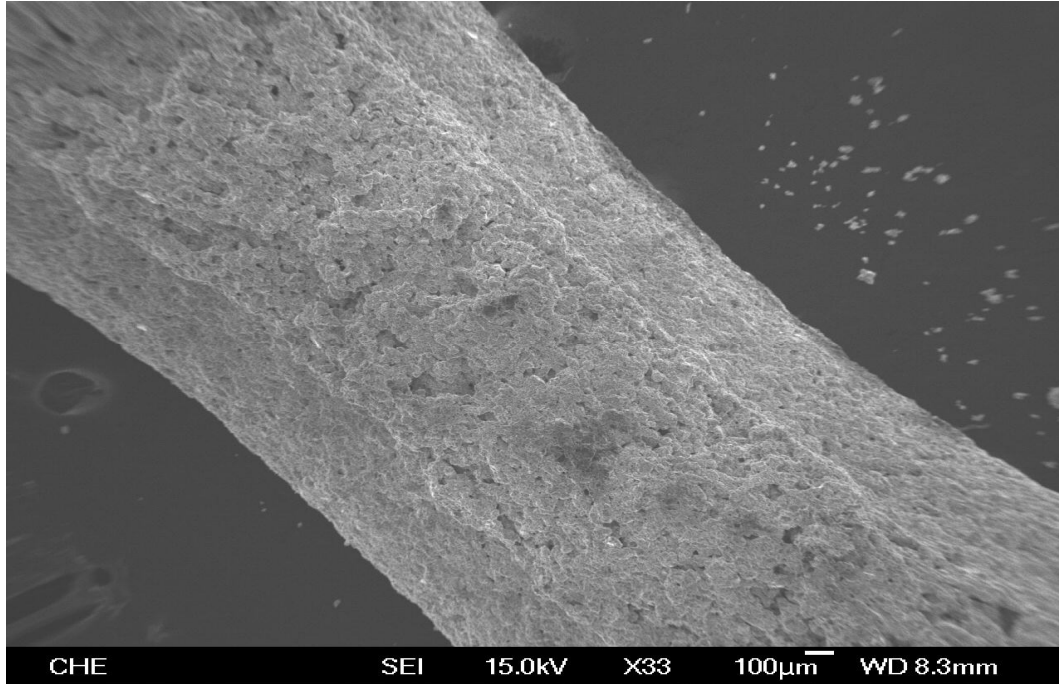


圖 4-17 未活化 C 型 Ni-Al-X 合金催化劑之 TFSEM 圖

4-2.8 X 能量散譜儀(EDS)分析

EDS 是利用電子撞擊樣品後所釋放出之 X 射線，配合元素之分佈圖譜，做樣品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。如表 4-13、表 4-14 及表 4-15 是未活化過的 A 型、B 型、C 型 Ni-Al-X 合金催化劑所測出來的結果。

表 4- 13 未活化 A 型 Ni-Al-X 合金催化劑(EDS 結果)

活性金屬元素種類	活性金屬元素重量比 (%)	活性金屬元素原子 比(%)
Ni	25.76	10.03
Al	4.04	3.42

表 4- 14 未活化 B 型 Ni-Al-X 合金催化劑(EDS 結果)

活性金屬元素種類	活性金屬元素重量比 (%)	活性金屬元素原子 比(%)
Ni	9.28	3.79
Al	65.48	58.16

表 4- 15 未活化 C 型 Ni-Al-X 合金催化劑(EDS 結果)

活性金屬元素種類	活性金屬元素重量比 (%)	活性金屬元素原子 比(%)
Ni	35.17	41.90
Al	41.34	16.38

由表 4-13、表 4-14 及表 4-15 可看出，A 型、B 型、C 型 Ni-Al-X 合金催化劑在 EDS 中分析的結果中，C 型 Ni-Al-X 合金催化劑所佔的活性金屬元素重量比總合為最多，而且 C 型 Ni-Al-X 合金催化劑的鎳鋁比接近 1:1 的完美比例，本實驗的結果加上文獻(如表 4-16)的應證，我們可了解 C 型 Ni-Al-X 合金催化劑在三種 Ni-Al-X 合金催化劑中，它的催化性能與反應結果是最好的。

表 4-16 不同組成的 Ni-Al-X 合金催化劑催化性能比較

催化劑	轉化率, %	選擇性, %		
		己二胺	氨基己腈	副產物
Ni ₄₂ Al ₅₂ B ₄ Si ₂	27.2	12.7	76.2	11.1
Ni ₄₀ Al ₅₂ B ₄ Si ₄	49.5	5.8	83.7	10.4
Ni ₄₀ Al ₄₈ B ₄ Si ₈	38.8	16.5	69.6	13.9
(Ni ₄₅ Al ₅₅) ₉₆ B ₄	89.1	26.8	38.8	34.5
(Ni ₄₅ Al ₅₅) ₉₄ B ₄ Si ₂	75.2	91.2	0	8.8
(Ni ₄₅ Al ₅₅) ₉₃ B ₄ Si ₃	61.9	18.1	71.5	10.3
Ni ₄₅ Al ₅₇ B ₄ Si ₄	68.9	13.9	81.7	4.4
(Ni ₄₅ Al ₅₅) ₉₁ B ₄ Si ₅	100.0	52.5	33.8	13.7
Ni ₄₈ Al ₄₂ B ₄ Si ₆	66.8	15.8	68.9	15.3
Ni ₄₈ Al ₅₅ Fe _{0.5} Cr _{1.5}	47.6	18.1	3.32	0.4
Ni ₄₈ Al ₅₀ Fe _{0.8} Cr _{1.2} ¹⁾	79.0	65.2	24.8	10.0
Ni-Mo-P	69.9	16.6	70.7	12.7
Ni-Al-Fe-Mo	91.8	32.7	56.8	10.6
Raney-Ni 1	36.6	0.0	87.4	12.6
Raney-Ni 2	24.0	0.0	78.4	21.6
Raney-Ni 3	36.3	16.2	72.6	11.2

注：活化條件為活化溫度 50 ℃， $\omega(\text{碱})=20\%$ ，劑碱比為 1.0，pH=7，活化時間為 60 min，室溫洗滌。加氫反應條件為 10% 己二腈的無水乙醇溶液，74 ℃，2.0~2.2 MPa。

4-2.9 X 光繞射分析儀(XRD)之分析

本實驗使用之 X 光射線光源為銅靶的 $K\alpha$ 射線，測量所使用的電壓為 40kV 與 30mA，掃描範圍為 $10^\circ\sim 80^\circ$ ，參數設定：scane rate： $6^\circ/\text{min}$ ，sampling interval= 0.02° 下進行分析。如圖 4-18、圖 4-19 及圖 4-20 是未活化過的 A 型、B 型、C 型 Ni-Al-X 合金催化劑的 XRD 圖譜。

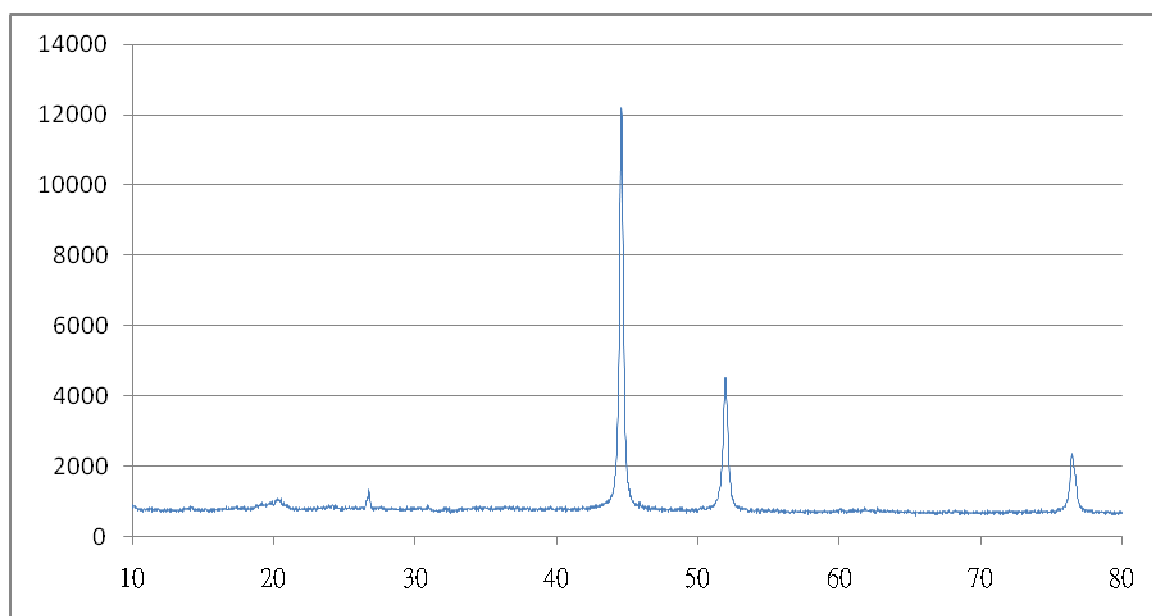


圖 4-18 A 型 Ni-Al-X 合金催化劑之 XRD 圖譜

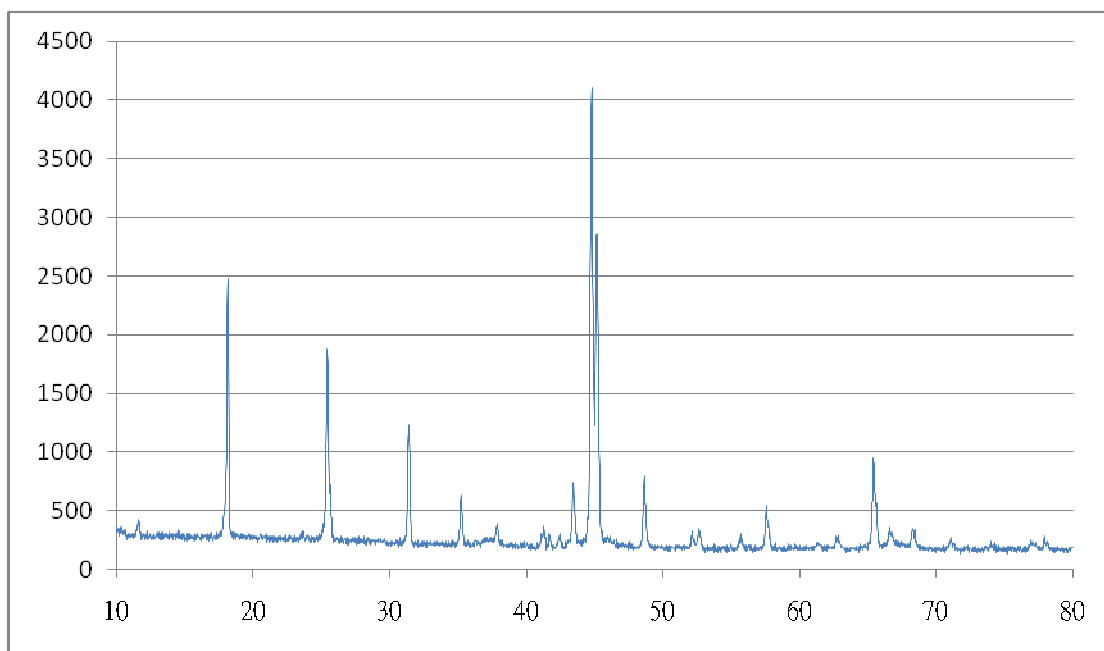


圖 4-19 B 型 Ni-Al-X 合金催化劑之 XRD 圖譜

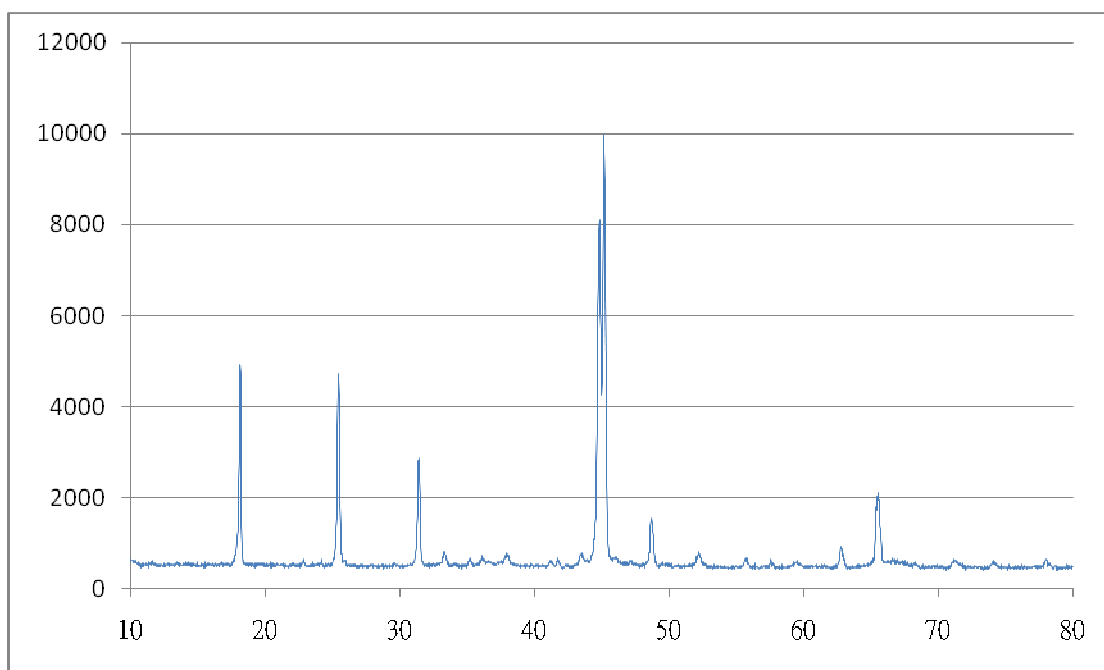


圖 4-20 C 型 Ni-Al-X 合金催化劑之 XRD 圖譜

由圖 4-18、圖 4-19 及圖 4-20 可看出，跟之前所提到的文獻(圖 2-2) 圖形相符合，這也代表 A 型、B 型、C 型 Ni-Al-X 合金催化劑均具有非晶態或高分散度的微晶態。

4-3 C 型 Ni-Al-X 合金催化劑做固定床氫化反應

探討 C 型 Ni-Al-X 合金催化劑做固定床反應氫化生成己二胺。

從 4-2 我們可比較出 C 型 Ni-Al-X 合金催化劑為最佳的反應觸媒，所以此實驗就用 C 型 Ni-Al-X 合金催化劑為觸媒。活化及反應條件也採用最佳的條件。在溫度為 323K 的鹼劑下做 1hr 活化，然後配製 1M 反應物溶液(10.814g ADN 加溶劑乙二胺到 100ml)讓進料 pump 抽取，再填充 70g 活化過後的 C 型 Ni-Al-X 合金催化劑，填充觸媒層的前後都須填充石英砂跟石英棉，填充石英砂是為了防止觸媒層太緊密而堵塞反應管，而填充石英棉是為了保溫與防止觸媒細小顆粒堵塞反應管線。在鎖緊反應管之前先加入些許的反應物溶液，是為了不要在升溫過程中讓觸媒乾掉而接觸空氣自燃失活，溫度設定於 77°C，等溫度到達時，再打開進料 pump 並設定進料流速為 12ml/hr，然後再緩慢的打開氫氣壓力至 1700psi，反應時間六小時後取樣，此反應為三相反應。因為本實驗觸媒量用量比較大，所以反應完後會再重新活化利用，表 4-17 及圖 4-21 為氫化反應後的結果。

表 4-17 不同 C 型 Ni-Al-X 合金催化劑狀況下反應的結果

	ADN 的轉化率%	HMA 選擇率%	6-胺己腈選擇率%	HMA 產率%
第一次反應	86.72%	58.88%	39.35%	51.06%
第二次反應	95.02%	90.75%	3.90	86.23%
第三次反應	76.58%	68.96%	25.52%	52.81%

Reaction condition: 1M 反應物溶液(10.814g ADN 加溶劑乙二胺到 100ml),
 Temperature: 77°C, H₂: 1700psi, catalyst: 70g C 型 Ni-Al-X 合金催化劑,
 reaction time: 6hr, 進料流速: 12 ml/hr

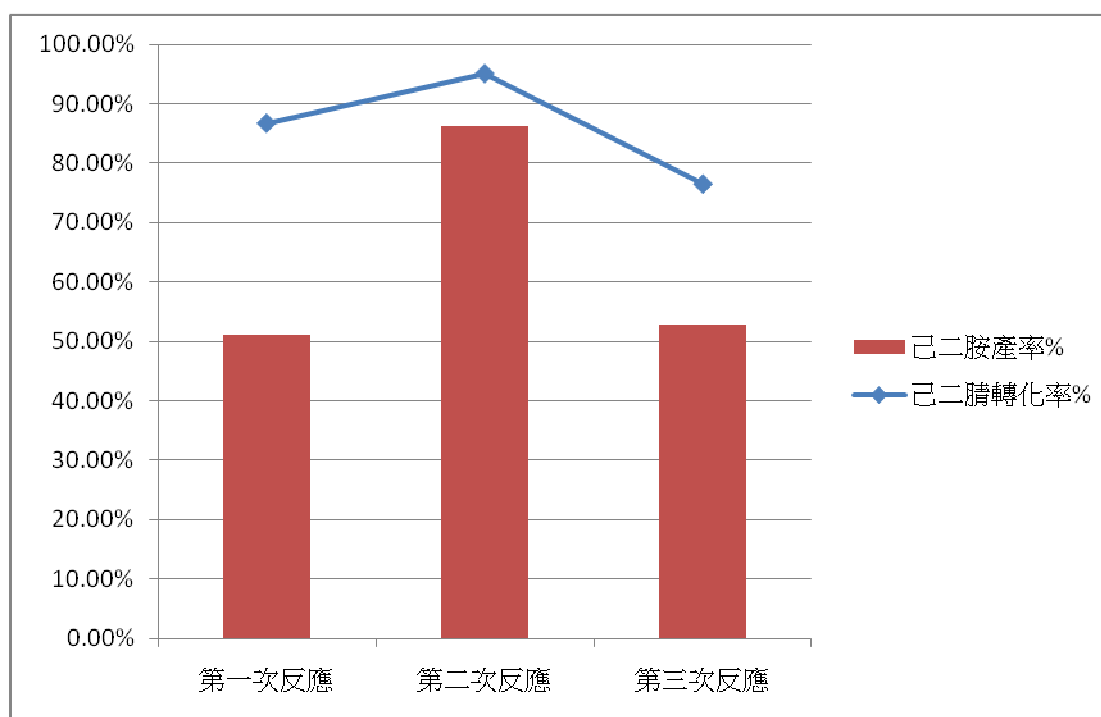


圖 4-21 不同 C 型 Ni-Al-X 合金催化劑狀況下反應的結果

由表 4-17 及圖 4-21 可看出，C 型 Ni-Al-X 合金催化劑在第一次反應時，己二腈轉化率及己二胺產率比第二次反應還要差，這可能是因為第一次活化時，催化劑未活化完全，導致觸媒裡還殘留大量的鋁元素而裸露的鎳元素很少，造成催化反應結果不好。第二次反應因為再重新活化 1hr 過，此時催化劑已經活化完全了，觸媒裡已經裸露出大量的鎳元素，且鋁元素殘留量也達到最佳狀態，所以催化反應結果比較好。然後第三次反應是經過兩次活化過，此時催化劑已經過度活化了，觸媒裡的裸露鎳元素可能過度活化而破壞掉，且鋁元素可能過度活化而造成殘留量很少，所以催化反應結果變差。此外，本研究為了增高己二胺產量，所以把反應時間加長到 24hr，且讓進料流速降到 3ml/hr，其己二胺產率高達 91.98%。由此我們可得知，活化是 Ni-Al-X 合金催化劑的一大工程，它不僅影響到催化劑的催化性能，也影響到之後反應的結果。

第五章 結論

5-1 第一部分

本研究先利用市售的 Raney-Ni 觸媒做高壓攪拌氫化反應找到最佳反應條件為：反應溫度 77°C，反應壓力 1700psi，攪拌速率 700rpm，Raney-Ni 觸媒填加量為 6g 時，己二腈轉化率高達 100%，己二胺產率達 98.57%。

然後再以最佳反應條件做 A 型、B 型、C 型 Ni-Al-X 合金催化劑的比較。Ni-Al-X 合金催化劑必須要經過活化過程才能展現其催化性能，所以活化是反應前之重要步驟。在不同活化溫度下，所得到的觸媒狀態也不一樣。在溫度 363K 下活化 1hr，Ni-Al-X 合金催化劑呈現粉末狀態，而在溫度 323K 下活化 1hr，Ni-Al-X 合金催化劑呈現顆粒狀態。粉末狀的 Ni-Al-X 合金催化劑在最佳反應條件下，C 型 Ni-Al-X 合金催化劑為反應最佳，己二腈轉化率高達 100%，己二胺產率達 97.90%。而顆粒狀的 Ni-Al-X 合金催化劑在最佳反應條件下，C 型 Ni-Al-X 合金催化劑也為反應最佳，且在反應時間為 24hr(12hr 氫化)下，己二腈轉化率高達 100%，己二胺產率達 99.98%。此外，本研究也利用市售 Ru/C 和市售 Pd/C 與 Raney-Ni 觸媒做比較，但 Raney-Ni 觸媒之催化性能還是最高。

5-2 第二部分

因為高壓攪拌氫化反應不是連續式，無法大量的生產，所以第二部分改換做固定床氫化反應。由第一部分得到之最佳反應條件與最佳顆粒狀的 Ni-Al-X 合金催化劑在流速 6 ml/hr 做氫化反應，C 型 Ni-Al-X 合金催化劑之最高轉化率為 99.34%，則最高產率為 91.98%。

第六章 參考文獻

- [1] 呂清海：己二胺市場需求及技術國產化進展 [J]. 海南化工，2006，23 (4)：11-13.
- [2] 李燕，趙峰，孫津生，等. 己二胺裝置精餾工序的模擬和擴產改造研究 [J]. 石油化工設計，2006，53(4)：57-60.
- [3] Bellefon C. D.，Fouilloux P.，Catal. Rev.：Sci. Eng. 1994，36(3)：459.
- [4] 李建修. 許永鋒. 孫海杰. 張程. 劉壽長 生產己二胺用雷尼鎳催化劑的研究進展 [期刊論文] -工業催化 2008(4).
- [5] 姜海源，石福祥，張門蘭. 己二胺生產工藝 [J]. 化學工程師，1997，12(6)：46-47.
- [6] Li. Hexing，Xu. Yeping，Li. Hui，et. al，Gas-phase hydrogenation of adiponitrile with high selectivity to primary amine over supported Ni-B amorphous catalysts [J]. Applied catalysts A:General，2001，216(1-2)：51-58.
- [7] 胡延韶. 己二腈催化加氫製己二胺 [J]. 化工生產與技術，2005，12(1)：43-44.

- [8] Gupta S. K. , Mahari Tjahjadi Simulation of an industrial nylon 66 tubular reactor. Journal of Applied Polymer science , 1987 , 33 : 132-138.
- [9] Marques M. S. , Regao C. , Nyugen J. , et. al , Hydrolytic and fungal degradation of polyamides derived from tartaric acid and hexamethylene-diamine [J]. Polymer , 2000 , 41(8) : 2765-2772.
- [10] Gavroy D. , Joly-Vuillemin C. , Gordier G. , et. al , Continuous Hydrogenation of adiponitrile on Raney nickel in a slurry Bubble column. Catalysis Today , 1995 , 24 : 103.
- [11] 韓杰，聞有先，李鳳起. 尼龍-66 廢料水解製取己二胺己二酸中試報告 [J]. 山西化工，1995，3(3)：4-7.
- [12] 鄧景發，李和興. 骨架型 Ni-P 非晶態合金的製備及其在苯加氫中催化性能的研究 [J]. 上海師範大學學報，2001，30(1)：1-10.

- [13] Rooks B. C. S. , Lemkey F. D. , Golden G. S. , et. al , Materials research society symposia proceedings Vol 8 : Rapidly solidified amorphous and crystalline alloys [M] .New York : North-Holland , 1982 : 397.
- [14] Massalski T. B. , Murray J. L. , Bennett L. H. , et. al , Binary alloy phase diagrams [M] .American Metals Society , 1986 : 140.
- [15] 孫士杰，滕榮厚，馬如璋，等. Raney 鎳催化劑中微量元素分布狀況的研究 [J] . 有色金屬, 1995, 47 (4) :76-79.
- [16] 陳勇男. 急冷骨架鎳催化劑的活化方法 [J] . 石油煉製與化工, 2003, 34 (6) :47-51.
- [17] 葉金文，劉穎，李芳，等. 奈米多孔鎳基催化材料的結構與催化性能 [J] . 精細化工, 2005, 22 (3) :192-194.
- [18] 陳勇男. 急冷骨架鎳催化劑在磁穩定床反應器中己二腈加氫的應用 [J] . 石油煉製與化工, 2003, 34 (11) :44-48.
- [19] 楊家維. “Ru@SiO₂ 核殼式觸媒催化劑苯部分氫化反應之研究” 東海大學化材系碩士論文, 2010.
- [20] Hoffer B. W. , Moulijn J. A. , Applied Catalysis A: Gen. 2009, 352 : 193 - 201.