

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

1,4-丁二醇脫水製備四氫呋喃觸媒之研究

Catalyst studies for 1,4-butanediol dehydration to tetrahydrofuran

研究生:伍昭勳 撰

中華民國一百零二年七月

## 摘要

四氫呋喃(THF)它是一種重要的化工原料及性能優良的溶劑，除了廣泛用於表面塗料、防腐塗料、印刷油墨和薄膜塗料的溶劑外，THF本身聚合成聚四氫呋喃(PTMEG)，用來製造彈性纖維。由於四氫呋喃(THF)擁有廣泛用途，且生產之產品也具有經濟價值，因此，越受工業界所關注。

本論文使用共沉澱法製備不同莫耳比的  $ZrO_2-Al_2O_3$  觸媒、 $SiO_2-Al_2O_3$  觸媒並探討此些觸媒催化 1,4-丁二醇(BDO)脫水反應產生四氫呋喃的性能。 $ZrO_2-Al_2O_3$  觸媒催化 1,4-丁二醇(BDO)脫水反應的最佳莫耳比為 1:1，該觸媒 0.4g 在  $240^{\circ}C$  下進行催化反應 9hr，四氫呋喃產率可達 90.06%。而  $SiO_2-Al_2O_3$  觸媒催化的最佳莫耳比為 1:3，該觸媒在  $240^{\circ}C$  下進行催化反應 9hr，四氫呋喃產率可達 96.41%。

我們利用 X 射線繞射儀(XRD)、傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)、熱場發射掃描式電子顯微鏡(TFSEM)、熱重分析儀(TGA)、表面積與孔洞分析儀(BET)、能量散射光譜儀(EDS)對混合雙金屬氧化物觸媒作特性分析，並探討脫水反應之活性和觸媒酸性之間關聯性。

## Abstract

Tetrahydrofuran(THF) is a valuable industrial chemical and is a good solvent with exceptional function. It is not only widely used on solvent for surface paint, anticorrosive paint, printing ink, and film paint, but also can be used to produce polytetramethylene-ether-glycol(PTMEG). PTMEG is used to produce polyurethane elastane fiber. Tetrahydrofuran (THF) has extensive use, and its products also have high economic values. Therefore, it is much more concerned by the industrial sector.

This thesis, uses coprecipitation method to prepare  $ZrO_2-Al_2O_3$  catalysts, and  $SiO_2-Al_2O_3$  catalysts for catalyzing 1,4 - butanediol (BDO) dehydration reaction to produce tetrahydrofuran.  $ZrO_2-Al_2O_3$  catalysts with Zr/Al atomic of 1/1 has the best performance for catalyzing BDO dehydration (at 0.4g catalyst,240°C,and 9hr, tetrahydrofuran yield is 90.06%).  $SiO_2-Al_2O_3$  catalyst with a Si/Al atomic ratio of 1/3 has the best catalytic performance (at 0.4g catalyst,240°C,and 9hr, tetrahydrofuran yield is 96.41%).

We used XRD 、 FTIR 、 TFSEM 、 TGA 、 BET and EDS to characterise the mixed metal oxide catalysts. The correlation between dehydration activity and catalyst acidic properties were investigated.

## 致謝

首先要感謝的是我的指導教授 李國禎 博士，在知識領域的啟蒙、研究方法的訓練、思考邏輯與觀念上的悉心教誨、論文的殷切指導、為人處事方面的啟迪，使我獲益良多。也使本論文得以順利完成。師恩之浩瀚，難以筆墨，謹此向吾師銘謝再造之恩。

在我的求學過程中，感謝家人給我的鼓勵與關懷，雙親對我無法定時省親的體諒，使我得以如期完成此論文，謹藉此感謝我最敬愛的父母親，對我的培育之恩。

同時感謝實驗室同學王獻璋於實驗上的問題共同討論，也要感謝實驗室的學弟王志豪、顏睿翔、陳炫峯、顏伯燁在研究所期間，學業上的激勵與實驗的協助，還有日常生活瑣事的幫忙，最後感謝在讀東海大學期間的同學孫祥耀、許鈺涵、楊人俊、林威皓、蔡龍德、莊銘智、李宗儒、陳欣嶸、曾奕鈞、呂鎮宇、施奕全、陳威達、曹峻榮、林育玄、蔡憲麒、曾柏元、郭柏廷、李彥哲、王義成、施金杉等同學的加油打氣，在此銘記在心。

最後，謹以此文之研究成果獻給所有關愛我師長、家人與朋友。

# 目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
致謝.....	III
第一章 緒論.....	1
1.1 1,4-丁二醇(BDO)簡介.....	1
1.2 四氫呋喃(THF)簡介.....	2
1.3 研究動機.....	4
第二章 文獻回顧.....	5
2.1 四氫呋喃(THF)製程.....	5
2.1.1 Reppe 法.....	6
2.1.2 環氧丙烷法.....	7
2.1.3 丁二烯法.....	8
2.1.4 順酐法.....	8
2.3 觸媒原理.....	11
2.4 固體酸觸媒介紹.....	12
2.5 混和金屬氧化物觸媒.....	13
2.6 各金屬氧化物觸媒之介紹.....	15
第三章 實驗系統.....	18
3.1 實驗材料.....	18
3.1.1 實驗藥品.....	18
3.1.2 實驗氣體.....	19
3.1.3 實驗設備.....	20
3.2 觸媒製備.....	21
3.2.1 $ZrO_2-Al_2O_3$ 的製備.....	21
3.2.2 $SiO_2-Al_2O_3$ 的製備.....	23
3.3 1,4-丁二醇(BDO)脫水反應步驟.....	25
3.4 儀器設定與反應物產物定性、定量分析.....	27
3.4.1 氣相層析分析法.....	27
3.4.2 定性分析.....	29
3.4.3 定量分析(內部標準品法).....	30
3.5 熱場發射掃描式電子顯微鏡 (TFSEM).....	32
3.6 能量散佈分析儀 (EDS).....	33
3.7 X 射線繞射實驗 (XRD).....	35
3.8 表面積與孔洞分析實驗 (BET).....	37
3.8.1 BET 表面積之測定原理.....	37
3.8.2 BET 表面積及孔徑大小之測定實驗.....	43

3.9 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)之原理與分析.....	44
3.9.1 吸附裝置.....	45
3.10 熱重分析儀原理.....	46
第四章 實驗結果與討論.....	47
4.1 1,4-丁二醇脫水反應 .....	48
4.2 金屬混合氧化物催化 1,4-丁二醇脫水反應 .....	49
4.2.1 ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 催化 1,4-丁二醇脫水反應.....	50
4.2.2 SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 催化 1,4-丁二醇脫水反應 .....	66
4.3 觸媒之 BET 分析 .....	82
4.3.1 ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之 BET 分析 .....	82
4.4 觸媒之 XRD 分析 .....	83
4.4.1 SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒之 XRD 分析 .....	83
4.4.2 ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒之 XRD 分析.....	84
4.5 觸媒之 EDS 分析 .....	85
4.5.1 ZrO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒之 EDS 分析.....	85
4.5.2 SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒之 EDS 分析 .....	86
4.6 觸媒之 SEM 分析 .....	87
4.6.1 ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒之 SEM 分析.....	87
4.6.2 SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒之 SEM 分析 .....	93
4.7 觸媒之總酸量分析.....	97
4.7.1 SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之總酸量分析 .....	97
4.8 觸媒之傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)分析.....	99
4.8.1 ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 與 SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之 FTIR 分析 .....	99
第五章 結論與建議.....	101
5.1 結論.....	101
5.2 建議.....	105
第六章 參考文獻.....	106

## 圖目錄

圖 1-1 1,4-丁二醇分子結構式.....	1
圖 1-2 BDO 脫水反應式.....	4
圖 2-1 $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 與金屬氧化物解離常數的關係圖.....	14
圖 3-1 批式反應裝置圖.....	26
圖 3-2 BDO 脫水反應後氣相層析儀滯留時間圖.....	29
圖 3-3 1,4-丁二醇(BDO)之標準曲線.....	31
圖 3-4 四氫呋喃(THF)之標準曲線.....	31
圖 3-5 X 光繞射分析原理示意圖.....	36
圖 3-6 吸附曲線的形式.....	38
圖 3-7 遲滯現象的型態.....	42
圖 3-8 CVD 裝置圖.....	45
圖 4-1 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比對產率之影響(0.2g, 220°C, 3hr).....	51
圖 4-2 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比對轉化率之影響(0.2g, 220°C, 3hr).....	51
圖 4-3 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比對產率之影響(0.2g, 230°C, 3hr).....	53
圖 4-4 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比對轉化率之影響(0.2g, 230°C, 3hr).....	53
圖 4-5 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比對產率之影響(0.2g, 240°C, 3hr).....	55
圖 4-6 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比對轉化率之影響(0.2g, 240°C, 3hr).....	55
圖 4-7 溫度 220 度~240 度對產率之影響(ZA 觸媒 0.2g, 3hr).....	57
圖 4-8 溫度 220 度~240 度對轉化率之影響(ZA 觸媒 0.2g, 3hr).....	57
圖 4-9 觸媒加倍對產率之影響(0.4g, 220°C, 3hr).....	59
圖 4-10 觸媒加倍對轉化率之影響(0.4g, 220°C, 3hr).....	59
圖 4-11 觸媒 0.2g 和 0.4g 對產率之影響(220 度, 3hr).....	61
圖 4-12 觸媒 0.2g 和 0.4g 對轉化率之影響(220 度, 3hr).....	61
圖 4-13 反應時間對產率之影響(220 度, 0.2g).....	63
圖 4-14 反應時間對轉化率之影響(220 度, 0.2g).....	63
圖 4-15 反應時間對產率之影響(240 度, 0.2g).....	65
圖 4-16 反應時間對轉化率之影響(240 度, 0.2g).....	65
圖 4-17 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比對產率之影響(0.2g, 220°C, 3hr).....	67
圖 4-18 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比對轉化率之影響(0.2g, 220°C, 3hr).....	67
圖 4-19 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比對產率之影響(0.2g, 230°C, 3hr).....	69
圖 4-20 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比對轉化率之影響(0.2g, 230°C, 3hr).....	69
圖 4-21 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比對產率之影響(0.2g, 240°C, 3hr).....	71
圖 4-22 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比對轉化率之影響(0.2g, 240°C, 3hr).....	71
圖 4-23 溫度 220 度~240 度對產率之影響(SA 觸媒 0.2g, 3hr).....	73
圖 4-24 溫度 220 度~240 度對轉化率之影響(SA 觸媒 0.2g, 3hr).....	73
圖 4-25 觸媒加倍對產率之影響(0.4g, 220°C, 3hr).....	75

圖 4-26 觸媒加倍對轉化率之影響(0.4g, 220°C, 3hr) .....	75
圖 4-27 觸媒 0.2g 和 0.4g 對產率之影響(220 度, 3hr) .....	77
圖 4-28 觸媒 0.2g 和 0.4g 對轉化率之影響(220 度, 3hr) .....	77
圖 4-29 反應時間對產率之影響(240 度, 0.2g) .....	79
圖 4-30 反應時間對轉化率之影響(240 度, 0.2g) .....	79
圖 4-31 ZA11 及 SA13 觸媒加倍的影響(0.4g, 240°C, 9hr).....	81
圖 4-32 不同莫耳比的 ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之比表面積.....	82
圖 4-33 不同莫耳比的 SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之 XRD 圖譜.....	83
圖 4-34 不同莫耳比的 ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之 XRD 圖譜 .....	84
圖 4-35 ZrO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =0:1 觸媒之 SEM 圖(X 10000) .....	88
圖 4-36 ZrO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =0:1 觸媒之 SEM 圖(X 30000) .....	88
圖 4-37 ZrO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =1:3 觸媒之 SEM 圖(X 10000) .....	89
圖 4-38 ZrO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =1:3 觸媒之 SEM 圖(X 30000) .....	89
圖 4-39 ZrO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =1:1 觸媒之 SEM 圖(X 10000) .....	90
圖 4-40 ZrO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =1:1 觸媒之 SEM 圖(X 30000) .....	90
圖 4-41 ZrO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =3:1 觸媒之 SEM 圖(X 10000) .....	91
圖 4-42 ZrO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =3:1 觸媒之 SEM 圖(X 30000) .....	91
圖 4-43 ZrO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =1:0 觸媒之 SEM 圖(X 10000) .....	92
圖 4-44 ZrO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =1:0 觸媒之 SEM 圖(X 30000) .....	92
圖 4-45 SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =1:3 觸媒之 SEM 圖(X 10000).....	93
圖 4-46 SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =1:3 觸媒之 SEM 圖(X 30000).....	94
圖 4-47 SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =1:1 觸媒之 SEM 圖(X 10000).....	94
圖 4-48 SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =1:1 觸媒之 SEM 圖(X 30000).....	95
圖 4-49 SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =3:1 觸媒之 SEM 圖(X 10000).....	95
圖 4-50 SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =3:1 觸媒之 SEM 圖(X 30000).....	96
圖 4-51 SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之總酸量 .....	97
圖 4-52 ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之 FTIR 分析 .....	99
圖 4-53 SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之 FTIR 分析 .....	100

## 表目錄

表 1-1 四氫呋喃(THF)衍生之產品 .....	3
表 2-1 1,4-丁二醇(BDO)主要生產方式 .....	5
表 2-2 生產 BDO 主要優缺點整理。 .....	10
表 3-1 藥品等級與製造商一覽表 .....	18
表 3-2 氣體純度與購買公司一覽表 .....	19
表 3-3 儀器設備型號與廠商一覽表 .....	20
表 3-4 製備 $ZrO_2-Al_2O_3$ 所添加之克數 .....	22
表 3-5 製備 $SiO_2-Al_2O_3$ 所添加之克數 .....	24
表 3-6 氣相層析儀之分析條件 .....	28
表 4-1 $ZrO_2-Al_2O_3$ 下莫耳比對脫水反應之影響(0.2g, 220°C, 3hr).....	50
表 4-2 $ZrO_2-Al_2O_3$ 下莫耳比對脫水反應之影響(0.2g, 230°C, 3hr).....	52
表 4-3 $ZrO_2-Al_2O_3$ 下莫耳比對脫水反應之影響(0.2g, 240°C, 3hr).....	54
表 4-4 溫度 220 度~240 度反應 3hr 之產率及轉化率(ZA 觸媒 0.2g).....	56
表 4-5 觸媒加倍對脫水反應之影響(0.4g, 220°C, 3hr) .....	58
表 4-6 觸媒 0.2g 及 0.4g 在 220 度下反應 3hr 之產率及轉化率 .....	60
表 4-7 反應時間對脫水反應之影響(ZA11, 0.2g, 220°C) .....	62
表 4-8 反應時間對脫水反應之影響(ZA11, 0.2g, 240°C) .....	64
表 4-9 $SiO_2-Al_2O_3$ 下莫耳比對脫水反應之影響(0.2g, 220°C, 3hr) .....	66
表 4-10 $SiO_2-Al_2O_3$ 下莫耳比對脫水反應之影響(0.2g, 230°C, 3hr) .....	68
表 4-11 $SiO_2-Al_2O_3$ 下莫耳比對脫水反應之影響(0.2g, 240°C, 3hr) .....	70
表 4-12 溫度 220 度~240 度反應 3hr 之產率及轉化率(SA 觸媒 0.2g).....	72
表 4-13 觸媒加倍對脫水反應之影響(0.4g, 220°C, 3hr) .....	74
表 4-14 觸媒 0.2g 及 0.4g 在 220 度下反應 3hr 之產率及轉化率 .....	76
表 4-15 反應時間對脫水反應之影響(SA13, 0.2g, 240°C) .....	78
表 4-16 ZA11 及 SA13 觸媒加倍的影響(0.4g, 240°C, 9hr).....	80
表 4-17 $ZrO_2-Al_2O_3$ 不同莫耳比之比表面積 .....	82
表 4-18 $ZrO_2-Al_2O_3$ 之 EDS 結果 .....	85
表 4-19 $SiO_2-Al_2O_3$ 之 EDS 結果 .....	86
表 4-20 $SiO_2-Al_2O_3$ 之總酸量 .....	98

# 第一章 緒論

## 1.1 1,4-丁二醇(BDO)簡介<sup>[1][2]</sup>

1,4-丁二醇(簡稱 BDO)，化學式為  $C_4H_{10}O_2$ ，分子結構如圖 1-1 所示，是丁二醇異構物之一，也是丁烷的末端二羥基取代物，室溫下為無色黏稠液體。能與水混溶，溶於甲醇、乙醇、丙酮，微溶於乙醚，有吸濕性、味苦。



圖 1-1 1,4-丁二醇分子結構式

工業上，用乙炔與兩分子的甲醛反應生成 1,4-丁炔二醇，再利用加氫的方法製取 1,4-丁二醇。它也可由琥珀酸或馬來酸的酸酐或酸酯氣相氫化得到。1,4-丁二醇在工業上主要用作塑料和纖維生產使用的溶劑及製取其他化工產品的原料。

1,4-丁二醇是生產四氫呋喃的主要原料，四氫呋喃是重要的有機溶劑，聚合後得到的聚四亞甲基乙二醇醚(PTMEG)，是生產高彈性氨綸(萊卡纖維)的基本原料。氨綸主要用於生產高級運動服、游泳衣等高彈性針織品，1,4-丁二醇的下游產品  $\gamma$ -丁內酯是生產 2-吡咯烷酮和 N-甲基吡咯烷酮產品的原料，由此而衍生出乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基吡咯烷酮等一系列高附加值產品，廣泛用於農藥、醫藥和化妝

品等領域。由於1,4-丁二醇用途廣泛，並且具有巨大的市場發展前景，因此越來越受人們所關注。

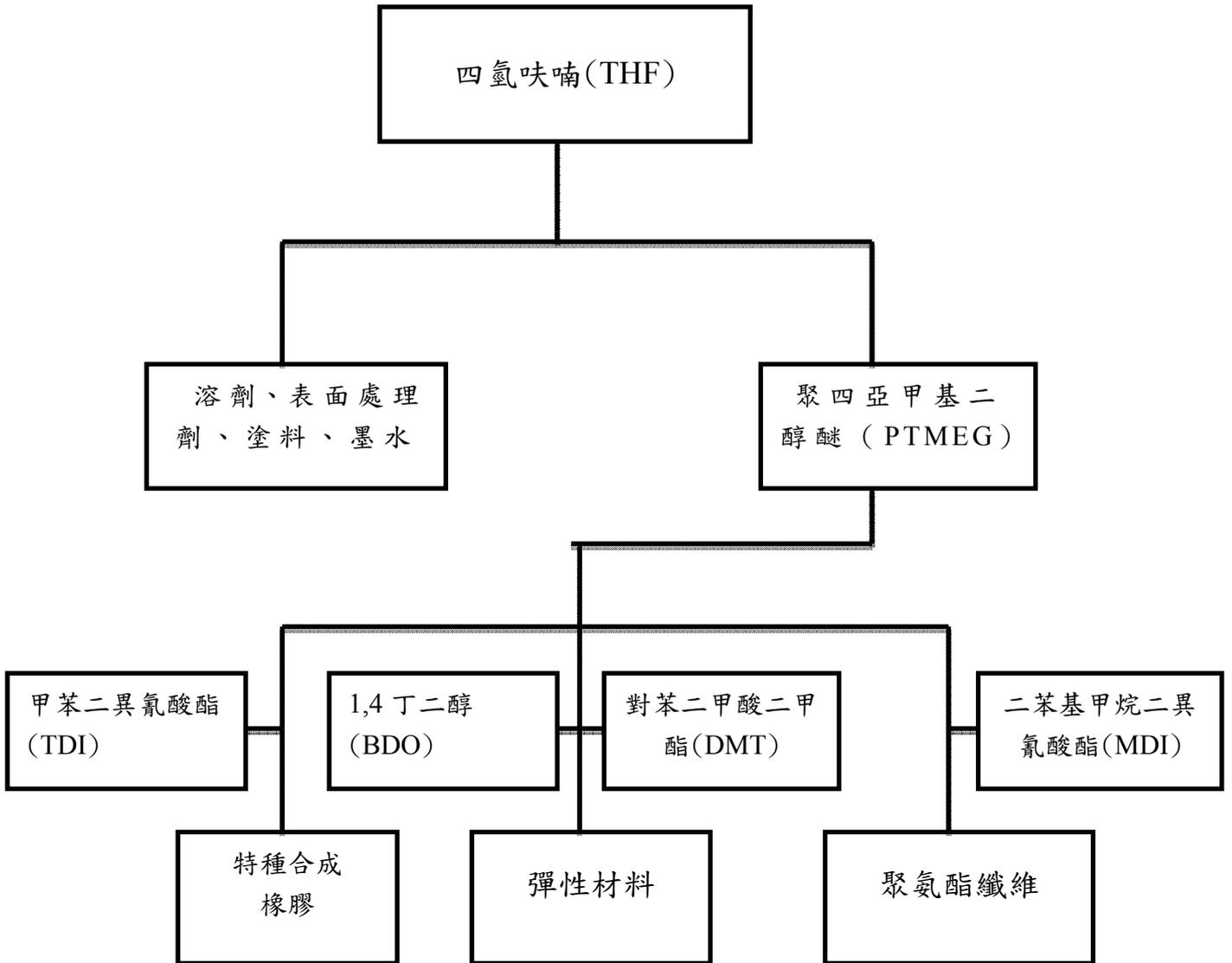
## 1.2 四氫呋喃(THF)簡介<sup>[2][3][4][5]</sup>

四氫呋喃(THF)為無色、與水相溶的有機液體。其化學式可寫作 $(CH_2)_4O$ 。它是一種重要的化工原料及性能優良的溶劑。除了廣泛用於表面塗料、防腐塗料、印刷油墨和薄膜塗料的溶劑外，THF本身聚合成四亞甲基乙二醇醚(PTMEG)，其基本用途就是用來製造彈性纖維和特用橡膠。

四氫呋喃(THF)是一種優良溶劑，主要用途是在於工業上生產漆及聚氯乙烯(PVC)時，作為溶劑。四氫呋喃(THF)可聚合成四亞甲基乙二醇醚(PTMEG)；PTMEG與甲苯二異氰酸酯(TDI)製成耐磨、耐油、強度高的特種合成橡膠；PTMEG與1,4-丁二醇(BDO)和對苯二甲酸二甲酯(DMT)可製成嵌段聚醚聚酯的彈性材料。四亞甲基乙二醇醚(PTMEG)與二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)製成聚氨酯纖維，即氨綸(Spandex)。於有機合成工業上可用於生產丁內酯、四氫噻吩、2,3-二氫四氫呋喃、1,4-二氯乙烷和吡咯烷酮等。四氫呋喃(THF)與硫化氫反應生成四氫硫酚，可作為燃料氣體中的識別添加劑。<sup>[6]</sup>

如表 1-1 所示，四氫呋喃(THF)擁有廣泛用途，且生產之產品也具有經濟價值，因此，越受工業界所關注。

表 1-1 四氫呋喃(THF)衍生之產品



### 1.3 研究動機

四氫呋喃(THF)是一種重要化工原料，其產品更是高附加價值的精細化工產品，廣泛用做溶劑、醫藥、增塑劑、人造皮革、纖維、工程塑膠等方面，這些都是在我們日常生活中不可或缺的必需品，因此造就產業對四氫呋喃(THF)的需求量逐年增加，而開發出低生產成本的製程，必定對國內石化產業有顯著影響。

本論文主要以脫水反應之研究，以1,4-丁二醇(BDO)為起始原料，探討固體酸觸媒之組成，反應溫度、時間、觸媒量等因素對1,4-丁二醇脫水產生四氫呋喃(THF)(反應式如圖 1-2 所示)之轉化率和產率的影響，以找出生產四氫呋喃(THF)之最佳條件。

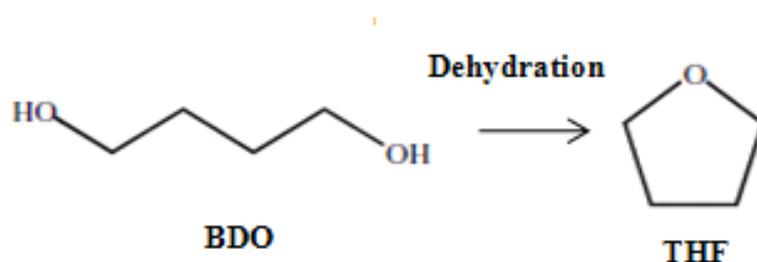


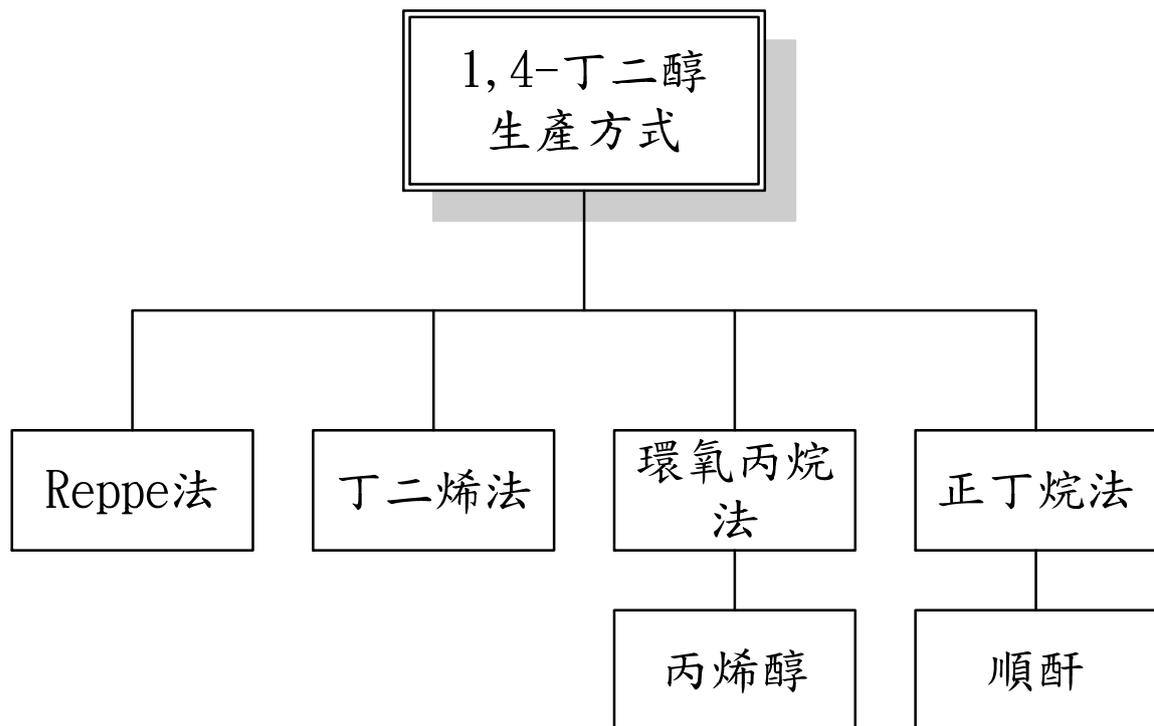
圖 1-2 BDO 脫水反應式

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 四氫呋喃(THF)製程<sup>[2][3][4][5]</sup>

四氫呋喃(THF)最廣泛的製備方法是將 1,4-丁二醇在酸催化下脫水。而合成 1,4-丁二醇(BDO)的方法很多(如表 2-1 所示)。本節將介紹 Reppe 法、順酐法、丁二烯法、環氧丙烷法和丙烯醇法，其優缺點如表 2-2 所示。另外，四氫呋喃(THF)也可以透過氫化呋喃來製備，而呋喃來自於戊糖，不過這種方法並不被廣泛的應用。

表 2-1 1,4-丁二醇(BDO)主要生產方式



## 2.1.1 Reppe 法

Reppe法，又稱炔醛法、甲醛炔化法。有經典法和改良法兩種方法。

(一)經典法：此法是由30年代德國I.G法本公司（BASF公司的前身）Reppe等人開發成功，並於1940年由德國BASF公司實現工業化的1,4-丁二醇生產方法，此製備法所產的1,4-丁二醇(BDO)佔世界總產量的40~60%。此製備法是以乙炔和甲醛為原料，在銅觸媒催化下，行炔化反應生成1,4-丁炔二醇。再由1,4-丁炔二醇行氫化反應生成1,4-丁二醇。

**優點：**觸媒與產品無需分離，因此可減少分離產品上所需的操作費用。

**缺點：**經典法因乙炔分壓較高，有爆炸的危險，在安全考量下反應器設計的安全係數高達12~20倍，使反應裝置龐大，設備造價費用高。

此外乙炔在反應器中會進行聚合反應，生成聚乙炔會致使觸媒活性降低或是失去活性，同時聚合的聚乙炔也會堵塞管道，所以傳統的Reppe法已由改良的Reppe法取代。

### (二)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，採用改良的Cu觸媒，反應生成丁炔二醇，經過濾後，觸媒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。

此反應物甲醛的轉化率和1,4-丁炔二醇產率都很高。第二步在淤漿床內採用改良的Pd/C觸媒，丁炔二醇加氫生成丁烯二醇和BDO，然後在填充反應器中，以Ni為觸媒、丁烯二醇加氫生成BDO，最後通過蒸餾和薄膜蒸發提煉出BDO，純度 $\geq 99\%$ 。

**優點：**

1. 採用改良的Cu觸媒，低壓操作，簡化了外加安全設施，節省了高壓容器和壓縮機的成本。
2. 反應器有專門的過濾系統，以便於觸媒和反應物在反應器內分離。
3. 丁炔二醇採用改良的Pd/C觸媒，加氫生成丁烯二醇和BDO，丁烯二醇再以Ni為觸媒加氫轉化成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。操作費用和投資成本比經典法減少許多。

### 2.1.2 環氧丙烷法

環氧丙烷法又稱可樂麗法(Kuraray)，由日本 Kuraray 公司和美國 Lyondell 公司所開發的新製程法。此製程法是先將環氧丙烷催化異構化成丙烯醇，再由丙烯醇通入混合氣體下進行氫甲醯化反應，再繼續經由觸媒氫化反應成 1,4-丁二醇(BDO)。此種方法之反應壓力可比其他製程低、投資成本低、製程的流程簡易且觸媒可回收再利用等優點。

目前國內大連化工開發丙烯醇法與此種方法製程相似，但是大連化工原料丙烯醇是由醋酸丙烯酯脫水反應獲得。

### 2.1.3 丁二烯法

以丁二烯為原料生產 1,4-丁二醇的製程法。此製程法可分為丁二烯乙醯氧基化法和丁二烯氫化法兩種。丁二烯法是由日本三菱化成公司在 1970 年所開發出的丁二烯乙醯氧基化法並實現量產化。此法分為三個步驟，首先將丁二烯、醋酸和氧氣進行乙酰化反應，經過精餾後生成 1,4-二乙醯氧基丁烯，再催化加氫生成 1,4-二烯乙醯氧基丁烷，最後進行水解生成 1,4-丁二醇。此法優點在於原料獲取容易，而且可任意調節 1,4-丁二醇與 THF 的比例，但是因流程長且投資大，需在合理規模下才有競爭力。而丁二烯氫化法是日本東洋曹達公司開發成功，該製程方法須經過丁二烯氫化、水解、氫化三個步驟後才會得到 1,4-丁二醇(BDO)。

### 2.1.4 順酐法

順酐法生產 1,4-丁二醇(BDO)技術主要包括順酐酯化加氫法和順酐直接加氫法。順酐酯化加氫法由英國 Davy 公司開發成功，製程包括三個部份：(1)順丁烯二酸二甲酯的生成：順酐先與甲醇進行酯化

反應；(2) 1,4-丁二醇(BDO)的生成：順丁烯二酸二甲酯加氫氫化反應得；(3) 分離純化：反應物及產物的分離，且分離後的甲醇可以循環使用。順酐直接加氫法是由 BP Amoco 和 Lurgi 公司共同研發，將正丁烷製備順酐的氣相氧化與順酐氫化技術結合，與順酐酯化加氫法相比，此法省去了順酐脫水、純化及酯化等，步驟讓整個製程簡化，也使設備及操作的費用大幅下降。另外，順酐法還有一個特點，透過對製程的修改，順丁烯二酸二甲酯在氫化過程中，除了生成 1,4-丁二醇(BDO)，同時也可產生  $\gamma$ -丁內酯 (GBL)和 四氫呋喃(THF)。

表 2-2<sup>[3][4]</sup> 生產 BDO 主要優缺點整理。

製程方法		優點	缺點
Reppe 法	傳統法	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 製程技術成熟</li> <li>2. 製程短，產品產率高</li> <li>3. 操作費用低，副產品少</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 原料乙炔長程運輸有危險性</li> <li>2. 反應必須在高壓下進行</li> <li>3. 原料乙炔供應有限</li> <li>4. 生產設備費用太高</li> </ol>
	改良法	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 製程技術成熟</li> <li>2. 製程短，產品產率高</li> <li>3. 生產設備成本較低，適用於工廠量產</li> <li>4. 反應可以在低壓進行</li> <li>5. 觸媒活性高，可回收利用</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 原料乙炔長程運輸有危險性</li> <li>2. 原料乙炔供應有限</li> </ol>
順酐法	順酐酯化加氫法	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 反應條件溫和</li> <li>2. 副產物生產少</li> <li>3. 生產成本低</li> <li>4. 酯化轉化率高</li> <li>5. 觸媒價格低，選擇性高</li> <li>6. 可經由生產條件之改變 BDO，THF，GBL 比例</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 製程流程長且複雜</li> <li>2. 順酐價格直接影響成本</li> </ol>
	順酐直接加氫法	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 製程流程短，副產物少</li> <li>2. 設備費用及生產成本低</li> <li>3. 可同時生產高價值的 THF 及 GBL</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 順酐價格直接影響成本</li> </ol>
丁二烯法		<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 原料供應充足</li> <li>2. 運作環境要求較低</li> <li>3. 產生廢液及副產品少</li> <li>4. 可以同時生產高價值的 THF</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 製程流程長且複雜</li> <li>2. 高耗能</li> <li>3. 設備成本高</li> <li>4. 設備嚴重腐蝕</li> </ol>
環氧丙烷法		<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 觸媒可再利用</li> <li>2. 生產技術簡易，設備成本低</li> <li>3. 製程中蒸氣可有效利用</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 副產物過多</li> <li>2. 氫醛化選擇性低</li> <li>3. 整體產率過低</li> </ol>

## 2.3 觸媒原理

觸媒可降低化學反應之活化能，但本身並不會因化學反應而產生變化或破壞其本體結構之物質。依照催化種類不同，將觸媒反應分為均相(homogeneous)及非均相(heterogeneous)催化反應兩種，分別敘述如下：

### 1. 均相催化反應：

此催化反應在反應物及生成物間屬於同相反應，因此反應時無相界間之影響，而均勻相催化反應又可分為液相催化反應及氣相催化反應。

### 2. 非均相催化反應：

此催化反應為反應物及生成物間屬於不同相的催化反應，反應之間仍有相界之作用，因此反應會比均相催化系統慢，所以許多學者開始將非均勻相觸媒置於擔體上來提升效率，本研究將針對非均勻相觸媒之操作。

非均相類觸媒主要具有較高穩定性，容易與產物分離，且有利於回收再生利用等特性，因而被廣泛使用。

## 2.4 固體酸觸媒介紹

固體酸觸媒具有許多的優點，如：無腐蝕性、可用簡單的過濾或傾析步驟達到與反應物分離的效果、高選擇性、可重複使用，以及可應用於連續程序，因此固體酸觸媒於近年來被廣泛被使用於各種反應<sup>[7]</sup>。固體酸觸媒的種類繁多，如沸石(zeolite)、金屬氧化物(metal oxides)、黏土(acid treated clays)、離子交換樹脂等<sup>[8]</sup>，而其中又以離子交換樹脂是常被使用於酯化或醚化反應，尤其是有機酯類(organic eters)在工業上為製造多種產品如：殺蟲劑、藥物、香水、香料塑化劑、溶劑等的原料，因此近期更發展出一些有利於酯化反應進行的離子交換樹脂，主要針對酯化反應程序中容易產生的副產物如：ethers、olefins 等缺點，於離子交換樹脂上的表面官能基加以處理，進而降低醇與酯類或有機酸反應產生醚類物質等副反應物發生的機會。

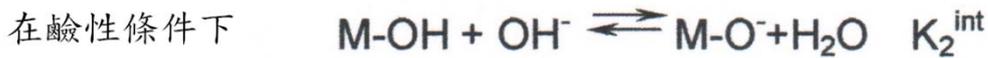
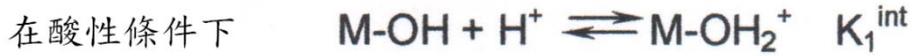
在離子交換樹脂中 Amberlyst，Dowex，Lewatit 等系列的觸媒經常被用於酯化反應。

## 2.5 混和金屬氧化物觸媒<sup>[9] [10] [11]</sup>

金屬氧化物觸媒的應用十分廣泛，如固體酸觸媒(例： $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ )，固體鹼觸媒(例： $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ )，氧化觸媒(例： $\text{Bi-V-Mo-Ag-O}$ 、 $\text{V-P-O/SiO}_2$ )，化學感測器(例： $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}_2$ )。其應用原理可能是表面上的酸、鹼性質或觸媒之價層電子變化，亦或是觸媒的氧化、還原能力。但是不可否認的是，在眾多反應中，如酯化反應、氧化反應、還原反應、脫氫反應、脫水反應和加氫裂解等，都和觸媒的酸鹼性質有密切相關，甚至與觸媒的酸解強度有高度的相關性。此外，同時具有酸和鹼兩項功能的觸媒，由於其特異的觸媒性質，也在固體觸媒方面開發另一個新的領域。

選擇觸媒時必須注意的金屬物理及化學特性包括：表面積、密度、孔隙體積、黏滯度、孔隙率、化學穩定性、活性位置、路易士(Lewis)酸鹼位置。決定金屬氧化物催化特性的主要參數是酸度與鹼度。金屬氧化物表面的氫氣官能基形成布倫司特酸(Bronsted)位置，路易士酸及路易士鹼位置則分別位於金屬陽離子及未飽和氧上，而路易士酸位置與布倫司特酸位置皆被認為是金屬氧化物表面的活性位置之所在。另一個用來評估金屬氧化物離子交換能力的參數是  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ，即金屬氧化物在零價電位點時的 pH。一般而言，金屬氧化物的離子交換

能力取決於表面氫氧官能基在不同 pH 下所產生的反應(如圖 2-1 所示)：



$K_1^{\text{int}}$ 、 $K_2^{\text{int}}$  為解離常數， $\text{pH}_{\text{PZC}}$  與解離常數有關： $\text{pH}_{\text{PZC}} = 0.5(\text{pk}_1^{\text{int}} + \text{pk}_2^{\text{int}})$ ，當  $\text{pH} < \text{pk}_1^{\text{int}}$  時，金屬氧化物具有陰離子交換的能力；而當  $\text{pH} > \text{pk}_2^{\text{int}}$  時，金屬氧化物則具有陽離子交換的能力。大部分的金屬氧化物都具有兩性離子的交換能力，矽的  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  較低，因此只具有陽離子交換的能力。

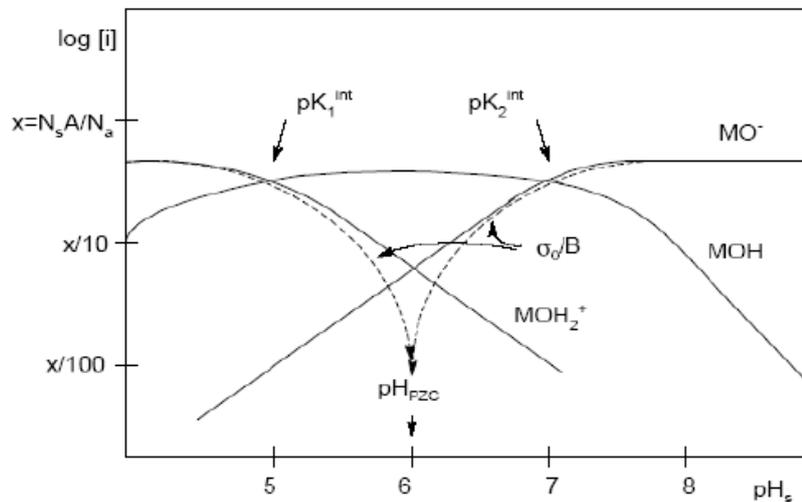


圖 2-1  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  與金屬氧化物解離常數的關係圖

說明：圖 2-1 在解釋金屬氧化物的離子交換能力， $\text{pH}_{\text{PZC}}$  與解離常數有關， $\text{pH}$  在小於  $\text{pk}_1^{\text{int}}$  或是大於  $\text{pk}_2^{\text{int}}$  所具有的陰離子與陽離子的交換能力，以  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ (零價電位)為基準點。

## 2.6 各金屬氧化物觸媒之介紹

### (一) $\text{ZrO}_2$ 觸媒<sup>[12][13][14][15]</sup>

$\text{ZrO}_2$  是鋯的主要氧化物，通常狀況為白色、無臭、無味的晶體。 $\text{ZrO}_2$  難溶於水，也不溶於鹼、鹽酸和稀硫酸，但可溶於濃硫酸、氫氟酸及磷酸。 $\text{ZrO}_2$  具有高熔點、高電阻率、高折射率、高硬度及低熱膨脹係數等特性，這些特性使它成為重要的耐高溫、絕緣、電極、氣體感應的材料，也是良好的遮光劑、固態電解質、觸媒及觸媒載體。

$\text{ZrO}_2$  具有三種同素異形結構(polymorphs)，分別為常溫至  $1205^\circ\text{C}$  的單斜晶(monoclinic)baddeleyite 結構； $1205\sim 2370^\circ\text{C}$  的立方晶(cubic)螢石結構(fluorite)以及  $2370\sim 2680^\circ\text{C}$  的立方晶(tetragonal)扭曲螢石結構， $\text{ZrO}_2$  之結構變化是由分子間的相對移動所造成的位移性(displacive transformation)相變化造成。

$\text{ZrO}_2$  的表面性質隨著製備過程之不同而有差別<sup>[12~15]</sup>，一般而言  $\text{ZrO}_2$  屬於弱酸、弱鹼性之金屬氧化物，而  $\text{ZrO}_2$  的弱酸性中主要是路易士酸，少部分為布倫司特酸。近年來由於  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  離子可形成固體超強酸，有其特別的觸媒活性，故引起熱烈的討論。 $\text{ZrO}_2$  除了被發現具有弱酸及弱鹼的性質外，同時也具有氧化及還原的性質。雖然  $\text{ZrO}_2$  只是弱酸、弱鹼性觸媒，但活性卻高於強酸或強鹼性觸媒，乃因  $\text{ZrO}_2$  具有酸-鹼雙功能的觸媒性質。

## (二) $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[16]</sup>

$\text{Al}_2\text{O}_3$  在自然界之礦物如水礬土、鋁土礦(bauxite)、三水鋁石(gibbsite)、水鋁礦(boemite)、剛玉(corundum)以及水鋁石(diaspore)，則現在確定的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  有  $\alpha$ 、 $\kappa$ 、 $\theta$ 、 $\delta$ 、 $\chi$ 、 $\eta$ 、 $\gamma$ 、 $\rho$ 、 $\beta$  等 9 種。 $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  不是純粹的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，其組成是含有鹼金屬離子的  $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})11\text{Al}_2\text{O}_3$ ，但習慣上仍視為  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的一種。

本實驗所使用的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  為  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  是水鋁礦及氫氧化鋁礦等氧鋁水合物之脫水過程中生成的過渡  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  是  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的加熱生成品。 $\eta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  具有尖晶石或類似尖晶石的構造。 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  於常溫下含有數個百分比的水，加熱時會脫水， $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  藉加熱脫水，其晶格常數會變化，繞射峰之分歧會變小。 $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  則無脫水造成晶格常數變化的現象，因此可認為是表面吸附水的情況。

### (三) $\text{SiO}_2$ <sup>[17]</sup>

$\text{SiO}_2$  又稱矽石。在自然界分布很廣，如石英、石英砂等。白色或無色，含鐵量較高的是淡黃色。密度為 2.2~2.66，熔點為 1670°C（鱗石英）；1710°C（方石英），沸點為 2230°C。不溶於水微溶於酸，呈顆粒狀態時能和熔融鹼類起作用。用於製造玻璃、水玻璃、陶器、瓷、耐火材料、矽鐵、型砂、單質矽等。

在大多數微電子工藝感興趣的溫度範圍內，二氧化矽的結晶率低到可以被忽略。二氧化矽晶體中，矽原子的 4 個價電子與 4 個氧原子型成 4 個共價鍵，矽原子位於正四面體的中心，4 個氧原子位於正四面體的 4 個頂角上， $\text{SiO}_2$  是表示組成的最簡式，僅是表示二氧化矽晶體中矽和氧的原子個數之比。其化學性質比較穩定，不溶於水也不跟水反應，是酸性氧化物。

## 第三章 實驗系統

### 3.1 實驗材料

本節將介紹本實驗所使用的藥品、氣體及儀器設備，如表 3-1、3-2、3-3 所示。

#### 3.1.1 實驗藥品

表 3-1 藥品等級與製造商一覽表

四氯化鋇	Zirconium tetrachloride	ACROS,98%
矽酸四乙酯	Tetraethyl silicate	SHOWA,99%
三氯化鋁-六水合物	Aluminium trichloride hexahydrate	SHOWA,97%
銨水	Ammonia solution	SHOWA,28%
四氫呋喃	Tetrahydrofuran	TEDIA
異丁醇	Isobutyl alcohol	TEDIA
1,4-丁二醇	1,4-Butanediol	ACROS
硝酸銀	Silver Nitrate	SHOWA,99.8%

### 3.1.2 實驗氣體

表 3-2 氣體純度與購買公司一覽表

高純氮氣 99.9%	Nitrogen	東洋氣體
空氣 79%N <sub>2</sub> + 21%O <sub>2</sub>	Air	東洋氣體
高純氬氣 99.9%	Argon	東洋氣體
液態氮	Liquid nitrogen	霓霓氣體
高純氫氣 99.9%	Hydrogen	東洋氣體

### 3.1.3 實驗設備

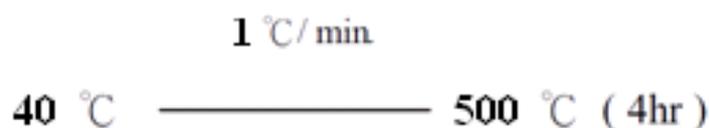
表 3-3 儀器設備型號與廠商一覽表

儀器設備名稱	型號	製造廠商
攪拌器	DC-CD-1	SHIN KWANG
溫度控制器	89000-10	上泰儀器
高溫爐	SJDF202	森積科技
溫度探針	Type K	登盈儀器公司
加熱包	A2230HCEB	中美科學
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
真空烘箱	CVD-30L	CHENG SANG
高溫鍛燒爐	訂製	登盈儀器公司
油式真空幫浦	0523-V4-G588DX	上泰儀器
恆溫水槽	D6238	大成儀器

## 3.2 觸媒製備

### 3.2.1 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的製備<sup>[18] [19] [20] [21]</sup>

將  $\text{ZrCl}_4$  及  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (表 3-4 為所需添加的量)各溶於無水酒精 (約 30ml)中，配製所需莫耳比濃度之無水酒精溶液，由於此溶解過程為放熱反應，會放出大量的熱，故須在冰浴中進行。而且氯化物必須慢慢地加入無水酒精中，一直不斷地攪拌，以避免聚合反應的產生。根據  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的莫耳比，將配好的無水酒精溶液預先混和。混和之無水酒精(60ml)溶液，在冰浴中，慢慢滴入過量的氨水(150ml)中，進行共沉澱反應。為使沉澱過程均勻及避免溶膠之形成，此步驟必須一直不斷地迅速攪拌，攪拌時間約為兩小時。攪拌時間到後關掉攪拌，沉澱溶液在室溫下熟化兩個小時後，進行過濾步驟。以適量的去離子水多次的水洗、過濾，直至濾液中無氯離子的殘留，可用  $\text{AgNO}_3$  測試，若有氯離子，會行程  $\text{AgCl}$  沉澱。過濾後的濾餅先於室溫下蔭乾，在  $110^\circ\text{C}$  下乾燥 12 小時，乾燥後之濾餅放置煅燒爐中煅燒，依據下列即得之。



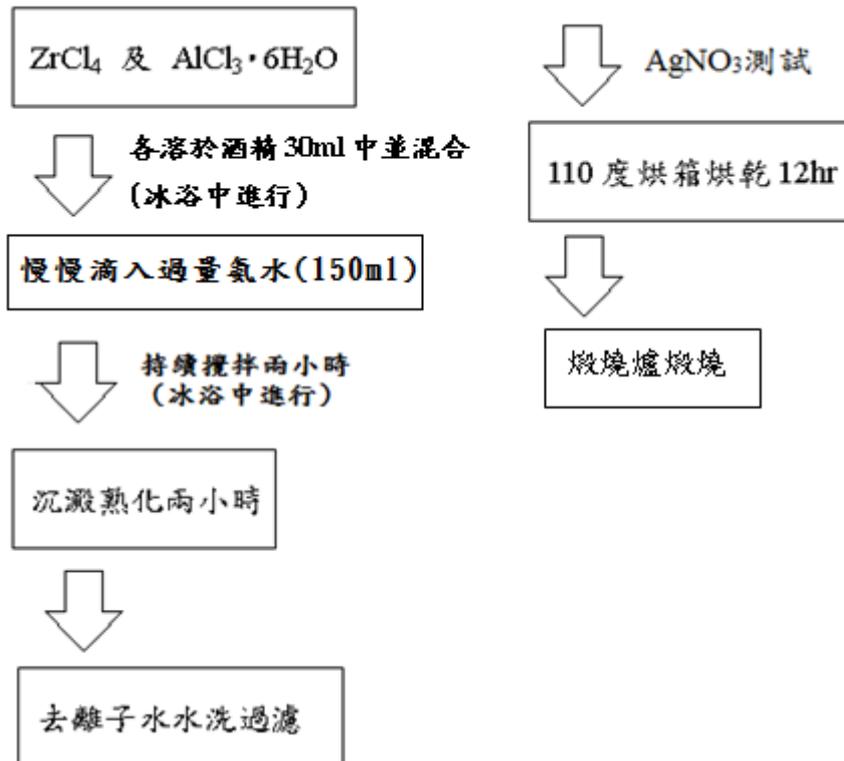


表 3-4 製備  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  所添加之克數

觸媒	$\text{ZrCl}_4(\text{g})$	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
ZA10	24.30	0
ZA31	18.35	6.33
ZA11	12.34	12.76
ZA13	6.83	21.20
ZA01	0	25.14

(ZA11 為  $\text{ZrO}_2$  與  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 mole 數比為 1:1)

### 3.2.2 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的製備<sup>[19] [21] [22]</sup>

將 TEOS 及 AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(表 3-5 為所需添加的量)各溶於無水酒精(約 30ml)中，配製所需莫耳比濃度之無水酒精溶液，由於此溶解過程為放熱反應，會放出大量的熱，故須在冰浴中進行。且氯化物必須慢慢地加入無水酒精中，一直不斷地攪拌，以避免聚合反應的產生。根據 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的莫耳比，將配好的無水酒精溶液預先混和。混和之無水酒精(60ml)溶液，在冰浴中，慢慢滴入過量的氨水(150ml)中，進行共沉澱反應。為使沉澱過程均勻及避免溶膠之形成，此步驟必須一直不斷地迅速攪拌，攪拌時間約為兩小時。攪拌時間到後關掉攪拌，沉澱溶液在室溫下熟化兩個小時後，進行過濾步驟。以適量的去離子水多次的水洗、過濾，直製濾液中無氯離子的殘留，可用 AgNO<sub>3</sub> 測試，若有氯離子，會行成 AgCl 沉澱。過濾後的濾餅先於室溫下陰乾，在 110°C 下乾燥 12 小時，乾燥後之濾餅放置煅燒爐中煅燒，依據下列即得之。

1 °C/min  
40 °C ————— 500 °C (4hr)

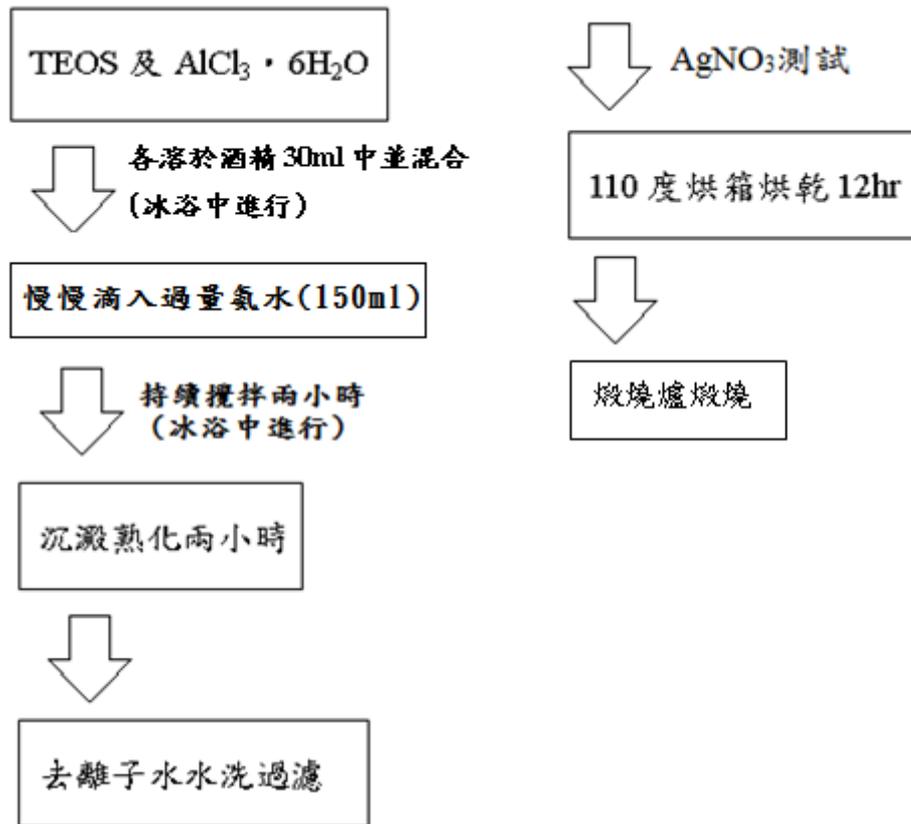


表 3-5 製備 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 所添加之克數

觸媒	TEOS(g)	AlCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O(g)
SA10	24.05	0
SA31	22.15	8.56
SA11	10.42	12.07
SA13	5.21	18.11
SA01	0	25.14

(SA11 為 SiO<sub>2</sub> 與 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 mole 數比為 1:1)

### 3.3 1,4-丁二醇(BDO)脫水反應步驟

批式反應器裝置如圖 3-1 所示，其操作條件如下：

攪拌速度：600 rpm

反應溫度：220°C~240 °C

**實驗步驟：**

1. 秤取所需的觸媒量、55ml 純 BDO，倒入烘乾之反應器。
2. 將反應器的所有閥件鎖緊，設定攪拌速度及反應溫度。
3. 開始升溫，達到反應溫度後，開始計時反應時間。
4. 待反應結束，降溫、洩壓、打開反應器，離心過濾觸媒，取 0.3g 異丁醇(內標品)與 0.7g 產物配製成 1g 溶液裝入樣品瓶。
5. 然後取 1 $\mu$ l 注入 GC 中，由產生之訊號波峰面積計算實驗結果。

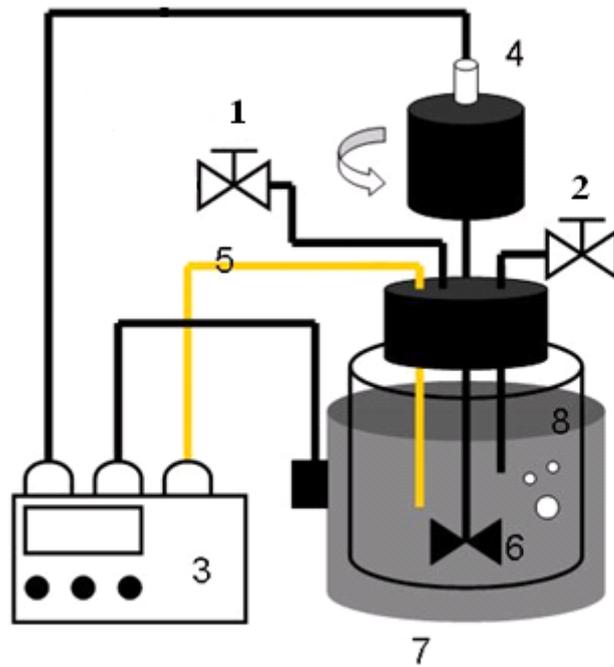


圖 3-1 批式反應裝置圖

1. 氣體出口控制閥
2. 氣體進料控制閥
3. 攪拌/溫度控制器
4. 攪拌傳動軸
5. 溫度計
6. 攪拌器
7. 加熱包
8. 高壓不鏽鋼反應器

### 3.4 儀器設定與反應物產物定性、定量分析

本研究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樣品注射到氣體的樣品閥中，並使其完全氣化，再利用一個載流氣體(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型號為 Shimadzu GC-2014，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 $\mu$ m，表 3-6 為分析之條件。

為了減低 GC 分析之誤差，以異丁醇(Isobutanol)為內標品，藉由異丁醇與產物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產物之產率。

表 3-6 氣相層析儀之分析條件

設定參數	
Injector temp(°C)	210
Detector temp(°C)	230
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：氮氣分流比：30

氣體流量：244.9ml/min

### 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及面積，利用不同樣品滯留時間不同的原理，分辨出樣品之性質。圖 3-2 及表 3-7 為 1,4-丁二醇脫水反應後定性分析之結果。

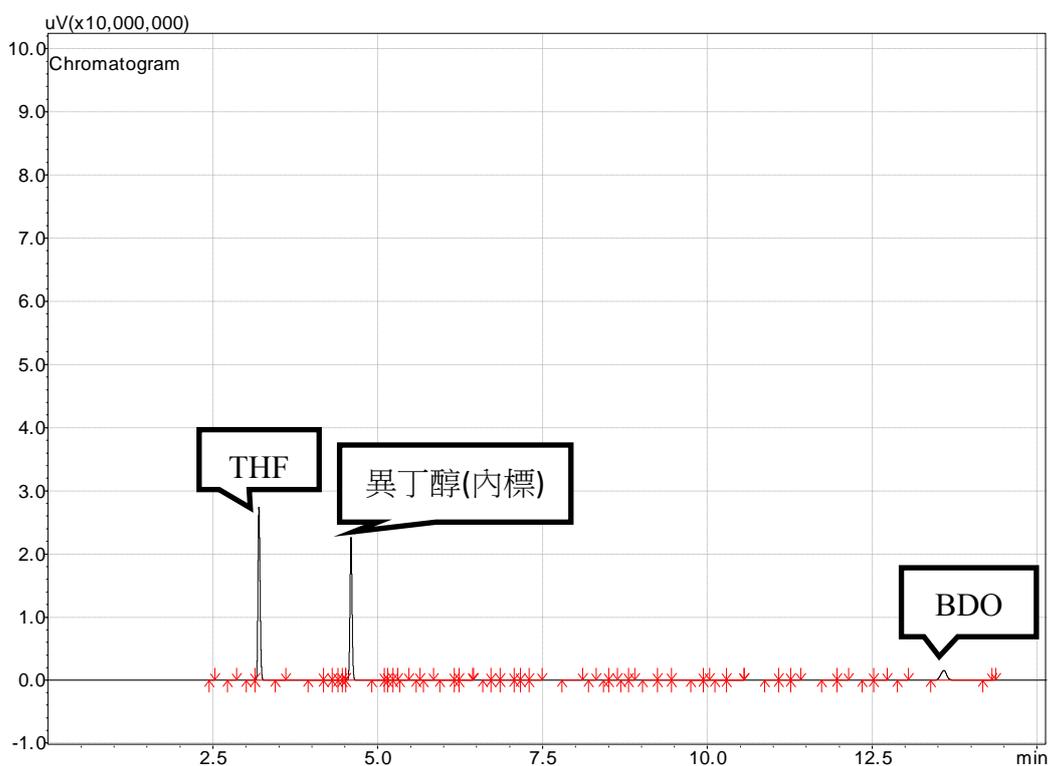


圖 3-2 BDO 脫水反應後氣相層析儀滯留時間圖

表 3-7 BDO 脫水反應後氣相層析儀滯留時間

樣品成份	滯留時間(min)
THF	3.2
Isobutanol(內標)	4.6
BDO	13.6

### 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，然後用兩者重量比值為縱座標，兩者面積比為橫座標，便可得到校正標準曲線，圖 3-3 及圖 3-4 為脫水反應之反應物及產物的校正曲線圖。

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。

### 1,4-丁二醇(BDO)脫水反應校正曲線

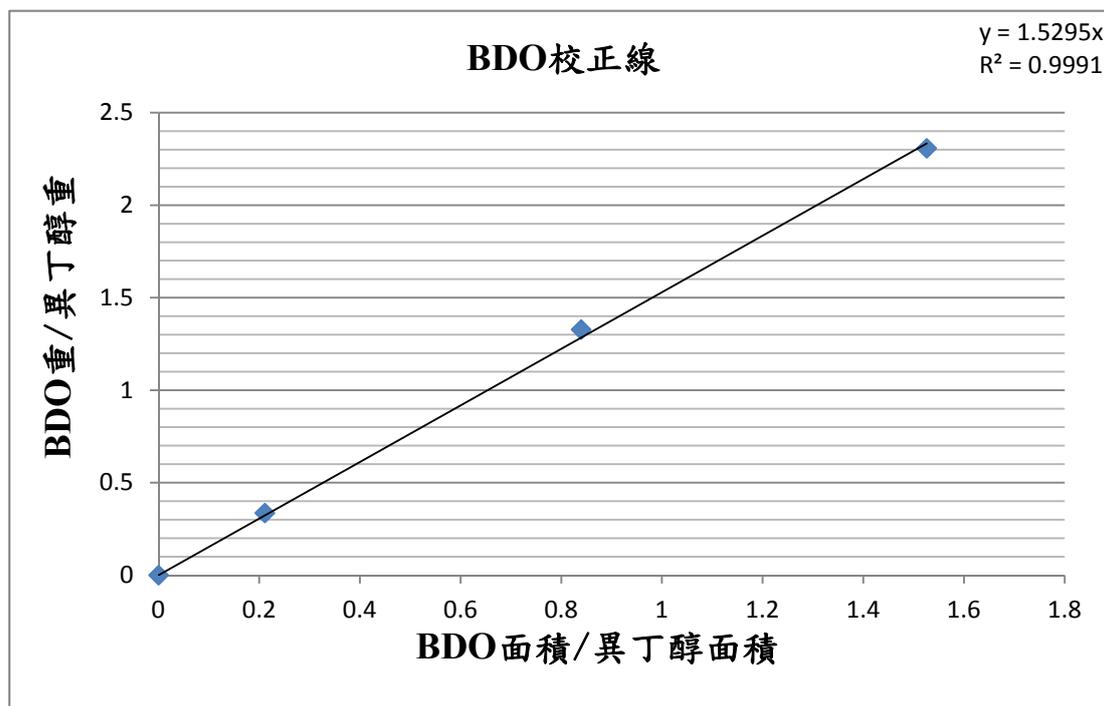


圖 3-3 1,4-丁二醇(BDO)之標準曲線

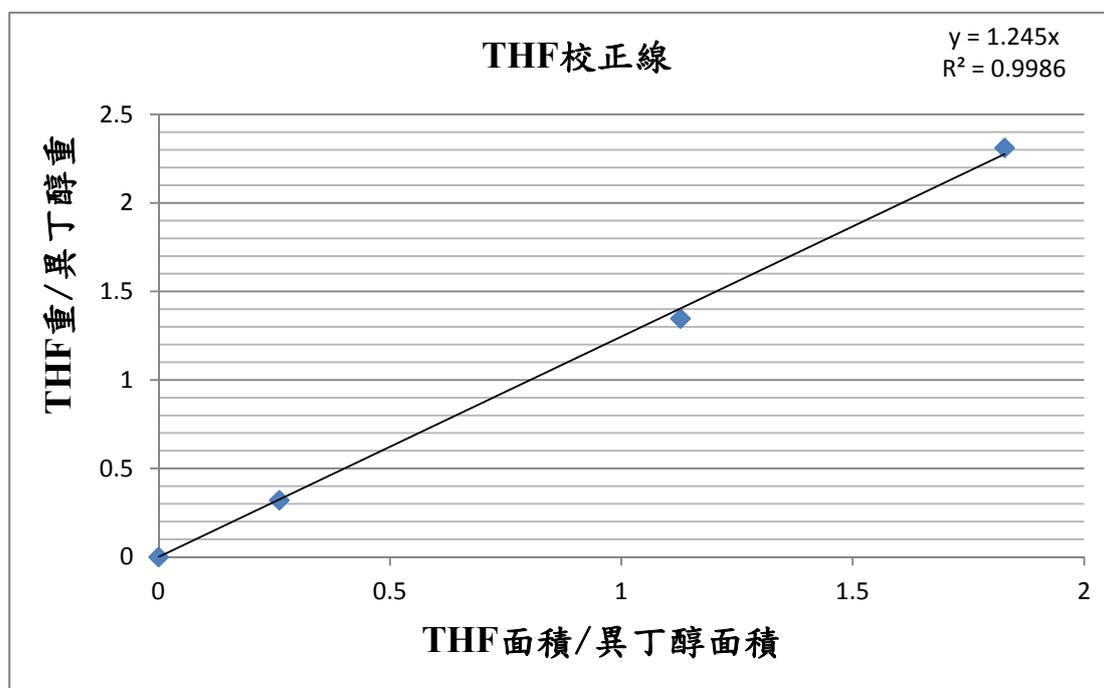


圖 3-4 四氫呋喃(THF)之標準曲線

### 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(EDS)相較於波長散佈分析儀(WDS)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。

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 射線繞射實驗 (XRD)

X 射線是定義為短波長的電磁波，它乃由於高能量電子經過減速作用或是電子在原子內層軌域發生電子躍遷而產生的。X 光波長範圍大約在  $10^{-5}\text{A}\sim 100\text{A}$  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  $2\theta$  變化之函數，而此  $2\theta$  即為繞射角，特別是當材料之結晶面排列符合布拉格繞射條件時，亦即散射能及間格與波長的大小相當，此時繞射的強度特別明顯，亦會有強烈的繞射能量產生，而這些經繞射出來之特性能量的強度及角度則可用來計算晶體的排列結構。樣品若為粉末狀，通常取適量置於載具裡，利用玻璃片將樣品刮平均放入儀器中分析，若是高分子亦可先熱壓成片之後置入載具中分析。

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

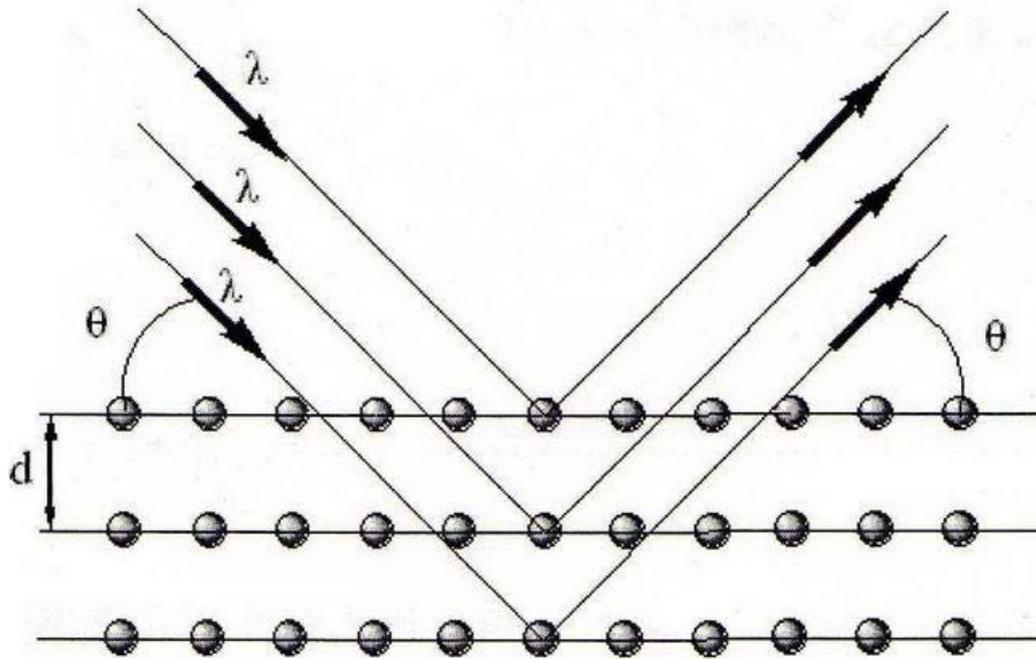


圖 3-5 X 光繞射分析原理示意圖

## 3.8 表面積與孔洞分析實驗 (BET)

### 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。總表面積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，再分別以氬氣填充，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 3-6：

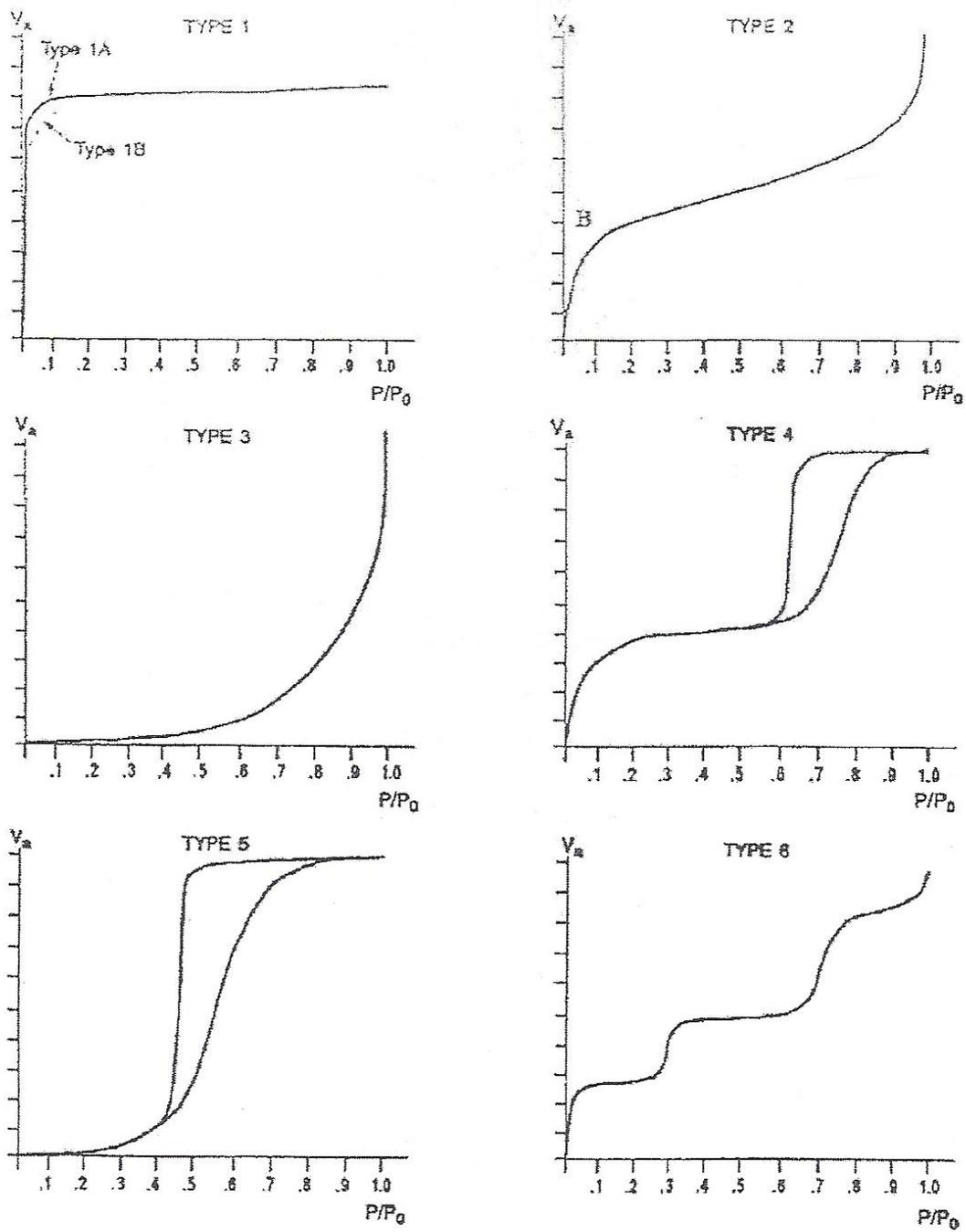


圖 3-6 吸附曲線的形式

- (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 3-7。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

( $\Delta H_i$ ) 和氣體凝結 ( $\Delta H_c$ ) 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。

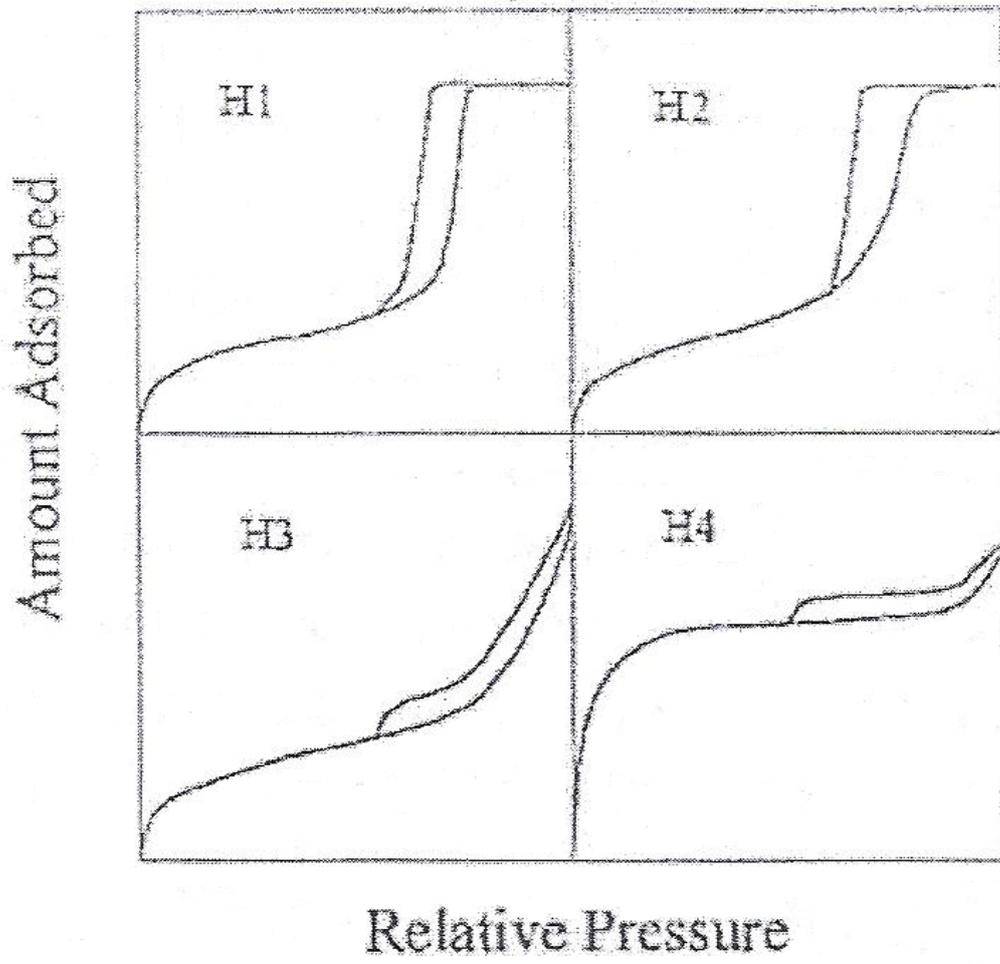


圖 3-7 遲滯現象的型態

### 3.8.2 BET 表面積及孔徑大小之測定實驗

活性碳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  $0.162\text{nm}^2$ ) 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。本實驗 BET 所用儀器之機型為 Micromeritics ASAP 2020。

### 3.9 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)之原理與分析

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

分析的樣品製作可視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。最後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 $\text{cm}^{-1}$ 即可進行分析。本實驗儀器廠牌為 Shimazu 及型號為 IR-Prestige-21。

### 3.9.1 吸附裝置

本節將觸媒利用 CVD 法將 Pyridine 吸附在觸媒上(裝置如圖 3-8 所示)，然後再將觸媒進行傅立葉轉換紅外線光譜儀之分析，並探討其結果。

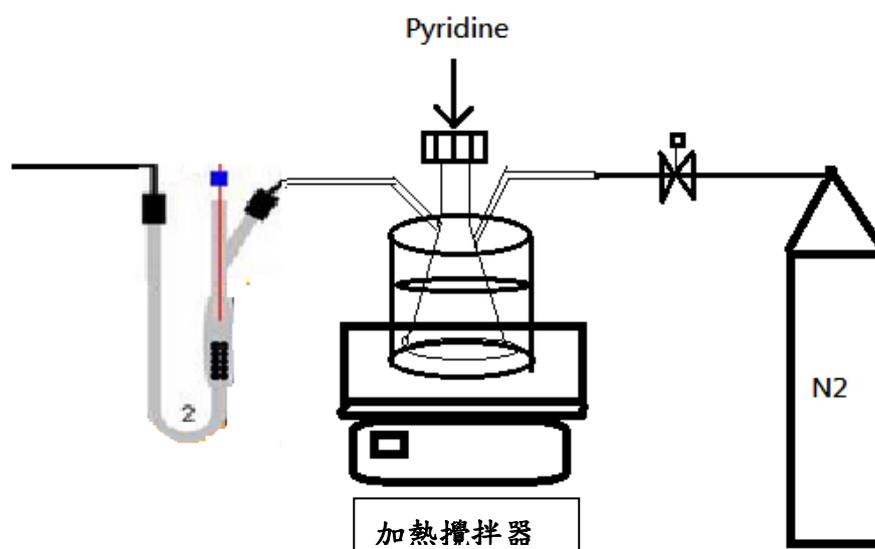


圖 3-8 CVD 裝置圖

步驟如下：

1. 秤取觸媒 0.1g 及 Pyridine 0.5g。
2. 把觸媒放入 U 型管，Pyridine 放入錐形瓶。
3. 以隔水加熱法，溫度 65 度加熱 Pyridine，讓 Pyridine 可以揮發，並開啟氮氣以流速 250(ml/min)將揮發的 Pyridine 帶到 U 型管，使觸媒進行吸附 30 分鐘。
4. 取出觸媒到貴重儀器室用 IR 分析結果。

### 3.10 熱重分析儀原理

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

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

## 第四章 實驗結果與討論

本研究探討催化 1,4-丁二醇脫水反應以製備四氫呋喃之各種觸媒，主要以混合金屬氧化物觸媒為主，討論在不同條件下使用各種觸媒對 1,4-丁二醇轉化率和脫水後的產物之產率的影響。

本研究改變的條件有以下幾種：(1)反應溫度、(2)反應時間、(3)混合金屬氧化物莫耳比，來探討何種條件下對 1,4-丁二醇脫水最有利，並且找出脫水反應的最佳觸媒，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)X 能量散譜儀(EDS)之分析
- (3)X 光繞射分析儀(XRD)之分析
- (4)表面積與孔洞測定儀(BET)之分析
- (5)傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)之分析
- (6)熱重分析儀(TGA)之分析

## 4.1 1,4-丁二醇脫水反應

本節之目的為探討 1,4-丁二醇脫水反應，使用金屬混合氧化物作為此反應的觸媒，探討不同反應條件下的轉化率與產率，其轉化率、產率的定義如下列公式所表示：

1,4-丁二醇轉化率(%)

$$= (1,4\text{-丁二醇}_{in} - 1,4\text{-丁二醇}_{final}) / 1,4\text{-丁二醇}_{in} \times 100\%$$

四氫呋喃產率(%)

$$= \text{四氫呋喃生成之莫耳數} / 1,4\text{-丁二醇進料之莫耳數} \times 100\%$$

## 4.2 金屬混合氧化物催化 1,4-丁二醇脫水反應

本實驗以不同莫耳比製備的雙金屬氧化物來催化 1,4-丁二醇脫水反應，探討反應溫度、反應時間及觸媒量對 1,4-丁二醇脫水之轉化率及脫水後產物-四氫呋喃之產率的影響，並篩選出催化效果最好的雙金屬氧化物之莫耳比。本實驗所使用的金屬混合氧化物：(1)  $ZrO_2-Al_2O_3$ (2)  $SiO_2-Al_2O_3$ 。

## 4.2.1 ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 1,4-丁二醇脫水反應

### (一)反應溫度對產率及轉化率的影響

首先我們將反應溫度設定為 220 度，反應時間設定為 3 小時，以各種不同比例的 ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(觸媒組成如表 4-1 所示)催化 1,4-丁二醇脫水反應，並探討在此條件下的反應性能，實驗結果如表 4-1 所示。

表 4-1 ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 下莫耳比對脫水反應之影響(0.2g，220°C，3hr)

ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 莫耳比	THF 產率(%)	1,4-丁二醇轉化率(%)
1 : 0	4.38	8.75
3 : 1	39.08	46.34
1 : 1	42.42	47.05
1 : 3	26.16	30.39
0 : 1	19.31	22.11

### 實驗條件

反應時間：3hr	純 BDO(ml)：55ml
觸媒重量：0.2g	
反應溫度：220°C	

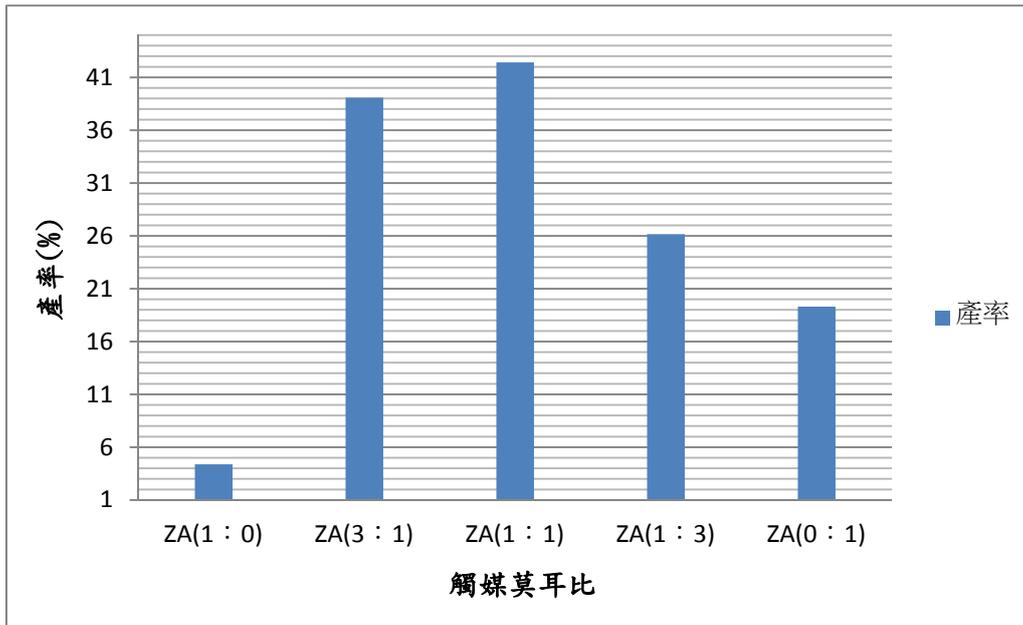


圖 4-1  $ZrO_2-Al_2O_3$  莫耳比對產率之影響(0.2g, 220°C, 3hr)

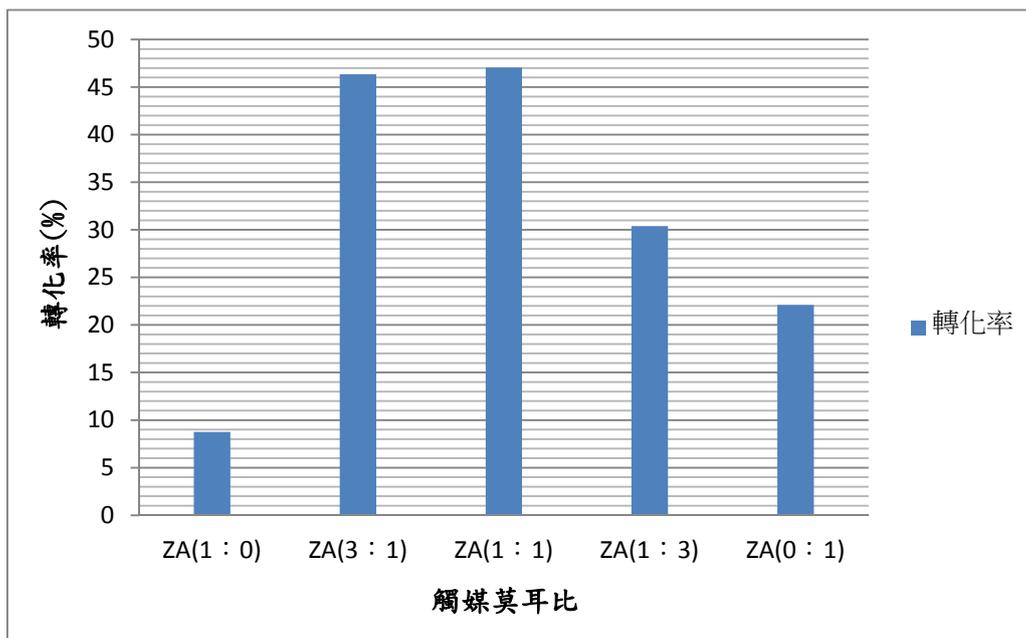


圖 4-2  $ZrO_2-Al_2O_3$  莫耳比對轉化率之影響(0.2g, 220°C, 3hr)

由圖 4-1 及圖 4-2 可以看出  $ZrO_2-Al_2O_3$  催化的產率及轉化率依序為  $ZA11 > ZA31 > ZA13 > ZA01 > ZA10$ ，但是此產率及轉化率並不是說很好，因此我們再改變反應條件下去進行反應。

由於得知在溫度 220 度下反應 3 小時的產率及轉化率並不是很好，所以在這邊我們再將溫度提高到 230 度一樣反應 3 小時，看看是否產率及轉化率有明顯的提升，實驗結果如表 4-2 所示。

表 4-2  $ZrO_2-Al_2O_3$  下莫耳比對脫水反應之影響(0.2g，230°C，3hr)

$ZrO_2-Al_2O_3$ 莫耳比	THF 產率(%)	1,4-丁二醇轉化率(%)
1 : 0	5.77	12.83
3 : 1	48.85	49.45
1 : 1	66.14	66.83
1 : 3	36.21	42.38
0 : 1	25.86	29.89

#### 實驗條件

反應時間：3hr	純 BDO(ml)：55ml
觸媒重量：0.2g	
反應溫度：230°C	

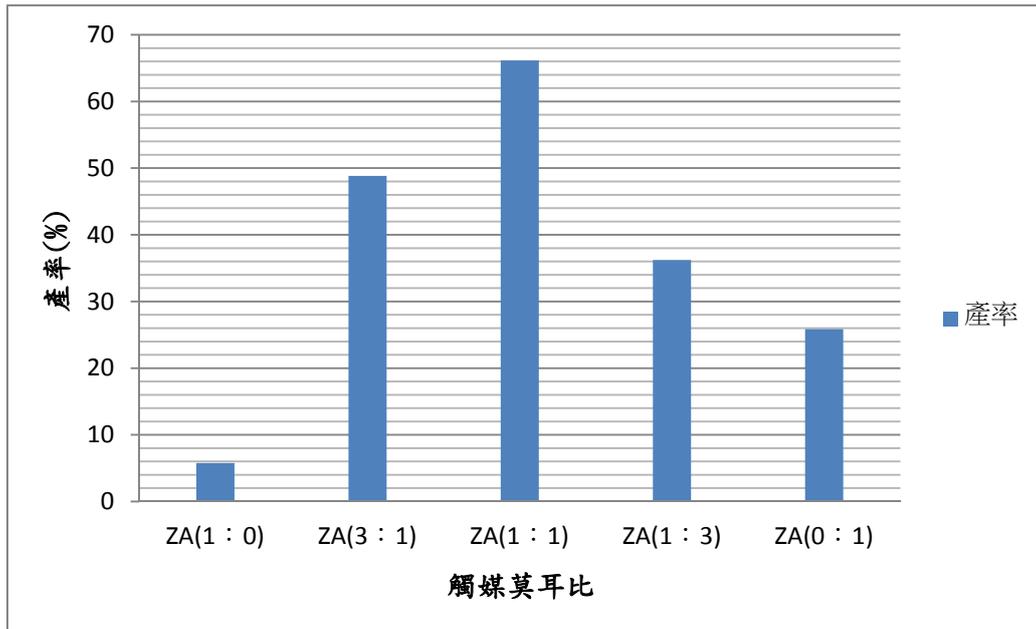


圖 4-3  $ZrO_2-Al_2O_3$  莫耳比對產率之影響(0.2g, 230°C, 3hr)

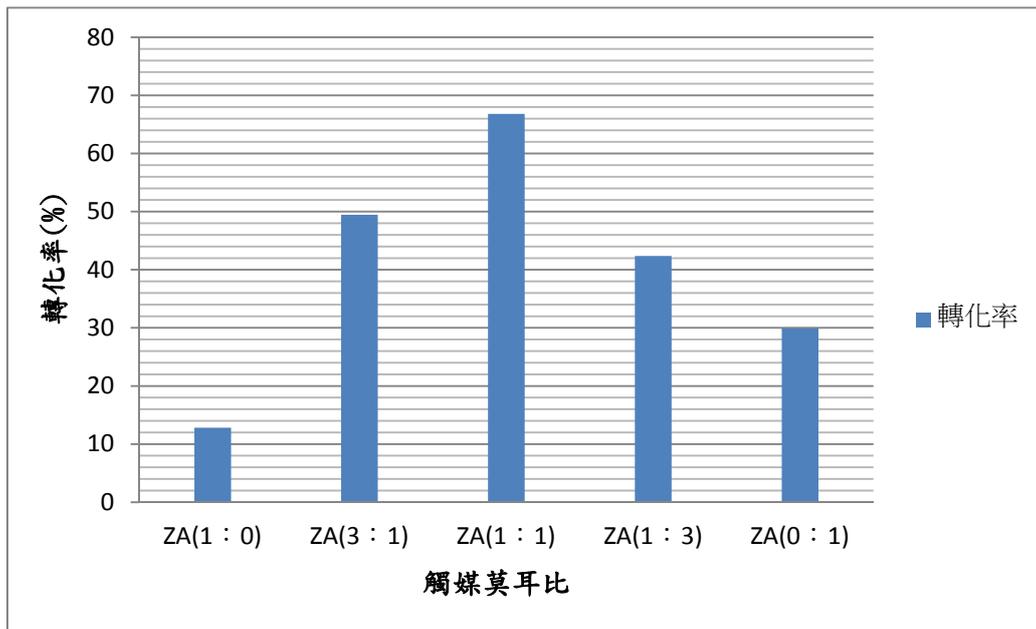


圖 4-4  $ZrO_2-Al_2O_3$  莫耳比對轉化率之影響(0.2g, 230°C, 3hr)

由圖 4-3 及圖 4-4 可以看出溫度由 220 度提升為 230 度，其產率及轉化率有明顯提升，其中以 ZA11 最為明顯，但由於此產率未達到我們所理想的，因此再次提高溫度到 240 度。

為了達到更好的產率，在這邊我們再將溫度提升到 240 度下反應 3 小時，結果如表 4-3 所示。

表 4-3  $ZrO_2-Al_2O_3$  下莫耳比對脫水反應之影響(0.2g，240°C，3hr)

$ZrO_2-Al_2O_3$ 莫耳比	THF 產率(%)	1,4-丁二醇轉化率(%)
1 : 0	10.14	16.41
3 : 1	50.31	54.67
1 : 1	70.71	72.73
1 : 3	46	49.02
0 : 1	33	35.51

#### 實驗條件

反應時間：3hr	純 BDO(ml)：55ml
觸媒重量：0.2g	
反應溫度：240°C	

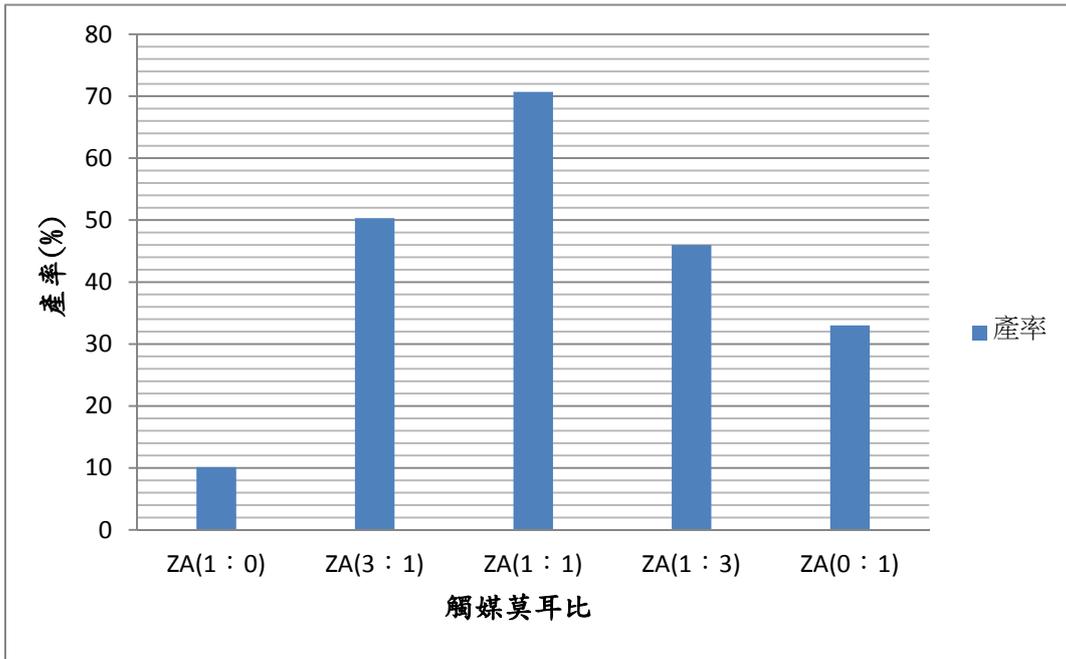


圖 4-5  $ZrO_2-Al_2O_3$  莫耳比對產率之影響(0.2g, 240°C, 3hr)

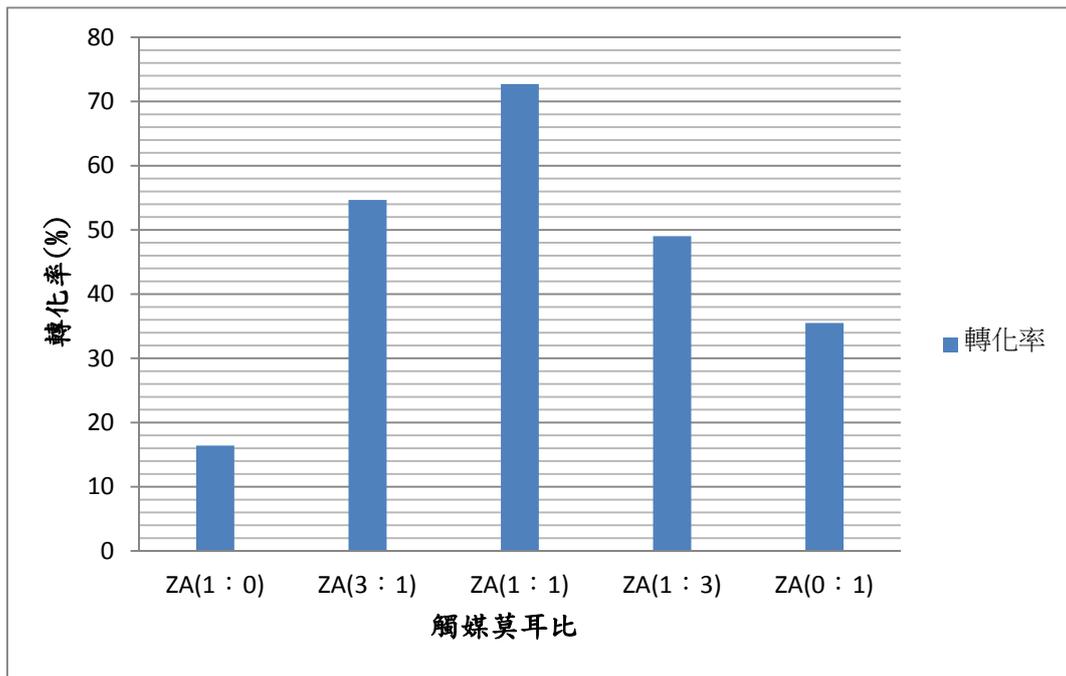


圖 4-6  $ZrO_2-Al_2O_3$  莫耳比對轉化率之影響(0.2g, 240°C, 3hr)

由圖 4-5 及圖 4-6 可以看出溫度再提升到 240 度下，其產率及轉化率再次的提升。

總結以 ZA 觸媒的反應，溫度由 220 度到 240 度的溫度改變，反應 3 小時，對 1,4-丁二醇脫水反應製備四氫呋喃的轉化率及產率的影響，可以看出提升溫度可以提高產率及轉化率，其結果如下表 4-4 及圖 4-7、圖 4-8 所示。

表 4-4 溫度 220 度~240 度反應 3hr 之產率及轉化率(ZA 觸媒 0.2g)

溫度 $ZrO_2-Al_2O_3$ 莫耳比	220 度		230 度		240 度	
	產率(%)	轉化率(%)	產率(%)	轉化率(%)	產率(%)	轉化率(%)
ZA(1 : 0)	4.38	8.75	5.77	12.83	10.14	16.41
ZA(3 : 1)	39.08	46.34	48.85	49.45	50.31	54.67
ZA(1 : 1)	42.42	47.05	66.14	66.83	70.71	72.73
ZA(1 : 3)	26.16	30.39	36.21	42.38	46	49.02
ZA(0 : 1)	19.31	22.11	25.86	29.89	33	35.51

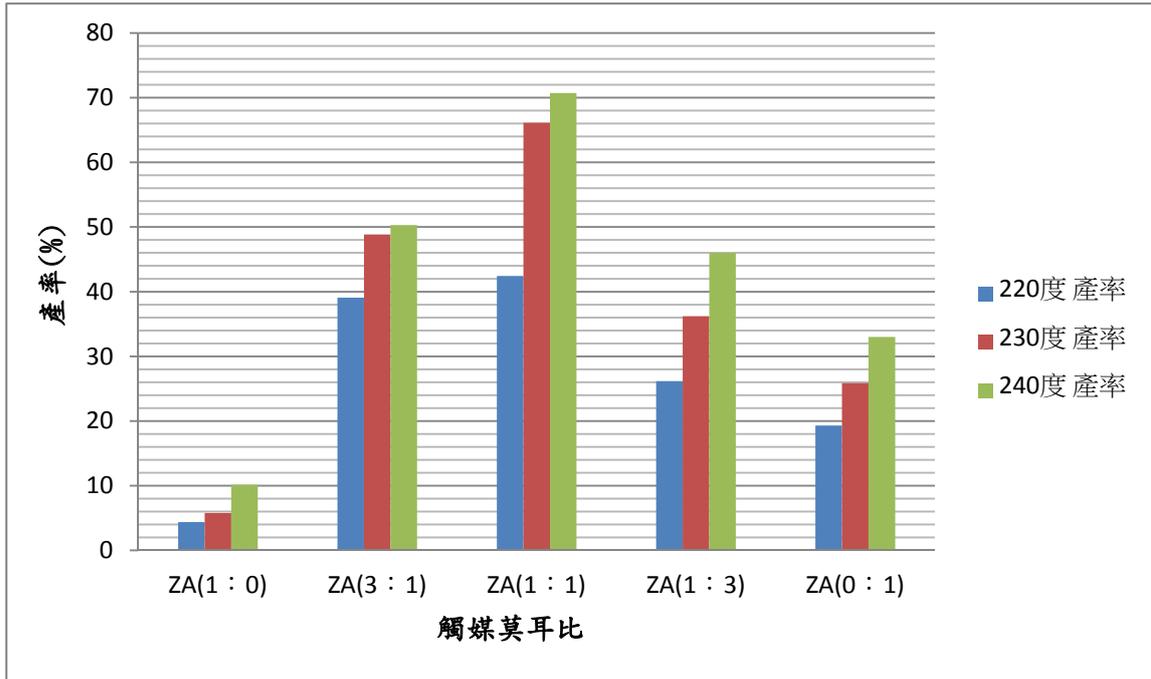


圖 4-7 溫度 220 度~240 度對產率之影響(ZA 觸媒 0.2g，3hr)

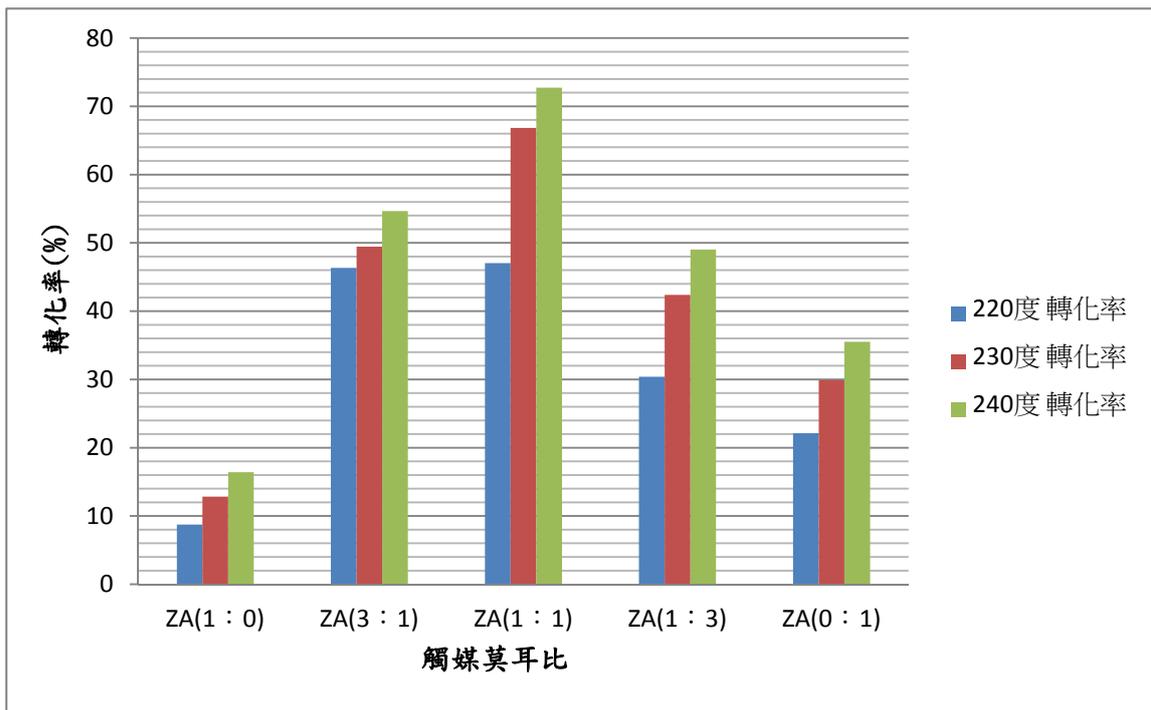


圖 4-8 溫度 220 度~240 度對轉化率之影響(ZA 觸媒 0.2g，3hr)

## (二)觸媒加倍對產率及轉化率的影響

由於為了提升產率及轉化率，本實驗在這部分將原先的觸媒量 0.2g 提升一倍到 0.4g，在溫度 220 度下反應 3 小時，並觀察是否觸媒加倍可以提高其產率及轉化率，結果如表 4-5 所示。

表 4-5 觸媒加倍對脫水反應之影響(0.4g，220°C，3hr)

ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 莫耳比	THF 產率(%)	1,4-丁二醇轉化率(%)
1 : 0	12.56	15.75
3 : 1	52.67	55.55
1 : 1	59.77	63.62
1 : 3	29.09	31.13
0 : 1	25.31	28.84

### 實驗條件

反應時間：3hr

純 BDO(ml)：55ml

觸媒重量：0.4g

反應溫度：220°C

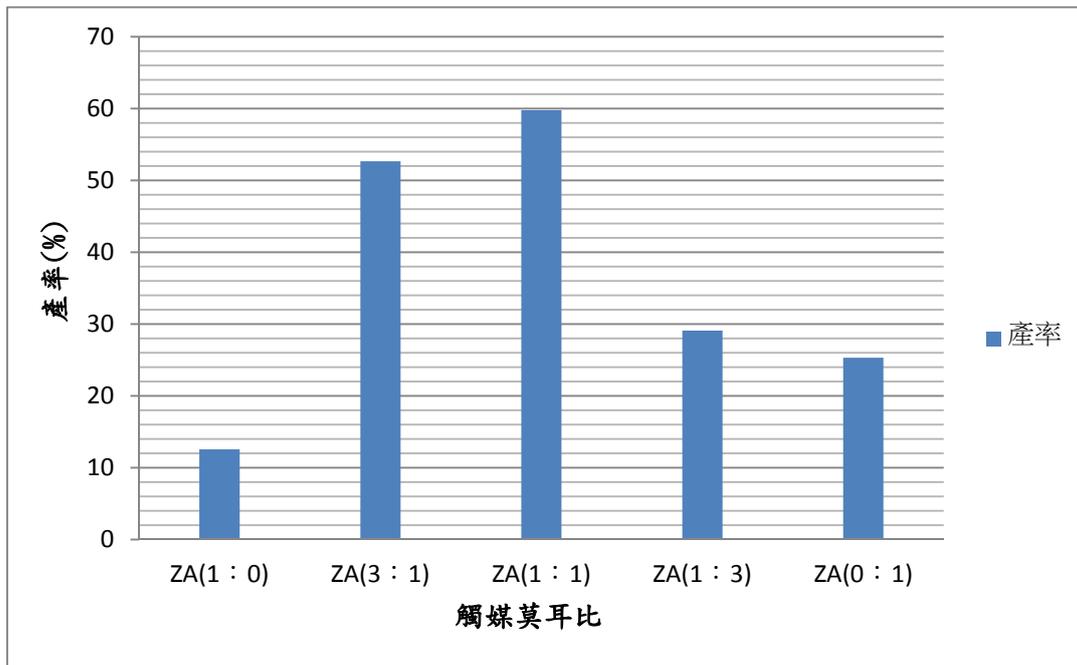


圖 4-9 觸媒加倍對產率之影響(0.4g, 220°C, 3hr)

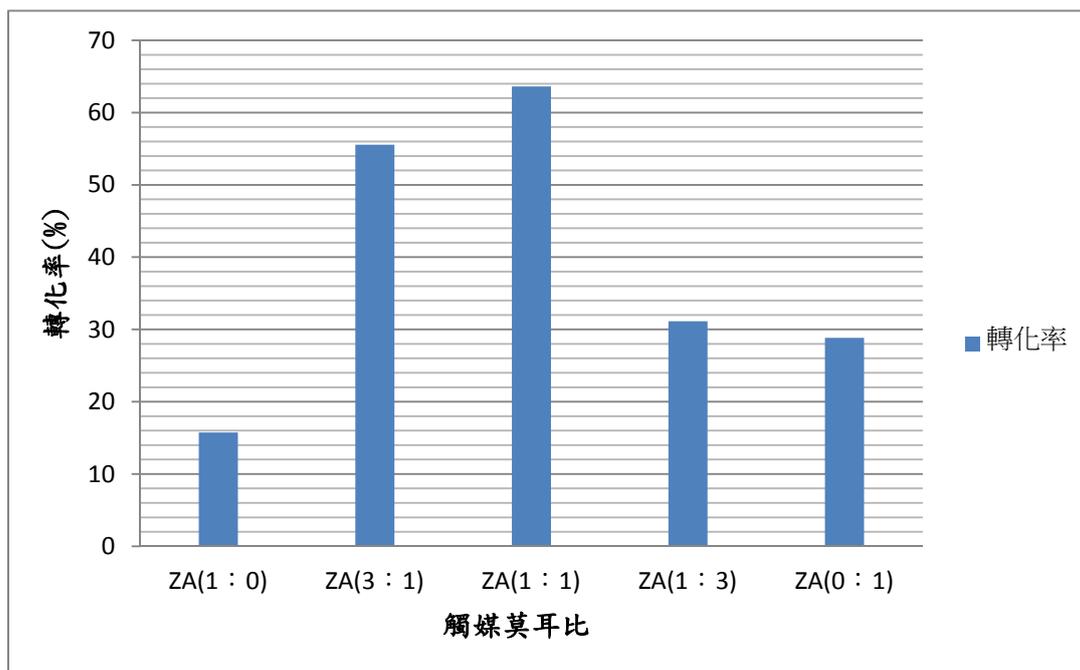


圖 4-10 觸媒加倍對轉化率之影響(0.4g, 220°C, 3hr)

由圖 4-9 及圖 4-10 對照前面的圖 4-1 及圖 4-2 可以看到觸媒加倍對 1,4-丁二醇脫水反應的產率及轉化率有所提升，所以觸媒加倍對我們的反應是有所幫助的。

總結觸媒由 0.2g 加倍到 0.4g，在溫度 220 度下反應 3 小時對 1,4-丁二醇脫水反應製備四氫呋喃的轉化率及產率的影響，可以看出加倍觸媒可以提高產率及轉化率，如下表 4-6 及圖 4-11、圖 4-12 所示：

表 4-6 觸媒 0.2g 及 0.4g 在 220 度下反應 3hr 之產率及轉化率

觸媒量 $ZrO_2-Al_2O_3$ 莫耳比	0.2g		0.4g	
	產率(%)	轉化率(%)	產率(%)	轉化率(%)
ZA(1 : 0)	4.38	8.75	12.56	15.75
ZA(3 : 1)	39.08	46.34	52.67	55.55
ZA(1 : 1)	42.42	47.05	59.77	63.62
ZA(1 : 3)	26.16	30.39	29.09	31.13
ZA(0 : 1)	19.31	22.11	25.31	28.84

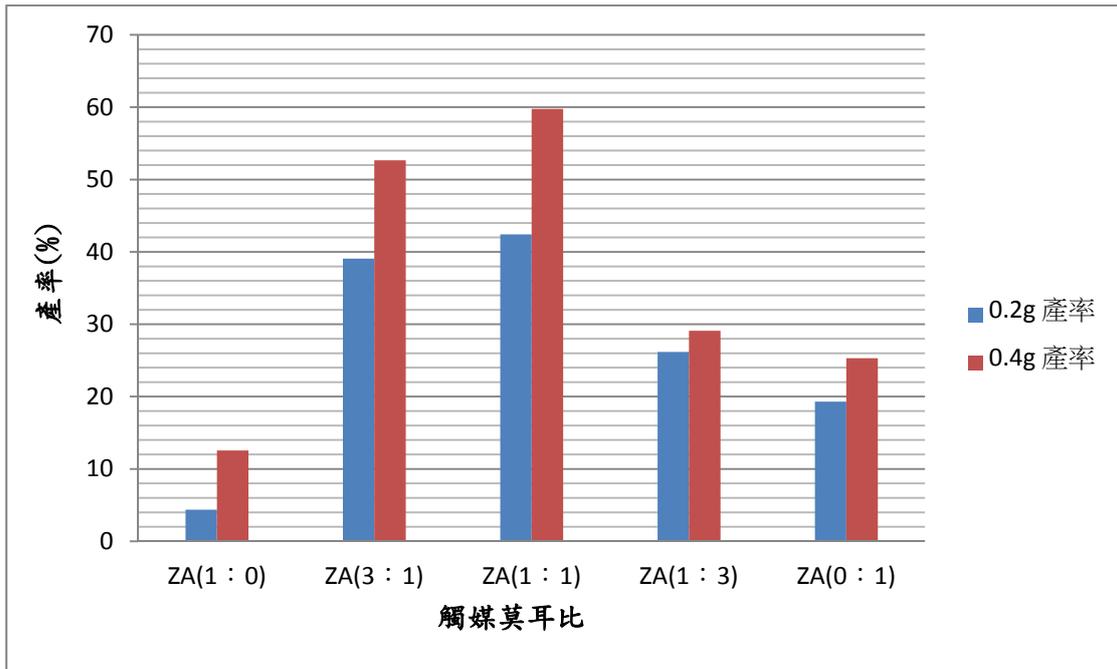


圖 4-11 觸媒 0.2g 和 0.4g 對產率之影響(220 度，3hr)

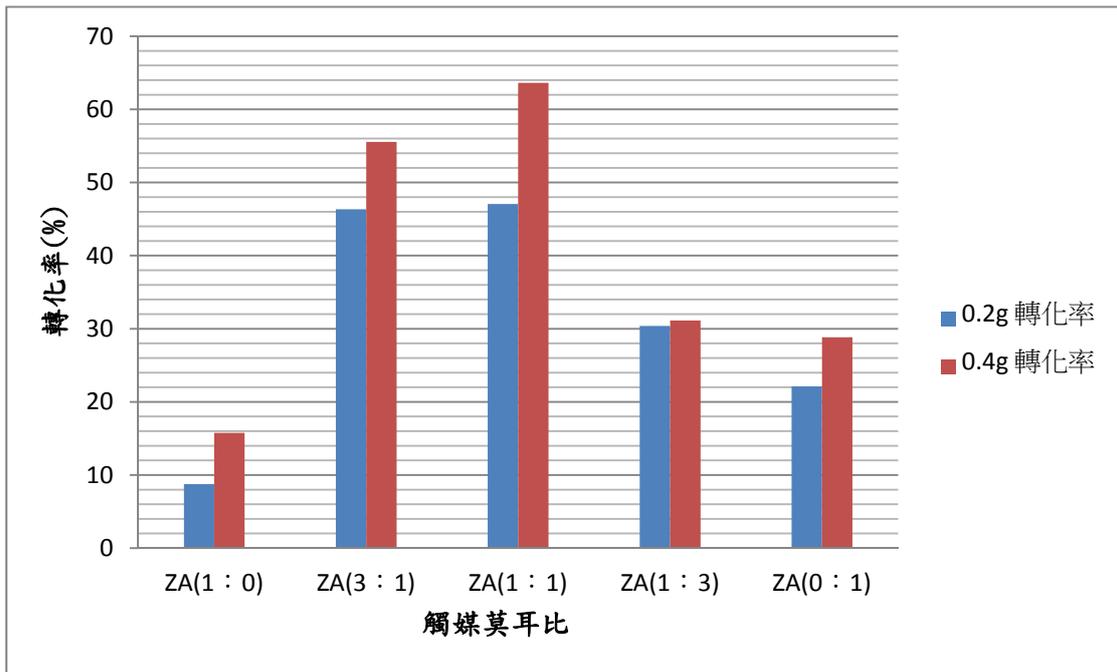


圖 4-12 觸媒 0.2g 和 0.4g 對轉化率之影響(220 度，3hr)

### (三)反應時間對產率及轉化率的影響

由於在 220 度下反應 3 小時所得到的產率及轉化率並不是說很好，所以在本節，此實驗以 ZA11 來做反應並且加長反應時間。本節以 (1)ZA11 在 220 度下反應加長時間(如表 4-7 所示)及(2)ZA11 在 240 度下加長時間(如表 4-8 所示)來探討加長時間對產率及轉化率的影響。

#### (1) ZA11 在 220 度下反應加長時間

表 4-7 反應時間對脫水反應之影響(ZA11，0.2g，220°C)

時間(hr)	THF 產率(%)	1,4-丁二醇轉化率(%)
3	42.42	47.05
6	65	69.44
9	75.29	77.29

#### 實驗條件

反應時間：3、6、9 hr	純 BDO(ml)：55ml
觸媒重量：ZA11(0.2g)	
反應溫度：220°C	

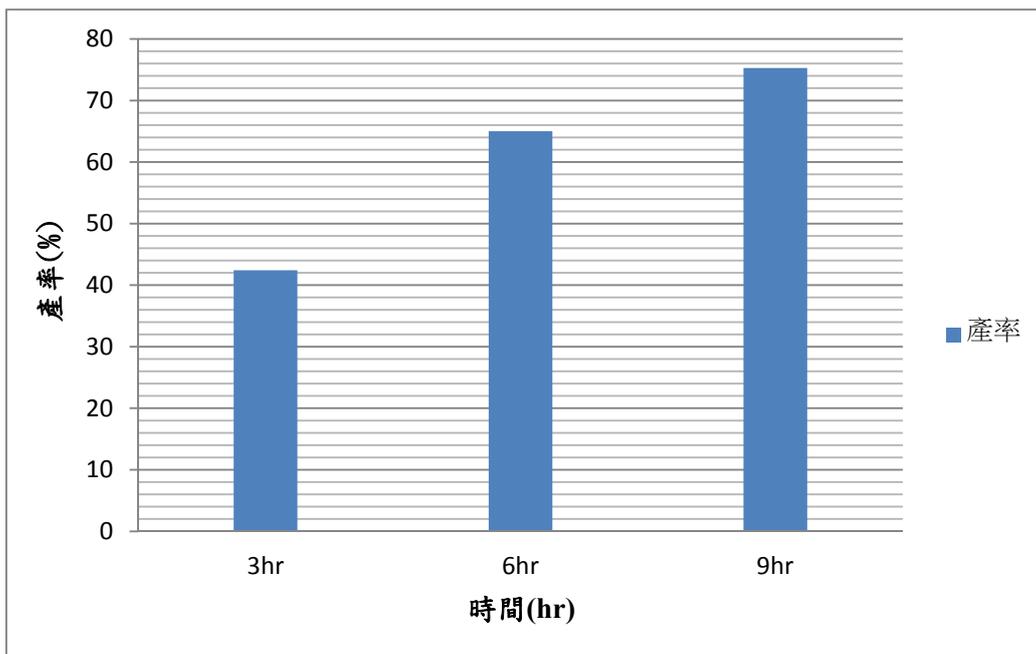


圖 4-13 反應時間對產率之影響(220 度，0.2g)

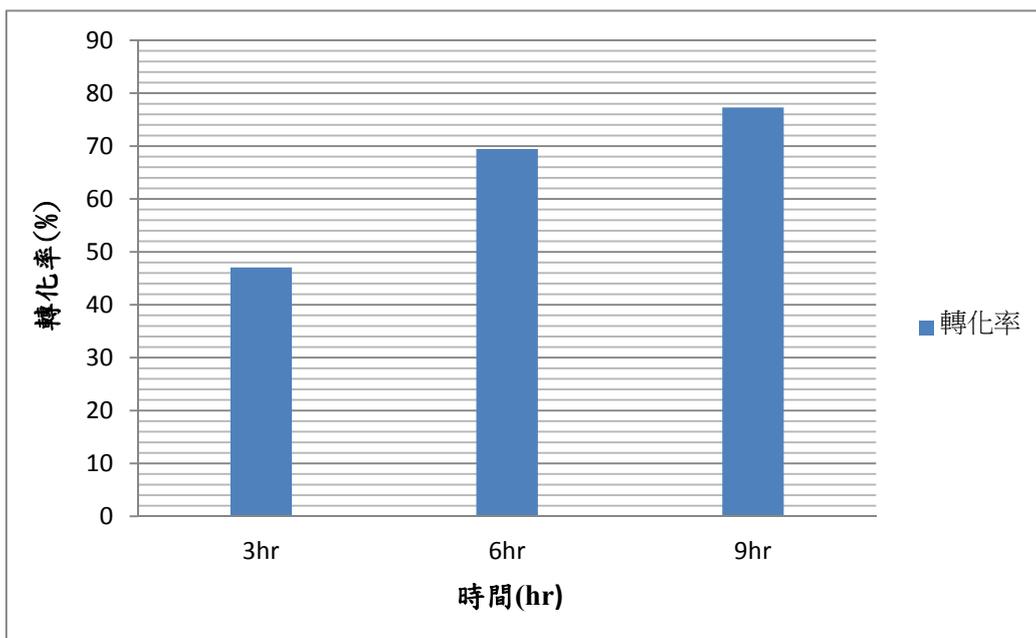


圖 4-14 反應時間對轉化率之影響(220 度，0.2g)

由圖 4-13 及圖 4-14 可以看到時間加長對 1,4-丁二醇脫水反應的產率及轉化率有所提升，因此得知加長時間對催化性能之提昇是有用的。

(2) ZA11 在 240 度下反應加長時間

表 4-8 反應時間對脫水反應之影響(ZA11, 0.2g, 240°C)

時間(hr)	THF 產率(%)	1,4-丁二醇轉化率(%)
3	70.71	72.73
6	74.84	76.02
9	82.2	86.32

實驗條件

反應時間：3、6、9 hr	純 BDO(ml)：55ml
觸媒重量：ZA11(0.2g)	
反應溫度：240°C	

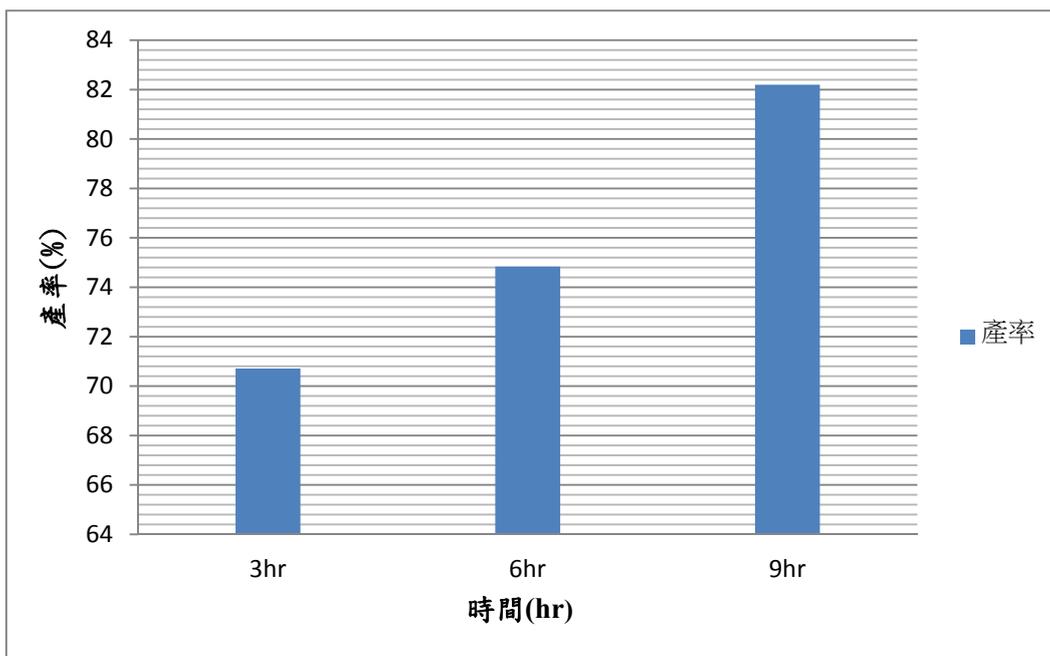


圖 4-15 反應時間對產率之影響(240 度，0.2g)

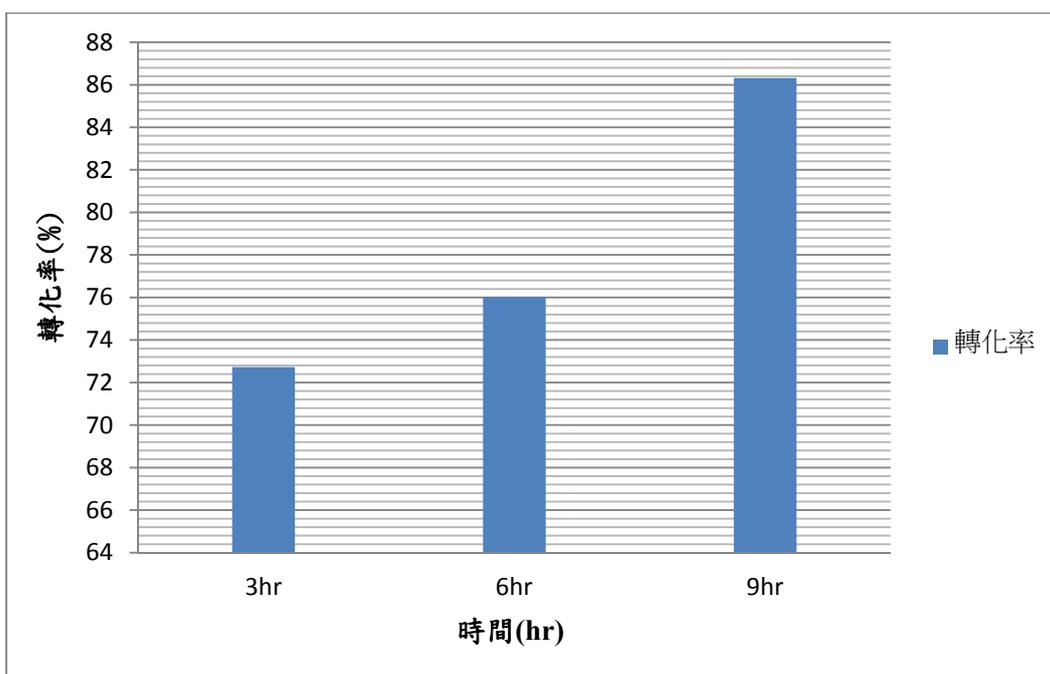


圖 4-16 反應時間對轉化率之影響(240 度，0.2g)

總結 ZA11 在 220 度和 240 度下加長時間對產率及轉化率都有所提高，這證實了拉長反應時間對產率及轉化率的增加是有效的。在 240 度 9 小時的產率及轉化率為最佳，分別為 82.2%、86.32%。

## 4.2.2 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 1,4-丁二醇脫水反應

### (一)反應溫度對產率及轉化率的影響

首先我們將反應溫度設定為 220 度，反應時間設定為 3 小時，本節是用另一種固體酸觸媒 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以各種不同比例(如表 4-9 第一欄所示)之條件下催化 1,4-丁二醇脫水反應，並探討在此條件下的反應性能，其結果如表 4-9 所示。

表 4-9 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 下莫耳比對脫水反應之影響(0.2g，220°C，3hr)

SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 莫耳比	THF 產率(%)	1,4-丁二醇轉化率(%)
1 : 0	9.47	15.25
3 : 1	25.93	30.94
1 : 1	38.75	43.48
1 : 3	41.54	46.36
0 : 1	19.31	22.11

### 實驗條件

反應時間：3hr

純 BDO(ml)：55ml

觸媒重量：0.2g

反應溫度：220°C

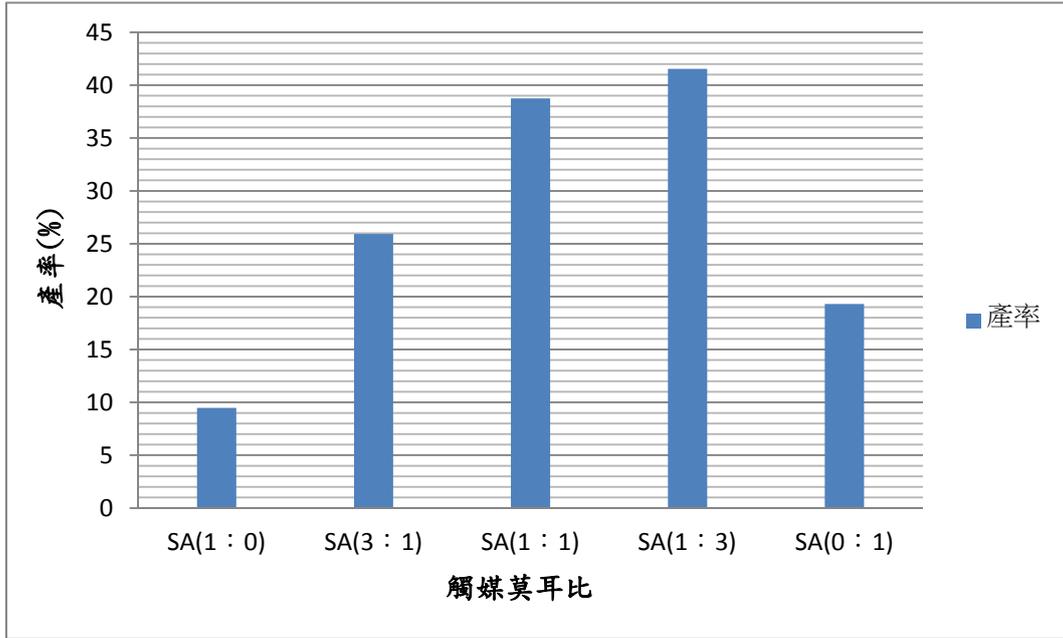


圖 4-17 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 莫耳比對產率之影響(0.2g，220°C，3hr)

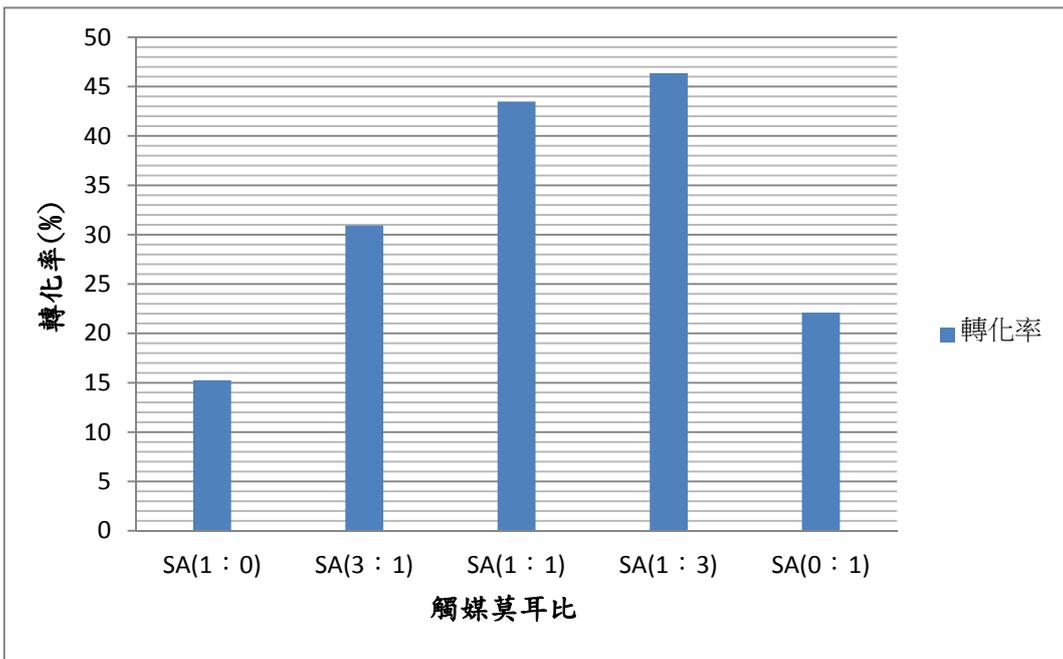


圖 4-18 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 莫耳比對轉化率之影響(0.2g，220°C，3hr)

由圖 4-17 及圖 4-18 可以看出 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化的產率及轉化率依序為 SA13>SA11>SA31>SA01>SA10，但是此反應條件下的產率及轉化率並非很好，因此我們再改變條件下去反應。

由於  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  在溫度 220 度下反應 3 小時的產率及轉化率並不是很好，所以在這邊我們依照前面  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的反應方式，將溫度提高到 230 度，一樣反應 3 小時下去看看溫度對產率及轉化率的影響，其結果如表 4-10 所示。

表 4-10  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  下莫耳比對脫水反應之影響(0.2g，230°C，3hr)

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比	THF 產率(%)	1,4-丁二醇轉化率(%)
1 : 0	12.24	18.85
3 : 1	31.24	36.73
1 : 1	42.27	47.64
1 : 3	47.72	53.85
0 : 1	25.86	29.89

#### 實驗條件

反應時間：3hr	純 BDO(ml)：55ml
觸媒重量：0.2g	
反應溫度：230°C	

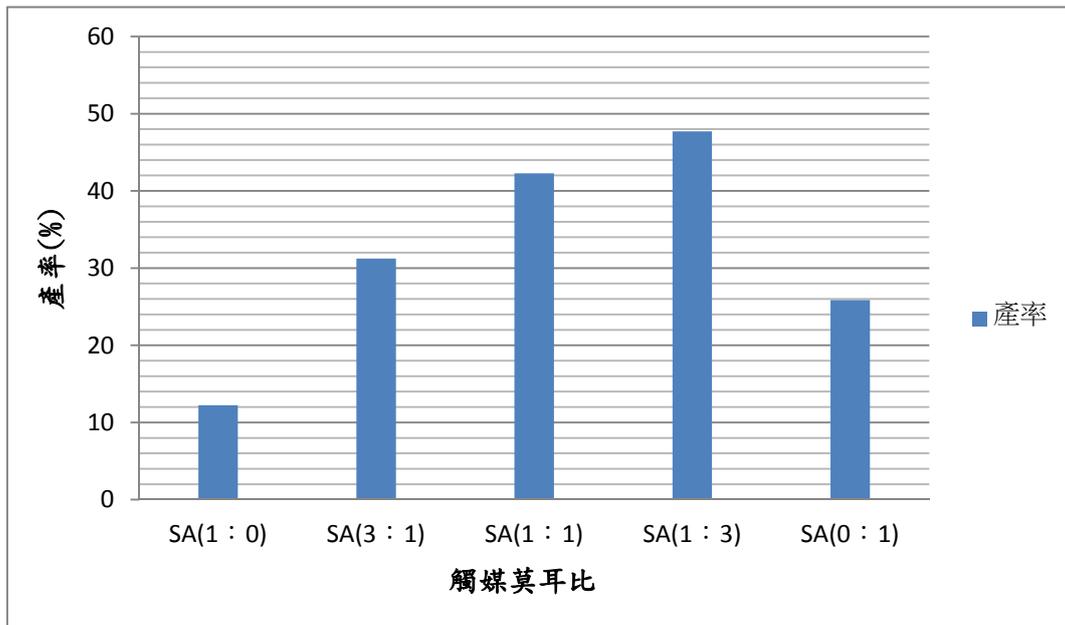


圖 4-19  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  莫耳比對產率之影響(0.2g, 230°C, 3hr)

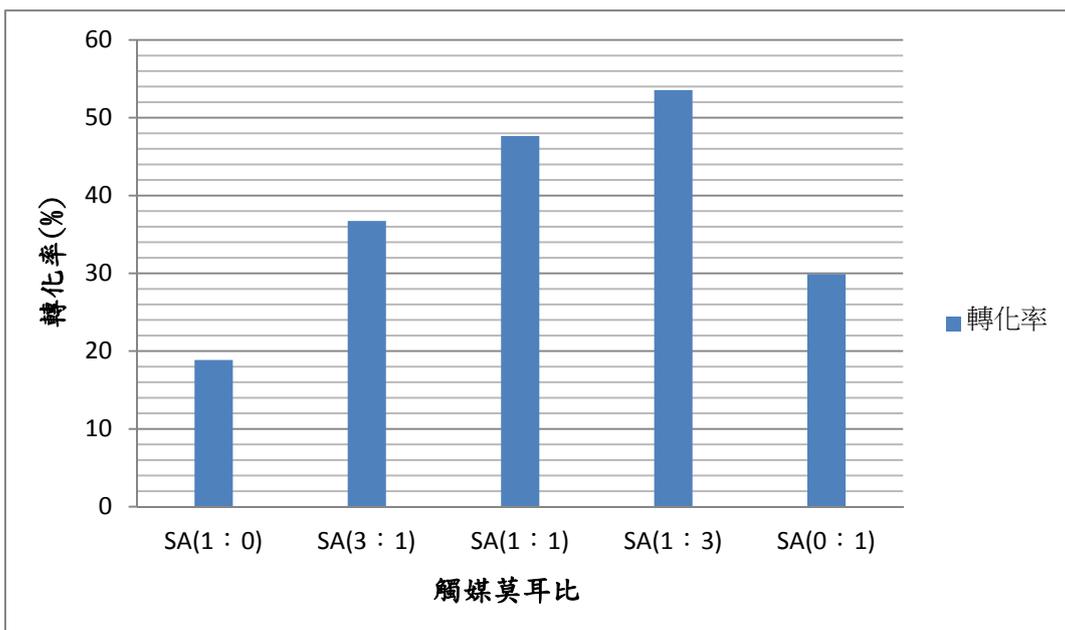


圖 4-20  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  莫耳比對轉化率之影響(0.2g, 230°C, 3hr)

由圖 4-19 及圖 4-20 可以看出溫度由 220 度提升為 230 度，其產率及轉化率有所提升。但由於此產率還沒有很高，因此再次提高溫度到 240 度。

在這邊我們再將溫度由 230 度升到 240 度，來探討是否對產率及轉化率有所影響，其結果如表 4-11 所示。

表 4-11 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 下莫耳比對脫水反應之影響(0.2g，240°C，3hr)

SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 莫耳比	THF 產率(%)	1,4-丁二醇轉化率(%)
1 : 0	17.59	20.57
3 : 1	40.13	47.28
1 : 1	51.4	57.83
1 : 3	59.51	66
0 : 1	33	35.51

#### 實驗條件

反應時間：3hr	純 BDO(ml)：55ml
觸媒重量：0.2g	
反應溫度：240°C	

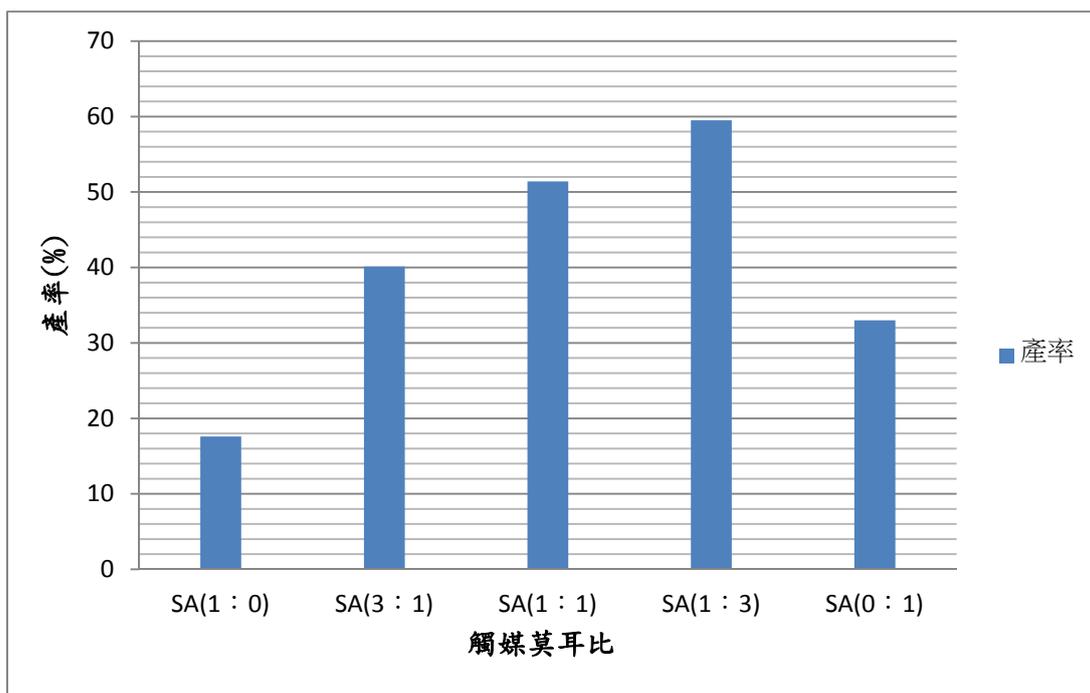


圖 4-21 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 莫耳比對產率之影響(0.2g, 240°C, 3hr)

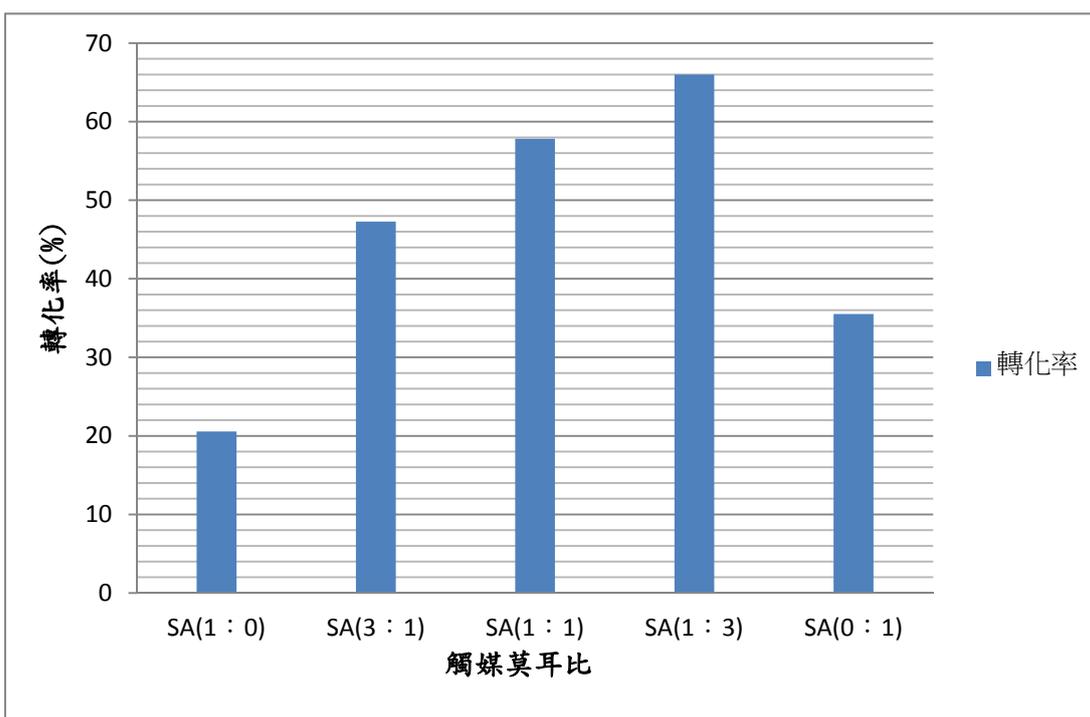


圖 4-22 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 莫耳比對轉化率之影響(0.2g, 240°C, 3hr)

圖 4-21 及圖 4-22 可以看出溫度由 230°C 提升到 240°C，產率及轉化率又再次的提升。

總結以 SA 觸媒的反應，溫度由 220 度到 240 度的溫度改變，反應 3 小時，對 1,4-丁二醇脫水反應製備四氫呋喃的轉化率及產率的影響，可以看出提升溫度可以提高產率及轉化率，如下表 4-12 及圖 4-23、圖 4-24 所示。

表 4-12 溫度 220 度~240 度反應 3hr 之產率及轉化率(SA 觸媒 0.2g)

溫度	220 度		230 度		240 度	
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 莫耳比	產率(%)	轉化率(%)	產率(%)	轉化率(%)	產率(%)	轉化率(%)
SA(1 : 0)	9.47	15.25	12.24	18.85	17.59	20.57
SA(3 : 1)	25.93	30.94	31.24	36.73	40.13	47.28
SA(1 : 1)	38.75	43.48	42.27	47.64	51.4	57.83
SA(1 : 3)	41.54	46.36	47.72	53.55	59.51	66
SA(0 : 1)	19.31	22.11	25.86	29.89	33	35.51

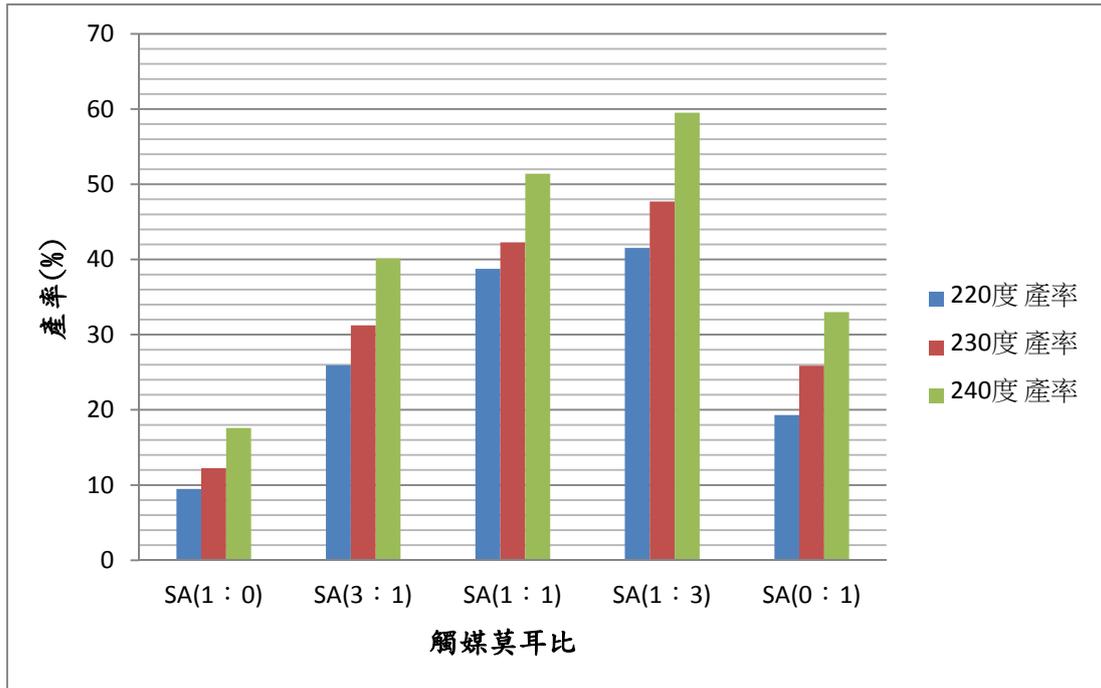


圖 4-23 溫度 220 度~240 度對產率之影響(SA 觸媒 0.2g，3hr)

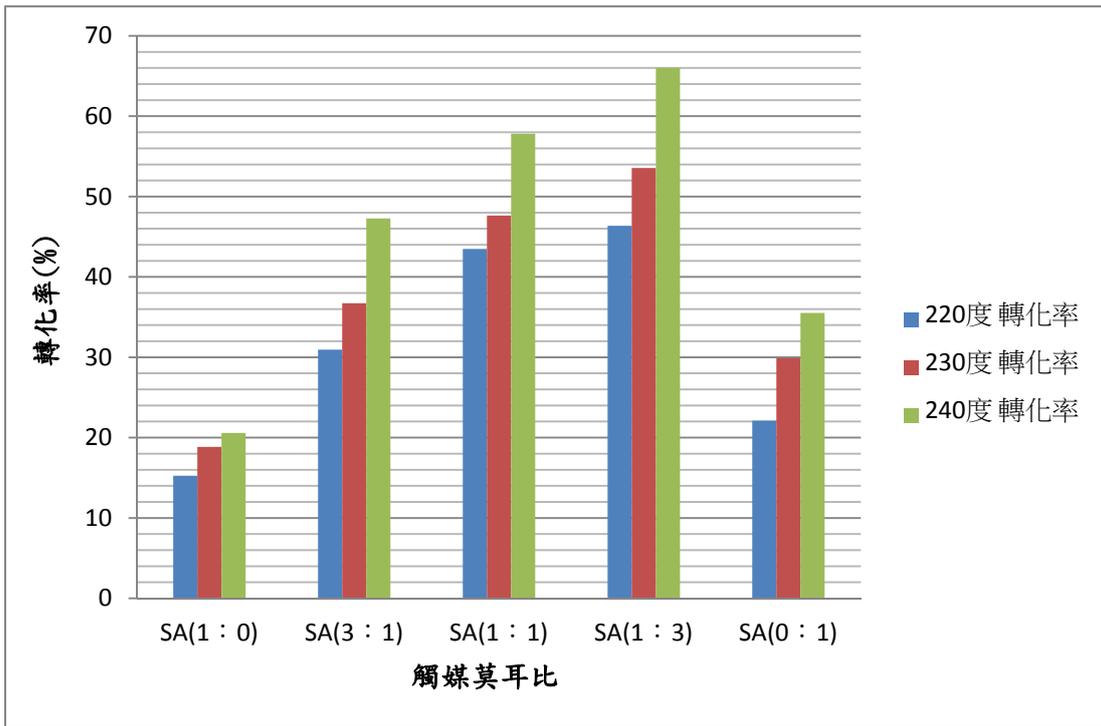


圖 4-24 溫度 220 度~240 度對轉化率之影響(SA 觸媒 0.2g，3hr)

## (二)觸媒加倍對產率及轉化率的影響

為了提升產率及轉化率，本實驗將原先的觸媒量由 0.2g 提升一倍到 0.4g，在溫度 220 度下反應 3 小時，並觀察是否觸媒加倍可以提高其產率及轉化率，其結果如表 4-13 所示。

表 4-13 觸媒加倍對脫水反應之影響(0.4g，220°C，3hr)

SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 莫耳比	THF 產率(%)	1,4-丁二醇轉化率(%)
1 : 0	12.46	16.27
3 : 1	32.92	38.85
1 : 1	42.88	47.08
1 : 3	47.21	52.73
0 : 1	25.31	28.84

### 實驗條件

反應時間：3hr

純 BDO(ml)：55ml

觸媒重量：0.4g

反應溫度：220°C

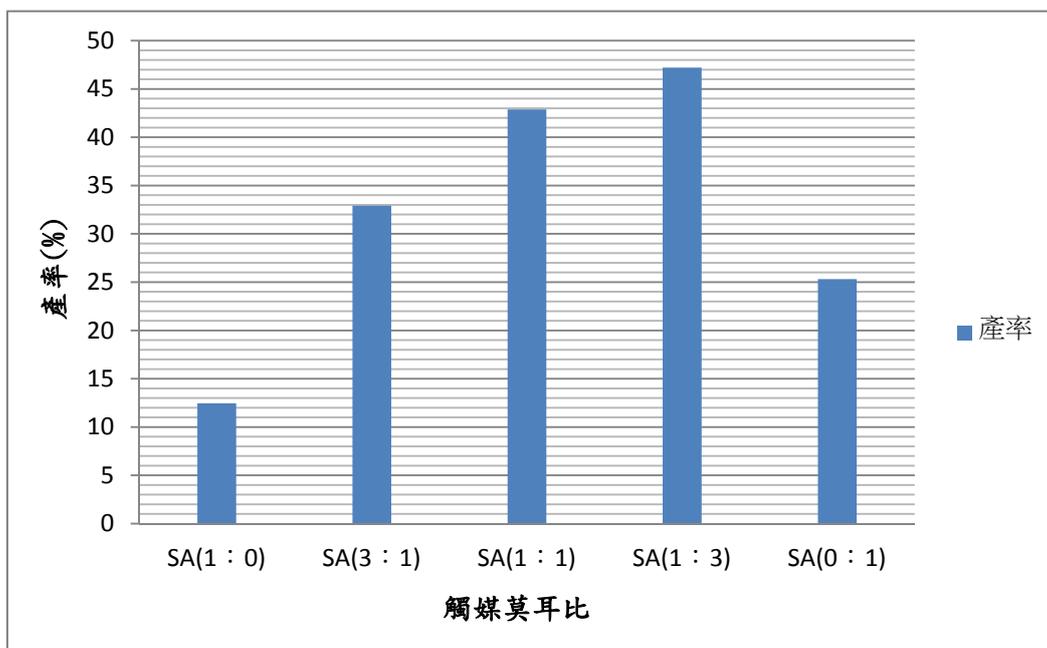


圖 4-25 觸媒加倍對產率之影響(0.4g, 220°C, 3hr)

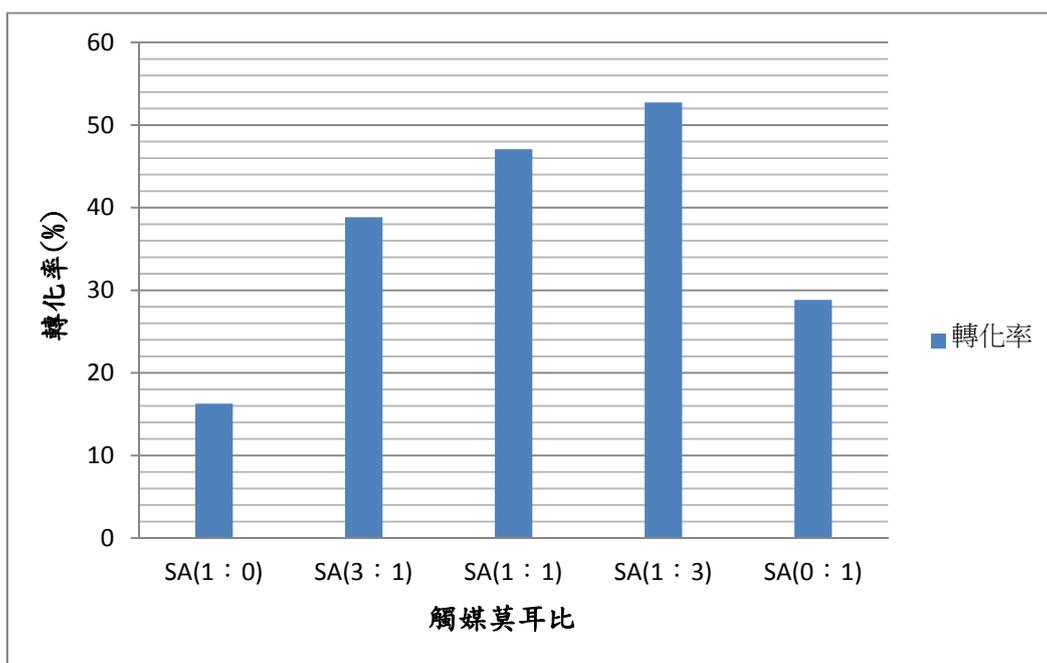


圖 4-26 觸媒加倍對轉化率之影響(0.4g, 220°C, 3hr)

由圖 4-25 及圖 4-26 對照前面的圖 4-17 及圖 4-18 可以看到觸媒加倍對 1,4-丁二醇脫水反應的產率及轉化率有所提升，所以得知觸媒加倍對我們的反應是有所幫助的。

總結 SA 觸媒由 0.2g 加倍到 0.4g 在溫度 220 度下反應 3 小時對 1,4-丁二醇脫水反應製備四氫呋喃的轉化率及產率的影響，可以看出加倍觸媒可以提高產率及轉化率，如下表 4-14 及圖 4-27、圖 4-28 所示：

表 4-14 觸媒 0.2g 及 0.4g 在 220 度下反應 3hr 之產率及轉化率

觸媒量	0.2g		0.4g	
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 莫耳比	產率(%)	轉化率(%)	產率(%)	轉化率(%)
SA(1 : 0)	9.47	15.25	12.46	16.27
SA(3 : 1)	25.93	30.94	32.92	38.85
SA(1 : 1)	38.75	43.48	42.88	47.08
SA(1 : 3)	41.54	46.36	47.21	52.73
SA(0 : 1)	19.31	22.11	25.31	28.84

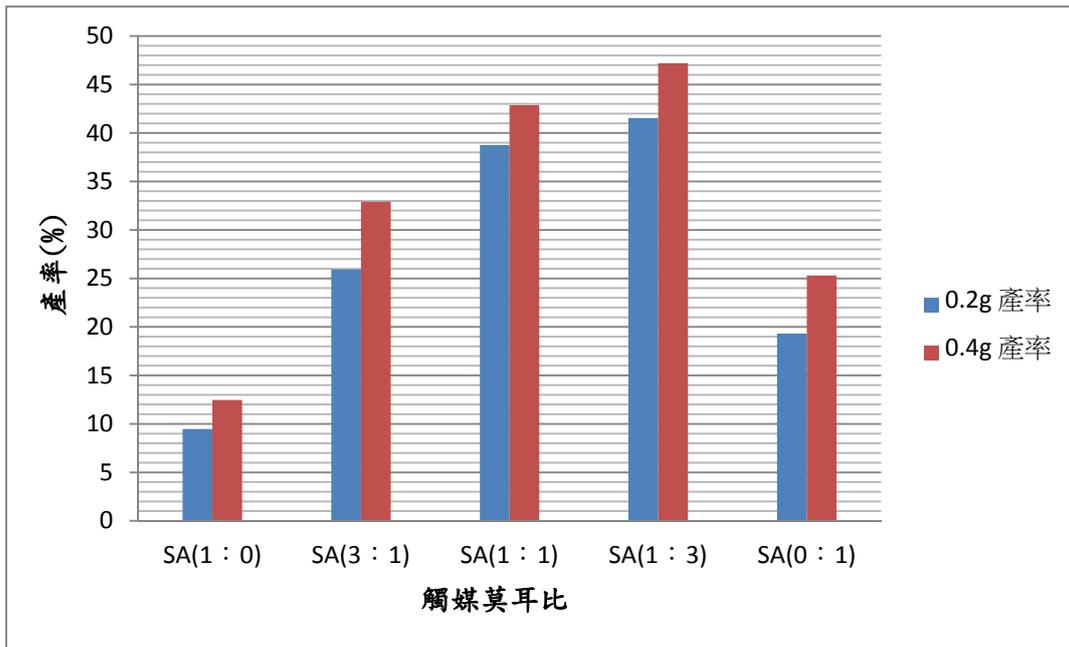


圖 4-27 觸媒 0.2g 和 0.4g 對產率之影響(220 度，3hr)

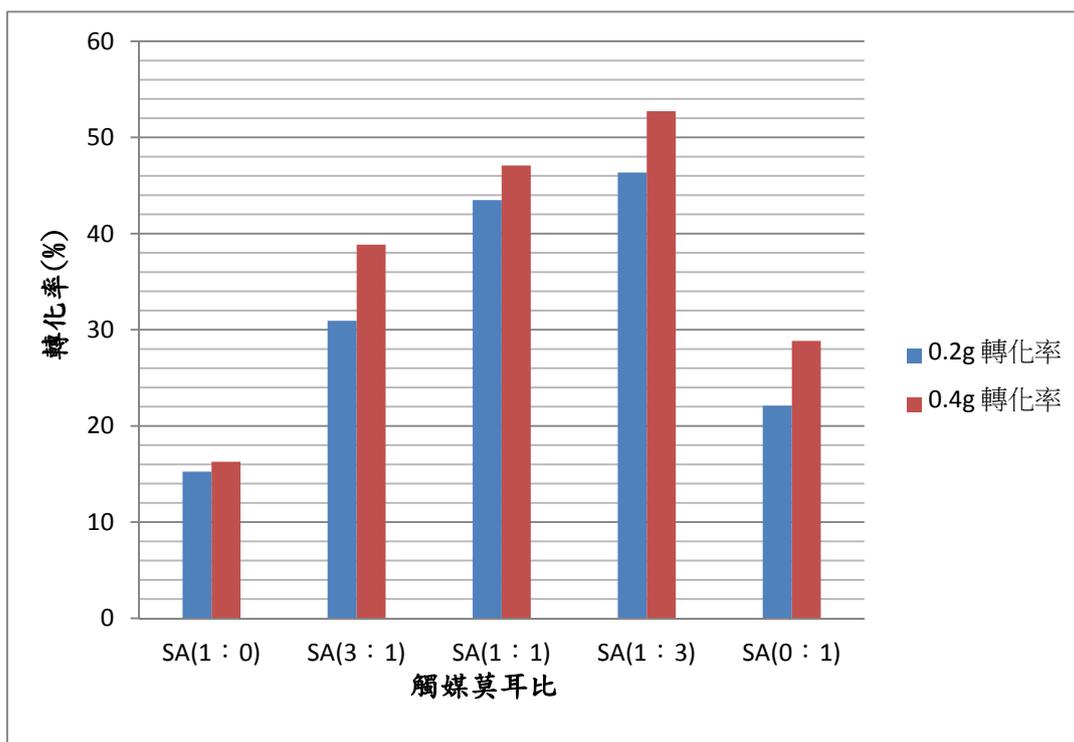


圖 4-28 觸媒 0.2g 和 0.4g 對轉化率之影響(220 度，3hr)

### (三)反應時間對產率及轉化率的影響

由於在 220 度下反應 3 小時所得到的產率及轉化率並不是說很好，所以在本節，以 SA13 在 240 度，並且加長我們的反應時間下去反應，來探討加長時間對產率及轉化率的影響，其結果如表 4-15 所示。

表 4-15 反應時間對脫水反應之影響(SA13，0.2g，240°C)

時間(hr)	THF 產率(%)	1,4-丁二醇轉化率(%)
3	59.51	66
6	75.08	79.19
9	83.66	88.5

#### 實驗條件

反應時間：3、6、9 hr	純 BDO(ml)：55ml
觸媒重量：SA13(0.2g)	
反應溫度：240°C	

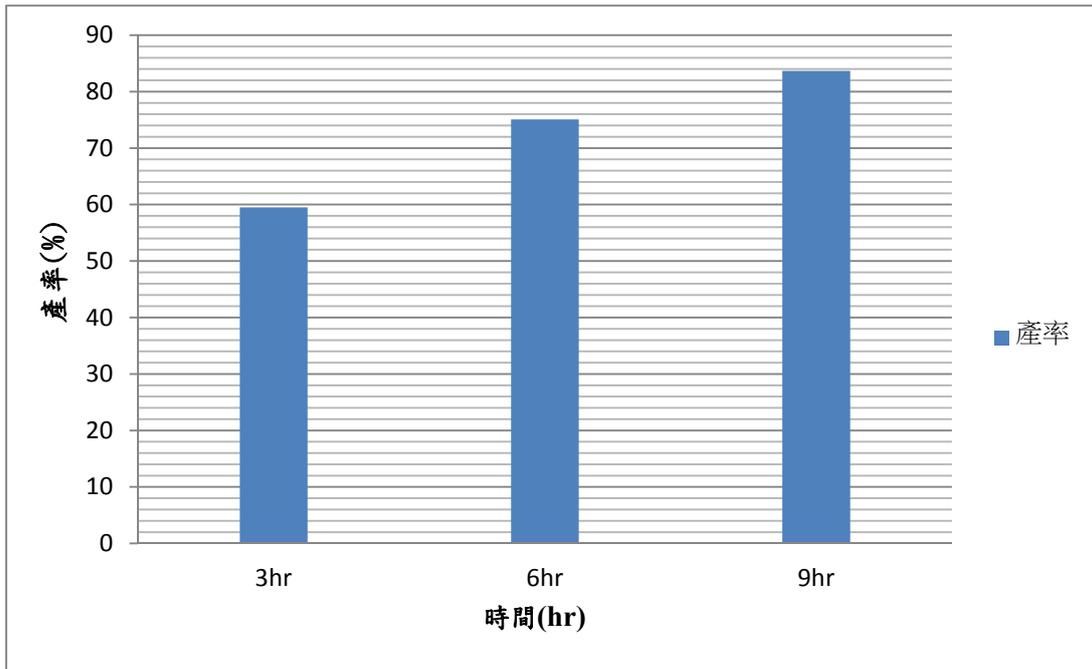


圖 4-29 反應時間對產率之影響(240 度，0.2g)

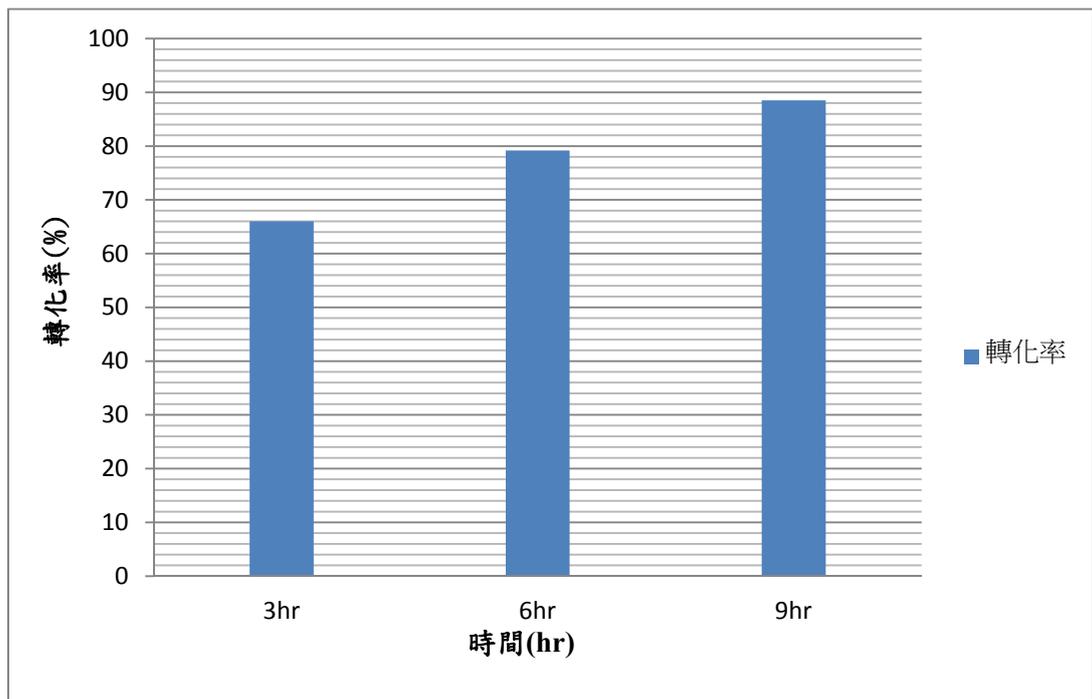


圖 4-30 反應時間對轉化率之影響(240 度，0.2g)

由圖 4-29 及圖 4-30 可以看出增長時間對反應的轉化率及產率都有所提升，時間增長到 9hr 時，產率為 83.66%、轉化率為 88.5%。

由於 ZA11(0.2g)及 SA13(0.2g)在 240 度下反應 9 小時的產率未達到 90%，所以在這邊我們把觸媒由 0.2g 加倍至 0.4g，在 240 度下反應 9 小時，看看是否能將產率提升到 90%。其結果如表 4-16 及圖 4-31 所示。

表 4-16 ZA11 及 SA13 觸媒加倍的影響(0.4g，240°C，9hr)

觸媒	THF 產率(%)	1,4-丁二醇轉化率(%)
ZA11	90.06	91.00
SA13	96.41	97.98

實驗條件

反應時間：9 hr	純 BDO(ml)：55ml
觸媒重量：0.4g	
反應溫度：240°C	

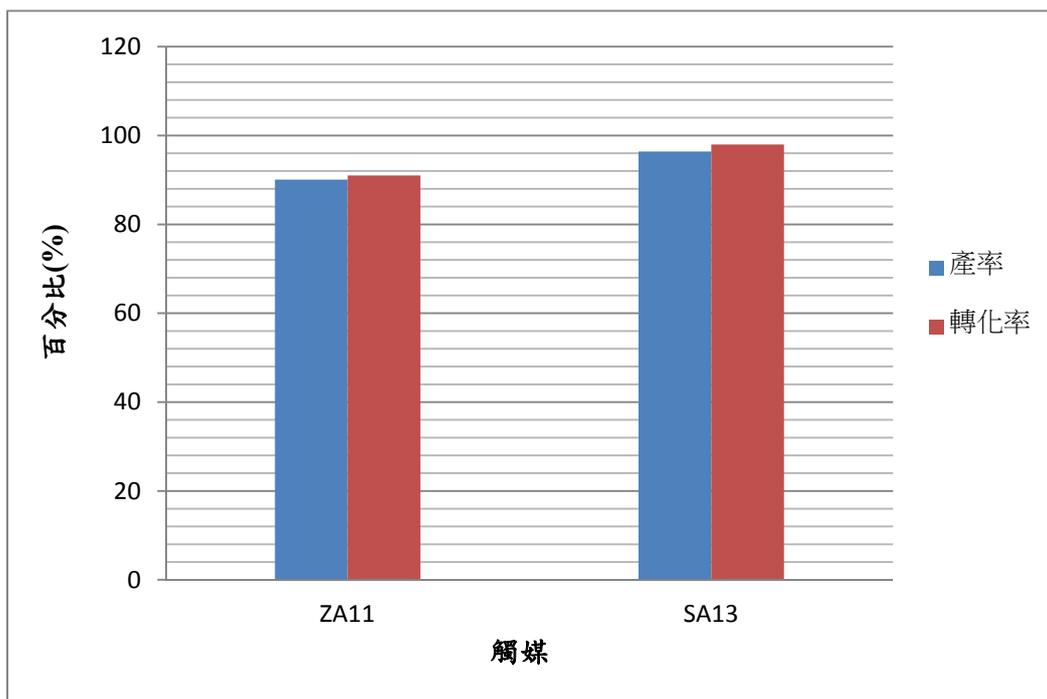


圖 4-31 ZA11 及 SA13 觸媒加倍的影響(0.4g，240°C，9hr)

由圖 4-31，可以清楚看見 ZA11 及 SA13 再觸媒加倍後，反應溫度 240 度，反應時間 9 小時，其產率都有達到我們所理想的目標，分別為 90.06%、96.41%。

### 4.3 觸媒之 BET 分析

本實驗用比表面積與孔洞測定儀(BET)測定，探討混合金屬氧化物莫耳比對比表面積的影響。

#### 4.3.1 $ZrO_2-Al_2O_3$ 之 BET 分析

本節將  $ZrO_2-Al_2O_3$  觸媒去做 BET 分析，其結果如圖 4-32 及表 4-17 所示。

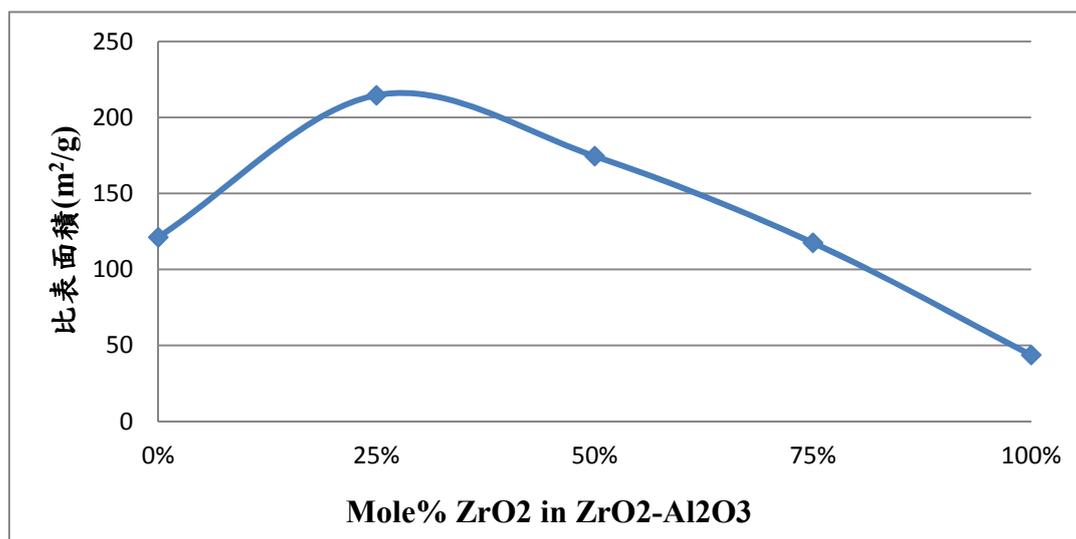


圖 4-32 不同莫耳比的  $ZrO_2-Al_2O_3$  之比表面積

表 4-17  $ZrO_2-Al_2O_3$  不同莫耳比之比表面積

ZrO <sub>2</sub> mole%	100	75	50	25	0
比表面積 m <sup>2</sup> /g	43.6405	117.5546	174.5567	214.5810	121.1578

## 4.4 觸媒之 XRD 分析

將本實驗的觸媒去進行 XRD 分析，並探討其結果

### 4.4.1 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒之 XRD 分析

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的分析結果如圖 4-33 所示。

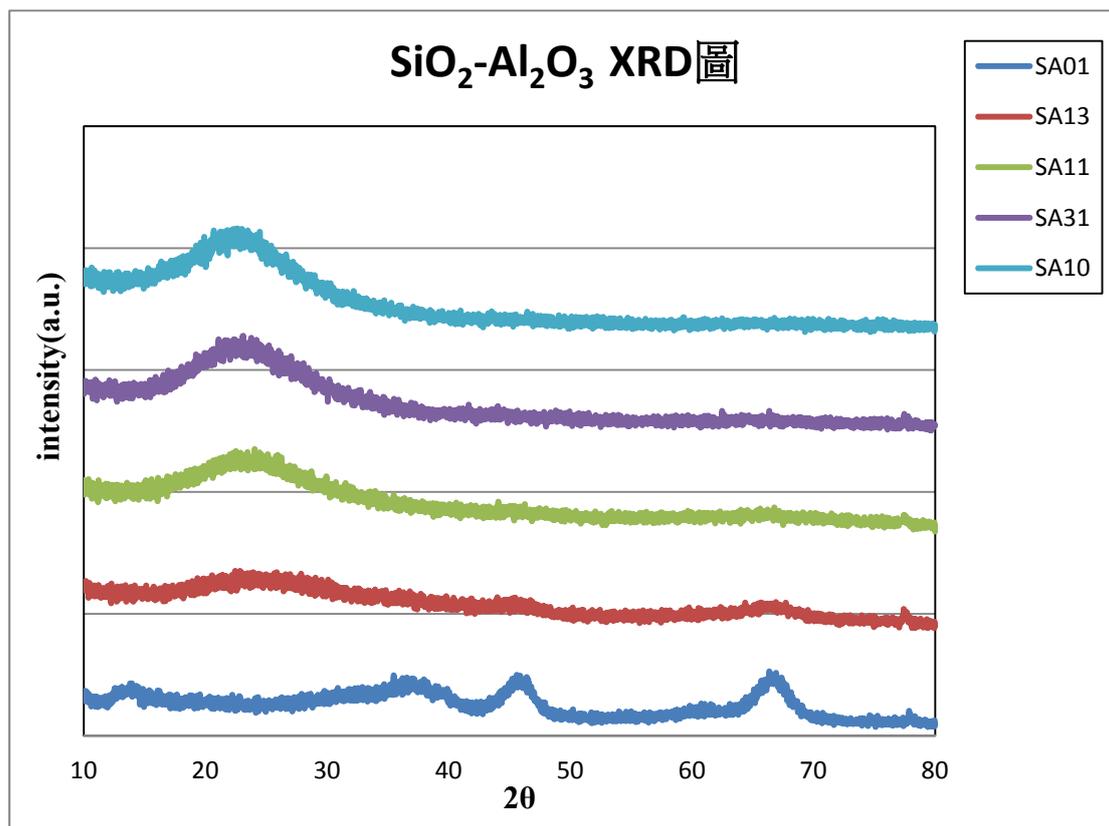


圖 4-33 不同莫耳比的  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  之 XRD 圖譜

$\text{Al}_2\text{O}_3$  晶格繞射峰不是很明顯(本實驗是使用  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )，再加入  $\text{SiO}_2$  後其晶格受到破壞，轉變為 amorphous 相，如 SA13、SA11、SA31。

#### 4.4.2 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒之 XRD 分析

$\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的分析結果如圖 4-34 所示。

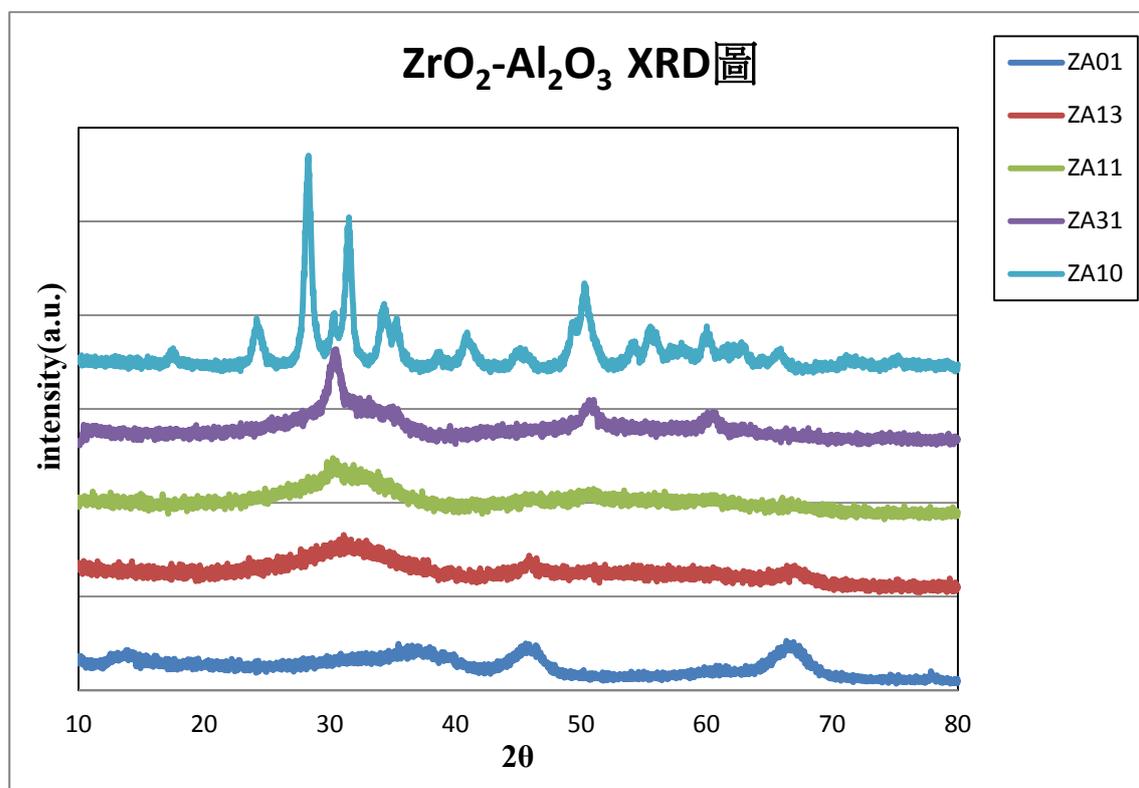


圖 4-34 不同莫耳比的  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  之 XRD 圖譜

圖 4-34 所示， $\text{ZrO}_2$  的晶體結構為 monoclinic 相( $2\theta = 26^\circ$ 、 $29^\circ$ 、 $31^\circ$ 、 $40^\circ$ 、 $50^\circ$ 、 $53^\circ$ 及  $55^\circ$ )，其中還有些許的 tetragonal 相( $2\theta = 30^\circ$ 、 $35^\circ$ 及  $62^\circ$ )。而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶格繞射峰不是很明顯，所以  $\text{ZrO}_2$  加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  後，兩雙金屬氧化物互相作用，其  $\text{ZrO}_2$  特徵峰開始消失，晶相則變為 amorphous 相，如 ZA13、ZA11 沒有晶相產生。

## 4.5 觸媒之 EDS 分析

EDS 是利用電子撞擊樣品所釋放出之 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 分析所得。

### 4.5.1 ZrO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒之 EDS 分析

將 ZrO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 去做 EDS 分析，結果如表 4-18 所示。

表 4-18 ZrO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之 EDS 結果

觸媒種類	Atomic%		
	Zr	Al	O
ZA01	0%	34.38%	65.62%
ZA13	18.09%	20.29%	61.62%
ZA11	27.23%	8.65%	64.11%
ZA31	39.49%	5.37%	55.15%
ZA10	35.12%	0%	64.88%

在測 EDS 時所測的表面元素可能分布不均，所以造成元素比例有所誤差。

## 4.5.2 SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒之 EDS 分析

將 SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 去做 EDS 分析，結果如表 4-19 所示。

表 4-19 SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之 EDS 結果

觸媒種類	Atomic%		
	Si	Al	O
SA01	0%	34.38%	65.62%
SA13	13.19%	15.44%	71.37%
SA11	19.23%	10.08%	70.69%
SA31	31.56%	1.7%	66.74%

表 4-18 可以看出 EDS 分析 SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的元素比並不太一樣，原因可能是 Al 沒有完全覆在 Si 表面上，所以造成元素比不太相同。

## 4.6 觸媒之 SEM 分析

本實驗利用系上的 TFSEM，所用儀器之機型為 JOEL TEM-2100。

在不同倍率下所拍攝的圖片，來觀察觸媒在不同莫耳比以何種型態顯現。

### 4.6.1 $ZrO_2$ - $Al_2O_3$ 觸媒之 SEM 分析

圖 4-35 至圖 4-44 是空氣煅燒(500°C 下)的  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  觸媒之 SEM 圖，由放大倍率的圖中，可以清楚看到觸媒呈現出許多球型態，擁有許多微小的顆粒形狀，這些顆粒可能是由更小的顆粒所組成。圖中也可以觀察到觸媒之間有許多的空隙存在，這樣可以增加反應物接觸觸媒的表面積，並提高反應的效果。

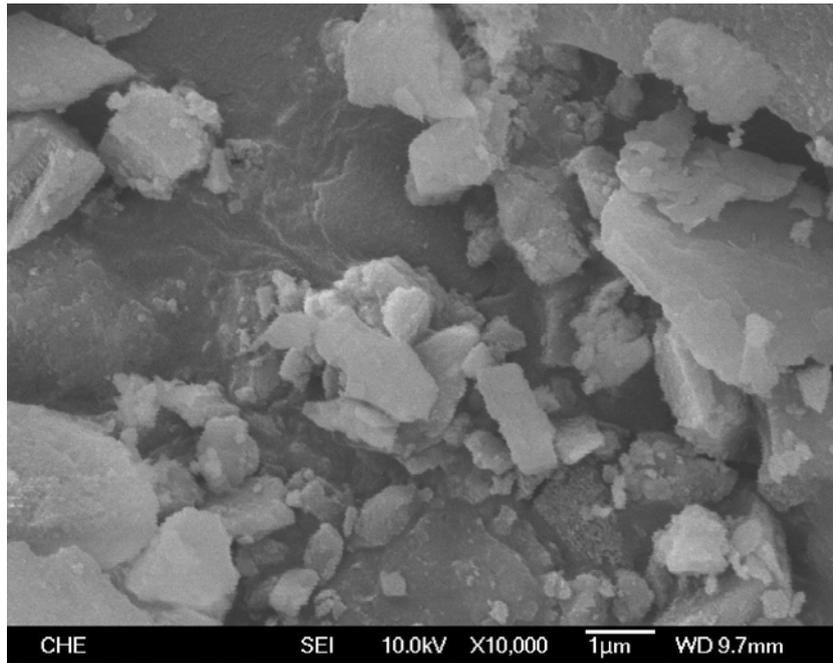


圖 4-35 ZrO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=0:1 觸媒之 SEM 圖(X 10000)

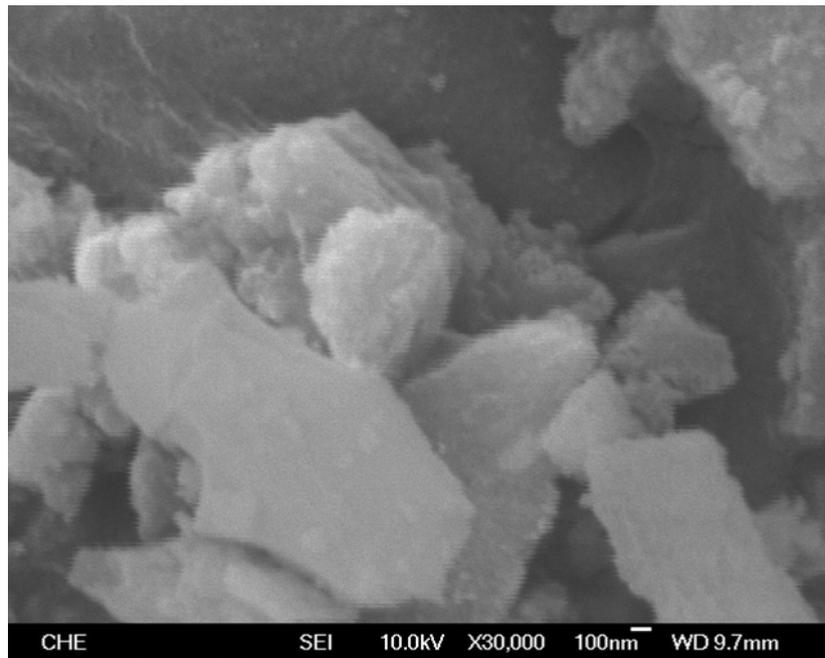


圖 4-36 ZrO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=0:1 觸媒之 SEM 圖(X 30000)

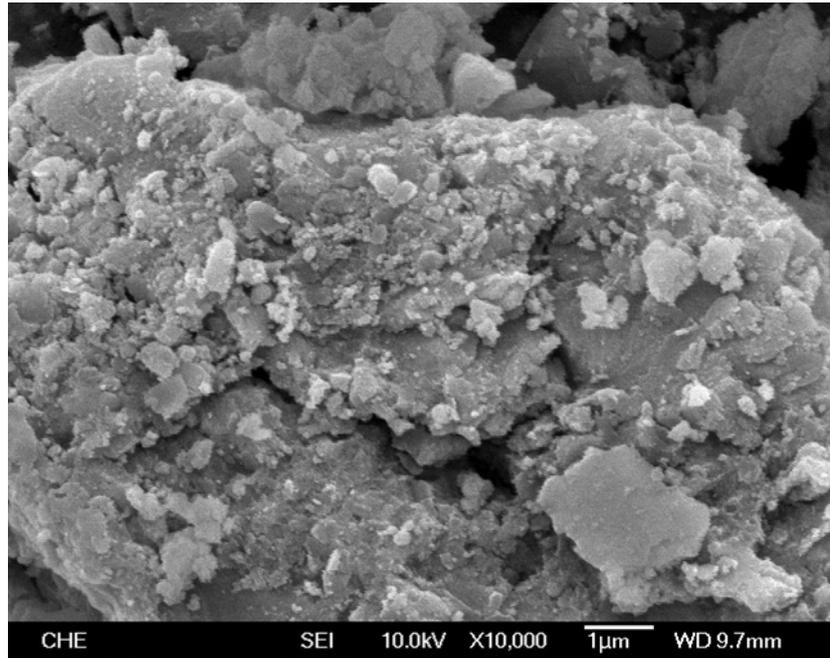


圖 4-37 ZrO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:3 觸媒之 SEM 圖(X 10000)

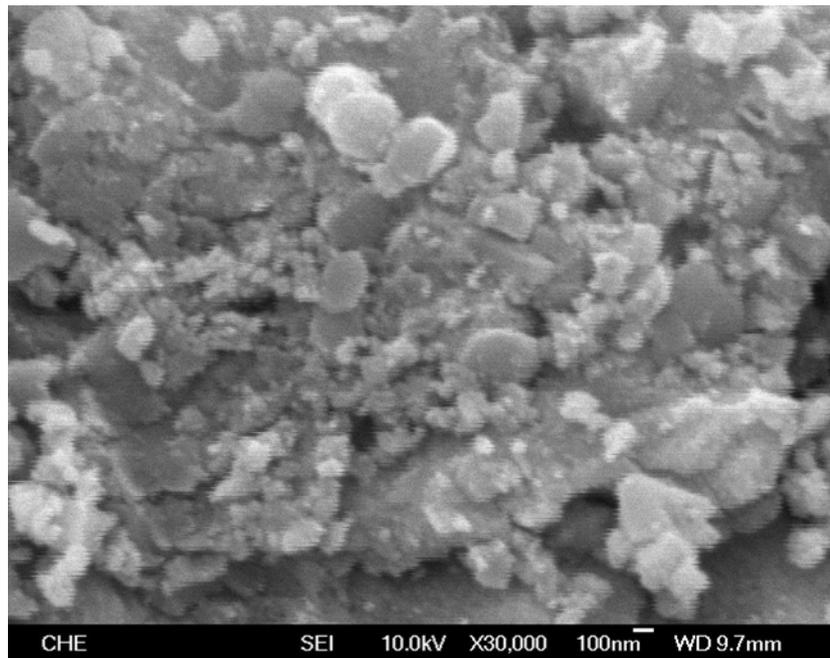


圖 4-38 ZrO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:3 觸媒之 SEM 圖(X 30000)

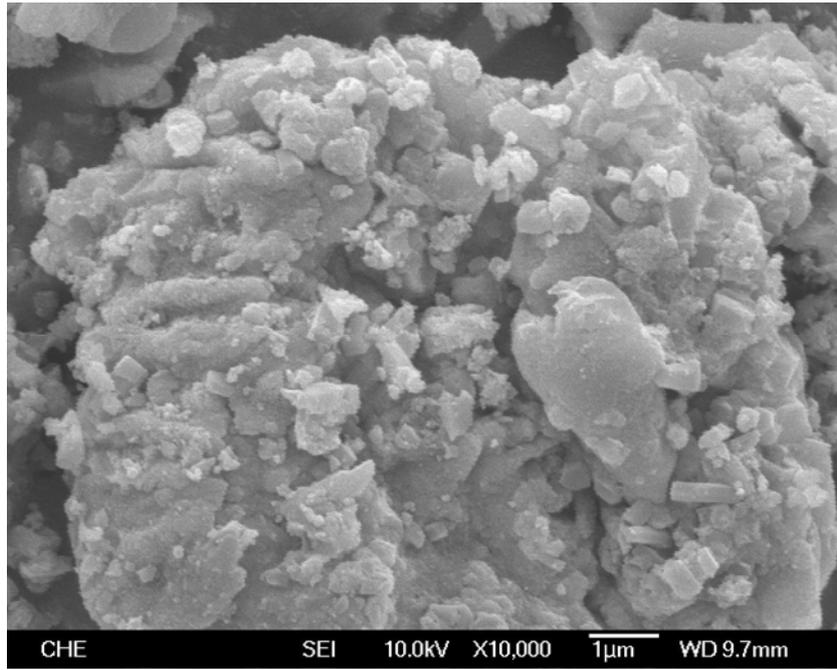


圖 4-39 ZrO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:1 觸媒之 SEM 圖(X 10000)

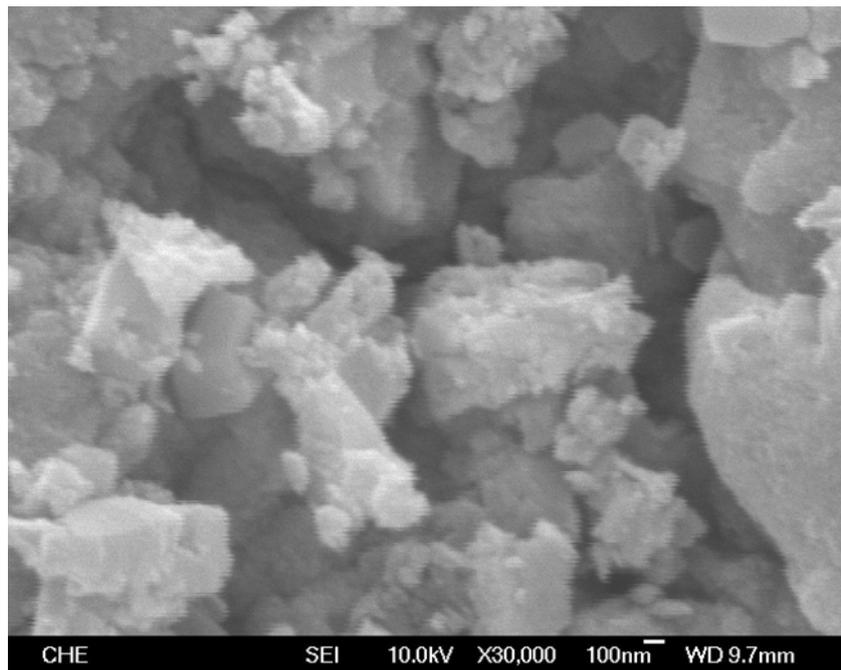


圖 4-40 ZrO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:1 觸媒之 SEM 圖(X 30000)

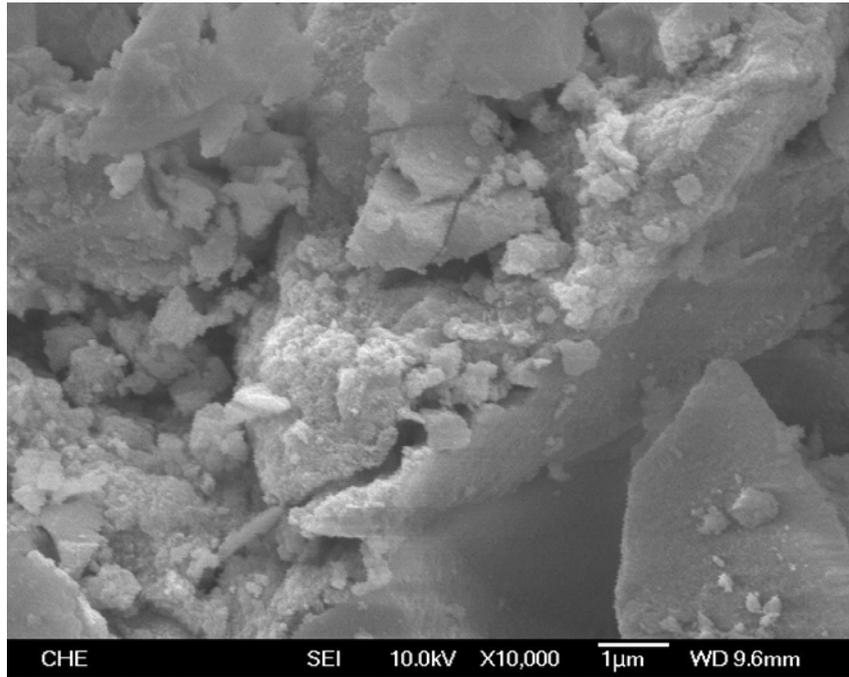


圖 4-41 ZrO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=3:1 觸媒之 SEM 圖(X10000)

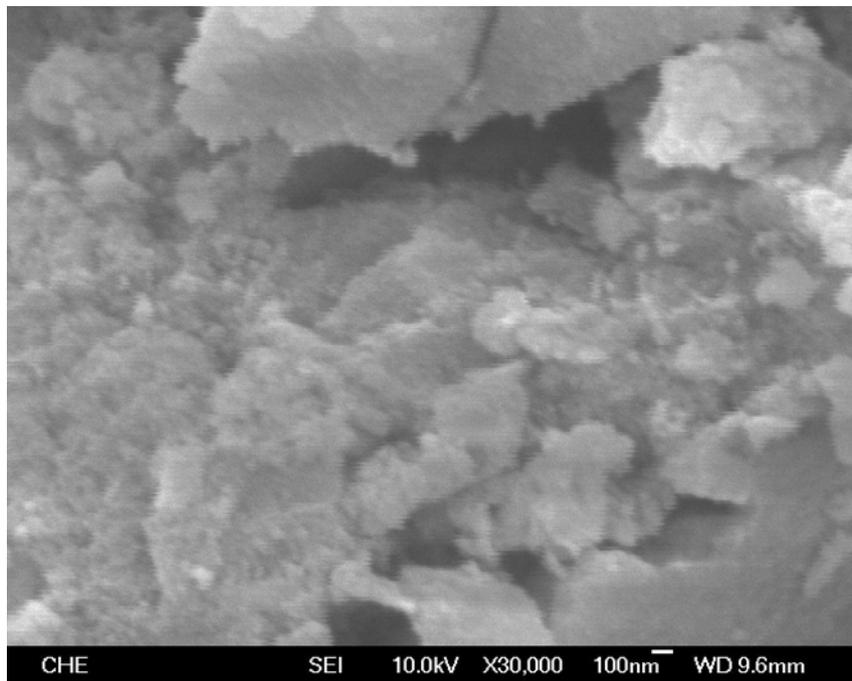


圖 4-42 ZrO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=3:1 觸媒之 SEM 圖(X 30000)

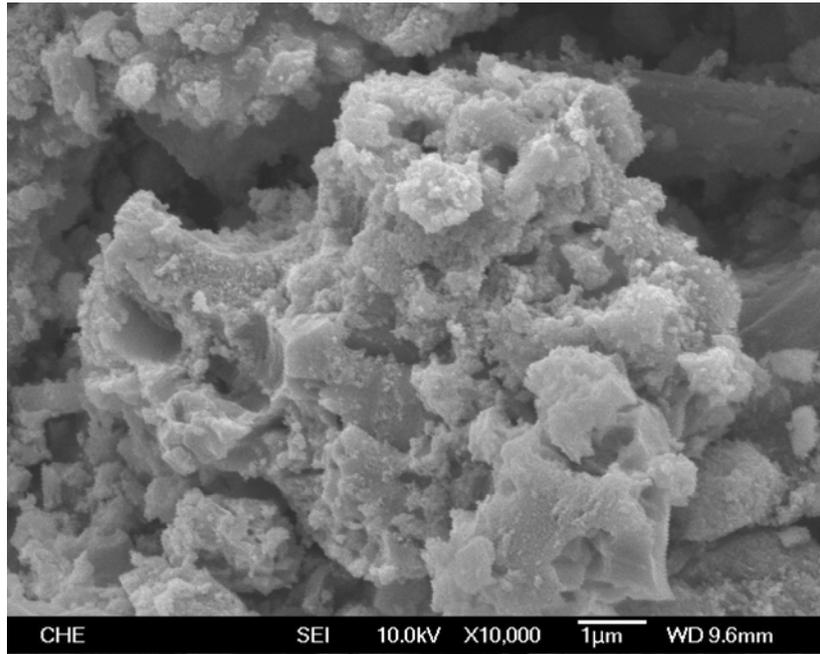


圖 4-43 ZrO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:0 觸媒之 SEM 圖(X 10000)

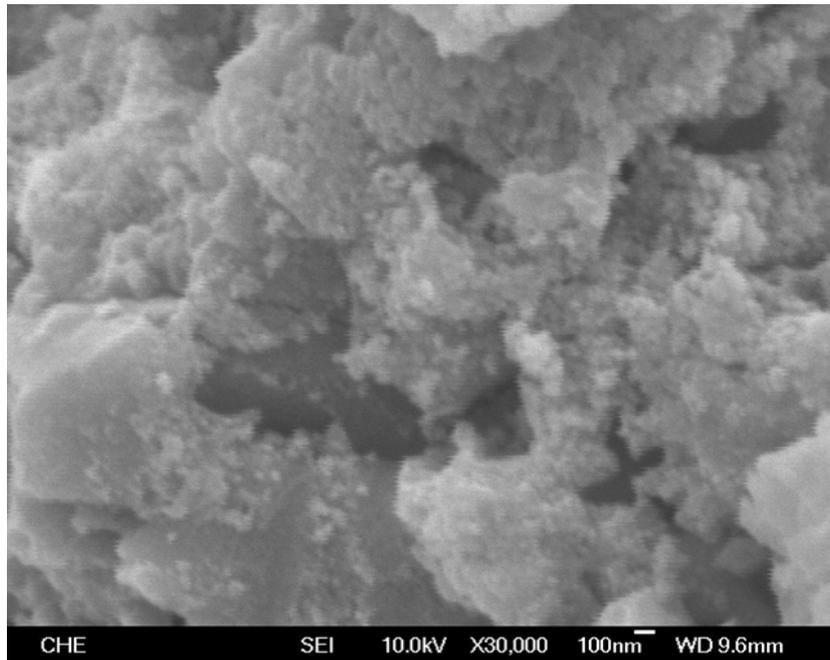


圖 4-44 ZrO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:0 觸媒之 SEM 圖(X 30000)

#### 4.6.2 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒之 SEM 分析

圖 4-45 至圖 4-50 是空氣煅燒(500°C 下)的 SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒，在放大倍數下，可以清楚看到觸媒表面有許多球狀顆粒，觸媒之間有許多的空隙，這些空隙可以增加反應物與觸媒得接觸表面積，並且有效提升反應效果。

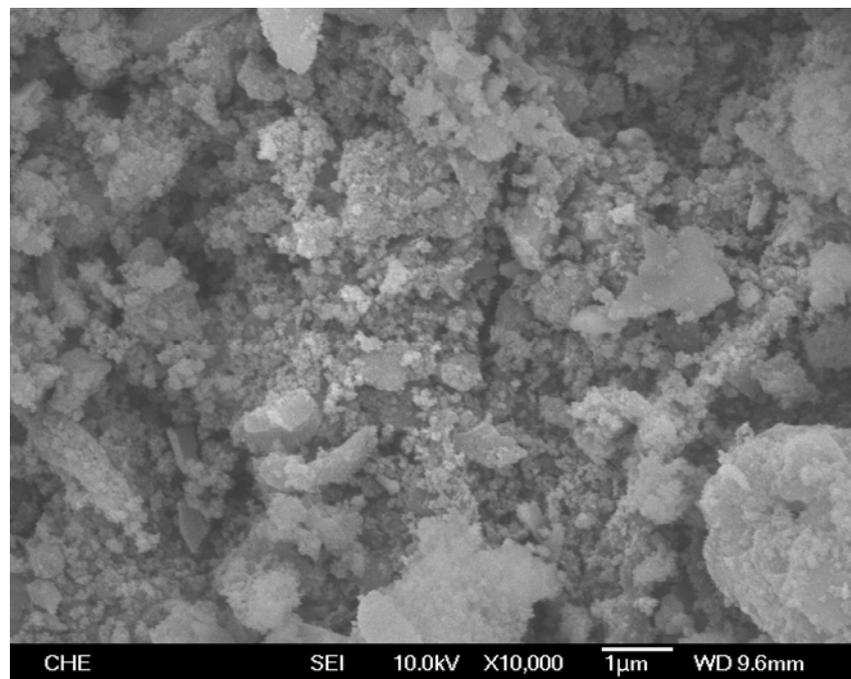


圖 4-45 SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:3 觸媒之 SEM 圖(X 10000)

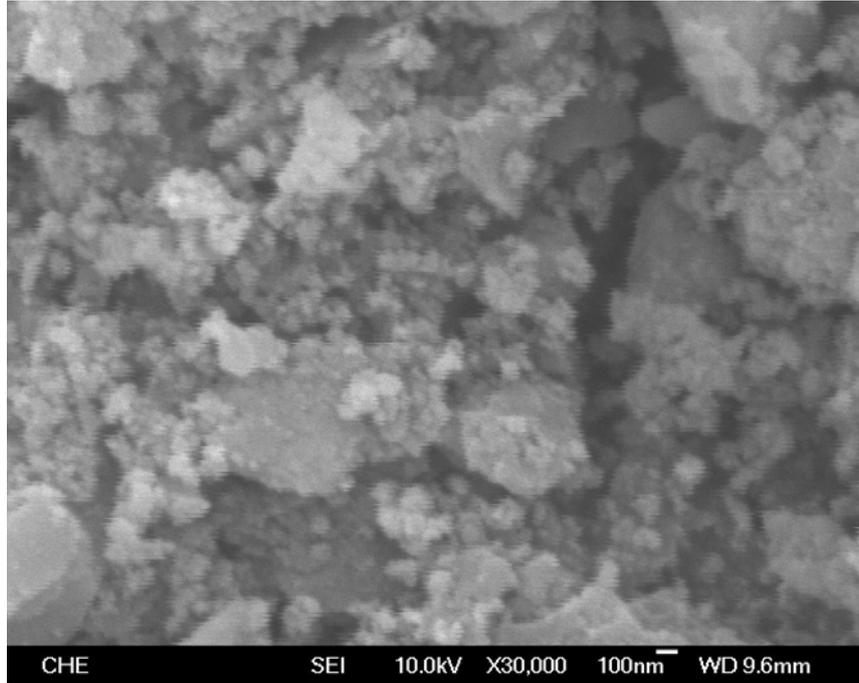


圖 4-46 SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:3 觸媒之 SEM 圖(X 30000)

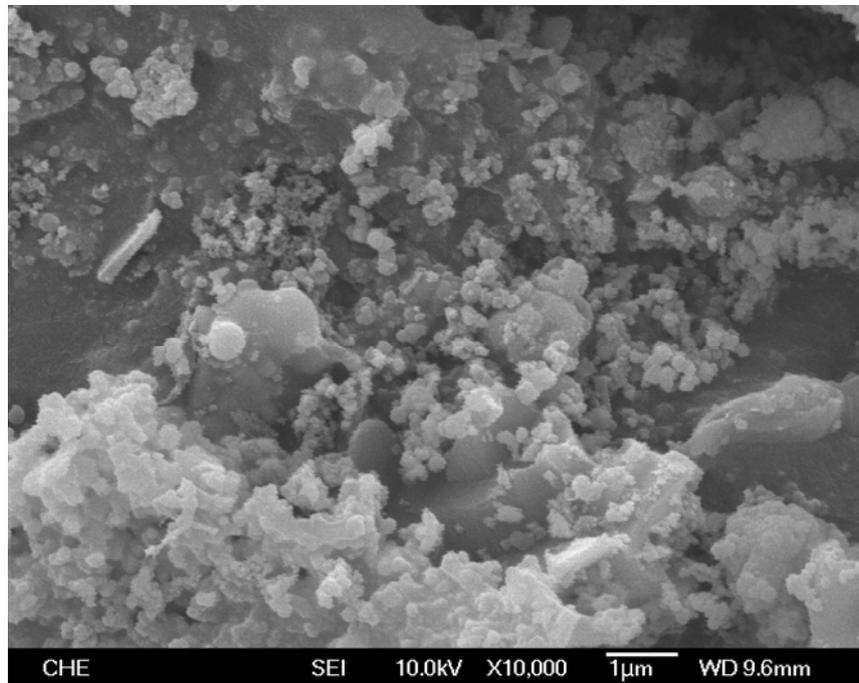


圖 4-47 SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:1 觸媒之 SEM 圖(X 10000)

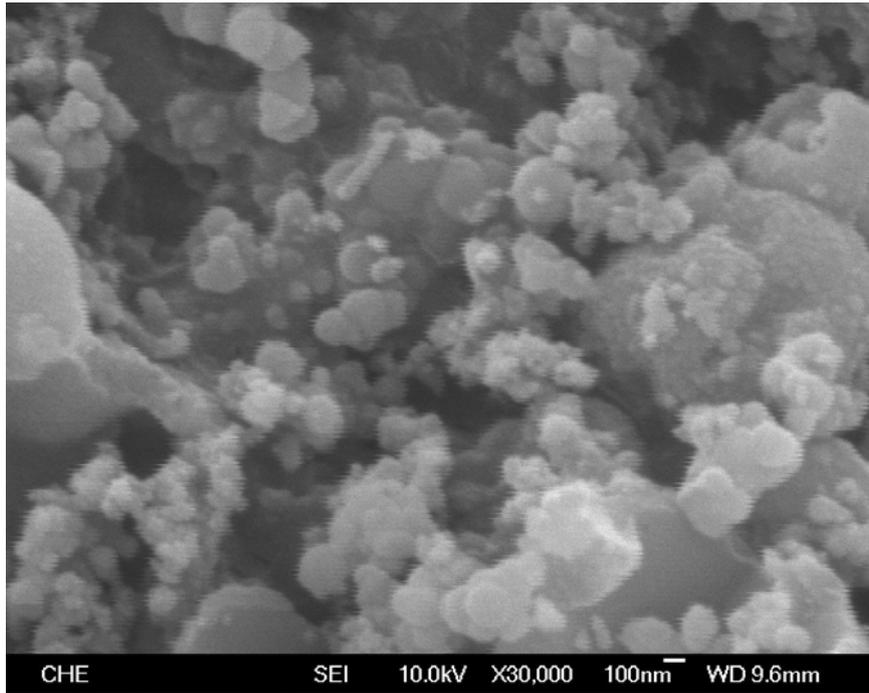


圖 4-48 SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:1 觸媒之 SEM 圖(X 30000)

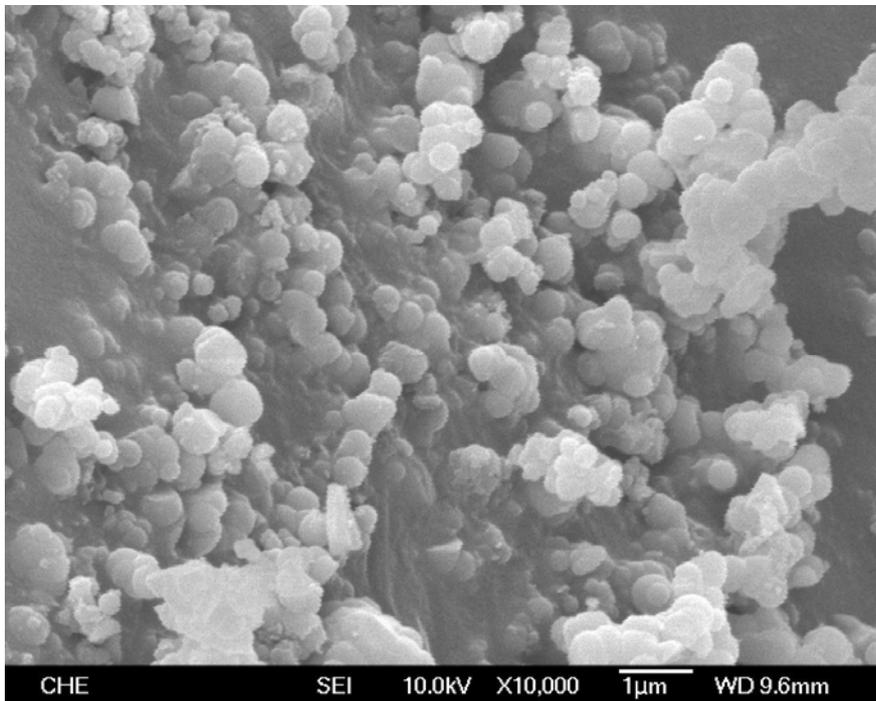


圖 4-49 SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=3:1 觸媒之 SEM 圖(X 10000)

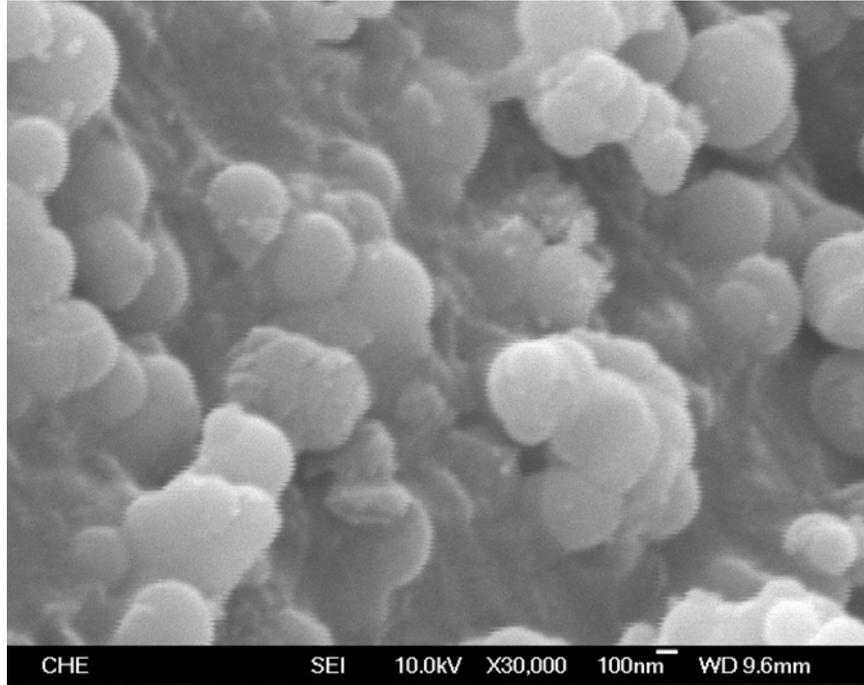


圖 4-50 SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=3:1 觸媒之 SEM 圖(X 30000)

## 4.7 觸媒之總酸量分析

觸媒總酸量分析，是用正丁基胺的吸附量來表示。經由 TGA 分析後，計算升溫至 550°C 時，所損失的正丁基胺重量，換算成克觸媒吸收之正丁基胺的毫莫耳數。

### 4.7.1 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之總酸量分析

將 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在烘箱(110°C)烘乾 12 小時，再將 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與正丁基胺的飽和蒸汽接觸 48 小時進行吸附，之後進行 TGA 分析，並算出總酸量，其結果如圖 4-51 及表 4-20 所示。

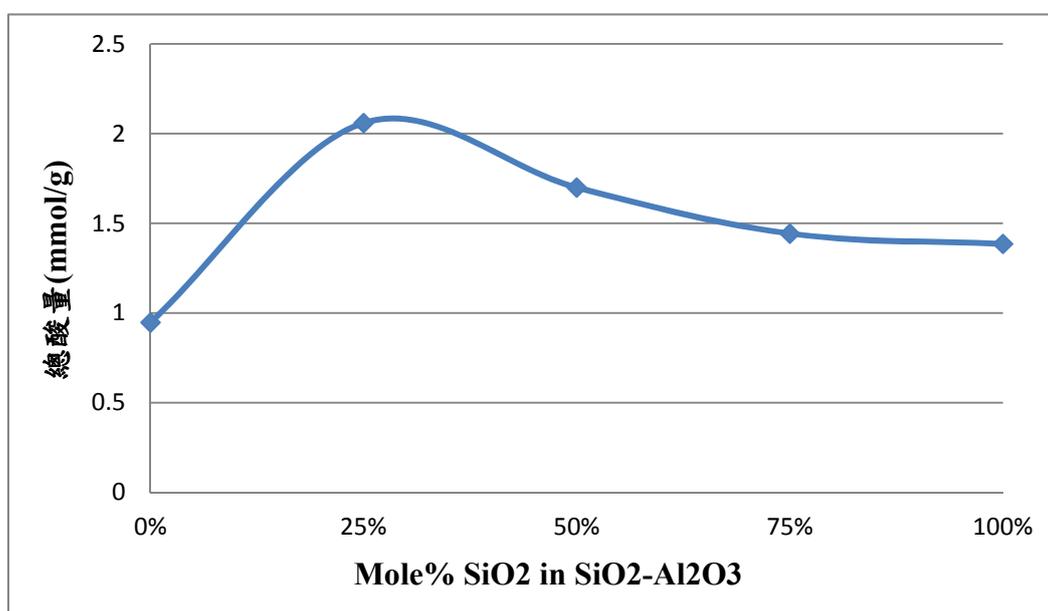


圖 4-51 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之總酸量

表 4-20 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之總酸量

SiO <sub>2</sub> 莫耳百分比(%) (SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	100	75	50	25	0
總酸量(mmol/g) (吸附正丁基胺)	1.3850	1.4424	1.6994	2.059	0.9472

實驗結果顯示 SA13 的總酸量 2.059(mmol/g)為最大，反應的催化性能也最好。

## 4.8 觸媒之傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)分析

我們將觸媒進行 FTIR 分析，並探討其結果。

### 4.8.1 $ZrO_2-Al_2O_3$ 與 $SiO_2-Al_2O_3$ 之 FTIR 分析

$ZrO_2-Al_2O_3$  和  $SiO_2-Al_2O_3$  觸媒去做 FTIR 分析，其結果如圖 4-52 和圖 4-53 所示。

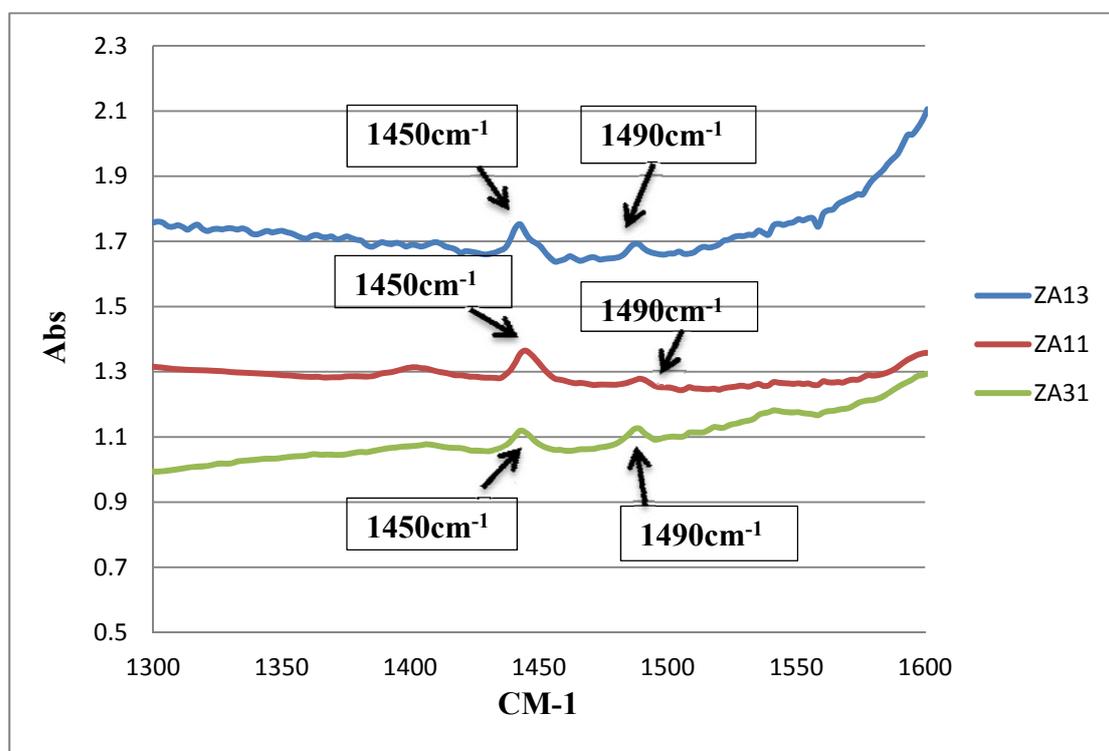


圖 4-52  $ZrO_2-Al_2O_3$  之 FTIR 分析

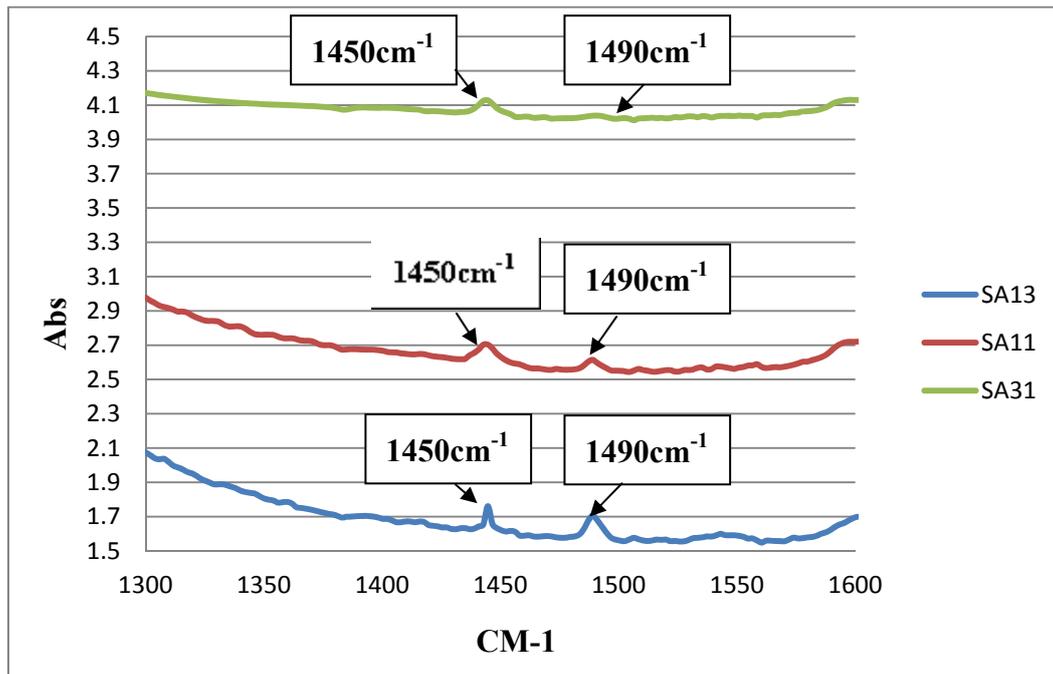


圖 4-53  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  之 FTIR 分析

路易士酸峰的位置在  $1450\text{cm}^{-1}$ 、 $1490\text{cm}^{-1}$ ，布朗斯特酸峰的位置在  $1490\text{cm}^{-1}$ 、 $1540\text{cm}^{-1}$ ，由圖 4-52 及圖 4-53 可以看到有兩個峰，分別在  $1450\text{cm}^{-1}$ 、 $1490\text{cm}^{-1}$ ，得知  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  為路易士酸之固體酸觸媒。

## 第五章 結論與建議

### 5.1 結論

本研究探討使用混合金屬氧化物觸媒催化 1,4-丁二醇脫水生成四氫呋喃，並探討出反應最佳的混合金屬氧化物觸媒之莫耳比以及反應條件，所獲之結論如下：

1.  $ZrO_2-Al_2O_3$  催化 1,4-丁二醇脫水反應，其反應最佳的觸媒莫耳比為 ZA11。在 220 度下，0.2 克觸媒反應 3 小時，ZA11 有最佳的反應效果，其四氫呋喃的產率為 42.42%，1,4-丁二醇轉化率為 47.05%。
2. 改變溫度條件對反應的影響：在 230 度下，反應 3 小時，ZA11 有最佳的反應效果，其四氫呋喃的產率為 66.14%，1,4-丁二醇轉化率為 66.83%。再次提高溫度，在 240 度下，反應 3 小時，ZA11 為最佳反應效果，其四氫呋喃產率為 70.71%，1,4-丁二醇轉化率為 72.73%。由此可知，溫度提升對產率及轉化率都有所改善。

3. 觸媒量對反應的影響：原本觸媒為 0.2g(在 220 度下及反應 3 小時)其反應最佳為 ZA11，四氫呋喃的產率為 42.42%，1,4-丁二醇轉化率為 47.05%。再來我們把觸媒加倍至 0.4g(在 220 度下及反應 3 小時)，ZA11 反應效果最佳，四氫呋喃的產率為 59.77%，1,4-丁二醇轉化率為 63.62%。由此可知，觸媒加倍對反應之產率及轉化率有明顯的提升。
  
4. 反應時間的影響：在 ZA11 催化下進行 3 小時、6 小時及 9 小時的反應(在 240 度下)，四氫呋喃的產率分別為 42.42%、65%、75.29%，1,4-丁二醇轉化率分別為 47.05%、69.44%、77.29%，由此可得知加長反應時間對產率及轉化率有明顯的提升。
  
5.  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化 1,4-丁二醇脫水反應，其反應最佳的觸媒莫耳比為 SA13。在 220 度下，0.2 克觸媒反應 3 小時，SA13 有最佳的反應效果，其四氫呋喃的產率為 41.54%，1,4-丁二醇轉化率為 46.36%。

6. 改變溫度條件對反應的影響：在 230 度下，反應 3 小時，SA13 有最佳的反應效果，其四氫呋喃的產率為 47.72%，1,4-丁二醇轉化率為 53.85%。再次提高溫度，在 240 度下，反應 3 小時，ZA11 為最佳反應效果，其四氫呋喃產率為 59.51%，1,4-丁二醇轉化率為 66%。由此可知，溫度提升對產率及轉化率都有所改善。
7. 觸媒量對反應的影響：原本觸媒為 0.2g(在 220 度及 3 小時下)其反應最佳為 SA13，四氫呋喃的產率為 41.54%，1,4-丁二醇轉化率為 46.36%。再來我們把觸媒加倍至 0.4g(在 220 度及 3 小時下)，SA13 反應效果最佳，四氫呋喃的產率為 47.21%，1,4-丁二醇轉化率為 52.73%。由此可知，觸媒加倍對反應之產率及轉化率有所提升。
8. 反應時間的影響：以 SA13 觸媒進行 3 小時、6 小時及 9 小時的反應(在 240 度下)，四氫呋喃的產率分別為 59.51%、75.08%、83.66%，1,4-丁二醇轉化率分別為 66%、79.19%、88.5%，由此可得知加長反應時間對產率及轉化率有明顯的提升。

9. 以 ZA11 及 SA13 觸媒，由 0.2g 加倍至 0.4g，在 240 度下反應 9 小時，最後 ZA11 的產率為 90.06%，轉化率為 91.00%，SA13 的產率為 96.41%，轉化率為 97.98%，都有達到產率 90% 以上。
10. 混合金屬氧化物觸媒的總酸量、比表面積、及 XRD 圖之比較下，可以發現其組成的比例，隨著另一成分的加入，晶相、表面積與總酸量都有所相關，反應結果顯示，總酸量越高其催化性能越好。

## 5.2 建議

- 1.由於本研究的觸媒煅燒溫度為 500 度，接下來看看是要提高煅燒溫度或是降低煅燒溫度，來找尋其最佳的觸媒煅燒溫度。
- 2.本研究所使用的混合金屬氧化物為  $ZrO_2-Al_2O_3$  和  $SiO_2-Al_2O_3$ ，未來可以試著找尋其他混和金屬氧化物觸媒，如  $TiO_2-Al_2O_3$ 、 $TiO_2-SiO_2$  等，藉由不同莫耳比之改變，找到最佳的反應效果。
- 3.未來可以再將觸媒量持續提升，例如 0.6g、0.8g、1.0g 等觸媒量，探討觸媒量對產率及轉化率的影響。
- 4.未來可以再加長反應時間，探討產率的曲線趨勢是怎麼走。

## 第六章 參考文獻

- [1] 鄧軍智，“1,4-丁二醇的生產及應用”，廣東化工(2010)，三十七卷，第2期，89-90。
- [2] 李瑞香,范春芳,白淑梅，“1,4-丁二醇的生產及應用”，山西化工(2009)，二十九卷，第期，50-53。
- [3] 施文啟，“核殼式觸媒氫化4-羥基苯甲醛之研究”，東海大學化學工程與材料工程學系碩士論文(2011)。
- [4] 吳紹秦，“琥珀酸二乙酯氫化之研究”，東海大學化學工程與材料工程學系碩士論文(2011)。
- [5] 洪志堅，“丙烯醇加氫醛化觸媒改進之研究”，東海大學化學工程與材料工程學系碩士論文(2010)。
- [6] Ram Prasad ,Pratichi Singh, “Applications and Preparation Methods of Copper Chromite Catalysts: A Review” ,Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis(2011), vol. 6,No. 2, 1-51.
- [7] Kumar, R., Mahajani,S.M., Nanavati, H., Noronha, S.B. A Continuous Process for the Recovery of Lactic Acid by Batch Reactive Distillation, J Chem. Technol Biotechnol,81,1767(2006).

- [8] Yadav, G.D. and M.B. Thathagar, Esterification of Maleic Acid with Ethanol over Cation-Exchange Resin Catalyat, Reactive & Functional Polymers,52,99-100(2002).
- [9] Tanabe, K., Hattori, H., Sumiyoshi T., Tamaru,K.,and Kondo, T., Surface property and catalytic activity of MgO-TiO<sub>2</sub>, Cata., 53, 1 (1978).
- [10]Arata, K., Akutagawa,S., and Tanabe K., Epoxide Rearrangement III. Isomerization of 1-Methylcyclohexene Oxide over TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, NiSO<sub>4</sub> and FeSO<sub>4</sub>, Bull Chem. Soc. Jan. 49, 390(1976).
- [11]Seiyama ,T., In Metal Oxide and their Catalytic Actions Kodansha, Tokyo(1978).
- [12]Nakano, Y., Yamaguchi, T., and Tanabe, K., Hydrogenation of conjugated dienes over ZrO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub> and cyclohexadiene, J. Catal., 80, 307(1983).
- [13]Nakano,Y.,Iizuka, T., Hattori , H., and Tanabe,K., Surface and properties of zirconium oxide and its catalytic activity for isomerization of 1-butene, J. Catal., 57, 1(1979).
- [14]Maehashi, T., Maruya, K., Domen,k., Aiko, K., and Onishi,T., Surface and catalytic properties of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Chem. Lett., 747(1984).
- [15]Shibata ,K., Kivoura ,T., Kitagawa,j., Sumiyoshi, T., and Tanabe,K., A new hypothesis regarding the surface acidity of binary metal oxides, Bull. Chem. Soc. Jan., 46, 2985(1973).
- [16]汪建民，“陶瓷技術手冊”，中華民國粉末冶金協會出版，民國八十三年七月。

- [17]Hattori, H.,et al., The nature of active site on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  for the isomerization of 1-butene , J. Catal., 43, 172(1975).
- [18]肖益鴻，李桂平，鄭瑛，蔡國輝，魏可鎂，“ $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  複合氧化物的合成及其性能研究”，福州大學化肥催化劑國家工程研究中心，有機化學學報，26，1(2010)。
- [19]Shibata, K., Kiyoura, T., Kitagawa, J., Sumiyoshi, T., Tanabe, K., Acidic properties of binary metal oxides, Bull. Chem. Soc. Jan. 46, 2985-2988(1973).
- [20]吳榮宗，“含氧化鈦混合型金屬氧化物觸媒之製備極其應用研究”，博士論文，國立清華大學化學工程研究所(1985)。
- [21]王致凱，“乳酸酯化觸媒之研究”，碩士論文，東海大學化學工程與材料工程研究所(2011)。
- [22]趙振興，夏春谷，薛群基，李殿卿，劉鵬程，“球型  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的製備、結構和性能”，物理化學學報，23，4(2007)。