

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

甘油氫解製備 1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇之觸媒的研究

Catalyst studies for glycerol hydrogenolysis to

1,2-propanediol and 1,3-propanediol

研究生：顏睿翔 撰

中華民國一百零三年七月

# 摘要

本研究使用核殼式觸媒Ru@SiO<sub>2</sub>、Ru@SiO<sub>2</sub>初濕含浸Re和含浸法觸媒Ru-Re/SiO<sub>2</sub>等在高壓批式反應器中催化甘油生成1,2-丙二醇與1,3-丙二醇反應，並改變反應條件以找出最佳的1,2-丙二醇與1,3-丙二醇生產條件。實驗結果發現，Ru@SiO<sub>2</sub>初濕含浸Re之觸媒中鈦矽比例(比例範圍為1至1/16)、氫氣壓力(範圍為0至1100psi)、反應溫度(範圍為110°C至160°C)、甘油濃度(範圍為10%至50%)、反應時間(範圍為0至24小時)，皆會影響丙二醇的產率，其中1,2-丙二醇最佳產率為31.6%、1,3-丙二醇最佳產率為3.1%，過高的反應溫度、過長的反應時間會導致丙二醇產率出現下降趨勢，有可能是溫度過高使其裂解成氣體。另外，反應物的濃度也會影響其轉化率及產率。因此在適當的反應溫度、反應時間與反應物濃度下，選擇適當的觸媒才有最好的丙二醇產率；在批式反應中使用Ru@SiO<sub>2</sub>初濕含浸Re之觸媒的催化性能比Ru@SiO<sub>2</sub>及Ru-Re/SiO<sub>2</sub>來的優異。

本研究之觸媒以熱場發掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)、X能量散譜儀(EDS)、高解析穿透式電子顯微鏡(HR-TEM)、X光繞射儀(XRD)、表面積與孔洞分析儀(BET)、程溫還原 (TPR)、感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)加以分析，以探討觸媒之特性和其催化性能之關聯性。

# Abstract

Catalytic performances of bimetallic Ru@SiO<sub>2</sub>-Re, Ru-Re/SiO<sub>2</sub> and monometallic Ru@SiO<sub>2</sub> core-shell catalysts were evaluated for the hydrogenolysis of glycerol to produce propanediols (1,2-propanediol and 1,3-propanediol) in a batch type reactor (autoclave). The hydrogenolysis of glycerol was carried out under the conditions of reaction temperature 110–160 °C, hydrogen pressure 0–1100 psi, reaction time 0–24 h and reactant concentration 10%-50%. The reaction results indicate that Re promotes catalytic performance of Ru catalysts in glycerol hydrogenolysis. Reaction temperature, reactant concentration, reaction time affect propanediol yield. The maximum propanediol yield was 33.6%. The increase of reaction temperature and reaction time decreased propanediol yield, which might be due to the by-product production.

The physicochemical properties of Ru@SiO<sub>2</sub>-Re, Ru-Re/SiO<sub>2</sub> and Ru@SiO<sub>2</sub>, such as specific surface areas, morphologies/microstructures, surface element states, reduction behaviors and dispersion of metal, were characterized by N<sub>2</sub> adsorption/desorption, XRD, SEM-EDX, TEM, H<sub>2</sub>-TPR and ICP-AES.

# 誌謝

於研究所的兩年中，首先要感謝我的指導教授李國禎 博士，在學業與實驗上的教導與鼓勵，不時的討論與指點我正確的方向，開拓我對觸媒領域的視野，使我獲益良多，在此由衷感謝老師的教誨。

這些年的學習生涯裡，在此向最摯愛父母獻上最深的感謝，因為有你們的辛勤與支持，讓我可以無後顧之憂的環境下，努力完成學業，在遇到困境時後鼓勵我、支持我，謝謝你們。

有賴於許多朋友同學的支持與幫助，我才可以順利完成學業，感謝實驗室同學志豪與炫峯、學弟妹伯燁、俊穎、靜宜、侑霖給與實驗上的協助。此外，要特別感謝千慧，在這段日子中，感謝妳的鼓勵與支持，更感謝妳的各種體諒與包容。

# 目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VI
圖目錄.....	VII
第 1 章 緒論.....	1
1.1 丙二醇簡介.....	1
1.2 丙二醇國際市場情況.....	2
1.3 研究動機.....	3
第 2 章 文獻回顧.....	4
2.1 1,2-丙二醇製程.....	4
2.2 1,3-丙二醇製程.....	7
2.3 甘油氫解法簡介.....	8
2.4 甘油簡介.....	9
2.5 奈米級金屬觸媒.....	10
2.5.1 PVP 穩定化金屬奈米微粒.....	10
2.5.2 溶膠-凝膠法(sol-gel).....	11
2.5.3 核-殼結構之奈米粒子.....	12
2.6 煅燒與還原程序.....	17
2.6.1 煅燒程序.....	17
2.6.2 還原程序.....	18
第 3 章 實驗系統.....	19
3.1 觸媒製備方法.....	19
3.1.1 單金屬核殼式觸媒製備.....	19
3.1.2 雙金屬觸媒製備.....	22
3.2 甘油氫解反應.....	26
3.3 儀器設定與反應物產物定性、定量分析.....	28
3.3.1 高效能液相層析分析儀(HPLC).....	28
3.3.2 氣相層析儀(GC).....	30
3.3.3 定性分析.....	32
3.3.4 定量分析(內部標準品法).....	34
3.4 熱場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM).....	42
3.5 能量散佈分析儀 (EDS).....	43

3.6 表面積與孔洞分析實驗(BET) .....	45
3.6.1 BET 表面積支測定原理 .....	45
3.6.2 BET 表面積及孔徑大小之測定實驗 .....	45
3.7 X 射線粉末繞射儀 (XRD).....	47
3.8 程溫還原(TPR).....	49
3.9 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy).....	51
3.10 感應耦合電漿原子發射光譜分析法(ICP-AES).....	52
3.11 實驗藥品與儀器 .....	53
第 4 章 實驗結果與討論.....	56
4.1 甘油製備 1,2-丙二醇與 1,3-丙二醇之反應 .....	57
4.1.1 添加 Re 對觸媒催化性能之影響 .....	59
4.1.2 含浸法觸媒與核殼式觸媒之比較 .....	61
4.1.3 不同鈳矽比例的影響.....	63
4.1.4 不同反應物濃度的影響.....	66
4.1.5 不同反應溫度的影響.....	68
4.1.6 不同氫氣壓力的影響.....	72
4.1.7 反應時間的影響.....	77
4.1.8 不加氫氣改變溫度.....	84
4.1.9 溶劑的影響.....	88
4.1.10 觸媒量的影響.....	90
4.2 觸媒特性分析.....	92
4.2.1 熱場發掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)之分析.....	93
4.2.2 X 能量散譜儀(EDS)之分析 .....	97
4.2.3 穿透式電子顯微鏡(TEM)之分析 .....	103
4.2.4 X 光繞射儀(XRD)之分析.....	107
4.2.5 程溫還原(TPR)之分析.....	110
4.2.6 表面積與孔洞測定儀(BET)之分析 .....	114
4.2.7 感應耦合電漿原子發射光譜(ICP-AES)之分析 .....	116
4.3 反應級數與活化能.....	117
第 5 章 結論與建議.....	121
5.1 結論.....	121
5.2 建議.....	122
第 6 章 參考文獻.....	123

# 表目錄

表 2-1 甘油基本物理性質 .....	9
表 3-1 Ru@SiO <sub>2</sub> 核殼式觸媒 TEOS 各比例之用量.....	20
表 3-2 GC-2014 氣相層析儀之分析條件 .....	31
表 3-3 Agilent 6890 氣相層析儀之分析條件 .....	31
表 3-4 藥品等級與製造商一覽表 .....	53
表 3-5 氣體純度與購買公司一覽表 .....	54
表 3-6 儀器設備型號與廠商一覽表 .....	55
表 4-1 Re 之添加對甘油製備丙二醇之影響.....	59
表 4-2 Ru-Re/SiO <sub>2</sub> 與 Ru1/4(初濕 Re)對甘油生成丙二醇之影響.....	61
表 4-3 不同鈣矽比例對甘油製備丙二醇之影響 .....	64
表 4-4 不同反應物濃度的影響 .....	66
表 4-5 Ru1/8(初濕 Re)不同反應溫度在壓力 800psi 下的影響.....	68
表 4-6 Ru1/8(初濕 Re)不同反應溫度在壓力 1100psi 下的影響.....	70
表 4-7 Ru1/8(初濕 Re)在不同氫氣壓力下對甘油生成丙二醇之影響 .....	73
表 4-8 Ru1/16(初濕 Re)在不同氫氣壓力下對甘油生成丙二醇之影響 .....	75
表 4-9 Ru1/4(初濕 Re)在不同反應時間對甘油生成丙二醇之影響 .....	78
表 4-10 Ru1/8(初濕 Re)在不同反應時間對甘油生成丙二醇之影響 .....	80
表 4-11 Ru1/16(初濕 Re)在不同反應時間對甘油生成丙二醇之影響 .....	82
表 4-12 Ru1/8(初濕 Re)在不加氫氣改變溫度對反應的影響 .....	84
表 4-13 Ru1/16(初濕 Re)在不加氫氣改變溫度對反應的影響 .....	86
表 4-14 不同溶劑的影響 .....	88
表 4-15 觸媒量對反應的影響 .....	90
表 4-16 Ru@SiO <sub>2</sub> (原倍數)初濕含浸 Re 之觸媒組成 .....	97
表 4-17 Ru1/2(初濕 Re)之觸媒組成 .....	98
表 4-18 Ru1/4(初濕 Re)之觸媒組成 .....	99
表 4-19 Ru1/8(初濕 Re)之觸媒組成 .....	100
表 4-20 Ru1/16(初濕 Re)之觸媒組成 .....	101
表 4-21 Ru@SiO <sub>2</sub> (1/4)之觸媒組成.....	102
表 4-22 觸媒表面積一覽表 .....	114
表 4-23 觸媒之金屬量 .....	116
表 4-24 $-\ln(1-x)$ vs. $t$ .....	119
表 4-25 溫度(K) vs. $k$ .....	120

# 圖目錄

圖 1-1 甘油氫解反應機構 .....	3
圖 3-1 氫氣還原系統 .....	21
圖 3-2 批式反應器裝置圖 .....	27
圖 3-3 HPLC 分析甘油反應後定性分析 .....	32
圖 3-4 GC-2014 分析甘油反應後定性分析 .....	33
圖 3-5 GC Agilent 6890 分析甘油反應後之氣體定性分析 .....	33
圖 3-6 甘油檢量線(HPLC) .....	35
圖 3-7 1,3-丙二醇檢量線(HPLC) .....	35
圖 3-8 1,2-丙二醇檢量線(HPLC) .....	36
圖 3-9 異丙醇檢量線(HPLC) .....	36
圖 3-10 正丙醇檢量線(HPLC) .....	37
圖 3-11 甲醇檢量線(GC-2014) .....	37
圖 3-12 乙醇檢量線(GC-2014) .....	38
圖 3-13 異丙醇檢量線(GC-2014) .....	38
圖 3-14 正丙醇檢量線(GC-2014) .....	39
圖 3-15 丙酮醇檢量線(GC-2014) .....	39
圖 3-16 1,2-丙二醇檢量線(GC-2014) .....	40
圖 3-17 乙二醇檢量線(GC-2014) .....	40
圖 3-18 1,3-丙二醇檢量線(GC-2014) .....	41
圖 3-19 CO 氣體檢量線 .....	41
圖 3-20 X 光繞射分析原理示意圖 .....	48
圖 3-21 TPR 實驗裝置圖 .....	50
圖 4-1 添加 Re 對甘油製備丙二醇之影響 .....	60
圖 4-2 Ru-Re/SiO <sub>2</sub> 與 Ru1/4(初濕 Re)對甘油生成丙二醇之影響 .....	62
圖 4-3 不同鈣矽比例對甘油製備丙二醇之影響 .....	65
圖 4-4 不同反應物濃度的影響 .....	67
圖 4-5 Ru1/8(初濕 Re)不同反應溫度在壓力 800psi 下的影響 .....	69
圖 4-6 Ru1/8(初濕 Re)不同反應溫度在壓力 1100psi 下的影響 .....	71
圖 4-7 Ru1/8(初濕 Re)在不同氫氣壓力下對甘油生成丙二醇之影響 .....	74
圖 4-8 Ru1/16(初濕 Re)在不同氫氣壓力下對甘油生成丙二醇之影響 .....	76
圖 4-9 Ru1/4(初濕 Re)在不同反應時間對甘油生成丙二醇之影響 .....	79
圖 4-10 Ru1/8(初濕 Re)在不同反應時間對甘油生成丙二醇之影響 .....	81
圖 4-11 Ru1/16(初濕 Re)在不同反應時間對甘油生成丙二醇之影響 .....	83
圖 4-12 Ru1/8(初濕 Re)在不加氫氣改變溫度對反應的影響 .....	85
圖 4-13 Ru1/16(初濕 Re)在不加氫氣改變溫度對反應的影響 .....	87
圖 4-14 不同溶劑的影響 .....	89



圖 4-15 觸媒量對反應的影響 .....	91
圖 4-16 Ru@SiO <sub>2</sub> (原倍數)初濕含浸 Re 之 SEM 圖(倍率 X85000) .....	93
圖 4-17 Ru@SiO <sub>2</sub> (1/2)初濕含浸 Re 之 SEM 圖(倍率 X85000) .....	94
圖 4-18 Ru@SiO <sub>2</sub> (1/4)初濕含浸 Re 之 SEM 圖(倍率 X85000) .....	94
圖 4-19 Ru@SiO <sub>2</sub> (1/8)初濕含浸 Re 之 SEM 圖(倍率 X85000) .....	95
圖 4-20 Ru@SiO <sub>2</sub> (1/16)初濕含浸 Re 之 SEM 圖(倍率 X85000) .....	95
圖 4-21 Ru@SiO <sub>2</sub> (1/4)之 SEM 圖(倍率 X85000).....	96
圖 4-22 Ru@SiO <sub>2</sub> (原倍數)初濕含浸 Re 之 EDS 圖.....	97
圖 4-23 Ru1/2(初濕 Re)之 EDS 圖.....	98
圖 4-24 Ru1/4(初濕 Re)之 EDS 圖.....	99
圖 4-25 Ru1/8(初濕 Re)之 EDS 圖.....	100
圖 4-26 Ru1/16(初濕 Re)之 EDS 圖.....	101
圖 4-27 Ru@SiO <sub>2</sub> (1/4)之 EDS 圖.....	102
圖 4-28 Ru@SiO <sub>2</sub> (1/4)之 TEM 圖.....	103
圖 4-29 Ru@SiO <sub>2</sub> (原倍數)初濕含浸 Re 之 TEM 圖.....	104
圖 4-30 Ru1/2(初濕 Re)之 TEM 圖.....	104
圖 4-31 Ru1/4(初濕 Re)之 TEM 圖.....	105
圖 4-32 Ru1/8(初濕 Re)之 TEM 圖.....	105
圖 4-33 Ru1/16(初濕 Re)之 TEM 圖.....	106
圖 4-34 Ru@SiO <sub>2</sub> (原倍數)初濕含浸 Re 之 XRD 圖.....	107
圖 4-35 Ru1/2(初濕 Re)之 XRD 圖.....	108
圖 4-36 Ru1/4(初濕 Re)之 XRD 圖.....	108
圖 4-37 Ru1/8(初濕 Re)之 XRD 圖.....	109
圖 4-38 Ru1/16(初濕 Re)之 XRD 圖.....	109
圖 4-39 Ru@SiO <sub>2</sub> (1/4)之 TPR 圖.....	110
圖 4-40 Ru@SiO <sub>2</sub> (原倍數)初濕含浸 Re 之 TPR 圖.....	111
圖 4-41 Ru1/2(初濕 Re)之 TPR 圖.....	111
圖 4-42 Ru1/4(初濕 Re)之 TPR 圖.....	112
圖 4-43 Ru1/8(初濕 Re)之 TPR 圖.....	112
圖 4-44 Ru1/16(初濕 Re)之 TPR 圖.....	113
圖 4-45 不同比例 Ru@SiO <sub>2</sub> 初濕 Re 與 Ru@SiO <sub>2</sub> (1/4)之 TPR 圖譜.....	113
圖 4-46 不同比例 Ru@SiO <sub>2</sub> 初濕 Re 與 Ru@SiO <sub>2</sub> (1/4)之 BET.....	115
圖 4-47 -ln(1-x) vs.t 作圖求反應級數.....	119
圖 4-48 lnk vs. 1/T 作圖求反應活化能.....	120

# 第 1 章 緒論

## 1.1 丙二醇簡介<sup>[1][2]</sup>

1,2-丙二醇主要用來生產塗料和不飽和聚酯樹脂(UPR)，此外用作抗凍劑，替代乙二醇用於抗凍劑及在食品中作冷卻劑等。另外還有大量 1,2-丙二醇用於生產增塑劑和液壓制動液，它還可用於非離子洗滌劑及在藥物、化妝品、動物食品、煙草工業中作為保濕劑，1,2-丙二醇還是良好的溶劑，可用於油墨和環氧樹脂等方面。

1,3-丙二醇主要應用於油墨、塗料、化妝品、製藥、抗凍劑等行業，它最重要的用途是作為聚對苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚醚和聚亞氨酯的單體。由它合成的聚對苯二甲酸丙二醇酯有獨特的性質和優異的性能，可以使聚對苯二甲酸丙二醇酯具有易於自然環境的生物可降解特性。

## 1.2 丙二醇國際市場情況<sup>[1][2]</sup>

2006 年全球 1,2-丙二醇的總產量為 175 萬噸/年，2009 年全球 1,2-丙二醇需求量為 190 萬噸/年，不飽和聚酯樹脂(UPR)依然是 1,2-丙二醇之最大終端需求，至 2010 年 9 月數據統計截止，全球 1,2-丙二醇產量 210 萬噸/年，最大的 1,2-丙二醇生產商為陶氏公司的 56.5 萬噸/年，約佔總產量 1/3，其次為 Lyondell 公司，佔 24%。1,2-丙二醇生產商主要集中在北美，年產量為 61 萬噸，其次為歐洲，年產量為 54 萬噸。

1,3-丙二醇的生產技術被少數幾個大型石化企業所掌握，綜觀其發展史，可以發現，它的工業化發展始終與聚對苯二甲酸丙二醇酯（PTT）纖維的市場發展聯繫在一起。1995 年，德國 Degussa 公司以丙烯醛為原料合成 1,3-丙二醇新製備技術開發成功，美國 Shell 公司用環氧乙烷為原料開發成功低成本的 1,3-丙二醇，建成了生產能力為每年 10 萬噸的生產裝置，目前是國際上 1,3-丙二醇產品最大的生產廠，產品主要是用於生產“Corrtem”品牌 PTT 聚酯。2001 年，DuPont 公司在生物法技術研究上取得突破，實現了採用廉價有機物作為碳源，直接生產 1,3-丙二醇。2003 年，DuPont 宣稱將通過生物轉化法大規模生產 1,3-PDO 產品。

### 1.3 研究動機

近年來隨著國際石油價格的上漲，各國開始推動生質能源，生質柴油的產量快速增長。甘油是生質柴油的生產過程中的副產物（約占生質柴油產量的 10%）。2005 年甘油全球產量僅為 80 萬噸（40 萬噸來源於生質柴油生產），而 2010 年僅歐洲就副產 120 萬噸粗甘油，甘油大量過剩的趨勢不可避免，因此人們迫切需要將其轉化為下游高附加價值的精細化學品。1,2-丙二醇及 1,3-丙二醇，是一種具有高附加價值的精細化工產品。它們可用於不飽和聚酯樹脂的製備、食品、醫藥、化妝品、功能流體等多個領域。目前 1,2-丙二醇及 1,3-丙二醇採用的主要生產方法分別為環氧丙烷水合法與丙烯醛水合加氫法，而這些原料都是石油衍生物，由於石油資源越來越匱乏，這些方法也會在不久的將來受到原料短缺的限制。因此尋找一條生產工藝較為環保、生產原料可再生、可持續發展的生產路線成為各國研究的焦點。因此以甘油為原料進行丙二醇的生產，則更具有成本競爭優勢，並且符合近年來提倡環境永續發展及環保之概念。

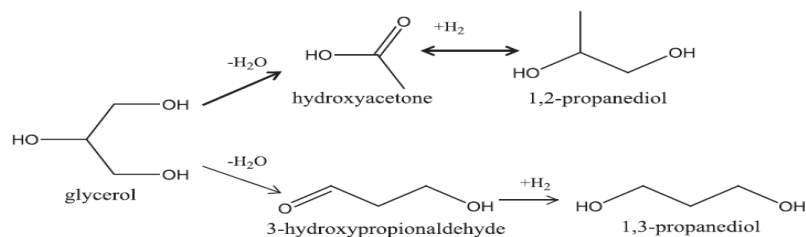


圖 1-1 甘油氫解反應機構

## 第 2 章 文獻回顧

### 2.1 1,2-丙二醇製程<sup>[1]</sup>

目前工業上生產 1,2-丙二醇主要採用以下四種

#### 1. 環氧丙烷水合法:

目前各國 1,2-丙二醇的合成路線普遍採用環氧丙烷水合法。其中環氧丙烷水合法又分為直接水合法與間接水合法:

##### a. 環氧丙烷直接水合法:

又稱加壓水合法，此法是現今工業界最常使用生產 1,2-丙二醇的方法，此法是在較高溫度和壓力下進行，不使用催化劑，其方法特點是產品純度高。工業過程首先將利用環氧丙烷與水混和，加熱 150°C~200°C 下 1.0~3.0MPa 壓力下反應，反應結束後產物由反應器直接排入蒸發器，分別經過兩段的蒸發器濃縮，產物濃度約可濃縮到 60%，其中第二個蒸發器的塔頂大部分是水，塔底可得到粗丙二醇，再經過精餾塔精餾，塔頂可得到工業級的丙二醇。此方法產生生成後處理簡單、廢氣排量少，雖投資成本大，但仍被廣泛應用。

## b. 環氧丙烷間接水合法：

利用環氧丙烷與水進行反應，以酸性觸媒進行催化，間接水合製成。將環氧丙烷配置成 10%~15% 水溶液，加入 0.5~1% 的硫酸後，置入水解槽，在 50°C~70°C 下進行水解中和，並在真空下濃縮製得產物丙二醇。此生產方法條件溫和、成本低、操作簡單，但由於硫酸的介入，使得反應後的處理過程困難，其中一部分硫酸以自由酸形式存於溶液中，一小部分丙二醇發生酯化反應形成硫酸酯丙二醇，與丙二醇分離困難，而影響了丙二醇產品的品質；況且硫酸容易對設備造成嚴重的腐蝕，故目前研究出以酸性離子交換樹脂來代替硫酸催化劑。

## 2. 丙烯直接催化氧化法

此方法也稱過氧化氫氧化法，係由丙烯與過氧化氫製得，該方法是在常溫、常壓下進行以  $V_2O_5$  為催化劑，反應式如下：



此法丙烯轉化率不高，過氧化氫價格高，工業上少採用。

## 3. 酯交換法

酯交換法的主要原料為環氧丙烷、甲醇和二氧化碳。首先環氧丙烷和二氧化碳反應生成碳酸丙烯酯，然後碳酸丙烯酯與甲醇以甲醇鈉催化劑，在常壓 60~65°C 條件下，反應生成碳酸二甲酯(DMC)和丙二

醇。酯交換反應是可逆反應，如果及時地將碳酸二甲酯移出反應系統，則利於平衡向碳酸二甲酯方向移動，因此在反應過程，應連續不斷的蒸出碳酸二甲酯和甲醇的共沸物來增加丙二醇的產量。

#### 4. 甘油氫解法

2006年，美國密蘇里州大學化學工程教授Galen Suppes與Senergy化學公司合作為生產1,2-丙二醇技術建造一套工業裝置，年產4.5萬噸。該生產步驟分2步進行，首先將甘油在大氣壓下產生中間體丙酮醇，接著在銅-亞鉻酸鹽觸媒作用下，丙酮醇加氫生成1,2-丙二醇，產率超過73%。

## 2.2 1,3-丙二醇製程<sup>[3]</sup>

### 1. 丙烯醛水合加氫法

德國Degussa公司開發出了以丙烯為原料生產1,3-丙二醇的工業化路線。首先是丙烯氧化生產丙烯醛，然後在酸性催化劑作用下丙烯醛水合生成3-羥基丙醛(3-HPA)，最後加氫成為1,3-丙二醇。

### 2. 環氧乙烷羰基化法

該方法以環氧乙烷為原料，在觸媒作用下與合成氣(CO/H<sub>2</sub>)反應生成3-羥基丙醛(3-HPA)，3-羥基丙醛再經催化加氫製得1,3-丙二醇。生產方法分為兩種，一種是環氧乙烷在反應溫度90°C、反應壓力10MPa、且有觸媒存在的條件下一步反應製得1,3-丙二醇;另外一種是環氧乙烷在反應溫度80°C、反應壓力10MPa和觸媒存在的條件下，先進行羰基化反應生產中間產物3-羥基丙醛，3-羥基丙醛再經固定床催化加氫製得1,3-丙二醇。

### 3. 生物發酵法

DuPont公司和Genecor公司利用基因工程技術，在大腸桿菌中插入取自釀酒酵母的基因，從而將葡萄糖轉化為甘油，再插入取自檸檬酸桿菌和克雷氏菌的基因，將甘油轉化為1,3-丙二醇，開發了由葡萄糖一步法生產1,3-丙二醇的發酵技術，在2000年時在一套規模為每年45.4噸的中試驗裝置上對該技術進行了驗證並獲得成功。



### 2.3 甘油氫解法簡介<sup>[4][5]</sup>

隨著石化資源的日趨枯竭，能源緊張是目前全球面臨的難題，尋求新的資源已迫在眉睫。由於生質能源具有可再生性及綠色性，被認為是解決全球能源危機的理想途徑之一。目前，全球各國皆大力發展生質能源，如生質能源及生質酒精等。然而，在生產生質柴油時有大量甘油副產物生成，每生產9kg生質燃料就有1kg甘油粗產品生成。因此，尋找甘油新的利用途徑已引起普遍關注。

20世紀90年代初，由於二元醇應用的不斷發展，現有技術已不能滿足二元醇市場需求。二元醇的生產大多是以石化產品為原料，然而石油資源日趨枯竭。以廉價易得且具有可再生性的甘油為起始原料來生產二元醇得到了更多的關注和研究。以甘油為原料，通過氫解反應可以合成多種二元醇(1,2-丙二醇、1,3-丙二醇及乙二醇)是符合可持續發展的綠色環保的生產技術。

本論文研究方向，以甘油為反應物，水為溶劑，經過催化反應可得到產物 1,2-丙二醇及 1,3-丙二醇，研究中所使用的 Ru@SiO<sub>2</sub> 核殼式觸媒、Ru@SiO<sub>2</sub> 初濕含浸 Re、Ru-Re/SiO<sub>2</sub> 觸媒等，透過不同的觸媒以及改變操作條件找出由甘油氫解產生 1,2-丙二醇及 1,3-丙二醇最有利的生成條件。

## 2.4 甘油簡介<sup>[6]</sup>

全球的生質柴油的產能正在逐年急速增加以應需求。經由油脂的轉酯化反應製造生質柴油的製程方法大約會產生10%的甘油副產物。因此，將造成甘油生產過剩，供大於求造成了產量過剩價格暴跌，據數據統計，到了2010年，全球甘油過剩已達100萬公噸。傳統上，甘油擁有1500種以上的產品用途，諸如化妝品、護膚藥品、醫藥品以及各種食品加工產品，但其總需要量並不大，多為產品的添加劑，改良劑為主。生質柴油生產而來的甘油，已成為各種多元醇中最低成本的化工原料供用。

表 2-1 甘油基本物理性質

分子量	92.09 g/mole
溶點	18 °C
沸點	290 °C
密度	1.261 g/cm <sup>3</sup>
黏度	1.5 Pa.s

## 2.5 奈米級金屬觸媒

### 2.5.1 PVP 穩定化金屬奈米微粒<sup>[6][7]</sup>

金屬觸媒的活性及選擇性往往與觸媒粒徑、形狀等結構特性，以及反應媒介、擔體等環境因素息息相關。奈米金屬微粒更因極高的表面原子數，表面配位不飽和致表面活性增加，表面粗糙程度隨粒徑減小而增加，形成凹凸不平的原子臺階，增加化學反應的接觸面，使其備受學術界及產業界矚目，已然成為 21 世紀催化反應的主角之一。製備金屬奈米微粒的技術有化學還原法、電化學還原法、氣相沉積法、微波輻射法、UV 光解法、熱分解法等，其中化學還原法因具有容易製備、分散穩定、粒徑較小及分散較窄的優點，在催化應用上被廣泛應用。而在工業生產要求觸媒能有再現性，金屬奈米微粒通常於製備過程負載於異相擔體或添加高分子、微乳液、配位基或適當溶液為穩定劑，並分散於溶劑中加以保存及使用，以避免奈米微粒聚集成長。分散在液體媒介中之穩定化金屬微粒以所添加穩定劑之種類概分為四類：溶劑穩定型、表面活性劑穩定型、配位基穩定型及高分子穩定型，前三類用為觸媒時較不穩定易分解，而以高分子穩定之金屬簇較為穩定，可容許較嚴苛的反應條件。高分子穩定劑為能與金屬奈米微粒表面產生弱作用力而對金屬微粒形成一高分子鏈保護層的官能性

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

在合成微粒時，為了避免粒子凝聚而添加了過量的保護劑 PVP，然而過多的 PVP 在後續進行鍛燒程序時，可能會產生過多殘餘的碳，影響氫化反應時金屬微粒吸氫能力。因此在合成金屬微粒過程中，需要進行清洗與再分散程序，以期能將多餘的鹽類及 PVP 分離，以其減低後續製程及反應的缺失。

### 2.5.2 溶膠-凝膠法(sol-gel)<sup>[6][7]</sup>

溶膠-凝膠法(sol-gel)亦是製備奈米粒子的一種濕化學法，其基本原理是：以易於水解的金屬結合物(無機鹽或金屬醇鹽)為原料，並將之溶於溶劑中形成均勻的溶液，如此可使金屬結合物與溶劑產生水解或醇解反應，經過水解或醇解過程而逐漸生成1 nm左右的粒子形成溶膠。在形成溶膠的過程中，反應物需在液相中均勻的被混合、反應，且反應所生成的溶膠需處於一個穩定的系統，不應該會有沈澱物的產生。若溶膠經過長時間的置放或是將之乾燥處理，其便會轉變成為凝膠，而當溶膠轉化成凝膠時，在凝膠中還是存在著大量液相，若

要得到所需之氧化物奈米粉末，則凝膠須再經過萃取、乾燥或熱處理等後續步驟。對於金屬醇水解的溶膠-凝膠法，一般需要用有機醇當作介質，使水的體積分率在該反應液中佔比較低的比率，由於低的表面張力及不易形成氫鍵，因此所得到之粉末其團聚強度也跟著降低。然而，由於金屬醇鹽類原料昂貴，加之操作複雜，該方法的推廣與應用便受到限制。

### 2.5.3 核-殼結構之奈米粒子<sup>[6][8]</sup>

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

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

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

#### (一) 高分子披覆

製作高分子披覆的技術，可分為兩種：

##### (1) 在粒子表面吸附及聚合高分子：

在此部份又可以利用三種不同的聚合反應加以分類：

##### 1、聚合反應：

Matijevic 等人將聚二乙烯苯 (polydivinylbenzene) PDVB) 鍍在二氧化矽的粒子上 (silica)。他是先將中心核  $\text{SiO}_2$  的表面利用 4-vinylpyridine 或 1-vinyl-2-pyrrolidone 偶合劑 (coupling agent) 進行改質，然後再與 PDVB 和適當的起始劑混合反應，使高分子的單體在核心表面行聚合作用。

如果核心粒子表面便具有催化活性可以促使單體聚合，則起始劑便可以省略。例如在赤鐵礦 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , hematite)、氧化矽修飾的 hematite 或氧化鈾 ( $\text{CeO}_2$ ) 表面上可鍍上聚吡咯 (polypyrrole)。方法

是將無機氧化物粒子浸泡在吡咯的酒精及水的混合物中，加熱至 100 °C 即可使吡咯聚合。由於聚吡咯是熟知之導電高分子，聚吡咯包覆的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  或  $\text{CeO}_2$  粒子，便具有導電性。包覆的厚度可以用反應時間來控制。另外一種新穎的方法，是在金屬粒子表面鍍聚吡咯，由 Feldheim 提出，他利用真空過濾法 (vacuum filtration) 將金的粒子吸附排列在多孔性的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  滲透膜 200nm 微孔中，然後將吡咯的單體由下而上進入微孔，將起始劑  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  擺在微孔的上方。當吡咯的單體由下而上進入微孔與起始劑接觸而在微孔中聚合。便會在金的粒子表面形成聚吡咯的包覆薄層。隨後我們可以用 KOH 將多孔滲透膜溶解掉，造成一顆顆聚吡咯包覆的金奈米粒子。或者用  $\text{KCN}/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  水溶液透過聚吡咯外殼溶蝕掉金粒子，再將多孔滲透膜一起溶解掉，形成中空聚吡咯奈米粒子容器。

## 2、異質凝集聚合：

利用高分子的離子性質不同的異相凝集成高分子—高分子的 Core-Shell 結構。

利用半徑較小的陽離子型高分子—聚丁基丙烯酸酯 PBMA (poly (butyl methacrylate)，約 167nm) 異質凝集在半徑較大的陰離子型高分子—PS (polystyrene，約 600nm) 表面上，在保持電中性的原理下，當加熱溫度超過 PBMA 的玻璃轉換溫度 (glass-transition

temperature, 約 45°C) 時, PBMA 就會均勻的覆蓋於 PS (polystyrene) 上, 形成 Core-Shell 結構。

3、 乳化聚合常會造成核心凝聚包覆的現象。近來, 此技術已改進, 例如將銀的奈米粒子表面包覆一層聚苯乙烯 (polystyrene) 及甲基丙烯酸酯 (methacrylate)。做法是將金屬粒子置於乳化的 oleic acid 中, 控制聚合時間及單體濃度, 則十分容易得到 2-10nm 的鍍膜。

#### (2) 自行組合 (Self-assembled) 的高分子:

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

#### (二) 無機物披覆

許多無機物可以藉由在核心粒子表面析出, 或是在核心粒子表面藉由官能基的反應達到披覆的目的, 目前有  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$  等無機材可作成奈米殼層的披覆。

目前而言, 將無機物披覆在核心粒子外表面, 大多利用矽或鈦的烷氧化物為起始劑, 進行水解與縮合反應, 造成二氧化鈦或是二氧化矽的披覆, 例如 Ohmori 和 Matijevic 就是利用四乙基氧矽 (TEOS (tetraethoxysilane) 當起始物, 在針狀赤鐵礦 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) 表面成功



鍍上氧化矽薄膜，這個方法亦稱為 Stober process，指利用 TEOS 的水解及縮合反應，形成  $\text{SiO}_2$  的方法；同樣的方法也應用於氧化鋯核心粒子外披覆二氧化矽上。或是銀粒子的外面披覆上二氧化鈦，也是利用鈦的烷氧化物起始劑進行水解與縮合反應的結果。在利用 Stober process 成長氧化矽殼層的過程中，TEOS 溶液的濃度必須低，以避免形成矽的成核，才能使氧化矽均勻鍍上金屬粒子表面，形成核殼形式奈米粒子。本實驗即以 Stober Process 製作以金屬為核、二氧化矽為外殼的核-殼觸媒。

### (三)生化分子的披覆

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

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

## 2.6 煅燒與還原程序<sup>[9][10]</sup>

使用不同的製備方法獲得觸媒前驅物，通常會經過加熱活化程序，其中包括了煅燒及觸媒還原程序，煅燒程序能使矽酸鈣脫水而形成高分散性的氧化鈣，以方便進行下一步的觸媒還原程序，其詳細的作用將詳述如下。

### 2.6.1 煅燒程序

煅燒程序是一種高溫的熱處理過程，其主要的的作用在於將負載於擔體上的金屬鹽類化合物熱解成氧化態的金屬，而另一個作用則是在增加觸媒的機械強度、強化活性金屬與擔體間的作用力及控制晶粒大小分佈。

煅燒能去除一些雜質，煅燒的過程通常需要相當高的溫度，在這種溫度下，可能會造成些微的燒結現象，增加最後觸媒成品的機械強度，但過量的燒結則會減少觸媒的表面積，使觸媒活性大大的降低，可能因為孔徑的縮小，使得催化效果降低。適當溫度的煅燒會使觸媒活性增加，但煅燒溫度過高，反而使觸媒發生燒結而影響到催化效果。因為在高溫的狀態下，晶粒距離小的金屬晶粒熱穩定性差，會因彼此的牽引力而使得在高溫下發生熔結的機會增加。另外，Richardson and Dubus (1979)曾利用煅燒程序，使得觸媒的晶粒因熔結而得以控制晶

粒大小，所以經過煅燒後觸媒晶粒要比未經過煅燒的觸媒來得均勻。

不論觸媒的製備方法為含浸法、離子交換法或是共沈澱法等，在觸媒前驅物的製備過程中，煅燒程序是必要的，適當的煅燒溫度能夠促進觸媒前驅物的分散度，如此對於觸媒催化的應用才更為合適。

## 2.6.2 還原程序

還原觸媒的目的是將氧化態金屬還原成金屬態，製備金屬觸媒的過程中，還原溫度是決定觸媒催化效果的關鍵步驟，選擇適當的觸媒還原條件更是直接影響到觸媒表面特性及觸媒的還原程度。Van den Oetelaar et al.(1998)曾指出，將觸媒前驅物煅燒後會形成類似半球狀的氧化金屬粒子，如果使用太高的還原溫度，會因彼此的牽引力而發生熔結現象，形成近似球狀的粒子，因而減少了與擔體的接觸角度，擔體與金屬間的作用力則變差，相反的在適當的還原溫度下，會使得金屬與擔體間有良好的接觸。所以還原程序是一項重要的因素。

# 第 3 章 實驗系統

本章敘述實驗上所用的儀器、藥品、實驗步驟、觸媒製備及分析方法。

## 3.1 觸媒製備方法

本節討論反應中所使用之觸媒的製備方法，包括製備單金屬核殼式觸媒  $\text{Ru@SiO}_2$ 、雙金屬觸媒  $\text{Ru@SiO}_2$  初濕含浸 Re 與  $\text{Ru-Re/SiO}_2$ 。

### 3.1.1 單金屬核殼式觸媒製備<sup>[6][9]</sup>

$\text{Ru@SiO}_2$  之觸媒製備方法

第一部分

1. 在 96ml 去離子水中加入 2.0032g  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，攪拌使之溶解配製成  $\text{RuCl}_3$  前驅物水溶液。
2. 將 8.16g 之 PVP 溶於上述溶液中，攪拌使之完全溶解。
3. 在室溫下將甲醛 3.3216ml 加入溶液中。
4. 最後將 0.5888g 氫氧化鈉加入，攪拌至完全溶解，倒入離心管。
5. 加入丙酮清洗。
6. 每分鐘 6000 轉，離心十分鐘。
7. 將上層液以滴管吸出，留下下層黑色膠體溶液。

8. 加入不同比例調配之丙酮水溶液。

9. 重複 6、7 步驟。

10. 在燒杯中將黑色膠體溶液烘乾。

## 第二部分

1. 將去離子水 34.4ml、氨水 10.848ml、乙醇 212.576ml，與第一部分

乾燥後的溶質互溶。

2. 超音波震盪 30 分鐘。

3. 加入 17.12ml TEOS。(可依不同倍數而加入不同 TEOS 量)

4. 攪拌 24 小時。

5. 加入去離子水以每分鐘 6000 轉離心 10 分鐘。

6. 取出底部黑色溶液並乾燥。

表 3-1 Ru@SiO<sub>2</sub> 核殼式觸媒 TEOS 各比例之用量

核殼倍數	TEOS(ml)
原倍數	17.12
1/2 倍	8.56
1/4 倍	4.28
1/8 倍	2.14
1/16 倍	1.07

7. 於空氣中由室溫以  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升溫至  $400^{\circ}\text{C}$ ，然後維持 4hr，進行空氣煅燒。
8. 將空氣煅燒後完成觸媒取出倒入石英管中。
9. 通混合氣(5% 氫氣/95% 氬氣)，由室溫以  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升溫至  $200^{\circ}\text{C}$ ，然後維持 4hr，進行氫氣還原，還原之裝置如圖 3-1 所示。

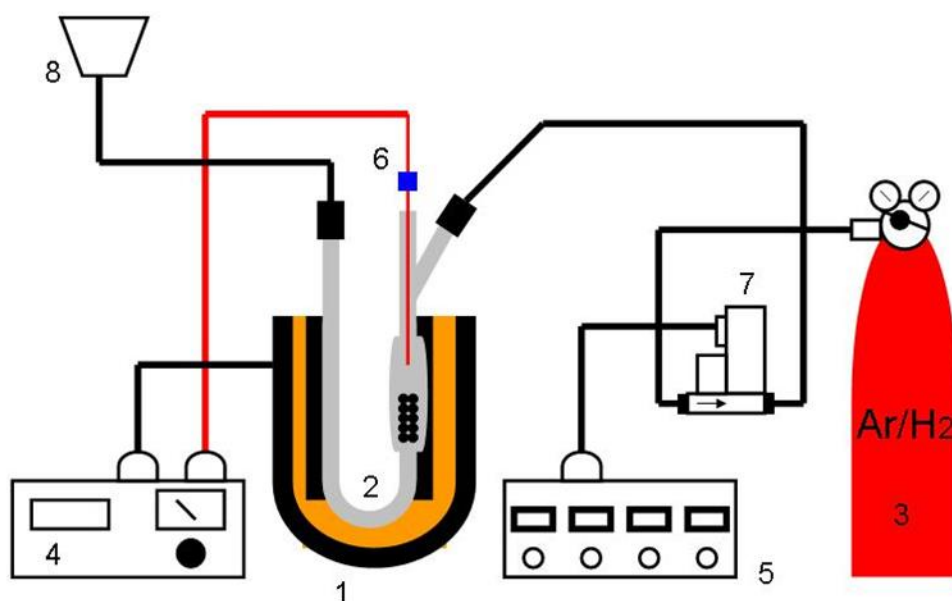


圖 3-1 氫氣還原系統

- ※ 1. 高溫爐 2. U 型石英管 3. 氬氫混合氣 4. 高溫爐溫度控制器 5. 氣體流量控制器 6. 溫度計 7. 質子流量計 8. 抽氣裝置

### 3.1.2 雙金屬觸媒製備<sup>[6][9][11]</sup>

#### Ru@SiO<sub>2</sub>初濕含浸 Re 之觸媒製備方法

##### 第一部分

1. 在 96ml 去離子水中加入 2.0032g RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O，攪拌使之溶解配製成 RuCl<sub>3</sub> 前驅物水溶液。
2. 將 8.16g 之 PVP 溶於上述溶液中，攪拌使之完全溶解。
3. 在室溫下將甲醛 3.3216ml 加入溶液中。
4. 最後將 0.5888g 氫氧化鈉加入，攪拌至完全溶解，倒入離心管。
5. 加入丙酮清洗。
6. 每分鐘 6000 轉，離心十分鐘。
7. 將上層液以滴管吸出，留下下層黑色膠體溶液。
8. 加入不同比例調配之丙酮水溶液。
9. 重複 6、7 步驟。
10. 在燒杯中將黑色膠體溶液烘乾。

##### 第二部分

1. 將去離子水 34.4ml、氨水 10.848ml、乙醇 212.576ml，與第一部分乾燥後的溶質互溶。
2. 超音波震盪 30 分鐘。

3. 加入 17.12ml TEOS。(可依不同倍數而加入不同 TEOS 量)
4. 攪拌 24 小時。
5. 加入去離子水以每分鐘 6000 轉離心 10 分鐘。
6. 取出底部黑色溶液並乾燥。
7. 於空氣中由室溫以 1°C/min 升溫至 400°C，然後維持 4hr，進行空氣煅燒。
8. 將空氣煅燒後完成觸媒取出倒出。

### 第三部分

假設第二部分之產物秤重後為 2g，則初濕含浸法  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  為第二部分之產物重的十分之一，因此添加  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  的重量為 0.2g，去離子水為

$$2\text{g}(\text{第二部分之產物重}) \times 1.65 \frac{\text{ml}}{\text{g}} = 3.3\text{ml}$$

假設第二部分之產物秤重後為 0.4g，則初濕含浸法  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  為第二部分之產物重的十分之一，因此添加  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  的重量為 0.04，去離子水為

$$0.4\text{g}(\text{第三部分之產物重}) \times 1.65 \frac{\text{ml}}{\text{g}} = 0.65\text{ml}$$

※1.65ml/g 為 pore volume



1.  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  之重量為第二部分之產物重十分之一重。
2. 將第二部分產物重量乘上 1.65 可得去離子水之添加量。
3. 將  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  加入去離子水中攪拌至溶解。
4. 旋轉裝有第二部分產物的燒杯邊將  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  水溶液慢慢滴在第二部分之產物上，使觸媒均勻的附有 Re。
5. 將步驟 4 之觸媒放在室溫下乾燥。
6. 於空氣中由室溫以  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  升溫至  $400^\circ\text{C}$ ，然後維持 4hr，進行空氣煅燒。
7. 將空氣煅燒後完成觸媒取出倒入石英管中。
8. 通混合氣(5% 氫氣/95% 氬氣)，由室溫以  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  升溫至  $200^\circ\text{C}$ ，然後維持 4hr，進行氫氣還原。

## Ru-Re/SiO<sub>2</sub> 觸媒製備方法

1. 取 1.7287g SiO<sub>2</sub> 以升溫速率每分鐘 1°C，升溫至 400°C，空氣鍛燒 4 小時。
2. 將 0.2304g RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub> 與 0.0089g NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> 溶在 2.8524ml 去離子水中，以磁石攪拌器將其完全溶解。
3. 旋轉裝有步驟 1 之 SiO<sub>2</sub> 的燒杯將步驟 2 之產物慢慢滴在 SiO<sub>2</sub> 上。
4. 將步驟 3 之產物放在室溫下將水分完全揮發。
5. 將步驟 4 之產物以升溫速率每分鐘 1°C，升溫至 400°C，空氣煅燒 4 小時，此產物為 Ru-Re/SiO<sub>2</sub>。
6. 將步驟 5 之產物放入石英管中，通混合氣(5% 氫氣/95% 氮氣)，由室溫以 1°C/min 升溫至 200°C，然後維持 4hr，進行氫氣還原。

※1.65ml/g 為 pore volume

### 3.2 甘油氫解反應<sup>[5][12-15]</sup>

批式反應器裝置如圖 3-2 所示，其操作條件如下：

攪拌速度：500 rpm

反應溫度：110°C~160 °C

反應壓力：0 psi ~1100 psi

反應時間：2 ~ 24 小時

#### 實驗步驟：

1. 取 0.63g 的觸媒和 46.3g 的反應液，倒入烘乾後之批式反應器。
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，接近反應溫度時通入氫氣，達到反應溫度後，開始計時算反應時間。
4. 待反應結束後，透過冰浴快速降溫，以採氣袋收集反應後產生之氣體，然後打開反應器，離心過濾除去觸媒；取 0.1g 內標品(正丁醇)加入 0.9g 產物，並加入 10ml 的去離子水稀釋，裝入樣品瓶。
5. 然後由採氣袋取 1ml 氣體注入 GC 中，由產生之訊號波峰面積計算實驗結果；另由樣品瓶中取 20 $\mu$ l 樣品注入 HPLC 中，由產生之訊號波峰面積計算甘油轉化率；最後從樣品瓶取 1 $\mu$ l 樣品注入 GC 中，可得產生之波峰面積計算產物之產率。

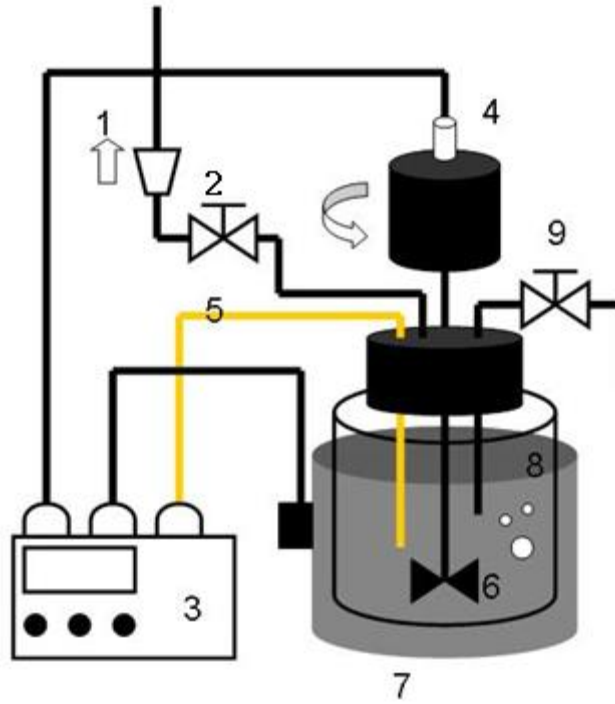


圖 3-2 批式反應器裝置圖

- ※ 1. 抽氣裝置、2. 出氣閥、3. 溫度及轉速控制器、4. 磁轉子、  
 5. 溫度計、6. 攪拌軸、7. 加熱包、8. 高壓不銹鋼反應器、  
 9. 進氣閥

### 3.3 儀器設定與反應物產物定性、定量分析

#### 3.3.1 高效能液相層析分析儀(HPLC)

高效能液相層析分析適用於半揮發性、非揮發性化合物，或是遇熱容易被裂解的待測物，應用此方法進行分析的先決條件是待測物需溶於移動相中。HPLC 分析的原理係藉著由移動相通過固定相達到分離的效果；混和物中各成分在移動相和固定相之間的親和力不相同，使其在管柱中滯留時間不同而得以分離出來。若化合物與固定相親和力較強，則沖提較慢，即滯留時間長，而化合物若與移動相親和力較強，則沖提較快，即滯留時間短，依此原理將樣品中的待測物與一同萃取出來的干擾物分離的方法。

高效能液相層析分析法是所有分析分離技術中最廣泛被應用的。此法之所以受歡迎是因為它的靈敏度，易於準確定量測定，適用於分離非揮發性或熱不穩定的物質。例如：胺基酸、蛋白質、核酸、碳氫化合物、有機金屬和各種不同的無機物。

HPLC 包含三大部分：固定相、移動相和偵測儀器。

1. 固定相：固定填充於管柱內的物質，依照其填充物質的不同，分離的原理主要分為四種類型：分配層析法

(Partition Chromatography)、吸附層析法(Adsorption Chromatography)、離子交換層析法(Ion Exchange Chromatography)和大小排除層析法(Size Chromatography)，但是各種不同的液相層析法在其應用範圍內有互補的關係。因此對於分子量大的溶質，經常使用大小排除層析法，或者使用逆向分配層析法來處理這些化合物。對於低分子量的離子物質，則廣泛使用離子分析層析法。

2. 移動相：指待測混合液與攜載液。待測混合液經由採樣點進入攜載液後，在高壓幫浦推動下，高速流經管柱，混和液中不同分子與管柱中填充物質間的親和力有所差異，故被分離。
3. 偵測儀器：待測物由移動相攜帶，經過固定相分離後，需由偵測器將其結果轉化為訊號，再經由訊號分析軟體輸出於個人電腦上。其中包括：紫外光吸收光譜、折射率和螢光光譜等。依其分析物性質不同可以選用適當的偵測器。

本實驗所選用的管柱為 250mm×4.6mm(填充顆粒 5 $\mu$ m)的 C<sub>18</sub> 管柱。偵測器為 RID 偵測器。為了減低 HPLC 分析之誤差，以丁醇為內標品，藉由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。

HPLC 之操作條件：

Oven set temp. : 50°C

移動相組成：0.398g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+1800ml 去離子水

移動相流速：0.82ml/min

Sample 注射量：20μl

### 3.3.2 氣相層析儀(GC)

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，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樣品，通過一個分離用的管柱，管柱中充填了固相的載體，固相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，本實驗使用的氣相層析儀型號分別為 GC-2014 及 Agilent 6890，GC-2014 所選用的偵測器為 FID，管柱型號為型號 FFAP 的毛細管，Length 60m、I.D. 0.53mm、Film Thickness 1.00μm，表 3-2 為 GC-2014 分析之條件；Agilent 6890





### 3.3.3 定性分析

將樣品注入 HPLC 或 GC 中，讀取儀器所傳出之訊號，傳輸至電腦，利用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。圖 3-3 是以 HPLC 分析甘油反應後定性分析之結果，圖 3-4 是以 GC-2014 分析甘油反應後定性分析之結果，圖 3-5 是以 GC Agilent 6890 分析甘油反應後之氣體定性分析之結果。

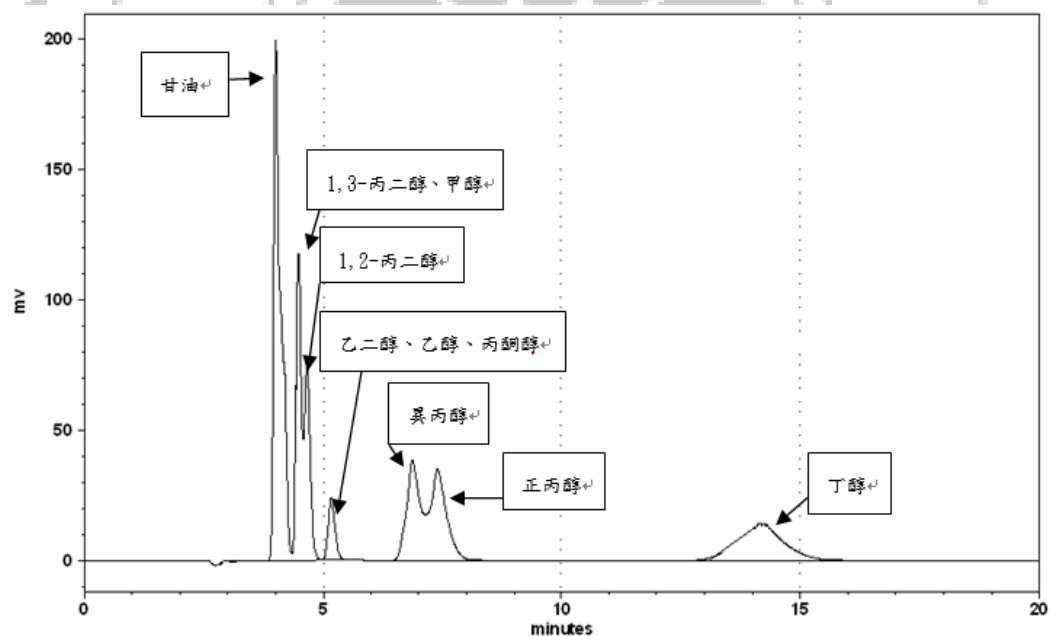


圖 3-3 HPLC 分析甘油反應後定性分析

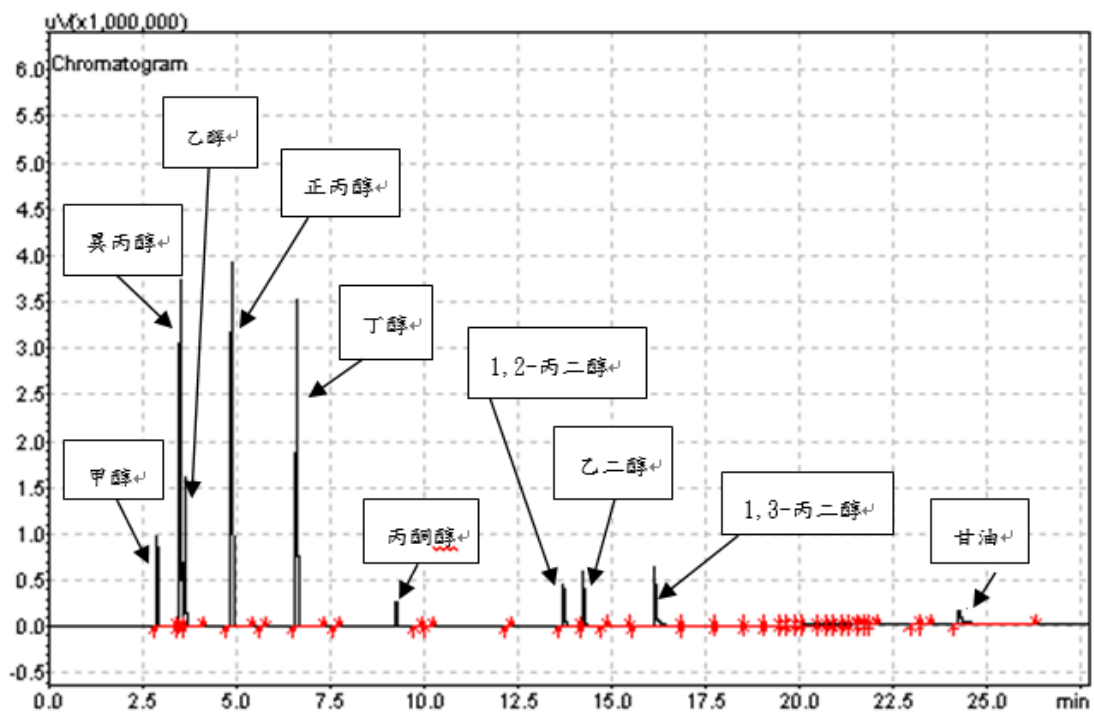


圖 3-4 GC-2014 分析甘油反應後定性分析

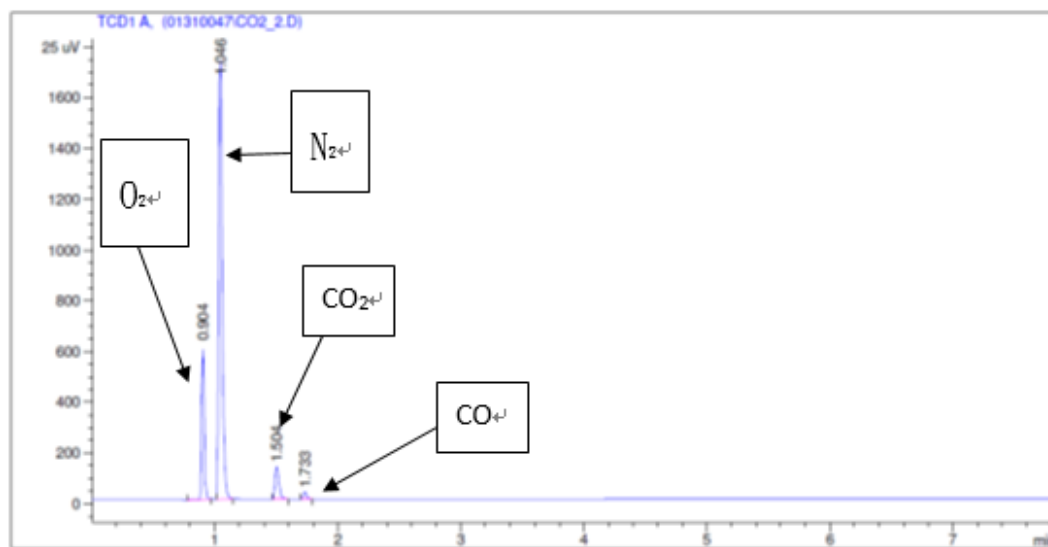


圖 3-5 GC Agilent 6890 分析甘油反應後之氣體定性分析

### 3.3.4 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 HPLC 或 GC，計算樣品及內部標準品的波峰面積，然後用兩者面積比值為橫座標，兩者重量比值為縱座標，計算出其趨勢線，便可得到校正標準曲線，圖 3-6 至圖 3-10 為甘油、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、異丙醇、正丙醇的 HPLC 檢量線圖；圖 3-11 至圖 3-18 為甲醇、乙醇、異丙醇、正丙醇、丙酮醇、1,2-丙二醇、乙二醇、1,3-丙二醇的 GC 檢量線；圖 3-19 為 CO 氣體檢量線。

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

本方法優點是注入量不必十分精確，偵測器的回應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。

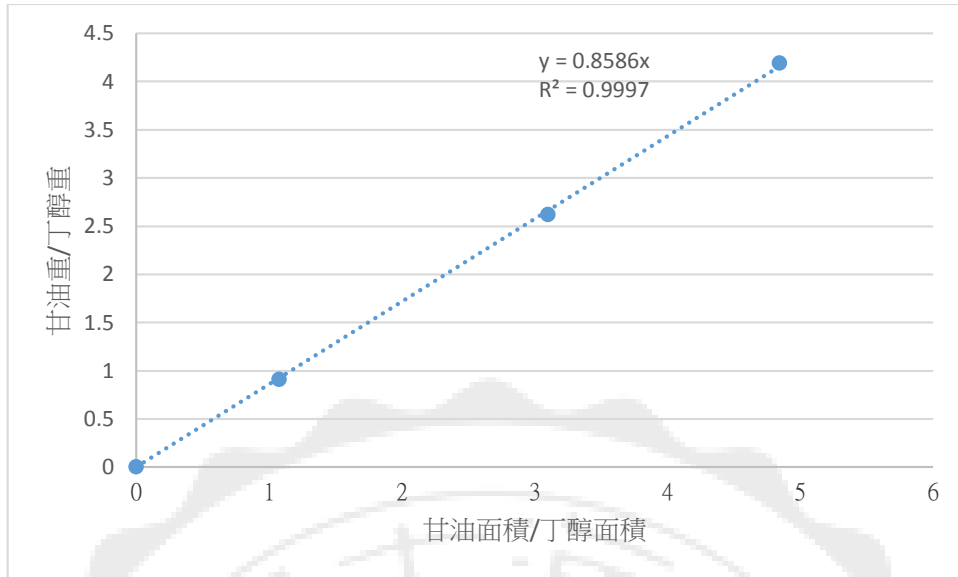


圖 3-6 甘油檢量線(HPLC)

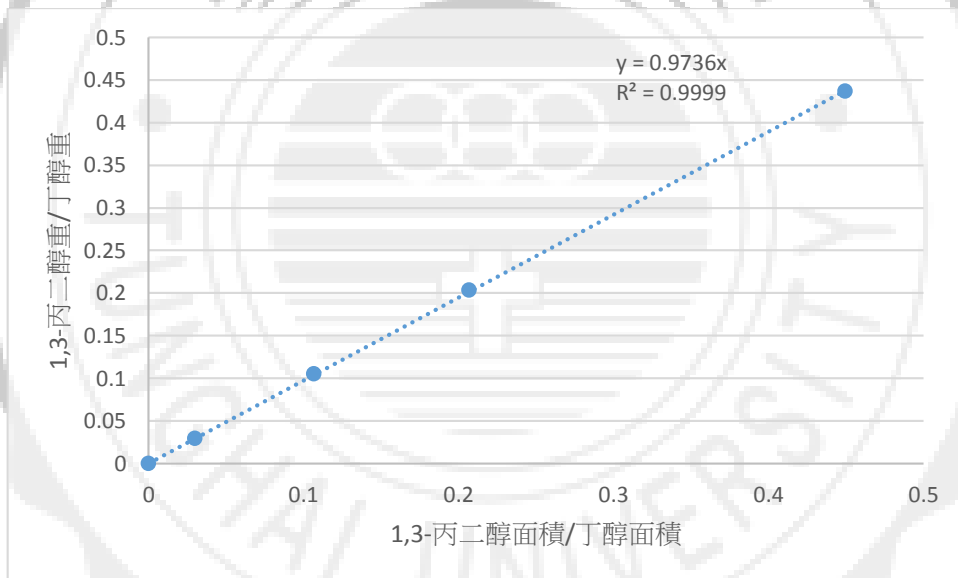


圖 3-7 1,3-丙二醇檢量線(HPLC)

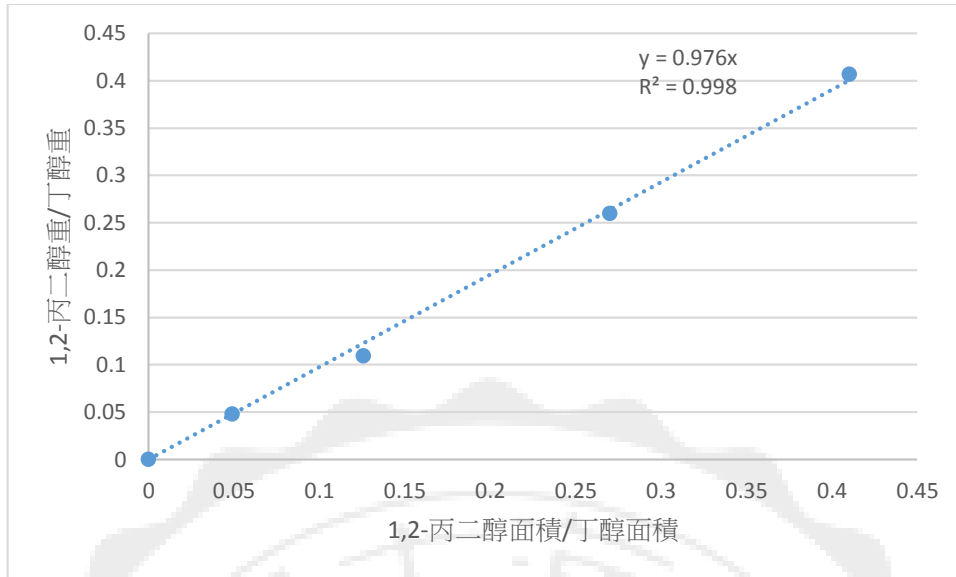


圖 3-8 1,2-丙二醇檢量線(HPLC)

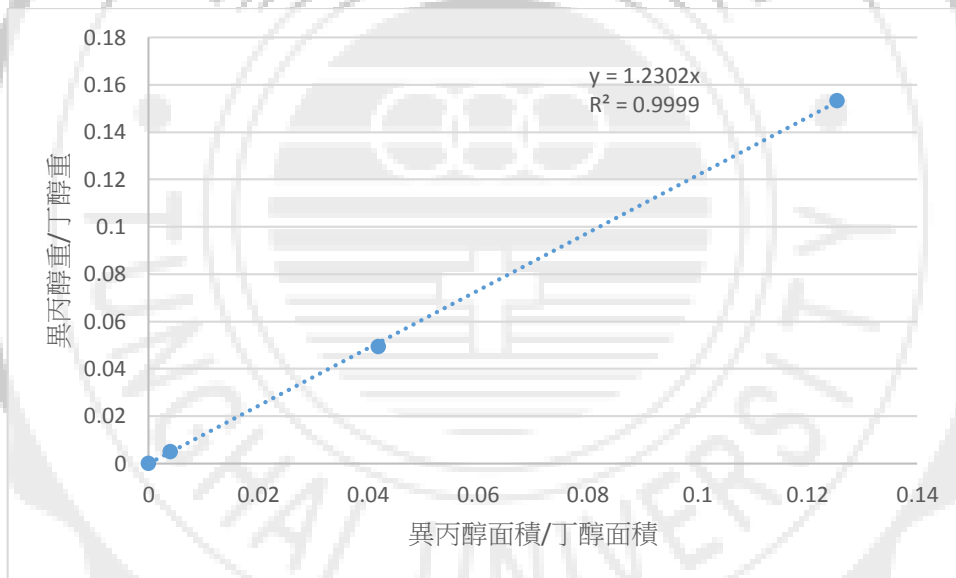


圖 3-9 異丙醇檢量線(HPLC)

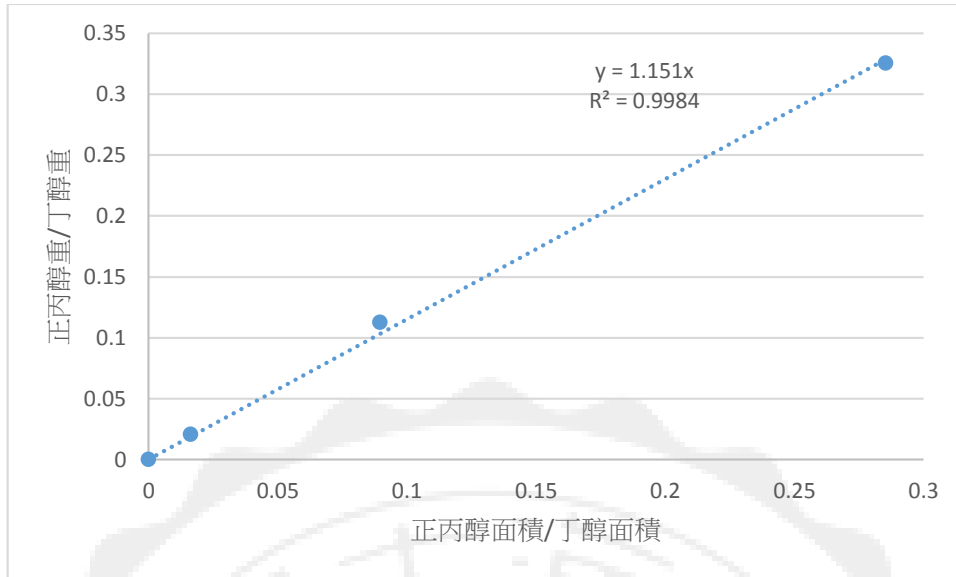


圖 3-10 正丙醇檢量線(HPLC)

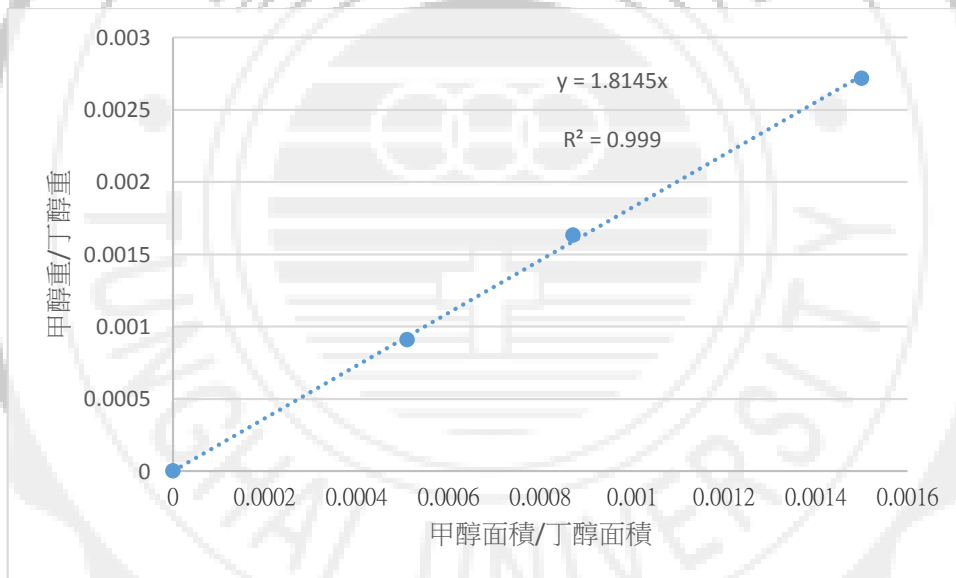


圖 3-11 甲醇檢量線(GC-2014)

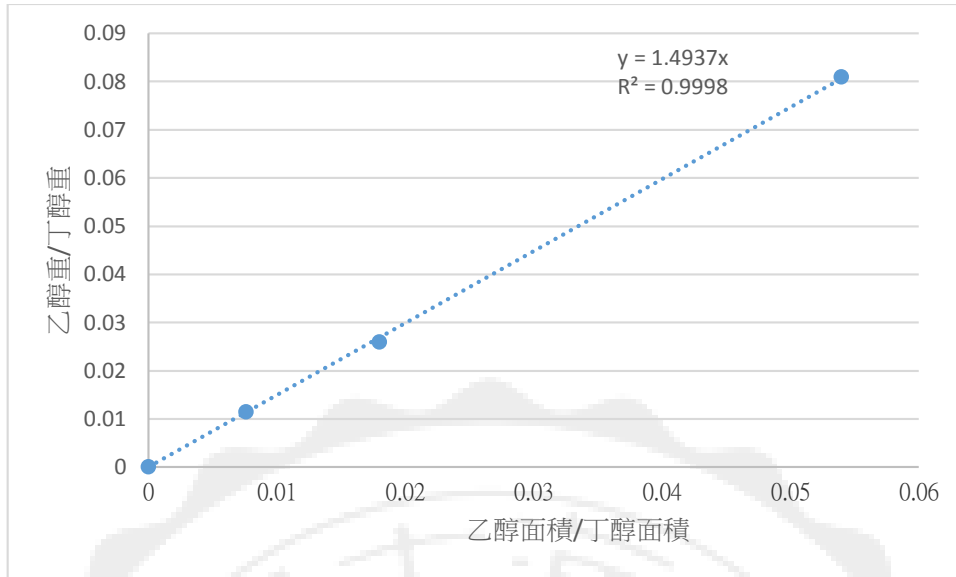


圖 3-12 乙醇檢量線(GC-2014)

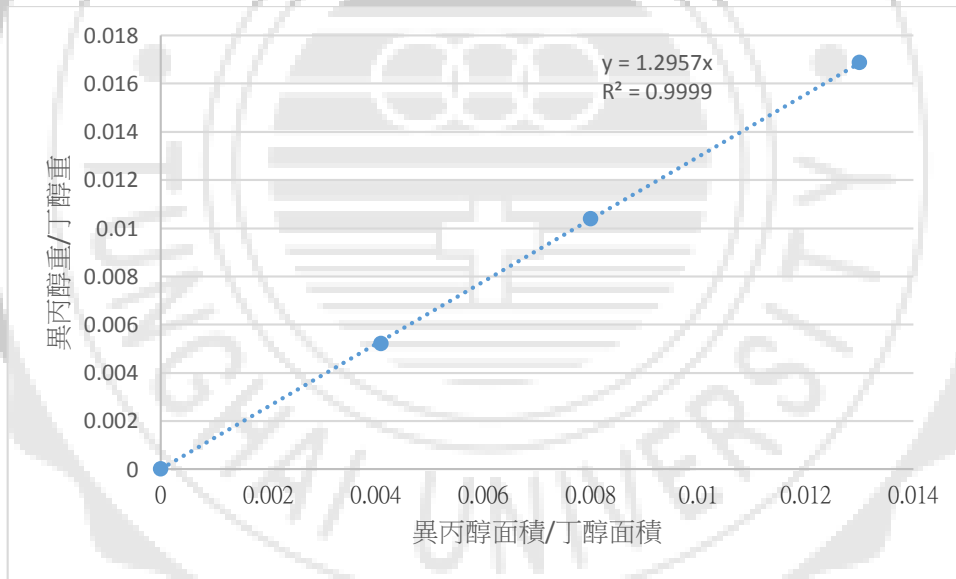


圖 3-13 異丙醇檢量線(GC-2014)

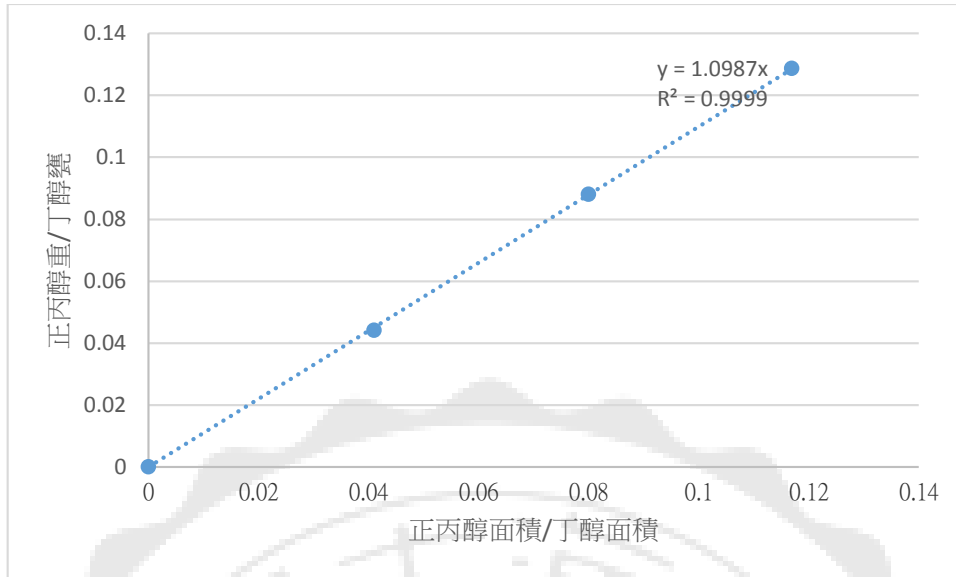


圖 3-14 正丙醇檢量線(GC-2014)

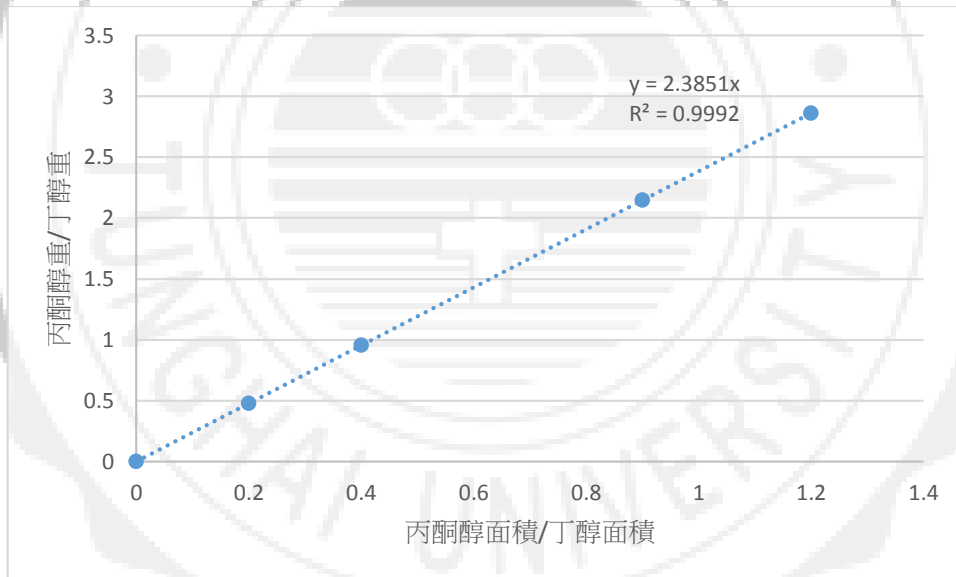


圖 3-15 丙酮醇檢量線(GC-2014)



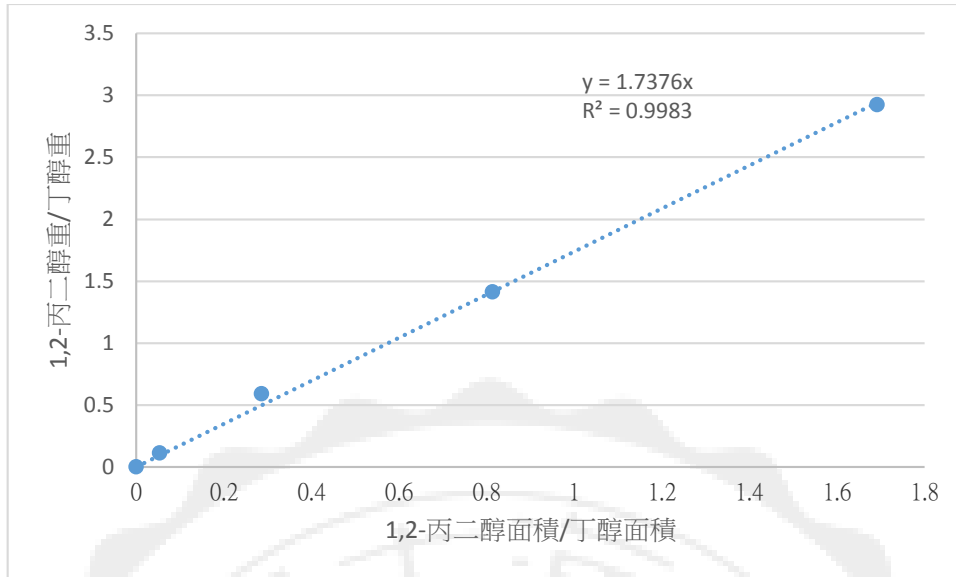


圖 3-16 1,2-丙二醇檢量線(GC-2014)

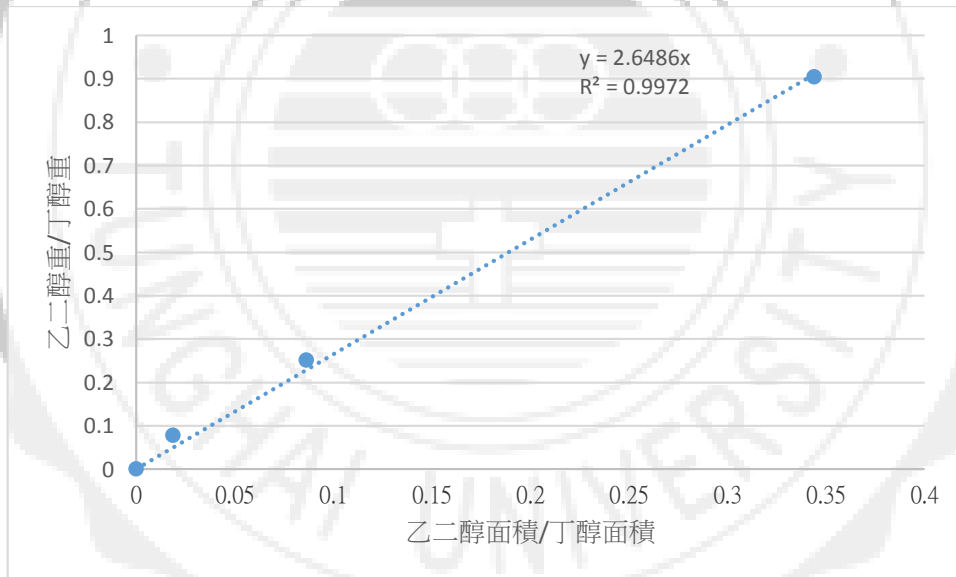


圖 3-17 乙二醇檢量線(GC-2014)

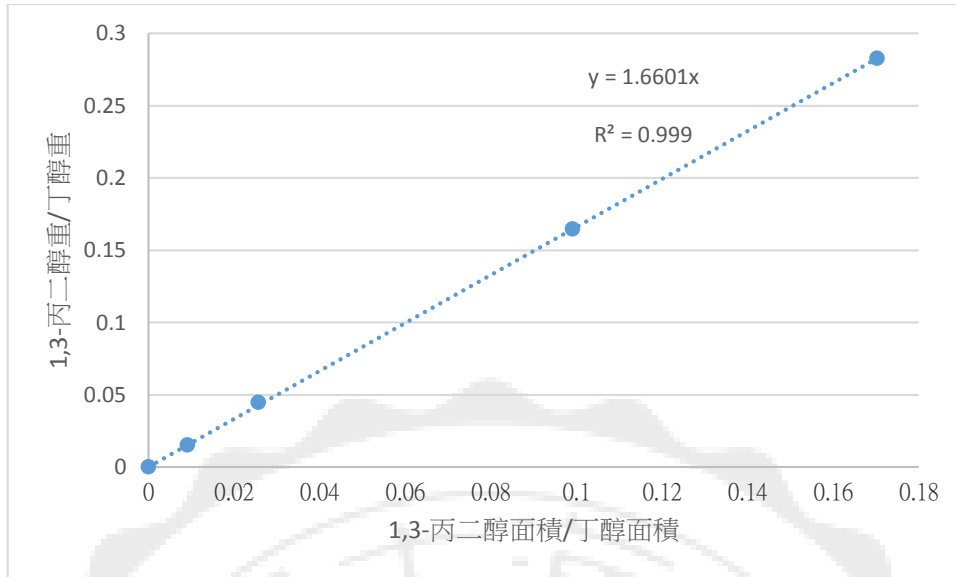


圖 3-18 1,3-丙二醇檢量線(GC-2014)

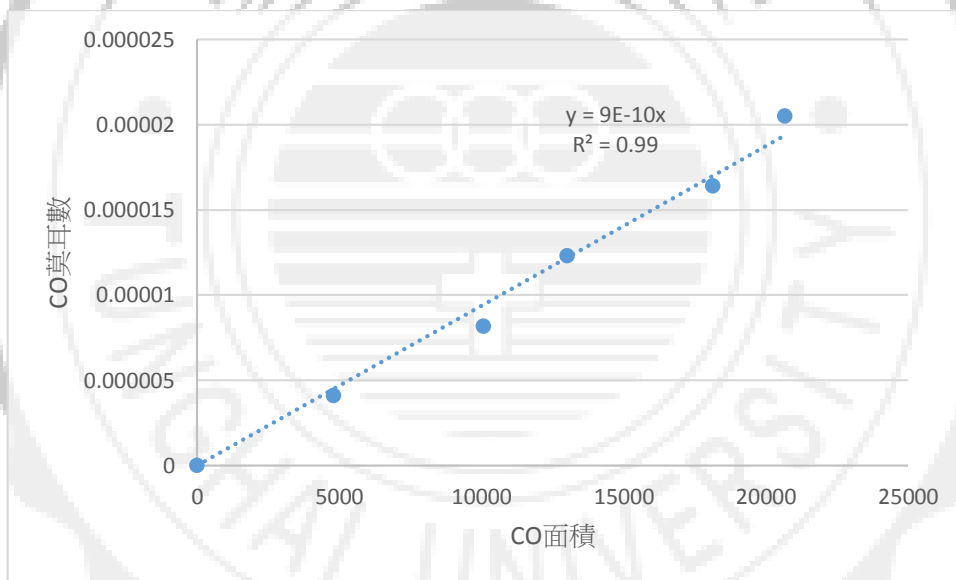


圖 3-19 CO 氣體檢量線

### 3.4 熱場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

掃描式電子顯微鏡包括兩部份：

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

SEM 主要是利用電子槍所產生出來的電子束，經過電磁透鏡聚成極小的電子束後，照射於樣品上後形成作用，並在不同層面釋放歐傑電子、二次電子、背向散射電子及 X 射線。電子束撞擊樣品後，產生的訊號由偵測器接收，並經轉換放大後顯示於螢光幕上，即可顯像以及元素分析光譜圖 (Spectrum)。由於 SEM 是利用電子束撞擊樣品表片來成像，而場發射式電子槍則比一般電子槍所使用之鎢燈絲和六硼化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。

熱場發射式電子槍是在 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。熱場發射式能維持較佳的發射電流穩定度，並能在較差的真空度下 ( $10^{-9}$  torr) 操作。雖然亮度與冷式相類似，但其電子能量散佈卻比冷式大 3~5 倍，影像解析度較差，較不常使用。本研究所用 SEM 儀器機型為 JOEL7000F。

### 3.5 能量散佈分析儀 (EDS)

能量散佈分析儀主要是由擴散鋰原子的矽晶接收器(Lithium Drifted Si p-i-n diode, Si(Li) ) 為核心的固態偵測器，其中鋰是為了中和矽晶接收器中可能存在的其他雜質，減少電子電洞對再結合中心使得偵測的效率準確，由於此種偵測器必須要在低溫下操作，傳統機型係利用液態氮冷卻之，現在已有以冷凍幫浦冷卻的機型推出。被電子束激發而放射出來之X光穿過薄的鈹窗( Beryllium Window, Be ) 或超薄的高分子膜窗甚至是無窗型的偵測器中，激發矽晶接收器產生電子電洞對，再轉換成電流，經放大器( Amplifier ) 及脈衝處理器( Pulse Processor ) 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光的分析方法中，能量散佈分析儀相較於波長散佈分析儀的優點有：

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

而主要缺點則有：

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

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



### 3.6 表面積與孔洞分析實驗(BET)

#### 3.6.1 BET 表面積測定原理

觸媒的性能與其表面積之大小和孔徑度的分佈有密切的關係，因為觸媒表面直接接觸到反應物氣體，所以表面積的大小控制了觸媒的活性，而孔洞大小和孔洞的形式控制其選擇性。標準特性分析包含總表面積的測定及孔徑大小分佈的測定。總表面包含觸媒的內表面積與外表面積，藉由 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法來測量。而孔徑的大小測定則藉由不等量氮氣吸附觸媒的孔洞中，再分別以氮氣填充，由此可得出吸附前後所吸附上去的量，再利用 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，在固體表面上達到一個平衡。

#### 3.6.2 BET 表面積及孔徑大小之測定實驗

觸媒載體之表面積測定利用 BET 計算在液態氮溫度下之氮分子物理吸附量。取約 0.200~0.500g 之樣本置於石英管中以專用管塞塞住，以防止粉末樣品流入儀器內。將石英管置於除氣處 (Degases)

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，但是表面積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。

### 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，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  $10^{-5}\text{Å} \sim 100\text{Å}$  左右，而用於 X 射線光譜學的 X 射線波長範圍則大約  $0.1\text{Å} \sim 25\text{Å}$ 。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。

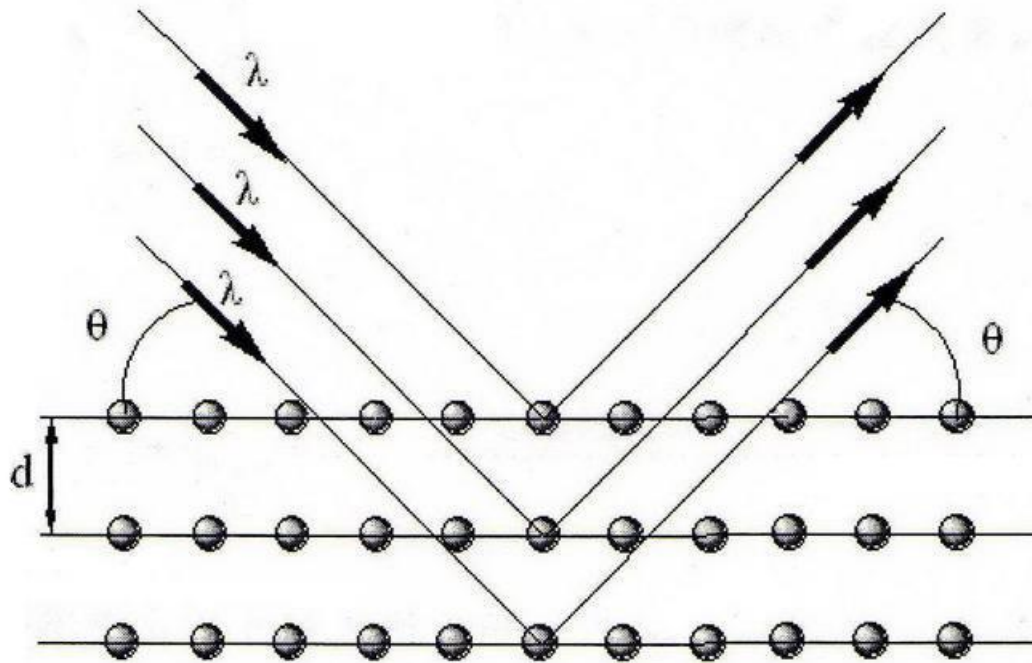


圖 3-20 X 光繞射分析原理示意圖

### 3.8 程溫還原(TPR)

TPR 是對觸媒本身對於氧鍵結的強弱作測試，還原是製備金屬觸媒中非常重要的活化步驟，還原溫度對於觸媒的金屬分散性有絕對的影響，因為當觸媒在低溫還原時，會引起觸媒的不完全還原；而在高溫時，會導致觸媒燒結，降低催化效果。TPR 是透過熱傳導檢測器(TCD)得到訊號，再經由積分器顯示其結果。熱傳導檢測器是利用惠斯登電橋(Wheatstone bridge)來偵測不同溫度下，還原載氣中  $H_2$  的變化情形，不同的氣體有其不同的熱傳導係數，當載氣流經熱電阻絲時可將其電阻絲上的熱帶走，故藉由其被帶走的熱量不同而其記錄器上會顯示不同結果。TPR 裝置如圖 3-21 所示。

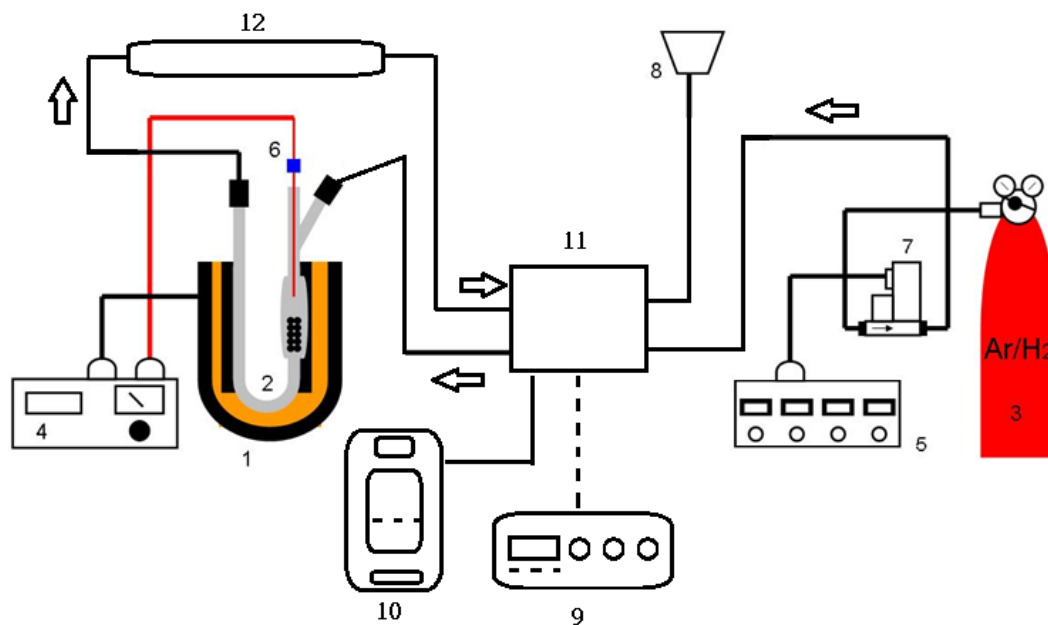


圖 3-21 TPR 實驗裝置圖

- ※1. 煅燒爐、2. U 型管、3. 氣體供應源、4. 程序升溫控制器、5. 流量控制器、6. 溫度計、7. 質量流量計、8. 抽氣裝置、9. TCD 控制器、10. 數據處理器、11. TCD、12. 分子篩

### 3.9 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy)

穿透式電子顯微鏡把經加速和聚集的電子束投射到非常薄的樣品上，電子與樣品中的原子碰撞而改變方向，從而產生立體角散射。散射角的大小與樣品的密度、厚度相關，因此可以形成明暗不同的影像，影像將在放大、聚焦後在成像器件（如熒光屏、膠片、以及感光耦合組件）上顯示出來。由於電子的德布羅意波長非常短，透射電子顯微鏡的解析度比光學顯微鏡高的很多，可以達到 0.1~0.2nm，放大倍數為幾萬~百萬倍。因此，使用穿透式電子顯微鏡可以用於觀察樣品的精細結構，甚至可以用於觀察僅僅一列原子的結構，比光學顯微鏡所能夠觀察到的最小的結構小數萬倍。TEM 在物理學和生物學相關的許多科學領域都是重要的分析方法，如癌症研究、病毒學、材料科學、以及奈米技術、半導體研究等等。在放大倍數較低的時候，TEM 成像的對比度主要是由於材料不同的厚度和成分造成對電子的吸收不同而造成的。而當放大率倍數較高的時候，複雜的波動作用會造成成像的亮度的不同，因此需要專業知識來對所得到的像進行分析。通過使用 TEM 不同的模式，可以通過物質的化學特性、晶體方向、電子結構、樣品造成的電子相移以及通常的對電子吸收對樣品成像。

### 3.10 感應耦合電漿原子發射光譜分析法(ICP-AES)

感應耦合電漿原子發射光譜分析法，乃是以感應耦合電漿(ICP)作為能量來源，以揮發、原子化、游離及激發樣品，進行原子發光光譜分析的儀器。利用每一個元素的原子能階各不相同，發出之線狀光譜各有特性，由特性光譜來判定光譜的元素為何，達到定性的目的。且由光譜線的強度，經由檢量線可導出未知試樣的濃度，做定量分析。因此可提供樣品中各種元素的主成分、副成分及微量成分的分析服務。

ICP-AES 可分析的元素已達 80 餘種，均可精確定量，相較於其他分析法，可減少繁複的樣品前處理步驟，如萃取、濃縮等，為一優秀多元素分析系統。ICP-AES 可分為兩種，一為連續式儀器可在短時間連續測定樣品中各元素之濃度，另一種為同時式儀器可同時測定樣品中多種元素之濃度。

本實驗觸媒  $\text{Ru@SiO}_2$ 、 $\text{Ru@SiO}_2$  初濕含浸 Re 為粉末固體，因此需先使用 HF 將其溶解成液體才能測定樣品中元素之濃度。本實驗是在清華大學國科會貴重儀器中心完成，所用儀器之型號為德國 Kontron，S-35。

### 3.11 實驗藥品與儀器

表 3-4 藥品等級與製造商一覽表

藥品	規格	製造廠商
Ruthenium(III) chloride hydrate Ru:42%	99%	SEEDCHEM
Polyvinylpyrrolidone (M.W.8000)	*	ACROS
Sodium hydroxide	試藥特級	SHOWA
Tetraethyl orthosilicate	98%	ACROS
Formaldehyde	37%	Scharlau
Ammonia solution	28%	SHOWA
Acetone	99%	景明
Methanol	99%	ECHO
Ethanol	99.5%	景明
n-propyl alcohol	99%	TEDIA
n-Butanol	99%	ECHO
2-propanol	99%	ECHO
Ethylene glycol	99%	SHOWA
Glycerol	99%	SHOWA
1,2-Propanediol	99%	ACROS

Ammonium perrhenate	99%	Alfa
1,3-Propanediol	99%	ACROS
Diacetone alcohol	99%	Alfa

表 3-5 氣體純度與購買公司一覽表

氣體名稱	純度	廠商
氮氣 N <sub>2</sub>	99.9%	東洋氣體公司
氫氣 H <sub>2</sub>	99.99%	東洋氣體公司
液態氮	*	霓霓氣體公司
空氣	79%N <sub>2</sub> + 21%O <sub>2</sub>	東洋氣體公司
氬氣	99.9%	東洋氣體公司
混合氣	95%Ar+5%H <sub>2</sub>	東洋氣體公司
氦氣	99.999%	霓霓氣體公司

表 3-6 儀器設備型號與廠商一覽表

儀器設備名稱	型號	製造廠商
氣體流量控制器	5850E series	Brooks
質量流量控制器	Model 5878	Brooks
高溫鍛燒爐	訂製	登盈儀器公司
熱電偶	Type K	登盈儀器公司
加熱板	04644-series	COLE PARAMA
高壓反應系統	4842 ( 600ml )	PARR
電子天平	XB 220A	Precisa
熱風循環烘箱	CDV-60	伸隆
氣相層析儀	6890	Agilent
氣相層析儀	GC-2014	SHIMADZU
全自動比表面積及孔徑分析儀	ASAP 2020	MICROMERITICS
X 射線繞射光譜儀	XRD-6000	SHIMADZU
RID 偵測器	RID-10A	SHIMADZU
HPLC 幫浦	LC-10AD	SHIMADZU
HPLC 烘箱	CTO-10A	SHIMADZU



## 第 4 章 實驗結果與討論

本研究探討批式反應器中，不同觸媒及反應條件對甘油生產 1,2-丙二醇與 1,3-丙二醇反應之影響。主要研究八種變因：(1) 含浸與核殼、(2) 觸媒中金屬與 SiO<sub>2</sub> 之比例、(3) 甘油濃度、(4) 反應溫度、(5) 反應壓力、(6) 觸媒金屬種類、(7) 溶劑、(8) 反應時間，以尋找甘油反應氫解生成 1,2-丙二醇與 1,3-丙二醇之最佳條件，找出反應之最佳觸媒，並輔以下列之特性分析研究觸媒特性。

1. X 能量散譜儀(EDS)之分析
2. 程溫還原(TPR)之分析
3. 穿透式電子顯微鏡(TEM)之分析
4. X 光繞射儀(XRD)之分析
5. 表面積與孔洞測定儀(BET)之分析
6. 熱場發掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)之分析
7. 感應耦合電漿原子發射光譜分析法(ICP-AES)

#### 4.1 甘油製備 1,2-丙二醇與 1,3-丙二醇之反應

本節主要目的為探討甘油生成 1,2-丙二醇 1,3-丙二醇之反應，所使用的反應器為高壓批式反應器，使用不同金屬觸媒為此反應進行催化，討論在不同反應條件下的甘油轉化率、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、丙酮醇與乙二醇之產率，其定義如下列公式所示：

$$\text{甘油轉化率(\%)} = \frac{\text{反應掉之甘油莫耳數}}{\text{進料之甘油莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{1,2-丙二醇產率} = \frac{\text{1,2-丙二醇生成之莫耳數}}{\text{進料之甘油莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{1,3-丙二醇產率} = \frac{\text{1,3-丙二醇生成之莫耳數}}{\text{進料之甘油莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{甲醇產率} = \frac{\text{甲醇生成之莫耳數}}{\text{進料之甘油莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{乙醇產率} = \frac{\text{乙醇生成之莫耳數}}{\text{進料之甘油莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{正丙醇產率} = \frac{\text{正丙醇生成之莫耳數}}{\text{進料之甘油莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{異丙醇產率} = \frac{\text{異丙醇生成之莫耳數}}{\text{進料之甘油莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{丙酮醇產率} = \frac{\text{丙酮醇生成之莫耳數}}{\text{進料之甘油莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{乙二醇產率} = \frac{\text{乙二醇生成之莫耳數}}{\text{進料之甘油莫耳數}} \times 100\%$$



#### 4.1.1 添加 Re 對觸媒催化性能之影響

本節討論 Ru@SiO<sub>2</sub>(1/4)觸媒與 Ru@SiO<sub>2</sub>(1/4)初濕含浸 Re 之觸媒對甘油生成丙二醇的影響。實驗結果如表 4-1 所示。由表 4-1 及圖 4-1 可得知 Ru@SiO<sub>2</sub>(1/4)初濕含浸 Re 之觸媒的催化性能遠優於 Ru@SiO<sub>2</sub>(1/4)之觸媒。

表 4-1 Re 之添加對甘油製備丙二醇之影響

觸媒	Ru@SiO <sub>2</sub> (1/4)	Ru@SiO <sub>2</sub> (1/4)初濕 Re
轉化率(%)	33.58	43.72
甲醇(%)	0.85	0.21
異丙醇(%)	0.99	1.74
乙醇(%)	4.25	4.29
正丙醇(%)	7.96	9.13
1,2 丙二醇(%)	13.05	21.97
乙二醇(%)	4.79	3.00
1,3 丙二醇(%)	0.35	1.97
產率加總	32.24	42.32

#### 反應條件

觸媒	如表 4-1 所示
觸媒添加量(g)	0.63
反應溫度(°C)	130
反應壓力(psi)	1100
反應時間(hr)	8
反應物	18.52g 甘油 + 27.78g 水

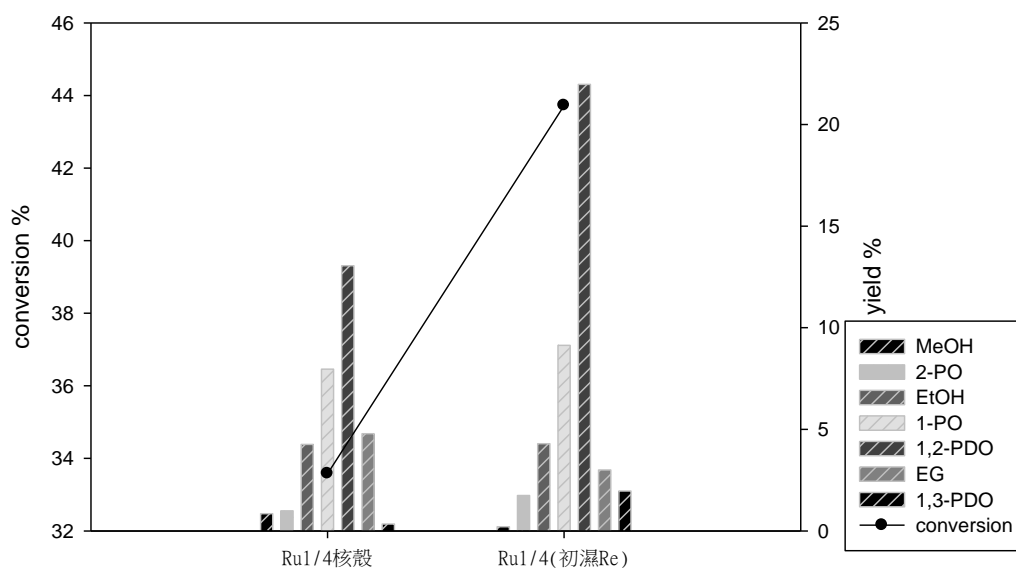


圖 4-1 添加 Re 對甘油製備丙二醇之影響

※往後 Ru@SiO<sub>2</sub>(1/4)初濕含浸 Re 將以 Ru1/4(初濕 Re)表示，  
 Ru@SiO<sub>2</sub>(1/2)初濕含浸 Re 以 Ru1/2(初濕 Re)表示，Ru@SiO<sub>2</sub>(原倍數)  
 初濕含浸 Re 以 Ru 原倍數(初濕 Re)表示，以此類推。

#### 4.1.2 含浸法觸媒與核殼式觸媒之比較

本節討論以含浸法製備之 Ru-Re/SiO<sub>2</sub> 觸媒與核殼式方法製備之 Ru@SiO<sub>2</sub>(1/4)初濕含浸 Re 之觸媒對甘油生成丙二醇的影響。其實驗結果如表 4-2 所示。由表 4-2 及圖 4-2 可得知核殼式觸媒的催化性能遠優於含浸法製備之觸媒。

表 4-2 Ru-Re/SiO<sub>2</sub> 與 Ru1/4(初濕 Re)對甘油生成丙二醇之影響

觸媒	Ru-Re/SiO <sub>2</sub> (含浸)	Ru@SiO <sub>2</sub> (1/4)初濕含浸 Re
轉化率(%)	9.43	43.72
甲醇(%)	0.00	0.21
異丙醇(%)	0.20	1.74
乙醇(%)	0.48	4.29
正丙醇(%)	1.65	9.13
1,2 丙二醇(%)	4.78	21.97
乙二醇(%)	0.81	3.00
1,3 丙二醇(%)	0.84	1.97
產率加總	8.76	42.32

#### 反應條件

觸媒	如表 4-2 所示
觸媒添加量(g)	0.63
反應溫度(°C)	130
反應壓力(psi)	1100
反應時間(hr)	8
反應物	18.52g 甘油 + 27.78g 水

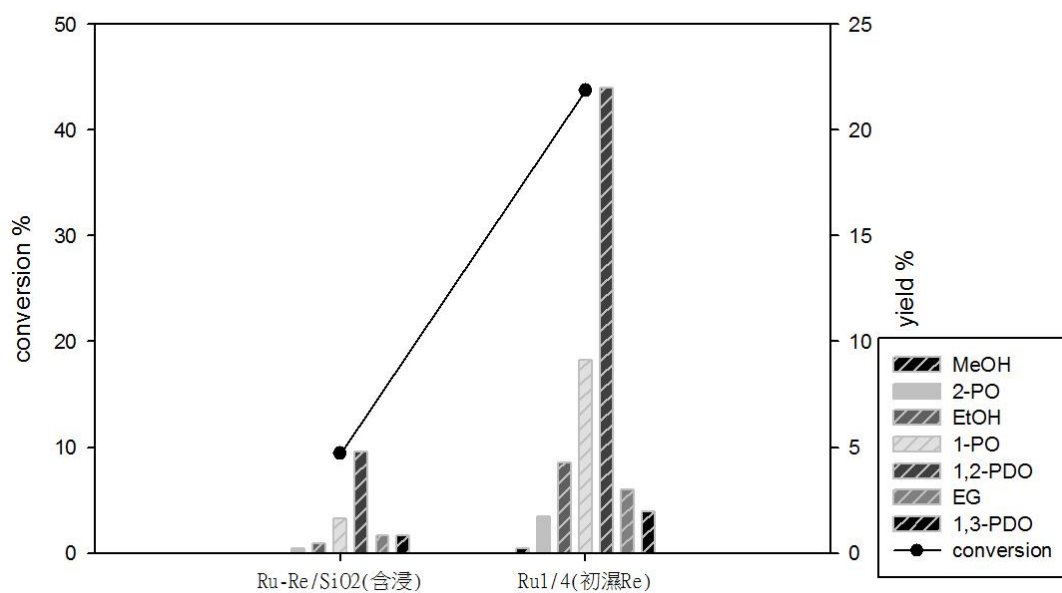


圖 4-2 Ru-Re/SiO<sub>2</sub> 與 Ru1/4(初濕 Re)對甘油生成丙二醇之影響



### 4.1.3 不同鈳矽比例的影響

這節探討 Ru@SiO<sub>2</sub> 初濕含浸 Re 中鈳矽比例不同，對甘油生成 1,2-丙二醇與 1,3-丙二醇之反應的影響，所用的觸媒分別有：Ru 原倍數(初濕 Re)、Ru1/2(初濕 Re)、Ru1/4(初濕 Re)、Ru1/8(初濕 Re)、Ru1/16(初濕 Re)；實驗結果如表 4-3 所示；由表 4-3 及圖 4-3 可知，轉化率最高的為 Ru1/16(初濕 Re)觸媒，但是可以發現其轉化率與產率明顯不符，經由採集反應後之氣體，檢測後發現有一部份甘油與產物被反應成 CO<sub>2</sub> 與 CO；因此可得知，隨著矽的比例減少甘油轉化率呈現上升的趨勢，但轉化率與產率從 Ru1/8(初濕 Re)會開始不符；針對轉化率與產率達平衡的前提，在此節的反應條件下 Ru1/4(初濕 Re)可以得到最理想的反應結果。



表 4-3 不同鈳矽比例對甘油製備丙二醇之影響

觸媒	Ru 原倍數(初濕 Re)	Ru1/2(初濕 Re)	Ru1/4(初濕 Re)	Ru1/8(初濕 Re)	Ru1/16(初濕 Re)
轉化率(%)	23.88	25.72	43.72	72.16	87.56
甲醇(%)	0.05	0.13	0.21	0.25	0.28
異丙醇(%)	0.61	0.78	1.74	2.48	3.73
乙醇(%)	0.67	1.81	4.29	5.70	7.61
正丙醇(%)	3.92	5.77	9.13	11.85	12.25
1,2 丙二醇(%)	13.34	12.66	21.97	25.38	21.91
乙二醇(%)	0.86	2.15	3.00	3.41	2.49
1,3 丙二醇(%)	2.65	1.70	1.97	3.11	0.77
產率加總	22.10	25.01	42.32	52.18	49.04

反應條件

觸媒	如表 4-3 所示
觸媒添加量(g)	0.63
反應溫度(°C)	130
反應壓力(psi)	1100
反應時間(hr)	8
反應物	18.52g 甘油 + 27.78g 水

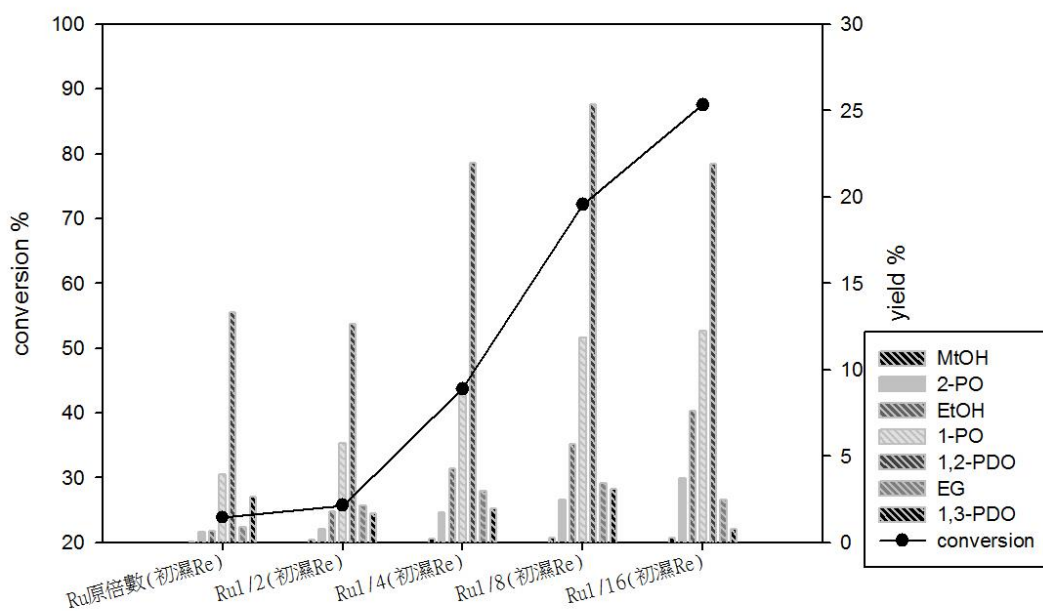


圖 4-3 不同鈳矽比例對甘油製備丙二醇之影響



#### 4.1.4 不同反應物濃度的影響

本節利用六種不同的甘油/水混合溶液探討反應物生成 1,2-丙二醇與 1,3-丙二醇反應的影響；實驗結果如表 4-4 所示，反應物濃度在 40% 時有最佳的結果。

表 4-4 不同反應物濃度的影響

甘油濃度(wt%)	10	20	30	35	40	50
轉化率(%)	89.87	49.02	36.04	40.00	43.72	33.34
甲醇(%)	0.48	0.44	0.30	0.26	0.21	0.21
異丙醇(%)	4.06	3.43	0.57	1.32	1.74	0.81
乙醇(%)	7.66	6.26	2.61	3.39	4.29	3.55
正丙醇(%)	10.21	9.97	7.18	8.63	9.13	5.37
1,2 丙二醇(%)	23.77	16.33	20.78	21.12	21.97	15.19
乙二醇(%)	1.98	7.37	3.31	3.12	3.00	6.06
1,3 丙二醇(%)	0.00	0.89	0.79	1.19	1.97	1.93
產率加總	48.14	44.70	35.54	39.05	42.32	33.11

#### 反應條件

觸媒	Ru1/4(初濕 Re)
觸媒添加量(g)	0.63
反應溫度(°C)	130
反應壓力(psi)	1100
反應時間(hr)	8
反應物	如表 4-4 所示

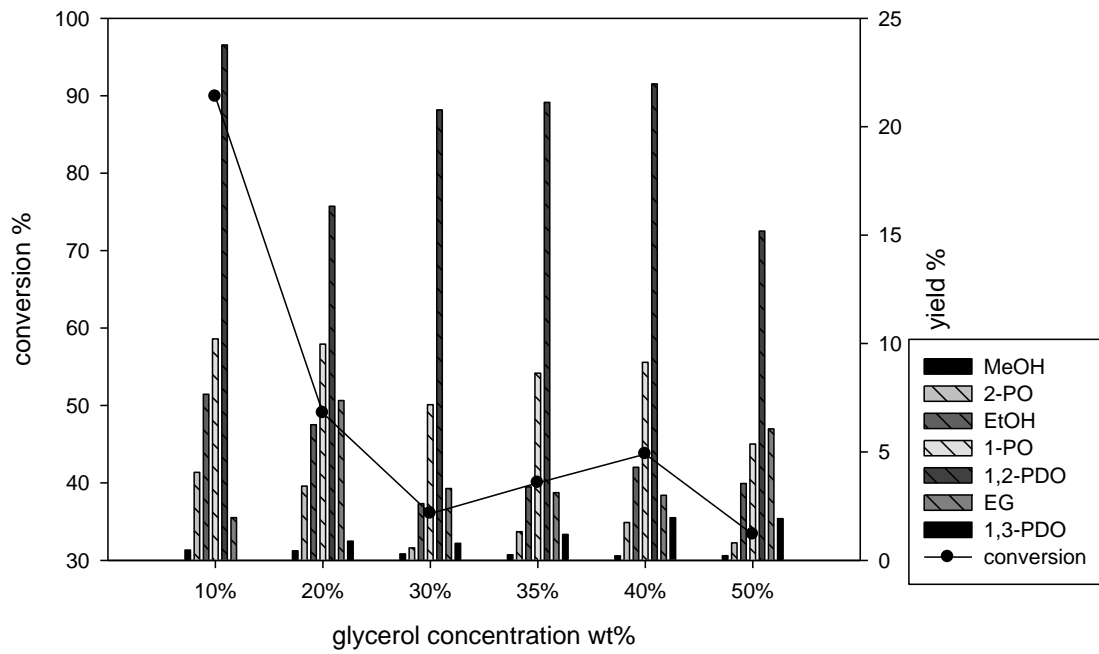


圖 4-4 不同反應物濃度的影響



#### 4.1.5 不同反應溫度的影響

此節討論不同溫度對甘油催化生成丙二醇的影響，可以從表 4-5 與表 4-6 中得到溫度越高轉化率越高的趨勢，但溫度過高會將反應物與產物反應成氣體。

表 4-5 Ru1/8(初濕 Re)不同反應溫度在壓力 800psi 下的影響

反應溫度(°C)	110	120	130
轉化率(%)	15.73	36.62	60.18
甲醇(%)	0.14	0.12	0.29
異丙醇(%)	0.28	1.68	3.01
乙醇(%)	0.96	3.71	7.35
正丙醇(%)	2.33	8.29	11.63
1.2 丙二醇(%)	9.50	19.12	31.61
乙二醇(%)	1.22	1.80	3.40
1.3 丙二醇(%)	0.48	0.96	2.06
產率加總	14.92	35.68	59.34

#### 反應條件

觸媒	Ru1/8(初濕 Re)
觸媒添加量(g)	0.63
反應溫度(°C)	如表 4-5 所示
反應壓力(psi)	800
反應時間(hr)	8
反應物	18.52g 甘油 + 27.78g 水

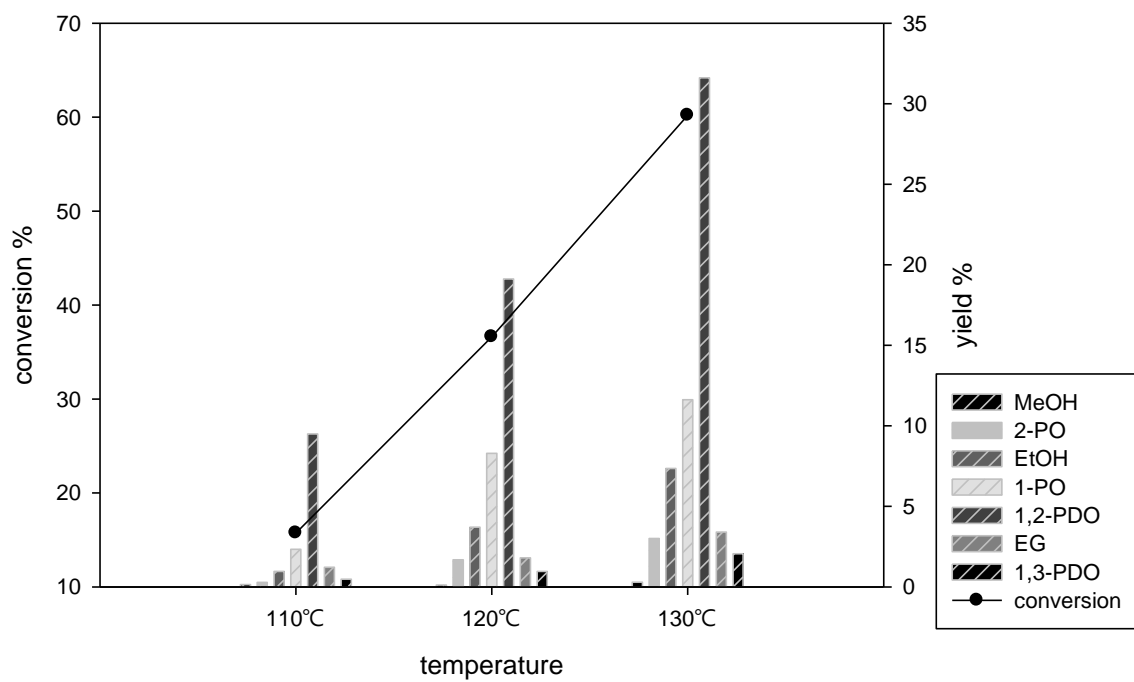


圖 4-5 Ru1/8(初濕 Re)不同反應溫度在壓力 800psi 下的影響



表 4-6 Ru1/8(初濕 Re)不同反應溫度在壓力 1100psi 下的影響

反應溫度(°C)	110	120	125	130	160
轉化率(%)	27.42	34.59	45.06	72.16	100.00
甲醇(%)	0.18	0.12	0.22	0.25	0.00
異丙醇(%)	0.71	0.76	1.54	2.48	0.00
乙醇(%)	1.08	1.78	2.62	5.70	0.00
正丙醇(%)	4.37	6.62	3.68	11.85	0.00
1.2 丙二醇(%)	17.36	20.17	29.15	25.38	0.00
乙二醇(%)	1.23	1.99	2.99	3.41	0.00
1.3 丙二醇(%)	2.34	2.79	1.30	3.11	0.00
產率加總	27.26	34.23	41.50	52.18	0.00

反應條件

觸媒	Ru1/8(初濕 Re)
觸媒添加量(g)	0.63
反應溫度(°C)	如表 4-6 所示
反應壓力(psi)	1100
反應時間(hr)	8
反應物	18.52g 甘油 + 27.78g 水

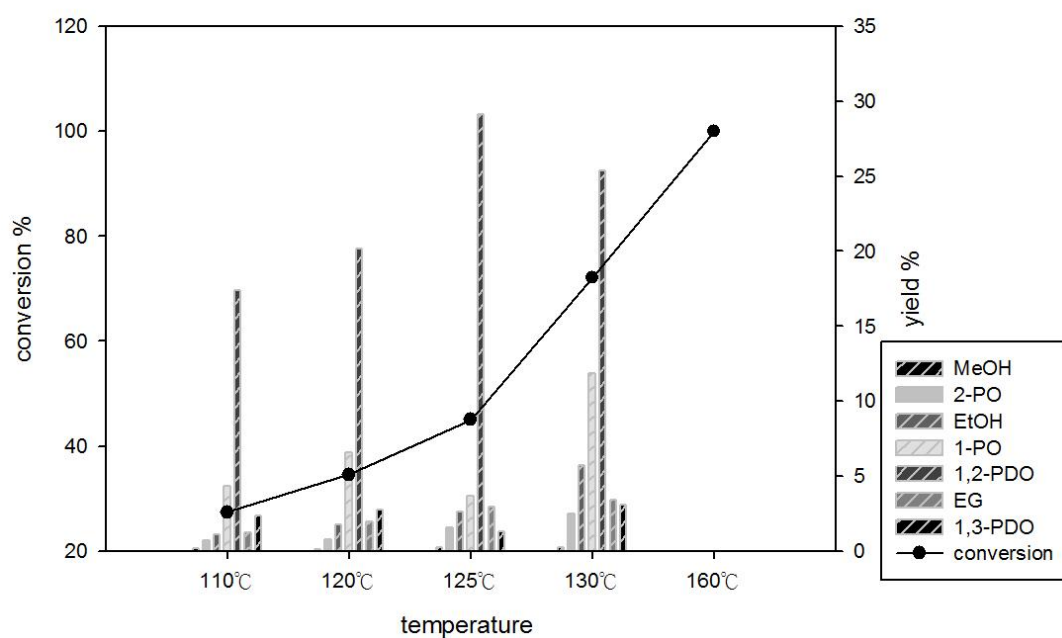


圖 4-6 Ru1/8(初濕 Re)不同反應溫度在壓力 1100psi 下的影響





#### 4.1.6 不同氫氣壓力的影響

本節討論 Ru1/8(初濕 Re)與 Ru1/16(初濕 Re)在不同氫氣壓力下催化甘油生成丙二醇之影響，從表 4-7 與表 4-8 中可以知道反應壓力越高甘油轉化率越高，當沒加氫氣時，會有部分甘油催化生成丙酮醇，但轉化率偏低；以 Ru1/8(初濕 Re)而言，壓力逐漸增加至 800psi 時轉化率與產率尚可達到平衡，且 1,2-丙二醇產率可以達到 31%，當壓力為 1100psi 時部分甘油與產物被催化成氣體，但 1,3-丙二醇產率可以到達 3.1%；就 Ru1/16(初濕 Re)，壓力達 400psi 時轉化率與產率能平衡，但 1,2-丙二醇產率只有 16%，壓力超過 400psi 後，轉化率與產率都有增加，但部分反應物與產物皆被催化生成氣體。

表 4-7 Ru1/8(初濕 Re)在不同氫氣壓力下對甘油生成丙二醇之影響

反應壓力(psi)	0	400	600	800	1100
轉化率(%)	4.87	14.65	32.62	60.18	72.16
甲醇(%)	0.00	0.21	0.23	0.29	0.25
異丙醇(%)	0.00	0.26	2.12	3.01	2.48
乙醇(%)	0.00	1.51	5.88	7.35	5.70
正丙醇(%)	0.10	2.49	8.97	11.63	11.85
丙酮醇(%)	1.25	0.00	0.00	0.00	0.00
1.2 丙二醇(%)	2.36	6.93	11.50	31.61	25.38
乙二醇(%)	0.71	2.01	2.57	3.40	3.41
1.3 丙二醇(%)	0.00	1.16	1.01	2.06	3.11
產率加總	4.41	14.57	32.27	59.34	52.18

反應條件

觸媒	Ru1/8(初濕 Re)
觸媒添加量(g)	0.63
反應溫度(°C)	130
反應壓力(psi)	如表 4-7 所示
反應時間(hr)	8
反應物	18.52g 甘油 + 27.78g 水

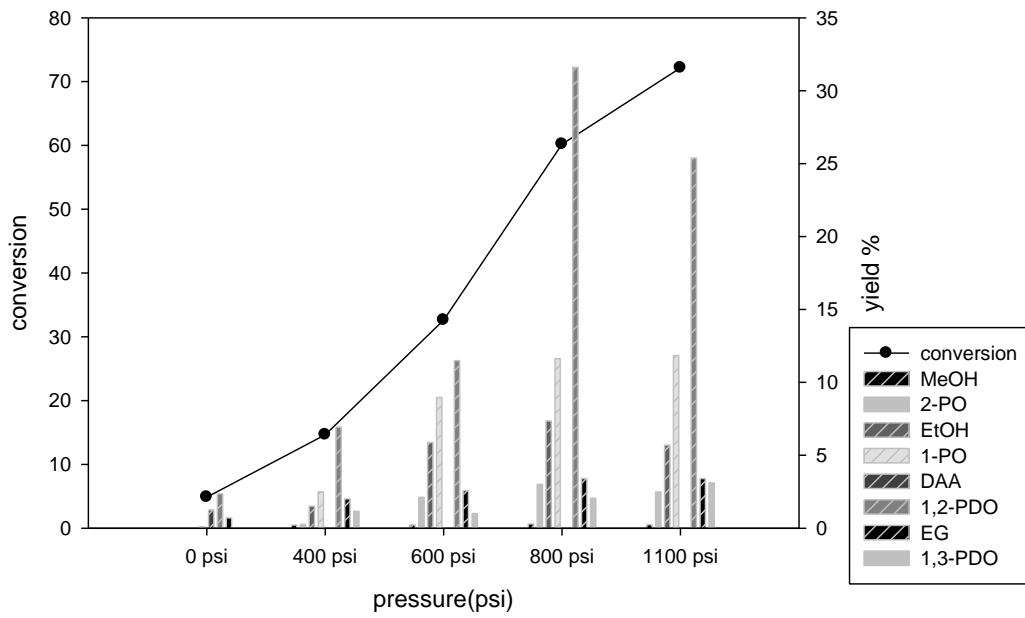


圖 4-7 Ru1/8(初濕 Re)在不同氫氣壓力下對甘油生成丙二醇之影響



表 4-8 Ru1/16(初濕 Re)在不同氫氣壓力下對甘油生成丙二醇之影響

反應壓力(psi)	0	400	600	800	1100
轉化率(%)	5.66	32.70	83.58	97.02	96.56
甲醇(%)	0.10	0.27	0.34	0.22	0.28
異丙醇(%)	0.00	0.86	3.43	6.49	3.73
乙醇(%)	0.04	3.18	7.21	8.47	7.61
正丙醇(%)	0.03	4.42	8.94	11.80	12.25
丙酮醇(%)	2.14	0.00	0.00	0.00	0.00
1.2 丙二醇(%)	2.58	16.24	27.26	22.38	21.91
乙二醇(%)	0.13	4.28	2.20	0.87	2.49
1.3 丙二醇(%)	0.00	2.14	1.56	0.22	0.77
產率加總	5.02	31.39	50.94	50.45	49.04

反應條件

觸媒	Ru1/16(初濕 Re)
觸媒添加量(g)	0.63
反應溫度(°C)	130
反應壓力(psi)	如表 4-8 所示
反應時間(hr)	8
反應物	18.52g 甘油 + 27.78g 水

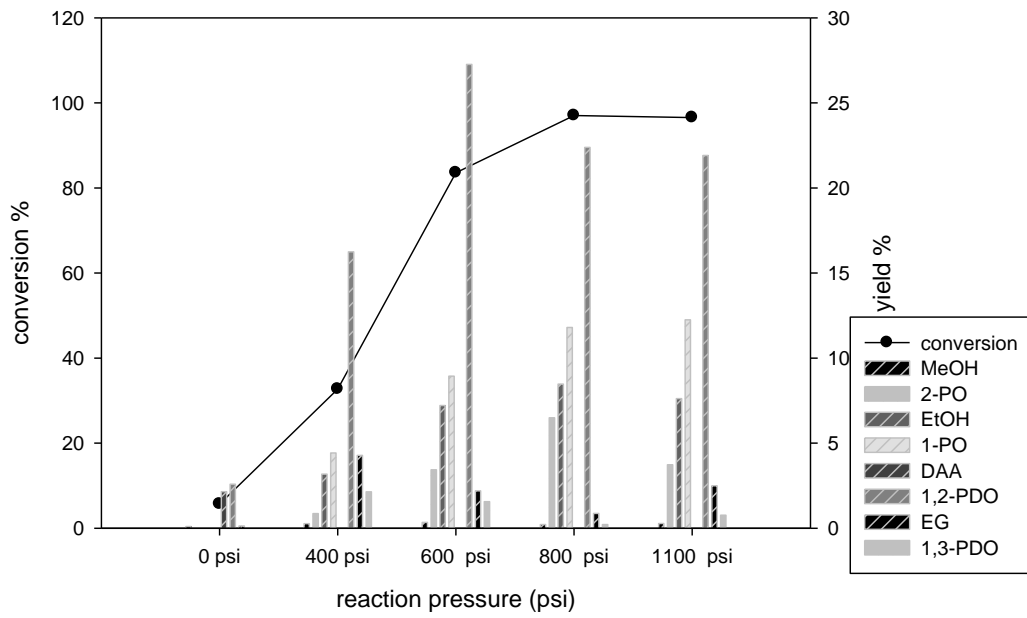


圖 4-8 Ru1/16(初濕 Re)在不同氫氣壓力下對甘油生成丙二醇之影響



#### 4.1.7 反應時間的影響

此節討論 Ru1/4(初濕 Re) 、Ru1/8(初濕 Re) 、Ru1/16(初濕 Re) 之反應時間對催化甘油生成丙二醇的影響，由表 4-9 到表 4-11 看出延長反應時間甘油轉化率愈高，反應時間為 24 小時的轉化率可以到達 93.5%，但產物多轉化成氣體，丙二醇的產量相對降低；因此開始縮短反應時間，以 Ru1/8(初濕 Re) 為例當反應時間為 8 小時，轉化率與產率達平衡，且 1,2-丙二醇與 1,3-丙二醇分別產率為 32% 與 2.1%，與其他反應時間相比產率皆為最高。



表 4-9 Ru1/4(初濕 Re)在不同反應時間對甘油生成丙二醇之影響

反應時間(hr)	4	8	12	24
轉化率(%)	16.20	43.72	60.06	93.55
甲醇(%)	3.36	0.21	0.27	0.15
異丙醇(%)	0.24	1.74	0.46	5.38
乙醇(%)	0.97	4.29	1.61	5.45
正丙醇(%)	2.46	9.13	7.24	7.62
1.2 丙二醇(%)	5.39	21.97	12.34	12.31
乙二醇(%)	2.25	3.00	3.10	0.98
1.3 丙二醇(%)	0.82	1.97	1.51	0.00
產率加總	15.49	42.32	26.52	31.88

反應條件

觸媒	Ru1/4(初濕 Re)
觸媒添加量(g)	0.63
反應溫度(°C)	130
反應壓力(psi)	1100
反應時間(hr)	如表 4-9 所示
反應物	18.52g 甘油 + 27.78g 水

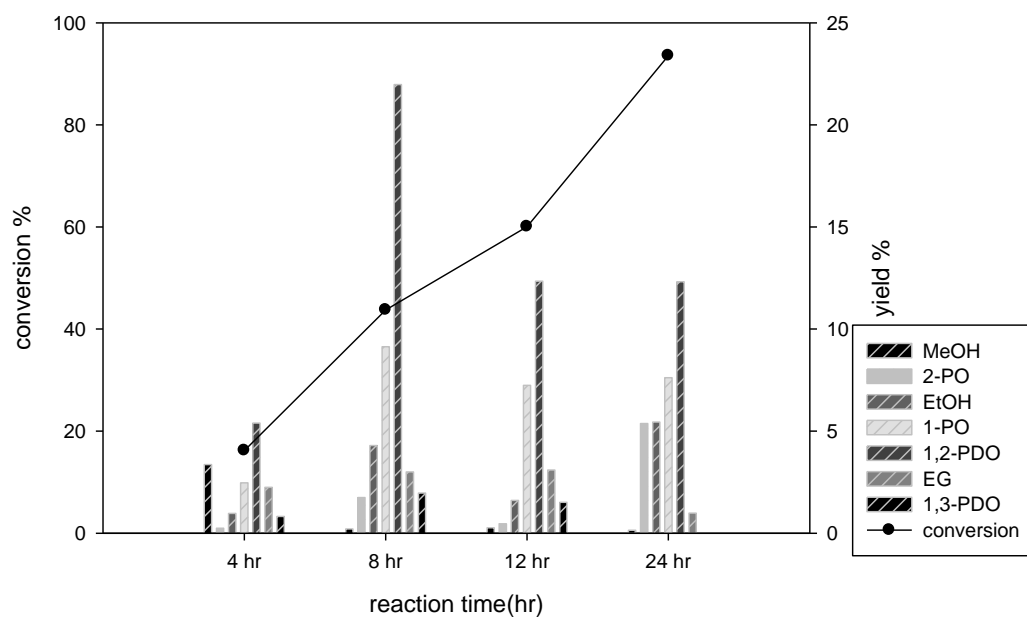


圖 4-9 Ru1/4(初濕 Re)在不同反應時間對甘油生成丙二醇之影響





表 4-10 Ru1/8(初濕 Re)在不同反應時間對甘油生成丙二醇之影響

反應時間(hr)	2	4	6	8	10	12	24
轉化率(%)	16.43	22.46	47.54	60.18	65.50	74.66	83.22
甲醇(%)	0.12	0.20	0.30	0.29	0.36	0.17	0.25
異丙醇(%)	0.23	0.29	2.39	3.01	1.07	1.95	1.32
乙醇(%)	0.71	1.63	6.25	7.35	3.50	5.69	3.65
正丙醇(%)	2.52	3.51	10.49	11.63	8.65	9.90	7.10
1.2 丙二醇(%)	9.57	12.70	22.64	31.61	29.67	27.07	22.66
乙二醇(%)	1.16	2.10	3.03	3.40	8.85	2.77	2.83
1.3 丙二醇(%)	1.42	1.97	2.01	2.06	3.40	1.88	1.97
產率加總	15.73	22.40	47.10	59.34	55.51	49.43	39.77

反應條件

觸媒	Ru1/8(初濕 Re)
觸媒添加量(g)	0.63
反應溫度(°C)	130
反應壓力(psi)	800
反應時間(hr)	如表 4-10 所示
反應物	18.52g 甘油 + 27.78g 水

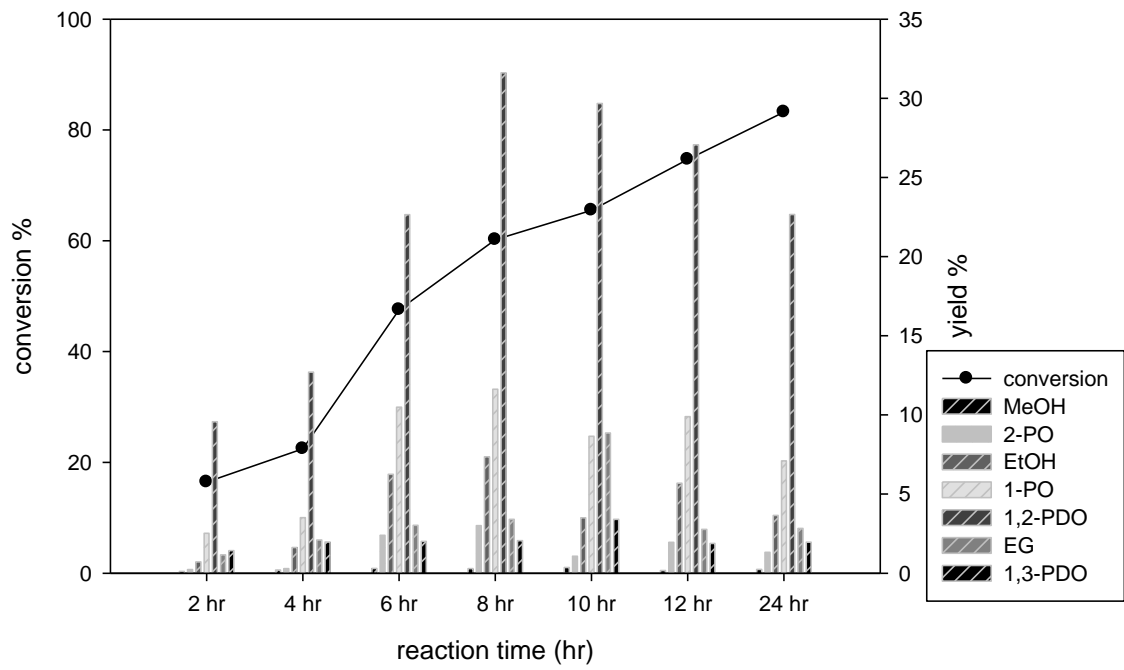


圖 4-10 Ru1/8(初濕 Re)在不同反應時間對甘油生成丙二醇之影響



表 4-11 Ru1/16(初濕 Re)在不同反應時間對甘油生成丙二醇之影響

反應時間(hr)	4	8	12	24
轉化率(%)	9.09	32.70	37.71	56.43
甲醇(%)	0.08	0.27	0.16	0.12
異丙醇(%)	0.21	0.86	0.74	1.02
乙醇(%)	0.66	3.18	2.35	2.17
正丙醇(%)	1.21	4.42	4.34	5.10
1.2 丙二醇(%)	4.44	16.24	17.19	19.27
乙二醇(%)	1.05	4.28	4.05	3.10
1.3 丙二醇(%)	0.90	2.14	2.69	2.67
產率加總	8.54	31.39	31.52	33.44

反應條件

觸媒	Ru1/16(初濕 Re)
觸媒添加量(g)	0.63
反應溫度(°C)	130
反應壓力(psi)	400
反應時間(hr)	如表 4-11 所示
反應物	18.52g 甘油 + 27.78g 水

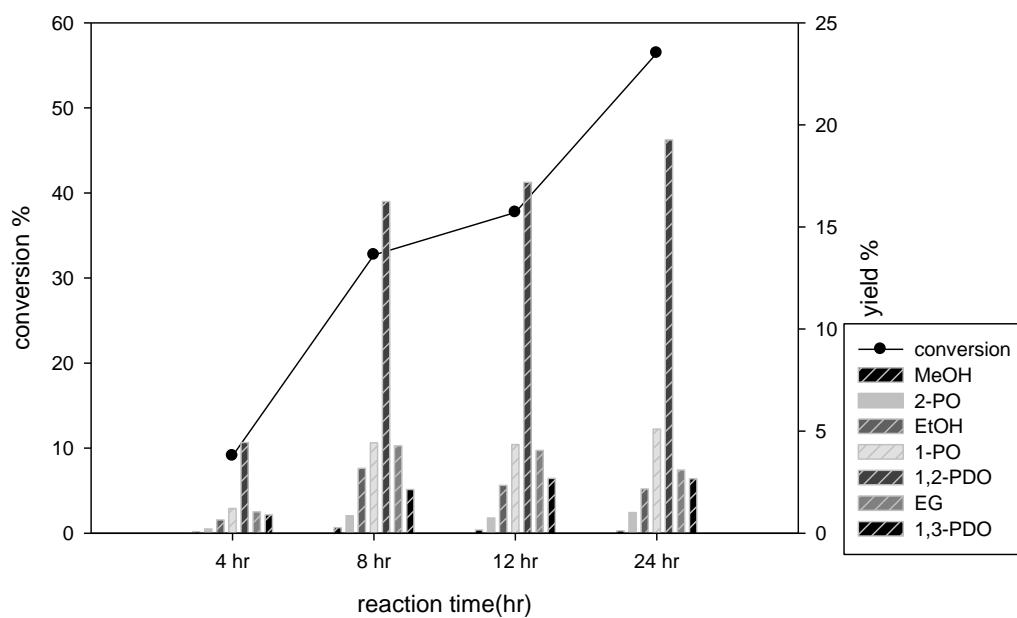


圖 4-11 Ru1/16(初濕 Re)在不同反應時間對甘油生成丙二醇之影響



#### 4.1.8 不加氫氣改變溫度

討論 Ru1/8(初濕 Re)與 Ru1/16(初濕 Re)在不加氫氣改變溫度的條件下進行反應，從表 4-12 與表 4-13 知道在不加氫氣的條件下甘油轉化率及丙二醇產率甚低，但產物中多了丙酮醇；在不加氫氣升高溫度的條件下，轉化率及產率提升不多。

表 4-12 Ru1/8(初濕 Re)在不加氫氣改變溫度對反應的影響

反應溫度(°C)	130	170
轉化率(%)	4.87	9.79
甲醇(%)	0.00	0.11
異丙醇(%)	0.00	0.00
乙醇(%)	0.00	0.05
正丙醇(%)	0.10	0.16
丙酮醇(%)	1.25	3.71
1.2 丙二醇(%)	2.36	3.59
乙二醇(%)	0.71	1.12
1.3 丙二醇(%)	0.00	0.06
產率加總	4.41	8.80

#### 反應條件

觸媒	Ru1/8(初濕 Re)
觸媒添加量(g)	0.63
反應溫度(°C)	如表 4-12 所示
反應壓力(psi)	沒加氫氣
反應時間(hr)	8
反應物	18.52g 甘油 + 27.78g 水

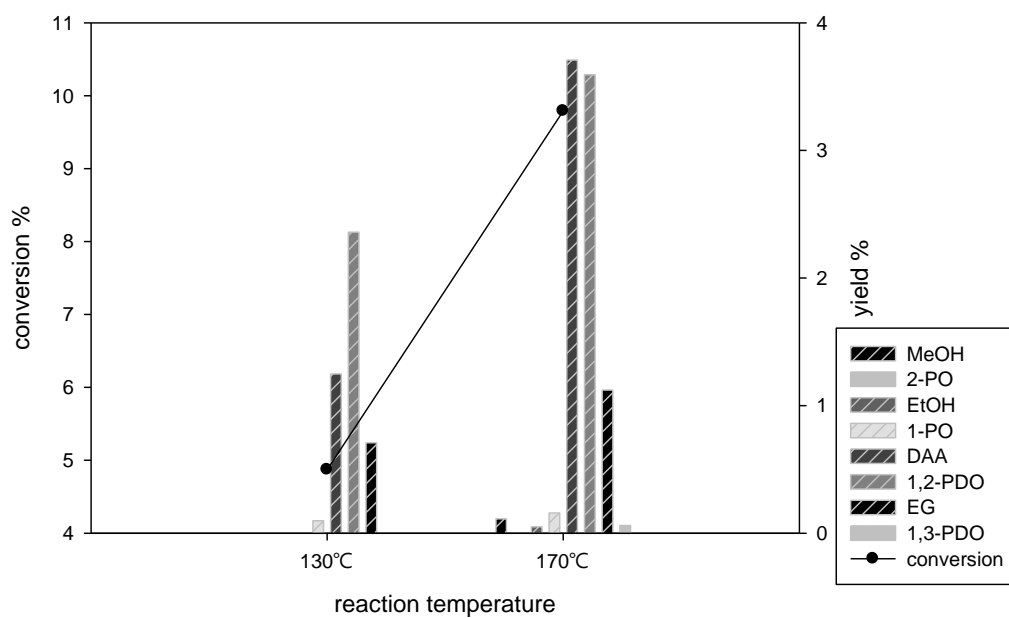


圖 4-12 Ru1/8(初濕 Re)在不加氫氣改變溫度對反應的影響



表 4-13 Ru1/16(初濕 Re)在不加氫氣改變溫度對反應的影響

反應溫度(°C)	130	200
轉化率(%)	5.66	23.08
甲醇(%)	0.10	0.21
異丙醇(%)	0.00	0.08
乙醇(%)	0.04	0.32
正丙醇(%)	0.03	0.58
丙酮醇(%)	2.14	8.63
1,2 丙二醇(%)	2.58	11.02
乙二醇(%)	0.13	1.93
1,3 丙二醇(%)	0.00	0.25
產率加總	5.02	23.02

反應條件

觸媒	Ru1/16(初濕 Re)
觸媒添加量(g)	0.63
反應溫度(°C)	如表 4-13 所示
反應壓力(psi)	沒加氫氣
反應時間(hr)	8
反應物	18.52g 甘油 + 27.78g 水

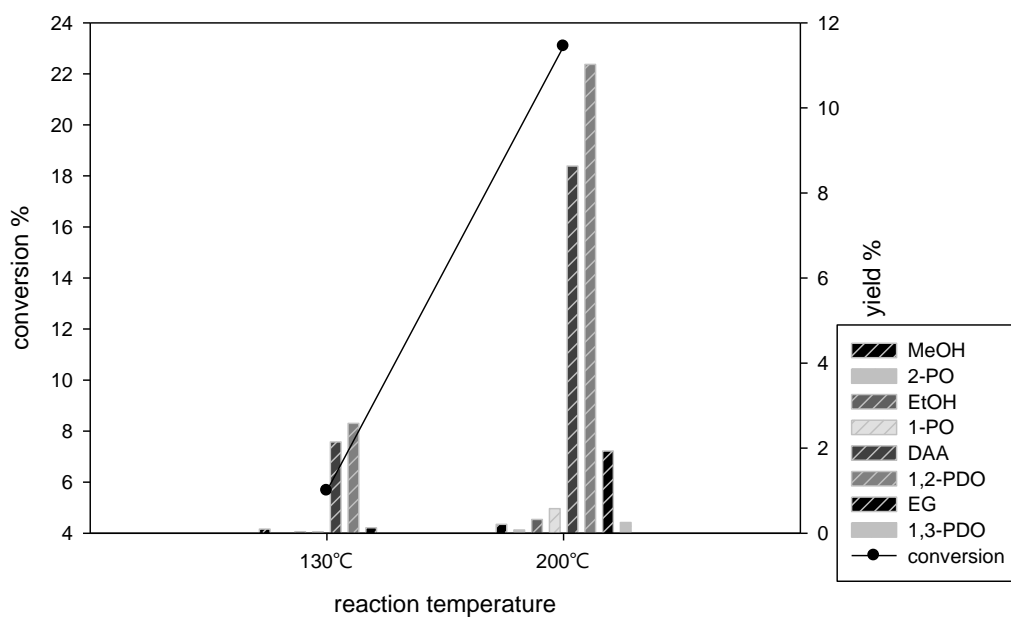


圖 4-13 Ru1/16(初濕 Re)在不加氫氣改變溫度對反應的影響





#### 4.1.9 溶劑的影響

討論溶劑水與甲醇對反應的影響，從表 4-14 中得知，甲醇為溶劑時甘油轉化率為 2%，水為溶劑時轉化率達到 9.8%；可得知以水為溶劑時，反應轉化率較優，且丙二醇的產率也優於以甲醇為溶劑。

表 4-14 不同溶劑的影響

溶劑	水	甲醇
轉化率(%)	9.79	1.90
甲醇(%)	0.11	0.00
異丙醇(%)	0.00	0.00
乙醇(%)	0.05	0.00
正丙醇(%)	0.16	0.11
丙酮醇(%)	3.71	0.64
1,2 丙二醇(%)	3.59	0.17
乙二醇(%)	1.12	0.71
1,3 丙二醇(%)	0.06	0.00
產率加總	8.80	1.64

#### 反應條件

觸媒	Ru1/8(初濕 Re)
觸媒添加量(g)	0.63
反應溫度(°C)	170
反應壓力(psi)	沒加氫氣
反應時間(hr)	8
反應物	18.52g 甘油 + 27.78g 溶劑(參考表 4-14)

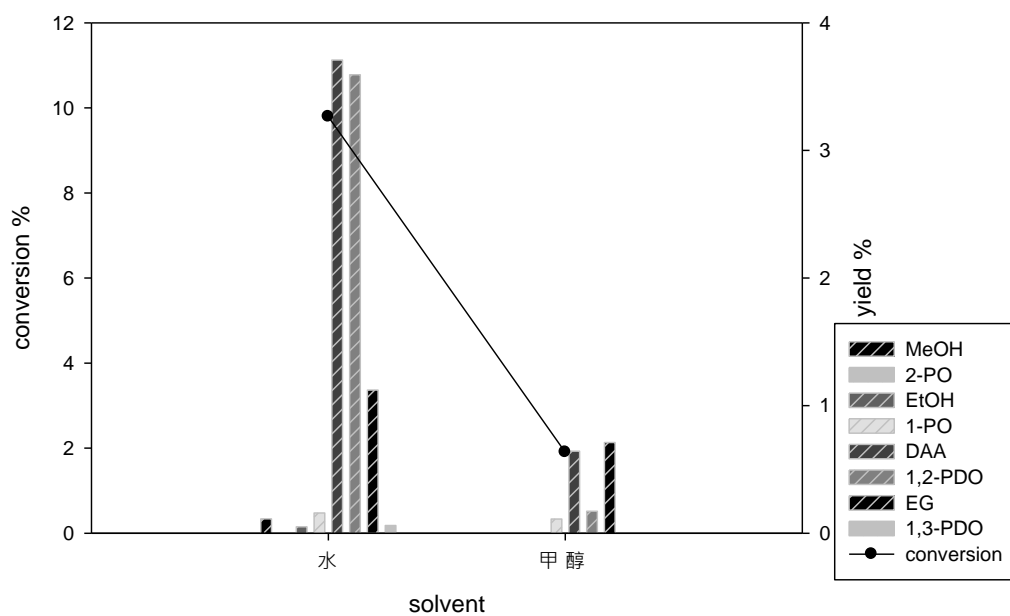


圖 4-14 不同溶劑的影響



#### 4.1.10 觸媒量的影響

在這節討論觸媒添加量對反應的影響，由表 4-15 中得知觸媒的增量可以讓轉化率增加，但丙二醇與其它產物的產率卻下降，其原因是部分的產物被轉化成氣體，因此在要求轉化率與產率達平衡的前提下，0.63g 觸媒的添加量能達到理想的反應結果。

表 4-15 觸媒量對反應的影響

觸媒添加量(g)	0.315	0.63	1.26
轉化率(%)	21.51	60.18	79.15
甲醇(%)	0.24	0.29	0.19
異丙醇(%)	0.67	3.01	1.65
乙醇(%)	1.29	7.35	3.57
正丙醇(%)	3.59	11.63	9.22
1,2 丙二醇(%)	12.82	31.61	25.27
乙二醇(%)	1.38	3.40	2.42
1,3 丙二醇(%)	1.05	2.06	3.25
產率加總	21.03	59.34	45.56

#### 反應條件

觸媒	Ru1/8(初濕 Re)
觸媒添加量(g)	如表 4-15 所示
反應溫度(°C)	130
反應壓力(psi)	800
反應時間(hr)	8
反應物	18.52g 甘油 + 27.78g 水

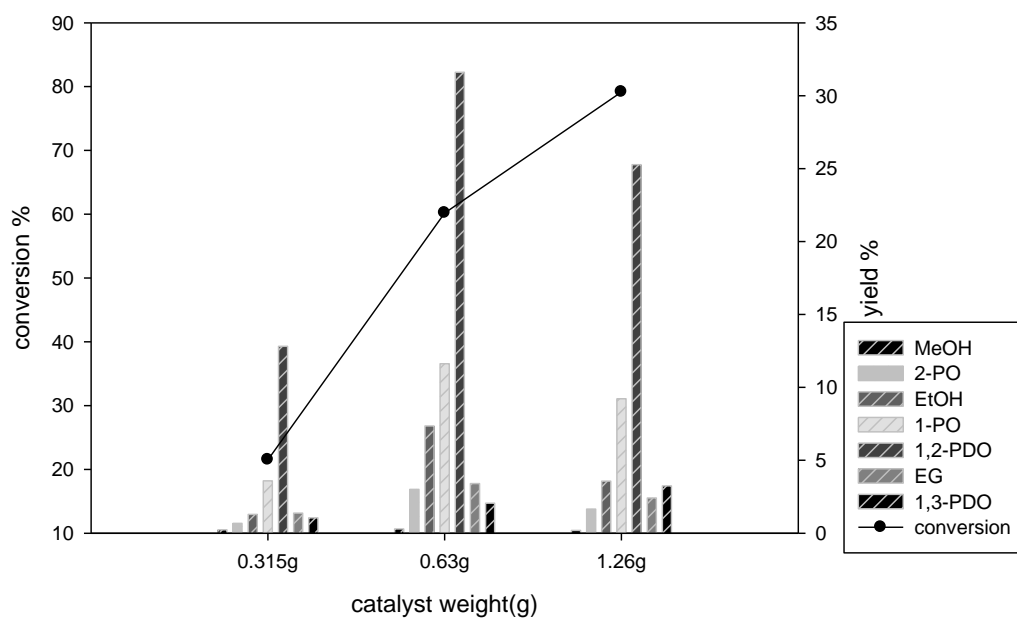


圖 4-15 觸媒量對反應的影響



## 4.2 觸媒特性分析

使用下列的儀器測量 Ru@SiO<sub>2</sub>、Ru@SiO<sub>2</sub> 初濕含浸 Re 等觸媒的特性:

1. 熱場發掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)之分析
2. X能量散譜儀(EDS)之分析
3. 穿透式電子顯微鏡(TEM)之分析
4. X光繞射儀(XRD)之分析
5. 程溫還原(TPR)之分析
6. 表面積與孔洞測定儀(BET)之分析
7. 感應耦合電漿原子發射光譜分析法(ICP-AES)之分析

#### 4.2.1 熱場發掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)之分析

透過熱場發掃描式電子顯微鏡觀察觸媒表面結構與構造；圖4-16到圖4-21分別為Ru原倍數(初濕Re)、Ru1/2(初濕Re)、Ru1/4(初濕Re)、Ru1/8(初濕Re)、Ru1/16(初濕Re)、Ru@SiO<sub>2</sub>(1/4)之觸媒表面結構；從圖中可以看出觸媒顆粒大致呈現為圓形，顆粒大小為奈米尺寸，最大粒徑不超過100奈米，可得知此種觸媒有益於提升催化能力。

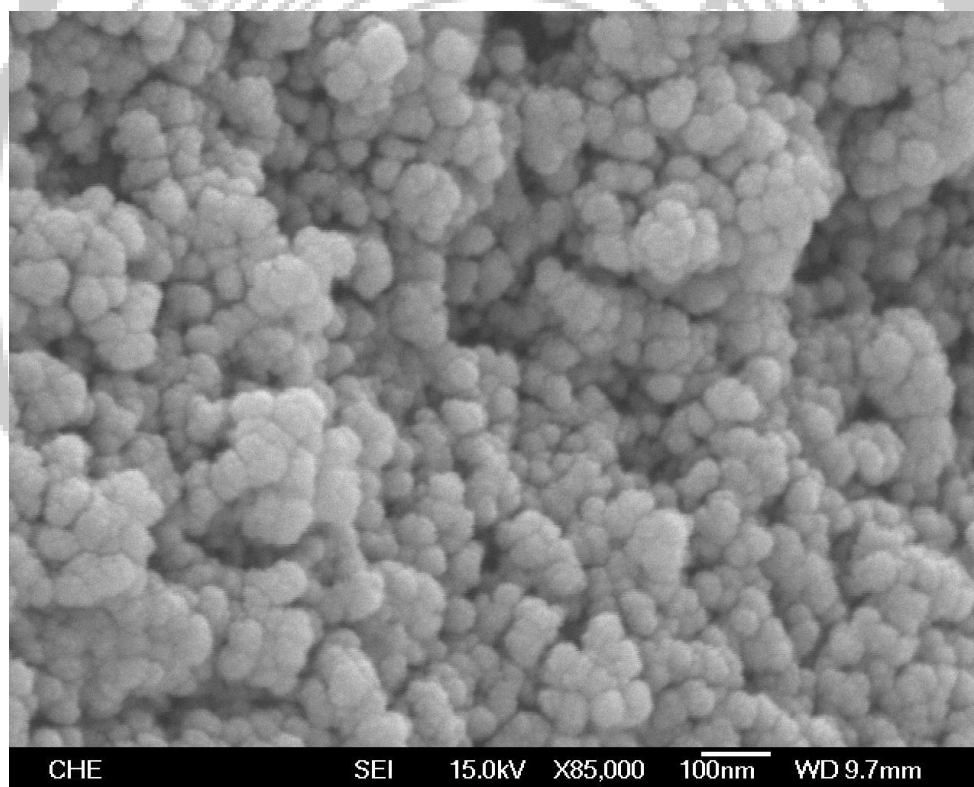


圖 4-16 Ru@SiO<sub>2</sub>(原倍數)初濕含浸 Re 之 SEM 圖(倍率 X85000)

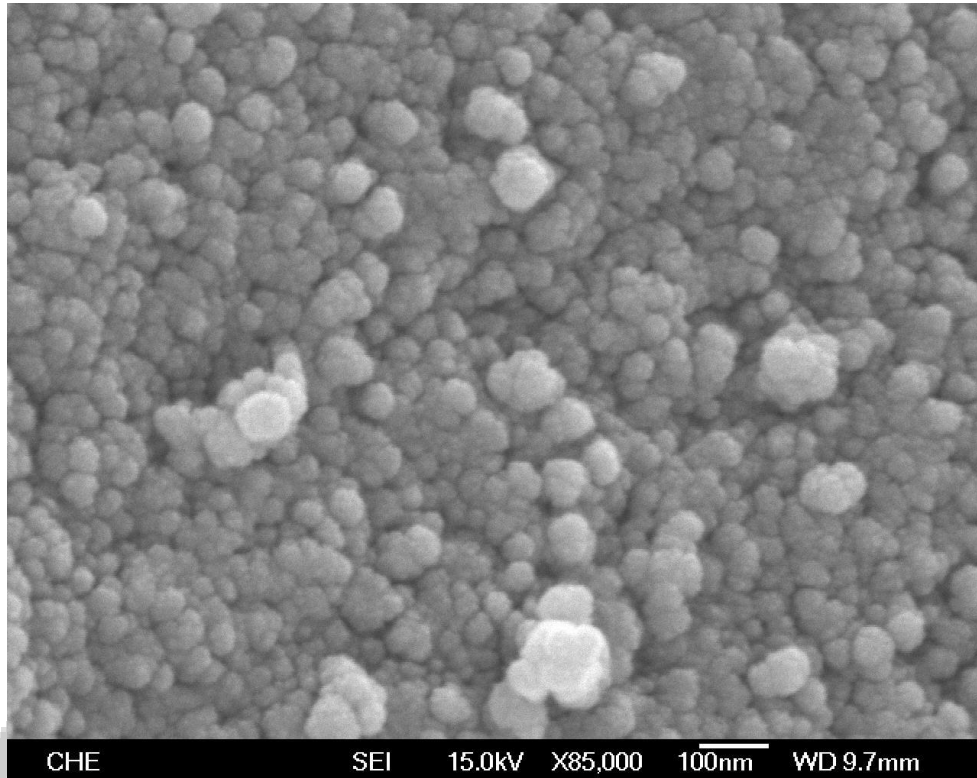


圖 4-17 Ru@SiO<sub>2</sub>(1/2)初濕含浸 Re 之 SEM 圖(倍率 X85000)

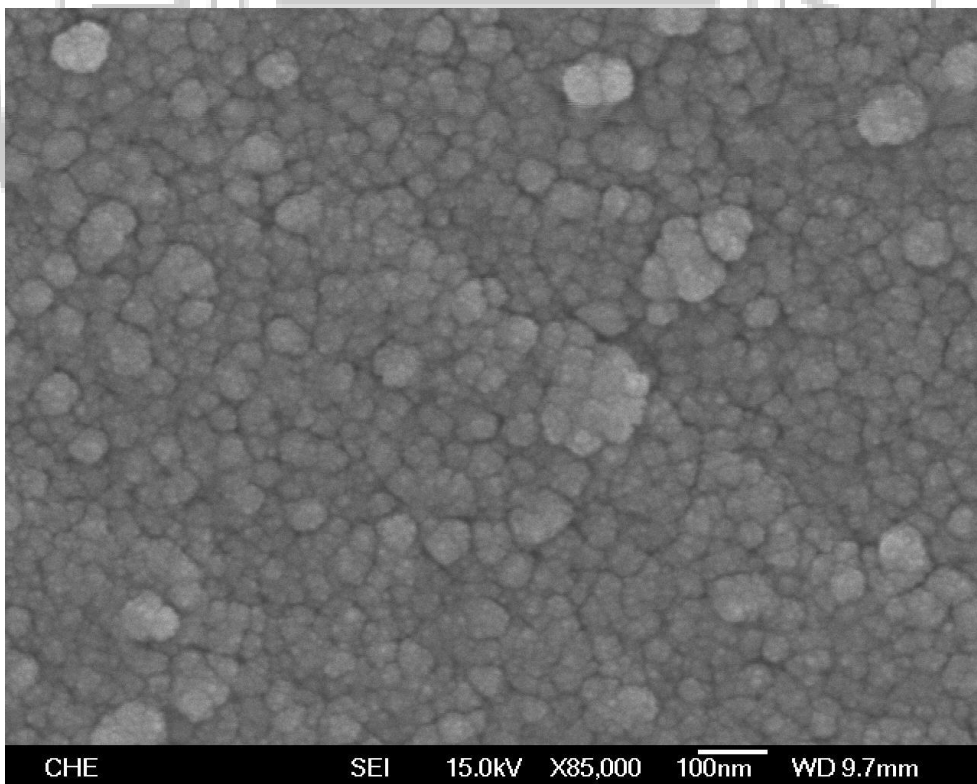


圖 4-18 Ru@SiO<sub>2</sub>(1/4)初濕含浸 Re 之 SEM 圖(倍率 X85000)

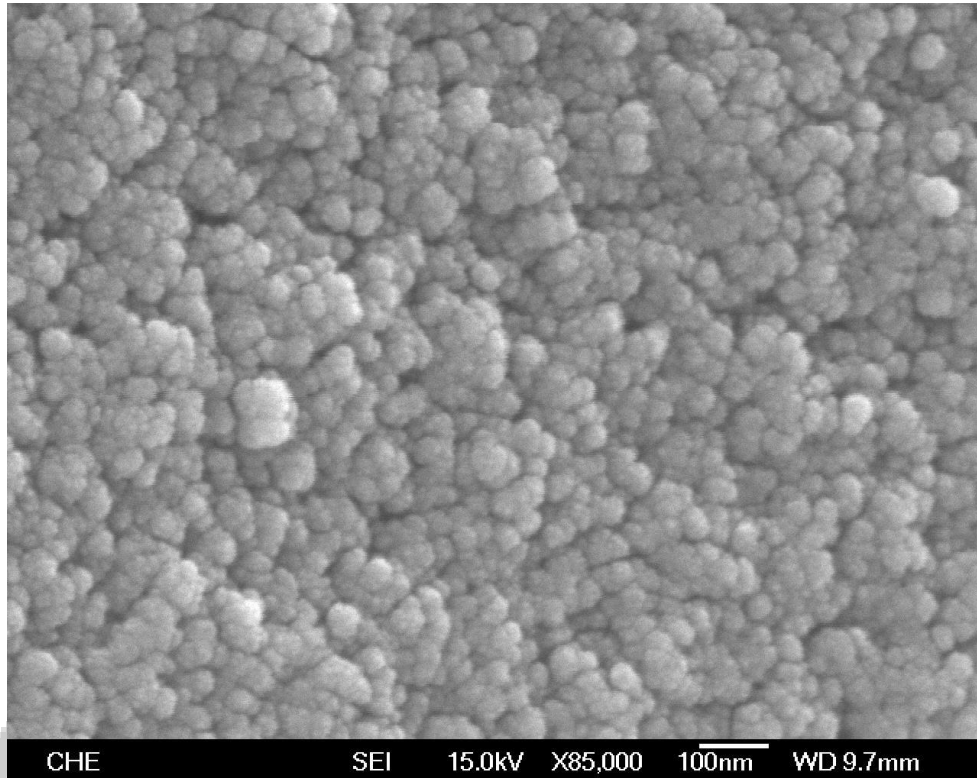


圖 4-19 Ru@SiO<sub>2</sub>(1/8)初濕含浸 Re 之 SEM 圖(倍率 X85000)

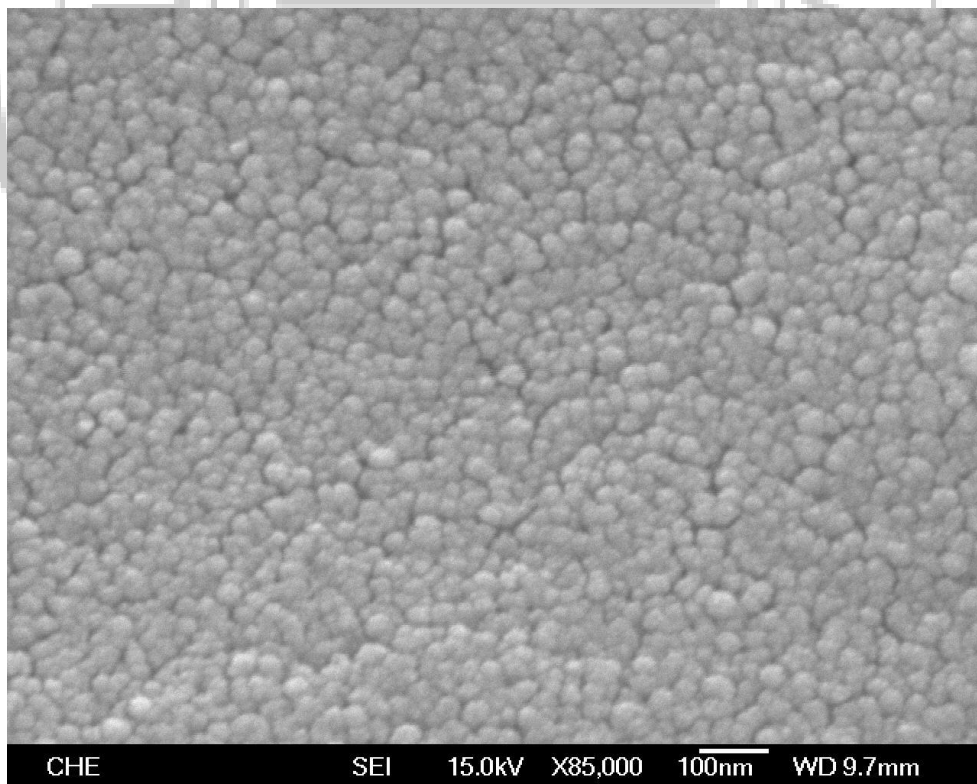


圖 4-20 Ru@SiO<sub>2</sub>(1/16)初濕含浸 Re 之 SEM 圖(倍率 X85000)



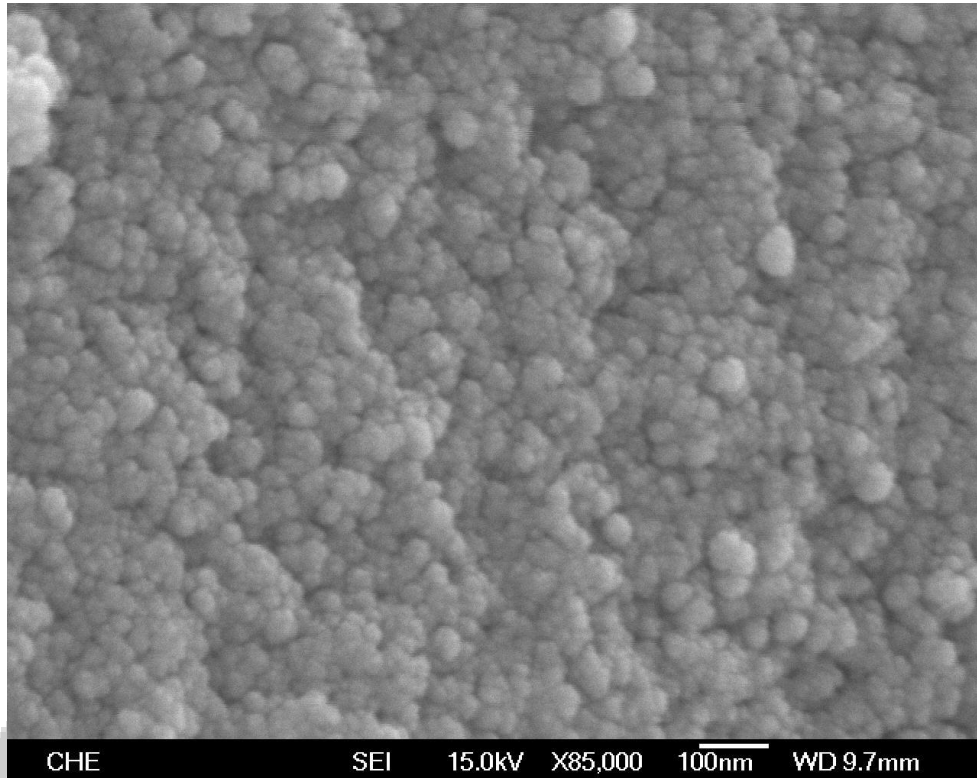


圖 4-21 Ru@SiO<sub>2</sub>(1/4)之 SEM 圖(倍率 X85000)



#### 4.2.2 X 能量散譜儀(EDS)之分析

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，做樣品表面所含元素之定性和定量分析，本數據是利用本系之 TFSEM-JOEL 7000F 所掛載之 EDS 分析而得。表 4-16 至 4-21 為各觸媒表面元素之比例。圖 4-22 至 4-27 為各觸媒表面元素之 EDS 圖。

表 4-16 Ru@SiO<sub>2</sub>(原倍數)初濕含浸 Re 之觸媒組成

Element	Weight%	Atomic%
O K	9.14	24.71
Si K	40.07	61.71
Ru L	9.13	3.91
Re M	41.66	9.68
Totals	100.00	

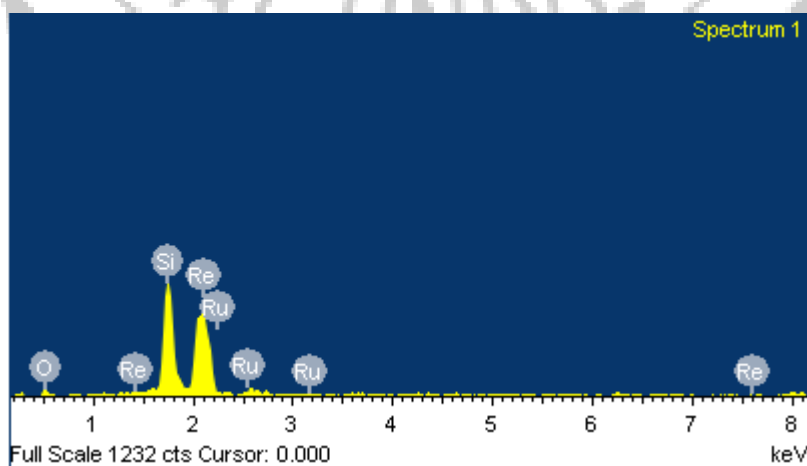


圖 4-22 Ru@SiO<sub>2</sub>(原倍數)初濕含浸 Re 之 EDS 圖

表 4-17 Ru1/2(初濕 Re)之觸媒組成

Element	Weight%	Atomic%
O K	11.78	28.04
Si K	43.66	59.20
Ru L	21.17	7.98
Re M	23.39	4.78
Totals	100.00	

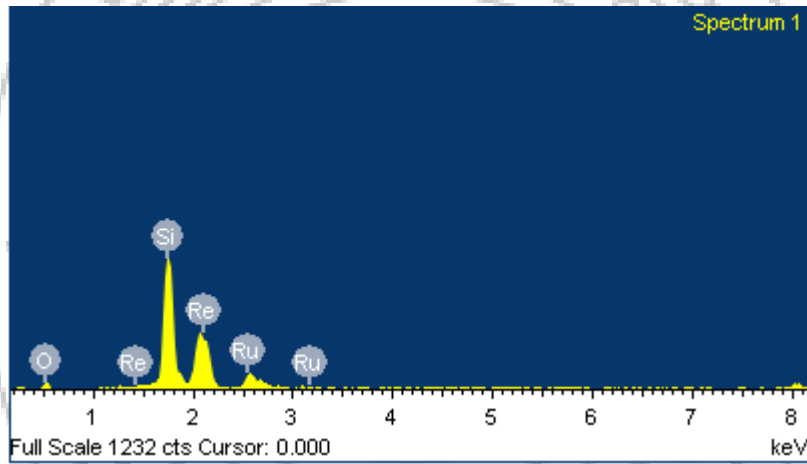


圖 4-23 Ru1/2(初濕 Re)之 EDS 圖

表 4-18 Ru1/4(初濕 Re)之觸媒組成

Element	Weight%	Atomic%
O K	11.89	34.35
Si K	26.38	43.42
Ru L	32.99	15.09
Re M	28.75	7.14
Totals	100.00	

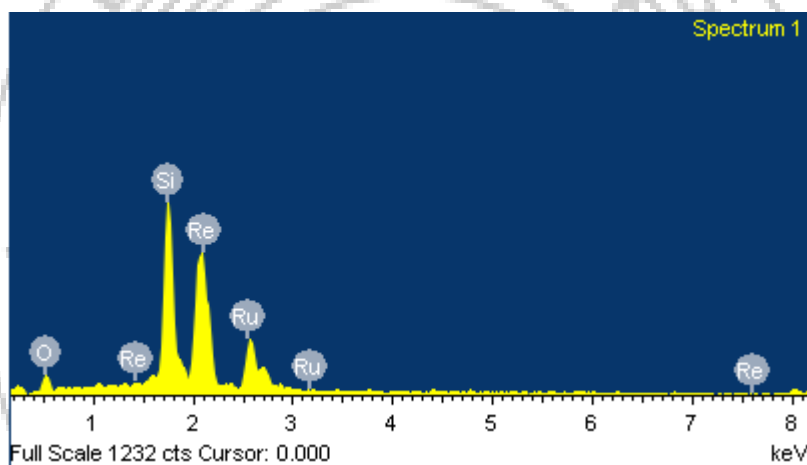


圖 4-24 Ru1/4(初濕 Re)之 EDS 圖

表 4-19 Ru1/8(初濕 Re)之觸媒組成

Element	Weight%	Atomic%
O K	4.89	17.27
Si K	27.13	54.59
Ru L	29.32	16.40
Re M	38.66	11.74
Totals	100.00	

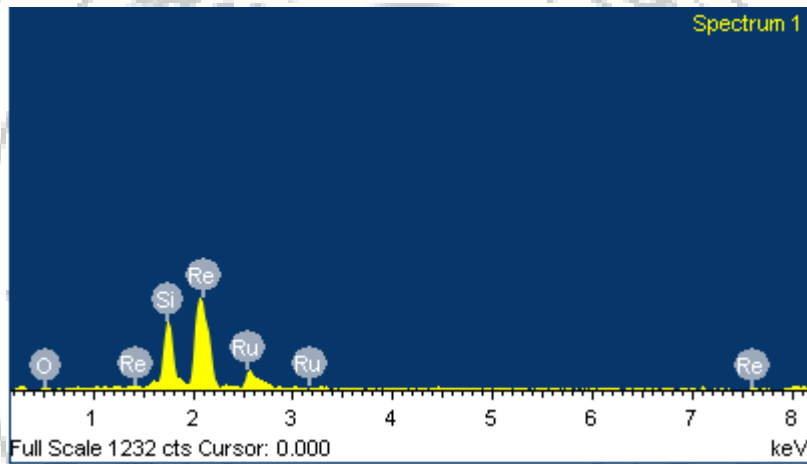


圖 4-25 Ru1/8(初濕 Re)之 EDS 圖

表 4-20 Ru1/16(初濕 Re)之觸媒組成

Element	Weight%	Atomic%
O K	9.49	38.59
Si K	9.94	23.02
Ru L	34.82	22.41
Re M	45.75	15.98
Totals	100.00	

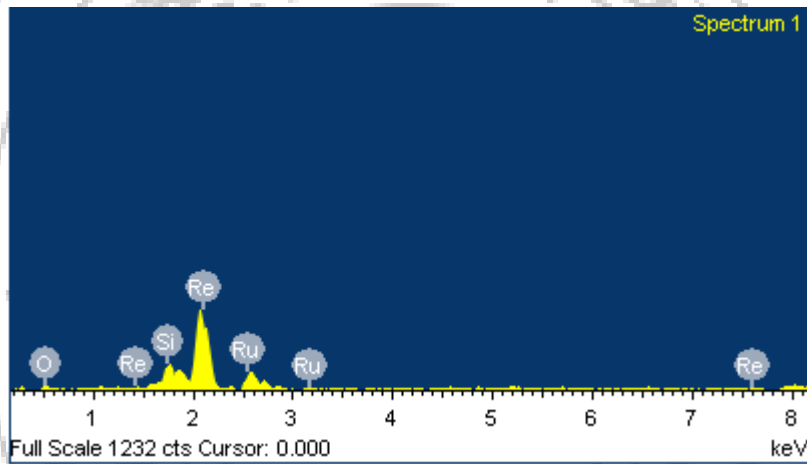


圖 4-26 Ru1/16(初濕 Re)之 EDS 圖

表 4-21 Ru@SiO<sub>2</sub>(1/4)之觸媒組成

Element	Weight%	Atomic%
O K	21.35	45.30
Si K	32.40	39.16
Ru L	46.25	15.54
Totals	100.00	

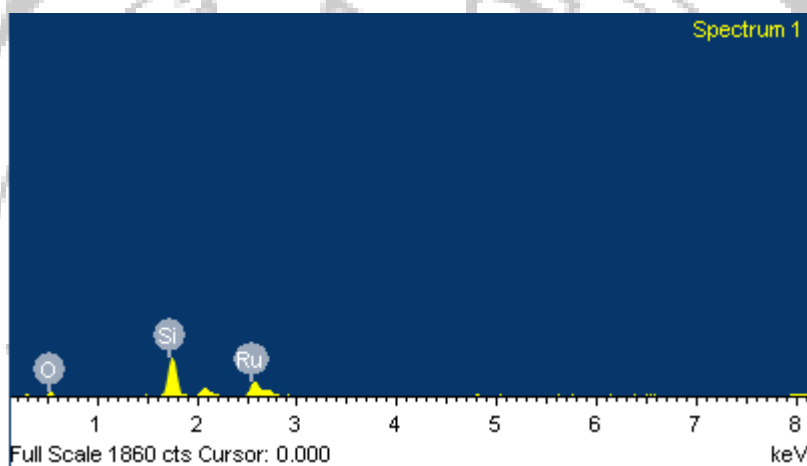


圖 4-27 Ru@SiO<sub>2</sub>(1/4)之 EDS 圖

### 4.2.3 穿透式電子顯微鏡(TEM)之分析

此節 TEM 照片係請本校物理系協助拍攝，HRTEM 型號為 JEOL JEM-2100；從圖 4-28 中，可以觀察到 Ru@SiO<sub>2</sub>(1/4)觸媒其 Ru 金屬顆粒被二氧化矽為外殼包住呈包覆狀；圖 4-28 到圖 4-33 中皆可以看到黑色的金屬顆粒，但是無法準確的分辨出何者為 Ru 或 Re，不過透過圖 4-28 可以確定 Ru 有確實的被二氧化矽包覆而成核殼式的結構。

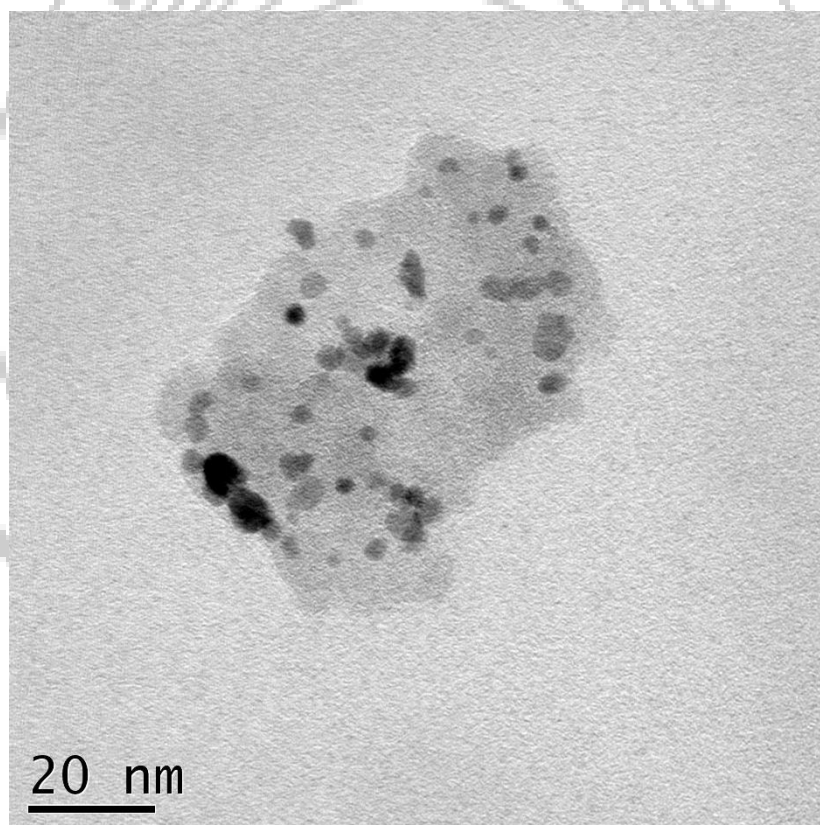


圖 4-28 Ru@SiO<sub>2</sub>(1/4)之 TEM 圖



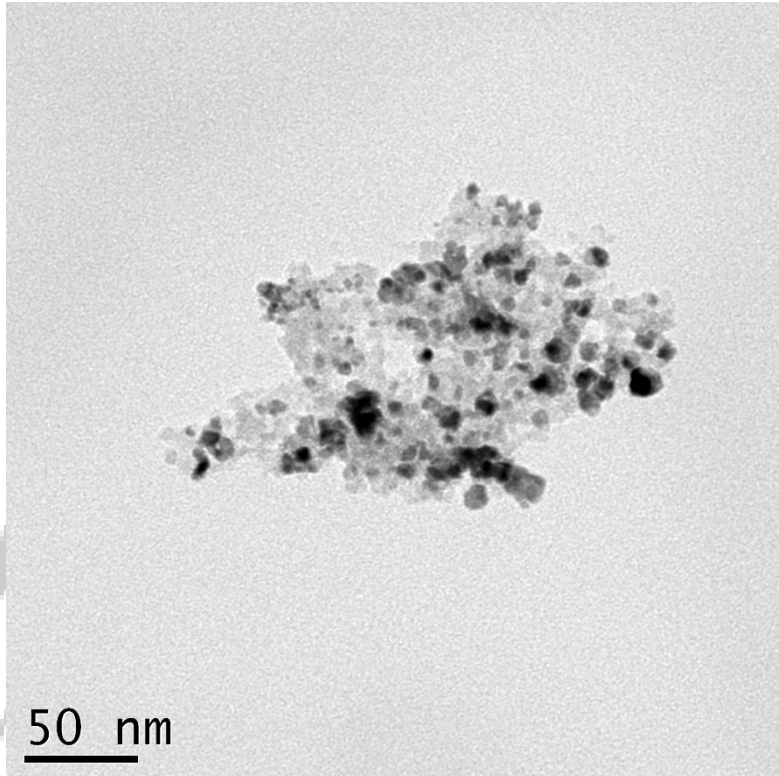


圖 4-29 Ru@SiO<sub>2</sub>(原倍數)初濕含浸 Re 之 TEM 圖

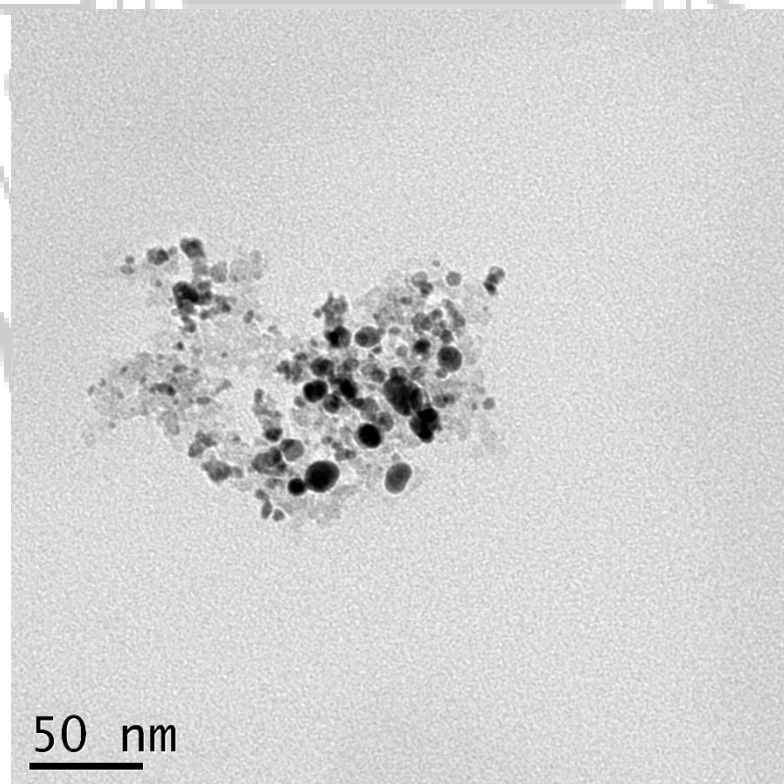


圖 4-30 Ru<sub>1/2</sub>(初濕 Re)之 TEM 圖

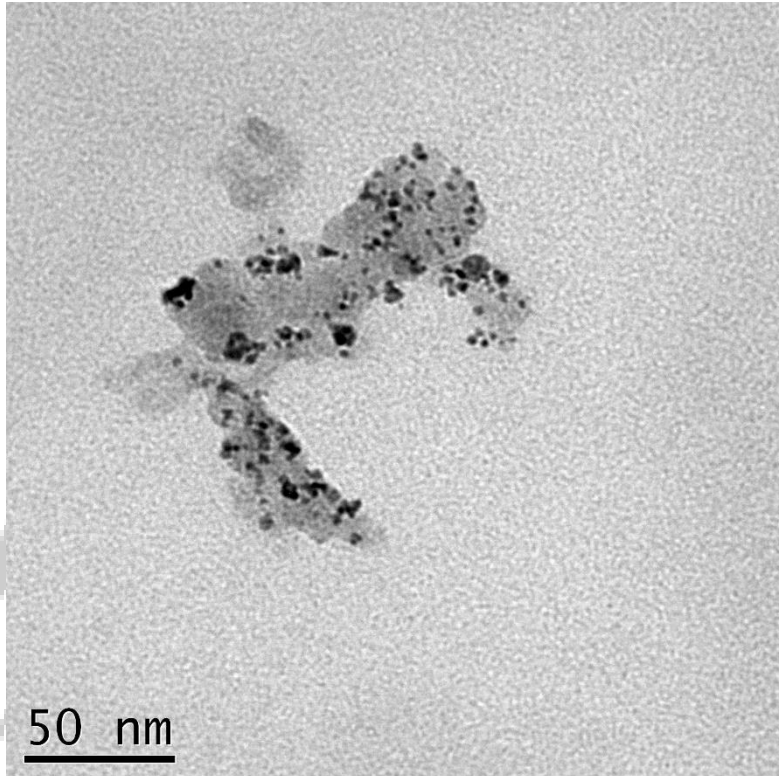


圖 4-31 Ru1/4(初濕 Re)之 TEM 圖

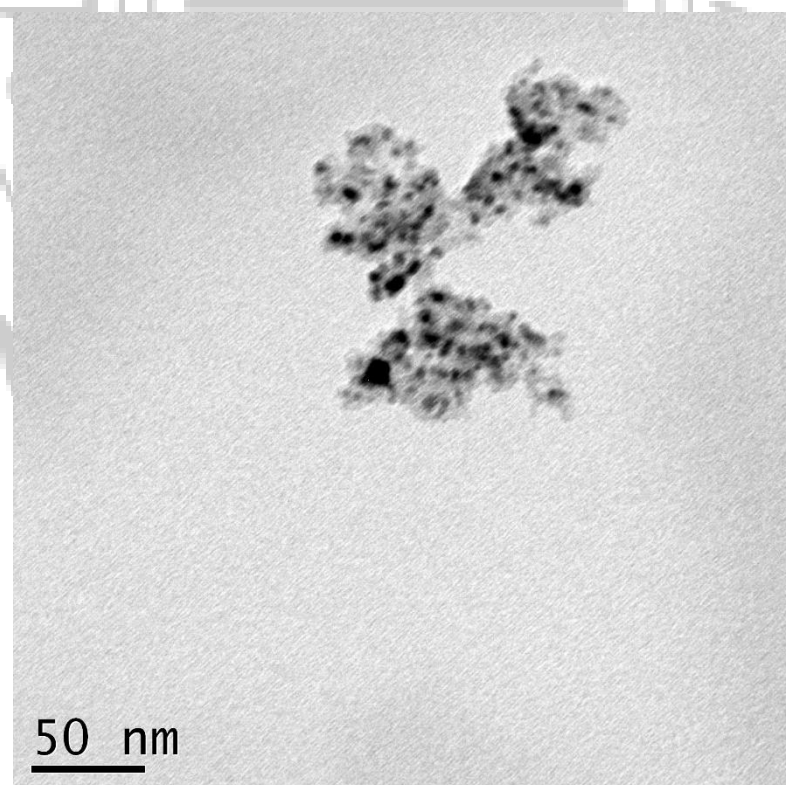


圖 4-32 Ru1/8(初濕 Re)之 TEM 圖

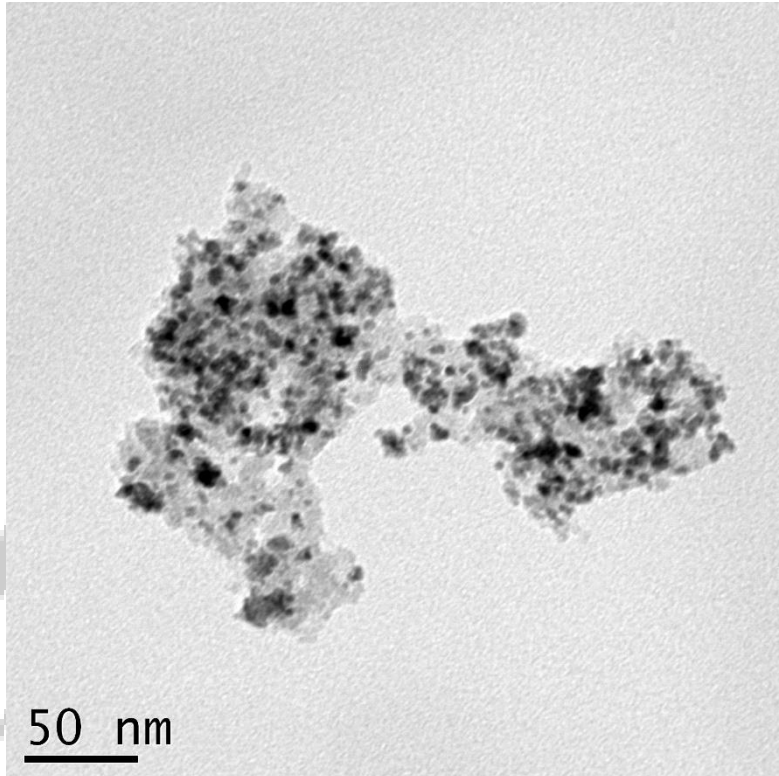


圖 4-33 Ru1/16(初濕 Re)之 TEM 圖

#### 4.2.4 X 光繞射儀(XRD)之分析<sup>[5]</sup>

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，角度掃描範圍為 10~80 度，參數設定：掃瞄速度為每分鐘 6 度，sampling interval=0.02°。

從文獻中知道 Ru 的特徵峰  $2\theta = 38^\circ$ 、 $42^\circ$ 、 $43^\circ$ ，Re 的特徵峰皆與 Ru 重疊，由圖 4-34 到圖 4-38 觀察到鈳矽比例愈高特徵峰強度愈強，圖 4-37 與圖 4-38 中在  $2\theta=27^\circ$  有一特徵峰特別明顯，其為  $\text{RuO}_2$  的特徵峰，會出現這特徵峰可能原因為還原過後曝露在大氣環境中過久。

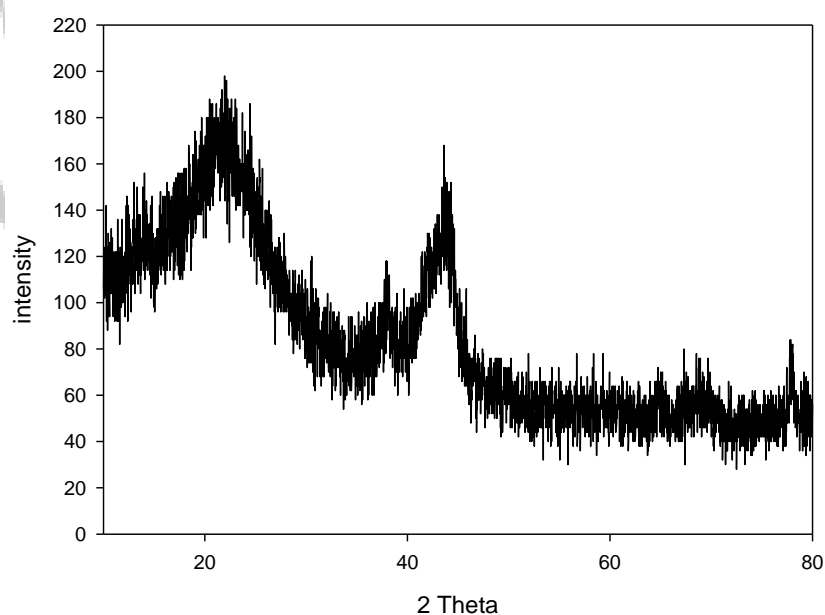


圖 4-34  $\text{Ru@SiO}_2$ (原倍數)初濕含浸 Re 之 XRD 圖

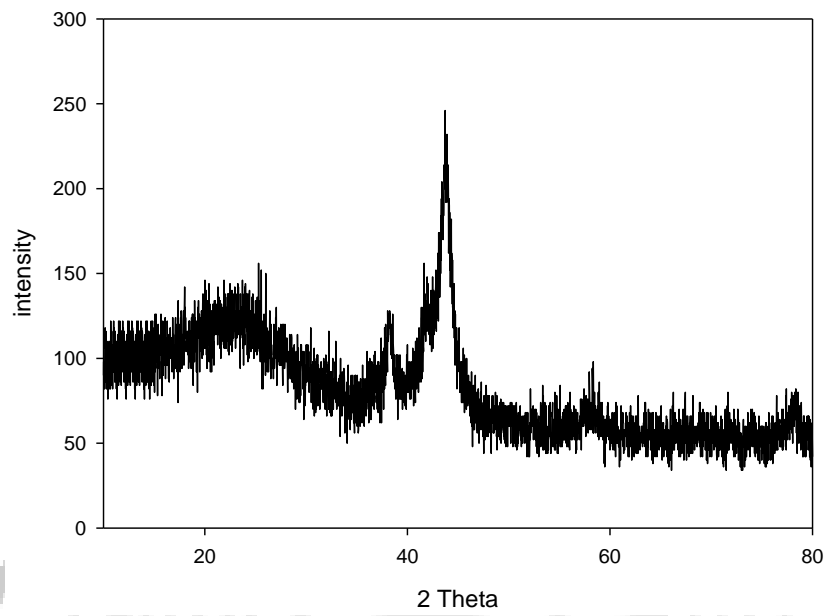


圖 4-35 Ru1/2(初濕 Re)之 XRD 圖

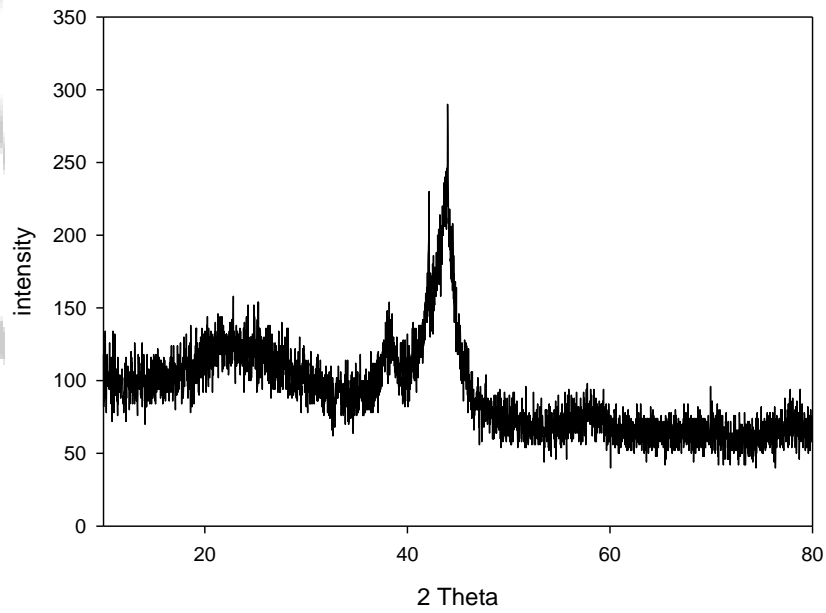


圖 4-36 Ru1/4(初濕 Re)之 XRD 圖

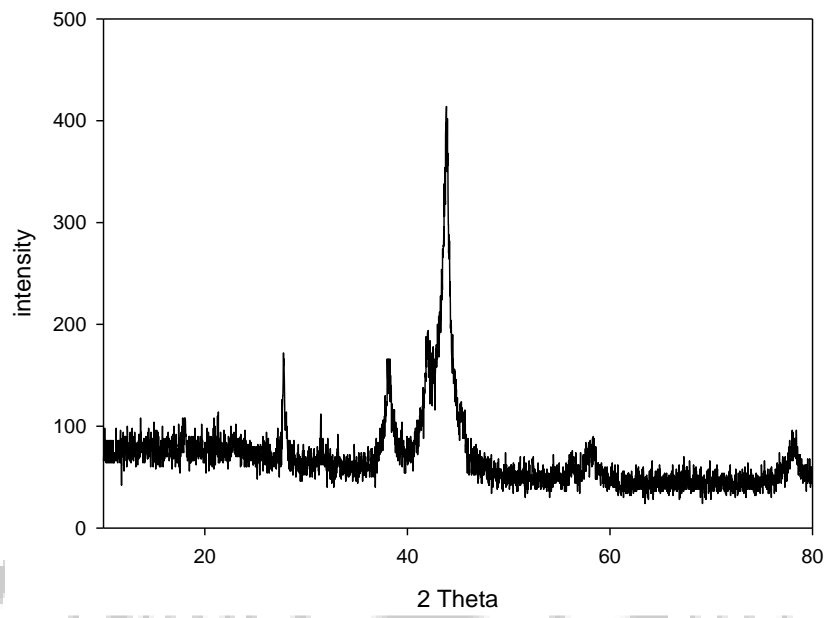


圖 4-37 Ru1/8(初濕 Re)之 XRD 圖

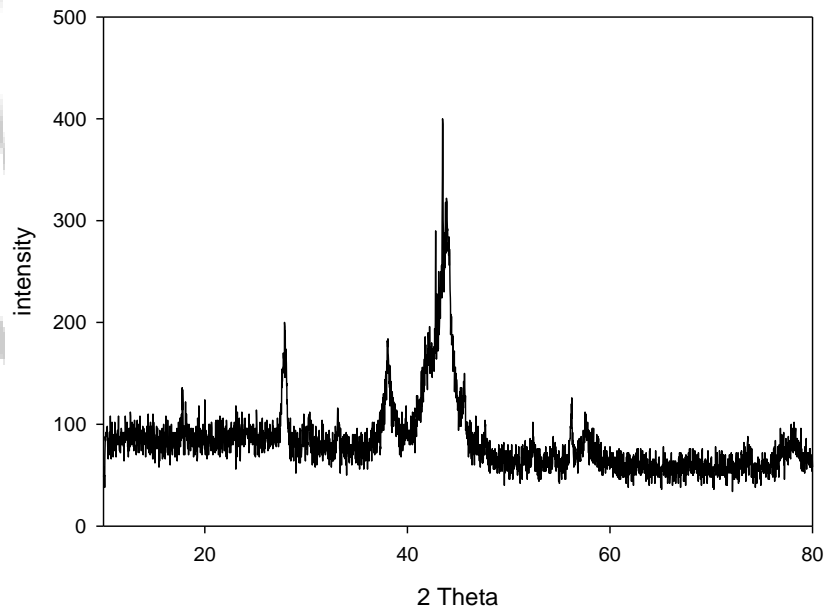


圖 4-38 Ru1/16(初濕 Re)之 XRD 圖

#### 4.2.5 程溫還原(TPR)之分析

製備觸媒的過程會以空氣在溫度 400°C 下煅燒 4 小時，以去除包覆在金屬粒子外面的 PVP 高分子，此步驟使金屬氧化，形成金屬氧化物，空氣煅燒後的觸媒在程溫還原的反應中，從圖 4-39 發現 Ru@SiO<sub>2</sub>(1/4)觸媒約從 70°C 開始還原，而還原峰面積，則隨著觸媒鈦矽比例的增加，而略有向後移的趨勢。另外，從圖 4-39 與圖 4-42 的觀察中，發現 Re 的加入會讓觸媒還原溫度增加。

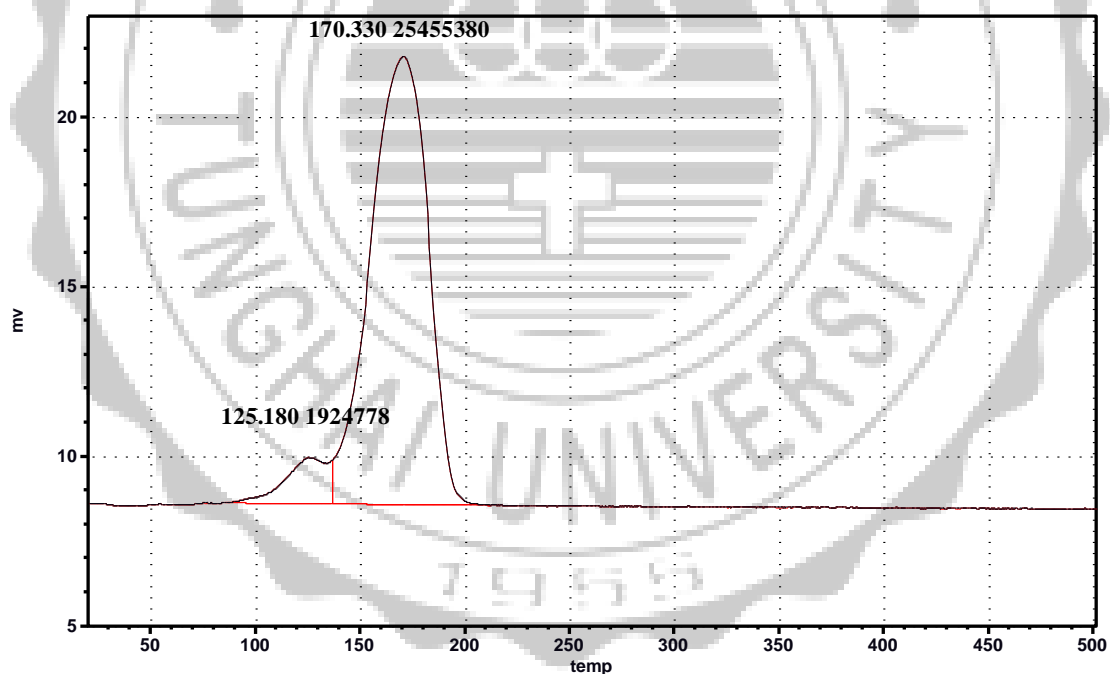


圖 4-39 Ru@SiO<sub>2</sub>(1/4)之 TPR 圖

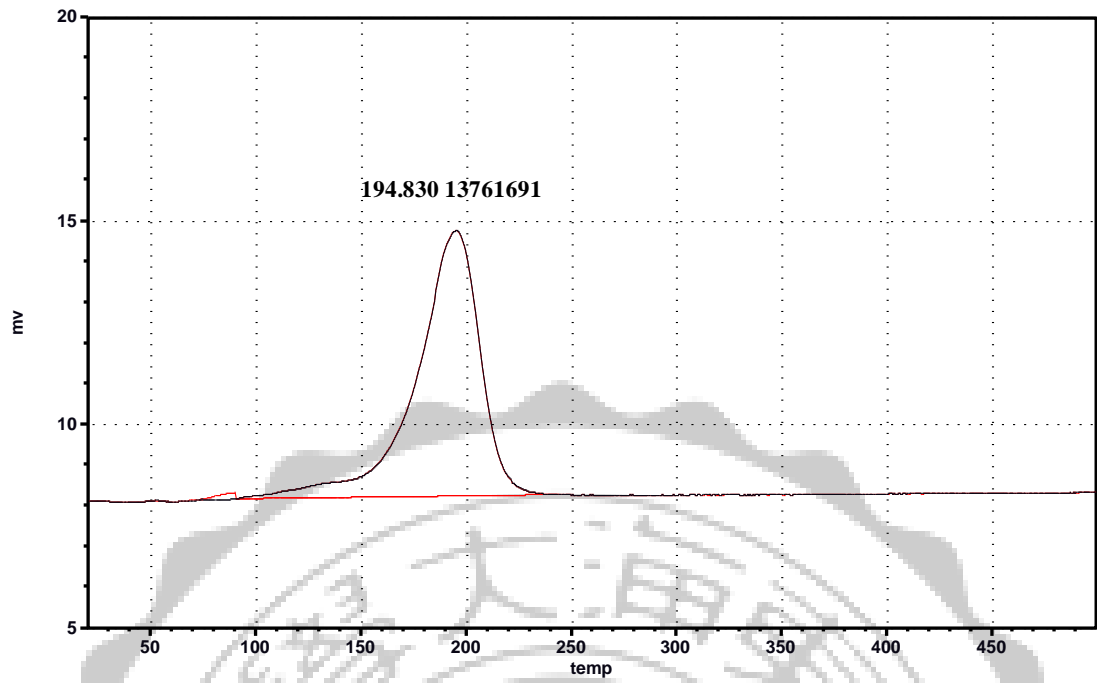


圖 4-40 Ru@SiO<sub>2</sub>(原倍數)初濕含浸 Re 之 TPR 圖

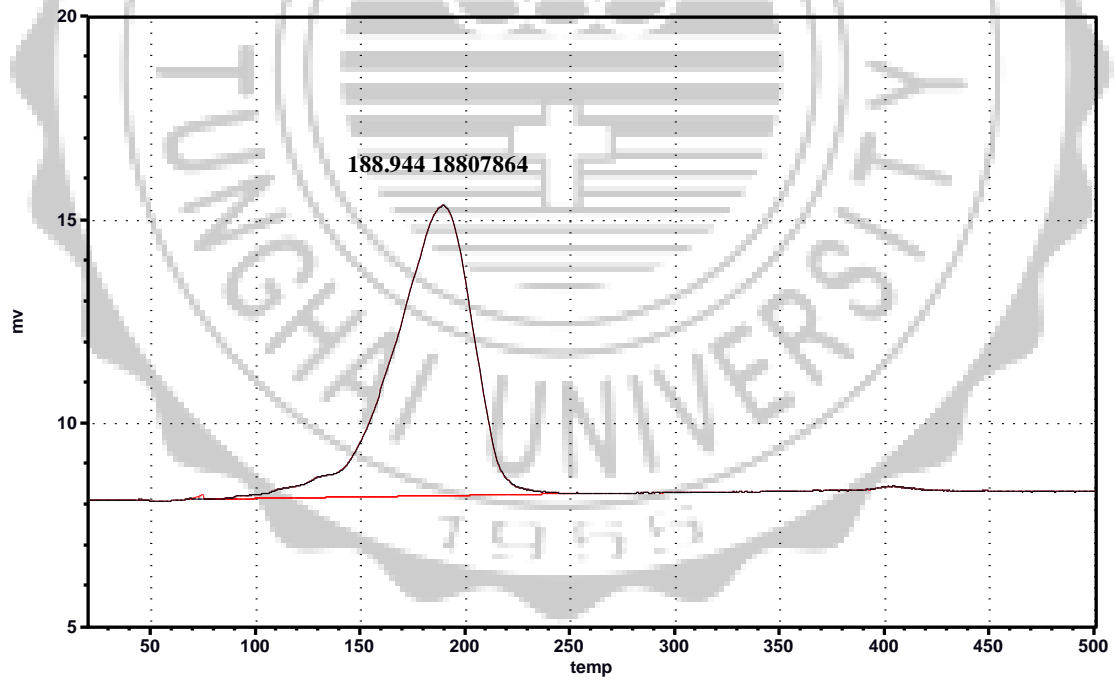


圖 4-41 Ru<sub>1/2</sub>(初濕 Re)之 TPR 圖



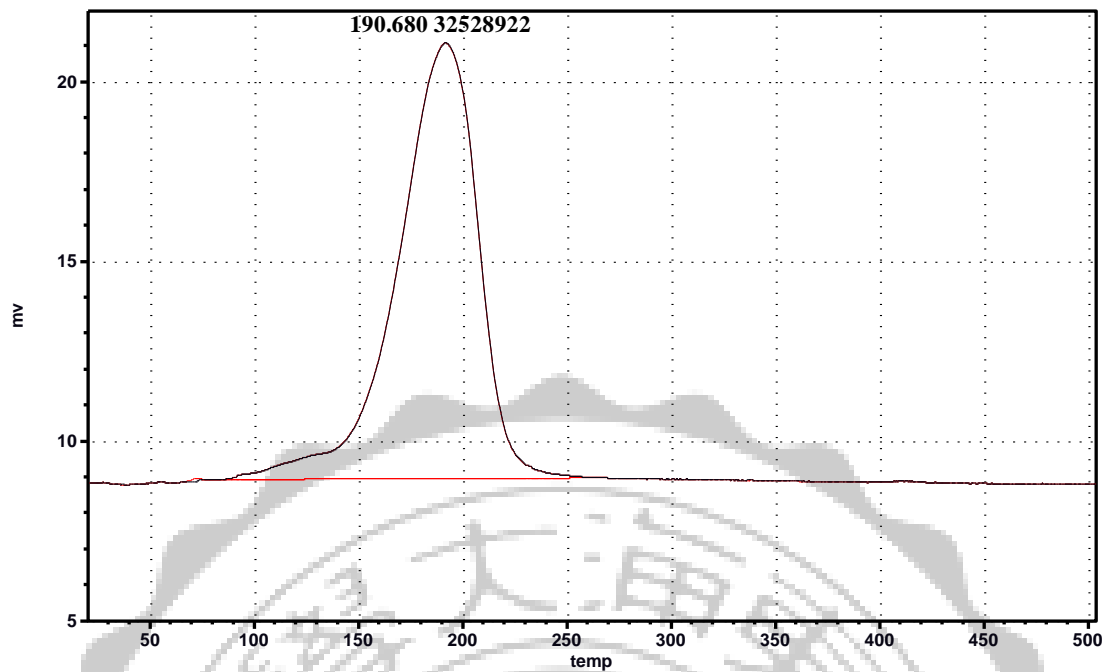


圖 4-42 Ru1/4(初濕 Re)之 TPR 圖

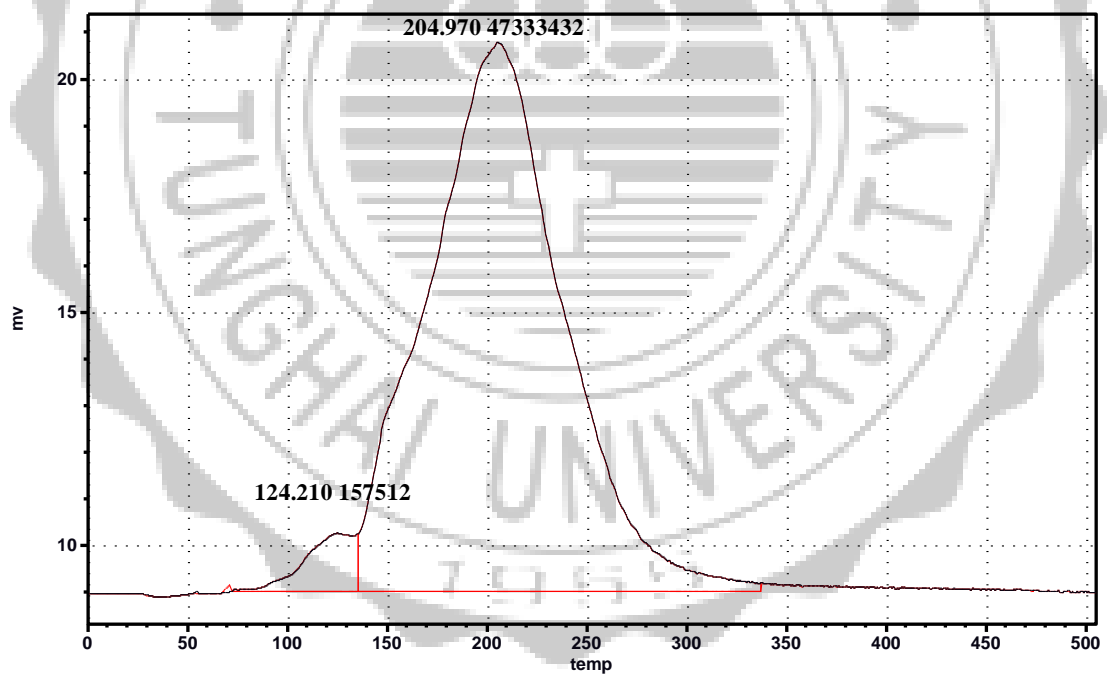


圖 4-43 Ru1/8(初濕 Re)之 TPR 圖

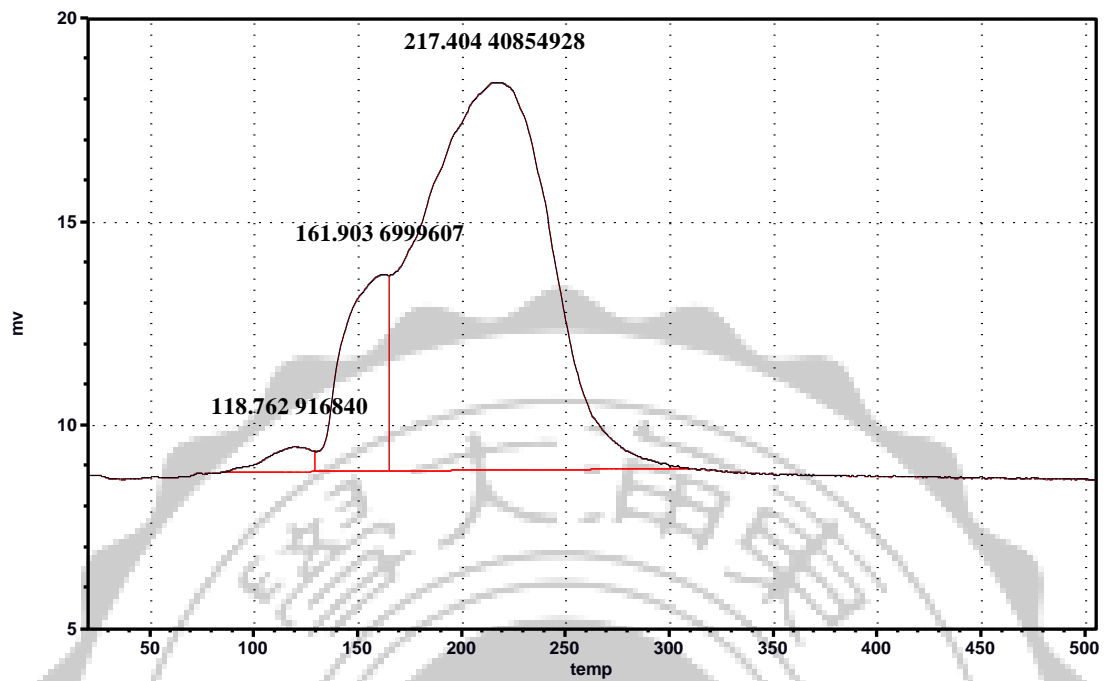


圖 4-44 Ru1/16(初濕 Re)之 TPR 圖

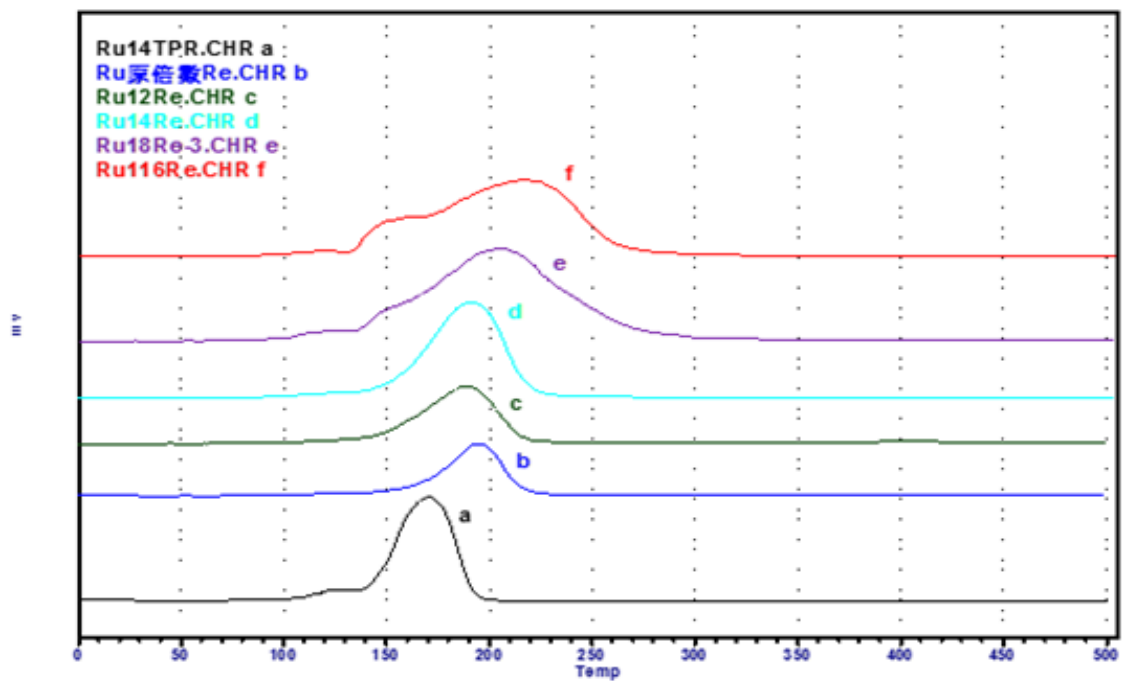


圖 4-45 不同比例 Ru@SiO<sub>2</sub> 初濕 Re 與 Ru@SiO<sub>2</sub>(1/4)之 TPR 圖譜

#### 4.2.6 表面積與孔洞測定儀(BET)之分析

由本實驗室 MICROMERITICS 的 ASAP 2020 表面積與孔洞分析儀來精準地分析出觸媒之表面積，從表 4-22 與圖 4-46 中皆可得知鈳矽的比例增加與 Re 的加入會使比表面積縮小。

表 4-22 觸媒表面積一覽表

觸媒	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore size(Å)	Paticle size(Å)
Ru@SiO <sub>2</sub> (1/4 倍)	419.9874	46.0041	142.861
Ru@SiO <sub>2</sub> (原倍數)初濕含浸 Re	414.6801	132.0242	144.690
Ru@SiO <sub>2</sub> (1/2)初濕含浸 Re	405.2064	59.5881	148.073
Ru@SiO <sub>2</sub> (1/4)初濕含浸 Re	353.5911	47.3689	169.688
Ru@SiO <sub>2</sub> (1/8)初濕含浸 Re	230.8947	57.1777	259.859
Ru@SiO <sub>2</sub> (1/16)初濕含浸 Re	188.2795	66.6346	318.675

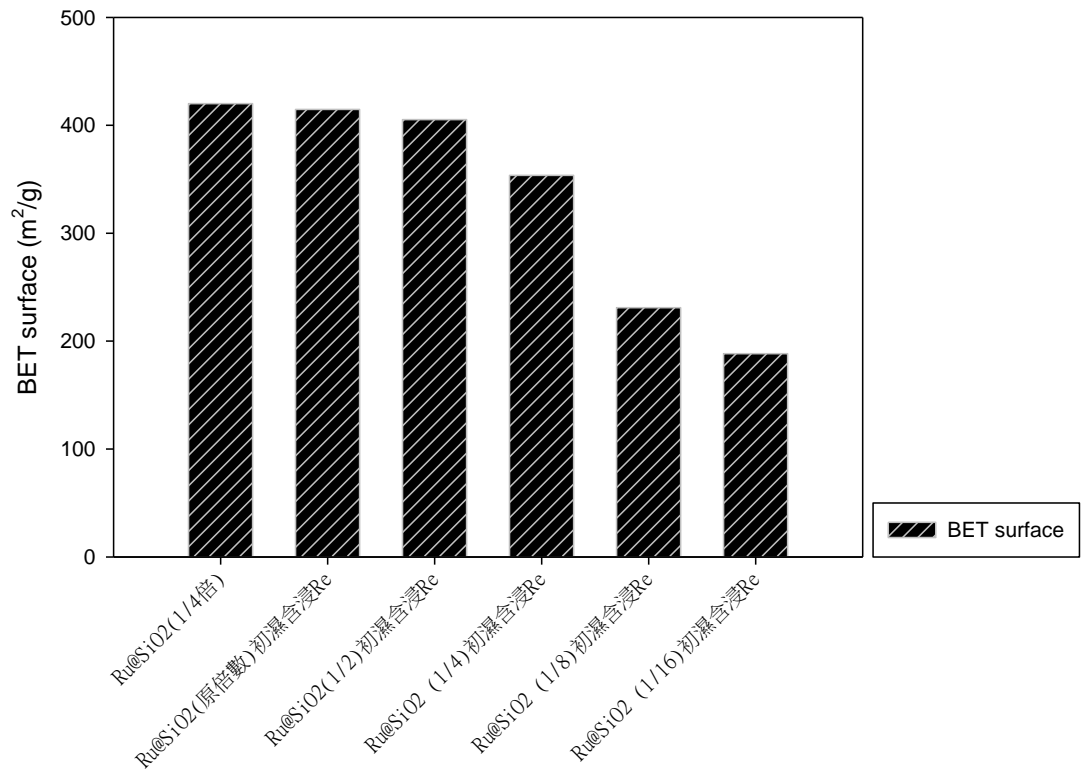


圖 4-46 不同比例 Ru@SiO<sub>2</sub> 初濕 Re 與 Ru@SiO<sub>2</sub>(1/4) 之 BET



#### 4.2.7 感應耦合電漿原子發射光譜(ICP-AES)之分析

Ru@SiO<sub>2</sub>(1/4)與不同比例 Ru@SiO<sub>2</sub> 初濕含浸 Re 之觸媒中金屬的重量百分比是以感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)所測得，結果如表 4-23 所示。

表 4-23 觸媒之金屬量

觸媒	Ru (wt%)	Re(wt%)
Ru@SiO <sub>2</sub> (1/4 倍)	15.2	0
Ru@SiO <sub>2</sub> (原倍數)初濕含浸 Re	6.66	3.72
Ru@SiO <sub>2</sub> (1/2)初濕含浸 Re	9.72	4.31
Ru@SiO <sub>2</sub> (1/4)初濕含浸 Re	15.6	5.15
Ru@SiO <sub>2</sub> (1/8)初濕含浸 Re	16.4	8.96
Ru@SiO <sub>2</sub> (1/16)初濕含浸 Re	22.2	11.9

### 4.3 反應級數與活化能

由表 4-10 反應時間 2~8 小時與表 4-5 反應溫度 110°C~130°C，探討觸媒 Ru1/8(初濕 Re)氫解反應之反應級數與活化能。

對一批式反應器，其反應設計方程式可寫成： $r_i = \frac{dC_i}{dt}$

反應速率式可表示為： $r_i = kC_{gly}^m C_{H_2}^n$

在實驗中氫氣會不斷進料，維持反應器中氫氣濃度，故反應速率式中  $C_{H_2}$  為常數，可將  $C_{H_2}^n$  併入反應常數  $k$  中，因此反應速率式可以改寫

為： $r_i = k_i C_{gly}^m$ ，其中  $k_i = k \times C_{H_2}^n$

合併設計方程式與反應速率式： $r_i = \frac{dC_i}{dt} = k_i C_{gly}^m$

其中  $i =$  甘油、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、乙二醇。

甘油反應速率式假設為一級反應，即  $m=1$

對  $\frac{dC_{gly}}{dt} = k_{gly} C_{gly}^1$  積分可得： $-\ln(1-X) = k_{gly} t$

將上式以  $-\ln(1-X)$  vs.  $t$  做圖可得斜率  $k_{gly}$ ，斜率  $k_{gly}$  為反應速率常數。

以  $-\ln(1-X)$  vs.  $t$  做圖，如圖 4-47，這些數據之  $-\ln(1-X)$  vs.  $t$  皆可得一直線，因此就本系統而言，顯示其為一級反應，反應速率常數  $k_{gly} = 0.1115(1/hr)$ 。

由得到之反應動力式，可進一步求得活化能，根據阿瑞尼斯方程

式(Arrhenius equation)：

$$k = A e^{(-E_a/RT)}$$

$$\ln k = \ln A + (-E_a/RT)$$

其中  $k$ ：速率常數

$A$ ：頻率因子

$E_a$ ：活化能

$R$ ：氣體常數=8.314J/mole K

$T$ ：溫度(K)

由圖 4-48 可知以 Ru1/8(初濕 Re)催化甘油氫解反應的活化能：

$$E_a = 13005 \times 8.314 \div 1000 = 108.1236(\text{kJ/mol})$$

$$A_{gly} = e^{30.148} = 1.2391 \times 10^{13}(1/hr)$$

表 4-24  $-\ln(1-x)$  vs.  $t$

time(Hr)	0	2	6	8
$-\ln(1-X)$	0	0.1795	0.2543	0.6451

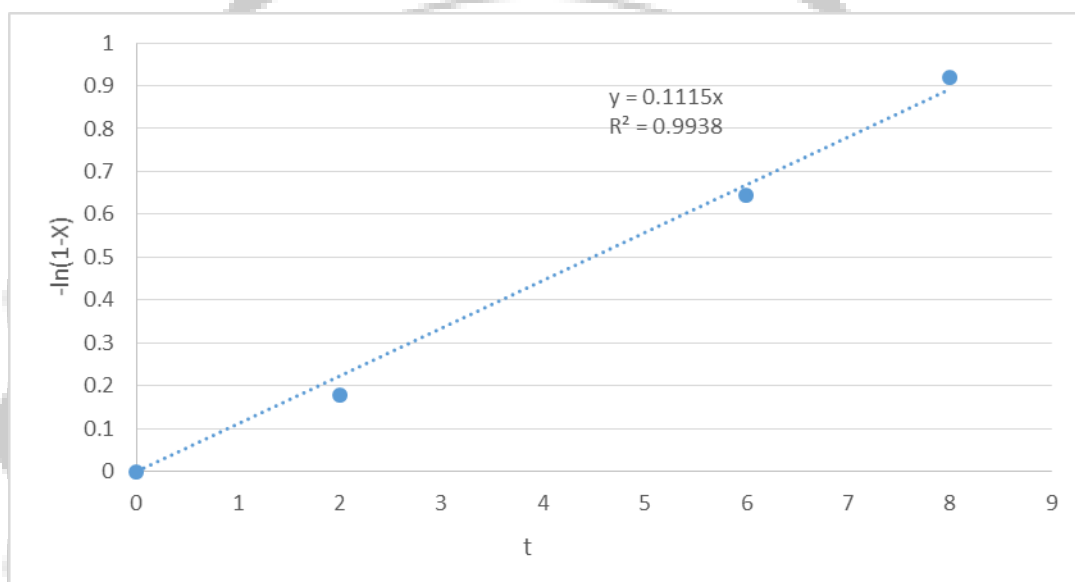


圖 4-47  $-\ln(1-x)$  vs.  $t$  作圖求反應級數



表 4-25 溫度(K) vs. k

T(K)	383	393	403
1/T	0.00261	0.00254	0.00248
$(-)\ln(1-X)_{\text{gly}}$	0.1711	0.4560	0.9209
$k_{\text{gly}}$	0.0214	0.0570	0.1151
$\ln k_{\text{gly}}$	-3.84	-2.86	-2.16

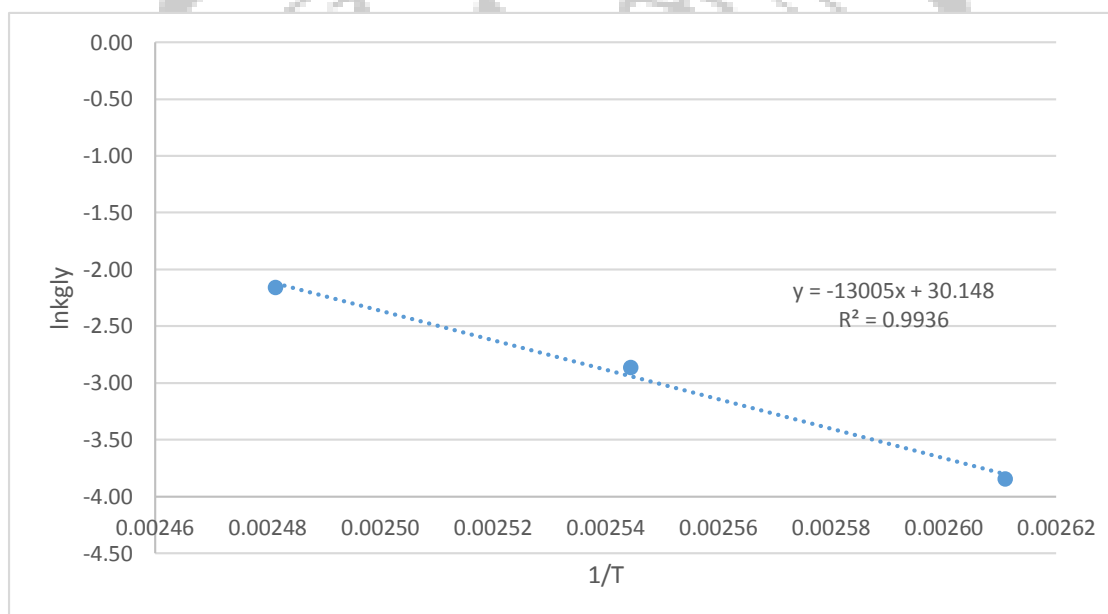


圖 4-48  $\ln k$  vs.  $1/T$  作圖求反應活化能

# 第 5 章 結論與建議

## 5.1 結論

1. 反應物 18.52g 甘油+27.78g 水、觸媒 Ru1/8(初濕 Re) 0.63 克、反應溫度 130°C、氫氣壓力 800psi、反應時間 8 小時條件下，1,2-丙二醇有最佳的產率為 31.61%，其中 1,3-丙二醇產率為 2.06%。
2. 改變鈦矽比例的實驗中得知鈦矽比例提高其反應性能越佳。
3. 改變氫氣壓力的實驗中可知氫氣壓力增加，反應效果增加，反應物 18.52g 甘油+27.78g 水、觸媒 Ru1/8(初濕 Re)0.63 克、反應溫度 130°C、氫氣壓力 800psi、反應時間 8 小時之條件下，最佳轉化率 60.18%與 1,2-丙二醇產率 31.61%；觸媒 Ru1/16(初濕 Re)、氫氣壓力 400psi，最佳轉化率 32.70%與 1,2-丙二醇產率 16.24%
4. 改變反應時間的實驗中得知反應時間增加，轉化率越高，但是最佳反應時間皆為 8 小時。
5. 改變反應物濃度的實驗中可以得知，最佳反應物濃度為 40wt%。
6. 在反應溫度與壓力過高的情況下，產物多成為氣體，丙二醇及其它產物之產率會下降。
7. 就本系統而言為一級反應，反應速率常數 $k_{gly} = 0.1115(1/hr)$ ，活化能 $E_a = 108.1236 \left( \frac{kJ}{mol} \right)$ ， $A_{gly} = 1.2391 \times 10^{13}(1/hr)$ 。

## 5.2 建議

1. 增加金屬 Re 的量，研究其對甘油轉化生成丙二醇的影響。
2. 改變加入其它金屬製備 Ru-M@SiO<sub>2</sub>(M=Rh、Pt、Co、W、V.)，探討其催化甘油氫解反應的性能。
3. 在觸媒 Ru@SiO<sub>2</sub>(不同比例)初濕含浸 Re 中加入其它金屬，探討其對氫解反應的影響。
4. 觸媒的製備過程中，改變煅燒溫度與還原溫度，探討其對反應的影響。
5. 在反應中加入硫酸當助觸媒，討論其對反應的影響。

## 第 6 章 參考文獻

1. 鄭軍. 1,2-丙二醇國內外生產現狀及發展前景[J]. 熱固性樹脂, 2009,24 (1) : 58-62.
2. 冉華松, 王崇輝, 楊翔華, 佟明友. 1,3-丙二醇的應用與市場[J]. 廣東化工, 2006,33 (10) : 29-32.
3. 岳桂淑, 吳紅軍, 王寶輝. 1,3丙二醇合成方法研究進展[J]. 化工時刊, 2010,24 (9) : 4-8.
4. 李莉, 楊娟, 於磊, 陳吉祥. 甘油氫解合成1,2-丙二醇銅鋅鋁催化劑的性能[J]. 化學工業與工程, 2013,30(4) : 16-22
5. Lan Ma, Dehua He. Influence of catalyst pretreatment on catalytic properties and performances of Ru-Re/SiO<sub>2</sub> in glycerol hydrogenolysis to propanediols[J]. *Catalysis Today*, 2010,149 : 148-156.
6. 楊家維. Ru@SiO<sub>2</sub>核殼式觸媒催化苯部分氫化反應之研究. 東海大學化學工程學與材料工程學系碩士論文 2010.
7. 賴岳生. 奈米銀/鈀微粒之化學合成與其特性分析之研究. 國立清華大學化學工程學系碩士論文 2003.
8. 陳世文. 奈米非晶態CoNiB雙金屬觸媒的製備與氫化探討. 國立中央大學化學工程與材料工程研究所碩士論文 2005.
9. 王獻漳. 甘油製備1,2-丙二醇之觸媒研究. 東海大學化學工程學與材料工程學系碩士論文 2013.

10. 邱筱雯. 氧化矽擔體銅觸媒應用於氧化性甲醇蒸氣重組產製氫氣之研究. 中央大學化學工程與材料工程系碩士論文 2007.
11. 蕭旭欽. 以 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 擔體製備正丁烷脫氫異構化雙功能觸媒之評估與反應機構分析. 東海大學化學工程研究所碩士論文 1993.
12. MA Lan, LI Yuming, HE Dehua. Glycerol Hydrogenolysis to Propanediols over Ru-Re/ $\text{SiO}_2$ :Acidity of Catalyst and Role of Re [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, 32 : 872-876.
13. Lan Ma, Dehua He. Promoting effect of rhenium on catalytic performance of Ru catalysts in hydrogenolysis of glycerol to propanediol [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9 : 2489-2495.
14. Yoshinao Nakagawa, Masazumi Tamura, Keiichi Tomishige. Catalytic materials for the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2 : 6688-6702.
15. Yoshinao Nakagawa, Xuanhe Ning, Yasushi Amada, Keiichi Tomishige. Solid acid co-catalyst for the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Ir-ReOx/ $\text{SiO}_2$  [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 433-434 : 128-134.