

私立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

環氧丙烷合成之研究

The study of propylene oxide synthesis

研究生：劉勇成 撰

中華民國九十八年七月

## 摘要

本論文之目的在於使用 TPABr (tetrapropylammonium bromide) 為模板劑，以水熱法 (Hydrothermal) 合成 TS-1 分子篩觸媒，以催化丙烯和過氧化氫間之環氧化反應以生成環氧丙烷。使用的鈦源有四氯化鈦、四乙基鈦酸鹽、四丁基鈦酸鹽等三種，使用鹼劑有乙基胺及二乙基胺兩種。檢測觸媒的方式有 FTIR、XRD、FT-SEM 及 ICP-AES。

完成結晶之後的 TS-1 分子篩觸媒，於粉體下進行反應條件的最適化探討，然後再進行觸媒擠壓成型的步驟，並測試擠壓成型後的觸媒顆粒的催化性質。

經實驗後發現，在合成 TS-1 分子篩觸媒時，以 TPABr 為模板劑，四氯化鈦為鈦源，二乙基胺為鹼劑所合成出的觸媒擁有最佳的催化性質，在 40°C 反應 2 小時的反應條件下，轉化率為 98.34%，選擇率為 81.29%，產率為 79.95%。觸媒擠壓成形之後，觸媒效率明顯下降，以四丁基鈦酸鹽為鈦源擠壓成型的觸媒具有最好的效率，較佳的反應條件為 50°C 反應 3.5 小時，轉化率為 93.53%，選擇率為 72.34%，產率為 67.66%。

## Abstract

This thesis used hydrothermal method to synthesize titanium silicalite -1 (TS-1) molecular sieves with TPABr (tetrapropylammonium bromide) as the structure-directing reagent. TS-1 was used to catalyze the epoxidation of propylene with  $H_2O_2$  to produce propylene oxide (PO). We used  $TiCl_4$ , TEOT and TBOT as the titanium sources. The TS-1 samples were characterized with FTIR, XRD, FT-SEM and ICP-AES.

After the crystallization process, TS-1 powder were used to find the optimum reaction conditions. Then we used methyl cellulose as the adhesive to prepare TS-1 pellets, and tested the catalytic properties of the TS-1 pellets.

Our experimental results showed that the best TS-1 catalyst was obtained when  $TiCl_4$  was used as the source of titanium and diethylamine was used as the base. The best catalyst had PO yield of around 80% ( $H_2O_2$  conversion was 98.34% and PO

selectivity was 81.29%) at the reaction temperature of 40 °C and the reaction time of 2 hours. TS-1 pellets eas made from the extrusion of TS-1 powders, and the catalytic performances deteriorated significantly. The highest PO yield obtained with TS-1 pellets was around 68% (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conversion was 93.53% and PO selectivity was 67.66%) when titanium source was TBOT, and the reaction temperature/time were 50°C and 3.5hours.

## 致謝

感謝吾師 李國禎博士，在這兩年的碩士生活中，常常關心實驗的進度，並對實驗中發現的問題都給予提點，讓學生有自主權去解決，藉此訓練了獨自找尋資料及設計實驗的能力，在此表達最誠摯的謝意。另外還要感謝 王亦凱博士及 吳榮宗博士兩位口試委員抽空前來為我指點實驗上的缺失，讓我更加了解實驗上應該注意的事項。

感謝實驗室學長姐在我剛要開始做實驗時的指導，以及實驗夥伴 柏勳及正宇在冗長的實驗過程中彼此支持、提供意見，還有志堅、家維及智凱三位學弟，當因實驗分身乏術時總會熱情的伸出援手幫忙；也要感謝芯儀學姐的關心，總是在遠端給我鼓勵。還有總是提供儀器的其他實驗室同學，讓我得以更順利的完成實驗。

最後要感謝我的家人，在我漫長的求學生涯中總是給我最大的支持與鼓勵，讓我的求學生涯可以毫無後顧之憂地向前邁進。

## 目錄

摘要	.....I
英文摘要	.....II
致謝	.....IV
章節目錄	.....VI
表目錄	.....X
圖目錄	.....XII

## 章節目錄

第一章 序論	1
1.1 環氧丙烷之簡介	1
1.2 環氧丙烷之合成方式	2
1.2-1 氯醇法	2
1.2-2 直接氧化法	5
1.2-3 間接氧化法	5
1.2-4 生物催化氧化法	8
1.2-5 電解法	9
1.3 研究目的	9
第二章 文獻回顧	10
2.1 鈦觸媒之特性	11
2.2 載體	12
2.3 Titanium silicalite (TS-1) 觸媒	13
2.4 鈦觸媒的合成方式	14
2.4-1 含浸法	14
2.4-2 化學氣相沉積法	14
2.4-3 水熱法	16
2.5 鹼劑選擇的影響	19

2.6 使用 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 為氧化劑	.....20
2.7 反應溶劑的影響	.....21
2.8 反應系統	.....23
2.9 觸媒壓錠	.....24
2.10 觸媒再生	.....25
<b>第三章 實驗系統</b>	<b>.....28</b>
3.1 觸媒製備	.....29
3.2 環氧化反應	.....32
3.3 粉體觸媒擠壓成型	.....34
3.4 產物及反應物分析	.....35
3.4-1 氣相層析	.....35
3.4-2 定性分析	.....39
3.4-3 定量分析	.....41
3.4-4 碘滴定法	.....43
3.5 X 射線繞射 (XRD) 實驗	.....45
3.6 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR) 之原理與分析	.....47
3.7 掃瞄式電子顯微鏡 (SEM) / 熱場發射掃瞄式顯微鏡 (FESEM) 分析	.....48
3.8 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀 (ICP-AES) 之分析	.....50



3.9 實驗藥品、氣體及設備一覽表	51
<b>第四章 結果與討論</b>	<b>53</b>
4.1 不同鈦來源的影響	56
4.2 不同鹼劑的影響	59
4.3 觸媒擠壓成形實驗	60
4.3-1 尋找最佳反應溫度	61
4.3-2 尋找最佳反應時間	62
4.3-3 擠壓後最佳鍛燒溫度	63
4.3-4 觸媒用量測試	65
4.3-5 觸媒混合雜質測試	66
4.3-6 使用不同鈦源 TS-1 擠壓測試	67
4.3-7 觸媒壽命測試	69
4.3-7.1 連續使用批次反應模擬 CSTR 反應情形	70
4.3-7.2 單次觸媒損耗量測試	71
4.3-7.3 觸媒再生測試	73
4.4 FE-SEM 分析	74
4.4-1 SEM 掃描圖形	74
4.4-2 EDS 掃描結果	80
4-5 FTIR 分析	82

4-6 XRD 分析	.....85
4-7 ICP-AES 分析	.....88
第五章 結論與建議	.....89
參考文獻	.....93

## 表目錄

表 2-1 Li 等人所做的鹼劑測試	19
表 2-2 Wang 等人所做的鹼劑測試	20
表 2-3 溶劑對反應的影響	22
表 2-4 觸媒再生後表面積數據表	27
表 3-1 層析管柱規格	36
表 3-2 GC 條件設定	36
表 3-3 GC 實驗中物質滯留時間表	40
表 3-4 使用藥品名稱、純度及製造商	51
表 3-5 使用氣體、純度及供應商	52
表 3-6 使用儀器型號及製造商	52
表 4-1 不同鈦源的反應結果比較	56
表 4-2 以 $TiCl_4$ 為鈦源	57
表 4-3 以 TBOT 為鈦源	57
表 4-4 以 85%TEOT 為鈦源	58
表 4-5 不同鹼劑對觸媒的影響	59
表 4-6 粉體時效能比較	67
表 4-7 不同鈦源擠壓成型後效能比較	68
表 4-8 TEOT 擠壓成型效率測試	69

表 4-9 連續批次反應實驗數據表	.....71
表 4-10 觸媒反應後的重量損失	.....72
表 4-11 再生實驗數據表	.....73
表 4-12 EDS 掃描結果數據表	.....80
表 4-13 ICP-AES 檢測結果表	.....88

## 圖目錄

圖 2-1 鈦在分子篩中可能的鍵結位置	.....11
圖 2-2 CVD 法示意圖	.....16
圖 2-3 再生後觸媒和新鮮觸媒的效能比較圖	.....26
圖 3-1 觸媒結晶示意圖	.....30
圖 3-2 鍛燒示意圖	.....31
圖 3-3 反應系統示意圖	.....33
圖 3-4 PO 之校正曲線圖	.....37
圖 3-5 1-Methoxy-2-propanol 之校正曲線圖	.....38
圖 3-6 Propylene Glycol 之校正曲線圖	.....38
圖 3-7 實驗藥品的 GC 分布圖	.....40
圖 4-1 尋找較佳反應溫度	.....61
圖 4-2 尋找較佳反應時間	.....62
圖 4-3 擠壓後最佳鍛燒溫度	.....63
圖 4-4 最佳鍛燒溫度測試	.....64
圖 4-5 擠壓成型觸媒用量測試	.....65
圖 4-6 混合 $SiO_2$ 後性質測試	.....66
圖 4-7 連續批次反應實驗數據圖	.....70
圖 4-8 $TiCl_4$ (Ti/Si=0.02, diethylamine)之 SEM 圖(2000 倍)	...75

圖 4-9 $\text{TiCl}_4$ (Ti/Si=0.02, diethylamine)之 SEM 圖(4000 倍) ...	75
圖 4-10 TBOT(Ti/Si=0.02, diethylamine)之 SEM 圖(2000 倍) ...	76
圖 4-11 TBOT(Ti/Si=0.02, diethylamine)之 SEM 圖(4000 倍) ...	76
圖 4-12 TEOT(Ti/Si=0.02, diethylamine)之 SEM 圖(2000 倍) ...	77
圖 4-13 TEOT(Ti/Si=0.02, diethylamine)之 SEM 圖(4000 倍) ...	77
圖 4-14 TBOT(Ti/Si=0.02, diethylamine)之 SEM 圖(4000 倍) ...	78
圖 4-15 TBOT(Ti/Si=0.02, ethylamine)之 SEM 圖(2000 倍) ...	78
圖 4-16 TBOT(Ti/Si=0.04, diethylamine)之 SEM 圖(2000 倍) ...	79
圖 4-17 EDS 掃描結果 .....	80
圖 4-18 A、B、C、D 之 FTR 掃描圖 .....	83
圖 4-19 A、E、F 之 FTIR 掃描圖 .....	84
圖 4-20 A、B、C、D 之 XRD 掃描結果圖 .....	86
圖 4-21 A、E、F 之 XRD 掃描結果圖 .....	87

# 第一章 緒論

## 1.1 環氧丙烷之簡介

環氧丙烷(Propylene oxide, PO)分子式  $C_3H_6O$ ，為無色易燃液體，分子量為 58.08，沸點  $34 - 35^{\circ}C$ ，與水部份互溶，與空氣形成爆炸混合物，爆炸極限為 2.7%~37%(體積)。

環氧化物(epoxide)常用於製備 glycols、glycol esters 和 alkanolamines，同時亦為 polyesters 和 polyureteanes 等聚合產品的關鍵物質。而環氧丙烷的主要用途有：

1. 和多元醇（如 PG、EG 和甘油）聚合成聚醚多元醇（polyol），此為構成聚胺酯（polyurethane，PU）的主要成分之一，為 PO 最主要的用途。
2. PO 與水反應，可得到一系列二元醇：丙二醇（propylene glycol，PG）、二丙二醇（di-propylene glycol）等，而又以丙二醇為主。PG 和二元酸（dibasic acid）縮合可得一系列聚合物，如不飽和聚酯樹酯（unsaturated polyester），也可和苯二甲酸（PA）酯

化為纖維用聚酯。同時由於二醇上的 OH 基，使丙二醇同時具有親油性及親水性，可用於化妝品上。

3. PO 和 EO 的聚合物，因同時具有親油性和親水性，故可合成許多介面活性劑（兩性介面活性劑）。

4. 其他化妝品、藥品和介面活性劑原料。<sup>[1]</sup>

## 1.2 環氧丙烷之合成方式

### 1.2-1 氯醇法 (chlorohydrin)

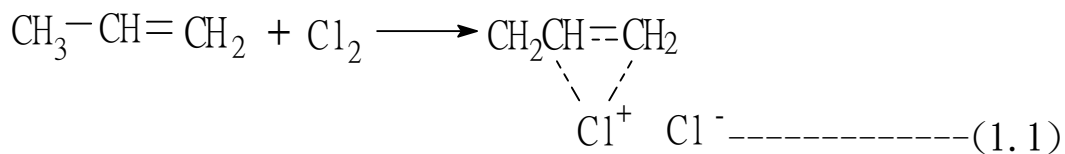
氯醇法為製造 EO 和 PO 較普遍的方法之一，此反應由於加入丙烯、氯氣、水產生氯丙醇和氯的碳氫化合物，進而加入鹼性碳酸鈣形成初步的環氧丙烷，不過會產生大量的氯化鈣 ( $\text{CaCl}_2$ )，其製程如圖

1.1。主要步驟如下：<sup>[2] [3]</sup>

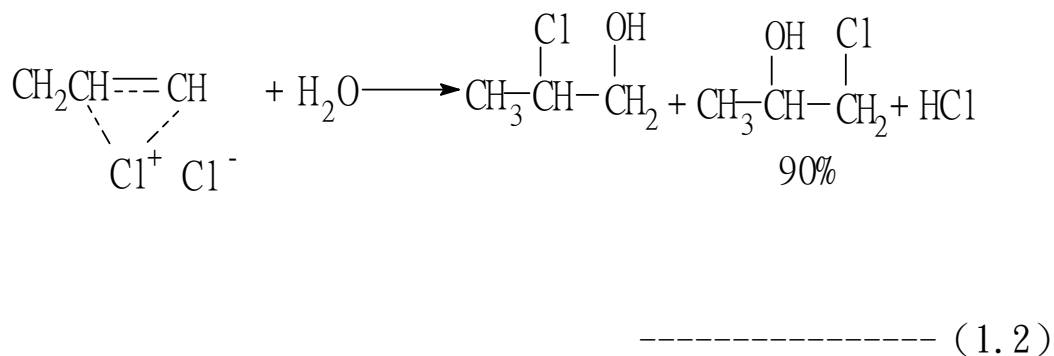


A. 主要化學反應

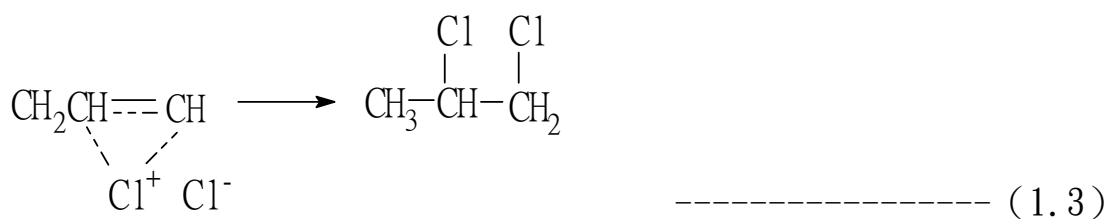
將同莫爾數的丙烯和氯氣於 40°C 左右的反應器中形成離子化合物 (propylene-chloronium complex)，接著再和過量的水形成氯丙醇異構物 (propylene chlorohydrin isomers) 1-chloro-2-propanol 及 2-chloro-1-propanol，另外還會有 HCl 產生。其中反應中加入過量的水可以防止副產物的產生，且加快反應速率。反應式見下：

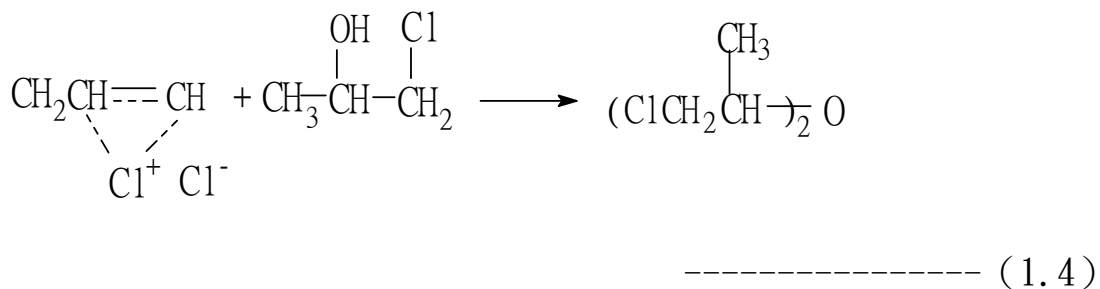


Propylene-chloronium complex



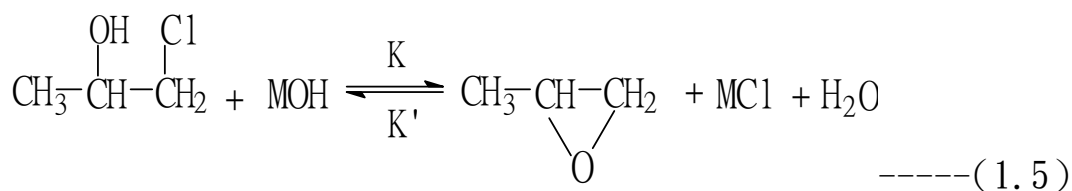
其餘有可能產生的副反應為：



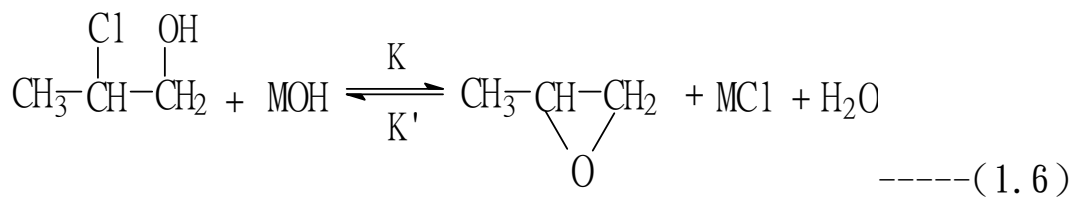


## B. 皂化反應

由氯醇化反應產生的氯丙醇，在皂化反應器內和苛性鈉（caustic soda）或石灰經由皂化反應生成環氧丙烷，由於為可逆反應，須通入蒸汽以迅速氣提環氧丙烷，使反應繼續向右進行，進而得到90%-95%左右的粗環氧丙烷。



或



## C. 精製

經由皂化反應得到的粗環氧丙烷，通入蒸餾塔精緻，由蒸餾塔頂端得到 99.9% 的高純度環氧丙烷，另外的水及二氯丙烷 (propylene dichloride) 則由塔底排出。

### 1.2-2 直接氧化法

由於乙烯可通入空氣或氧氣，以直接氧化法生成環氧乙烷，人們也想將此法套用到生產環氧丙烷的製程上，但至今成效不彰。由於製造環氧乙稀的銀催化劑無法有效的催化環氧丙烷。在相同的反應溫度下，以環氧乙烷的生成速率而言，直接氧化法為間接氧化法的 2.3 倍，而丙烯氧化分解成二氧化碳及水的速率為生成環氧丙烷的 25 倍。由於丙烯直接氧化的活化能較丙烯環氧化的活化能來的低，因此丙烯直接氧化時，先由甲基開始反應，是故對環氧丙烷的選擇性很低，缺乏實際的經濟效應。所以今後丙烯的直接氧化法須著重在具高效能的催化劑上。<sup>[4]</sup>

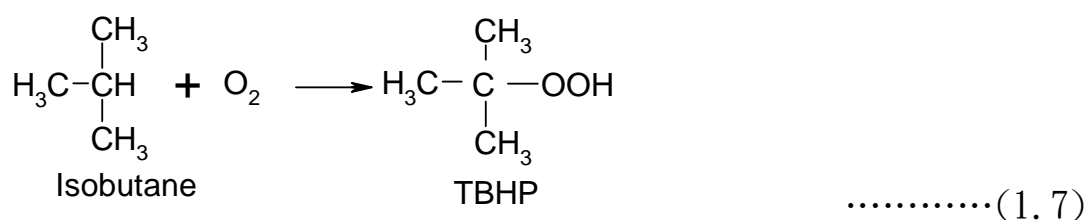
### 1.2-3 間接氧化法

於 1950 年 Hawkins 發表：利用金屬觸媒  $V_2O_5$  使烷基過氧化物和烯類進行環氧化反應，開始了間接環氧化之初，但效率不佳。由於丙

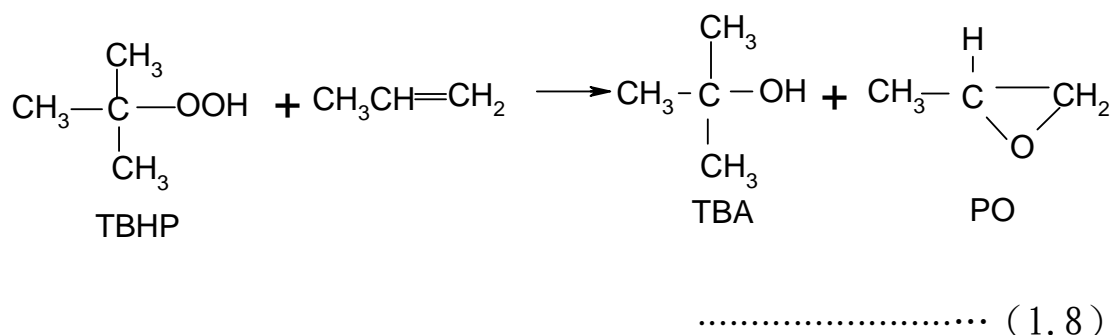
烯直接氧化法生產環氧丙烷有前段所述的問題，後來轉而採用有機過氧化物氧化丙烯來生產環氧丙烷，此即間接氧化法。其中使用的過氧化物常選擇以过氧化物的穩定性、環氧化反應速率和副產物的銷路為主要依據。目前已有兩樣以工業化的製程：

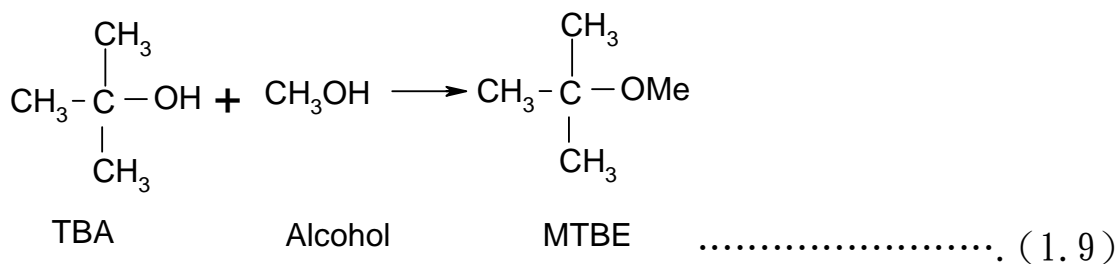
A. Tert-butyl hydroperoxide (TBHP) 為氧化劑

TBHP 分子式為  $(CH_3)_3COOH$ ，由異丁烷(isobutene)氧化而成。



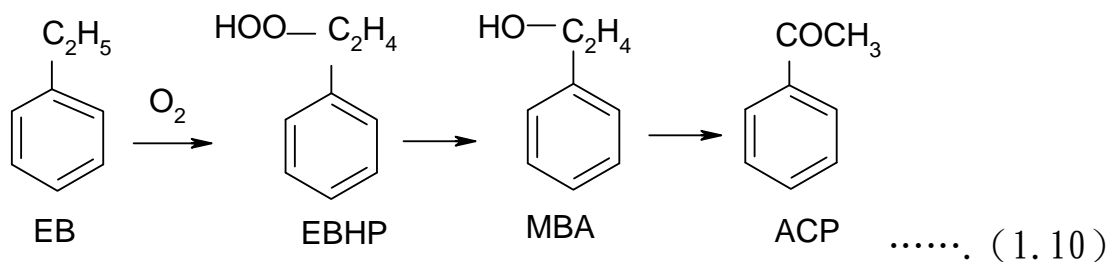
在丙烯和 TBHP 環氧化反應的過程中，會產生副產物 t-butyl alcohol (TBA)，副產物水解後可形成異丁烯 (isobutene)，能與甲醇反應，進而形成無鉛汽油所使用的辛烷值添加劑 methyl-butyl ether (MTBE)。



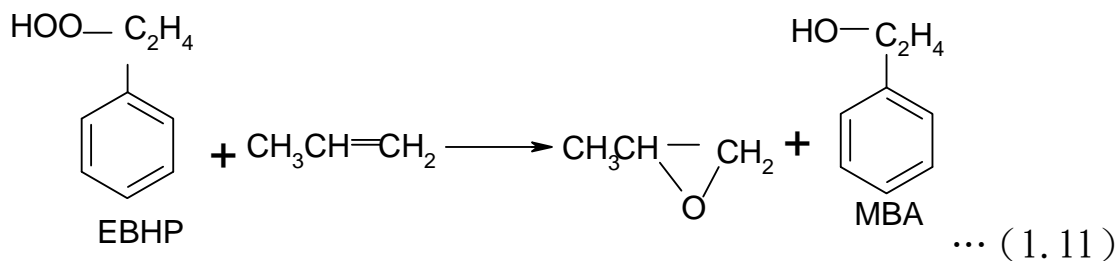


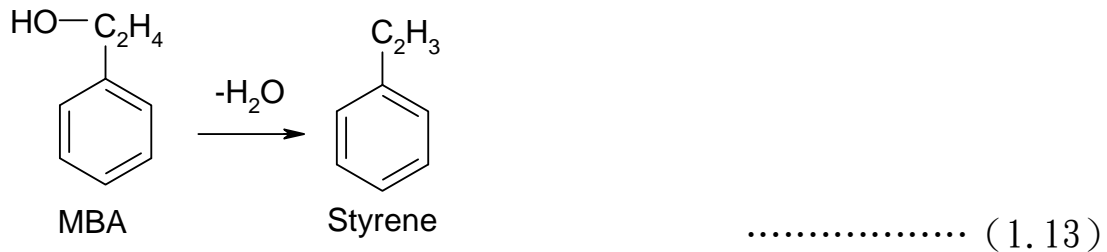
B. Ethylbenzene hydroperoxide (EBHP) 為氧化劑

EBHP 分子式為  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ，由乙基苯氧化而得，當 EBHP 產生後，反應會繼續進行產生 acetophenone (ACP) 和 1-methylbenzyl alcohol (MBA)。



當丙烯和 EBHP 反應時，會產生和製備 EBHP 時相同的副產物，ACP 和 MBA，而 ACP 可以氫化得 MBA，MBA 則可脫水得到 Styrene。





間接氧化法已在工業上大量使用，約佔世界環氧丙烷產量的 50%。Shell 公司更自行開發了乙基苯間接氧化法的技術，其特點在於環氧化反應使用非均相的 Ti/SiO<sub>2</sub> 觸媒，有效的解決了鈦化合物混入產物的問題。此外間接氧化法克服了氯醇法的缺點，但製程長、投資大、副產物多，是故所以需要組織好原料供應和產品的銷售通路；只有同時需要環氧丙烷和苯乙烯等副產物時，方可顯示出其優越性。<sup>[4]</sup>

#### 1.2-4 生物催化氧化法

美國 Cetus 公司於 1980 年第六屆國際發酵法研討會上，公佈其使用生物催化丙烯氧化產生環氧丙烷。此方法為先以生物氧化產生過氧化氫，接著再適化過氧化氫催化使丙烯與鹵離子和過氧化氫反應生成鹵丙醇，最後讓鹵丙醇在過氧化氫的催化下生成環氧丙烷，但此法經濟指標較差，研發工作尚無明顯進展。<sup>[4]</sup>

## 1.2-5 電解法

1995 年 Kiyoshi Otsuya 提出：利用電解水產生氧氣提供丙烯進行環氧化反應的製程，在所適用的貴重金屬電極中，Pt 擁有最高的活性且有最高的選擇率，研究指出當電壓在 1.1-1.5V 時會有較佳的環氧丙烷產率，產率和電壓成正比，於 1.5V 時的最高產率為 56%；但當電壓大於 1.5V 時，會增加 CO<sub>2</sub>、acetic acid 及 propionic 的產量。另外，此法對 1-hexene 的環氧化反應亦有極佳的成效。<sup>[5]</sup>

## 1.3 研究目的

有鑒於環氧丙烷的需求量在未來幾年仍有相當大的發展空間，但許多現行製程的專利依舊掌握於國外廠商的手中，導致國內需倚賴進口為主。而傳統氯醇法由於會產生大量廢液，且設備易被腐蝕，因此設備成本偏高且易造成環境污染；在強調環保的今日，如果能找到以 TS-1 觸媒的最佳製作方法，及反應條件，以其達到和現有製程相當的單位產量，在相對成本較低的情況下，則可有機會提高衍生物產品的經濟價值，進而為國內石油化學工業進一份心力。

## 第二章 文獻回顧

本章要討論的是以過氧化氫作為丙烯環氧化反應的氧化劑，相對於其他的現行製程，其優點有：

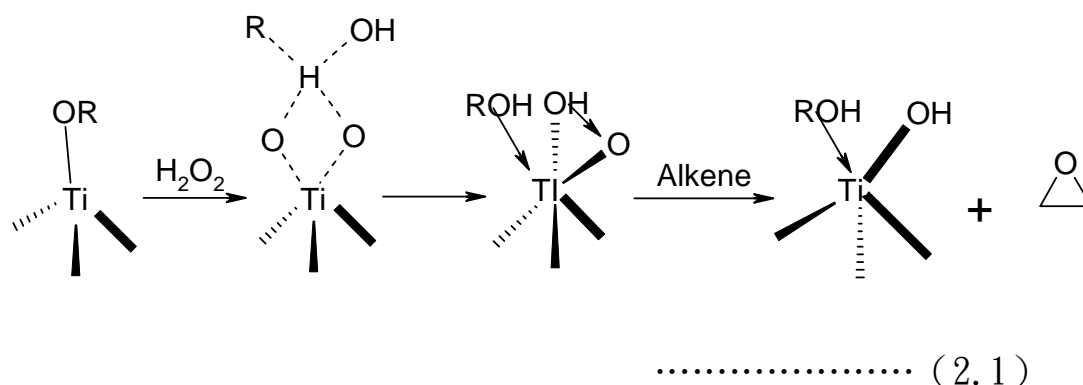
1. 成本相對低廉且操作容易；
2. 過氧化法並不像氯醇化法會有大量廢水的困擾；
3. 過氧化氫容易取得且不像 TBHP 及 EBHP 需要自行加工製造。

環氧化觸媒通常利用過渡金屬來製造，如：Mo、W、Ti 及 V...等。在本實驗中，選用鈦作為觸媒的活性物質，和矽源混合後結晶形成 TS-1 觸媒。



## 2.1 鈦觸媒之特性

在進行環氧化反應的過程中，首先由過氧化物 ( $H_2O_2$  或  $ROOH$ ) 與觸媒表面的鈦原子，形成一鈦與过氧化物的反應中間體，之後過氧化物中氧的電子將會攻擊烯類的雙鍵，進而完成環氧化反應。其反應機構如下：



經由一些 X 射線實驗的數據分析，可得到下列四種鈦在分子篩觸媒內可能的鍵結方式。

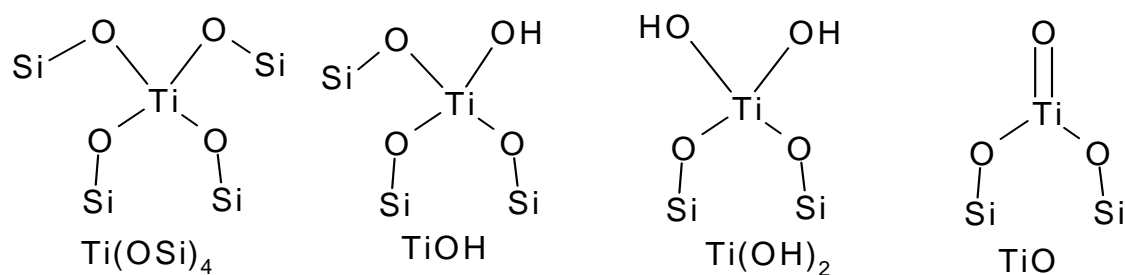


圖 2-1 鈦在分子篩中可能的鍵結位置

## 2.2 載體

載體本身並非只是做為活性物質依附的基底物質，載體本身也可以催化某些特定的化學反應，或對其他成份物質具有一程度上的反應性。而載體能將活性物質均勻分散，避免活性物質彼此聚合吸引，防止燒結(Sintering)現象產生，使觸媒能夠有效的發揮其功效。載體之使用量並不會對活性發生多大的變化，但是若因觸媒對毒性物質的吸附性很強，因微量毒素引起毒化(Poisoning)現象時，則利用載體的情況則較多。<sup>[6]</sup>

## 2.3 Titanium silicalite (TS-1) 觸媒

TS-1 分子篩觸媒為 80 年代研發出的一種新型分子篩，其特色在於具有 MFI 結構的含鈦原子分子篩，所以也含有鈦原子的催化功能。TS-1 最初由 Taramasso 等人於 1983 年首次合成出<sup>[7]</sup>，由於其優異的氧化能力及選擇性，而引起了廣泛的注意，在問世後的十幾年間，陸續有文獻指出以 TS-1 為觸媒，過氧化氫為氧化劑，在溫和的反應條件下有很好的反應活性及選擇率，如：phenol hydroxylation、olefins epoxidation、cyclohexanone ammoximation、alkane oxidation、oxidation of ammonia to hydroxylamine、secondary amines to dialkylhydroxylamines。<sup>[8]</sup>

在使用 TS-1 為觸媒時，若以環境保護為著眼點，將會有以下優點：

1. 使用液態過氧化氫為氧化劑，若反應不完全，殘餘反應物會裂解成水。
2. 在溫和的低溫低壓條件下，於液相系統反應。
3. 觸媒所擁有的高度選擇率及產率，有效的降低副產物的問題及處理費用。<sup>[8]</sup>

## 2.4 鈦觸媒的合成方式

製備鈦觸媒的方法有：(1) 含浸法、(2) 化學氣相沉積法及 (3) 水熱法。

### 2.4-1 含浸法 (Impregnation)

含浸法簡單來說即是將載體浸入大量的溶液之中，不同量的載體，對應到不同濃度的溶液，之後將含浸達指定時間的粉體乾燥，經由鍛燒除去無用的有機雜質，最後得到的即為可使用的觸媒。<sup>[5]</sup>

### 2.4-2 化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD)

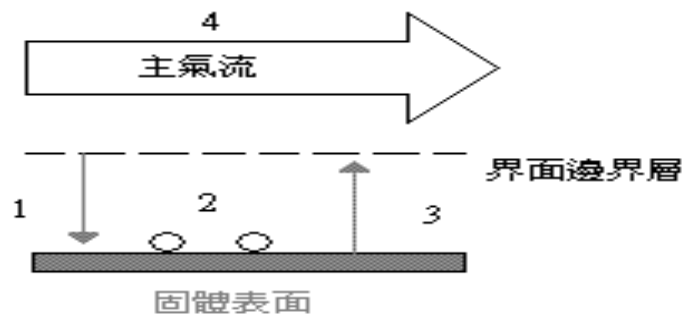
化學氣相沉積法簡言之即為在反應器中，將吸附質經由特殊的反應機制，使其被反應器內的基底物質吸附，進而使得吸附質沉積在基底物質之上，如此產生所需要的觸媒；通常吸附質是以氣相形式通入反應器中。<sup>[9]</sup>

首先參與反應的氣體自通入反應器的主氣流中，藉著反應氣體在

主氣流及固體表面間的濃度差，以擴散方式，經過邊界層，傳遞到固體表面。當參與反應的反應物到達表面之後，就著固體表面所提供的能量，沉積反應才可以發生。當沉積反應完成後，反應的副產物及部分未參與反應的反應氣體，將脫離邊界層，進入主氣流進而離開系統，其示意圖如圖 2-2 所示。

通常 CVD 法需要較高的溫度，因此能量傳遞的情形會影響到 CVD 的反應表現，尤其會影響沉積薄膜的均勻性。

1989 年 Kraushaar 和 Van Hooff<sup>[10]</sup>提出了一種製備 TS-1 的方法，使用含  $Ti^{4+}$  的化合物，如  $TiCl_4$ ，和有缺陷的矽沸石或使用 HCl 脫鋁的 ZSM-5 沸石，在 400-500°C 的溫度下，以氮氣攜帶含  $Ti^{4+}$  的化合物，以氣相的方式使其沉積在沸石上，如此一來即形成了 TS-1，其使用 XRD 及 IR 圖譜做檢測，皆會有和水熱法形成的 TS-1 有相同的結果。但也發現只要有微量的非結構中的鈦化合物依附於 TS-1 表面，即會改變觸媒的催化性質，將大量的  $H_2O_2$  分解為  $H_2O$  及  $O_2$ 。<sup>[11]</sup>



#### CVD的主要反應機構

1. 吸附質以擴散方式經過介面邊界層
2. 吸附質吸附在基質表面，發生化學沉積反應
3. 未吸附在基質上的吸附質以擴散方式離開介面邊界層
4. 未吸附的吸附質進入主氣流離開系統

圖 2-2 CVD 法示意圖

### 2.4-3 水熱法 (Hydrothermal)

此方法即是本次實驗中主要用來製備 TS-1 的方式。1983 年 Taramasso 等人首先提出以 tetraethyl orthosilicalite (TEOS) 作為矽源，tetraethyl orthotitanate (TEOT) 為鈦源，tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) 為模板劑，合成出 MFI 結構的分子篩觸媒，孔徑  $5.5 \mu m$ ，有效表面積為  $435 m^2/g$ 。<sup>[11]</sup>

之後許多研究希望增加觸媒中的鈦含量，希望能夠提高觸媒的效

率，發現的一個問題，當鈦原含量增加時，在配置 TS-1 分子篩觸媒時，極易形成二氧化鈦依附在觸媒表面，二氧化鈦會使氧化觸媒失活，使反應效果大為下降<sup>[12]</sup>。為了解決這方面的問題，1992 年時 Thangaraj 等人提出先將鈦源(tetrabutylorthotitanate, TBOT)預先混合於異丙醇之中，以減慢鈦源的水解速度以降低二氧化鈦的生成量<sup>[13]</sup>。1996 年高煥新等人考察了 Taramasso 及 Thangaraj 的合成方法，提出了 Taramasso 的方法，無法避免生成二氧化鈦的沉澱產生，且手續複雜；Thangaraj 的方法結晶率低，且再現性差。<sup>[11]</sup>

因為 TS-1 在環氧化反應上優越的表現，更多的研究學者投入尋找減低製作 TS-1 的費用，因為就 Taramasso 及 Thangaraj 兩位所使用的藥品而言，無論是 TEOS、TEOT 或 TBOT 以及作為模板劑的 TPAOH 皆不便宜；若以 TPAOH/SiO<sub>2</sub>=0.45 的比例而言，TS-1 的造價為 190 萬元/噸，而所使用的 TPAOH 價格為 120 萬元/噸<sup>[11]</sup>。而尋找以其他物質合成 TS-1 的例子有：1996 年 Gontier 和 Tuel<sup>[14]</sup>尚未結晶的二氧化矽作為矽來源，使用 TPAOH 作為模板劑，合成出了較大結晶型的 TS-1 (2-10 $\mu$ m)，作者便做出矽來源將影響 TS-1 的結晶大小的假設。1995 年 Gao 等人<sup>[15]</sup>發表了成功以 TiCl<sub>3</sub>為鈦源，合成出 TS-1，之後在 1997 年 Jorda 和 Tuel<sup>[16]</sup>則發表了以 TiCl<sub>4</sub>為鈦源合成出 TS-1 的報告。至於使用 TiCl<sub>3</sub>及 TiCl<sub>4</sub>來合成 TS-1，除了這兩者唯一穩定且可進入 TS-1

結構中的鈦源外，另一個優點就是這兩者可和市用的 TPAOH 溶液一起使用，而不容易產生無用的二氧化鈦。<sup>[17]</sup>

前文曾經提及現今已 TPAOH 為模板劑合成 TS-1 的商業製程中，TPAOH 的費用約佔整體費用的 6 成以上，所以若能找到一有效且低價的模板劑，勢必可以降低 TS-1 的製造費用，以增加其經濟價值。1994 年時 Mueller 等人<sup>[18]</sup>使用 titanium tetra-iso-propoxide (TPOT) 為鈦源，矽溶膠(colloidal silica)為矽來源，tetrapropylammonium bromide (TPABr) 為模板劑， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  為鹼基，成功合成出 TS-1 分子篩。1996 年時 Tuel<sup>[19]</sup>使用二胺基己烷(hexanediamine)為鹼基，TPABr 為模板劑，TBOT 為鈦源，非結晶型的矽源 A200。2000 年時 Zhou 和 Wang<sup>[20]</sup>以矽溶膠、三氯化鈦分別為矽源及鈦源，TPABr 為模板劑， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  為鹼基<sup>[21]</sup>。另外還有使用正丁基胺(n-butylamine)+TPABr<sup>[22]</sup>及甲基胺(methylamine)+TPABr<sup>[23]</sup>，皆成功合成 TS-1。



## 2.5 鹼劑選擇的影響

由於在合成 TS-1 分子篩觸媒時，須在鹼性的環境下做最後的結晶步驟，最初 Taramasso 所使用的 TPAOH 本身就含 OH<sup>-</sup>，所以在使用 TPAOH 為模板劑時，並不需要另外添加鹼劑以增加溶液的 pH 值以達到適合的結晶環境；而使用 TPABr 為模板劑時，則需要另外添加鹼劑已達所需的鹼性結晶環境。1999 年時 Li 等人<sup>[24]</sup>及 Wang 等人<sup>[25]</sup>分別發表了使用不同鹼基，對丙烯環氧化反應的影響。詳見下表：

表 2-1 Li 等人所做的鹼劑測試

鹼基	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 轉化率 (%)	PO 選擇率 (%)
Ammonia	92.9	85.1
Hexanediamine	96.2	88
Diethylamine	95.8	82.8
ethylenediamine	94.2	59.5

表 2-2 Wang 等人所做的鹼劑測試

鹼基	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 轉化率 (%)	PO 選擇率 (%)
Ammonia	91	100
n-butylamine	65	100
TEAOH	99.5	100
Diethylamine	98.1	100

## 2.6 使用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 為氧化劑

TS-1 為一具有 MFI 結構且多方面都有優點的分子篩觸媒，但就如舊有的沸石觸媒，反應物的擴散受限於沸石觸媒的孔洞大小。所以體積較為龐大的化合物或氧化劑，如有機過氧化物，若使用於反應上，其分子將因無法擴散到分子篩觸媒內部的反應活性點，而無法達到預期中的反應程度，造成較低的觸媒活性。<sup>[26]</sup>

## 2.7 反應溶劑的影響

由上段提及由於 TS-1 的孔洞大小限制，溶劑是否能填充孔洞以輔助過氧化氫進入觸媒之中，使過氧化氫在觸媒內部的活性點上和丙烯進行環氧化反應，將會影響到反應結果的轉化率及環氧丙烷的產率。

於 2004 年時 Wang 等人<sup>[27]</sup>就針對了反應的溶劑影響作了研究。他們針對了甲醇 (methanol)、乙醇 (ethanol)、異丙醇 (i-propanol)、第三丁醇 (t-butyl alcohol)、水 (H<sub>2</sub>O)、丙酮 (acetone) 及乙腈 (acetonitrile) 等 7 種溶劑，測試溶劑對反應的影響。詳見下表：

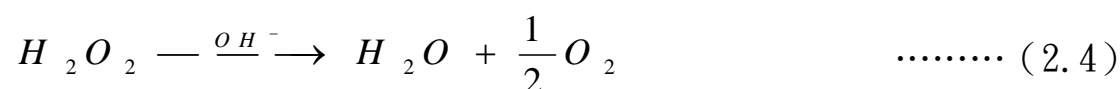
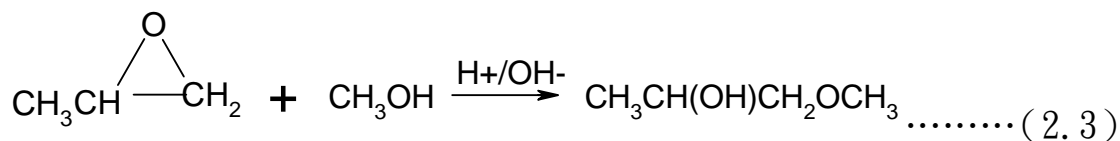
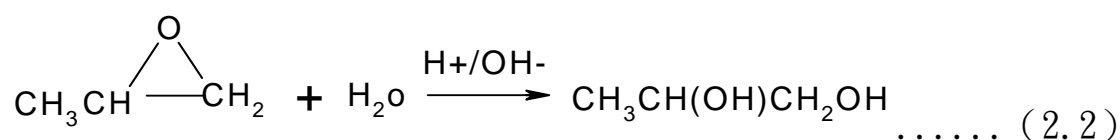
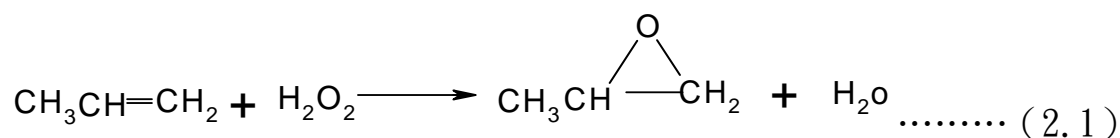
表 2-3 溶劑對反應的影響

溶劑	$H_2O_2$ 轉化率 (%)	PO 選擇率 (%)
MeOH	96.9	94.6
EtOH	93.2	90.6
i-PrOH	85.6	69.2
t-BuOH	49.8	—
H <sub>2</sub> O	41.7	21.3
MeCOMe	71	98.1
MeCN	66.2	100

由上表可見極性溶劑的表現較非極性溶劑為佳，而且 PO 選擇率隨著溶劑體積的上升而下降，其原因有可能是因為分子體積的大小將影響溶劑分子離開觸媒孔洞的速率。<sup>[25]</sup>

## 2.8 反應系統

以 TS-1 為觸媒，過氧化氫為氧化劑，甲醇為溶劑時，丙烯環氧化的反應機制為：



除了環氧丙烷這主要產物之外，還會有 propylene glycol 及 1-methoxy-2-propanol 兩種副產物。反應後的溶液中會含有 2-4% 的 1-methoxy-2-propanol，而 1-methoxy-2-propanol 和水會產生共沸現象，在工業製程上通常會加入苯(benzene)共沸混合物中，以分餾出純物質<sup>[28][29]</sup>。但苯為有毒化學物質，會造成環境上的汙染，以環境

保護為主的綠工業而言，則需要另外選擇添加劑以分離物質的情形是需要盡量避免的<sup>[30]</sup>，換言之更多的投資及較高的能耗會是無法避免的。<sup>[31]</sup>

## 2.9 觸媒壓錠

在工業製程上為達到最好的經濟效益，通常需要做降低成本以及連續式的操作，降低成本的方面，在先前已經提及：主要就是將 TPAOH 由 TPABr 取代，以降低製作觸媒時的成本；而連續式的操作方面，勢必要將原本合成出的粉體 TS-1，加工成較大的顆粒，以免隨溶液一起流出反應器造成管線的堵塞及成本的上升。目前已有兩種方法可供嘗試，一為較單純且簡單的方法為直接用 TS-1 粉體直接壓定成型，二為將 TS-1 粉體噴塗在惰性的陶瓷球上。<sup>[32]</sup>

2004 年時 Grosch 等人<sup>[33]</sup>提出以矽溶膠 (silica sol)、甲基纖維素 (methyl cellulose)、水及 TS-1 粉體直接混合後，經烘乾鍛燒

後即可使用的 TS-1 觸媒顆粒。就他們的實驗結果，過氧化氫的轉化率由一開始的 98%，到 250 小時的反應後，轉化率將降至 60%。

## 2.10 觸媒再生

當觸媒反應一段時間之後，其活性會逐漸下降，此時則需要再生的動作使其恢復活性，至於 TS-1 觸媒的再生方式，2007 年時 Wang 等人<sup>[34]</sup>測試了數種再生方式，有鍛燒、以過氧化氫再生、以異丙醇再生。其實驗結果得到以鍛燒方式再生的觸媒可以達到新鮮觸媒轉化率的 98%，而以過氧化氫清洗的觸媒則有類似於鍛燒的效果，若以異丙醇清洗則其成效跟使用過的觸媒並無二異。

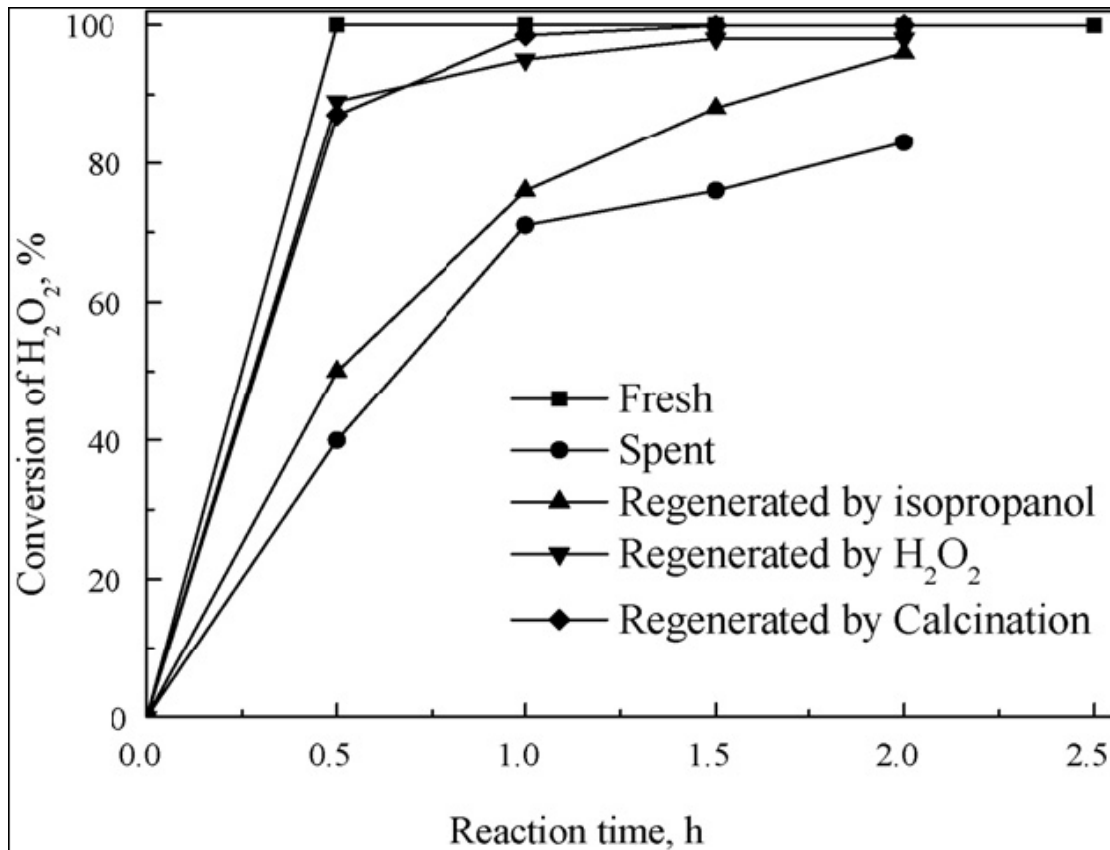


圖 2-3 再生後觸媒和新鮮觸媒的效能比較圖<sup>[34]</sup>

造成上述結果的原因即有可能是觸媒表面產生焦結現象，造成觸媒孔洞堵塞及有效面積下降。文獻<sup>[35][36]</sup>中曾提及，焦結物質的主要成分為四氯化碳（carbon tetrachloride）及二氯甲烷（dichloromethane）。經過再生處理後的觸媒相關表面積數據可見下表：



表 2-4 觸媒再生後表面積數據表

試樣	表面積 ( $m^2/g$ )	孔洞體積 ( $cm^3/g$ )	外表面積 ( $m^2/g$ )
新鮮觸媒	387.2	0.171	44.6
失活觸媒	160.7	0.072	36.4
鍛燒再生	371.4	0.169	44.1
以 $H_2O_2$ 再生	260.2	0.104	39.1
以異丙醇再生	199.6	0.083	38.9

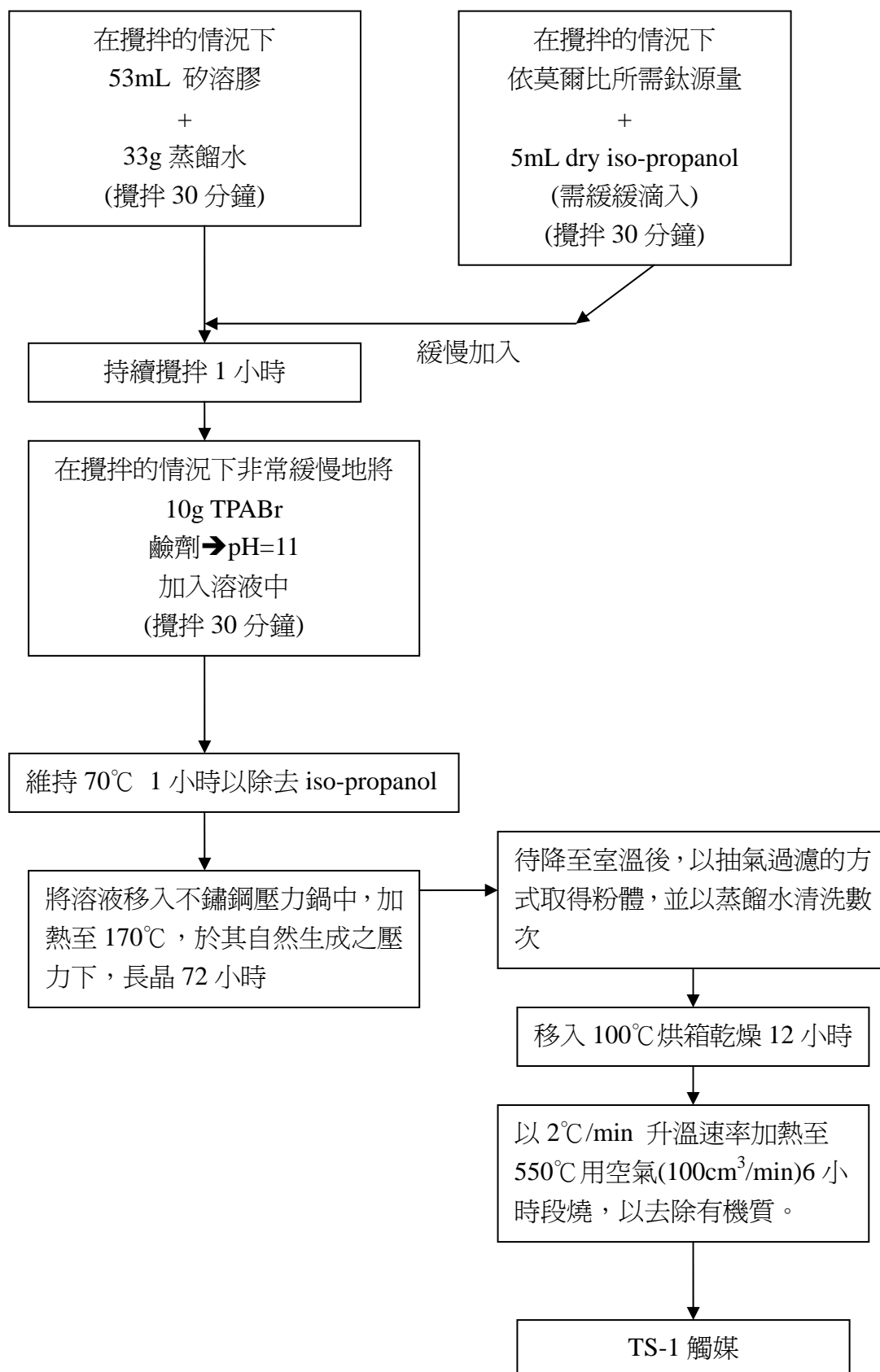
## 第三章 實驗系統

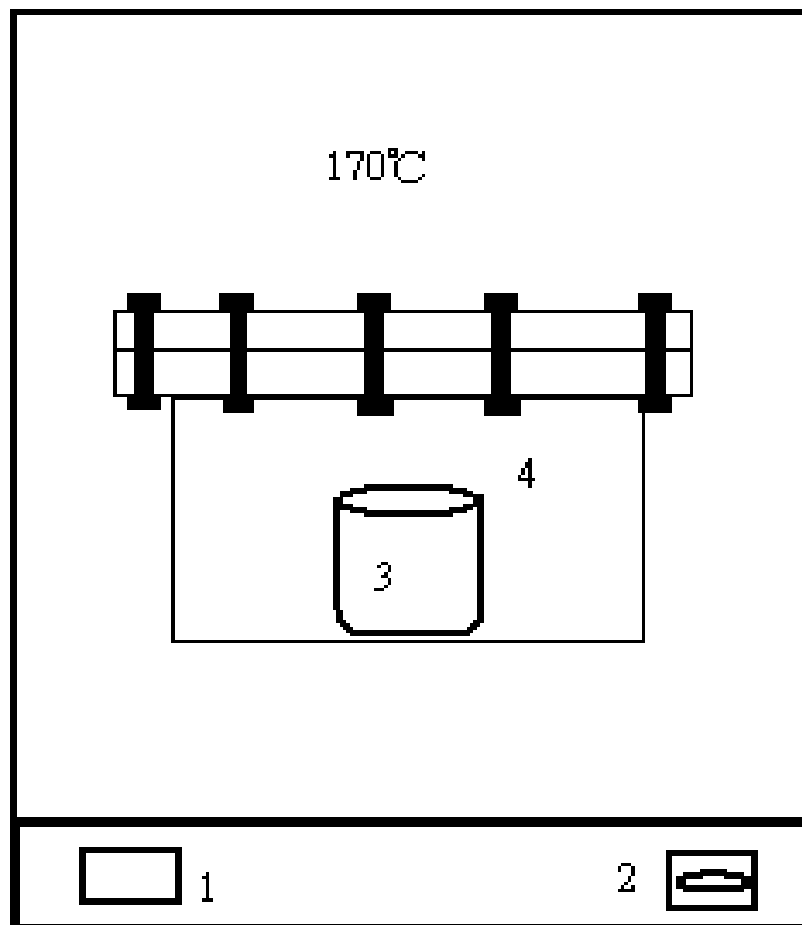
實驗設計：

本實驗將用下面條列式進行說明。

1. 觸媒製備
2. 丙烯環氧化反應  
粉體及圓柱狀擠壓成型測試
3. 產物及反應物分析方法  
氣相層析儀和碘滴定法
4. X 光繞射分析儀 (XRD)
5. 傅立葉轉換紅外光譜儀 (FTIR)
6. 場發射式掃描電子顯微鏡 (FE-SEM)
7. 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀 (ICP-AES) 之分析
8. 實驗藥品、氣體及設備一覽表

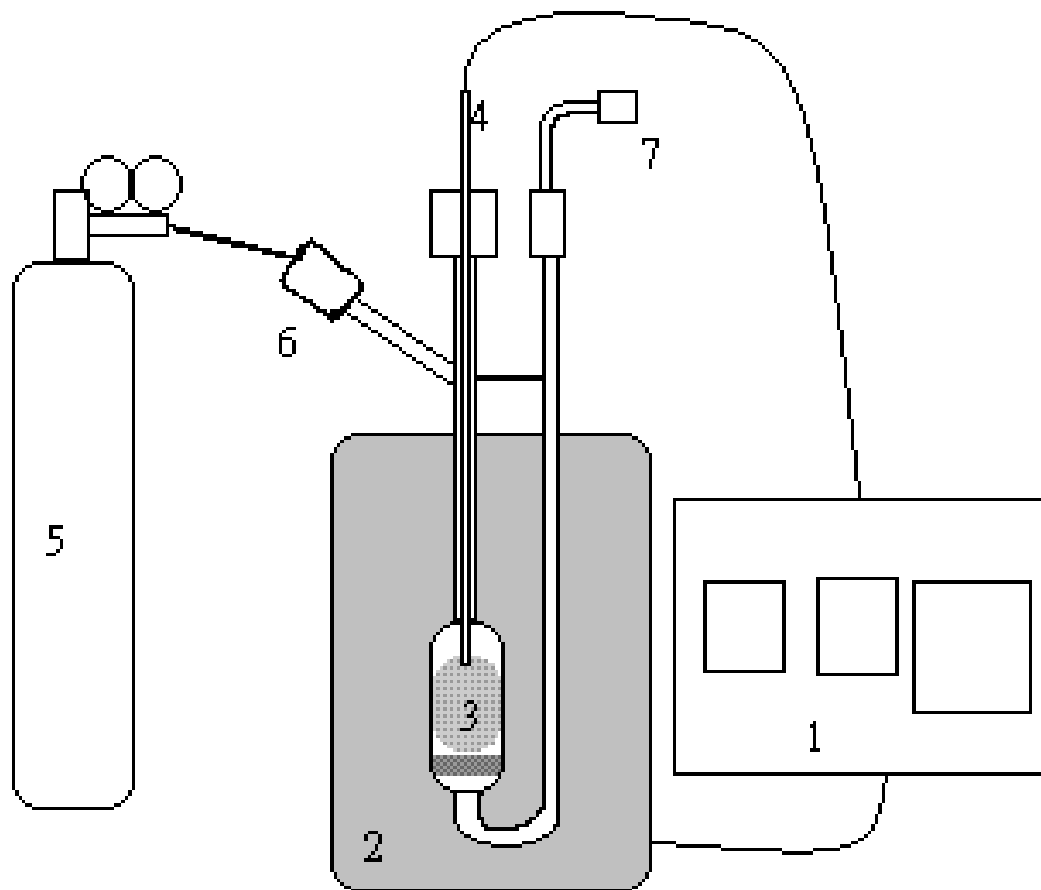
### 3.1 觸媒製備





1. 溫度控制器
2. 烘箱電源開關
3. 鐵氟龍杯
4. 不鏽鋼反應釜

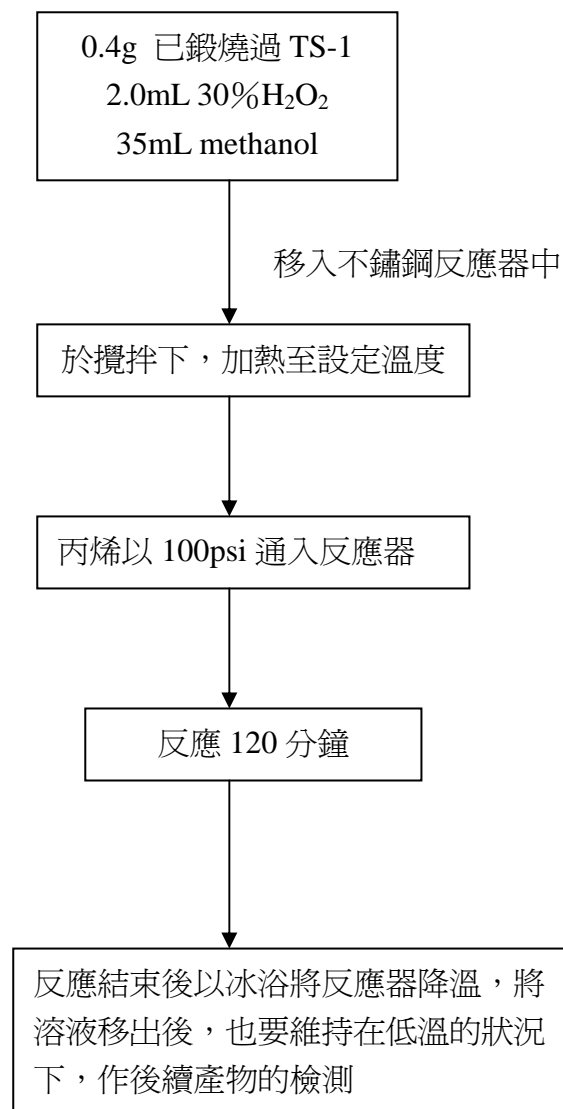
圖 3-1 觸媒結晶示意圖

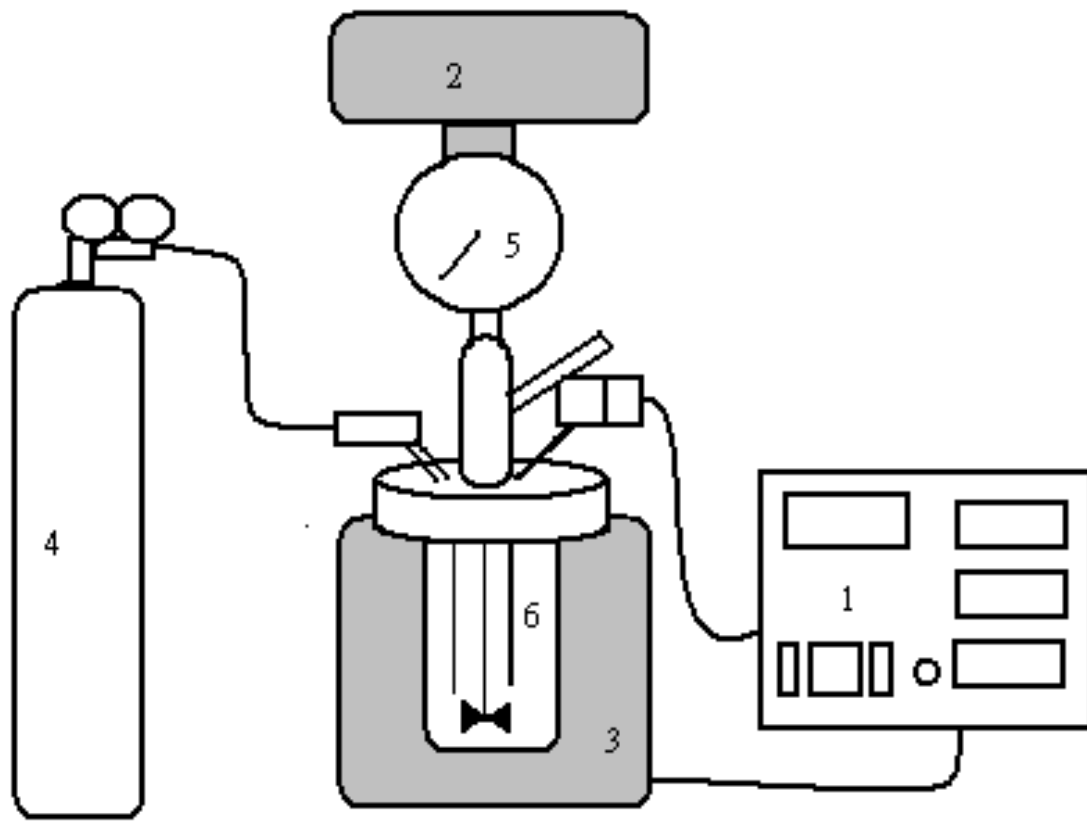


- |          |         |
|----------|---------|
| 1. 控制器   | 5. 使用氣體 |
| 2. 加熱套   | 6. 氣體入口 |
| 3. U型石英管 | 7. 氣體出口 |
| 4. 溫度計   |         |

圖 3-2 鍛燒示意圖

### 3.2 環氧化反應



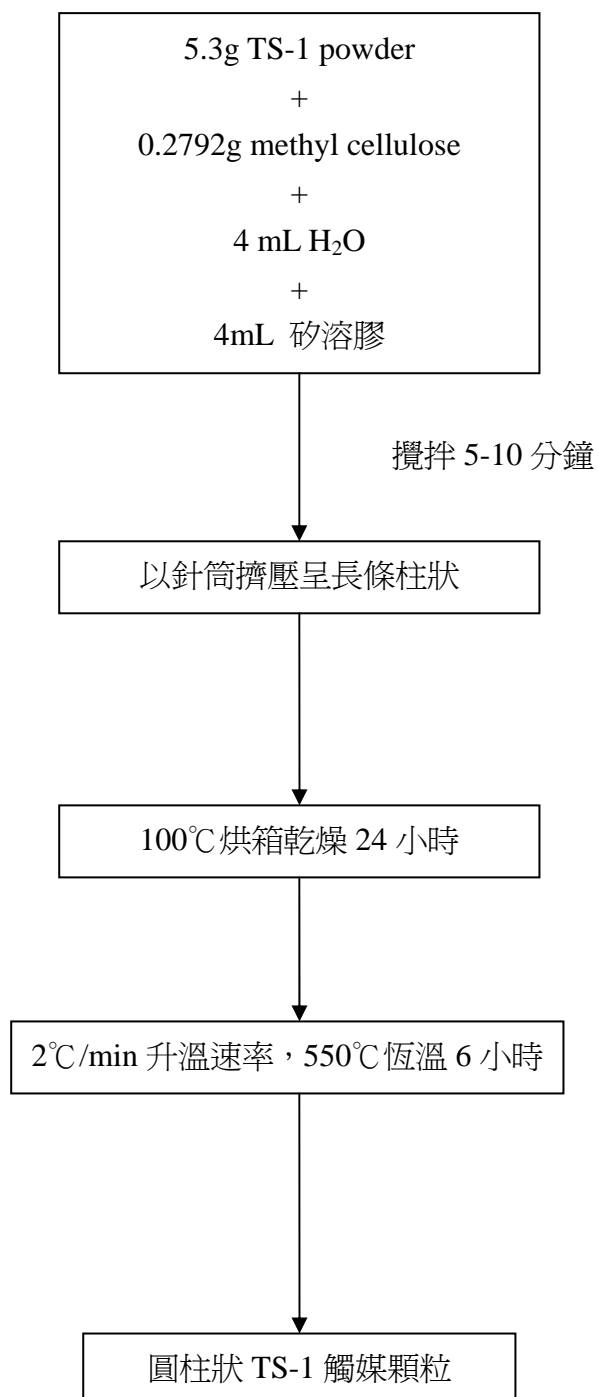


1. 控制器  
2. 攪拌器  
3. 加熱套  
4. 丙烯

5. 壓力表  
6. 反應器本體

圖 3-3 反應系統示意圖

### 3.3 粉體觸媒擠壓成型





### 3.4 產物及反應物分析

本實驗主要的產物分析方式有二，一為氣相層析法，另一為碘滴定法。

#### 3.4-1 氣相層析

本次實驗所選用的氣象層析管柱以氮氣作為 carrier gas，以 FID 型偵測器。Sample 經過 GC 偵測後，將訊號傳至電腦中，使用訊華軟體 (SISC32 2.1 版)。測試用藥的配置方式為：先自反應器中取出 10mL 溶液，加入 0.1g 氯苯 (chlorobenzene) 作為溶液內標品；之後藉由 GC 分析圖譜和校正曲線，可求出 PO 的產率。氣相層析儀可同時進行定性及定量的分析：定性分析即利用各物質在特定溫度中，在 GC 管住內會有不同的移動速度，進而產生相異的滯留時間，便可由此判斷物質為何；定量分析則為選用一標準品，以其和產物做出校正曲線，再藉由此線依日後反應結果的產物／標準品的面積比，轉為產物／標準品的重量比，即可求得產率為何。

本實驗所使用的層析管柱規格為：

表 3-1 層析管柱規格

Type	ZB-WAXplus
Length	30m
I. D.	0.53 mm
Film thickness	1.00 $\mu\text{m}$

GC 的詳細設定條件詳列於下表：

表 3-2 GC 條件設定

Oven Temp.	50°C
Injector Temp.	230°C
Detector Temp.	230°C
Initial time	3min
Rate	20°C/min
Final Temp.	200°C
Final time	5min
分流管柱入口壓力為	40 kpa
分流比	1 : 330

樣品注射量：  $1\ \mu\text{L}$

氮氣(carrier gas)壓力為：75 kpa

空氣壓力為：50 kpa

氫氣壓力為：60 kpa

在此條件下所得的校正曲線圖如下：

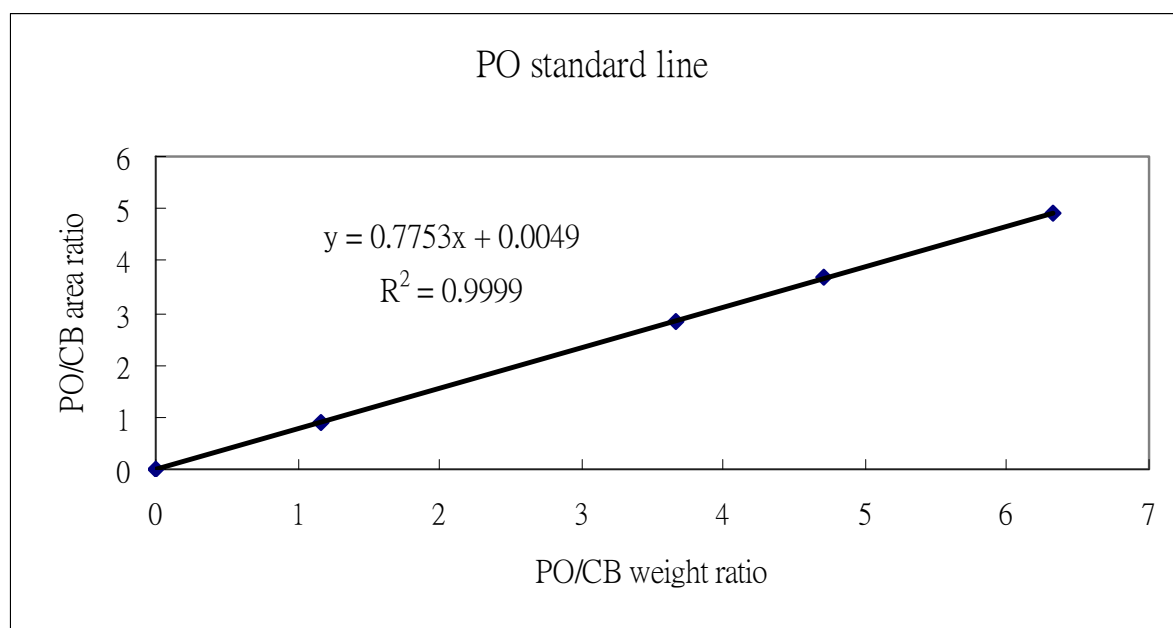


圖 3-4 PO 之校正曲線圖

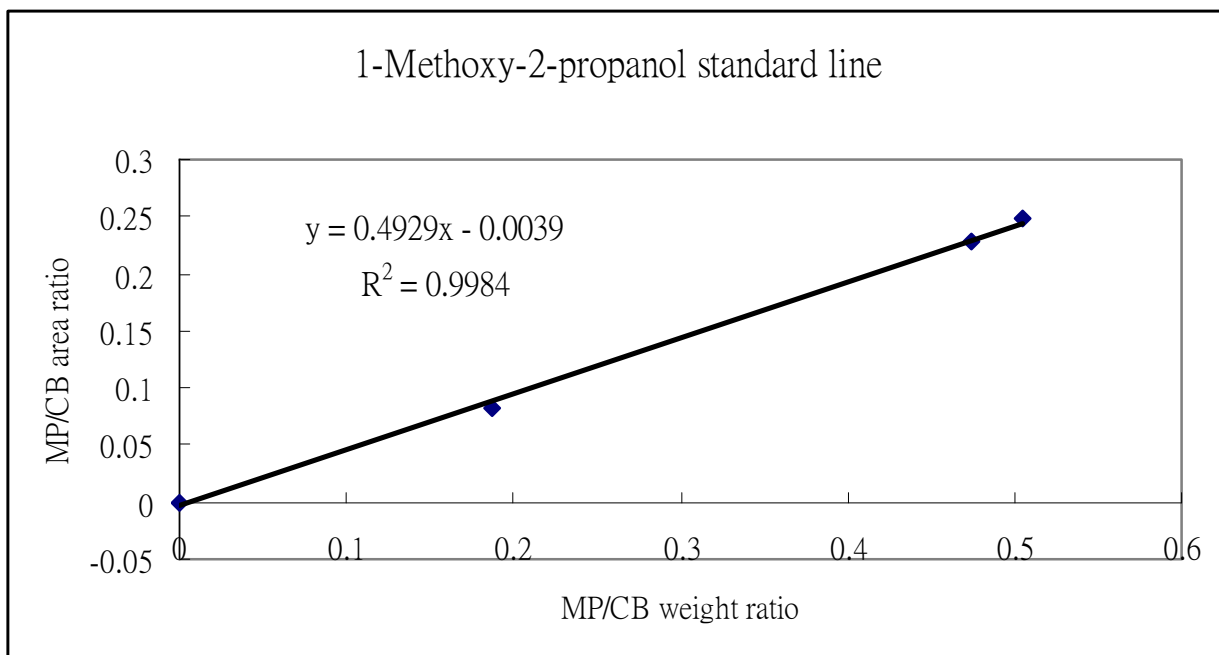


圖 3-5 1-Methoxy-2-propanol 之校正曲線圖

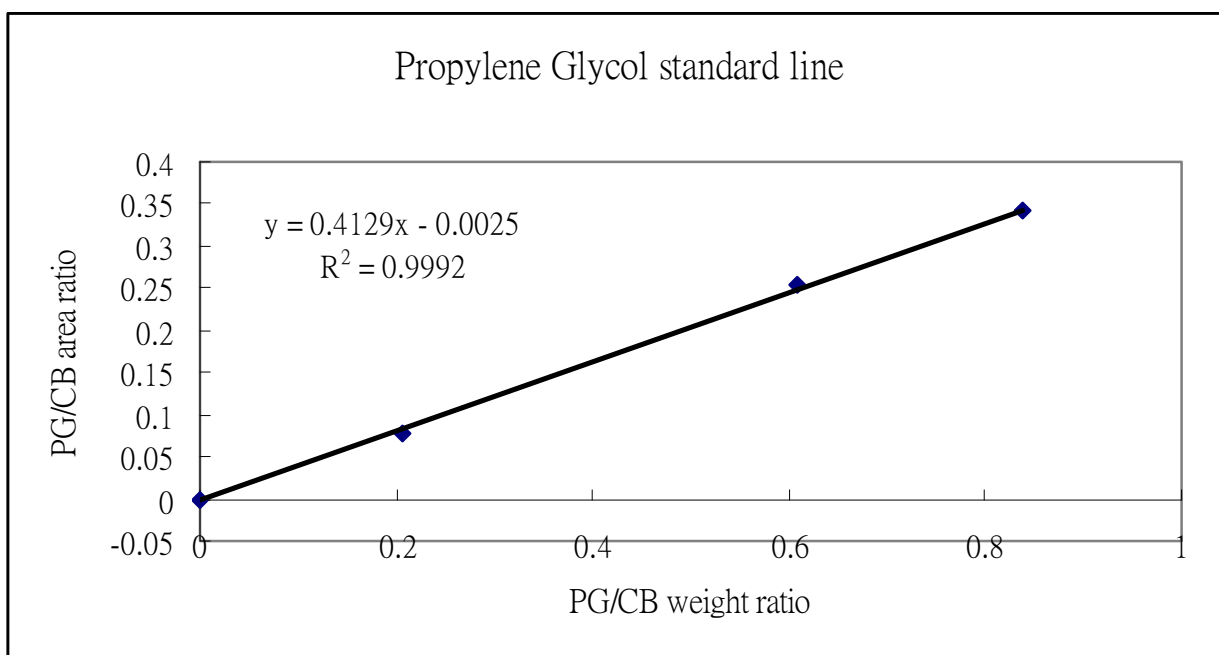


圖 3-6 Propylene Glycol 之校正曲線圖

### 3.4-2 定性分析

定性分析即利用各化學物間相異的滯留時間，作為物質分類的判斷依據，在正式實驗前先將所有的反應物及產物的相關物性條件做順序排列，由於本次使用的 GC 管柱為非極性管，所以物質滯留時間的長短就等於物質沸點排列，由此訂出每個物質的滯留時間。

做完上列的動作之後，即可將反應後配置的 Sample 溶液打入 GC 中，將偵測後的訊號傳入電腦中，由 SISC32 之訊號處理系統，即可得到各時間點的物質訊號峰，另可利用其的積分功能計算各物質 Peak 面積，用作定量分析之用。

表 3-3 GC 實驗中物質滯留時間表

藥品名	分子量	沸點 <sup>°C</sup>	滯留時間 min
Propylene	42.08	-47.6	0.9
Propylene oxide	58.08	34	1.2
Methanol	32.04	64.7	2.5

Mono-methylethers(1 -methoxy-2-propanol )	90.12	119-120	4.8
chlorobenzene	112.56	130-133	5.9
Propylene glycol(1,2-propanediol)	76.1	186-188	9.0

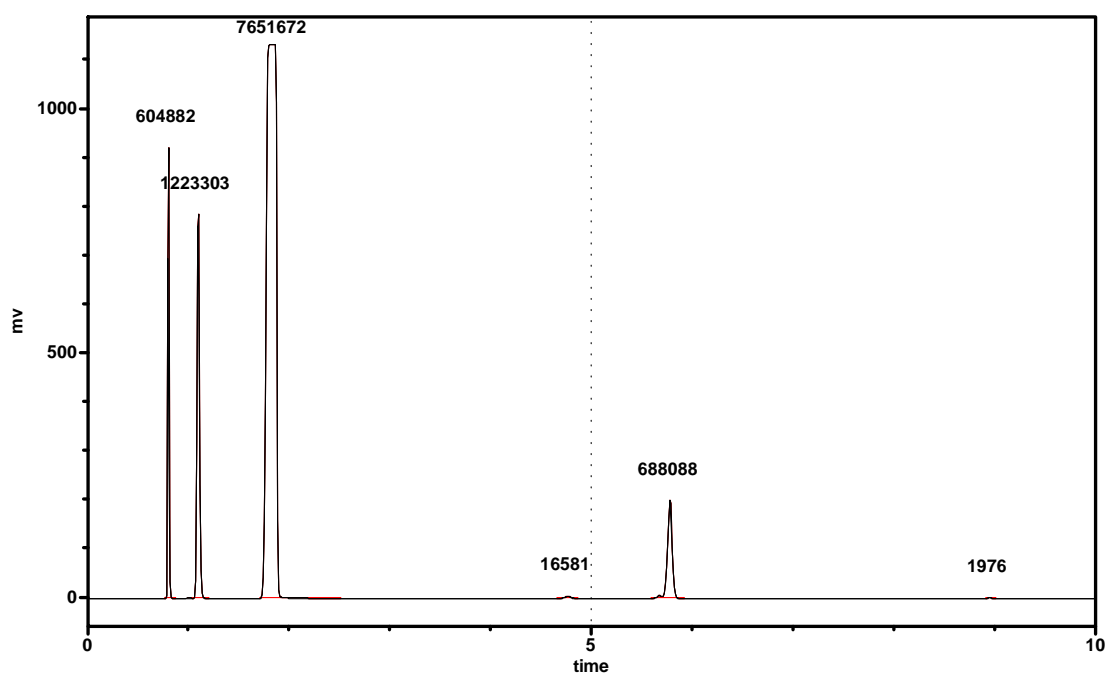


圖 3-7 實驗藥品的 GC 分布圖

### 3.4-3 定量分析

以購置得的高純度藥品，和所選定的內標品，依照所可能達到的產物量加入一定量的內標品，將配置完的溶液注入 GC 中，即可由實驗數據做出一重量比為橫軸，面積比為做縱軸的校正曲線。

在每次反應結束後，想要分析其中物質含量時，將一定量的內標品和一定量的產物 Sample，混合均勻後注入 GC 層析儀中，藉由積分軟體可得到各成分的圖譜波峰面積，計算出面積比，即可藉由校正曲線求得反應產物的重量比，由於內標品的重量為已知，即可求得欲知物質的實際重量。

使用內標品以標準曲線求得欲知產物實際含量的這個方法，其優點在於每次 Sample 注射量並不必要完全相同，檢測器的回應也不需要預先知道或保持一定，因為各物質在每次的偵測值雖然都會有所差異，但面積比例上的變化相對較小，且內標品依檢品條件選定後，就可以長時間的使用。

而本法的缺點再於適用的內標品不易找到，須符合以下條件方可

使用之：

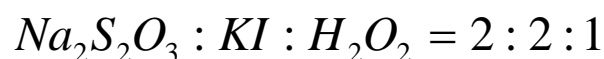
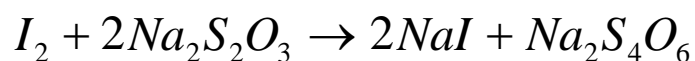
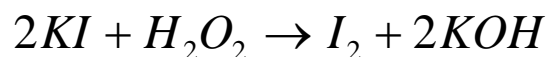
- (1) 與待測物的所有 peak 分開。
- (2) 滯留時間與待測物接近。
- (3) 與待測物結構類似。
- (4) 與待測物濃度接近。



### 3.4-4 碘滴定法

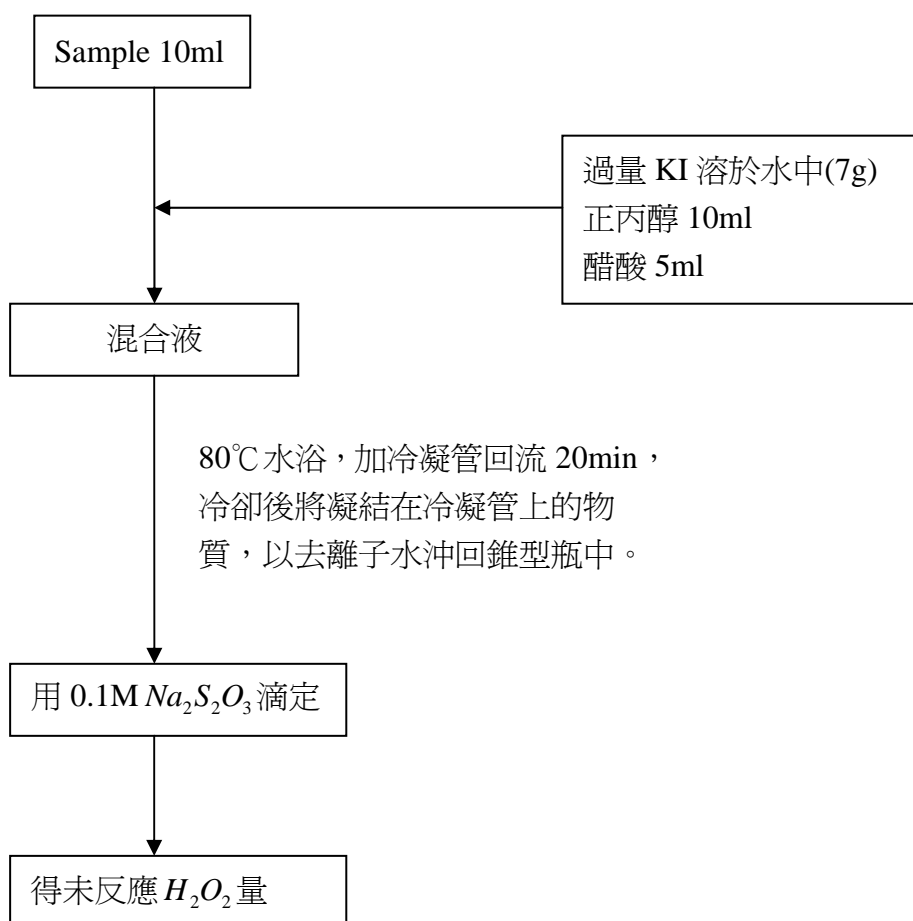
因為過氧化氫在高加熱或是接觸到某些特定金屬時會被分解，所以身為反應物的過氧化氫無法由 GC 偵測，因此只能用氧化還原反應來訂出過氧化氫的濃度，以利計算反應的轉化率。

碘定法的化學反應式如下：



由上式可知待測定的過氧化氫濃度為滴定所使用的硫代硫酸鈉的 1/2 莫爾數。

碘滴定的實驗步驟如下：



### 3.5 X 射線繞射 (XRD)實驗

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  $10^{-5}\text{\AA}$ ~ $100\text{\AA}$  左右，然而用於 X-射線光譜學的 X-射線波長範圍則大約  $0.1\text{\AA}$  ~ $25\text{\AA}$ 。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的物質的電子間，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干涉（有建設性與破壞性），因為散設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。

X 射線繞射實驗是用來判斷結晶物質的組成及結構。一般具有結晶構造的化合物在 X 射線繞射圖上有特定的波峰出現，因此常見的化合物可直接由繞射圖形和參考圖形之比較來確認。X 射線繞射也可以用做定量分析，用以決定樣品某一特定相所佔的大約比例，不過其儀器須經校正程序。

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 所用儀器之廠牌為日本 Shimadzu 公司製造，型號為 XRD-6000。

### 3.6 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)，此分割板可讓入射光，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，此二光束在反射至分割板上，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。

而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。再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 $\text{cm}^{-1}$ 及可進行分析。本實驗是在東海化工系完成，廠牌是 Shimazu，型號 IR-Prestige-21。

### 3.7 掃描式電子顯微鏡(SEM)/熱場發射掃描式顯微鏡(FESEM)

#### 分析

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。

掃描式電子顯微鏡，其系統設計由上而下，由電子槍 (Electron Gun) 發射電子束，經過一組磁透鏡聚焦 (Condenser Lens) 聚焦後，用遮蔽孔徑 (Condenser Aperture) 選擇電子束的尺寸 (Beam Size) 後，通過一組控制電子束的掃描線圈，再透過物鏡 (Objective Lens) 聚焦，打在試片上，在試片的上側裝有訊號接收器，用以擇取二次電子 (Secondary Electron) 或背向散射電子 (Backscattered Electron) 成像。

電子槍所產生的電子，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體積，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，即可顯像或元素分析光譜圖 (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鏷燈絲的亮度分別高出 10~100 倍，同時電子能量散佈僅為 0.2~0.3eV，所以目前市售的高解析度掃描式電子顯微鏡都採用場發射式電子槍。本實驗是在東海大學化工系完成。廠牌是 JEOL 公司製造，型號 JSM7000F。

### 3.8 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)之分析

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。



### 3.9 實驗藥品、氣體及設備一覽表

表 3-4 使用藥品名稱、純度及製造商

藥品名稱	純度	製造商
Acetic acid	99.8%	Scharlan
Diethylamine	99.6%	TEDIA
Ethylamine in water	70%	TEDIA
Hydrogen peroxide	30%	
Hydrochloric acid	35~37%	SHOWA
1-methoxy-2-propanol	99%	Fluka
Methanol		
Methyl cellulose 矽溶膠	4000cp	Sigma Aldrich
n-Propyl alcohol	99.98%	TEDIA
Propylene oxide	99%	ACROS
Propylene glycol		J. T. Baker
2-Propanol	99.9%	ECHO
Potassium iodate	>99.78%	Frechem inc
Potassium iodide	99.5%	SHOWA
Sodium thiosulfate	97%	SHOWA
Titanium (IV) chloride	99.9%	SHOWA
Tetrapropylammonium bromide	98%	ACROS
Titanium (IV)-n-butoxide	99%	ACROS
Tetraethyl orthosilicate	98%	ACROS
Titanium (IV) ethoxide	99.99%	Strem chemicals
Titanium (IV) ethoxide	85%	ACROS

表 3-5 使用氣體及廠商一覽表

氣體名稱	純度	廠商
丙烯 (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	99.99%	台灣中油公司
氬氣 (Ar)	99.999%	東洋氣體公司
氮氣 (N <sub>2</sub> )	99.9%	東洋氣體公司
空氣 (O <sub>2</sub> 21% + N <sub>2</sub> 79%)	*	東洋氣體公司
氫氣 (H <sub>2</sub> )	99.9%	東洋氣體公司

表 3-6 使用儀器型號及製造商

儀器設備名稱	型號	廠商
高溫鍛燒爐	訂製	登盈
高壓不銹鋼反應器	100ml	Parr
電子天平	XB 120A	Precisa
熱風循環烘箱	CDV-60	伸隆
快速打錠機	MHP-1	SHIMADZU
手套箱 (Glove box)	OMNI-LAB	VAC
氣體流量控制器	5850E series	Brooks
質量流率控制器	Model 5878	Brooks
加熱器	04644-series	Digital
溫度控制器	4842	Parr
高速中型離心機	Universal-32R	Hettich
超音波震盪機	5210	BRANSON
超純水製造機	Simplicity	Millipore

## 第四章 結果與討論

本研究以使用 tetrapropylammonium bromide (TPABr) 作為合成 TS-1 時所需要的模板劑，在鈦源上做不同的嘗試，鈦源方面有：四氯化鈦 ( titanium tetrachloride )、鈦酸四乙酯 ( tetra-ethylorthotitanate, TEOT )、鈦酸四丁酯 ( tetra-butylorthotitanate, TBOT )。

由於合成 TS-1 時需要在鹼性的環境下結晶，而 TPABr 溶於溶液中時成中性，所以需要添加鹼液以改變溶液的 pH 值，本實驗以兩種鹼液作為測試，其一為乙基胺 ( ethylamine )，另一為二乙基胺 ( diethylamine )，文獻<sup>[26]</sup>中仍然不確定添加的鹼劑，是否有相似於模板劑的功用，或只是單純的鹼化劑；但由文獻<sup>[26][27]</sup>的實驗結果可知：添加鹼劑的不同在過氧化氫的轉化率或環氧丙烷的選擇率都造成了明顯的差異性。

為了比較不同藥品所造成的實驗差距，主要以轉化率、產率及選擇率作為比較的依據，由於反應的主要反應物為丙烯及過氧化氫。相

較於氣相的丙烯，液相的過氧化氫將更容易做定量上的分析又是限量藥品，所以此實驗將以過氧化氫作為基準(basis)，而轉化率、產率、選擇率的定義將如下列所示：

$$X(\text{轉化率}) = \frac{H_2O_{2\text{consumed}}}{H_2O_{2\text{initial}}} = \frac{H_2O_{2\text{initial}} - H_2O_{2\text{final}}}{H_2O_2} \times 100\% \quad \dots\dots (4.1)$$

$$S(\text{選擇率}) = \frac{C_3H_6O_{\text{produced}}}{H_2O_{2\text{reacted}}} \times 100\% = \frac{C_3H_6O_{\text{produced}}}{H_2O_{2\text{initial}} - H_2O_{2\text{final}}} \times 100\% \quad \dots\dots (4.2)$$

$$\text{yield}(\text{產率}) = \frac{C_3H_6O_{\text{produced}}}{H_2O_{2\text{initial}}} \times 100\% = X \times S = \text{轉化率} \times \text{選擇率} \quad \dots\dots (4.3)$$

每次不同條件的實驗，反應結束後都將得到上述的三個數值，也將以此為判斷反應條件是否達最佳條件，及觸媒催化性質優劣的依據。

由於每次觸媒製作時間甚長，而每批觸媒配藥相同成分的觸媒，在效能上都略有差異，至於造成每批觸媒效能上差異的原因將於後續章節討論，在此之後的實驗有些為的是探討觸媒上特性的問題時，如觸媒擠壓成形後的最佳鍛燒溫度、觸媒擠壓時所使用的黏著劑比較…

等問題時，所用的觸媒效率不一定是最好的，但其實驗結果將可應用具有較佳催化性質的觸媒上。

本實驗主要就是以合成使用原料的不同去做觸媒效能上的測試，本章節可以分為下列數段：

1. 不同鈦來源的性質測試
2. 不同鹼基的影響測試
3. 場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) 分析
4. 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR) 分析
5. X 光繞射分析儀 (XRD) 分析
6. 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀 (ICP-AES) 之分析

## 4.1 不同鈦來源的影響

就文獻中指出，較常使用的鈦源有三氯化鈦 ( $\text{TiCl}_3$ )、四氯化鈦 ( $\text{TiCl}_4$ )、鈦酸四乙酯 (TEOT) 及鈦酸四丁酯 (TBOT) 等四種鈦系化合物。本實驗中除了三氯化鈦之外，其他三種都有進行測試，而使用的模板劑依舊為 TPABr，矽源為矽溶膠，鹼基為二乙基胺 (diethylamine)，等藥品作為合成 TS-1 的物料。

以觸媒鈦矽比為 0.02，二乙基胺作為鹼劑，反應時間為 2 小時，反應溫度為  $40^\circ\text{C}$ ，丙烯入口壓力為 100psi，攪拌速度為 400rpm。以不同鈦源所製備的 TS-1，其曾出現的最佳觸媒反應結果如下表：

表 4-1 不同鈦源的反應結果比較

	轉化率	產率	選擇率
99.9% $\text{TiCl}_4$	98.34	79.95	81.29
99.99%TEOT	97.89	76.3	77.95
85%TEOT	82.79	64.87	78.35
99%TBOT	95.02	73.01	76.84

由上表可以發現到以  $\text{TiCl}_4$  的效果最佳，99.99%TEOT 次之，再來是 99%TBOT，最後則是 85%TEOT，由此似乎可以大約推論鈦源的濃度或多或少會影響到最後完成的 TS-1。

鈦為 TS-1 中的活性點，本實驗中曾嘗試增加鈦源的含量，並測試其是否能提高反應性質，而以不同鈦源，並做出不同鈦矽比的配置，以二乙基胺為鹼劑，反應條件為  $40^\circ\text{C}$  反應 2 小時，400rpm，丙烯入口壓力為 100psi，其實驗數據結果如下：

表 4-2 以  $\text{TiCl}_4$  為鈦源

	轉化率	產率	選擇率
Ti/Si=0.02	98.34	79.95	81.29
Ti/Si=0.03	98.66	71.43	72.41
Ti/Si=0.04	95.92	77	80.27

表 4-3 以 TBOT 為鈦源

	轉化率	產率	選擇率
Ti/Si=0.02	95.02	73.01	76.84
Ti/Si=0.03	97.70	83.28	85.24

表 4-4 以 85%TEOT 為鈦源

	轉化率	產率	選擇率
Ti/Si=0.02	82.79	64.87	78.35
Ti/Si=0.03	96.94	73.64	75.97

由上列表格可以發現當鈦矽比增加時，即 TS-1 中的活性點增加，在相同的反應條件下會有較好的反應條件。

但增加鈦矽比及使用四氯化鈦以求得到較高效率的觸媒時，若使用四氯化鈦時，因為四氯化鈦一碰到水就會產生二氧化鈦 ( $\text{TiO}_2$ ) 及鹽酸 ( $\text{HCl}$ )；增加鈦含量時，當鈦源混合劑（使用鈦源+異丙醇）要加入矽源混合劑（矽溶膠+ $\text{H}_2\text{O}$ ）時，單位體積鈦源混合劑內的鈦含量都增加，因此用這兩種發法來合成觸媒時，混合速度要更為緩慢，以免容易酸鹼度急速改變（ $\text{TiCl}_4$  為鈦源），或產生於反應無幫助的二氧化鈦 ( $\text{TiO}_2$ ) 依附在 TS-1 表面造成效能下降。



## 4.2 不同鹼劑的影響

本實驗總共使用了兩種鹼劑，分別為乙基胺 (ethylamine) 及二乙基胺 (diethylamine) 兩種，文獻中曾提及測試數種鹼劑，尚不知鹼劑是否只是為鹼化溶劑還是會影響 TPA<sup>+</sup>離子 (TPABr 於溶液中將解離成 TPA<sup>+</sup>及 Br<sup>-</sup>) 於合成 TS-1 時的功效。

以同一批次做出來的觸媒做比較，反應釜中總共放置 3 個鐵氟龍杯，製備出的觸媒 (Ti/Si=0.02) 在 40°C 反應 2 小時，丙烯入口壓力為 100psi，400rpm，反應結果如下表：

表 4-5 不同鹼劑對觸媒的影響

使用鈦源	鹼劑	轉化率	產率	選擇率
99.99%TEOT	Diethylamine	72.75	59.1	81.23
99.9%TiCl <sub>4</sub>	Diethylamine	98.36	71.3	72.49
99.9%TiCl <sub>4</sub>	ethylamine	17.59	14.33	81.46

由上表可知，在相同環境長晶，配藥步驟也相同的情況下，使用乙基胺為鹼劑和使用二乙基胺比較起來，乙基胺呈現出較差的觸媒效率。

### 4.3 觸媒擠壓成形實驗

由於本實驗的初衷在於試圖找出，以 TS-1 觸媒用過氧化氫為氧化劑，生產環氧丙烷的可工業化條件。而在工業化的連續製程中，反應器通常使用 CSTR 及 PBR，這兩種反應器均須將粉體觸媒做顆粒化處理。

在本實驗中使用的方法是以 TS-1 為主要物質，另外添加黏著劑，使 TS-1 粉體呈現如麵糰的黏稠狀，經擠壓成圓柱狀後乾燥成型。而使用的黏著劑為甲基纖維素 (Methyl cellulose)。

由於一開始測試觸媒壓錠時，尚在測試階段，所以使用效能相對較差的觸媒，而未使用效率較好的觸媒。

#### 4.3-1 尋找最佳反應溫度

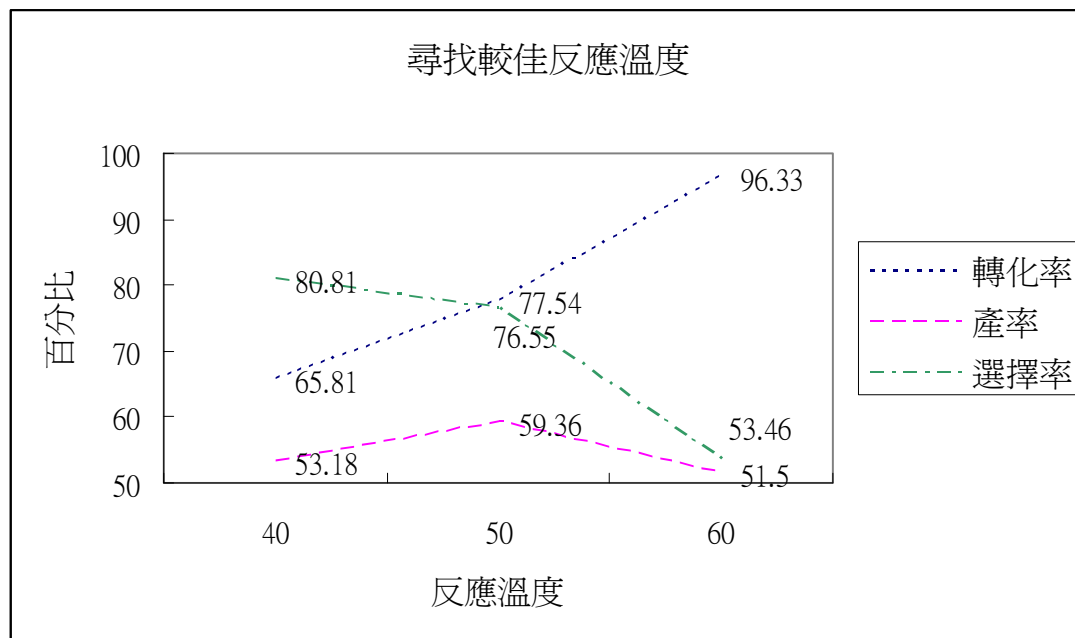


圖 4-1 尋找較佳反應溫度

上圖使用之觸媒鈦源為 TBOT，Ti/Si=0.02，鹼劑為 diethylamine，反應條件為 0.4g 粉體觸媒，反應時間 2 小時，丙烯以 100psi 通入反應器中。由上圖可知 50°C 時有較高的產率。

#### 4.3-2 尋找最佳反應時間

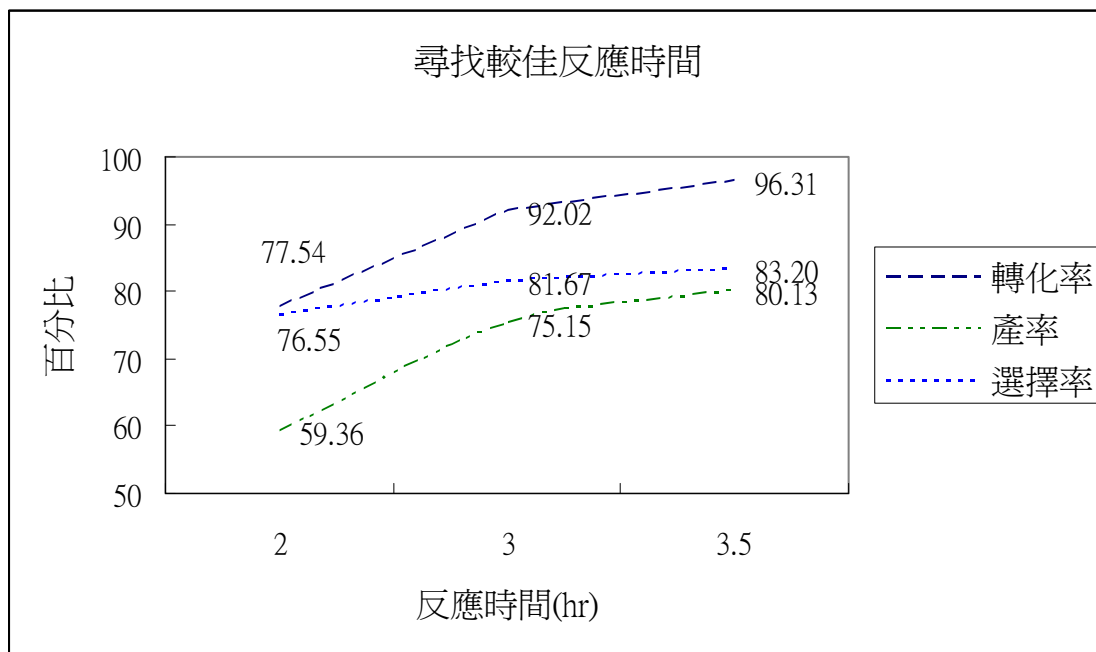


圖 4-2 尋找較佳反應時間

上圖使用之觸媒鈦源為 TBOT，Ti/Si=0.02，鹼劑為 diethylamine，反應條件為 0.4g 粉體觸媒，反應溫度 50°C，丙烯以 100psi 通入反應器中。由上圖可知 3.5 小時有較高的產率。

#### 4.3-3 擠壓後最佳鍛燒溫度

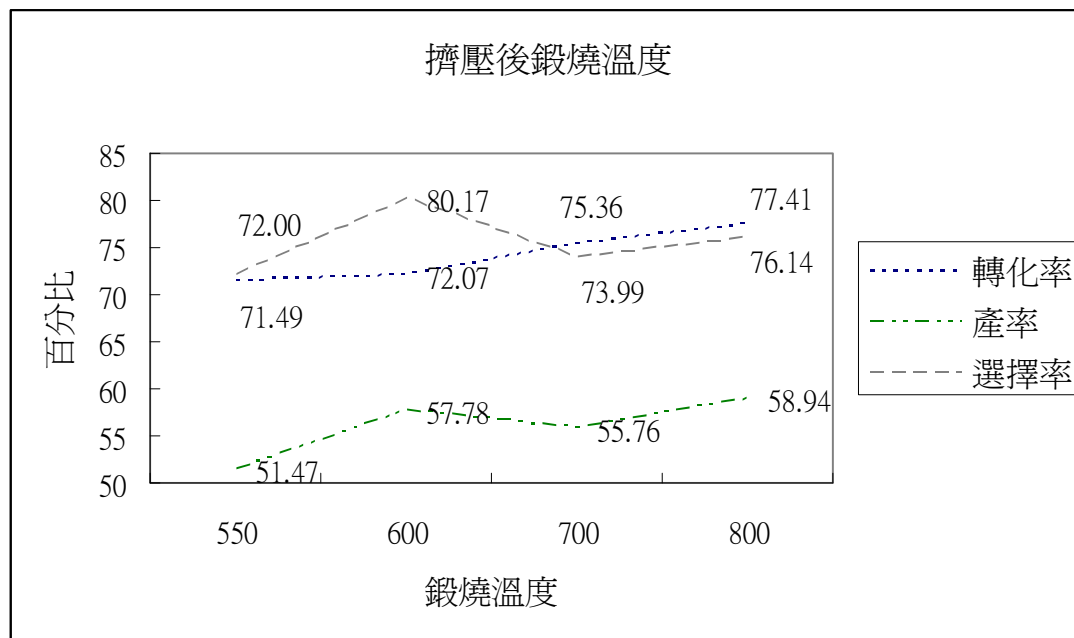


圖 4-3 擠壓後最佳鍛燒溫度

上圖使用之觸媒鈦源為 TBOT，Ti/Si=0.02，鹼劑為 diethylamine，反應條件為 0.4g 擠壓成型觸媒，反應溫度 50°C，反應時間 3.5 小時，丙烯以 100psi 通入反應器中。由上圖可知 600°C 有較高的產率。若觸媒以粉體的狀態下反應，轉化率為 97.64%，產率為 76.30%，選擇率為 78.14%，由此可知，粉體處媒經過擠壓成型後，反應效能上都將有所折扣。

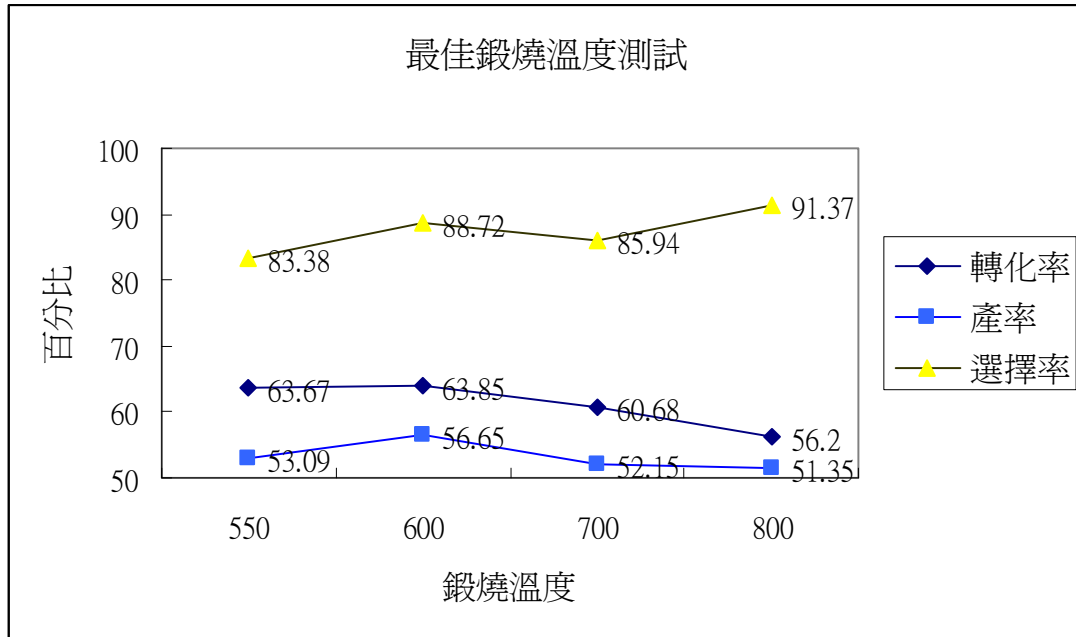


圖 4-4 最佳鍛燒溫度測試

上圖使用之觸媒鈦源為  $\text{TiCl}_4$ ， $\text{Ti/Si}=0.04$ ，鹼劑為 diethylamine，反應條件為 0.4g 擠壓成型觸媒，反應溫度  $40^\circ\text{C}$ ，反應時間為 2 小時，丙烯以 100psi 通入反應器中。由上圖可知  $600^\circ\text{C}$  有較高的產率和先前以 TOBT 為鈦源的結果相同。

#### 4.3-4 觸媒用量測試

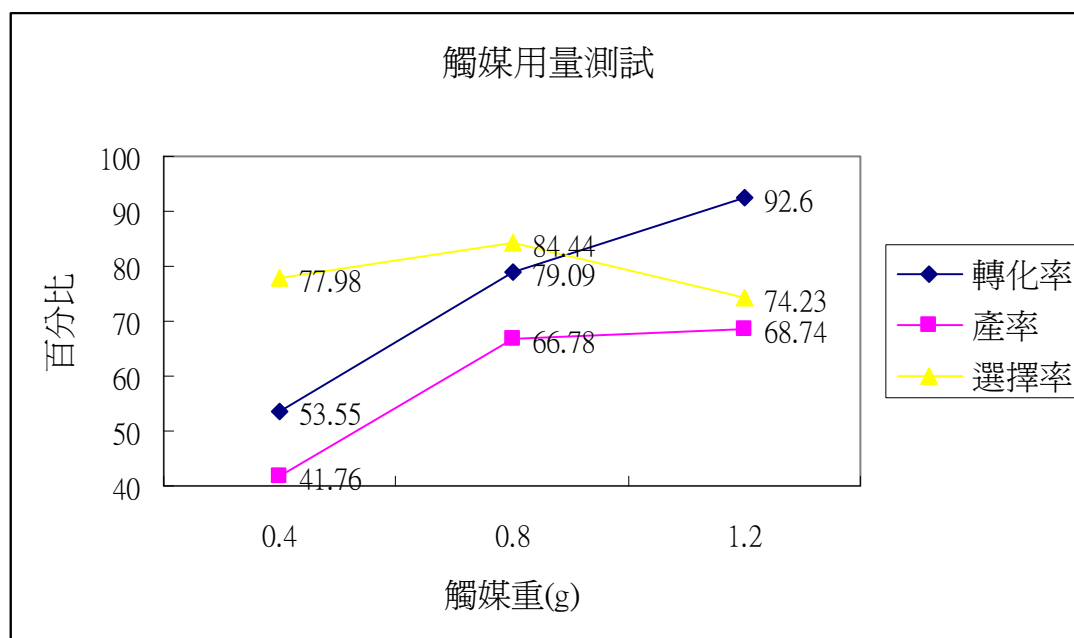


圖 4-5 擠壓成型觸媒用量測試

上圖使用之觸媒鈦源為  $\text{TiCl}_4$ ， $\text{Ti/Si}=0.02$ ，鹼劑為 diethylamine，反應條件為：觸媒鍛燒溫度為  $600^\circ\text{C}$ ，反應溫度  $40^\circ\text{C}$ ，反應時間為 2 小時，丙烯以 100psi 通入反應器中。由上圖可知隨觸媒用量的增加，環氧丙烷的產量隨增加，1.2g 雖有較高的產率，但和 0.8g 時的差異不大，所以 0.8g 的觸媒用量為較佳的選擇。

#### 4.3-5 觸媒混合雜質測試

按實驗步驟擠壓成型的觸媒顆粒，在鍛燒之後觸媒硬度上稍嫌脆弱，希望在其中混參些雜質，希望能夠達到增加其硬度的效果，目前較常使用的添加物為  $\text{SiO}_2$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  兩種，不過在文獻中曾提及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  也會有將過氧化氫裂解的效能，但並不能促成丙烯環氧化反應，所以本次實驗以測試類似於 TS-1 觸媒組成的  $\text{SiO}_2$  為主。

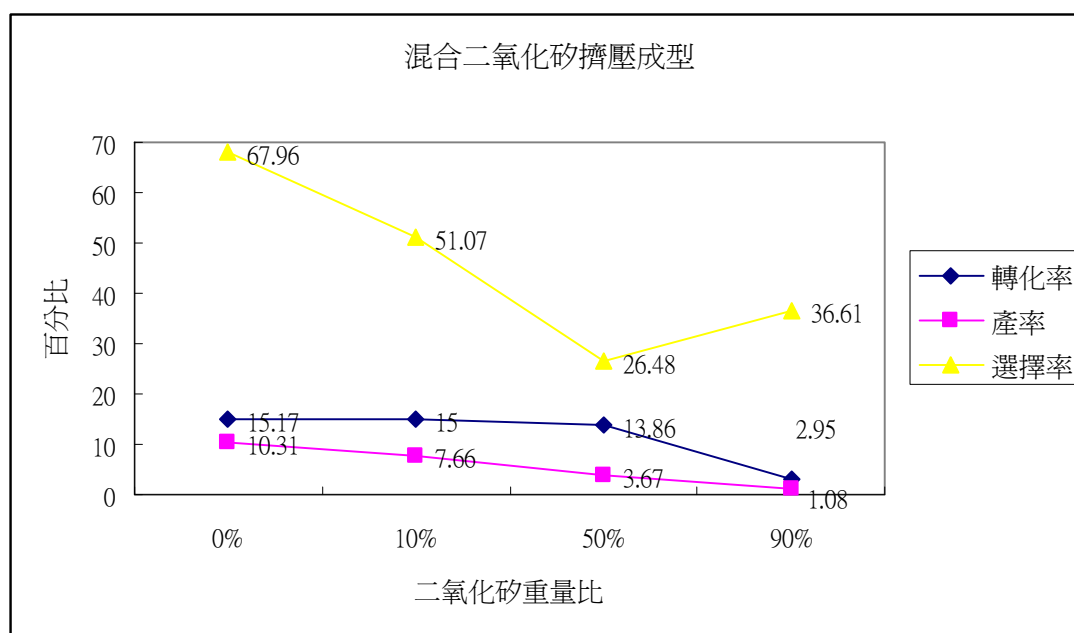


圖 4-6 混合  $\text{SiO}_2$  後性質測試

由上圖可以很明顯的看出，隨著擠壓成型觸媒中的  $\text{SiO}_2$  含量上升，其觸媒效率隨之下降，而所關注的硬度上，隨著  $\text{SiO}_2$  增加，觸媒



的硬度也是隨之降低，90wt%SiO<sub>2</sub>的觸媒更是在反應結束後，在反應器內完全碎裂成粉末，不像較低含量的仍有少量顆粒狀觸媒留於反應器中。

#### 4.3-6 使用不同鈦源 TS-1 擠壓測試

本實驗的目的在於測試由不同鈦源合成的 TS-1，經擠壓成型後的觸媒，其效率上是否有所差異。此次選用的觸媒分別使用 TBOT 及 TEOT 為鈦源，而 Ti/Si=0.02，鹼劑為 diethylamine。

首先比較兩觸媒在粉體情況下的效能，反應條件為 0.4g 觸媒，60°C 反應兩小時，詳細的數據見於下表：

表 4-6 粉體時效能比較

	轉化率	產率	選擇率
TBOT	96.33	51.50	53.46
TEOT	98.70	74.07	75.05

由上表可以很明顯的比較出 TEOT 觸媒的效率較 TBOT 來得高。接下來比較擠壓成型後的觸媒效率，觸媒擠壓前的配藥條件相同，實驗結果數據比較如下表：

表 4-7 不同鈦源擠壓成型後效能比較

鈦源	轉化率	產率	選擇率
TBOT	93.53	67.66	72.34
TEOT	65.01	46.11	70.93

上表實驗的實驗條件為 0.6g 觸媒，於 50°C 反應 3.5 小時的反應結果，可見到 TBOT 擠壓成型後的效率較 TEOT 來得好，和粉體反應時的結果完全顛倒。由於 50°C 反應 3.5 小時得反應條件為 TBOT 觸媒擠壓後的最佳條件，並非 TEOT 的，所以在將 TEOT 觸媒測試其最擁有較佳表現的 60°C 反應 2 小時。實驗結果數據如下表：

表 4-8 TEOT 擠壓成型效率測試

TEOT	觸媒重 (g)	轉化率	產率	選擇率
粉體	0.4	98.70	74.07	75.05
顆粒狀	0.4	58.13	40.15	69.07
顆粒狀	0.6	67.69	45.64	67.43

就上表數據可見，當擠壓成型後觸媒的使用量增加，增加到 0.6g 時的效率仍不如 50°C 反應 3.5 小時時的產率，再一次顯示了擠壓成型後的 TBOT 擁有較佳的效率。

#### 4.3-7 觸媒壽命測試

由於本實驗是在做此實驗時尚未有已成功運行的 CSTR 反應裝置，而在工業化製程中，觸媒的使用壽命將決定到其經濟效應，所以接下來的實驗以同一批觸媒，連續反應數次的批次反應系統，觀測其產率的變化，以其數據作為之後 CSTR 反應的參考。

#### 4.3-7.1 連續使用批次反應模擬 CSTR 反應情形

本次使用的觸媒以 TBOT 為鈦源，Ti/Si=0.02，鹼基為 diethylamine，反應條件為 50°C 反應 3.5 小時，實驗結果請見於下

圖：

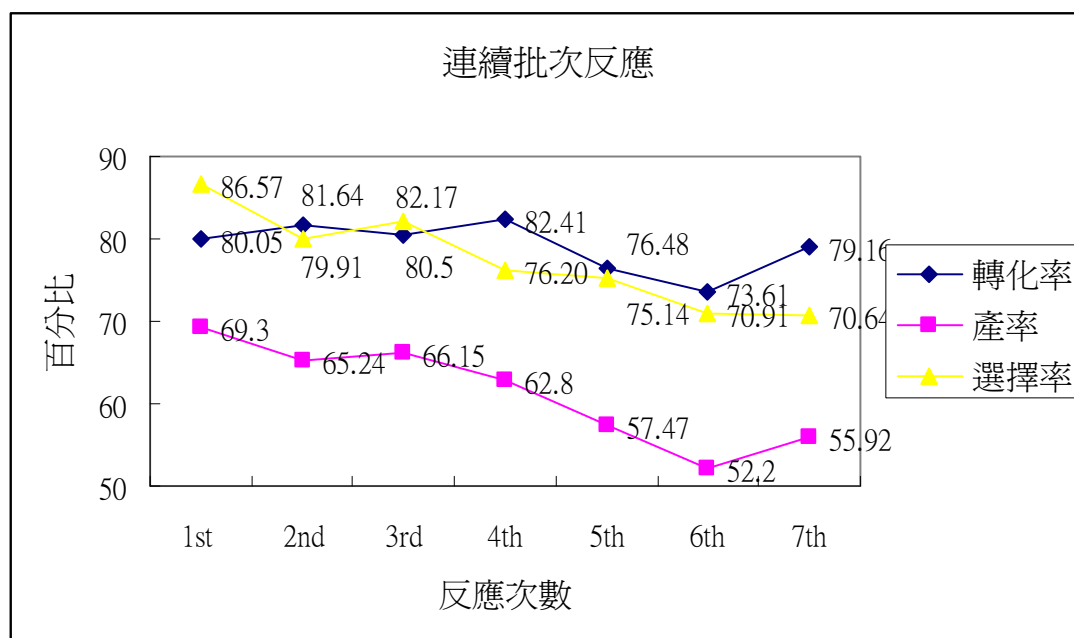


圖 4-7 連續批次反應實驗數據圖

表 4-9 連續批次反應實驗數據表

	轉化率	產率	選擇率
1st	80.05	69.3	86.57
2nd	81.64	65.24	79.91
3rd	80.5	66.15	82.17
4th	82.41	62.8	76.20
5th	76.48	57.47	75.14
6th	73.61	52.2	70.91
7th	79.16	55.92	70.64

由上圖表可發現產率逐漸下降，起初實驗剛開始時觸媒使用量為 0.6g，反應 7 次結束後，觸媒經乾燥秤重，餘重為 0.37g，由於觸媒總量的損失，是否有可能因此造成產率的下降，但過氧化氫的轉化率在第 7 次反應時反而有回升的情形，此原因尚未可知。

#### 4.3-7.2 單次觸媒損耗量測試

由前一章節的實驗發現了當初擠壓成型的顆粒狀觸媒的缺點：硬度不足，在本節的實驗中則以單次批次反應完後，經乾燥再秤重，評估每一次反應，觸媒在 400rpm 的情況下會有多少的重量損失。實驗數據如下：

表 4-10 觸媒反應後的重量損失

鈦源	原觸媒重 (g)	反應後觸媒重 (g)	損失百分比
TBOT	0.6081	0.53	12.84
TBOT	0.6084	0.53	12.89
TBOT	0.6062	0.5656	6.70
TEOT	0.7930	0.7810	1.51
TEOT	0.4060	0.3983	1.90

由於上表可知，每次實驗將會損失 1.5%-13% 左右不等的觸媒，但由於圓柱狀觸媒顆粒通常都先由邊緣端開始粉碎，越往中間結構往往較為堅硬，所以要完全評估 CSTR 操作時，觸媒重量損失跟時間的關係，仍有相對的不準確性。

#### 4.3-7.3 觸媒再生測試

由於觸媒會因為結焦、毒化等情形造成活性下降，而觸媒是否可以再生將會影響到觸媒的經濟效應，也可以分散合成觸媒的的費用。以下實驗所使用的觸媒鈦源為 TBOT，Ti/Si=0.02，反應條件為 50°C 反應 3.5 小時，其相關數據見於下表：

表 4-11 再生實驗數據表

	轉化率	產率	選擇率
新鮮	93.53	67.66	72.34
乾燥 24 小時	80.12	60.58	75.61
550°C 鍛燒	87.8	62.17	70.75

由上表的實驗數據可知，觸媒反應後僅以 100°C 乾燥 24 小時的產率較低，但相較於 550°C 鍛燒則擁有較高的選擇率，其可能原因為 100°C 乾燥 24 小時仍有結焦物質依附在觸媒表面，致使有效活性點減少，反應速率降低，相較於將結焦物質清除的鍛燒法而言，擁有較高的選擇率。

#### 4.4 FE-SEM 分析

本次實驗使用場發射掃描式電子顯微鏡，其操作倍率主要在 2000 及 4000 倍兩種，主要在觀測 TS-1 觸媒的結晶形及試圖就 SEM 的掃描結果找出效率較差的觸媒，其為結構是否有所差異。

另外也使用 X 光能量散射譜儀 (X-ray Energy Dispersive Spectrometer, EDS)，對試樣觸媒的組成物質做分析，主要分析出的元素為碳、氧、矽及鈦四種。作 EDS 掃描時，都是針對單顆觸媒結晶上做區域的掃描，掃描結果出現的碳元素，有兩種可能，一為觸媒中尚未氧化的碳，但觸媒都已經過含氧鍛燒，另一可能為因為觸媒都是黏於碳質膠帶上，故碳的訊號是來自黏著物之上，由碳原子的含量看來，應為第二項原因的可能性較高。

##### 4.4-1 SEM 掃描圖形

以下圖片將列出由 4 種不同鈦來源合成的 TS-1 觸媒，之後還會列出效率較差的觸媒瞄結果，以利比較之。



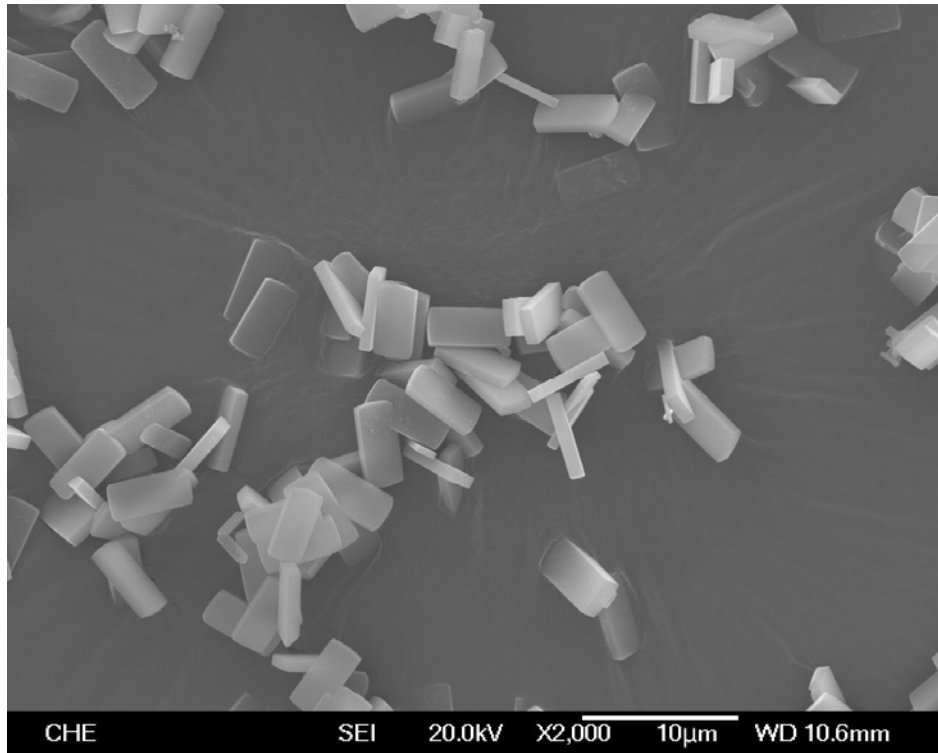


圖 4-8  $\text{TiCl}_4$  (Ti/Si=0.02, diethylamine)之 SEM 圖(2000 倍)

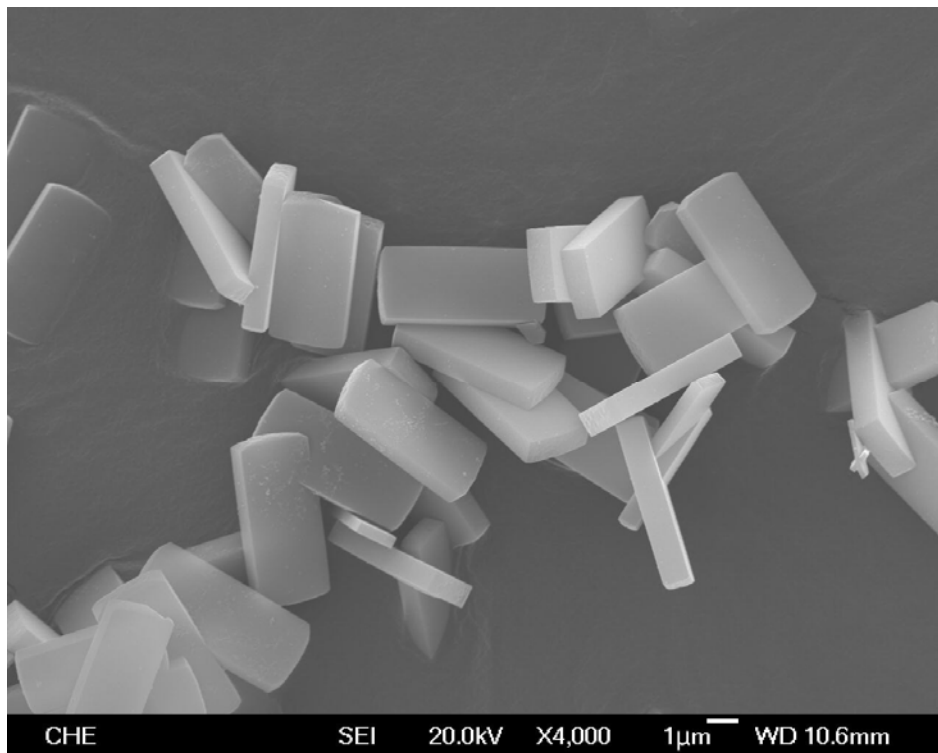


圖 4-9  $\text{TiCl}_4$  (Ti/Si=0.02, diethylamine)之 SEM 圖(4000 倍)

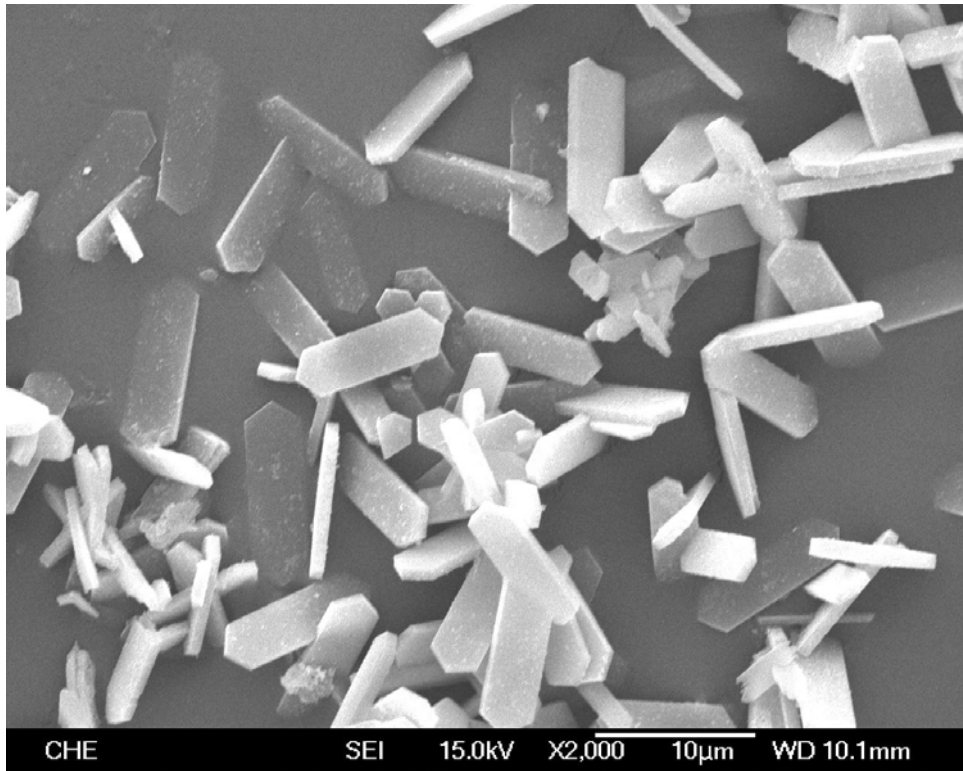


圖 4-10 TBOT(Ti/Si=0.02, diethylamine)之 SEM 圖(2000 倍)

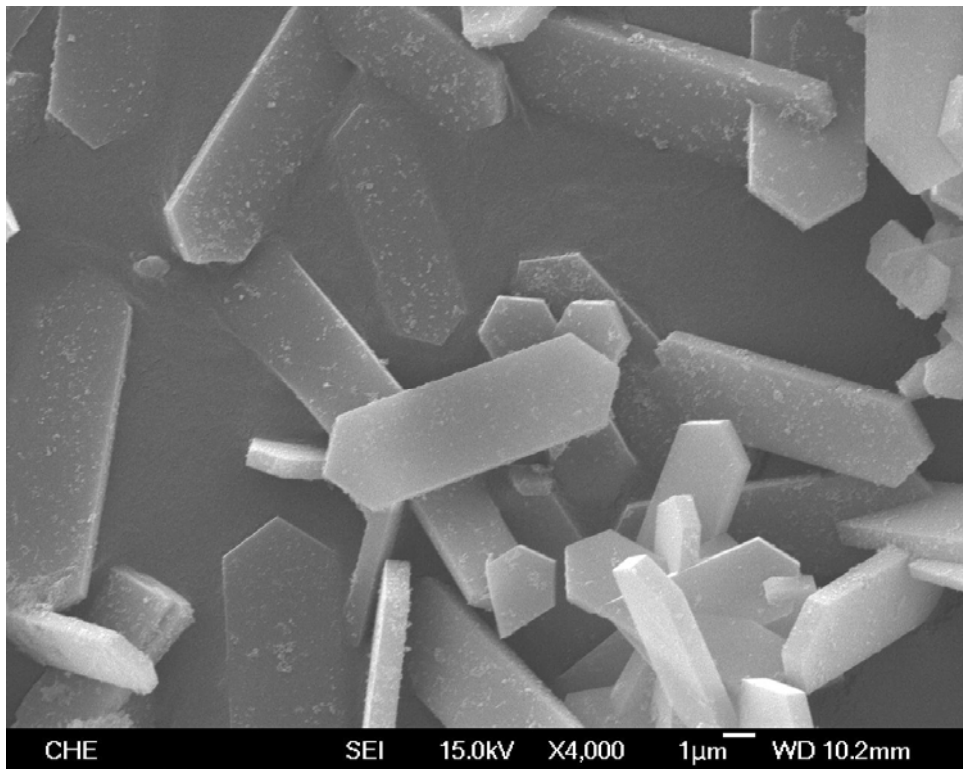


圖 4-11 TBOT(Ti/Si=0.02, diethylamine)之 SEM 圖(4000 倍)

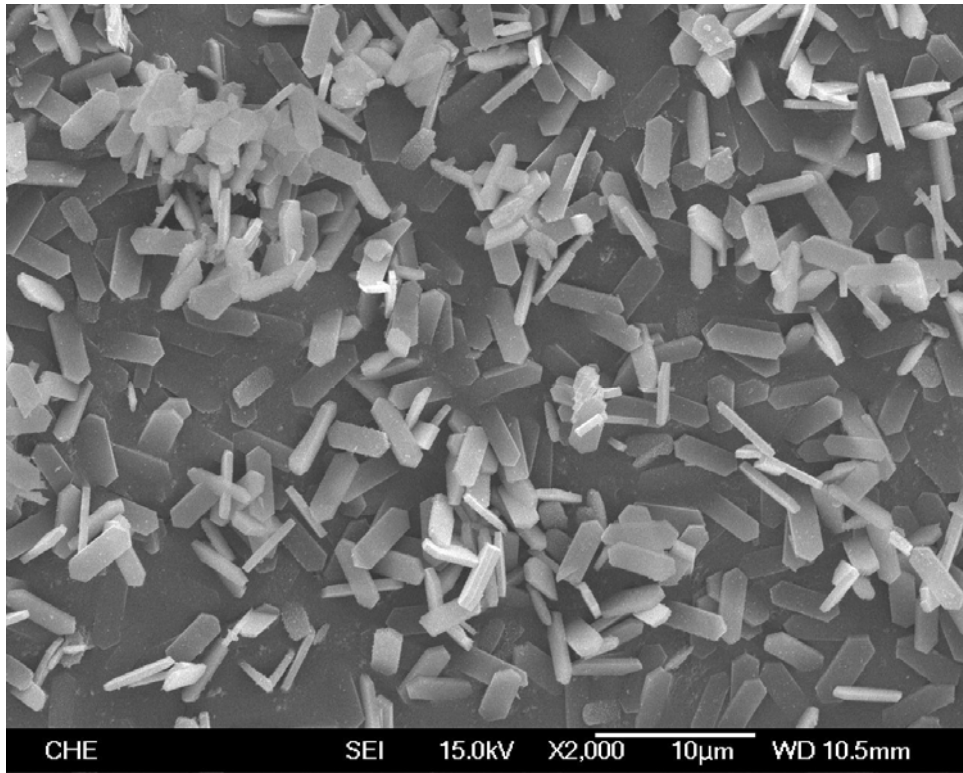


圖 4-12 TEOT(Ti/Si=0.02, diethylamine)之 SEM 圖(2000 倍)

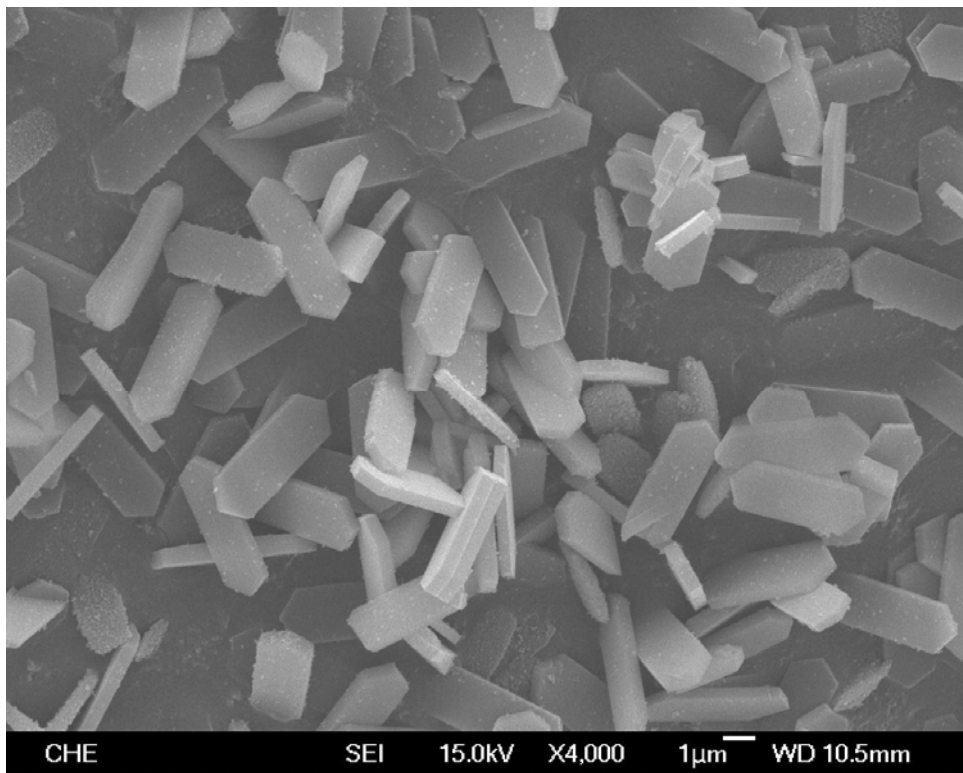


圖 4-13 TEOT(Ti/Si=0.02, diethylamine)之 SEM 圖(4000 倍)

以上幾張圖為效率較佳的觸媒 SEM 圖，其中可以發現 TS-1 顆粒大小在  $3-5\mu\text{m} \times 2-2.5\mu\text{m}$  之間，其中圖片中依附在觸媒表面的細小圓形顆粒即為  $\text{TiO}_2$ 。

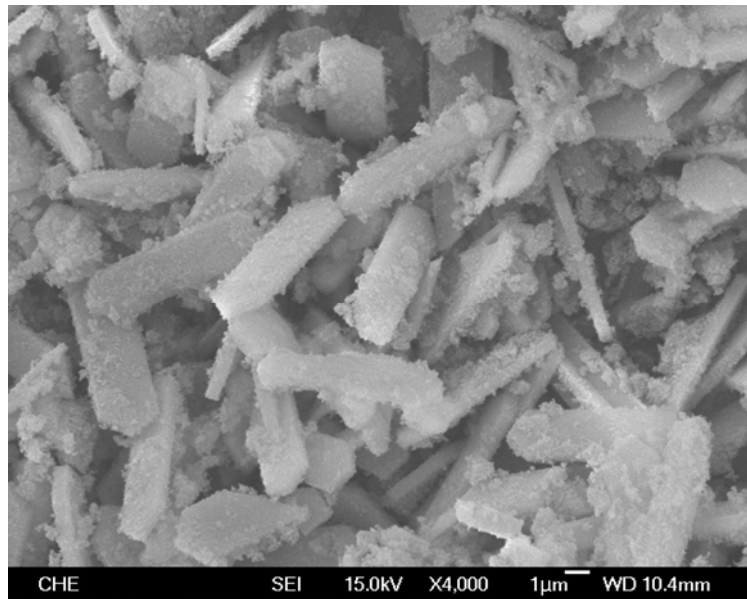


圖 4-14 TBOT(Ti/Si=0.02, diethylamine)之 SEM 圖(4000 倍)

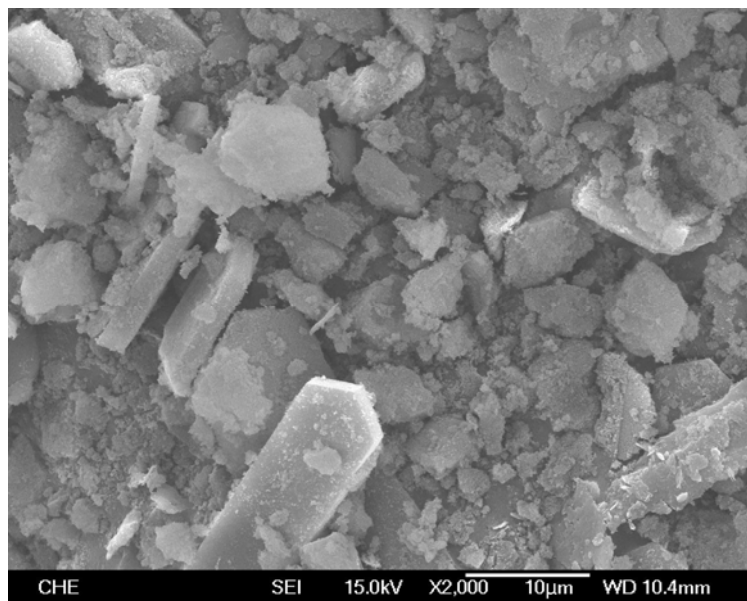


圖 4-15 TBOT(Ti/Si=0.02, ethylamine)之 SEM 圖(2000 倍)

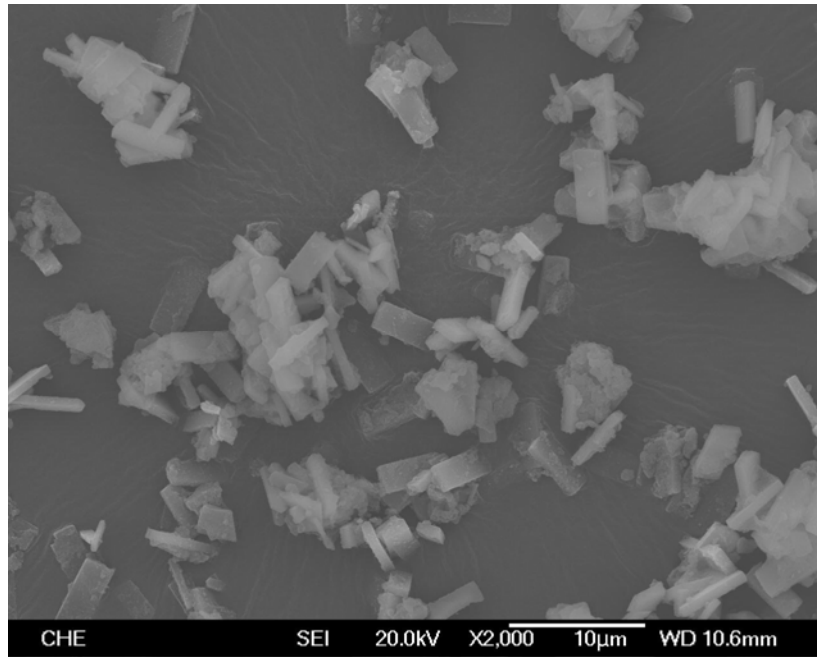


圖 4-16 TBOT(Ti/Si=0.04, diethylamine)之 SEM 圖(2000 倍)

以上兩張圖 4-14，4-15 兩張皆為效率較差的觸媒 SEM 圖，其中 4-14 圖雖然有明顯的 TS-1 晶形出現，但表面依附過多二氧化鈦，致使效率將低；圖 4-15 則是由 ethylamine 做為鹼基，其不具有明顯的結晶形，偶爾出現一個類似於 TS-1 的晶形，但其顆粒大小卻有  $22\mu\text{m} \times 7\mu\text{m}$ ，為一般晶形的 20 多倍，但效率很差。而圖 4-16 則為提高 Ti/Si 比例後結晶的結果，雖然略有 TS-1 的結晶型出現，但出現群聚現象，且多有非 TS-1 結晶型的物質存在。

#### 4.4-2 EDS 掃描結果

EDS 掃描結果圖形如下圖 4-18，另外元素掃描結果也將列於下

表：

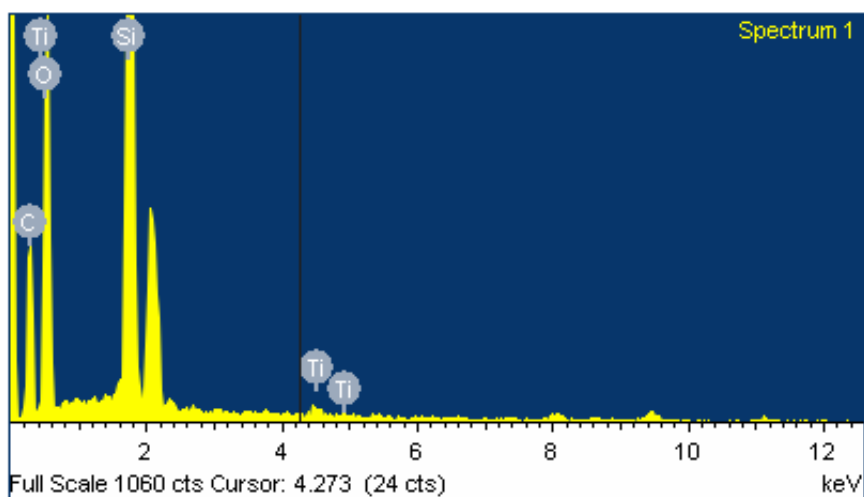


圖 4-17 EDS 掃描結果

表 4-12 EDS 掃描結果數據表

鈦源	配藥 Ti/Si	Ti Atomic%	Si Atomic%	掃描 Ti/Si
99.9%TiCl <sub>4</sub>	0.02	0.23	10.51	0.0218
99.99%TEOT	0.02	0.28	15.84	0.0176
99%TBOT	0.02	0.29	17.02	0.0170
99.9% TiCl <sub>4</sub>	0.03	0.60	21.57	0.0278
99%TBOT	0.03	0.62	22.24	0.0278
99.9% TiCl <sub>4</sub>	0.04	0.32	9.41	0.0340

由上表可知，觸媒中的組成約等於當初配藥時的濃度，但都略有差異，不過 EDS 所偵測出的元素含量僅可用於確定元素的存在與否，定性上的功用遠大於定量上的準確度。較準確的觸媒組成分析要由 ICP-AES 的結果決定。

## 4-5 FTIR 分析

圖 4-19 為觸媒以 FTIR 掃描的結果，圖譜名稱的看法為分(鈦源、Ti/Si、鹼基)A: 99.9%TiCl<sub>4</sub>, 0.02, diethylamine; B: 99.99%TEOT, 0.02, diethylamine; C: 99%TBOT, 0.02, diethylamine; D: 85%TEOT, 0.02, diethylamine; E: 99%TBOT, 0.02, ethylamine; F: 99.9%TiCl<sub>4</sub>, 0.04, diethylamine。其中 A-D 為性質較佳的觸媒，E 及 F 為性質較差的觸媒，由文獻中可以知道 3470cm<sup>-1</sup> 為 Si-OH，1000-1250cm<sup>-1</sup> 為 Si-O-Si，而 960cm<sup>-1</sup> 則是確定 MFI 結構 O<sub>3</sub>Si-O-Ti 的指標性訊號峰<sup>[21]</sup>。

由圖 4-18 可以發現當觸媒擁有較高的觸媒效率時，960cm<sup>-1</sup> 處的訊號峰就越明顯。



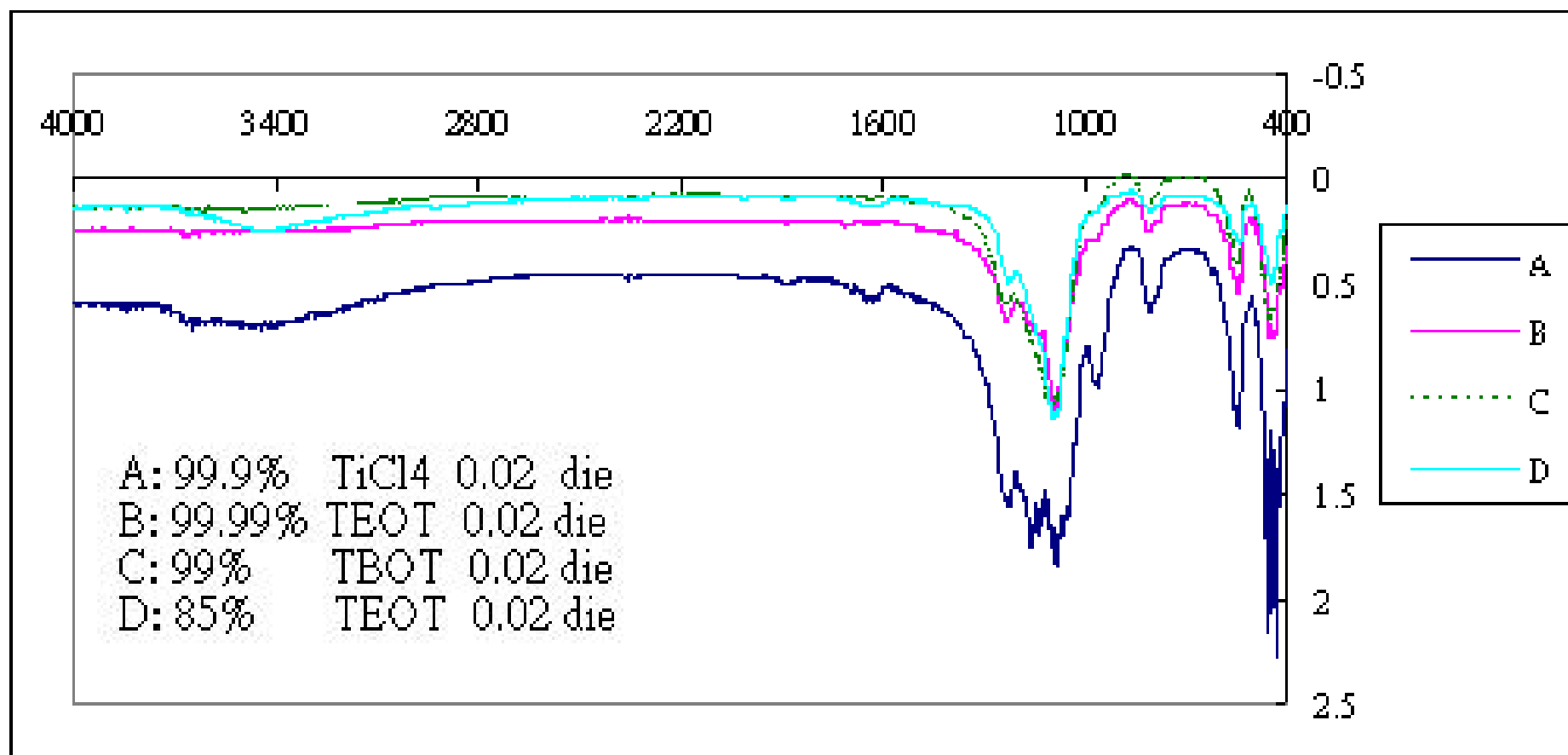


圖 4-18 A、B、C、D 之 FTR 掃描圖

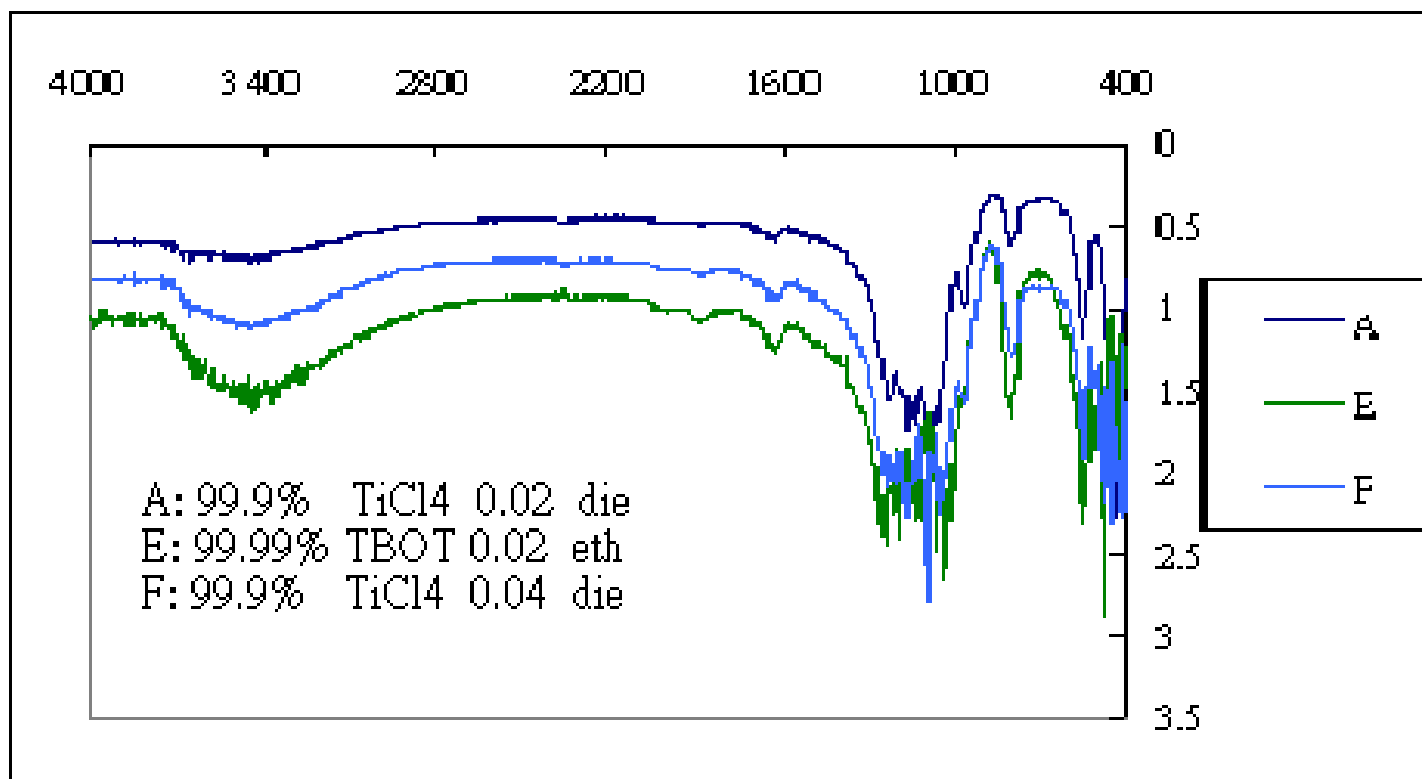


圖 4-19 A、E、F 之 FTIR 掃描圖

上圖 4-19 的 TBOT 0.02 (E) 及 TiCl<sub>4</sub> 0.04 (F) 為效率較差的觸媒，和效率較高的 TiCl<sub>4</sub> 0.02 (A) 相比即可看出其在 960cm<sup>-1</sup> 並未有明顯的訊號峰。

## 4-6 XRD 分析

利用 X 射線繞射儀來分析結晶型物質，可利用訊號峰出現的角度來判斷試樣的結晶晶形，一般 TS-1 的主要訊號峰位置在  $24.4^\circ$  的位置<sup>[34][37][38]</sup>。

下圖 4-21 及 4-22 圖形名稱之組成為 A：99.9% $\text{TiCl}_4$ ，0.02，diethylamine； B：99.99% TEOT，0.02，diethylamine； C：99% TBOT，0.02，diethylamine； D：85% TEOT，0.02，diethylamine； E：99% TBOT，0.02，ethylamine； F：99.9%  $\text{TiCl}_4$ ，0.04，diethylamine。其中 A-D 為性質較佳的觸媒，E 及 F 為性質較差的觸媒，由下圖 4-20 可以明顯的看出，性質較佳的觸媒 (A-D) 特性訊號峰都比較明顯，由圖 4-21 可知性質較差的觸媒 (E、F)，相較於性質較佳的觸媒 (A)，特徵峰則小了許多。

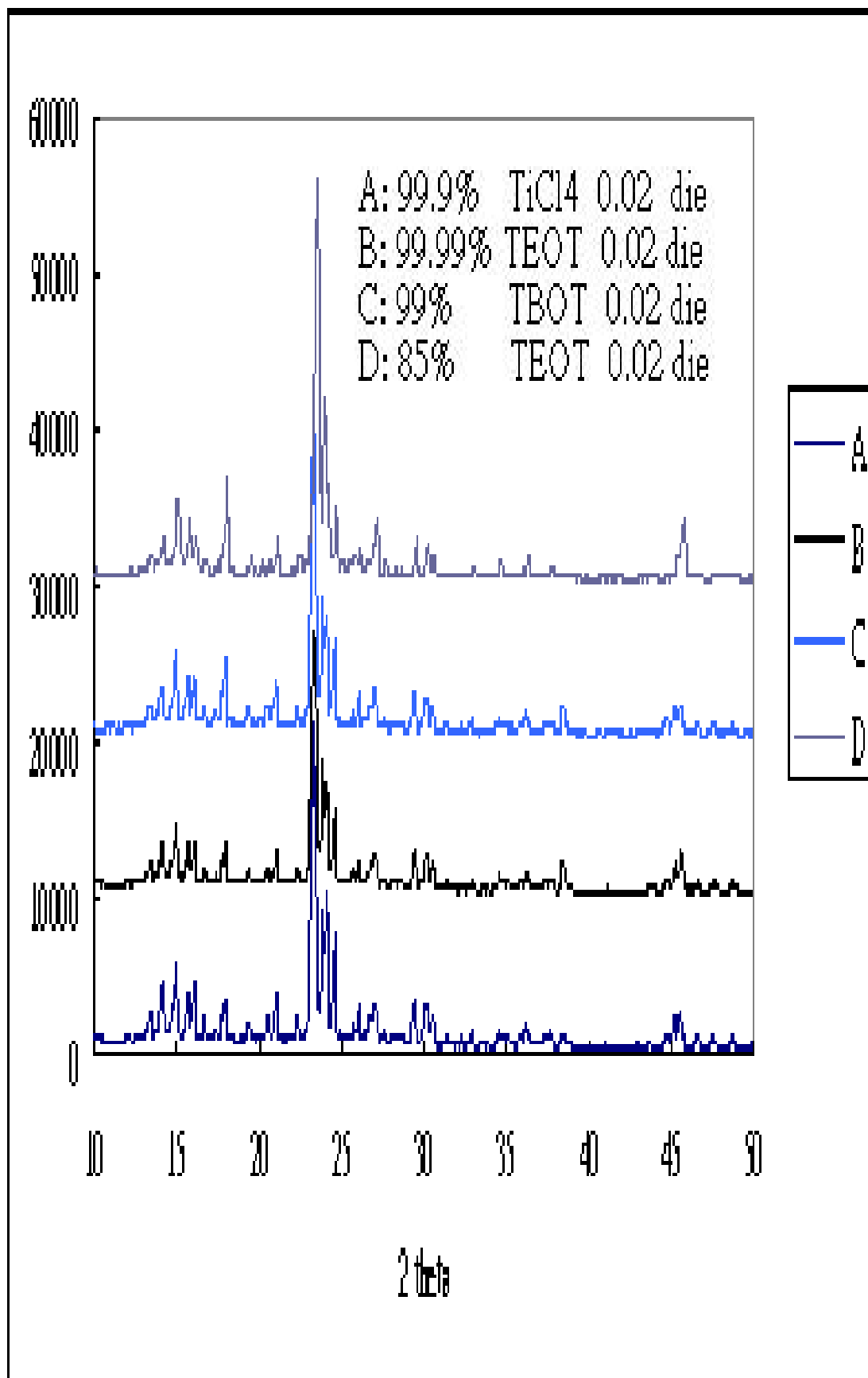


圖 4-20 A、B、C、D 之 XRD 掃描結果圖

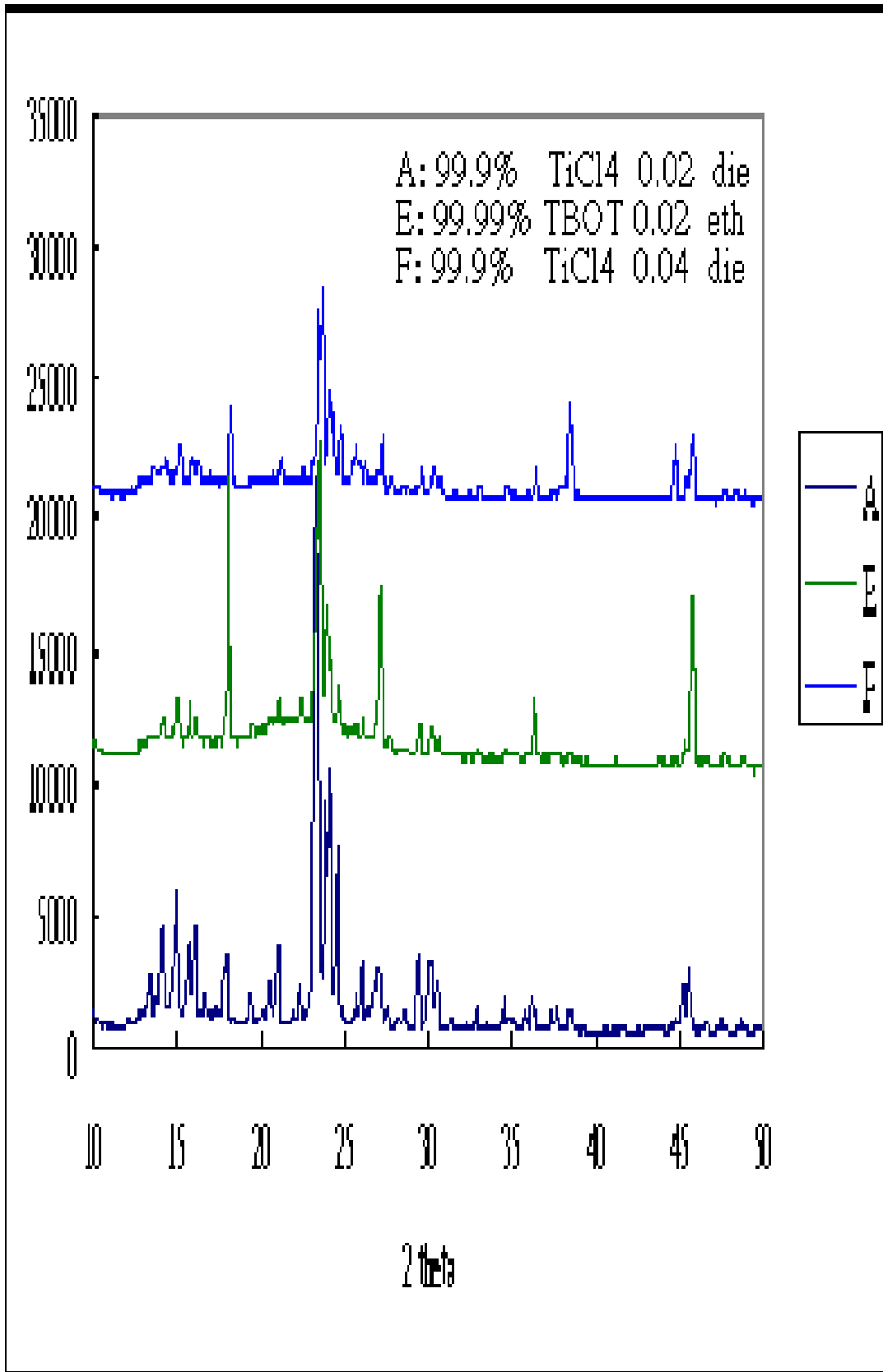


圖 4-21 A、E、F 之 XRD 掃描結果圖

## 4-7 ICP-AES 分析

本實驗所要偵測的主要是合成的 TS-1 分子篩觸媒其成分組成，雖然先前做 EDS 時已有約略檢測含量，不過相較於 EDS，ICP-AES 的檢測結果會較為準測。本次樣品送檢的結果如下表：

表 4-13 ICP-AES 檢測結果表

	配藥 Ti/Si	Ti wt%	Si wt%	檢測 Ti/Si wt	檢測 Ti/Si mole
TiCl <sub>4</sub>	0.02	1.80	39.4	0.046	0.0275
TEOT	0.02	1.52	38.7	0.039	0.0237
TBOT	0.02	1.33	37.2	0.036	0.0216

由上表可知由 ICP-AES 檢驗的結果而言，檢測結果的鈦矽比約和當初配藥時小有差距，差距大約在 8%-38% 之間，由於當初的鈦用量本來就少，配藥時的人為誤差就會被放大。

## 第五章 結論與建議

本論文研究以水熱法製備之 TS-1 分子篩觸媒，利用過氧化氫為氧化劑，使丙烯進行環氧化反應生成環氧丙烷。在合成 TS-1 的用藥方面使用了不同的鈦源 (TiCl<sub>4</sub>、TEOT、TBOT)、鹼劑 (ethylamine、diethylamine)、鈦矽比 (0.02、0.03、0.04)，主要使用批次反應器做相關的性質檢測。以下為此次研究的發現和討論及改進建議：

1. 在使用不同鈦源合成 TS-1 分子篩觸媒的試驗中，鈦源都會先和異丙醇混合，在使用四氯化鈦時，當鈦矽比較高時，由於生成 HCl 及熱量，會使的異丙醇產生沸騰的情況，待配藥完畢時，異丙醇的淨量往往會比當初的配藥量來得少，致使鈦源的預配溶液相對濃度上升。當要加入矽源的預配溶液時，更容易產生二氧化鈦，且酸鹼度易大幅度改變，所以當要以四氯化鈦為鈦源，配置高鈦矽比觸媒時往往不易有良好的結晶型。
2. 本次實驗使用了兩種不同濃度的 TEOT (99.99% 及 85%)，經過實驗測試，85% 的 TEOT 也可以合成出效率不錯的觸媒，不過效率上

仍舊略遜於高濃度所合成出的觸媒。但若就費用上的考慮，兩者藥品價差約為 20 倍上下。

3. 在使用不同鹼劑的測試上，實驗數據（FT-SEM 及 XRD）使用 ethylamine 為鹼劑時，通常都會出現結晶紊亂的情形，導致觸媒效率上也差的多。由於兩鹼劑的濃度上也有差異，ethylamine 為 70% 溶於水中，diethylamine 為 99.6%，濃度上的差異是否也會造成影響則需再多探討。
4. 更改鈦矽比的測驗中，就實驗結果而言，配藥濃度 0.04 幾乎就是觸媒能否結晶的臨界濃度，0.02 及 0.03 都有成功合成出具有高效能的觸媒，不過 0.04 則幾乎都以結晶紊亂而告終。
5. 使用 XRD 及 FTIR 的掃描結果中，可以很清楚的發現性質越好的觸媒，其特徵峰的強度越是明顯，以 FTIR 為例，性質最好的觸媒在  $960\text{cm}^{-1}$  處的特徵峰就不像一般依附在主峰旁的微小突起，而是一明顯的獨立波峰。
6. 觸媒經擠壓成型後，最佳鍛燒溫度的測試中，其造成的成因則需要使用 BET 檢測其有效表面積的差異，才能夠找到比較準確的結論，不過就先前學長的研究，雖鍛燒溫度的上昇，表面積將隨之下降，是故效能上將會有所折扣。



7. 在使用不同鈦源擠壓成型的過程中，粉體狀態下擁有較高效率的 TEOT，經擠壓成型後效率反而不及粉體效率較差的 TOBT，其原因也需要經 BET 檢測才能較為確定，其可能原因為 TEOT 的觸媒本身具有較高的表面積，但在經擠壓成型後，相對於 TBOT 有更多的觸媒接觸不到反應物，致使效率大幅度的降低。
8. 在觸媒擠壓成型後的反應，可發現觸媒顆粒在邊緣的部份都會有碎裂的情形發生，其在 100psi 的環境中依然能夠維持基本的形狀，以此判斷碎裂的情形應為攪拌棒造成，故要使用在連續式反應器時，PBR 應會是比 CSTR 更好的選擇。
9. 在實驗的結果中可發現，增加丙烯的入口壓力、觸媒用量都可提升反應的轉化率及產率；提升過氧化氫的濃度則會降低選擇率，使產率下降。增加反應時間及提升反應溫度都可以提升轉化率，但副產物的產率也會隨之略微上升。
10. 在替換不同鈦元的實驗中，發現以  $TiCl_4$  為鈦源時效果最佳，由 EDS 及 ICP-AES 的數據可發現其觸媒中的鈦含量均較高，有可能是因為以  $TiCl_4$  為鈦源時，鈦原子更容易進入觸媒結構之中。

### 建議事項：

1. 在觸媒結晶時，由於相對於鐵弗龍杯的體積，不銹鋼反應釜中仍有相當大的空間，在反應釜中加入相當量的去離子水，有利於避免漏氣情形發生時，反應釜內仍有相當的液量蒸發造成壓力，使結晶仍能順利進行。
2. 觸媒壽命的測試上，本實驗使用的是連續幾次的批次反應，但這樣的實驗結果僅能夠供作參考，且也發現觸媒有粉碎的情形產生，觸媒總量上的變化變得難以掌控，還是應使用 PBR 作為測試壽命的反應器為佳。
3. 若要使用本實驗的擠壓成型方法製備的觸媒用於 CSTR，則可試著將觸媒固定在反應器壁上或是攪拌棒上，則可避免因攪拌棒敲擊造成觸媒顆粒碎裂的情形產生。
4. 由於每批觸媒製作完成後，觸媒中實際含有鈦原子的數量不易完全掌控，由不同鈦源所提供的鈦源子是否有活性上的差異，仍未確定，若能確定則可在選用鈦源上有更為明確的選擇依據。

## 參考文獻

1. 徐武軍，”石油化學工業-原料製程與市場”，五南圖書，第二版，2007。
2. 趙素梅，”環氧丙烷生產現狀”，氯鹼工業，第4期，1999。
3. 郭振華，”氯鹼工業”，第七期，1999。
4. 李 鋼，郭新聞，王祥生，”環氧丙烷合成研究進展”，化工進展，第一期，1999。
5. 李國禎，陳駿逸，”鈦觸媒催化烯烴環氧化反應之研究”，東海大學碩士論文，1990。
6. 張金海，”非均勻反應觸媒特性與實效應用”，台灣復文興業股份有限公司，1994，P. 93-97。
7. M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, US Patent No. 4 410 501, 1983.
8. X. Liu, X. Wang, X. Guo and G. Li, Catal. Today, 93-95 (2004) 505-509.
9. H. Scott Fogler, “Elements of Chemical Reaction Engineering”, Prentice Hall, 3rd Edition, 631-634.

- 10.B. Kraushaar, J. H. C. Van Hooff, Catal. Lett. 1 (1988) 81.
- 11.周繼承，王祥生，’ ’ 催化新材料-鈦矽分子篩合成及應用研究” ，化工進展，第四期，1998。
- 12.M. R. Prasad, G. Kamalakar, S. J. Kulkarni, K. V. Raghavan, K. N. Rao, P. S. Sai Prasad, S. S. Madhavendra, Catal. Commun. 3 (2002) 399-404.
- 13.A. Thangaraj, S. Sivasanker, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1992) 123-124.
- 14.S. Gontier, A. Tuel, Zeolites 16 (1996) 184.
- 15.H. X. Gao, J. S. Suo, S. B. Li, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1995) 835.
- 16.E. Jorda, A. Tuel, Zeolites 19 (1997) 238.
- 17.X. S. Wang, X. W. Gao, G. Li, Cat. Today 74 (2002) 65-75.
- 18.U. Muller and W. Steck, Stud. Surf. Sci. Catal. 84 (1994) 203.
- 19.A. Tuel, Zeolites. 16 (1996) 108.
- 20.J. Zhou and X. Wang, Chin. J. Chem. 18 (2000) 42.

- 21.Y. Ding, Q. Gao, B. Wang, G. Li and L. Yan, *J. of Porous Materials* 12 (2005) 131-141.
- 22.G. Li, X.W. Guo, X.S. Wang, *Dalian Ligong Daxue Xuebao* 38 (1998) 363.
- 23.M. Shibata, Z.Gabelca, *Zeolites* 19 (1997) 246..
- 24.G. Li, X. Guo, X.S. Wang, Q. Zhao, X. Bao, X. Han, L. Lin, *Appl. Catal. A: Gen.* 185 (1999) 11-18.
- 25.X.S. Wang and X.W. Guo, *Catal. Today* 51 (1999) 177-186.
- 26.D. Serrano, R. Sanz, P. Pizarro and I. Moreno, *ChemComm* (2008)
- 27.X. Liu, X.S. Wang, X. Guo, G. Li, *Catal. Today* 93-95 (2004) 505-509
- 28.S. Wang, S. Zhang, Y. Li, H. Gro, *Petrochem. Technol.* 31 (2002) 973.
- 29.S. Wang, S. Zhang, Y. Li, H. Gro, *J. Dalian Univ. Technol.* 42 (2002) 419.
- 30.P. Anastas, J. Warner, *Nature* 398 (1999) 33.
- 31.W. Cheng, X.S. Wang, G. Li, X.W. Guo, S. Zhang, *J. of Catal.* 255 (2008) 343-346.

- 32.G. Li, X.S. Wang, H. Yan, Y. Liu, X. Liu, Appl. Catal. A : Gen. 236 (2002) 1-7.
- 33.G, H. Grosch, U. Mueller, A. Walch, N. Rieber, W. Harder, US Patent No. 6 710 002, 2004.
- 34.Q. Wang, L. Wang, J. Chen, Y. Wu, Z. Mi, Journal of Molecular Catalysis A : Chemical 273 (2007) 73-80.
- 35.S.M. Holmes, A. Garforth, B. Maunders, J. Dwyer, Appl. Catal. A : Gen. 151 (1997) 355.
- 36.X. Zhang, Y. Wang, F. Xin, Appl. Catal. A : Gen. 307 (2006) 222.
- 37.N. Phonthammachai, M. Krissanasaeranee, E. Gulari, A.M. Jamieson, S. Wongkasemjit, Mater. Chem. Phys. 97 (2006) 458-467.
- 38.J.L. Grieneisen, H. Kessler, E. Fache, A.M. Govic, Micro. Meso. Mater. 37 (2000) 379-386.