

第一章 緒論

1.1 觸媒簡介

在 21 世紀之產業結構急劇變化中，化學工業及石油煉製業也正
值重大之轉型期，而其中佔有重要地位之觸媒利用技術也受到相當
高的寄望，觸媒技術被認為是 21 世紀實現“人類、自然與技術調
和”之化學工業的有利手段。

在化學工業有許多製程都使用酸性或鹼性物質當觸媒進行催化
反應。一般依其反應之特性，觸媒可概分為均勻觸媒(homogeneous
catalysts)及非均勻觸媒(heterogeneous catalysts)兩類觸媒互有優缺
點，其中雖然有許多均相觸媒，如無機酸(H_2SO_4 、 HF 、 HCl 、 HNO_3 、
 H_3PO_4)或易水解之鹵化物路易氏酸如 $AlCl_3$ 、 BF_3 等具有良好的催化
效果，而在面對環保意識高漲的今日，他們有以下的缺點：(1)腐蝕
設備，(2)反應物的分離困難，(3)較難重複使用，(4)廢酸處理至合
乎環保要求的成本高，(5)某些反應的活性及選擇性低，處理副產物
增加成本。

有鑑於此，化學及煉油工業努力發展以固體酸來替代上述的酸性
物質。對於今後之化學工業製程而言，所期待的觸媒製程將會是省
資源型、環境調和型。除此之外，還有低能量消耗、高效率、高轉

化率、高選擇性、長壽命化、閉循環系統等工廠方向之低建設費用等要求。而與環境問題相關的問題包括原料，尤其是毒性較強的物質的完全轉換，與此伴隨而來的觸媒技術將更突顯了觸媒應用的廣泛性及重要性。

催化反應是一種化學現象，因此要了解何種反應型態需要何種觸媒來催化，就要考慮固體表面的化學性質，異相觸媒依其催化功能不同，可做一初步的分類，即金屬、半導體氧化物與硫化物、絕緣體氧化物、酸與鹼等。舉例而言，鹼金屬易因氧化作用而失去催化活性，因此不適宜做氧化反應之觸媒，只有貴重金屬像鈀、鉑、銀等，在相當的溫度下能抗拒氧化，因此可以用來做氧化反應之觸媒，但金屬價格昂貴，為了節省金屬用量，工業上使用的催化劑多數將金屬分佈於多孔性及高表面積的載體上（如： Al_2O_3 、 SiO_2 、沸石），以增加金屬的分散度來提高催化劑的效率。

觸媒是一門牽涉頗廣的科學，因為觸媒本身大都為無機物，而被觸媒催化的卻大都為有機物，所以觸媒反應包含了無機化學，有機化學，分析化學與物理化學的知識，若再加以工業化，則還有更複雜的化工知識。尤其是處於今日的能源科技時代，尋求一最佳的製程與觸媒息息相關，它不僅能改變製程的反應途徑、節省能源、與

縮短時間，而且能降低成本並促進大量生產，因而觸媒已成近代石化工業的寵兒。

1.2 沸石結構及分類¹

沸石是含鹼金屬、鹼土金屬或稀土金屬之矽鋁酸鹽晶體結構，其晶體基本單元是以矽或鋁為中心，氧原子為四角之四面體(SiO_4 及 AlO_4)，因堆積方式之差異而形成各種不同的沸石；為平衡 AlO_4 所造成的電荷不均，則需以金屬離子電荷來補足，如此構成之晶體具多孔性且孔洞窗口大小一致。以離子交換法可使孔洞中之金屬離子機動性地進出；又因孔洞窗口大小一致，故對不同分子產生選擇性而有分子篩(Molecular Sieve)之稱。

沸石種類繁多，但依目前由 Smith、Fischer、Meier、及 Breck 提出之新分類法，可將其分成七大類，如表 1.1.，每一類沸石皆具共同之 $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4$ 四面體排列法。另外，構成沸石結構是之基本單元如圖 1-1 (a)，這些基本單元可進一步構成各種不同的 cage，如圖 1-1 (b)。

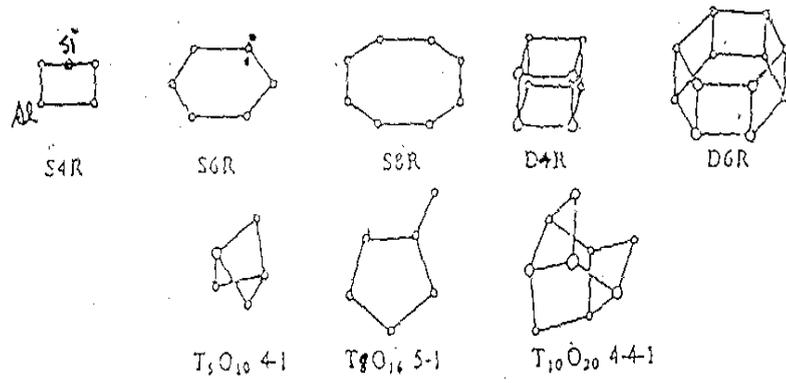
晶體單位均為 γ -cage 的沸石，可統稱為 Sodalite 群，如 Zeolite A、X、Y 及 Faujasite 等，如圖 1-2。因為其晶體單位均為截頭八面

體之 Sodalite 構造即上述 $-cage$ ，但由於用來連接之面不同而形成不同型態之沸石，其中 A 型是以 $-cage$ 之四邊形面連接構成一較大之 $-cage$ ，而 X、Y 及 Faujasite 是以 $-cage$ 之六邊形面連接構成一 $-cage$ ，故 A 型屬於 D4R 類，而 X、Y 及 Faujasite 屬於 D6R 類。

表 1.1. 沸石的分類

	Name	Example
Group I	S4R	Analcime, Gismondine
Group II	S6R	Erionite, Offretite Omega, Sodalite
Group III	D4R	Zeolite A, ZK - 4
Group IV	D6R	Faujasite, X, Y Chabazite, Zeolite L
Group V	T_5O_{10}	Natrolite, Scolecite
Group VI	T_8O_{16}	Mordenite, Ferrierite
Group VII	$T_{10}O_{20}$	Stilbite, Heulandite

(a) 初級單位



(b) 次級單位

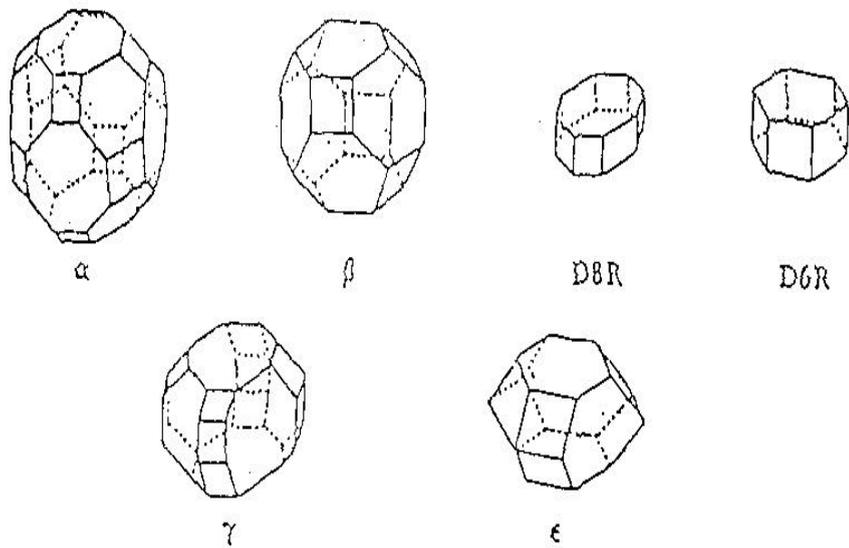


圖 1-1 構成沸石結構式之基本單元

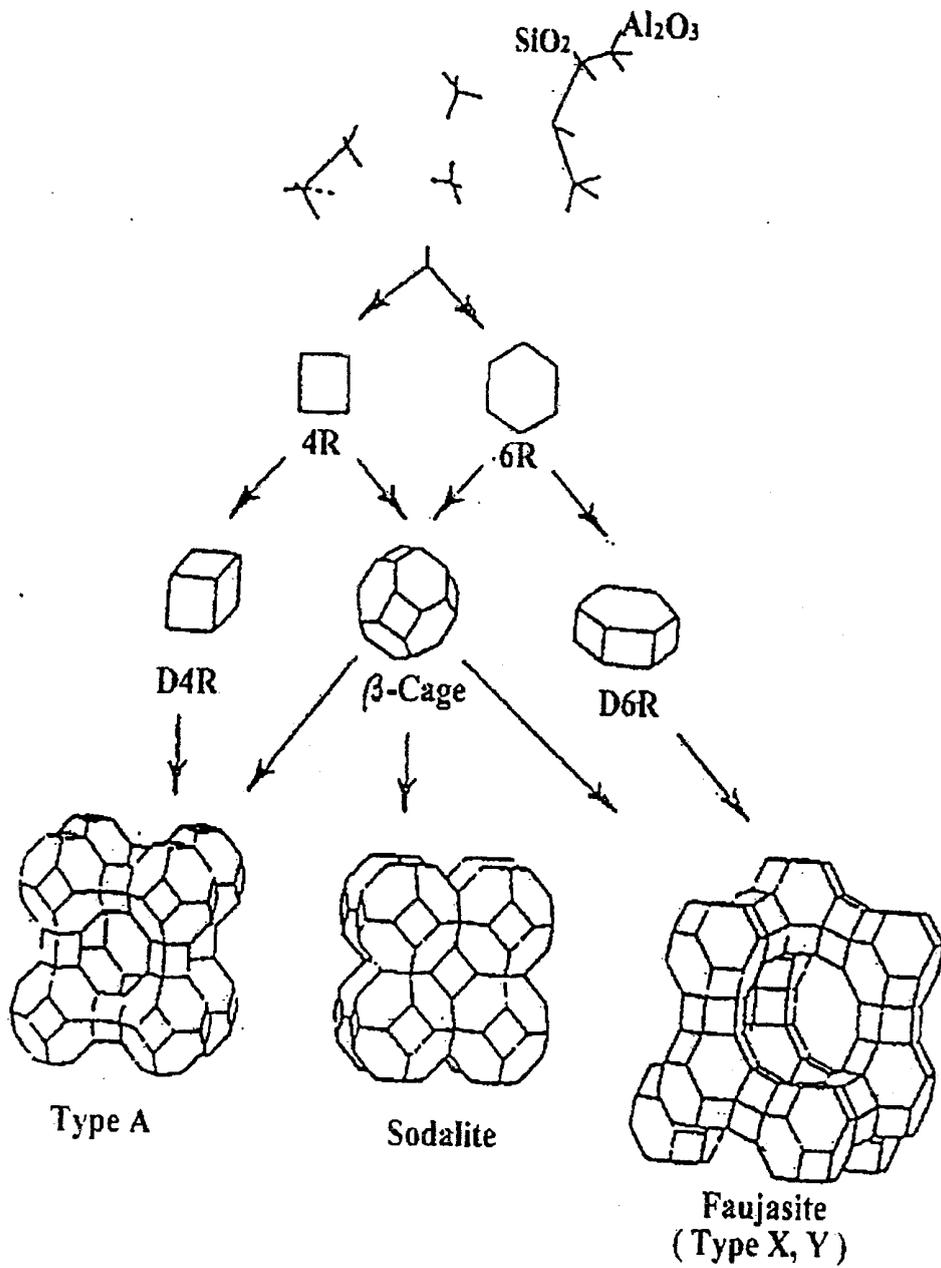


圖 1-2 A 型及 X, Y 型沸石之結構

沸石之矽鋁比值越大，穩定性越高。另外，沸石中的陽離子也會改變窗口直徑大小，其孔洞大小之一致性乃是與其他觸媒最大的不同處，亦可具有良好的形狀選擇性。沸石表面可同時具備布忍斯特（Brønsted）酸及路易士（Lewis）酸，亦即表面有質子授與能力及電子接受能力，其強度與觸媒活性及選擇性有關。藉由陽離子交換過程，可改變沸石酸鹼性，並增加熱穩定度。

自西元 1756 年第一種天然沸石 Stilbite 被發現後，至今兩百多年來以發現的自然沸石和人造沸石有兩百多種。沸石（Zeolite）又名分子篩（Molecular Sieve），人造沸石可得純正產品。沸石本身是矽鋁酸鹽之結晶體，有均勻的孔洞體積，窗口大小約在 3 - 10 Å，具有穩定、抗壓、抗熱與抗拉的性質，由於擁有良好的離子交換特性，能改變本身的電磁性、催化性、吸附性及選擇性等。

沸石孔洞中之金屬及水分子有相當機動性，致使沸石具有離子交換及可逆之脫水性。其結構式為 $M_2^nO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ 其中 M = 金屬離子 n = 金屬離子價數 x, y = SiO₂ 及 H₂O 之分子數，一般 x > 2。

沸石長期以來在催化反應上扮演了重要的角色，但是美中不足的是其孔洞大小均屬於微孔洞，而且目前為止所發現的微孔洞型沸石，

最大孔洞僅止於 13Å，其微孔性質若應用於催化大分子反應時，會受到許多限制，如大分子在孔洞中擴散過慢，選擇性不佳等。因此促使科學家們致力於中孔型分子篩的研究上。

1.3 MCM-41 的介紹

在 1992 年美國 Mobil 公司採用四級銨鹽之界面活性劑當做模板，成功地合出具有中孔型之分子篩-M41S。

M41S 包括 MCM-41、MCM-48 及 MCM-L，MCM-41 為六角晶型，MCM-48 為立方晶型，而 MCM-L 為層狀晶型。其中以 MCM-41 被深入研究，其結構如圖 1-3，其具有規則排列且互相平行的六角形管狀中孔洞結構，而洞壁則由四面體組成²。由純二氧化矽構成的 MCM-41³，不易具有催化功能，所以有人嘗試加入不同金屬來取代部分矽的位置，如鋁、鈦、鈮、鐵、硼和錳^{4 6}，使 MCM-41 產物具有酸性，而具有催化能力。但值得注意的是這些加入的金屬元素是否真的在結構中，及其取代的情形為何，所以此種分子篩引起更多的研究與探討。由於 MCM-41 具有中孔洞性質，孔洞大小分佈窄，孔洞大小易調整，依合成條件不同可得到 15~100Å 之間的孔洞，且表面積大(700m²/g)，熱穩定性高，且具有酸性，可應用於催化反應上，

如大分子之催化反應、特用化學品的製造、裂解高碳數重油以獲得低沸點的產物，更可當成製造高分子導體之模板，同時亦可應用於分離方面，如蛋白質的分離，從廢水中選擇性吸附一些較大的有機分子。

許多研究試著將活性金屬嵌入 MCM-41 結構中，並發現將金屬嵌入 MCM-41 如同其他沸石一樣是可行的。當加入其他陽離子，如 Ni^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Pd^{2+} 等⁷⁻¹⁰，將其還原成金屬後，這類的觸媒對於特定的反應，例如氫化反應則呈現較佳的活性。值得注意的是這些加入的金屬是否在結構中；而金屬取代情形、金屬狀態等都是研究的重點。

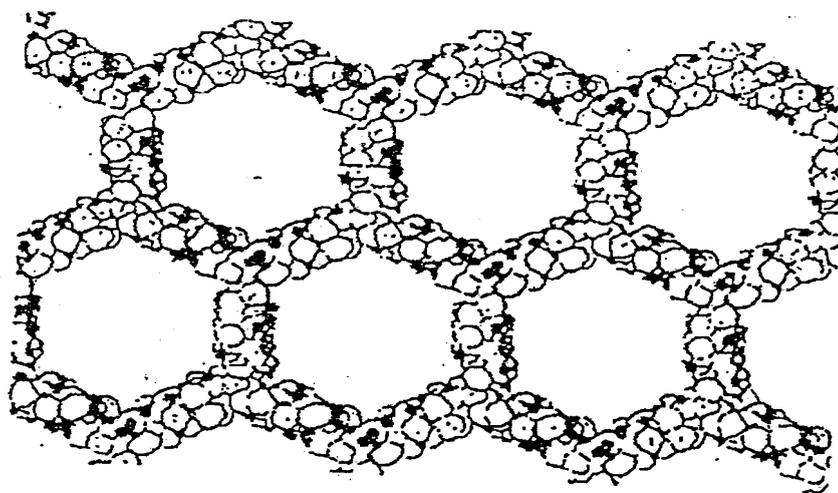


圖 1-3 MCM-41 結構圖

Davis¹¹ 等人曾提出一種 MCM-41 的合成機構，如圖 1-4 所示。界面活性劑在溶液中形成任意排列的棒狀微胞(rod-like)，棒狀微胞的內部為疏水端，棒的表面為親水端且帶正電，連接著帶負電的矽鋁酸鹽陰離子，

靠著靜電作用與親水端接觸並包圍在棒狀微胞表面形成一層壁，這些任意排列的棒狀負荷物藉著鹼催化凝聚(base-catalyzed condensation)作用進行自發性堆積以形成能量最低的結構，即六角堆積的 MCM-41 結構，隨後的加熱會使孔洞壁進行凝聚作用。

MCM-41 骨架的建構單元是以二氧化矽為主，而二氧化矽在鹼的環境中極不穩定。因此在設計 MCM-41 擔載催化劑的合成過程中，需要時時排除鹼的參與，特別是鹼性的水溶液，以避免 MCM-41 載體遭到破壞，有部分研究是利用較鹼性的矽源，加酸來合成，另外有的是利用中性的矽源或是非矽酸鹽的物質加入有機模板來合成¹²，目的都是要避免鹼環境的影響，而使 MCM-41 的結構不受到破壞。

此外，牟中原教授¹³利用簡便合成方法，成功地製造出具有階層性管中管結構的中孔型沸石 MCM-41，為了進一步了解這些中空之微米管子的細微結構，便以穿透式電子顯微鏡探測，可看到相等距離的平行線條沿著管軸的方向排列，顯示 MCM-41 的奈米管是沿著微米管的方向作整齊的排列，因此判定此產物呈階層性管中管結構，電腦示意圖如圖 1-5 所示。

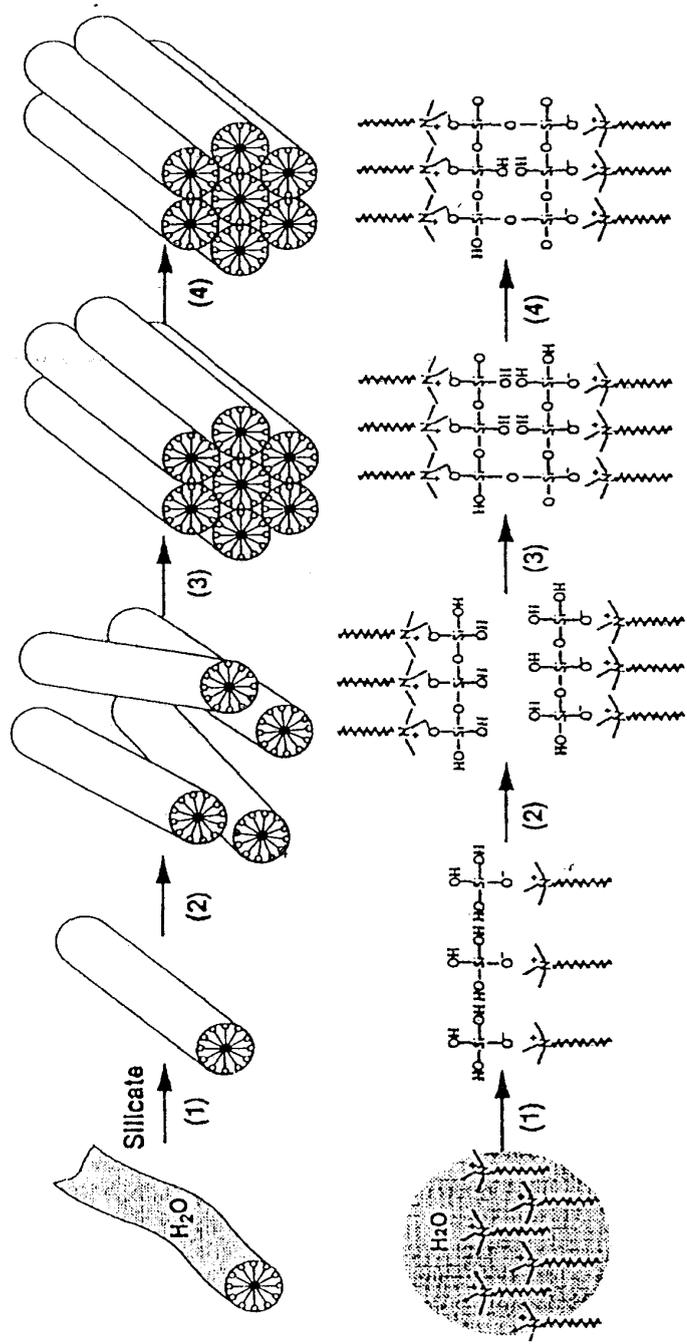
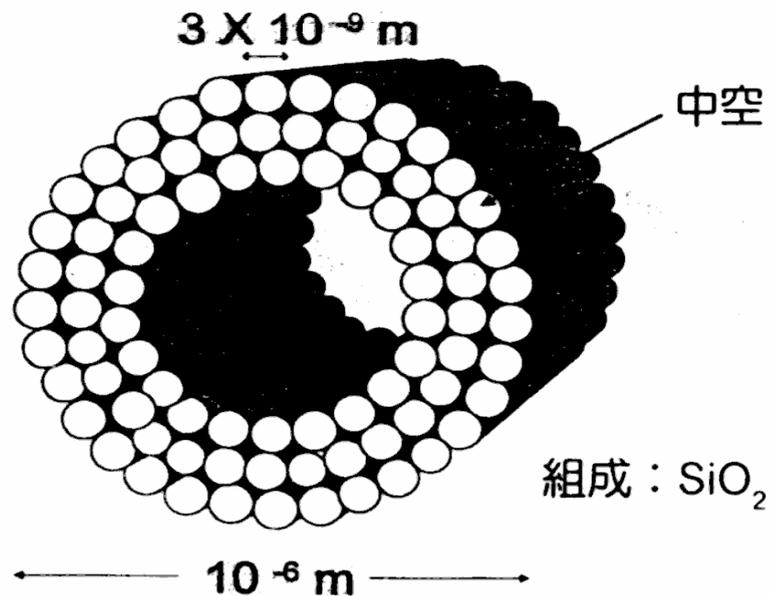


圖1-4 MCM-41 合成機構示意圖



階層式管中管之示意圖。

圖 1-5 階層性管中管結構電腦示意圖

管中管結構在酸化初期的高鹼性狀態下，矽酸鹽的低聚合體會先與(C₁₆TMAB)結合產生六角形排列跟層狀排列同時存在的平板狀中間態,並且在高 PH 值的狀態下矽酸鹽的聚合度低，使得這片平板相當柔軟。至於此中間態的形成和界面活性劑(C₁₆TMAB)與sodium silicate之間聚合的過程有相當大關係。緩慢降低合成系統中 pH 值，平板外表面的矽酸鹽先進行聚合，使外表面厚度不平均而造成擠壓現象，並產生同方向捲曲的驅動力。繼續加酸中和時，平板狀結構產生波浪狀起伏並捲曲成管狀（圖 1-6）。

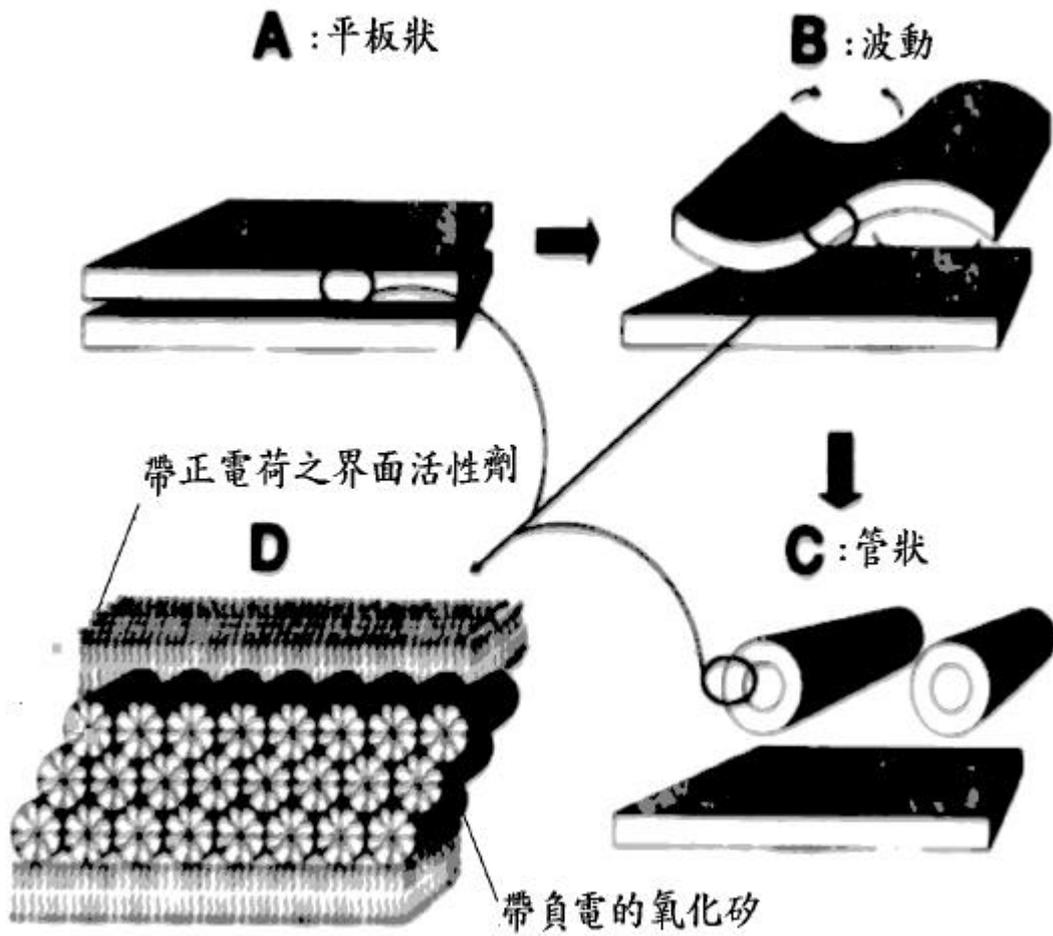


圖 1-6 C_{60} TMAB-aluminosilicate 系統階層式管中管產物的生成機制

(a b c) 電腦示意圖

而趙桂蓉教授¹⁴等人更進一步探討中孔型分子篩 MCM-41 的合成條件，有效的控制 MCM-41 的晶體形狀及孔洞的分佈。例如改變模板水溶液的濃度、矽來源的選擇及合成時反應物的添加順序等。在 MCM-41 的合成機制中，界面活性劑形成的微胞與矽酸鹽之間的作用對 MCM-41 的合成扮演很重要的角色。當降低界面活性劑的濃度，也就是增加水的含量時，可以減慢微胞的生成。所以微胞與矽酸鹽的縮合速度便會減緩，進而得到圓形的粒狀晶體和均勻的孔洞分布。反之若減少水的含量，增加界面活性劑的濃度時，MCM-41 則容易呈現板狀不規則的聚集，孔洞分布不均勻；如果矽的來源為高度聚合的矽酸鹽或是難溶解的矽化物時，結構中甚至會有巨孔洞(macropore)產生。由上述的文獻中，我們可以發現 MCM-41 的研究領域很廣，而含活性金屬的 MCM-41 更是能引起大家積極去研究與探討。

1.4 研究動機與目的

環十二碳一烯 (Cyclododecene) 在工業界被廣泛使用在藥物、染料、冷凍防腐劑的可塑劑和化學合成的潤滑油上，是一種頗具工業價值的化合物^{15~17}。本論文利用含 Ni 金屬的 MCM-41 氫化環十二碳三烯 (1,5,9-Cyclododecatriene) 產生環十二碳一烯 (cyclododecene)。

過去的研究當中得知，氫化反應在有機合成上佔有很重要的角色。有機氫化實驗中常使用石墨或聚合物載體來負載貴重金屬進行反應，但反應性差、反應速度慢，因此很多文獻利用 MCM-41 型沸石這種中孔型觸媒作為載體，探討氫化反應。

迄今文獻報導過的 MCM-41 型沸石包括純矽 MCM-41 及分別以鋁、鈦、硼、鐵、錳等取代的 MCM-41 沸石，都具有酸性。其中鋁取代的 MCM-41，Corma 等人發現酸量隨矽/鋁比的減少而增加，但此比值卻不影響酸強度；此外 MCM-41 型沸石的孔洞明顯大於其他型沸石例如 Y、X 型等，且具有大的表面積，良好的熱與水穩定性以及中弱酸強度，故可運用在大分子的催化作用。

近年來利用含過渡金屬 MCM-41 中孔型分子篩催化氫化反應的相關研究不少。例如 Pt/MCM-41、Ni/MCM-41、Pd/MCM-41 常被應用於各種芳香族及烯、炔類的氫化反應^{7,18,19}。例如 Pd/MCM-41 被拿

來作大分子的氫化作用，並與微孔型觸媒的反應性比較。在 Pd/MCM-41 氫化反應中，使用大小不同的反應物比較在中孔型分子篩的催化結果。

而此論文的目的包括：(1) 製備中孔型分子篩 Al-MCM-41 與純矽的 Si-MCM-41，並含浸 Ni 金屬；(2) 鑑定觸媒的性質（晶體結構、表面積、觸媒形狀、觸媒的還原溫度、觸媒酸量、金屬分散度）；(3) 探討環十二碳三烯的氫化途徑與各種反應條件下的反應性及環十二碳一烯的選擇率，並探討催化結果與觸媒性質的相關性。

第二章 實驗

2.1 觸媒與化合物的簡寫代號

本論文中所提到的觸媒，為便於區別，特定其符號，如下所述：例如 Al-MCM-41(25)，及代表此觸媒為 Al-MCM-41， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫爾比為 25。化合物 trans, trans, cis- 1,5,9-cyclododecatriene 簡稱為 (t, t, c-1, 5, 9-CDT)；cyclododecadiene (CDD)；cyclododecene (CDE)；cyclododecane (CDA)。

2.2 實驗試劑

2.2.1 反應試劑

1. 環十二碳三烯 (t, t, c- 1,5,9- CDT)：ACROS 公司產品，分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ ，F.W. =162.27，純度大約為 98%。

2.2.2 觸媒原料、製備及處理：

1. 配製 Al-MCM-41($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$)

原料：Sodium aluminate：Riedel- de Haen 公司產品。

Sodium silicate：Riedel-de Haen 公司產品。

Cetyltrimethylammonium bromide (C_{16}TMAB)：

Riedel - de Haen 公司產品。

硫酸 (1.1M) : Riedel - de Haen 公司產品。

去離子水 : 使用 Syborn / Barnstead Nano 製造去離子水。

製備 : 先分別將 36 克 C_{16} TMAB 溶於 264 克去離子水和 0.6 克 Sodium aluminate 溶於 30 克去離子水 , 然後把 53 克 Sodium silicate 和 0.6 克 Sodium aluminate 溶液同時倒入 C_{16} TMAB 溶液 , 攪拌 10 分鐘使充分混合 , 加入 1.1M H_2SO_4 60 克 , 以每分鐘 2ml 滴入 , 最後再攪拌 20 分鐘 , 此時混合液 pH 值介於 9 10 之間。將混合液倒入鐵弗龍杯子後 , 移入 autoclave 鎖緊 , 並放於烘箱 , 溫度 100 , 時間 48 小時後會有結晶產生。最後將結晶物水洗、乾燥後 , 在 540 下鍛燒 6 小時 , 即可得到 Al-MCM-41(50)。

2. 配製 Si-MCM-41

製備 : 先將 36 克 C_{16} TMAB 溶於 264 克去離子水 , 然後把 53 克 Sodium silicate 溶液同時倒入 C_{16} TMAB 溶液 , 攪拌 10 分鐘使充分混合 , 加入 1.1M H_2SO_4 60 克 , 以每分鐘 2ml 滴入 , 最後再攪拌 20 分鐘 , 此時混合液 pH 值介於 9 10 之間。將混合液倒入鐵弗龍杯子後 , 移入 autoclave 鎖緊 , 並放於

烘箱，溫度 100 ，時間 48 小時後會有結晶產生。最後將結晶物水洗、乾燥後，在 540 下鍛燒 6 小時，即可得到 Si-MCM-41。

3. Si-MCM-41 或 Al-MCM-41 含浸 Ni 金屬的製備

原料： Ni(II)-acetate-4-hydrate:Riedel - de Haen 公司產品。

去離子水：使用 Syborn / Barnstead NaNO 製造去離子水。

製備：取 2.54 克 Ni(II)-acetate-4-hydrate 加入 20ml 的去離子水使其完全溶解，再加入 4 克的 Si-MCM-41 或 Al-MCM-41 攪拌均勻，自然風乾後再放入烘箱以 110 乾燥 12 小時，再放入鍛燒爐以 0.25 °C / min 升溫到 540 度，鍛燒 6 小時製備成 Ni/Si-MCM-41 或 Ni/Al-MCM-41。

2.2.3 鑑定產物的試劑：

1. 環十二碳一烯 (CDE) : ACROS 公司產品，分子式 $C_{12}H_{22}$ ，F.W.=166.30，純度大於 97%。
2. 環十二烷 (CDA) : MERCK 公司產品，分子式 $C_{12}H_{24}$ ，F.W.=168.33，純度大於 99%。

2.2.4 其他實驗試劑

1. 氨氣 (Ammonia): Conly Gas Ltd. 產品 , 分子式 NH_3 , 純度 99.99 %。
2. 氫氣/氬氣混和氣體 (H_2/Ar) : Scott Specialty Gases Inc. 產品 , 分子式 H_2/Ar , 純度 9.97% H_2/Ar 。
3. 氦氣 (He): 東洋氣體公司 , 純度 99.999%。
4. 氫氣 (H_2) : 東洋氣體公司 , 純度 99.999%。
5. 一氧化碳 (CO): 東洋氣體公司 , 純度 99.999%。
6. 吡啶 (Pyridine): Cota Chemical 公司產品 , 分子式 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, F.W.=79.1 , 純度大於 98%。

2.3. 實驗儀器

1. 批式反應器 (Batch reactor) : 100 ml EZE-Seal 美國 Autoclave Engineers 公司產品
2. 氣相層析儀 : HP 5890 Series II 美國惠普公司產品。
Column HP FFAP (50mm \times 0.2mm)。
3. 數據積分處理系統 : SISC, 訊華公司產品。
4. 氣相層析質譜儀(GC-MS) : Micromass Trio 2000(國科會貴儀中心)。

5. X 射線繞射儀：Shimadzu XRD-6000，日本島津公司產品（靜宜大學、東海大學）。
6. 紅外線光譜儀：System 2000 FT-IR，Perkin-Elmer 公司產品。
7. 溫度程控脫附儀(TPD): 本實驗室裝設(TCD 購自中國層析公司)
8. 溫度程控還原儀 (TPR)：本實驗室裝設 (TCD 購自中國層析公司)。
9. B.E.T. 表面積測定儀：QUANTA CHROME 公司產品。
10. 脈衝式化學吸附儀：Micromeritics Pulse ChemiSorb 2750。
11. 固態核磁共振儀 (Solid State NMR)：德國 BRUKER, DSX400WB (國科會新竹貴儀中心)。
12. 灰化爐：Thermolyne 48000，美國 Thermolyne 公司產品。
13. 穿透式電子顯微鏡：Jeol-2010 型。(雲林科技大學)
14. 超薄切片機：Microtome。(中興大學)

2.4 觸媒性質鑑定

2.4.1. 觸媒晶體測定

利用 X-射線繞射儀(Rigaku D/MAX-IIA)測定沸石的結構性，以銅靶掃描，掃描角度為 2° 10° 。由圖譜中可以得到繞射位置與強度。

2.4.2. 穿透式電子顯微鏡

以穿透式電子顯微鏡來觀察觸媒的結構與金屬分散情形，其中將觸媒送至中興大學作切片處理，處理後再轉送至雲林科技大學照相，在照片中可以觀察到結構的排列與金屬分散的情形。

2.4.3. 觸媒表面積測定

觸媒的表面積愈大，催化反應的活性點可能愈多，因此對觸媒的研究而言這是一個很重要的性質。根據 BET 的原理，我們利用表面積測定儀測的氮氣的吸附量，進而算出觸媒的表面積，裝置如圖 2-1。

BET 方法考慮氣體的多層吸附，並有如下的關係式：

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_M C} + \frac{(C - 1)P}{V_M C P_0}$$

其中 V：在壓力下之吸附氣體體積

V_M ：單層吸附之氣體體積

P_0 : 實驗溫度下吸附氣體之飽和壓力

C : 常數

根據 $P/V (P_0 - P)$ 對 P/P_0 作圖所得的直線，則

$$S \text{ (斜率)} = (C - 1) / V_M C$$

$$I \text{ (截距)} = 1 / V_M C$$

由此可得 V_M ，並進一步求得表面積。

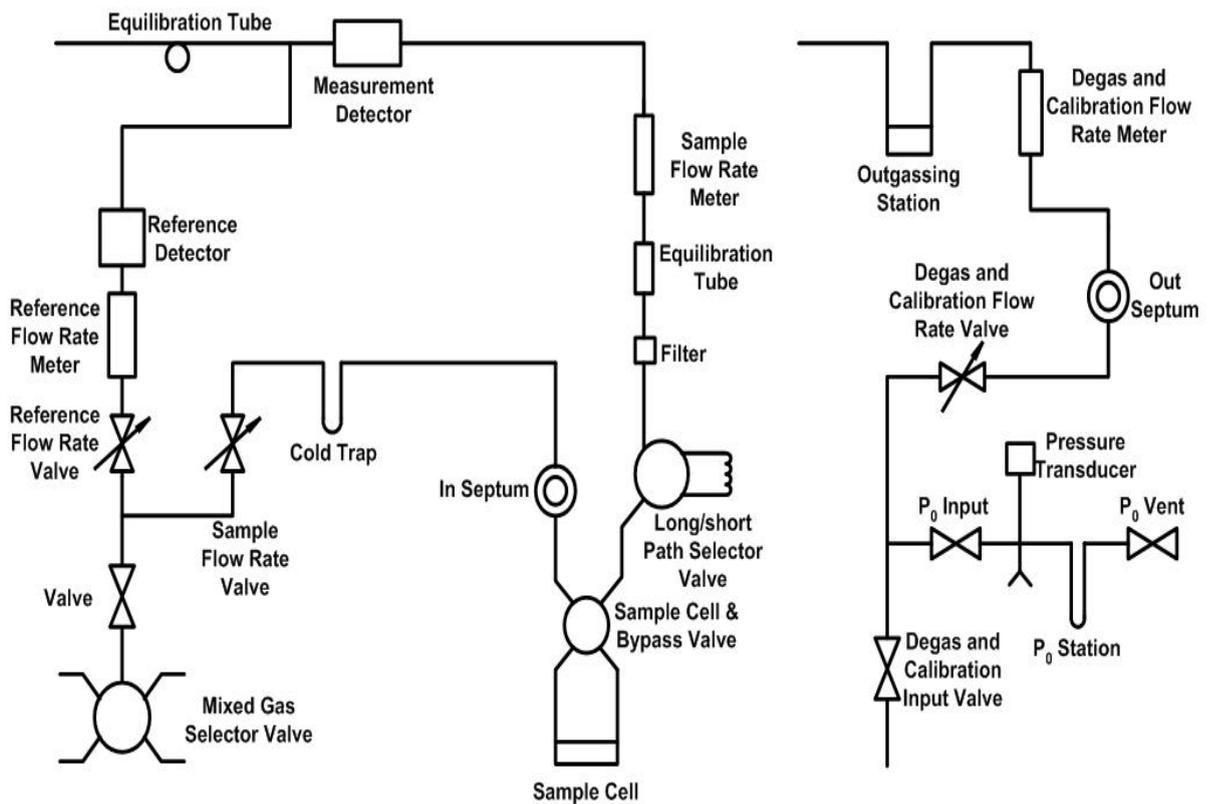


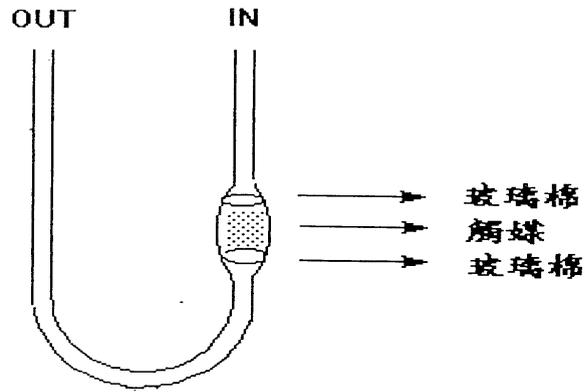
圖 2-1 B.E.T 儀器裝置圖

2.4.4. 氫氣之溫度程控還原測定

利用實驗室自行裝設的溫度程控還原儀 (Temperature Programmed Reduction ; TPR) 如圖 2-2 , 探討觸媒在由低溫到高溫時氫氣消耗的變化量。 實驗操作步驟如下 :

1. 量取 0.1 克觸媒 , 裝於 U 形管中 , 如圖 2-2(a) , 將 U 形管裝在加熱爐內 , 如圖 2-2(b)。
2. 通入氫氣 (40ml/min) , 在室溫下以每分鐘 5 之速率升溫至 500 , 持平 2 個小時再降溫 , 以將觸媒吸附的水分及觸媒上吸附之雜質氣體完全去除。
3. 降到室溫後 , 再轉換成混合氣 (H₂:Ar 壓力比=1:10) 以 30ml/min 通入 U 形管。
4. 升溫至 100 保持 10 分鐘 , 再以每分鐘 10 之速率升溫至 700 ; TCD 溫度為 100 , 偵測電流 80mA , 其訊號由記錄器記錄之。

(a)



(b)

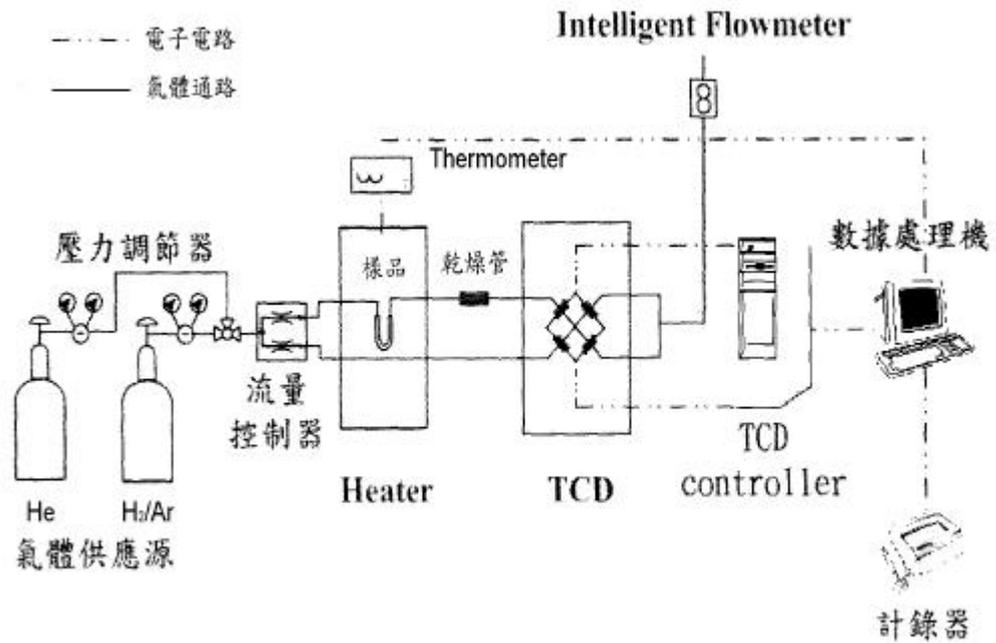


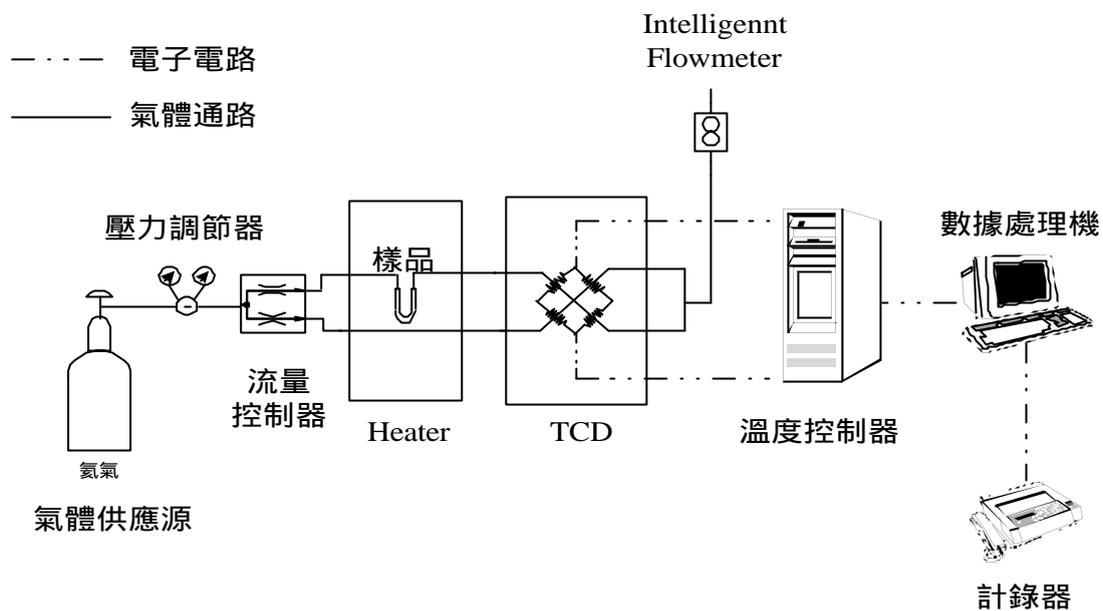
圖 2-2 (a) TPR 實驗裝填觸媒之 U 型管裝置圖

(b) TPR 儀器裝置圖

2.4.5. 觸媒酸性質的測定

利用本實驗自行裝設的溫度程控脫附儀 (Temperature Programmed Desorption), 如圖 2-3, 將吸附在觸媒上的鹼性氣體 (NH_3) 以升溫的程序脫附出來, 並以記錄器記錄之, 如此即可測得觸媒酸性的強弱, 及酸量的多寡; 實驗操作步驟如下:

1. 量取 0.1 克觸媒, 裝於 U 形管中, 如圖 2-2(a), 將 U 形管裝在加熱爐內, 如圖 2-3。
2. 通入氫氣 (40ml/min), 在室溫下以每分鐘 5 之速率升溫至 500 , 持平 2 個小時再降溫, 以將觸媒吸附的水份及雜質氣體完全去除。
3. 降到室溫後, 以脈衝方式注入 NH_3 , 每一次注入 10 ml, 共注入 30 次, 以確保 U 形管中的觸媒吸附氫氣達到飽和。
4. 升溫至 100 保持 10 分鐘, 再以每分鐘 10 之速率升溫至 600 , 保持於 600 2 小時直到脫去化學吸附氣體; TCD 溫度為 100 , 偵測電流 160mA, 其訊號由記錄器記錄之。



2.4.6. 金屬分散度的測定

要瞭解觸媒的催化作用，就必須估計這些金屬在結構中分散的情形，而測量金屬分散度最常用的是化學吸附方法。過程中必須利用氫氣將金屬離子還原成活性狀態（activated）的金屬顆粒，活化後的金屬表面原子，常能吸附一些氣體如（氫氣、氧氣、一氧化碳等）。這種過程就稱為化學吸附，由化學吸附的係數和測得的氣體消耗量，可算出觸媒的金屬分散度。實驗操作步驟如下：

1. 取 0.1 克的觸媒，裝置在 U 形管中載流氣體為氫氣（30ml/min），升溫至 110 ，持平 2 小時。

2. 拆下 U 形管，用橡皮墊塞住兩端，秤取精確的觸媒重量才能換算觸媒的金屬含量。
3. 裝回 U 形管，載流氣體改為氫氣 (30ml/min)，同時升溫至 370 ，持平 2 小時進行還原。
4. 然後將氫氣改換成氦氣，持平 1 小時，溫度、流速不變，除去物理吸附的氫氣。
5. 將溫度降至 0 ，並開始脈衝方式注入定量的一氧化碳直到吸附飽和，吸附的量由 TCD 紀錄。

金屬分散度的計算方式如下：

$$\text{分散度} = \left[\text{氣體吸附量 (mol)} \times \text{吸附係數} / \text{觸媒的金屬含量 (mol)} \right] \times 100\% \quad (\text{鎳對一氧化碳的吸收係數是 2})$$

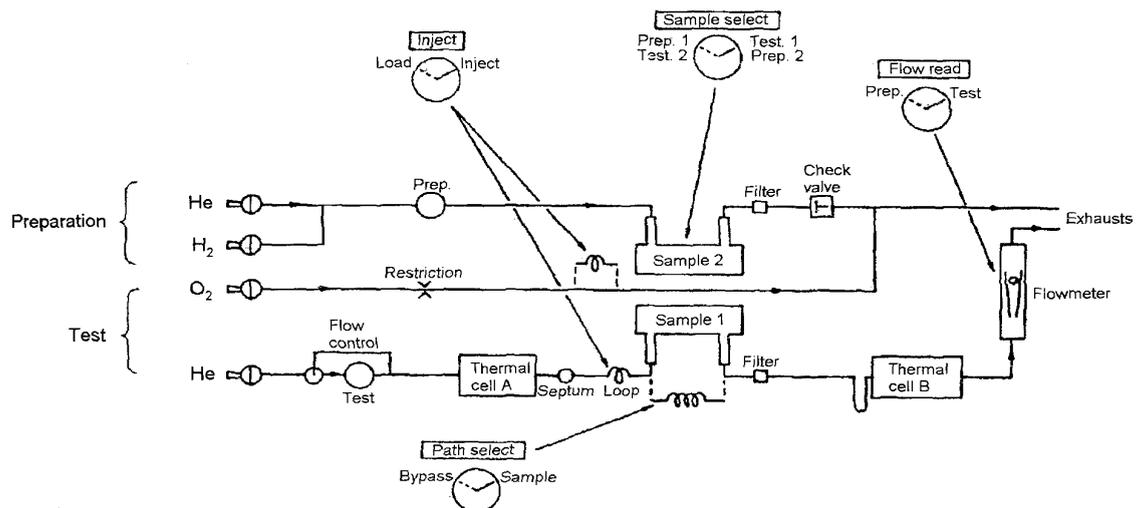
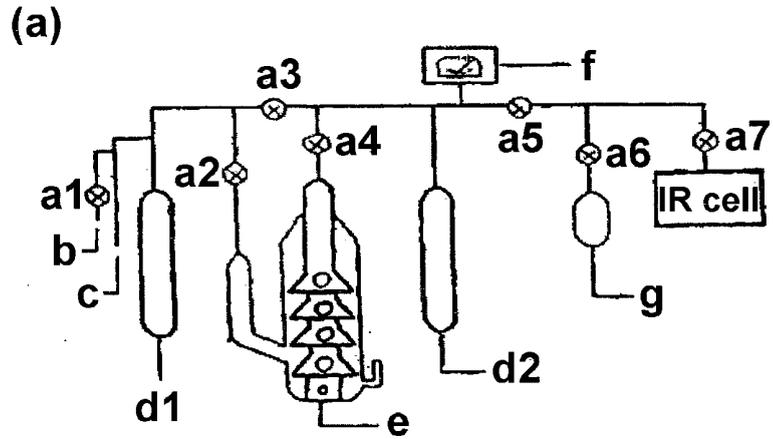


圖 2-4 脈衝式化學吸附儀

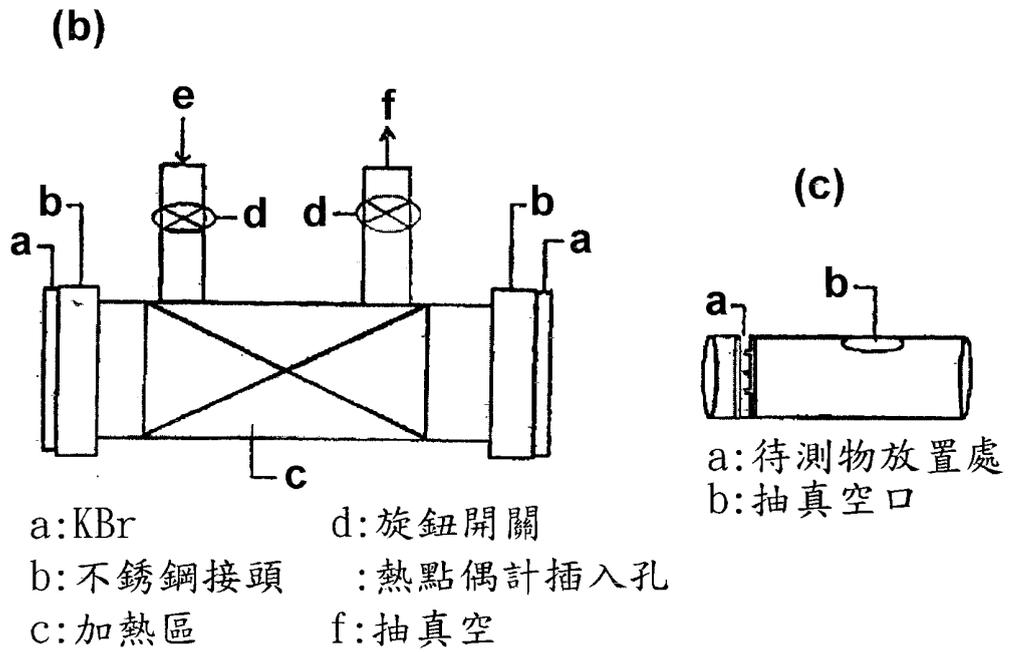
2.4.7. 酸性點的測定

利用固體之布朗斯特(Brönsted acid site)酸性點與路易士酸性點(Lewis acid site)會跟吡啶(pyridine)作用，形成 $\text{Py} \cdot \text{H}^+$ 跟 $\text{Py} \cdot \text{L}$ ，可以用真空系統（如圖 2-5）結合 IR 來觀察兩者的振動頻率，進而可以推論觸媒酸性點的種類，若在不同溫度脫附後，可由吸收波峰的強弱來得知酸性點的強度，實驗操作步驟如下：

1. 將觸媒與 KBr (1 : 10) 壓成薄片，置於樣品架上，再放入樣品槽，並於兩端不鏽鋼接頭外圍，纏繞橡皮循環水管，接上真空系統抽真空到 5×10^{-2} torr。
2. 抽真空的同時，將樣品槽升溫到 400 °C，維持兩小時進行前處理。然後降至室溫，掃描 IR 圖譜做背景值。
3. 在室溫下將吡啶蒸汽通入樣品槽與觸媒吸附，30 分鐘後再將系統抽真空到 5×10^{-2} torr. 以除去樣品槽內未吸附的吡啶，並掃描此時觸媒的 IR 圖譜。
4. 在真空下，將樣品槽升溫到 100 °C 維持 30 分鐘進行脫附，再降至室溫掃描 IR 圖譜，以相同步驟做 200 °C、300 °C、400 °C 的 IR 圖譜。



a: 調節閥 e: 擴散幫浦
 b: 洩壓口 f: 壓力計
 c: 幫浦 g: 試樣瓶
 d: 冷卻管



a: KBr d: 旋鈕開關
 b: 不銹鋼接頭 : 熱點偶計插入孔
 c: 加熱區 f: 抽真空

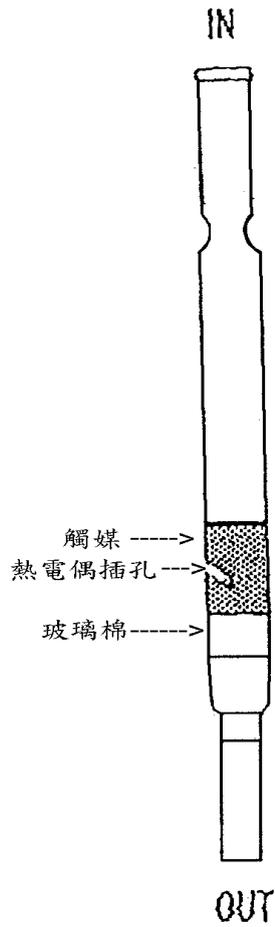
圖 2-5. (a) 真空系統裝置；(b) 樣品槽；(c) 樣品架

2.5 催化反應

2.5.1 固定床反應器

1. 將觸媒放置在玻璃管裝置中如圖 2-6 (a)
2. 利用固定床反應器進行前處理如圖 2-6(b)
3. 通氮氣，同時將反應器加熱至 400 ，以除去水分與雜質。
4. 關氮氣，通氫氣於 400 持平 2 小時，進行還原。
5. 還原 2 小時後降溫取出觸媒，放入高壓批次反應器進行氫化反應。

(a)



(b)

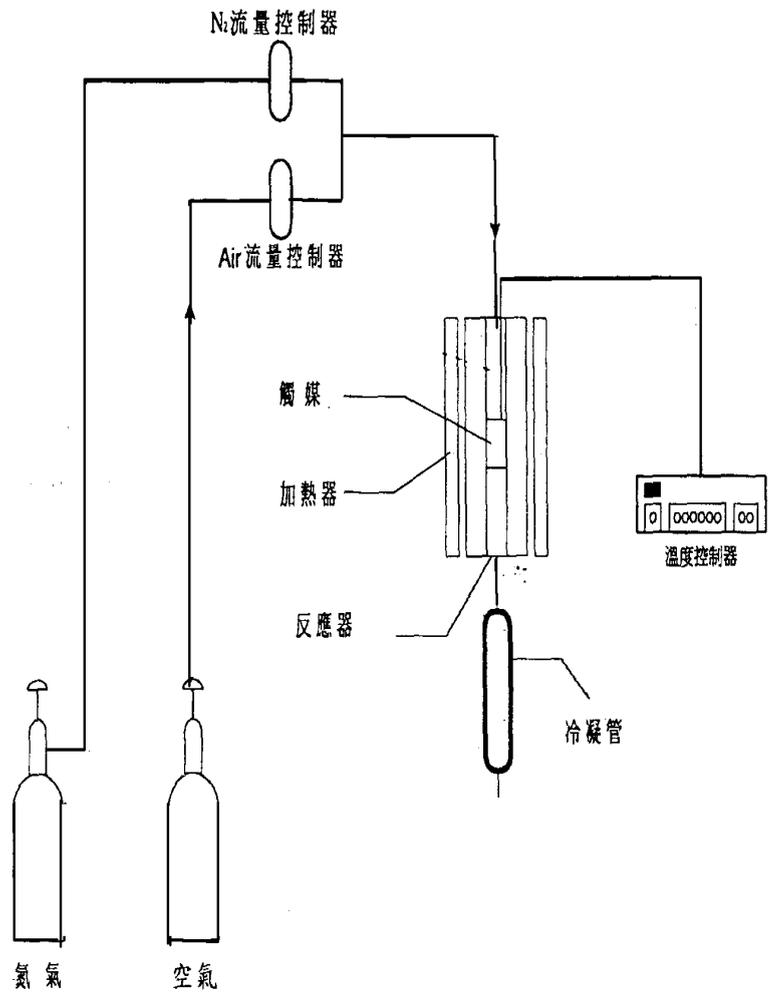


圖 2-6 (a) 反應管裝置圖

(b) 固定床反應器流程圖

2.5.2 高壓批次反應器²⁰

1. 取還原後觸媒 0.3 克，反應物環十二碳三烯 (t, t, c- 1, 5, 9-CDT) 1 ml 與溶劑甲基環己烷(methylcyclohexane) 60 ml 置入反應鋼瓶中如圖 2-7。
2. 將白金圓環放置反應鋼瓶上，架設反應裝置，套上加熱器並打開循環水，然後升溫至反應溫度。
3. 等到達反應溫度後，先通入氫氣並將壓力調至 10 bar，再由洩壓閥瓶將氫氣排出，重複此動作三次以確保反應時系統中沒有空氣存在，然後氫氣壓力調至 10 bar，設定攪拌速度並開始攪拌與計時。
4. 反應完成，收集產物以離心機離心後，利用 GC 進行分析如圖 2-8

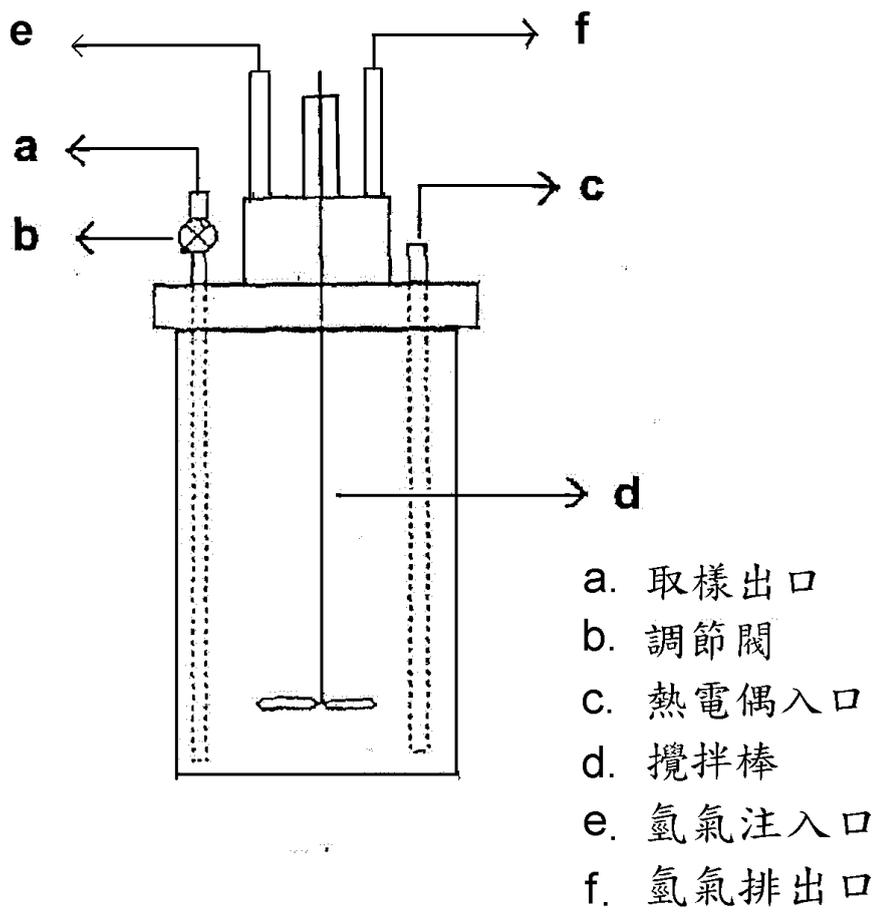


圖 2-7 催化反應器裝置圖

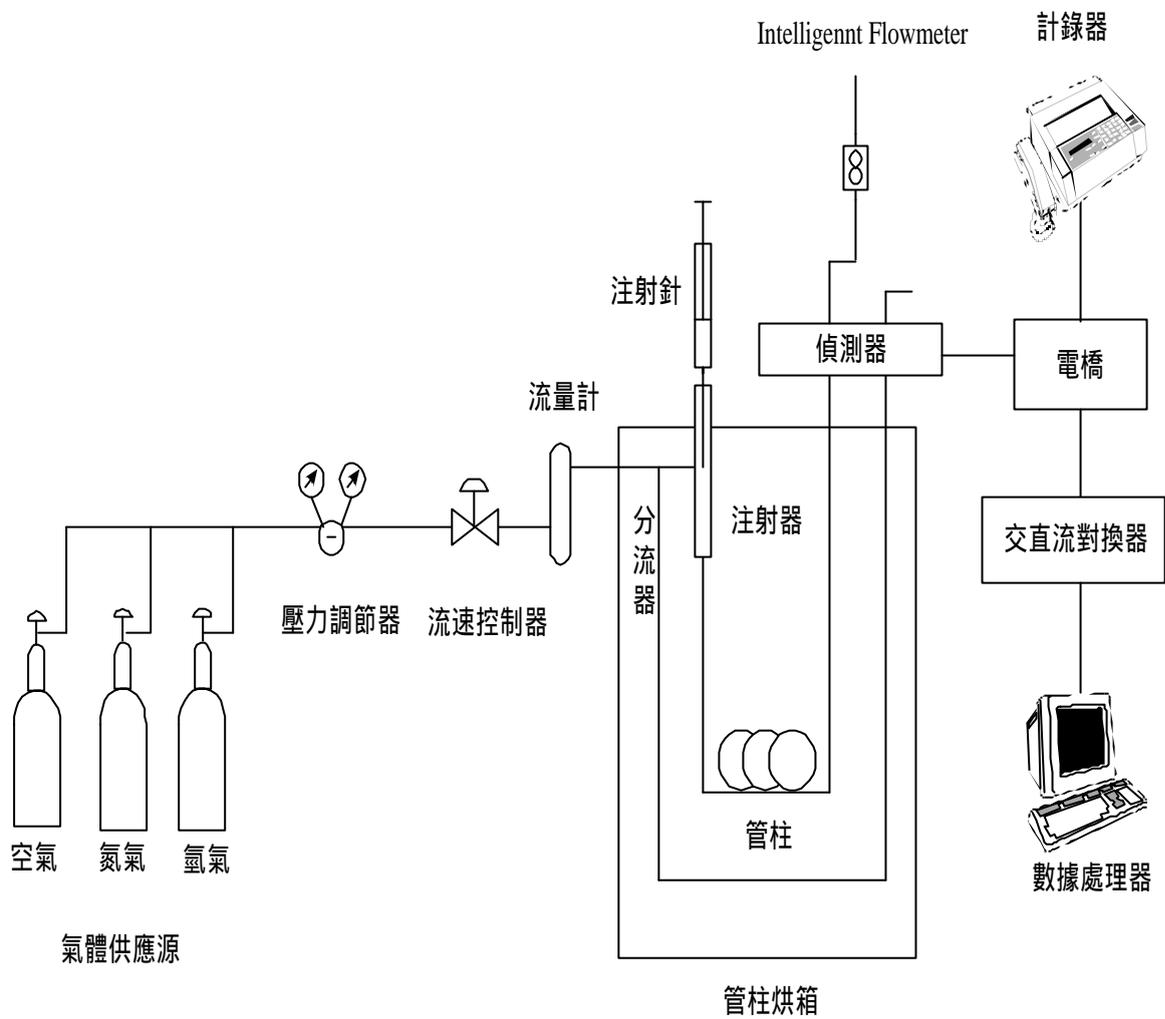


圖 2-8 氣相層析儀裝置圖

2.5.3 產物的鑑定

收集反應的產物密封保存，再送至國科會新竹貴儀中心，以 GC-MS 鑑定產物中所含的物質種類。本論文主要的目的是使大分子的反應物 t, t, c-1, 5, 9-CDT 在中孔型分子篩 (Ni/MCM-41) 中，直接被氫化成 CDE。主要產物為 CDE，副產物包括 CDD 及 CDA。

GC 分析條件及化合物滯留時間分別列於表 2.1. 及表 2.2.。圖 2-9 為各種反應後產物的 GC 圖譜。

表 2.1. GC 分析條件

HP 5890 Series II	
分離管柱	HP-FFAP (50m × 0.2mm × 0.33μm)
注射溫度	220
偵測器	FID
偵檢器溫度	220
載流氣體	氮氣
氣體流速	50ml/Min
爐體溫度	起始溫度：150 (5min)；升溫速率：5 /min 最終溫度：200 (5min)

表 2.2. 產物的分子量和 FID 靈敏度因數^a

反應物與產物 / 分子量	滯留時間 (Retention time)
t, t, c- 1,5,9- CDT 環十二碳三烯 / 162.26	9.847
CDD 環十二碳二烯 / 164	8.970、 9.162、 9.445
CDE 環十二碳一烯 / 166.30	8.705、 9.045
CDA 環十二烷 / 168.33	8.450

a: 碳氫化合物的靈敏度因數皆趨近於 1

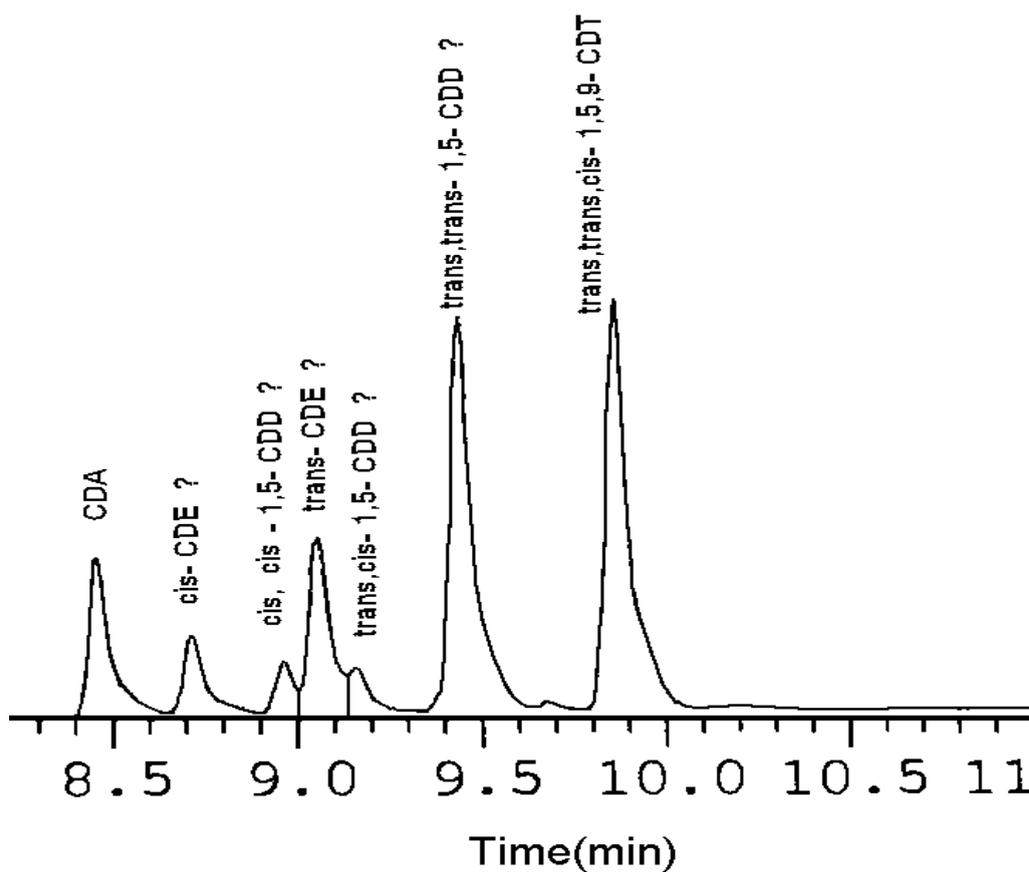


圖 2-9 GC 圖譜

2.5.4 流出效應(Leaching Effect)

在催化反應過程中含金屬活性中心的觸媒，對於反應物及溶劑可能會發生金屬脫去現象，這種現象稱之為流出效應。本實驗是以 t, t, c-1, 5, 9-CDT 為反應物、甲基環己烷為溶劑，探討 Ni(8%)/Si-MCM-41、Ni(15%)/Al-MCM-41(25)觸媒金屬脫去的效應。

實驗方法如下：

1. 將反應後之觸媒立即以過濾方式和反應溶液分離。須立即過濾的原因是，避免觸媒表面脫去的金屬又附著在觸媒上。
2. 過濾後之觸媒先烘乾 1 天，並以鍛燒相同之條件活化觸媒。
3. 秤取相同克數之觸媒，以相同的條件再次進行反應，探討再生觸媒之催化活性。

除了以催化反應探討觸媒的流出效應外，也同時鑑定再生觸媒的物理性質，包括 XRD、NH₃-TPD、H₂-TPR、BET 表面積及化學吸附等性質。

第三章 結果與討論

3.1. 觸媒的物理性質

3.1.1 觸媒的晶體測定

利用 X 射線繞射儀 (XRD) 探討晶格的結構。圖 3-1-1 為 Al-MCM-41(100) 的 XRD 圖譜，顯示鍛燒前後的觸媒皆具有明顯的 MCM-41 特徵波峰，分別是 (100)、(110)、(200)、(210) 所形成的波峰，代表著六角晶格排列的繞射面，與文獻報導相互吻合²¹。比較鍛燒前後的觸媒，發現 MCM-41 的結構經過鍛燒後，會因局部高熱，並產生晶格收縮現象^{22,23} (lattice contraction)，使得 MCM-41 的孔洞產生些許的收縮，這是因為鍛燒時的高熱會除去有機模板所造成的，雖然發生晶格收縮現象，在結構上仍能保持六角形孔洞排列，但在鍛燒溫度超過 850 時 MCM-41 的結構會產生崩解。

圖 3-1-2 中顯示 MCM-41 系列觸媒中，以純矽 MCM-41 的特徵波峰最明顯；而 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$ 及 100 時，特徵波峰較純矽 MCM-41 不明顯， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$ 時，MCM-41 的特徵波峰最不明顯。因此可知純矽 MCM-41 結構最完整， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$ 及 100 時，

MCM-41 結構較差, 而 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$ 時 MCM-41 結構最差由此顯示 MCM-41 系列觸媒隨結構中鋁含量的增加, 可能其晶格會漸趨崩解, 亦可能由於 XRD 之折射不同, 而非結構之破壞, 但六角形孔洞較不易受影響。

圖 3-1-3 所示為 Ni 金屬含浸在 MCM-41 系列的觸媒之 X R D 圖譜, 發現在含浸 Ni 金屬後, 觸媒的特徵波峰明顯的比未含浸時略微下降, 這顯示觸媒結構在含浸 Ni 金屬後造成結構規則性下降。

圖 3-1-4 為 MCM-41 系列觸媒大角度掃描的圖譜($2\theta=10^{\circ}\sim 100^{\circ}$)。在圖譜中發現每個觸媒樣品在 20° 的位置出現一寬波峰, 這是無定形的 SiO_2 的特徵波峰, 且含 Ni 金屬的 Si-MCM-41 與 Al-MCM-41 在 37° 、 43° 、 63° 、 75° 的位置出現氧化鎳的特徵波峰, 這些波峰代表的是 NiO 的型態結構^{24~26}。因為觸媒鍛燒過程中, 鍛燒的溫度是緩慢上升 ($0.25^{\circ}\text{C} / \text{min}$), 使得鎳金屬氧化較完全而形成 NiO, 而不易生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 與 Ni_2O_3 型態的結構。由此結果也證實了氫化反應前必須先將觸媒做還原動作, 讓氧化鎳還原成有活性的鎳金屬顆粒 (正 2 價變零價)。另外從 Ni/Si-MCM-41 與 Ni/Al-MCM-41 的圖譜比較, 可以發現 Ni/Si-MCM-41 的氧化鎳波峰強度略大於 Ni/Al-MCM-41 的波峰,

關於這一點，是跟鎳金屬是否良好的分散在觸媒上有關，在後面的穿透式電子顯微鏡、金屬分散度與氫氣 TPR 實驗中將可以得到更進一步的證實。

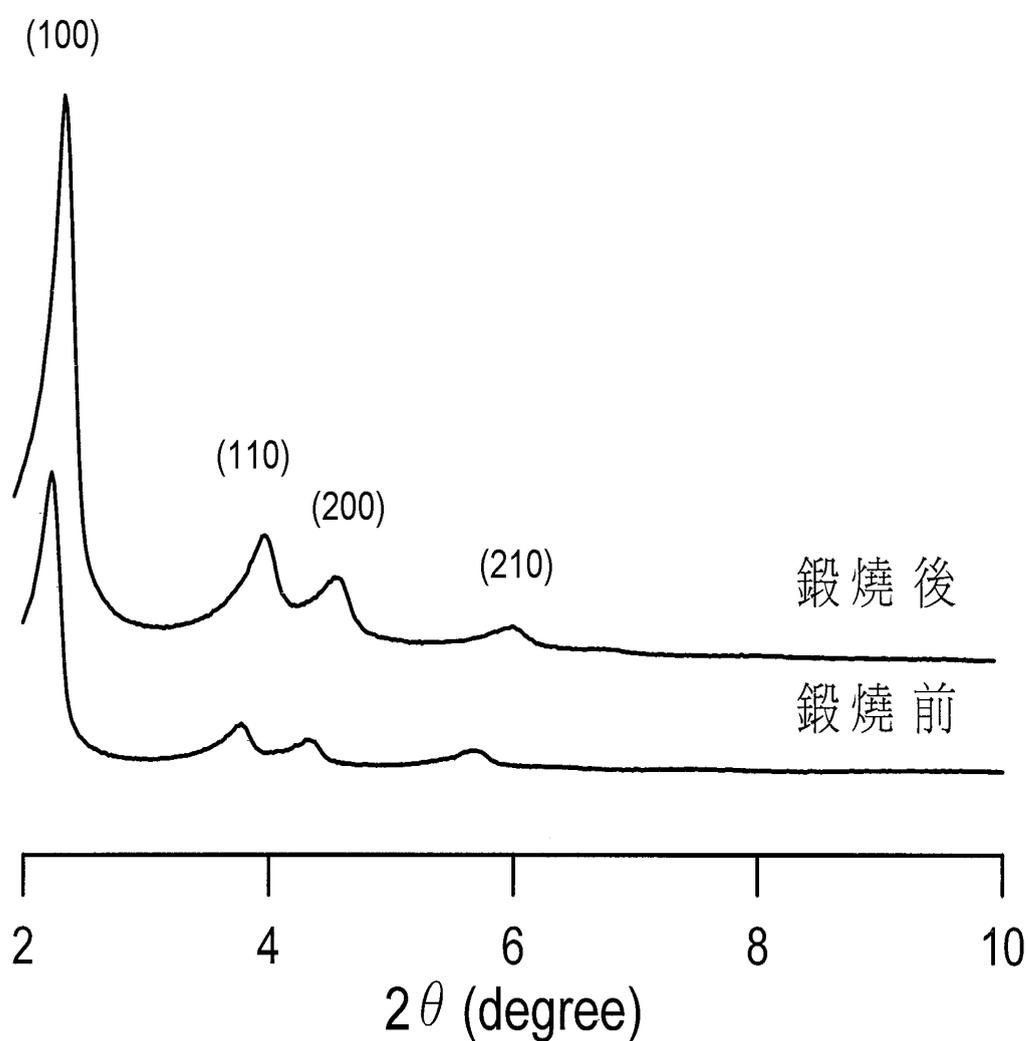


圖 3-1-1 Al-MCM-41 (100) 鍛燒前後的 XRD 粉末圖譜

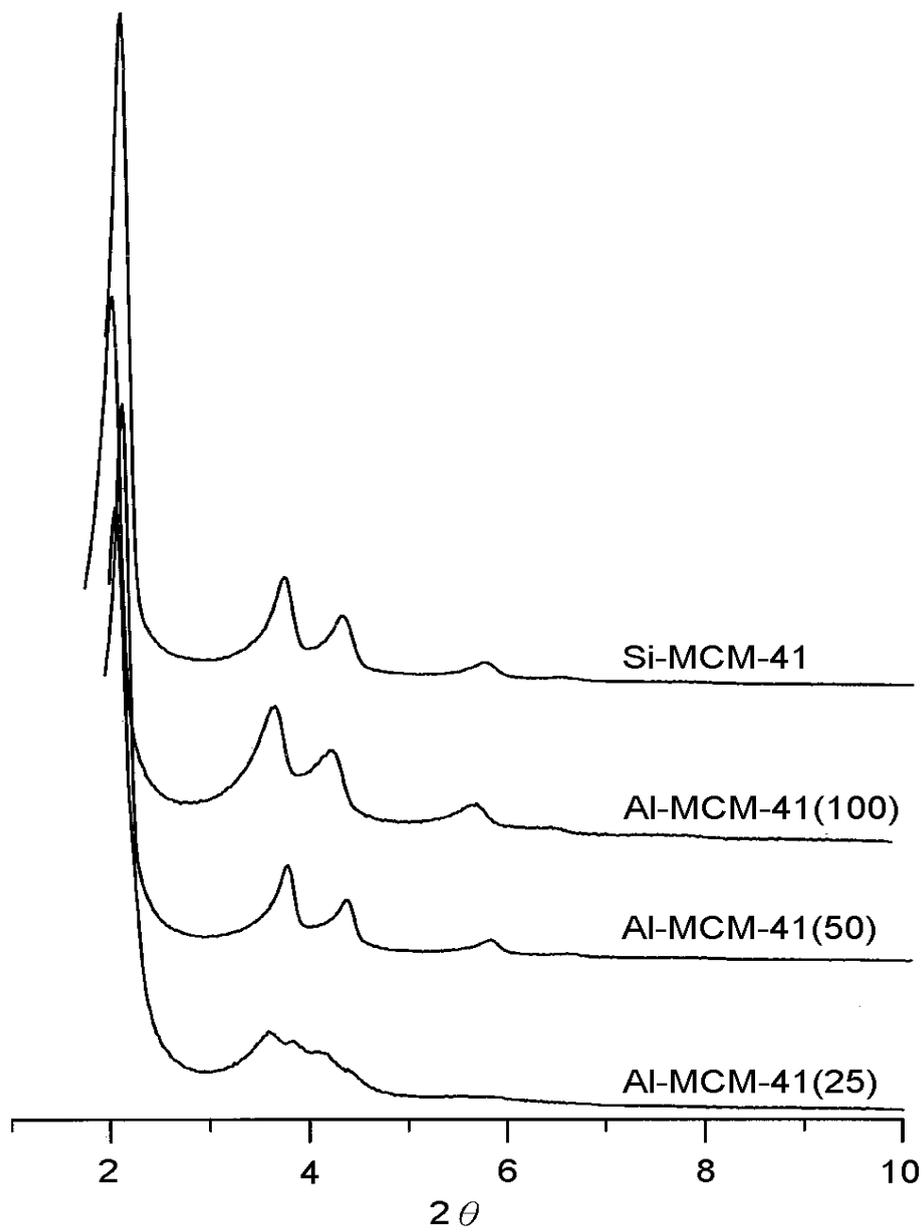


圖 3-1-2 Si -與 Al-MCM-41(X)之粉末 XRD 圖譜

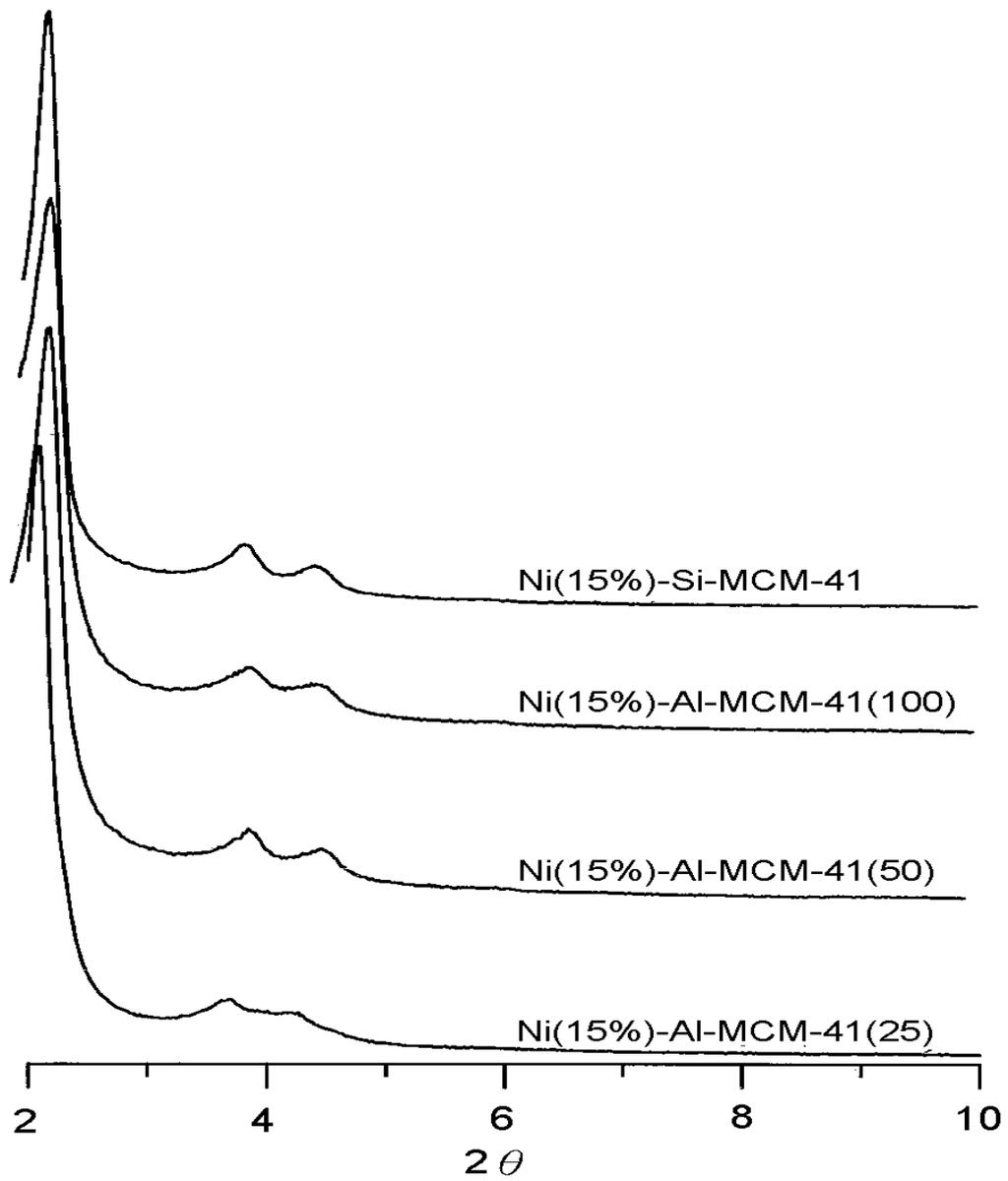


圖 3-1-3 Ni (15%)/Si 與 /Al-MCM-41(X)之粉末 XRD 圖譜

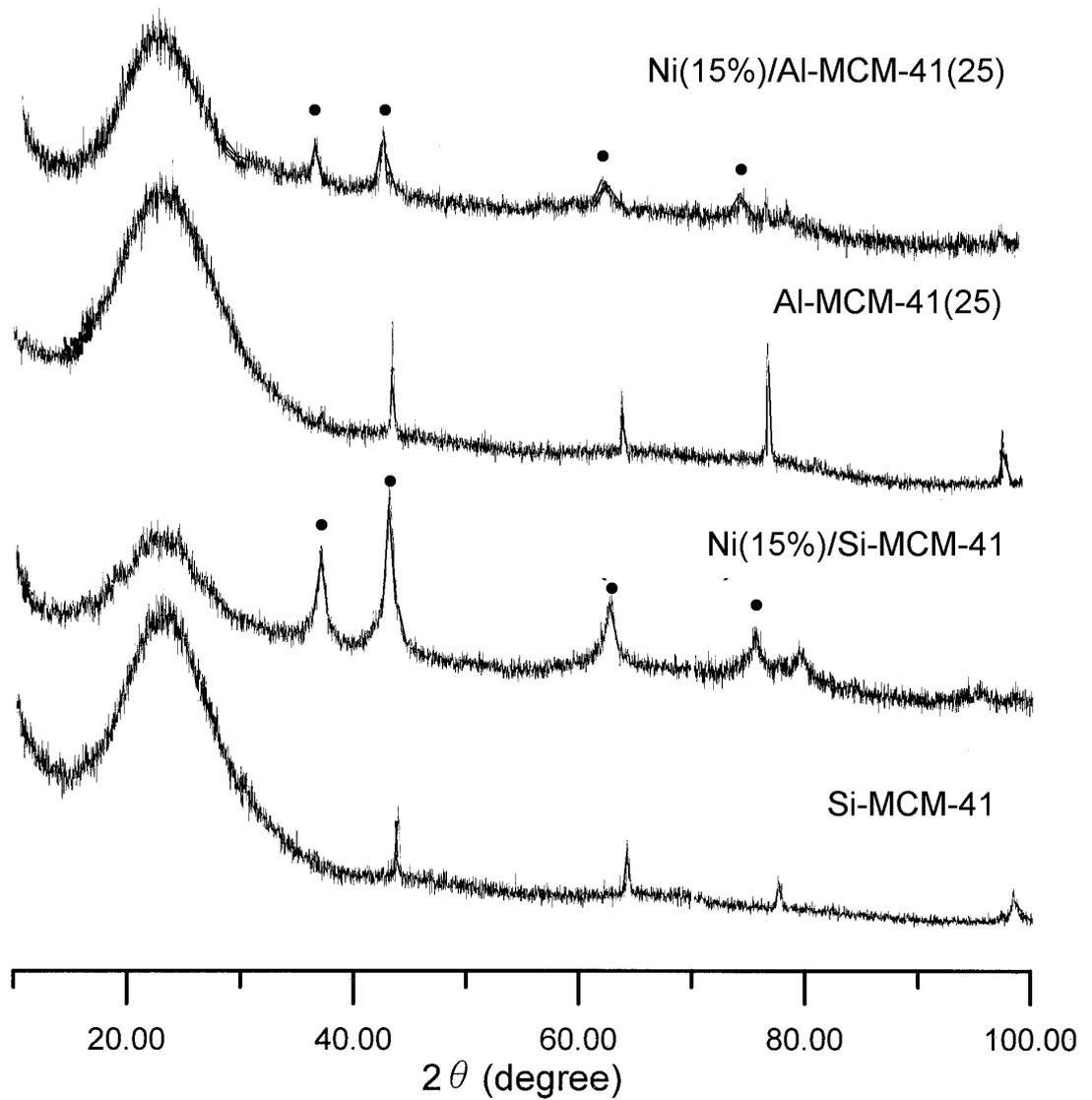


圖 3-1-4. 大角度之 MCM-41 系列粉末 XRD 圖譜。

標示 • 代表 NiO 之波峰。

3.1.2 ^{27}Al 及 ^{29}Si 的 NMR 圖譜

^{27}Al -NMR 圖譜可用以分析沸石結構中 Al 所處的環境。Al 通常是以四配位(54 ppm)或五配位(38 ppm)的形式鍵結在 MCM-41 的結構中，脫落在結構外的鋁則是以六配位(0 ppm)^{21,27}的形式存在。結構中的鋁以四配位的形式最安定，但在弱鹼/酸的作用下會產生五配位的鋁。五配位的鋁因為不夠安定，所以經過一段時間後會轉變成六配位的形式，使得結構中的鋁逐漸的脫出於結構外，此時 MCM-41 的結構仍能保持完整性不會崩解²⁷。

圖 3-1-5 比較 MCM-41 鍛燒前後的 ^{27}Al -NMR 圖譜，比較兩圖譜發現在未鍛燒前，Al 只出現在 50 ppm 附近，且訊號寬度很窄，這表示在未鍛燒前，Al 都是以四配位的形式存在於 MCM-41 的結構中。經鍛燒後，部分的鋁會出現在 0 ppm，少部分出現在 30 ppm，這表示鍛燒會使結構中少數的 Al 由四配位轉變成較不安定的五配位，因此產生了脫鋁現象，如此一來會破壞 MCM-41 結構的對稱性，使 MCM-41 的熱穩定性下降。圖 3-1-6 為不同矽鋁比之 Al-MCM-41 經鍛燒後的 ^{27}Al -NMR 圖譜。由圖可發現，不同矽鋁比之 Al-MCM-41 所產生六配位的鋁大致相同，因此 Al-MCM-41 由鍛燒後所產生的脫鋁現象和 MCM-41 的含鋁量並無直接的關係。

^{29}Si -NMR 可用以分析沸石結構中矽的鍵結情形，並可以間接了解 Al 與 Si 在結構中的鍵結狀態，通常矽在 NMR 圖譜中會有 5 種主要的波峰： Q^0 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 ，以通式表示為 $Q^n: \text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$ ，根據文獻報導，MCM-41 型分子篩的 ^{29}Si -NMR 圖譜通常出現 3 種共振波峰，即 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 。^{21,23}

圖 3-1-7 為鍛燒前後之 MCM-41 的 ^{29}Si -NMR 圖譜。圖譜上出現 3 種共振波峰 -90ppm、-100ppm、-110ppm 分別代表的是 Q^2 [$\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$]、 Q^3 [$\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$]、 Q^4 [$\text{Si}(\text{OSi})_4$]。當 MCM-41 鍛燒前， Q^3 、 Q^4 的波峰強度大致相同，顯示兩者皆為主要波峰；比較兩圖譜發現經鍛燒後 Q^4 強度增加， Q^3 強度大幅下降，這可能因為鍛燒後 MCM-41 觸媒表面上的 Si-OH 與 $(\text{SiO})_3\text{Si-OH}$ 發生脫水現象，亦可能是脫鋁現象所影響，使得部分結構重排並導致新的孔洞結構及表面結構。圖 3-1-8 為不同矽鋁比之 MCM-41 的 ^{29}Si -NMR 圖譜，每一個樣品皆呈現寬的波峰，且波峰位置相同。MCM-41 系列經鍛燒後，主要波峰以 Q^4 為主，並含有少量的 Q^3 。且 Si 在結構中的鍵結方式不會因為矽鋁比的不同而有明顯的改變。

圖 3-1-9 為不同 Ni 含量之 Si-MCM-41 經鍛燒後的 ^{29}Si -NMR 圖譜，在圖譜中發現隨著鎳含量的增加 Q^2 、 Q^3 強度會有些微的增加，

當 Ni 含量增加到 15% 時， Q^3 強度會些微下降，推測原因可能含量過多造成遮蔽現象。圖 3-1-10 為不同矽鋁比之 MCM-41 各含浸 15% Ni 金屬的 ^{29}Si -NMR 圖譜，圖中顯示 MCM-41 結構中同時含有鋁金屬和鎳金屬時， Q^3 強度會有較明顯的下降，當鋁含量增加時， Q^3 與 Q^4 強度會漸漸下降，這是因為過多的金屬含量和金屬分散不均勻所造成的遮蔽。關於這一點後面的 TEM 實驗與金屬分散度將到更進一步的證實。

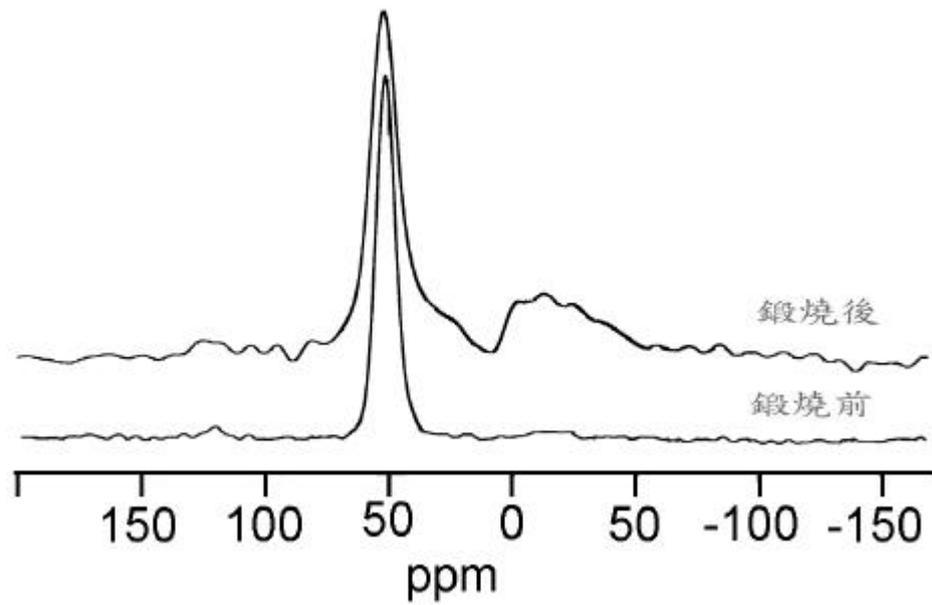


圖 3-1-5 Al-MCM-41(100) 鍛燒前後之 ^{27}Al -NMR 圖譜。

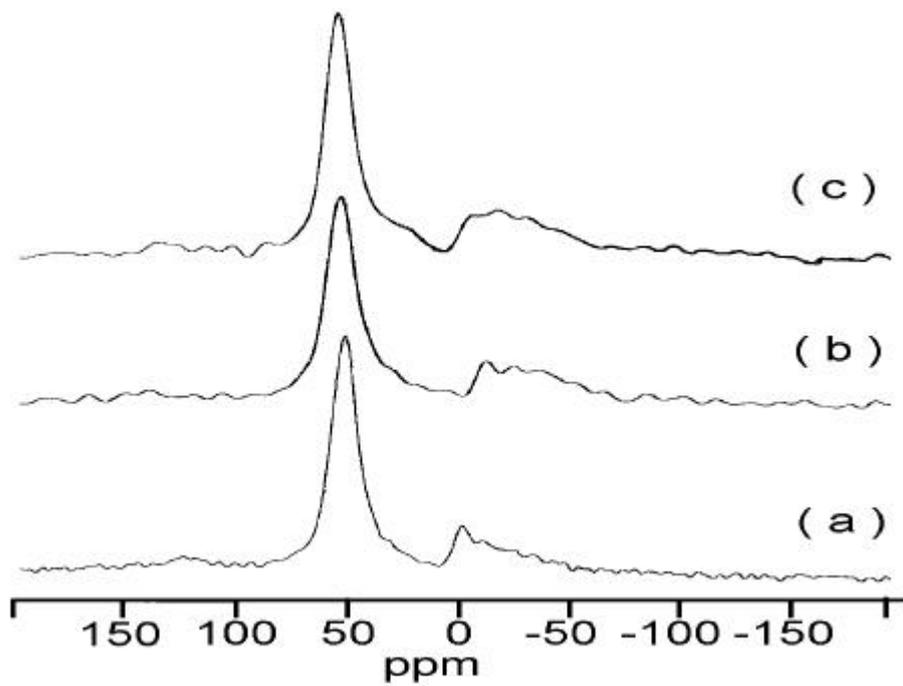


圖 3-1-6 Al-MCM-41 系列之 ^{27}Al -NMR 圖譜。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) 25; (b) 50; (c) 100 .

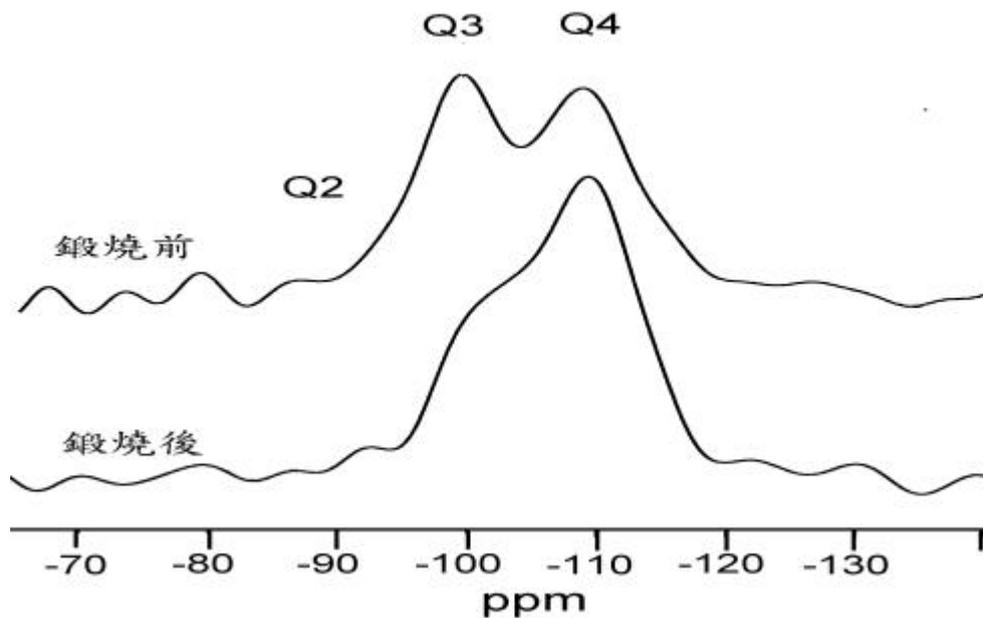


圖 3-1-7 Al-MCM-41(100) 鍛燒前後之 ^{29}Si -NMR 圖譜。

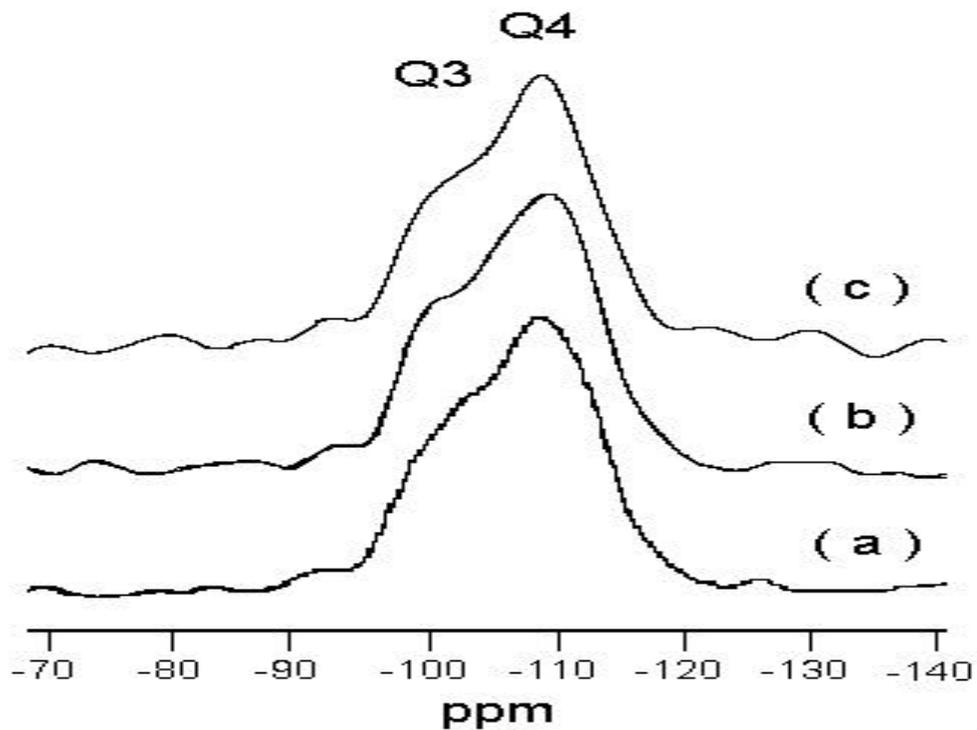


圖 3-1-8 Al-MCM-41 系列之 ^{29}Si -NMR 圖譜, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) 25; (b) 50; (c) 100 .

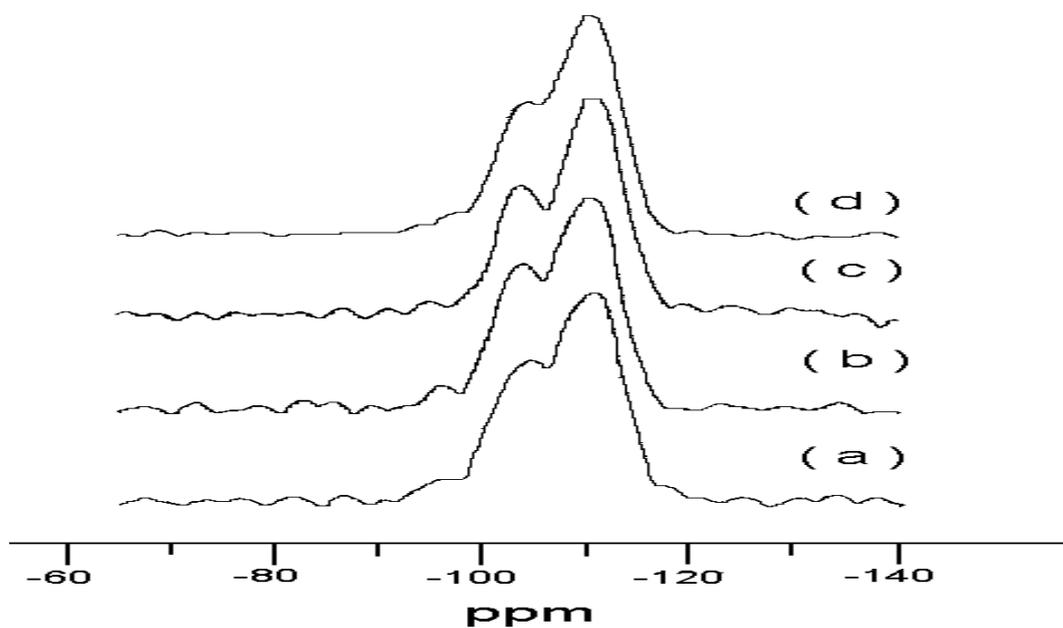


圖 3-1-9 Ni/Si-MCM-41 系列 ^{29}Si -NMR 圖譜 Ni 含量: (a) 15% ; (b) 8% ; (c) ; 4% ; (d) 2%.

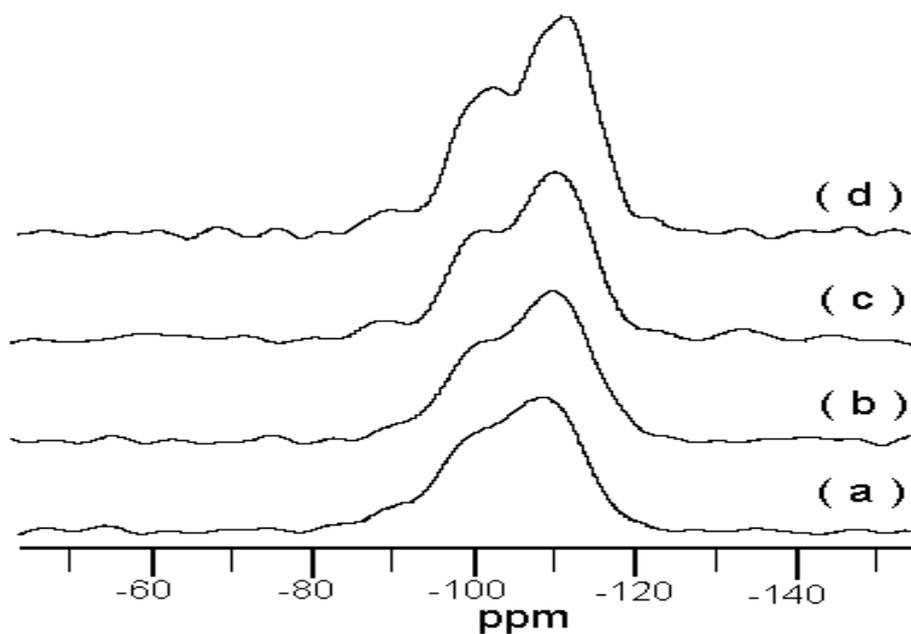


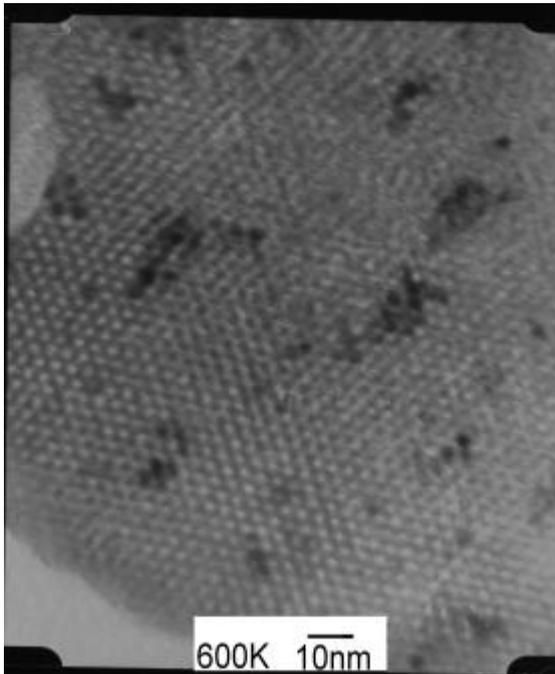
圖 3-1-10 Ni(15%)Al-MCM-41 系列 ^{29}Si -NMR 圖譜 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$ (a) 25 ; (b) 50 ; (c) 100 ; (d) Si-MCM-41 。

3.1.3. 穿透式電子顯微鏡的圖譜

利用超薄切片技術與穿透式電子顯微鏡來觀察觸媒的結構及金屬分散情形。圖 3-1-11 為 Ni(15%)/Al-MCM-41(25)與 Ni(15%)/Si-MCM-41 的結構圖，經由電子顯微鏡做繞射測定，得知兩種觸媒皆呈現六角晶格的規則排列。在圖中發現 Ni(15%)/Si-MCM-41 的結構比 Ni(15%)/Al-MCM-41(25)的結構較完整且排列較明顯，這是因為鋁的存在會造成觸媒結構性較差，這與 XRD 晶體測定的結果一致。

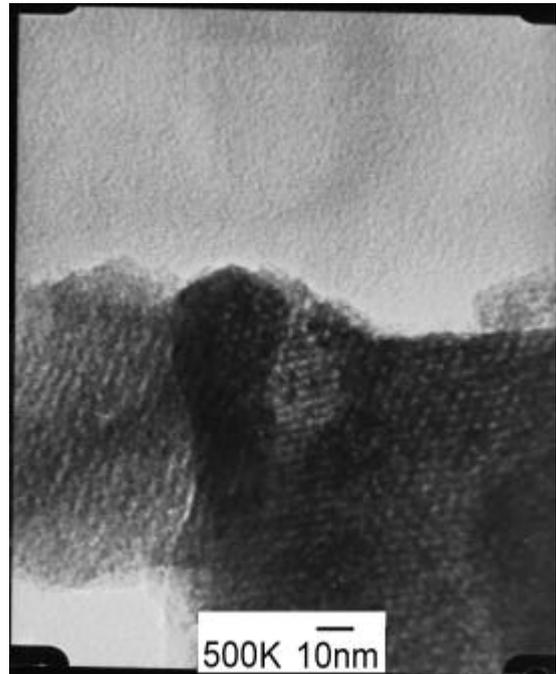
圖 3-1-12 為觸媒表面的鎳金屬分散情形，圖中顯示 Ni(15%)/Al-MCM-41(25) 與 Ni(15%)/Si-MCM-41 都有鎳金屬堆積的情形，堆積情況都嚴重，鎳金屬堆積的顆粒大小約為 10 20nm 不等，這些堆積的鎳金屬可能影響觸媒的孔洞以及催化反應的結果。

(a)



Ni(15%)/Si-MCM-41

(b)



Ni(15%)/Al-MCM-41(25)

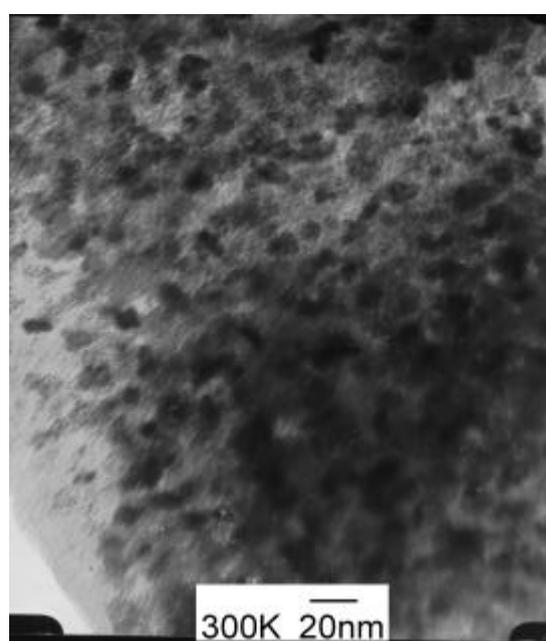
圖 3-1-11 觸媒之 TEM 圖。

(a)



Ni(15%)/Si-MCM-41

(b)



Ni(15%)/Al-MCM-41(25)

圖 3-1-12 觸媒表面之 TEM 圖

3.1.4 觸媒表面積以及金屬分散度

由於分子篩 MCM-41 系列具有多孔性，我們利用氮氣吸附儀 (BET) 測得他們的表面積。表 3.1 顯示具不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比之觸媒的表面積。得知在 MCM-41 分子篩系列中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比增加時，表面積則有增大的趨勢，因此其表面積會隨鋁含量的增加而減少。其中以未含鋁金屬之 Si-MCM-41 表面積最大，約為 $1001 \text{ m}^2/\text{g}$ ；以 Al-MCM-41(25) 表面積最小約為 $900 \text{ m}^2/\text{g}$ 。這是因為鋁含量越多，MCM-41 的結構越不完整，使得部分結構崩解。在表中也發現含浸 Ni 金屬後以 Ni/Si-MCM-41 的表面積為最大，約為 $946 \text{ m}^2/\text{g}$ ，又以 Ni/Al-MCM-41(25) 的表面積最小，約為 $834 \text{ m}^2/\text{g}$ ，含浸 Ni 金屬後，Ni/MCM-41 系列觸媒的表面積又明顯下降了許多，這也顯示了含浸 Ni 金屬使得 MCM-41 的結構較不完整，導致表面積下降。

鎳金屬分散度通常是利用一氧化碳或氫氣以化學吸附方式來測量，經還原後的鎳金屬顆粒在低溫下便能與一氧化碳發生化學吸附。如表 3.1. 所示，所得到的一氧化碳吸附量會隨著鎳含量的增加而增加，但含量增加到 15% 的時候卻發現吸附量大幅下降。這顯示金屬含量已經過多，造成鎳金屬的堆積，使的金屬分散度明顯下降。相同的情形也在 Ni(15%)/Al-MCM-41 系列發生，鋁含量越高的 MCM-41 其鎳金屬分散

度下降的情形更為嚴重，由 TEM 的照片中我們可以得到印證（圖 3-1-12）。

表 3.1. 觸媒表面積與金屬分散度 $a=2/\sqrt{3} \times d_{100}$

觸媒種類	表面積 (m^2/g)	分散度 (%)	CO 吸附量 ($\mu\text{mol}/\text{g}$)	d_{100} (\AA)	a (\AA)
Si-MCM-41	1001	-----	-----	40.8	47.2
Al-MCM-41(100)	975	-----	-----	36.4	42.0
Al-MCM-41(50)	919	-----	-----	39.0	45.1
Al-MCM-41(25)	900	-----	-----	42.4	48.9
Ni(2%)Si-MCM-41	978	71.4	116.8	-----	-----
Ni(4%)Si-MCM-41	961	68.2	224.4	-----	-----
Ni(8%)Si-MCM-41	948	60.5	382.1	38.4	44.3
Ni(15%)Si-MCM-41	946	23.0	254.0	39.7	45.9
Ni(15%)Al-MCM-41(100)	890	22.6	250.5	38.4	44.3
Ni(15%)Al-MCM-41(50)	863	19.4	215.1	37.7	43.5
Ni(15%)Al-MCM-41(25)	834	16.4	180.4	42.0	48.5

3.1.5 觸媒的還原性質

圖 3-1-13 為不同鎳含量之 Si-MCM-41 的 H₂-TPR 圖譜。圖譜中，在 310°C 與 540°C 會出現兩個還原波峰^{28,30}，波峰面積會隨鎳含量的增加而增加。當鎳含量越少時，金屬越容易存在管壁中，不易被氫氣還原，所以還原溫度會隨著鎳含量減少而增高。圖中 Ni(15%)/Si-MCM-41 在 310°C 出現明顯的還原波峰，這代表有過多的鎳金屬分散且堆積在觸媒表面上，由 TEM 照片證實鎳金屬堆積在觸媒表面，且大小約 10-20nm，所以表面上的鎳金屬容易在較低溫度時被還原。

圖 3-1-14 顯示，不同矽鋁比的 Ni(15%)/MCM-41 觸媒之 H₂-TPR 圖譜。所有觸媒皆呈現兩個波峰，且波峰總面積大致相同，這表示結構中鎳金屬含量相當接近。圖譜中發現低溫還原的波峰隨著矽鋁比的減小而逐漸變小，這是因為矽鋁比越小結構越差，造成表面的氧化鎳堆積更嚴重，偵測到觸媒表面的鎳金屬還原波峰就會越小；除此之外低溫還原溫度也會隨著鋁含量的增加而增加，因為含浸鎳金屬時可能會產生 Ni-Al 的合金使還原溫度提高²⁹。觸媒中的氧化鎳沒有良好的分布在觸媒表面上，這一點可以從 TEM 圖與金屬分散度得到印證。

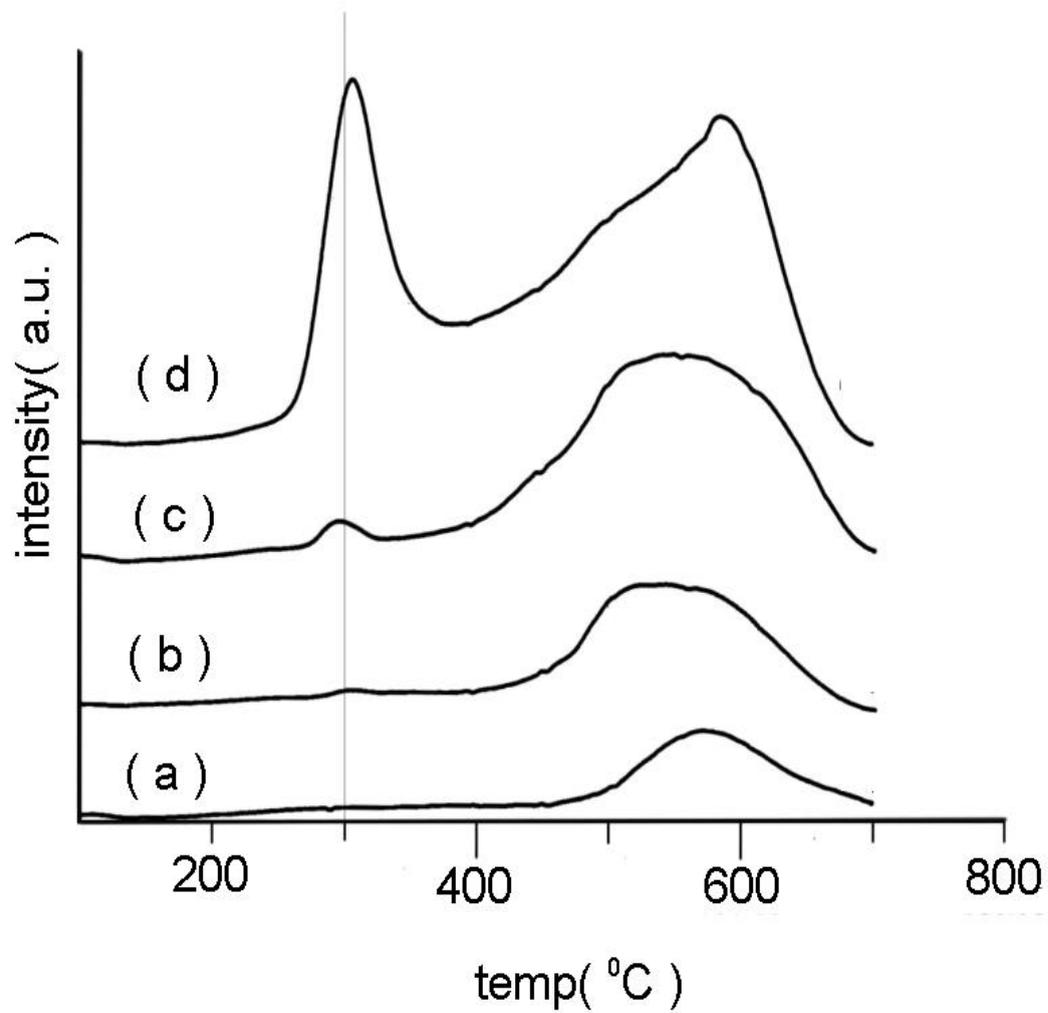


圖 3-1-13. H₂-TPR 圖譜 , (a) Ni(2%)/Si-MCM-41; (b) Ni(4%)/Si-MCM-41
 (c) Ni(8%)/Si-MCM-41; (d) Ni(15%)/
 Si-MCM-41。

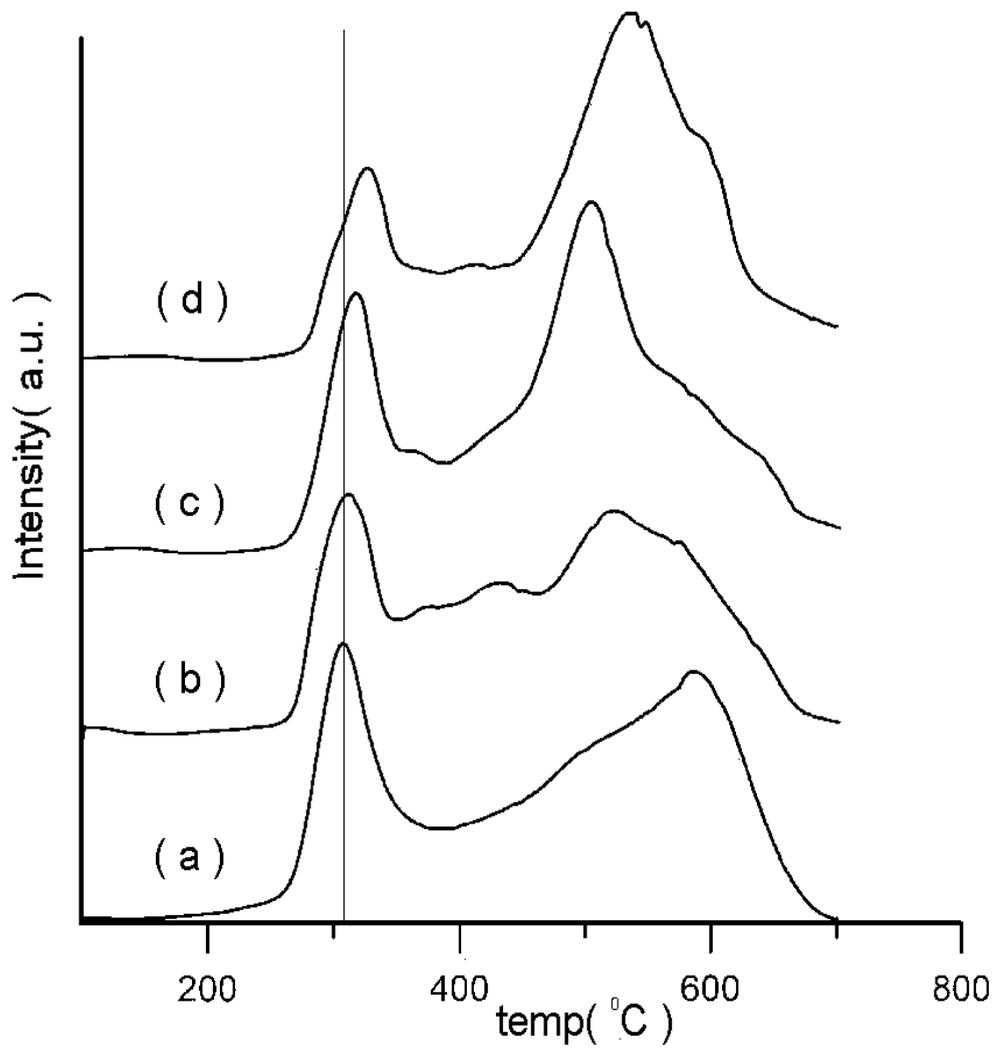


圖 3-1-14. H₂-TPR 圖 譜 , (a) Ni(15%)/Si-MCM-41;
 (b) Ni(15%)/Al-MCM-41(100) (c) Ni(15%)/Al-MCM-41(50);
 (d) Ni(15%)/ Al-MCM-41(25)。

3.1.6. 觸媒酸性質

觸媒酸性質的測定包括酸強度與酸量。酸強度乃是對鹼性物質進行化學吸附的能力，換言之，是指使吸附的電中性鹼變成共軛酸形式之能力，而酸量則表示單位重量或單位表面積的固體酸擁有的酸性點(acid site)數目或毫莫爾數。氨是鹼性氣體，具有一未配位電子對，可用來吸附在觸媒的酸性點上。強酸性點比弱酸性點穩定且較不易被脫出，因此從觸媒脫附的溫度與鹼分子的數量可用來判斷酸強度與酸量。通常將圖譜的波型以 300 °C 區分為二：300 °C 以下為 L-Peak(Low temperature Peak)，300 °C 以上為 H-Peak(High temperature Peak)²³。

圖 3-1-15 為不同矽鋁比之 MCM-41 觸媒的氨 TPD 圖，以酸量而言，其順序為：Al-MCM-41(25)>(50)>(100)>Si-MCM-41。當 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫爾比越小時，酸量越大，這是因為鋁原子數目增多，相對其所接受的電子數也會增加；而 Si-MCM-41 在圖中也有脫附訊號的產生，吸附氨總量為 0.14 mmol/g，這些酸性點是因為結構中矽醇基所造成的。觸媒之酸量列於表 3.2.。

圖 3-1-16 為 Ni(15%)/MCM-41 之不同矽鋁比的氨 TPD 圖，圖中顯示，含浸鎳金屬的 MCM-41 觸媒其酸量會大於未含浸的觸媒，

也發現 200°C 的波峰面積、高度有明顯的增加，表示在結構中的鎳使得觸媒增加酸性性質。圖 3-1-17 呈現不同含鎳量的 Si-MCM-41 之 TPD 圖譜，獲知當鎳含量增加時 200°C 的波峰面積呈現變大的趨勢，但是含鎳 15% 的觸媒卻出現面積減少的現象、這是因為過多的金屬含量會造成金屬分散不均勻，產生金屬堆積現象，使得酸量無法隨鎳含量增加而增加。

表 3.2. 各種觸媒之酸量

觸媒名稱	酸量(mmol/g)
Si-MCM-41	0.14
Al-MCM-41(100)	0.36
Al-MCM-41(50)	0.46
Al-MCM-41(25)	0.50
Ni(2%)/Si-MCM-41	0.23
Ni(4%)/Si-MCM-41	0.33
Ni(8%)/Si-MCM-41	0.38
Ni(15%)/Si-MCM-41	0.35
Ni(15%)/Al-MCM-41(100)	0.41
Ni(15%)/Al-MCM-41(50)	0.49
Ni(15%)/Al-MCM-41(25)	0.53

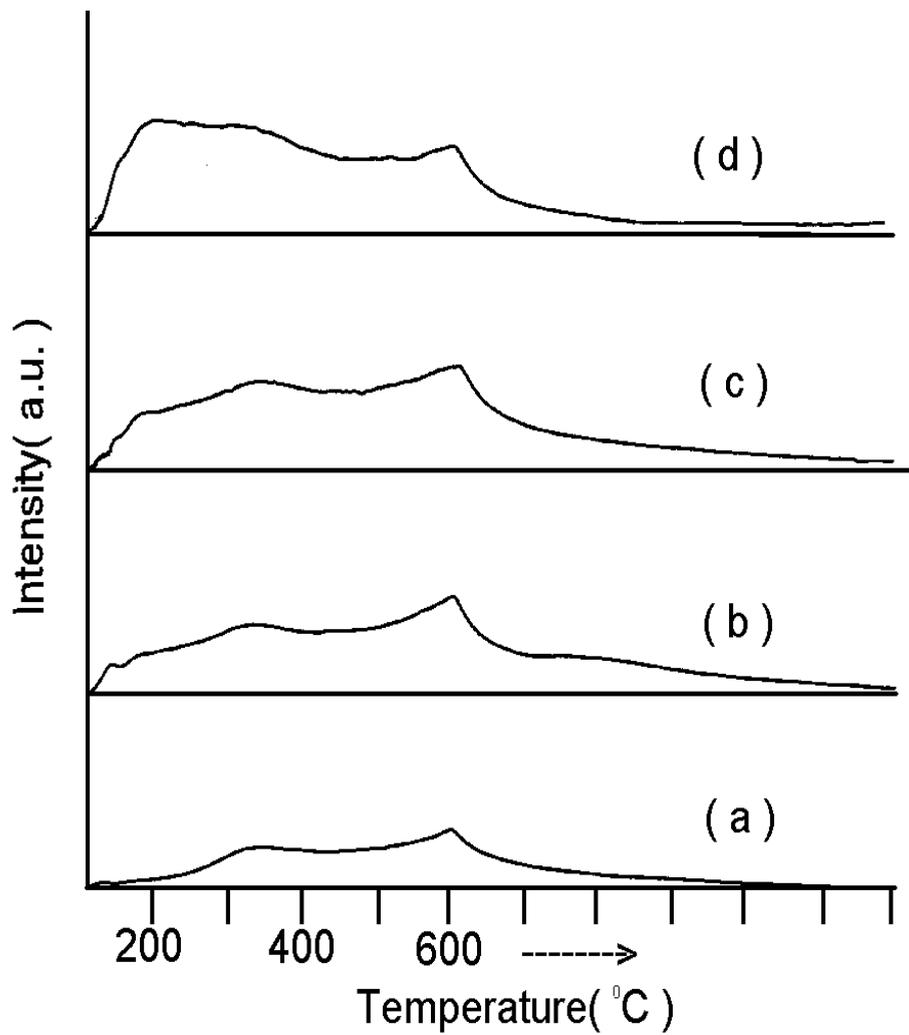


圖 3-1-15. 不同矽鋁比的 MCM-41 觸媒之 NH₃-TPD 圖譜，(a) Si-MCM-41; (b) Al-MCM-41(100); (c) Al-MCM-41(50) (d) Al-MCM-41(25)。

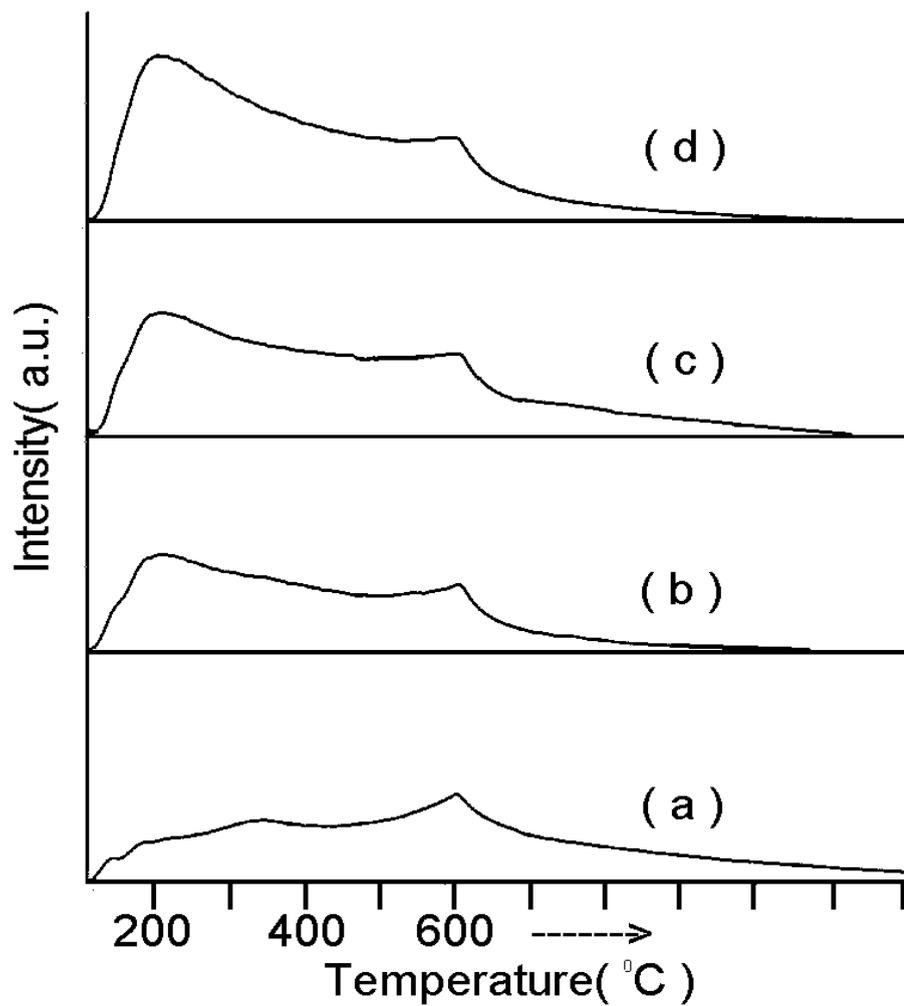


圖 3-1-16. 不同矽鋁比的 Ni(15%)/MCM-41 觸媒之 NH₃-TPD 圖譜，
(a) Ni(15%)/Si-MCM-41; (b) Ni(15%)/Al-MCM-41(100); (c)
Ni(15%)/Al-MCM-41(50); (d) Ni(15%)/Al-MCM-41(25)。

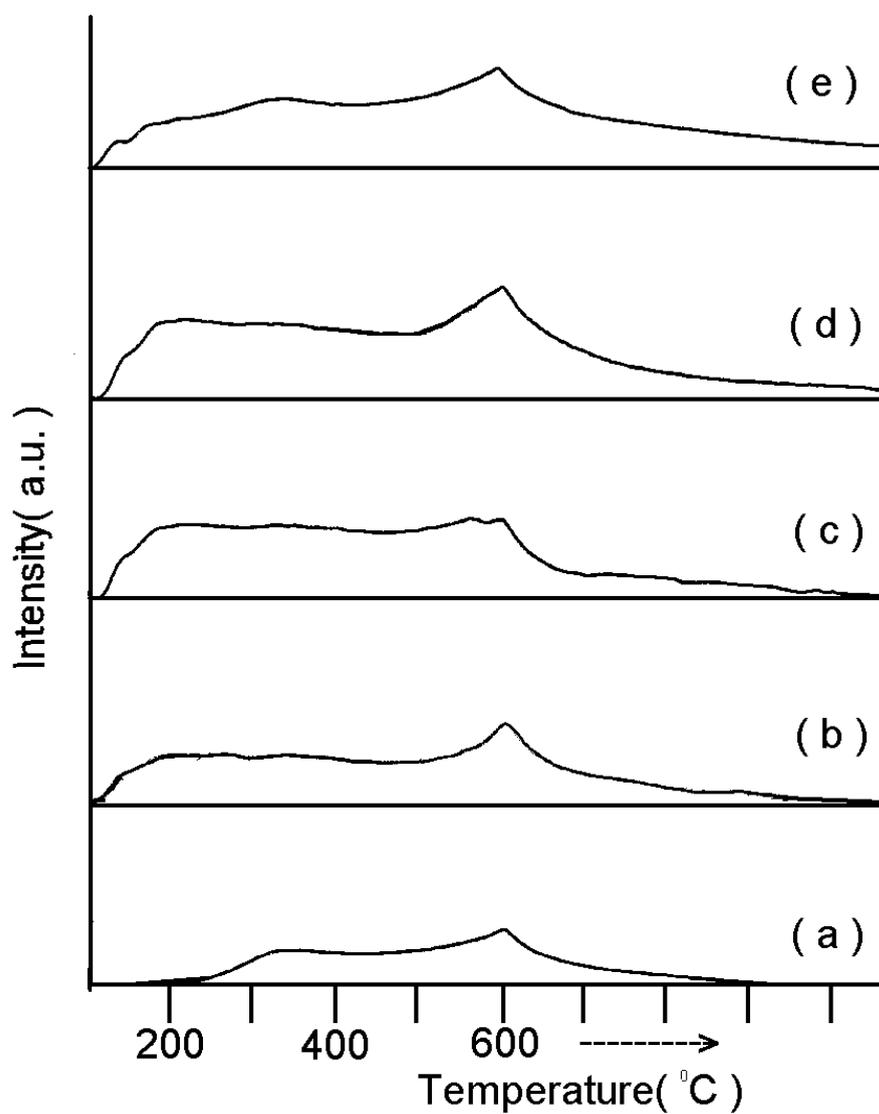


圖 3-1-17. 不同 Ni 含量的 Si-MCM-41 觸媒之 NH_3 -TPD 圖譜 , (a) Si-MCM-41; (b) Ni(2%)/Si-MCM-41; (c) Ni(4%)/Si-MCM-41; (d) Ni(8%)/Si-MCM-41; (e) Ni(15%)/Si-MCM-41。

3.1.7. FT-IR 與吡啶(pyridine)-FTIR 之測定

圖 3-1-18 顯示鍛燒前後的 MCM-41 系列之 IR 圖譜，發現鍛燒前的 MCM-41 在 2924 cm^{-1} 、 2853 cm^{-1} 及 1468 cm^{-1} 會有吸收波峰的出現，而觸媒經鍛燒後，這些吸收波峰便消失，藉以判斷有機模板是否完全去除³¹。

圖中(b)、(c)、(d)、(e) 可以觀察到 960 cm^{-1} 有一相同訊號，強但度不一。文獻報導指出此震動波峰為 SiO_4 之振動波峰³²，圖譜中顯示結構的金屬量越多時，訊號越微弱，亦表示金屬遮蔽現象或結構損壞較嚴重，關於這一點可以由 XRD、NMR 得到印證。

利用觸媒吸附吡啶的 FT-IR 圖譜測定 Ni/Si-MCM-41 與 Ni/Al-MCM-41 酸性點的種類和強度。圖 3-1-19 為 Ni(15%)/Si-MCM-41 與 Ni(15%)/Al-MCM-41(25)在 25°C 時吸附吡啶以及在不同溫度下脫附的 FT-IR 圖譜。這兩種觸媒在 25°C 吸附吡啶的波峰位置大致相同，分別是 1595 cm^{-1} 處吡啶與矽醇基氫鍵的吸收峰； 1490 cm^{-1} 處布朗斯特與路易士酸性點的吸附；以及 1450 cm^{-1} 處路易士酸性點的吸附。圖譜上顯示 1540 cm^{-1} 處（布朗斯特酸性點）沒有吸收峰，表示觸媒中的酸性是由路易士酸性點所提供，這是因為在鍛燒過程中布朗斯特酸性點會因高熱而轉變成路易士酸性點。當

吸附？啖的兩種觸媒在 100°C、200°C 時，1450 cm^{-1} 與 1490 cm^{-1} 的路易士酸性點吸收峰都還存在，但強度明顯下降許多。而溫度升到 300°C 時只剩下微弱的 1450 cm^{-1} 吸收峰，溫度到達 400°C 時吸收峰的訊號幾乎完全消失，這與 NH_3 -TPD 圖譜中 Ni 金屬脫附氨的溫度大致相同，亦表示觸媒不具有任何強的路易士酸性點。

另外值得注意的是 1595 cm^{-1} 處的矽醇基吸收波峰，在 Ni(15%)/Si-MCM-41 的圖譜上，發現升溫到 400°C 時波峰才完全消失，而這個吸收峰在 Ni(15%)/Al-MCM-41(25)上卻不明顯。這個現象可以用 Ni(15%)/MCM-41 系列之 NMR 圖譜來解釋， Q^3 波峰隨鋁含量增加而變小，顯示結構中的矽醇基容易被鋁和鎳所影響，因此得到此現象的印證。

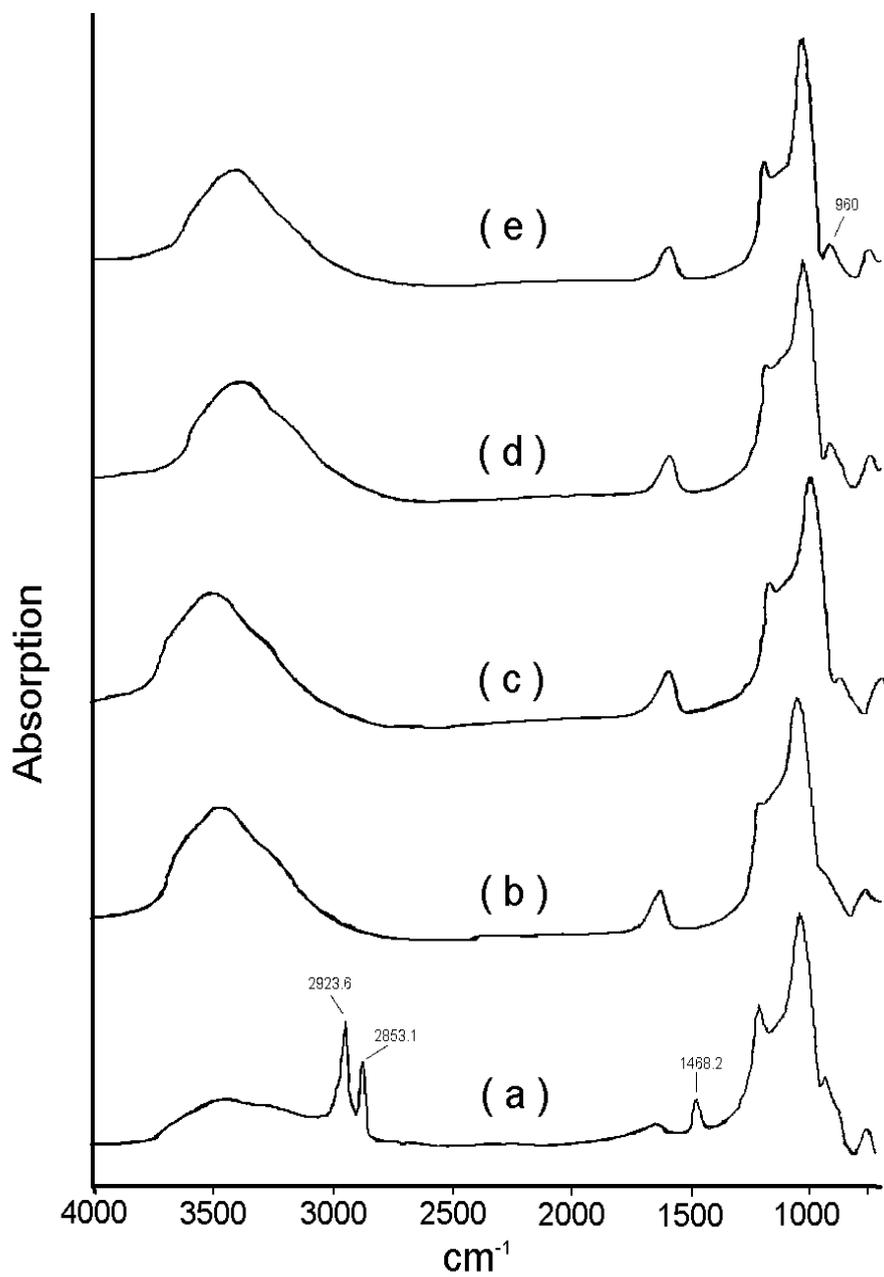
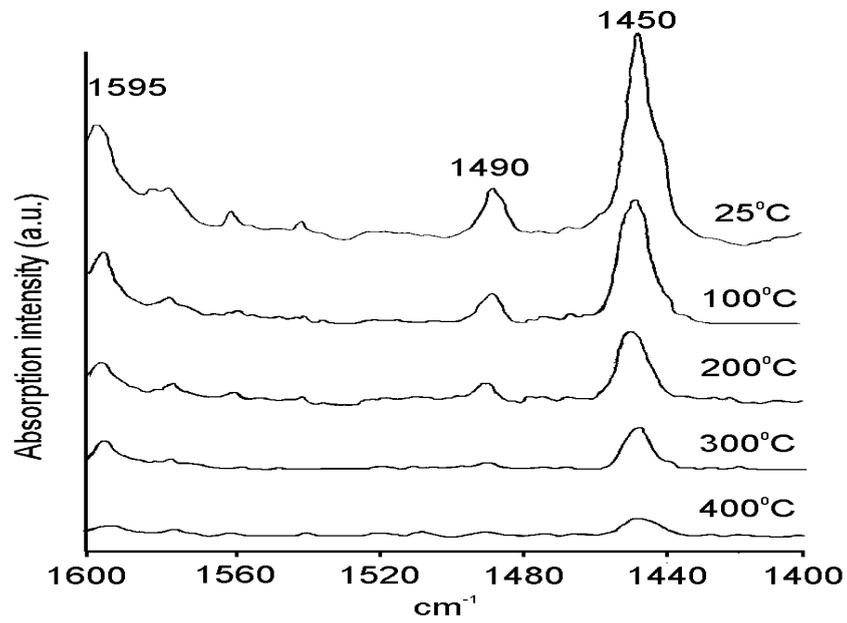


圖 3-1-18. 觸媒之 FT-IR 圖譜，(a)未鍛燒 Al-MCM-41(100);
 (b)Ni(15%)/Al-MCM-41(25);(c)Al-MCM-41(25);
 (d)Ni(15%)/Si-MCM-41; (e)Si-MCM-41

(a)



(b)

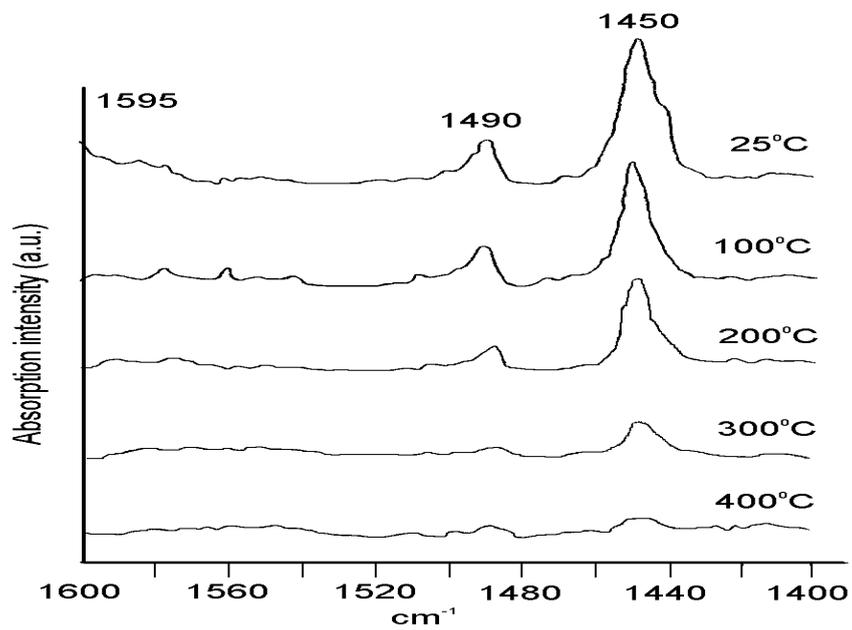


圖 3-1-19 . Ni(15%)/MCM-41 觸媒吸附吡啶(pyridine)之 FT-IR 圖譜。

(a) Ni(15%)/Si-MCM-41 (b) Ni(15%)/Al-MCM-41(25)

3.2. 環十二碳三烯在高壓批式反應器(batch reactor)的催化反應

反應物為 t, t, c- 1,5,9-CDT , 在高壓批式反應器中反應後的產物包括 CDD 異構物、CDE 異構物以及 CDA。

環十二碳三烯的轉化率、產物的選擇率與產率的定義如下：

$$\text{轉化率(mol\%)} = \frac{\text{消耗的環十二碳三烯莫耳數}}{\text{進料的環十二碳三烯莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{產物 i 之選擇率(mol\%)} = \frac{\text{產物 i 的莫耳數}}{\text{消耗的環十二碳三烯莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{產物 i 之產率(mol\%)} = \frac{\text{產物 i 的莫耳數}}{\text{進料的環十二碳三烯莫耳數}} \times 100\%$$

3.2.1. 反應途徑

由圖 3-2-1 顯示各種產物的產率隨著反應時間的變化，據此判斷 CDD 是初級產物，CDE 是次級的產物，而最後生成的產物是 CDA。

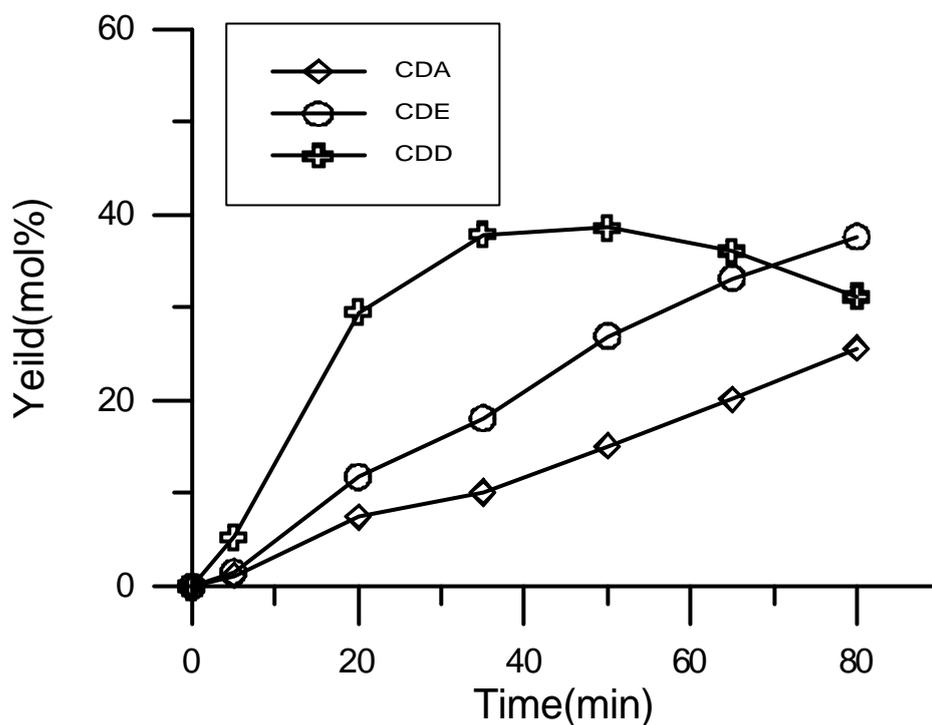
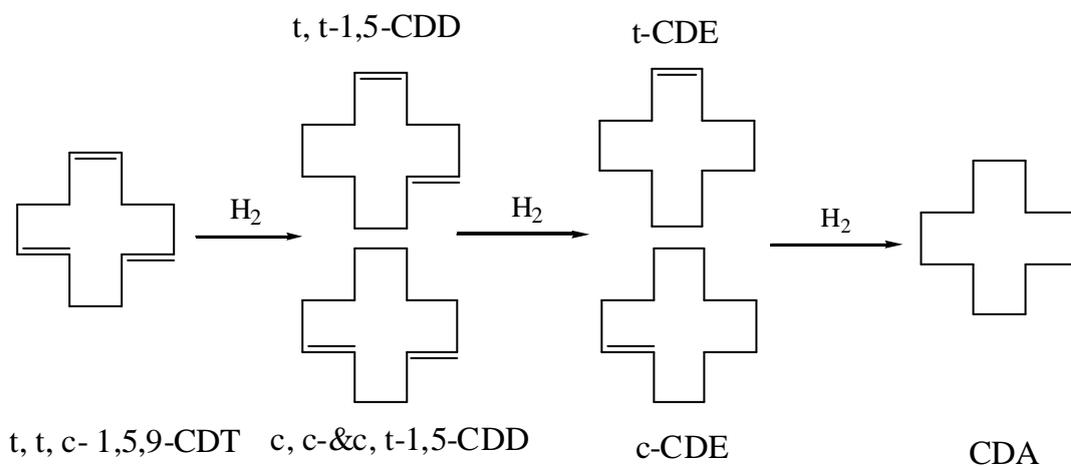


圖 3-2-1： 反應條件：Ni(15%)/Al-MCM-41(25) , 0.3g; CDT,1 ml;
 甲基環己烷(溶劑), 60ml; H₂壓力 , 10bar; 氫氣體積 , 73ml;
 反應溫度 , 80 。

化學方程式：



3.2.2 攪拌轉速對催化反應的影響

通常對於觸媒的催化反應必須避免擴散限制(diffusion limited); 例如反應物擴散至觸媒表面上是屬於物理程序並不含有化學變化, 此步驟是指反應物經固體觸媒周圍的液相物質而到達觸媒表面的活性點上。圖 3-2-2 探討馬達轉速對轉化率的影響, 實驗結果顯示, 反應時間增加時轉化率亦隨之上升, 當馬達轉速從 600 rpm 增加到 800 rpm 時, 轉化率提高了 7.5mol% 左右; 但從 800 rpm 增加至 1000 rpm 時轉化率幾乎一樣, 所以當馬達轉速達 800 rpm 以上時, 表示擴散效應可以被忽略, 本論文之氫化反應實驗, 馬達轉速均固定在 800 rpm。

3.2.3 觸媒重量對催化反應的影響

圖 3-2-3 不同觸媒重量下, CDT 在 Ni(15%)/Al-MCM-41(25)催化下之結果與反應時間之關係圖。顯示當觸媒重量增加時轉化率會提高, 而環十二碳一烯的選擇率也會隨之提高, 原因是觸媒的重量增加, 造成觸媒與反應物接觸的機會也增大。

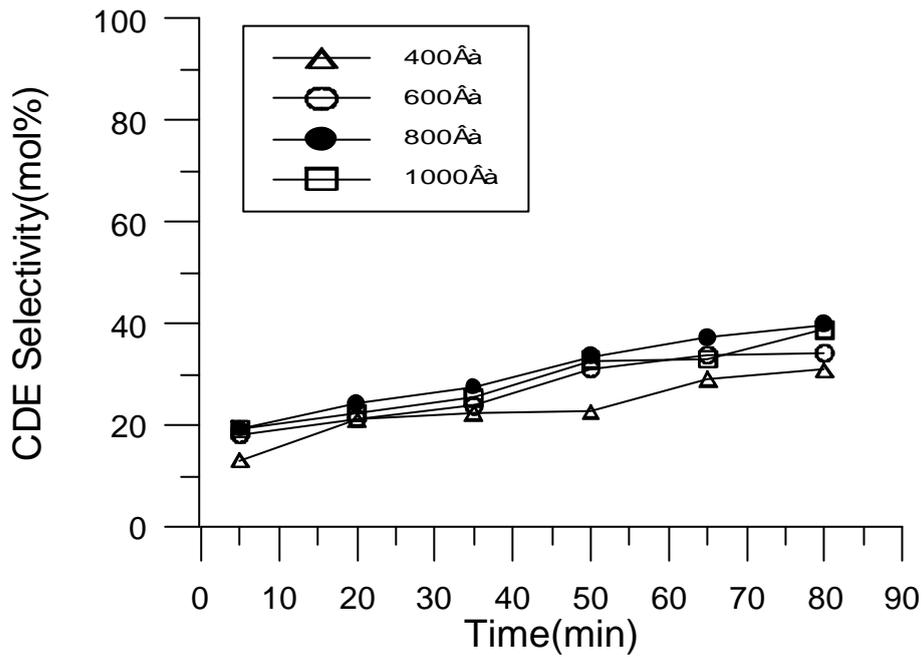
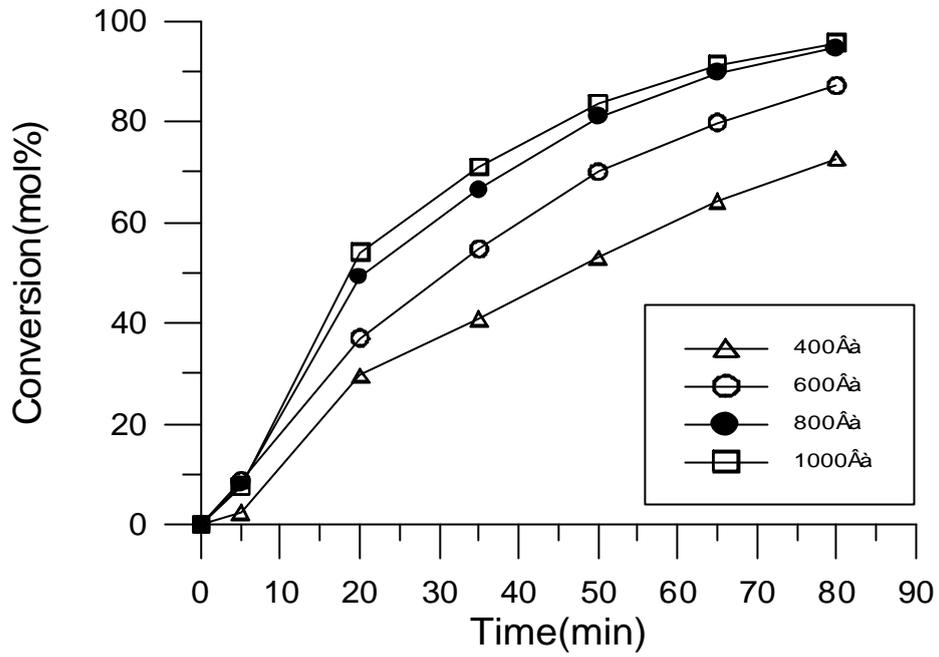


圖 3-2-2. 攪拌轉速對反應轉化率的影響。反應條件：
 Ni (15%) / Al-MCM-41 (25), 0.3g; CDT, 1ml; 甲基環己烷 (溶劑), 60ml; H₂ 壓力, 10bar; 氫氣體積, 73ml; 反應溫度, 80 。

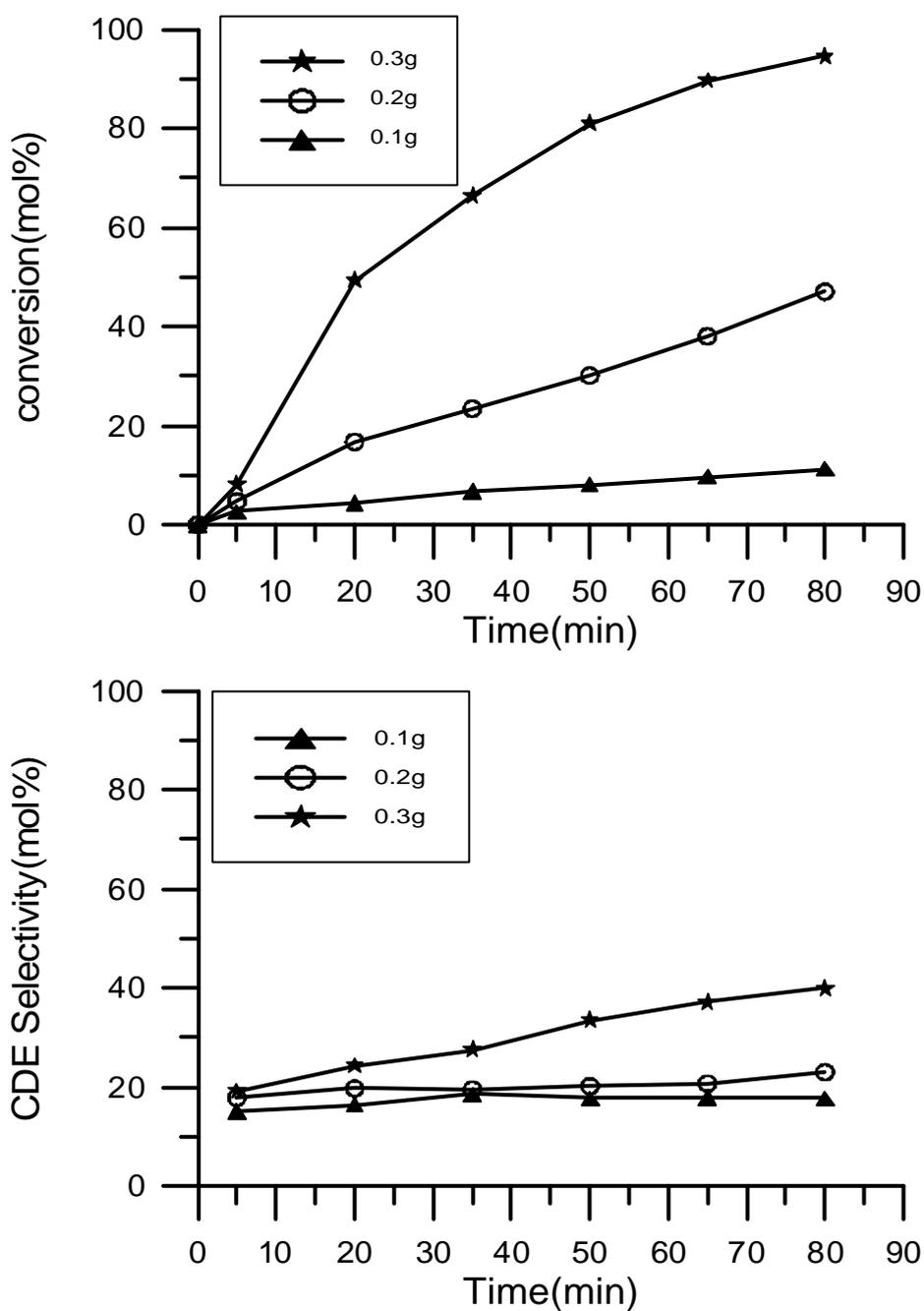


圖 3-2-3 觸媒重量對反應的影響。反應條件：
 Ni(15%)/Al-MCM-41(25); CDT, 1 ml; 甲基環己烷 (溶劑), 60ml; H₂ 壓力, 10bar; 氫氣體積, 73ml; 反應溫度, 80 ; 攪拌轉速, 800 rpm。

3.2.4 溶劑效應對催化反應的影響

如圖 3-2-4 所示，本實驗利用三種不同溶劑環己烷、甲基環己烷、正癸烷，觀察環十二碳三烯在 Ni (15%) / Al-MCM-41 (25) 觸媒上的催化反應。由實驗結果顯示，環十二碳三烯在所有溶劑中的轉化率隨反應時間增加而增加。當反應時間為 80 分鐘時，其轉化率大小依序為甲基環己烷>環己烷>正癸烷，選擇率大小依序為甲基環己烷>正癸烷>環己烷。推測原因與溶劑的極性有關，使用極性溶劑之反應性較佳，而非極性溶劑的環己烷與正癸烷之反應性較差。

3.2.5 反應溫度對催化反應的影響

比較觸媒在不同溫度 50 至 80 的反應性，結果如圖 3-2-5 所示，當反應溫度升高時，反應活性亦隨之提高，而環十二碳一烯的選擇率也隨之提高。

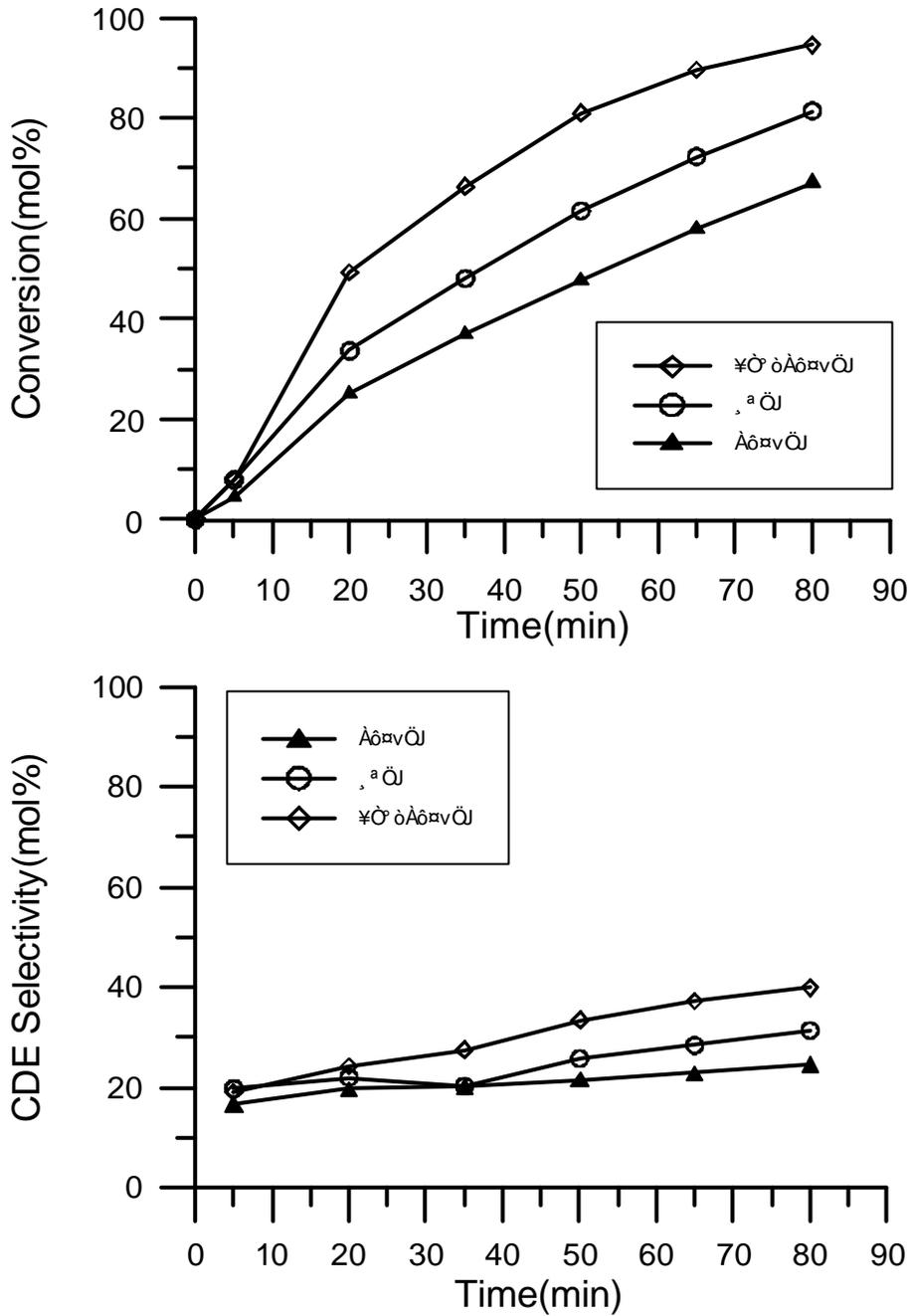


圖 3-2-4. 溶劑對反應結果的影響。反應條件：
 Ni (15%) / Al - MCM-41 (25) , 0.3 g; CDT, 1 ml; (溶劑), 60ml;
 H_2 壓力, 10bar; 氫氣體積, 73ml; 反應溫度, 80 ; 攪拌
 轉速, 800 rpm。

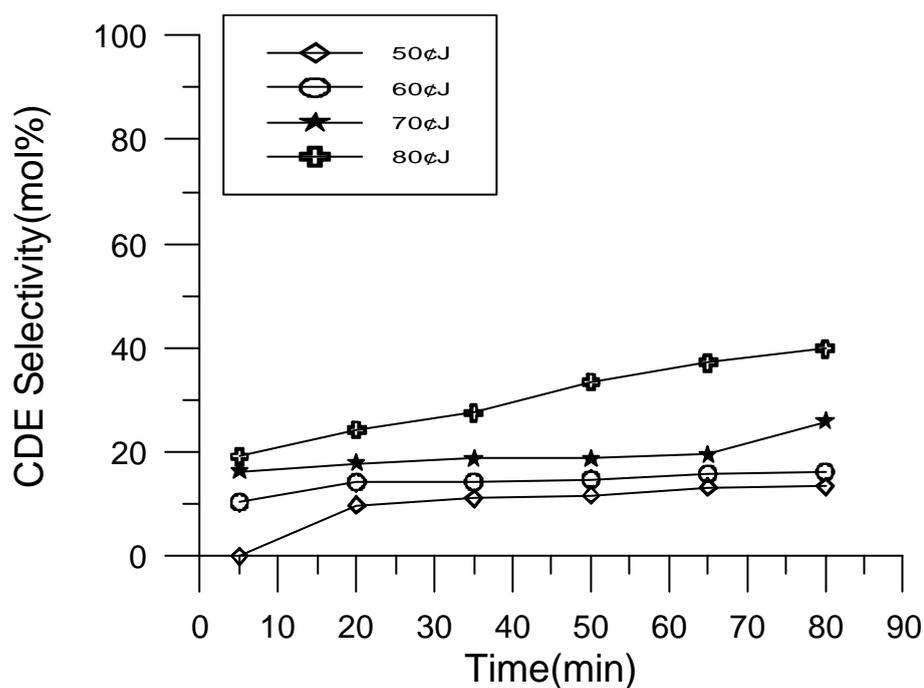
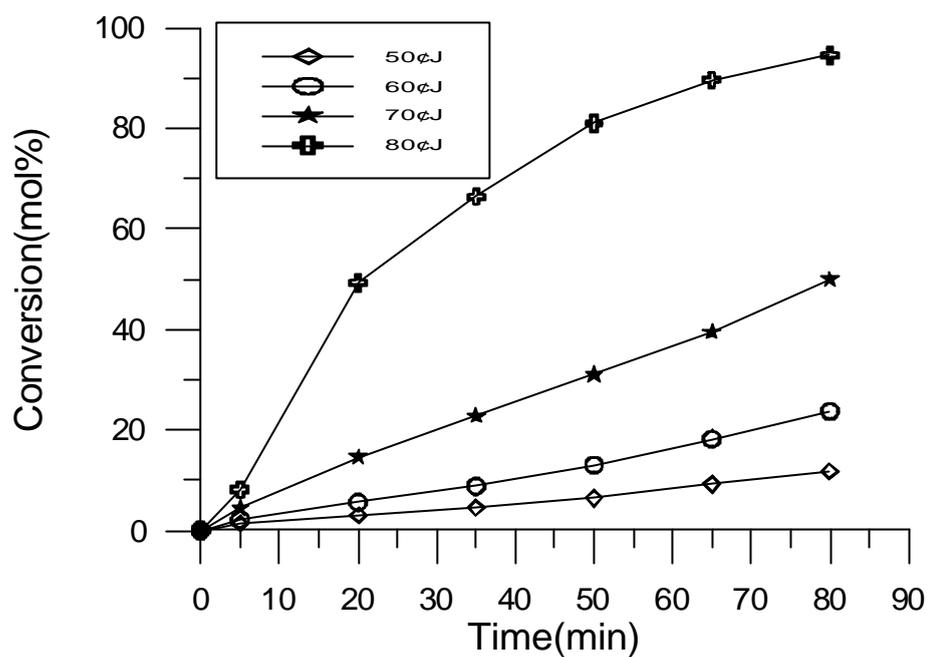


圖 3-2-5. 反應溫度對反應的影響。反應條件：
 Ni(15%)/Al-MCM-41(25), 0.3 g; CDT, 1 ml; 甲基環
 己烷(溶劑), 60ml; H₂壓力, 10bar; 氫氣體積, 73ml;
 攪拌轉速, 800 rpm。

3.2.6. 觸媒 Ni 含量對催化反應的影響

圖 3-2-6 顯示，環十二烷碳三烯在不同 Ni 含量的 Si-MCM-41 觸媒上轉化率對反應時間之關係。結果顯示，當觸媒 Ni 含量增加時轉化率也會隨之提高，環十二碳一烯的選擇率亦是如此。原因是增加了反應物與鎳金屬的接觸機會。

3.2.7. 觸媒對催化反應的影響

圖 3-2-7 呈現不同的觸媒對催化反應的影響，Ni/Si-MCM-41 以及 Ni/Al-MCM-41 系列觸媒皆具有良好的催化活性，在反應 90 分鐘後的轉化率也都在 80 mol % 以上，觸媒以 Ni(15%)/Al-MCM-41(25) 具有最佳的催化活性，在 80 反應 80 分鐘後，反應轉化率與 CDE 選擇率分別為 94.3% 與 39.9%。其催化活性大小為 Ni(15%)/Al-MCM-41(25) > Ni(15%)/Al-MCM-41(50) > Ni(15%)/Al-MCM-41(100) > Ni(15%)/Si-MCM-41，此趨勢與觸媒之酸量互相一致，而環十二碳三烯的選擇率大致都很相近。推測原因是觸媒的酸量隨之增加，因而容易吸附反應物 CDT，導致催化活性的上升。所以根據以上的結果可知觸媒的鋁含量與酸量是影響催化反應活性的因素之一。

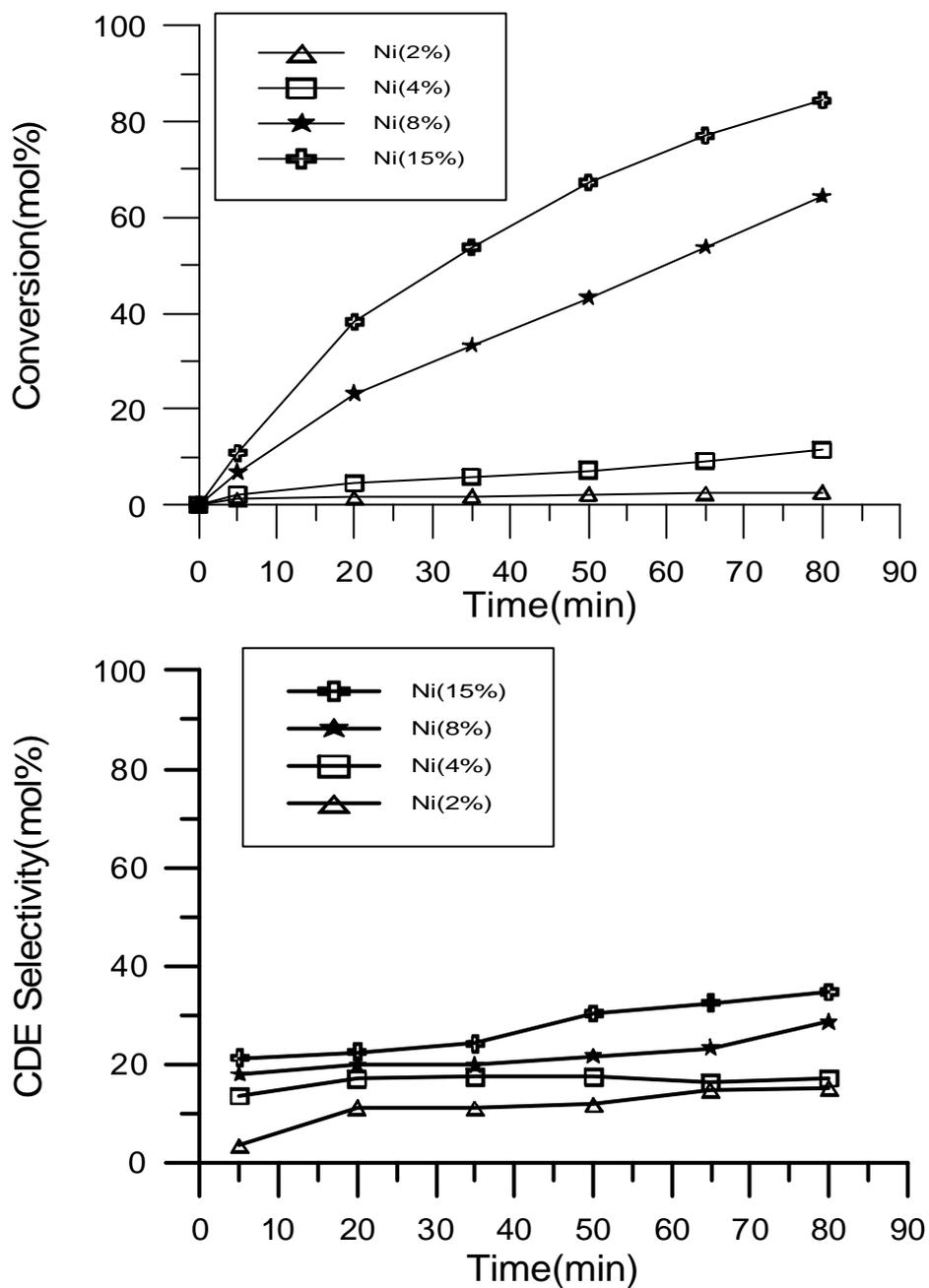


圖 3-2-6. Ni 金屬含量對反應的影響。反應條件 Ni(X%)/Si-MCM-41, 0.3 g; CDT, 1 ml; 甲基環己烷 (溶劑), 60ml; H₂ 壓力, 10bar; 氫氣體積 73ml; 攪拌轉速, 800 rpm; 反應溫度, 80 。

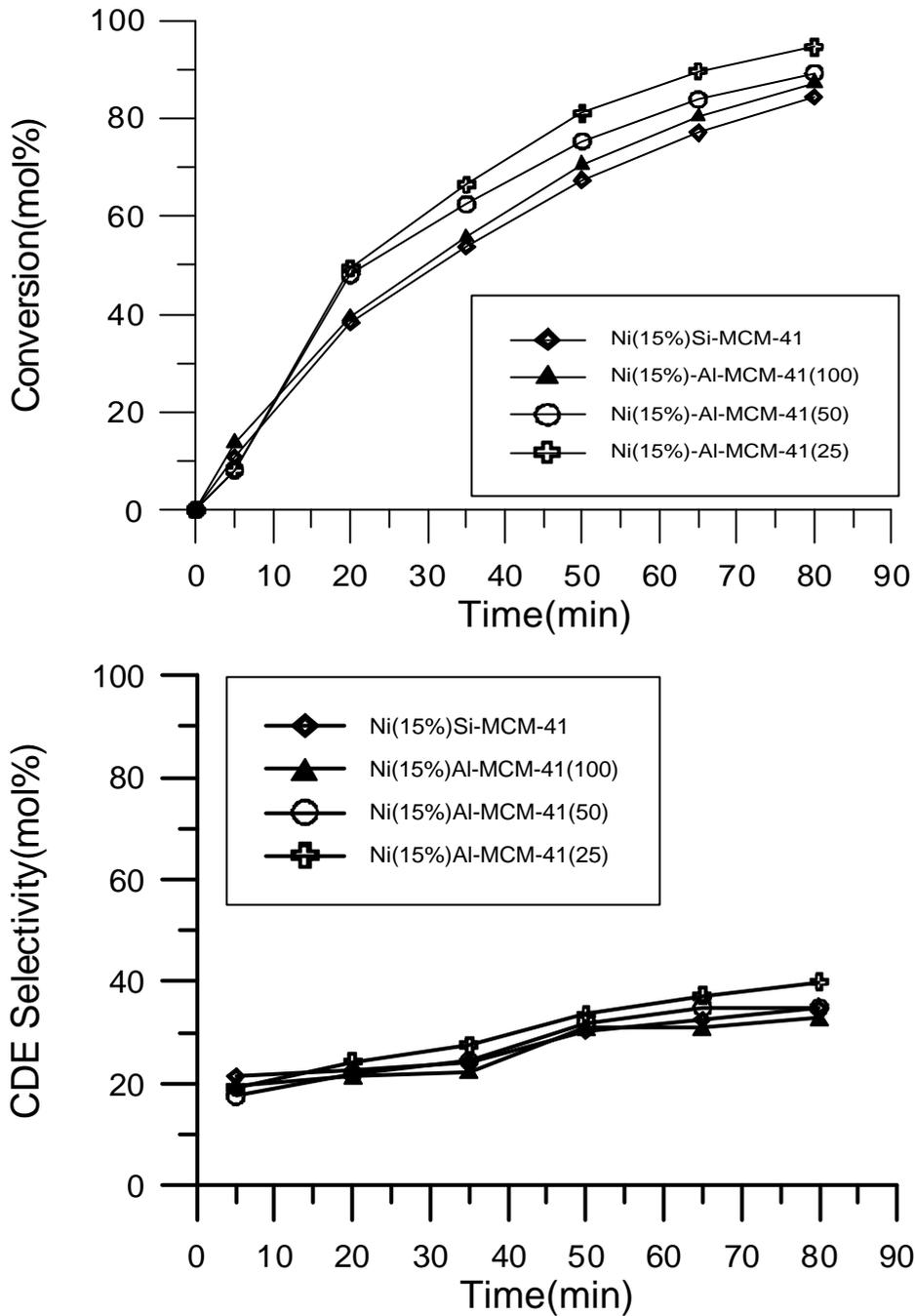


圖 3-2-7. Ni/MCM-41 系列觸媒對反應的影響。反應條件 Ni(15%)/MCM-41, 0.3 g; CDT, 1 ml; 甲基環己烷 (溶劑), 60ml; H₂ 壓力, 10bar; 氫氣體積 73ml; 攪拌轉速, 800 rpm; 反應溫度, 80 。

表 3.3. 為各種觸媒之表面積、酸量、一氧化碳吸附量及環十二碳三烯在高壓批式反應器的的催化結果。表面積隨著金屬含量增多而逐漸減小，這表示結構有所損壞，但對反應的轉化率影響不大。利用圖 3-1-13 與圖 3-1-14 以及表 3.3 的結果，獲得轉化率與 TPR 圖譜面積的關係，如圖 3-2-8 所示。發現轉化率會隨 TPR 波峰面積的增加而增加，因而得知鎳金屬含量是影響反應結果的重要因素之一。由 2 張圖互相比較，難以確認 TPR 圖譜中哪一段還原溫度的面積影響轉化率。圖 3-2-9 (a) 顯示，4 種酸量不同的觸媒其還原波峰大致相同，但轉化率仍有所變化。圖 3-2-9 (b) 是 TPR- (400 700) 面積比對轉化率的作圖，發現當此段還原波峰面積增加時，轉化率隨之增加。由於此部分波峰面積對應孔洞內的鎳金屬，因此推測可能是孔洞內的鎳金屬較具有催化活性能力。圖 3-2-10 是酸量對轉化率的比較，圖中轉化率隨著酸量的增加而增加，我們可以獲知觸媒的酸量是有利於催化的活性。根據上述實驗結果，獲知孔洞中鎳含量以及觸媒酸量係影響觸媒活性的重要因素，增加鎳含量提升反應物氫化速率，而觸媒酸量的增加則可能導致吸附於觸媒路易斯酸性點的反應物分子增加，因而提升反應物轉化率。類似的現象亦發生於新鮮觸媒與再生觸媒的催化結果。圖 3-2-11 是轉化率對選擇率作圖，圖中顯示轉化率提高時，選擇率也隨之提高。

表 3.3. 環十二碳三烯在高壓批式反應器的催化反應結果

觸媒種類	表面積 (m ² /g)	酸量 (mmol/g)	CO 吸附量 (μmol/g)	轉化率 (mol%)	選擇率 (mol%)
Ni(2%)/Si-MCM-41	978	0.23	116.8	2.6	15.1
Ni(4%)/Si-MCM-41	961	0.33	224.4	11.2	17.0
Ni(8%)/Si-MCM-41	948	0.38	382.1	64.0	28.4
Ni(15%)/Si-MCM-41	946	0.35	254.0	84.1	34.6
Ni(15%)/Al-MCM-41(100)	890	0.41	250.5	87.0	32.9
Ni(15%)/Al-MCM-41(50)	863	0.49	215.1	89.0	34.8
Ni(15%)/Al-MCM-41(25)	834	0.53	180.4	94.3	39.9

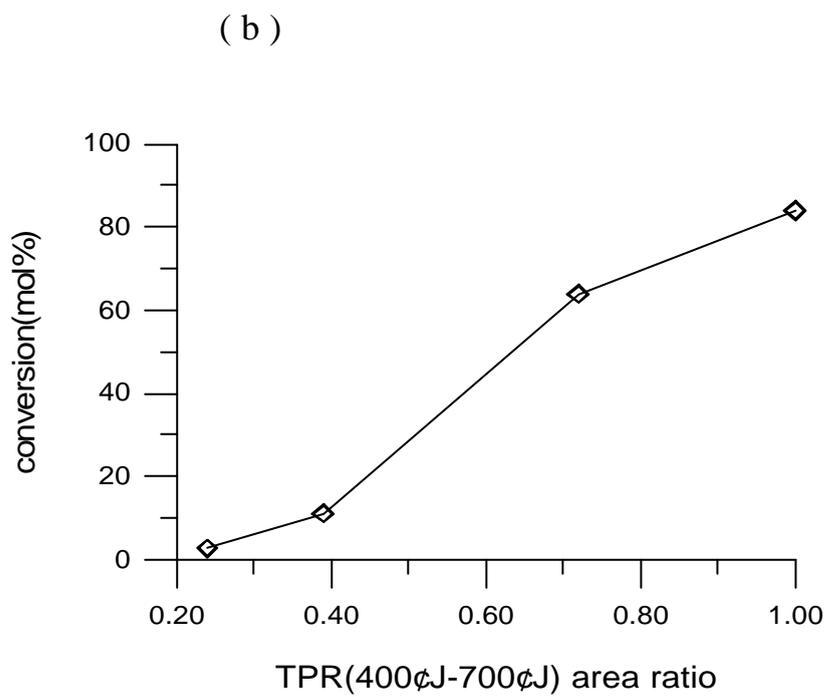
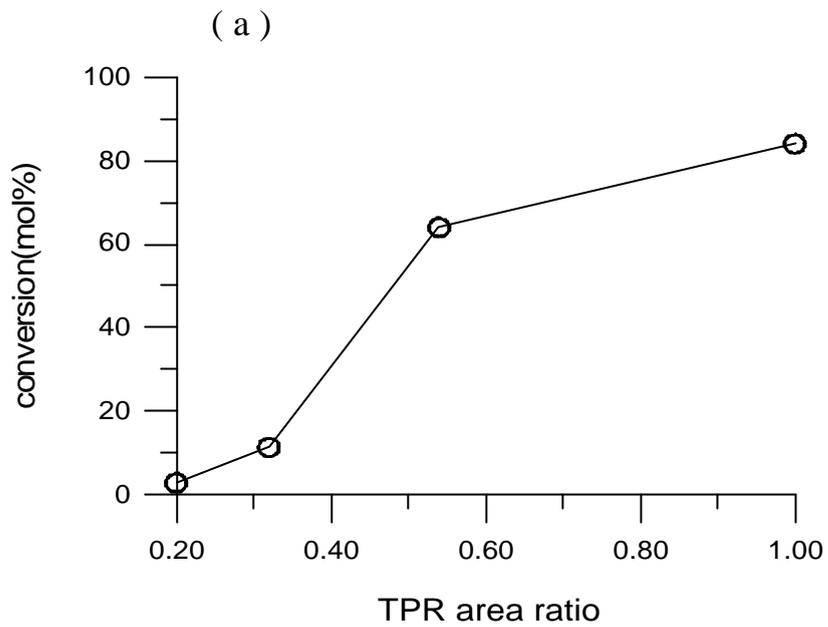


圖 3-2-8. (a) TPR 總面積比對轉化率關係圖

(b) TPR- (400 700) 面積比對轉化率的關係圖。

觸媒 : Ni(X%)/Si-MCM-41 (X = 2、4、8、15)

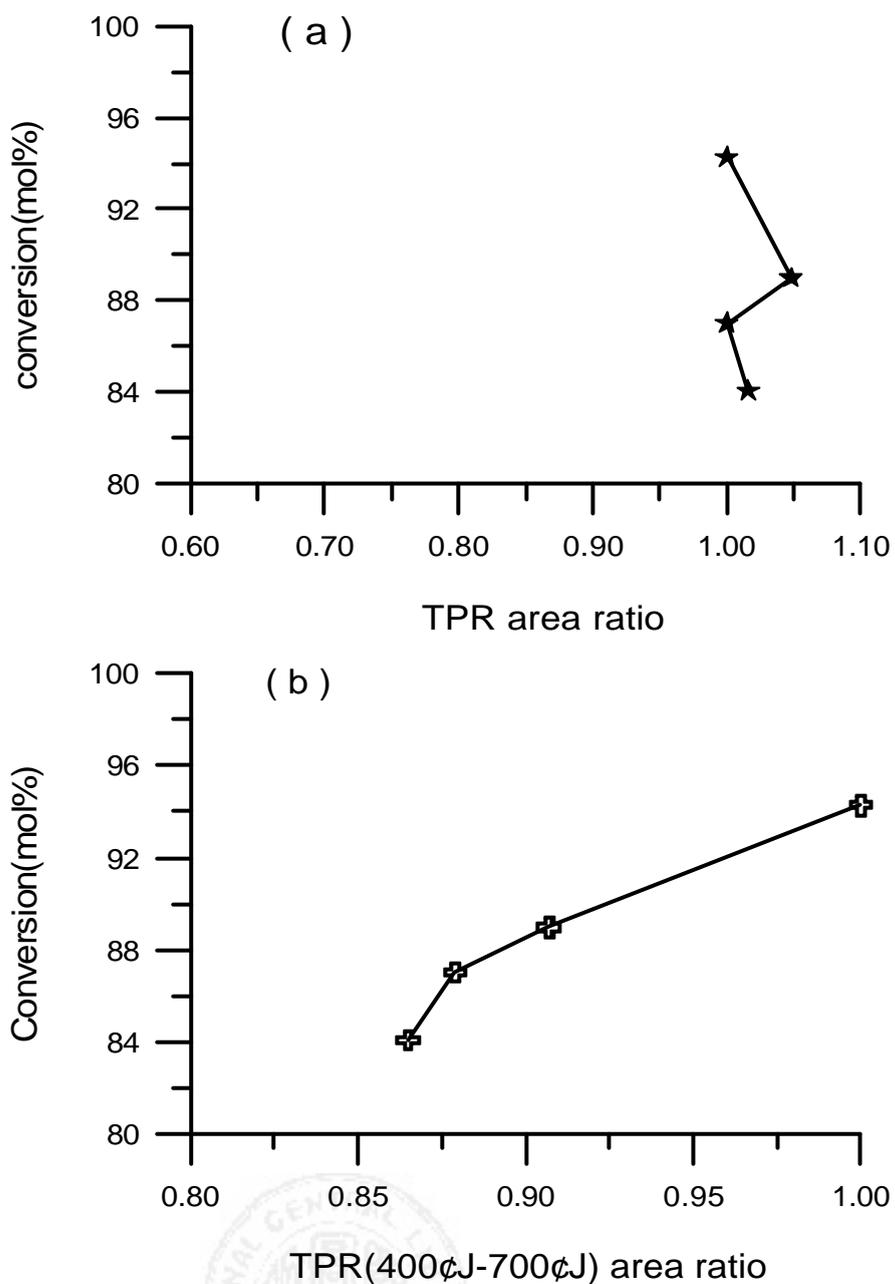


圖 3-2-9. TPR 面積比與轉化率之關係。(a) 總面積比:(b) 400-700 之面積比。 觸媒: Ni(15%)/Al-MCM-41(X) (X = 矽鋁比 8、100、50、25)。

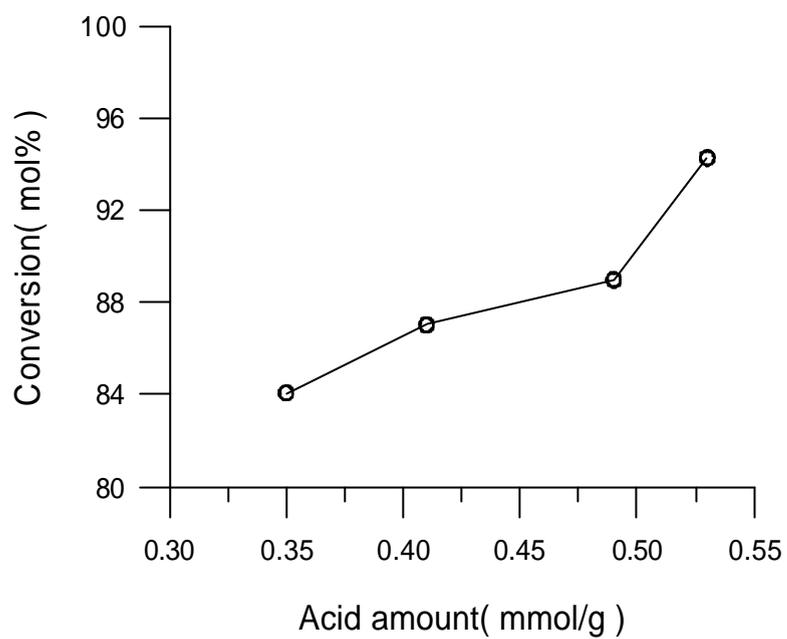


圖 3-2-10. 酸量對轉化率關係圖。觸媒：Ni(15%)/Al-MCM-41(X)
(X = 矽鋁比 8、100、50、25)。

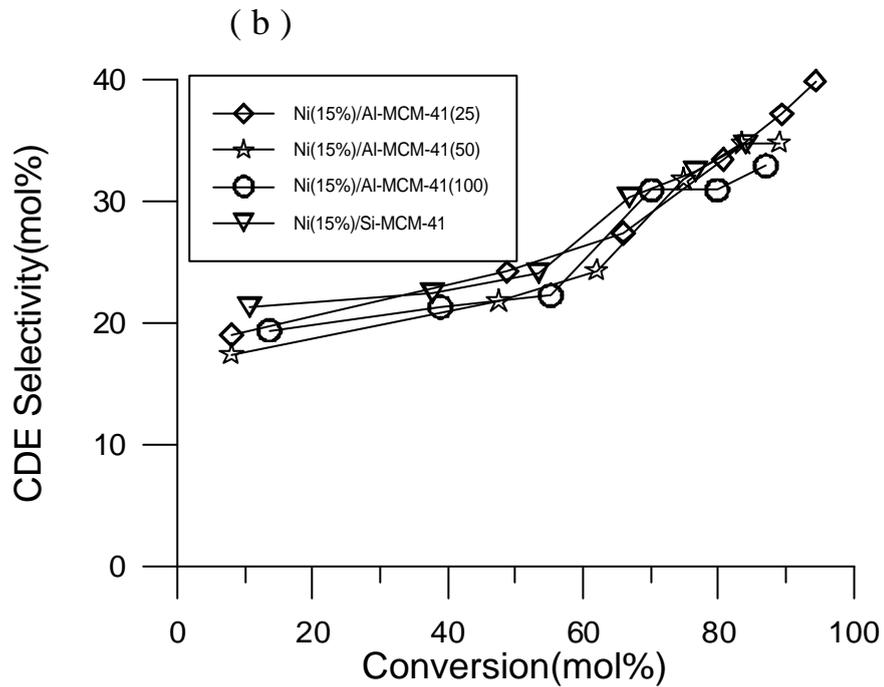
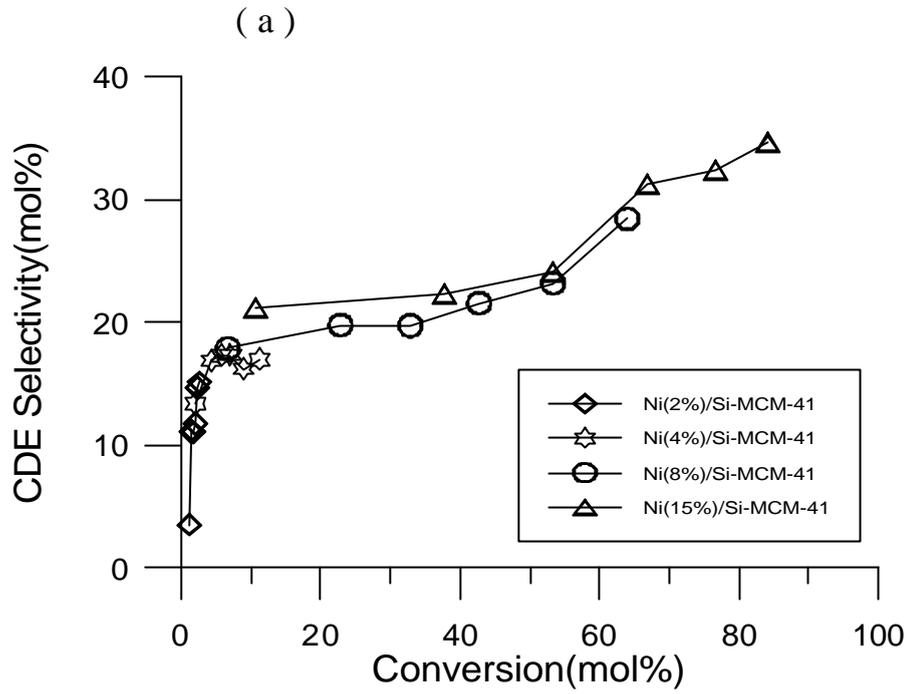


圖 3-2-11. 轉化率對選擇率的關係圖。(a)不同鎳含量;(b)不同矽鋁比。

3.3. 再生觸媒的鑑定與催化反應

3.3.1. 再生觸媒的 XRD 圖譜

圖 3-3-1 為 Ni(15%)/Al-MCM-41(25)及 Ni(15%)/Si-MCM-41 之新鮮觸媒與再生觸媒之 XRD 圖譜。由圖譜得知，經過反應後之觸媒 MCM-41 的特徵波峰皆下降許多，這顯示觸媒結構遭到些微的破壞。

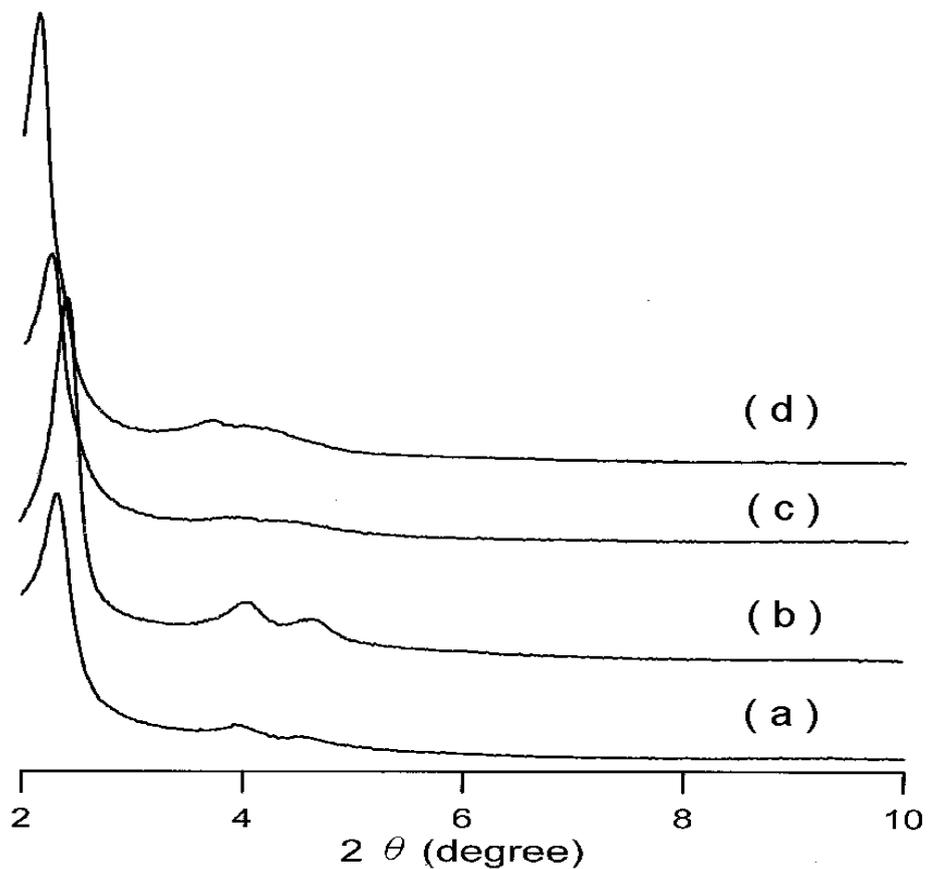


圖 3-3-1. 新鮮觸媒與再生觸媒之 XRD 圖譜。(a)再生 Ni(8%)/Si-MCM-41; (b)新鮮 Ni(8%)/Si-MCM-41; (c) 再生 Ni(15%)/Al-MCM-41(25); (d) 新鮮 Ni(15%)/Al-MCM-41(25)。

3.3.2. 再生觸媒的 H₂-TPR 圖譜

圖 3-3-2 為 Ni(8%)/Si-MCM-41 及 Ni(15%)/Al-MCM-41(25)之新鮮觸媒與再生觸媒之 H₂-TPR 圖譜。圖中顯示高溫還原波峰大幅下降，而低溫還原波峰則是增加，總面積些微變小。這表示部分的鎳在催化過程中被流出於孔洞外，此外，發現鎳金屬分散度高的觸媒，被流出的鎳金屬也相對較少。

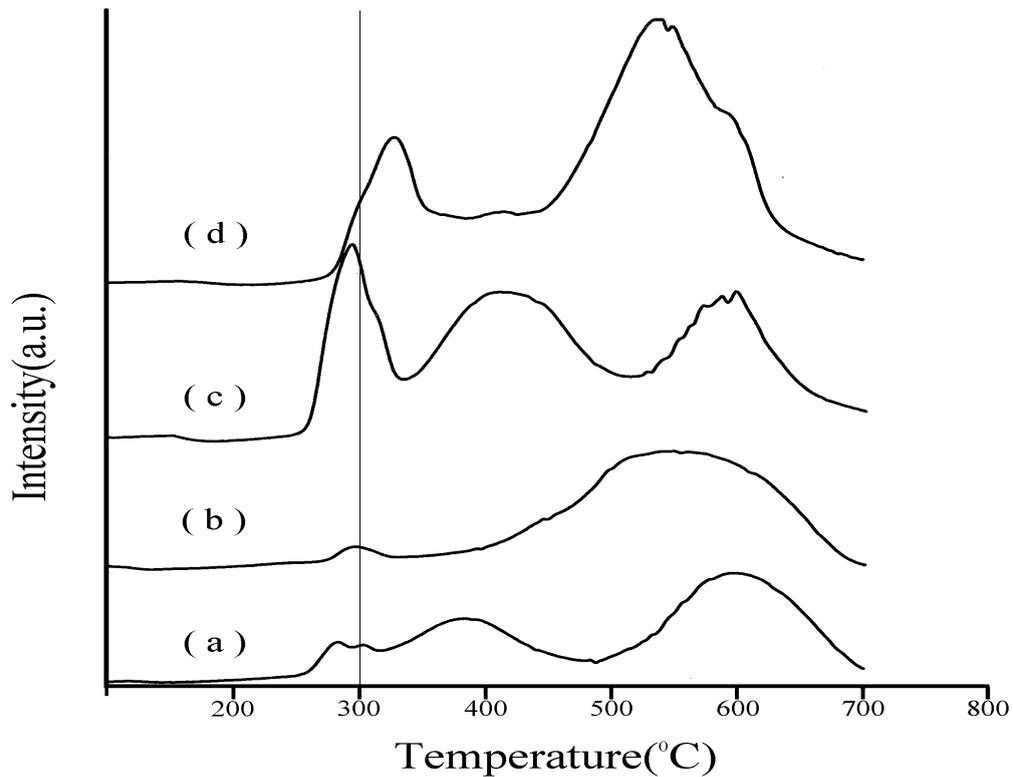


圖 3-3-2. 新鮮觸媒與再生觸媒的 H₂-TPR 比較：(a) 再生 Ni(8%)/Si-MCM-41 (b) 新鮮 Ni(8%)/Si-MCM-41 (c) 再生 Ni(15%)/Al-MCM-41(25) (d) 新鮮 Ni(15%)/Al-MCM-41(25)。

3.3.3. 再生觸媒的 NH₃-TPD 圖譜

Ni/MCM-41 的 NH₃-TPD 圖譜中顯示在 200 左右有一由結構中鎳金屬所提供的弱酸性點。在圖 3-3-3 發現再生過後的觸媒，再此酸性點位置的強度明顯下降，波峰面積也變小，顯示反應過後的觸媒其酸量較小，原因可能是觸媒經過反應後，其結構有所改變。

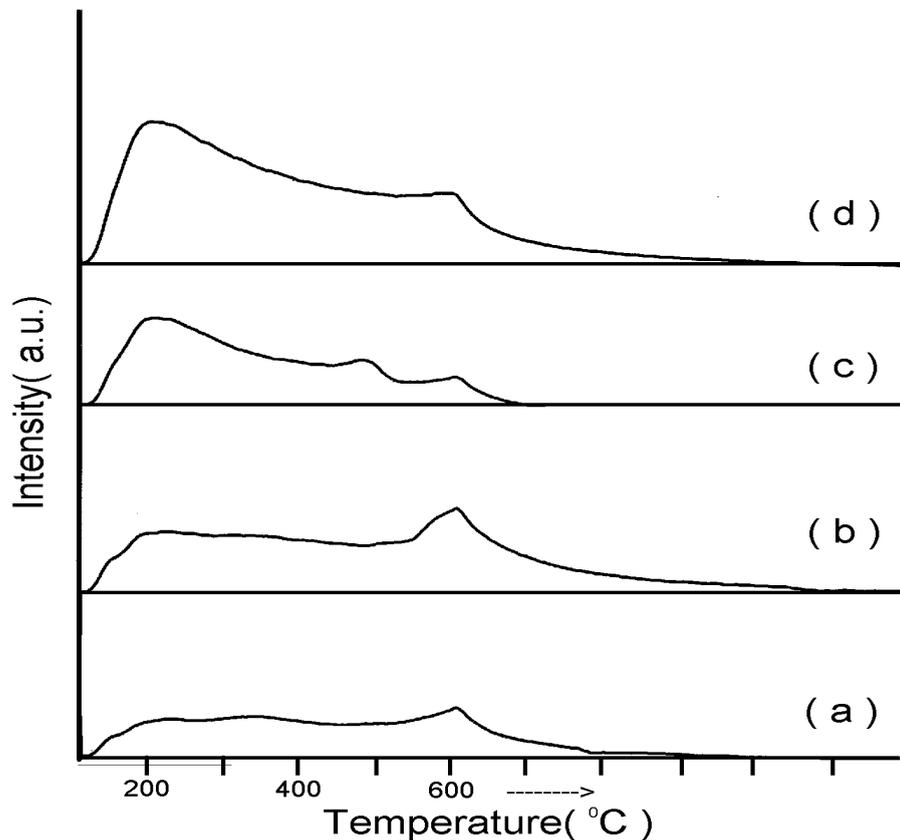


圖 3-3-3. 新鮮觸媒與再生觸媒的 NH₃-TPD 比較：(a) 再生 Ni(8%)/Si-MCM-41 (b) 新鮮 Ni(8%)/Si-MCM-41 (c) 再生 Ni(15%)/Al-MCM-41(25) (d) 新鮮 Ni(15%)/Al-MCM-41(25)。

3.3.4. 再生觸媒之表面積與一氧化碳吸附量

表 3.4 為新鮮觸媒與再生觸媒之 BET 表面積與一氧化碳吸附量的比較。反應後的觸媒表面積下降，XRD 圖譜中觸媒的結構規則性也下降，因此得知反應後的觸媒結構會遭到破壞。而在一氧化碳吸附實驗中，發現吸附量明顯變小，顯示觸媒中的鎳可能集結成較大的顆粒。

表 3.4. 新鮮觸媒與再生觸媒之表面積與一氧化碳吸附量

觸媒名稱	BET 表面積 (m ² /g)	一氧化碳吸附量 (μmol/g)
新鮮 Ni (8%)/Si-MCM-41	948	382.1
再生 Ni (8%)/Si-MCM-41	873	190.8
新鮮 Ni (15%)/Al-MCM-41(25)	834	180.4
再生 Ni (15%)/Al-MCM-41(25)	744	100.5

3.3.5. 再生觸媒之催化反應

再生後的兩種觸媒以相同條件進行催化反應，發現反應性皆變差，如圖 3-3-4 所示。其中 Ni(8%)/Si-MCM-41 反應時間 80 分鐘時，轉化率由 64.0% 下降至 37.8%，而 Ni(15%)/Al-MCM-41(25) 則是從 94.3% 降低至 22.3%。而觸媒的表面積與結構規則性大幅下降。這表示觸媒的結構遭到破壞，且從一氧化碳吸附量以及 TPD 圖譜中得知兩種觸媒的活化點明顯減少，對照催化反應結果與觸媒一氧化碳吸附量、TPR 高溫還原面積比變化相符。

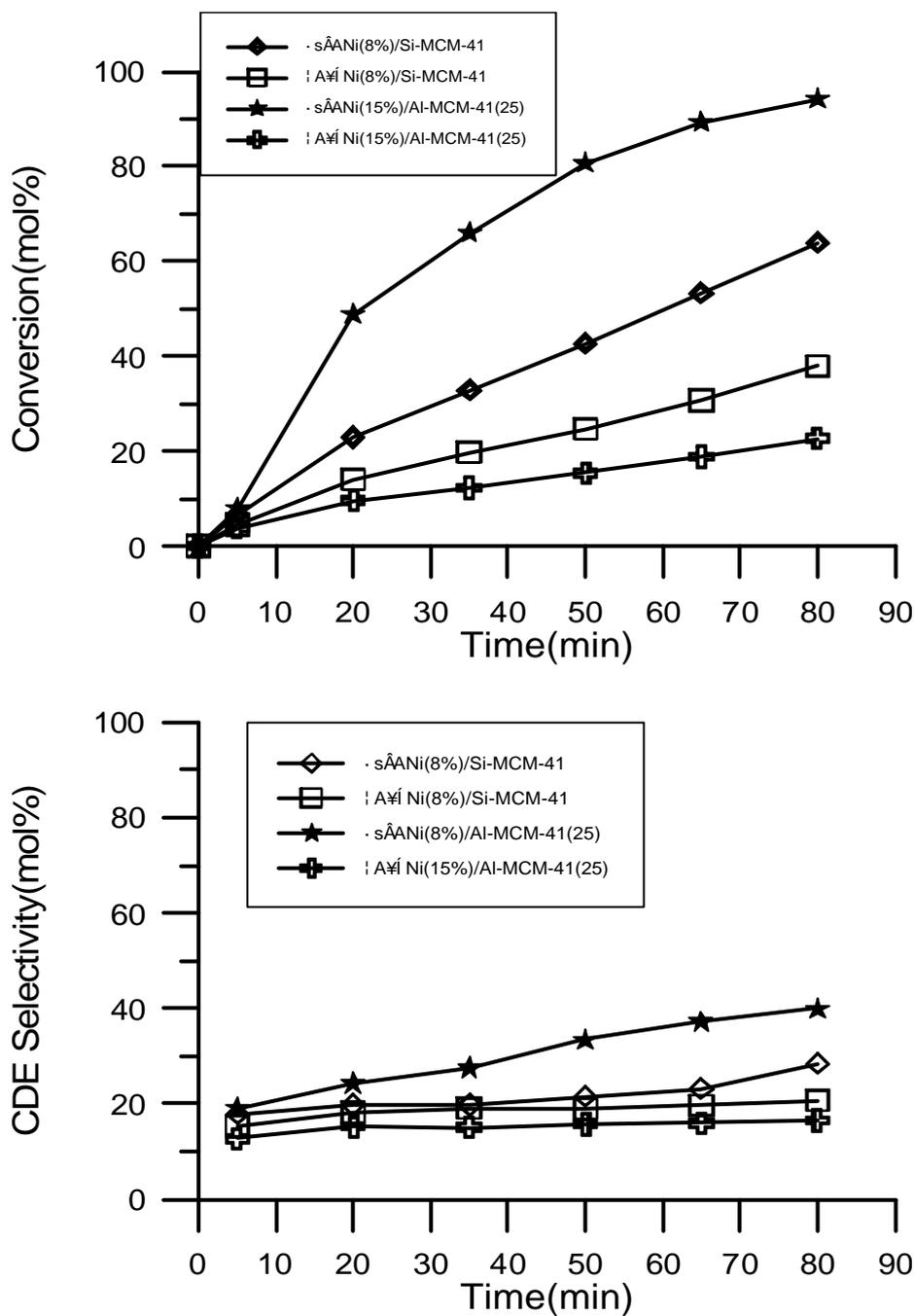


圖 3-3-4. 新鮮觸媒與再生觸媒的催化反應比較：反應條件：觸媒，0.3 g；CDT，1 ml；甲基環己烷（溶劑），60ml；H₂壓力，10bar；氫氣體積 73ml；攪拌轉速，800 rpm；反應溫度，80 。

第四章 結論

1. MCM-41 系列觸媒隨矽/鋁比的增加，其表面積增加，且結構規則性提高，但酸量隨之減少。Al-MCM-41 經過鍛燒後，部分結構中的四配位鋁會產生脫鋁現象，形成五配位或六配位的鋁，但此現象與 MCM-41 中的鋁含量沒有直接的關係。
2. 隨著鎳含量的增加，Ni/Si-MCM-41 系列觸媒的酸量、一氧化碳吸附量、還原波峰面積皆隨之增加，但 Ni(15%)/Si-MCM-41 因鎳金屬含量過多造成表面金屬堆積，而使酸量與一氧化碳吸附量產生減少的情形。由²⁹Si-FTIR 結果，獲知觸媒的酸性為路易士酸。
3. 由 TEM 圖譜中可以發現，實驗中的觸媒具有規則排列且互相平行的管狀中孔結構，且得知孔洞大小約為 3 nm ~ 4 nm，而 Ni(15%)/MCM-41 系列觸媒在表面的金屬堆積顆粒大小約為 10 nm ~ 20 nm。
4. 使用高壓批式反應器進行氫化反應，獲知馬達轉速大於 800 rpm

時可以忽略擴散限制。而當觸媒重量、反應溫度、反應時間與鎳含量增加時，環十二碳三烯的轉化率隨之增加，環十二碳一烯的選擇率也略微增加。除了鎳含量會影響催化活性外，當結構中鋁含量增加時，觸媒的酸量隨之增加，因而容易吸附反應物 CDT，導致催化活性的上升。

5. 再生觸媒之酸量與一氧化碳吸附量皆少於新鮮觸媒，且由 TPR-H₂ 的實驗獲知高溫還原波峰明顯降低，顯示觸媒孔洞內具催化活性的鎳金屬經反應後有流出現象。此外，從 BET 表面積與 XRD 圖譜結果，判斷反應後觸媒的結構變差。

參考文獻

1. 吳榮中，工業觸媒概論，黎明書局，新竹，1989.
2. X. S. Zhao, G. Q. Lu, and G. J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 2075.
3. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kreshe, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullin, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10834.
4. R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stocker and O. H. Ellestad, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 1493.
5. U. Oberhagemann, M. Jeschke and H. Papp, *Micropor. Mesopor. Mater.* **33** (1999) 165.
6. A. Tuel, *Micropor. Mesopor. Mater.* **27** (1999) 151.
7. B. M. Chouary, M. Lakshmi Kantam, N. Mahender Reddy, K. Koteswara Rao, Y. Haritha, V. Bhaskar, F. Figueras, A. Tuel, *Appl. Catal. A : General* **181** (1999) 139-144.
8. V. Parvulescu, B.-L. Su, *Catal, Today*, **69** (2001) 315-322
9. R. Kikuchi, S. Maeda, K. Sasaki, S. Wennerström, K. Eguchi, *Appl. Catal. A: General* **232** (2002) 23-28.
10. A. Diaz, D. R. Acosta, J. A. Odriozola, and M. Montes, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 1782-1790.
11. C.-Y. Chen, S. L. Brudett, H.-X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **2** (1993) 27.
12. Ferdi Schüth, *Chem. Mater.* **13** (2001)3184-3195.
- 13 林弘萍、牟中原、科學月刊 **5** (1997) 360.

14. C.N. Wu, T.S. Tsai, C.N. Liao and K.J. Chao, *Microporous Mater.*, **7** (1996) 173.
15. M'. Benaissa, G.Carillo, L. Roux, X. Joulia, R. V. Chaudhari, and H. Delmas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 2091-2095.
16. C. Julcour, R. Jaganathan, R. V. Chaudhari, A. M. Wilhelm, H. Delmas, *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 557-564.
17. G. Wießmeier and D. Hönicke, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 4412-4416.
18. M. J. Girgis and Y. Peter Tsao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 386-396
19. Z. Chang, Z. Zhu, and L. Kevan, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 9442-9449.
20. 蕭欣怡，東海大學應用化學所碩士論文，2001.
21. 余瑞益，東海大學應用化學所碩士論文，1999.
22. 陳立文，東海大學應用化學所碩士論文，1998.
23. 謝東陵，東海大學應用化學所碩士論文，2001.
24. S. Wang and G. Q. (Max) Lu. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 5103-5109.
25. X. Liu, C.-M. Chun, I. A. Aksay, and Wei-Heng Shih, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 684-692.
26. W. Wang, Y. Liu, C. Xu, C. Zheng, G. Wang, *Chem. Phy. Lett.* **362** (2002) 119-122.
27. D. Trong On, S. M. J. Zaidi, S. Kaliguine, *Micro. and Meso. Mater.* **22** (1998) 211-224.
28. M. D. Romero, J. A. Calles, A. Rodriguez, and J. C. Cabanelas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998)3846-3852.

29. M. del Arco, P. Malet, R. Trujillano, and V. Rives, *Chem. Mater.* **11**(1999)624-633.
30. L. M. Gandia, A. Diaz, and M. Montes, *Journal of Catalysis* **157** (1995) 461-471.
31. 陳志煒，東海大學應用化學所碩士論文，2002.
32. Zhaohua Luan, Jie Xu, Heyong He, jacek Klinowski, *J. Phys. Chem.* **100** (1996)19595-19602.

簡 歷

姓 名：許 振 宏

出生地：嘉 義 縣

學 歷：私立高雄醫學大學 化學系

(民國 85 年 民國 89 年)

私立東海大學 應用化學研究所

(民國 89 年 民國 92 年)