

國立臺灣大學工學院環境工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Environmental Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis



鉬基中孔觸媒於合成氣催化產製碳氫化合物之研究
Reforming of Syngas to Hydrocarbon Compounds via
Catalytic Reaction with Modified Mo-based Mesoporous
Catalysts

徐芷涵

Chih-Han Hsu

指導教授：張慶源 博士

Advisor: Ching-Yuan Chang, Ph.D.

中華民國 103 年 7 月

July 2014

國立臺灣大學碩士學位論文

口試委員會審定書

(鉬基中孔觸媒於合成氣催化產製碳氫化合物之研究)
(Reforming of Syngas to Hydrocarbon Compounds via
Catalytic Reaction with Modified Mo-based Mesoporous
Catalysts)

本論文係 徐芷涵 君(學號 R01541109)在國立臺灣大學環境工程學研究所完成之碩(博)士學位論文，於民國 103 年 6 月 21 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

論文審查委員：

張慶源

張慶源 博士
國立台灣大學環境工程學研究所教授

章裕民

章裕民 博士
國立台北科技大學環境工程與管理研究所教授

謝哲隆

謝哲隆 博士
國立宜蘭大學環境工程學系教授

指導教授：

張慶源

所長：

馬鴻文

誌謝

兩年的碩士生活一轉眼就過去了，如今即將離開校園進入社會，開始嶄新的生活。就讀台大環工所的這兩年，誠摯感謝張慶源教授的細心教誨與指導，讓我可學習專業領域之技能及知識，您對學術研究之執著及工作認真的態度，讓我於待人處世上亦獲益匪淺。

感謝家驥學長、勝偉學長在我研究論文遇到難關時，提供許多寶貴的意見及幫助，且耐心地與我討論及說明問題起因與解決方法；感謝冠郁學姊、峻賢學長及瑋仁學長帶領我熟悉實驗室的生活，教導我實驗室的運作及實驗的技巧；感謝實驗室一起奮鬥的夥伴：鄧軒、黃鈞及肇安，面對實驗過程中所遇到的繁瑣事務及挑戰，大家都可以互相幫忙、面對及分擔，也讓實驗室無時無刻充滿歡笑，紓解研究中的壓力及緊張的情緒；感謝學弟妹：麒百、偲穎、彥豪及承勛，幫忙及協助實驗室的事物，讓實驗室可以更加順利與團結。

另外要感謝台大環工 101 級同學們，大家一起努力修課、準備報告與考試、玩樂及打球比賽的日子，為在台大環工碩士生活的點滴留下許多最美好的回憶，在實驗上遇到困難，大家熱心的幫忙或租借儀器，最重要的是當我研究中遇到困境或煩心時，大家不時地會互相鼓勵及解悶，讓我倍感溫暖。

最後要感謝我的父母、姊姊及弟弟，不斷的給我支持與鼓勵，並讓我在經濟上無後顧之憂，助我順利完成學業，在此將此論文的榮耀與你們分享。

芷涵 謹致

2014 年 7 月



摘要

本研究利用鉬基(Mo-based)觸媒於高壓催化反應(high pressure catalytic packed bed system, HPCPB system)，將合成氣(CO 及 H₂)進行重組反應以產製液態燃料。研究中以中孔洞分子篩 SBA-15 作為觸媒之載體(SBA-15_P)，並製備成 4 mm (D) × 4 mm (H)之圓柱狀顆粒載體 SBA-15_G，以降低高壓反應系統中之壓損及減少阻塞。SBA-15 披覆 MoO₂ 成為鉬基(Mo-based)觸媒 MoO₂/SBA-15，並再以鹼金族-鉀(potassium, K)作為改質劑，將 MoO₂/SBA-15(P, G)觸媒表面改質，以 20 wt. % Mo 及 5 或 10 wt.% K 為製備觸媒所用溶液之濃度，分別以觸媒 ²⁰MoO₂/SBA-15 (20 wt. % Mo)及 ^{5,10}K-²⁰MoO₂/SBA-15 (5 或 10 wt. % K, 20 wt. % Mo)表示。研究中並進行 BET 比表面積、BJH 孔洞分布、XRD、SEM/EDS 及 ICP/MS 等物理特性分析。

研究探討 HPCPB 系統於壓力(P) = 400 psi、H₂/CO = 2 條件下，不同溫度(T = 200、250 及 300°C)、氣體空間流速(gas hourly space velocity, GHSV = 1,684、2,526、3,368 及 5,052 h⁻¹)及觸媒種類對合成氣轉化效能之影響，評估之參數包含一氧化碳轉化率(X_{CO})、烷類與醇類之比生產速率(specific production rates, SPR_{Alk} 及 SPR_{AOH})、產率(yield, Y_{Alk} 及 Y_{AOH})及選擇性(selectivity, S_{Alk} 及 S_{AOH})。

結果顯示 T = 300 °C 為 ²⁰MoO₂/SBA-15_G 之最適反應溫度，其液體產物之產率(GHSV = 1,684 h⁻¹ 時，Y_{C5+Alk} = 6.65 C% 及 Y_{AOH} = 0.03 C%)最佳。⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_P 之反應最適溫度則為 250 °C，此溫度下之醇類的選擇性(S_{AOH} = 2.35 C% 優於 ²⁰MoO₂/SBA-15_G 之 0.14 C%，ΔS_{AOH} = 2.21 C%)及產率(Y_{AOH} = 0.36 C% 優於 ²⁰MoO₂/SBA-15_G 之 0.02 C%，ΔY_{AOH} = 0.34 C%)皆會增加。²⁰MoO₂/SBA-15_G 的最適醇類轉製反應之 GHSV 為 3,368 h⁻¹(Y_{AOH}+Y_{C5+Alk} = 6.68

C%)，而對總液體產物(AOH 與 C₅+Alk)而言，最適 GHSV 為 1,684 h⁻¹，不同 GHSV 下所轉製之目標產物亦不同，低 GHSV 下以高碳數烷類(C₅+Alk)為主，醇類則於最適 GHSV 可有最佳產率。

對於粉末觸媒而言，添加 K 金屬進行 ²⁰MoO₂/SBA-15_P 表面改質並無增加反應中觸媒對醇類的選擇性(T = 300 °C 及 GHSV = 1,684 h⁻¹ 時，S_{AOH} 僅由 1.08 C% 增至 0.00 C%)，而是以產製 C₅+Alk 為主(S_{C₅+Alk} 由 3.54 C% 增至 11.15 C%)。對於顆粒觸媒，⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_G 觸媒確實有效提升合成氣催化反應中觸媒對醇類之產率(Y_{AOH} = 0.35 C% 優於 ²⁰MoO₂/SBA-15_G 之 0.03 C%，ΔY_{AOH} = 0.32 C%) 及選擇性(S_{AOH} = 3.81 C% 優於 ²⁰MoO₂/SBA-15_G 之 0.11 C%，ΔS_{AOH} = 3.70 C%)。

關鍵字：合成氣、一氧化碳氫化、醇類及烷類合成、二氧化鉬、鉀觸媒表面改質

Abstract



This study using Mo-based catalyst in high pressure catalytic packed bed system (HPCPB system) to produce liquid fuel by syngas (CO and H₂) reforming reaction. A mesoporous material SBA-15 was used as support (SBA-15_P) and shaped into 4 mm diameter by 4mm length cylindrical pellet (SBA-15_G) for reducing the pressure drop and avoiding plugging in packed bed. Molybdenum dioxide (MoO₂) was taken as the catalyst of SBA-15 and potassium (K) was used as the promoter linked on the surface of MoO₂/SBA-15. The ²⁰MoO₂/SBA-15 and ^{5,10}K-²⁰MoO₂/SBA-15 were prepared employed solutions with 20 wt. % Mo and 5 or 10 wt. % K and 20 wt. % Mo, respectively. The physical characteristics of catalyst examined include BET surface area, BJH pore size distribution, XRD, SEM/EDS and ICP-MS.

The effects of temperature (T =200, 250 and 300°C), gas hourly space velocity (GHSV= 1,684, 2,526, 3,368 and 5,052 h⁻¹) and catalyst on the syngas transformation HPCPB system were investigated with pressure P = 400 psi and H₂/CO molar ratio = 2. The conversion of CO (X_{CO}), specific production rates of alcohol (SPR_{AOH}) and alkane (SPR_{Alk}), yield (Y_{Alk} and Y_{AOH}) and selectivity (S_{Alk} and S_{AOH}) were computed and used to access the appropriation of operation conditions.

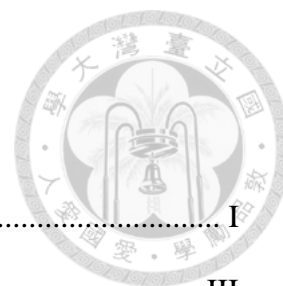
The result shows that T = 300 °C is the most proper temperature for ²⁰MoO₂/SBA-15_G which has maximum yield of liquid product (at GHSV = 1,684 h⁻¹, Y_{C5+Alk} = 6.65 C%, Y_{AOH} = 0.03 C%). For ⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_P, T = 250°C is the most decent reaction temperatures which can increase the selectivity and yield of alcohols (S_{AOH} =2.35 C% between than 0.14 C% of ²⁰MoO₂/SBA-15_G, ΔS_{AOH} = 2.21 C%; Y_{AOH} = 0.36 C% greater than 0.02 C% of ²⁰MoO₂/SBA-15_G, ΔY_{AOH} = 0.34

C%). Moreover, for $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$, the most appropriate GHSV for alcohol and total liquid product are $3,368 \text{ h}^{-1}$ (at $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $Y_{\text{AOH}} = 0.94\text{C}\%$) and $1,684 \text{ h}^{-1}$ ($Y_{\text{AOH}} + Y_{\text{C}_5+\text{Alk}} = 6.68 \text{ C}\%$), respectively. As for various GHSV, the main products are C_5+Alk at lower GHSV.

Effects of modification of $\text{MoO}_2/\text{SBA-15}$ using K on AOHs and Alks from hydrogenation of CO were studied. For powder catalyst, the effectiveness of K modification of $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ was producing mainly C_5+Alk (with slight increase of S_{AOH} from $1.08 \text{ C}\%$ to $0.00 \text{ C}\%$) (at $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ and $\text{GHSV} = 1,684 \text{ h}^{-1}$, $S_{\text{C}_5+\text{Alk}}$ increasing from $3.54 \text{ C}\%$ to $11.15 \text{ C}\%$) while minorly the alcohols. As for pellet catalyst, the yield and selectivity of alcohols during syngas catalytic reaction are greatly enhanced by using $^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$ ($Y_{\text{AOH}} = 0.35 \text{ C}\%$ higher than $0.03 \text{ C}\%$ of $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$, $\Delta Y_{\text{AOH}} = 0.32 \text{ C}\%$; $S_{\text{AOH}} = 3.81 \text{ C}\%$ between than $0.11 \text{ C}\%$ of $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$, $\Delta S_{\text{AOH}} = 3.70 \text{ C}\%$).

Key words: syngas, CO hydrogenation, synthesis of alcohols and alkanes, molybdenum dioxide, surface modification of potassium

目錄



摘要.....	I
Abstract.....	III
目錄.....	V
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	XII
符號說明.....	XIV
第一章 前言.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 目的.....	5
1.3 預期效益.....	5
第二章 文獻探討.....	6
2.1 生質能技術發展及應用.....	6
2.1.1 合成氣轉製技術發展.....	6
2.1.2 煤轉油、天然氣轉油 vs. 生質物轉製燃料.....	7
2.2 生質物液化之原理與機制.....	10
2.3 催化 BTL 反應.....	13
2.3.1 合成氣於觸媒表面之反應.....	13
2.3.2 合成氣產製燃料用觸媒之選擇.....	15
2.4 觸媒載體之選擇.....	17
2.4.1 載體功用與種類.....	17
2.4.2 SBA-15 之特性.....	18
2.5 吸附理論.....	22

2.5.1 等溫吸附方程式	22
2.5.2 等溫吸附曲線	24
第三章 研究方法.....	27
3.1 研究架構.....	27
3.2 研究方法.....	30
3.2.1 觸媒合成流程及方法	30
3.2.2 分析方法及儀器設備	36
3.2.2-1 氣體樣品分析	36
3.2.2-2 液體分析	41
3.2.3-3 觸媒特性分析	43
3.3 實驗材料與設備.....	47
3.3.1 實驗藥品	47
3.3.2 實驗設備	47
3.3.3 氣體標準品	48
3.3.4 液體標準品	49
3.4 數據解析.....	49
3.5 高溫高壓反應實驗.....	51
3.6 化學吸脫附實驗.....	54
第四章 結果與討論.....	56
4.1 觸媒特性分析.....	56
4.1.1 XRD 定性繞射分析	59
4.1.2 粉末觸媒特性	61
4.1.3 顆粒觸媒特性	67
4.1.3-1 顆粒觸媒之熱重分析	67

4.1.3-2 顆粒觸媒之特性分析	70
4.1.4 SEM 掃描圖像	73
4.1.5 EDS 分析結果.....	76
4.1.6 ICP-MS	79
4.2 化學吸脫附實驗.....	82
4.3 空白試驗.....	86
4.4 觸媒催化反應.....	87
4.4.1 溫度對 MoO ₂ /SBA-15 _G 觸媒催化效果之影響	87
4.4.2 溫度對 K-MoO ₂ /SBA-15 _P 觸媒催化效果之影響	93
4.4.3 氣體空間流速對 MoO ₂ /SBA-15 _G 觸媒催化效果之影響	98
4.4.4 不同觸媒種類對 HPCPB 催化效率之影響.....	103
第五章 結論與建議.....	109
5.1 結論.....	109
5.2 建議.....	110
參考文獻.....	111
附錄 A 分子篩之命名	116
附錄 B 多孔性觸媒粒徑分布	116
附錄 C 檢量線.....	120

圖目錄



Fig. 2.1 Hybrid Coal Liquefaction.....	8
Fig. 2.2 Routes for the conversion of biomass into liquid fuels.	9
Fig. 2.3 Biomass to liquid (BTL) process.....	9
Fig. 2.4 One possible reaction scheme for direct conversion of H ₂ and CO to form alcohols.	14
Fig. 2.5 Ethanol formation by CO hydrogenation via a CO insertion mechanism over modified Fischer-Tropsch synthesis and MoS ₂ -based catalysis.	14
Fig. 2.6 Opportunities for catalytic conversion of syngas to fuels and chemical.	17
Fig. 2.7 Schematic illustrating pore size distribution of some porous materials.	19
Fig. 2.8 Schematic diagram of the M41S materials, MCM-50 (layered), MCM-41 (hexagonal) and MCM-48 (Cubic).	20
Fig. 2.9 Schematic model of liquid crystal templating mechanism via two possible pathways.	21
Fig. 2.10 Phase sequence of surfactant-water binary system.....	21
Fig. 2.11 The IUPAC classification of adsorption isotherms showing both the adsorption and desorption pathways.....	25
Fig. 2.12 The relationship between the pore shape and the adsorption-desorption isotherm.....	26
Fig. 3.1 Framework of reforming syngas using catalytic reaction for this study.....	29
Fig. 3.2 Schematic diagram of hydrothermal method of SBA-15 _p	30
Fig. 3.3 Granulation process of SBA-15 _G	34
Fig. 3.4 Appearance of mixer for SBA-15 _G preparation.....	35

Fig. 3.5 Homemade extruder for the granulation of SBA-15 _P	35
Fig. 3.6 Limit setting value of TCD current by using different carrier gas.	41
Fig. 3.7 Schematic diagram of continuous liquefaction of syngas using high pressure and temperature system.....	53
Fig. 4.1 Appearance of the support and synthesized catalysts in powder.	57
Fig. 4.2 Appearance of the support and synthesized catalysts in granule.....	58
Fig. 4.3 The XRD patterns of various catalysts.	60
Fig. 4.4 N ₂ adsorption isotherms of powder catalyst.	66
Fig. 4.5 Pore size distribution of various powder catalysts obtained from desorption branches.	66
Fig. 4.6 TG curves of dried SBA-15 _G under air and N ₂ environment.	69
Fig. 4.7 TG curves of methylcellulose and bentonite under air and N ₂	69
Fig. 4.8 N ₂ adsorption and desorption isotherms of granule catalyst.	72
Fig. 4.9 Pore size distribution of various granule catalysts obtained from desorption branches.	72
Fig. 4.10 SEM images of various powder catalyst.	74
Fig. 4.11 SEM images of various granule catalyst.	75
Fig. 4.12 SEM-EDS mapping images of various catalysts.....	78
Fig. 4.13 Experimental data (symbols) and Freundlich isotherms (lines) of CO adsorption on various catalysts.	82
Fig. 4.14 CO adsorption and desorption isotherms on ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _P	85
Fig. 4.15 CO adsorption isotherms on ⁵ K- ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _P	85
Fig. 4.16 CO adsorption isotherms on ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _G	86
Fig. 4.17 SPR _{HCS} of alkanes for HPCPB with various temperatures using	

²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _G	90
Fig. 4.18 Yield of alkanes for HPCPB with various temperatures using	
²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _G	90
Fig. 4.19 Yield of alcohols for HPCPB with various temperatures using	
²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _G	92
Fig. 4.20 Selectivity of alkanes for HPCPB with various temperatures using	
²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _G	92
Fig. 4.21 Selectivity of alcohols for HPCPB with various temperatures using	
²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _G	93
Fig. 4.22 SPR _{HCS} of alkanes for HPCPB with various temperatures using	
⁵ K- ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _P	96
Fig. 4.23 Yield of alkanes for HPCPB with various temperatures using	
⁵ K- ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _P	96
Fig. 4.24 Yield of alcohols for HPCPB with various temperatures using	
⁵ K- ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _P	97
Fig. 4.25 Selectivity of alkanes for HPCPB with various temperatures using	
⁵ K- ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _P	97
Fig. 4.26 Selectivity of alcohols for HPCPB with various temperatures using	
⁵ K- ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _P	98
Fig. 4.27 SPR _{HCS} of alkanes for HPCPB with various GHSV.	101
Fig. 4.28 Yield of alkanes for HPCPB with various GHSV	101
Fig. 4.29 Yield of alcohols for HPCPB with various GHSV.	102
Fig. 4.30 Selectivity of alkanes for HPCPB with various GHSV.	102
Fig. 4.31 Selectivity of alcohols for HPCPB with various GHSV.....	103

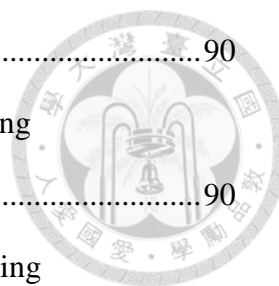


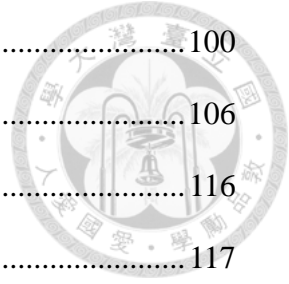
Fig. 4.32 SPR _{HCS} of alkanes for HPCPB with various catalysts.....	105
Fig. 4.33 Yield of alkanes for HPCPB with various catalysts.	107
Fig. 4.34 Yield of alcohols for HPCPB with various catalysts.....	107
Fig. 4.35 Selectivity of alkanes for HPCPB with various catalysts.....	108
Fig. 4.36 Selectivity of alcohols for HPCPB with various catalysts.	108
Fig. B-1 Particle size distribution of SBA-15 _P	117
Fig. B-2 Particle size distribution of ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _P	118
Fig. B-3 Particle size distribution of ⁵ K- ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _P (Post doping).	118
Fig. B-4 Particle size distribution of ¹⁰ K- ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _P (Nascent doping).....	119
Fig. B-5 Particle size distribution of ¹⁰ K- ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _P (Post doping).....	119
Fig. C-1 Calibration curve of CO. (Concentration: 2.5-12.5%)	120
Fig. C-2 Calibration curve of CO. (Concentration: 5-60%)	120
Fig. C-3 Calibration curve of methane.	121
Fig. C-4 Calibration curve of ethane.....	121
Fig. C-5 Calibration curve of propane.	122
Fig. C-6 Calibration curve of N-butane.	122
Fig. C-7 Calibration curve of N-pentane.	123
Fig. C-8 Calibration curve of N-hexane.	123
Fig. C-9 Calibration curve of methanol.	124
Fig. C-10 Calibration curve of ethanol.	124
Fig. C-11 Calibration curve of propanol.	125
Fig. C-12 Calibration curve of butanol.	125

表目錄



Table 2.1 Pore size classification by IUPAC	19
Table 2.2 Comparison of SBA-15 and MCM-41	21
Table 3.1 Chemical dosages of different catalysts	32
Table 3.2 GC/TCD codes with different determination of species.	38
Table 3.3 Operation conditions for GC/TCD.....	39
Table 3.4 Operation parameters of purge-and-trap	42
Table 3.5 Oven parameters of GC/FID for liquid analysis	42
Table 3.6 Commissioned testing institute of various analysis project	47
Table 4.1 ICP-MS results of metal content on $^{10}\text{MoO}_3/\text{SBA-15}_P$ with various impregnation conditions.....	64
Table 4.2 Characteristic analysis of powder catalyst	65
Table 4.3 Effects of various calcination temperatures and conditions of SBA-15 _G	70
Table 4.4 Characteristic analysis of granule catalyst	71
Table 4.5 ICP-MS results of element content with various catalyst	80
Table 4.6 ICP-MS results of metal content with various impregnate solution.	81
Table 4.7 Values of isotherm parameters and determination coefficients.....	83
Table 4.8 BET surface area of catalysts before and after adsorption.....	84
Table 4.9 Performance of CO hydrogenation over $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$ catalyst at various temperatures	91
Table 4.10 Performance of CO hydrogenation over $^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ catalyst at various temperatures	95
Table 4.11 Performance of CO hydrogenation over $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$ catalyst at	

various GHSV.....	100
Table 4.12 Performance of CO hydrogenation over various catalysts.....	106
Table A-1 Name of SBA mesoporous silica	116
Table B-1 Particle size analysis of catalysts in this reasearch	117



符號說明



Alk: C₁ to C₄ alkanes

AOH: C₁ to C₄ alcohols

BET: Brunauer-Emmer-Teller

BJH: Barrett-Joyner-Halenda

BTUs: British thermal units

BuOH: butanol

C_a: adsorbed carbon

CFB: circulating fluidized-bed

CH_{3a}: adsorbed intermediate of conversion process

CH₃C_a: adsorbed intermediate of conversion process

CH₃CO_a: adsorbed intermediate of conversion process

CIAB: coal industry advisory board

CO_a: adsorbed CO DME: dimethyl ether

CTL: coal to liquid

(C₁-C₄) Alk: alkane of C₁-C₄

C₅₊Alk: alkane of C₅-C₆.

d_p : average particle diameter, μm

EDS: energy dispersive X-ray spectroscopy

EIA: energy information administration

EtOH: ethanol

FID: flame ionization detector

F-T: Fischer-Tropsh process



GC: gas chromatography

GHGs: greenhouse gases

GHSV: gas hourly space velocity, h^{-1}

GTL: gas to liquid

HAS: higher alcohol synthesis

H_2/CO : mole ratio of hydrogen and carbon

ICP-MS: inductively coupled plasma-mass spectrometer or spectroscopy

LNG: liquid nature gas

ln: nature logarithm

MeOH: methanol

MFC: mass flow controller

MSW: Municipal solid waste

m_s : mass of catalyst

OtHC: HCs other than C_1 - C_4 alkanes and C_1 - C_4 alcohols expressed equivalent to CH_4

P: Pressure, psi

PR: production rate

PRHCs: production rate of hydrocarbons

PRT: total production rate

PrOH: propanol

Q_G : gas flow rate

S_{Alk} : selectivity of alkanes

S_{AOH} : selectivity of alcohols

SBA: Santa Barbara Amorphous

S_{BET} : specific surface area (BET method)



S_{CH_4} : selectivity of methane

S_{EtOH} : selectivity of ethanol

S_{HCS} : selectivity of hydrocarbons

SEM: scanning electron microscopy

SPR_{Alk} : specific production rate of alkanes (C_1 - C_6), $mg\ h^{-1}\ gcat^{-1}$

SPR_{AOH} : specific production rate of alcohols (C_1 - C_4), $mg\ h^{-1}\ gcat^{-1}$

SPR_{HCS} : specific production rate of hydrocarbons, $mg\ h^{-1}\ gcat^{-1}$

T: temperature, $^{\circ}C$

TCD: thermal conductivity detector

WGS: water- gas shift

X_{CO} : conversion of CO

XRD: X-ray Diffraction

Y_{Alk} : yield of alkanes (sum of $Y_{C_j-Alk, j=1-6}$), C%

Y_{AOH} : yield of alcohols (sum of $Y_{C_j-AOH, j=1-4}$), C%

Y_{EtOH} : yield of ethanol, C%

Y_{HCS} : yield of hydrocarbons, C%

ϵ_P : porosity, %

ρ_P : bulk particle density, g/cm^3

ρ_s : true density, g/cm^3

ΔG^0_{298} : Gibbs free energy at 298 K

ΔH^0_{298} : heat of reaction at 298 K

第一章 前言



1.1 研究背景

全球暖化的問題日益嚴重，導致氣候變遷對於人類生活造成負面之影響，如何改善及減少溫室氣體(greenhouse gas, GHGs)之排放已成為重要的議題。自工業革命發展以來，大量化石燃料(fossil fuels)的使用，使得大氣中之二氧化碳等溫室氣體急速累積，造成環境污染、全球暖化及氣候變遷的問題。傳統工業使用化石燃料作為能源，在工業經濟發展快速的同時，化石燃料同時造成環境污染負荷及能源消耗的問題。面臨化石燃料的過度消耗、國際原油價格的上漲等問題，使得減少溫室氣體排放、供應安全與尋求替代能源成為目前研究的主要發展方向。

1997 年京都協議(Kyoto Protocol)要求締約國逐年降低六種溫室氣體的排放量，以降低對全球的污染與公害。台灣人口佔全世界人口的 0.35%，每年二氧化碳的排放量約有 3 億噸，佔全球的 5%，每年每人平均排放量約 13 公噸，排名僅次於美國、加拿大與澳洲等工業國家，而且排放量仍處於增加狀態(徐光蓉, 2007)。雖然台灣並非京都協議書之締約國，但仍有義務擔負減量之責任。


根據 2014 年國際能源署(The International Energy Administration)於「2013 年國際能源展望(International Energy Outlook)」中的估計，國際能源市場之能源消耗量，將由 2010 年之 524 quadrillion BTUs (British thermalunit)逐年增加，2020 年 630 quadrillion BTUs，至 2040 年 820 quadrillion BTUs 之能源消耗需求。因此，推測國際原油需求將由 2011 年每日 87 萬桶原油產出增加至 2035 年每日 101 萬桶之原油產出(World Energy Outlook, 2013)。然而，國際上僅有少數區域及國家擁有產油能力的優勢條件，再加上近年來全球石油儲藏量銳減，因此發展合成燃料以作為替代能源(alternative fuels)及再生能源(renewable energy)之技術，日益受

到國際之矚目。

根據 IEA 統計，生質能供應全球約 10% 的初級能源，石油占 29%、煤 31%、天然氣 21%、核能 5%、水力能 2%、其他再生能源 1% (World Energy Outlook, 2013)，生質能源是目前全球第四大的能源來源，為目前最廣泛使用的一種再生能源，約佔世界所有再生能源應用的 80%。直到 2035 年全球對於初級能源的需求都是逐年上升。開發再生能源及替代能源技術(風能、水力、太陽能、海洋能、生質能、地熱能、氫能)對於溫室氣體減量具有相當大的幫助，其中風能、太陽能、海洋能所需投入之資金、技術與成本較高，目前較不普遍應用，而核能雖有不會造成溫室氣體排放、可提供廉價乾淨的能源，但卻會產生核廢料處理、核能電廠的投資成本及風險高、放射性物質之安全虞慮等問題，故無法成為未來能源發展的主流。開發生質能(bioenergy)具有廉價、可再生的優點，且將生質廢棄物(如垃圾)轉化成燃料可減少環境公害，相較於與其他非傳統性能源，技術上難題亦較小，以此來取代化石燃料及核能，是相當具有可行性及應用性的。

再生發展條例中定義生質能為「指農林植物、沼氣及國內有機廢棄物直接利用或經處理所產生之能源。」，而根據國際能源總署(International Energy Agency, IEA)中定義，生質能是由生質物(biomass)的轉化，即可直接作為燃料或加工成液態和氣態能源。生質物(biomass)主要是經過生物產生的有機質(organic matters)，如木材、農產品、能源作物與農、林、畜牧業廢棄物等(Wessler, 2007)。植物的有機質是由光合作用將吸收的太陽能轉變成化學能後，將水、二氧化碳與從土壤吸收來的各種礦物元素同化成的代謝產物(碳水化合物、蛋白質、油脂等)。將這些有機質轉換成不同形式的生質能源後燃燒，又將固定的碳釋放回大氣中循環，因此並不會產生額外的二氧化碳(古森本，2008)。

生質能源(biomass energy 或 bio-energy)的基本觀念來自利用過程的二氧化碳淨排放被視為零；當植物行光合作用，吸收陽光、二氧化碳及水分後，產生氧氣，



並促進了植物的生長；而後再將植物取之作為燃料，在產生能源利用的過程中，其所釋放之二氧化碳再回到大氣中，形成一沒有增加二氧化碳淨排放的循環(carbon neutral)，因此，生質能被列為再生能源的一種。生質能源產業包含了生質能發電(例如生質能汽電共生、燃煤鍋爐的輔助燃料以及生質能氣化燃燒循環等)、生物質衍生固態燃料(Biomass derived fuel)、生質酒精(Bio-ethanol)、生質柴油(Bio-diesel)、生質丁醇(Bio-butanol)、生質二甲基醚(Bio- DME)等液態燃料、生質氣體(Biogas，或稱為沼氣)、生質氫能(Bio-Hydrogen)等。但就目前全球生質能源產業發展情況而言，以包含生質酒精與生質柴油在內的生質液態燃料，是目前最主要的生質能源產業(謝志強，2008)。

將煤轉換為液態燃料之技術稱為「煤轉油」(coal-to-liquid, CTL)，此技術自二次世界大戰時期開始發展，至 1970-1980 年代因能源危機之爆發，使美國、歐洲、日本，及澳大利亞等國家相繼投入研發，此技術之原料來源亦可為生質物。第一代生質能源大多以農作物為主，巴西以甘蔗提煉酒精汽油，而美國以玉米提煉；中國則以甜高粱及甘蔗提煉；歐盟以小麥、甜菜轉化提煉酒精汽油。上述國家生產酒精汽油技術相當成熟，但卻引發糧食爭議，有些國家為種植能源作物砍伐熱帶雨林，反而破壞自然生態。因此，科學家正積極研發以農業廢棄物、快速生長樹木、氫氣或沼氣等來提煉，利用木屑、農作物莖、幹等非糧食作物作為原料，稱之為第二代生質能源，而其中，藉由生物轉換程序的纖維素酒精技術與透過熱化學的 Biomass to Liquid (BTL)技術是目前二代生質能源技術中最被看好的兩大方向(蔡文慶，2010)。將生質有機質轉換成能源的最直接方法，是將這些生質物燃燒成熱能再轉變成電力，但是該方法的效率低，能源產出與投入比值僅有 0.4。如果要將有機質轉換成運輸燃料(transportation fuels) 則需要經過各種處理，包括熱化學轉換(thermochemical conversion)，如氣化(gasification)與裂解(pyrolysis)等技術，或生化轉換(bioconversion)，如轉酯化(transesterification)與發

酵(fermentation)等方法。處理後所產生的主要能源形式有合成氣(syngas)、合成燃料(synthetic fuels)、生質柴油(biodiesel)、生質酒精(bioethanol)、液化烷烴(liquid alkanes)、糠醛(furfural)、沼氣(methane)及其他可符合未來燃料需求之產物等 (Ragauskas et al., 2006)。

生質酒精(Bio-ethanol)，是利用糖質及澱粉類作物(如甘蔗、甜高粱、甜菜、甘藷、玉米及穀類等)，經醱酵後所產生之乙醇，可混合於汽油中使用，一般可稱為酒精汽油(gasohol)。傳統運輸車輛皆使用汽柴油做為燃料，但燃燒汽柴油會產生大量的粉塵顆粒、CO₂排放量及毒性致癌物質如多環芳香烴(PAHs)等，造成空氣嚴重污染。為解決汽柴油的排氣污染問題及日益惡化的環境壓力，世界各國均積極研發其他能源替代現行運輸用燃料，目前主要的替代運輸用燃料為生質柴油及生質酒精，歐盟訂定生質燃料於 2005 年達到 2%，2010 年達到 5.75%，而於 2020 年達到 8%的目標(以能量為計算基準)，主要就是以生質柴油取代柴油，而以酒精取代汽油(林昀輝，2006)。使用生質酒精的汽油辛烷值高且較潔淨，做為汽油的替代燃料，生質酒精通常以 5~15%和汽油混合，可在不修改現有汽車引擎的情況下使用，也可以完全替代汽油做為汽車燃料，添加 5%和 10%酒精的汽油就分別稱為 E5 和 E10(林祐生，2009)。

台灣的能源皆仰賴進口，若能發展合成燃料之技術以提高臺灣自產能源之比例，將有助於提升國家能源供應安全度。台灣自 2009 年 7 月底起推動「臺北高雄都會區酒精汽油應用推動計畫」，以擴大示範推動範圍，於臺北、高雄兩都會區合計 14 處加油站供應 E3 酒精汽油，主要工作係委託台灣中油執行，2012 年年使用量約 210 公秉(綠色能源產業資訊網，2014)。

現階段開發生質酒精及生質柴油之成本皆高於傳統化石燃料，但面對全球能源危機及環境污染日益嚴重之問題，各國政府也積極推動並提供各項補助措施。發展生質能源不僅可以將農業廢棄物回收再利用，製程中產生的廢棄能源亦可回

收作為其他產能之使用，兼具廢棄物的回收處理與能源生產的雙重效益，是一個值得開發之綠色產業。



1.2 目的

本研究利用鉬基(Mo-based)觸媒針對合成氣進行液化重組反應，對於合成氣之轉化成效進行試驗，探討其將合成氣轉化之效能。主要目的及說明如下：

1. 發展中孔性鉬基合成氣轉化觸媒。
 - (1) 以中孔分子篩 SBA-15 作為觸媒之載體，藉由其高比表面積及高熱穩定性之特性，提升合成觸媒之效能及合成氣之轉化效率，並於還原狀態下將 Mo-based 觸媒以甲烷(methane, CH₄)碳化為碳化鉬(bata-molybdenum carbide, β -Mo₂C)，使成為 β -Mo₂C/SBA-15 顆粒觸媒。
 - (2) 添加鹼金族 - 鉀 (potassium, K) 作為觸媒改質劑，將以合成之 Mo₂C/SBA-15 觸媒表面特性改質後，增加對合成氣之轉化效益及目標產物-醇類(特別是乙醇, EtOH)之生成選擇百分比。
2. 建立合成氣轉化化學品之高壓反應系統。

1.3 預期效益

藉由發展合成氣轉化觸媒及系統預期可獲得下列效益：

1. 建立合成氣轉製液態燃料，減少對進口化石燃料之依賴。
2. 將生質物裂解合成氣轉製為更高價值之液態燃料及化學品。
3. 擴展生質能源產業及市場，活絡國內生質產業。

第二章 文獻探討



本研究主要利用鈾基觸媒於高溫高壓下將生質物裂解與氣化產生之合成氣轉化成液態化學品。茲就生質物轉化液態化學品(燃料)技術沿革應用，相關技術與研究文獻整理並評析如下。

2.1 生質能技術發展及應用

2.1.1 合成氣轉製技術發展

合成氣為一氧化碳(CO)與氫氣(H₂)以任意比例混合的氣體。生產合成氣的方式有二，一為氣化(gasification)程序，二為熱裂解(pyrolysis)程序。

生質物氣化反應技術係一種生質物固體燃料轉化為合成氣(syngas)之熱化學轉化技術，將生質物、煤炭、石油及生質物等含碳的原料製造為合成氣之程序，為將乾燥的生質物或生質廢棄物送入反應爐，在高溫(約 900 °C)高壓下進行非催化性氧化反應，其後混入水蒸氣或氧氣，將含碳物質轉換成氫氣(H₂)、一氧化碳(CO)、甲烷(CH₄)、二氧化碳(CO₂)、碳氫化合物(hydrocarbons)、氨(NH₃)、焦油(tar)的氣體及其他微量污染物，經純化除去氣體中的 CH₄、焦油及不純物質後，即可獲得合成氣產物。

以熱裂解方式生產合成氣在歐美的使用較為廣泛，所得合成氣可用來製造合成燃料油。熱裂解包括快速裂解與液化兩種方法，快速裂解是在缺氧狀態下，將乾燥的物料快速加溫(約 900 °C)，然後急速冷卻(200- 400 °C) 將產生的氣體冷凝成合成氣與合成燃油。產率(Y_{HCS})依原料的化學成分不同，介於 40- 65%。液化程序與快速熱裂解相似，在無氧狀態下加溫(300- 500 °C)，產生的油氣經冷凝後可得到合成氣與合成燃料(Kiennemann et al., 1989)。

2.1.2 煤轉油、天然氣轉油 vs. 生質物轉製燃料

「煤轉油」(coal to liquid, CTL)稱為煤基液體燃料合成技術，分為直接液化(direct coal liquefaction, DCL)和間接液化(indirect coal liquefaction, ICL)及混合液化(hybrid coal liquefaction)三種方式(張煖，2008)。

1. 直接液化：指在高溫及高壓條件下，加氫使煤中有機化學結構直接轉化為液體燃料，再提煉加工為汽油、柴油及航空燃料。直接煤炭液化法之優點包括製程較簡單、可生產高辛烷值之汽油、能源效率較間接法高、產品之能源密度較高；缺點則包括芳香烴含量較高、生成柴油之十六烷值較低、水與空氣污染問題、產品不符較高環保標準、操作成本較高。
2. 間接液化：先將煤氣化製成合成氣，其中氫氣與一氧化碳之比例需經調整，硫成分可在此步驟去除，合成氣即在催化劑之下，於相對較低溫度與壓力發生反應，隨反應條件與催化劑之不同，可獲不同液體燃料汽油及柴油。間接煤炭液化法之優點包括可獲超潔淨產品、適於二氧化碳之捕捉、適於與共產電能、操作成本較低，缺點則包括製程較複雜、燃料生產效率較低、生成汽油之辛烷值較低、產品之熱值較低。

費托程序(Fischer-Tropsch process, F-T)即為間接液化之技術，最初是由德國科學家 Franz Fischer 及 Hans Tropsch 於 1923 年所發展出將合成氣轉化成直鏈烷類和烯類之碳氫化合物。F-T 程序利用鈷基、鐵基或鎳基觸媒，將合成氣反應形成直鏈碳氫化合物和水，此碳氫化合物包括 C_2 - C_4 之輕質氣體到 C_{50} 以上之石蠟分子，透過精煉可產製許多商業化的產品，含汽油、柴油、石蠟。經 F-T 轉化技術所產生的燃料基本上不含硫及芳香族或環鍊碳氫化合物，因此不具毒性，不會危害環境。

3. 混合液化：係結合直接與間接液化技術之優點，並限制兩技術之缺點。此技術利用間接法之 FT 之尾氣進一步利用直接法將更多煤炭液化，如 Fig. 2.1。

此法可能提升效率，並提供更具彈性之產品，但成本可能較直接液化法高出 5-7%。

「天然氣轉油」(gas to liquid, GTL)是將天然氣通過化學方法轉化為穩定液體燃料的技術。首先將在氣田經過分離和淨化後的天然氣通過水蒸氣轉化和/或部分氧化變為合成氣 H_2 與 CO ，再把合成氣通過 F-T 合成轉化為合成油和水，最後把合成油通過常規的煉油過程轉變為石油產品。

除以煤炭及天然氣所生成之合成氣轉製液體燃料外，亦可使用農林廢棄物及都市生活垃圾等生質物做為原料，經過(1) 利用氣化程序，將乾燥的生質物在高溫(約 $900^{\circ}C$)高壓下進行非催化性氧化反應，將含碳物質轉換成以 CO 、 H_2 及 CH_4 等含 C、H 及 O 成分之合成氣產物後，再配合適當碳氫化合物選擇性(selectivity of hydrocarbons, SHCs)之觸媒，並透過熱化學合成方法將前述含碳之混合氣體氫化轉化製造成生質氣體(如：烯、烷)以及液體燃料(如：醇、醚)。(2) 以生物化學的方法，利用玉米或蔗糖進行糖的發酵產製生質酒精。將生質物轉製成液體燃料。此程序又稱: Biomass to liquid, BTL，如 Fig. 2.2 所示，BTL 轉製過程則如 Fig. 2.3 所示。

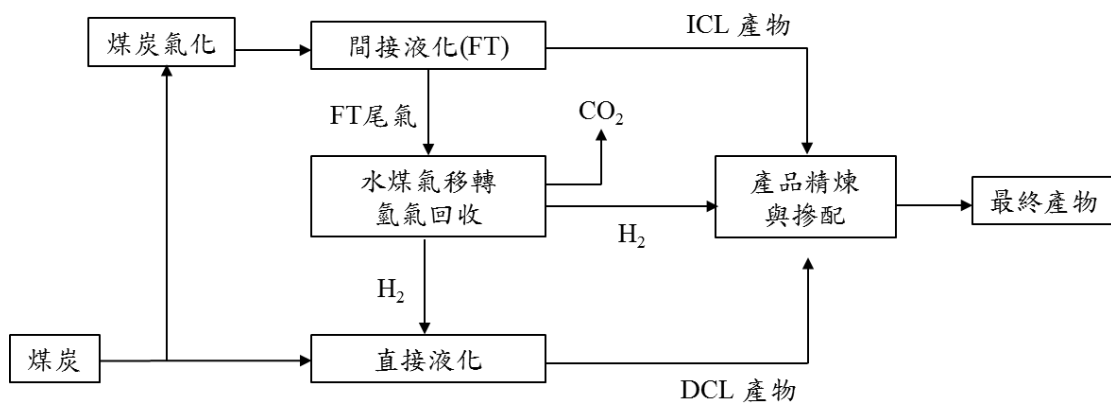


Fig. 2.1 Hybrid Coal Liquefaction.

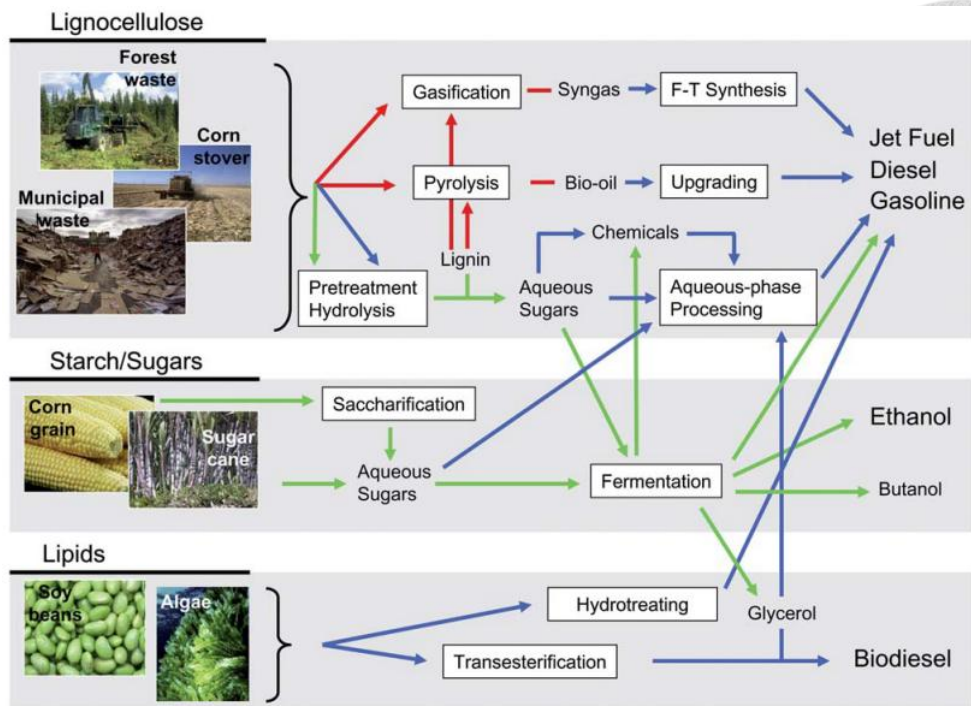


Fig. 2.2 Routes for the conversion of biomass into liquid fuels. (Red arrows refer to thermal routes, green arrows refer to biological routes, and blue arrows refer to catalytic routes.) (Serrano-Ruiz and Dumesic, 2011)

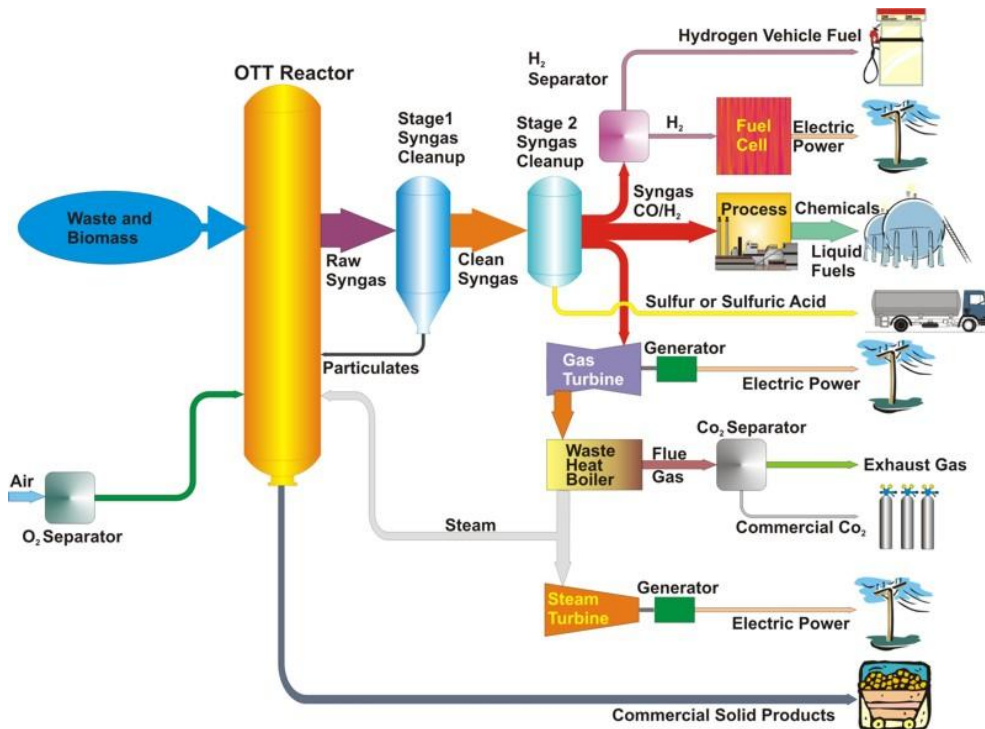


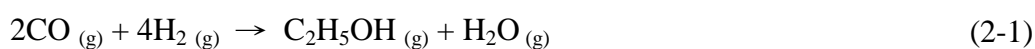
Fig. 2.3 Biomass to liquid (BTL) process.

(Source: <http://planetearthandhumanity.blogspot.tw/2012/12/actually-its-going-to-be-good-year-for.html>)

2.2 生質物液化之原理與機制

以醇類為例，合成氣作為轉製 EtOH 及高碳數醇類之原料，可利用直接轉製或透過甲醇(MeOH)做為中間產物，進一步反應生成 EtOH。由於為純化之合成氣中含有其它的氣體成分，因此要利用合成氣進行醇類合成反應就須了解其組成反應式。

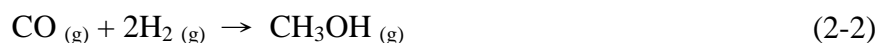
(Egbebi and Spivey, 2008)之研究曾提出合成 EtOH 及高碳數醇類的方法，主要可分為三種直接或間接之路徑，透過不同路徑合成 EtOH 之反應焓值皆不同，合成所需之能量及條件亦有所不同。以合成 EtOH 作為目標產物為例，第一種路徑以 H₂ 與 CO 合成反應生成 EtOH，主要反應發生在觸媒表面，CO 於適當反應條件下，受到觸媒之吸附作用而於觸媒表面被氫化(hydrogenation)，直接反應生成 EtOH (C₂H₅OH) 產物。其反應式如下：



$$\Delta H^0_{298} = -253.6 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ of ethanol}$$

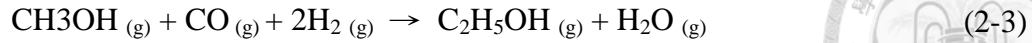
$$\Delta G^0_{298} = -221.1 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ of ethanol}$$

第二種途徑為間接生成反應，前期透過合成氣轉化反應生成 MeOH (CH₃OH) (如 Eq. (2-2)所示)，其後再經由一致性反應(homologation) 將 MeOH 上之羰基於還原性觸媒之表面還原後，進一步生成 C = C 雙鍵而得到 EtOH 產物，其反應式如 Eq. (2-3) 所示。



$$\Delta H^0_{298} = -90.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ of ethanol}$$

$$\Delta G^0_{298} = -25.1 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ of ethanol}$$



$$\Delta H^0_{298} = -165.1 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ of ethanol}$$

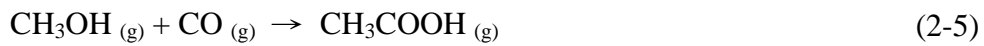
$$\Delta G^0_{298} = -97.0 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ of ethanol}$$

第三種途徑為多階段 ENSOL 反應程序(Winter, 1986)。合成氣於第一階段透過現有商用觸媒合成 MeOH，其後與 CO 形成乙酸(CH₃COOH)之中間產物，如 Eq. (2-5)所示，最後乙酸再與 H₂ 反應生成 EtOH 產物，其反應式如 Eq. (2-6)所示。



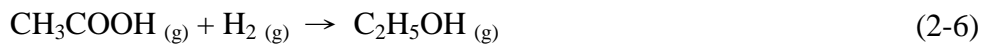
$$\Delta H^0_{298} = -90.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ of ethanol}$$

$$\Delta G^0_{298} = -25.1 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ of ethanol}$$



$$\Delta H^0_{298} = -123.3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ of ethanol}$$

$$\Delta G^0_{298} = -77.0 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ of ethanol}$$



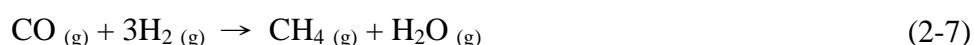
$$\Delta H^0_{298} = -41.7 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ of ethanol}$$

$$\Delta G^0_{298} = -19.9 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ of ethanol}$$

上述三種途徑中，第二及第三種途徑皆是利用還原性觸媒將 MeOH 上之羰基還原後，進一步生成 C = C 雙鍵而得到 EtOH 產物。有關此類羰基還原生成 EtOH 之研究，目前已有許多小規模的試驗(pilot scale)，但尚未到達商業化量產之純熟技術。ENSOL 程序涉及多重之複合程序以及觸媒之選用，其中又以傳統銠基(Rh-based)觸媒最常被選用。有關合成氣一致性反應生成 EtOH 之研究，由於其乙醇產率(yield of EtOH, Y_{EtOH})及乙醇生成選擇性(selectivity of EtOH, S_{EtOH})

過低，因此透過此途徑生產 EtOH 相關之研究，其經濟及產出能力始終無法達到商業化可接受之程度。

第一種途徑直接將合成氣轉製成 EtOH 之相關研究最為廣泛。此途徑之反應產物與不同形式的觸媒選用有很大之關係，其反應發生時同時伴隨合成氣直接液化之合成反應以及醇類之一致性反應。因此透過此反應途徑亦會產生其他產物如烷烴類、烯烴類、酮類、酯類及乙酸，其中又以 CH₄ 為最主要生成物如 Eq. (2-7) 所示。



$$\Delta H^0_{298} = -205.9 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ of ethanol}$$

$$\Delta G^0_{298} = -141.9 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ of ethanol}$$

在 ENSOL 程序中，亦會發生產物再分解之現象，其中又以 ENSOL 程序之中間產物 MeOH 最易發生，當反應溫度高於 150°C 時，合成氣轉化程序 Eq. (2-2) 開始逐漸發生逆反應，使得系統內透過直接液化生成之 MeOH 開始分解 (decomposition)，對於於 CO 轉化率(X_{CO})之變化為負影響，但同時亦存在提供已形成之 OH 官能基於間接液化反應之機率。



$$\Delta H^0_{298} = +25.1 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ of ethanol}$$

$$\Delta G^0_{298} = +90.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ of ethanol}$$



2.3 催化 BTL 反應

2.3.1 合成氣於觸媒表面之反應

受到觸媒之催化作用而進行之合成氣轉製反應，其可視為一種以 C 為反應中心之連續反應，而其 C 源則是來自於合成氣中 CO 所提供，程序進行時 CO 於觸媒表面發生連續之吸脫附，且同時存在 C 鏈鍵結及鍵結後再斷鍵之反應，其後並與 H 或含 O 之官能基產生鍵結而生成各項含碳之產物，觸媒表面反應之描述如 Fig. 2.4 所示。由 Fig. 2.4 可知，CO 於觸媒表面可被直接吸附(adsorbed CO, CO_a)，或經 C=O 斷鍵(dissociated)後再吸附兩種途徑以進行後續轉化程序。當反應系統內之 CO 氣體分子無發生 C=O 斷鍵反應，而是直接被吸附於觸媒表面時，此時來自於含 O 原料或中間產物分解之 H 及 O，可與觸媒表面已吸附之 CO_a 反應，其後透過氫化作用(hydrogenation)生成低碳數之醇類，如：MeOH。若反應系統內之 CO 氣體分子發生 C=O 斷鍵，則當 CO 分離後以 C 為中心被吸附(adsorbed carbon, C_a)於觸媒表面進行反應，此後再進一步與觸媒表面吸附之 H 發生氫化作用形成 CH_{3a} ，此階段生成之 CH_{3a} 為決定最終生成物種之重要反應中間物。若於 CH_{3a} 生成後接續發生氫化作用，則 CH_4 產物生成，減少醇類及高碳數產物生成之機會，同時已生成之 CH_4 亦會抑止後續醇類之生成。若 CH_{3a} 生成後於觸媒表面接續發生嵌入作用(insertion)，則經 CO_a 嵌入之 CH_{3a} 形成 CH_3CO_a ，氫化後則可形成 CH_3CH_2OH ，即為目標產物 EtOH。此外，若 CH_{3a} 生成後於觸媒表面後，接續發生反應為 C_a 加成作用，則可形成 CH_3C_a 或 C_2 以上(C_2^+)之中間物，而其後同樣透過氫化作用及嵌入作用決定產物之類別，此為 C 鏈增長之反應途徑。因此，於合成氣轉化途徑中，生成 $(CH_3)_n$ 中間物後是否發生嵌入作用更是顯為重要，然而，當各項產物生成後，亦可因反應系統停留時間過長，而使產物受到觸媒或是高溫影響，而發生再分解(re-dissociation)作用，同樣會間接影響

目標產物生成之結果。

(Subramani and Gangwal, 2008)之研究亦曾提出相似概念，以 Mo-base 觸媒於 F-T 程序，合成氣會先與觸媒吸附結合並進行氫化反應，反應關鍵在於若無解離 CO，將形成 MeOH，若可解離 CO 並嵌入氫將產生 CH₄，然而生成 EtOH 則須先解離 CO 並有 CO 嵌入兩種機制，其中該研究亦特別強調嵌入作用對醇類生成之重要性，其完整之反應機制如 Fig. 2.5 所示。

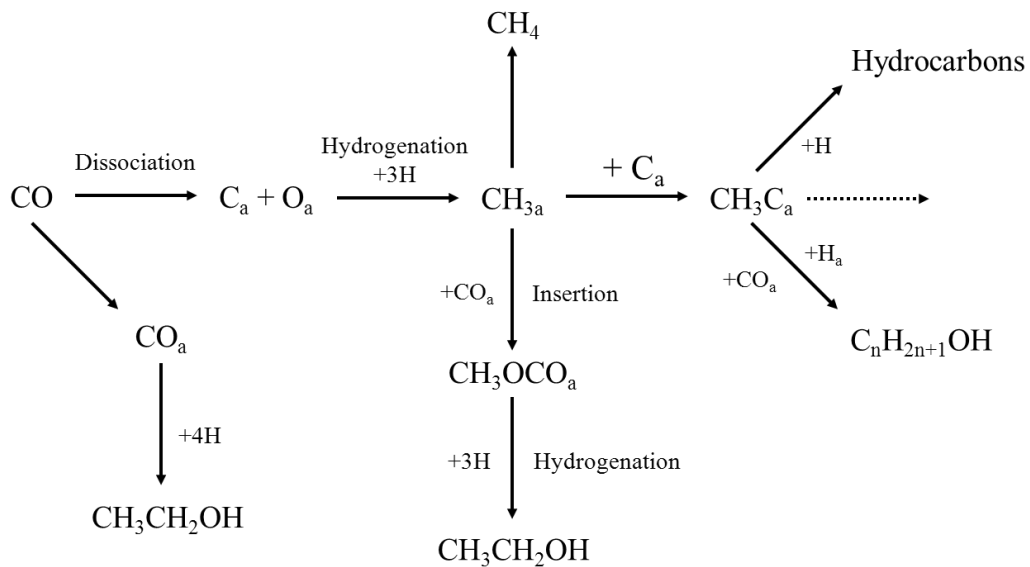


Fig. 2.4 One possible reaction scheme for direct conversion of H₂ and CO to form alcohols.

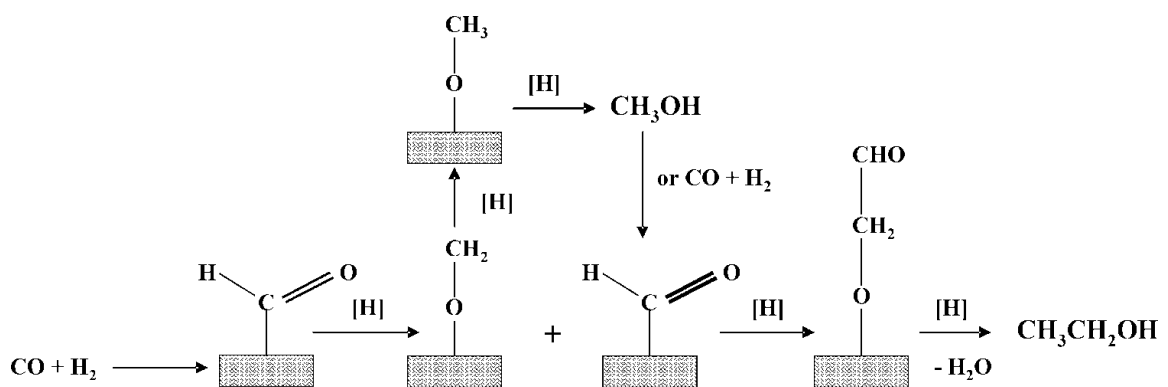


Fig. 2.5 Ethanol formation by CO hydrogenation via a CO insertion mechanism over modified Fischer-Tropsch synthesis and MoS₂-based catalysis.

2.3.2 合成氣產製燃料用觸媒之選擇

所謂觸媒，即是使化學反應加速達成熱力學平衡，且在反應前後沒有變化的物質。這種藉由觸媒幫助而進行的反應，稱為催化反應。其基本原理是觸媒可使反應的活化能降低，亦即使反應經由另一途徑進行，但只能加速熱力學允許的反應。觸媒並不會改變化學反應的平衡常數。另外，觸媒之選用亦為重要之影響因素，相同的反應物使用不同的觸媒進行反應，可以得到不同的產物，亦即觸媒可以引導反應的進行路徑，改變化學反應之 S_{HCs} (Sawyer and McCarty, 1978)。

將合成氣轉製成液體碳氫化合物是一種鏈長增長的反應，CO 和 H_2 在不均勻系觸媒上反應。各類特性不同之觸媒於類 F-T 反應間，會產生各項不同燃料產物或化學產物，其關係如 Fig. 2.6 所示。現階段已有諸多文獻針對高碳數醇類合成(higher alcohol synthesis, HAS) 進行研究，以 EtOH 產物為例，一般使用於合成 EtOH 或低碳數醇類的觸媒型態可概分為四類。(1) 銠(Rh)基及貴金屬觸媒，如：銠、鉑(Pt)、鈀(Pd)和銱(Ir)；(2) 修飾後之 MeOH 合成觸媒，常見含 Cu 金屬及氧化金屬形態之沉澱鹼基觸媒，如：CuCo、ZnO/Cr₂O₃ 及 Cu/ZnO/Al₂O₃；(3) 修飾後 F-T 型態觸媒，以鈷(Co)、鐵(Fe) 及鈦(Ru)；(4) 修飾後鉬(Mo)基觸媒，如：Mo₂C 及 MoS₂(Haider et al., 2009)。

於合成氣相關之研究中，Rh 基觸媒為廣泛探討之項目，由其是針對氫化 CO 而生成 C_2^+ 之氧化物，其中又以選擇生成 EtOH、乙醛(acetaldehyde)及乙酸(acetic acid)之特性最備受重視。Rh 觸媒於元素週期表之位置，剛好位於可解離 CO 形成高碳氫化合物之金屬觸媒(Fe 及 Co)與不解離 CO 而形成 MeOH 之金屬觸媒(Pd、Pt 及 Ir) 之中間地帶。故銠觸媒依據觸媒載體、促進劑及反應狀況可將 CO 及 H_2 合成 CH_4 、EtOH 及其他含氧化合物 (Bwoker, 1992)。

(Bowker, 1992)之研究亦曾提出，沉澱鹼基觸媒可以將反前端生成之 MeOH，再次合成 EtOH 後，此即啟發諸多研究針對鹼基 Cu/Zn 觸媒的相關探討。

其合成反應主要影響因子在促進劑濃度、 H_2/CO 及反應條件，然而， $MeOH$ 在此觸媒反應下 仍是主要產物。因此，為了獲得更高碳數醇類(如 C_2^+ 醇類)，須有更深入之研究，如：鹼基雙金屬(Cu/Zn) 或三金屬($Cu/Zn/Al$ 、 $Cu/Zn/Cr$) 複合觸媒 (Slaa et al., 1992)。

以 Co 、 Ru 及 Fe 形態為奠基之修飾型 F-T 觸媒，在合成氣之轉製可以獲得較高碳數醇類(Hamada et al., 1984)。此外，利用觸媒合成高碳數醇類，其程序可因解離 CO (Ru 、 Co)反應及不解離 CO (Ir)反應之兩類金屬觸媒所組成之結合觸媒，造成反應程序產生一系列連續 CO 解離及 CO 嵌入作用，使反應趨向碳數增長而生成高碳數醇類，例如 $Ir/Ru-SiO_2$ 及 $Ir/Co-SiO_2$ 觸媒。

利用修飾後之 Mo -based 觸媒做為催化合成氣轉製程序時，其反應為利用觸媒將 CO 吸附於觸媒表面後進行氫化反應。當鹼基觸媒添加入鉬基金屬觸媒後， CO 氫化之選擇率會從碳氫化合物轉移到醇類且對於 C_2+OH 具有較高之選擇性，進而增加醇類之生成機率同時抑止烷類之生成。研究結果亦指出，在 MoS_2 上，有效形成醇類之鹼基觸媒依序則為 $K > Rb > Cs > Na > Li$ (Woo et al., 1993)。近年來已有不少以 MoS_2 做為反應基礎觸媒的相關研究，然而，其 X_{CO} 約僅達 10%。因此亦開始有諸多文獻已開始嘗試不同形式存在之鉬基觸媒，如：碳化鉬 (Mo_2C)。由文獻中得知，利用 Mo_2C 做為替代 MoS_2 之基礎觸媒可有效提升 $X_{CO} = 20-70\%$ (Xiang et al., 2006, Xiang et al., 2007a, Xiang et al., 2007b, Xiang et al., 2007c, Xiang et al., 2007d, Xiang et al., 2008)。因此，相同鉬基觸媒配合存在不同穩定態之化合物，亦同為具深遠意義之探討方向。

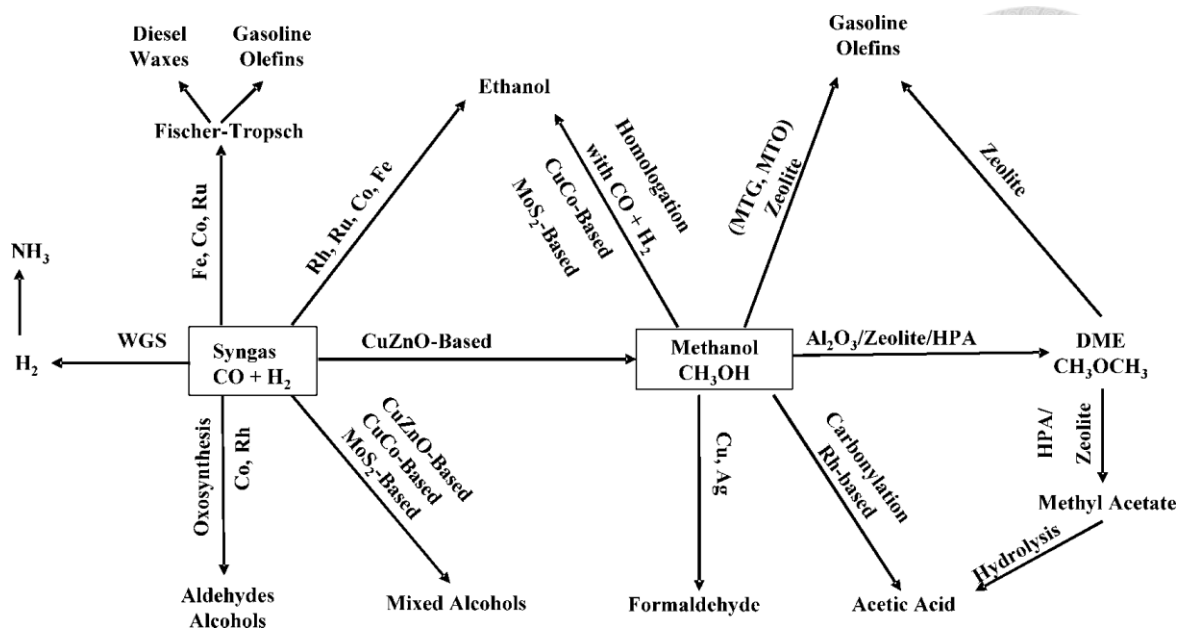


Fig. 2.6 Opportunities for catalytic conversion of syngas to fuels and chemical.

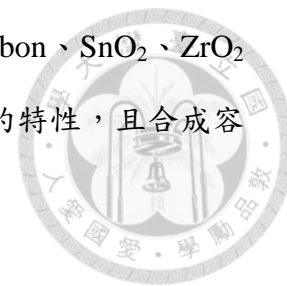
(WGS: water-gas shift; MTG: methanol-to-gasoline; MTO: methanol-to-olefin; DME: dimethyl ether; HPA: heteropoly acid.)

2.4 觸媒載體之選擇

2.4.1 載體功用與種類

載體觸媒為化學工業上常用之催化劑，藉著載體的高表面積及孔洞性，可以有效地提升金屬的使用率及提升觸媒的催化效果，對必須使用價格昂貴的貴重金屬觸媒而言，載體的適當使用為觸媒落實商業化之主要關鍵。此外，載體之功能亦包括提供觸媒之熱及機械穩定性，液相法為最常用的載體觸媒合成方法，合成觸媒主要有三個步驟：(1)活性劑(或前驅體)沉積，(2)去除溶劑(乾燥)，(3)前驅體轉化成具有催化功能之活性中心。前驅體吸附於載體最常用之方法有三種，分別為含浸法 (impregnation)、初濕含浸法 (incipient-wetness) 及沉積沉澱法 (precipitation-deposition) 等，活性中心分佈及觸媒催化效果受載體之影響極大，因此載體的選擇對於觸媒之效能相當重要(盧敏彥，2004)。Al₂O₃ 及 SiO₂ 為工業

最常用之觸媒載體，其他常見之載體亦包括 MgO、active carbon、SnO₂、ZrO₂ 等，近年來中孔洞分子篩因其具有高比表面積及高熱穩定性的特性，且合成容易，故常作為研究所使用。



2.4.2 SBA-15 之特性

沸石是屬於高結晶的矽鋁酸鹽微孔洞結晶體之一類，因其具有獨特的微小孔洞結構和及良好的吸附特性，所以也稱為分子篩(Molecular sieve)，分子篩之主要成份為鹼金屬之鋁矽酸鹽，以其可吸附分子直徑做為區別。到 19 世紀關於沸石礦物的研究還未受到關注，1932 年 McBain 發現菱沸石(chabazite)，其為一種天然礦物，對於小於直徑 5Å 的分子具有選擇性吸附的特性，此即為“分子篩”名詞的由來。分子篩可藉由分子之尺寸及形狀來分離混合物 (ALothman, 2012)。早期微孔洞材料常被用來應用在石油的異構化、加氫、脫氫、裂解與小分子的催化方面，而沸石在石油工業做為催化劑的應用也促進著合成有關材料方面的研究，因此沸石及有關材料的合成進展很快。因微孔洞沸石材料受限於孔徑太小，當動態直徑大於 0.55nm 之巨大反應分子，即無法達到篩分的功能，故其應用性受到限制，為了因應大分子反應的需求及增加分子篩的應用性，近幾年研究目標皆朝向中孔洞分子篩之研究。

根據 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)將多孔性材料依照孔洞直徑大小分成三類，如 Table 2.1，中孔性之分子篩之孔洞大小則介於 20 Å -500 Å 之材料，其孔洞分布圖如 Fig. 2.7。

Table 2.1 Pore size classification by IUPAC (IUPAC, 1972)

Material	Pore size diameter (nm)
Microporous	< 2
Mesoporous	2~50
Macroporous	> 50

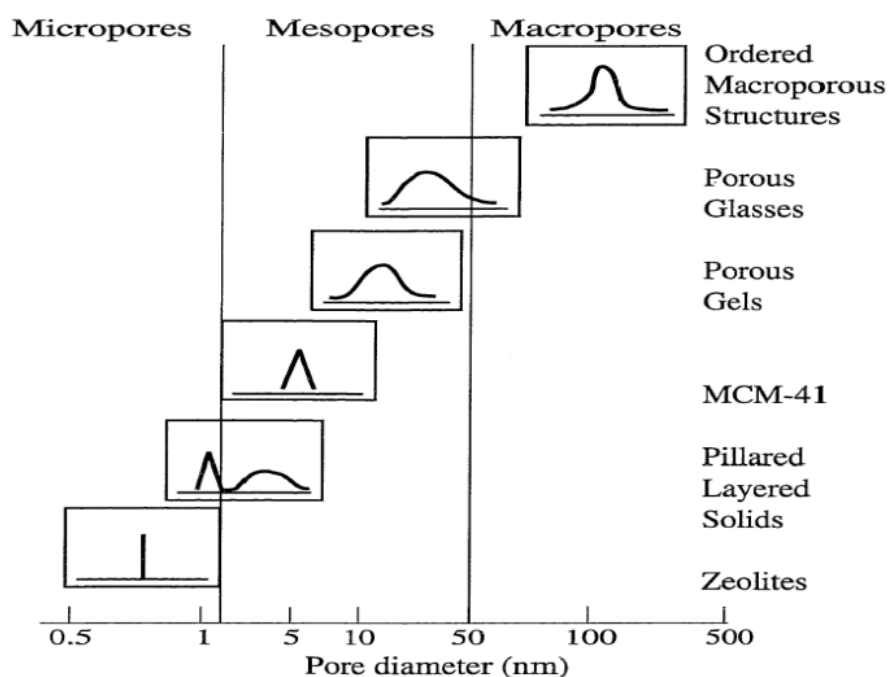


Fig. 2.7 Schematic illustrating pore size distribution of some porous materials.
(ALothman, 2012)

為了克服此微孔型沸石材料的限制，近幾年週期性排列的中孔二氧化矽材料 (periodic mesoporous silica, PMS) 受到廣泛的應用，中孔材料的優點包含了其具有高比表面積、均一性的孔洞分布、孔洞大及具有應用於催化和分離技術領域。PMS 材料的開發包含具有中孔結構的 MCM-41、HMS 及 SBA-15 分子篩，MCM 與 SBA 系列之命名源於使用不同之界面活性劑而得到不同之結構排列而來。起始於 M41S family，MCM-41 即為其中之一，此中孔材料的合成是基於兩個主要的方法：1. 溶膠-凝膠法、2. 表面活性劑(模板)法，藉由不同合成條件的控制，目前

已開發出三種中孔型態的 MCM 材料，包含層狀結構(MCM-50)、六角形結構(MCM-41)及立方體結構(MCM-48)，如 Fig. 2.8。另，Santa Barbara Amorphous (SBA)系列亦於 1998 年被研究出來，具合成容易、孔洞大小可隨意調整、孔壁厚、熱穩定性佳等優點，其中以 SBA-15 最被為廣泛使用。SBA-15 合成機制(Fig. 2.9)主要是利用界面活性劑之微胞(micelle)自組裝特性，調整合成材料時的條件，例如溫度的改變以及界面活性劑濃度的不同使得棍狀微胞會自發性的排列成為不同的結構，如 Fig. 2.10。之後加入矽源，矽會累積在微胞的表面，形成一層矽狀結構，最後利用高溫鍛燒，在空氣中將模板加熱氧化移除，就可以得到 SBA-15 材料。SBA-15 具有高比表面積、高孔隙度、可控制與分佈均勻之孔洞大小、高機械及熱穩定性等之特性，故常被使用於催化、生物感測及控制藥物釋出等。相較於 MCM-41，如表 1，SBA-15 的孔壁約較厚三倍，孔洞及比表面積亦皆較 MCM-41 大，故其水熱穩定性較佳。另，SBA-15 價格便宜且在自然界中可以自然分解的，突破以往 M41S 系列高成本與小孔徑之合成途徑，故於本報告中欲探討的載體為 SBA-15。



Fig. 2.8 Schematic diagram of the M41S materials, MCM-50 (layered), MCM-41 (hexagonal) and MCM-48 (Cubic).(Tangestaninejad et al., 2009)

Table 2.2 Comparison of SBA-15 and MCM-41

	MCM-41	SBA-15
Announcement	1992 Mobil Oil company	1998 Stucky et al.
Surfactant	Cationic surfacant	Noionic surfactant
Pore size	16-100 Å	46-300 Å
Wall thickness	5-20 Å	31-64 Å
Structure	hexagonal	hexagonal
Surface area	~ 1000 m ² /g	~ 2000 m ² /g

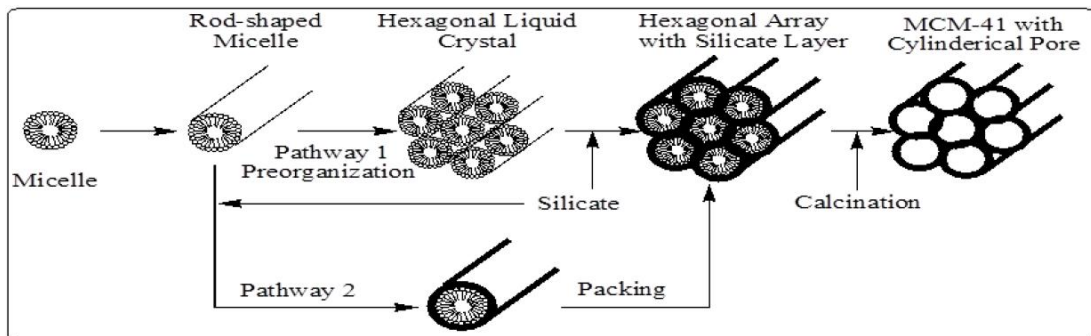


Fig. 2.9 Schematic model of liquid crystal templating mechanism via two possible pathways.(Beck et al., 1992)

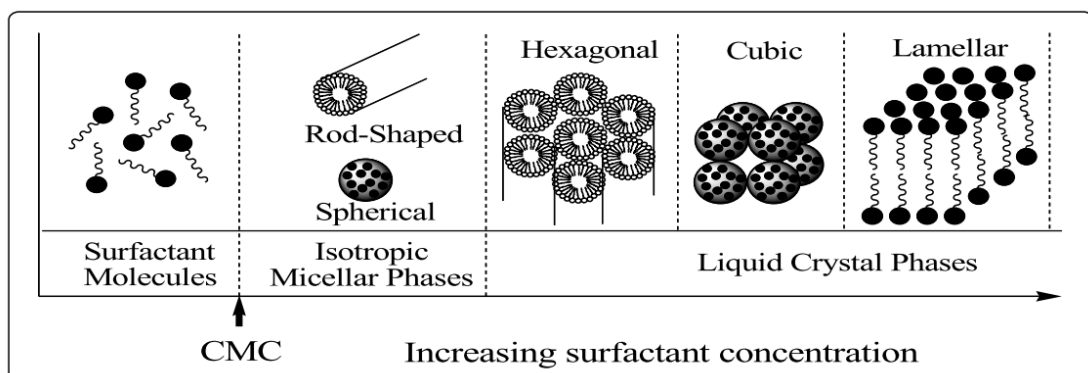


Fig. 2.10 Phase sequence of surfactant-water binary system.

(CMC: critical micellization concentration.) (ALothman, 2012)

2.5 吸附理論

吸附為吸附質在吸附劑表面濃縮與聚集的一種界面現象，在相與相界面上存在一不平衡力，例如流體中某些物質降低與固體表面的表面張力與自由能，而向固體表面移動，並附著在固體表面上，氣液體某些物質向固體表面附著的現象，就稱為吸附現象(adsorption)。具有作用力之固體稱為吸附劑(adsorbent)，被吸附之物質則稱為吸附質(adsorbate)，吸附質與吸附劑之間的界面稱之為吸附相(adsorption phase)。

吸附現象依據吸附劑與吸附質之間的作用力大小及性質可分為物理吸附以及化學吸附(楊逸楨，2007、方亭挺，2012)：

- (1). 物理吸附現象是指吸附劑與吸附質之間並沒有電子交換或共用發生，主要作用力來自凡德瓦爾力(Van der waals force)和極性偶極矩力，那是一種非固定、快速、可逆反應，吸附量會隨著溫度增加而減少，其焓值(enthalpy)變化在 10-40 kJ mole⁻¹ 之間。
- (2). 化學吸附現象又稱為活化吸附，係吸附質與吸附劑間產生了化學鍵結。是指吸附劑與吸附質表面發生分子軌域重疊而產生化學鍵之吸引力，導致物質之化學特性改變，是一種不可逆反應，其焓值約在 80-400 kJ mole⁻¹ 之間。此類吸附發生時經常伴隨較高的熱量變化，吸著力較物理吸附強，吸附劑與吸附質彼此的化性、電性均會改變。當兩者形成共價鍵時，稱之為弱化學性吸附；形成離子鍵時，稱為強化學性吸附。

2.5.1 等溫吸附方程式

在吸附與脫附方面的研究，以發展出許多以數學式描述固定溫度下吸附劑吸附量與溶液中吸附質濃度的平衡關係，並且有需多的等溫吸附方程式被發展出

來，根據不同的實驗條件與假設，有不同的方程式進行模擬。本研究所使用的方程式為 Freundlich 等溫吸附方程式。

Freundlich 等溫吸附方程式為一經驗公式(Feandlich, 1926)，假設吸附熱隨吸附劑表面覆蓋率的增加呈自然對數型遞減，表示吸附劑表面具有不同的吸附能量之吸附位置，其等溫吸附方程式如下 Eq. (2-9)：

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (2-9)$$

式中， C_e ：吸附質在液相之平衡濃度(mg mL^{-1})。

q_e ：吸附質在固相之平衡濃度(mg g^{-1})。

k_F ：常數，表示吸附容量($(\text{mg g}^{-1})(\text{mg mL}^{-1})^{-1/n_F}$)。

n_F ：常數，表示異質性(heterogeneity factor)

n_F 越大代表吸附劑表面之高能量吸附位置越多，當 $n_F > 1$ ，代表在此吸附劑與溶液競爭吸附質的系統中有利於吸附劑的吸附(favorable adsorption)； $n_F = 1$ ，代表吸附劑與溶液競爭吸附質的關係呈線性； $n_F < 1$ ，則代表在此吸附劑與溶液競爭吸附質的系統中不利於吸附劑的吸附(unfavorable adsorption)，有利於溶液對吸附質的脫附。

將 2-1 是兩邊取對數後可得式 Eq. (10)：

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (2-10)$$

利用 $\ln q_e$ 對 $\ln C_e$ 作圖，由截距與斜率求出 k_F 與 n_F 。方程式顯示當 C_e 增加時， q_e 值將無限增加，可知此方程式受濃度範圍影響大，不適用於高濃度的吸附。

2.5.2 等溫吸附曲線

在恆溫的狀態下，以某種氣體的被吸附量與壓力(或平衡濃度)達到平衡時，將兩者的關係繪製成曲線圖稱為等溫吸附曲線(adsorption isotherm)。等溫吸附曲線可以定量的方式來描述分子吸附在表面上的強度及程度，並估算固體表面積。已被認定的等溫吸附曲線共分為六種型式，如 Fig. 2.11 所示(蔡，2005)。

- (1). Type I：又稱作 Langmuir-type 等溫曲線，通常為以微孔(microporous)為主的多孔性固體中。在相對壓力值(P/P_0 ， P_0 為該溫度下氣體的飽和蒸氣壓)遠小於 1 時，所吸附之氣體便已將所有孔洞填滿。
- (2). Type II：又稱作 S-type 等溫曲線，通常為非多孔性(nonporous)和大孔隙(mesoporous)物質。曲線圖中的轉彎 B 點，一般認為是單層吸附已經完成，開始轉往多層吸附。
- (3). Type III：與 Type V 等溫吸附模式是單層分子吸附尚未完成前，即形成多層分子吸附，此種現象是由於被吸附的材料表面與氣體分子間的引力小於液態分子間的分子的引力所致。
- (4). Type IV：多發生於多孔性物質。在低相對壓力時圖形和 Type II 相似，但隨著壓力上升，吸附劑開始在孔洞中凝結而發生毛細現象(capillary condensation)，造成吸附量劇增。若吸附和脫附曲線在高分壓時有產生遲滯現象(hysteresis loops)，即為典型中孔洞物質吸附曲線。
- (5). Type V：其低分壓與 Type III 類似，高分壓則有毛細現象。此類吸附曲線較少見，為具有微孔或中孔的物質所產生。
- (6). Type VI：屬於階段式的等溫吸附曲線，形成一層層完整的吸附層，通常發生於非常均相與非多孔性固體，此類吸附曲線亦相當少見。

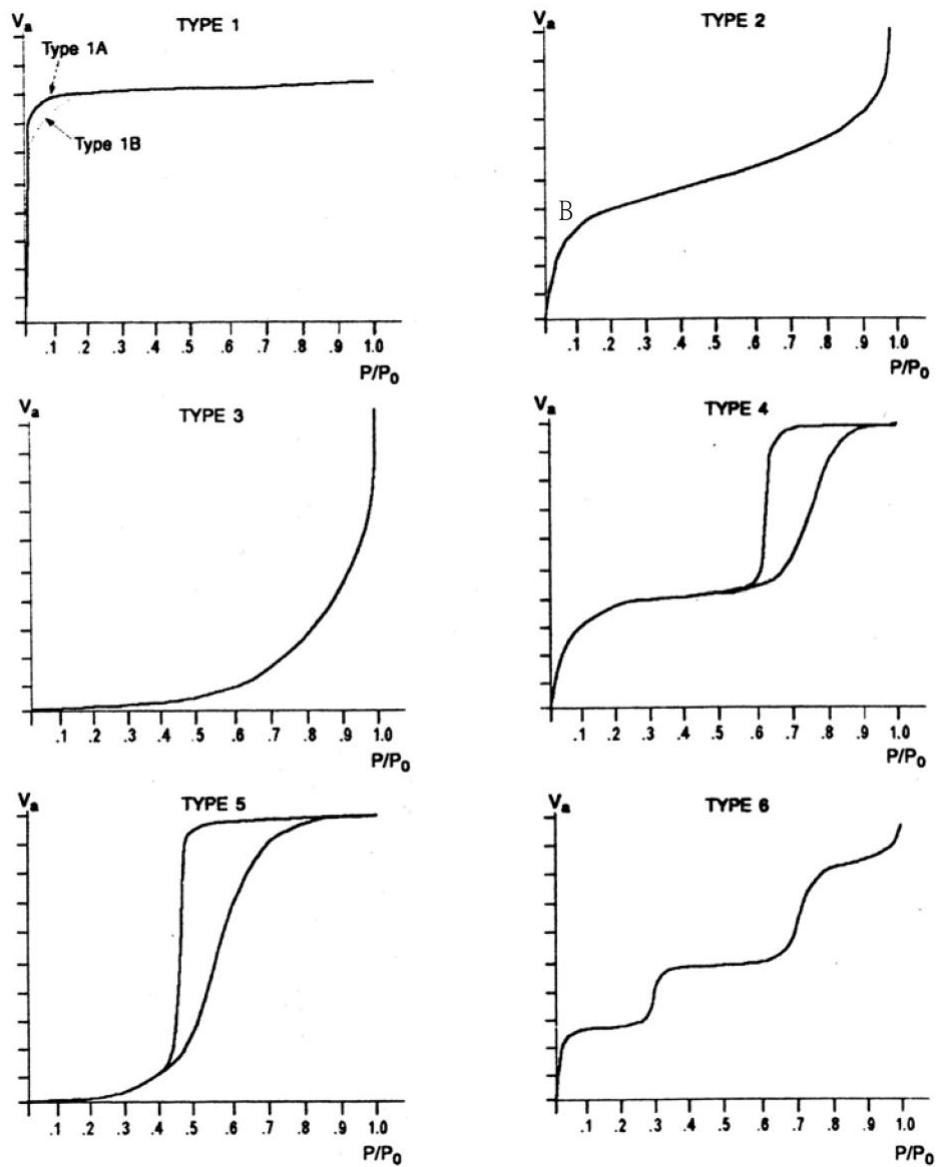


Fig. 2.11 The IUPAC classification of adsorption isotherms showing both the adsorption and desorption pathways.

根據 IUPAC 的報告，遲滯現象的型態可分為四類，如 Fig. 2.12。H1 的吸附曲線跟脫附曲線幾乎垂直且互相平行，主要是發生在具有規則球體陣列間的孔或是具規則圓柱形孔的物質，被吸附物在吸附與脫附的行為有著較大的差異。H2 則是認定為具有墨水瓶孔隙(ink bottle pores)之物質。H3 通常出現在粒子以平版狀排列造成的狹縫型孔隙(slit-like shaped)。H4 的型態和 H3 相似，由平版型孔隙所造成。而在高分壓相異的行為則是因為 H4 平版孔隙較 H3 窄的緣故，H4 之等溫吸附曲線類似於 Type I，所以也可視為樣品具微孔洞結構。

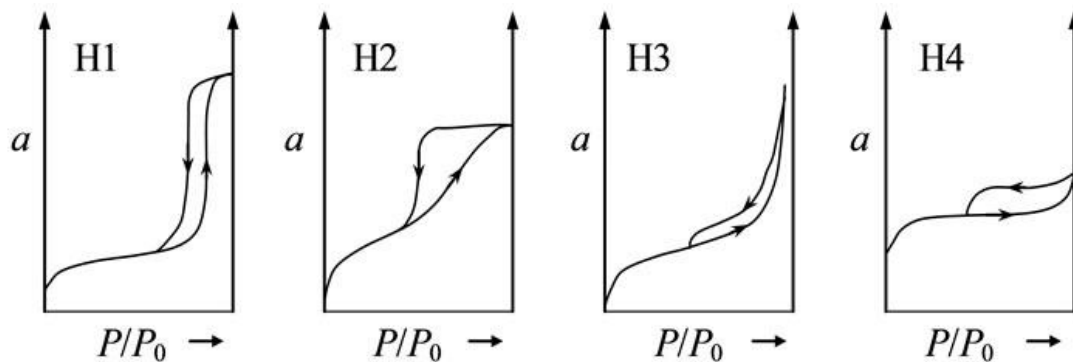


Fig. 2.12 The relationship between the pore shape and the adsorption-desorption isotherm. (IUPAC, 1972)

第三章 研究方法



本研究使用自製之中孔性分子篩：SBA-15 作為觸媒載體，將 SBA-15 分別製成粉末及顆粒狀，並披覆上 Mo-based (Mo_2C)觸媒，以高壓觸媒填充床配合各項實驗參數進行合成氣轉化反應，並針對目標產物-醇類進行適切反應條件之測試及選擇。進一步配合金屬元素改質觸媒原有催化之特性，選擇鹼金族對已合成之觸媒進行表面改質。

本研究可概分為二階段，第一階段為觸媒製備技術之開發、測試及規劃，使其程序系統化，以利未來製備之程序可符合其一致性，進一步利用鹼金族改質 Mo_2C 觸媒；第二階段為觸媒基本反應特性測試，以獲得觸媒於不同反應條件時之效能差異，探討合成氣液化之最適操作條件。

3.1 研究架構

本研究架構圖如 Fig. 3.1 所示。利用高溫高壓觸媒床反應設備進行實驗，主要流程內容如下列敘述：

1. 觸媒之製備及其基本特性測試。根據合成氣轉化之目標產物，選定本研究欲使用之觸媒以及改質金屬元素，測試及選用含改質金屬元素之試藥，並建立觸媒製備相關程序，以達成目標觸媒之製備。為了解本研究中所製備之觸媒表面特徵，並確認該製備觸媒結晶特性相符於目標成品，本研究針對各項不同產製目標之觸媒進行特性分析，其中包含表面積及觸媒金屬含量分析、觸媒表面金屬結晶繞射以及觸媒表面顯微鏡掃描成像等。
2. 合成氣高溫高壓轉化反應。其中，包含反應系統型式及反應參數調整之探討。選擇調整之反應參數則包含系統反應溫度(T)、壓力 (P)、氣體空間流速

(GHSV)及催化觸媒種類(Q_G)，進行合成氣催化反應測試。

3. 合成氣轉化產物分析及探討。針對合成氣轉化之產物，分為氣態產物及液態產物進行分析，其中氣態產物以非極性之烷類為主，液態產物則以極性易溶於水之醇類為主。而產物之特徵探討，則包含合成氣之 X_{CO} 、觸媒生成產物之 S_{HCs} 、碳氫化合物比產量(specific production rate of hydrocarbons, SPR_{HCs})及 Y_{HCs} 為主，冀望能針對本研究中使用之觸媒，得到較廣泛特性及效能之探討。

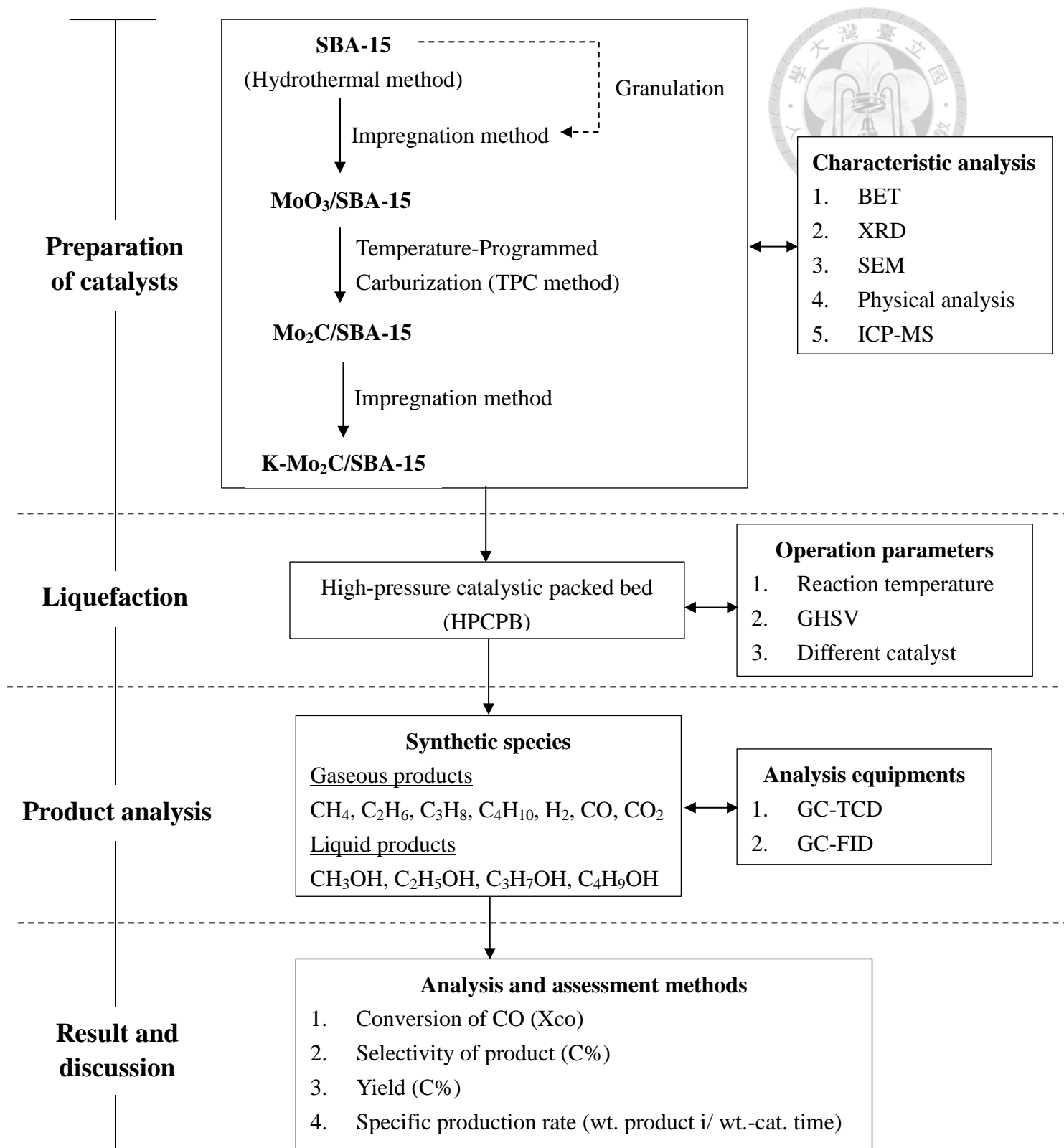


Fig. 3.1 Framework of reforming syngas using catalytic reaction for this study.



3.2 研究方法

3.2.1 觸媒合成流程及方法

A. SBA-15_P 合成步驟

1. 配製溶液：以 TEOS : P123 : 2M HNO₃ : H₂O = 1 : 0.02 : 5 : 200 mole 之比例配製，取 16 g P123、80 g D.I. water 及 320 g 2M HNO₃ 加入非矽材質之 PP 燒杯，加熱至 40 °C，攪拌混合至 P123 完全溶解後，將 34 g TEOS 慢慢滴入，並於 40 °C 下持溫攪拌 20 小時。
2. 熟成：將反應後之混合溶液倒入高壓反應釜(Teflon-autoclave)，如 Fig. 3.2，加熱至 100 °C，不攪拌持溫 24 小時。
3. 洗酸：冷卻後將溶液從高壓反應釜取出，室溫下使用抽氣過濾裝置將顆粒以 D.I. water 水洗並過濾，過濾後得到的顆粒粉末置於乾燥皿隔夜乾燥。
4. 去除模板：乾燥後之顆粒放入高溫爐中，以 1 °C/min 之加熱速率加熱至 500 °C 進行高溫煅燒持溫 6 小時，即可得 SBA-15_P 之白色粉末。

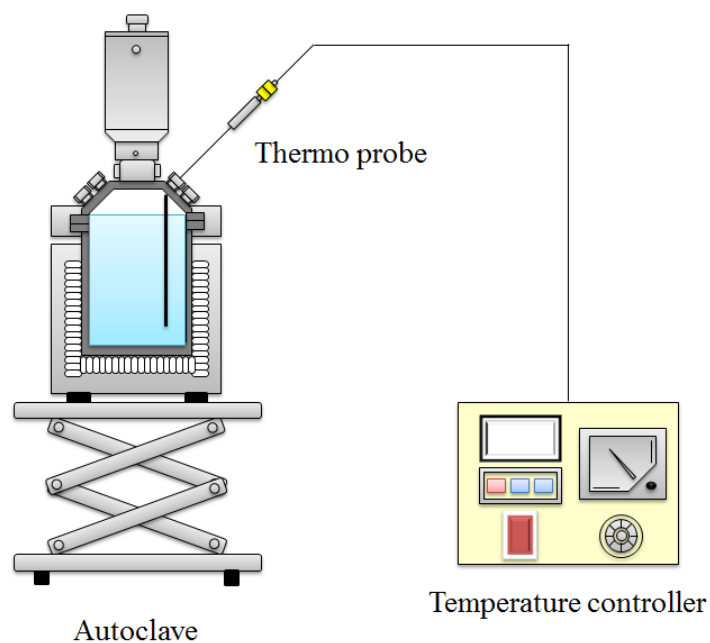


Fig. 3.2 Schematic diagram of hydrothermal method of SBA-15_P.

B. Mo₂C/SBA-15_P 合成步驟

1. 取 46 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O，加入 D.I. water 定量至 500 mL，於 60 °C 下加熱攪拌至固體完全溶解，可得 20 wt. % 鉬酸銨溶液用以製備觸媒。
2. 秤取 20 g 乾燥之 SBA-15 觸媒擔體含浸於 100 mL 20 wt. % 鉬酸銨溶液中，以 150 r.p.m. 攪拌 1 小時，再將溶液置於 105 °C 之烘箱隔夜乾燥，以去除水分。
3. 將乾燥之混合物置於高溫爐內，以 1 °C/min 之加熱速率加熱至 500 °C 進行高溫煅燒持溫 6 小時，此階段煅燒後可將氧化鉬(MoO₃)批覆於 SBA-15 顆粒上。
4. 將煅燒完畢冷卻後之 MoO₃/SBA-15_P 移入管狀高溫爐，反應槽管柱內填充氧化鋯(ZrO₂)作為支撐，以利觸媒於最佳之加熱位置進行階段性煅燒。
5. 階段性煅燒首先通入 20% (vol./vol.) CH₄/H₂ 氣體，以質量流量控制器控制氣體流速為 40 sccm，爐體以 10 °C/min 之升溫速率自室溫加熱至 300 °C，後改以 1°C/min 之速率由 300 °C 升溫至 700 °C，於 700 °C 持溫 2 小時。此階段可使 MoO₃ 碳化為 Mo₂C。
6. 階段性煅燒程序後，觸媒仍置於管狀高溫爐中，改通 H₂ 氣體，使其於還原環境中降溫冷卻。降至室溫後改通 Ar 氣體，連續通入 2 小時，使合成之觸媒得以鈍化，即可得 20 wt. % Mo₂C/SBA-15_P 觸媒。

C. 鹼金族 K 觸媒改質程序

1. 秤取 K₂CO₃ 添加於超純水中均勻攪拌，定量配製 5 wt. % K₂CO₃ 溶液，以供後續觸媒改質使用。
2. 以鹼金族 K 改質時，是以接續 Mo₂C 之製備程序，將 20 g 已得到之 MoO₃ 含浸於 100 mL 之 K₂CO₃ 溶液中，以 150 r.p.m. 攪拌 1 小時，再將溶液置於

105°C之烘箱隔夜乾燥，以去除水分。

3. 將前步驟生成之觸媒半成品置於高溫爐中，通入氫氣(Ar)並控制爐體溫度加熱至 300 °C 後持溫 1 h，即可得到經改質後之 K-Mo₂C 觸媒成品。



含浸法藥劑使用量(Chemical dosages)計算方式：

已知：

$$\text{wt. \%} = \frac{\text{Mo(g)}}{\text{Mo(g)} + \text{SBA-15 (g)}} \quad (3-1)$$

分子量(g/mole)：Mo = 95.96；(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O = 1235.86；K = 39.0983；K₂CO₃ = 138.205。

計算式：

$$\text{Mo (g)} = (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O (g)} \times \frac{7 \times 95.96}{1235.86} \quad (3-2)$$

$$\text{K (g)} = \text{K}_2\text{CO}_3 \text{ (g)} \times \frac{2 \times 39.083}{138.205} \quad (3-3)$$

Table 3.1 Chemical dosages of different catalysts

	Catalyst	
	Mo ₂ C/SBA-15(P,G)	K-Mo ₂ C/SBA-15(P,G)
SBA-15 (g)	10	10
K (wt. %)	-	5
Mo (wt. %)	20	20
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O (g)	4.6	4.6
K ₂ CO ₃ (g)	-	0.53
Solution (mL)	50	50

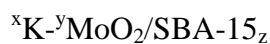
D. SBA-15_G 顆粒觸媒製作方式

SBA-15_G 製程示意圖如 Fig. 3.3，秤取 14 wt.% 之 SBA-15 粉末、5 wt.% 皂土 (Bentonite)、6 wt.% 羧甲基纖維素(methyl cellulose)，將此三種粉末以藥鉢乾燥混合均勻，之後將混合好的粉末倒入攪拌鍋中，並加入 75 wt.% 之水，使用攪拌機(Fig. 3.4)以 140 r.p.m. 攪拌 5 分鐘，即可獲得黏稠狀之混合物。此黏稠混合物可用擠出之方式造粒，使用自製擠出器(Fig. 3.5)，先將混合物擠出呈直徑 4 mm 之長條狀擠壓物，再用刀片以每等分 4 mm 長度切割。其後經由 105 °C 乾燥成型後，以高溫 500 °C 煅燒 24 小時，將黏著劑及塑形劑之有機成分去除，即可得 4 mm × 4 mm 圓柱狀 SBA-15 顆粒觸媒。

E. Mo₂C/SBA-15_G 及 K-Mo₂C/SBA-15_G 顆粒觸媒製作方式

1. 20 wt. % 鉬酸鉍溶液配製方式如步驟 B. 1.。
2. 秤取 20 g SBA-15_G 觸媒擔體含浸於 100 mL 20 wt. % 鉬酸鉍溶液中，以恆溫震盪器 80 r.p.m. 震盪 1 小時後，將觸媒顆粒過濾，再置於 105 °C 之烘箱隔夜乾燥，以去除水分。
3. 續以 Mo₂C 製備程序之 3.、4.、5.及 6.，完成觸媒製備之碳化及鈍化步驟，此時可得到 Mo₂C/SBA-15_G 顆粒觸媒。
4. K-Mo₂C/SBA-15_G 改質方式與步驟 C 相同。

F. 觸媒符號表示



x: concentration of K₂CO₃ solution. (wt. %)

y: concentration of (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O solution. (wt. %)

z: type of catalyst. (P: Powder; G: Granule)

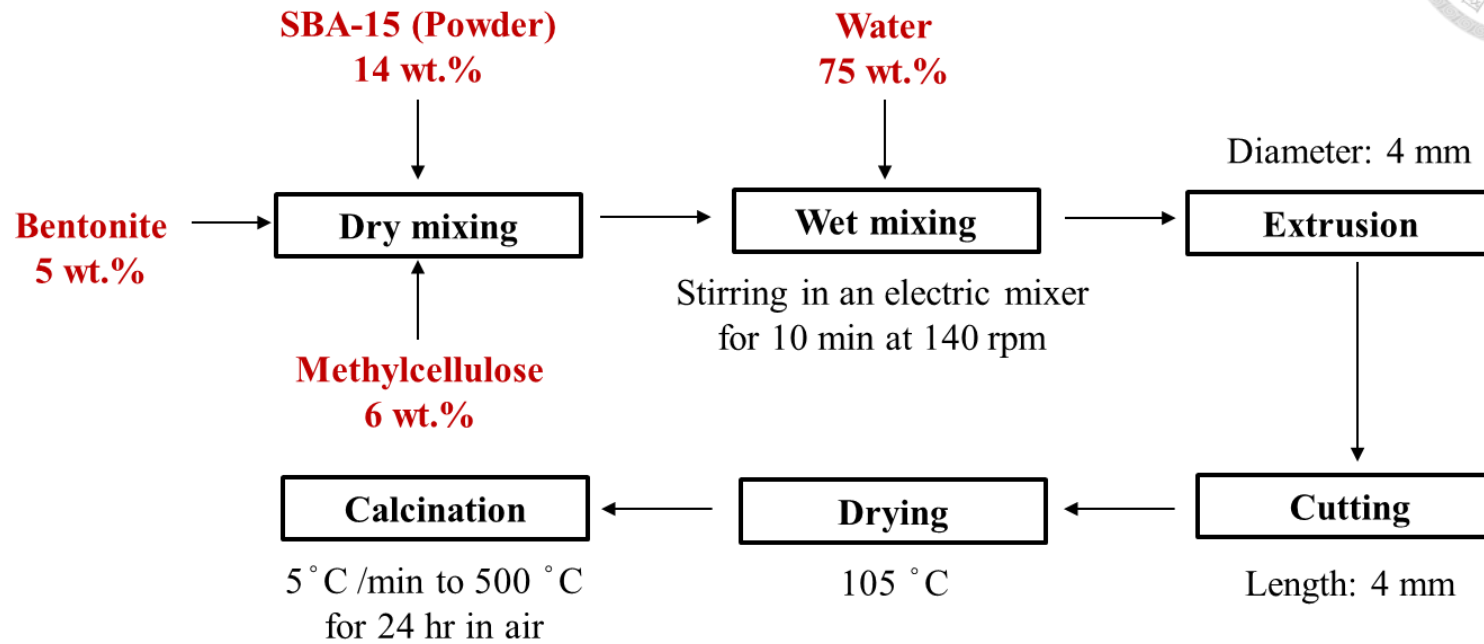


Fig. 3.3 Granulation process of SBA-15_G.



Fig. 3.4 Appearance of mixer for SBA-15_G preparation.



Fig. 3.5 Homemade extruder for the granulation of SBA-15_p.



3.2.2 分析方法及儀器設備

3.2.2-1 氣體樣品分析

氣體樣品分析採用氣相層析法，氣體種類含烷類、醇類、CO、H₂、N₂。分析設備及條件如下：

1.有機氣體

A. 設備

- (1) 氣相層析儀：Agilent 6890 Chemstation, Hewlett Packard Inc., Wilmington, Delaware, USA。
- (2) 偵測器：Flame ionization detector (FID)。
- (3) 分離管柱：AB-5, 60 m, 0.32 mm ID, 0.5 μm film thickness, Abel Industries (Dumfries, Virginia, USA)。
- (4) 積分儀：HP 3395。
- (5) 除載氣中水份、氧氣及碳氫化合物管各一支：Molecular sieve 5A trap; Supelpure-O trap; Supelpure-HC trap。供應商為 Sigma-Aldrich (Saint Louis, Missouri, USA).
- (6) 載氣：
 - a. He：高純度氦氣，99.99%，清豐行 (Ching-Fong Co., Taipei, Taiwan)。
 - b. H₂：氫氣，99.9%，清豐行 (Ching-Fong Co., Taipei, Taiwan)。
 - c. Air：壓縮空氣，清豐行 (Ching-Fong Co., Taipei, Taiwan)。

B. 測定物種

- (1) 氣體：烷類(Alkanes)及其他碳氫化合物(Hydrocarbons, HCs)。
- (2) 液體：醇類(Alcohols)及其他極性碳氫化合物。



C. 操作條件

- (1) 載流氣體： H_2 - 40 mL min^{-1} , air- 450 mL min^{-1} 。
- (2) 輔助氣體(Make-up gas)：He。
Total flow: 18.7 mL min^{-1} 。
Pressure: 11.9 psi.
Split ratio: splitless.
- (3) 爐體溫度： 323K (50°C)恆溫。
- (4) 注射口溫度： 473K (200°C)。
- (5) 偵測器溫度： 533K (260°C)。
輔助氣體：He- 45 mL min^{-1} 。
- (6) 樣品注射量： $250 \mu\text{L}$ 。

D. 操作步驟

- (1) 調整或檢查氮氣、空氣和氫氣的鋼瓶筒外壓皆為 50 psi。
- (2) 以測漏液檢查 column 是否漏氣。
- (3) 先開啟電腦軟體(Bootp)，之後再打開 GC 開關。
- (4) 設定溫度：注射口溫度 523 K (250°C)，Oven 溫度(氣體為 323 K 、液體則依照昇溫程式)，偵測器 523 K (250°C)。
- (5) 調整或檢查輔助氣體的流量為 Total flow: 18.7 mL min^{-1} , Split ratio: splitless, Pressure: 14.9 psi。
- (6) 點火，待訊號值達一穩定狀態後即可注射樣品。

E. 調理

- (1) 依序開氮氣、氫氣、空氣旋鈕開關及鋼瓶開關。
- (2) 更換墊片(視需要而定)。
- (3) 設定溫度：注射口 423 K (150 °C)，Oven 473 K (200 °C)，偵測器 523 K (250 °C)。



2. 無機氣體 (CO、H₂、N₂)

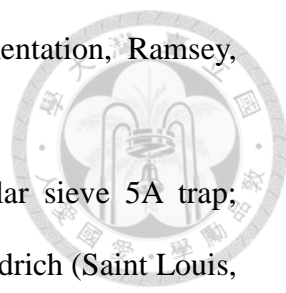
本研究中使用 GC/TCD (China Chromatography Personal 1000)，依據測定物種之不同，分別以不同代號稱之，如 Table 3.3。

Table 3.2 GC/TCD codes with different determination of species.

Determination of species	Instrument Code
CO、N ₂	GC/TCD-I
H ₂ 、N ₂	GC/TCD-II

A. 設備

- (1) 氣相層析儀：中國層析儀 China Chromatography Personal 1000 (China Chromatography Co., Taipei, Taiwan).
- (2) 偵測器：Thermal conductivity detector, TCD。
- (3) 分離管柱(Column)：
 - a. GC/TCD-I：Supelco packing column, Alumina, 60/80 Carbonxen-1000, 4ft, 1/8 in SS (2.1mm ID) (Sigma-Aldrich, Saint Louis, Missouri, USA).
 - b. GC/TCD-II：Supelco packing column, Alumina, 80/100, Active carbon 30/60, 3 m*1/8 in SS (Sigma-Aldrich, Saint Louis, Missouri, USA).

- 
- (4) 積分儀(Integrator) : HP 3396 (Global Medical Instrumentation, Ramsey, Minnesota, USA).
- (5) 除載氣中水份、氧氣及碳氫化合物管各一支 : Molecular sieve 5A trap; Supelco-O trap; Supelco-HC trap。供應廠商為 Sigma-Aldrich (Saint Louis, Missouri, USA).
- (6) 載氣 :
- a. He (氦氣): 99.99%, Ching-Fong Co., Taipei, Taiwan.
 - b. Ar (氬氣): 99.99%, Ching-Fong Co., Taipei, Taiwan.

B. 測定物種及操作條件

Table 3.3 Operation conditions for GC/TCD

	GC/TCD-I	GC/TCD-II
Carrier, gas, mL min ⁻¹	He, 35	Ar, 35
Injector temperature, °C	60	60
Detector temperature, °C	60	60
Oven temperature, °C	65	40
Current, mA	90	60
Sample inject volume, µL	100	100

開機前 :

- (1) 將 OVEN ON/OFF SWITCH 設 OFF。
- (2) TCD Controller Power 設 OFF。
- (3) TCD Current 設 OFF。
- (4) 打開 carrier gas 鋼瓶,筒外壓設定為 50 psi。

- (5) 調節 column carrier gas 流速，由 TCD 出口量測(建議流速 20-40 mL/min。SAM 為 Sample channel, REF 為 Reference Channel)。
- (6) 設定 INJ(Injector)、TCD、OVEN 溫度。



開機步驟：

- (1) 開機(將 GC Main Power Switch 往上按)。
- (2) 等 INJ,TCD 溫度到達設定值後,再加熱 OVEN(將 OVEN Switch 設 ON)。
- (3) INJ、TCD、OVEN 溫度都到達設定值,再將 TCD controller Power 設定在 ON。
- (4) 設定 TCD Current 值(不可超過上限值,如 Fig. 3.6)、Polarity (TCD 信號輸出之方向性)及 AMP(信號放大 10 倍或 1 倍)的位置。
- (5) TCD 基線穩定後,調整基線至所要的位準,注入樣品(附註一)。

關機步驟：

- (1) 將 TCD Current 設 OFF。
- (2) TCD controller Power switch 設 OFF。
- (3) INJ、TCD、OVEN 溫度設 0 °C。
- (4) OVEN Switch 設 OFF(打開 OVEN 門,降溫比較快)。
- (5) 等 INJ、TCD、OVEN 溫度皆降至 60 °C 再關機(即將 GC Min Power Switch 往下按)。
- (6) 關掉 Carrier gas 鋼瓶(但不要調動 GC 上 Carrier gas 流量調節閥)。

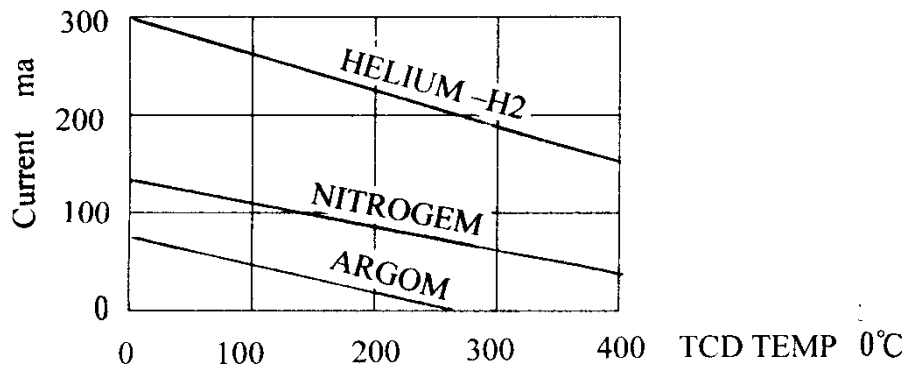


Fig. 3.6 Limit setting value of TCD current by using different carrier gas.

附註一：氣態樣品以 0.5mL 或 1mL 為標準，不超過 5mL；液態樣品以 0.5uL 或 1uL 為標準，不超過 5uL。

C. 調理 (Conditioning)

- (1) 關 TCD 之 Current 開關，更換墊片(septum) (視需要而定)。
- (2) 設定溫度：Inj. 423 K (150 °C), Oven 473 K (200 °C), Det. 423 K(150 °C)。

3.2.2-2 液體分析

液體樣品採用吹氣捕捉法將溶液中有機物萃取濃縮後，利用氣相層析法分析，使用設備及方法如下：

1. 吹氣補集裝置 (Purge and trap)

- (1) 型號：Purge-and-Trap Sample Concentrators 4560, O.I.Analytical
- (2) 載流氣體(Carrier gas)：N₂。
- (3) 樣品注射量：2 mL。
- (4) 操作步驟
 - a. 調整或檢查載氣的鋼瓶筒外壓為 50 psi。
 - b. 開啟吹氣捕集裝置電源。
 - c. 設定各程序溫度及持續時間。
 - d. 儀器自動自我檢測後達穩定狀態即可注射樣品。

Table 3.4 Operation parameters of purge-and-trap

Process	Temperature (°C)	Time (min)
Purge	20 (R.T.)	11
Desorption	100	4
Baking	180	20

R.T.: room temperature.

2. 氣相層析儀

- (1) 型號：Agilent 6890 Chemstation。
- (2) 載流氣體：H₂- 40 mL min⁻¹、air- 450 mL min⁻¹。
- (3) 輔助氣體：He。
 - a. Total flow: 18.7 mL min⁻¹.
 - b. Pressure: 11.9 psi.
 - c. Split ratio: splitless.
- (4) 爐體溫度設定，如下表 Table 3.2。

Table 3.5 Oven parameters of GC/FID for liquid analysis

Oven ramp	Heating rate (°C/min)	Next temp. (°C)	Hold time (min)
Initial	-	40	8
Ramp 1	5	120	5
Ramp 2	40	180	-

- (5) 注射口溫度：473K (200 °C)。
- (6) 偵測器溫度：533K (260 °C)；輔助氣體：He- 45 mL min⁻¹。

3.2.3-3 觸媒特性分析

針對合成後之觸媒進行 BET、BJH、TGA、XRD、ICP-MS 及 SEM 等特性分析，其原理及儀器設備如下：



1. 原理

(1) BET and Langmuir specific surface area

- a. BET 比表面積測定：Brunauer-Emmett-Teller(BET)表面積測定儀量測觸媒之比表面積，確定觸媒可提供之總表面積，並量測其孔徑分佈，了解觸媒之孔洞大小之分佈。比表面積及孔徑分佈是使用氮氣吸附法(nitrogen surface area)測定之。此法依據一定壓力下氣體於固體表面吸附有一平衡吸附量，利用平衡吸附量及表面積之關係計算顆粒之比表面積。BET 比表面積測定法是根據 Brunauer、Emmett 及 Teller 三人所提出之多層吸附理論，利用 Eq. 3-1 進行比表面積與吸附量之計算：

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_M K} + \frac{K-1}{V_M K} \frac{P}{P_0} \quad (3-4)$$

V：平衡氣體吸附量；

V_M ：單層飽和吸附量；

P：氣體壓力；

P_0 ：該吸附溫度下吸附氣體之飽和蒸氣壓；

K：BET 吸附常數。

- b. Langmuir 比表面積測定：指根據 Langmuir 吸附等溫式所得的多孔物質的比表面積。Langmuir 等溫式是一個理想的吸附公式，代表在均勻表面上、吸附分子之間彼此沒有作用，而且吸附是單分子層情況下吸附達平衡時的規律性。利用 Langmuir 等溫式得到的實驗結果與理論值常有偏差，可能的原因是實際表面積不均勻，隨著吸

附量增加發生吸附位置的活性越來越低，吸附熱將下降，或者是溫度低時發生多層吸附。因對於微孔類吸附劑(如大多數活性碳、分子篩等)，吸附結果常可用 Langmuir 等溫式處理，但其吸附機制卻不是單分子層吸附。

- (2) **BJH pore size distribution**：由 Barret、Joyner 和 Halenda 所提出的一種應用 Kelvin 方程式計算介孔材料中孔分布的方法，稱為 BJH 方法。這種方法可以應用於等溫線的吸附分支吸附量下降的方向和脫附分支，但是無論哪一種情況都必須強制性地認為全部的孔都是充滿的。

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{-2\gamma V}{r_m RT} \cos \theta \quad (3-5)$$

P：臨界的凝聚壓力；

P₀：是飽和蒸氣壓；

γ：液體的表面張力；

V：凝聚後(液態)吸附質的莫耳體積；

θ：液態與固態表面之間的接觸角(氮氣作為吸附質時，認為 θ = 0，即 cosθ=1)；

r_m：液體彎月面的平均曲率半徑。

- (3) **Thermogravimetric analyzer, TGA (熱重量分析儀)**：是用於量測樣品材料在特定溫度條件下的重量變化情形。其主要原理係將樣品置於一個可透過程式控溫的加熱爐中，通入固定氣體(如氮氣或空氣)，當溫度上升至樣品中某一材料成分的蒸發溫度、裂解溫度或氧化溫度時，樣品會因蒸發、裂解或氧化而造成重量的損失，以微天平秤重紀錄樣品隨溫度或時間的重量變化，即可判定材料的裂解溫度、熱穩定性、成分比例、樣品純度、水分含量、還原溫度及材料的抗氧化性等特性。

- (4) **Scanning Electron Microscopy, SEM (掃描式電子顯微鏡)**：原理為電子

束由電子槍所發射後，經過幾組電磁透鏡(condenser lens)聚焦(如光學顯微鏡之玻璃透鏡之作用)，電磁透鏡利用電子束周圍形成一對稱磁場，達成把電子束聚焦之動作，再由遮蔽孔徑(condenser aperture)選擇電子束之大小(beam size)，通過一組控制電子束的掃描線圈(scanning coil)，最後透過物鏡(Objective lens)之聚焦打於試片之上，以試片上方側面裝有之偵測器擷取二次電子或背相散射電子以成像。另外也使用裝設之能量散射光譜儀(EDS)為本研究所合成之觸媒進行成分之分析。

- (5) **X-ray Powder Diffractometer, XRPD (X-ray 粉末繞射分析)**：將物質研磨成細粉，測定此細粉的 X-ray 繞射情形，鑑定物質結晶型態的方法，稱為 X-ray 粉末繞射。根據粉末繞射光譜，可以鑑定結晶性物質。由光譜上之各繞射角，就可以根據 Bragg diffraction law (Eq. 3-1)，算出結晶中所有組面的垂直距離。再者，結晶上各面原子密度不同，則各面繞射時的強度也就不同，因此由一粉末繞射光譜中，各光譜線的強弱和位置，就可以鑑定某一結晶物質的存在。若樣品是很多種結晶性物質的混合物，各成分的繞射光譜均可觀察的到，光譜線的強度，大致與各成分的含量成正比。

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (3-6)$$

n：繞射階數

λ ：繞射 X 光之波長

d：晶體面間距

θ ：入射 X 光與晶面之夾角

- (6) **Particle size analysis (粒徑分析)**：利用雷射光於無阻礙之條件下(即水中無顆粒)將筆直延伸，而於有阻礙(觸媒顆粒懸浮水中)之條件下會發生散射之特性以測定之。當雷射光照射不同粒徑大小之顆粒時，其散射之角

度有所差異，粒徑愈大則其散射角愈大，利用此光學原理進行觸媒粒徑之分析。

- (7) **Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (感應耦合電漿質譜分析儀, ICP-MS)**: 是一種多元素分析技術，待測樣品以酸性水溶液霧化 (Nebulize) 或固態剝蝕 (Ablation)、氣化 (Vaporization) 方式，導入高溫氬氣電漿，產生的離子，抽入真空系統，經過質量分析器和離子偵測器，由質荷比和離子數分別確認元素，定量濃度。68 種元素可以使用 NIST 標準溶液校正濃度，線性範圍大至 10⁸，由接近 ppt 的偵測極限至 ppb、ppm 的濃度範圍均可準確定量。

2. 儀器設備

- (1) **Specific Surface Area & Pore Size Distribution Analyzer by Gas Adsorption Method (比表面積與孔隙分佈分析儀)**: Micromeritics, ASAP2020 and ASAP2010, Micromeritics, Norcross, GA, USA.
- (2) **Pycnometer (氬氣密度儀)**: Micromeritics AccuPyc II 1340 Pycnometer, Norcross, Georgia, USA. The true density (ρ_s) of catalysts were measured using He displacement method.
- (3) **X-ray Powder Diffractometer, XRPD (X-ray 粉末繞射分析儀)**: Rigaku TTRAX III powder diffractometer installing with the X-ray source of 18 kW rotating anode Cu target operated at wave length of 1.5456 Å, current of 20 mA and two theta from 20.020 to 110.000 deg using 4.0 deg min⁻¹ of scanning speed, Sendagaya, Shibuya-Ku, Tokyo, Japan.
- (4) **Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (感應耦合電漿質譜分析儀, ICP-MS)**: Agilent 7500ce, Santa Clara, California, United States.

- (5) **Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (場發射槍掃描式電子顯微鏡, FEG-SEM):** JEOL JSM-6330F.



Table 3.6 Commissioned testing institute of various analysis project

Analysis project	Commissioned testing institute
BET、BJH、density	國立台灣大學化學工程學系粉粒體實驗室
XRD、ICP-MS、SEM	國立清華大學貴重儀器使用中心


3.3 實驗材料與設備

3.3.1 實驗藥品

1. Ammonium molybdate, 4-hydrate, crystal(鉬酸銨, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) : 81-83% (as MoO_3), Mallinckrodt Baker Inc., Phillipsburg, NJ, USA.
2. Bentonite (皂土): Sigma-Aldrich Inc., St. Louis, MO, USA.
3. Nitric acid (硝酸, HNO_3): 60%, Nacalai Tesque Inc., Kyoto, Japan.
4. Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol) (聚乙烯醇化合物, Pluronic P123): Sigma-Aldrich Inc., St. Louis, MO, USA.
5. Potassium carbonate (碳酸鉀, K_2CO_3): 99.0%, Alfa Aesar, MA, USA.
6. Sodium carboxymethyl cellulose (羧甲基纖維素): high viscosity, Sigma-Aldrich Inc., St. Louis, MO, USA.
7. Tetraethyl orthosilicate, $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$ (矽酸四乙酯, TEOS): 98%, Sigma-Aldrich Inc., St. Louis, MO, USA.

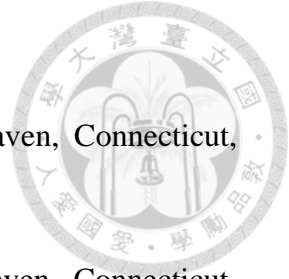
3.3.2 實驗設備

1. Furnace (高溫爐): DF-40, Deng Yng, Taiwan.

- 
2. Magnetic Stirrer with Heating (電磁加熱攪拌器): G-100RT, Shin Kwang, Taipei, Taiwan.
 3. Mass flow control (質量流量控制器): 5850E Series, Brooks Instrument, USA.
 4. Mixer (攪拌機): SP-502, SPAR, Taichung, Taiwan.
 5. Oven (烘箱): DOS60, Deng Yng, Taipei, Taiwan.
 6. Particle size analyzer (粒徑分析儀): CILAS 1090, CILAS, France.
 7. Q water (超純水): Pure Q Ultra Pure Water System, Systematic Instruments Co. Ltd., Singapore.
 8. Temperature and process controller (溫度控制器): Eurotherm 3204, Ashburn, VA, USA.
 9. Thermo gravimetric analyzer (熱重分析儀): TGA-51, Shimadzu, Kyoto, Japan.
 10. Thermostatic water bath (恆溫循環水槽): B403, Firsttek, Taipei, Taiwan.

3.3.3 氣體標準品

1. Alkane of C₁-C₆ in N₂: 1000 ppm, Sigma-Aldrich China Inc, Bellefonte, PA, USA.
2. Carbon monoxide (一氧化碳, CO): 99.995%, Ching-Fong Co., Taipei, Taiwan.
3. Carbon dioxide (二氧化碳, CO₂): 99.995%, Ching-Fong Co., Taipei, Taiwan.
4. Hydrogen (氫氣, H₂): 99.995%, Ching-Fong Co., Taipei, Taiwan.
5. Argon (氬氣, Ar): 99.995%, Ching-Fong Co., Taipei, Taiwan.
6. Methane (甲烷, CH₄): 99.995%, Sigma-Aldrich China Inc., Bellefonte, PA, USA.
7. Nitrogen (氮氣, N₂): 99.995%, Ching-Fong Co., Taipei, Taiwan.



3.3.4 液體標準品

1. Butanol (丁醇, BuOH): 99.0%, Accustandard Inc., New Haven, Connecticut, USA.
2. Ethanol (乙醇, EtOH): 99.5%, Accustandard Inc., New Haven, Connecticut, USA.
3. Methanol (甲醇, MeOH): 99.9%, Accustandard Inc., New Haven, Connecticut, USA.
4. Propanol (丙醇, PrOH): 99.0%, Accustandard Inc., New Haven, Connecticut, USA.

3.4 數據解析

數據之解析，將使用合成氣透過本高溫高壓連續式反應系統，所轉製出之氣態(如：CH₄、C₂H₆等)及液態(如：MeOH、EtOH等)產物，解析得知CO之總轉化率(conversion, %)，觸媒之選擇率(selectivity, %)。

1. CO之總轉化率 (conversion of CO) (%)

$$X_{CO} = (\sum N_j \times M_j / M_{CO, f}) = [1 - (M_{CO, p} / M_{CO, f})] \times 100\% \quad (3-7)$$

2. 觸媒之選擇性 (selectivity of product j) (C%)

$$S_j = [N_j \times M_j / (\sum N_j \times M_j)] \quad (3-8)$$

3. 產率 (yield) (C%)

$$Y_j = N_j \times M_j / M_{CO, f} \times 100\% \quad (3-9)$$

4. 產量 (production) (g)

$$P_j = \text{the mass of product } j \quad (3-10)$$

5. 比產出率 (specific production rate) (g / time-catal. wt.)

$$R_{pj} = P_j / \text{unit time-catalyst} \quad (3-11)$$

6. 氣體之空間流速(Gas hourly space velocity, GHSV)代表反應氣體於反應器內之流況特徵，其可表示為單位體積填充觸媒於單位時間內通過之氣體體積，可得到一項以時間倒數為單位之反應條件。透過不同 GHSV 的控制，間接可控制合成氣液化程序間反應氣體於系統內之停留時間，反應時配合其他反應參數，可得到最適之氣體反應停留時間。

$$\text{GHSV} = Q_G / V \quad (3-12)$$

其中：

X_{CO} = conversion of carbon monoxide (in feed / in product stream), C%.

N_j = number of carbon atoms in carbon-containing product j.

M_j = mole of carbon-containing product j other than CO, mole.

$M_{\text{CO},p}$ = mole of carbon monoxide in feed, mole.

$M_{\text{CO},f}$ = mole of carbon monoxide in product stream, mole.

S_j = selectivity for the formation of product j from hydrogenation of CO, C%.

Y_j = yield of product j from hydrogenation of CO, ($\sum Y_j = X_{\text{CO}}$), C%.

P_j = the production amount of product j from hydrogenation of CO, g.

R_{pj} = P_j per unit time per catalyst (wt.) or specific production rate, g /time-catal. wt.

Q_G : total gas flow, cm^3/hr .

V : volume of catalyst packed bed, cm^3 .

3.5 高溫高壓反應實驗

連續式高溫高壓反應設備如 Fig. 3.7 所示。各單元功能概述如下。

1. 氣體鋼瓶(Gas cylinder)：CO 及 H₂ 合成氣原料鋼瓶。為避免合成氣原料中之雜質干擾試驗之結果，以及妥善使原料氣體依照規劃之比例進入系統，故本試驗仍以氣體鋼瓶為原料來源。
2. 質量流量控制器(Mass flow controller, MFC)：調節原料氣體每分鐘進料量，以使試驗原料依設定比例以達到目標流量。
3. 調節閥(Control valve)：控制進氣速度，以利控制反應氣體進入反應槽達目標量及目標壓力。
4. 反應槽(Reactor)：原料進行高溫高壓反應之空間，內部下層填充氧化鋯(ZrO₂) 顆粒($\emptyset = 1\text{mm}; 45\text{mm}$)作為底部填充物，使填充觸媒位於高溫爐體加熱溫度最準確之位置。
5. 觸媒床(Catalyst packed bed)：於 3/8 英吋不鏽鋼管中填充觸媒之空間，使原料氣體流經觸媒時能與觸媒均勻接觸並發生反應。
6. 溫度控制器(Temperature controller)：提供反應器及觸媒床反應之溫度，具升溫及持溫功能，有助於控制反應溫度及反應時間。
7. 加熱帶(Heating tape)：在產物由觸媒床至採樣器中間纏繞加熱帶，確保產物流經管內時為氣體狀態，以避免液態產物殘留於管內。
8. 採樣器(Sampler)：於採樣器內加入定量純水有助於醇類及極性化合物之收集。另有氣體產物採樣口於採樣器上方。
9. 壓力及溫度計：即時監測反應時間內之反應壓力及溫度。
10. 冷卻水(Cooling water system)：循環並通過採樣器，使採樣器冷卻並維持在 4°C，增加液體產物之收集效果。

實驗步驟：

於冷凝器中添加 400 mL 之 DI water，以收集液體產物，並確認位於冷凝器前之逆止閥(check valve)為關閉狀態。觸媒床以氧化鋯作為底部填充物，填充於觸媒底部使其置於反應槽之最佳受熱位置，架設完畢反應槽後，確認反應系統未漏氣，即可開始加溫。加熱溫度達至目標溫度之 2/3 時，即通入 CO 及 H₂ 開始蓄壓，此時之壓力為逆止閥前之系統總壓力，待達至目標壓力後，則打開逆止閥，使反應氣體進入冷凝器，此時間點即為反應時間起始點，爾後，同時以壓力調節閥(regulator)及針閥(needle valve)控制反應壓力為 400 ± 14 psi。

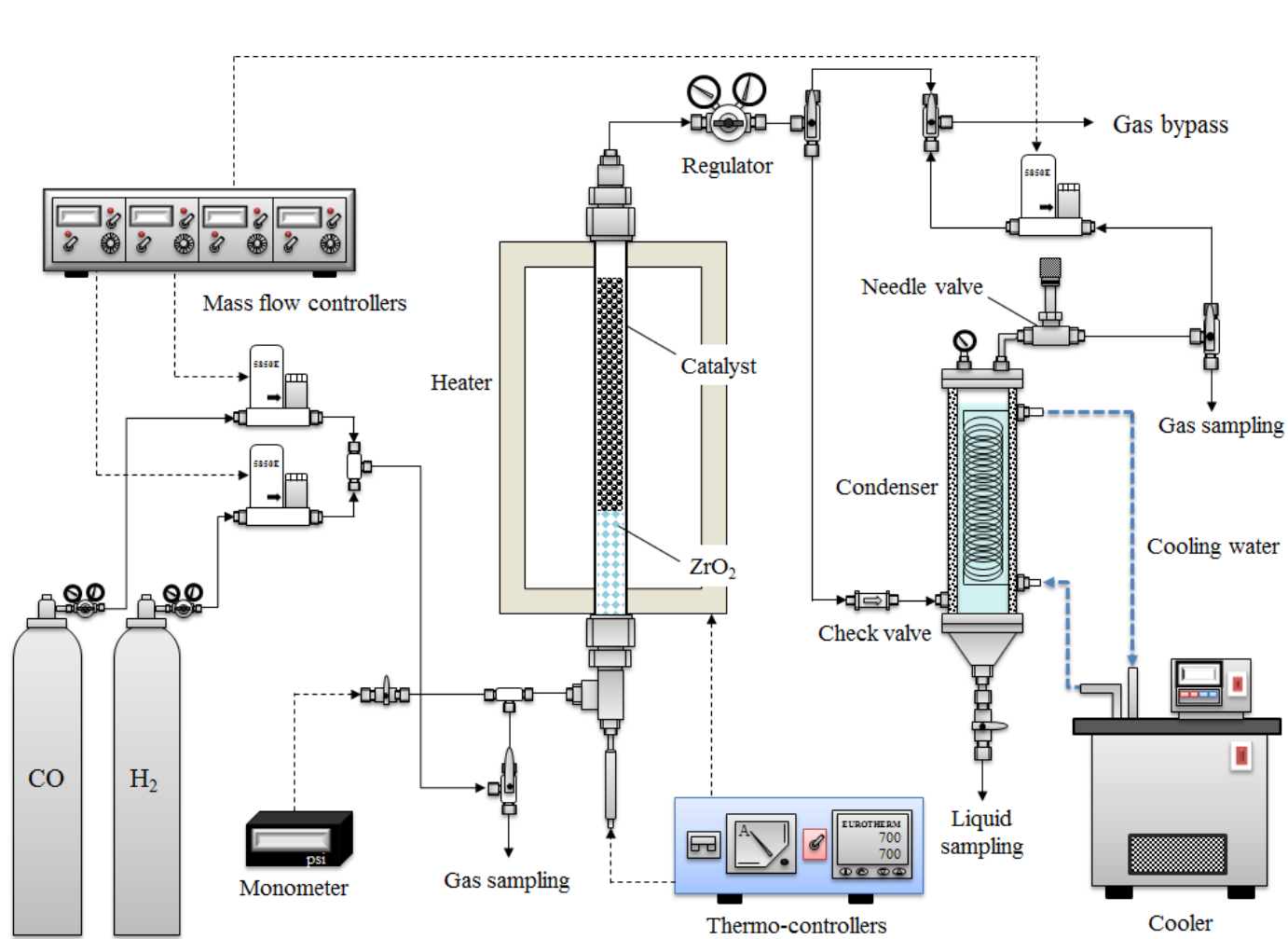


Fig. 3.7 Schematic diagram of continuous liquefaction of syngas using high pressure and temperature system.

3.6 化學吸脫附實驗



在一定壓力下，隨溫度及 CO 濃度變化，探討反應氣體分子(CO)在不同固體觸媒表面之吸脫附效果。

1. 原料：CO (99.5%)、N₂ (99.5%)。
2. 壓力：400 psi。
3. 溫度：150, 200, 250 °C。
4. 總氣體流量：100 mL/min。
5. CO 濃度：10, 16, 20, 25, 33, 40, 50 %。
6. 反應槽觸媒填充量：3 g。

I. 實驗設計：

(1) 參考資料

20 w.t.% Mo₂C/SBA-15 BET surface area: 590 m²/g catalyst

Zeolite 5A 吸附量= 1.22 mmol CO/g catalyst

Zeolite 5A BET surface area: 270 m²/g

(2) 計算方式

BET surface of 3 g 20 w.t.% Mo₂C/SBA-15 = 1,770 m²

Zeolite 5A: 1.22 mmol CO/g catalyst × 28 g/mol=0.03416 g CO/g catalyst

0.03416 g CO/g catalyst ÷ 270 m²/g catalyst =1.26×10⁻⁴ g CO/m²

1770 m² × 1.26×10⁻⁴ g CO/m²=0.22302 g CO (3g 20 wt. % Mo₂C/SBA-15)

CO 進氣量：

100 mL/min × 10⁻³ L/mL × 60min × 10% ÷ 24.5 L/mole*28 g/mol = 0.6857 g CO

II. 實驗步驟：

首先以氧化鋯作為支撐以填充觸媒至最佳受熱位置，固定反應槽觸媒填充量為 3 g，反應溫度包含 150 °C、200 °C 及 250 °C，以 CO 作為反應氣體，N₂ 作為稀釋氣體，控制總氣體流量為 100 mL/min。首先通入 N₂ 蓄壓至反應壓力(400 psi) 並同時加熱至目標溫度，再通入 CO 開始觸媒吸附反應，每 5 mins 或 10 mins 採樣一次，以 GC/TCD 分析 CO 濃度，達至吸附平衡後停止通入 CO，開始使觸媒脫附，脫附方法為保持原 N₂ 之設定流量，並將系統溫度上升為原目標溫度之 50 °C，於每次吸附實驗後進行脫附可將觸媒再生並探討其可重複使用次數。

第四章 結果與討論



4.1 觸媒特性分析

為瞭解本研究合成之載體(SBA-15_P、SBA-15_G)、粉末觸媒($^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ 、 $^{10}\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ (Nascent doping)、 $^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ (Post doping)、 $^{10}\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ (Post doping)) 及顆粒觸媒 ($^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$ 、 $^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$ (after drying)、 $^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$)，觸媒命名參照 3.2.1 節，分析不同合成方式對於觸媒之影響，包含觸媒外觀、成分及表面特性之分析，避免觸媒於製備程序上出現孔隙堵塞而失去催化效果，並確認製備後觸媒中各類成分之含量及結構，進一步比較不同活性成分含量所產製觸媒之特性差異，因此針對實驗之觸媒進行一系列相關分析。

Figure 4.1 (a) 為粉狀載體 SBA-15_P 批覆觸媒前之外觀，呈現白色粉末狀，相較於披覆前 SBA-15_P 載體之外觀，Fig. 4.1 (b) 中之 $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ 觸媒之外觀明顯由白色轉為黑色，而以 K 金屬改質後之觸媒， $^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$ (Fig. 4.1 (c)) 之外觀亦呈現黑色粉末狀，與 $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ 並無太大區別，但 $^{10}\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ (Fig. 4.1 (d)) 則呈現灰褐色粉末狀，初步判斷為觸媒表面有過多之 K_2CO_3 結晶，詳細之成分須進一步的分析確認。

Figure 4.2 (a) 為粒狀載體 SBA-15_G 批覆觸媒前之外觀，由照片上可看出 SBA-15_G 載體於批覆前明顯為白色圓柱顆粒，且顆粒尺寸大小符合其設計值(直徑 4 mm × 長度 4 mm)。而相較於觸媒批覆前之白色顆粒外觀，於 Fig. 4.2 (b)、(c) 中可看出任一觸媒經由含浸及碳化後，外觀皆明顯由白變黑。其中以 (b) $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$ 之外觀呈現尤其明顯，而 (c) 外觀之顏色雖不如 (b) 來的明顯，但相較於 SBA-15_G 之白色顆粒，本研究製備之觸媒成品顏色皆是以灰黑及黑色為

主。其主要原因推斷為 Mo 氧化物於 SBA-15 表面形成黑色結晶導致，而其後再合成之 K 則為銀白色，其披覆量越多，觸媒色澤越深。

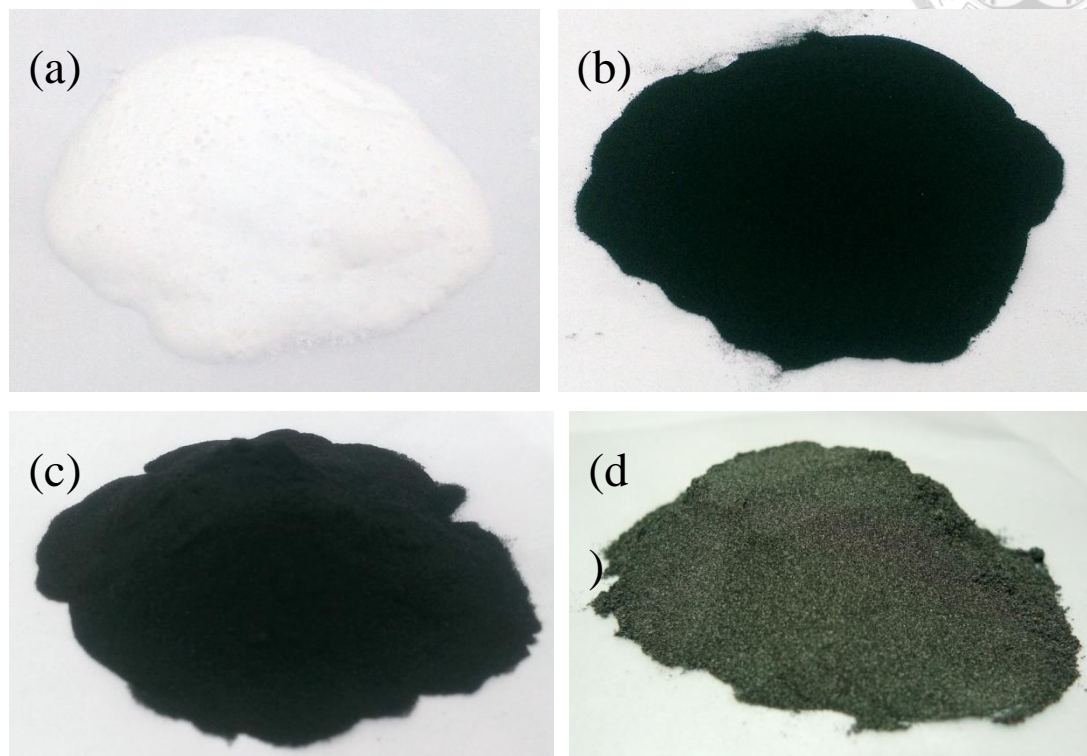


Fig. 4.1 Appearance of the support and synthesized catalysts in powder.

(a) SBA-15P, (b) $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15P}$, (c) $^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15P}$, (d) $^{10}\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15P}$.



Fig. 4.2 Appearance of the support and synthesized catalysts in granule.

(a) SBA-15_G, (b) ²⁰MoO₂/SBA-15_G, (c) ⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_G.

4.1.1 XRD 定性繞射分析

為確認所製備之觸媒，經各項製備程序如：含浸、多階段高溫燒結、碳化、鹼金族改質後，其觸媒表面存在之金屬結晶為本研究所預先設定之成分。因此，針對不同程序所製造之觸媒，分別以 X 光繞射儀 (X-ray Diffraction, XRD) 進行廣角全角度定性分析，再以軟體(Crystal Impact Match 1.10d)核對繞射圖譜之特徵峰。

Fig. 4.3 為本研究中所合成觸媒之繞射圖譜，Fig. 4.3 (a) 為 SBA-15_P 載體之繞射圖譜，因其為中孔材料，故於 $2\theta = 15^\circ - 30^\circ$ 有一寬大之波峰，經鉬酸鉍溶液含浸後得之 MoO₃/SBA-15_P 觸媒，其 XRD 圖譜如 Fig. 4.3 (b)，符合 Match! 軟體中之編號(Entry: 96-900-9670)，其特徵峰為 $2\theta = 12.53^\circ$ 、 23.09° 、 27.19° 和 33.59° ，而原本碳化後製備欲得之 Mo₂C/SBA-15_P 材料(Fig. 4.3 (c))，合成後之晶形卻為 MoO₂，符合軟體中之編號(Entry: 96-900-9091)，其特徵峰為 $2\theta = 26.12^\circ$ 、 37.18° 和 53.74° ，但參照(江勝偉，2012)研究可知，當製備觸媒表面僅以 β -MoO₂ 為主時，其多邊形結構之特徵角 $2\theta = 34.4^\circ$ 、 38.0° 、 39.4° 、 52.1° 、 61.5° 、 69.6° 和 74.6° ，與此實驗結果不同，推斷可能原因為進行碳化步驟時，觸媒碳化程序不完全或碳化之反應時間不足，使得鉬基觸媒仍為氧化態而非碳化，故本研究鉬基觸媒材料型態為 MoO₂。

於觸媒製備時，將 MoO₂ 觸媒以鹼金族 K 進行改質，並探討不同含浸濃度，此時 K-MoO₂ 觸媒之 XRD 圖譜(Fig. 4.3 (d), (e), (f)) 相較於 Fig. 4.3 (c) 增加了兩個新的特徵角，⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_P 之 K 濃度較低，故特徵峰較不明顯；而 ¹⁰K-²⁰MoO₂/SBA-15_P 於 $2\theta = 14.80^\circ$ 出現 C 的特徵峰，而於 $2\theta = 22.12^\circ$ 出現 K 的特徵峰。粉末觸媒合成在 SBA-15_P 載體後，將會對原本 SBA-15_P 之晶形有所掩蓋，且因孔洞減少，故原本 SBA-15_P 之特徵波峰會隨披覆次數上升而漸漸消失。顆粒載體 SBA-15_G 之 XRD 圖譜如 Fig. 4.3 (g) 所示，其仍保有中孔材料 XRD 圖

譜具有寬大波峰之特性，但因製備過程中添加甲基纖維素及皂土等有機物，故使得圖譜之波峰雜訊較多，而 $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$ (Fig. 4.3 (i)) 因 SBA-15_G 載體比表面積較 SBA-15_P 少，故可披覆上載體的觸媒量較少，使得其 MoO_2 之特徵峰較不明顯。

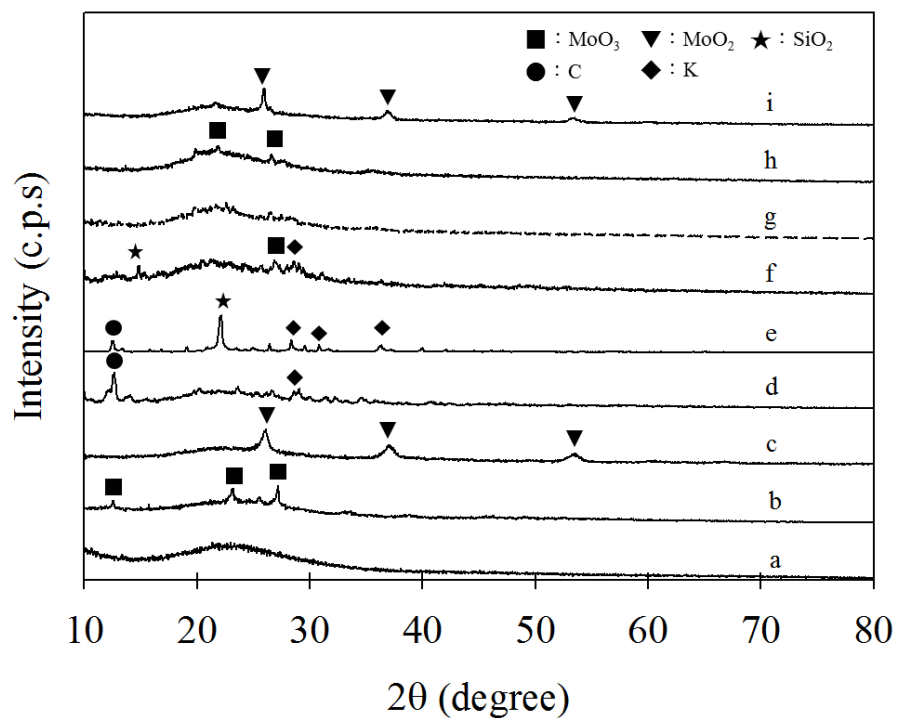


Fig. 4.3 The XRD patterns of various catalysts.

(a) SBA-15_P , (b) $^{20}\text{MoO}_3/\text{SBA-15}_P$, (c) $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$, (d) $^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$, (e) $^{10}\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$, nascent-doping, (f) $^{10}\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$, post-doping, (g) SBA-15_G , (h) $^{20}\text{MoO}_3/\text{SBA-15}_G$, (i) $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$.



4.1.2 粉末觸媒特性

欲討論粉末觸媒特性前，由 Table 4.1 探討不同含浸方式對於 $\text{MoO}_3/\text{SBA-15P}$ 觸媒所含活性金屬濃度之影響，以不同攪拌時間及乾燥方式做為比較，可看出在同樣以 105°C 直接乾燥(direct drying)的方式下，攪拌時間對於 Mo 金屬含量的影響並不大。而相較之下，若含浸時不攪拌且以 100°C 置於平底蒸發皿中乾燥，10 wt. % Mo 只會剩 7 wt. %；若於攪拌兩小時後將混和溶液過濾，再將粉末於 105°C 乾燥，則 Mo 含量將會大幅下降只剩約原本設定濃度之一半，過濾時可能減少溶液中的鉬含量。綜合比較後，本研究選擇以攪拌一小時後，直接 105°C 乾燥作為含浸的方式。

本研究中所製備粉末觸媒之表面特性分析如 Table 4.2，比表面積及孔隙分佈以氮氣吸脫附來探討，結果以 S_{BET} (BET surface area)、 S_{Langmuir} (Langmuir surface area)及平均孔隙尺寸(pore size)表示。由結果可看出本研究中自行合成之 SBA-15 載體其 S_{BET} 高達 $904\text{ m}^2/\text{g}$ ，而經 MoO_2 披覆後部分表面空間因受製備藥品及燒結作用，其 S_{BET} 下降至 $345\text{ m}^2/\text{g}$ 。欲披覆另一層 K 金屬時，進一步比較不同披覆程序對於 K- MoO_2 觸媒的表面特性之影響，根據文獻(Xiang et al., 2006)指出，K 金屬可以兩種方式披覆：(1) 前摻雜(nascent-doping)：其合成步驟為先將 $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$ 含浸於 K_2CO_3 後再進行碳化步驟形成 K- Mo_2C ；(2) 後摻雜(post doping)：其合成步驟為先將 $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$ 碳化成 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SBA-15}$ 後，再以含浸法使觸媒披覆上 K。文獻中指出當使用前摻雜法時，碳化過程會受到抑制，合成反應會傾向於 Mo 金屬，使得只有少部分之 K 金屬會披覆於觸媒之表面。本研究以相同濃度配比之 $^{10}\text{K}-^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15P}$ 作為比較，當使用前摻雜法時，觸媒之 S_{BET} 幾乎為零，其結果亦可與孔體積分析結果相呼應，由於在製備的過程中為先含浸 K_2CO_3 溶液後再碳化成 K- MoO_2 ，在碳化的過程中，反應溫度高於 700°C ，溫度過高會使得觸媒上的 K 金屬產生熔融現象，因此阻塞觸媒的孔洞，造成合

成之 $^{10}\text{K}-^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA}-15\text{P}$ 觸媒無 S_{BET} 及孔洞。而使用後摻雜法時，與 $^5\text{K}-^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA}-15\text{P}$ 比較，明顯的看出其 S_{BET} 即減少不多，其損失主要是由於藥劑濃度之增加，仍保有許多空間可提供催化反應。比表面積之下降現象可由兩方面解釋：(1) 根據粒徑與比表面積之理論關係，隨著粒徑增加，其比表面積應隨之降低，本研究測得之結果符合理論；(2) 載體之表面空間經過製備藥品合成及於煅燒過程中之燒結作用，使其比表面積會有隨觸媒含量增加而下降之趨勢。

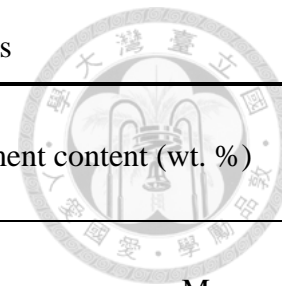
另，由氬氣密度儀和孔洞分析可分別測得粉末觸媒之真密度(solid density, ρ_s)及孔洞體積(V_r)，經由換算後可得顆粒密度(particle density, ρ_p)及孔隙率(ϵ_p)。結果可知，SBA-15_P 載體真密度和顆粒密度分別為 2.30 g/cm^3 及 0.55 g/cm^3 ，披覆上 Mo 及 K 金屬後之觸媒密度皆大於 SBA-15_P 載體。SBA-15_P 載體之孔隙率為 75.97 %，而合成後 $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA}-15\text{P}$ 、 $^{10}\text{K}-^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA}-15\text{P}$ (nascent doping)、 $^5\text{K}-^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA}-15\text{P}$ (post doping)、 $^{10}\text{K}-^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA}-15\text{P}$ (post doping) 其孔隙率分別為 45.73 %、0.69 %、45.59 % 及 33.10%，皆有下降之趨勢，其中 $^{10}\text{K}-^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA}-15\text{P}$ (nascent doping) 之下降幅度最多，其孔洞損失之原因已於上段討論之。由孔洞分析結果可看出觸媒於每次披覆程序後，孔洞皆會依次序減少，摻雜金屬之藥劑濃度及含浸方式為影響之主要原因，摻雜觸媒會填充於載體的孔洞內，故會減少孔洞體積。

Fig. 4.4 為粉末觸媒之氮氣吸脫附曲線，可看出 SBA-15_P 符合 IUPAC 定義之 Type IV 之等溫吸附曲線及 H1 型之遲滯曲線，為典型中孔洞物質吸附曲線，其吸附現象發生於觸媒表面及孔洞中。而合成的 $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA}-15\text{P}$ 曲線型態亦和 SBA-15_P 相同，但其因比表面積及孔洞體積減少，故 N_2 吸脫附曲線變為較狹窄，吸附量略微減少。

披覆上 K 金屬的 K-MoO₂/SBA-15 觸媒，其等溫吸附曲線型態變為 Type III，後摻雜(post doping) K 金屬的 $^5\text{K}-^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA}-15\text{P}$ 、 $^{10}\text{K}-^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA}-15\text{P}$ 觸媒，

其比表面積及孔洞體積皆有較大幅度的減少，且於合成過程中造成觸媒之晶相改變，使得吸附劑(觸媒)與吸附質(N₂)之間的作用力相當小，故吸附量相對減少許多。前摻雜(nascent doping)的 ¹⁰K-²⁰MoO₂/SBA-15_P 觸媒，因孔洞嚴重阻塞及比表面積過低，使得吸脫附曲線無遲滯現象，吸脫附可能僅發生於觸媒表面且吸附力低。而由 Fig. 4.5 BJH 孔洞尺寸分布圖可知，本研究中所合成之粉末觸媒皆屬中孔洞材料，其孔洞大小分布介於 2-50 nm，且孔洞分布均勻，僅介於 8-10 nm 之間，其結果符合本研究之設計。

Table 4.1 ICP-MS results of metal content on $^{10}\text{MoO}_3/\text{SBA-15}_p$ with various impregnation conditions



Catalyst	Impregnation condition			Element content (wt. %)	
	Stirring time (hr)	Drying method	Drying temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Si	Mo
SBA-15 _p	-	-	-	44.0	ND
$^{10}\text{MoO}_3/\text{SBA-15}_p$	0	Evaporating dish	100	33.9	7.00
	2	Filtration→drying	105	36.5	4.51
	1	Direct drying	105	34.0	7.71
	2	Direct drying	105	34.0	7.58
	4	Direct drying	105	35.0	8.01
	6	Direct drying	105	35.7	7.27

Table 4.2 Characteristic analysis of powder catalyst

	SBA-15 _P	²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _P	⁵ K- ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _P (Post doping)	¹⁰ K- ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _P (Nascent doping)	¹⁰ K- ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _P (Post doping)
Mean diameter (d _p), μm	47.88	51.71	48.30	53.29	52.00
Solid density (ρ _s), g/cm ³	2.30	2.50	2.42	2.52	2.47
Particle density (ρ _p), g/cm ³	0.55	1.36	1.31	2.49	1.65
Porosity (ε _p), %	75.97	45.73	45.59	0.69	33.10
Pore volume (V _r), cm ³ /g	1.133	0.706	0.495	0.007	0.326
S _{BET} , m ² /g	904.23 ± 2.86	344.64 ± 0.82	51.99 ± 0.14	3.29 ± 0.05	35.99 ± 0.05
S _{Langmuir} , m ² /g	1285.75 ± 19.37	477.01 ± 9.88	72.16 ± 1.33	4.98 ± 0.21	49.59 ± 1.12
Pore size, Å (4V _r /A by BET)	50.13	82.00	380.60	81.08	362.05

1. Solid density= M_s/V_s [M_s : mass(g), V_s : solid volume (cm³)]
2. Particle density= $M_s/(V_s+V_r)$ [V_r : pore volume (cm³)]
3. Porosity(%)= $V_r/(V_s+V_r) = (\rho_s-\rho_p)/\rho_s$

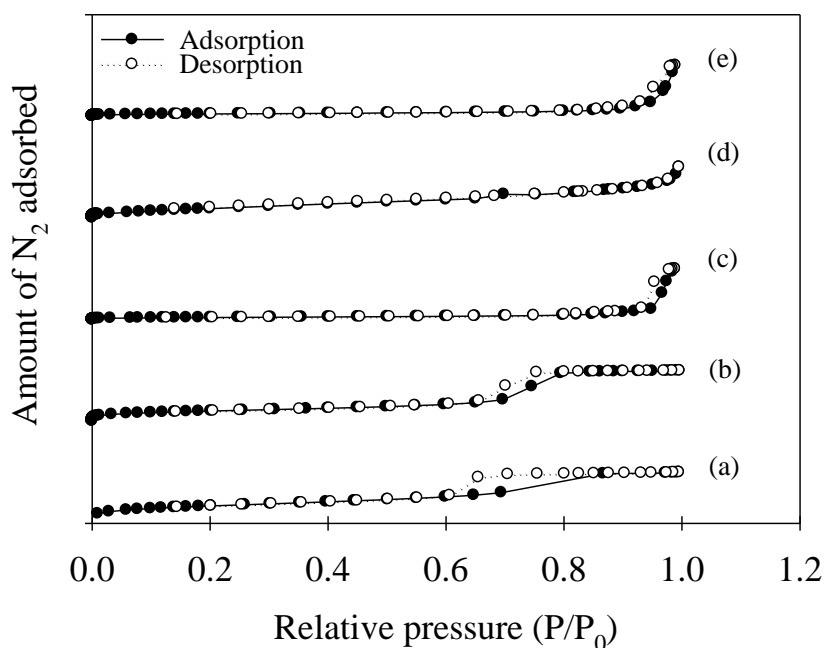


Fig. 4.4 N₂ adsorption isotherms of powder catalyst.

(a) SBA-15_P, (b) ²⁰MoO₂/SBA-15_P, (c) ⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_P (Post doping), (d) ¹⁰K-²⁰MoO₂/SBA-15_P (Nascent doping), (e) ¹⁰K-²⁰MoO₂/SBA-15_P (Post doping).

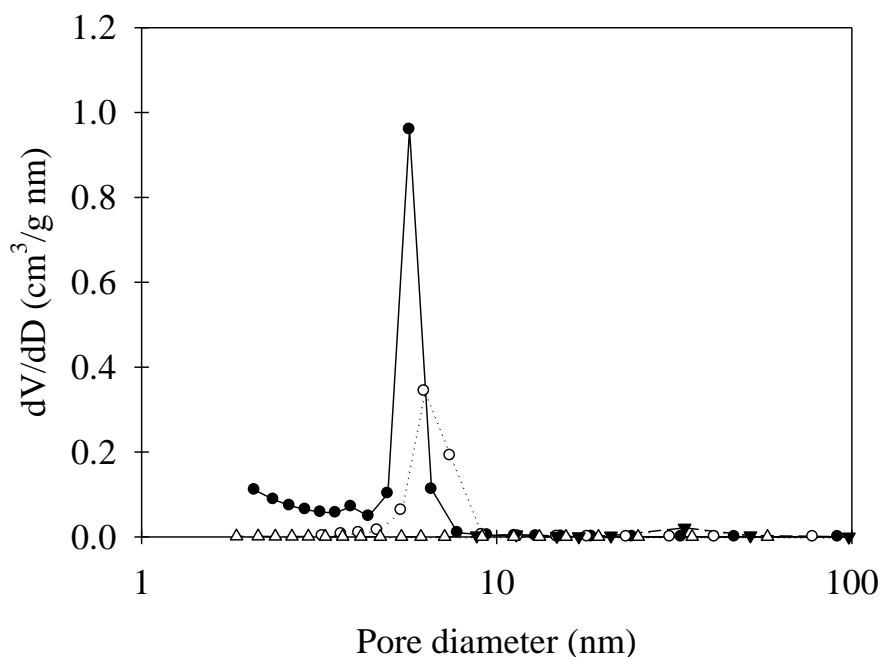


Fig. 4.5 Pore size distribution of various powder catalysts obtained from desorption branches.

●: SBA-15_P, ○: ²⁰MoO₂/SBA-15_P, ▼: ⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_P (Post doping), △: ¹⁰K-²⁰MoO₂/SBA-15_P (Nascent doping), ■: ¹⁰K-²⁰MoO₂/SBA-15_P (Post doping).



4.1.3 顆粒觸媒特性

4.1.3-1 顆粒觸媒之熱重分析

(Chandrasekar et al., 2009)等人成功製備 SBA-15_G 載體，將粉末狀 SBA-15_P 以擠出造粒之方式製成圓柱狀 SBA-15_G，並研究其於不同皂土(黏著劑, binder)、甲基纖維素(塑形劑, plasticizer)及水之添加量對於 SBA-15_G 之影響，以顆粒之比表面積及機械強度作為比較基準，從其研究中可發現，當添加較多的皂土、甲基纖維素及水可以使機械強度增加，但卻會相對地減少顆粒之比表面積及孔洞體積。本研究冀望製備之顆粒觸媒載體兼具有比表面積大且一定程度之機械強度，參考(Chandrasekar et al., 2009)之研究結果，以比表面積作為優先選擇參數之基準，故選擇添加 14 wt. % SBA-15_P、5 wt. % 皂土、6 wt. % 甲基纖維素及 75 wt.% 水作為 SBA-15_G 之合成條件。

在顆粒觸媒製程中，煅燒的主要目的是為將合成中添加之黏著劑(皂土)及塑形劑(甲基纖維素)等有機物燃燒去除，故本研究使用熱重分析儀(thermogravimetric analysis, TGA) 模擬並分析烘乾後之 SBA-15_G 顆粒觸媒重量隨著溫度的變化情形。首先以 30 °C/min 升溫速率升溫至 105 °C 並持溫 10 分鐘，以去除顆粒中之水分，此時之質量作為乾重。再以 5 °C/min 升溫至 800 °C，其 TGA 結果如 Fig. 4.8 所示。Y 軸為該溫度下顆粒觸媒剩餘質量除上乾重所換成的百分比(wt. %)，X 軸溫度(T)從 100 °C 開始顯示。實驗以不同通入氣體(air 及 N₂) 分別探討顆粒於有氧及無氧環境對於燃燒效率之影響，於有氧環境下煅燒為燃燒(combustion)反應，而於無氧環境下煅燒則為熱裂解(pyrolysis)反應。

Fig. 4.6 顯示無論是通入 air 或 N₂，重量百分比皆於 300 °C 時明顯地減少，而由 Fig. 4.7 實驗結果可知，甲基纖維素於 N₂ 環境下，其熱裂解反應使 300 °C 至 750 °C 之 TG 曲線快速垂直下降，減少約 50 wt. %，而於 air 環境下，燃燒反應使得甲基纖維素有三段重量損失，第一段於 300 °C，其損失約 50 wt. %；第二

段於 300 °C 至 650 °C，損失 10 wt. %；第三段則於 700 °C，損失 22 wt. %，總重量損失約 82 wt. %。而皂土則僅有些許之重量損失，其總質量損失僅約 6 wt. %，故可知 SBA-15_G 煅燒過程中之質量損失主要為甲基纖維素燃燒脫附。隨著溫度上升，通入 air 反應的 SBA-15_G 於 500 °C 其質量變化即趨於平緩；而通入 N₂ 則需至 550 °C 其質量損失才會平緩，由此可知，當煅燒溫度低於 550 °C 時通入 air 的燃燒效率較佳，主要為通入 air 可使煅燒過程中有氧氣之助燃，使得有機物的煅燒效率增加；當煅燒溫度高於 550 °C 則以通入 N₂ 的煅燒效率較佳。但比較兩者之 TGA 曲線可知，通入其兩者不同氣體對於煅燒 SBA-15_G 之影響並不大，分別於 500 °C (air) 和 550 °C (N₂) 皆即可將製備 SBA-15_G 中所添加之有機物(甲基纖維素及皂土)燃燒去除，故進一步以 500 °C 為基準且前後增減 100 °C，比較不同煅燒溫度及有無通入 air 對於 SBA-15_G 觸媒顆粒表面之影響。

Table 4.3 為 SBA-15_G 於不同煅燒溫度及在有/無氧環境下，S_{BET} 及密度之變化。結果顯示相較於 SBA-15_P，合成後 SBA-15_G 之 S_{BET} 皆會大幅下降，由原本約 904 m²/g 下降至 180~340 m²/g，密度變化則不大，S_{BET} 下降主要因為添加黏著劑及塑形劑皆會造成 SBA-15 之比表面積下降。

製備 SBA-15_G 過程中，煅燒之主要目的為去除合成過程中添加之黏著劑和塑形劑。本研究於 400 °C 時探討煅燒過程中氧氣對於燃燒 SBA-15_G 效率之影響，以有/無氧環境作為對照組，實驗結果顯示煅燒時有/無通入氧氣對於 SBA-15_G 之 S_{BET} 及密度之影響皆不大，考慮實際工程之應用及成本，故之後實驗皆以無氧環境煅燒。而亦比較不同煅燒溫度 400、500、600 °C 對於 SBA-15 之影響，結果得知煅燒溫度為 500 °C 時，S_{BET} 為最大值，其推斷原因為於 400 °C 時，製備過程中添加之黏著劑和塑形劑仍未完全燃燒去除，而於 600 °C 可能為煅燒溫度過高，使得顆粒出現燒結之情形，因而降低 S_{BET}，故本研究中 SBA-15_G 之煅燒條件為溫度 500 °C 且於無氧環境下煅燒去除有機物。

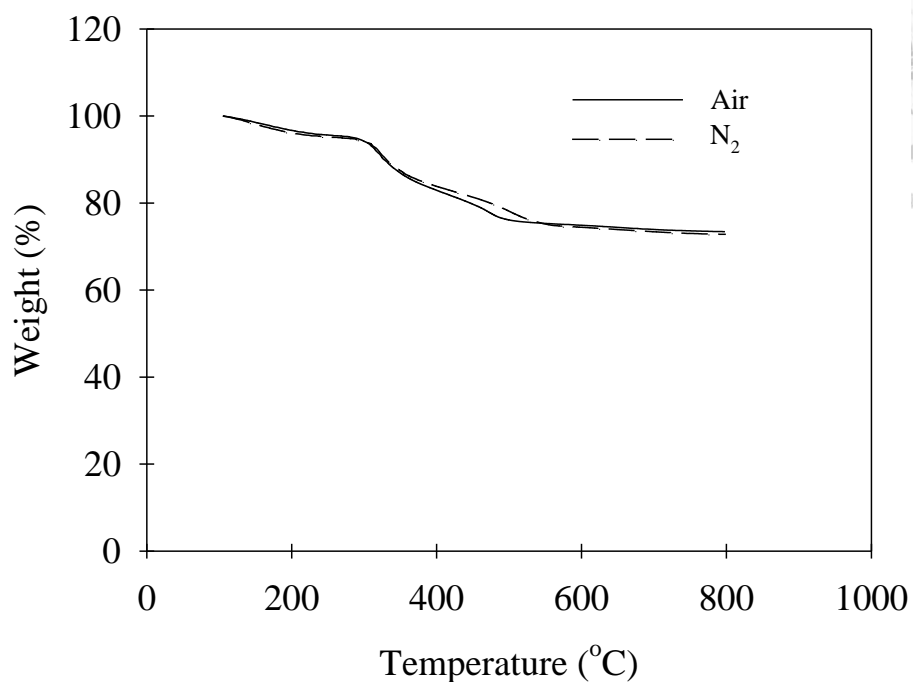


Fig. 4.6 TG curves of dried SBA-15_G under air and N₂ environment.
(Heating rate: 5 °C/min)

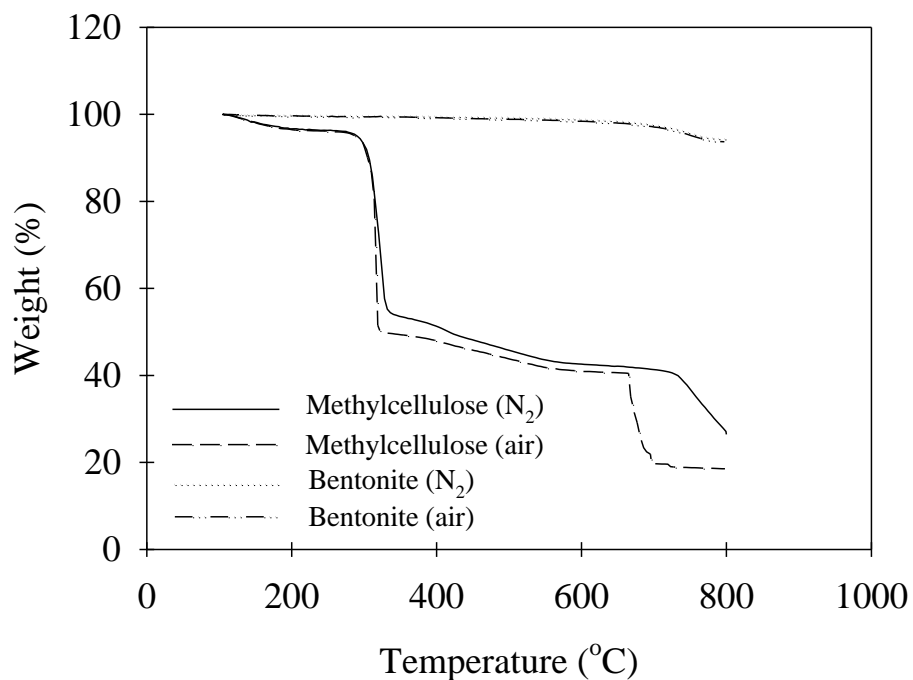


Fig. 4.7 TG curves of methylcellulose and bentonite under air and N₂.
(Heating rate: 5 °C/min, m_s: 30g (methylcellulose); 26g (bentonite).)

Table 4.3 Effects of various calcination temperatures and conditions of SBA-15_G

Support	Calcination		S _{BET} (m ² /g)	Density (g/cm ³)
	temperature (°C)	Air/ No air		
SBA-15 _P	500	No air	904.23 ± 2.86	2.30
	105	No air	342.90 ± 3.73	1.96
	400	No air	226.92 ± 2.03	2.31
SBA-15 _G	400	Air	230.85 ± 1.85	2.32
	500	Air	295.91 ± 2.82	2.32
	600	Air	187.33 ± 2.56	2.31

4.1.3-2 顆粒觸媒之特性分析

以上述合成條件合成之 SBA-15_G 與其披覆 Mo 及 K 金屬後之觸媒特性分析如 Table 4.4 所示，隨著披覆程序增加，S_{BET} 及 ε_p 皆隨之下降，S_{BET} 從 295 m²/g 下降至 117 m²/g，而 ε_p 則從 46.49% 減少至 32.81%，S_{BET} 之損失率(60.33%)高於 ε_p(29.42%)，表示 Mo 及 K 金屬僅披覆於顆粒觸媒之表面，因此大幅地降低觸媒表面的比表面積，顆粒內之孔洞亦有減少。

而由 Fig. 4.8 氮氣吸脫附曲線可看出 SBA-15_G 仍屬於中孔洞物質吸附曲線，其亦為 Type IV 之等溫吸附曲線及 H1 型之遲滯曲線。而披覆金屬後之 ²⁰MoO₂/SBA-15_G 及 ⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_G 觸媒則屬於 H3 型之遲滯曲線，通常為粒子以平版狀排列造成的狹縫型孔隙(slit-like shaped)，此結果可與孔體積(V_r)結果對應，SBA-15_G、²⁰MoO₂/SBA-15_G 及 ⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_G 之 V_r 分別為 0.784 cm³/g、0.361 cm³/g 及 0.347 cm³/g，披覆 Mo 金屬後之觸媒其 V_r 損失 53.95%，而再披覆 K 金屬時只損失 3.88，表示於第一次披覆程序時，觸媒表面孔洞即已填滿，故第二次披覆時，V_r 損失較低，金屬可能為堆疊於觸媒表面，而非均勻分布於孔洞內。另從 Fig. 4.9 BJH 孔洞分布圖可知顆粒觸媒之孔洞分布亦為較狹窄，仍屬中孔洞材料之範圍內。

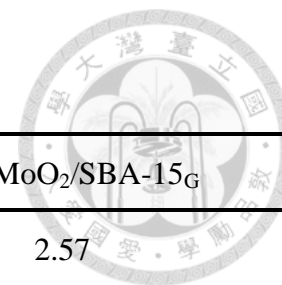


Table 4.4 Characteristic analysis of granule catalyst

	SBA-15 _G	²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _G	⁵ K- ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _G
Solid density (ρ_s), g/cm ³	2.32	2.37	2.57
Particle density (ρ_p), g/cm ³	1.24	1.34	1.73
Porosity (ϵ_p), %	46.49	43.43	32.81
Pore volume (V_r), cm ³ /g	0.784	0.361	0.347
S_{BET} , m ² /g	295.91 ± 2.82	136.40 ± 1.41	117.09 ± 1.19
S_{Langmuir} , m ² /g	410.59 ± 13.32	215.32 ± 6.26	184.40 ± 5.07
Pore size, Å (4 V_r/A by BET)	70.54	105.812	123.24

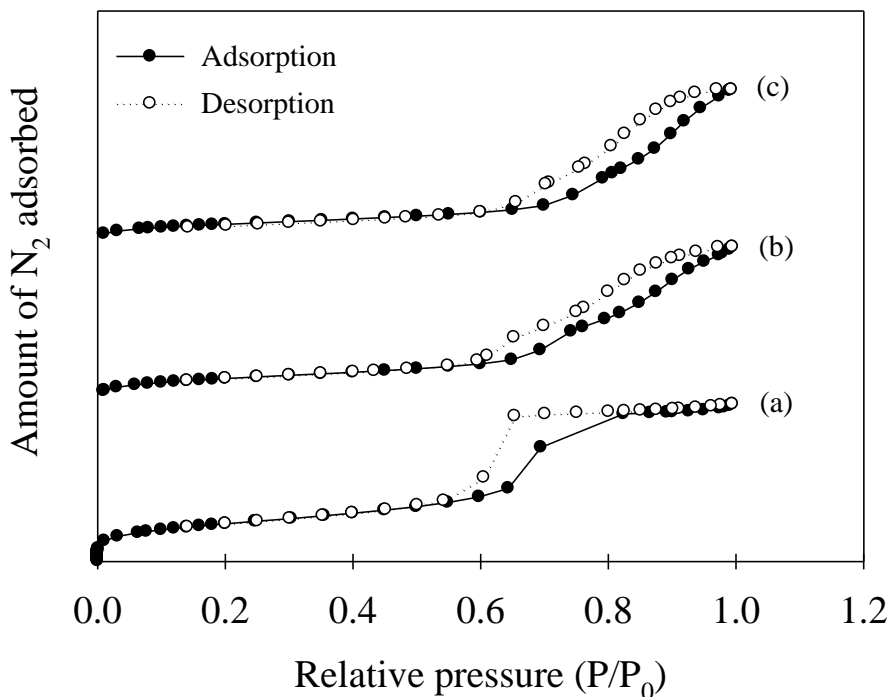


Fig. 4.8 N₂ adsorption and desorption isotherms of granule catalyst. (a) SBA-15_G, (b) ²⁰MoO₂/SBA-15_G, (c) ⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_G.

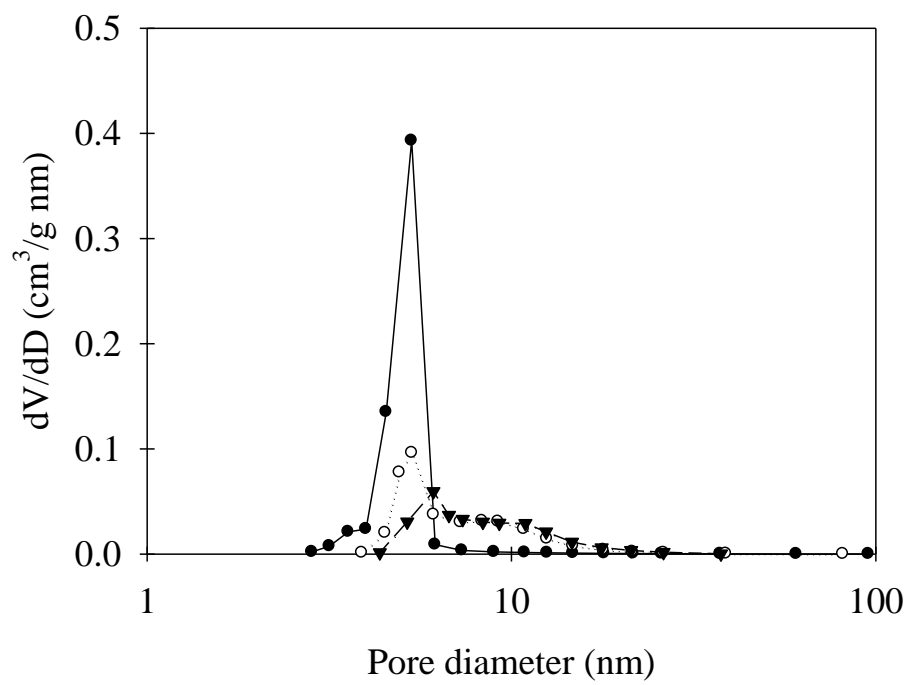


Fig. 4.9 Pore size distribution of various granule catalysts obtained from desorption branches. ●: SBA-15_G, ○: ²⁰MoO₂/SBA-15_G, ▼: ⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_G.

4.1.4 SEM 掃描圖像

為顯示本研究中所製備之表面結構，以及經金屬元素改植後觸媒之表面特性變化，利用掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)之聚焦電子束，在觸媒表面逐點掃描進一步成像，粉末觸媒及顆粒觸媒結果分別如 Fig. 4.10 及 Fig. 4.11 所示。

由 Fig. 4.10(a)為 SBA-15_P 載體之掃描圖像，可於放大倍率 1300 倍下看出其排列方式為條列狀堆疊之排列樣式，而與 SBA-15_G (Fig. 4.11(a))比較，可見其表面較為平滑，SBA-15_G 因製備過程中有添加黏著劑及塑形劑以增強顆粒強度及可塑性，故會造成 SBA-15_P 之表面結構有些微之損傷破壞，其表面較不平整。Fig. 4.10(b) 及 Fig. 4.11(b)分別為 ²⁰MoO₂/SBA-15_P、²⁰MoO₂/SBA-15_G 之掃描圖像，明顯可看出 Mo 會披覆於載體之孔洞中及表面上，而以鹼金族 K 對 MoO₂ 觸媒進行表面改質後，於 Fig. 4.10(c)、(d) 及 Fig. 4.11(c))之 SEM 圖像中顯示，當披覆較低濃度 K 金屬時，⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_P 之分散情形較為均勻，相較之下，高濃度之 ¹⁰K-²⁰MoO₂/SBA-15_P 可看出其表面及孔洞皆有蜂巢狀之 K 金屬叢集，並於放大 3000 倍下看出其觸媒顆粒間出現明顯之熔融現象，符合上節所述之其觸媒 S_{BET} 及孔洞減少之原因。

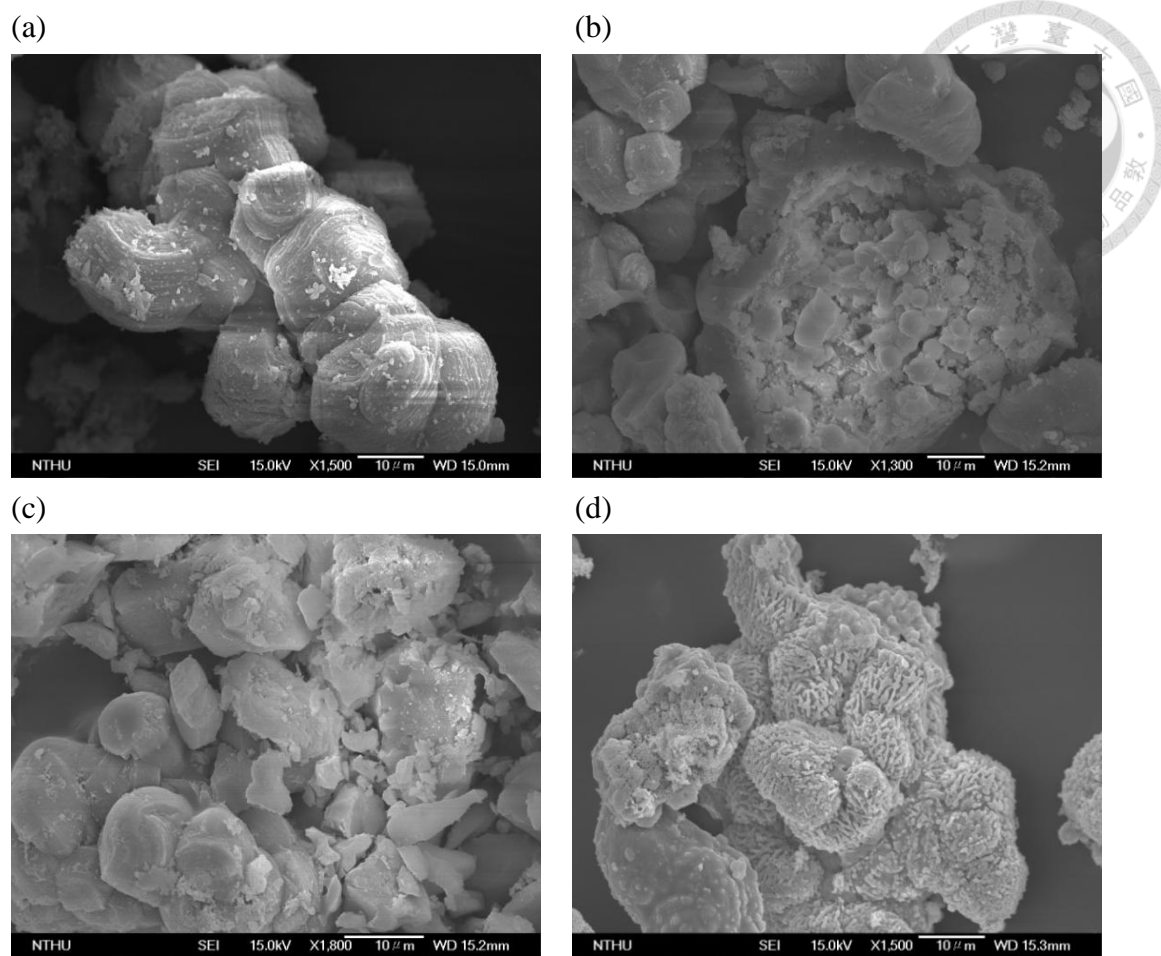
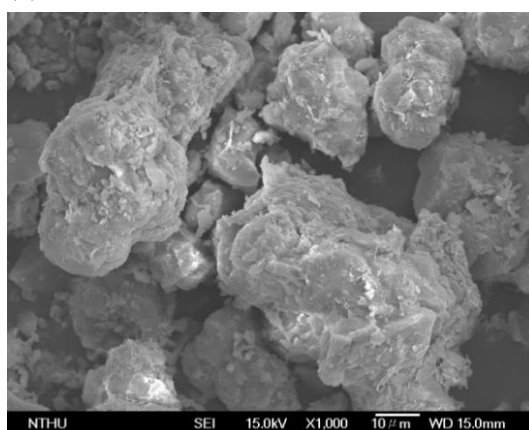


Fig. 4.10 SEM images of various powder catalyst.

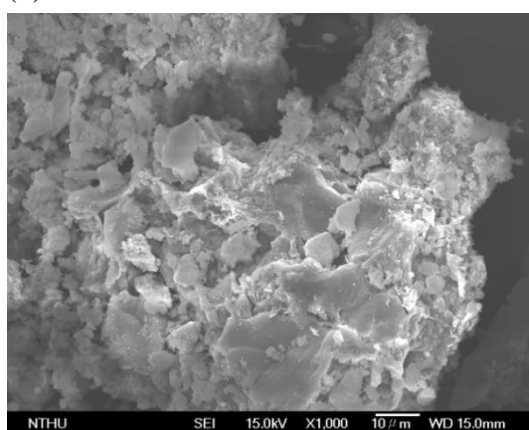
(a) SBA-15P, (b) $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15P}$, (c) $^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15P}$, (d) $^{10}\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15P}$.



(a)



(b)



(c)

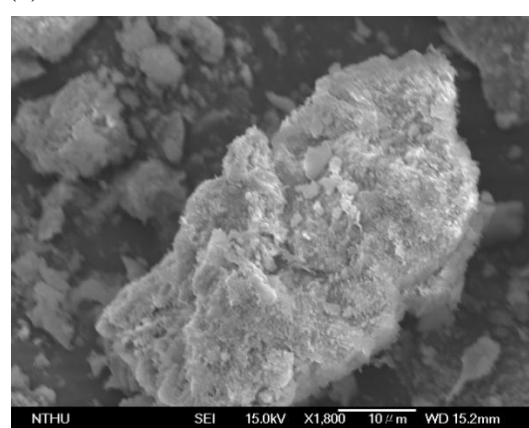
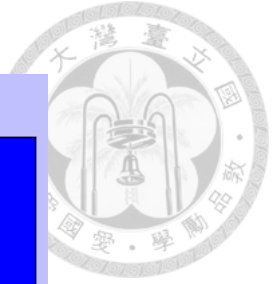


Fig. 4.11 SEM images of various granule catalyst.
(a) SBA-15G, (b) $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15G}$, (c) $^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15G}$.

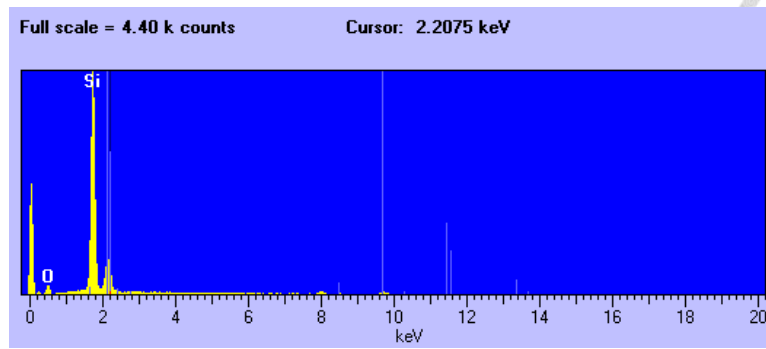
4.1.5 EDS 分析結果

SEM-EDS 可定性及半定量之分析觸媒表面元素，特徵 X 射線吸收波長和原子序數有一定關係，測定這些特徵譜線的波長或能量可作定性分析；而測量譜線的強度，可求得該元素的含量，故針對本研究中所合成之觸媒進行表面元素成分分析，以定性分析驗證合成之觸媒是否於表面成功披覆 K 及 Mo 元素。

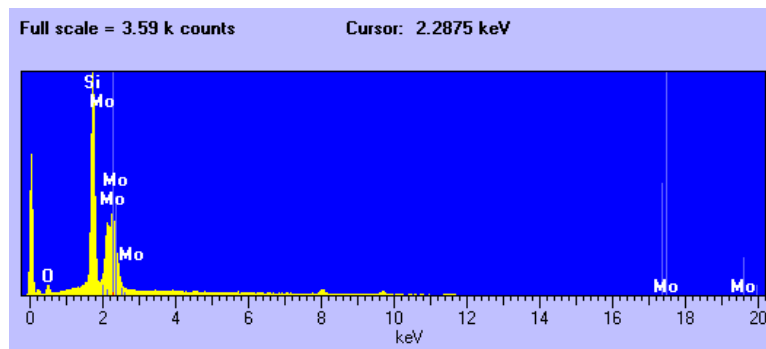
分析結果如 Fig. 4.12，SBA-15 本身即屬於中孔洞之二氧化矽材料，故實驗中所合成之觸媒所含之成分皆以矽(Si)及氧(O)元素為主，其兩者之波峰訊號值皆為最大，由 SBA-15_P 結果可知，SBA-15 確實為二氧化矽材料，其訊號值只有 Si 及 O 元素。而比較 SBA-15_P 及 SBA-15_G，可知 SBA-15_G 多出現少許鈉(Na)元素之波峰，其主要因製備 SBA-15_G 過程中有添加皂土，皂土含有少量之鈉成分，故於 SEM-EDS 圖譜中會出現 Na 成分之波峰訊號，之後合成的 ²⁰MoO₂/SBA-15_G 及 ⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_G 觸媒亦含少量之 Na 元素。而合成後的 ²⁰MoO₂/SBA-15_P 及 ²⁰MoO₂/SBA-15_G 則分別較原本之 SBA-15_P 及 SBA-15_G 多出現 Mo 之波峰，⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_P 及 ¹⁰K-²⁰MoO₂/SBA-15_G 則會多出現 Mo 及 K 之波峰，但唯 ⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_P 未出現 Mo 波峰，可能為當披覆 K 金屬時使用較低濃度之 K₂CO₃ 含浸，使得 K 的分散程度較佳，會覆蓋住原本觸媒表面的 Mo，亦或 Mo 為 K₂CO₃ 溶液溶出，故 SEM-EDS 分析表面元素時，未檢測到 Mo 元素。綜合 SEM-EDS 結果，可知本研究中所合成之觸媒，除 ⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_P 表面未分析出 Mo 元素，其餘觸媒表面皆分別含有目標活性金屬 K 及 Mo 可使合成氣進行液化催化反應，而實際觸媒之金屬含量將會以 ICP-MS 進行分析。



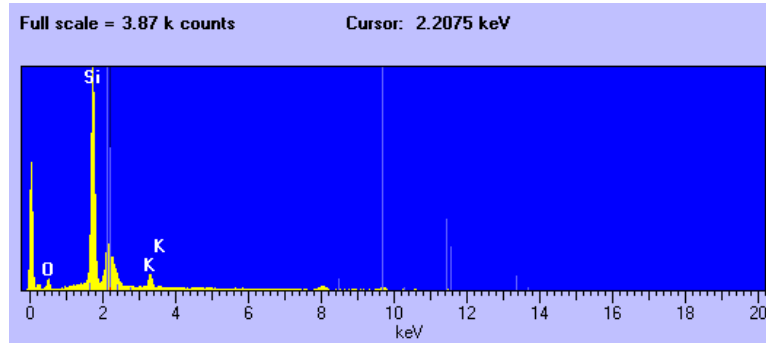
(a)



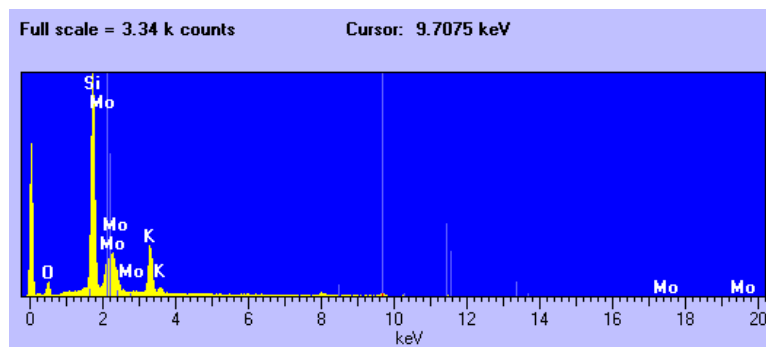
(b)

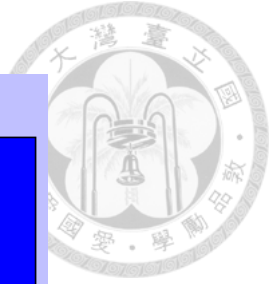


(c)

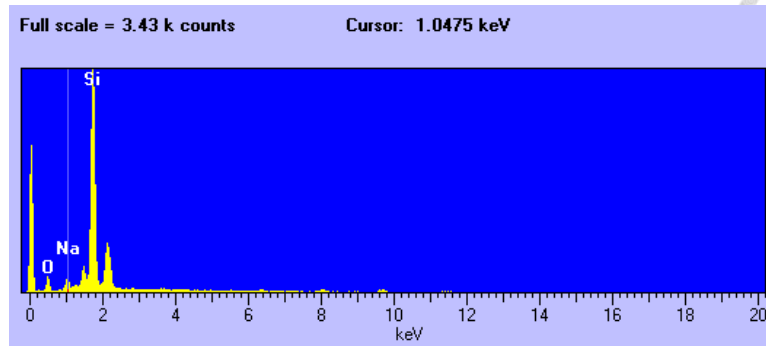


(d)

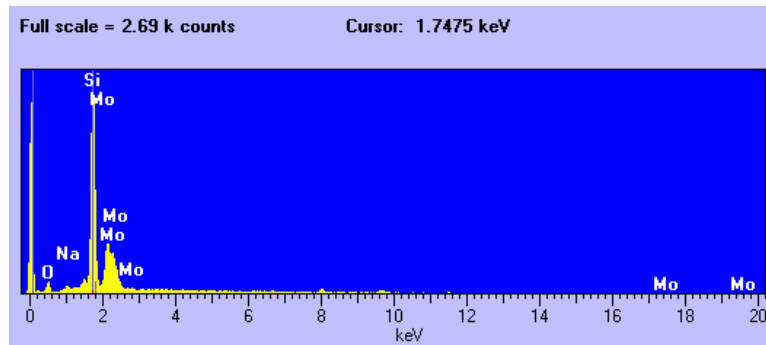




(e)



(f)



(g)

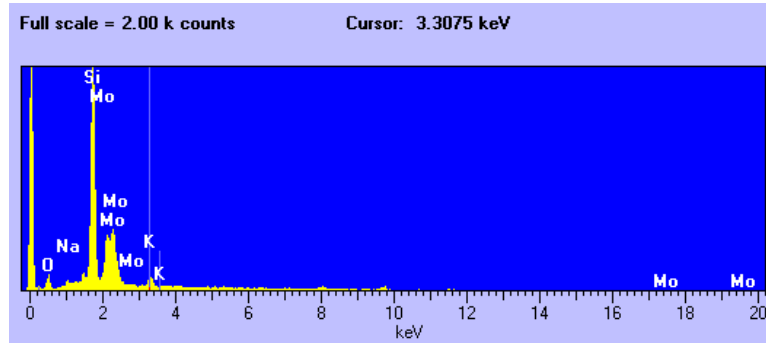


Fig. 4.12 SEM-EDS mapping images of various catalysts.
(a) SBA-15_P, (b) ²⁰MoO₂/SBA-15_P, (c) ⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_P, (d) ¹⁰K-²⁰MoO₂/SBA-15_P, (e) SBA-15_G, (f) ²⁰MoO₂/SBA-15_G, (g) ⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_G.

4.1.6 ICP-MS

針對觸媒表面金屬之實際含量，本研究以 ICP-MS 進行分析，分別分析不同觸媒固體、含浸前後之鉬酸銨(ammonium molybdate, AHM)溶液及碳酸鉀(potassium carbonate, K_2CO_3)溶液中所含之 Mo 與 K 金屬含量。不同觸媒固體分析結果如 Table 4.5 所示，本研究在各項觸媒的製備上，其設定金屬含量之製備濃度(如各項目上標所示)，與利用 ICP-MS 實際檢測出之濃度有些許之差異，對於粉末狀觸媒($^{20}MoO_2/SBA-15_P$ 、 $^5K-^{20}MoO_2/SBA-15_P$ 及 $^{10}K-^{20}MoO_2/SBA-15_P$)之 Mo 金屬含量約為 11.2-12.2 wt. %，與原本含浸製備濃度 20 wt. % 比較，其損失率為 39-46%，推斷原因為含浸藥劑濃度過高，超過 SBA-15 載體本身表面孔洞所能披覆之金屬量，造成 Mo 設計金屬含量與觸媒表面實際金屬含量有所落差。而再以 K 金屬改質後之觸媒，當設計金屬含量為 5 wt. % 時，其觸媒表面上實際金屬含量為 4.32 wt. %，較接近於設計值；當設計金屬含量為 10 wt. % 時，其觸媒表面上實際金屬含量僅剩 5.11 wt. %，損失率高達 48.9%，幾近一半，其原因可能亦為當設計金屬含量過高時，因觸媒孔洞數量有限，使得所能含浸上的金屬量有限，才會造成當含浸溶液濃度高時，其損失率越高的情況。另，隨著 K 觸媒改質步驟的增加及不同含浸藥劑濃度的高低，皆會對於 Mo 金屬及原本載體的 Si 含量有些微之減少，因此可知當改質製備步驟越多時，目標金屬含量會有減少之趨勢。

顆粒觸媒($^{20}MoO_2/SBA-15_G$ 及 $^5K-^{20}MoO_2/SBA-15_G$)所測得之 Mo 金屬含量分別為 4.5 wt. % 及 3.8 wt. %，為原設計金屬量之 22.5% 及 19%，K 金屬則損失 80.6%，此原因亦與粉粒觸媒相同，皆因含浸溶液濃度過高，而 SBA-15_G 顆粒載體因其 S_{BET} (296 m^2/g) 已小於 SBA-15_P 之 S_{BET} (904 m^2/g)，減少 67.26%，故載體本身可提供金屬披覆之位置亦減少許多，導致顆粒觸媒之金屬披覆量皆小於粉末觸媒，且與原本設計金屬含量差距較大。

除分析觸媒固體本身的金屬含量，亦以 ICP-MS 分析含浸前後 AHM 及 K_2CO_3 溶液中 Mo 及 K 金屬含量，並推算觸媒中之重量金屬含量(g-Mo/g-SBA-15 及 g-K/g-MoO₂/SBA-15)。結果如 Table 4.6 所示，經由計算後可得 ²⁰MoO₂/SBA-15_P 及 ²⁰MoO₂/SBA-15_G 之 Mo 金屬含量分別為 0.182 與 0.234 g-Mo/g-SBA-15，其 Mo 金屬含量占觸媒整體之 15-19%，表示含浸藥劑之濃度過高，使得金屬堆疊於載體表面，致使含浸上 SBA-15_P 和 SBA-15_G 的 Mo 金屬含量差距不大。而以 5 wt. % K_2CO_3 溶液含浸後之 MoO₂/SBA-15_(P, G) 觸媒，含浸上之 K 金屬量分別為 0.010 及 0.005 g-K/g-MoO₂/SBA-15，其 K 金屬含量占觸媒整體之 0.5-0.9%，此披覆量較屬於合理範圍內。由於前段 Mo 金屬製備步驟使得 SBA-15 載體表面已被 Mo 金屬包覆，因此 K 金屬不易披覆。由此可知，於第一階段披覆 Mo 金屬時，AHM 溶液濃度不宜過高，當過多的 Mo 金屬披覆於 SBA-15_(P, G) 載體時，會使金屬產生堆疊現象而不是均勻分布於載體表面上，進而影響第二階段金屬之披覆效率，故含浸藥劑濃度的選擇相當重要，應避免觸媒表面之孔隙堵塞而使觸媒失去催化效果。

Table 4.5 ICP-MS results of element content with various catalyst

Catalyst	Element content (wt. %)		
	Si	Mo	K
²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _P	33.8	12.2	N.D.
⁵ K- ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _P	32.5	11.5	4.32
¹⁰ K- ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _P	31.1	11.2	5.11
²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _G	36.8	4.5	N.D.
⁵ K- ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _G	33.4	3.8	0.97

N.D.: Not detected

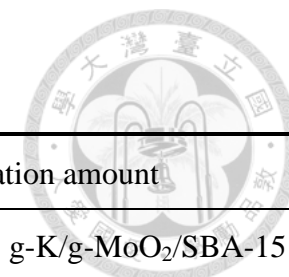


Table 4.6 ICP-MS results of metal content with various impregnate solution.

	Concentration (mg/L)		Weight (g)		Impregnation amount	
	Mo	K	Mo	K	g-Mo/g-SBA-15	g-K/g-MoO ₂ /SBA-15
20 wt. % AHM solution	63880	N.D.	6.388	N.D.	-	-
After impregnation with SBA-15 _P	22920	N.D.	2.292	N.D.	0.182	N.D.
After impregnation with SBA-15 _G	17050	N.D.	1.705	N.D.	0.234	N.D.
5 wt. % K ₂ CO ₃ solution	N.D.	7880	N.D.	0.788	-	-
After impregnation with ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _P	1719	5693	0.1719	0.5693	0.276	0.010
After impregnation with ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _G	2527	6807	0.2527	0.6807	0.307	0.005

1. AHM: Ammonium molybdate [(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O].
2. Solution volume: 100mL.
3. Mass of SBA-15_P and ²⁰MoO₂/SBA-15_P: 22.5g.
4. Mass of SBA-15_G and ²⁰MoO₂/SBA-15_G: 20g.
5. N.D.: Not detected.

4.2 化學吸脫附實驗

合成氣轉製反應中觸媒之催化反應為以 CO 作為碳源，再透過以 H₂ 所產生之氫化反應而生成低碳數之醇類，CO 於觸媒表面可被直接吸附或經 C=O 斷鍵後再吸附之兩種途徑以進行後續之轉化程序。故本研究欲了解於反應系統中，CO 對不同觸媒之吸附效果，在一定壓力下，隨溫度及 CO 濃度變化，探討反應氣體分子(CO)在不同固體觸媒表面之吸脫附效果。實驗中以 N₂ 作為稀釋氣體(diluted gas)，控制總氣體流量為 100 mL/min，反應槽觸媒填充量為 3 g，反應壓力 400 psi，反應溫度包含 150 °C、200 °C 及 250 °C，最後以 Freundlich 等溫吸附模式模擬 CO 之吸附效率。

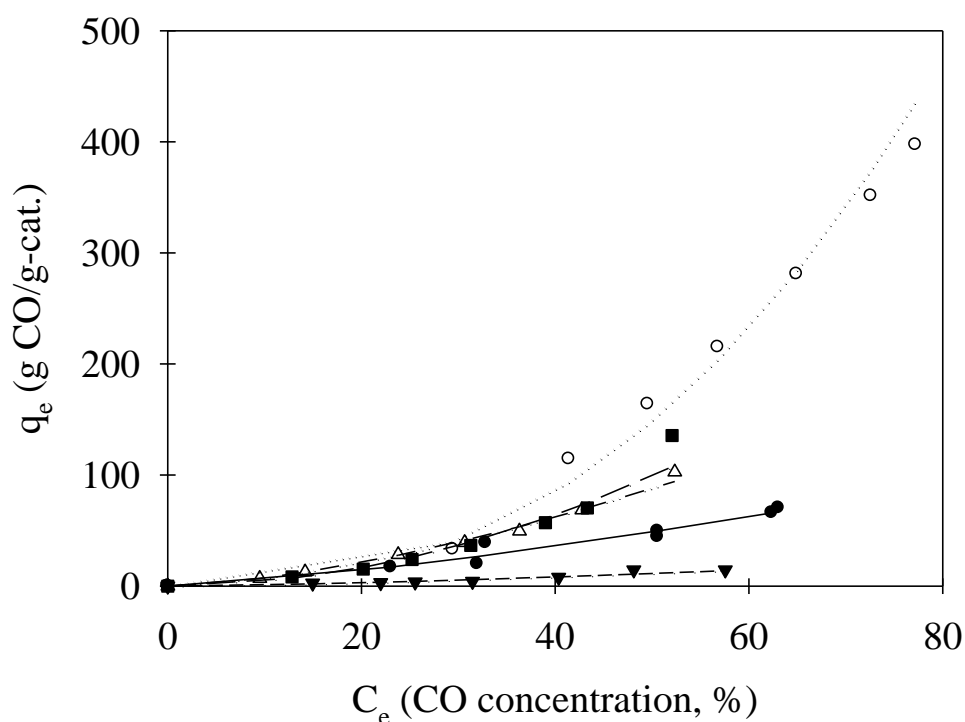


Fig. 4.13 Experimental data (symbols) and Freundlich isotherms (lines) of CO adsorption on various catalysts.

●: ²⁰MoO₂/SBA-15_P, ○: ²⁰MoO₂/SBA-15_G, ▼: ¹⁰K-²⁰MoO₂/SBA-15_P nascent doping, △: ¹⁰K-²⁰MoO₂/SBA-15_P post doping, ■: ⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_G. (T = 250 °C, P = 400 psi, Q_G = 100 mL/min, m_s = 3 g.)

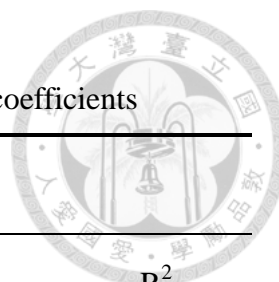


Table 4.7 Values of isotherm parameters and determination coefficients

Catalyst	Freundlich isotherm			R ²
	n _F	K _F	r ²	
²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _P	0.740	0.247	0.883	0.949
²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _G	0.404	0.00928	0.976	0.983
⁵ K- ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _P (Post doping)	0.646	0.206	0.997	0.987
⁵ K- ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _G	0.513	0.0480	0.979	0.911
¹⁰ K- ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _P (Nascent doping)	0.689	0.0385	0.895	0.875

1. r² is the correlation coefficients by means of fitting the experimental data to Freundlich isotherms.
2. R² is the determination coefficient by comparing the prediction and experimental data. $R^2 = 1 - [\sum(y_e - y_c)^2 / \sum(y_e - y_m)^2]$. y_e : experimental data; y_c : Freundlich simulation result; y_m: mean of experimental data.

由 Table 4.7 為以 Freundlich 方程式模擬 CO 等溫吸附曲線所得之相關參數，其相關係數 r² 可達 0.88 以上，而決斷係數 R² 則可達 0.87 以上。藉由 n_F 係數可知其觸媒材料對於 CO 的吸附能力，文獻中指出當 n_F > 1，代表在此吸附劑與流體競爭吸附質的系統中有利於吸附劑的吸附(favorable adsorption)；n_F = 1，代表吸附劑與流體競爭吸附質的關係呈線性；n_F < 1，則代表在此吸附劑與流體競爭吸附質的系統中不利於吸附劑的吸附(unfavorable adsorption)，有利於溶液對吸附質的脫附。由結果可得，CO 吸脫附以 Freundlich 方程式模擬的結果，其 n_F 皆小於 1，

顯示合成觸媒皆不利於 CO 吸附，但比較不同觸媒材料可知，結果如 Fig. 4.13 所示， $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$ 吸附效果最佳，其後吸附效果依次為 $^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$ 、 $^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ (post doping)、 $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ 、 $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$ 、 $^{10}\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ (nascent doping)，理論上當觸媒 S_{BET} 越高時，會有越多 Mo 活性位址披覆於觸媒上，故吸附效果越好，由先前實驗結果可知， $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ 的 S_{BET} ($344.64 \text{ m}^2/\text{g}$) 最高，但其吸附效果卻小於 $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$ (S_{BET} : $136.40 \text{ m}^2/\text{g}$)、 $^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$ after drying (S_{BET} : $117.09 \text{ m}^2/\text{g}$)、 $^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ post doping (S_{BET} : $51.99 \text{ m}^2/\text{g}$)。而以 Table 4.8 比較 CO 吸附前後不同觸媒 S_{BET} 之變化，結果顯示 $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ 及 $^{10}\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ 之 S_{BET} 變化量皆不大，分別為 98.2% 及 68%，表示吸附後之觸媒於脫附程序中皆有將觸媒表面上之 CO 去除，亦可代表其觸媒具有高之重複使用率，使用不同觸媒之 CO 濃度隨時間變化圖如 Fig. 4.14、Fig. 4.15 及 Fig. 4.16 所示。

Table 4.8 BET surface area of catalysts before and after adsorption

Catalyst	Before/after adsorption	S_{BET} (m^2/g)
$^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$	Before	344.64 ± 0.82
	After	338.46 ± 1.06
$^{10}\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$	Before	3.29 ± 0.05
	After	2.25 ± 0.01

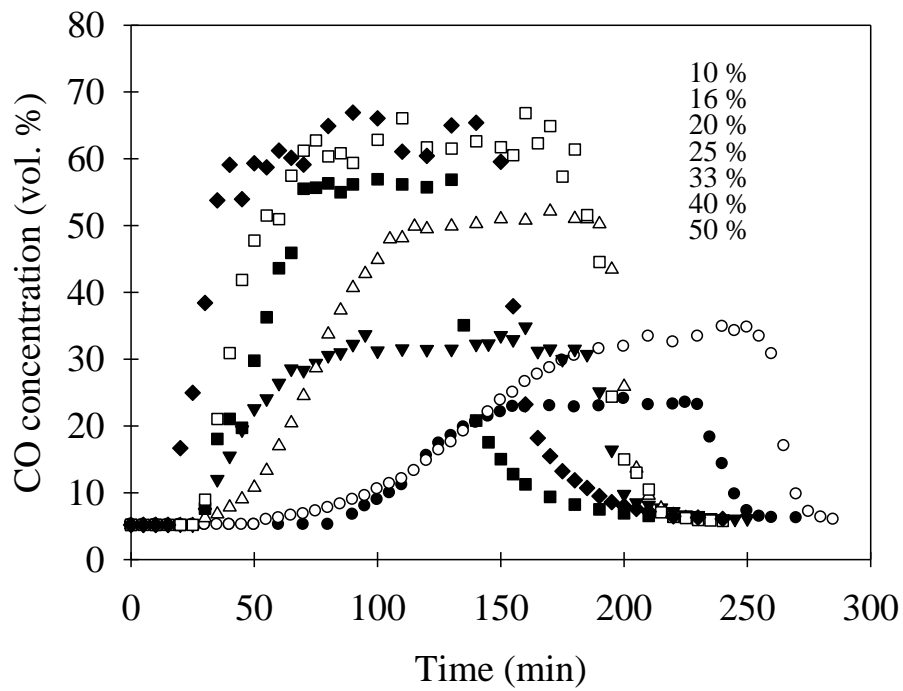


Fig. 4.14 CO adsorption and desorption isotherms on $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15p}$.
($T = 250\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 400\text{ psi}$, $Q_G = 100\text{ mL/min}$, $m_s = 3\text{ g.}$)

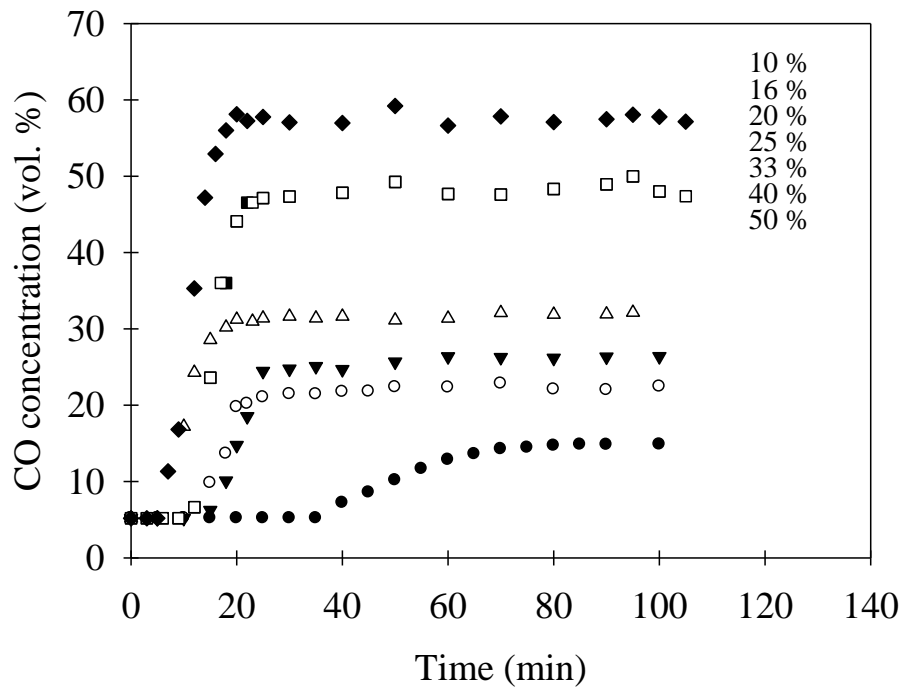


Fig. 4.15 CO adsorption isotherms on $^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15p}$.
($T = 250\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 400\text{ psi}$, $Q_G = 100\text{ mL/min}$, $m_s = 3\text{ g.}$)

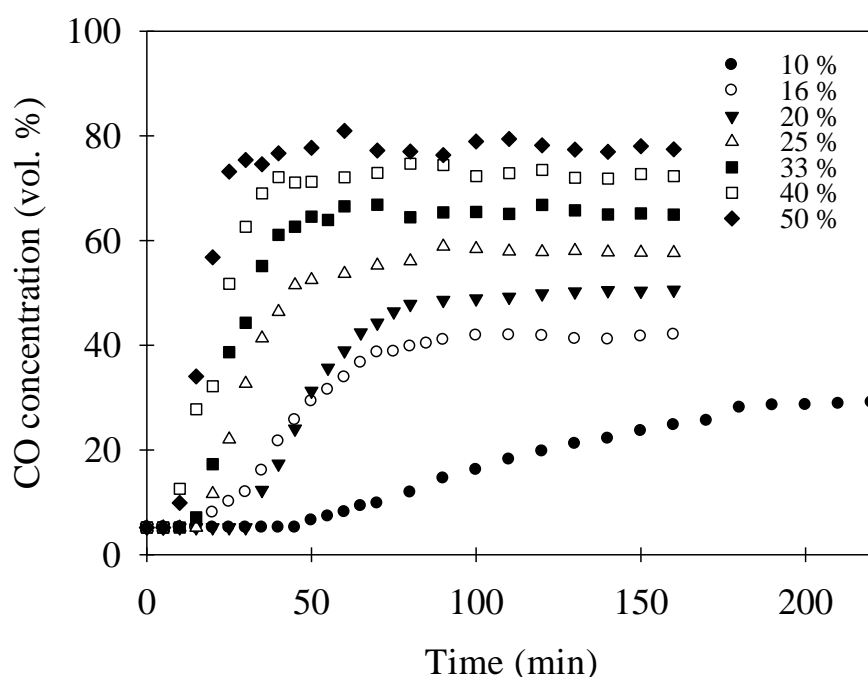


Fig. 4.16 CO adsorption isotherms on $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$.
($T = 250\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 400\text{ psi}$, $Q_G = 100\text{ mL/min}$, $m_s = 3\text{ g}$.)

4.3 空白試驗

欲探討有無觸媒時對於合成氣高溫高壓重組反應之影響，故以 SBA-15_P 及 SBA-15_G 進行背景試驗，於相同壓損且反應條件相同之環境中，僅填充載體進行合成氣液化反應。反應條件設計要點如下：分別填充觸媒載體 $\text{SBA-15}_{(P, G)}$ 重量為 20 g 及 14 g，反應溫度 $250\text{ }^\circ\text{C}$ ，壓力採 400 psi ($25\text{ }^\circ\text{C}$ 讀值)，總流量為 300 mL min^{-1} ， H_2 與 CO 體積比為 2:1，每小時之進料量為 H_2 : 1.469 g； CO : 13.22 g，空間流速(SV)為 1684 h^{-1} ，收集液體產物之水量為 400 mL，於上述之操作參數條件下，試驗此條件無觸媒參與反應之情況下，是否產生合成氣催化液化反應。

實驗結果為：填充觸媒載體 $\text{SBA-15}_{(P, G)}$ 在高溫高壓下進行連續式反應，每半小時採樣分析氣體產物及液體產物之累積量。在上述之操作條件下，反應 5 小時中，烷類等氣體分析及醇類之液體分析之結果顯示，皆無產生任何產物，

SBA-15 (P, G)的 X_{CO} 分別為 0.66% 及 0.41%，幾乎趨近於零，表示在 $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $P = 400\text{ psi}$ ， $Q_G = 300\text{ mL min}^{-1}$ ($H_2 : CO = 2:1$)，與有觸媒實驗時相當之壓損條件下，觸媒載體 SBA-15(P, G)對本研究之合成氣並無轉化之效果，故本研究以 SBA-15 披覆觸媒 MoO_2 進行液化重組反應並加以探討觸媒之催化效率。

4.4 觸媒催化反應

本研究使用 SBA-15(P, G) 作為觸媒載體，並以合成 Mo-based 觸媒 MoO_2 作為系統反應之催化劑及以鹼金族金屬 K 進行表面改質，於不同操作參數：觸媒種類、溫度(T)及空間流速(GHSV)之反應條件下，進行連續式高溫高壓觸媒床催化反應程序(High pressure catalytic packed bed process, HPCPB process)，以連續分析氣體產物及液體產物，加以計算觸媒之轉化效果，測試 MoO_2 觸媒及顆粒狀觸媒對於合成氣之液化效能，並探討其產物之特徵及差異，選擇出較適合之反應條件。

4.4.1 溫度對 $MoO_2/SBA-15_G$ 觸媒催化效果之影響

欲了解溫度(T)對於反應效率之影響，以 $^{20}MoO_2/SBA-15_G$ 觸媒進行三種不同溫度之實驗，分別為 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，其他操作參數為 $P = 400\text{ psi}$ ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 讀值)， $Q_G = 300\text{ mL min}^{-1}$ ， $H_2/CO = 2$ 及 $GHSV = 1684\text{ h}^{-1}$ 。

實驗結果如 Table 4.9 所示，檢視 HPCPB 於 $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 其 CO 轉化率(X_{CO})分別為 78.32 C%、60.64 C% 及 78.43 C%， X_{CO} 並未隨著溫度增加而增加，溫度越高所能提供之反應能量則增加，於 $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時合成氣轉化率較佳。

進一步比較烷類比產出率(specific production rate of alkanes, SPR_{Alk}) 和醇類

比產出率(specific production rate of alcohols, SPR_{AOH}) 之比例, 如 Fig. 4.17, 與產率為相同之趨勢, SPR_{Alk} 皆高於 SPR_{AOH} , SPR_{AOH} 趨近於零, 反應主要產物以烷類為主。以 Fig. 4.18 探討烷類產率($Y_{(C1-C4)Alk}$ 和 Y_{C5+Alk})之關係, $Y_{(C1-C4)Alk}$ 包含 C_1-C_4 烷類, 屬氣態產物; 而 Y_{C5+Alk} 包含 C_5-C_6 烷類, 屬液態產物, 本研究目的為使用觸媒將合成氣轉製液態產品, 故分析烷類產率時, 以氣態及液態產物作為比較參數。結果顯示 $Y_{(C1-C4)Alk}$ 皆高於 Y_{C5+Alk} , 表示反應中所產生的烷類以氣態烷類為主, 其中又以甲烷為主。隨著溫度改變, Y_{C5+Alk} 的變化趨勢不大, 分別為 5.63 C% (200 °C)、5.69 C% (250 °C)及 6.65 C% (300 °C), 相較於其他溫度, $T = 300$ °C 時 $Y_{(C1-C4)Alk}$ 明顯增加至 77.65 C%, 顯示反應溫度高將會有利於氣態烷類的生成, 而由 Table 4.9 可知溫度對於 Y_{AOH} 影響不大, 產率皆相當低, 顯示此反應中產製相當少之醇類。

Fig. 4.20 及 Fig. 21 分別為溫度對於烷類及醇類產物選擇性之比較圖, 觀察各項產物於 $T = 200$ °C、250 °C 及 300 °C 時, 其 S_{HCs} 之特徵差異。 $S_{(C1-C4)Alk}$ 於 $T = 200$ °C、250 °C 之變化並不大, 分別為 61.83 C% 及 58.44 C%, 但於 $T = 300$ °C 時卻會大幅增加至 92.08 C%; 與 S_{C5+Alk} 為相反之趨勢, 於 $T = 250$ °C 時 S_{C5+Alk} 為最大值, $T = 300$ °C 時則為最小, 結果顯示反應溫度過高時, 會選擇產生較多的氣態烷類, 使得液態烷類之選擇性大幅降低。而醇類選擇性則以甲醇(MeOH)和乙醇(EtOH)為主, 當 $T = 200$ °C 及 300 °C 時, S_{MeOH} 皆大於 S_{EtOH} , 而 $T = 250$ °C 時則會以 S_{EtOH} 為主。

綜合以上實驗結果, 本研究所得之主要液態產物為液態烷類(C_5+Alk), 醇類之產率並不高, 當溫度較高時, 會以氣態烷類(C_1-C_4Alk)為主, 其中又以甲烷為主要產物。當溫度提昇時雖對於 X_{CO} 之影響不大, 但對於產物之產率及選擇性卻有顯著之影響, 對於各種產物之選擇性, 尤其為目標產物: 乙醇之選擇性, 會隨溫度之提高有下降之趨勢。而以液態烷類及醇類為目標產物時, $T = 300$ °C 之

Y_{C5+Alk} 及 Y_{AOH} 總和較其他溫度大，故選擇 $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 為較適反應溫度。

此結果與(Wu et al., 2008)之研究結果相符，反應系統之溫度將影響轉化產物之生成種類，較高之溫度雖可提供較多之反應能量，但在高溫之反應系統下，其產物之生成趨勢為有利於 CH_4 之產生，然而當系統產物存在 CH_4 時，無論於任何反應溫度下皆不利於 EtOH 之產生，對其造成抑制之效果。(Subramani and Gangwal, 2008)研究提出溫度對生成產物所造成之影響，在溫度控制於 273- 673 K 時， MeOH 可於任一反應溫度下產出， MeOH 可由還原性觸媒將羰基還原後生成 $\text{C}=\text{C}$ 雙鍵而得 EtOH ，然而較高之溫度將會造成 MeOH 之再分解反應，如下式(Eq. 4-1)：



$$\Delta H_{298}^0 = 25.1 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ of ethanol}$$

$$\Delta G_{298}^0 = 90.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ of ethanol}$$

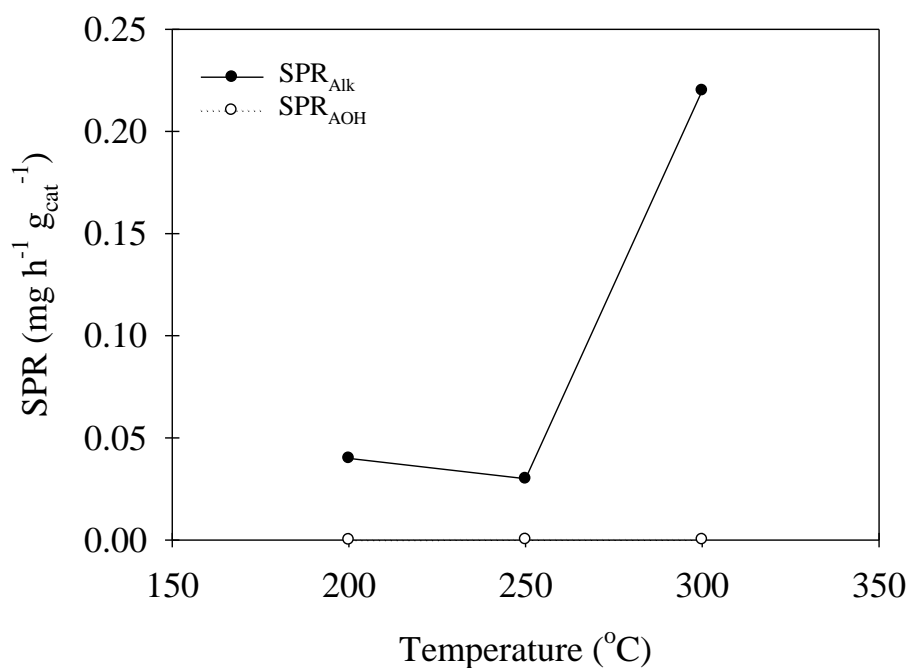


Fig. 4.17 SPR_{HCS} of alkanes for HPCPB with various temperatures using ²⁰MoO₂/SBA-15_G. (P = 400 psi, H₂/CO = 2, GHSV = 1,684 h⁻¹, ms = 14g.)

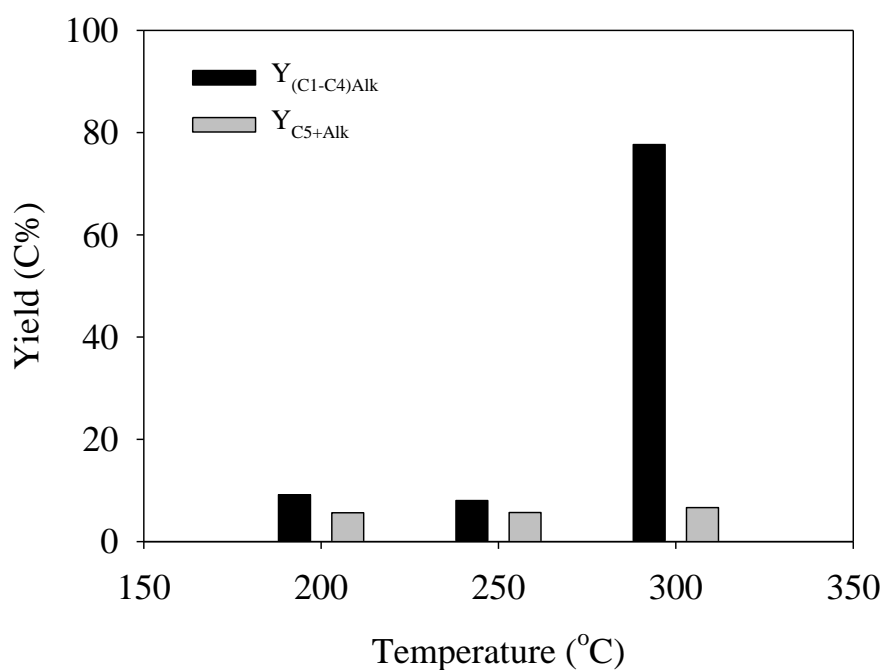


Fig. 4.18 Yield of alkanes for HPCPB with various temperatures using ²⁰MoO₂/SBA-15_G. (P = 400 psi, H₂/CO = 2, GHSV = 1,684 h⁻¹, ms = 14g.)

Table 4.9 Performance of CO hydrogenation over $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$ catalyst at various temperatures ($P = 400$ psi, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $\text{GHSV} = 1,684$ h^{-1} , $m_s = 14\text{g}$.)

Catalyst		$^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$		
T	($^{\circ}\text{C}$)	200	250	300
X_{CO}	(C%)	78.32	60.64	78.43
SPR ($\text{mg h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	SPR_{HC}	0.04	0.03	0.22
	SPR_{Alk}	0.04	0.03	0.22
	SPR_{AOH}	9.47×10^{-5}	2.36×10^{-4}	1.66×10^{-4}
Yield (C%)	$Y_{(\text{C1-C4})\text{Alk}}$	9.16	8.03	77.65
	$Y_{\text{C5+Alk}}$	5.63	5.69	6.65
	Y_{AOH}	0.03	0.02	0.03
	Y_{MeOH}	0.02	0.01	0.02
	Y_{EtOH}	0.01	0.01	0.01
	Y_{PrOH}	0.00	0.00	0.00
	Y_{BuOH}	0.00	0.00	0.00
S_{HC} (C%)	$S_{(\text{C1-C4})\text{Alk}}$	61.83	58.44	92.08
	$S_{\text{C5+Alk}}$	38.01	41.40	7.88
	S_{MeOH}	0.16	0.06	0.07
	S_{EtOH}	0.06	0.08	0.04
	S_{PrOH}	0.00	0.00	0
	S_{BuOH}	0.00	0.00	0

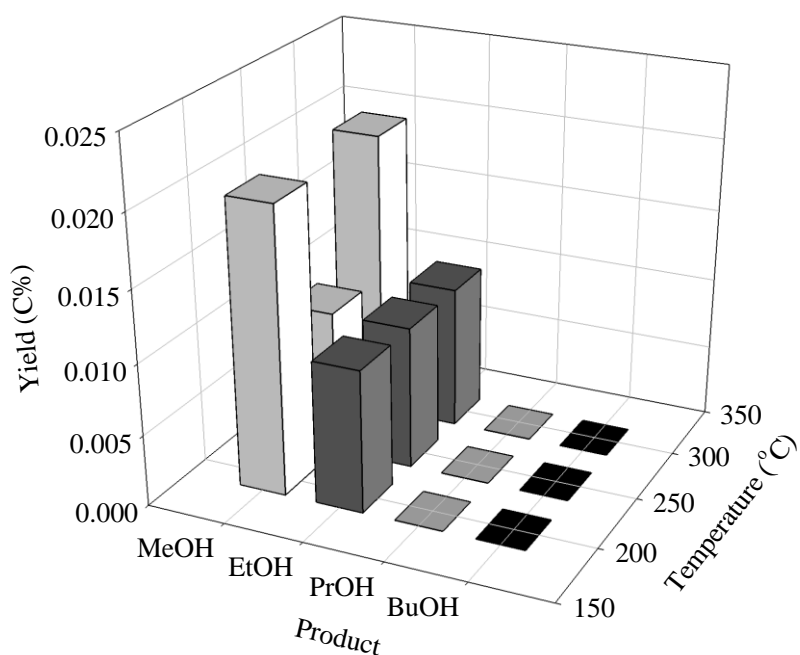


Fig. 4.19 Yield of alcohols for HPCPB with various temperatures using $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15G}$. (P = 400 psi, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, GHSV = 1,684 h^{-1} , ms = 14g.)

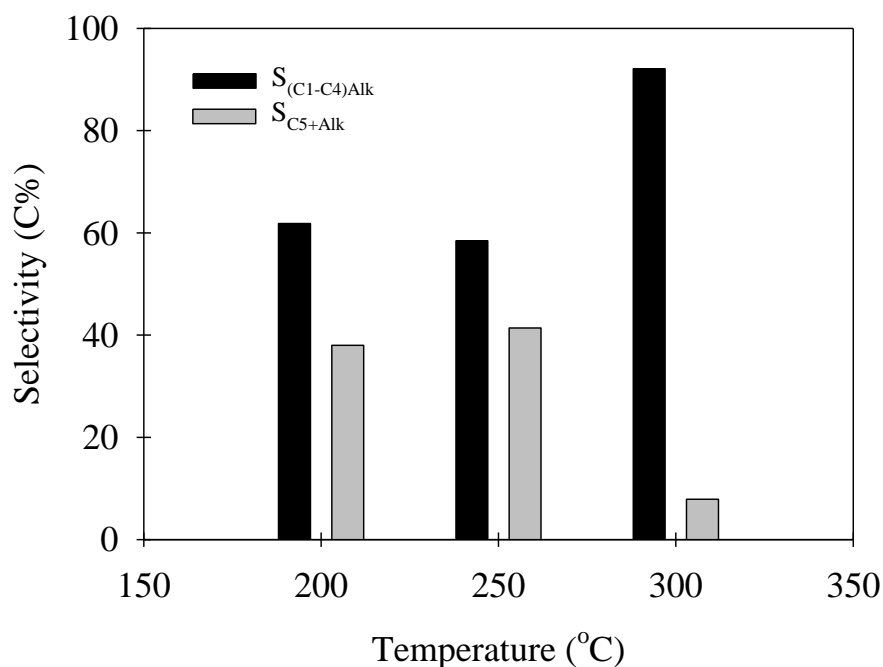


Fig. 4.20 Selectivity of alkanes for HPCPB with various temperatures using $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15G}$. (P = 400 psi, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, GHSV = 1,684 h^{-1} , ms = 14g.)

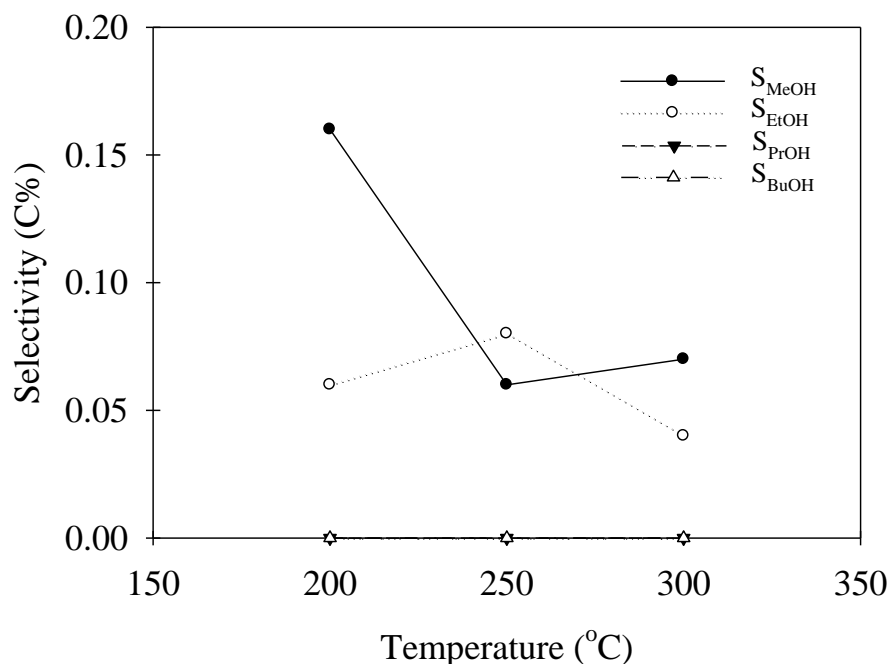


Fig. 4.21 Selectivity of alcohols for HPCPB with various temperatures using $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$. ($P = 400$ psi, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $\text{GHSV} = 1,684 \text{ h}^{-1}$, $m_s = 14\text{g}$.)

4.4.2 溫度對 $\text{K-MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ 觸媒催化效果之影響

以鹼金屬 K 做觸媒表面改質，探討披覆 K 金屬後 MoO_2 觸媒對於合成氣轉化之選擇性及反應效率之影響，以 $^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ 觸媒進行三種不同溫度之實驗，分別為 200°C 、 250°C 及 300°C ，其他操作參數為 $P = 400$ psi (25°C 讀值)， $Q_G = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ， $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ 及 $\text{GHSV} = 1,684 \text{ h}^{-1}$ 。

實驗結果如 Table 4.10 所示， X_{CO} 隨溫度的變化趨勢皆與 $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ 相反， $T = 200^\circ\text{C}$ 、 250°C 及 300°C 其 X_{CO} 分別為 69.18 C%，78.75 C% 及 63.99 C%， $T = 250^\circ\text{C}$ 時的 X_{CO} (78.75 C%) 及 SPR_{AOH} (1.25×10^{-3}) 最多， SPR_{Alk} 於較低溫度 (250°C 及 300°C) 時並無明顯之變化，皆為 0.03 C%，但於 $T = 200$ 卻為 0.01 C%，表示高溫時雖有助於產生烷類，但卻會降低醇類之生成。於觀察 X_{CO} 的變化趨勢下，一併探討反應物 SPR_{HCS} 之特徵， X_{CO} 之變化代表著合成氣轉化之程

度，轉化程度愈高則產物量愈多，因此 X_{CO} 增加時其 SPR_{HCs} 便伴隨提升。由 Table 4.10 得知，當 $T = 250^{\circ}C$ 時合成氣反應轉化效率為最佳，此時其 $SPR_{HCs} = 0.028 \text{ mg h}^{-1} \text{ g}_{cat}^{-1}$ 為最大值。

從 Fig. 4.23 可看出改質後之 ${}^5K\text{-}^{20}MoO_2/SBA\text{-}15_P$ 觸媒於 $T = 250^{\circ}C$ 的 Y_{C5+Alk} (5.63 C%) 較其他溫度高，約高出 4.89 倍，且由 Table 4.10 與前段 ${}^{20}MoO_2/SBA\text{-}15_G$ (Table 4.9) 比較產物中各自 S_{HCs} ，可看出經過 K 改質後之 MoO_2 觸媒對醇類生成有所助益，其降低高碳數烷類之選擇性 ($S_{C5+Alk} : 41.40 \text{ C}\% \rightarrow 37.17 \text{ C}\%$)，卻反而增加醇類之選擇性 ($S_{AOH} : 0.14 \text{ C}\% \rightarrow 2.35 \text{ C}\%$)。不同溫度對 Y_{AOH} 及 S_{AOH} 比較圖分別如 Fig. 4.24 及 Fig. 4.26 所示，主要醇類產物為 MeOH 及 EtOH，其 Y_{MeOH} 、 Y_{EtOH} 分別為 0.24 C% 及 0.11 C%，遠高於 $T = 200^{\circ}C$ ($Y_{MeOH} = 0.19 \text{ C}\%$ 、 $Y_{EtOH} = 0.00 \text{ C}\%$)，而高於 $250^{\circ}C$ 後， $T = 300^{\circ}C$ 對於低碳數之烷類之生成 ($Y_{(C1-C4)Alk}$) 較有優勢，對於 Y_{C5+Alk} 亦有減少之趨勢，且無醇類產製於此溫度，使得 $S_{(C1-C4)Alk}$ 隨之增加而 S_{C5+Alk} 下降。

由以上結果可知，經 K 金屬改質後之 MoO_2 觸媒： ${}^5K\text{-}^{20}MoO_2/SBA\text{-}15_P$ 確實可以增加合成氣產製醇類的選擇性及產率，且此觸媒之最佳反應溫度為 $250^{\circ}C$ ，當低於 $250^{\circ}C$ 時，因反應溫度低，可提供觸媒反應之能量不足，使得醇類產製效率較低；而當反應溫度過高時則會將反應趨向產製氣態烷類，因此降低液態烷類及醇類之產率。

Table 4.10 Performance of CO hydrogenation over ${}^5\text{K}-{}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_\text{P}$ catalyst at various temperatures ($P = 400$ psi, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $\text{GHSV} = 1,684$ h^{-1} , $m_s = 20\text{g}$.)

Catalyst		${}^5\text{K}-{}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_\text{P}$		
T	($^\circ\text{C}$)	200	250	300
X_{CO}	(C%)	69.18	78.75	63.99
SPR ($\text{mg h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	SPR_{HCs}	0.011	0.028	0.027
	SPR_{Alk}	0.007	0.027	0.027
	SPR_{AOH}	1.14×10^{-3}	1.25×10^{-3}	0.00
Yield (C%)	$Y_{(\text{C1-C4})\text{Alk}}$	1.70	9.16	9.20
	$Y_{\text{C5+Alk}}$	1.12	5.63	1.15
	Y_{AOH}	0.21	0.36	0.00
	Y_{MeOH}	0.19	0.24	0.00
	Y_{EtOH}	0.00	0.11	0.00
	Y_{PrOH}	0.01	0.01	0.00
	Y_{BuOH}	0.01	0.00	0.00
S_{HC} (C%)	$S_{(\text{C1-C4})\text{Alk}}$	55.96	60.48	88.85
	$S_{\text{C5+Alk}}$	37.02	37.17	11.15
	S_{MeOH}	6.39	1.56	0.00
	S_{EtOH}	0.00	0.74	0.00
	S_{PrOH}	0.28	0.04	0.00
	S_{BuOH}	0.34	0.01	0.00

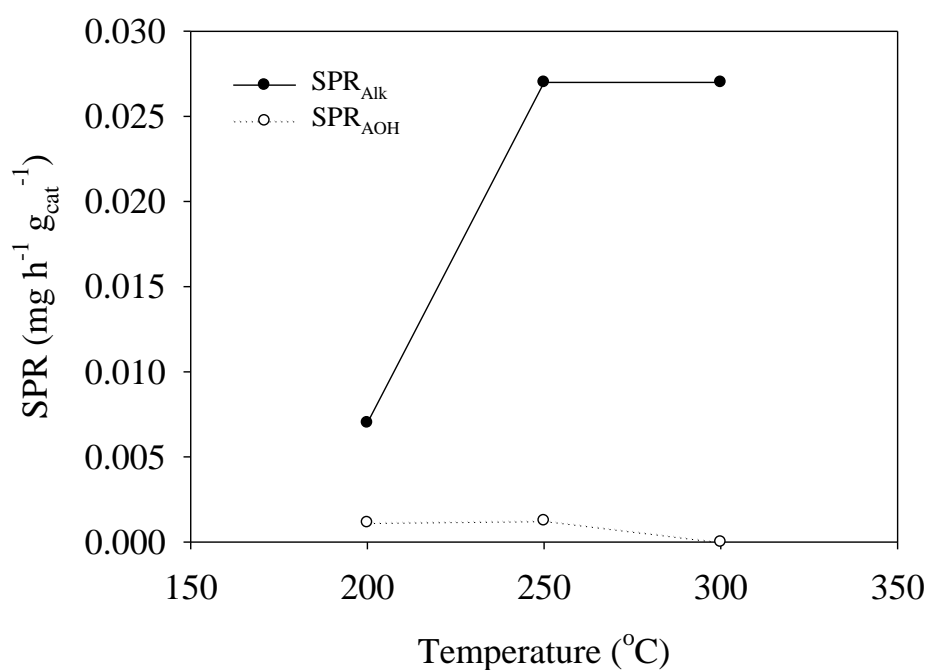


Fig. 4.22 SPR_{HCS} of alkanes for HPCPB with various temperatures using ⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_P. (P = 400 psi, H₂/CO = 2, GHSV = 1,684 h⁻¹, m_s = 20g.)

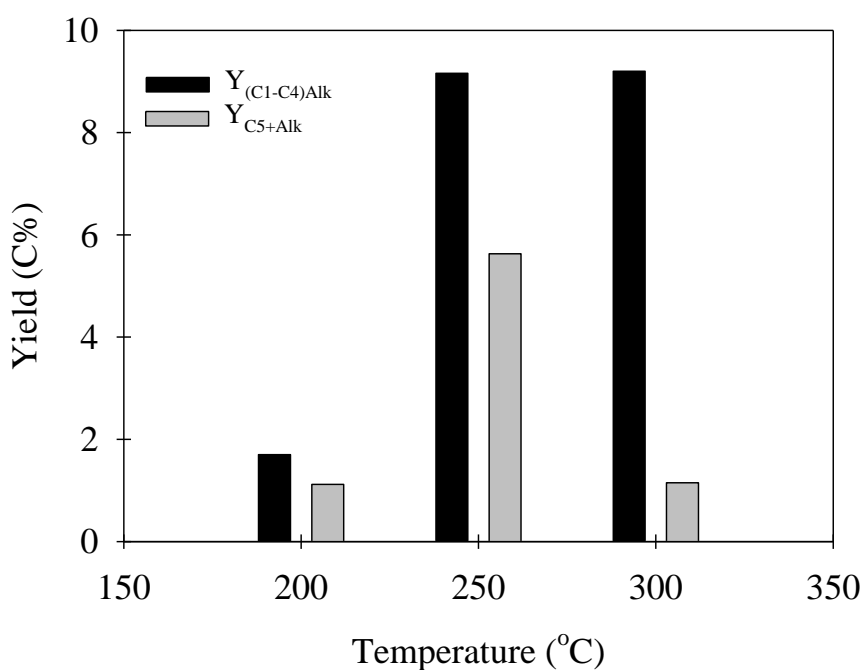


Fig. 4.23 Yield of alkanes for HPCPB with various temperatures using ⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_P. (P = 400 psi, H₂/CO = 2, GHSV = 1,684 h⁻¹, m_s = 20g.)

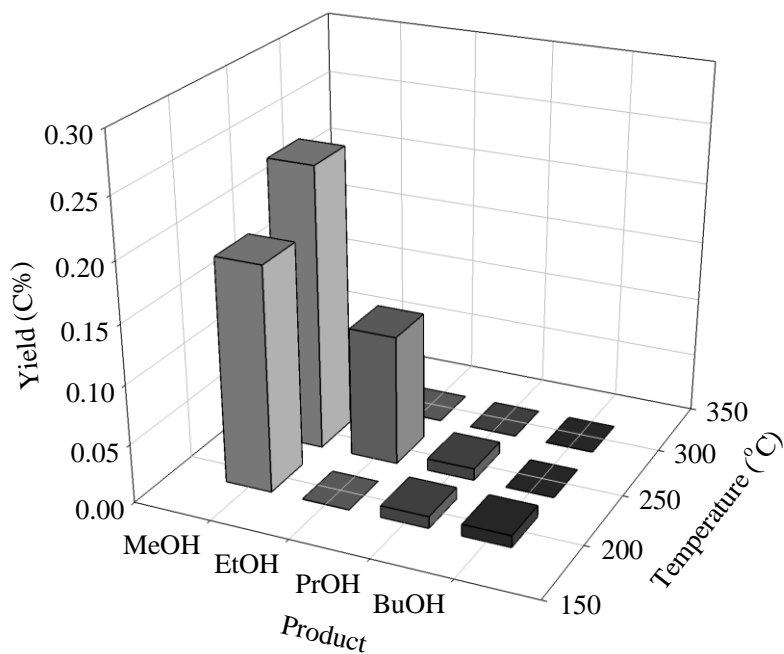


Fig. 4.24 Yield of alcohols for HPCPB with various temperatures using ${}^5\text{K}-20\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$. (P = 400 psi, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, GHSV = 1,684 h^{-1} , $m_s = 20\text{g}$.)

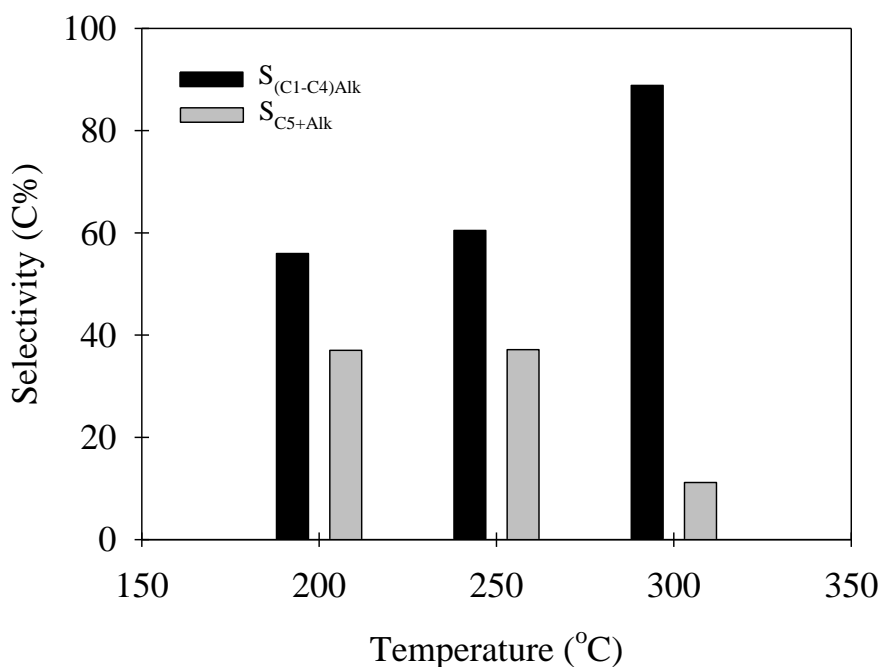


Fig. 4.25 Selectivity of alkanes for HPCPB with various temperatures using ${}^5\text{K}-20\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$. (P = 400 psi, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, GHSV = 1,684 h^{-1} , $m_s = 20\text{g}$.)

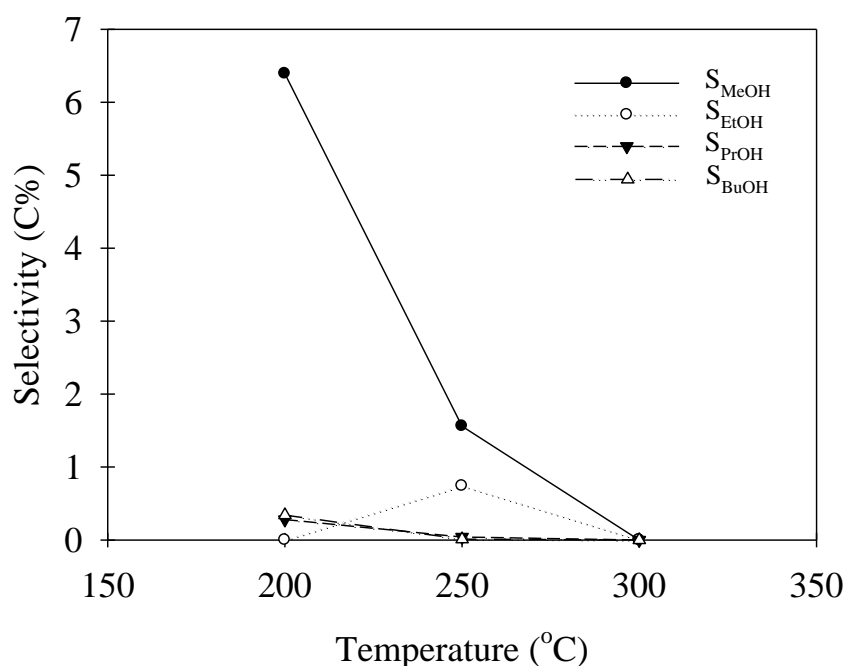


Fig. 4.26 Selectivity of alcohols for HPCPB with various temperatures using ${}^5K\text{-}^{20}MoO_2/SBA\text{-}15_P$. ($P = 400$ psi, $H_2/CO = 2$, $GHSV = 1,684$ h^{-1} , $m_s = 20g$.)

4.4.3 氣體空間流速對 $MoO_2/SBA\text{-}15_G$ 觸媒催化效果之影響

有關不同氣體流量(Q_G)對 $MoO_2/SBA\text{-}15_G$ 觸媒之影響，本研究依前章節所提及之參數 GHSV 進行討論，分別以 $Q_G = 300$ 、 450 、 600 及 900 cm^3/min ($GHSV = 1,684$ 、 $2,526$ 、 $3,368$ 及 $5,052$ h^{-1}) 進行比較，依據前述較佳之反應條件，選擇以 $T = 300$ $^{\circ}C$ 、 $P = 400$ psi 及 $H_2/CO = 2$ 之反應條件進行測試，其結果如 Table 4.11。由結果可見， X_{CO} 並未隨著 GHSV 增加而增加，於 $GHSV = 1,684$ h^{-1} 時 X_{CO} (78.43 C%) 最高，其 SPR_{Alk} 亦為最高，但 SPR_{AOH} 卻為最低，表示於此 GHSV 下雖然 X_{CO} 高，但其反應會趨向於生成烷類，而由 Y_{C_5+Alk} 及 Y_{AOH} ($Y_{C_5+Alk} = 6.65$ C%， $Y_{AOH} = 0.03$ C%) 可看出其產物以液態烷類 C_5+Alk 為主而非醇類。然而，由不同 GHSV 對產率之比較圖(Fig. 4.28 及 Fig. 4.29)可看出當 $GHSV = 3,368$ h^{-1} 時，其 $X_{CO} = 69.90$ C% 非最大值，但對於觸媒產製醇類的效率卻較佳，其 $Y_{C_5+Alk} = 0.63$ C%、

$SPR_{AOH} = 6.62 \times 10^{-3} \text{ mg h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ 及 $Y_{AOH} = 0.94 \text{ C}\%$ ，液態烷類產率變為最低而醇類產率則大幅增加， Y_{MeOH} 自 0.02 提升至 0.60 C% 以及 Y_{EtOH} 自 0.01 提升至 0.33 C%。此結果與(Egbebi and Spivey, 2008)之研究相似，其研究針對 GHSV 進行探討當 $GHSV = 4,000 \text{ h}^{-1}$ 時，隨著 GHSV 之增加對於碳數五以上(C_{5+})碳氫化合物產量(production rate of hydrocarbons, PR_{HCs})有減少之現象，但仍約佔總產量(total production rate, PR_T)之 60 - 70%；但對於 MeOH 及四碳數產物之 PR_{HCs} 卻有增進效果，如：二甲醚(dimethyl ether, DME)，然而，其僅佔 PR_T 之 10% 以下。而增加 $GHSV = 16,000 \text{ h}^{-1}$ 後， C_{5+} 之 PR_{HCs} 即已降至 PR_T 之 20%，MeOH 及 DME 卻持續增加至約 50%。故提升 GHSV 至 $5,052 \text{ h}^{-1}$ 時， SPR_{AOH} 則開始下降，產物則開始趨向於高碳數烷類 $C_{5+}Alk$ ($Y_{C_{5+}Alk}$: 0.63 C% \rightarrow 1.88 C%) 而醇類產率 (Y_{AOH} : 0.94 C% \rightarrow 0.23 C%) 則開始下降。

綜合結果可知，GHSV 等同於單位時間內可供應系統的反應物量，反應系統中應維持足夠之能量供給觸媒反應，以利液體產物之整體產出量。最適醇類轉製反應之 GHSV 為 $3,368 \text{ h}^{-1}$ ，而對總液體產物而言，最適 GHSV 為 $1,684 \text{ h}^{-1}$ 。於低 GHSV 時，反應物會趨向於液態烷類；當 GHSV 過高時，觸媒所能反應之總量為一定值，給予反應系統過多之能量易使已生成產物發生再分解現象。考量工程應用之可行性下，選擇合適之 GHSV 不僅可有效提升整體醇類之產率，亦可降低其操作成本，若能於較低 GHSV 達到高 Y_{AOH} ，即為較佳之觸媒催化反應條件。

Table 4.11 Performance of CO hydrogenation over $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$ catalyst at various GHSV ($^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$, T = 300 °C, P = 400 psi, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $m_s = 14\text{g.}$)

Catalyst		$^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$			
Q_G	(mL/min)	300	450	600	900
GHSV	(hr ⁻¹)	1,684	2,526	3,368	5,052
X_{CO}	(C%)	78.43	66.85	69.90	72.30
SPR (mg h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)	SPR _{HCS}	0.22	0.02	0.09	0.04
	SPR _{Alk}	0.22	0.02	0.08	0.04
	SPR _{AOH}	1.66×10^{-4}	3.18×10^{-3}	6.62×10^{-3}	3.19×10^{-3}
Yield (C%)	$Y_{(\text{C1-C4})\text{Alk}}$	77.65	3.57	14.52	3.05
	$Y_{\text{C5+Alk}}$	6.65	0.76	0.63	1.88
	Y_{AOH}	0.03	0.63	0.94	0.23
	Y_{MeOH}	0.02	0.31	0.60	0.10
	Y_{EtOH}	0.01	0.29	0.33	0.12
	Y_{PrOH}	0.00	0.03	0.01	0.01
	Y_{BuOH}	0.00	0.00	0.00	0.00
S_{HC} (C%)	$S_{(\text{C1-C4})\text{Alk}}$	92.08	71.86	90.21	59.18
	$S_{\text{C5+Alk}}$	7.88	15.29	3.89	36.38
	S_{MeOH}	0.07	6.32	3.74	1.89
	S_{EtOH}	0.04	5.78	2.05	2.39
	S_{PrOH}	0	0.66	0.09	0.12
	S_{BuOH}	0	0.09	0.01	0.04

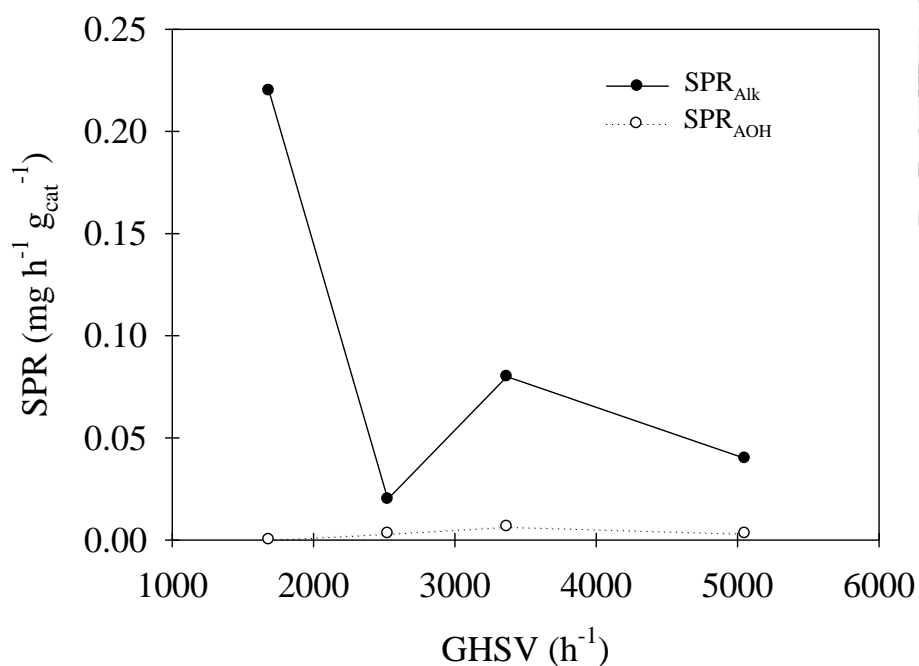


Fig. 4.27 SPR_{HCS} of alkanes for HPCPB with various GHSV.
(²⁰MoO₂/SBA-15_G, T = 300 °C, P = 400 psi, H₂/CO = 2, m_s = 14g.)

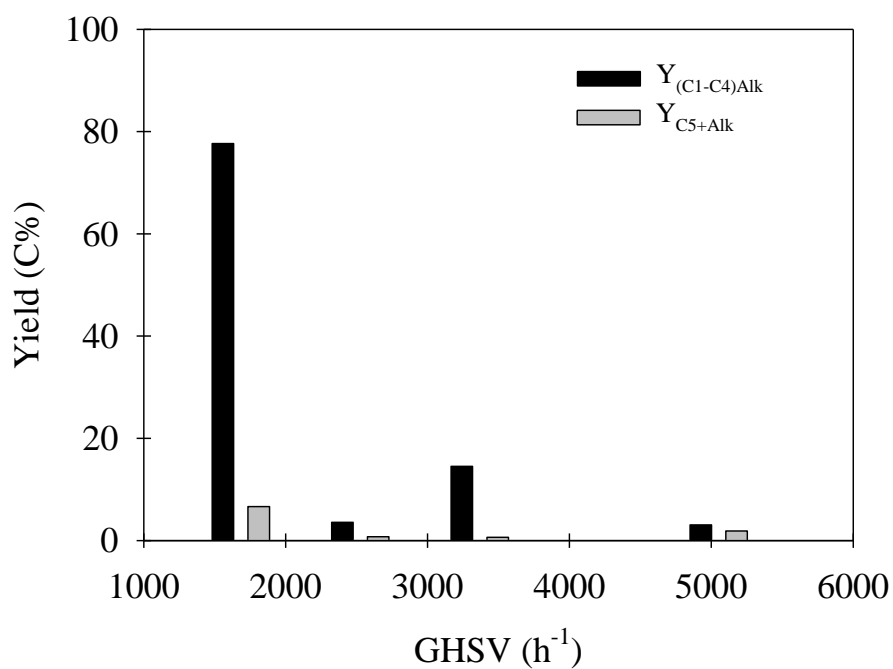


Fig. 4.28 Yield of alkanes for HPCPB with various GHSV.
(²⁰MoO₂/SBA-15_G, T = 300 °C, P = 400 psi, H₂/CO = 2, m_s = 14g.)

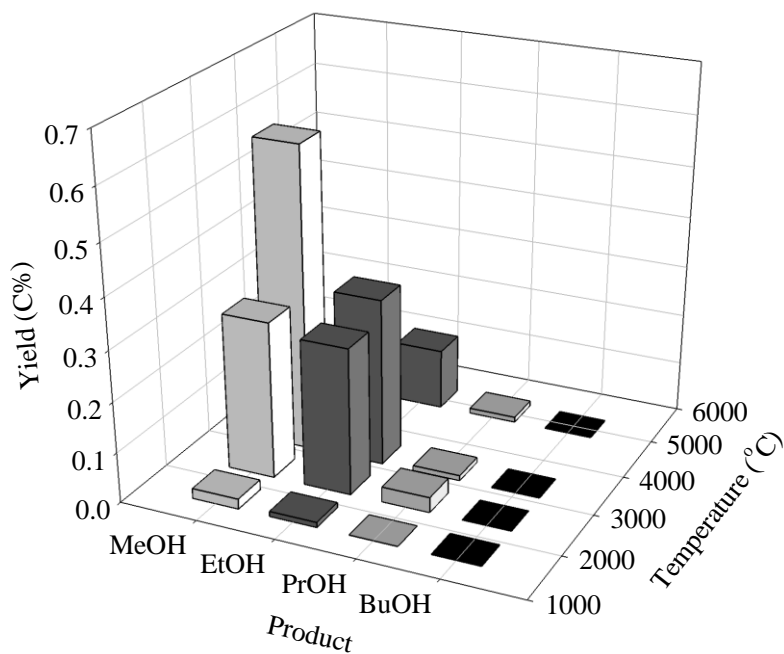


Fig. 4.29 Yield of alcohols for HPCPB with various GHSV. ($^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$, $T = 300^\circ\text{C}$, $P = 400$ psi, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $m_s = 14\text{g}$.)

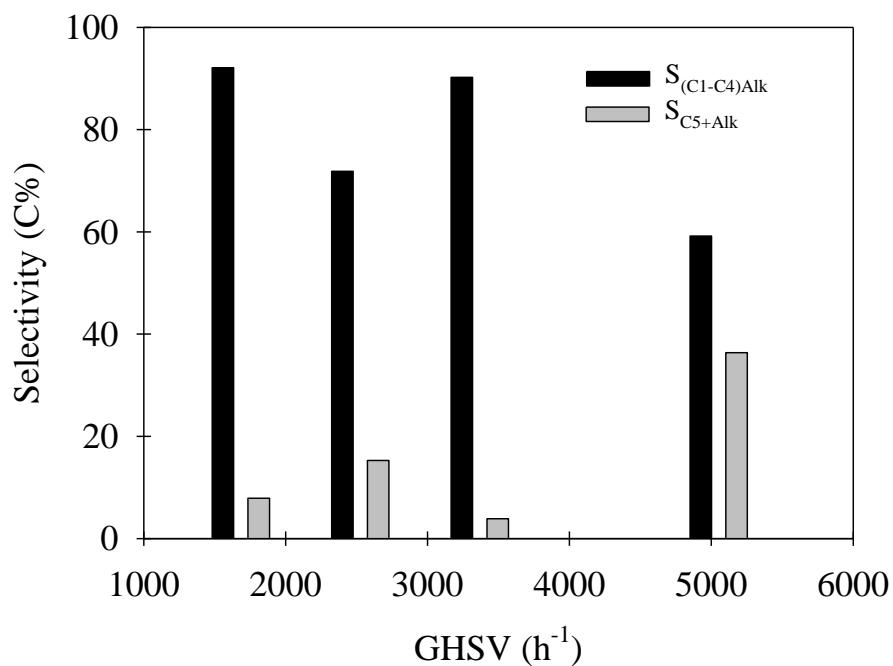


Fig. 4.30 Selectivity of alkanes for HPCPB with various GHSV. ($^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$, $T = 300^\circ\text{C}$, $P = 400$ psi, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $m_s = 14\text{g}$.)

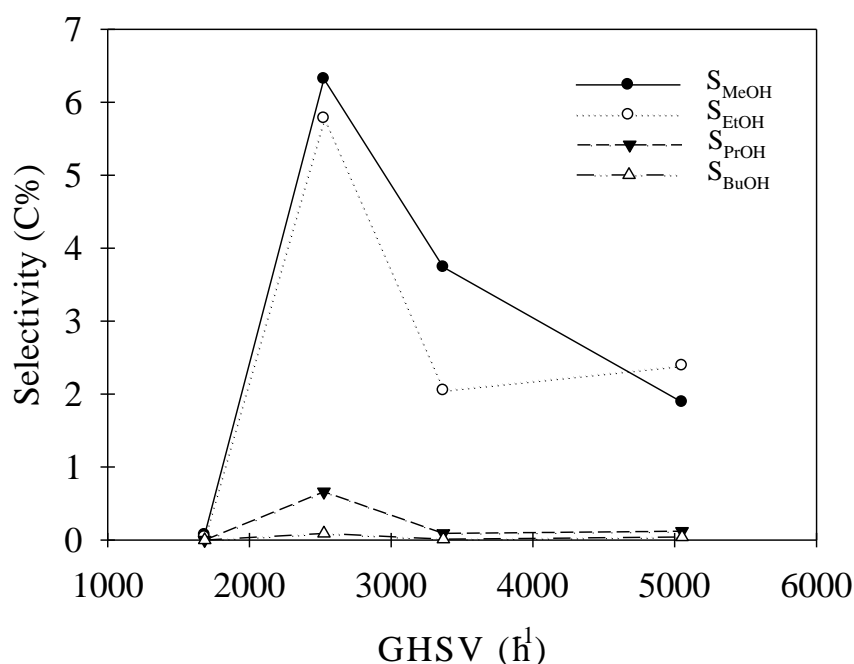


Fig. 4.31 Selectivity of alcohols for HPCPB with various GHSV.
(²⁰MoO₂/SBA-15_G, T = 300 °C, P = 400 psi, H₂/CO = 2, m_s = 20g.)

4.4.4 不同觸媒種類對 HPCPB 催化效率之影響

本研究合成不同載體 SBA-15_P 及 SBA-15_G，並以相同含浸方法依序披覆 Mo 金屬及 K 金屬，依序合成後可得觸媒 ²⁰MoO₂/SBA-15_P、⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_P、²⁰MoO₂/SBA-15_G、⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_G，於相同反應條件下進行合成氣連續式觸媒催化反應，以此四種觸媒進行不同觸媒種類對 HPCPB 之催化效率及產物特徵之影響，並討論顆粒觸媒是否可於減少反應系統壓損及管線阻塞之優點下亦有轉化合成氣之效率與以 K 金屬改質後之觸媒是否可提升觸媒轉製醇類之選擇性。

實驗結果如 Table 4.12 所示，首先比較粉末觸媒與顆粒觸媒之催化效率，粉末觸媒 ²⁰MoO₂/SBA-15_P 及 ⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_P 之 X_{CO} 分別為 80.98 C% 與 63.99 C%，而顆粒觸媒 ²⁰MoO₂/SBA-15_G 及 ⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_G 則分別為 78.43 C% 與 61.98 C%。披覆相同金屬但不同型態之觸媒，披覆上含 Mo 之觸媒，其

$^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$ 之 SPR_{HC} (0.22 C%) 會大於 $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ (0.08 C%)。由 Fig. 4.33 與 Fig. 4.34 可知，對於 $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}$ 觸媒，粉粒狀之觸媒其 Y_{AOH} (0.45 C%) 大於顆粒狀觸媒 ($Y_{\text{AOH}} = 0.03$ C%)，但對於 $^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}$ 觸媒之 Y_{AOH} 結果則相反，顆粒狀之產率 (0.35 C%) 將會大於粉粒狀觸媒 (0.00 C%)。

後以探討添加 K 金屬對於合成氣轉製效率之影響，由有關合成氣轉製之研究由眾多相關文獻可知，利用金屬元素可將觸媒原有特性改變，而改質金屬元素的使用則是根據目標產物進行選擇。文獻中指出，鹼金族可促進合成氣轉製之 X_{CO} 並使觸媒具可增加產物碳鏈長度之特性，因此，本研究即針對原具顯著合成氣轉化效能且於控制溫度下偏好生成烷類之 MoO_2 觸媒，選定以鹼金族-鉀(K)進行改質。以相同型態之觸媒進行比較，結果亦如 Table 4.12 所示，同樣為粉末觸媒或顆粒觸媒時，其 X_{CO} 皆有下降的趨勢，而由 Fig. 4.32、Fig. 4.33 及 Fig. 4.34 可知， $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ 之 SPR_{Alk} 及 SPR_{AOH} 皆大於 $^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ ， $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ 及 $^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ 之 Y_{AOH} 分別為 0.45 C% 及 0.00 C%，而 $Y_{\text{C5+Alk}}$ 分別為 1.49 C% 及 1.15 C%，顯示 $^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ 並無增加 $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ 觸媒對醇類的轉製效率， $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ 之 Y_{EtOH} (0.26 C%) 及 S_{EtOH} (0.63 C%) 皆優於 $^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ ，表示對於粉末觸媒而言，添加 K 金屬進行 $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ 觸媒表面改質並無增加反應中觸媒對醇類的選擇性。

對顆粒觸媒而言，受到鹼金族 K 改質後之 $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$ 觸媒，其生成產物之特性與改質前明顯不同，其變化可由各項 SPR_{HCS} 、 Y_{HCS} 及 S_{HCS} 觀察出，如 Table 4.12 所示。由 SPR 比較圖 (Fig. 4.32) 可看出，添加 K 金屬後之 $^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$ 不僅可以將 SPR_{Alk} 減少，亦可提升 SPR_{AOH} 。烷類產率 (Fig. 4.29) $Y_{\text{C5+Alk}}$ 可從 6.65 C% 降低至 0.68 C%，而烷類產率 (Fig. 4.23) Y_{AOH} 從 0.03 C% 增加為 0.35 C%，液體產物對醇類之選擇性從 0.45 C% 增加為 33.9 C%，而由 Fig. 4.36 選擇性之比較圖中可看出其中醇類之選擇性以 S_{MeOH} (0.07 C% \rightarrow 3.23 C%)

提升最多，其次為 S_{EtOH} (0.04 C% \rightarrow 0.53 C%)，由此可知，添加 K 金屬於 $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$ 觸媒後確實有效提升合成氣催化反應中觸媒對醇類之產率及選擇性。

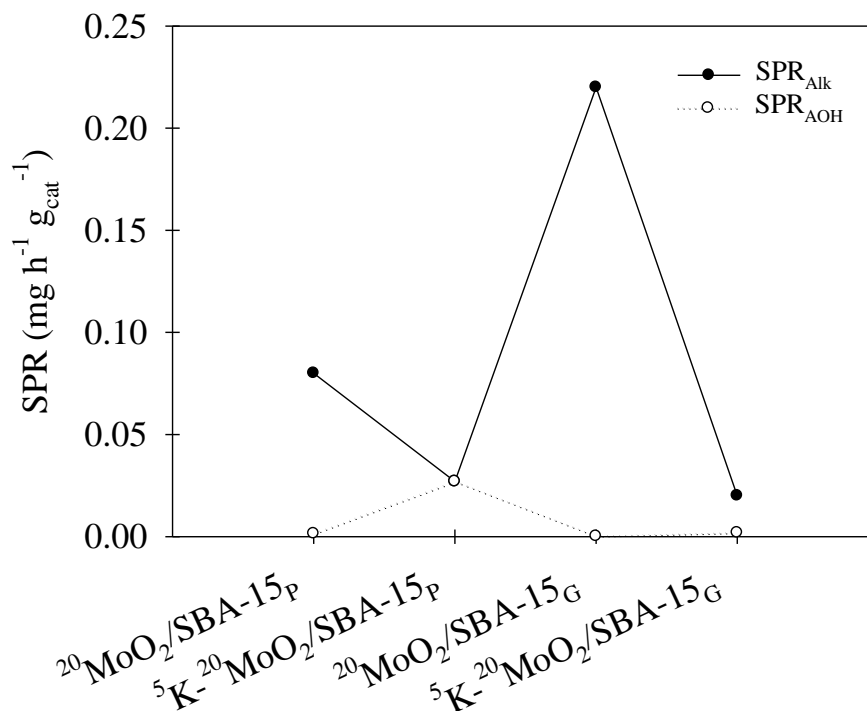


Fig. 4.32 SPR_{HCs} of alkanes for HPCPB with various catalysts.

($T = 300^\circ\text{C}$, $P = 400 \text{ psi}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $\text{GHSV} = 1,684 \text{ h}^{-1}$, $m_{s,p} = 20\text{g}$, $m_{s,G} = 14\text{g}$.)

Table 4.12 Performance of CO hydrogenation over various catalysts (T = 300 °C, P = 400 psi, H₂/CO = 2, GHSV = 1,684 h⁻¹, m_{s,P} = 20g, m_{s,G} = 14g.)

Catalyst		²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _P	⁵ K- ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _P	²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _G	⁵ K- ²⁰ MoO ₂ /SBA-15 _G
X _{CO}	(C%)	80.98	63.99	78.43	61.98
SPR (mf h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)	SPR _{HCS}	0.08	0.03	0.22	0.02
	SPR _{Alk}	0.08	0.03	0.22	0.02
	SPR _{AOH}	1.47×10 ⁻³	0.00	1.66×10 ⁻⁴	1.88×10 ⁻³
Yield (C%)	Y _{(C1-C4)Alk}	40.15	9.20	77.65	8.26
	Y _{C5+Alk}	1.49	1.15	6.65	0.68
	Y _{AOH}	0.45	0.00	0.03	0.35
	Y _{MeOH}	0.18	0.00	0.02	0.30
	Y _{EtOH}	0.26	0.00	0.01	0.05
	Y _{PrOH}	0.01	0.00	0.00	0.00
	Y _{BuOH}	0.00	0.00	0.00	0.00
S _{HC} (C%)	S _{(C1-C4)Alk}	95.29	88.85	92.08	88.88
	S _{C5+Alk}	3.54	11.15	7.88	7.31
	S _{MeOH}	0.43	0.00	0.07	3.23
	S _{EtOH}	0.63	0.00	0.04	0.53
	S _{PrOH}	0.02	0.00	0.00	0.03
	S _{BuOH}	0.00	0.00	0.00	0.02

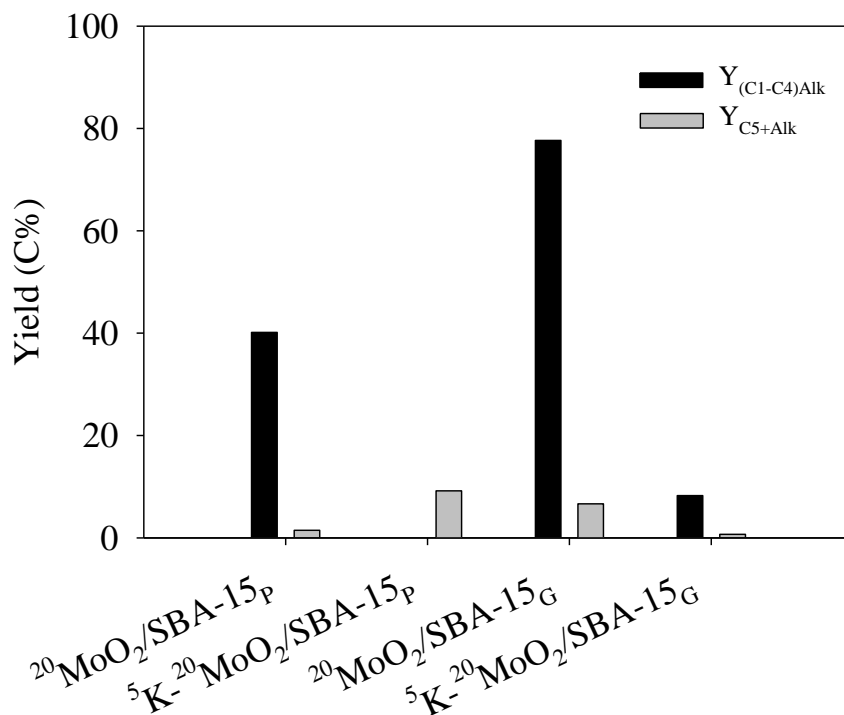


Fig. 4.33 Yield of alkanes for HPCPB with various catalysts.

($T = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 400\text{ psi}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $\text{GHSV} = 1,684\text{ h}^{-1}$, $m_{s,P} = 20\text{g}$, $m_{s,G} = 14\text{g}$.)

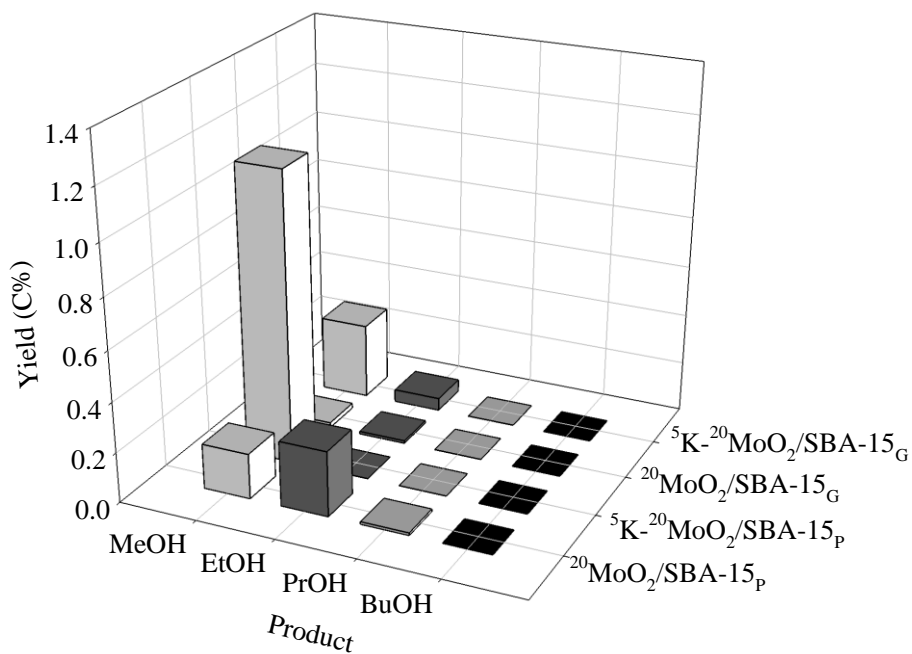


Fig. 4.34 Yield of alcohols for HPCPB with various catalysts.

($T = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 400\text{ psi}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $\text{GHSV} = 1,684\text{ h}^{-1}$, $m_{s,P} = 20\text{g}$, $m_{s,G} = 14\text{g}$.)

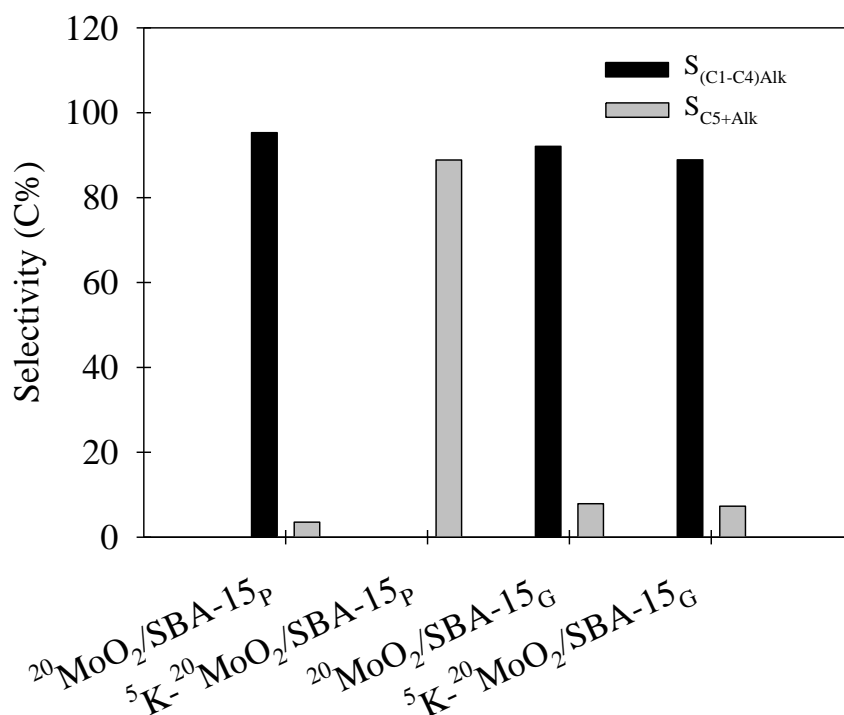


Fig. 4.35 Selectivity of alkanes for HPCPB with various catalysts.

($T = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 400\text{ psi}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $\text{GHSV} = 1,684\text{ h}^{-1}$, $m_{s,P} = 20\text{g}$, $m_{s,G} = 14\text{g}$.)

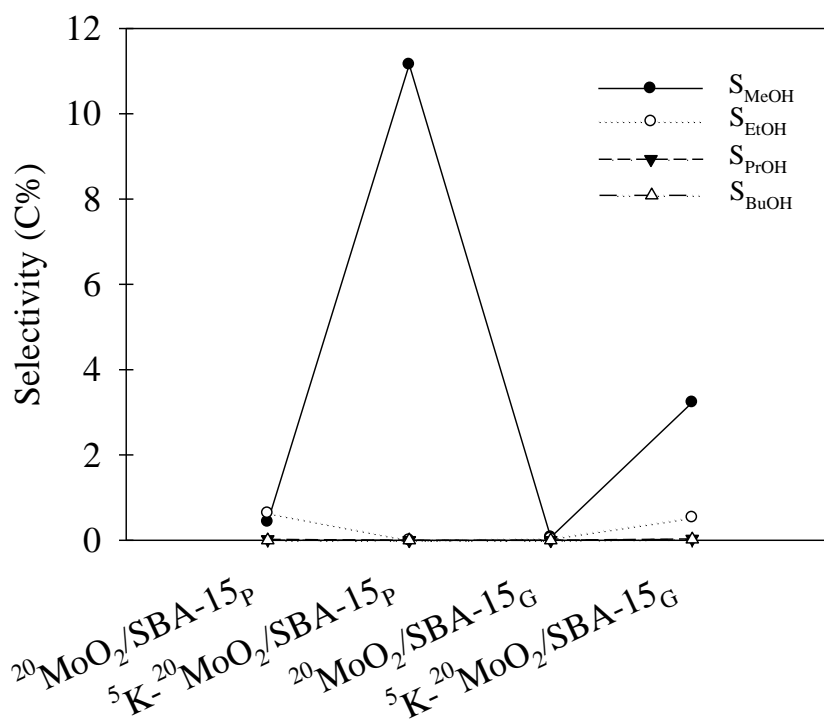


Fig. 4.36 Selectivity of alcohols for HPCPB with various catalysts.

($T = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 400\text{ psi}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $\text{GHSV} = 1,684\text{ h}^{-1}$, $m_{s,P} = 20\text{g}$, $m_{s,G} = 14\text{g}$.)

第五章 結論與建議



5.1 結論

針對合成氣轉製之相關程序，本研究探討不同的觸媒合成方法之應用及評估其催化效能，重要結果下列：

1. 本實驗成功合成粉狀載體 SBA-15_P，並將粉末狀 SBA-15_P 以擠出造粒之方式製成 4 mm (D) × 4 mm (H) 之圓柱狀載體 SBA-15_G。
2. SBA-15_G 之最佳合成條件為煅燒溫度 500°C 且於無氧之環境中煅燒，可使其 S_{BET} (296 m²/g) 最大，此為具可應用性之中孔洞材料。煅燒溫度的影響為當過低會使得甲基纖維素及皂土燃燒去除不完全；溫度過高則會造成載體出現燒結現象，因此減少 S_{BET} 。
3. 由 XRD 分析結果得知本研究中所合成之 Mo 基觸媒為 MoO₂。由 EDS 及 ICP 結果可知，Mo 金屬及 K 金屬皆有披覆於 SBA-15 載體上，但因含浸藥劑濃度過高，使得觸媒表面出現金屬堆疊之情形，故所測得之金屬含量與原本設計值有所落差。
4. 以液態烷類及醇類為目標產物時，²⁰MoO₂/SBA-15_G 於 T = 300 °C 為較適反應溫度，其 Y_{C5+Alk} 及 Y_{AOH} 總和(= 6.66 C%) 較其他溫度(T = 200 °C 之 5.66 C% 及 250°C 之 5.71 C%) 大。
5. 經 K 金屬改質後之 ⁵K-²⁰MoO₂/SBA-15_P 觸媒之最佳反應溫度為 250°C，且其確實可以增加合成氣產製醇類的選擇性(S_{AOH} = 2.35 C%)及產率(Y_{AOH} = 0.94 C%)。
6. 當 T = 300 °C 時，²⁰MoO₂/SBA-15_G 的最適醇類轉製反應之 GHSV 為 3368 h⁻¹，其 Y_{AOH} = 0.94 C%。而對總液體產物而言，最適 GHSV 為 1684 h⁻¹，其

Y_{C5+Alk} 加上 Y_{AOH} 等於 6.68 C%。於低 GHSV 時，反應物會趨向於液態烷類 (Y_{C5+Alk} 增高)。

7. 對於粉末觸媒而言，添加 K 金屬進行 $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ 表面改質並無增加反應中觸媒對醇類的選擇性 ($T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ 及 $\text{GHSV} = 1,684\text{ h}^{-1}$ 時， S_{AOH} 僅由 1.08 C% 增至 0.00 C%)，而是以產製 C_{5+Alk} 為主 (S_{C5+Alk} 由 3.54 C% 增至 11.15 C%)。對於顆粒觸媒， $^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$ 觸媒確實有效提升合成氣催化反應中觸媒對醇類之產率 ($Y_{AOH} = 0.35\text{ C\%}$ 優於 $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$ 之 0.03 C%， $\Delta Y_{AOH} = 0.32\text{ C\%}$) 及選擇性 ($S_{AOH} = 3.81\text{ C\%}$ 優於 $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_G$ 之 0.11 C%， $\Delta S_{AOH} = 3.70\text{ C\%}$)。

5.2 建議

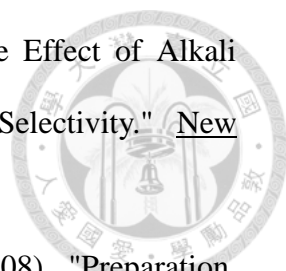
1. 合成氣來源探討。其目的為了解合成氣於一般製程上及工業應用上之基本背景，可幫助判斷與本研究相關之成果與產業鏈間之關係。
2. MoO_2 為傾向催化產製混合烷類之觸媒，以高碳數的液態烷類為主，對於醇類之選擇率並不高，因此可增進 MoO_3 之碳化效率，使其達到目標觸媒 Mo_2C ，再進一步探討其對於合成氣之催化效率。
3. 混合烷類氣體，若要純化則須進一步加以分離(如：吸附或層析分離)。而以應用面而言，混合烷類之氣體可當氣體燃料使用。
4. 液體混合醇類可以藉蒸餾程序分別產製高純度之個別醇。
5. 合成氣轉化重組反應中生成物亦可能產生許多非揮發性之液體有機化合物，可以液相層析儀進行分析。

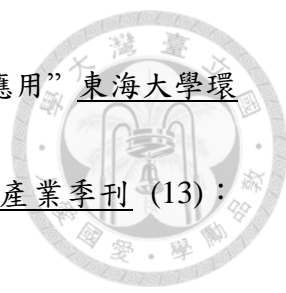
參考文獻



1. ALothman, Z. A. (2012). "A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials." Materials **5**(12): 2874-2902.
2. Beck, J., J. Vartuli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D. Olson and E. Sheppard (1992). "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates." Journal of the American Chemical Society **114**(27): 10834-10843.
3. Bwoker, M. (1992). "On the mechanism of ethanol synthesis on rhodium." Catalysis today **15**(1): 77-100.
4. Chandrasekar, G., M. Hartmann and V. Murugesan (2009). "Preparation of SBA-15 extrudates: Evaluation of textural and mechanical properties." Journal of Porous Materials **16**(2): 175-183.
5. Egbebi, A. and J. J. Spivey (2008). "Effect of H₂/CO ratio and temperature on methane selectivity in the synthesis of ethanol on Rh-based catalysts." Catalysis Communications **9**(14): 2308-2311.
6. Haider, M. A., M. R. Gogate and R. J. Davis (2009). "Fe-promotion of supported Rh catalysts for direct conversion of syngas to ethanol." Journal of Catalysis **261**(1): 9-16.
7. Hamada, H., Y. Kuwahara, Y. Kintaichi, T. Ito, K. Wakabayashi, H. Iijima and K.-I. SANO (1984). "Selective synthesis of C₂-oxygenated compounds from synthesis gas over Ir-Ru bimetallic catalysts." Chemistry Letters(9): 1611-1612.
8. Kiennemann, A., C. Diagne, J. Hindermann, P. Chaumette and P. Courty (1989). "Higher alcohols synthesis from CO + 2H₂ on cobalt catalyst- use of probe

- molecules and chemical trapping in the study of the reaction-mechanism." Applied catalysis **53**(2): 197-216.
9. Ragauskas, A. J., C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. Frederick, J. P. Hallett, D. J. Leak and C. L. Liotta (2006). "The path forward for biofuels and biomaterials." Science **311**(5760): 484-489.
10. Sawyer, C. and P. McCarty (1978). "Chemistry for environmental engineers." Mew York: McGraw Hill Book Company, New York. 532p.(3rd ed.).
11. Serrano-Ruiz, J. C. and J. A. Dumesic (2011). "Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels." Energy & Environmental Science **4**(1): 83-99.
12. Slaa, J. C., J. G. v. Ommen and J. R. H. Ross (1992). "The synthesis of higher alcohols using modified Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts." Catalysis today **15**: 192-148.
13. Subramani, V. and S. K. Gangwal (2008). "A review of recent literature to search for an efficient catalytic process for the conversion of syngas to ethanol." Energy & Fuels **22**(2): 814-839.
14. Tangestaninejad, S., M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork and K. Ghani (2009). "Alkene epoxidation catalyzed by molybdenum supported on functionalized MCM-41 containing N-S chelating Schiff base ligand." Catalysis Communications **10**(6): 853-858.
15. Wesseler, J. (2007). "Opportunities ('costs) matter: A comment on Pimentel and Patzek "Ethanol production using corn, switchgrass, and wood; biodiesel production using soybean and sunflower"." Energy Policy **35**(2): 1414-1416.
16. Winter, C. (1986). "Make ethanol via syngas." Hydrocarbon Process. **65**(4).
17. Woo, H. C., T. Y. Park, Y. G. Kim, I.-S. Nam, J. S. Lee and J. S. Chung (1993).

- 
- "Alkali-Promoted MoS₂ Catalysts for Alcohol Synthesis: the Effect of Alkali Promotiom and Preparation Condition on Activity and Selectivity." New Fronriers in Catalysis **75**: 2749-2752.
18. Wu, P.-Y., S.-F. Ji, L.-H. Hu, J.-Q. Zhu and C.-Y. Li (2008). "Preparation, characterization, and catalytic properties of the Mo₂C/SBA-15 catalysts." Journal of Porous Materials **15**(2): 181-187.
 19. Xiang, M., D. Li, W. Li, B. Zhong and Y. Sun (2006). "Performances of mixed alcohols synthesis over potassium promoted molybdenum carbides." Fuel **85**(17): 2662-2665.
 20. Xiang, M., D. Li, W. Li, B. Zhong and Y. Sun (2007a). "K/Fe/ β -Mo₂C: A novel catalyst for mixed alcohols synthesis from carbon monoxide hydrogenation." Catalysis Communications **8**(1): 88-90.
 21. Xiang, M., D. Li, W. Li, B. Zhong and Y. Sun (2007b). "Synthesis of higher alcohols from syngas over K/Co/ β -Mo₂C catalysts." Catalysis Communications **8**(3): 503-507.
 22. Xiang, M., D. Li, W. Li, B. Zhong and Y. Sun (2007c). "Potassium and nickel doped β -Mo₂C catalysts for mixed alcohols synthesis via syngas." Catalysis Communications **8**(3): 513-518.
 23. Xiang, M., D. Li, H. Qi, W. Li, B. Zhong and Y. Sun (2007d). "Mixed alcohols synthesis from carbon monoxide hydrogenation over potassium promoted β -Mo₂C catalysts." Fuel **86**(9): 1298-1303.
 24. Xiang, M., D. Li, H. Xiao, J. Zhang, W. Li, B. Zhong and Y. Sun (2008). "K/Ni/ β -Mo₂C: A highly active and selective catalyst for higher alcohols synthesis from CO hydrogenation." Catalysis Today **131**(1-4): 489-495.

- 
25. International Energy Agency (2013). "World Energy Outlook".
26. 方亭珽 (2011). "超順磁性中孔分子篩材料之製備、鑑定及應用" 東海大學環境科學與工程學系碩士論文.
27. 古森本 (2008) "生質能源作物之開發與潛力" 農業生技產業季刊 (13): 46-53.
28. 江勝偉 (2012). "以表面改質鉬基觸媒由合成氣產製烷類及醇類之研究" 國立台灣大學環境工程學研究所博士論文.
29. 李珠 (2002). "感應耦合電漿質譜儀技術及其在材料分析上的應用" 工業材料雜誌 181: 87-93.
30. 林昀輝, 李宏台, 盧文章 (2006) "台灣發展生質柴油的技術創新" 碳經濟月刊 3: 2-9.
31. 林祐生、李文乾 (2009) "生質酒精" 科學發展 433: 20-25
32. 徐光蓉 (2007) "抗暖手冊" 5.
33. 張煖 (2008) "煤炭液化(CTL)國際發展趨勢研析" 石油市場雙週報.
34. 楊逸楨 (2007). "土壤無機相對有機污染物吸附特性之研究" 國立中央大學環境工程研究所碩士論文.
35. 綠色能源產業資訊網: <http://www.taiwangreenenergy.org.tw/> (擷取於 2014 年 6 月)
36. 蔡文慶 (2010) "生質酒精的生產與發展現況" 朝陽科技大學應用化學系碩士論文.
37. 蔡建成 (2005). "由水熱處理二氧化鈦所合成奈米管之結構分析" 國立成功大學化學工程學系博士論文.
38. 盧敏彥 (2004) "燃料電池電極觸媒(一)-高分子電解質膜燃料電池陽極觸媒" Chemistry (The Chinese Chem. Soc., Taipei) 62(1): 139-148.
39. 謝志強, 殷正華 (2008) "全球生質能源產業與技術發展現況與趨勢" 科技發

展政策報導 5: 15-39.

40. 劉冠郁 (2013). “鉬基多孔性觸媒應用於合成氣產製烷類及醇類之研究” 國立台灣大學環境工程學研究所碩士論文.



附錄 A 分子篩之命名



Table A-1 Name of SBA mesoporous silica

Name	Surfactant	Structure (mesoporous silica)
SBA	Santa Barbara Amorphous	
SBA-1	Alkyltriethylammonium surfactant in acidic	Cubic Pm3n
SBA-2	Divalent quartermary ammonium surfacants	P63/mmc sd hexagonal
SBA-3	Quartermary ammonium surfactant in acidic	Hexagonal
SBA-6	18B4-3-1 gemini cationic surfactant	Cubic Pm3n
SBA-8	Bolaform cationic surfactant	2D rectangular
SBA-11	Alkyl-polyethylene oxide surfactant	Cubic Pm3n
SBA-12	Alkyl-polyethylene oxide surfactant	3D hexagonal P63/mmc
SBA-14	Alkyl-polyethylene oxide surfactant	Cubic
SBA-15	Nonionic surfactant	Hexagonal
SBA-16	PEO-PPO oxide triblock copolymer	Cubic Pm3n

附錄 B 多孔性觸媒粒徑分布



Table B-1 Particle size analysis of catalysts in this research

	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	Mean diameter (μm)
SBA-15 _P	9.44	47.51	79.79	47.88
$^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$	23.52	49.08	84.39	51.71
$^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ (Post doping)	20.21	45.64	80.63	48.30
$^{10}\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ (Nascent doping)	22.89	51.19	87.55	53.29
$^{10}\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_P$ (Post doping)	22.53	49.67	87.71	52.00

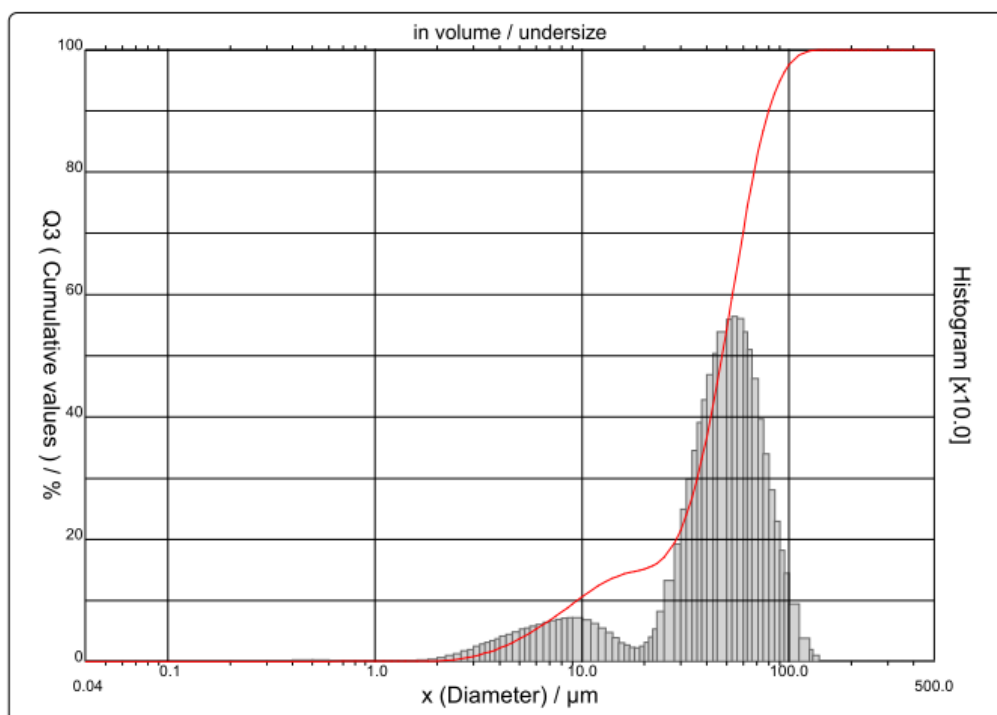


Fig. B-1 Particle size distribution of SBA-15_P.

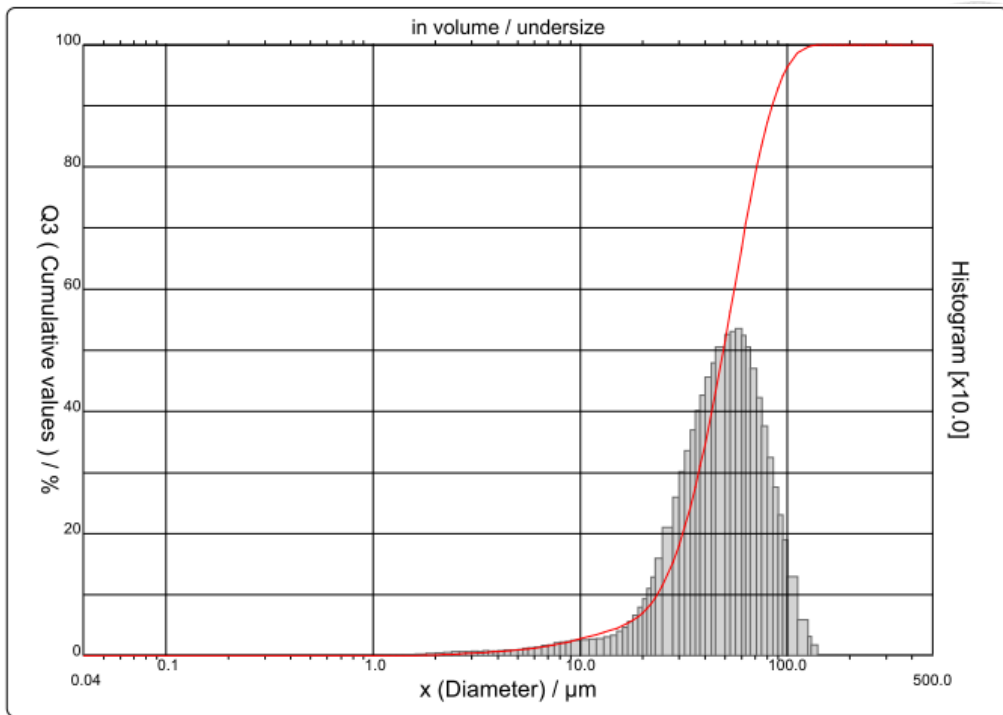


Fig. B-2 Particle size distribution of $^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_p$.

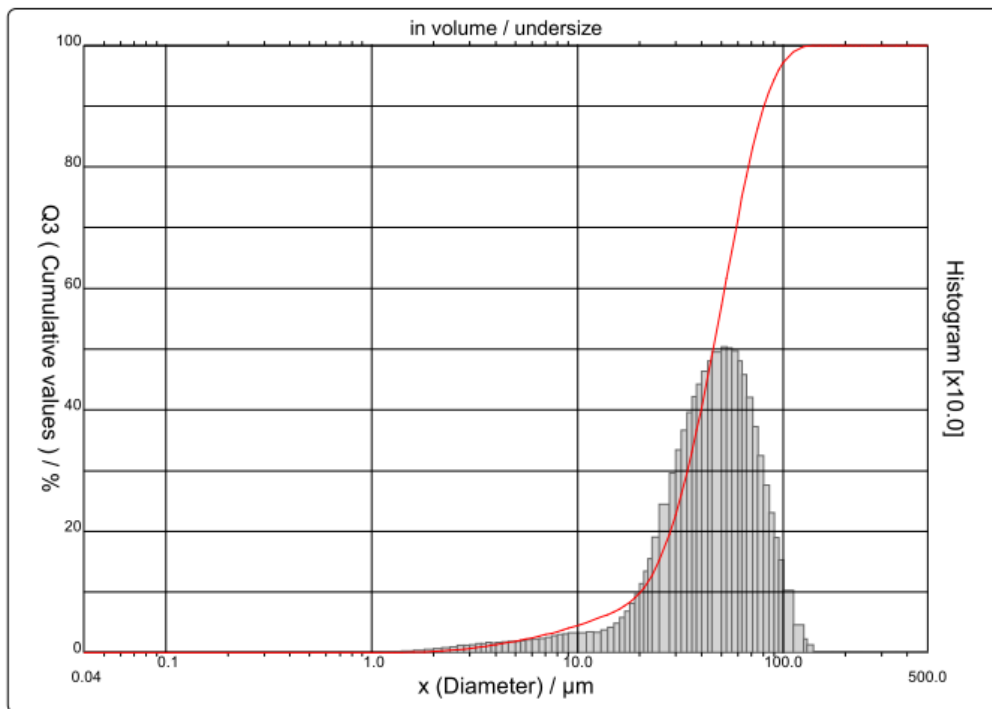


Fig. B-3 Particle size distribution of $^5\text{K-}^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_p$ (Post doping).

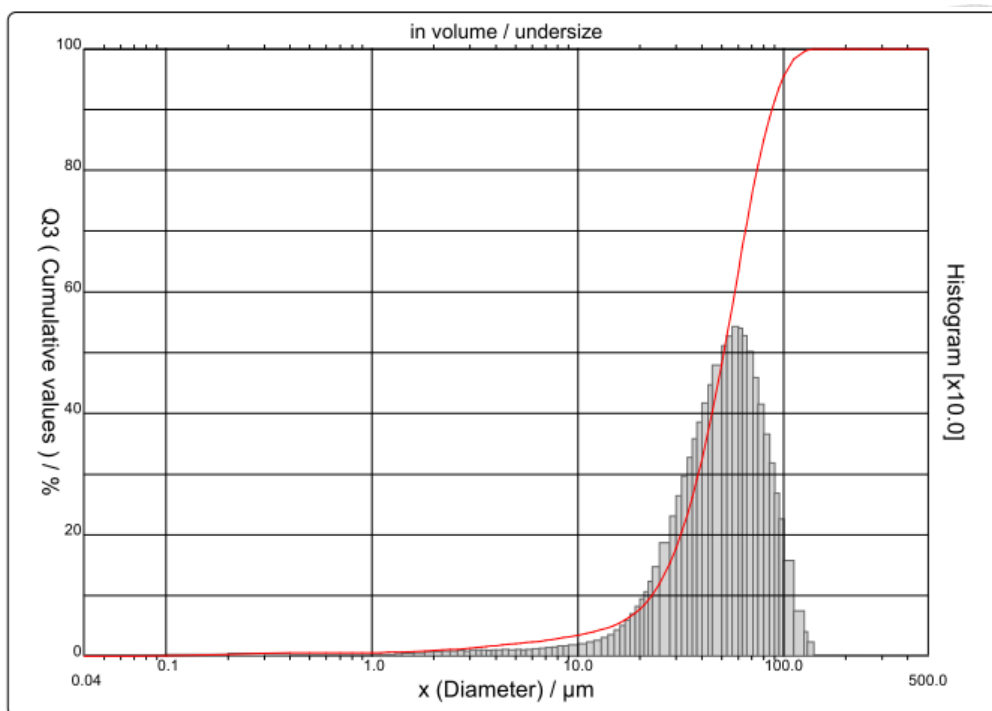


Fig. B-4 Particle size distribution of $^{10}\text{K}-^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_\text{P}$ (Nascent doping).

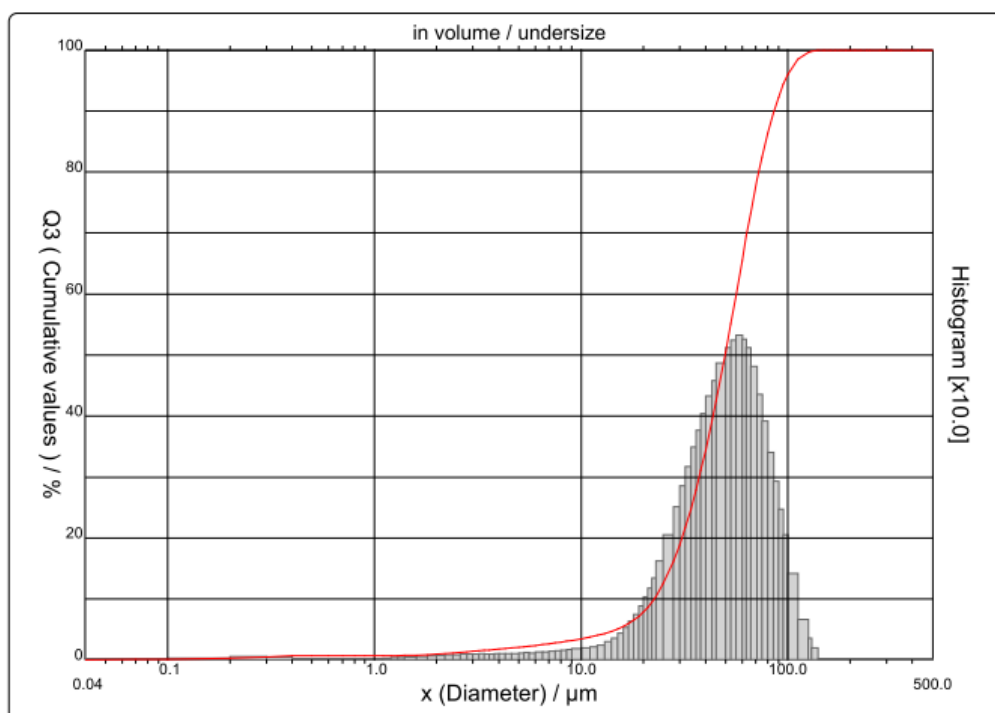


Fig. B-5 Particle size distribution of $^{10}\text{K}-^{20}\text{MoO}_2/\text{SBA-15}_\text{P}$ (Post doping).

附錄 C 檢量線



CO

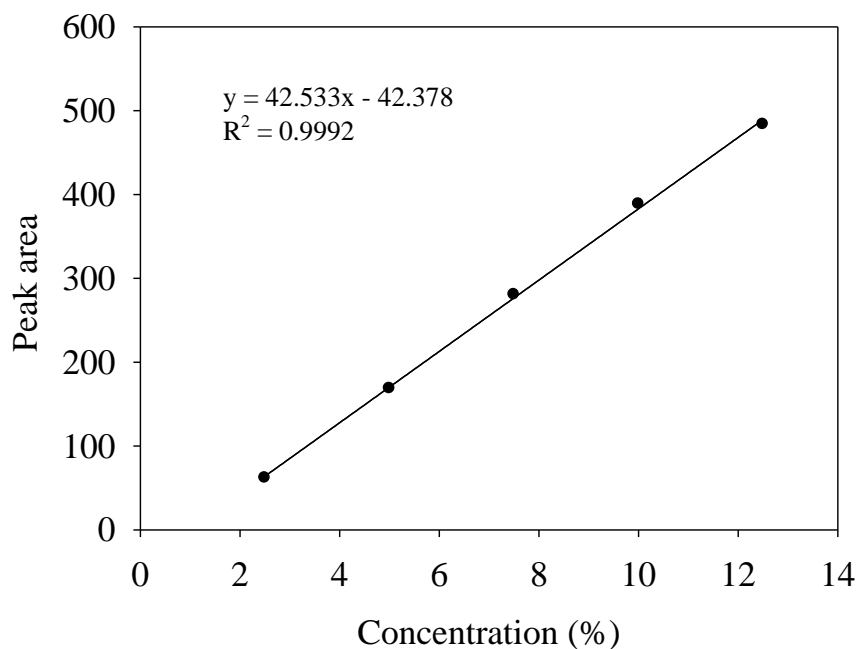


Fig. C-1 Calibration curve of CO. (Concentration: 2.5-12.5%)

CO

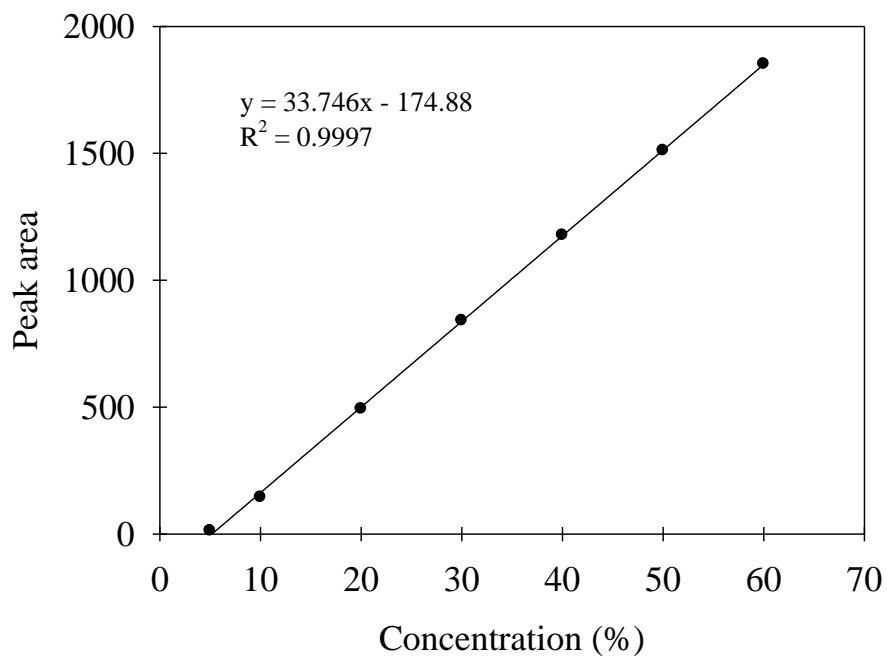


Fig. C-2 Calibration curve of CO. (Concentration: 5-60%)

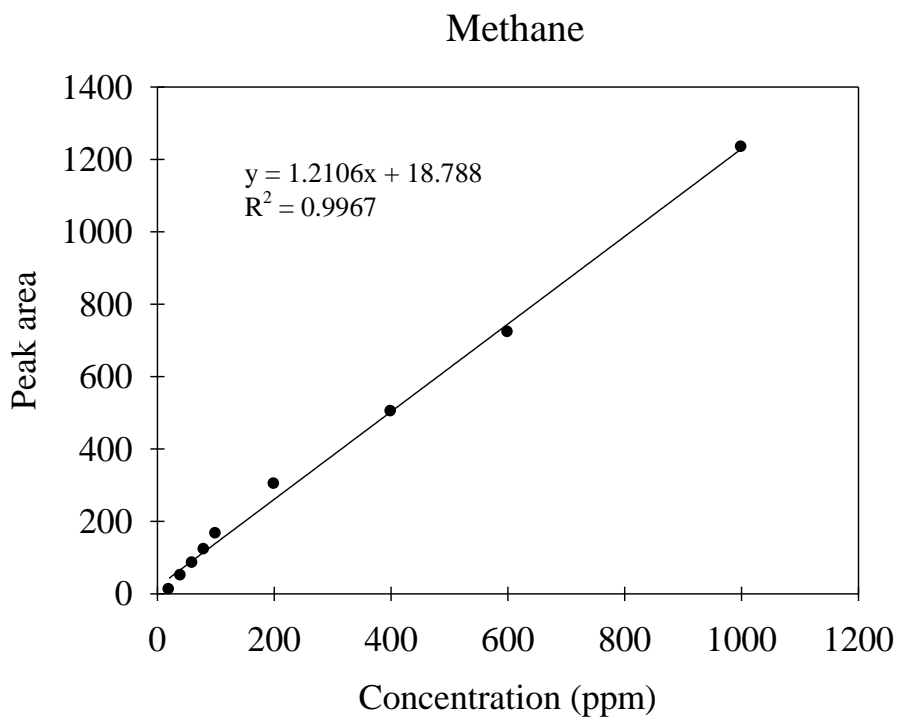


Fig. C-3 Calibration curve of methane.

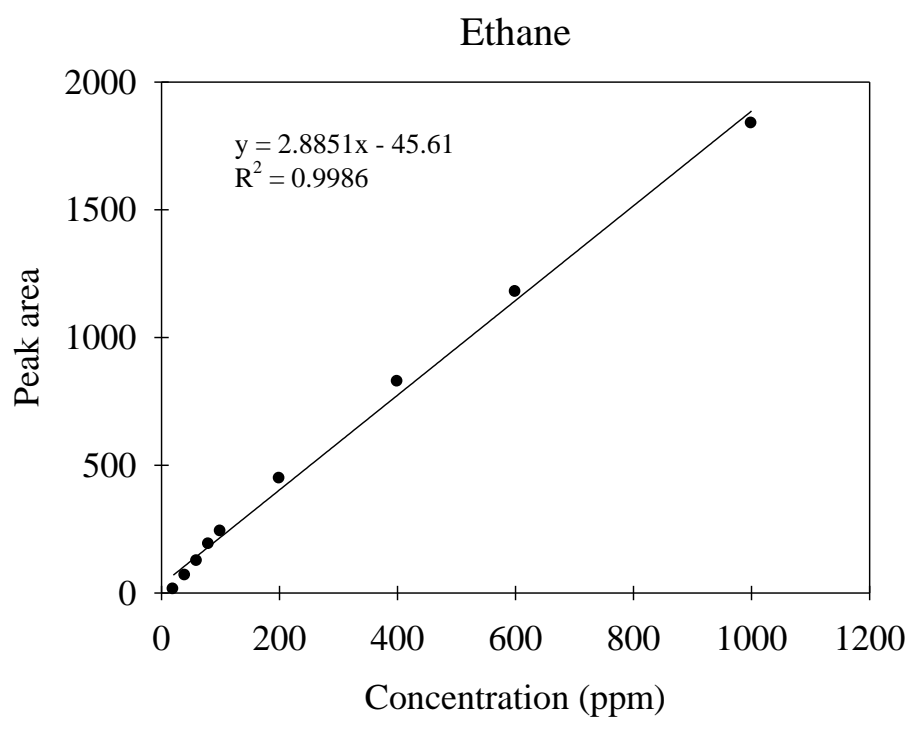


Fig. C-4 Calibration curve of ethane.

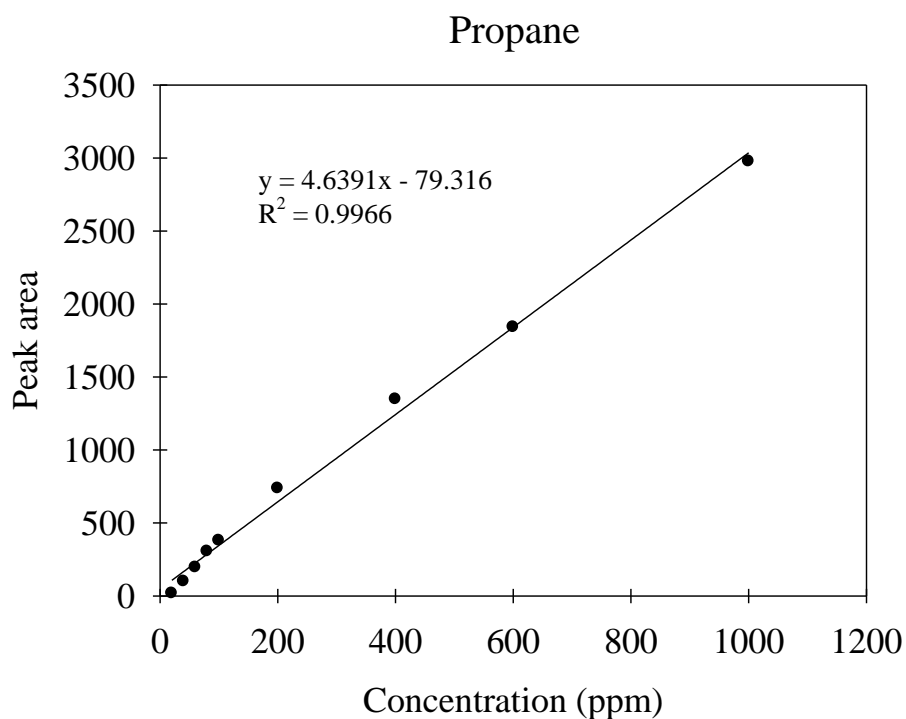


Fig. C-5 Calibration curve of propane.

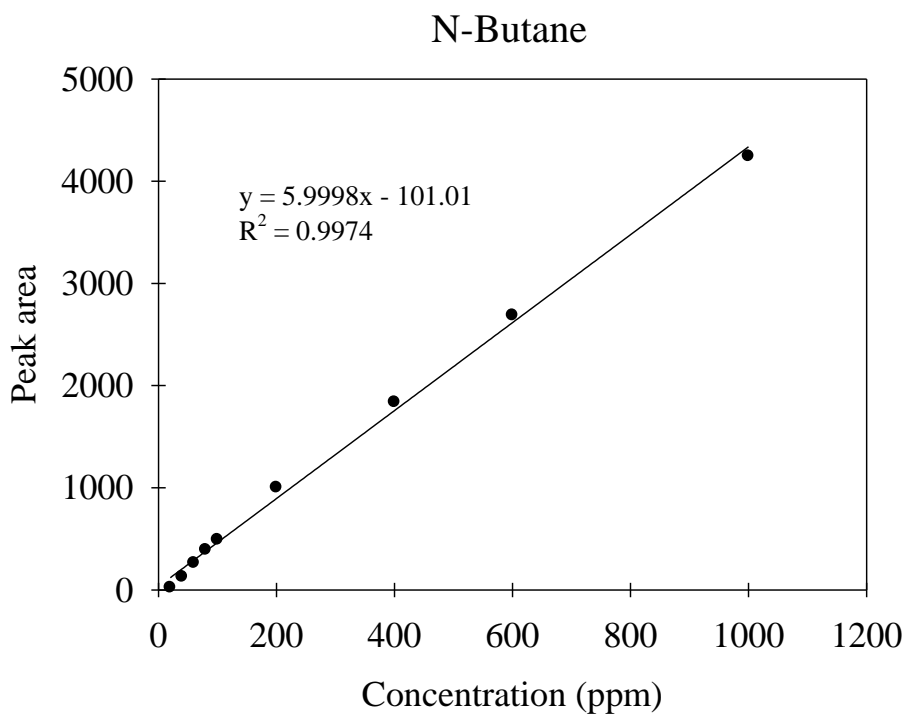


Fig. C-6 Calibration curve of N-butane.

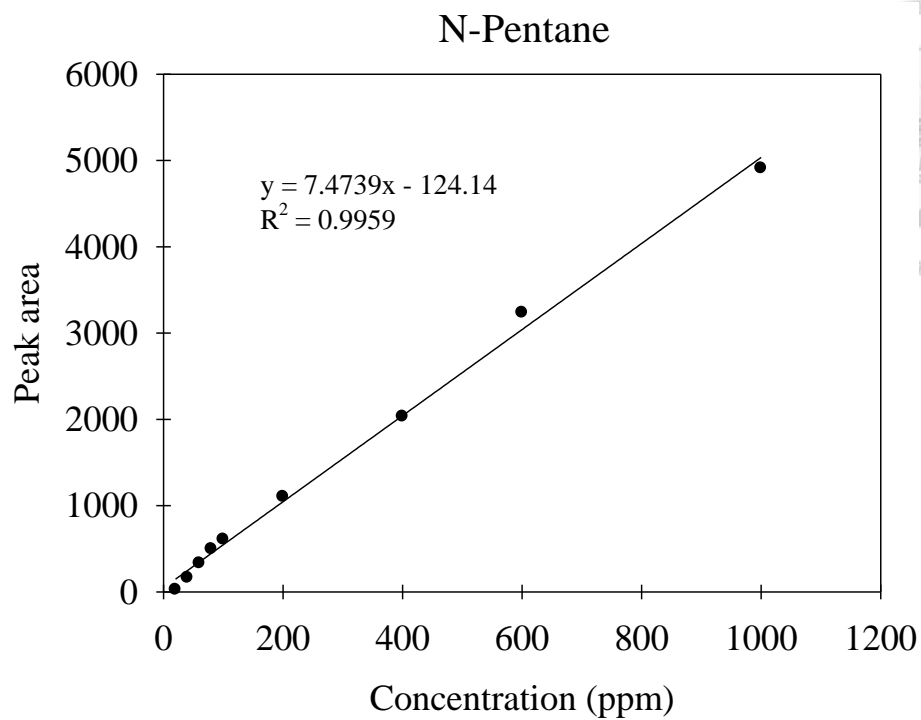


Fig. C-7 Calibration curve of N-pentane.

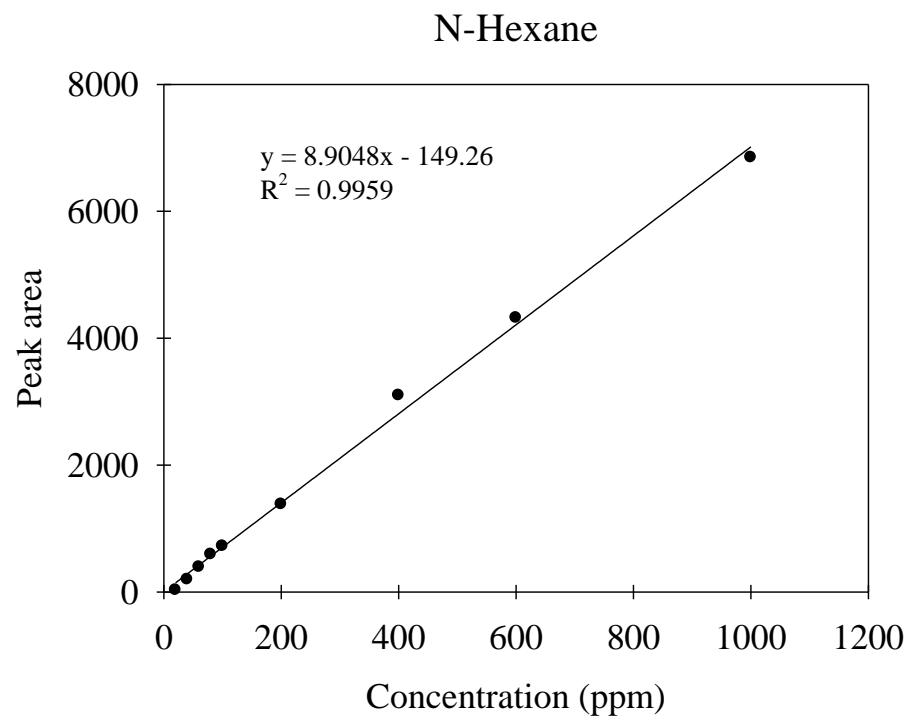


Fig. C-8 Calibration curve of N-hexane.

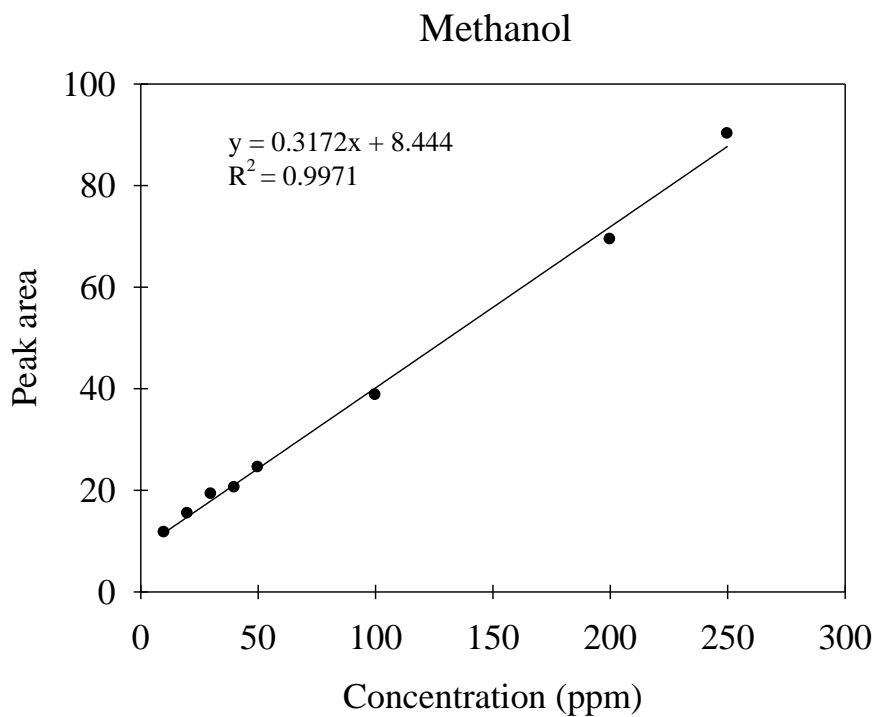


Fig. C-9 Calibration curve of methanol.

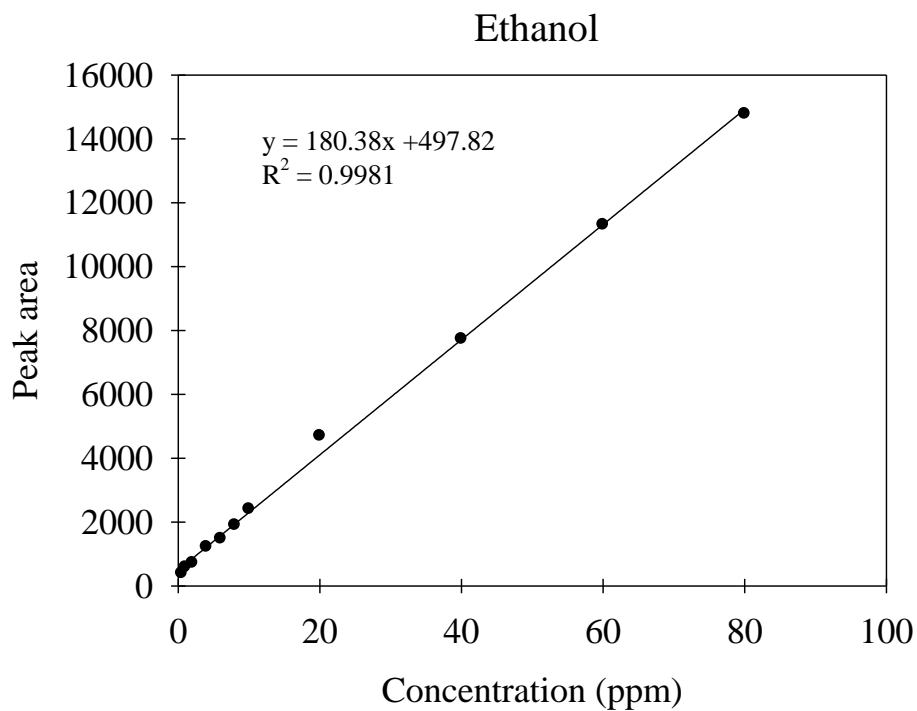


Fig. C-10 Calibration curve of ethanol.

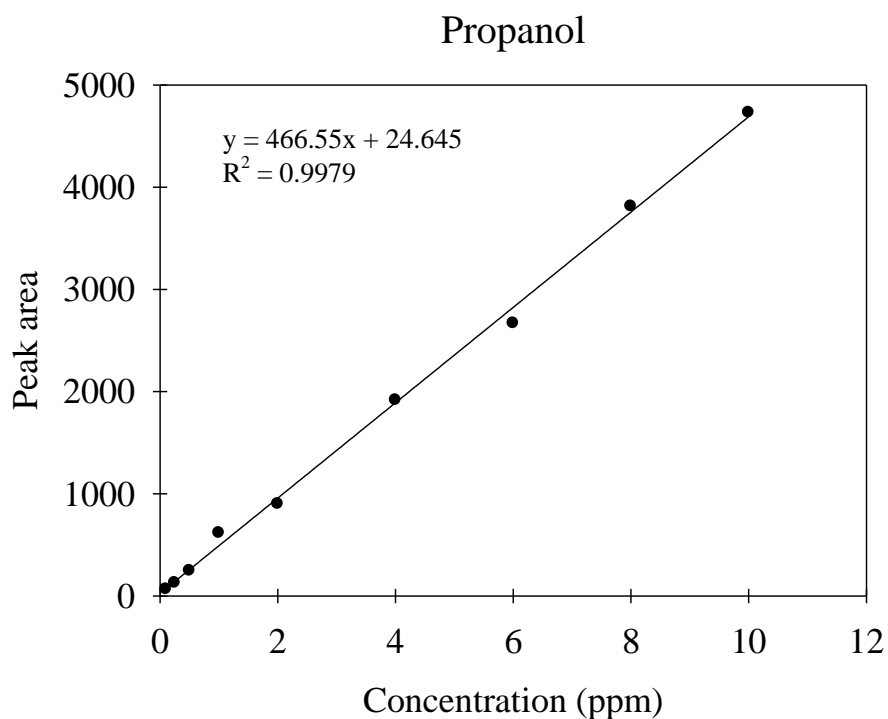


Fig. C-11 Calibration curve of propanol.

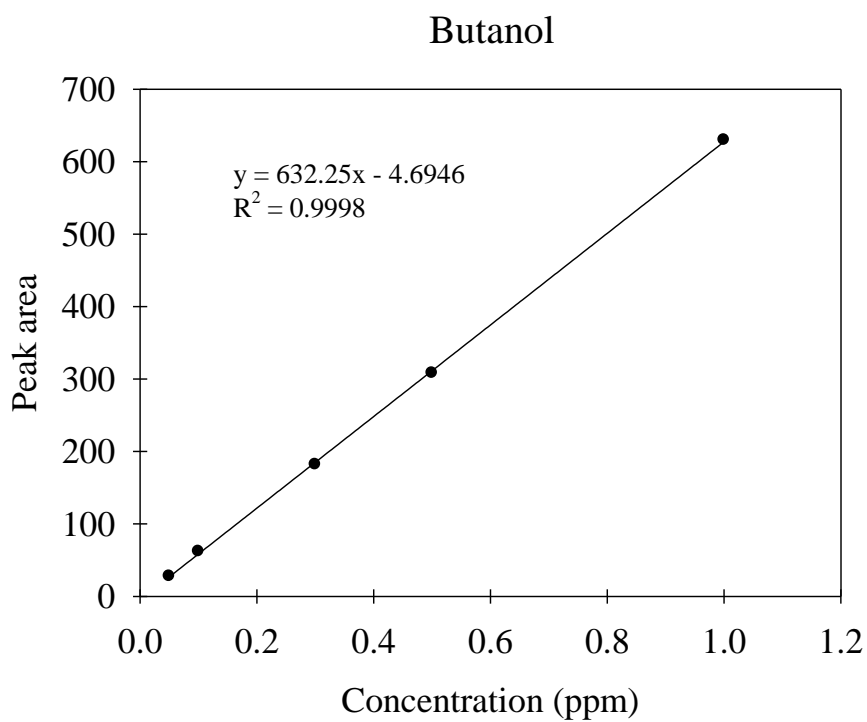


Fig. C-12 Calibration curve of butanol.