

國立臺灣大學工學院化學工程學研究所



碩士論文

Department of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

丙烯在氧氣及氫氣共存下一步合成環氧丙烷

One-step synthesis of propylene oxide from propene in the  
presence of oxygen and hydrogen

田弘康

Hong-Kang Tian

指導教授：萬本儒 博士

Advisor : Ben-Zu Wan, Ph.D.

中華民國 102 年 7 月

July 2013

# 口試委員會審定書



## 國立臺灣大學 (碩) 博士學位論文 口試委員會審定書

丙烯在氧氣及氫氣共存下一步合成環氧丙烷  
One-step synthesis of propylene oxide from propene in the  
presence of oxygen and hydrogen

本論文係田弘康君 (學號R00524057) 在國立臺灣大學化學工程學系、所完成之碩 (博) 士學位論文，於民國 102 年 7 月 22 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

(簽名)

(指導教授)

(簽名)

系主任、所長

(是否須簽章依各院系所規定)

## 誌謝




鳳凰花開的季節，襯托著驪歌高唱的離別時分，不捨的思緒以及過去經歷的種種，深刻的映入眼簾之中。回想起剛進入台大就學的興奮與期待，戰戰兢兢的面對各個課程與考試，對研究目標一步一步的評估與實驗。時光飛逝，當我提起筆撰寫這碩士生涯的最後一個樂章，除了感傷的情緒，更多的是由衷的感激。

在這兩年的研究生活中，最感謝的是我的指導老師 萬本儒教授，細心且耐心的教導我，如何做好一個研究，如何建立正確的格局，並訓練我們解決問題、獨立思考以及清楚表達的能力，在每次與老師的討論中，總能收獲許多並逐步修正我的研究方向，也使我對未來有更進一步的思考。除此之外，老師也時常叮嚀，在待人處事上應有的道理與態度，學生都謹記在心，未來也會繼續努力的遵循與實踐老師所給予的教誨，在此對萬老師致上最大的敬意與感謝。

在論文口試的期間，由於學生才疏學淺，許多研究上的細節沒有注意到，承蒙口試委員李國禎教授、鄭淑芬教授及吳紀聖教授的指導，鞭辟入裡的給予學生許多研究中值得省思的問題，花費寶貴時間斧正學生論文中錯誤及疏漏的地方，使本論文得以更加完整地呈現，在此謹深致謝忱，也要特別感謝鄭淑芬教授願意讓我去您的實驗室操作儀器和反應裝置。

本論文能夠完成，仰賴於李文聖學長先前在這個領域上的研究成果，由衷的感謝文聖學長不吝於提供資訊，回台灣短短的時間內，還撥空指導我做實驗，回美國後仍繼續用 email 和我討論研究上遇到的各個問題，並給予我相當實用的建議，每封信件的往來都讓我收獲許多，非常感謝文聖學長的指導，我才能有些許的研究成果。此外，要感謝鄭淑芬老師實驗室的林宗翰學長，願意將建立好的反應系統借給我做實驗，讓我每天過去打擾，並幫我解決了許多實驗上的問題，如果沒有宗翰學長的幫忙，我一定沒辦法在兩年內完成這個研究，也要感謝金放博士和佳翰，在我到化學系做實驗的時候，提供了我許多實用的建議，借我使用 UV-Vis，在等實驗的過程中陪我閒聊。很幸運有這些學長的幫忙，你們都是我的貴人。



在工 221 實驗室這個大家庭中，最要感謝怡秀學姊和小逸學長，雖然我的研究主題和你們不相同，但當我遇到問題時，總能很放心地詢問你們，也都能得到解決的辦法，有你們在真的很安心，也要特別謝謝怡秀學姊花費許多時間修改我的論文，改善我的論文裡很多語句不通的部分。感謝已經畢業的歐弟、熊、Peter 和 Ohiyo，在我碩一的時候，是你們這些學長帶著我們做實驗或是到處玩，給了我們相當充實精彩的碩一生活。感謝同屆的好夥伴志恆與瓊云，一起從懵懵懂懂的大學畢業生，相互幫忙到如今要畢業了，這兩年很幸運和你們當同學，即使念書有問題或實驗不順利，和你們討論或聊聊後總能豁然開朗。感謝下一屆的學弟妹，泓均、連億和智陽，幫我們繳錢、抬水或是換鋁箔，祝福你們第二年的研究一切順利。感謝中途加入工 221 的阿睿和陳玠霖，有你們在實驗室就很熱鬧，和阿睿一路從成大到台大同班第六年了，感謝你總是幫我們拍照，特別在我口試的時候，祝福你下學期順利畢業，對陳玠霖有種相見恨晚的感覺，感謝你替實驗室帶來許多歡笑，真希望能多點時間和你多聊些垃圾話。要特別謝謝麻吉，無論在課業上或是實驗小地方的幫忙，以及慷慨地常請大家吃東西，實驗室有你在真的很好。還有同為 R00 的夥伴崇閔和乾媽姿穎，感謝你們隨揪隨到的出遊和聚餐。

也要感謝許多好朋友們在這兩年研究所生涯中，時常的鼓勵與陪伴。台大化工系排的班班、景欣、鬼東、育致、哲豪、炫哥、子翔、韋廷以及學弟妹們，一起打球一起嘴砲是最開心的時候。高中好友小皮、馬薇茜、毛毛、汝穎、蔡一百、阿譚、小月、子子、宗軒，時常的相聚打鬧總能讓我放鬆，充電後再繼續拚實驗。成大菁英班同在台北奮鬥的宛亭、李惟、士範和 Jolin，每個月的相聚互相分享近況。大學好友皓為、郁皓、ㄉㄨㄨ、阿賴、阿東、郁文、彥穎、高培、阿杜、蕭哥、姍姍、筱雯、舜舜、芳瑜、耶囉，在我回台南時總會盡量撥空一起相聚。台東的好友下巴、巧克力、語秦，泓學，雖然彼此都分隔很遠，但仍不時用訊息或電話互相鼓勵。有你們這些朋友，當我實驗不順利或是疲憊時，只要和你們相聚聊天互相鼓勵，就能讓我再擁有活力繼續面對接下來的挑戰，謝謝你們。

謝謝我的女朋友俞安，在我難過時分擔我的憂傷，也讓我在開心時能分享喜悅，感謝一路走來妳一直陪著我，台北-台南的遠距離也常坐車上來為了鼓勵我幫我加油，有妳的陪伴讓我很安心，謝謝妳。

還有在台東一直無條件支持著我的家人們，爺爺、大伯、嬸嬸、叔叔、小姑姑、小姑丈、二姑姑、二姑丈、一直關心照顧我們的燕勤阿姨，感謝長輩們很關心我，一直為我加油打氣。還有娟蘭姐姐、大魁哥哥、侑範姐夫、杏文姊姊、Gary、弘宇哥哥、偉群哥哥、晏綾嫂嫂、文韻姐姐、至誠、至善、弘任、育丞、弟弟弘安，謝謝兄弟姊妹們的鼓勵與陪伴。我知道無論我遇到了什麼樣的挫折或困難，在台東一直會有家人們做我最大的後盾。

最感謝的是辛苦栽培我的父親以及十三年來辛苦拉拔我長大的大姑姑，您們的支持與照顧，讓我能無後顧之憂的完成研究所的學業，您們的期許與勉勵，是我能繼續努力的原動力。

最後，謹以此文獻給在天上的奶奶和母親，感謝您們的養育之恩，想要告訴您們，我畢業了。

研究生 田弘康

2013. 7.



## 摘要

本研究以 Au/TS-1 觸媒催化丙烯氣體進行環氧化反應，反應器進口通入 O<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>，奈米金顆粒催化兩氣體反應生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，然後以 TS-1 上的活性位置，催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化丙烯形成環氧丙烷。TS-1 沸石擔體是由水熱法合成，並以沉澱沉積法擔載奈米金粒子。本研究目的為透過減少 TS-1 的顆粒大小，縮短內部孔徑長度，避免反應物因為在 TS-1 孔洞中的滯留時間過長而過度氧化，進而提高環氧丙烷生成比例；然而，較小尺度的 TS-1 顆粒卻存在極為顯著的團聚(aggregation)情況，因此，透過 Tween 80 的添加改善顆粒間的聚集現象，提高內部質傳，並進一步探討對 Au/TS-1 催化活性的影響。

本研究內容主要針對以下四個部分做探討：(1)探討金擔載量和 GHSV (Gas Hourly Space Velocity)的變化對 Au/TS-1 活性的影響，以及在不同金擔載量下的金粒子活性差異。(2)透過改變水熱溶液中 TPAOH 用量，製備小顆粒的 TS-1 擔體，探討 TS-1 尺度差異對催化活性的影響。(3)透過硝酸預處理程序清除擔體表面 *Octahedral* 的 Ti。(4)添加 Tween 80 改善擔體顆粒聚集的現象。

由第一部分研究結果顯示，金擔載量越高 (高於 0.2 wt%)，越容易發生全氧化反應生成 CO<sub>2</sub>，不利於環氧丙烷的生成；另一方面，當金擔載量低於 0.2 wt%，金粒子的活性皆很相近。藉由降低 GHSV，能提高丙烯的轉化率，進而提高環氧丙烷的產率，但當 GHSV 低於 11200 mLkg<sub>cat</sub><sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> 後，環氧丙烷的產率即無法再增加，因為 GHSV 較低，代表氣體滯留時間較長，產物較易進行全氧化反應生成 CO<sub>2</sub>，造成環氧丙烷產率無法再提升。本研究發現在金擔載量 0.2 wt%、GHSV=11200 mLkg<sub>cat</sub><sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> 時，Au/TS-1 觸媒能有最佳的產率 6.26 %。

在第二部分，將水熱溶液中 TPAOH 的含量提高 2 倍，即可製備出顆粒大小僅原本一半的 TS-1 擔體 (命名為 TS-1-2T)，由鑑定結果顯示，TS-1-2T 之 MFI 結構、表面積、孔洞體積、骨架內 Ti 含量和整體 Si/Ti 莫耳比等性質，相較於 TS-1 沒有明顯差異，但是 *Octehedral* Ti 含量卻提高。在活性測試中，Au/TS-1-2T 的環氧丙

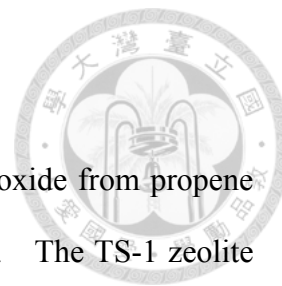
烷選擇率明顯較 Au/TS-1 來得低，很可能是因為表面上有較多的 Ti 以 Octahedral 形式存在，是促使副反應發生的活性位置，因此產生較多副產物。

在第三部分，為減少 TS-1-2T 中 Octahedral 的 Ti 含量，以 2M 硝酸在 80°C 高溫下清洗擔體 (命名 TS-1-2T-HNO<sub>3</sub>)。由鑑定結果顯示，硝酸預處理程序確實有效降低擔體內部 Octahedral 的 Ti 含量。經由反應活性測試，在相同的丙烯轉化率下，Au/TS-1-2T-HNO<sub>3</sub> 的環氧丙烷選擇率和氫氣使用效率皆明顯優於 Au/TS-1 和 Au/TS-1-2T，且幾乎沒有副產物 Acrolein 的生成，顯示 octahedral Ti 的移除確實可有效避免副產物的產生，此外，這也意謂較短的擔體內通道能有效提升環氧丙烷的選擇率。然而，由於 Au/TS-1-2T-HNO<sub>3</sub> 的丙烯轉化率較低，造成其環氧丙烷產率仍低於 Au/TS-1 觸媒，透過降低 GHSV(提高反應物於 Au/TS-1-2T-HNO<sub>3</sub> 內部滯留時間)，不僅無法有效提升丙烯轉化率，環氧丙烷選擇率亦隨之減少。目前 Au/TS-1-2T-HNO<sub>3</sub> 的環氧丙烷選擇率雖優於 Au/TS-1，但產率仍低，因此如何有效提升 Au/TS-1-2T-HNO<sub>3</sub> 的丙烯轉化率將是下一階段的研究目標。

在第四部分，透過 Tween 80 的添加，可以有效改善擔體顆粒聚集的現象，將 200 μm 左右的顆粒團聚切割成 50 μm 左右的團聚，並且增加顆粒之間的孔隙度，使得反應物較易接觸到觸媒表面。從實驗結果發現，有加 Tween 80 的觸媒，丙烯的轉化率都較低，但副產物的生成量皆明顯較高。由於 Tween 80 在鍛燒過程中燃燒造成熱量大量釋放，可能導致擔體內部 tetrahedral Ti 被移除於結構之外，形成 defect sites，進而促使副產物的生成。整體而言，雖然添加 Tween 80 能有效改善顆粒團聚的問題，但觸媒表面上的 defect sites 將更嚴重的影響觸媒活性。

**關鍵字：**丙烯環氧化反應、環氧丙烷、TS-1 沸石、金擔載量、硝酸預處理、Octahedral Ti、Tween 80

## Abstract

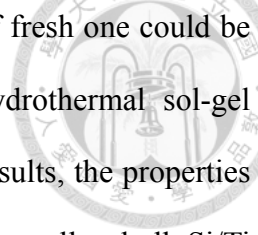


The research is mainly about one-step synthesis of propylene oxide from propene in the presence of oxygen and hydrogen, with Au/TS-1 as catalysts. The TS-1 zeolite is synthesized by hydrothermal method, followed by deposition-precipitation method to load gold nano-particles onto TS-1. In order to avoid complete oxidation of propylene, the objective of this study is to decrease the space time of reactants inside the channels of zeolite by reducing the particle sizes of TS-1. However, the aggregation of smaller TS-1 is severe. Therefore, Tween 80 is added to increase porosity among TS-1 particles and promote mass transfer inside the zeolite support.

The result of this study is divided into the following parts: (1) The effect of gold loading and GHSV (Gas Hourly Space Velocity) on the activity of Au/TS-1 catalysts. (2) Preparation of TS-1 with smaller sizes by adjusting the TPAOH amount in hydrothermal solution. (3) Elimination of octahedral Ti from the surface of TS-1 support by  $\text{HNO}_3$  pretreatment. (4) Addition of Tween 80 to decrease the aggregation of TS-1 particles.

From the experimental results of the first part, as gold loading became higher than 0.2%, less amount of propylene oxide was produced. In addition, more amounts of reactants were completely oxidized to  $\text{CO}_2$ ; as gold loading was less than 0.2 wt%, the activities of Au/TS-1 maintained almost unchanged with the decreasing of gold loadings. On the other hand, the propylene conversion as well as the yield of propylene oxide raised as GHSV decreased. However, as GHSV became lower than  $11200 \text{ mLkg}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ , the yield of propylene oxide could not increase anymore. The reason is that propylene tended to completely oxidized as the contact time between the reactant gas and Au/TS-1 became longer. The best propylene oxide yield 6.26% could be achieved when the gold loading was 0.2 wt% and the GHSV was  $11200 \text{ mLkg}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ .





In the second part of our research, TS-1 with sizes only half of fresh one could be prepared by increasing two times amount of TPAOH in the hydrothermal sol-gel solution (designated as TS-1-2T). Based on the characterization results, the properties of MFI structure, surface area, pore volume, ratio of framework Ti as well as bulk Si/Ti molar ratio maintained unchanged. However, the increase of Octahedral Ti content was significant, which is considered as active sites for side reaction. In the activity test, the selectivity of propylene oxide of Au/TS-1-2T was apparently lower than that of Au/TS-1.

In the third part of our research, HNO<sub>3</sub> pretreatment was used to eliminate octahedral Ti contents. The as-pretreated support is designated as TS-1-2T-HNO<sub>3</sub>. From the activity result, the Au/TS-1-2T-HNO<sub>3</sub> catalyst possessed much better propylene oxide selectivity and H<sub>2</sub> efficiency than Au/TS-1 catalyst under the same conversion of propene, which suggested that the shorter channel of TS-1-2T was contributive to partial oxidation of propylene. However, the yield of propylene oxide was still smaller than Au/TS-1, owing to low propylene conversion. By decreasing GHSV, not only the propylene conversion but also the selectivity of propylene oxide could not be effectively promoted. Therefore, although Au/TS-1-2T-HNO<sub>3</sub> possessed better propylene oxide selectivity than Au/TS-1, further works is required to improve the conversion of propene.

In the last part, the addition of Tween 80 could successfully reduce the aggregation of TS-1 particles. From the characterization results, some cracks were found and aggregation of particles (~200 μm) was divided into smaller parts, together with more amount of porosity formed among particles. However, the activity results showed that the catalysts with addition of Tween 80 possessed lower propene conversion, accompanied with higher selectivity of side products. There might have been some

defect sites formed during calcinations process, caused by enormous heat release from the combustion of Tween 80. Therefore, even though the addition of Tween 80 could reduce the aggregation problem among particles and improve mass transfer inside catalysts, the formation of defect sites might be more deleterious to activity of catalysts.

**Key words : Epoxidation of propene, propylene oxide, TS-1 zeolite, gold loading, HNO<sub>3</sub> pretreatment, Octahedral Ti and Tween 80**

# 目錄

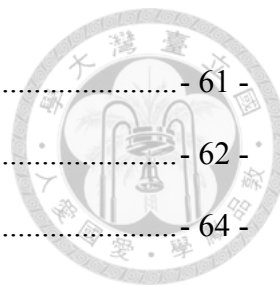


|   |        |
|---|--------|
| 口試委員會審定書  | i      |
| 誌謝  | ii     |
| 摘要  | v      |
| Abstract  | vii    |
| 目錄  | x      |
| 圖目錄   | xiv    |
| 表目錄   | xvi    |
| 第一章 緒論  | - 1 -  |
| 1.1 研究背景與動機   | - 1 -  |
| 第二章 文獻回顧與實驗設計   | - 2 -  |
| 2.1 生產環氧丙烷方法  | - 4 -  |
| 2.1.1 氯醇法   | - 4 -  |
| 2.1.2 共氧化法  | - 5 -  |
| 2.1.3 CHPO (Cumene hydroperoxide)法                    | - 7 -  |
| 2.1.4 HPPO (Hydrogen peroxide propylene oxide)法       | - 9 -  |
| 2.1.5 In-Situ Generated Hydroperoxide Method          | - 10 - |
| 2.1.6 直接氣相氧化法 (Direct gas oxidation)                  | - 11 - |
| 2.2 直接氣相氧化法所使用氣體和觸媒之整理                                | - 14 - |
| 2.3 以 O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> 混合氣體和奈米金觸媒生產環氧丙烷 | - 15 - |
| 2.3.1 丙烯轉化率   | - 16 - |
| 2.3.2 環氧丙烷選擇率   | - 17 - |
| 2.3.3 氫氣使用效率  | - 17 - |
| 2.3.4 最有活性的金粒子大小                                      | - 18 - |
| 2.4 研究構想與設計   | - 19 - |

|       |   |        |
|-------|---|--------|
| 第三章   | 實驗與鑑定方法 .....   | - 21 - |
| 3.1   | 實驗藥品與器材 .....   | - 21 - |
| 3.1.1 | 實驗藥品 .....  | - 21 - |
| 3.1.2 | 反應氣體 .....  | - 22 - |
| 3.1.3 | 實驗器材 .....  | - 22 - |
| 3.2   | 金觸媒製備程序 .....   | - 23 - |
| 3.2.1 | 以水熱法製備 TS-1 擔體 .....  | - 23 - |
| 3.2.2 | 製備較小顆粒 TS-1 擔體 .....  | - 24 - |
| 3.2.3 | 熱硝酸預處理 .....  | - 24 - |
| 3.2.4 | 加入 Tween 80 程序 .....  | - 25 - |
| 3.2.5 | 有熱硝酸預處理及加入 Tween 80 程序 .....  | - 26 - |
| 3.2.6 | 擔載金程序 .....   | - 26 - |
| 3.3   | 觸媒鑑定 .....  | - 27 - |
| 3.3.1 | 原子吸收光譜分析 (Atomic Absorption Spectroscopy, AA) .....                         | - 27 - |
| 3.3.2 | 感應耦合電漿質譜分析 (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, ICP) .....        | - 28 - |
| 3.3.3 | 化學分析影像能譜分析 (Electron Spectroscopy for chemical Analysis System, ESCA) ..... | - 28 - |
| 3.3.4 | X 光粉末繞射分析 (X-ray Powder Diffraction, XRD) .....                             | - 29 - |
| 3.3.5 | 比表面積與孔隙量測(BET measurement) .....  | - 30 - |
| 3.3.6 | 霍式轉換紅外光譜分析 (Fourier-Transform Infrared Spectrometer, FTIR) .....            | - 30 - |
| 3.3.7 | 紫外光/可見光光譜分析 (UV/VIS Spectrophotometer, UV) .....                            | - 31 - |
| 3.3.8 | 動態光散射粒徑分析(Particle Size Analyzer, Nano-ZS) .....                            | - 31 - |
| 3.3.9 | 靜態雷射光繞射粒徑分析分析 (Particle Size Analyzer by Static                             |        |

|        |   |        |
|--------|---|--------|
|        | Light Scattering Method) .....                    | - 31 - |
| 3.3.10 | 水銀測孔分析 (Mercury porosimeter).....                 | - 32 - |
| 3.3.11 | 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)..... | - 32 - |
| 3.4    | 觸媒活性測試 .....                                      | - 33 - |
| 第四章    | 結果與討論 .....                                       | - 35 - |
| 4.1    | Au/TS-1 觸媒基本活性之探討 .....                           | - 35 - |
| 4.1.1  | 不同金擔載量對 Au/TS-1 活性之影響 .....                       | - 35 - |
| 4.1.2  | 不同 GHSV 對 Au/TS-1 活性之影響 .....                     | - 37 - |
| 4.1.3  | 比較不同金擔載量下的金粒子活性 .....                             | - 39 - |
| 4.2    | 小顆粒 TS-1 (TS-1-2T)其基本性質鑑定與反應活性測試.....             | - 41 - |
| 4.2.1  | SEM 和 Nano-ZS 分析結果 .....                          | - 41 - |
| 4.2.2  | XRD 分析結果.....                                     | - 42 - |
| 4.2.3  | BET 分析結果.....                                     | - 43 - |
| 4.2.4  | FT-IR 分析結果.....                                   | - 45 - |
| 4.2.5  | ICP 和 XPS 分析結果.....                               | - 47 - |
| 4.2.6  | UV-Vis 分析結果 .....                                 | - 47 - |
| 4.2.7  | Au/TS-1 和 Au/TS-1-2T 反應活性之比較 .....                | - 48 - |
| 4.3    | 使用硝酸預處理之探討 .....                                  | - 51 - |
| 4.3.1  | UV-Vis 分析結果 .....                                 | - 51 - |
| 4.3.2  | ICP 和 XPS 分析結果.....                               | - 52 - |
| 4.3.3  | XRD 分析結果.....                                     | - 53 - |
| 4.3.4  | FT-IR 分析結果.....                                   | - 54 - |
| 4.3.5  | BET 分析結果.....                                     | - 55 - |
| 4.3.6  | SEM 分析結果 .....                                    | - 56 - |
| 4.3.7  | 硝酸預處理對觸媒反應活性之影響 .....                             | - 57 - |

|       |                               |        |
|-------|-------------------------------|--------|
| 4.4   | 添加 Tween80 介面活性劑之探討.....      | - 61 - |
| 4.4.1 | DTA 分析結果.....                 | - 62 - |
| 4.4.2 | BET 分析結果.....                 | - 64 - |
| 4.4.3 | SEM 結果.....                   | - 66 - |
| 4.4.4 | Mercury porosimeter 分析結果..... | - 67 - |
| 4.4.5 | LS230 分析結果.....               | - 69 - |
| 4.4.6 | 添加 Tween80 對觸媒反應活性之影響.....    | - 72 - |
| 第五章   | 結論.....                       | - 76 - |
| 第六章   | 參考文獻.....                     | - 78 - |



## 圖目錄



|        |   |      |
|--------|---|------|
| 圖 2-1  | 生產 PO 之各研究方法進展.....   | 3 -  |
| 圖 2-2  | 氯醇法製造流程[10].....  | 4 -  |
| 圖 2-3  | 共氧化法製造流程[10].....   | 5 -  |
| 圖 2-4  | CHPO 方法製造流程[10].....  | 7 -  |
| 圖 2-5  | TS-1 觸媒和 Sumitomo 公司觸媒在 CHPO 法上催化活性的比較[8].....                                | 9 -  |
| 圖 2-6  | HPPO 方法製造流程[10].....  | 10 - |
| 圖 2-7  | In-Situ Generated Hydroperoxide 製造流程[21].....                                 | 11 - |
| 圖 2-8  | 直接氣相氧化法製造流程 (使用 O <sub>2</sub> 和 H <sub>2</sub> ) [27, 28].....               | 12 - |
| 圖 2-9  | 直接氣相氧化法製造流程 (只使用 O <sub>2</sub> )[27, 28].....                                | 12 - |
| 圖 2-10 | 丙烯分子各個化學鍵的鍵結能和氧化的三個主要路徑[37].....  | 14 - |
| 圖 2-11 | 金顆粒大小和鹼處理影響進行環氧化反應或氫化反應的示意圖[72]..   | 17 - |
| 圖 3-1  | 反應測試系統設置圖.....  | 34 - |
| 圖 4-1  | Au/TS-1 在不同金擔載量下的轉化率、選擇率和產率.....  | 36 - |
| 圖 4-2  | Au/TS-1 在不同金擔載量的 H <sub>2</sub> 、O <sub>2</sub> 轉化率和 H <sub>2</sub> 使用效率..... | 36 - |
| 圖 4-3  | 0.2 Au/TS-1 觸媒在不同 Space time 下轉化率和選擇率的變化.....                                 | 38 - |
| 圖 4-4  | 0.2 Au/TS-1 觸媒在不同 Space time 下各產物的產率變化.....                                   | 38 - |
| 圖 4-5  | 比較不同金擔載量 Au/TS-1 觸媒的 PO 選擇率高低.....  | 40 - |
| 圖 4-6  | Au/TS-1 觸媒在不同金擔載量下各產物的選擇率變化.....  | 40 - |
| 圖 4-7  | TS-1 和 TS-1-2T 的 SEM 結果.....  | 42 - |
| 圖 4-8  | TS-1 和 TS-1-2T 的 XRD 分析圖譜.....  | 43 - |
| 圖 4-9  | TS-1 和 TS-1-2T 的氮氣等溫吸脫附曲線.....  | 44 - |
| 圖 4-10 | TS-1 和 TS-1-2T 的孔洞大小分布.....   | 44 - |
| 圖 4-11 | TS-1 和 TS-1-2T 的 FT-IR 分析圖譜 (Wavelength = 350~4000 cm <sup>-1</sup> )..       | 46 - |
| 圖 4-12 | TS-1 和 TS-1-2T 的 FT-IR 分析圖譜 (Wavelength = 350~1600 cm <sup>-1</sup> )..       | 46 - |

|        |   |      |
|--------|---|------|
| 圖 4-13 | TS-1 和 TS-1-2T 的 UV 分析圖譜 .....                        | 48 - |
| 圖 4-14 | TS-1 和 TS-1-2T 的 PO 選擇率比較 .....                       | 50 - |
| 圖 4-15 | TS-1 和 TS-1-2T 經硝酸預處理前後的 UV-Vis 分析圖譜 .....            | 52 - |
| 圖 4-16 | TS-1 和 TS-1-2T 經硝酸處理前後的 XRD 分析圖譜 .....                | 54 - |
| 圖 4-17 | TS-1 和 TS-1-2T 經硝酸處理前後的 FT-IR 分析圖譜 .....              | 55 - |
| 圖 4-18 | TS-1 和 TS-1-2T 經硝酸處理後的 SEM 結果 .....                   | 56 - |
| 圖 4-19 | TS-1 和 TS-1-2T 經硝酸處理後的 PO 選擇率比較 .....                 | 59 - |
| 圖 4-20 | TS-1-2T-HNO <sub>3</sub> 減少 GHSV 後的 PO 選擇率比較 .....    | 60 - |
| 圖 4-21 | TS-1-T123 的 DTA 分析結果 .....                            | 63 - |
| 圖 4-22 | TS-1-2T-T123 的 DTA 分析結果 .....                         | 63 - |
| 圖 4-23 | 加入 Tween 80 前後的氮氣等溫吸脫附曲線 .....                        | 64 - |
| 圖 4-24 | 加入 Tween 80 前後的孔洞大小分布 (0~100 nm) .....                | 65 - |
| 圖 4-25 | 加入 Tween 80 前後的孔洞大小分布 (0~10 nm) .....                 | 65 - |
| 圖 4-26 | TS-1 加入 Tween 80 後的 SEM 結果 .....                      | 67 - |
| 圖 4-27 | TS-1 添加 Tween 80 前後的 Mercury porosimeter 分析結果 .....   | 68 - |
| 圖 4-28 | TS-1 加入 Tween80 前後的孔洞大小分布 (Mercury porosimeter) ..... | 68 - |
| 圖 4-29 | TS-1-HNO <sub>3</sub> 的 LS230 分析結果 .....              | 69 - |
| 圖 4-30 | TS-1-HNO <sub>3</sub> -T41 的 LS230 分析結果 .....         | 70 - |
| 圖 4-31 | TS-1-HNO <sub>3</sub> -T123 的 LS230 分析結果 .....        | 70 - |
| 圖 4-32 | TS-1-2T 的 LS230 分析結果 .....                            | 71 - |
| 圖 4-33 | TS-1-2T-T41 的 LS230 分析結果 .....                        | 71 - |
| 圖 4-34 | TS-1-2T-T123 的 LS230 分析結果 .....                       | 72 - |
| 圖 4-35 | 觸媒添加 Tween 80 前後的 PO 選擇率比較 .....                      | 73 - |
| 圖 4-36 | TS-1 添加 Tween 80 後的 UV-Vis 分析結果 .....                 | 74 - |



## 表目錄



|        |   |      |
|--------|---|------|
| 表 2-1  | PO 製造方法之優缺點比較.....  | 3 -  |
| 表 2-2  | 以 O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> 氣體為氧化劑並使用金觸媒的文獻結果比較[37]..... | 16 - |
| 表 3-1  | 使用藥品列表.....   | 21 - |
| 表 3-2  | 反應氣體列表.....   | 22 - |
| 表 3-3  | 實驗器材列表.....   | 22 - |
| 表 3-4  | 水熱法製備 TS-1 程序.....  | 23 - |
| 表 3-5  | 熱硝酸預處理程序.....   | 24 - |
| 表 3-6  | 加入 Tween 80 程序.....   | 25 - |
| 表 3-7  | 擔載金程序.....  | 26 - |
| 表 4-1  | Nano-ZS 的分析結果.....  | 42 - |
| 表 4-2  | TS-1 和 TS-1-2T 的表面積和孔洞體積比較.....                               | 45 - |
| 表 4-3  | TS-1 和 TS-1-2T 的 Framework Ti 含量比較.....                       | 47 - |
| 表 4-4  | TS-1 和 TS-1-2T 的 ICP 及 XPS 分析結果.....                          | 47 - |
| 表 4-5  | TS-1 和 TS-1-2T 的反應結果比較.....                                   | 50 - |
| 表 4-6  | TS-1 和 TS-1-2T 經硝酸預處理前後的 ICP 和 XPS 分析結果.....                  | 53 - |
| 表 4-7  | TS-1 和 TS-1-2T 經硝酸處理前後的 Framework Ti 含量變化.....                | 55 - |
| 表 4-8  | TS-1 和 TS-1-2T 經硝酸處理前後的表面積和孔洞體積變化.....                        | 56 - |
| 表 4-9  | TS-1 和 TS-1-2T 經硝酸處理前後的反應結果比較.....                            | 59 - |
| 表 4-10 | TS-1-2T-HNO <sub>3</sub> 減少 GHSV 後的反應結果.....                  | 61 - |
| 表 4-11 | 加入 Tween 80 前後的表面積和孔洞體積比較.....                                | 66 - |
| 表 4-12 | 觸媒添加 Tween 80 前後的反應結果整理.....                                  | 74 - |

# 第一章 緒論



## 1.1 研究背景與動機

環氧丙烷 (propylene oxide)在化學工業上是重要的中間產物，主要的用途(95%以上)是用來製造各種衍生物，最主要是製造聚醚多元醇 (Polyether polyols)，約占環氧丙烷總量的 60~70%，第二大用途為製造丙二醇 (Propene glycol)，約占總量的 20%，第三則是製造丙二醇醚 (Propene glycol ethers)，約占總量的 5%，其餘部分則是用來製造丙氧基化合物如丙醇胺和丙烯酸羥丙基酯等[1, 2]。

聚醚多元醇主要可用於泡沫塑料、家用和工業用的清潔劑、表面活性劑、油漆、膠黏劑、紡織品、消泡劑、化妝品、金屬加工中的潤滑劑、轉送液和汽車的煞車液等；而丙二醇可做不飽和樹脂的原料、醫藥和化妝品中的濕潤劑、轉熱液、防凍液以及飛機去冰劑等用途；丙二醇醚則可以做油漆的溶劑和偶聯劑，也可用於生產塗料、油墨、樹脂和淨化劑；丙醇胺可用做純化天然氣的溶劑、金屬加工用液和化妝品原料。

由上述應用可了解環氧丙烷在工業及生活上的重要性，其產量在 1989 年時為 3.37 百萬噸[1]，2003 年時達到 6.7 百萬噸[3]，在 2012 年時預估將會超過 15 百萬噸[4]，因此研發各種有效製造環氧丙烷的方法是目前研究的主要目標。

在台灣方面，以前群隆公司曾使用氯醇法來生產環氧丙烷，但之後由於環境汙染等因素目前已停止生產，所以台灣目前的環氧丙烷原料都是來自於進口，尚未有自行研發的工業化製程[5]。由於了解到環氧丙烷在化學工業上的重要性，因此本研究主要嘗試改良並開發能有效生產環氧丙烷的觸媒，期望能為國內在這方面的研究上貢獻一些成果，有朝一日台灣也能有自行生產環氧丙烷的工業技術。

研究的開始需要先了解目前生產環氧丙烷所使用的方法有哪些，再選擇適合的方法較深入的研究，因此接下來將針對環氧丙烷的生產方法和觸媒做一些文獻回顧及探討，最後選擇一個目前適合本實驗室切入的方法及觸媒進行研究。

## 第二章 文獻回顧與實驗設計



製造環氧丙烷的原料是丙烯 (Propylene)，每年約有 10%的丙烯用於製造環氧丙烷[6]，以往工業上生產環氧丙烷最主要有兩種方法：氯醇法 (Chlorohydrin Method)以及共氧化法 (Co-oxidation Method)[6]。

最早製造環氧丙烷的方法是氯醇法，是由 Wurtz 在 1860 年發明[7]，並在 1920 年開始工業化生產[1]，但由於其使用氯氣而產生許多環境上以及設備腐蝕的問題，目前使用此方法的產量已逐年漸減少。隨後在 1960 年由美國 Halcon International 公司發明了共氧化法並已工業化生產，其製程不需使用氯氣，改善了氯醇法對環境影響的缺點，不過共氧化法會產生大量副產物，使得分離設備成本大幅增加。

至目前為止，全世界生產 PO 的主要方法為共氧化法[8, 9]，氯醇法工廠數量雖已日漸減少，但在開發中國家仍有相當的產量[1]。

因為發現氯醇法和共氧化法的缺點，且隨著環保意識的抬頭、設備和操作成本的考量，發明更有效率、副產物少、成本低且環保的製造方法和觸媒成了近十年來研究的主要目標。

目前在綠色環保的新製程部分有幾種方法已被研究出[8]，有使用雙氧水 ( $H_2O_2$ )做氧化劑的 HPPO (Hydrogen peroxide propylene oxide)法，使用異丙苯過氧化氫 (Cumene hydroperoxide)做氧化劑的 CHPO 法，和在氣相下使用氧氣 (或加入氫氣)氧化的直接氣相氧化法，以及在液相下使用甲醇 (Methanol)或超臨界二氧化碳流體 (Compressed  $CO_2$ )為溶劑，通入氧氣和氫氣同時產生雙氧水直接氧化丙烯的 In-situ hydrogen peroxide 法。下面表 2-1 整理了氯醇法、共氧化法以及綠色新方法的優缺點來做一個簡單的比較，而圖 2-1 整理了環氧丙烷的製造方法進展。

表 2-1 PO 製造方法之優缺點比較

|   | 副產物                         | 優點   | 缺點   |
|---|-----------------------------|--|--|
| 氯醇法<br>(Cholorohydrin)  | CaCl <sub>2</sub> 、<br>二氯丙烷 | 1. 歷史悠久、技術純熟。<br>2. 技術流程短、操作彈性大。<br>3. 選擇性好、回收率高。<br>4. 生產較安全。<br>5. 丙烯純度要求不高。 | 1. 設備易腐蝕。<br>2. 廢水、廢渣量大。<br>3. 氯氣消耗多。<br>4. 副產物廉價。<br>5. 含氯副產物多，有毒性且會腐蝕設備。 |
| 共氧化法<br>(Co-oxidation)  | 異丁醇、<br>苯乙烯                 | 1. 廢水量少。<br>2. 副產物經濟價值高。<br>3. 設備無腐蝕缺點。  | 1. 廢水處理困難。<br>2. 技術流程長。<br>3. 原料品種多。<br>4. 丙烯純度要求高。<br>5. 生產大量副產物。         |
| 綠色新方法<br>(含 HPPO 法、CHPO<br>法、直接氣相氧化法<br>和 in-situ generated<br>法) | 水                           | 1. 廢水、廢渣量少。<br>2. 無有害副產物的生成。<br>3. 技術流程短。                                      | 1. 工業化時間短。<br>2. 技術發展不純熟。  |

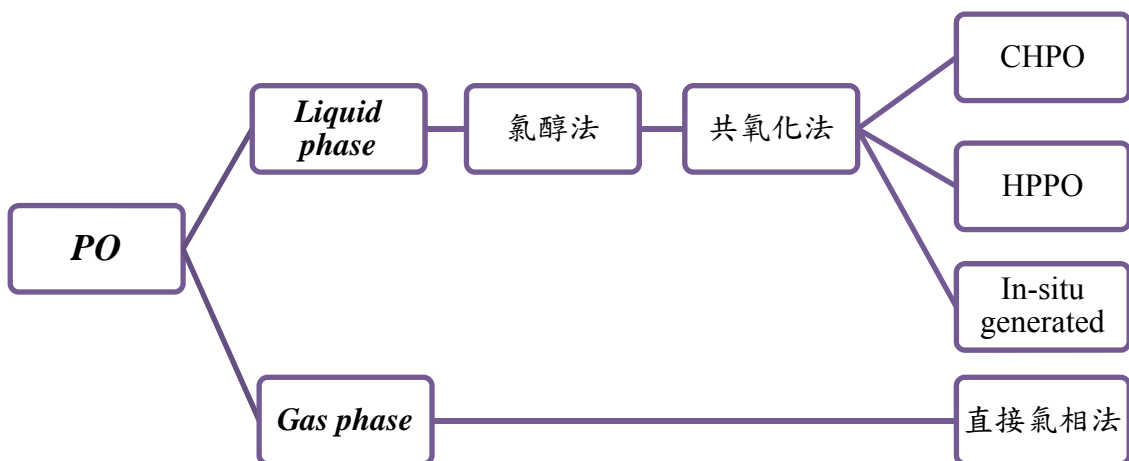


圖 2-1 生產 PO 之各研究方法進展



## 2.1 生產環氧丙烷方法

### 2.1.1 氯醇法

氯醇法原先是用來製造環氧乙烷 (Ethylene oxide)的方法，後來才被發現也可用於製造環氧丙烷[8]，其最大的製造公司是北美的 Dow Chemical 公司，基本流程主要包括有：氯醇化 (Chlorohydrin)、環氧化 (Epoxidation)、精製 (Purification)和廢水回收處理 (Effluent Wastewater Treatment)。

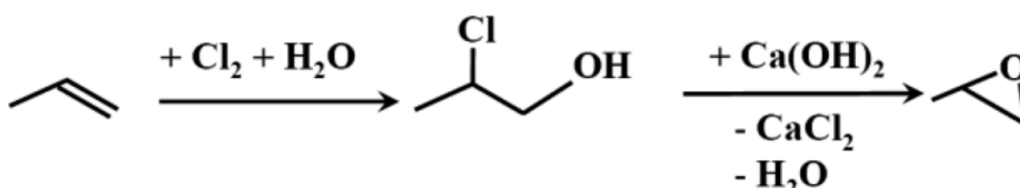


圖 2-2 氯醇法製造流程[10]

如圖 2-2 所示，第一步氯醇化反應是通入氯氣和丙烯在水中反應生成氯丙醇，隨後第二步加入氫氧化鈣 ( $\text{Ca(OH)}_2$ )進行皂化 (Saponification)和環氧化反應，皂化反應將中間生成的鹽酸 (HCl)予以中和，環氧化反應則使氯丙醇氧化生成產物環氧丙烷[1]。

精製過程使用標準的填充式或板式蒸餾來純化環氧丙烷[11]，頂部取得化學或纖維級環氧丙烷，重成分-水和二氯丙烷將在底部排放掉。而環氧化製程會產生大量鹼性廢水，使用電解池 (Electric Cell)或隔膜槽 (Membrane Cell) 來進行廢水的回收處理[1]。

由上述製程可知，氯醇法必須使用氫氧化鈣或氫氧化鈉 (NaOH)來進行皂化和環氧化反應，舉例來說，要產生 1 噸的環氧丙烷，需要 1.4 噸的氯氣和 1 噸的氫氧化鈣，會產生約 2 噸的氯化鈣副產物，且由於氯丙醇的濃度不能太高，須保持在 3-6%以避免其他含氯化合物的生成，所以需要大量的水來稀釋[8]。

因此，整個製程會產生大量的鹼溶液廢水 (含有氯化鈣或是氯化鈉)，除了需要大量的分離純化設備成本，處理廢水成本高昂，更嚴重的是，鹼溶液廢水會造

成設備的腐蝕，需要定期更換設備，且會對環境造成污染[10]，因此以往氯醇法的研究多在後續的精製和廢水處理的改善。

總結來說，就成本考量和環境保護上的觀點，氯醇法已漸不適用於工業生產，需要研究新的且不使用氯氣的環氧化製程予以取代，因此在 1960 年有了共氧化法的發明

### 2.1.2 共氧化法

此方法又稱為過氧化氫法 (Hydroperoxide)或間接氧化法，最早是由 Halcon International 公司和 Atlantic Richfield Oil 公司合作發明，於 1969 年在德州建造第一個生產工廠[1, 8]，目前是世界最主要生產 PO 的方法[9]。

此方法使用有機過氧化物來氧化丙烯以製造環氧丙烷，而稱作共氧化法的原因是由於使用的有機物原料會先經過氧化的程序生成有機過氧化物，之後再與丙烯進行環氧化反應。此方法包含了兩個主要的分支，異丁醇製程 (PO-TBA Process) 和苯乙烯製程 (PO-Styrene Process)，如下圖 2-3 所示，目前都已經有工業化的製程[1, 8, 10]，異丁醇製程主要有 Lyondell Chemical 和 Huntsman International LLC 兩家公司，苯乙烯製程則主要有 Lyondell Chemical 和 Shell Chemicals Ltd 兩家公司 [8]。

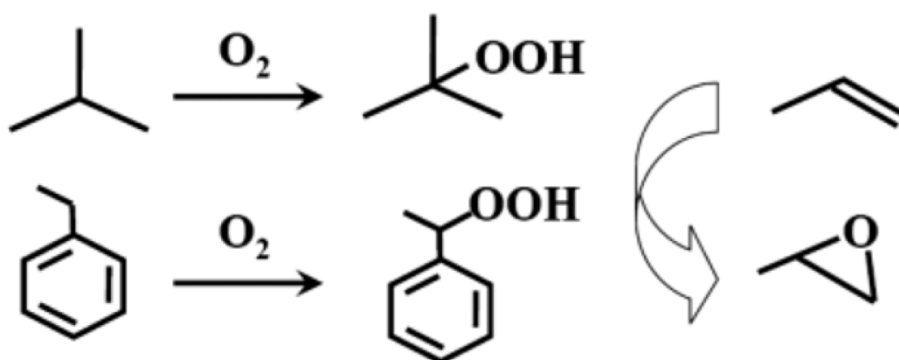


圖 2-3 共氧化法製造流程[10]

異丁醇製程即是使用異丁烷 (Isobutane)為原料，通入空氣或氧氣氧化成叔丁基過氧化氫 (TBHP, Tertiary-Butyl Hydroperoxide)，再使用觸媒和丙烯進行環氧化

反應生成環氧丙烷和副產物異丁醇 (TBA, Tertiary-Butyl Alcohol)[1, 8]。

苯乙烯製程則是使用苯乙烷 (Ethylbenzene) 做為原料，通入空氣或氧氣氧化成乙苯過氧化氫 (EBHP, Ethylbenzene Hydroperoxide)，再使用觸媒和丙烯進行環氧化反應生成環氧丙烷和副產物苯乙烯 (SM, Styrene Monomer)[1, 8]。

在環氧化反應的觸媒使用方面，主要使用的有均相鉬觸媒 (Molybdenum based homogenous catalysts) 以及異相鈦觸媒 (Ti supported silica based heterogeneous catalysts) [1, 8]。在共氧化法觸媒的研究上，國內東海大學化工系的李國禎教授曾研究出轉化率和選擇率都很高的觸媒，其團隊使用 CVD 方法，通入四氯化鈦氣體 (TiCl<sub>4</sub>) 將鈦擔載在二氧化矽 (SiO<sub>2</sub>) 擔體上做出 Ti/SiO<sub>2</sub> 觸媒，使用批次反應器 (Batch reactor)，以 TBHP 為氧化劑，轉化率和選擇率可分別達到 93% 和 95% [12]。而以 EBHP 為氧化劑的方面，李國禎教授的團隊使用 CVD 方法將鈦擔載在 MCM-41 分子篩上做出 Ti/MCM-41 觸媒，轉化率和選擇率可分別達到 96.63 % 和 96.55 % [13]。並以這部分的研究在台灣發表了專利 [14]，不過尚未有工業化的製程出現。

由製程簡述可得知，異丁醇製程和苯乙烯製程除了可製造環氧丙烷外，還分別包括了副產物異丁醇和苯乙烯。苯乙烯可以賣掉，而異丁醇可經由脫水生成異丁烯 (Isobutylene)，並再和甲醇 (Methanol) 反應生成甲基叔丁基醚 (MTBE, Methyl Tertiary Butyl Ether)，此化合物可用做汽油添加物 [8]。

共氧化法能有效改善氣醇法使用氯氣和鹼性化合物所產生環境上的污染問題，儘管如此，在整個共氧化法的經濟效益上，每生產 1 噸的環氧丙烷，就會有約 2~3 噸的副產物生成 [6, 8]，因此整個製程是否符合經濟效益基本上都掌握在副產物的市場價格上，但這些副產物的價格波動會嚴重的被市場環境影響，當生產 PO 的成本和副產物的價格不平衡時，就容易出現經濟上的問題，因此共氧化法還不能算是理想的 PO 製造方法 [8, 10]。

因此，在經濟上的考量，仍需研發其他更有經濟競爭力以及對環境無害的 PO



製造方法，以下我將針對四種目前被認為是綠色環保且有經濟競爭潛力的製造方法以及其使用的觸媒分別做文獻上的整理與討論。

### 2.1.3 CHPO (Cumene hydroperoxide)法

此方法和共氧化法類似，使用有機過氧化物來做氧化劑，不過此方法是使用異丙苯 (Cumene)做為原料，氧化生成異丙苯過氧化氫 (CHP, Cumene Hydroperoxide)來做氧化劑，和共氧化法不同的地方是，CHP 經環氧化反應後產生的副產物  $\alpha,\alpha$ -二甲基苯甲醇 (CMA,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl Benzyl Alcohol)可經由簡單的氫化程序生成異丙苯，可循環再當原料使用，因此整個製程沒有副產物的產生，因此被稱為綠色環保的方法。

此方法是由日本的 Sumitomo Chemical 公司在 2003 年研發出且發表專利[15]，並在日本千葉縣建廠，年產量 15 萬噸，隨後在 2008 年時在沙烏地阿拉伯建廠，年產量 20 萬噸[8]。

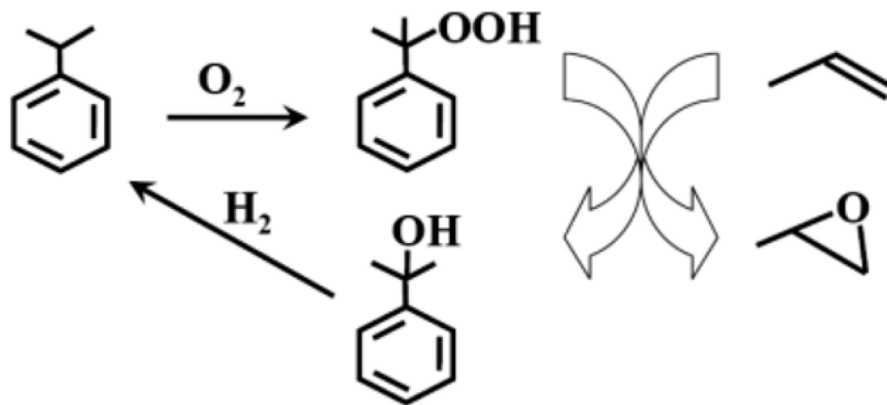
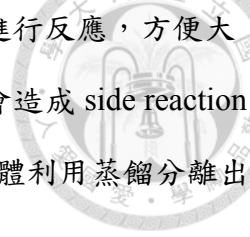


圖 2-4 CHPO 方法製造流程[10]

Sumitomo 公司研發的製程主要包含三個部分[8]：氧化、環氧化和氫化，如圖 2-4 所示。氧化程序是將異丙苯氧化成 CHP，為自發氧化反應，不需使用觸媒，只要通入空氣或是其他含氧的氣體即可，且由於 CHP 很穩定，在 75%濃度之內都很穩定[1]，所以此程序可以在快速且產量高的條件下進行。

環氧化程序是 CHP 和丙烯反應生成 PO 以及 CMA，使用 Sumitomo 公司自己





研發的鈦-矽氧化物 (Ti-Silicon oxide)觸媒，並在固定床反應器進行反應，方便大量生產，也可使用批次反應器。由於這是放熱反應，溫度提高會造成 side reaction 的發生以及 CHP 的分解，所以將觸媒分層放置，在出口收集液體利用蒸餾分離出頂部的 PO 和底部的 CMA/異丙苯。

氫化程序是將 CMA 通氫氣反應後再生成異丙苯，由於 CMA 有很高反應性，此氫化反應可以輕易的以多種金屬觸媒來催化，如鈷、鎳、鈮、銅和鋅等，反應效果最好的是銅，且幾乎無 side reaction，最後經純化分離程序即可得異丙苯。

由於氧化和氫化程序較容易進行，且產率高，而環氧化反應的部分由於 Sumitomo 公司研發的觸媒詳細製備方法並不公開，因此近年來的研究多在環氧化反應的觸媒開發上。

目前在 CHPO 法的環氧化反應上觸媒的使用金屬有研究的是鈦和鉬金屬，而由文獻[8]中得知，適用 CHPO 環氧化反應的觸媒必須含有以下三個特點：具四配位結構的鈦、中孔或大孔洞結構和疏水性的表面。

許多研究認為，四配位結構的鈦是具催化活性的部分，在矽氧化物的擔體中分散的越好，數量越多，則活性越高。

而中孔洞或大孔洞結構的需要，則是因為氧化劑 CHP 的分子較大，所以需要較大的孔洞才能發揮足夠的催化活性，若使用如 TS-1 這類的微孔洞觸媒，活性就很低，如圖 2-5 所示，TS-1 是 HPPO 方法常用的觸媒，但若用在 CHPO 方法上，可發現活性相當低，而 Sumitomo 公司所研發的中孔洞觸媒，就具有相當好的催化活性。

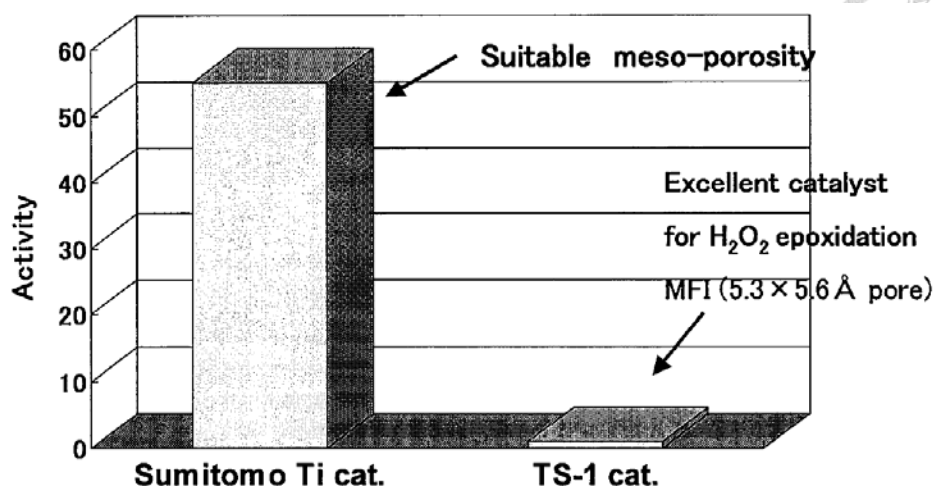


圖 2-5 TS-1 觸媒和 Sumitomo 公司觸媒在 CHPO 法上催化活性的比較[8]

疏水性的部分則是因為反應物丙烯是疏水性的氣體，在液相反應下，若觸媒表面的疏水性越好，則較易接觸到觸媒，反應活性會較好。

從整體程序來看，需注意的部分是，從 CMA 氫化回到異丙苯的程序，轉化率需要相當高，否則殘餘未反應的 CMA，會抑制環氧化反應的發生，因此若工業上操作反應時間長，會有產率下降的情形發生[15]。

總結來說，工業上分離純化副產物的過程是最耗費成本的部分，但 CHPO 方法不會產生副產物，因此 CHPO 法只需要共氧化法 1/3 的設備成本[16]，整體符合經濟效益且環保，不過操作流程較為複雜，目前工業上使用此方法的工廠不多，相關的環氧化觸媒製備技術也較少，但其發展潛力可期待。

#### 2.1.4 HPPO (Hydrogen peroxide propylene oxide)法

此方法不使用有機過氧化物來做氧化劑，取而代之的是使用雙氧水 ( $H_2O_2$ )來做氧化劑，如此環氧化反應後生成的產物只有環氧丙烷和水，對環境不會造成汙染，且製程簡單，在液相下反應產率很高。

目前工業上主要使用此方法的公司有 BASF 和 Dow Chemical 兩家合作公司 [17]，以及 Degussa 和 Headwater 兩家合作公司[18]，都已有工業化的生產製程。BASF 和 DOW chemical 公司從 2005 年<sup>[17]</sup>計畫在比利時建造生產 PO 的工廠，綜合

兩家在 HPPO 法上的技術，生產世界級規模的產量，以符合世界需求，並在 2006 年[19]與 Solvay 這家主要生產雙氧水的公司合作，直接在旁設廠生產雙氧水提供原料，在 2009 年<sup>[20]</sup>時開始營運，年生產 30 萬 噸。

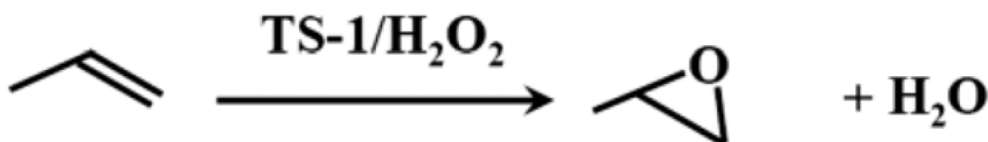


圖 2-6 HPPO 方法製造流程[10]

由圖 2-6 可知，此方法流程可一步完成，主要使用的觸媒為 TS-1，以甲醇作溶劑，產物生成環氧丙烷和水，也因為此方法製程簡單，比起以往製造 PO 的方法，可減少約 25 % 的設備成本，減少 70~80 % 的廢水量，以及減少約 35 % 能源消耗，且原料只需要使用丙烯以及雙氧水，可以容易在各地建立工廠[19]，而 TS-1 為異相觸媒，反應後容易回收再使用，但其同樣也有一些挑戰需要克服。

因此，使用 HPPO 方法來生產 PO，雖然後端製程是綠色環保且簡單，但其實在前端生產 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的製程中，會對環境造成污染，整體來說其實產生的有毒廢棄物和以往的氯醇法差不多[21]，因此若要改善 HPPO 法整體的製程，則需從製造 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的方法來研究改進。

以 HPPO 法製程簡單、產率高以及後端製程環保的優勢來說，未來發展潛力也足以期待。

### 2.1.5 In-Situ Generated Hydroperoxide Method

前面所提到的 HPPO 方法，由於其製造 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的過程成本很高且對環境有害，於是 1999 年德國 R. Meiers 和 W.F. Hölderich<sup>[22]</sup>提出了通入 H<sub>2</sub> 及 O<sub>2</sub> 直接在液相反應生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，並同時用來氧化丙烯生成環氧丙烷的方法，此方法可解決上述生產過氧化氫的缺點，選擇率也可達到 90 % 以上，不過目前研究的轉化率仍過低 (小於 10 %)，所以尚未有工業化的製程出現。

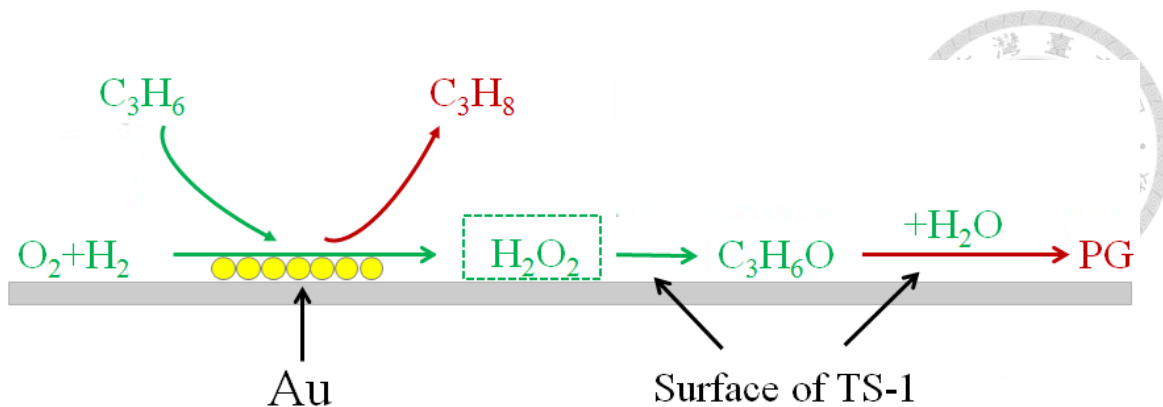


圖 2-7 In-Situ Generated Hydroperoxide 製造流程[21]

如圖 2-7 所示，In-situ 方法所使用的觸媒基本上會包含兩個部分[21]：擔載金屬和擔體，擔載金屬如使用 Pd、Pt 或 Au 等，負責催化氫氣和氧氣生成  $H_2O_2$ ；而擔體則負責催化環氧化反應使丙烯生成環氧丙烷，通常使用 TS-1 做擔體觸媒，但這樣的雙功能性觸媒也同時會造成三種 side reaction 的發生。

目前 In-situ 方法遇到最大的困難就是無法同時具有高的轉化率和選擇率，如圖 2-7 中標示了三種 side reaction，其中以丙烯生成丙烷的反應影響最大，因為直接影響到了反應物丙烯的量，連帶會影響後續環氧丙烷的產率，因此在大部分的研究上，環氧丙烷選擇率雖能超過 90%，但轉化率卻大多在 10% 以內[22, 23]，而當試圖提升轉化率時，也由於後續環氧丙烷和甲醇或是水作用的兩個 side reaction 反應機率提高，造成選擇率下降許多的情形。所以近年來的研究多在嘗試改善產率不佳的問題。

In-Situ Generated Hydroperoxide 方法可有效的改善因為製造  $H_2O_2$  而對環境有害的缺點，同樣的產物只有水和環氧丙烷，整體說來是在液相反應上最理想的方法，但是目前的產率仍過低無法工業化，RCPTC 的觸媒製備也較為複雜，因此此方法仍有待研究予以突破。

### 2.1.6 直接氣相氧化法 (Direct gas oxidation)

使用異相銀 (Ag) 觸媒通入氧氣直接催化乙烯 (Ethylene) 生成環乙烷 (Ethylene oxide) 的環氧化反應已經很成熟，也已經工業化生產，每年有很大的產量

[24]，因此人們嘗試想用類似的方法在氣相下使用氧氣直接氧化丙烯來製造環氧丙烷，如此製程相當簡單，氧化劑容易取得且便宜，也不會有任何污染性的副產物形成，但因為要使氧分子解離 (Dissociation)相當困難[25]，發現到選擇率相當低，約只能達到 5 % [26]。

Haruta[27]在 1998 年發現使用 Au/TiO<sub>2</sub> 做觸媒，通入氫氣/氧氣的混合氣體來做環氧化反應可以得到超過 90 % 的選擇率，雖然轉化率只有 1-2 %，但開啟了這十年來有關在氣相下直接氧化丙烯的研究，雖然相關的文獻相當多，但目前直接氣相氧化法的產率以及觸媒穩定性仍不夠高，因此尚未有工業化的製程出現。

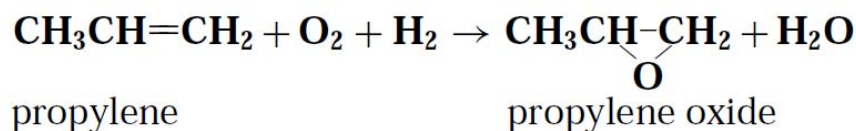


圖 2-8 直接氣相氧化法製造流程 (使用 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>) [27, 28]

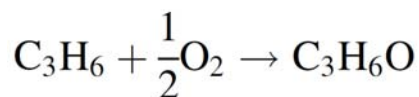



圖 2-9 直接氣相氧化法製造流程 (只使用 O<sub>2</sub>) [27, 28]

如圖 2-8 和圖 2-9 所示，此方法只需通入氧氣或是氧氣/氫氣做為氧化劑，使用合適的觸媒即可生成環氧丙烷，並且無任何副產物 (或只有水) 的生成。

在直接氣相氧化法上，最大的困難就是由於丙烯具有丙烯基的氫原子，其容易和氧氣進行燃燒反應造成丙烯的轉化率和環氧丙烷的選擇率很低[24, 29]，此外，在氣相下反應觸媒的穩定性不好活性容易衰退，以及氫氣的使用效率低[30]，這幾點是目前直接氣相氧化法上的主要困難，而目前常研究使用的金屬觸媒包括有 Ag、Au、Cu 和 Ti。

在使用氧氣做氧化劑的研究上，Tatsumi[31]使用含浸法製備了 Ti-MCM-41、



Ti-MWW 和 TS-1 做觸媒，並研究了不同的變因發現 Ti-MCM-41 和 Ti-MWW 比 TS-1 適合做此方法的觸媒，且可使用硝酸鹽 (Nitrate) 做添加物可有效的提升 PO 的產率，因此 Tatsumi 認為硝酸鹽和 Ti 之間存在著協同機制 (Synergetic Mechanism) 和 PO 的形成有關，其最好的轉化率和選擇率分別為 0.036 % 和 31 %；Jin[25] 使用含浸法製備 Cu-OH-Cl-TiO<sub>2</sub> 觸媒，發現當 CuCl 和 TiO<sub>2</sub> 的莫耳比為 1：4，且反應溫度為 500K 時，可達到最高的轉化率和選擇率分別為 4.8 % 和 38.9 %；Seubsai[28] 製備了多種不同奈米金屬粒子互相組合的觸媒，並在不同擔體上做測試，發現使用 SiO<sub>2</sub> 作擔體，Cr、Mn、Cu、Ru、Pd、Ag、Sn 和 Ir 等金屬都具有製造 PO 的潛力，而其中又以 Cu-on-Mn/SiO<sub>2</sub> 這樣的雙金屬組成產率最佳，轉化率和選擇率可分別達到 1 % 和 22 %。

而在使用氫氣/氧氣混合氣體做氧化劑的研究上，Taylor[32] 研究在水熱法製備 TS-1 的過程中加入 Carbon pearls，使 TS-1 的結構出現缺陷，再製備成 Au/TS-1 觸媒，發現雖然觸媒中含有很多八配位形式的 Ti (Octahedral Titanium)，但其選擇率卻有明顯的上升，表示這種製備方法可以避免八配位的 Ti 和表面的活性位置作用，影響活性，其研究轉化率和選擇率可分別達到 2.9 % 和 94 %；Lee[33] 使用沉澱沉積法製備 Au/TS-1 觸媒，發現當 Au 的載附量大於 0.2 wt% 時，也代表 Au 的 Sintering 增加時，適合做催化一氧化碳的氧化反應，而當載附量小於 0.2 wt%，則適合催化環氧化反應生成 PO，這樣相反的趨勢表示在此兩種不同反應下，催化的活性位置也不同。

這十年內在直接氣相氧化法的研究文獻相當多，可看出此方法受重視的程度，雖然目前的產率還不夠高，但有朝一日若研究能突破，直接氣相氧化法會是生產環氧丙烷最理想的方法。

在探討了各個生產環氧丙烷的方法後，我們了解到目前在液相反應的研究上已漸趨成熟並且已有工業化的製程 (CHPO 法和 HPPO 法)，而直接氣相氧化法則還正待突破中，且反應流程較為簡單一步可完成，因此本實驗室以直接氣相氧化



法為目標進行生產環氧丙烷的研究。

## 2.2 直接氣相氧化法所使用氣體和觸媒之整理

直接氣相氧化法目前常使用的氣體有  $N_2O$ 、 $O_2$  及  $H_2/O_2$  混合氣體：

- $N_2O$  是 nylon66 製程的副產物，為一會嚴重造成溫室效應的氣體，而使用  $N_2O$  生產環氧丙烷常用的是含鐵的觸媒[34-36]。
- $O_2$  在大氣中的含量高，比起其他氣體較為豐富，但使用  $O_2$  生產環氧丙烷最大的困難是難以控制反應的方向，如圖 2-10 所示， $O_2$  分子的鍵結能為  $497 \text{ kJmol}^{-1}$ [37]，比丙烯分子的鍵結能要來得高，如圖 2-10 所示，因此若要使用  $O_2$  進行環氧化反應，需要提供大量的能量使  $O_2$  產生  $O^\cdot$  去攻擊丙烯分子，但如圖 2-10 烯丙基的鍵結能最低，因此  $O^\cdot$  會優先攻擊此鍵結進而產生 Acrolein，使得環氧丙烷的選擇率下降，因此在使用  $O_2$  為氧化劑的研究中，環氧丙烷的選擇率常低於 50%[38]，此反應常用的觸媒包括有 Cu[39-41]、Au[38, 42, 43] 和 Ag[44-46]。

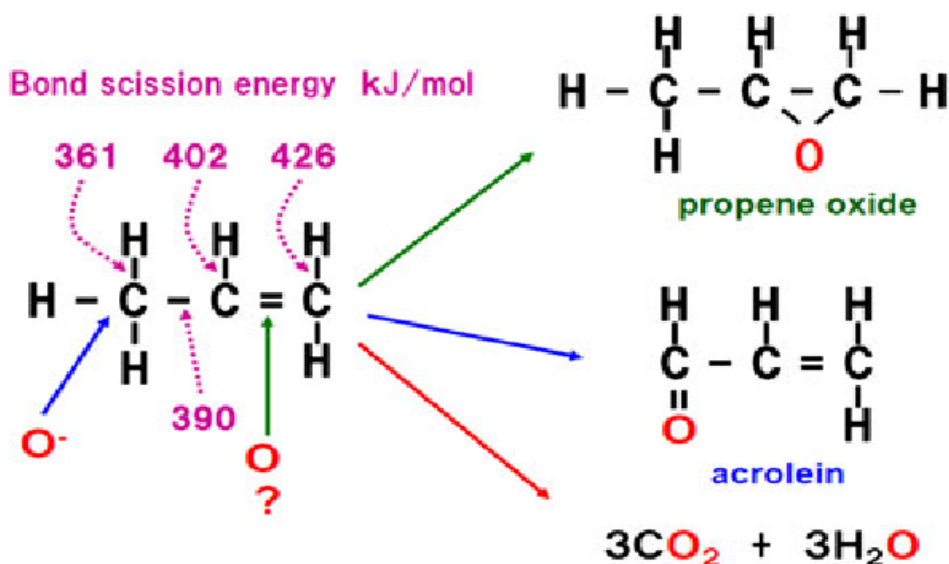


圖 2-10 丙烯分子各個化學鍵的鍵結能和氧化的三個主要路徑[37]

- 而若添加了另一氣體如  $H_2$ ，使用此  $O_2/H_2$  混合氣體進行環氧化反應就只需要

很少的能量  $5.9\text{kJmol}^{-1}$ <sup>[38]</sup> 就能讓  $\text{O}_2$  鍵結斷裂，並且能使得環氧丙烷的選擇率增加，在此反應上常用的觸媒有 Ag[47-50]和 Au[27, 33, 51-53]。

而由以上的比較，我們認為使用  $\text{O}_2/\text{H}_2$  混合氣體來進行環氧化反應是在直接氣相氧化法中較有可能成功達到產率提升的方法。而由於本實驗室過去曾將奈米金擔載於多種擔體，如沸石、二氧化鈦 ( $\text{TiO}_2$ )和二氧化鈰 ( $\text{CeO}_2$ )等，研究在一氧化碳之氧化反應的活性[54-57]，在金觸媒這塊領域奠定了一些基礎和技術，因此我們認為可以嘗試使用金觸媒來做生產環氧丙烷的研究。

而接下來將針對使用  $\text{O}_2/\text{H}_2$  氣體和金觸媒來生產環氧丙烷做更深入的文獻整理，以期了解在這個領域中目前金觸媒發展的情形以及需要突破的問題，最後再討論出適合切入研究的方向。

### 2.3 以 $\text{O}_2/\text{H}_2$ 混合氣體和奈米金觸媒生產環氧丙烷

Hayashi 和 Haruta[27]最早在 1998 年發現了使用 Au/ $\text{TiO}_2$  觸媒，在通入  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2$  的環境下可以獲得 90%以上的環氧丙烷選擇率，雖然轉化率只有 1~2%，但開啟接下來一系列使用金觸媒以及  $\text{O}_2/\text{H}_2$  混合氣體做為氧化劑的研究。

在這十年的研究中，主要有許多含鈦 (Ti)的材料被開發出來做為擔體，例如二氧化鈦 ( $\text{TiO}_2$ )[27, 58, 59]、中孔洞的鈦矽酸鹽 (mesoporous titanosilicates, Ti-SiO<sub>2</sub>)[60-64]以及微孔洞的鈦矽酸鹽 (microporous titanosilicalites, TS-1, TS-2, T-Beta)[65-69]，主要的研究結果如表 2-2 所示。

而主要用來判斷觸媒好壞的因素有三個：丙烯轉化率、環氧丙烷選擇率和氫氣使用效率，而另外許多文獻在研究主要具有活性的金粒子的大小為何，以下將分別對這四點做一些文獻整理及探討。



表 2-2 以 O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 氣體為氧化劑並使用金觸媒的文獻結果比較[37]

| Catalyst                      | Method of preparation, metal loading (wt%) | Reaction temp. (°C) | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> /carrier, SV (mL g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> conv. (%) | PO selectivity (%) | PO STY g <sub>PO</sub> kg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> |
|-------------------------------|--|---------------------|---|---|--------------------|--|
| Au/TiO <sub>2</sub> (anatase) | DP, 1.0                                    | 50                  | 10/10/10/70, 4000   | 1.1                                     | >99                | 12   |
| Au/Ti-SiO <sub>2</sub>        | DP, 0.30                                   | 150                 | 10/10/10/70, 4000   | 8.5                                     | 91                 | 80   |
| Au/Ti-MCM-48                  | LG, 0.40                                   | 150                 | 10/10/10/70, 4000   | 1.5                                     | 94                 | 15   |
| Au/TS-1                       | DP, 0.081                                  | 200                 | 10/10/10/70, 7000   | 10                                      | 76                 | 134  |
| Au/alkali-treated TS-1        | SG, 0.25                                   | 200                 | 10/10/10/70, 8000   | 8.8                                     | 82                 | 137  |

DP deposition-precipitation; LG liquid grafting; SG solid grinding; SV space velocity  
Pressure of the reactant feed was 0.1 MPa

### 2.3.1 丙烯轉化率

在上述使用 Au/TiO<sub>2</sub> 為觸媒的研究結果中，雖然選擇率可以超過 90%，但轉化率在 1% 左右，導致產率仍不夠高。為了要提升轉化率，將反應溫度從 50 °C 提升到 90 °C 時，發現選擇率剩下 20%，而轉化率也降低成 0.3% [27]，因為環氧丙烷生成後再進行了燃燒反應生成二氧化碳和水，因此環氧丙烷的選擇率很低。

但有趣的是，若將 Ti 活性位置以 SiO<sub>2</sub> 隔離開來，如 Ti-SiO<sub>2</sub> [70] 和 TS-1 [65]，就可以有效的避免燃燒反應的發生，並且在超過 160 °C 以上的溫度還能維持 80% 以上的環氧丙烷選擇率 [71]，在如此高的溫度下，更可以提升丙烯的轉化率從 2.5% 到 9.8% [61, 63]。

除了溫度之外，會影響轉化率的因素還有金的擔載量以及擔體種類。若是使用 TS-1 為擔體，在高溫 200 °C 且較低的金擔載量 0.05 wt% 的情況下，可以獲得最高的選擇率 80% 和轉化率 8.8%。但若是使用 Ti-SiO<sub>2</sub> 為擔體，反而是在較低的溫度 160 °C 和較高的金擔載量 0.4 wt% 能獲得最高的選擇率 90% 和轉化率 9.8% [61, 63, 65, 71]。因此影響丙烯轉化率的因素同時受到至少三個因素影響。



### 2.3.2 環氧丙烷選擇率

在丙烯的環氧化反應中主要有三條路徑：氧化生成環氧丙烷，氧化生成二氧化碳和副產物如乙醛 (Ethanal)、丙醛 (Propanal)、丙烯醛 (Acrolein) 和丙酮 (Acetone)，氫化生成丙烷。若反應趨向後面兩個方向，環氧丙烷的選擇率就會較低。而研究發現，金粒子的顆粒大小會強烈的影響反應往哪個方向進行，如圖 2-11 所示，唯有 2~5 nm 大小的金顆粒才會趨向進行環氧化反應，大於 5 nm 或小於 2 nm 都會趨向進行氫化反應[72]，

另一個影響選擇率的因素是擔體表面的酸性位置，若擔體表面的酸性位置較多，例如 Si-OH 和 Ti-OH，會催化環氧丙烷進行開環反應生成丙醛和丙酮，降低選擇率。因此如何中和擔體表面的酸性位置是許多研究的目標，例如添加一些鹼性反應物如 NaOH，可以有效的避免開環反應的發生，在鹼性處理後的反應結果裡丙烯醛的含量都相當低甚至可以忽略，因此可提升環氧丙烷選擇率[53, 73, 74]。

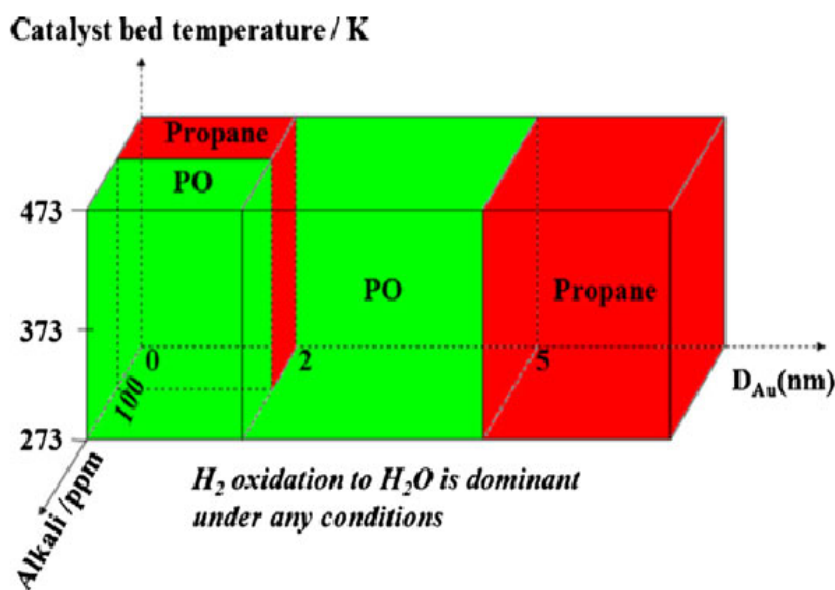


圖 2-11 金顆粒大小和鹼處理影響進行環氧化反應或氫化反應的示意圖[72]

### 2.3.3 氫氣使用效率

在工業應用上，氫氣的使用效率對於經濟效益來說是相當重要的因素，因為氫氣的價格較昂貴，因此目前許多研究的目標是將氫氣使用效率提升至 50% 以上，

才能應用至工業化生產。而目前研究發現有四個因素會影響氫氣的使用效率：擔體的表面性質、擔體的孔洞大小、奈米金顆粒大小和金活性位置的分布密度。

在擔體的表面性質部分，是親水性或是疏水性會對氫氣的使用效率影響很大。例如在相同的擔體孔洞大小、表面積、金擔載量和金顆粒分布下，疏水性的 Au/Ti-HMM 有較高的氫氣使用效率 31%，比起親水性的 Au/Ti-MCM-41 和 Au/Ti-MCM-48 的氫氣使用效率 13% 和 12% 來說要高得多，因此很明顯的疏水性的擔體有較高的氫氣使用效率，可能的原因是疏水性的擔體可以避免  $H_2O_2$  在奈米金顆粒移動到 Ti 活性位置上時分解[61]。

在擔體的孔洞大小部分，研究顯示有 10 nm 孔洞大小的觸媒 Au/Ti-TUD-1 有較高的氫氣使用效率 33%，而 3 nm 孔洞大小的觸媒 Au/Ti-MCM-48 則只有 8.9%，因此有較大孔洞的擔體材料有較高的氫氣使用效率，可能的原因是  $H_2O_2$  在較大的孔洞中可以比較容易從奈米金顆粒上移動到 Ti 活性位置而避免分解[63]。

在金粒子的顆粒大小部分，研究發現 0.9 nm 的金粒子有較高的氫氣使用效率 17%，而 2.5 nm 的金粒子則只有 3.8% 的氫氣使用效率，因此較小的金顆粒有較高的氫氣使用效率，可能的原因是較小的金顆粒相對的與鄰近 Ti 活性位置上的距離也較短，可以避免  $H_2O_2$  在移動的過程中分解掉[75]。

在金粒子的分布密度部分，研究發現兩個相同的觸媒 (Au/TS-1-Na1[53]) 若都具有 1.6 nm 大小的金粒子，金擔載量 0.1 wt% 的觸媒有較高的氫氣使用效率 30%，而金擔載量 0.2 wt% 的觸媒則只有 20%，由於兩個觸媒的金粒子平均大小都相同，則金擔載量 0.1 wt% 的金粒子分布密度會比 0.2 wt% 的要來得小，因此較低的金粒子分布密度會有較高的氫氣使用效率[53]。

#### 2.3.4 最有活性的金粒子大小

到目前為止，哪種大小的金粒子是最有活性的尚未有確切答案，Joshi[76, 77] 和他的研究團隊經由理論計算認為在微孔洞 (~0.55 nm) 內的金粒子群集 ( $Au_3$ ) 是最有活性的；Haruta[53, 78] 和他的研究團隊則認為在擔體外表面上 1~2 nm 大小的



金粒子群集是最有活性的；Lee 和 Delgass[79]則是認為無論金粒子在孔洞內或是表面，只要金粒子夠小（小於 1 nm）就是最有活性的部分，因此這部分的研究結果尚未有明確的結論，尚待更多的研究去證明。

## 2.4 研究構想與設計

經過了以上的文獻整理與回顧，我們了解了目前以  $O_2/H_2$  為氧化劑並使用擔載金觸媒催化丙烯生成環氧丙烷的研究成果及進展，也了解目前尚待解決的問題有哪些。由文獻整理我們知道，大部分的研究在於探討金粒子的影響以及和 Ti 活性位置之間的關係。

而我們想從另一個角度來研究，也就是擔體本身的孔徑長短對於活性的影響。由於丙烯生成環氧化反應是一個部分氧化反應，所使用的擔體大多是具有微孔或中孔的沸石，若反應的活性位置在孔洞內，理論上應該較短的孔徑會較適合這個部分氧化反應，原因是若孔徑太長，如上面文獻整理所提到的環氧丙烷會再進行開環反應生成其他副產物如丙醛和丙酮或是燃燒成二氧化碳，以這個構想為出發點，以及目前活性較好的微孔洞沸石擔體 TS-1，其顆粒大小約為 250 nm，我們計畫製備較小顆粒的 TS-1 做為擔體，小顆粒的 TS-1 理論上來說會具有較短的孔徑，應該會較適合部分氧化反應，可避免生成環氧丙烷後繼續反應成副產物。

而在這個研究中將分成四個部分依序做探討，首先在製備小顆粒的 TS-1 之前，我們必須要先了解 Au/TS-1 的基本活性，才可進行之後的觸媒活性比較。由文獻整理得知金的擔載量會嚴重的影響觸媒的活性，因此在第一個部分裡會研究在不同的金擔載量下，Au/TS-1 的活性變化，以較高活性的金擔載量範圍做為標準，之後所製備的小顆粒的 TS-1 的金擔載量也控制在此範圍內，即可和 TS-1 做比較。此外，由於不同觸媒其轉化率都不會完全相同，因此無法直接比較選擇率的高低，所以在第一個部份裡也研究了不同 GHSV (Gas Hourly Space Velocity) 下 Au/TS-1 的選擇率變化，由於不同的 GHSV 會有不同的轉化率，因此可得到 Au/TS-1 在不同轉化率下對應的選擇率，接近為一直線，在和其他觸媒做活性比較時，即可直接

從這條線來判斷相同的轉化率下，觸媒的選擇率是否比 Au/TS-1 要好。

第二個部分則會製備較小顆粒的 TS-1，並作一系列的鑑定和 TS-1 比較，分析小顆粒的 TS-1 有哪些地方和 TS-1 不同，最後做反應活性比較。

而在製備小顆粒 TS-1 時，我們也發現了其表面上有較多結構不完整的八配位 (Octahedral) 的 Ti，由文獻中我們得知這樣外結構 (extra framework) 的 Ti 可能是較無活性，甚至會降低活性的位置，因此在第三個部分裡，我們嘗試使用熱硝酸預處理來清洗掉這些外結構的 Ti，並作一系列的鑑定比較，分析經過硝酸處理後有哪些基本結構性質改變了，最後做反應活性的比較。

此外，我們也發現了在小顆粒的 TS-1 上，其顆粒和顆粒之間聚集的情形似乎較為嚴重，可能是因為小顆粒的 TS-1 其表面上 Si-OH 基較多，使得顆粒之間較容易聚在一起，這樣的聚集可能會造成外部質傳的問題，使得反應物較難接觸到觸媒，因此在第四個部分裡，我們嘗試加入介面活性劑 Tween80，期望能改善顆粒之間聚集的現象，或是增加顆粒之間的孔洞，改善外部質傳的效果。同樣的在這個部分裡會作一系列的鑑定比較，分析加入 Tween80 是否有增加孔洞或是改善聚集的情形，最後做反應活性測試。

## 第三章 實驗與鑑定方法



### 3.1 實驗藥品與器材

#### 3.1.1 實驗藥品

表 3-1 使用藥品列表

| Chemicals    |                                  | Formula   | Purity                | Source |
|--------------|----------------------------------|---|-----------------------|--------|
| Chinese name | English name                     |   |                       |        |
| 氯化金酸         | Chloroauric acid                 | $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$      | 99.5 %                | Merck  |
| 硝酸           | Nitric acid                      | $\text{HNO}_3$                                  | 65 %                  | ACROS  |
| 氫氯酸          | Hydrochloric acid                | $\text{HCl}$                                    | 37 %                  | ACROS  |
| 氫氟酸          | Hydrofluoric acid                | $\text{HF}$                                     | 48 %                  | ACROS  |
| 鈦酸正丁酯        | Titanium(IV) n-butoxide          | $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ | 99 %                  | ACROS  |
| 矽酸正乙酯        | Tetraethylorthosilicate          | $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$    | 98 %                  | ACROS  |
| 異丙醇          | Isopropanol                      | $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$                  | 99.5 %<br>(extra drv) | ACROS  |
| 乙醇           | Ethanol                          | $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$                  | 99.5 %                | Merck  |
| 四丙基氫氧化<br>胺  | Tetrapropylammonium<br>hydroxide | $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{NO}$           | 25 %                  | ACROS  |
| 聚山梨醇 80      | Tween 80                         | $\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$      |                       | ACROS  |
| 聚山梨醇 20      | Tween 20                         | $\text{C}_{58}\text{H}_{114}\text{O}_{26}$      |                       | ACROS  |
| 碳酸銫          | Cesium carbonate                 | $\text{Cs}_2\text{CO}_3$                        | 99.995 %              | ACROS  |
| 硫酸鋇          | Barium sulfate                   | $\text{BaSO}_4$                                 | 98 %                  | ACROS  |
| 溴化鉀          | Potassium bromide                | $\text{KBr}$                                    | 99 %                  | ACROS  |

### 3.1.2 反應氣體



表 3-2 反應氣體列表

| Gas          |                | Formula                       | Source | Purity |
|--------------|----------------|-------------------------------|--------|--------|
| Chinese name | English name   |                               |        |        |
| 丙烯           | Propene        | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | 豐明     | 99.99% |
| 氦氣           | Helium         | He                            | 豐明     | 99.99% |
| 氫氣           | Hydrogen       | H <sub>2</sub>                | 豐明     | 99.99% |
| 氧氣           | Oxygen         | O <sub>2</sub>                | 豐明     | 99.99% |
| 二氧化碳         | Carbon dioxide | CO <sub>2</sub>               | 豐明     | 99.99% |
| 空氣           | Air            |                               | 豐明     |        |

### 3.1.3 實驗器材

表 3-3 實驗器材列表

| Apparatus    |                          | Brand/Specification                          |
|--------------|--------------------------|--|
| Chinese name | English name             |  |
| 酸鹼度計         | pH meter                 | METTLER TOLEDO<br>InLab Routine Pro 51343054 |
| 攪拌/加熱板       | Stir/hot plate           | Corning                                      |
| 熱風烤箱         | Oven                     | ST-45, Instrument Enterprise CO.,<br>Ltd.    |
| 離心機          | Centrifuge               | DSC154, Digisystem, Taiwan                   |
| 恆溫循環水槽       | Cooling circulator       | FIRSTEK MODEL-B401D                          |
| 桌上型超音波洗淨機    | Ultrasonic Steri-Cleaner | LEO-803                                      |



### 3.2 金觸媒製備程序

Au/TS-1 觸媒的製備程序主要是參考李文聖學長的研究[33, 51, 79]，分為兩個步驟：以水熱法製備 TS-1 擔體和擔載金程序。在水熱製備出 TS-1 溶液後，再分別進行硝酸處理以及加入 Tween 80 程序，最後進行同樣的鍛燒程序以及擔載金程序，詳細的製備流程如下：

#### 3.2.1 以水熱法製備 TS-1 擔體

水熱溶液中各成分莫耳比例：

Si : Ti : TPAOH : H<sub>2</sub>O : Tween 20 : IPA

=1 : 0.01 : 0.172 : 13.36 : 0.096 : 0.878

表 3-4 水熱法製備 TS-1 程序

| 步驟 | 程序      | 內容  |
|----|---------|---|
| 1  | 水解 TEOS | 先將 Tween 20 加至去離子水中劇烈攪拌 3 分鐘，再加入 TPAOH 攪拌 3 分鐘，最後加入 TEOS 於室溫下攪拌 2 小時。                           |
| 2  | 水解 TBOT | 在密閉且通入乾空氣的乾燥手套袋中，將 TBOT 加至 IPA 中，並用鋁箔將瓶口封緊再從乾燥袋中取出，迅速將此 TBOT 溶液加至步驟 1 的溶液中，在 45 °C 下攪拌 1 小時。    |
| 3  | 水熱結晶    | 將上述攪拌後的溶液倒入鐵氟龍杯並放入 Autoclave 內，在 145 °C 下使其進行結晶 18 小時。  |
| 4  | 離心水洗    | 將水熱結晶後的溶液以 2620 rpm 的轉速離心 1 小時移除上層液，每支離心管皆裝 10 ml 的水熱溶液，離心後每管皆加入 10 ml 的去離子水攪拌水洗，再離心 1 小時移除上層水。 |
| 5  | 真空乾燥    | 將離心水洗後的下層固體放入真空烘箱，在室溫下抽真空乾燥 over night。   |
| 6  | 鍛燒處理    | 將乾燥後的固體放置坩鍋中，在鍛燒爐內以 2 °C/min 的速   |



---

率升溫至 550 °C，並持溫 16 小時，即得到 TS-1 擔體。

---

### 3.2.2 製備較小顆粒 TS-1 擔體

製備流程和 3.2.1 完全相同，唯一不同處是加入 TPAOH 的量，若將 TPAOH 增加為原本的兩倍，其他成分組成不變，即可製備出小顆粒的 TS-1，水熱溶液內組成如下：

$$\text{Si} : \text{Ti} : \text{TPAOH} : \text{H}_2\text{O} : \text{Tween 20} : \text{IPA} \\ = 1 : 0.01 : 0.344 : 13.36 : 0.096 : 0.878$$

另外一點製程程序中需注意的，在 3.2.1 的步驟 4 中，攪拌水洗後的離心時間要從 1 小時增加到 4 小時，但第一次的離心時間仍維持 1 小時，原因是小顆粒的 TS-1 在水洗後會較不易離心沉澱分離開，因此要增加水洗後的離心時間。

由於小顆粒的 TS-1 是將 TPAOH 增加兩倍所製備出的，因此命名為 TS-1-2T。

### 3.2.3 熱硝酸預處理

在水熱結晶製備出 TS-1 溶液之後，再進行熱硝酸預處理的程序，其詳細處理流程如下。

表 3-5 熱硝酸預處理程序

| 步驟 | 程序   | 內容   |
|----|------|--|
| 1  | 水熱結晶 | 製備流程和 3.2.1 的步驟 1~3 相同，製備出含 TS-1 顆粒的溶液。                    |
| 2  | 離心水洗 | 與 3.2.1 的步驟相同，得到離心水洗後的下層 TS-1 固體。                          |
| 3  | 真空乾燥 | 將離心水洗後的下層固體放入真空烘箱，在室溫下抽真空乾燥 over night。                    |
| 4  | 硝酸處理 | 將 2M 的硝酸溶液以擔體：硝酸溶液重量比=1：50 的比例和乾燥後的擔體混合，在 80 °C 下攪拌 20 小時。 |

- |   |      |  |
|---|------|--|
| 5 | 離心水洗 | 攪拌完成後將溶液以 2620 rpm 的轉速離心 1 小時移除上層硝酸溶液，加入去離子水攪拌水洗，再以相同轉速離心一小時去除上層水。 |
| 6 | 真空乾燥 | 將離心水洗後的下層固體放入真空烘箱，在室溫下抽真空乾燥 over night。                            |
| 7 | 鍛燒處理 | 將乾燥後的固體放置坩鍋中，在鍛燒爐內以 2 °C/min 的速率升溫至 550 °C，並持溫 16 小時，即得到 TS-1 擔體。  |

經過硝酸處理後的擔體分別命名為 TS-1-HNO<sub>3</sub> 和 TS-1-2T-HNO<sub>3</sub>。

### 3.2.4 加入 Tween 80 程序

在水熱結晶製備出 TS-1 溶液之後，再進行添加 Tween 80 的程序，其詳細處理流程如下。

表 3-6 加入 Tween 80 程序

| 步驟 | 程序          | 內容   |
|----|-------------|--|
| 1  | 水熱結晶        | 製備流程和 3.2.1 的步驟 1~3 相同，製備出含 TS-1 顆粒的溶液。  |
| 2  | 離心水洗        | 與 3.2.1 的步驟相同，得到離心水洗後的下層 TS-1 固體。  |
| 3  | 添加 Tween 80 | 將下層固體加至乙醇中，乙醇的重量為固體中 TEOS 重量的 10 倍，再將 Tween 80 加至乙醇溶液中，Tween 80 的重量為固體中 TEOS 重量的 0.41 和 1.23 倍，將此溶液在 30 °C 下攪拌 3 小時。 |
| 4  | 30 °C 乾燥    | 將攪拌後的溶液先在熱風烤箱中 30 °C 乾燥 4 小時，讓大部分乙醇先揮發掉，避免直接抽真空乾燥，因為太多乙醇會造成真空幫浦的負擔與損害。   |
| 5  | 真空乾燥        | 將 30 °C 乾燥後的樣品放入真空烘箱，在室溫下抽真空乾  |



燥 over night。

- 7 鍛燒處理 將乾燥後的固體放置坩鍋中，在鍛燒爐內以 2 °C/min 的速率升溫至 550 °C，並持溫 16 小時，即得到 TS-1 擔體。

有加入 Tween 80 的觸媒隨著加入量的不同分別命名為 TS-1-T41 和 TS-1-T123，表示加入的 Tween80/TEOS 的重量比分別為 0.41 和 1.23。

### 3.2.5 有熱硝酸預處理及加入 Tween 80 程序

製備同時有硝酸處理和加入 Tween 80 的擔體，我們設計的流程是先做熱硝酸處理 (和 3.2.3 步驟 1~5 相同)，離心水洗後再進行加入 Tween 80 的程序，即 3.2.4 的步驟 3~7。

不先做加入 Tween 80 再進行硝酸處理的原因是怕 Tween80 原本已經在擔體顆粒中形成微胞，將顆粒區隔開來，若在 80 °C 用硝酸處理可能會將已經建立好的結構破壞掉，失去加入 Tween 80 的效果，因此決定先做硝酸處理再加入 Tween 80。

經過硝酸處理再加入 Tween 80 的擔體命名為 TS-1-HNO<sub>3</sub>-T41、TS-1-HNO<sub>3</sub>-T123。

### 3.2.6 擔載金程序

做好擔體好再進行擔載金的程序，所有的擔體使用的擔載金程序都是相同的，其詳細流程如下。

表 3-7 擔載金程序

| 步驟 | 程序       | 內容  |
|----|----------|---|
| 1  | 前攪拌      | 取適量金母液加入 10 ml 去離子水中，再加入 0.5 g 擔體在室溫下攪拌 30 分鐘，轉速 900 rpm。(金/擔體的重量比從 0.0175~0.05，視目標擔載量而定) |
| 2  | 加入鹼調整 pH | 加入適量 Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 調整 pH，設定 Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 加入的量使       |

- 
- Cs/Au 的莫耳比為 4.5，在室溫下攪拌 5 小時，攪拌完的溶液其 pH 在 6~7 之間。
- 3 離心水洗 將攪拌後的溶液以 2620 rpm 的轉速離心 30 分鐘移除上層液，再將下層固體加至 12.5 ml 的去離子水中攪拌水洗 2 分鐘，最後再以 2620 rpm 的轉速離心 30 分鐘移除上層水。
- 4 真空乾燥 將離心水洗後的下層固體放入真空烘箱中，抽真空乾燥 over night，再研磨即得到金觸媒，而觸媒皆存放於冰箱的冷藏庫內。
- 

### 3.3 觸媒鑑定

#### 3.3.1 原子吸收光譜分析 (Atomic Absorption Spectroscopy, AA)

本研究的觸媒金元素含量以機型 AA 200 原子吸收光譜儀 (Atomic Absorption Spectroscopy, AA) 來分析，使用的氣體為乙炔 (Acetylene) 和空氣的混合氣體。

其原理是待測溶液經由霧化器霧化後，其中所含的金屬經過火焰熱能原子化，自由原子吸收由中空陰極射線管所放出之特定波長的光能量，其電子由基態躍遷至激發態。其中由於原子濃度與輻射能吸收量遵守比爾定律 (Beer's Law)，即原子濃度與吸收度成正比，可以測量其吸光度再換算出濃度。進行元素分析方法時可先在待測濃度範圍內製備 4~5 瓶濃度由稀至濃的標準液，即可做出校正曲線，待測物樣品濃度即可藉校正曲線中吸收度與濃度的關係，得到待測物品的濃度。標準液及待測樣品溶液配置方法如下：

##### - 金元素分析：

本機型的 Au 光源測量濃度範圍為 0.33 ppm ~15 ppm，將購入的金標準液 (1000 ppm) 以去離子水稀釋，使標準液的金濃度範圍在待測濃度範圍內，本研究將金標準液稀釋成四種濃度 (0.6 ppm、1 ppm、2 ppm 和 4

ppm)。而在樣品溶液的製備方面，將金觸媒粉末 0.05 g 加入 0.25 g 王水和 0.25 g HF 中使之溶解，再加入 10 g 去離子水配成待測溶液，並將此待測溶液稀釋成四個不同濃度做 AA 分析。

使用 AA 做分析時，需先以四種濃度的標準樣品做「濃度對吸收度」的校正曲線，確定校正曲線的 R-square 值大於 0.995 後才可繼續進行待測樣品的分析。測量出樣品溶液的吸收度後，藉由校正曲線內插反推出樣品濃度，為求量測結果精準以及確定樣品和儀器的穩定性，每個待測樣品溶液皆會測量 5 次並取其平均值。

### 3.3.2 感應耦合電漿質譜分析 (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, ICP)

由於 AA 所使用的氣體為乙炔，無法分析 Ti 和 Si 的含量，因此本研究將配製好的樣品溶液送至清大貴儀中心的感應耦合電漿質譜分析儀(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, ICP)做 Ti 和 Si 的含量分析，機型型號為 SCIEX ELAN 5000。

其原理是先將樣品溶液經由霧化器霧化，進入感應耦合電漿中，霧化樣品在高能電漿中氯化，原子進而游離化；當離子化離子受到更高溫度游離化時，離子在激發狀態不穩定之情況下必回到基態離子能階；在此過程中所有元素皆有其特定之光譜線且離子濃度越高其光強度越強，再利用電子倍增器或固態半導體偵測器測定其含量。

在樣品溶液的配製方面，本研究將 0.005 g 的擔體粉末 (尚未擔載金)先溶解在 5 g 的 HF 中，再加去離子水至 30 g，即配製好樣品溶液。

### 3.3.3 化學分析影像能譜分析 (Electron Spectroscopy for chemical Analysis System, ESCA)

本研究使用化學分析影樣能譜儀 (Electron Spectroscopy for chemical Analysis System, ESCA)分析擔體表面 Si 和 Ti 的含量，其型號為 VG Scientific ESCALAB 250，

X-ray 激發光源的靶材為 Al (600W)和 Mg (400W)，最大能量為 15 kV。

ESCA 又稱為 X 光光電子能譜儀 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)，其原理為當原子受到 X 光照射時，若 X 光能量大於內層 Z 軌域電子束縛能  $E_z$ ，則 Z 電子可被游離成為自由電子，此即是光電子。由於是以 X 光激發光電子，所以此光電效應稱之為 X 光光電子能譜，因能量守恆原理，故光電子動能可由下式表示：

$$E_k = h\nu - E_z \quad E_k: \text{光電子動能} \quad h: \text{Planck 常數} \quad \nu: \text{X 光頻率}$$

又因光電子發射自固態表面，故考慮電子脫離固體表面位能束縛的功函數  $w$

$$E_k = h\nu - E_z - w$$

由於各元素有不同的特定電子束縛能， $E_m$  因元素種類的變化而不同，故檢測光電子的動能可以鑑定試片的元素種類。

準備樣品的程序是將擔體粉末鋪在碳膠上，在 ESCA 機台內抽真空 4 小時以上，真空度小於  $5 \times 10^{-7}$  mb 才送入 analysis chamber，且當真空度小於  $8 \times 10^{-10}$  後才進行分析，測量的校正基準為 284.6 eV 的  $C_{1s}$  之束縛能。

### 3.3.4 X 光粉末繞射分析 (X-ray Powder Diffraction, XRD)

本研究使用 X 光粉末繞射儀 (X-ray Powder Diffraction, XRD) 測定觸媒結晶結構，其機型為 PANalytical 公司 X'Pert PRO。測量前需先將待測粉末放入載台並壓平才能放入儀器中，接著以操作電壓 45 kV 和操作電流 20 mA 的能量掃描樣品獲得繞射圖譜。量測時，使用  $1^\circ$  的 divergent slit 降低通過光之強度，樣品的掃描條件為每  $0.01^\circ$  取一點，每點停住 5 秒，範圍由  $2\theta = 5^\circ$  至  $50^\circ$ 。

其原理為當樣品具有結晶性時，由原子構成的平面之間會有對稱性，所以對於 X 光波長會有不同的繞射結果，此即 Bragg's Law:  $2d \sin \theta = n \lambda$  ( $d$  為平行面中兩鄰近面的距離， $\theta$  為入射光與平面的夾角， $\lambda$  為入射光的波長)。另外，晶粒越小繞射峰的寬度會越寬，尤以晶粒小至  $0.1 \mu\text{m}$  時，繞射峰寬化更顯著，此關係可以 Scherrer 方程式來推估晶粒尺寸，其公式為： $D = K \lambda / \beta \cos \theta$  ( $D$  為晶粒大小，



$K$  為常數 0.9， $\lambda$  為 X 光波長， $\beta$  為繞射峰之半高寬。

### 3.3.5 比表面積與孔隙量測(BET measurement)

樣品的比表面積由 Micrometry 的比表面積與孔隙量測儀 (Surface Area and porosity Analyzer)測得，型號為 Tristar 3000。其原理是利用氮氣分子以單層物理吸附的方式附著於材料表面時，可以由分子所佔據的體積推算材料的表面積，及著名的恆溫吸附曲線 Langmuir isotherm。由於樣品可能含有水分，所以必須在分析前一天先將樣品的水分加熱排除 (degas)。

實驗的製備過程方面，先秤取約 0.1 g 的樣品，放置於玻璃管內在 120 °C 下抽真空 (< 100 mTorr)隔夜，接著將樣品放入儀器中，以液態氮冷卻進行氮氣吸脫附實驗，共取 26 點不同壓力的平衡吸附體積，使用 BET 方程式求取樣品的比表面積。

### 3.3.6 霍式轉換紅外光譜分析 (Fourier-Transform Infrared Spectrometer, FTIR)

本研究使用霍式轉換紅外光譜儀(Fourier-Transform Infrared Spectrometer, FTIR)來分析擔體的化學鍵結以及官能基，如 Ti-O-Si 鍵結或 Si-O-Si，以及結構內 Ti 的相對含量，使用的機型為 Perkin Elmer Spectrum 100，量測的波數範圍從 350  $\text{cm}^{-1}$  至 4000  $\text{cm}^{-1}$ 。

其量測原理是當分子中的原子鍵結發生振動或轉動時，會吸收特定的能量，一般而言，分子轉動及振動所吸收的能量範圍為紅外線的範圍，即形成 IR 光譜。由於每一特定的分子轉動或振動時，均會有特定波長的吸收，因此可藉由 IR 光譜作為鑑定分子鍵結的工具。

製備樣品時，先做空白實驗，取約 0.3 g 的 KBr 由壓片機壓成錠狀，作背景值分析，再將 0.003 g 擔體粉末和 0.3 g KBr 混合均勻，壓成錠狀後進行分析。為了比較波峰大小，本研究採用文獻的 base-line method[80]來計算吸收峰的強度，由於基線在某些波數上並不完全是水平線，所以要從 peak 的兩邊峰谷重新拉 base-line，再由 peak 最高點和 base-line 相減即得到 peak 的強度。

### 3.3.7 紫外光/可見光光譜分析 (UV/VIS Spectrophotometer, UV)

本研究使用紫外光光譜儀(UV/VIS Spectrophotometer, UV)來分析擔體中 Ti 的價態，使用硫酸鋇 (BaSO<sub>4</sub>)粉末作背景值，得到各個波長下粉末的反射率，並將反射率 %R 以 Kubelka-Munk function： $F(R)=(1-\%R)^2/(2*\%R)$ 轉換成 F(R)表示。

其原理為當紫外線或可見光通過單原子粒子或分子時，可使這些原子或分子的外層電子產生遷移，故有少數頻率被吸收，而多原子分子除了具有電子能 (Electronic energy, E<sub>e</sub>)外，還有各原子間之振動能 (Vibration energy, E<sub>v</sub>)及分子繞質量中心之轉動能 (Rotational energy, E<sub>r</sub>)，不同的光線能量會造成不同的電子躍遷，每一特定的官能基也會有特定波長的吸收，在紫外光/可見光的範圍內，即形成 UV/VIS 光譜。

### 3.3.8 動態光散射粒徑分析(Particle Size Analyzer, Nano-ZS)

本研究使用動態光散射粒徑分析儀 (Particle Size Analyzer, Nano-ZS)來分析水熱後的擔體溶液所含顆粒的大小分布，以及鍛燒後的擔體其顆粒大小，儀器的廠牌及型號為 Malvern, Nano-ZS，可量測 0.6~6000 nm 的粒徑大小。

其原理是使用雷射光照射稀釋溶液中的懸浮微粒，因為微粒的大小以及其所產生的布朗運動，利用粒子因帶電性於外加電場中的泳動行為所造成之光散射現象，藉著偵測光的訊號對時間的變化，並搭配 Stokes-Einstein equation 計算出粒徑分布與平均粒徑。

製備樣品時先將擔體粉末或水熱溶液以去離子水稀釋 100 倍，用超音波震盪 (Ultrasonic sonication)15 分鐘後進行量測，每個樣品量測三回合，得到平均粒徑。

### 3.3.9 靜態雷射光繞射粒徑分析分析 (Particle Size Analyzer by Static Light Scattering Method)

本研究使用靜態雷射光繞射粒徑分析儀 (Particle Size Analyzer by Static Light Scattering Method)來測量擔體顆粒聚集形成的團聚大小，由於顆粒團聚的大小大約是  $\mu\text{m}$  等級，而此儀器測量範圍在 0.04~2000  $\mu\text{m}$ ，因此適用於分析顆粒團聚大小



的分布，此儀器的廠牌和型號是 Coulter, LS230，測量時有幫浦不斷震盪可避免溶液中的擔體沉澱下來影響分析。

其量測原理是利用雷射光照射懸浮於分散相之粒子，由於大小粒子受到雷射光照射後會有不同的繞射角度，大粒子繞射角度小，小粒子繞射角度大，透過收集繞射後的光可以計算懸浮液中的顆粒粒徑分布。

製備樣品時先將擔體粉末溶於水中，並用超音波震盪 15 分鐘，再滴入儀器內待儀器顯示懸浮的顆粒濃度足夠時即可進行量測。

### 3.3.10 水銀測孔分析 (Mercury porosimeter)

本研究使用水銀測孔儀 (Mercury porosimeter)來量測顆粒與顆粒之間的孔隙率以及孔洞分布，水銀測孔儀的孔洞測量範圍為 3 nm~360  $\mu$ m，而我們所使用的擔體是微孔洞的沸石，孔洞大小皆在 2 nm 以下，因此使用水銀測孔儀測出的結果即是顆粒之間形成的孔洞。此儀器廠牌與型號為 Micromeritics, Autopore 9520。

其量測是利用水銀壓入法的原理，在各個不同的壓力下將非濡濕液體 (水銀) 壓入粉體孔隙中，由水銀的體積變化即可得粉體孔隙的大小及分布。

### 3.3.11 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

本研究使用掃描式電子顯微鏡掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)來量測擔體顆粒的大小以及聚集情形，儀器的廠牌與型號為 LEO 1530 Field emission scanning electron microscope 和 JEOL JSM-7600F Field Emission Scanning Electron Microscope 兩台。

其原理是利用電子光學系統將電子槍產生的電子聚焦成一微小的電子束並打至樣品表面，並用掃描線圈在樣品表面上掃描，電子束與樣品間的交互作用會激發出各種訊號，如二次電子、背向散射電子及特性 X 光等，SEM 主要是收集二次電子的訊號來成像。

製備樣品方面先將擔體粉末平鋪在黏有碳膠的樣品座上，再以蒸鍍系統鍍上

白金幫助導電，再以 SEM 進行量測，量測放大的倍率從一千倍至十萬倍。

### 3.4 觸媒活性測試

反應活性測試使用直徑 10 mm 的 Pyrex 玻璃管，以石英棉固定觸媒於玻璃管內，除了改變 GHSV 的實驗外，其他所有的觸媒活性測試皆使用 0.15 g 的金觸媒粉末，並均勻混和約 1 g 的 40~100 mesh 石英砂粉末 (和觸媒體積比約為 1:1)，此石英砂已預先在 550 °C 鍛燒 16 小時去除雜質，空白實驗使用石英砂不加觸媒做反應測試，確保石英砂不會造成副反應發生。

反應的氣體組成為 10/10/10/70 vol% 的氫氣、氧氣、丙烯以及氦氣，總氣體流量為 35 ml/min，空間流速 (Space velocity) 為  $14000 \text{ mLh}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ ，反應的溫度設定為 200 °C，而從室溫升至 200 °C 的升溫速率為 1 °C/min，升溫的同時即把反應氣體 ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  和  $\text{He}$ ) 通入反應器中用以活化觸媒，反應氣體通過觸媒床後以氣相層析儀 (Gas Chromatography, GC) 進行分析，取點的時間為升溫至 200 °C 後的第二個小時與第三個小時，將此兩點的結果取平均即為觸媒反應的活性結果。

GC 配製有手動取點的四相閥以及兩個 sample loop，反應裝置如圖 3-1 所示，反應產物如 PO、Ethanal、Propanal、Acetone 和 Acrolein 使用火焰離子偵測器 (Flame Ionization Detector, FID) 來偵測，Column 型號為 12390-U，其他產物如氫氣、氧氣和二氧化碳則使用熱傳導偵測器 (Thermal Conductivity Detector, TCD) 來偵測 Column 型號為 Porapak S，而丙烯轉化率、環氧丙烷選擇率以及氫氣的使用效率定義如下：

丙烯轉化率

= moles of (C3-oxygenates + 2/3ethanal +  $\text{CO}_2/3$ )/ moles of propylene in the feed.

環氧丙烷選擇率 = moles of PO/moles of (C3-oxygenates + 2/3ethanal +  $\text{CO}_2/3$ ).

氫氣使用效率 = moles of PO/moles of  $\text{H}_2$  converted

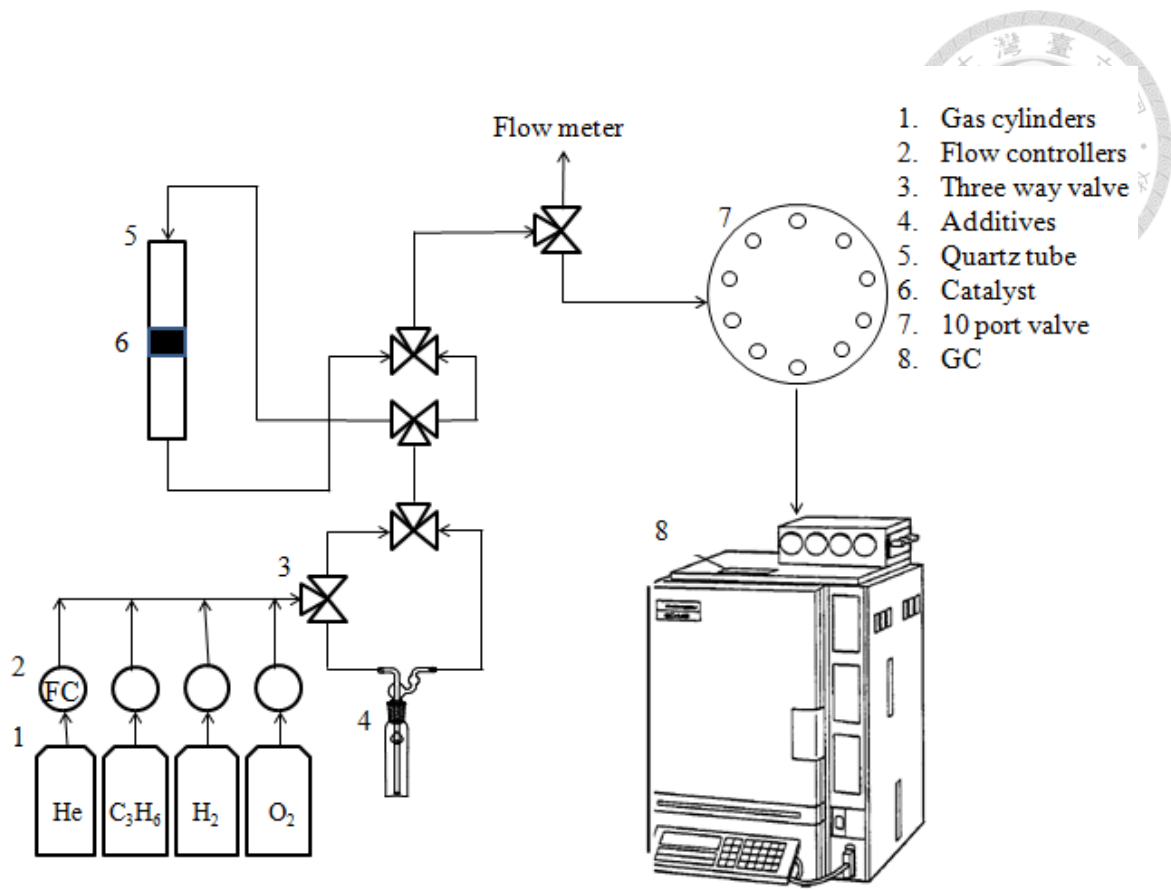


圖 3-1 反應測試系統設置圖

## 第四章 結果與討論



### 4.1 Au/TS-1 觸媒基本活性之探討

#### 4.1.1 不同金擔載量對 Au/TS-1 活性之影響

在此節中，將比較不同金擔載量下觸媒的活性，試圖找出在哪個金擔載量下能有最佳的活性，再進行之後的實驗。此部分的實驗其 GHSV 皆固定為 14000  $\text{mLh}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  來做反應活性測試。

從圖 4-1 的實驗結果中，發現當金擔載量從 0.75 wt% 降低至 0.2 wt% 時，轉化率變化不大，但由於環氧丙烷 (PO) 選擇率的大幅增加 (62.1%~80.2%)，因此產率有明顯的增加，在金擔載量 0.2 wt% 時有最高的產率 5.9%。但當金擔載量低於 0.2 wt% 後，產率就開始降低 (轉化率明顯降低許多，但選擇率增加不多)，推測可能是因為金擔載量下降時，金粒子數量減少因此活性位置也較少，所以轉化率明顯下降因而造成產率的降低。

而在  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$  的轉化率以及  $\text{H}_2$  的使用效率方面，從圖 4-2 可明顯的發現，當金擔載量提高時， $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  的轉化率從 20% 左右提高到 80% 左右，相對使得  $\text{H}_2$  的使用效率從 20.3% 下降至 5.9%，可能有很大部分的  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2$  都用於燃燒反應生成  $\text{CO}_2$ ，也表示了較高金擔載量時其金粒子不適合生產環氧丙烷。

在不同的金擔載量影響活性的研究上，發現在 0.2 wt% 時 TS-1 能有最高的產率，因此在接下來實驗中，即使用這組觸媒進行改變 GHSV 的實驗，試圖找出能有最佳活性的 GHSV 條件，以及推測可能的反應路徑。

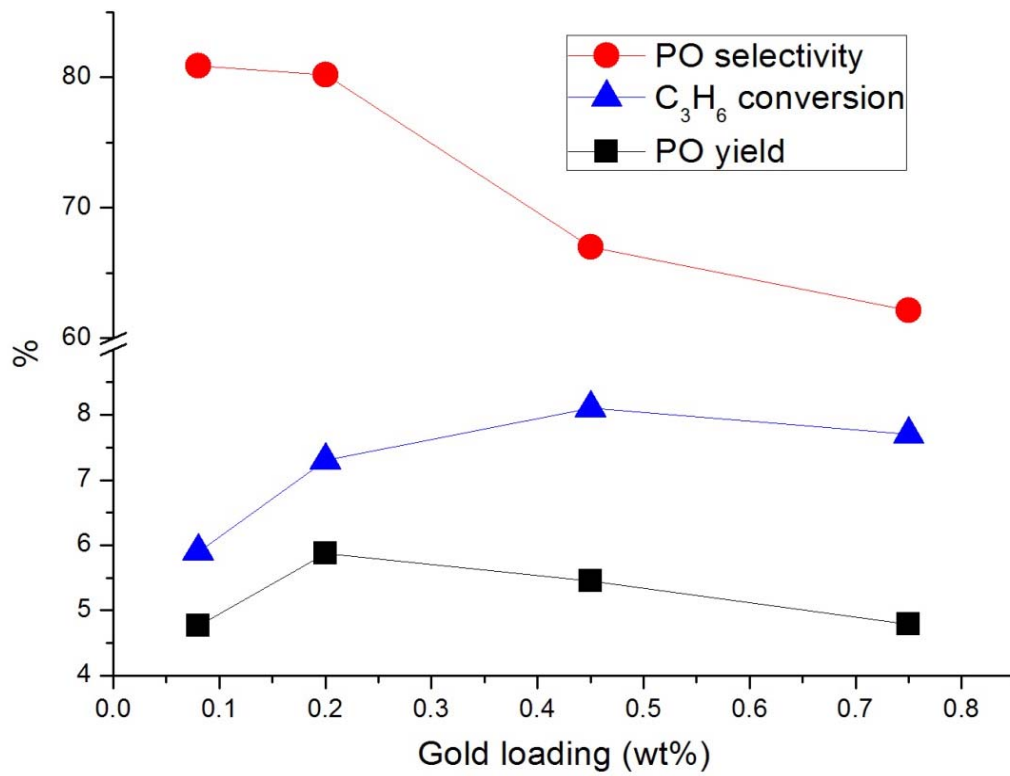


圖 4-1 Au/TS-1 在不同金擔載量下的轉化率、選擇率和產率

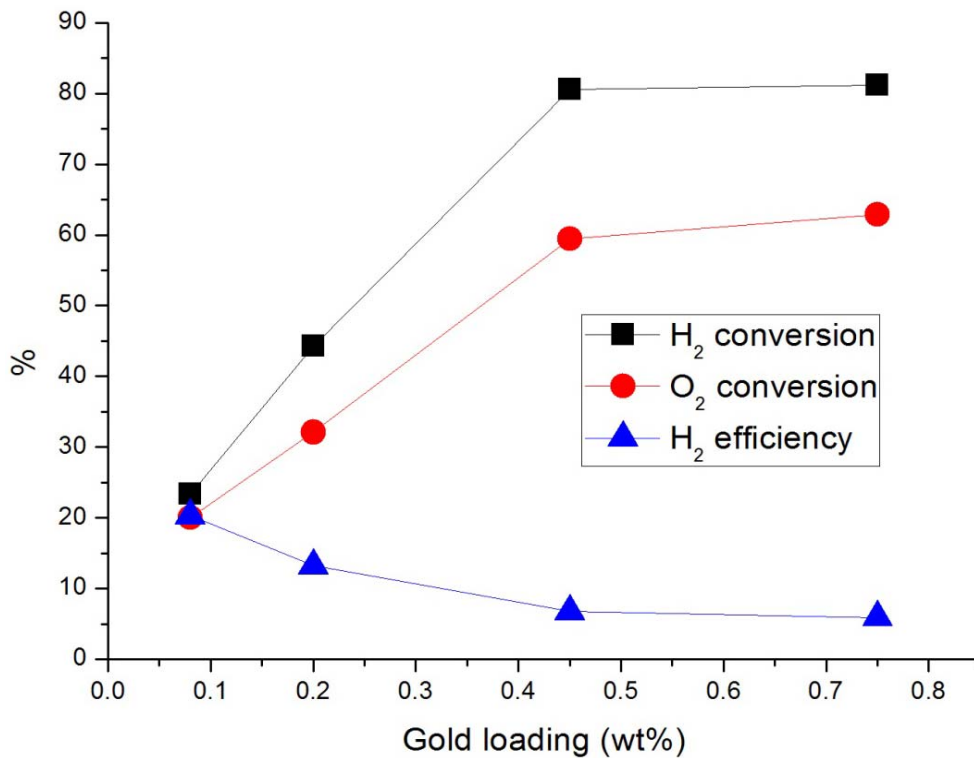
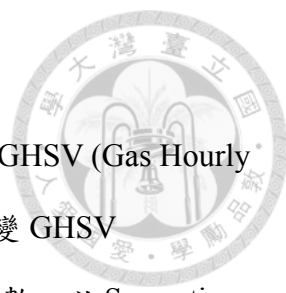


圖 4-2 Au/TS-1 在不同金擔載量的 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 轉化率和 H<sub>2</sub> 使用效率

#### 4.1.2 不同 GHSV 對 Au/TS-1 活性之影響



在此節中，將討論金擔載量 0.2 wt% 的 Au/TS-1 觸媒在不同 GHSV (Gas Hourly Space Velocity) 下的反應活性。藉由改變反應的觸媒量，進而改變 GHSV (7000~56000 mLkg<sub>cat</sub><sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>)；在圖 4-3 和圖 4-4 中，將 GHSV 取倒數，以 Space time (0.06~0.5 sg<sub>cat</sub>mL<sup>-1</sup>) 的方式來表示氣體在觸媒床中滯留的時間，較方便直觀判斷。從圖 4-3 中可以發現，隨著氣體滯留時間的增加，觸媒的轉化率會隨之增加，而選擇率則是隨之降低，而在圖 4-4 中呈現了不同 space time 下，其各個產物的產率變化，使用產率而不使用選擇率的原因是因為在不同 space time 下其丙烯的轉化率皆不相同，使用選擇率的話無法看出實際的含量，因此採用產率來表示，從圖中可以發現當 GHSV=11200 mLkg<sub>cat</sub><sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> 時能有最高的環氧丙烷產率 6.26%。

此外，由圖 4-4 的結果也可以發現，隨著 space time 的增加，環氧丙烷的產率會隨之增加，最後會趨向持平，而 CO<sub>2</sub> 其產率皆不斷上升，Propanal 和 Acrolein 則是到較高的 space time 時才有漸漸上升的趨勢。因此可推測 Propanal 和 Acrolein 可能是環氧丙烷再繼續反應所生成的產物，即為 series 反應，而 CO<sub>2</sub> 應是環氧丙烷、Propanal 和 Acrolein 的末端產物。在文獻[53]中提到了擔體表面上的酸性位置會促使 PO 進行開環反應進而生成副產物，但可能生成速率很慢，所以如實驗結果所示，當 space time 很高時才會漸漸增加副產物的含量。

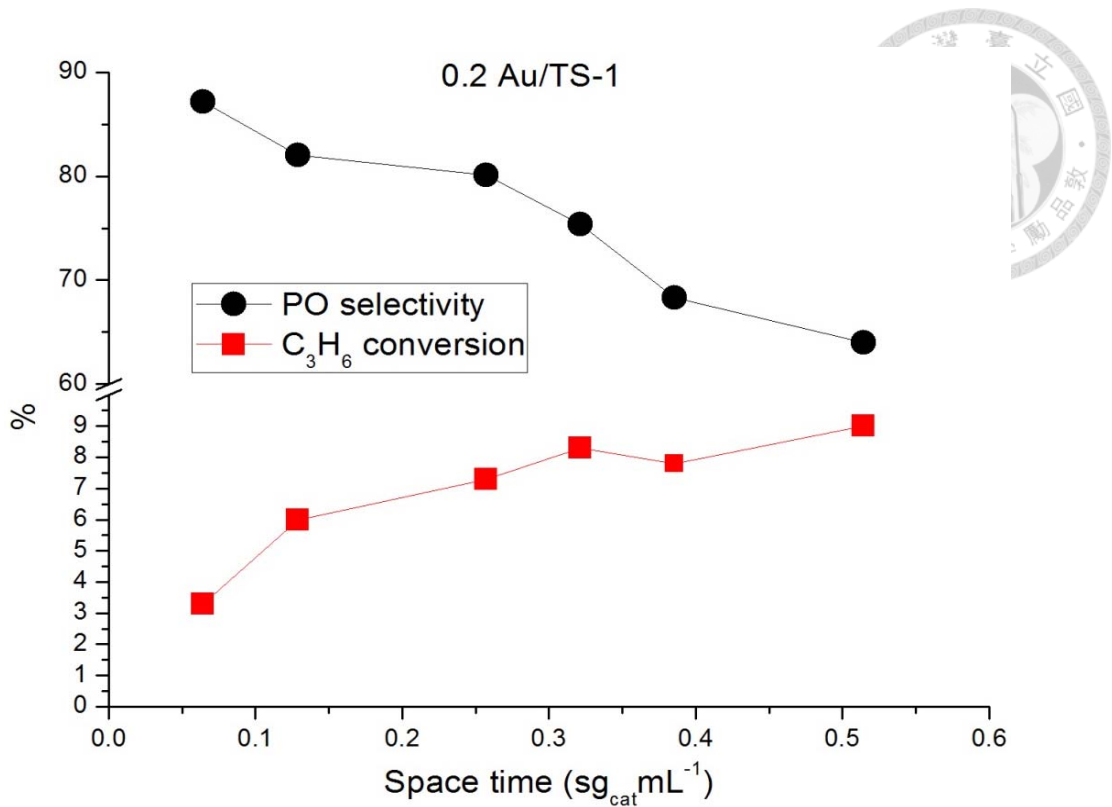


圖 4-3 0.2 Au/TS-1 觸媒在不同 Space time 下轉化率和選擇率的變化

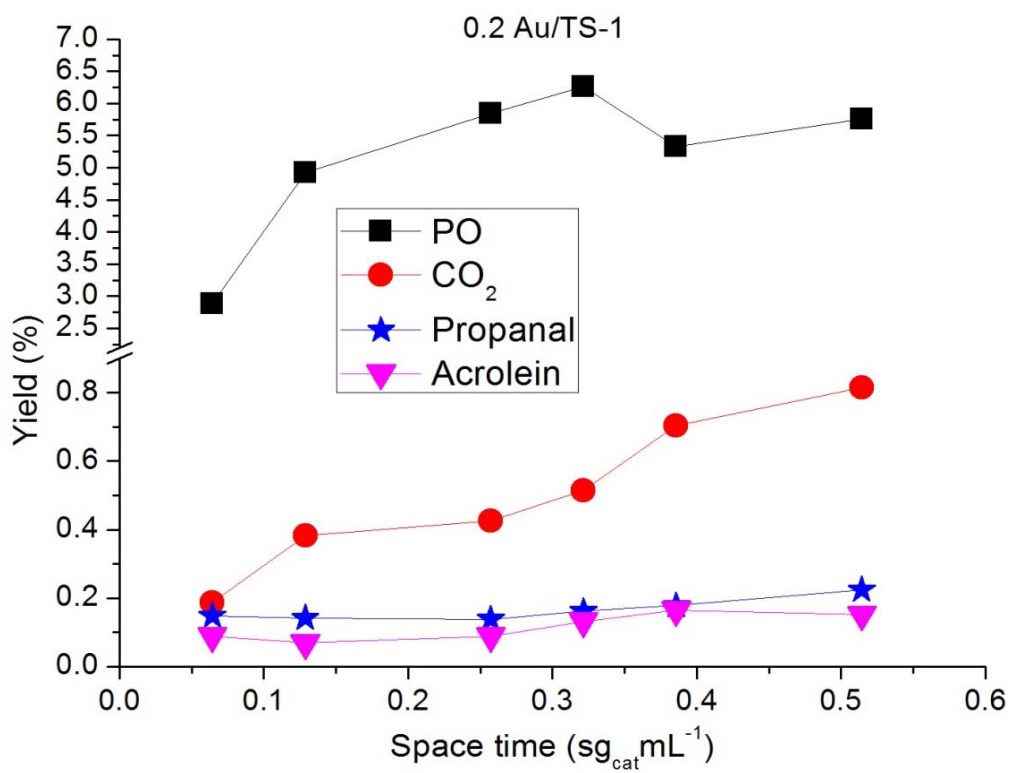


圖 4-4 0.2 Au/TS-1 觸媒在不同 Space time 下各產物的產率變化

### 4.1.3 比較不同金擔載量下的金粒子活性

由 4.1.1 小節實驗結果顯示，不同的金擔載量下觸媒會有不同的活性表現，由於較高的金擔載量同時意謂著其金粒子容易聚集形成較大的顆粒，反之較低的金擔載量時其金粒子應會較小，因此接下來更深入的探討是否是因為不同的金擔載量下金粒子活性的不同，造成觸媒活性上的差異。

不同金擔載量的觸媒，若金粒子的活性很相近的話，在相同轉化率下（即活性位置的數量相近），理論上會有相同的環氧丙烷選擇率。而在 4.1.2 小節中，得到金擔載量 0.2 wt% 的 Au/TS-1 觸媒在不同轉化率下所對應的環氧丙烷選擇率，因此即可直接和其他不同金擔載量的觸媒做比較。如圖 4-5 所示，觸媒名稱前的數字代表其金擔載量 (wt%)，分別將不同金擔載量的觸媒在相同的轉化率下做比較，可以明顯發現 0.75 和 0.45 wt% 的觸媒環氧丙烷選擇率都低於 0.2 wt% 的觸媒，其中又以 0.75 wt% 的選擇率最低（相對的，其二氧化碳選擇率則是最高），顯示當金擔載量高於 0.2 wt% 時，其金粒子活性與 0.2 wt% 之金粒子不同，是較趨近於全氧化反應。另一方面，當金擔載量低於 0.2 wt% 時，0.08 wt% 的觸媒和 0.2 wt% 的觸媒其環氧丙烷選擇率很相近，表示在金擔載量小於一定程度後，其金粒子的活性應該很相近，因此造成如圖 4-1 中金擔載量 0.08 wt% 的觸媒產率較金擔載量 0.2 wt% 低的原因應是金粒子的數量較少而不是活性較差。

另外從圖 4-6 可以發現，當金擔載量提高時，CO<sub>2</sub> 的選擇率大幅提高，由於在高金擔載量下，金粒子可能聚集形成較大的顆粒，因此推測較大的金粒子會趨向進行燃燒反應生成 CO<sub>2</sub>，而較小的金粒子則較適合環氧丙烷的生成。



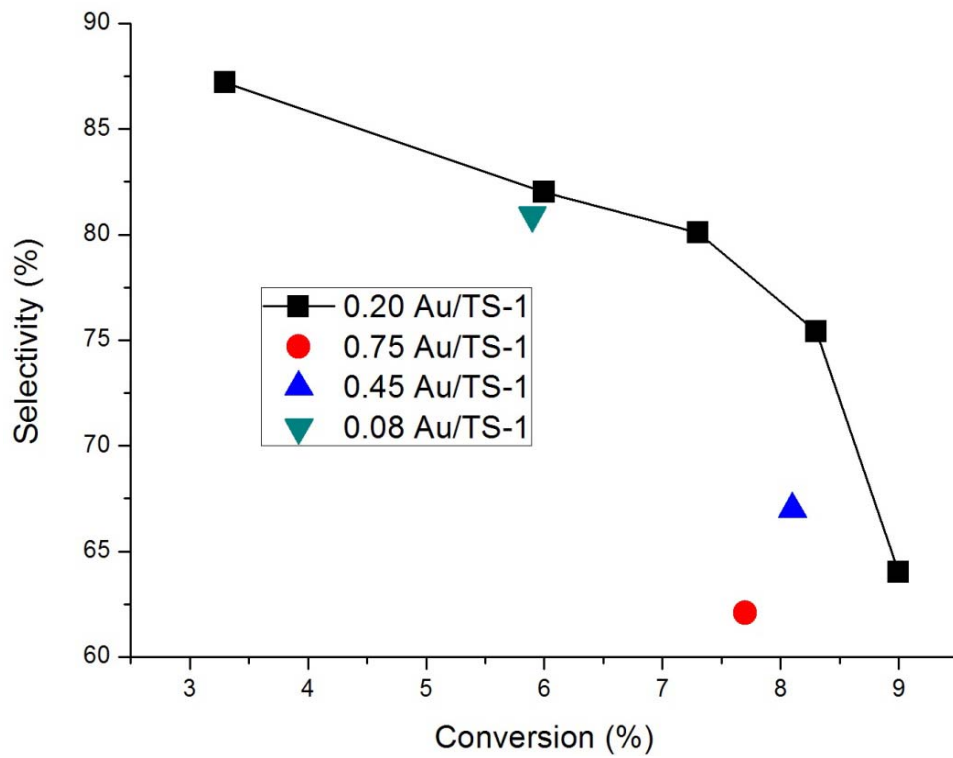


圖 4-5 比較不同金擔載量 Au/TS-1 觸媒的 PO 選擇率高低

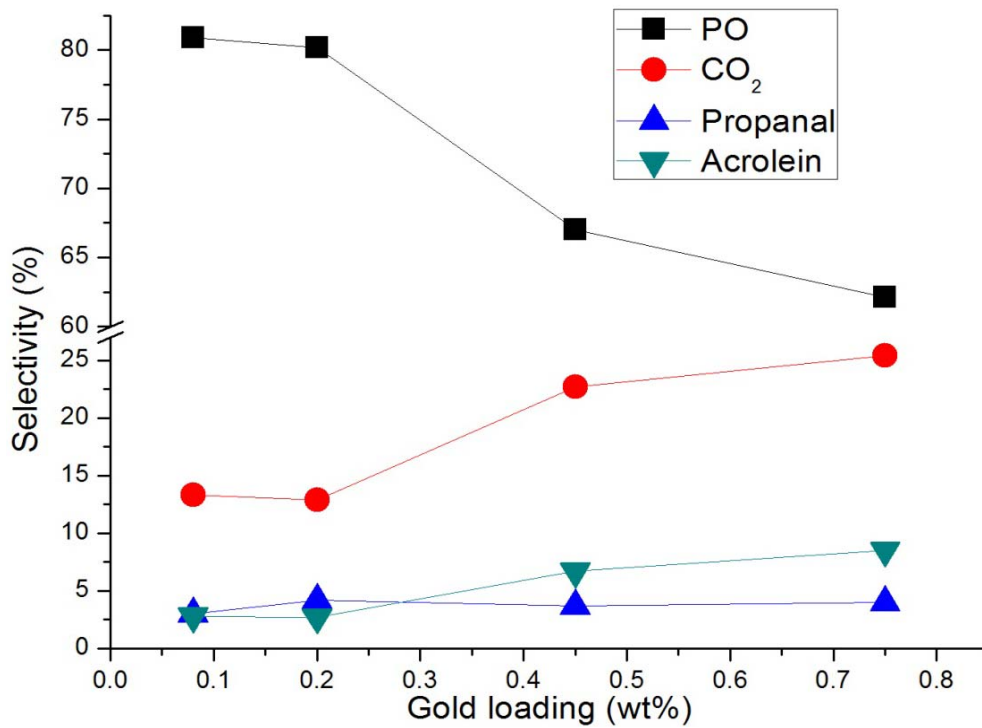


圖 4-6 Au/TS-1 觸媒在不同金擔載量下各產物的選擇率變化

## 4.2 小顆粒 TS-1 (TS-1-2T)其基本性質鑑定與反應活性測試

由於丙烯的環氧化反應為部分氧化反應，TS-1 擔體內的孔洞通道長度越長會趨向發生全反應，不利於環氧丙烷的生成，而顆粒較小的 TS-1 擔體，理論上會有較短的孔洞通道，可能較有利於產生環氧丙烷，因此在此章節中，將比較 TS-1 和小顆粒 TS-1 的基本性質和反應活性。

在了解金擔載量對 TS-1 觸媒的影響，並且得到金擔載量 0.2 wt% 的 Au/TS-1 觸媒在不同轉化率下對應的選擇率後，嘗試製備小顆粒的 TS-1 觸媒，並控制其金擔載量在 0.2 wt% 左右，由實驗結果發現，將水熱溶液中的 TPAOH 含量提高 2 倍而其他組成不變，即可製備出小顆粒的 TS-1，因此將其命名為 TS-1-2T。

在本章節中，首先，分別透過 SEM、Nano-ZS、XRD、BET、FT-IR、ICP、XPS 和 UV-Vis 等儀器鑑定，探討 TS-1 和 TS-1-2T 在 morphology、顆粒大小、晶體結構、比表面積、Ti 於結構中的配位數等各種性質之差異；而後，將金單仔於其上製備得到 Au/TS-1 和 Au/TS-1-2T，並做活性測試。

### 4.2.1 SEM 和 Nano-ZS 分析結果

為了確認是否成功製備出較小顆粒的 TS-1，使用了 SEM 和 Nano-ZS 來分析顆粒的大小。由 SEM 鑑定結果顯示 (圖 4-7)，TS-1 的顆粒大小約為 250 nm，而 TS-1-2T 的顆粒大小約在 120 nm 左右，大致為 TS-1 顆粒大小的一半，兩者均有相似的顆粒形狀，顯示增加水熱溶液中 TPAOH 的量的確能減少 TS-1 的顆粒大小；另一方面，從表 4-1 的 Nano-ZS 鑑定結果也可發現，無論是水熱程序之後，溶液中的顆粒大小，或是鍛燒後的顆粒大小，TS-1-2T 的顆粒大小均為 TS-1 的一半。

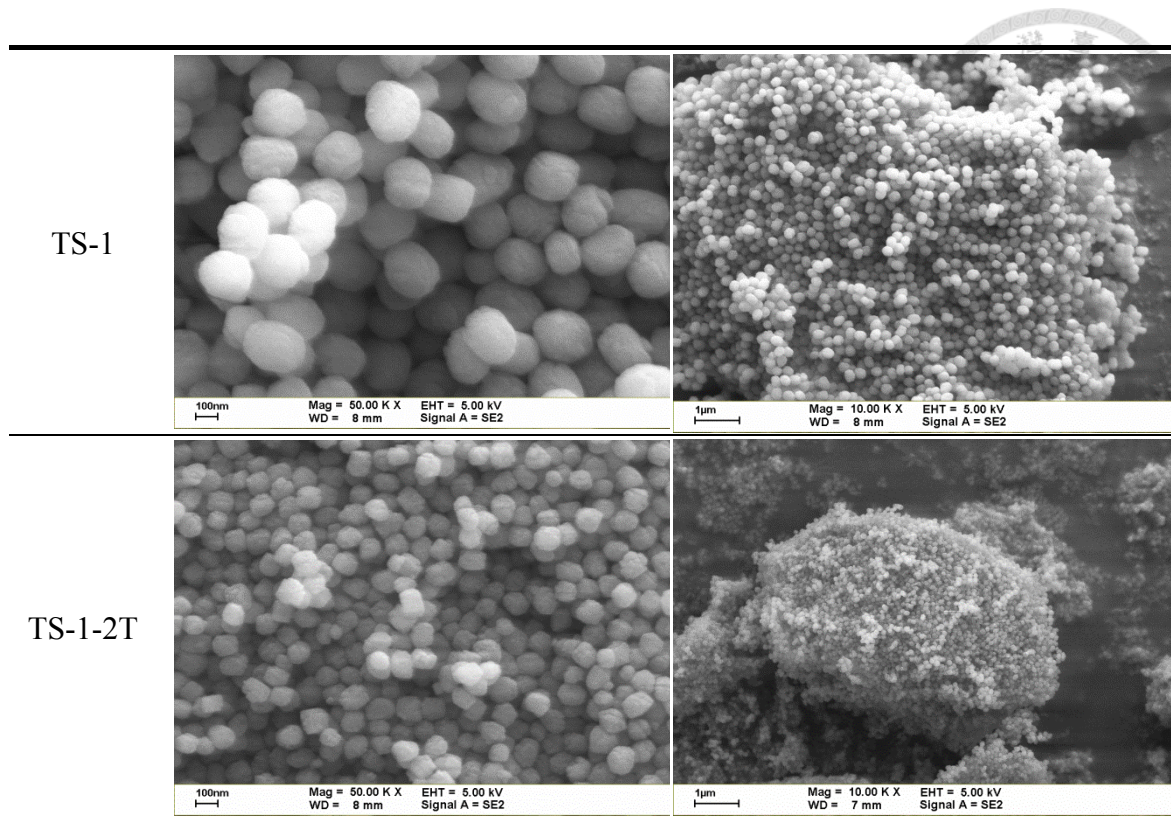


圖 4-7 TS-1 和 TS-1-2T 的 SEM 結果

表 4-1 Nano-ZS 的分析結果

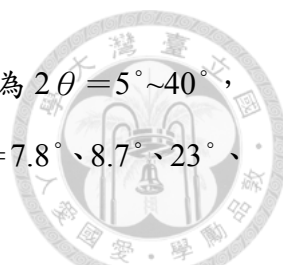
| 水熱後溶液中顆粒大小，尚未乾燥鍛燒，溶劑為去離子水（三次取平均） |            |             |            |              |
|----------------------------------|------------|-------------|------------|--------------|
|                                  | First (nm) | Second (nm) | Third (nm) | Average (nm) |
| TS-1                             | 214.5      | 214.4       | 214.2      | 214.4        |
| TS-1-2T                          | 104.2      | 103.3       | 104.3      | 103.9        |

| 鍛燒後顆粒大小，溶劑為去離子水（兩次取平均） |            |             |              |
|------------------------|------------|-------------|--------------|
|                        | First (nm) | Second (nm) | Average (nm) |
| TS-1                   | 243        | 256.5       | 249.8        |
| TS-1-2T                | 114        | 104.2       | 109.1        |

#### 4.2.2 XRD 分析結果

為了確保 TS-1-2T 仍維持 MFI 結構，因此透過 XRD 鑑定，判斷 TS-1 和 TS-1-2T



的晶型是否存在差異。圖 4-8 為 XRD 的鑑定結果，分析的範圍為  $2\theta = 5^\circ \sim 40^\circ$ ，由圖可以明顯發現，TS-1 和 TS-1-2T 都有相同的特徵峰在  $2\theta = 7.8^\circ$ 、 $8.7^\circ$ 、 $23^\circ$ 、 $23.9^\circ$  和  $24.3^\circ$ ，而這些特徵峰均代表 MFI 結構的存在。

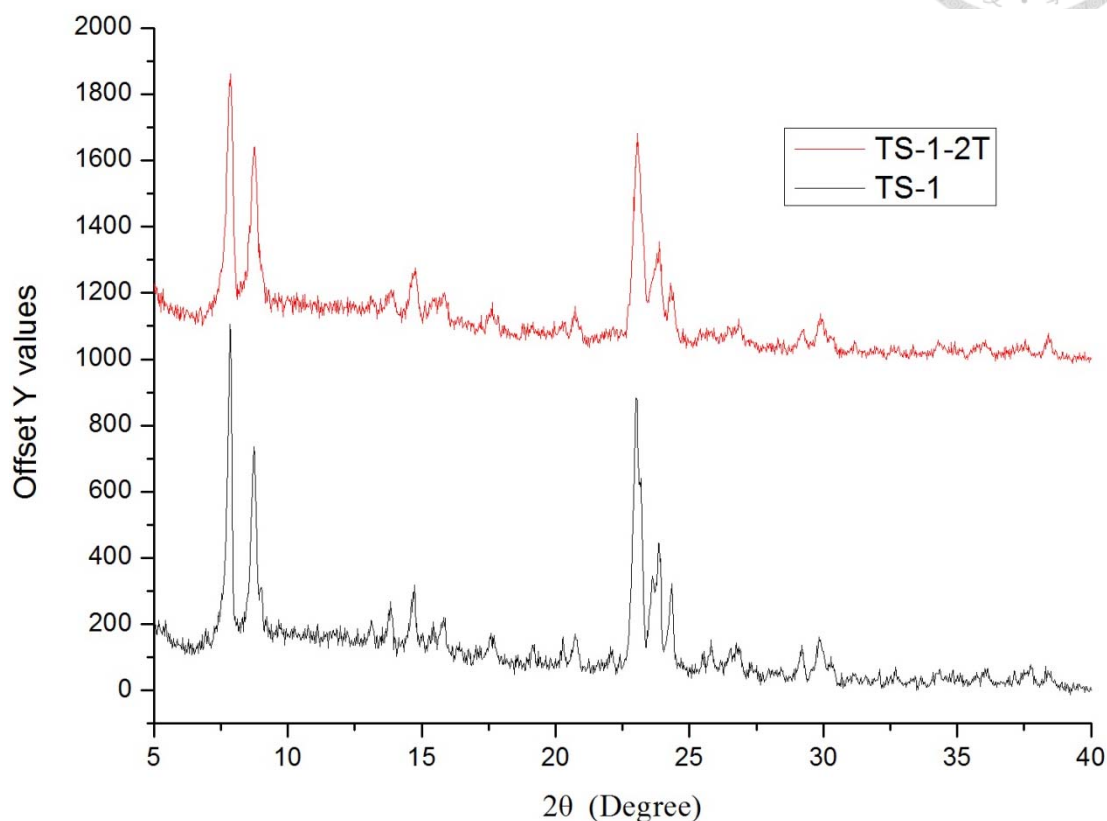


圖 4-8 TS-1 和 TS-1-2T 的 XRD 分析圖譜

#### 4.2.3 BET 分析結果

透過 BET 鑑定，判斷 TS-1 和 TS-1-2T 的孔洞分布及表面積，是否存在差異。由等溫氮氣吸脫附曲線 (圖 4-9) 顯示，TS-1 和 TS-1-2T 在  $P/P_0=0.1$  以下的曲線很接近，表示這兩個擔體 2 nm 以下微孔洞的體積極為相近，此外，由於皆具有遲滯曲線，表示都有中孔洞的存在。由於 TS-1 沸石為微孔結構，因此推測是因為顆粒之間的堆疊所致，其中又以 TS-1-2T 具有較明顯的遲滯曲線，表示可能有較多中孔洞存在。

由孔洞大小分布 (圖 4-10) 顯示，TS-1-2T 具有大小約為 35 nm 左右的中孔洞，而 TS-1 沒有，這意謂 TS-1-2T 顆粒較易堆疊形成中孔洞。由

表 4-2 中表面積和孔洞體積的比較結果顯示，TS-1 和 TS-1-2T 的表面積很接近，約在  $450 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  左右，且微孔洞的體積也很接近，然而總孔洞體積卻存在明顯差異。

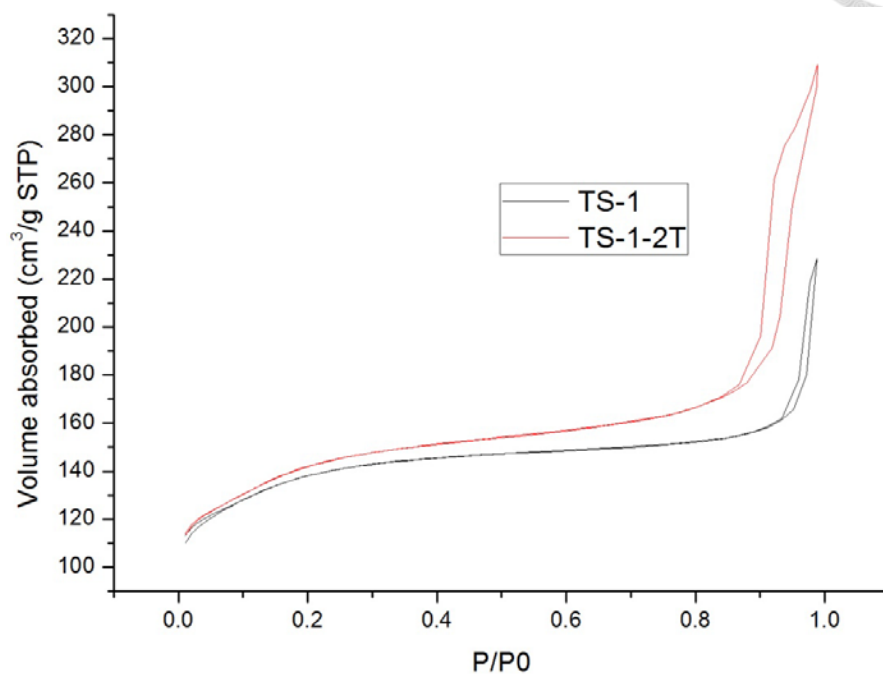


圖 4-9 TS-1 和 TS-1-2T 的氮氣等溫吸脫附曲線

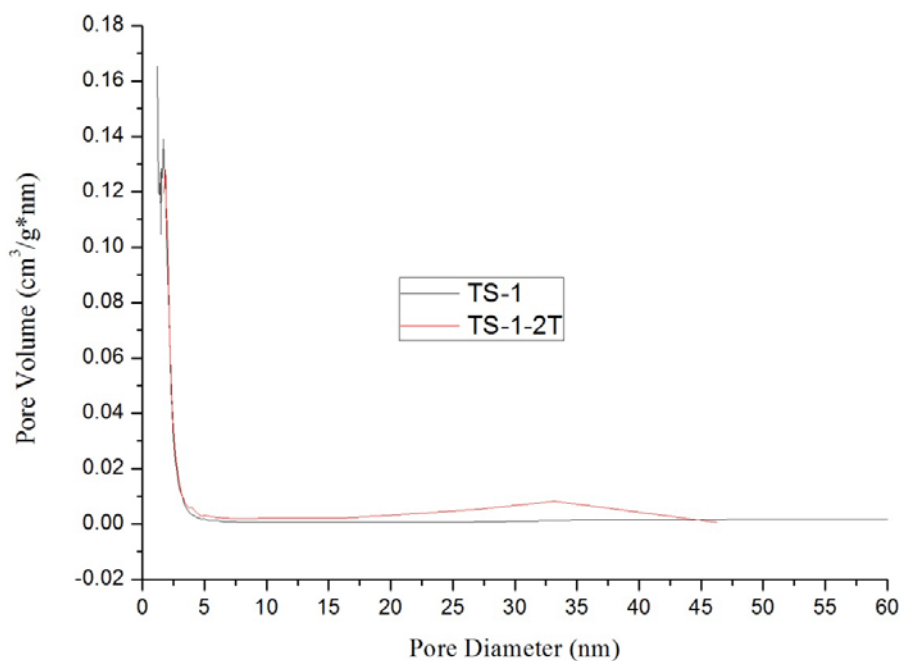


圖 4-10 TS-1 和 TS-1-2T 的孔洞大小分布

表 4-2 TS-1 和 TS-1-2T 的表面積和孔洞體積比較

|         | BET surface area<br>( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) | Micropore volume<br>( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ) | Total pore volume<br>( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ) |
|---------|---|--|---|
| TS-1    | 442   | 0.13   | 0.26  |
| TS-1-2T | 458   | 0.12   | 0.39  |

#### 4.2.4 FT-IR 分析結果

在本章節中，使用 FT-IR 分析 TS-1 和 TS-1-2T 的主要鍵結和官能基，並且比較其骨架內 Ti (Framework Ti) 的含量。圖 4-11 為 TS-1 和 TS-1-2T 的 FT-IR 圖譜，可以看出主要的吸收峰位置皆相同，表示這兩種擔體含有相同的主要鍵結和官能基。而由於文獻[81-84]中多以波長  $1500\text{ cm}^{-1}$  以內的吸收峰做比較，因此我們將波長範圍縮小至  $1600\text{ cm}^{-1}$  內，如圖 4-12 所示，由文獻中可得知， $450$ 、 $800$  和  $1100\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰表示 Si-O-Si 鍵結[81, 85]； $550$  和  $1230\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰則表示 MFI 結構[30]，和 XRD 的結果吻合； $960\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰則是代表有骨架內四配位 Ti (Framework *tetrahedral* Ti) 的存在[84, 86]，也就是 Ti-O-Si 鍵結，被認為是環氧化反應的主要活性位置。在大部分文獻中[81]，由  $960\text{ cm}^{-1}$  吸收峰與  $800\text{ cm}^{-1}$ [87]或是  $550\text{ cm}^{-1}$ [88]之間的相對強度，判斷 framework Ti 的含量高低。我們沿用此一方法：圖 4-12 中虛線表示在不同波長下的基線，計算基線和各個吸收峰的距離即為該吸收峰強度。分析結果呈現於表 4-3，由結果顯示，TS-1 和 TS-1-2T 的 framework Ti 含量很接近，表示顆粒大小的變化，並不會影響主要活性位置 framework Ti 的含量。

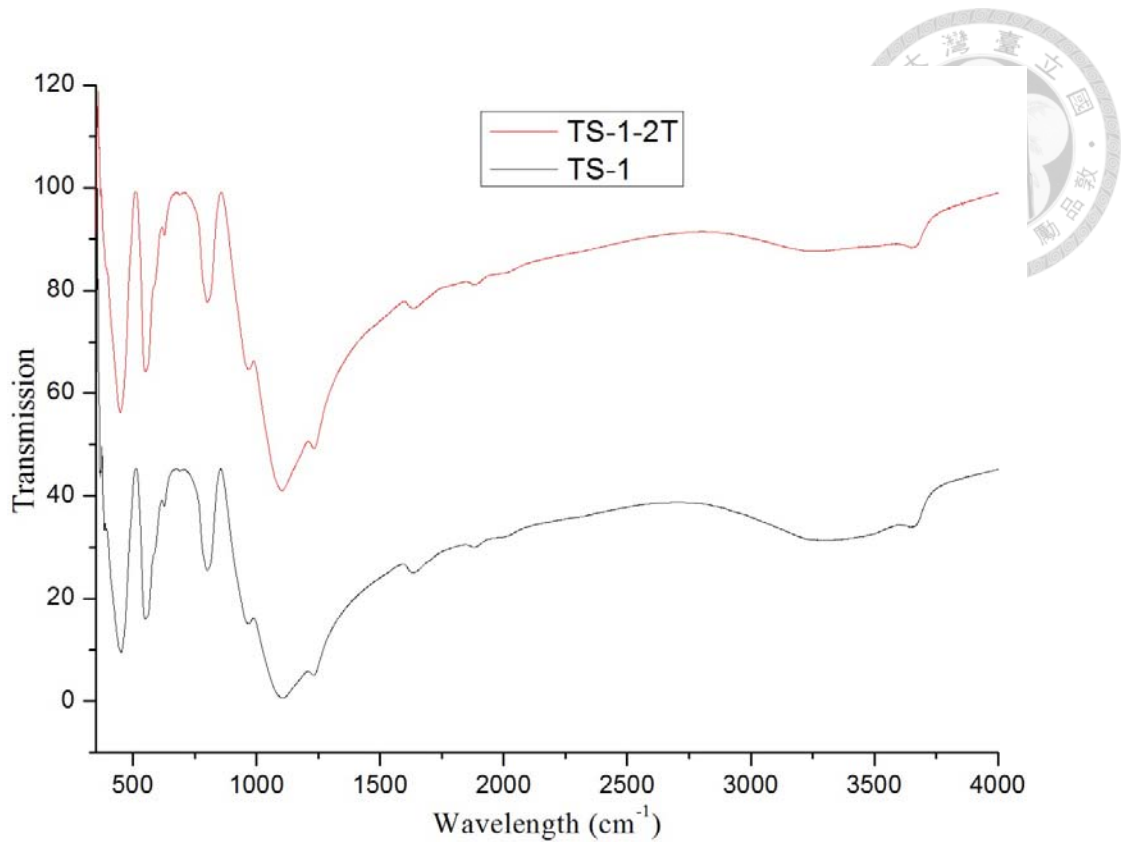


圖 4-11 TS-1 和 TS-1-2T 的 FT-IR 分析圖譜 (Wavelength = 350~4000  $\text{cm}^{-1}$ )

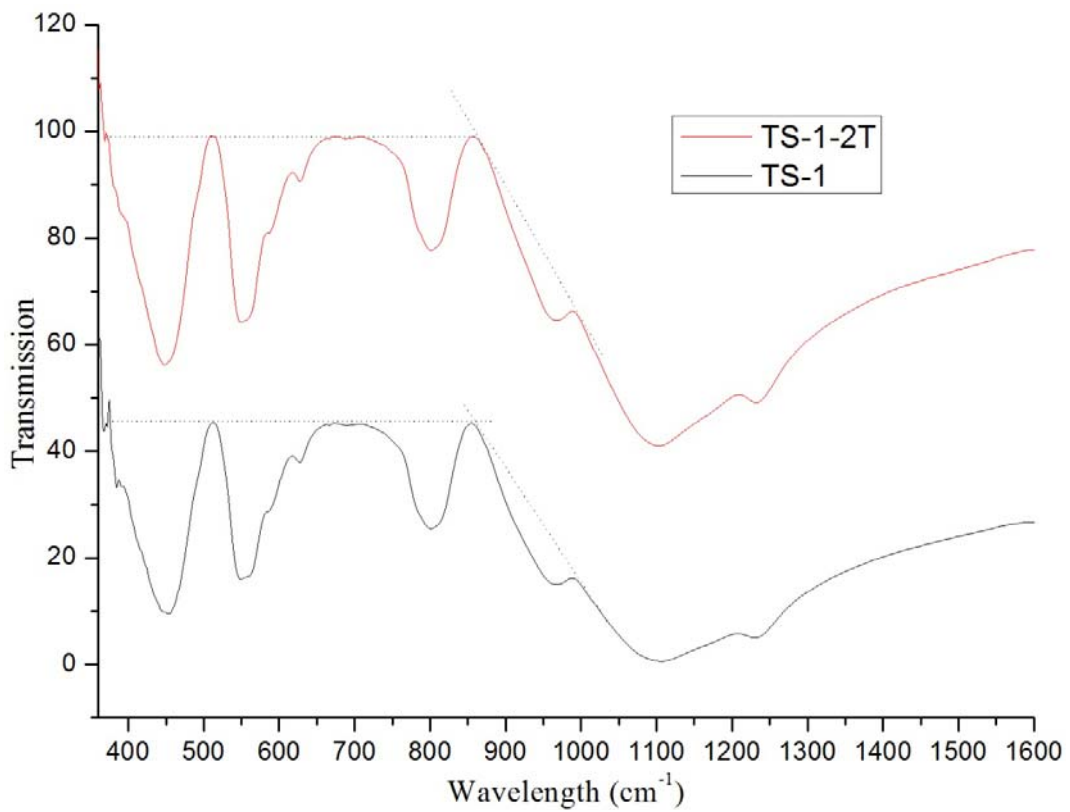


圖 4-12 TS-1 和 TS-1-2T 的 FT-IR 分析圖譜 (Wavelength = 350~1600  $\text{cm}^{-1}$ )

表 4-3 TS-1 和 TS-1-2T 的 Framework Ti 含量比較

|         | I <sub>960</sub> /I <sub>800</sub> | I <sub>960</sub> /I <sub>550</sub> |
|---------|------------------------------------|------------------------------------|
| TS-1    | 0.335                              | 0.221                              |
| TS-1-2T | 0.378                              | 0.231                              |

#### 4.2.5 ICP 和 XPS 分析結果

在本章節中，透過 ICP 和 XPS 鑑定，針對擔體表面和整體的 Si/Ti 莫耳比做分析，欲了解 TS-1 顆粒大小的變化，對於 Ti 含量分布的影響。在 TS-1 或是 TS-1-2T 製備程序中，皆是於 Si/Ti 莫耳比為 100 的比例下配製，在表 4-4 結果中，TS-1 和 TS-1-2T 的整體 Si/Ti 莫耳比差異不大，然而表面 Si/Ti 莫耳比均減小，顯示表面有較高的 Ti 含量；另一方面，相對於 TS-1，TS-1-2T 的表面上含有較多的 Ti，這意謂著隨著顆粒變小，有較多的 Ti 是存在於表面。在後續 UV-Vis 鑑定中，將判斷 Ti 是以何種形式存在於表面上。

表 4-4 TS-1 和 TS-1-2T 的 ICP 及 XPS 分析結果

|         | Bulk Si/Ti mole ratio (by ICP) | Surface Si/Ti mole ratio (by XPS) |
|---------|--------------------------------|-----------------------------------|
| TS-1    | 105.9                          | 87.5                              |
| TS-1-2T | 104.7                          | 75.9                              |

#### 4.2.6 UV-Vis 分析結果

透過 UV-Vis 鑑定，判斷擔體內 Ti 主要以何種型式存在，文獻[81, 89-91]中提到，在 TS-1 結構中，Ti 主要以三種形式存在：四配位 (*Tetrahedral*)、八配位 (*Octahedral*)和 TiO<sub>2</sub> (*Anatase*)，分別在波長 220 nm、270 nm 和 330 nm 時具有吸收峰，因此可透過 UV-Vis 鑑定，判斷 Ti 的配位結構，其中唯有四配位的 Ti 被認為具有活性，而 TiO<sub>2</sub> 則是普遍被認為會降低觸媒的活性，因為 TiO<sub>2</sub> 的存在會導致 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的分解，造成環氧丙烷的產率下降[70, 92, 93]。圖 4-13 為 TS-1 和 TS-1-2T 的 UV-Vis 鑑定結果，由圖中可以發現兩個擔體皆具有



220 nm 的吸收峰，顯示四配位 Ti 活性位置的存在；另一方面，在 330 nm 皆沒有吸收峰，顯示 TiO<sub>2</sub> 未存在於 TS-1 或是 TS-1-2T 結構中；然而，卻發現 TS-1-2T 相對於 TS-1，在 270 nm 左右有明顯的拖尾現象，表示 TS-1-2T 有較多 *Octahedral* Ti 的存在。將此一結果與表 4-4 對照：由 XPS 鑑定結果顯示，相較於 TS-1，TS-1-2T 具有較低的 Si/Ti 莫耳比，顯示其表面 Ti 含量較高；另一方面，由 UV-Vis 鑑定結果發現 TS-1-2T 具有較高含量的 *Octahedral* Ti，總結以上結果，推論 TS-1-2T 表面上 Ti 主要以 *Octahedral* 的形式存在。

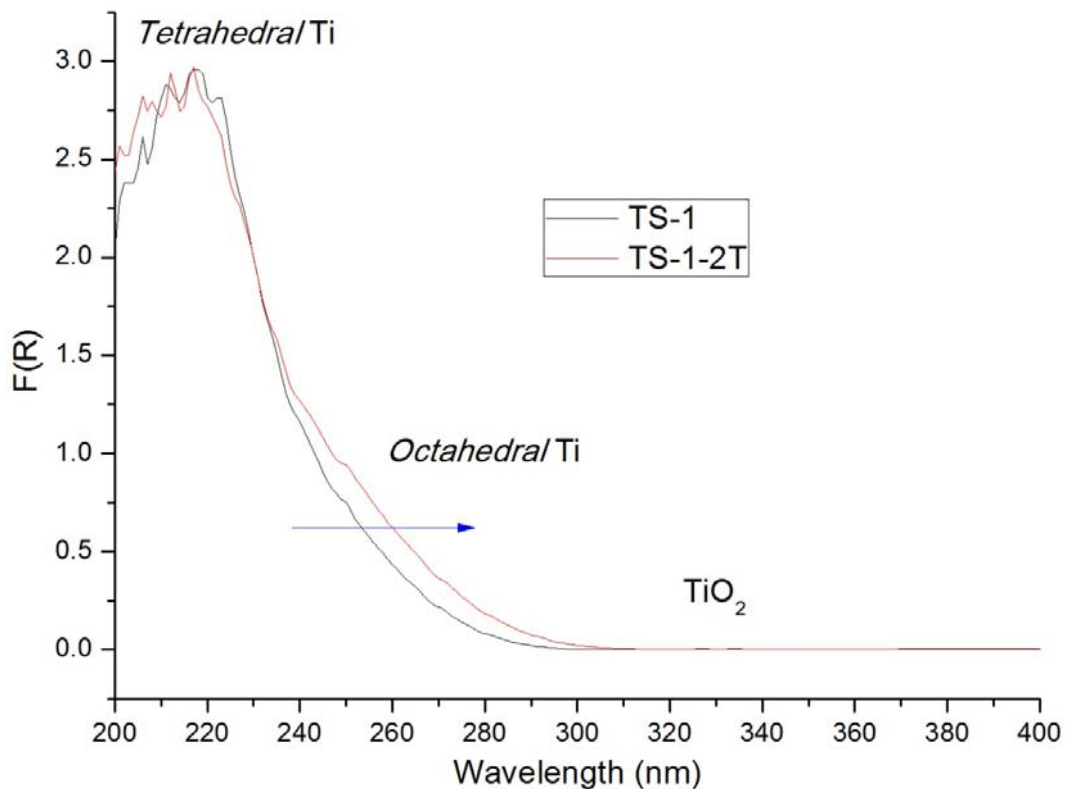



圖 4-13 TS-1 和 TS-1-2T 的 UV 分析圖譜

#### 4.2.7 Au/TS-1 和 Au/TS-1-2T 反應活性之比較

由上述各個儀器的鑑定結果可以確認，TS-1-2T 和 TS-1 的主要差別在於 TS-1-2T 的顆粒大小約為 TS-1 顆粒的一半，理論上會有較短的擔體內通道，以及表面上有明顯較多的 *Octahedral* Ti 存在；其餘性質如晶格結構、整體 Si/Ti 莫耳比、Framework Ti 含量、表面積和微孔洞體積則相當類似。

在 4.1 中，探討了 Au/TS-1 的基本活性，並且得到金擔載量 0.2 wt% 的 Au/TS-1



觸媒在不同轉化率下對應的選擇率，因此將 Au/TS-1-2T 的反應結果和 Au/TS-1 直接做選擇率的比較，看看在相同轉化率之下，Au/TS-1-2T 能否如預期的因為有較短的擔體內通道，而使選擇率提高。

圖 4-14 即為選擇率比較結果，各觸媒名稱前的數字代表金擔載量 (wt%)，除了 0.2 Au/TS-1 有不同的 GHSV 結果，其他觸媒反應的 GHSV 皆為  $14000 \text{ mLh}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。由圖可以發現，金擔載量 0.14 wt% 和 0.38 wt% 的 Au/TS-1-2T 觸媒與 0.2 Au/TS-1 在相同轉化率的情況下，都沒有較好的選擇率，表 4-5 中列出詳細的反應結果，同時將金擔載量 0.45 wt% 的 Au/TS-1 觸媒一併列出和 0.38 Au/TS-1-2T 做比較。由表 4-5 的結果可以發現，Au/TS-1 和 Au/TS-1-2T 的  $\text{H}_2$  使用效率皆非常接近，由文獻回顧 2.3.3 得知  $\text{H}_2$  的使用效率主要會受到擔體的親疏水性、孔洞大小、金粒子大小和金粒子分布所影響，而從各個儀器鑑定結果，可以發現 TS-1 和 TS-1-2T 其孔洞大小和表面 Si-OH 含量都很相似，因此從  $\text{H}_2$  的使用效率相似這一點可以推測 0.2 Au/TS-1 和 0.14 Au/TS-1-2T 的金粒子大小和分布應是很相近的；從各產物的選擇率比較來看，0.14 Au/TS-1-2T 其  $\text{CO}_2$ 、Propanal 和 Acrolein 的產生量皆比 0.2 Au/TS-1 要來得高；而再比較 0.45 Au/TS-1 和 0.38 Au/TS-1-2T 這兩個觸媒，發現了 0.45 Au/TS-1 的  $\text{CO}_2$  生成量明顯較高，而 0.38 Au/TS-1-2T 則是有相當多的 Acrolein 生成。從以上結果得到一小結論：在金擔載量較低時，Au/TS-1-2T 相對 Au/TS-1 會較易發生副反應產生較多的副產物 (Propanal 和 Acrolein)，而在提高金擔載量後，Au/TS-1 觸媒傾向燃燒反應生成  $\text{CO}_2$ ，而 Au/TS-1-2T 觸媒則是傾向發生副反應生成 Acrolein。

由各個鑑定結果得知 TS-1-2T 的顆粒較小，表面上有較多的八配位 Ti 存在。因此 Au/TS-1 觸媒較容易發生燃燒反應是合理的，因其顆粒較大，相對的擔體內的通道較長，當環氧化反應開始產生 PO、Acrolein 和 Propanal 後，產物可能尚未離開擔體內通道，因此繼續反應生成末段產物  $\text{CO}_2$ ；而 Au/TS-1-2T 較容易產生副反應，可能是表面上有較多的八配位 Ti 導致。

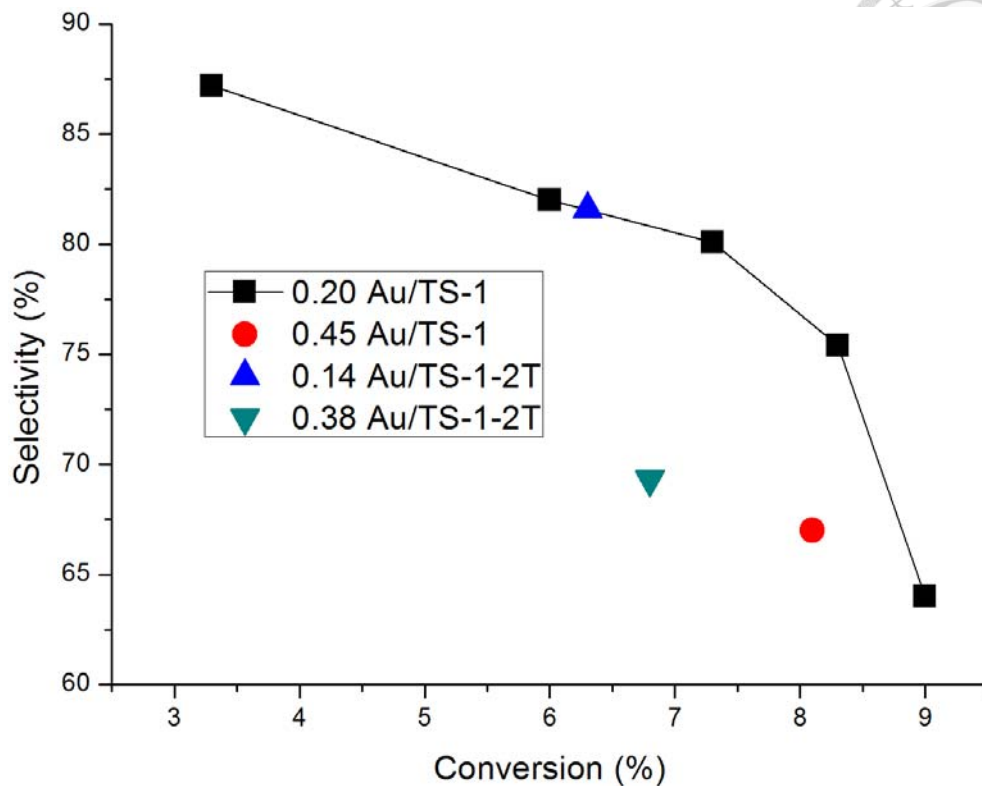


圖 4-14 TS-1 和 TS-1-2T 的 PO 選擇率比較

表 4-5 TS-1 和 TS-1-2T 的反應結果比較

|            | Au loading (wt%) | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> conversion (%) | PO selectivity (%) | PO yield (%) | O <sub>2</sub> conversion (%) | H <sub>2</sub> conversion (%) | H <sub>2</sub> efficiency (%) | PO rate (gh <sup>-1</sup> kg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ) |
|------------|------------------|--|--------------------|--------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|
| Au/TS-1    | 0.20             | 7.3  | 80.2               | 5.9          | 32.1                          | 44.3                          | 13.3                          | 195.7   |
|            | 0.45             | 8.1  | 67.0               | 5.5          | 59.4                          | 80.6                          | 6.8                           | 180.9   |
| Au/TS-1-2T | 0.14             | 6.3  | 81.6               | 5.1          | 27.5                          | 38.9                          | 13.2                          | 170.7   |
|            | 0.38             | 6.8  | 69.3               | 4.7          | 45.8                          | 77.0                          | 6.1                           | 156.8   |

| 各產物選擇率     |                  |        |                     |              |              |
|------------|------------------|--------|---------------------|--------------|--------------|
|            | Au loading (wt%) | PO (%) | CO <sub>2</sub> (%) | Propanal (%) | Acrolein (%) |
| Au/TS-1    | 0.20             | 80.2   | 12.9                | 4.2          | 2.7          |
|            | 0.45             | 67.0   | 22.7                | 3.7          | 6.7          |
| Au/TS-1-2T | 0.14             | 81.6   | 12.5                | 4.1          | 1.9          |
|            | 0.38             | 69.3   | 12.0                | 4.1          | 14.6         |



### 4.3 使用硝酸預處理之探討

由於在 4.2 章節發現 Au/TS-1-2T 可能因為表面上較多八配位 Ti 的存在，導致選擇率比 Au/TS-1 來得低。為了改善這個問題，從文獻中發現熱硝酸預處理有助於清洗沸石上的結構較不穩固的 Ti 或是  $\text{TiO}_2$ ，因此在此章節中，嘗試使用硝酸預處理的程序清洗擔體，並探討此一程序是否能有效清除表面八配位 Ti 以及改善反應活性。

在此章節中，分為兩個部分做討論，第一部份為 TS-1 和 TS-1-2T 兩種擔體在硝酸清洗前後的基本性質鑑定，分別透過 UV-Vis、ICP、XPS、XRD、FT-IR、BET 和 SEM 等儀器，分析硝酸清洗後擔體性質的變化；第二部分則將金擔載於硝酸清洗前後的擔體，做反應活性的比較，檢驗此一程序對觸媒催化活性的影響。經過硝酸處理後的擔體命名為 TS-1- $\text{HNO}_3$  和 TS-1-2T- $\text{HNO}_3$ 。

#### 4.3.1 UV-Vis 分析結果

從圖 4-15 可以明顯發現，TS-1-2T 擔體經過硝酸預處理後，在波長 270 nm 左右的拖尾現象明顯減少，顯示硝酸的確能清洗掉八配位 Ti；但在 TS-1 的部分，卻發現經過硝酸預處理後，在波長 270 nm 幾乎沒有變化，有可能是 TS-1 上的八配位 Ti 本來就較少，所以硝酸清洗後變化不大，另一個可能則是 TS-1 上的 Ti 鍵結較為完整且穩固，因為顆粒大代表結晶可能較完整，其八配位 Ti 鍵結較為穩固，因此經過硝酸處理後仍不易被清洗掉；另外也發現，TS-1 和 TS-1-2T- $\text{HNO}_3$  的 UV-Vis 圖譜非常相近，表示當 TS-1-2T 經過硝酸預處理後，其所含有的四配位 Ti 活性位置和 TS-1 很相近。

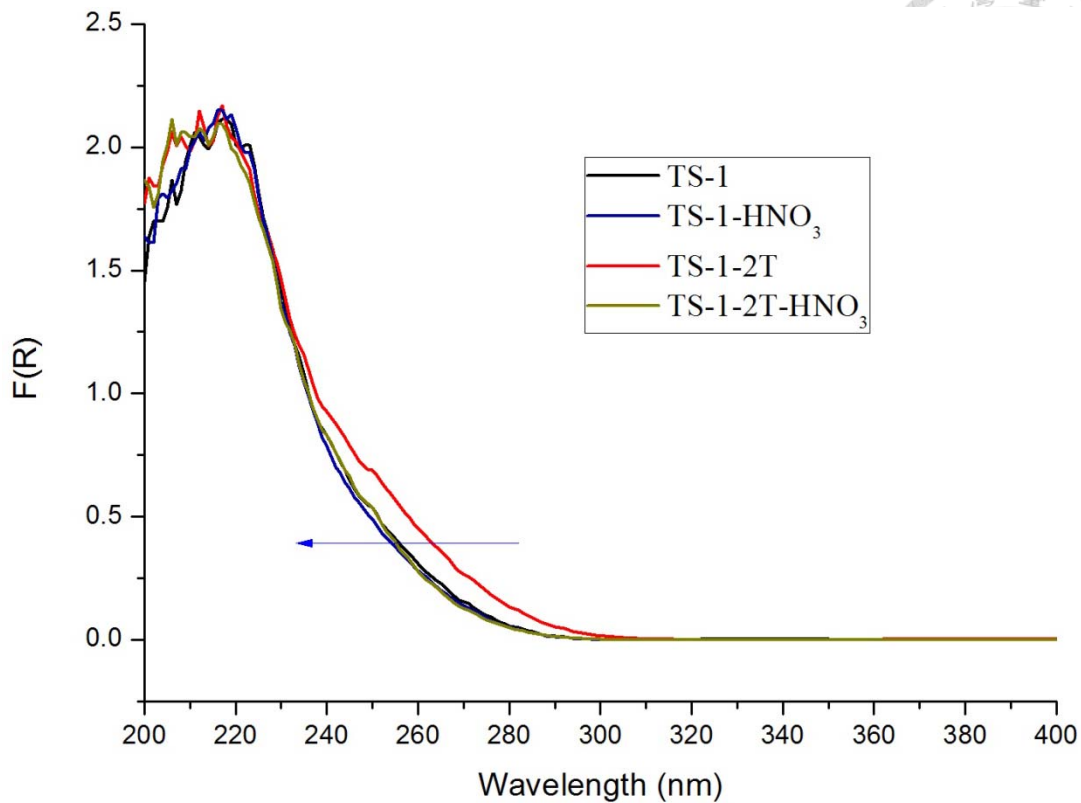


圖 4-15 TS-1 和 TS-1-2T 經硝酸預處理前後的 UV-Vis 分析圖譜

#### 4.3.2 ICP 和 XPS 分析結果

從上一節的 UV-Vis 鑑定結果，確認硝酸預處理可有效清除八配位的 Ti；另一方面，總結 4.2.5 和 4.2.6 的鑑定結果，推論八配位 Ti 傾向存在於擔體表面。在本章節中，透過 ICP 和 XPS 鑑定，判斷硝酸水洗程序能夠有效降低擔體表面 Ti 含量，進一步確定「八配位的 Ti 傾向存在於表面」的論點。

由表 4-6 的分析結果中可以發現，TS-1 和 TS-1-2T 經過硝酸處理後，整體 Ti 含量都有些許減少，但 TS-1 表面上的 Ti 含量改變不大，而 TS-1-2T 表面上的 Ti 含量則是顯著減少。與 UV-Vis 的分析結果對應，TS-1-2T 的八配位 Ti 明顯減少，顯示八配位 Ti 多存在於擔體表面。

表 4-6 TS-1 和 TS-1-2T 經硝酸預處理前後的 ICP 和 XPS 分析結果

|                          | Bulk Si/Ti mole ratio (by ICP) | Surface Si/Ti mole ratio (by XPS) |
|--------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| TS-1                     | 105.9                          | 87.5                              |
| TS-1-HNO <sub>3</sub>    | 115.4                          | 90.5                              |
| TS-1-2T                  | 104.7                          | 75.9                              |
| TS-1-2T-HNO <sub>3</sub> | 109.7                          | 104.4                             |

### 4.3.3 XRD 分析結果

在 UV-Vis 和 XPS 的結果中，確認硝酸預處理具有清洗掉 TS-1-2T 表面上八配位 Ti 的效果。在本章節中，透過 XRD 鑑定硝酸處理後的 TS-1 和 TS-1-2T，判斷擔體的晶格結構是否被破壞。

由圖 4-16 的 XRD 分析圖譜可以明顯發現，無論是 TS-1 或是 TS-1-2T，在經過硝酸預處理之後，其 MFI 結構主要的特徵峰仍存在 ( $2\theta = 7.8^\circ$ 、 $8.7^\circ$ 、 $23^\circ$ 、 $23.9^\circ$  和  $24.3^\circ$ )，顯示了硝酸預處理並不會破壞掉原有的晶格結構。

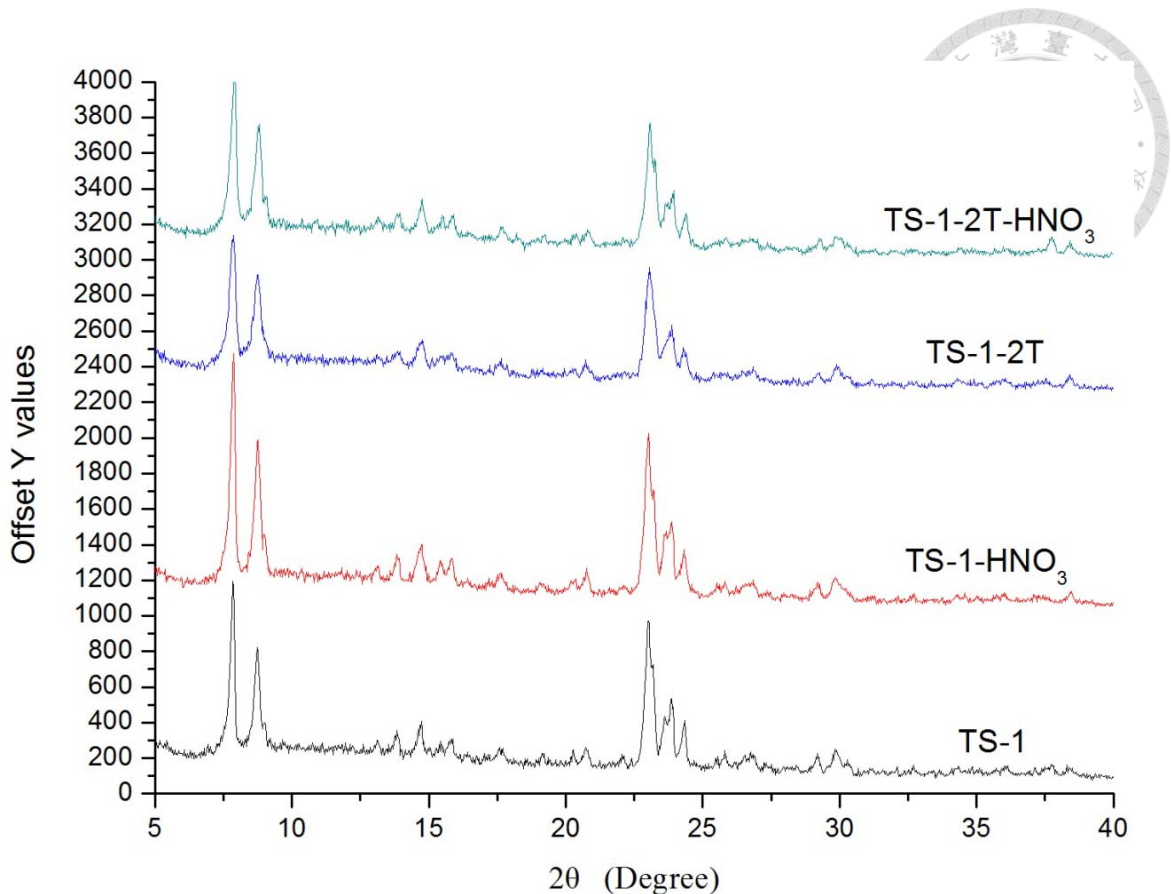


圖 4-16 TS-1 和 TS-1-2T 經硝酸處理前後的 XRD 分析圖譜

#### 4.3.4 FT-IR 分析結果

在本章節中，透過 FT-IR 來鑑定，判斷經過硝酸處理後，擔體內部官能基以及 Framework Ti 的含量是否因此受影響。

從圖 4-17 的 FT-IR 分析圖譜中可以發現，經過硝酸處理後其基本的鍵結如 Si-O-Si 和 Ti-O-Si 的吸收峰都仍存在，顯示並沒有被破壞，MFI 結構的吸收峰也存在，和 XRD 的分析結果吻合，再從表 4-7 中 Framework Ti 含量的分析可以發現，TS-1 和 TS-1-2T 經過硝酸處理後，其 Framework Ti 的含量變化很小，顯示了硝酸預處理並不會清洗掉 Framework Ti，因此對主要環氧化反應的活性位置應該沒有影響。

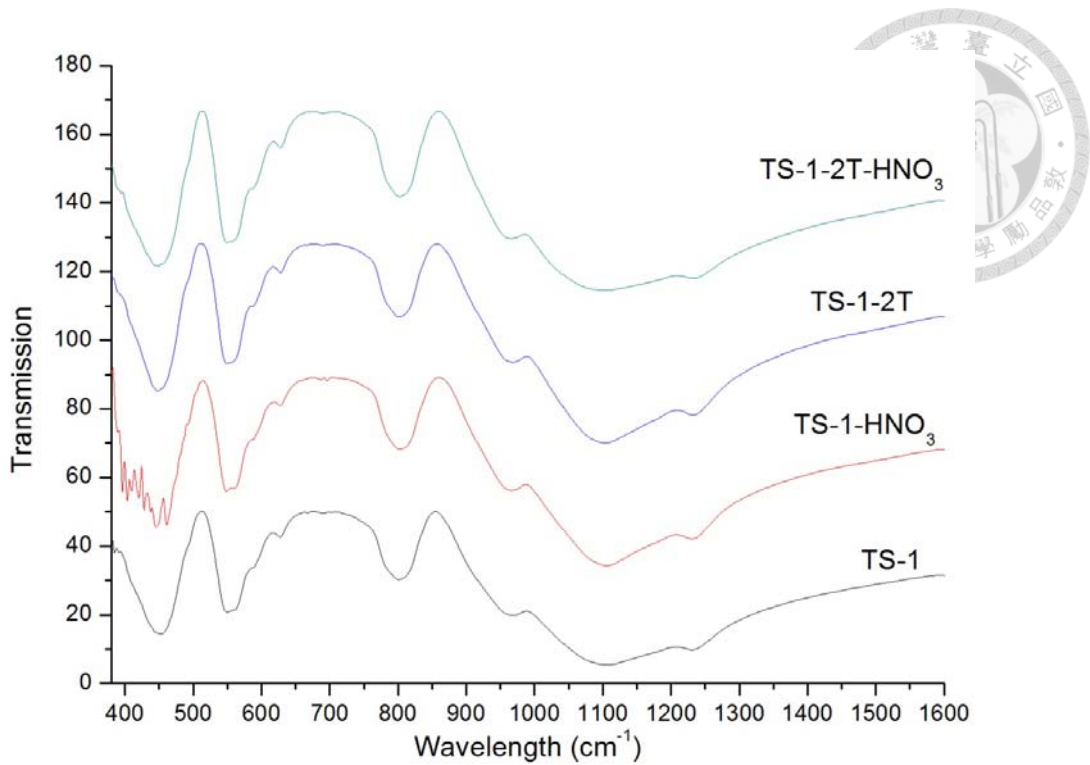


圖 4-17 TS-1 和 TS-1-2T 經硝酸處理前後的 FT-IR 分析圖譜

表 4-7 TS-1 和 TS-1-2T 經硝酸處理前後的 Framework Ti 含量變化

|                          | $I_{960}/I_{800}$ | $I_{960}/I_{550}$ |
|--------------------------|-------------------|-------------------|
| TS-1                     | 0.35              | 0.22              |
| TS-1-HNO <sub>3</sub>    | 0.38              | 0.24              |
| TS-1-2T                  | 0.38              | 0.23              |
| TS-1-2T-HNO <sub>3</sub> | 0.37              | 0.24              |

#### 4.3.5 BET 分析結果

在本章節，透過 BET 分析經硝酸處理後，擔體的表面積和孔洞體積是否受到影響。由

表 4-8 可以發現，經過硝酸處理後，擔體的表面積沒有顯著差異，皆保持在  $450 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  左右。在孔洞體積部分也是變化很小，無論是微孔洞體積或是總孔洞體積，顯示了硝酸預處理並不會對擔體的表面積或孔洞體積造成影響。



表 4-8 TS-1 和 TS-1-2T 經硝酸處理前後的表面積和孔洞體積變化

|                          | BET surface area<br>( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) | Micropore volume<br>( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ) | Total pore volume<br>( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ) |
|--------------------------|---|--|---|
| TS-1                     | 442   | 0.13   | 0.26  |
| TS-1-HNO <sub>3</sub>    | 449   | 0.13   | 0.26  |
| TS-1-2T                  | 458   | 0.12   | 0.39  |
| TS-1-2T-HNO <sub>3</sub> | 452   | 0.13   | 0.32  |

#### 4.3.6 SEM 分析結果

在本章節，透過 SEM 鑑定，確認擔體顆粒大小是否因為硝酸處理後而有變化。而如圖 4-18 所示，TS-1-HNO<sub>3</sub> 的顆粒大小維持 250 nm 左右，TS-1-2T-HNO<sub>3</sub> 的顆粒大小也保持 120 nm 左右，和圖 4-7 中未經過硝酸處理的擔體顆粒大小相當接近，顯示了經過硝酸處理後，擔體的顆粒大小不會有明顯的改變。

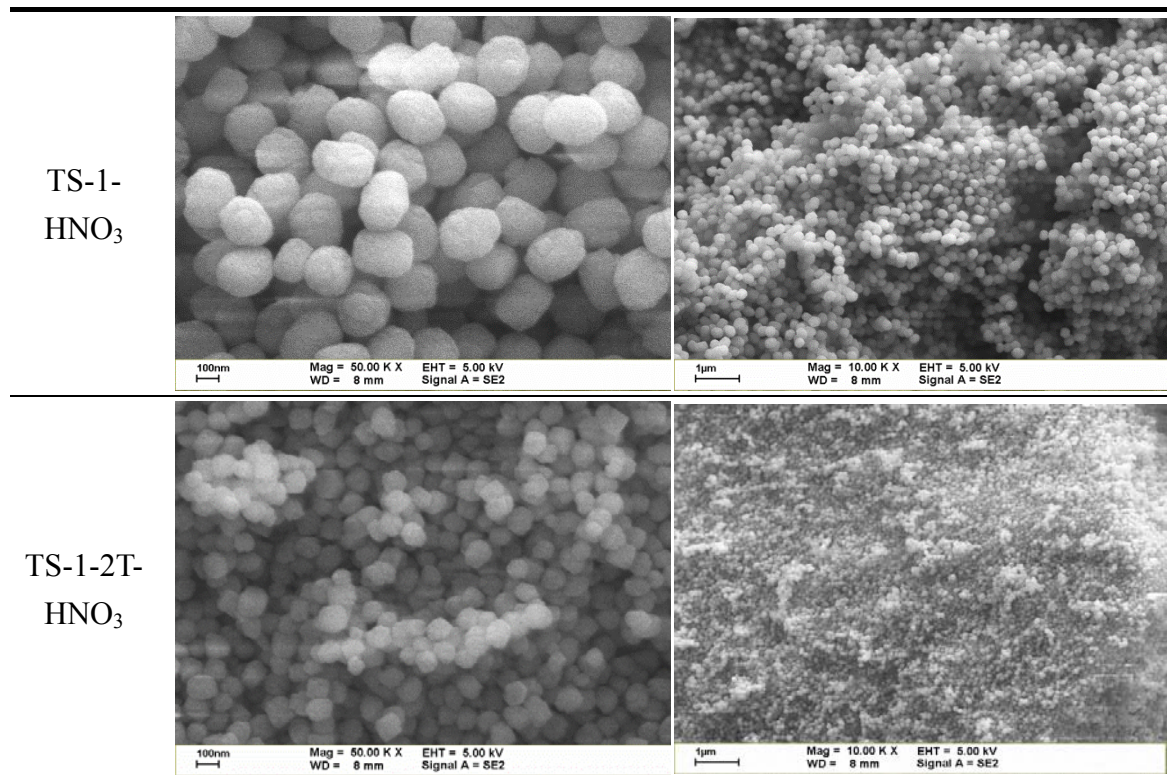


圖 4-18 TS-1 和 TS-1-2T 經硝酸處理後的 SEM 結果

#### 4.3.7 硝酸預處理對觸媒反應活性之影響


由上述各個儀器的鑑定結果可以知道，經過硝酸處理後，TS-1-2T 表面上八配位的 Ti 可有效被清除，而對於晶格結構、Framework Ti 含量、顆粒大小、表面積和孔洞體積則影響有限；另一方面，TS-1 經過硝酸處理後，在各個基本性質上皆無明顯的改變。

在觸媒反應測試中，GHSV 皆為  $14000 \text{ mLh}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。由圖 4-19 可以發現，Au/TS-1-HNO<sub>3</sub> 的 PO 選擇率沒有優於 Au/TS-1，而 Au/TS-1-2T-HNO<sub>3</sub> 的 PO 選擇率則有顯著的提升，在各個金擔載量下 (0.11、0.24 和 0.28 wt%) 皆優於金擔載量 0.2 wt% 的 Au/TS-1。與儀器鑑定結果相對應，TS-1 的基本性質經過硝酸處理後沒有明顯變化，而 TS-1-2T 經過硝酸處理，表面上八配位 Ti 含量明顯減少，因此八配位的 Ti 很可能是造成副反應發生的活性位置，造成 PO 的選擇率降低。

從表 4-9 的反應結果整理也可以發現，Au/TS-1 與 Au/TS-1-HNO<sub>3</sub> 的產率和 H<sub>2</sub> 使用效率皆很相近，各個副產物的選擇率也沒有明顯差異，顯示硝酸處理程序無論對於 TS-1 的性質或是 Au/TS-1 的活性均影響有限；另一方面，相較於 Au/TS-1-2T，Au/TS-1-2T-HNO<sub>3</sub> 的活性明顯提升，PO 的選擇率皆維持 85 % 以上，H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的轉化率降低許多，也因此 H<sub>2</sub> 使用效率能提高到 20 % 以上，此外，各個副產物的選擇率也顯著降低，其中又以 Acrolein 最為明顯，幾乎沒有 Acrolein 的生成，顯示八配位的 Ti 很可能是促使 Acrolein 生成的活性位置。

從表 4-9 也發現，隨著金擔載量的改變，Au/TS-1-2T-HNO<sub>3</sub> 的活性也有明顯的差異，金擔載量越低 (0.28~0.11 wt%)，產率越高，在 0.11 wt% 有最高的產率 5.6 %，而再降低金擔載量至 0.04 wt% 後，發現產率無法再更提升，推測是因為活性位置 (金粒子) 數量過少所致。

相較於 Au/TS-1，雖然 Au/TS-1-2T-HNO<sub>3</sub> 擁有較高的 PO 選擇率，但轉化率仍偏低，因此嘗試增加 Au/TS-1-2T-HNO<sub>3</sub> 的反應觸媒量 (減少 GHSV)，預期透過增加氣體滯留時間，進而增加 Au/TS-1-2T-HNO<sub>3</sub> 的丙烯轉化率。結果如圖 4-20 所示，



減少 GHSV 時的確能增加丙烯轉化率，但選擇率下降很快。以 0.11 Au/TS-1-2T-HNO<sub>3</sub> 為例，當 GHSV 從 14000 mLh<sup>-1</sup>g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> 降低至 9333 mLh<sup>-1</sup>g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> 時，轉化率僅僅增加 0.7%，但選擇率卻下降 5.9%，各個副產物量皆提高，造成產率無法提升，而再將 GHSV 降低至 7000 mLh<sup>-1</sup>g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> 後，如表 4-10 所示，只有 CO<sub>2</sub> 產生，顯示當氣體滯留時間增加太多時，會發生全氧化反應，將所有產物氧化成 CO<sub>2</sub>，也表示 0.11 Au/TS-1-2T-HNO<sub>3</sub> 的反應活性很高；另一方面，在 0.28 Au/TS-1-2T-HNO<sub>3</sub> 部分，當 GHSV 大幅減少至 5091 mLh<sup>-1</sup>g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>，轉化率僅提高 1.6%，產率則提升到 4%，但仍低於 0.2 Au/TS-1 的產率。

從各個鑑定結果來看，TS-1 和 TS-1-2T-HNO<sub>3</sub> 大部分性質極為相似，包括 Ti 形式、骨架內 Ti 含量、表面 Ti 含量、晶格結構、表面積和孔洞體積，明顯的差別則是顆粒大小，因此 Au/TS-1-2T-HNO<sub>3</sub> 具有比 Au/TS-1 更佳的 PO 選擇率，推測是因為顆粒較小所致，這驗證我們一開始的想法，顆粒較小所以顆粒內通道會較短，因此環氧丙烷生成後再繼續反應生成副產物或 CO<sub>2</sub> 的可能性因而降低，造成 PO 選擇率明顯提高。但目前 TS-1-2T-HNO<sub>3</sub> 的轉化率無法有效提升，因此就產率而言尚未優於 TS-1，這部分還有待之後的研究予以突破。

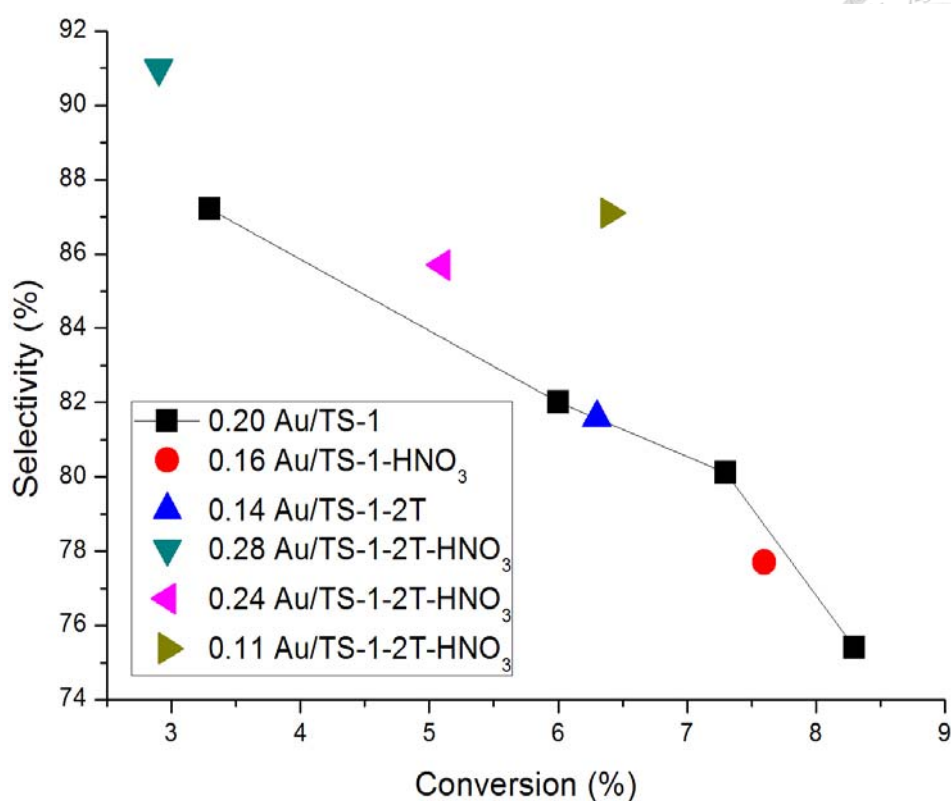


圖 4-19 TS-1 和 TS-1-2T 經硝酸處理後的 PO 選擇率比較

表 4-9 TS-1 和 TS-1-2T 經硝酸處理前後的反應結果比較

|                             | Au loading (wt%) | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> conversion (%) | PO selectivity (%) | PO yield (%) | O <sub>2</sub> conversion (%) | H <sub>2</sub> conversion (%) | H <sub>2</sub> efficiency (%) | PO rate (gh <sup>-1</sup> kg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------|------------------|--|--------------------|--------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|
| Au/TS-1                     | 0.20             | 7.3  | 80.2               | 5.9          | 32.1                          | 44.3                          | 13.3                          | 195.7   |
| Au/TS-1-HNO <sub>3</sub>    | 0.16             | 7.6  | 77.7               | 5.9          | 32.0                          | 41.7                          | 14.1                          | 195.4   |
| Au/TS-1-2T                  | 0.14             | 6.3  | 81.6               | 5.1          | 27.5                          | 38.9                          | 13.2                          | 170.1   |
| Au/TS-1-2T-HNO <sub>3</sub> | 0.28             | 2.9  | 91.0               | 2.7          | 8.4                           | 12.5                          | 21.3                          | 87.9  |
|                             | 0.24             | 5.1  | 85.7               | 4.4          | 17.7                          | 21.3                          | 20.5                          | 145.1   |
|                             | 0.11             | 6.4  | 87.1               | 5.6          | 20.5                          | 23.2                          | 24.1                          | 185.4   |
|                             | 0.04             | 1.9  | 90.1               | 1.7          | 11.6                          | 14.6                          | 11.6                          | 56.7  |

| 各產物選擇率                      |                  |        |                     |              |              |
|-----------------------------|------------------|--------|---------------------|--------------|--------------|
|                             | Au loading (wt%) | PO (%) | CO <sub>2</sub> (%) | Propanal (%) | Acrolein (%) |
| Au/TS-1                     | 0.20             | 80.2   | 12.9                | 4.2          | 2.7          |
| Au/TS-1-HNO <sub>3</sub>    | 0.16             | 77.7   | 13.3                | 4.8          | 4.2          |
| Au/TS-1-2T                  | 0.14             | 81.6   | 12.5                | 4.1          | 1.9          |
|                             | 0.28             | 91.0   | 5.0                 | 4.0          | 0            |
| Au/TS-1-2T-HNO <sub>3</sub> | 0.24             | 85.7   | 10.2                | 4.1          | 0            |
|                             | 0.11             | 87.1   | 9.4                 | 2.1          | 1.4          |
|                             | 0.04             | 90.1   | 8.5                 | 1.4          | 0            |

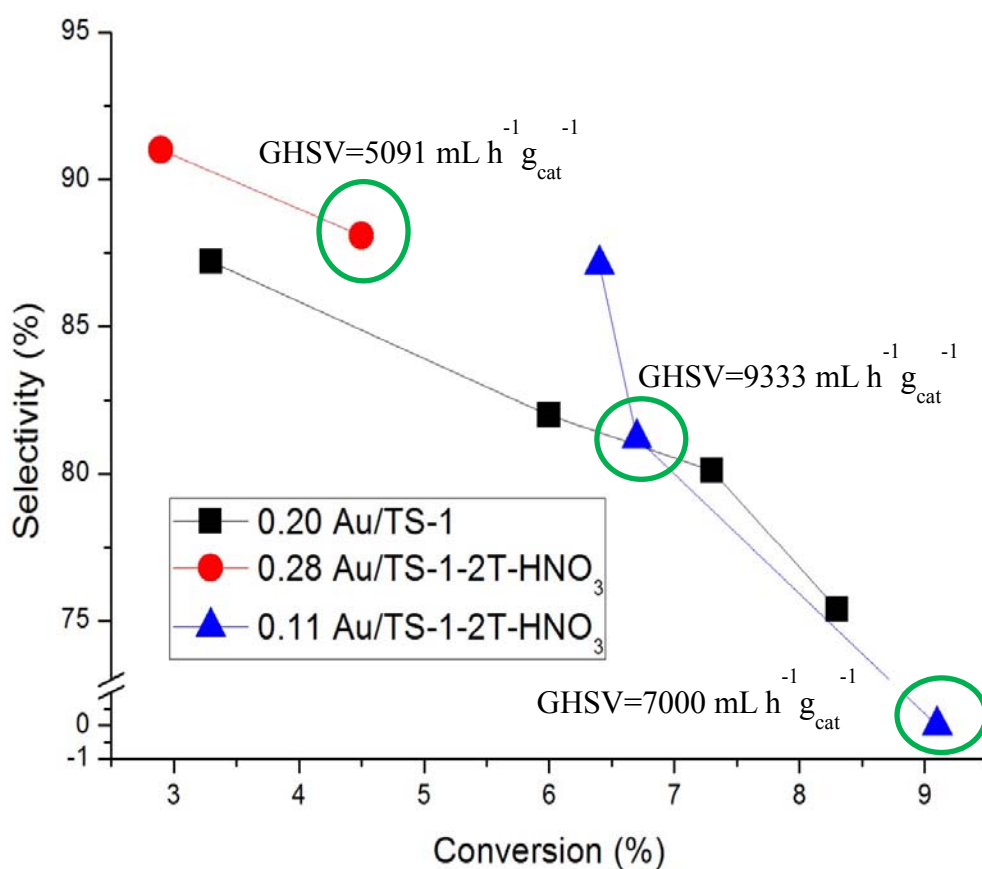


圖 4-20 TS-1-2T-HNO<sub>3</sub>減少 GHSV 後的 PO 選擇率比較

表 4-10 TS-1-2T-HNO<sub>3</sub> 減少 GHSV 後的反應結果

|                                      | GHSV<br>(mLh <sup>-1</sup> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ) | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub><br>conversion<br>(%) | PO<br>selectivity<br>(%) | PO<br>yield<br>(%) | O <sub>2</sub><br>conversion<br>(%) | H <sub>2</sub><br>conversion<br>(%) | H <sub>2</sub><br>efficiency<br>(%) | PO rate<br>(gh <sup>-1</sup> kg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------------------|---|--|--------------------------|--------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| 0.28<br>Au/TS-1-<br>HNO <sub>3</sub> | 14000   | 2.9  | 91.0                     | 2.7                | 8.4                                 | 12.5                                | 21.3                                | 87.9   |
|                                      | 5091  | 4.5  | 88.1                     | 4.0                | 11.5                                | 18.7                                | 21.4                                | 48.4   |
| 0.11<br>Au/TS-1-<br>HNO <sub>3</sub> | 14000   | 6.4  | 87.1                     | 5.6                | 20.5                                | 23.2                                | 24.1                                | 170.7  |
|                                      | 9333  | 6.7  | 81.2                     | 5.5                | 34.3                                | 43.1                                | 12.7                                | 120.9  |
|                                      | 7000  | 9.1  | 0                        | 0                  | 37.8                                | 53.3                                | 0                                   | 0  |

| 各產物選擇率                           |   |        |                     |              |              |
|----------------------------------|---|--------|---------------------|--------------|--------------|
|                                  | GHSV<br>(mLh <sup>-1</sup> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ) | PO (%) | CO <sub>2</sub> (%) | Propanal (%) | Acrolein (%) |
| 0.28<br>Au/TS-1-HNO <sub>3</sub> | 14000   | 91.0   | 5.0                 | 4.0          | 0            |
|                                  | 5091  | 88.1   | 8                   | 3.9          | 0            |
| 0.11<br>Au/TS-1-HNO <sub>3</sub> | 14000   | 87.1   | 9.4                 | 2.1          | 1.4          |
|                                  | 9333  | 81.2   | 12.2                | 4.7          | 1.8          |
|                                  | 7000  | 0      | 100.0               | 0            | 0            |

#### 4.4 添加 Tween80 介面活性劑之探討

從圖 4-7 中，發現 TS-1 和 TS-1-2T 顆粒存在聚集現象，又以 TS-1-2T 的聚集較為明顯，從 mass transfer 的角度來看，很可能會使得反應物較難接觸到聚集內部的顆粒，造成許多活性位置無法發揮功用。考量到顆粒聚集現象可能對觸媒活性有害，因此嘗試在製備擔體的過程中添加 Tween 80 界面活性劑，期望能藉由微胞 (micelle) 的形成將顆粒和顆粒之間區隔，增加顆粒間的孔洞，進而使反應物較能接觸到擔體顆粒上的活性位置。

Tween 80 加入量分為 0.41 和 1.23 (Tween80/TEOS 重量比) 兩種，因此分別命名為 TS-1-T41 和 TS-1-T123，以此類推。透過 DTA、BET、SEM、Mercury porosimeter 和 LS230 等鑑定儀器，判斷 Tween80 的添加對於擔體性質的影響。

#### 4.4.1 DTA 分析結果

因為添加 Tween 80，在鍛燒的過程中，Tween 80 燒掉時可能會造成局部大量放熱的情形，進而影響骨架內的 Ti，因此分別取 TS-1-T123 和 TS-1-2T-T123 做 DTA 分析，找出重量變化最劇烈的幾個溫度點，在這幾個溫度下，可能存在大量局部放熱的情形。因此在這幾個溫度點之間，將升溫速率降低為 1 °C/min，並在各個溫度點持溫 3 小時，最後再升溫至 550 °C 持溫 16 小時。

從圖 4-21 和圖 4-22 可以看出各個重量變化最劇烈的溫度點，在這些溫度點之前就要先進行持溫以避免太多的局部放熱，圖中所標示的即為進行持溫的溫度點。因此 TS-1 有加 Tween 80 的鍛燒程序設定為 2 °C/min 升溫至 183 °C 並持溫 3 小時，接著以 1 °C/min 的速率升溫至 280 °C 並持溫 3 小時，再以 1 °C/min 的速率升溫至 371 °C 並持溫 3 小時，最後以 1 °C/min 的速率升溫至 550 °C 並持溫 16 小時。

而 TS-1-2T 有加 Tween 80 的鍛燒程序設定為 2 °C/min 升溫至 180 °C 並持溫 3 小時，接著以 1 °C/min 的速率升溫至 270 °C 並持溫 3 小時，再以 1 °C/min 的速率升溫至 365 °C 並持溫 3 小時，以 1 °C/min 的速率升溫至 550 °C 並持溫 16 小時。

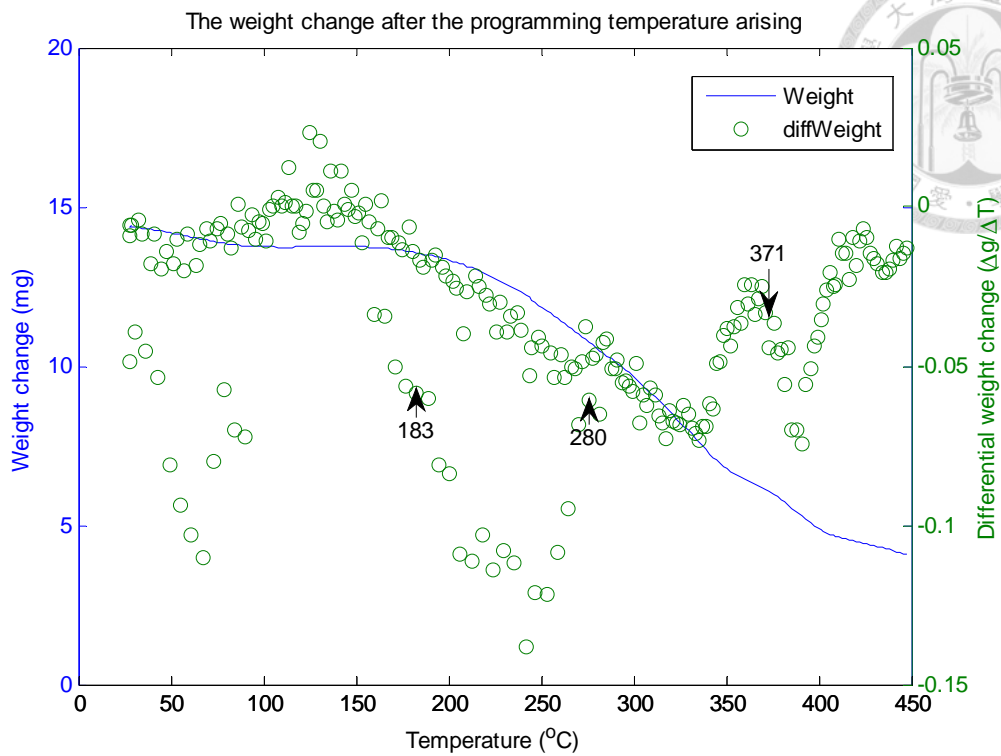


圖 4-21 TS-1-T123 的 DTA 分析結果

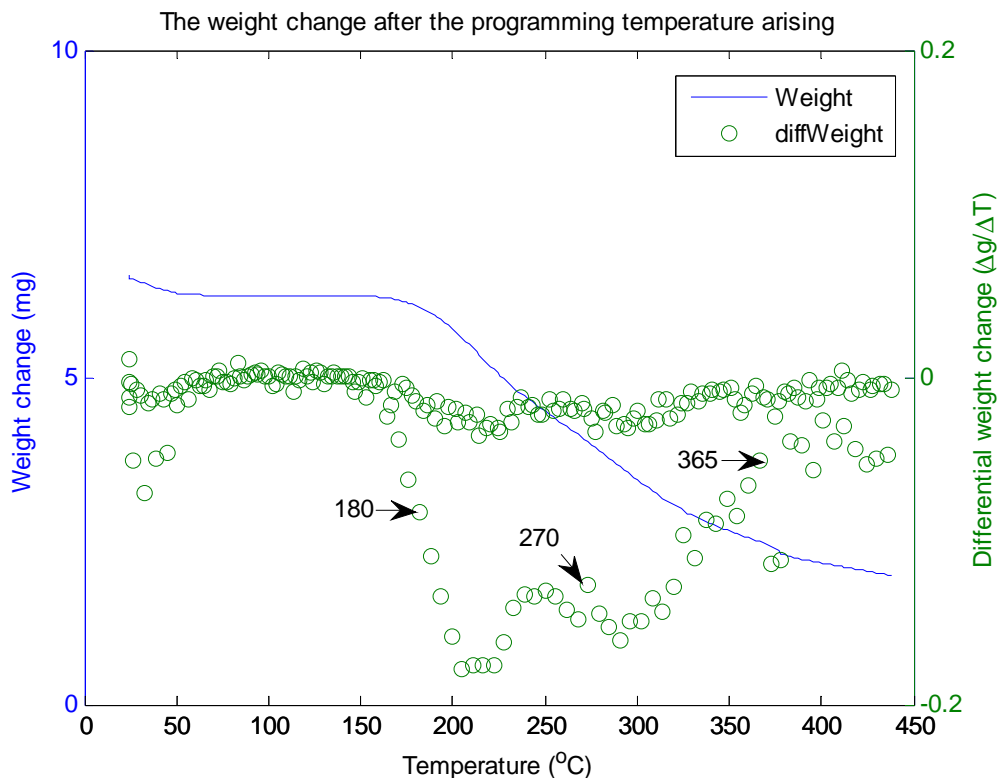


圖 4-22 TS-1-2T-T123 的 DTA 分析結果





#### 4.4.2 BET 分析結果

由圖 4-23 可以發現，TS-1 和 TS-1-HNO<sub>3</sub> 添加 Tween 80 後，其氮氣等溫吸脫附曲線沒有明顯的變化，發生遲滯曲線的部分仍和未添加 Tween 80 的曲線類似，而再從圖 4-24 的孔洞分布比較圖來看，添加 Tween 80 後似乎沒有明顯的孔洞增加，而理論上 Tween 80 所形成的微胞大小應在 3~4 nm 左右，因此將孔洞大小範圍縮小至 0~10 nm 觀察，如圖 4-25 所示，可以發現添加 Tween 80 後沒有任何小於 10 nm 的孔洞出現，表示沒有 Tween 80 的微胞形成，再從表 4-11 的表面積和孔洞體積比較中可以發現，表面積也沒有明顯的變化，中孔洞體積則有微幅的增加。

由於 BET 能準確測量孔洞大小的範圍約在 50 nm 以內，而從以上的鑑定結果得知，在這個範圍內，Tween80 的添加並未造成明顯的變化，因此尚無法確定添加 Tween 80 後能否有效減少顆粒聚集。因此，下一章節嘗試使用 SEM 鑑定，在 10  $\mu$  m scale bar 尺度下，觀察 Tween 80 的添加，對於擔體的 morphology 是否造成顯著的影響。

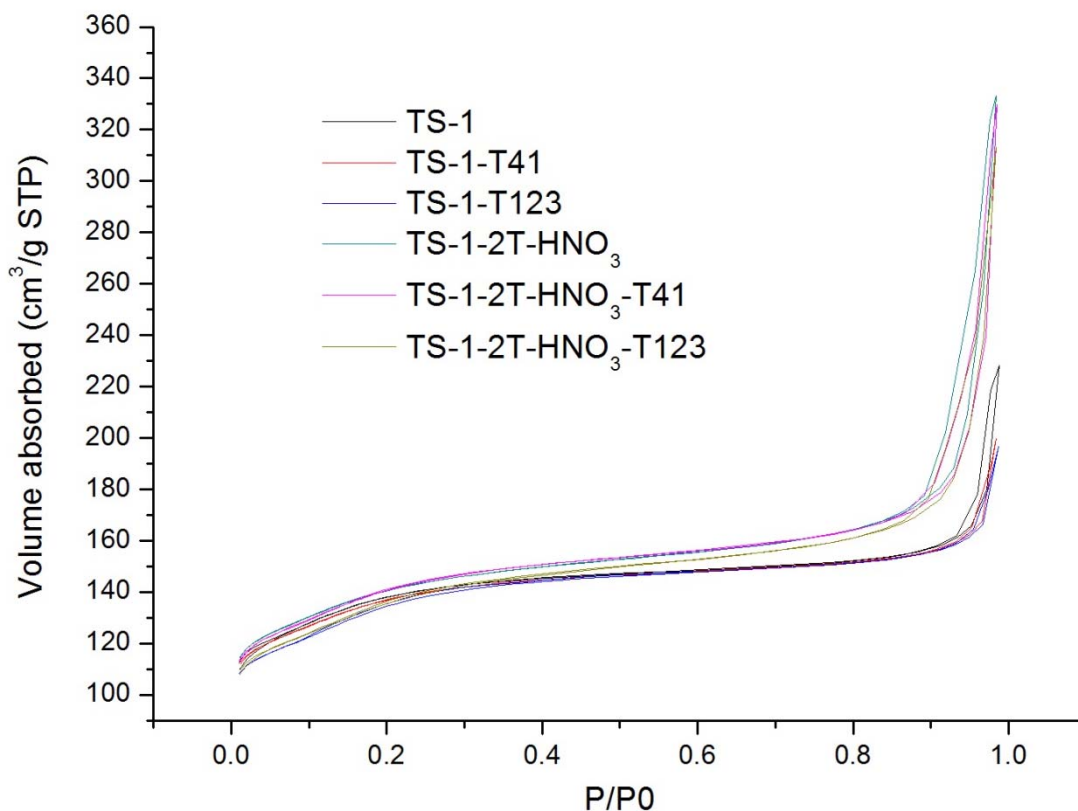


圖 4-23 加入 Tween 80 前後的氮氣等溫吸脫附曲線

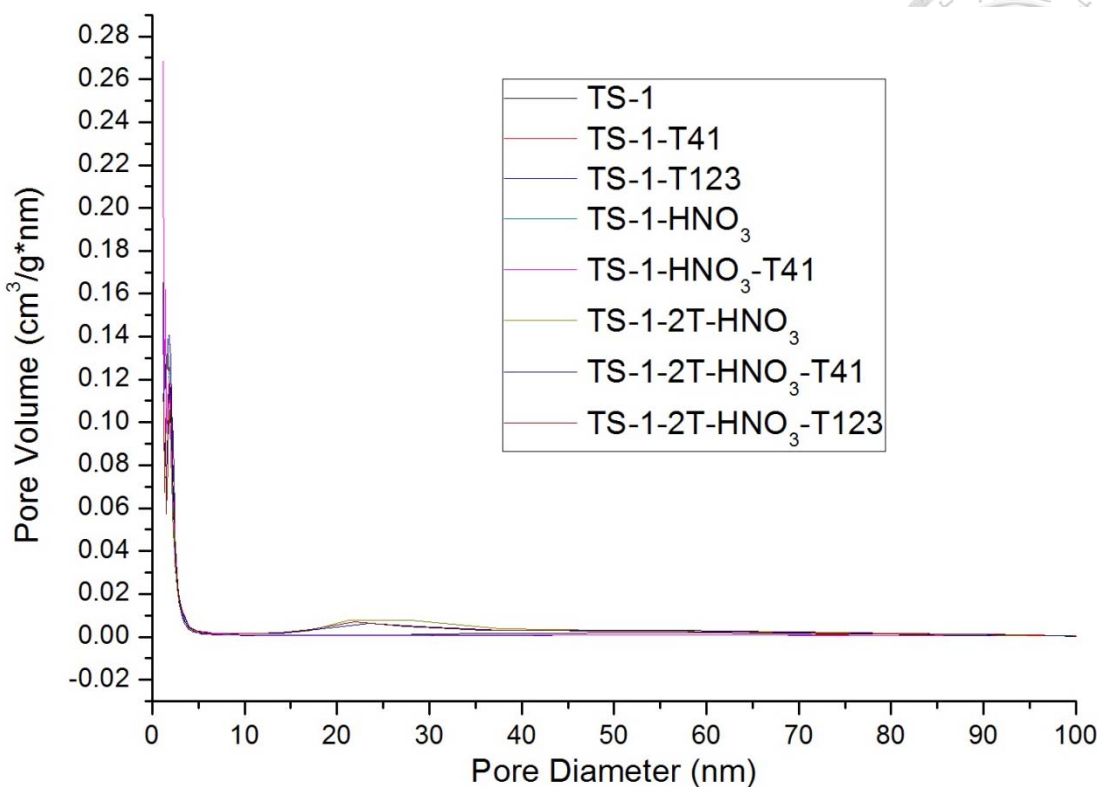


圖 4-24 加入 Tween 80 前後的孔洞大小分布 (0~100 nm)

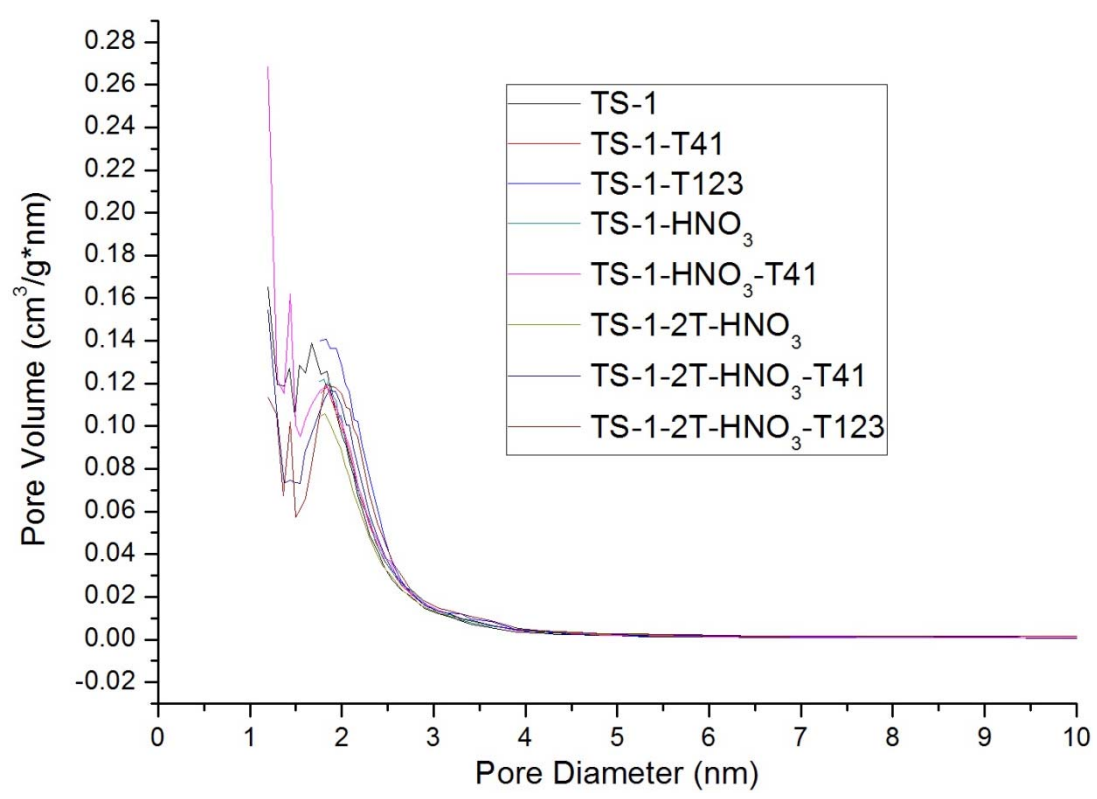


圖 4-25 加入 Tween 80 前後的孔洞大小分布 (0~10 nm)

表 4-11 加入 Tween 80 前後的表面積和孔洞體積比較

|                                | BET surface<br>area<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Micropore<br>volume<br>(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) | Mesopore<br>volume<br>(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) | Total pore<br>volume<br>(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------------|--|---|--|--|
| TS-1                           | 442  | 0.131   | 0.126  | 0.257  |
| TS-1-T41                       | 440  | 0.127   | 0.124  | 0.251  |
| TS-1-T123                      | 437  | 0.107   | 0.143  | 0.250  |
| TS-1-2T-HNO <sub>3</sub>       | 452  | 0.131   | 0.193  | 0.324  |
| TS-1-2T-HNO <sub>3</sub> -T41  | 456  | 0.120   | 0.196  | 0.316  |
| TS-1-2T-HNO <sub>3</sub> -T123 | 441  | 0.107   | 0.206  | 0.313  |

#### 4.4.3 SEM 結果

為了在較大尺度下，觀察顆粒聚集的變化，因此透過 SEM 鑑定，以 1000 倍的放大倍率做觀察。由圖 4-26 可以明顯看到 TS-1 顆粒聚集的情形，大部分形成 10 μm 以上的團聚，而在加入 Tween80 後，從圖中可明顯發現裂縫的形成，寬度約為 1 μm 左右，將原本 10 μm 以上的團聚切割分開，這種裂縫推測是因為 Tween 80 的添加而導致，由於大小在 μm 等級，所以從前面 BET 的鑑定沒有發現這種大小的孔洞出現，但初步確認 Tween 80 如預期一般，具有改善顆粒聚集的效果。由於 BET 無法分析到這種大小的孔洞，因此接下來嘗試使用 Mercury porosimeter 做分析。

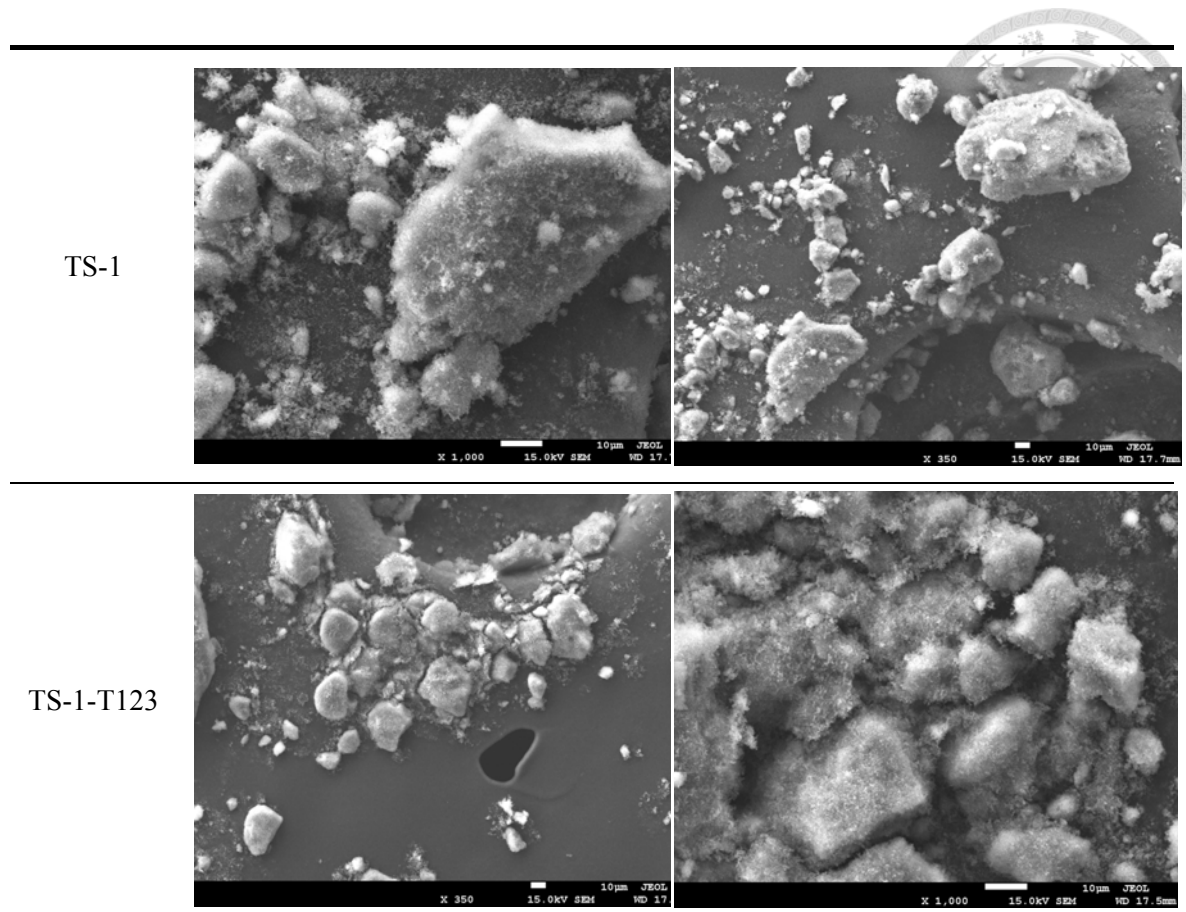
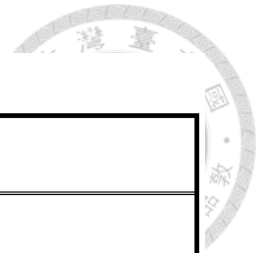


圖 4-26 TS-1 加入 Tween 80 後的 SEM 結果

#### 4.4.4 Mercury porosimeter 分析結果

圖 4-27 為 Mercury porosimeter 的分析結果，編號 1、2 和 3 分別為 TS-1、TS-1-T41 和 TS-1-T123，此儀器的測量範圍為 3 nm~360  $\mu$ m，而由於 TS-1 的孔洞大小約為 0.55 nm，因此 Mercury porosimeter 所測量的範圍為顆粒間的孔洞。從分析結果，可明顯的發現隨著 Tween 80 添加量的增加，孔隙率也隨之提高，顯示 Tween 80 能增加顆粒間的孔洞。從圖 4-28 的孔洞大小分布也能明顯發現，當 Tween 80 的量增加時，顆粒間孔洞大小也從 30 nm 左右增加到 60 nm，顯示 Tween 80 的添加，確實能有效增加顆粒間的孔洞。

### 測試結果



| 樣品名    |                | 結果 <sup>註1</sup>    |
|--------|----------------|---------------------|
| 編號 1   | (130424-39-01) | Porosity: 55.763 %  |
| 編號 2   | (130424-39-02) | Porosity: 68.0939 % |
| 編號 3   | (130424-39-03) | Porosity: 70.2026 % |
| (以下空白) |                | (以下空白)              |

注意事項：1.本報告記載事項不得作為訴訟證據及廣告、出版物等商業宣傳推銷之用。

2.本報告所用樣品與各名稱係由委方提供，本實驗室僅負責試驗分析。

3.測試結果僅對測試樣品有效，試驗報告數據更正者無效。

4.報告不得摘錄複製，但全部複製例外。

備註：1.本儀器的 Porosity，僅涵蓋 3nm ~ 360 $\mu$ m 的孔洞。

圖 4-27 TS-1 添加 Tween 80 前後的 Mercury porosimeter 分析結果

(編號 1,2,3 分別為 TS-1, TS-1-T41, TS-1-T123)

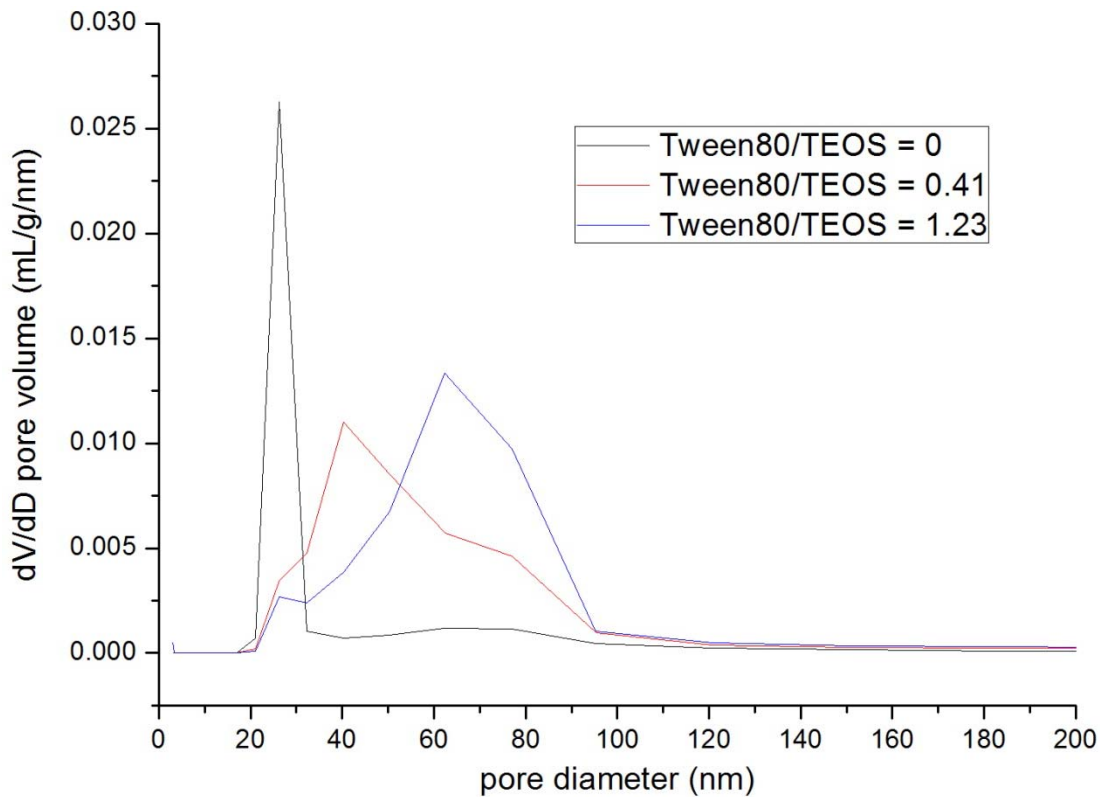


圖 4-28 TS-1 加入 Tween80 前後的孔洞大小分布 (Mercury porosimeter)

#### 4.4.5 LS230 分析結果

在本章節中，透過 LS230 鑑定，分析擔體顆粒聚集所形成的團聚大小分布，圖 4-29 至圖 4-34 為分析結果，由於 LS230 測量的範圍能在  $\mu\text{m}$  等級，TS-1 擔體顆粒大小皆在 300 nm 以內，因此測量出的顆粒大小分布若超過 nm 等級，即為聚集後的結果。由分析結果可以發現，主要的分布在 2  $\mu\text{m}$  至 200  $\mu\text{m}$ ，顯示顆粒間確實存在團聚的現象；另一方面，由添加 Tween 80 後的結果顯示，原本在 200  $\mu\text{m}$  左右的團聚顆粒，在添加 Tween 80 後明顯減少，取而代之的是 60  $\mu\text{m}$  大小的分布變多，在 TS-1-HNO<sub>3</sub> 和 TS-1-2T 皆有相同的現象出現，顯示 Tween 80 的添加，使原本較大的團聚 (~200  $\mu\text{m}$ ) 被切割為較小的團聚 (~60  $\mu\text{m}$ )，這個結果也和 SEM 以及 Mercury porosimeter 結果符合：Tween 80 的添加，促使如圖 4-26 中出現的裂縫產生，進而切割開較大的顆粒團聚，並且增加顆粒間的孔隙率。

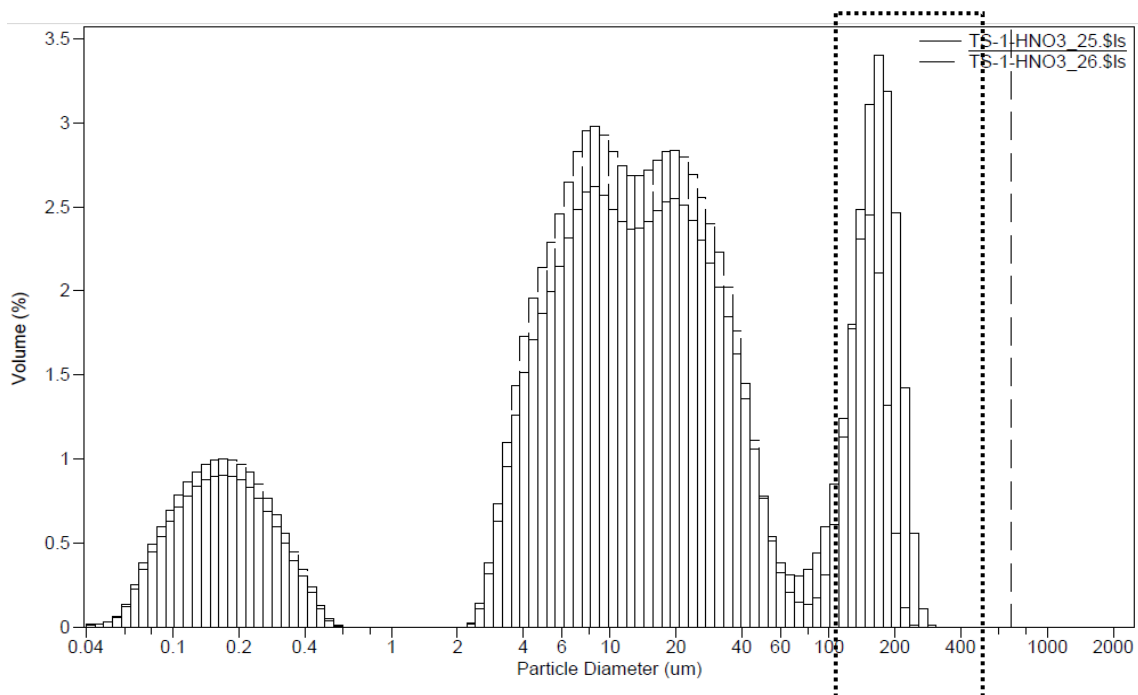


圖 4-29 TS-1-HNO<sub>3</sub> 的 LS230 分析結果

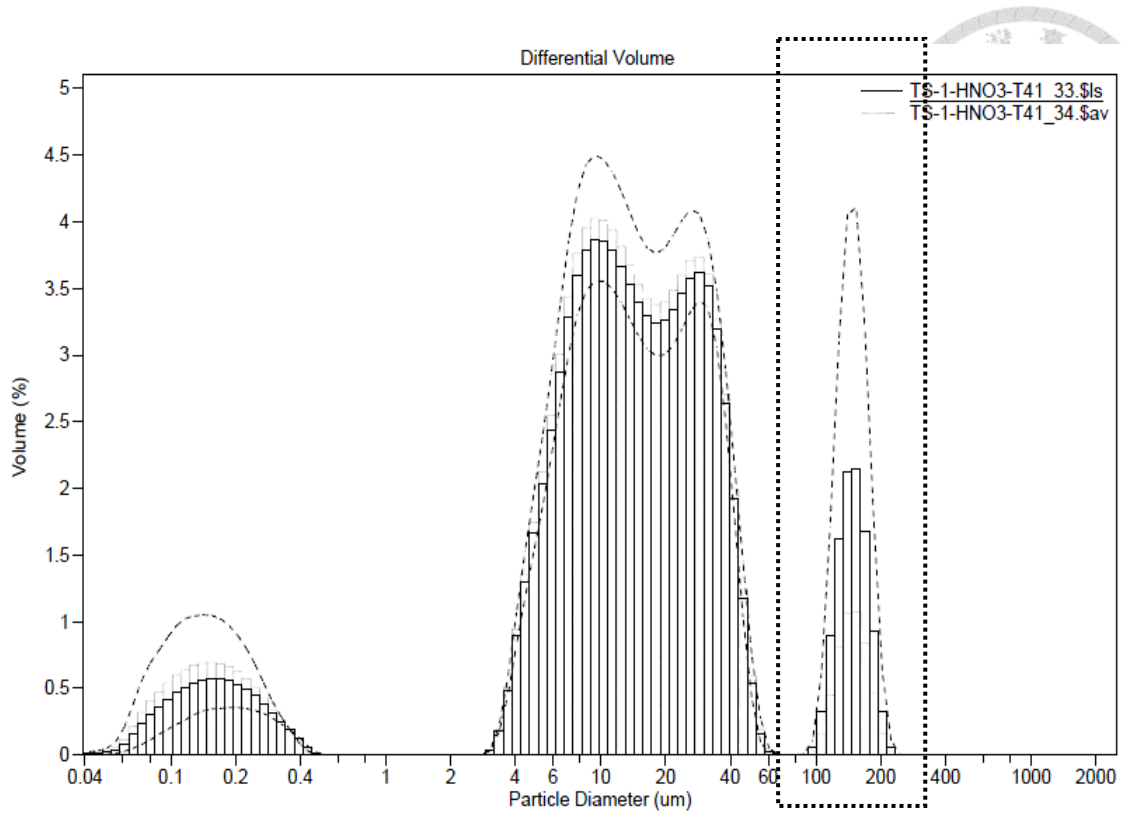


圖 4-30 TS-1-HNO<sub>3</sub>-T41 的 LS230 分析結果

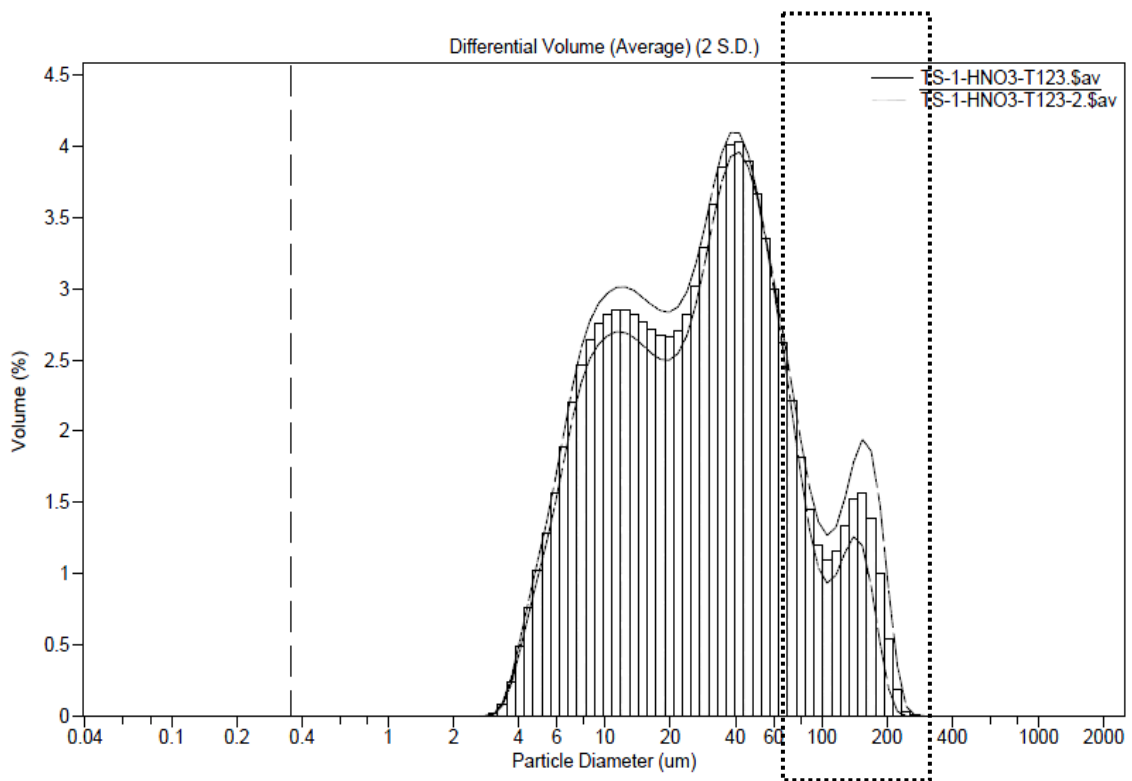


圖 4-31 TS-1-HNO<sub>3</sub>-T123 的 LS230 分析結果

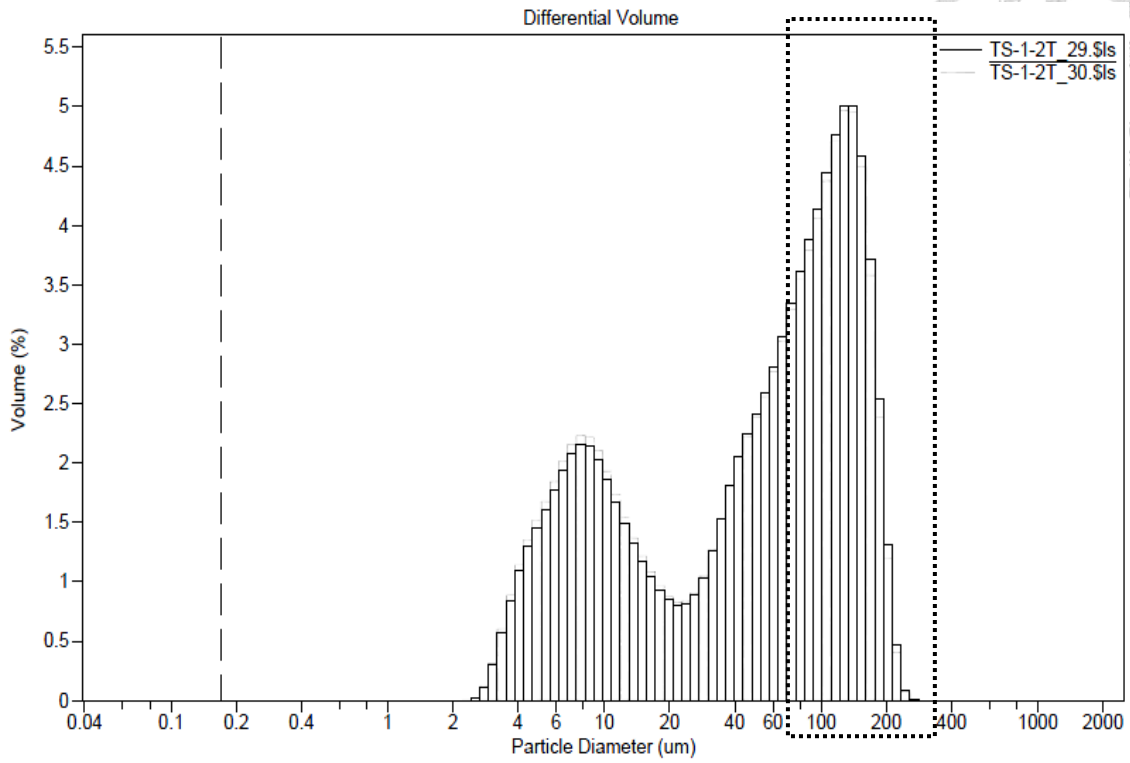


圖 4-32 TS-1-2T 的 LS230 分析結果

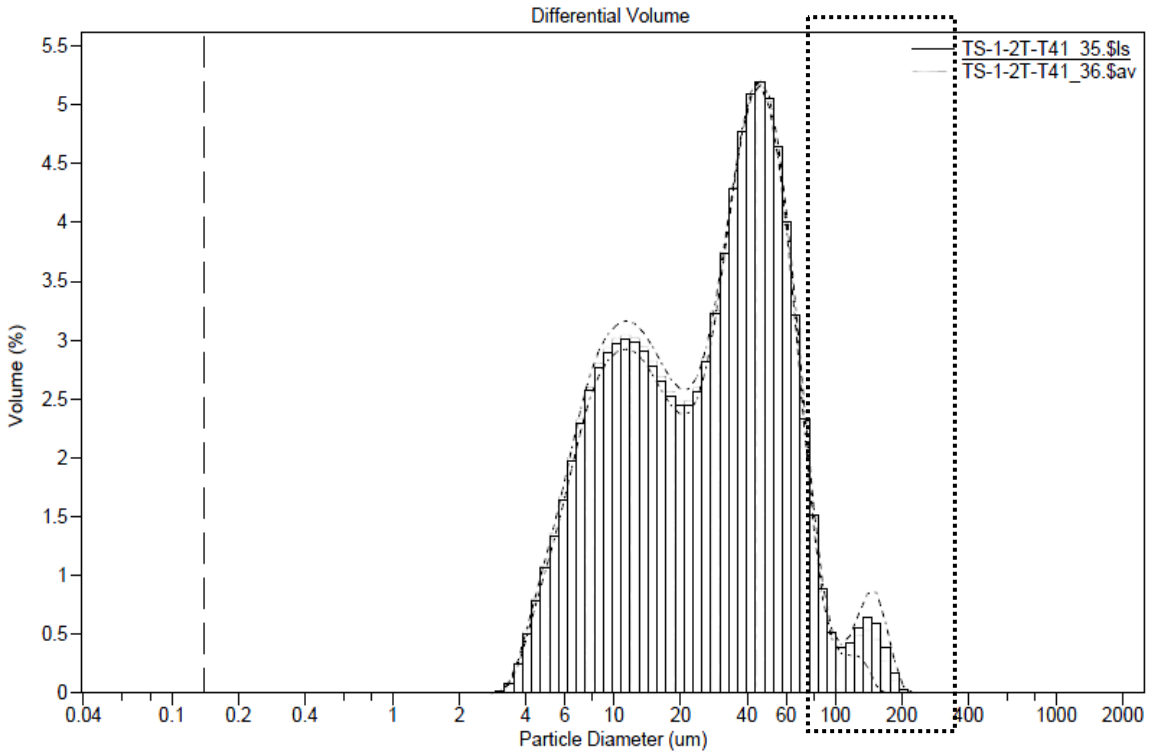


圖 4-33 TS-1-2T-T41 的 LS230 分析結果



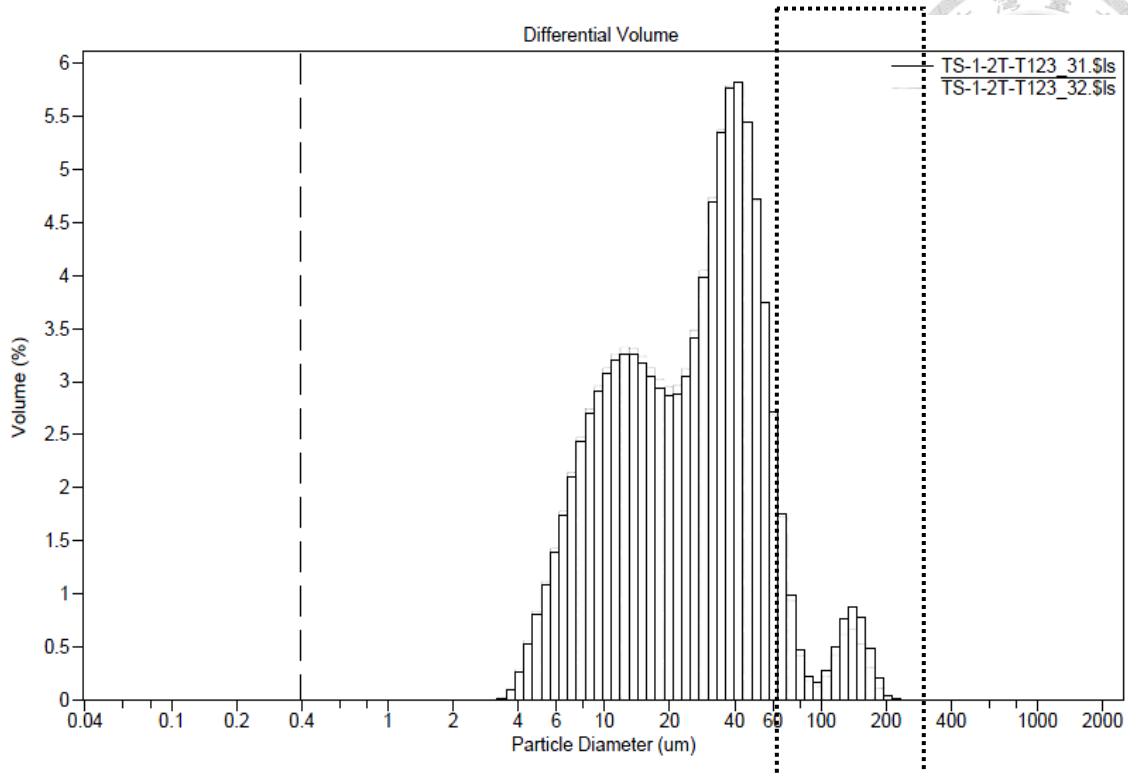


圖 4-34 TS-1-2T-T123 的 LS230 分析結果

#### 4.4.6 添加 Tween80 對觸媒反應活性之影響

由上述儀器的鑑定結果可以確認， Tween 80 的添加能使大顆粒團聚變得較小，並且增加顆粒間的孔隙率，顯示 Tween 80 的確能改善顆粒團聚的現象，接下來即進行添加 Tween 80 後的觸媒活性測試。

在本章節的觸媒活性測試中，GHSV 皆為  $14000 \text{ mLh}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。從圖 4-35 的比較可以明顯發現，添加 Tween 80 後，觸媒的 PO 選擇率皆比 Au/TS-1 來得低，顯示並沒有 Tween 80 的添加未如預期的能增加觸媒活性；從表 4-12 的反應結果整理也能發現，有加 Tween 80 的觸媒不僅丙烯轉化率比未加 Tween 80 的觸媒要低，PO 選擇率也較低，顯示 Tween 80 的添加造成觸媒活性變差， $\text{H}_2$  使用效率也較低。此外，最為明顯的是副產物的選擇率變化，有加 Tween 80 觸媒的 Propanal 和 Acrolein 選擇率增加約兩倍，而  $\text{CO}_2$  的選擇率則相對增加較少。

由「Tween 80 的添加造成觸媒的丙烯轉化率變低，但副產物的含量卻明顯增加」此一結果，顯示加入 Tween 80 雖然能增加顆粒間的孔洞以及減少顆粒間的聚

集，但同時也增加副反應的發生，推測可能是因為在添加 Tween 80 擔體的鍛燒過程中，雖然已經透過降低升溫速率以及增加多段持溫程序，試圖避免 Tween 80 在燃燒過程中大量放熱，但是成果有限，因此仍有部分骨架內四配位的 Ti 被燒成其他骨架外形式（如八配位、六配位或是  $TiO_2$ ），如圖 4-36 所示。由於骨架外的 Ti 可能會造成副反應發生，在表 4-12 加入 Tween 80 觸媒的活性結果中，也確實發現副產物選擇率有顯著的增加。此外，骨架外 Ti 的存在，將造成擔載金的過程中金擔載量的提升[93]，如表 4-12 所示，添加 Tween 80 的觸媒其金擔載量皆比沒添加 Tween 80 的觸媒要來得高。

從添加 Tween 80 的實驗結果顯示，骨架外的 Ti 活性位置對觸媒活性的影響比顆粒聚集更為顯著，這也驗證了很可能骨架外的 Ti 即為副反應發生的活性位置。

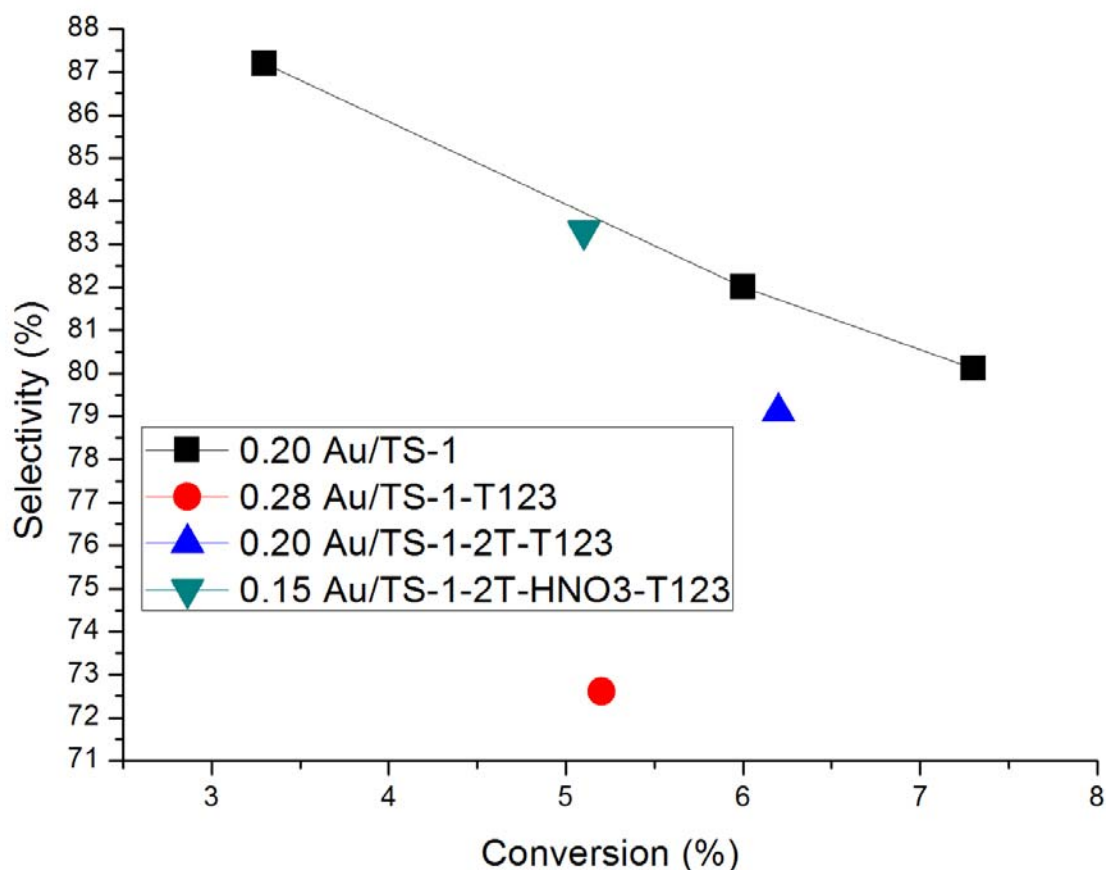


圖 4-35 觸媒添加 Tween 80 前後的 PO 選擇率比較

表 4-12 觸媒添加 Tween 80 前後的反應結果整理

|                                   | Au loading (wt%) | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> conversion (%) | PO selectivity (%) | PO yield (%) | O <sub>2</sub> conversion (%) | H <sub>2</sub> conversion (%) | H <sub>2</sub> efficiency | PO rate (gh <sup>-1</sup> kg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------------|------------------|--|--------------------|--------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------|---|
| Au/TS-1                           | 0.20             | 7.3  | 80.2               | 5.9          | 32.1                          | 44.3                          | 13.3                      | 195.7   |
| Au/TS-1-T123                      | 0.28             | 5.2  | 72.6               | 3.8          | 24.7                          | 30.5                          | 12.3                      | 124.8   |
| Au/TS-1-2T                        | 0.14             | 6.3  | 81.6               | 5.1          | 27.5                          | 38.9                          | 13.2                      | 170.7   |
| Au/TS-1-2T-T123                   | 0.20             | 6.2  | 79.1               | 5.0          | 31.0                          | 40.4                          | 12.1                      | 162.8   |
| Au/TS-1-2T-HNO <sub>3</sub>       | 0.11             | 6.4  | 87.1               | 5.6          | 20.5                          | 23.2                          | 24.1                      | 185.4   |
| Au/TS-1-2T-HNO <sub>3</sub> -T123 | 0.15             | 5.1  | 83.3               | 4.3          | 21.5                          | 27.7                          | 15.4                      | 141.6   |

## 各產物選擇率

|                                   | Au loading (wt%) | PO (%) | CO <sub>2</sub> (%) | Propanal (%) | Acrolein (%) |
|-----------------------------------|------------------|--------|---------------------|--------------|--------------|
| Au/TS-1                           | 0.20             | 80.2   | 12.9                | 4.2          | 2.7          |
| Au/TS-1-T123                      | 0.28             | 72.6   | 13.3                | 10.1         | 4.0          |
| Au/TS-1-2T                        | 0.14             | 81.6   | 12.5                | 4.1          | 1.9          |
| Au/TS-1-2T-T123                   | 0.20             | 79.1   | 13.9                | 4.2          | 2.8          |
| Au/TS-1-2T-HNO <sub>3</sub>       | 0.11             | 87.1   | 9.4                 | 2.1          | 1.4          |
| Au/TS-1-2T-HNO <sub>3</sub> -T123 | 0.15             | 83.3   | 11.0                | 5.2          | 5.0          |

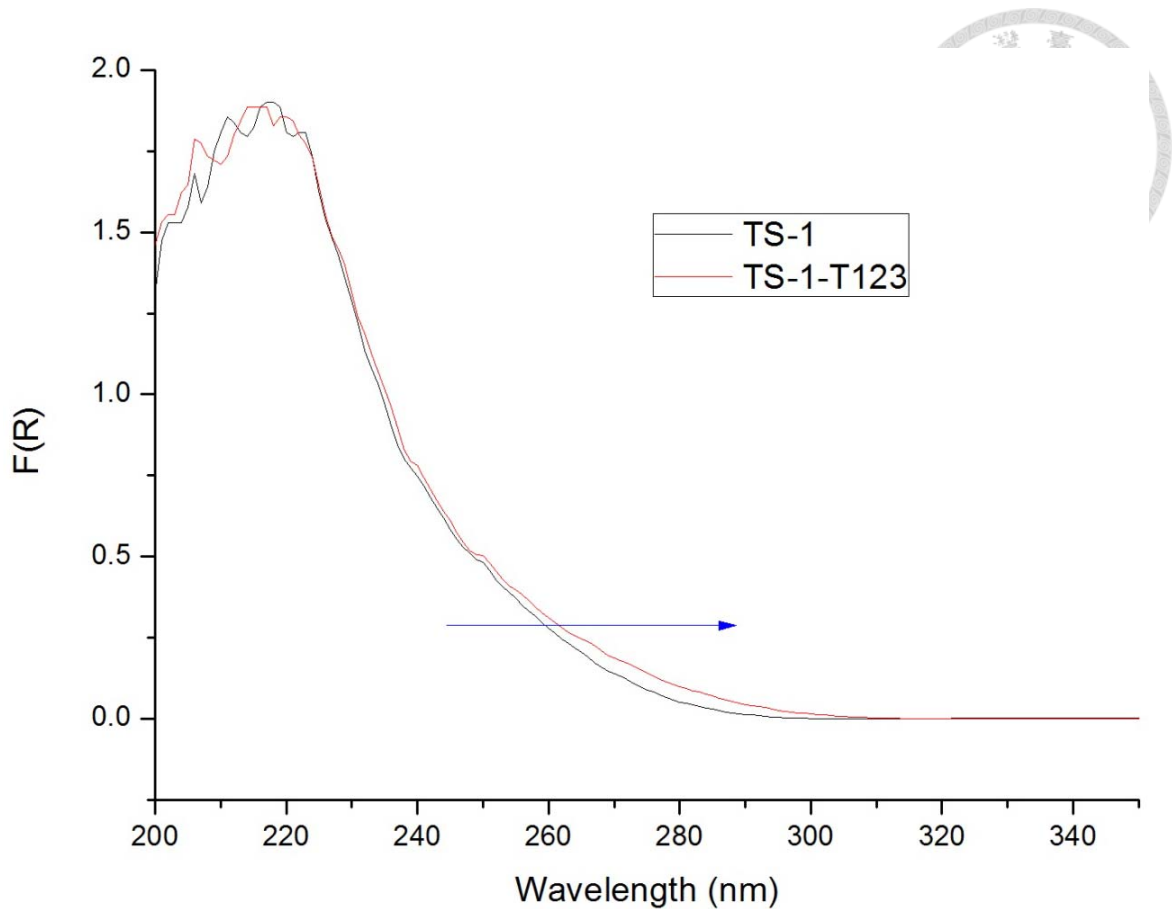


圖 4-36 TS-1 添加 Tween 80 後的 UV-Vis 分析結果

## 第五章 結論



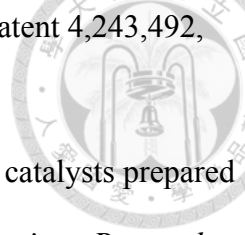
1. 金擔載量越高 (高於 0.2 wt%)，越容易發生全氧化反應生成  $\text{CO}_2$ ，不利於環氧丙烷的生成；另一方面，當金擔載量低於 0.2 wt%，金粒子的活性皆很相近。藉由降低 GHSV，能提高丙烯的轉化率，進而提高環氧丙烷的產率，但當 GHSV 低於  $14000 \text{ mLkg}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$  後，環氧丙烷的產率即無法再增加，因為 GHSV 較低，代表氣體滯留時間較長，產物較易進行全氧化反應生成  $\text{CO}_2$ ，因此環氧丙烷產率無法再提升。本研究發現在金擔載量 0.2 wt%、 $\text{GHSV}=11200 \text{ mLkg}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$  時，Au/TS-1 觸媒能有最佳的產率 6.26 %。
2. 將水熱溶液中 TPAOH 的含量提高 2 倍，能製備出較小的 TS-1 擔體 (約為原本 TS-1 的一半大小，即 120 nm)，且不會影響 MFI 結構、表面積、孔洞體積、骨架內 Ti 含量和整體 Si/Ti 莫耳比。但小顆粒的 TS-1 (TS-1-2T)其表面上有較多的 Ti 以 Octahedral 形式存在，是促使副反應發生的活性位置，因此即使 Au/TS-1-2T 有較短的擔體內通道，理論上較適合部分氧化反應生成環氧丙烷，但因為有較多 Octahedral Ti 存在，副產物生成較多，在環氧丙烷選擇率方面 Au/TS-1-2T 沒有明顯優於 Au/TS-1。
3. 使用硝酸預處理程序，能夠有效的清除 TS-1-2T 表面上 Octahedral 的 Ti，和 TS-1 有相同的 UV-Vis 結果，並且不會影響 MFI 結構、表面積、孔洞體積、骨架內 Ti 含量和顆粒大小。經由反應活性測試，在相同的丙烯轉化率下，Au/TS-1-2T- $\text{HNO}_3$  的環氧丙烷選擇率和氫氣使用效率皆明顯優於 Au/TS-1 和 Au/TS-1-2T，且幾乎沒有副產物 Acrolein 的生成，顯示較短的擔體內通道能避免副反應和全氧化反應的發生。而因為 Au/TS-1-2T- $\text{HNO}_3$  的丙烯轉化率較低，因此將 GHSV 從  $14000 \text{ mLkg}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$  降低至  $9333 \text{ mLkg}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ ，但丙烯轉化率仍然無法有效提升，環氧丙烷選擇率卻下降許多，而再將 GHSV 降低至  $7000 \text{ mLkg}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$  後，發現所有的產物皆被氧化成  $\text{CO}_2$ ，無環氧丙烷的生成。目前 Au/TS-1-2T- $\text{HNO}_3$  的環氧丙烷選擇率雖優於 Au/TS-1，但兩者的產率接近，因

- 此如何有效提升 Au/TS-1-2T-HNO<sub>3</sub> 的丙烯轉化率將是下一階段的研究目標。
4. 加入 Tween 80 可以有效改善擔體顆粒聚集的現象，將 200  $\mu$ m 左右的顆粒團聚切割成 50  $\mu$ m 左右的團聚，並且能有效的增加顆粒和顆粒之間的孔隙度，使得反應物較易接觸到觸媒顆粒。但從反應測試結果發現，有加 Tween 80 的觸媒，丙烯的轉化率都較低，但副產物的生成量皆明顯較高，顯示很可能有加 Tween 80 的觸媒表面上有一些非 Tetrahedral 的 Ti 形成，或是一些 defect sites，促使副產物的生成，而很可能是因為在鍛燒過程中，Tween 80 燃燒時的大量放熱使得局部 Tetrahedral Ti 被燒成其他形式。因此雖然添加 Tween 80 能有效改善顆粒團聚的問題，但從實驗結果發現，觸媒表面上的 defect sites 比起顆粒團聚會更嚴重的影響觸媒活性。

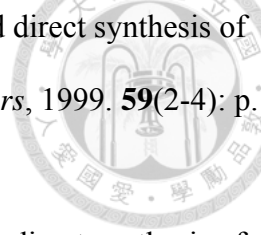
## 第六章 參考文獻

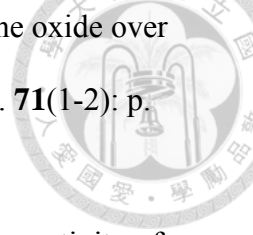


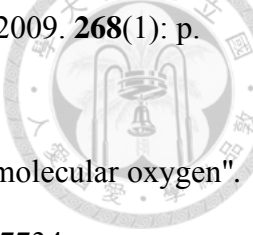
- [1]. 萬其正, "石化工業製程技術 2004: 高立圖書有限公司. 90-100.
- [2]. 陶氏化學. <http://www.dow.com/propyleneoxide/about/index.htm>.
- [3]. M.P. Gonzalez-Marcos, et al., "Designing process-specific catalysts for cleaner, more efficient processes". *Chimica Oggi-Chemistry Today*, 2010. **28**(5): p. 58-62.
- [4]. Y.X. Miao, et al., "Synthesis of Mo-HMS and Its Catalytic Performance in Liquid Epoxidation of Propylene". *Chinese Journal of Catalysis*, 2012. **33**(4): p. 711-716.
- [5]. 劉勇成, 李國禎, "環氧丙烷合成之研究": 東海大學化學工程研究所碩士論文, 2009.
- [6]. T.A. Nijhuis, et al., "The production of propene oxide: Catalytic processes and recent developments". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006. **45**(10): p. 3447-3459.
- [7]. W.F. Richey, "Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition. Chlorohydrins. Vol. 6, 1994, Kirk-Othmer. 140.
- [8]. M. ISHINO, "Development of New Propylene Oxide Process". *16th Saudi Arabia • Japan Joint Symposium*, 2006.
- [9]. Y.X. Miao, et al., "The molybdenum species of MoO(3)/SiO(2) and their catalytic activities for the epoxidation of propylene with cumene hydroperoxide". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010. **16**(1): p. 45-50.
- [10]. Y.J. Ren, et al., "Selective epoxidation of propylene to propylene oxide with H-2 and O-2 over Au/Ti-MWW catalysts". *Pure and Applied Chemistry*, 2012. **84**(3): p. 561-578.
- [11]. Y.O. Toshio Yamamura, Isao Ouchi, Nobuteru Oda, Mitsuyoshi Yamazaki, Yukio

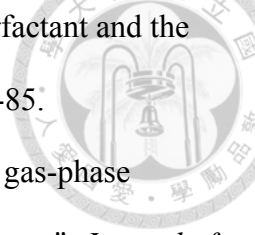
- 
- Nishiyama, "Process for purifying crude olefin oxides", US patent 4,243,492, 1981.
- [12]. K.T. Li and I.C. Chen, "Epoxidation of propylene on Ti/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by chemical vapor deposition". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002. **41**(16): p. 4028-4034.
- [13]. K.T. Li and C.C. Lin, "Propylene epoxidation over Ti/MCM-41 catalysts prepared by chemical vapor deposition". *Catalysis Today*, 2004. **97**(4): p. 257-261.
- [14]. 李國禎, "製備環氧丙烷之方法", 中華民國專利第 163084 號, 2003.
- [15]. T. Seo and J. Tsuji, "Process for producing propylene oxide", US Patent 6,646,139, 2003.
- [16]. K.T. Li, et al., "Preparation of Ti/SiO<sub>2</sub> catalysts by chemical vapor deposition method for olefin epoxidation with cumene hydroperoxide". *Applied Catalysis a-General*, 2006. **301**(1): p. 59-65.
- [17]. A. Tullo, "BASF, Dow plan more propylene oxide units". *Chemical & Engineering News*, 2005. **83**(44): p. 7-7.
- [18]. "New Method for Manufacturing Propylene Oxide Eliminates Undesirable Side Products", in Chem. Eng. Prog., 2006.
- [19]. Y. Dubosc, "BASF, Dow and Solvay unite for the production of propylene oxide in an environment-friendly factory". *Actualite Chimique*, 2006: p. 152-152.
- [20]. P.L. Short, "BASF, DOW OPEN NOVEL PROPYLENE OXIDE PLANT". *Chemical & Engineering News*, 2009. **87**(11): p. 21-21.
- [21]. Q.L. Chen and E.J. Beckman, "One-pot green synthesis of propylene oxide using in situ generated hydrogen peroxide in carbon dioxide". *Green Chemistry*, 2008. **10**(9): p. 934-938.



- 
- [22]. R. Meiers and W.F. Holderich, "Epoxidation of propylene and direct synthesis of hydrogen peroxide by hydrogen and oxygen". *Catalysis Letters*, 1999. **59**(2-4): p. 161-163.
- [23]. E.J. Beckman, "Production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> and its use in the direct synthesis of propylene oxide". *Green Chemistry*, 2003. **5**(3): p. 332-336.
- [24]. M.F. Fellah and I. Onal, "Epoxidation of Propylene on a Ag<sub>14</sub>O<sub>9</sub> Cluster Representing Ag<sub>2</sub>O (001) Surface: A Density Functional Theory Study". *Catalysis Letters*, 2012. **142**(1): p. 22-31.
- [25]. Q.W. Jin, et al., "Propylene Epoxidation by Dioxygen over Catalyst Copper-loaded TiO<sub>2</sub>". *Chemical Research in Chinese Universities*, 2011. **27**(5): p. 866-869.
- [26]. M. Akimoto, et al., "KINETIC AND ADSORPTION STUDIES ON VAPOR-PHASE CATALYTIC-OXIDATION OF OLEFINS OVER SILVER". *Journal of Catalysis*, 1982. **76**(2): p. 333-344.
- [27]. T. Hayashi, et al., "Selective Vapor-Phase Epoxidation of Propylene over Au/TiO<sub>2</sub> Catalysts in the Presence of Oxygen and Hydrogen". *Journal of Catalysis*, 1998. **178**(2): p. 566-575.
- [28]. A. Seubsai, et al., "New Catalytic Materials for the Direct Epoxidation of Propylene by Molecular Oxygen". *Chemcatchem*, 2011. **3**(1): p. 174-179.
- [29]. A.C. Kizilkaya, et al., "Direct gas-phase epoxidation of propylene to propylene oxide through radical reactions: A theoretical study". *Chemical Physics Letters*, 2010. **487**(4-6): p. 183-189.
- [30]. G.W. Zhan, et al., "Vapor-Phase Propylene Epoxidation with H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> over Bioreduction Au/TS-1 Catalysts: Synthesis, Characterization, and Optimization". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011. **50**(15): p. 9019-9026.

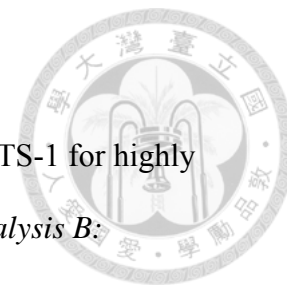
- 
- [31]. T. Miyaji, et al., "Selective oxidation of propylene to propylene oxide over Ti-MCM-41 supporting metal nitrate". *Catalysis Today*, 2001. **71**(1-2): p. 169-176.
- [32]. B. Taylor, et al., "The effect of mesoporous scale defects on the activity of Au/TS-1 for the epoxidation of propylene". *Catalysis Today*, 2007. **123**(1-4): p. 50-58.
- [33]. W.S. Lee, et al., "Differences in Catalytic Sites for CO Oxidation and Propylene Epoxidation on Au Nanoparticles". *Acs Catalysis*, 2011. **1**(10): p. 1327-1330.
- [34]. T. Thömmes, et al., "Catalytic vapour phase epoxidation of propene with nitrous oxide as an oxidant: I. Reaction network and product distribution". *Applied Catalysis A: General*, 2007. **318**: p. 160-169.
- [35]. Q. Zhang, et al., "Iron-catalyzed propylene epoxidation by nitrous oxide: Toward understanding the nature of active iron sites with modified Fe-MFI and Fe-MCM-41 catalysts". *Journal of Catalysis*, 2006. **239**(1): p. 105-116.
- [36]. S. Yang, et al., "Iron-catalyzed propylene epoxidation by nitrous oxide: Effect of boron on structure and catalytic behavior of alkali metal ion-modified FeOx/SBA-15". *Journal of Catalysis*, 2008. **254**(2): p. 251-262.
- [37]. J.H. Huang and M. Haruta, "Gas-phase propene epoxidation over coinage metal catalysts". *Research on Chemical Intermediates*, 2012. **38**(1): p. 1-24.
- [38]. J.H. Huang, et al., "Propene Epoxidation with Dioxygen Catalyzed by Gold Clusters". *Angewandte Chemie-International Edition*, 2009. **48**(42): p. 7862-7866.
- [39]. O.P. Vaughan, et al., "Copper as a selective catalyst for the epoxidation of propene". *Journal of Catalysis*, 2005. **236**(2): p. 401-404.
- [40]. W. Su, et al., "A molecular insight into propylene epoxidation on

- 
- Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts using O<sub>2</sub> as oxidant". *Journal of Catalysis*, 2009. **268**(1): p. 165-174.
- [41]. W. Zhu, et al., "Cu (I)-catalyzed epoxidation of propylene by molecular oxygen". *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008. **112**(20): p. 7731-7734.
- [42]. M. Ojeda and E. Iglesia, "Catalytic epoxidation of propene with H<sub>2</sub>O–O<sub>2</sub> reactants on Au/TiO<sub>2</sub>". *Chemical Communications*, 2009(3): p. 352-354.
- [43]. S. Lee and L. Molina, "MJ Lopez, JA Alonso, B. Hammer, B. Lee, S. Seifert, RE Winans, JW Elam, MJ Pellin and S. Vajda". *Angew. Chem., Int. Ed*, 2009. **48**: p. 1467-1471.
- [44]. J. Lu, et al., "Epoxidation of propylene on NaCl-modified silver catalysts with air as the oxidant". *Applied Catalysis A: General*, 2002. **237**(1): p. 11-19.
- [45]. A. Takahashi, et al., "Effects of added 3d transition-metals on Ag-based catalysts for direct epoxidation of propylene by oxygen". *Applied Catalysis A: General*, 2005. **294**(1): p. 34-39.
- [46]. J. Lu, et al., "Direct propylene epoxidation over modified Ag/CaCO<sub>3</sub> catalysts". *Applied Catalysis A: General*, 2006. **302**(2): p. 283-295.
- [47]. R. Wang, et al., "Effects of preparation conditions and reaction conditions on the epoxidation of propylene with molecular oxygen over Ag/TS-1 in the presence of hydrogen". *Applied Catalysis A: General*, 2004. **261**(1): p. 7-13.
- [48]. X. Guo, et al., "Effects of preparation method and precipitator on the propylene epoxidation over Ag/TS-1 in the gas phase". *Catalysis Today*, 2004. **93**: p. 211-216.
- [49]. R. Wang, et al., "Gas-phase epoxidation of propylene over Ag/Ti-containing catalysts". *Catalysis Today*, 2004. **93**: p. 217-222.
- [50]. C. Wang, et al., "Gas-phase propylene epoxidation over Ag/TS-1 prepared in

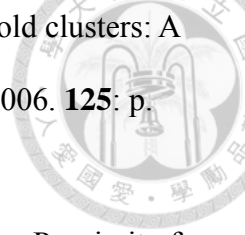
- 
- W/O microemulsion: effects of the molar ratio of water to surfactant and the reaction temperature". *Catalysis Letters*, 2004. **96**(1-2): p. 79-85.
- [51]. W.S. Lee, et al., "Probing the gold active sites in Au/TS-1 for gas-phase epoxidation of propylene in the presence of hydrogen and oxygen". *Journal of Catalysis*, 2012.
- [52]. J.Q. Chen, et al., "Switching off propene hydrogenation in the direct epoxidation of propene over gold-titania catalysts". *Journal of Catalysis*, 2012. **285**(1): p. 324-327.
- [53]. J.H. Huang, et al., "Gold clusters supported on alkaline treated TS-1 for highly efficient propene epoxidation with O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>". *Applied Catalysis B-Environmental*, 2010. **95**(3-4): p. 430-438.
- [54]. 洪健雄, 萬本儒, "製備金鐵觸媒於 Y 型沸石並應用於一氧化碳氧化之研究": 國立台灣大學化學工程學研究所 · 碩士論文, 2012.
- [55]. 陳怡秀, 萬本儒, "Au/Y 製備及催化一氧化碳氧化反應之熱傳效應探討", 國立台灣大學化學工程學研究所 · 碩士論文, 2009.
- [56]. C.N. Kuo, et al., "Nano-gold supported on TiO<sub>2</sub> coated glass-fiber for removing toxic CO gas from air". *Catalysis Today*, 2007. **122**(3-4): p. 270-276.
- [57]. W.S. Lee, et al., "Maintaining catalytic activity of Au/TiO<sub>2</sub> during the storage at room temperature". *Catalysis Communications*, 2007. **8**(11): p. 1604-1608.
- [58]. E.E. Stangland, et al., "Characterization of gold–titania catalysts via oxidation of propylene to propylene oxide". *Journal of Catalysis*, 2000. **191**(2): p. 332-347.
- [59]. T. Nijhuis and B. Weckhuysen, "The direct epoxidation of propene over gold–titania catalysts—A study into the kinetic mechanism and deactivation". *Catalysis Today*, 2006. **117**(1): p. 84-89.
- [60]. C. Qi, et al., "Effect of surface chemical properties and texture of mesoporous

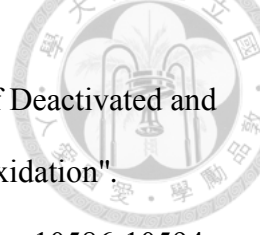


- titanosilicates on direct vapor-phase epoxidation of propylene over Au catalysts at high reaction temperature". *Applied Catalysis A: General*, 2003. **253**(1): p. 75-89.
- [61]. M. Kapoor, et al., "Hydrophobicity induced vapor-phase oxidation of propene over gold supported on titanium incorporated hybrid mesoporous silsesquioxane". *Chemical Communications*, 2002(23): p. 2902-2903.
- [62]. H. Yang, et al., "Superior performance of gold supported on titanium-containing hexagonal mesoporous molecular sieves for gas-phase epoxidation of propylene with use of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>". *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009. **113**(19): p. 8186-8193.
- [63]. A.K. Sinha, et al., "A Three-Dimensional Mesoporous Titanosilicate Support for Gold Nanoparticles: Vapor-Phase Epoxidation of Propene with High Conversion". *Angewandte Chemie International Edition*, 2004. **43**(12): p. 1546-1548.
- [64]. E. Sacaliuc-Parvulescu, et al., "Understanding the effect of postsynthesis ammonium treatment on the catalytic activity of Au/Ti-SBA-15 catalysts for the oxidation of propene". *Journal of Catalysis*, 2008. **259**(1): p. 43-53.
- [65]. T.A. Nijhuis, et al., "Direct epoxidation of propene using gold dispersed on TS-1 and other titanium-containing supports". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999. **38**(3): p. 884-891.
- [66]. S.T. Oyama, et al., "Epoxidation of propylene with H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in the explosive regime in a packed-bed catalytic membrane reactor". *Journal of Catalysis*, 2008. **257**(1): p. 1-4.
- [67]. B. Taylor, et al., "The effect of mesoporous scale defects on the activity of Au/TS-1 for the epoxidation of propylene". *Catalysis Today*, 2007. **123**(1): p.



- 50-58.
- [68]. J. Huang, et al., "Gold clusters supported on alkaline treated TS-1 for highly efficient propene epoxidation with O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010. **95**(3): p. 430-438.
- [69]. L. Cumararatunge and W.N. Delgass, "Enhancement of Au capture efficiency and activity of Au/TS-1 catalysts for propylene epoxidation". *Journal of Catalysis*, 2005. **232**(1): p. 38-42.
- [70]. E.E. Stangland, et al., "Direct vapor phase propylene epoxidation over deposition-precipitation gold-titania catalysts in the presence of H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>: effects of support, neutralizing agent, and pretreatment". *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005. **109**(6): p. 2321-2330.
- [71]. B. Taylor, et al., "Gas-phase epoxidation of propylene over small gold ensembles on TS-1". *Applied Catalysis a-General*, 2005. **291**(1-2): p. 188-198.
- [72]. J.Q. Chen, et al., "Kinetic study of propylene epoxidation with H-2 and O-2 over Au/Ti-SiO<sub>2</sub> in the explosive regime". *Faraday Discussions*, 2011. **152**: p. 321-336.
- [73]. M. Haruta, et al., "Selective oxidation of propylene over gold deposited on titanium-based oxides". *Research on Chemical Intermediates*, 1998. **24**(3): p. 329-336.
- [74]. J.H. Huang, et al., "Propene epoxidation with oxygen over gold clusters: Role of basic salts and hydroxides of alkalis". *Applied Catalysis a-General*, 2012. **435**: p. 115-122.
- [75]. J. Lu, et al., "Direct propylene epoxidation over barium-promoted Au/Ti-TUD catalysts with H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> : Effect of Au particle size". *Journal of Catalysis*, 2007. **250**(2): p. 350-359.

- 
- [76]. A.M. Joshi, et al., "CO adsorption on pure and binary-alloy gold clusters: A quantum chemical study". *The Journal of chemical physics*, 2006. **125**: p. 194707.
- [77]. A.M. Joshi, et al., "Mechanistic Implications of Au<sub>n</sub>/Ti-Lattice Proximity for Propylene Epoxidation". *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007. **111**(22): p. 7841-7844.
- [78]. J.H. Huang, et al., "Propene epoxidation with O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>: Identification of the most active gold clusters". *Journal of Catalysis*, 2011. **278**(1): p. 8-15.
- [79]. W.S. Lee, et al., "Reproducible preparation of Au/TS-1 with high reaction rate for gas phase epoxidation of propylene". *Journal of Catalysis*, 2012. **287**: p. 178-189.
- [80]. J. M., et al., "Chemical separations and measurements : theory and practice of analytical chemistry 1974, Philadelphia: Saunders. 731.
- [81]. D.G. Huang, et al., "Ethanol-assisted synthesis of TS-1 containing no extra-framework Ti species". *Catalysis Today*, 2010. **158**(3-4): p. 510-514.
- [82]. T. Tatsumi, "Effect of potassium on the catalytic activity of TS-1". *Applied Catalysis A: General*, 2000. **200**(1): p. 125.
- [83]. M. Sasidharan, et al., "Fabrication, characterization and catalytic oxidation of propylene over TS-1/Au membranes". *Chemical Engineering Science*, 2012. **75**: p. 250-255.
- [84]. X.X. Wang, et al., "Synthesis, characterization and catalytic performance of hierarchical TS-1 with carbon template from sucrose carbonization". *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011. **142**(2-3): p. 494-502.
- [85]. R.B. Khomane, et al., "Synthesis, characterization and catalytic performance of titanium silicalite-1 prepared in micellar media". *Materials Chemistry and*

- 
- Physics*, 2002. **76**(1): p. 99-103.
- [86]. Y. Zuo, et al., "Characterization and Catalytic Performance of Deactivated and Regenerated TS-1 Extrudates in a Pilot Plant of Propene Epoxidation". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012. **51**(32): p. 10586-10594.
- [87]. M.A. Cambor, et al., "SYNTHESIS OF TITANOALUMINOSILICATES ISOMORPHOUS TO ZEOLITE BETA, ACTIVE AS OXIDATION CATALYSTS". *Zeolites*, 1993. **13**(2): p. 82-87.
- [88]. J. Sudhakar Reddy and R. Kumar, "Synthesis, characterization, and catalytic properties of a titanium silicate, TS-2, with MEL structure". *Journal of Catalysis*, 1991. **130**(2): p. 440-446.
- [89]. W. Fan, et al., "Synthesis, Crystallization Mechanism, and Catalytic Properties of Titanium-Rich TS-1 Free of Extraframework Titanium Species". *Journal of the American Chemical Society*, 2008. **130**(31): p. 10150-10164.
- [90]. R.J. Davis and Z. Liu, "Titania-silica: a model binary oxide catalyst system". *Chemistry of materials*, 1997. **9**(11): p. 2311-2324.
- [91]. A.A. Widati and D. Prasetyoko, "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MESOPOROUS TS-1: EFFECT OF THE HYDROTHERMAL CRYSTALLIZATION TIME TO THE SOLID STRUCTURE".
- [92]. L. LeNoc, et al., "Characterization of two different framework titanium sites and quantification of extra-framework species in TS-1 silicalites. 11th International Congress on Catalysis - 40th Anniversary, Pts a and B, ed. J.W. Hightower, et al. Vol. 101, 1996, Amsterdam: Elsevier Science Publ B V. 611-620.
- [93]. G. Mul, et al., "Stability and selectivity of Au/TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts in propene epoxidation: An in situ FT-IR study". *Journal of Catalysis*, 2001. **201**(1): p. 128-137.